

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK ÇİNKO KAPLAMALI PLAKALARDA HIZLANDIRILMIŞ
KOROZYON TESTİ UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Arife Gülsüm GÜLÇELİK

Malzeme ve İmalat Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ

HAZİRAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK ÇİNKO KAPLAMALI PLAKALARDA HIZLANDIRILMIŞ
KOROZYON TESTİ UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Arife Gülsüm GÜLÇELİK
503151317**

Malzeme ve İmalat Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ

HAZİRAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503151317 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Arife Gülsüm GÜLÇELİK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ELEKTROLİTİK ÇİNKO KAPLAMALI PLAKALARDA HIZLANDIRILMIŞ KOROZYON TESTİ UYGULAMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Turgut GÜLMEZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Ali GÖKŞENLİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Öğr. Gör. Umut KARAGÜZEL
Işık Üniversitesi

Teslim Tarihi : 03.05.2019
Savunma Tarihi : 18.06.2019





Aileme ve Dostlarıma,



ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim boyunca engin tecrübe ve bilgisiyle beni yönlendiren, çok değerli hocam Sn. Prof. Dr. Remzi VAROL'a, yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini eksik etmeyen, kendisiyle tanışmaktan onur duyduğum, danışmanım Sn. Doç Dr. Turgut GÜLMEZ'e, Deneysel çalışmam için tüm imkan ve kaynaklarını sunan, çatısı altında olmaktan gurur duyduğum TOFAŞ Türk Otomobil Fabrikası A.Ş.'ye ve tüm çalışma arkadaşlarıma, bu konuya çalışmam için beni yönlendiren yöneticim Tolga ARSLAN'a, deneysel çalışmalarında laboratuvar tarafındaki destekçilerim ve mesai arkadaşlarım Neslihan ÇAKAN, Ayça ÜRKMEZ, Yunus DİNÇ, Osman BALOĞLU, Veysel KURTULAN ve Salih ERSERİN'e, yardımcı bilim dallarından faydalanmam konusundaki destekleri için Özgür KILIÇ ve Serkan AYZİT'e, TOFAŞ dışı işbirlikleri için Metehan GÖKÇE'ye, ders döneminde okula gitmem konusunda sonsuz tolerans gösteren, insan olmaya ve iş hayatına dair çok şey öğreten, bana her konuda abilik yapmış, sevgili eski müdürüm Beyhan ALTAY'a, Aldığım kararlara her zaman saygı duyan ve bana sonuna kadar güvenen, maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve beni bugünlere getiren canım annem ve babama, bana paylaşmayı ve karşılıksız sevgiyi öğreten kardeşime, Barışım'a, bu yolda motivasyonumun düşmesine asla izin vermeyen, çok uzakta olsakta varlıklarını her zaman hissettiren çok değerli dostlarıma, kardeşlerime; Gülşah AKKAYA, Çağrı TAT, Anıl AKSOY, Melis ÇALIŞ, Merve KESKİN ve Serkan KORKMAZ'a, Yüksek Lisans Eğitimim boyunca evine ortak olduğum ölünceye kadarda hayatına ortak olacağım çocukluk arkadaşım Gülnur ATALAY'a, Bursa ailem Gizem – Cem DOĞAN çiftine ve iyi ki yollarımız kesişti de hayatıma girdiler dediğim arkadaşlarım Aylin İLASLAN ve Ozan ÖZKAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Nisan 2019

A. Gülsüm GÜLÇELİK
Makina Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KOROZYON	3
2.1 Genel Korozyon	3
2.2 Metallerin Standart Elektrot Potansiyelleri	3
2.3 Çelikte Korozyon Oluşum Mekanizması	4
2.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri	5
2.4.1 Katodik koruma	6
2.4.2 Anodik koruma	7
2.4.3 İnhibitör kullanılması	7
2.4.4 Yüzey kaplamaları ile koruma	8
3. METALİK KAPLAMALAR	9
3.1 Metalik Kaplama Yöntemleri	9
3.1.1 Sıcak daldırma	9
3.1.2 Sıcak püskürtme	10
3.1.3 Difüzyonla kaplama	10
3.1.4 Akımsız kaplama	10
3.1.5 Elektrolitik kaplama	11
3.1.5.1 Elektrokimyasal hücreler	12
3.2 Bakır Kaplama	13
3.3 Nikel Kaplama	14
3.3.1 Nikel kaplama banyoları	15
3.4 Çinko Kaplama (Galvanizleme)	18
3.4.1 Asidik çinko kaplamalar	20
3.4.2. Bazik çinko (alkali) kaplamalar	24
3.4.3 Pasivasyon	26
3.4.4 Çinko kaplama korozyonu	28
3.5 Korozyona Etki Eden Parametreler	29
3.6 Hızlandırılmış Korozyon	30
4. MALZEME VE YÖNTEM	41
4.1 Elektrolitik Alkali Çinko Kaplama Çalışmaları	41
4.2 Malzeme Doğrulaması	43

4.3 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri	44
4.4 Tuz Sisi Testi.....	45
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	51
5.1 Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları	51
5.2 Çinko Kaplamalı Plakaların Korozyon Davranışı.....	52
5.2.1 A seti tuzlu su sisi testi sonuçları.....	52
5.2.2 B seti tuzlu su sisi testi sonuçları	53
5.2.3 C seti tuzlu su sisi testi sonuçları	54
5.2.4 D seti tuzlu su sisi testi sonuçları.....	56
5.2.5 E seti tuzlu su sisi testi sonuçları	57
5.2.6 F seti tuzlu su sisi testi sonuçları	58
5.2.7 G seti tuzlu su sisi testi sonuçları.....	59
5.2.8 H seti tuzlu su sisi testi sonuçları.....	61
5.2.9 I seti tuzlu su sisi testi sonuçları	62
5.2.10 J seti tuzlu su sisi testi sonuçları	63
5.2.11 K seti tuzlu su sisi testi sonuçları.....	64
5.3 Tuzlu Su Sisi Testi Genel Sonuçlar.....	65
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
6.1 Sonuçlar.....	79
6.2 Öneriler.....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	85

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
pH	: Potential Hygdrogen
App	: Appendix
VHN	: Vickers Hardness Number
SAE	: Society of Automotive Engineers
FSCT	: Federation of Societies for Coatings Technologies
NACE	: National Association for Corrosion Engineers
SSPC	: Society for Protective Coatings
GMW	: Genuine Motor Works
CASS Test	: Copper Accelerated Salt Spray Test
NASF	: National Science Foundation
DIN	: Deutsches Institut für Normun
JIS	: Japanese Industrial Standart
UNI	: Italian National Standards
DOE	: Design of Expirement
NF	: Norme Francise



SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
$^{\circ}\text{F}$	: Fahrenheit derece
μm	: Mikron
V	: Volt
$\mu\text{m/h}$	: Biriktirme Hızı
amp/ft^2	: Akım yoğunluğu
ft / dk	: Hat Hızı
mdd	: Birim zamanda birim yüzeyde meydana gelen kütle kaybı
g/l	: Konsantrasyon
A/dm^2	: Akım yoğunluğu
P	: Olası hata miktarı (Anlamlı fark)
$\text{R}(\text{kare})$	: Genellenebilirlik (Güvenilirlik)



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metallerin standart elektrot potansiyelleri.....	4
Çizelge 3.1 : Elektrolitik nikel kaplama banyolarının dataları.	17
Çizelge 3.2 : Çinko elementinin genel özellikleri.	19
Çizelge 3.3 : Çeşitli asit banyo bileşimleri ve işlem koşulları.....	21
Çizelge 3.4 : Çeşitli siyanür çinko banyolarının dataları.	24
Çizelge 3.5 : FIAT PS.50036 – Karşı referans tablosu kesiti.....	38
Çizelge 3.6 : FIAT PS.50036 – Minimum tuz sisi testi maruziyet tablosu.	39
Çizelge 4.1 : Elektrolitik çinko kaplama proses parametleri.....	42
Çizelge 4.2 : Kimyasal analiz sonuçları.	43
Çizelge 4.3 : Tam faktöriyel deney seti tablosu.	47
Çizelge 4.4 : Minitab – DOE yönetimiyle elde edilen deney seti tablosu.	47
Çizelge 5.1 : Numune plakaların kaplama ölçüm sonuçları.	51
Çizelge 5.2 : A seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.	52
Çizelge 5.3 : A seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	53
Çizelge 5.4 : B seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.....	53
Çizelge 5.5 : B seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	54
Çizelge 5.6 : C seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.....	54
Çizelge 5.7 : C seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	55
Çizelge 5.8 : D seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.	56
Çizelge 5.9 : D seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	57
Çizelge 5.10 : E seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.....	57
Çizelge 5.11 : E seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	58
Çizelge 5.12 : F seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.	58
Çizelge 5.13 : F seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	59
Çizelge 5.14 : G seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.	59
Çizelge 5.15 : G seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	60
Çizelge 5.16 : H seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.	61
Çizelge 5.17 : H seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	62
Çizelge 5.18 : I seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.	62
Çizelge 5.19 : I seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	63
Çizelge 5.20 : J seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.....	63
Çizelge 5.21 : J seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	64
Çizelge 5.22 : K seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.	64
Çizelge 5.23 : K seti kırmızı pas oranı hesaplaması.	65
Çizelge 5.24 : Deney sonuçları tablosu.	66
Çizelge 5.25 : Beyaz pasa etken parametlerin güvenilirlik değerleri.	69
Çizelge 5.26 : Kırmızı pasa etken parametrelerin güvenilirlik değerleri.....	70



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 :	Şematik elektrokimyasal hücre gösterimi.	12
Şekil 3.2 :	Bakır kaplama prosesi şematik gösterimi.	13
Şekil 3.3 :	Düşük karbonlu çeliklerin nikel kaplama öncesi son işlemlerini gösteren akış şeması.	15
Şekil 3.4 :	Yüksek karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklere nikel kaplama öncesi uygulanan akış şeması.	15
Şekil 3.5 :	Demir ve çelik esaslı malzemelere uygulanan son işlemler.	15
Şekil 3.6 :	Düşük karbonlu çeliklerin elektrolitik çinko kaplanmasında son işlemler.	20
Şekil 3.7 :	Kaynak ısıtıl işlemi uygulanmış yüksek karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin son işlemleri.	20
Şekil 3.8 :	Sürekli tel kaplama hattının işlem akış sırası.	23
Şekil 3.9 :	Çinko kaplı malzeme katmanları gösterimi.	28
Şekil 3.10 :	Tipik tuz sisi spray testinin şematik gösterimi.	33
Şekil 3.11 :	Nem testi çemberinin şematik gösterimi.	35
Şekil 4.1 :	Elektrolitik alkali çinko kaplama pilot tesis genel görüntüsü.	42
Şekil 4.2 :	Kimyasal spektrometre cihazı görüntüsü.	43
Şekil 4.3 :	X – ray kaplama kalınlığı ölçüm cihazı.	44
Şekil 4.4 :	Numune plakalarda numaralandırma ve kalınlık alınan noktaların gösterimi.	44
Şekil 4.5 :	Numune plakalarda numaralandırma, kalınlık alınan noktaların gösterimi ve ölçüm metodu.	45
Şekil 4.6 :	Korozyon kabini genel görüntüsü.	45
Şekil 4.7 :	Hassas terazi görüntüsü.	46
Şekil 4.8 :	Tuzlu su çözeltisinde kullanılan sodyum klorür.	48
Şekil 4.9 :	Refraktometre görüntüsü.	48
Şekil 4.10 :	pH metre görüntüsü.	49
Şekil 4.11 :	Plaka kabin için yerleşimi.	49
Şekil 4.12 :	Şablon görüntüsü.	50
Şekil 5.1 :	Plakaların test öncesi görüntüsü.	52
Şekil 5.2 :	A seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	52
Şekil 5.3 :	A seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	53
Şekil 5.4 :	B seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	53
Şekil 5.5 :	B seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	54
Şekil 5.6 :	C seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	55
Şekil 5.7 :	C seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	55
Şekil 5.8 :	D seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	56
Şekil 5.9 :	D seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	56
Şekil 5.10 :	E seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	57

Şekil 5.11 :	E seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.....	57
Şekil 5.12 :	F seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	58
Şekil 5.13 :	F seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	59
Şekil 5.14 :	G seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.....	60
Şekil 5.15 :	G seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	60
Şekil 5.16 :	H seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.....	61
Şekil 5.17 :	H seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	61
Şekil 5.18 :	I seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	62
Şekil 5.19 :	I seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	63
Şekil 5.20 :	J seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.	63
Şekil 5.21 :	J seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.....	64
Şekil 5.22 :	K seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.....	64
Şekil 5.23 :	K seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.	65
Şekil 5.24 :	Sıcaklık, tuz oranı ve pH parametlerin beyaz pas süresine etkisini gösteren pareto grafiği.	66
Şekil 5.25 :	Sıcaklık, tuz oranı ve pH parametlerin kırmızı pas..... süresine etkisini gösteren pareto grafiği.....	67
Şekil 5.26 :	Sıcaklık, pH ve tuz oranı parametre değerlerinin beyaz pas korozyon süre etkisi.	68
Şekil 5.27 :	Sıcaklık, pH ve tuz oranı parametre değerlerinin kırmızı pas korozyon süre etkisi.	68
Şekil 5.28 :	Sıcaklık ve pH değerlerinin %50 kırmızı pas ve beyaz pas süresine etkisi.	70
Şekil 5.29 :	Sıcaklık ve pH değerlerinin %5 kırmızı pas ve beyaz pas süresine etkisi.	71
Şekil 5.30 :	Kırmızı pas ilerleme grafiği.	72
Şekil 5.31 :	Sıcaklık ve pH değerine bağlı kaplama dayanım süre haritası.	73
Şekil 5.32 :	Sıcaklık ve pH değerine bağlı %50 ana metal aşınma süre haritası.....	73
Şekil 5.33 :	Tuz karışımı ve pH değerine bağlı kaplama dayanım süre haritası.	74
Şekil 5.34 :	Tuz karışımı ve pH değerine bağlı %50 ana metal aşınma süre haritası.	75
Şekil 5.35 :	Tuz karışımı ve sıcaklık değerine bağlı kaplama dayanım süre haritası.	76
Şekil 5.36 :	Tuz karışımı ve sıcaklık değerine bağlı %50 ana metal aşınma süre haritası.	76

ELEKTROLİTİK ÇİNKO KAPLAMALI PLAKALARDA HIZLANDIRILMIŞ KOROZYON TESTİ UYGULAMASI

ÖZET

Metal Kaplama günümüzde çelik yapıların yüzeylerini koroziye ortamlara karşı korumak için kullanılan ticari açıdan önemli tekniklerden biridir. Metal Kaplama türlerine çinko, fosfat, krom, nikel, bakır ve bunların kombinasyonları örnek olarak verilebilir.

Metal Kaplama Yöntemleri ise Sıcak Daldırma, Sıcak Püskürtme ve Elektrolitik olarak sıralanır. Sıcak Daldırma Yönteminde, kaplama metali ergitilir ve ana metal bu ergiyik içerisine bırakılarak kaplama yapılır. İşlem esnasında ana metal yüzeyi, kaplama metali ile alaşımlı hale gelerek korozyondan korunmaktadır. Sıcak Püskürtme Yönteminde kaplama metali toz haline getirilir ve bir ısı kaynağı ile ergitilerek, ana metal üzerine püskürtülmesiyle kaplama yapılmaktadır. Bu işlem esnasında kaplama metali, ana metal üzerine yapışmaktadır. Sherardizing Kaplama Yönteminde, toz halindeki kaplama metali ile ana metal aynı kasa içerisinde konularak, yüksek sıcaklıkta bir müddet bekletilmektedir. Kaplama metali, sıcaklığın etkisiyle uçuculuk özelliği kazanmakta ve ana metali sarmaktadır. Elektroliz Yönteminde ise ana metal katot, kaplama metali de anot olacak şekilde, uygun bir elektrolit içerisinde kaplama yapılmaktadır. Bu işlem sırasında, kaplama metali korozyona uğrayarak ana metalin üzerini kaplar ve korozyondan korunmasını sağlar.

Galvaniz korozyona karşı metalin “Çinko” ile kaplanmasıdır. Galvaniz Kaplama 2 şekilde yapılır. Birincisi Elektro Galvaniz ile kaplama ikincisi Sıcak Daldırma Galvaniz Kaplamadır. Galvaniz kaplama, demir ya da çeliklere uygulanır. Metale çinko kaplanarak aşınma direnci artırılır. Çinko demir ya da çelikten daha reaktif olduğu için, ilk olarak çinko galvaniz kaplama korozyona uğrayarak alt katmanda bulunan demir ya da çeliği korur.

Çinko kaplama bundan 200 yıl önce kullanıma girmiş ancak teknolojik açıdan bakıldığında, galvanizleme prensipleri değişmeden kalmıştır. Bununla birlikte, otomotiv ve inşaat sektöründeki yeni uygulamalar nedeniyle, galvanizleme sürecinin tüm yönleri ve yeni çinko kaplama türleri üzerinde önemli miktarda araştırma yapılmıştır. Bu gelişmelere paralel olarak kaplamalı malzemelerin korozyon dayanımları ve yaşlanması, malzemede zaman içerisinde oluşabilecek hasarın saptanabilmesi konuları da önem kazanmıştır. Bu anlamda malzemelerin korozyon dayanımlarının belirlenebilmesi için testler ve cihazlar tasarlanmıştır. Bu test ve cihazlar korozyon nedeniyle oluşan malzeme kusurlarının analizini ve seçilen malzemenin kalite güvencesini kontrol altında tutma imkanı verirken aynı zamanda yeni teknolojik malzemelerin, boya ve kaplama yöntemlerinin geliştirilmesine de girdi oluşturmaktadır.

Korozyon tanımı en genel şekliyle malzemelerin zaman içerisinde çevre etkisiyle bozularak kullanılmaz hale gelmesidir. Malzemenin ömrü korozyon direnci ile direk

ilişkilidir. Malzemelerin servis ömrü konusunda bilgi sahibi olmak için korozyona uğrama süresini bilmek oldukça önemlidir. Malzemelerin korozyon dirençlerini saptayabilmek için dünya çapında farklı disiplinler tarafından oluşturulan standartlarda farklı kaplama tipleri ve kalınlıklarına göre korozyon testleri belirlenmiş ve bu testlerin gerçekleştirileceği test düzenekleri tasarlanmıştır. Kaplama tipine ve kaplama kalınlığına göre söz konusu standartlarda belirtilen şartlarda yapılan testler günümüzde malzemenin korozyon direnci hakkında bilgi sahibi olabilmek için kullanılmaktadır. Korozyon için gerekli olan çevresel etkiler (nem, ısı, sıcaklık, tuzluluk) deneysel şartlarda kısmen sağlanabilirken zaman konusunda hala kısıtlar bulunmaktadır. Korozyon testlerinin çok uzun sürelerde tamamlanması söz konusudur. Kısa zamanda yapılan yüksek güvenilirlikteki testlerin ve cihazların geliştirilmesi için günümüzde hala hızlandırılmış korozyon testi üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışma da çinko kaplama tekniklerinden biri olan elektrolitik galvaniz kaplamalı plakalar üzerindeki kaplamanın korozyon dayanımı araştırılmıştır. Korozyonu katalize edecek olan etkiler araştırılarak yapılan araştırmalar doğrultusunda korozyonu hızlandıracak olan parametrelerin değiştirilmesi ile farklı deney koşullarında testler tasarlanmıştır. Bu bilgiler doğrultusunda tasarlanan farklı test düzeneklerinde 7 mikron kalınlıklarındaki çinko kaplamalı düz plakaların Tuz Sis Püskürtme Korozyon Testi yöntemiyle sıcaklık, tuz oranı ve pH parametrelerindeki değişkenliğin korozyon zamanına olan etkisi gözlemlenmiştir.

Zaman ve maliyet konusundaki kısıtlardan dolayı değişken parametrelerin her birinin minimum, maksimum ve orta noktaları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı Minitab Paket Programı kullanılarak, DOE (Design of Expiration) yönetimi ile yapılmış olup elde edilen deney sonuçları aynı program kullanılarak analiz edilerek yorumlanmıştır. DOE Yöntemiyle minimum ve maksimum değerlerin aralıklarından yapılmayan deney şartlarındaki korozyon süreleri istatistiksel olarak belirli güvenilirlik değerleri ile elde edilmiştir ve program tarafından korozyon süreleri için formüller çıkarılmıştır.

APPLICATION OF ACCELERATED CORROSION TEST FOR ELECTROTIC ZINC COATED PLATES

SUMMARY

Metal coatings on steel is one of the commercially most important processing techniques used to protect steel components exposed to corrosive environments. Zinc, phosphate, chromium, nickel, copper and their combinations can be given as examples for metal coating types.

Metal coating methods are Hot Dip, Hot Spray, Electrolytic and Sherardizing. In the Hot Dip Method, the coating metal is melted and the base metal is put into this melt and the coating is made. During the process, the base metal surface is alloyed with the coating metal and protected from corrosion. In the Hot Spray Method, the coating metal is powdered and melted with a heat source and coated by spraying on the base metal. During this process, the coating metal adheres to the base metal. In the Sherardizing Coating Method, the powdered metal and the base metal are placed in the same casing and kept at high temperature for a while. The coating metal gains volatility due to the temperature and wraps the main metal. In the Electrolysis Method, the main metal cathode and the plating metal are anode in an appropriate electrolyte. In this process, the coating metal is covered by corrosion and protects the base metal from corrosion.

Galvanized is coating process used by Zinc against the corrosion. Galvanized coating is applied in 2 ways. First is Electro Galvanizing and the second one is Hot Dip Galvanized Coating. Galvanized coating is applied to iron or steel. Abrasion resistance is increased by zinc coating on metal. Due to zinc is more reactive than iron or steel, the zinc galvanized coating first corrodes and protect the iron or steel that in the lower layer.

From a technological standpoint, the principles of galvanizing have remained unchanged since this coating came into use over 200 years ago. Zinc coating provides corrosion resistance to the steel fastener by acting as a barrier and sacrificial coating. Zinc is more electrochemically reactive than steel, so when exposed to a corrosive environment, the zinc plating corrodes sacrificially, delaying rust formation on the fastener even after portions of bare steel are exposed. However, because of new applications in the automotive and construction industry, a considerable amount of research has recently occurred on all aspects of the galvanizing process and on new types of Zn coatings. In parallel with these developments, the corrosion resistance and aging of the coated materials and the determination of the damage that may occur over time in the material have gained importance. In this sense, tests and devices are designed to determine the corrosion resistance of the materials. These tests and devices allow the analysis of material defects due to corrosion and the quality assurance of the selected material, while at

the same time providing input for the development of new technological materials, paint and coating methods.

The most general form of corrosion is that the materials become inoperable in time by degrading the environment. The life of the material is directly related to corrosion resistance. It is important to know the time of corrosion to know about the service life of the materials. In order to determine the corrosion resistance of the materials, corrosion tests have been determined according to different coating types and thicknesses in the standards established by different disciplines all around the world and test devices have been designed to perform this corrosion tests. According to the coating type and coating thickness, the tests carried out under the conditions specified in the aforementioned specifications are used to obtain information about the corrosion resistance of the material. The environmental impacts (moisture, heat, temperature, salinity) required for corrosion can be partially achieved under experimental conditions, but there are still limitations about time. Corrosion tests durations are still very long and for the development of high reliability tests and devices in a short time, studies on accelerated corrosion testing are still in progress.

Corrosion testing is one of the most important aspects of corrosion control because it is used to advanced technology and to determine the most effective economical means to achieve acceptable performance. A large number of factors effect corrosion behavior. ASTM and other disciplines such as NACE, ISO and other have standardized many test and practices. These tests are designed for different test conditions to show coated materials corrosion performances. Each tests salt solution percent and content are different and performed at different temperature. The principle and widely used test that show corrosion resistance performance is salt spray fog tests that used commonly for Zinc coating materials.

Salt Spray corrosion testing (per ASTM B117) is done in a controlled test chamber at stated temperature on standard with continuous exposure to an atomized fog of salt solution. Salt spray test results provide a method of comparison testing of coatings in a controlled environment, but may not directly predict corrosion protection in real world conditions. The standards were just consulted for specific minimum salt spray testing requirements.

Salt spray test conduct in two phases. Related standards measure white corrosion and red rust observation time according to coating type and thickness. In direction of duration time, coating and material's service lives can be predicted. White corrosion means the Zinc coating decay and it shows passivation performance on the other hand Zinc coating corrosion resistance.

When zinc corrodes, it develops a white powdery product on the surface, analogous to and just prior to the appearance of red rust on steel. Because when corrosive test chamber totally eliminate coating layer and reach base material, red rust were observed. That means Zinc coating dedicated itself for protecting base material and gave out totally on base material surface. From this time red rust was observed and it means main metal will be wasted under corrosive environment. Red rust and white corrosion time are main indicators of salt spray testing.

In this study, the corrosion resistance of the coating on electrolytic galvanized coating plates, which is one of the zinc coating techniques, was investigated. By investigating the effects that would speed up corrosion, tests were carried out under different experimental conditions by changing the parameters that would accelerate the corrosion in line with the researches. The effects of temperature, salt content and

pH parameters of the 7 micron thickness Zinc plated flat plates on the temperature, salt ratio and pH parameters of the corrosion protection tests were observed.

Each experimental studies different from each others and references experimental setup was designed in direction ASTM B117 and FIAT Norma 5018 Salt Spray Fog Corrosion Test requirements. Electrolytic galvanized coating plates that used on this study were prepared in direction of standards parameters based on ASTM B633 and FIAT Norma Harmonized PS.50036 as Fe/Zn IV designation. All tests were performed with same plates that coated in same process and undergone same passivation exposure time so every plate have same coating thickness. Plates are also have same dimensions and made of same base material to eliminate any potential deviation comes from other factors. Coating thickness of plates was verified with X-ray devices and used equipments were not changed till the end of tests completion. Briefly, all parameters were fixed and just test conditions are designed with different parameters for observed its effects to corrosion times.

24 different test conditions were set in the beginning of experimental study but due to the constraints for time and cost, experiments were carried out using the minimum, maximum and mid-points of each of the variable parameters. The experimental design was done by using the Minitab Package Program and the design results were analyzed by using the same program. DOE methods decrease the quantity of test conditions (11 different test conditions) with using statistical method and calculate other test condition corrosion times. Thanks to DOE (Design of Experiment) method, the corrosion times under the test conditions, which were not made by the minimum and maximum values, were statistically obtained with certain reliability values and the formulas were removed by the program for corrosion times.

The 11 different experiments were carried out with reference to the nominal condition specified in the norms and the white rust and red rust formation time was recorded and this study was based on the principle of how the other test performed by changing temperature, pH value and salt ratio accelerated compared the reference test.

The most important parameter to effect white corrosion and red rust is the high temperature. The sequencing can then be done as a pH value and a combination of temperature and pH respectively.

The effect of salt content is much lower when compared to other parameters. At high temperatures and low pH values, white and red rust formation increases, corrosion progresses much faster, but fluctuating values are observed for salt content. This fluctuation was analyzed in the Minitab - DOE Program and it was confirmed that the salt ratio P value (possible margin of error) in the system was high.

As a result of the values made, it was found that the system has generality (reliability) of 72.85% for white rust formation and 88.51% for red rust formation.

The nominal test condition is taken as reference and highest temperature and salt ratio value with lowest pH value of the plates are corroded in the shortest time and with this study the corrosion formation time is 91.44% for red rust and observed that it was shortened by 97.91% for white rust.

1. GİRİŞ

Metallerin farklı sektörlerde kullanımı her geçen gün artmakta ve buna paralel olarak korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme kaybı giderek artmaktadır. Korozyona çözüm olarak metalik kaplamalar geliştirilmektedir. Metalik kaplamalar, ana malzemede var olan ancak güçlendirmek istediğimiz özelliklerin yanısıra veya ana malzemenin sahip olmadığı aşınma, korozyon ve oksitlenme direnci gibi yüzey özelliklerini malzemeye kazandırmak için uygulanan önemli ve gerekli bir yöntem haline gelmiştir. Metalik kaplamalardan çinko kaplamalar, çeliklerin ve alaşımlarının korozyondan korunması için geniş kapsamda kullanılmaktadır. Kaplamalara ek olarak pasivasyon işlemi de parçalara dekoratif görünüm sağlayan, kaplamanın korozyon dayanımını arttıran basit ancak etkili bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Günümüz koşullarında kaplanan parçaların kaplama direncini ölçmek, servis ömrü hakkında yorum yapabilmek ve kalite güvence için kaplamalı parçalara korozyon direnci testleri uygulanmakta olup gerçek hayatta oluşabilecek korozyonu kısmen simüle eden testlerle parça ömrüne dair yorumlama yapmak gereksinimi mevcuttur. Min. maliyetle kısa sürede yüksek güvenilirlikte kaplamalı malzemelerin ömrüne yönelik fikir sahibi olabilmek için günümüzde hala günümüzde hala hızlandırılmış korozyon testi üzerine çalışmalar devam etmektedir.



2. KOROZYON

2.1 Genel Korozyon

Çevre etkileri ile metallerin belirli bir süre sonra kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda hasara uğrayıp bozulmalarına korozyon denir.

Kimyasal korozyonda metalin bulunduğu ortam kurudur. Oluşan gaz metalde oksit tabakasının (tufal) oluşmasına sebep olur ve oluşan bu tabaka elektriği iletmez.

Elektrokimyasal korozyonda ise ortam ıslaktır ve pas oluşumuna sebep olur. Elektrokimyasal korozyon için anot ve katottan oluşan iki elektrot, iletken ve sıvı bir ortam ve anot ile katot arasında elektrik akımının oluşması gerekir. Burada oluşan hücreye korozyon hücresi (galvanik hücre) denir. Bundan dolayı, malzeme seçimi, kaplama yöntemi, tasarımı, katodik ve anodik koruma ve çevre kontrolü gibi parametreler korozyon için oldukça önemlidir [1].

2.2 Metallerin Standart Elektrot Potansiyelleri

Standart elektrot potansiyeli, metalin kendi iyonlarını içeren 1 molar çözeltisi içerisinde 25°C sıcaklıkta dengede olduğu anda ölçülen potansiyelin değeridir. Burada referans olarak hidrojen elektrot kullanılır ve bu referans elektrotun potansiyeli sıfır olarak kabul edilir. Metallerin standart elektrot potansiyeli değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Bu çizelgede daha yukarıda bulunan metal, kendisinden daha aşağıda bulunan metalin anodu olur. Alt tarafta kalan malzeme ise katot olur. Örnek olarak, demirden daha yukarıda bulunan magnezyum, alüminyum ve çinko metalleri demiri katodik olarak korumak üzere anot olarak kullanılabilir. Katot/anot oranı ne kadar düşükse korunan metalde o kadar yavaş korozyon görülür [2].

Çizelge 2.1 : Metallerin standart elektrot potansiyelleri.

Element	Standart Elektrot Potansiyeli (V)
Lityum	-3,03
Potasyum	-2,925
Sodyum	-2,713
Magnezyum	-2,371
Alüminyum	-1,66
Çinko	-0,763
Krom	-0,74
Demir	-0,44
Kadmiyum	-0,402
Nikel	-0,23
Kalay	-0,14
Kurşun	-0,126
Hidrojen	0
Bakır	+0,33
Civa	+0,792
Gümüş	+0,799
Platin	+1,2
Altın	+1,45

2.3 Çelikte Korozyon Oluşum Mekanizması

Yüzeydeki nem, daldırıldığı elektrot veya yüzeyin düzensizliğinden ötürü çelik yüzey alanında elektrik potansiyel farklılığına maruz kalır.

Hücre içindeki elektrik potansiyel farklılığı sonucunda negatif yüklü elektron anottan katoda doğru hareket eder ve anot bölgesindeki demir atomları pozitif yüklü demir iyonlarına dönüşür.

Elektrolit içinde anotta pozitif yüklenmiş demir iyonları negatif yüklü hidroksil iyonunu çeker ve tepkimeye girer bu reaksiyon sonucunda da demir oksit ya da pas oluşur. Negatif yüklü iyonlar katot yüzeyindeki pozitif yüklü hidrojen iyonlarıyla tepkimeye girerek elektrolit içinde hidrojen gazı oluşur.

Uygun korozyon şartları sağlandığı koşulda her saniyede milyarlarca reaksiyon tamamlanır ve bunun sonucunda anot bölgesinin yüzeyinde pas tabakası görülür.

Bir çelik parçasının üzerindeki anot ve katot bölgeleri bütünüyle makroskobik boyuttadır. Parça yüzeyi yakınlştırılıp incelendiğinde çelik tabanında elektriksel bağlantıda anot ve katodun bir mozaigi görülebilir. Korozyon anot bölgesinde meydana gelir.

Anot bölgesi paslandığında, farklı kompozisyon ve yapıdaki yeni malzemeler de paslanmaya maruz kalır. Bu sonuç elektrik potansiyelindeki değişimden ötürü anotların ve katotların rollerinin değişmesinden kaynaklanır. Bu değişim bir anda olmaz, öncelikle korozyon oluşmayan bölgeler değişime maruz kalır sonrasında çelik tamamen tükenene kadar bu işlem devam eder.

Bir elektrolitte çinko ve çelik etkileştiğinde, elektriksel potansiyel farklılığı oluşur ve bir elektriksel hücre oluşur. Çinko, çelikten daha fazla elektrokimyasal aktifliğe sahip bir elementtir. Böylece bütün çelikler için çinko anot görevini üstlenir, çelik yüzeyinde küçük anodik ve katodik bölgelerin oluşmasına engel olur.

Hücre içindeki elektrik potansiyel farkından dolayı negatif yüklü elektronlar, çinko anottan çelik katoda doğru hareket eder ve anottaki çinko atomları pozitif yüklü çinko iyonlarına dönüşür.

Elektrolitte katot yüzeyinde negatif yüklü elektronlar pozitif yüklü hidrojen iyonlarını çeker ve tepkimeye girer, bu reaksiyondan hidrojen gazı açığa çıkar. Çelik katot ve elektrolit arasında hiçbir kimyasal reaksiyon oluşmaz. Katodun korozyonu önlemesi katodik koruma olarak adlandırılır. Anot yüzeyinde pozitif yüklü çinko iyonları elektrolitte negatif yüklü hidroksil iyonlarıyla reaksiyona girer ve çinko yavaş yavaş kendini feda ederek zaman içinde tükenir.

Çelik tabanının üzerinde çinko kaplamasında bozulma veya süreksizlik oluştuğunda çelik için katodik koruma sağlayan ve çeliğe kalkan oluşturan çinko harekete geçer ve paslanmaya maruz kalacak çeliği korur böylece çelik korozyona uğramaz.

Çeliğin korozyondan korunabilmesi, çoğu organik kaplamaların ve boyama filmlerinin tutunabilme kabiliyetine ve bazı durumlarda korozyonu önleyici pigmentlere bağlıdır. Bu tür kaplamalar, kaplama filminde herhangi bir bozukluk ve ya süreksizlik olması durumunda çeliği koruyamazlar. Korozyon başlar ve kaplamanın tamamına hızla yayılır [3].

2.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyondan korunma yöntemleri dört ana başlıkta incelenebilir: Katodik Koruma, Anodik Koruma, inhibitör kullanımı ve yüzey kaplamaları ile korumadır.

1) Katodik koruma

- 2) Anodik Koruma
- 3) İnhibitör Kullanılması
- 4) Yüzey kaplamaları ile koruma

2.4.1 Katodik koruma

Korozyona karşı önlemlerin en etkilisi katodik korumadır. Toprak altında kullanılan uzunluğu yüzlerce kilometreyi bulan boru hatlarından tutun da deniz suyu gibi agresif ortamlarda kullanılan deniz taşıma araçları, suya gömülü köprü ayakları gibi yapıları korozyona karşı korumak için rakipsiz yöntemdir.

Metalin oksidasyonu veya korozyonu denklem 2.1'deki genel reaksiyon ile ortaya çıkmaktadır.



Elektrokimyasal korozyonda her zaman anot ve katot arasında akım geçişi vardır. Anot korozyona uğrar, anodu kendini feda etmesiyle katot korunmuş olur. Kaplanan yüzey anot görevini üstlenir ve dış yüzeyi korozyona karşı korur. Bu durum, dışarıdan voltaj uygulanması şartıyla ya da kurban anotla mümkün olabilir.

Atmosfer ve birçok sıvı ortamda çinko anot görevini üstelenerek çelik yüzeyini katodik olarak korumaktadır. Çinko kaplamada korozyon, anot/katot oranının fazla olmasından dolayı yavaş ilerler.

Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Bu, korunacak metali daha aktif bir metalle (galvanik anot veya kurban anot) eşleştirilerek sağlanacağı gibi dışarıdan bir akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir.

İlk yöntemde koruma için gerekli olan akım metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından meydana getirilir. Galvanik anotlar koruma esnasında belirli hızla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun olan belirli zaman dilimlerinde yenileyerek koruma fonksiyonunun sürekliliği sağlanır.

İkinci yöntemde metal ve anot çiftinin akım üretme işlevine sahip olmasına gerek yoktur. Çünkü koruma için ihtiyaç duyulan akım uygun bir dış kaynaktan temin edilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanım bulurlar [4].

2.4.2 Anodik koruma

Anodik koruma metalin anodik potansiyellere polarizasyonu ile gerçekleşir. Bir başka deyişle, metalin potansiyeli korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutularak korozyon hızı düşürülebilir. Bu tip uygulamalar ancak pasifleşebilen metal ya da alaşımlara uygulanabilir. Sonuç olarak metalin pasif kaldığı bir potansiyele ulaşılması gerekir. Anodik koruma galvanik anodik koruma, elektrolitik anodik koruma ya da oksitleyici inhibitörler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Galvanik anodik koruma için pasifleşebilen metal içerisine Pt, Pb, Ag, Cu gibi alaşım yapıcı soy metaller ilave edilir ya da pasifleşmiş metalin yüzeyi paslanmaz çelik, Ti, Ta ve Zr gibi maddelerle kaplanabilir. Elektrolitik anodik koruma için dışardan akım ya da potansiyel uygulanır. Korunacak malzeme anottur ve yardımcı bir katot yardımıyla pasiflik potansiyeline polarize edilen metalin bu potansiyelde kalması sağlanır. Oksitleyici inhibitörlerin kullanılması da, soy metal ilaveli alaşım oluşturmaya eşdeğerdir. Elektrolit içine eklenen oksitleyici inhibitör metalin kolayca oksitlenmesini ve yüzeyinde koruyucu oksit tabakasını oluşturmalarını sağlar [5].

2.4.3 İnhibitör kullanılması

Korozyon önlenmesinde kullanılan bir diğer yöntem inhibitör kullanılmasıdır. İnhibitörler düşük konsantrasyonlarda ortama ilave edildiklerinde korozyon hızını düşüren kimyasal maddelerdir [6].

İnhibitörler anodik ve katodik bölgeleri etkilemesinden dolayı anodik ve katodik inhibitörler olarak iki gruba ayrılabilir. Anodik inhibitörler korozyon potansiyelinde pozitif bir kaymaya neden olurken katodik inhibitörler negatif bir kaymaya neden olurlar. İki tür anodik inhibitör vardır; bunlardan birincisi kromat ve nitratlar gibi oksitleyici inhibitörlerdir. İkincisi ise fosfatlar ve molibden gibi oksitlemeyen anodik inhibitörlerdir. Kromat ve nitratlar oksijen yokluğunda çeliğin yüzeyini pasifleştirirler. Fosfatlar ise ancak oksijen varlığında yüzeyi pasifleştirebilirler. Pasifleştirici inhibitörlerin konsantrasyonu sık sık kontrol edilmelidir. Zira küçük bir konsantrasyon azalmasında korozyon hızı artması riski söz konusudur. Katodik inhibitörler katodik reaksiyonu yavaşlatırlar ve katodik bölgelerde seçimli çöktürme yaparlar. Antimon, kalsiyum ve çinko katodik inhibitörlere bazı örneklerdir. Çinko, oksit tabakası olarak yüzeyde çökerek koruyucu film tabakası oluşturur [7].

2.4.4 Yüzey kaplamaları ile koruma

Metal ve alaşımların yüzeyini korozyondan korumak için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri de metali başka bir metalle kaplamadır. Elektrokimyasal olarak metal kaplamalar soy kaplamalar ve aktif kaplamalar olarak iki gruba ayrılır. Kaplanacak metale göre soy ve aktif kaplamaların seçiminde elektrot potansiyelinden (Çizelge 2.1) yararlanılır. Örneğin çeliğe göre gümüş, bakır, kalay, kurşun ve pasif tutumları nedeniyle nikel ve krom soy, çinko ve kadmiyum ise aktif kaplamalar olarak bilinirler.

Soy kaplamaların koruma kabiliyeti metal ile saldırgan ortam arasında etken bir engel oluşturmaya bağlıdır. Kaplama üzerinde boşluk ya da çatlak gibi süreksizlikler mevcutsa korozyonun o noktalardan başlaması ve metalin kaplama altında korozyona uğraması engellenemez.

Aktif kaplamaların koruma kabiliyeti içerdikleri hatalardan etkilenmez. Çünkü kaplamanın sağladığı koruma temelde katodik korumadır. Böylece katodik koruma yönteminde harcanan galvanik anotların tutumuna paralel olarak aktif kaplamalar korozyona uğrarlar. Kaplama çözünemediği sürece korozyonun metal üzerinde yerleşmesi engellenmiş olur [4].

3. METALİK KAPLAMALAR

Metal ve alaşımların yüzeyini korozyona dirençli hale getirmenin yöntemlerinden biri de metal malzemeyi ikinci bir metalle kaplamadır. Kaplanacak metale göre soy ve aktif kaplamaların seçiminde standart elektrot potansiyel seriden yararlanılır. Örnek olarak çeliğe göre gümüş, bakır, kalay, kurşun ve pasif tutumları nedeniyle nikel ve krom soy, çinko ve kadmiyum ise aktif kaplamalar olarak bilinirler.

Soy kaplamaların koruma yeteneği metal ile saldırgan ortam arasında etken bir engel oluşturmaya bağlıdır. Kaplama boşluk veya çatlak türünden hatalar içerirse korozyonun o noktalarda yerleşmesi ve metalin kaplama altında korozyona uğraması engellenemez.

Aktif kaplamaların koruma yeteneği içerdikleri hatalardan etkilenmez. Çünkü kaplamanın sağladığı koruma temelde katodik korumadır. Böylece katodik koruma yönteminde harcanan galvanik anotların tutumuna paralel olarak aktif kaplamalar korozyona uğrarlar. Kaplama çözünebildiği sürece korozyonun metal üzerinde yerleşmesi önlenmiş olur [4].

3.1 Metalik Kaplama Yöntemleri

3.1.1 Sıcak daldırma

Sıcak daldırma bilinen en eski ve en yaygın olan kaplama metodudur. Kaplama malzemesi olarak ergime sıcaklığı düşük olan metaller (çinko, kalay, kurşun, alüminyum) öncelikle kullanım bulurlar. Galvaniz kaplı demir düşük karbonlu çelik sacın 450 °C'de ergimiş çinko banyosuna daldırılmasıyla üretilmektedir. Galvaniz kaplamanın ömrü çinko tabakasının kalınlığına ve çevre şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Oksijen varlığı ile çinko hidroksit koruyucu bir tabaka şeklinde çökmektedir [4].

Sıcak daldırma yöntemiyle elde edilen çinko kaplamaların kalınlığı 50 µm'den daha fazladır. Çinko kaplı çelik (galvaniz çelik) deniz suyu gibi iletkenliğin fazla olduğu ortamlarda ağırlıklı olarak kullanılır. Ancak iletkenliği sınırlı normal sularda

Çinkonun sağlayacağı katodik koruma kk mesafeleri kapsadığından kaplamanın boşluksuz ve düzgün bir yapıya sahip olması önem arz eder. elik zerine uygulanan çinko kaplamanın en alt tabakası %20-27 Fe içeren bir çinko-demir alaşımıdır [8].

3.1.2 Sıcak püskürtme

Tel ve toz püskürtme olarak tanınan sıcak püskürtme metodu öncelikle ergime sıcaklığı düşük metallere (inko ve alüminyum) uygulanır. Genellikle oksii-asetilen veya propan kullanarak sağlanan alev, içinde beslenen tel veya tozu eriterek ince partkllere ayırır ve kaplanacak yüzeye püskürtür. Elde edilen kaplamalar genellikle boşlukludur ve boşluk yüzdesi püskürtülen metalin ergime sıcaklığına bağlı olarak artar. Sıcak püskürtme tekniği kompleks şekilli parçaların kaplanması ve yer yer bozulan kaplamanın onarımı için uygun bir yöntemdir. Yüksek ergime sıcaklığının getirdiği zorluklara rağmen, paslanmaz krom-nikel çeliklerden sıcak püskürtme metodu ile yapılan kaplamalar fazlaca kullanılır. Yüksek boşluk oranını alüminyum püskürterek azaltmak mümkündür. Alüminyumla doldurmanın önemli faydası kaplamaya 800°C'ye kadar ileri bir oksidasyon direnci sağlamasıdır [8].

3.1.3 Difüzyonla kaplama

Difüzyonla kaplama yöntemi korunacak metali ikinci bir metalle alaşımlayarak korozyon ve özellikle oksidasyon direncini arttırma esasına dayanır. Kaplanacak parçalar kaplayıcı metali toz halinde içeren uygun bir karışım içine hava girişine müsaade etmeyecek şekilde yataklanır. st yüzeyin alaşımlanması katı hal difüzyonu ile gerçekleşeceğinden sistemin kaplayıcı metalin ergime sıcaklığına yakın ısıtılması gerekir. Kaplama normal olarak sıcaklık ve ısıtma süresine bağlıdır. En yaygın kullanılan difüzyon kaplamalar inkolama, kromlama ve alminyumlamadır. Alminyumlanmış parçaların st yüzeyinde oluşan ince alümina (Al_2O_3) tabakası ayrıca koruyucu bir işlev görür [8].

3.1.4 Akımsız kaplama

Akımsız kaplama, elektrik akımı kullanılmadan metal atomlarının oto katalitik kimyasal indirgenme yöntemi ile elde edilerek taban metal yüzeyine kaplama yöntemidir. Akımsız kaplamalar bir güç kaynağına ihtiyaç duymaması ve altlık malzemesi olarak metal olma zorunluluğu bulunmaması dışında elektrolitik kaplamalarla benzer özelliktedir. Akımsız metal kaplamaların en önemlisi nikel

kaplamalardır. Bunun yanı sıra altın, kalay, bakır kaplamalar da ticari olarak yapılmaktadır. Bu yöntem günümüzde özellikle korozyon ve aşınmaya yüksek direnç göstermelerinin yanında sertlikleri, süneklikleri ve lehimlenebilirlikleri açısından kendisine çok değişik uygulama alanları bulmuştur [9].

Akımsız nikel kaplamada sürekli kullanılan asit hipofosfit banyosu nikel sülfat, sodyum hipofosfit ve katkı maddeleri içermektedir. Çözeltinin pH'ı 4.6 seviyesinde ve sıcaklığı 82-84°C'dir. Kaplamanın sertliği 500-600 VHN olmakla beraber 400°C'de ısıtılma işlemi ile amorf Ni-P'nin kristalize olmasıyla 950 VHN değerine çıkmaktadır [10].

Kaplama kalınlığı daldırma süresi ile kontrol edilmektedir. Metaller için uygulanan biriktirme hızı ise 10-30 µm/h 'tır [9].

Akımsız nikel kaplama tekniğinde farklılık sadece elektrik akımının kullanılmaması değildir, bu yöntem ile yapılan kaplamada nikel ağırlıkça %88-95 oranında olup beraberinde metal olmayan elementleri de yüzeye bağlar. Yüzeyde 'metal cam' adı verilen amorf bir tabaka meydana gelir. Mikroyapı incelendiğinde normalde bütün metallerde mevcut olan tanelerin ve tane sınırlarının olmadığı görülür. Kaplama dokusu kristal ya da toz dokusunda olmadığından zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkan vermez. Bu yöntemle elde edilen kaplama elektrolitik kaplamalar gibi kendi kendini kurban etme esasıyla koruma sağlayan bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdan tam olarak izole eden bariyer niteliğinde bir kaplamadır [8].

3.1.5 Elektrolitik kaplama

Aynı metal veya farklı bir metalin tuzunu içeren sulu bir çözelti içerisine yerleştirilen metal parça, güçlü bir katodik elektrik potansiyeli ile elektrolitik kaplanır. Elektrolitik kaplama temel olarak, metalin çözeltiden indirgenerek hidrojen veya oksijen çıkışı ile katodik reaksiyonlar tarafından gerçekleşir.

Katodik reaksiyonlardan dolayı elektrolitik kaplamalar hidrojenle zengin olma eğilimindedir; bu da kaplamada mikroyapısal sorunlara yol açmaktadır. Diğer problem ise elektrolitik kaplamaların üniform olmamasıdır. Keskin köşeler, kenarlar ve çıkıntılarda kısaca yüzey geçişi olan kısımlarda yüksek elektrik alan oluşur ve düz yüzeylere göre çok daha hızlı bir şekilde kaplanır. Üniform kaplama süresine dikkat edilmezse köşe ve kenarlarda daha fazla kaplama kalınlığı elde edilir.

Elektrolitik kaplamalar, elektrokimyasal hücreler aracılığıyla elde edilir [9].

Reaktifler arası doğrudan reaksiyonu engellemek için çözeltiler (hücreler) arasına, içerisinde doygun tuz çözeltisi olan bir tuz köprüsü konulur. Elektrokimyaal hücre gösterimi Şekil 3.1 de verilmiştir.



12

Elektrokimyasal hücreler galvanik ya da elektrolitiktir. Galvanik hücreler elektrik enerjisini kendiliğinden biriktirip depolayan pillerdir. Bir elektrolitik hücrenin çalışması için dışarıdan elektrik enerjisi verilmesine ihtiyaç vardır.

Zn anot, Cu katot olduğunda hücre kendiliğinden yürürken (galvanik), Zn katot, Cu anot olduğunda hücrenin çalışması için dışarıdan elektrik enerjisi ihtiyacı doğar (elektrolitik).

Elektrolit bileşimleri farklı iki çözeltinin ara yüzeyinde sıvı-temas potansiyeli oluşur. Oysa tuz köprüsünün iki ucundaki temas potansiyelleri birbirini yok etme eğilimindedir. Böylece sıvı-temas potansiyelinin, hücrenin toplam potansiyeline katkısı gözardı edilecek seviyeye iner [2].

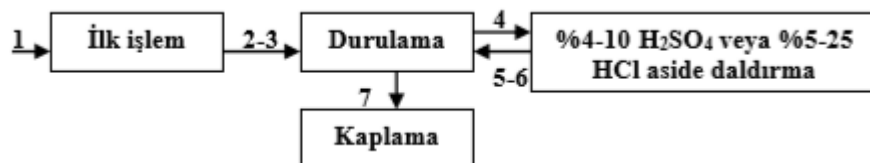
3.2 Bakır Kaplama

Korozyona karşı oldukça dayanıklı olmasına rağmen, atmosfere açık ortamlarda kolayca kararmaya yol açtığı için, özellikle dekoratif amaçlı kaplamalarda kullanılması söz konusu olmayıp genellikle çok katmanlı kaplamaların birinci katı olarak kullanılmaktadır. Çevresel etkenlere maruz kalacak olan nikel ve krom kaplı otomotiv parçalarının dayanıklılığını artırmak için iki kat bakır kaplama kullanılmaktadır [11].

Genleşmeyi engelleyici özelliğinden dolayı, termal şok gibi farklı sıcaklık değişikliğinde metallerin farklı genleşme özelliklerini absorbe etme kabiliyetine sahiptirler [12].

Bakır kaplamalar, yüzey pürüzlülüğünü oluşturan mikroboşlukları doldurma, parlak kaplanabilme, alttaki ana malzemeyi (metali) korozyona karşı koruma, sürekli ve sünek bir yüzey meydana getirme, elektriksel özellikleri, nikel ve krom kaplamalarla uyumu gibi sebeplerden kendilerine geniş uygulama alanı bulmuşlardır [13].

Şematik bakır kaplama prosesi Şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Bakır kaplama prosesi şematik gösterimi.

Bakır kaplama işlemi esnasında ortaya çıkan hidrojen gevrekliği yorulma dayanımını düşürdüğünden, sertleştirilmiş çeliklerde bu problemi gidermek için parçaların nihai kaplama sonrası 4 saat içinde, 24 saat süre ile 190 °C’de ısıtılma tabi tutulması ve sonrasında asit (%0,25-2,5 HNO₃) çözeltisinde temizlemesi önerilmektedir [13].

3.3 Nikel Kaplama

Nikel kaplamanın ilk keşfi 1842 yılında gerçekleşmiştir.

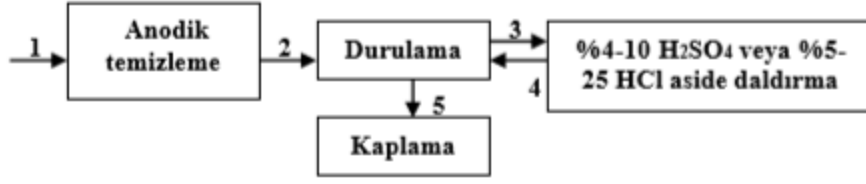
Nikel kaplama, saf nikelden yapılmalı ve ancak % 2’ye kadar safsızlığa müsaade edilmelidir [14].

Elektrolitik nikel kaplama işlemleri yaygın olarak dekoratif ve mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Dekoratif uygulamalar kaplamacılıkta nikelin yaklaşık olarak % 80’ine denk gelmektedir. Nikel kaplamacılıkta kullanılan banyolar, nikel sülfat ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$), nikel sulfamat ($NiSO_3NH_2$)₂, nikel klorür ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) ve bazik nikel karbonat ($NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2$) temel nikel tuzlarının yanı sıra sodyum sülfat (Na_2SO_4), magnezyum sülfat ($MgSO_4$), amonyum klorür (NH_4Cl), sodyum klorür (NaCl), sodyum sitrat ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 11/2 H_2O$) ve borik asit (H_3BO_3) gibi tampon tuzları da içerir [15].

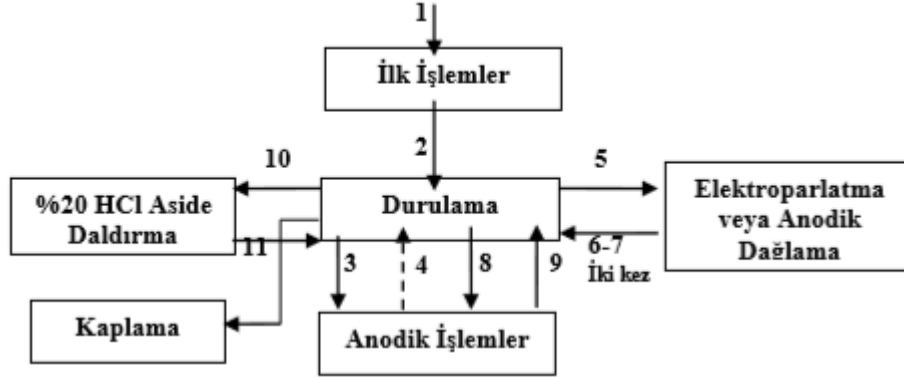
Nikel, çeliği galvanik olarak koruyamayan soy metal kaplamalar için, kararma direncini sağlama, sertlik ve görüntü için kullanılan diğer kaplamaların alt katmanı olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Kaplamanın servis ömrü alt ve üst katmanın kalınlığına bağlı olup üst katman 1,5 µm den az ise alt katmanın kalınlığı 5-40 µm olarak uygulanır. Nikel kaplamanın uygulama alanı otomotiv sektörü dışında mobilya ekipmanları, inşaat hırdavatları, el aletleri, tesisat ekipmanları, mutfak eşyaları, motosikletler ve bisikletlerde de kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [16].

Düşük karbonlu çeliklere nikel kaplama öncesi son işlemler olarak farklı aşamaların uygulanması mümkündür. Şekil 3.3’te bu çeliklere uygulanabilen örnek akış şemasını göstermektedir.

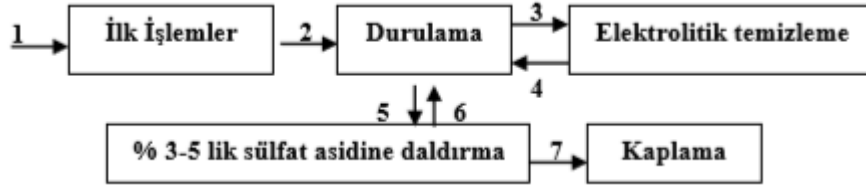
Yüksek karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklere nikel kaplama öncesi uygulanan son işlemlerin akış şeması Şekil 3.4’te, demir ve çelik esaslı malzemelere uygulanabilecek genel bir ön işlem akış şeması ise Şekil 3.5’te verilmiştir [13].



Şekil 3.3 : Düşük karbonlu çeliklerin nikel kaplama öncesi son işlemlerini gösteren akış şeması.



Şekil 3.4 : Yüksek karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklere nikel kaplama öncesi uygulanan akış şeması.



Şekil 3.5 : Demir ve çelik esaslı malzemelere uygulanan son işlemler.

3.3.1 Nikel kaplama banyoları

Nikel kaplama metoduyla diğer kaplama tekniklerinde kullanılan metal anodun çözünürlüğü birbirlerine benzerdir. Nikel tuzlarının sulu çözeltisi içine daldırılmış iki elektrot arasından geçirilen doğru akımın akışı, anodun çözünmesine katodun nikel ile kaplanmasını sağlar. Nikel çözelti içinde pozitif iyonlarına (Ni^{++}) şarj olur. Akım geçtiğinde pozitif iyonlar katot yüzeyine gidip iki elektron alır ve katot yüzeyinde metalik nikel (Ni^0) haline alır [17].

Akım, nikel iyonlarının katottaki deşarjına harcanırken, küçük bir miktarı da sudaki hidrojen iyonlarının deşarj olmasında tüketilir. Bu, nikelin birikme verimliliğini (elektrolitin doğası gereği) % 100'den % 92-97'ye düşürür. Katodun yüzeyinde deşarj olan hidrojen, gaz kabarcıkları şeklinde açığa çıkar. Normal durumda anottaki

özölme verimliliği % 100'dür ve hidroksil iyonları sudan değarj olmaz. Eğer banyonun pH değeri çok yüksek ise, hidroksil iyonları nikel anodun özölmesine göre seçimli olarak değarj olacağından anotta oksijen açığa çıkacaktır. Bu koğullar altında nikel anot pasifleğir ve nikelin özölmesi son bulur. Normal şartlarda banyonun nikel iyon konsantrasyonu ve pH'ı (hidrojen gazı ıkığıyla) yavağ yavağ artar. Nikel iyonlarının konsantrasyon artığ oranı, anot ve katodun arasındaki verimlilik farkına bağlıdır. Çünkü katot verimliliği % 92-97 arasında değiğebilirken, anot verimliliği yaklağık % 100'dür. Tavsiye edilen pH aralığı 3,8-4,2 dir. Eğer pH bu değerin üzerinde ise, bazı metalik emprütelerin 4,6'nın üstünde hidratları şeklinde çökmesiyle meydana gelecek olan gevrek, kırılğan kaplama oluğumunun önüne geçilmesi için, aralıklarla sülfürik asit ilavesi yapılmalıdır. Düşük pH ise parlaklığı azaltır. pH kontrolü her gün olarak yapılmalıdır [18].

Nikel tabakasının yapısı, banyo sıcaklığı, akım yoğunluğu, kaplanacak yüzeyin pürüzlüğü gibi parametrelere bağlı olarak değiğir. Nikel tabakasının sertlik, elastisite modülü, mukavemet ve aşınma direnci gibi özellikleri banyo tipi, katkı maddeleri ve elektroliz koğullarına bağlı değiğkenlik gösterir.elik üzerine yapılan nikel kaplama tabakasının kalınlığının artmasıyla kaplama tabakasının atma ihtimalinde artması söz konusudur [19].

Banyodaki tuzlar haftalık olarak ya da iki haftalık periyotta mutlaka analiz edilmelidir. Düşük nikel içeren banyolarda verimli alığabilmek için düşük nikel sülfat konsantrasyonuna karęılık, yüksek nikel klorür içeriği olmaktadır. Düşük nikel sülfat içeren banyoların katot verimi düşük olduğu için istenen kaplama kalınlığını elde etmek için daha uzun süreye ihtiyaç duyulup, kaplamada karıncalanma oluğma riski teğkil etmektedir. Nikel sülfat miktarı fazla olduğunda ise dumanlı bir kaplama meydana gelir. Banyodaki nikel konsantrasyonunun düşük olması yanma riskini artırırken, aynı zamanda katkıların etkisini azaltır. Kompleks şekilli parçaların yüksek akım yoğunluğunda kaplanması gerektiğinden yüksek oranda nikel sülfat konsantrasyonu kullanılır. Nikel klorür anot korozyonuna yardımcı olurken, kaplama kalınlığı dağılımı ve kalitesini etkiler. Miktarın fazla olması çözeltinin korozifliğini arttırır. Nikel iyonlarının dengesini koruması yanında banyonun iletkenliğini arttırır. Yüksek konsantrasyondaki çözeltelerde sünekliği düşürmekte olup, en yüksek süneklikte alığabilmek için nikel klorür değerinin 50 g/l olması ve parlatici fazlalığından kaçınılması gerekir.

Borik asit, nikel kaplama çözeltisinde tampon (pH'ı dengeleyici) olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda yüksek akım yoğunluğu olan bölgelerdeki oyuklanmayı engelleyerek kaplamanın sünekliğini, katodun da verimli çalışmasına katkı sağlar. Yüksek borik asit miktarı ise yüzeyde pürüzlülük meydana getirip yüksek sıcaklıklarda katkıların verimini, yanma riski ve borik asit çözünürlüğünü azaltmaktadır.

Parlaticının görevi parlaklık ve kaplamaya seviye sağlamak olup, eksikliğinde parlaklıkta ve seviyede azalma olacaktır. Bir seferde 0,2 g/ml den fazla ilave yapılırsa kaplama kırılabilir olur. Hidrojen gaz çıkışı sırasında kaplamanın karıncalanmasını, oyuklanmasını vb. kontrol altına almak için nemlendirici kullanılır. Eksikliğinde nokta kusurları, çatlaklar vb. gözlenir. Sakarin, paratoluen sülfonamid, benzen sülfonamid ve benzen mono sülfonad gibi taşıyıcılar parlaticılarla birlikte kullanılmakta olup, yaklaşık 1-25 g/l konsantrasyon oranlarında kullanılır [17, 18].

Tavsiye edilen şartlarda çalışıldığında, kaplamada yanma olmadan geniş bir katot akım yoğunluğu aralığında çalışılabilir [18].

Aşağıda Çizelge 3.1'de çeşitli elektrolitik nikel kaplama banyolarının dataları verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Elektrolitik nikel kaplama banyolarının dataları.

Banyo bileşenleri / parametresi	Watts Ni banyosu	Ni sülfamat banyosu	Ni fluoborat banyosu
Nikel sülfat	225 - 400	-	-
Nikel sülfamat	-	300 - 400	-
Nikel klorür	30 - 60	0 - 30	-
Borik asit	30 - 45	30 - 45	30
Nikel fluoborat	-	-	220
Sıcaklık	44 - 66	32 - 60	32 -71
Karıştırma	Hava / mekanik	Hava / mekanik	Hava / mekanik
Akım Yoğunluğu	1 - 11	0,5 - 30	5 - 10
Anot	Nikel	Nikel	Nikel
Ph	2 - 5,2	3,5 - 5	3 - 4,5

Nikelin kalınlığı hakkında teknik bir sınırlama bulunmamaktadır. İşlenmemiş parça olması durumunda ve korozyon direncini artırmak amacıyla 50-250 mikron arasında kaplama uygulanabilir. Ana metal yüzeyinde pürüzlülük seviyesi arttıkça nikel

kaplama kalınlığı da buna bağlı olarak artırılıp gözenekli yapı oluşumundan kaçınılmalıdır. İşlenmiş parçalara kaplama prosesi öncesi sulu çözeltide temizlenmeden evvel gerilim giderme tavı uygulanmalıdır [20].

Eski nikel kaplamaların çelikler üzerinden sökölmesinde iki yöntem tavsiye edilmektedir. Bu yöntemlerden ilki hacimce %50-60 H_2SO_4 içeren 20-25°C'lik çözeltide, kurşunun katot olarak kullanılarak, nikel anodik olarak sökölmesidir. İkinci yöntemin uygulanması ise nikelin sıyırılması elektroliz işlemi uygulanmadan derişik nitrik asit çözeltisi etkisi ile tarif edilebilir [15].

3.4 Çinko Kaplama (Galvanizleme)

Çinko kaplamada, çeliğin sudan kaynaklanan korozyonunu önlemek amacıyla geliştirilen çoğunlukla sınır koruma (barrier koruma) ve galvaniz koruma olarak iki yöntem kullanılır. Sınır korumada, korozif ortam ana malzeme olan çeliğe ulaşmadan önce korozif ortam ile çeliği ayıran çinko kaplama öncelikle olarak aşınmaya uğrar. Galvanizle korumada, nemli ortamda çinko çelikten daha aktif yani anodiktir ve çinko alt tabakadaki ana malzeme olan çeliği korumak için kendini feda eder [21].

Çelik katodik, çinko kaplamalar ise anodik davrandığından metal koruması için çinko kaplama yaygın olarak kullanılır [22].

Çinko, ergime sıcaklığı (420°C) düşük olan bir metaldir. Rekristalizasyon sıcaklığı oda sıcaklığının altında olduğundan mekanik işlemle sertleşmez. Ancak alaşım elemanları içerdikleri safsızlıklarla rekristalizasyon sıcaklığını yükseltir.

Sulu ortamlara bırakılan çinkonun korozyon hızı sıcaklıkla doğru orantılı olarak artar. Örneğin damıtık su içerisinde 20°C'de 4 mdd yakınında olan korozyon hızı sıcaklıkla artarak 65°C'de en yüksek düzeyine (yaklaşık 580 mdd) ulaşır. Bu sıcaklığın aşılması üzerine korozyon hızında yeniden düşme görülür. Çinkonun çözünme hızındaki artış korozyon ürünlerinden oluşan yüzey tabakasının sıcaklıkla giderek kaba taneli ve yüzeyde zayıf tutunan bir yapıya dönüşmesi ile açıklanabilir.

Sulu ortamda çinkonun korozyon hızı çözünmüş oksijen miktarı ile yükselir. Çözünmüş karbondioksit gazı suyun doyma endeksini belirlediğinden ayrıca önem teşkil eder. Bu durumda yumuşak sular sert sulara oranla çinko için daha saldırgandır [8]. Çinko elementinin genel özellikleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Çinko elementinin genel özellikleri.

Özellik	Açıklama
Adı	Çinko
Sembolü	Zn
Atom Numarası	30
Atom Ağırlığı	65,37
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Yoğunluğu	7,14 g/ml
Erime Noktası	419,5°C
Kaynama Noktası	906°C
Elektron Yapısı	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Elektronegatifliği	1,6 Pauling's
Buharlaştırma Isısı	27,4 kcal/g-atom
Ergime Isısı	1,76 kcal/g-atom
Elektrik İletkenliği	0,167(microhms) ⁻¹
Isı İletkenliği	0.27 cal.cm/cm2.sec.°C
Özgül Isı	0,0915 cal/g - °C
İlk İyonlaşma Enerjisi	216 kcal/g-mole
Atomik Hacim	9,2
İyonik Yarıçap	0,74°A
Atomik Yarıçap	1,38°A
Kovalent Yarıçap	1,25°A
Isı Genleşme Katsayısı	39,7(cm/cm.°C) x 10exp6
Young's Modülü	1,34x10 exp 6 psi
Std. Oxd. Potansiyeli	0,763 V
Doğada Bulunuş Şekli	Zinc Blende, ZnS

Çinko kaplamanın koruyucu özelliği, kusursuz ve iyi yapışma sağlamasından, atmosferik korozyona karşı gösterdiği yüksek dayanımdan, çeşitli atmosferik şartlarda oluşan $ZnSO_4$ dışındaki $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ ve $ZnCl_2$ yapısındaki korozyon ürünlerinin yüzeye sıkı yapışmasından kaynaklanmaktadır [23].

Yapışma mukavemetinin iyileştirilmesi için öncelikli olarak önem arz eden adımın kaplama öncesi optimum bir mekanik parlatma adımı olduğu tespit edilmiştir [22].

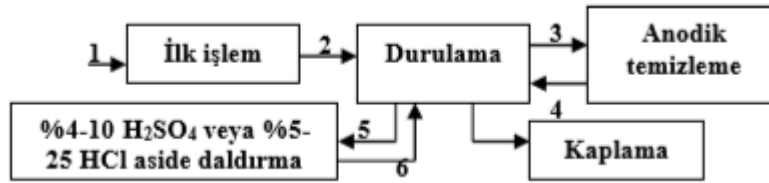
Korozyon mukavemetinin kaplama kalınlığının artmasıyla azaldığı tespit edildiğinden, kalınlığın kullanım yerine göre 5-50 μm , dış atmosfere maruz kalacak parçalar için ise minimum 12 μm olması gerekmektedir. Malzemenin kullanım amaçlarını kaplama sonrası engellememesi, esnek, ucuz ve kaplama metotlarının

kolay ve sorunsuz olması, malzemeye iyi bütünleşmesi gibi sebeplerde çinkonun tercih nedeni olmuştur.

Çinko metali ve tuzları zehirleyici, 40 mg/l konsantrasyonda öldürücü özelliği olması nedeni ile doğrudan gıda sektöründe tercih edilmemektedir ancak beyaz eşya, otomotiv, elektrikli ev aletleri vb. aksam ve yedek parçalarının kaplanması özellikle çinko kaplama geniş kullanım alanına sahiptir.

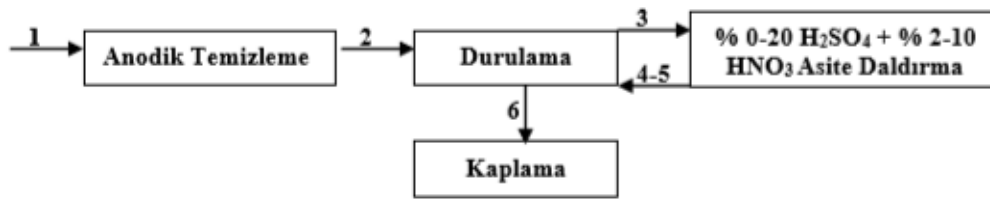
Elektrolitik kaplama “asidik” ve “bazik” olmak üzere iki farklı şekilde yapılmaktadır. Bazik yöntem de “siyanürlü” ve “siyanürsüz” olmak üzere iki türlü uygulanır. Asidik banyolarda çinko floroborat, perklorat veya sulfamat ve pirofosfattan oluşabildiği gibi hemen tümünde sülfat, klorür veya her ikisinin karışımı kullanılır [23, 24].

Düşük karbonlu çeliklere elektrolitik çinko kaplama öncesi son işlemleri içeren farklı akış şeması Şekil 3.6’da verilmektedir.



Şekil 3.6 : Düşük karbonlu çeliklerin elektrolitik çinko kaplanması son işlemleri.

Yüksek karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklere çinko kaplama öncesi son işlemler olarak uygulanan örnek akış şeması Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 : Kaynak ısıtılmış yüksek karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin son işlemleri.

3.4.1 Asidik çinko kaplamalar

1967 yılından beri kullanılmakta olan bu banyolarda, atıklarının kolay nötrale edilmesi, kimyasal tuzlarının daha ucuz, işletmesinin kolay, akım veriminin yüksek olması (% 95-98), iletkenliği yüksek olduğundan daha düşük enerji sarfıyatı ve hidrojen gevrekliği sağlaması gibi nedenlerle son yıllarda oldukça sık

kullanılmaktadır. Dağıtma gücünün düşüklüğü, kompleks parçaların homojen kaplanamaması, ön işlemlerin titizlik ile yapılmasının gerekliliği, klorürlü banyoların koroziv olması nedeni ile elektrolitle temas eden ekipmanın korozyona dirençli olması zorunluluğu ise bu yöntemin dezavantajlarıdır. Menevişleme sonrası yüzeyi işlenen, soğuk şekillendirilen ve sertleştirilen çelik parçalara çinko kaplanmadan önce ısıtma işlemi olarak gerilim giderme tavlama uygulanmalıdır. Çalışma koşullarında yorulma veya uzun süreli yükleme gerilmesi altında kalmış, aşırı soğuk şekillendirilmiş veya 1000 N/mm^2 den yüksek çekme dayanımına sahip parçalar çinko kaplandıktan sonra ısıtma işleminden geçmelidirler.

En uygun katkı maddeleri glukoz, dekstrin ve jelatin olup, kresilik asit, fenoller, kafein, silikat asidi, gliserin ve çeşitli organik ürünler de katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bunlar düzgün ve parlak birikim sağlarlar. Parlatici ve parlak taşıyıcıların konsantrasyonunun (20-40 ml/l) kaplama için büyük önemi vardır. Bunlar Hull-cell ile veya analitik yöntemlerle kontrol edilebilir. pH ayarlaması için seyreltik HCl ve sulandırılmış NH_3 kullanılır. Banyonun sürekli filtre edilmesi, çalışma sırasında açığa çıkan ısı dolayısıyla sıcaklık artışının soğutma yapılarak kontrol altında tutulması suretiyle düşürülmesi gerekir [23].

Aşağıda çeşitli asidik banyoların bileşimi ve işlem parametrelerini içeren örnekler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Çeşitli asit banyo bileşimleri ve işlem koşulları.

Banyo bileşenleri	Klorür (g/l)	Sülfat (g/l)	Fluoroborat (g/l)
Çinko	-	135	65 - 105
Çinko fluoborat	-	-	225 - 375
Çinko sülfat	-	375	-
Amonyum fluoroborat	-	-	30 - 45
Amonyum klorür	240	7,5 - 22,5	-
Glikoz	-	120	5
Çinko klorür	360	-	-
Sıcaklık °C	24	24 - 30	27 - 38
pH	3,5 - 4	3 - 4	3,5 - 4

Sülfatlı banyolar, taşıyıcı ve parlatici gibi maddelere ihtiyaç duymazlar. İhtiyaç olması durumunda tane küçültücü organik esaslı kimyasalların kullanılmasıyla homojen kaplama kalınlıkları elde edilebilir. Anot polarizasyonu, yaşanan en önemli problemlerden biri olup, anot sepeti kullanmak suretiyle engellenebilir. Sülfatlı çinko kaplamalarda pH çalışma aralığı 1-5 olup, en ideal pH aralığı 3-3,5'tur. 3'ün

altındaki pH'larda büyük kristal yapılı ve pürüzlü, 3,5'ün üstünde ise küçük kristal yapılı ve düz yüzeyli kaplamalar elde edilebilir. Bütün sülfatlı banyolar, tel ve boru formundaki malzemeleri kaplamak için uygundur. Bu banyolarda katot akım verimi % 90'dan fazla olup, anot verimi ise yaklaşık olarak % 100'dür. Banyo sıcaklığının artırılması ile daha yüksek akım yoğunluğunda çalışılabilir. Kurşun-gümüş, silikon-gümüş veya magnetit alaşımları çözünmeyen anot olarak yüksek akım yoğunluğundaki (500 A/dm^2 veya daha yüksek) tel kaplama proseslerinde kullanılır. Kaplama kalitesini olumsuz etkileyen en önemli safsızlıklar kurşun, demir ve kadmiyumdur. Tüm bu safsızlıkları gidermek için hidrojen peroksit ($\text{H}_2 \text{O}_2$) çinko tozu ve aktif karbon uygulamasıyla beraber çözeltinin filtre edilmesi gereklidir.

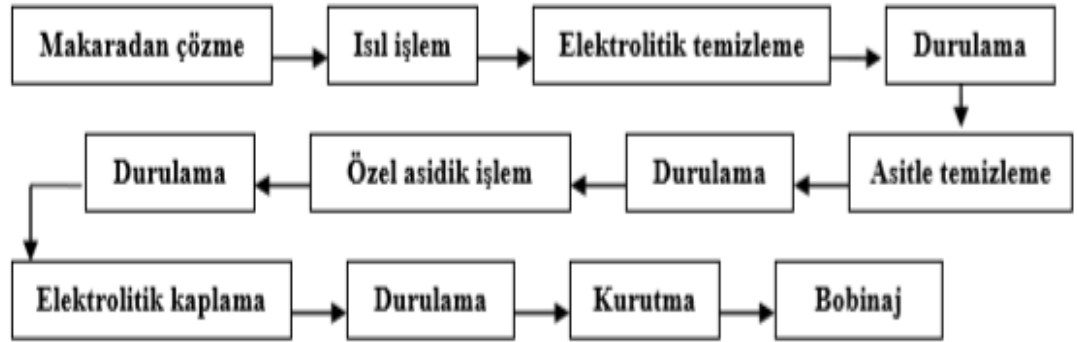
Asidik klorürlü çinko banyoları amonyum ve potasyum klorürlü olmak üzere ikiye ayrılabilir. Amonyumlu banyolar potasyumlulara oranla daha yüksek akım yoğunluğunda çalışabilirler. Fakat amonyumun atık su içinde diğer metallerle kompleks yapı oluşturması durumu söz konusu olduğundan, zor bir işlem olan klorinasyona ihtiyaç duyulur. Potasyum klorürlere göre maliyeti daha düşük olduğu için sodyum klorürlü sistemler geliştirilmiştir. Birçok uygulamada amonyum ve potasyum karışık tuzlarını içeren banyoların kullanımı yaygınlaşmıştır. Sülfat ve fluoroborat bazlı sistemler yüksek hızlı, sürekli, sac veya boru kaplama prosesleri için uygun olan sistemlerdir.

Kaplama sonrası çinko tabakası mat ve düzgün olmayan görünüme sahip olduğundan, bu görüntüyü elimine etmek için 5-8 ml/l HNO_3 (% 68 lik) içeren renk açma banyosunda tabakanın rengi açılıp parlaklaştırılır. Durulama sonrasında ise korozyon direncinin daha da artırılması için pasivasyon yapılır, sonrasında durulanıp kurutulur.

Pasivasyon, genel olarak çinko, kadmiyum ve çinko alaşım kaplamalardan sonra tatbik edilen kimyasal bir proses olup, parça yüzeylerinde gözle görülmeyen çukur ve tümsekleri düzelten, mavi, sarı veya yeşil nüanslı bir rengin oluşumu ile varlığını belirten, 100-150 nanometre kalınlığında bir krom hidroksit tabakasının oluşturulması işlemidir. 15-40 saniye sürede oluşan tabaka, kaplama ile ortam arasında ekstra kalkan görevi görerek kaplama ömrünü birkaç yıl uzatmaktadır [23].

Asit banyolarının en geniş uygulaması elektrolitik yolla kaplanan çelik tel, halat ve levhalardır. Levhaların çinko kaplanması için hücrelere 60.000 amperlik bir akım

verilerek 200 amp/ft^2 'lik akım yoğunluğunda ve 160 ft/dk 'lık bir hat hızı elde edilebildiği belirtilmiştir. Tel kaplama için tahmini minimum akım yoğunluğu 500 amp/ft^2 ve ideali ise ortalama 200 amp/ft 'dir. Tipik bir hattın işlem sırası aşağıdaki Şekil 3.8 de verilmiştir. Şekildeki ısıtım bölümü, düşük karbonlu telin tavlama, yüksek karbonlu tellere uygulanan özel ısıtım işlemlerini içerir. Asitle temizleme prosesi ise ısıtım işleminden sonra oluşmuş olan ince oksit tabakalarını çabuk ve etkin bir şekilde ortadan kaldırabilen sıcak hidroklorik asit çözeltisinde temizlemeyi kapsar. Elektrolitik temizleme adımı her zaman ihtiyaç duyulmaz. Tavlama fırınından çıkmış tele sadece asit işlemleri yapılır. Bu, elektrolitik kaplama prosesine ve telin durumuna göre, bazen nitrik asit kullanılarak yapılırken bazende anodik elektrolitik işlemlerde sülfürik asit kullanımı söz konusudur.



Şekil 3.8 : Sürekli tel kaplama hattının işlem akış sırası.

Tel üzerine çinkonun elektrolitik kaplanması için Meaker prosesi olarak bilinen çözünebilir anot prosesinde, sülfat banyosu kullanılmakta olup, pH değeri 2-4 aralığındadır [25].

Asit banyosunun avantajı kaplama hızı fazla olması ve düşük işletme maliyetidir. Fakat iyanür banyolarına göre dağıtma gücü daha zayıf olup, birikimler iri taneciklidir. Fakat bu korozyon direncini etkileyen bir faktör değildir [15].

Saf çinko anotlar çinko konsantrasyonunu sağlayabilmek amacıyla kullanılmakta ve sülfürik asidin çok az oranda ilavesiyle pH istenilen seviyelerde tutulabilmektedir. Bu proseste minimum 1000 amp/ft^2 'lik bir akım yoğunluğu kullanılmaktadır [25].

Birçok çelik çeşidi için $2,5-13 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlık yeterlidir. Kaplama üstüne boya uygulaması yapılacak ise bu kalınlık biraz daha azaltılabilir. Fakat genellikle bu kalınlık $12,7-38 \text{ }\mu\text{m}$ arasında değişkenlik göstermektedir [26].

3.4.2. Bazik çinko (alkali) kaplamalar

Bazik banyolar siyanürlü ve siyanürsüz alkali banyoları şeklinde iki başlıkta ele alınabilir. Siyanürlü alkali çinko kaplama banyoları, asidik banyoya göre daha düzgün, parlak ve homojen kaplama elde edilmesi, yüzey çok temiz olmasa da kaplamada problem oluşturmaması nedeni ile tercih edilmektedir. Bu banyoların dezavantajları akım verimlerinin az olması, çukur ve pürüz giderme kabiliyetlerinin zayıflığı, atıklarının nötralleştirilmesinin zor ve maliyetli olmasıdır [23].

Parlak siyanürlü çinko kaplama banyolarının iki çeşidinin kompozisyon ve işlem şartları Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 : Çeşitli siyanür çinko banyolarının dataları.

İçerik	Standart(g/l)	Düşük(g/l)
Çinko siyanür	54 - 97	7,5 -14
Sodyum siyanür	30 - 41	6 - 15
Sodyum hidroksit	68 - 115	52 - 75
Sodyum karbonat	15 - 60	15 - 60
Sodyum polisülfid	2 - 3	-
Çinko metali	30 - 48	6 - 11,3
Toplam Sodyum siyanür	75 - 113	6 - 15

Standart siyanürlü çinko kaplama banyoları mükemmel dağıtma gücüne sahip olduğundan karmaşık şekilli parçaların kaplanmasında avantajlıdır. Çelikten kaplama ekipmanlarında korozif etki yaratmaz. Fakat toksik etkisi olan banyolar olup, siyanür arıtma maliyeti yüksektir. İletkenliği düşük olduğundan enerji tasarrufu açısından klorür banyosu daha çok tercih edilir. Düşük siyanürlü banyoların akım verimi başlangıçta aynı olmasına rağmen, akım yoğunluğunun ve banyonun yaşının artması ile düşme eğilimindedir. Ağır metallerin bu banyolardaki çözünürlüğü, kaplama iktidarları daha düşük olup, özel parlaticı gereksinimi olan banyolardır. Özellikle tel ve telden yapılmış malzemelerin kaplanması için geliştirilmişlerdir. Kirlilikleri gidermek için yapılan sülfürleme işlemi sonucu parlaklıklarının kaybolması söz konusudur.

Siyanür banyolarında % 98,5, 99,5 ve % 99,99 Zn tenörlü anot, ingot şeklinde veya anot sepetinde küçük parçalar halinde kullanılabilir. Sorunsuz bir kaplama için yüksek çinko içerikli anot kullanılmalıdır. Elektrolitteki çinko anot, çelik anot sepeti ile arasında oluşan galvanik etki sonucu (elektrokimyasal) ve çözeltinin kimyasal

Banyodaki çinko miktarının azalması, akım yoğunluğunda artış olması, toplam siyanür miktarı ve banyo sıcaklığının çok düşük olması kaplamanın yanmasına ve pürüzlenmelere neden olur. Kaplamanın koyu sarı ve kahverengi olması, katodik akım yoğunluğunun ve parlaticı miktarının yüksek, kostik miktarının ise eksik olduğunu gösterir. Mat kaplama oluşumunu engellemek için ise banyo sıcaklığının 18-20°C'de tutulması, 0,5-1 ml/l konsantrasyonunda parlaticının temini, askı kaplamada 2-4 volt gerilimde 1,5-2,5 A/dm², dolap kaplamada 10-12 voltta 0,5A/dm² katodik akım yoğunluğunda çalışılması ve ön temizleme işleminin yeterince yapılması gerekir [23].

25

akım yoğunluğunda donuk kaplama görüntüsünün elde edilmesine yol açmaktadır. Katodik akım yoğunluğu 2-3,5, anodik ise 1-3 A/dm^2 tercih edilir. Çalışma voltajı askı kaplamada 3-6 iken dolap kaplamada 8-16 volt aralığındadır. 3 A/dm^2 anodik akım yoğunluğunun üstünde çinko yüzeyi oksitlenip, voltaj 34 V biranda artar, anot yüzeyi kararır. Burada filtrasyon şart olmasa da fayda sağlamaktadır [27].

Çinko kaplamaların korozyon direncinin iyileştirilmesi amacıyla çinkonun elektrolitik yolla biriktirilmesi 350 A/dm^2 gibi yüksek akım yoğunluğunda, Zn-Ni, Zn-Co ve Zn-Fe gibi alaşım kaplamaların gerçekleştirilmesi de mümkündür [28].

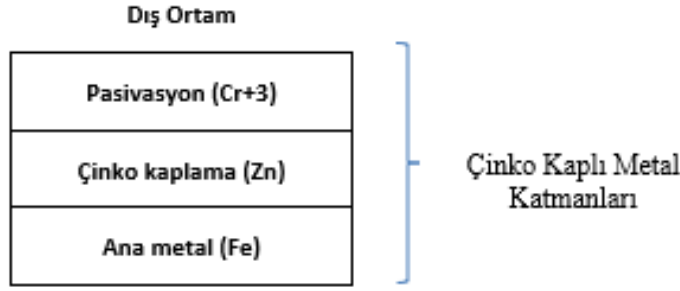
3.4.3 Pasivasyon

Kaplamanın korozyon direncini arttırmak amacıyla yapılan kromat kaplama işlemi olarak tanımlanır. Pasivasyon, genellikle çinko parçalara tuzlu sudan korumak amacıyla metal üzerine koruyucu bir kromat tabaka biriktirmedir. Çinko parçalara düşük pH=2 değerinde tutulan lityum kromat banyosuna daldırılmak suretiyle pasivasyon uygulanır. Çinko kromat tabakası çinkonun anodik çözünmesi ve ardından çinko ve kromat iyonlarının reaksiyonu ile oluşan çinko kromat ile meydana gelir. Korozyon koruması, oksijenin anyon okside dönüşerek elektrokimyasal reaksiyonların engellenmesi ile sağlanır. Oksijenin anyon okside dönüşmesi aynı zamanda çinkonun iyonizasyonu ile açığa çıkan elektronları harcamaktadır. Kromatlama (pasivasyon) banyoları krom esaslıdır. Altı değerlikli yani Cr^{+6} iyonu içeren işlemler heksavalent pasivasyon, üç değerlikli yani Cr^{+3} iyonu içeren işlemler trivalent pasivasyon adını alır. Cr^{+6} değerlikli krom atığının bir ön arıtma gerektirmesi ve doğayı zehirlmesi birçok sanayide yasaklanmasına neden olmuştur [9].

Bu yasak otomotiv endüstrisini altı değerlikli kromun özelliklerini gösterecek ve performansını sağlayacak alternatifler üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Günümüzde altı değerlikli kromun yerini tutabilecek en başarılı alternatif olarak üç değerlikli krom teknolojileri oldukça gelişmiştir. 1980lerin başından itibaren kanserojen Cr^{+6} yerine kullanılabilecek Cr^{+3} üzerinde çalışılmaktaydı fakat kaplama sanayinde sonuçlar pek Cr^{+3} parlak değildi zira içeren pasivasyonların tuzlu sis testindeki dayanımları 12-24 saat arasındaydı. Otomotiv endüstrisinin uzun süreli korozyon beklentilerini Cr^{+3} ile karşılamak amacıyla yürütülen çalışmalar Cr dönüşüm kaplamalar prensibini temel almış ve sonuçta korozyon dayanımı yüksek Cr^{+3} içeren

pasivasyonlar geliştirilmiştir. +6 Çinko kaplı parçalar Cr^{+6} içeren pasivasyon çözeltisine daldırıldığında çinko, Cr^{+3} e Cr^{+6} tarafından okside edilir bunun sonucunda asidik çözeltide kontrollü olarak çözünerek Cr^{+3} ile reaksiyona girer ve çinko krom oksit bileşiği diğer metal oksitlerden oluşan jelatin tabakası oluşturur. Bu film tabakası çözünmüş Cr^{+6} ın bir miktarını bünyesinde tutar ve Cr^{+3} oluşturur. pHın yükselmesiyle yüzeye yerleşerek nemlenmiş kromik-kromat, krom hidroksit, çinko ve Cr^{+3} pasivasyonlar da temelde aynı prensiple çalışır. Cr^{+3} çözünmüş çinko ile reaksiyona girerek yüzeyde çinko krom oksit katmanları oluşturur.

Cr^{+6} içeriği pasivasyon tabakasının çizilmesi veya bir darbe alması halinde pasivasyon tabakasının kendi kendisini yenilemesini sağlar. Cr içeriğinin 50-60°C nin üzerindeki sıcaklıkta kurumadığı sürece bu özelliğini korur. Pasivasyon tabakasının Cr^{+6} nın dışındaki içeriği bariyer kaplama olarak adlandırılan ve asıl korozyon direncini sağlayan ve film ağırlığının ortalama %90'ını oluşturan kısımdır. Yapılan çalışmalarla Cr^{+3} içeren pasivasyonun film kalınlığını yükseltme dolayısıyla korozyon direnci artırma yoluna gidilmiş ve sonuçta dolap uygulamalarının dışında Cr^{+6} nın performansını yakalayan ve çoğu zaman aşan bir korozyon dayanımı elde edilmiştir. Dolaplı +6 uygulamalarda pasivasyon tabakasına verilen mekanik hasar ve çizilme Cr gibi yenileyici etken olmaması sebebiyle korozyon performansı daha düşük olur. Bunun yerine pasivasyon sonrası uygulanan özel son katlarla film tabakası korunurken korozyon direncinin artar ve farklı renk alternatifleri gibi özellikler sağlanır. Cr^{+3} içeriği sayesinde, Cr^{+6} içeren pasivasyon tabakalarının aksine 200 ° C' ye çıkan sıcaklıkta bile korozyon performansının %70'ine yakını korur. Yüksek sıcaklıkta Cr^{+6} tabakasında çatlama ve kırılmalar oluşur. Tam bir kuruma ve ısıtma sonrasında Cr^{+6} , Cr^{+3} 'e dönüşür ve kırıklar ve çatlaklar daha da genişler ve çinko tabakası ortaya çıkarak kaplamanın tamamen korozif etkilere açık kalmasına neden olur. Bu sebeple hidrojen gevrekliği giderme tavı uygulamalarında 6 değerlikli uygulama sonrasında tekrar kısa süreli bir Cr^{+3} kaplama önerilir. Son kat uygulaması yapılacaksa bu son katın seçimine dikkat edilmelidir zira bazı finish uygulamaları yüksek sıcaklıkta korozif kimyasal atağa sebep olabilir veya yüzeyin kuruması sonucu çatlak ve kırılmalara yol açabilmektedir. Alkali çinko kaplamalara son işlem olarak Cr^{+3} pasivasyon uygulanır [29].



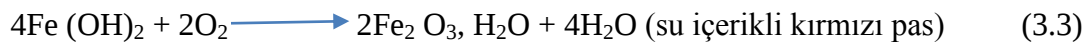
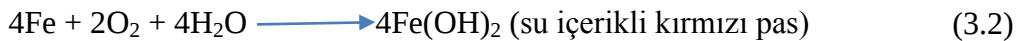
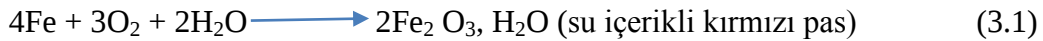
Şekil 3.9 : Çinko kaplı malzeme katmanları gösterimi.

3.4.4 Çinko kaplama korozyonu

Çinko kaplamaların korozyon mukavemeti raporlanırken beyaz pas ve kırmızı pas direnci ayrı ayrı belirtilir. Tüm kaplamalar, altındaki çelik malzemeyi üstünü örterek yani oksijen ile temasını keserek korur. Oysa çinko üstünü örterek değil katodik olarak korur. Diğer bir deyişle çinko demire göre daha reaktif olduğu için demirden önce oksitlenir.

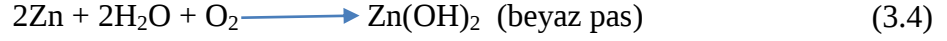
Çinko oksit beyazdır. Bu nedenle çinko kaplı bir parça oksitlenmeye başlayınca önce beyaz bir tabaka ile kaplanır. Çinkonun tamamı oksitlendikten sonra demir oksitlenmeye başlar ki rengi kırmızıdır. İşte bu nedenle beyaz pas direnci pasivasyon tabakasının performansını, kırmızı pas değeri ise çinko tabakasının performansını tanımlar.

Demir yüzeyindeki su filmi içinde çözünmüş havanın oksijeni ile tepkiyerek çözünür. Meydana gelen demir iyonları ise su ve oksijen etkisiyle demir hidroksiti (kırmızı pası) oluştururlar. Kırmızı pas reaksiyonu denklem 3.1, 3.2 ve 3.3'te verilmiştir.



Bir çok incelemeye göre pasın en kararlı biçimi Fe_2O_3 tür. Yüksek sıcaklıklarda Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e dönüşür.

Metaller; musluk suyu, deniz suyu, tuzlu çözeltiler gibi nötr ve bazik alkali ortamlarda korozyona uğrarlarsa beyaz pas oluşur. Eğer çinko, su ya da nemli havada korozyona uğrarsa aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelerek metal üzerinde beyaz pas gözlenir. Beyaz pas reaksiyonu denklem 3.4 ve 3.5'te verilmiştir.



3.5 Korozyona Etki Eden Parametreler

Bir çelik malzemede oluşacak korozyon hızı, öncelikle metalin içinde bulunduğu ortamın koşullarına ve özelliklerine bağlıdır. Ortamın korozif özelliği, geniş ölçüde ortamın bileşimiyle değişkinlik gösterir. Bunlardan nem miktarı, asitlik, baziklik, havanın, oksijenin ve suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akım ve biyolojik organizmalar vb. ortamın direncine etki eden parametrelerdir. Yüksek dirençli ortamlarda korozyon yavaş olur. Ortamdaki su ve tuz oranı arttıkça ortamın iletkenliği ve korozyon hızı artar. pH değeri arttıkça korozyon direnci artar başka bir deyişle korozyon hızı düşer. Ortamın içindeki metalik yapılar, yüzeydeki su filmi ve bunun içindeki çözünmüş oksijenin etkisiyle korozyona uğrarlar. Ortamda hareket olmadığı için su ve oksijen gibi korozif maddelerin metal yüzeyine erişmesi ortamın yapısı ve bileşimi ile yakından ilgilidir.

Ortam sıcaklığının artması iyon hareketini artırarak korozyon hızını artırır. Ortam sıcaklığı -50 ile $+50^\circ\text{C}$ arasında değişen toprak 0°C donar ve iyon hareket hızı minimuma düşer. Sıcaklığın artmasının oksijen konsantrasyonunu düşürücü ve buna bağlı olarak korozyon hızını düşürücü etkisi mevcuttur. Ancak bu etki iyon hareketinin artmasından dolayı olan reaksiyonların yanında oldukça zayıf kalmaktadır.

Korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılması yani kombinasyonudur. Bu durum korozyonu bağlatıcı ve hızlandırıcı bir etkidir.

Metallerin tane boyutları arasındaki farklar ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar neticesinde iki tanenin sınırı korozyon başlangıcı için bir zemin oluşturur.

Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın (su vb) birikmesini engellemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca arasında sıvı birikintisine sebep olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmalıdır.

Aynı tip toprak içerisinde çözünmüş hava konsantrasyonu yer yer değişkenlik gösterebilir. Farklı havalandırma koşullarındaki sistemlerde yan yana duran sistem bir bölgede anot iken hemen yanındaki bölgede katot görevi görerek elektrokimyasal korozyona neden olabilir.

Düşük elektriksel özgül dirençli bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha aktif olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir [30].

3.6 Hızlandırılmış Korozyon

Hızlandırılmış Korozyon Testi ilk olarak ürünlerin kullanım performansını ve servis ömrünü arttırmak için 1900 lü yılların başında geliştirilmeye başlanmıştır.

Hızlandırılmış korozyon Testi ürün ömrünü belirlemenin yanı sıra üretim kalite güvencesi ve alternatif ürün araştırma geliştirme kısmına girdi oluşturmaktadır. Ticari, endüstri ve askeri alanlarda birçok disiplin tarafından (ASTM International (American Society for Testing and Materials), the Society of Automotive Engineers (SAE), the Federation of Societies for Coatings Technologies (FSCT), NACE International (National Association for Corrosion Engineers), Society for Protective Coatings (SSPC) teknolojinin ilerlemesi, değişen talepler, malzeme bilimi, performans arttırıcı gereksinimler ve çevresel düzenlemelerden dolayı bir çok hızlandırılmış test yöntemi geliştirilmiştir. Örneğin çevresel sebeplerden dolayı su bazlı kaplama kullanımı yerine alternatif solvent bazlı likit kaplama türü geliştirilmiştir. Diğer taraftan otomotiv endüstrisi müşteri memnuniyeti ve garanti süresini arttırmak ve satış sonrası servis yoğunluklarının azaltılması için yeni kaplama tipleri geliştirmektedir.

Daha yaygın olarak kullanılan testler ASTM Standartları ve genel motorlar GMW14872 (eski adı GM9540P) ve SAE J2334 gibi iyi bilinen endüstri döngüsel korozyon testleridir. Kullanımda başka birçok test vardır ancak daha geniş uygulanabilirlik ve çok yönlülük sergilediği, daha çok alana hizmet ettiği için daha popüler olarak on-line proses ve ürün kalite kontrolü için kullanılan ASTM B117 -

Tuz Sis Testidir. Hızlandırılmış korozyon testini seçerken veya belirlerken göz önünde bulundurulması gereken hususlar, bir ürün ve sektörün karşılaştığı çok sayıda ortam ve müşteri talebidir. Bu sorunları ele almak için çeşitli standart testler geliştirilmiştir.

Geliştirilen ilk ve en yaygın olarak kullanılan hızlandırılmış korozyon testlerinden biri, ASTM B117 İşletim Tuz Püskürtme (Fog) Aparatıdır. Denizlerin ya da “kıyıya yakın” bir ortamda metallerin aşınabilirliğini ve kaplamaların koruyucu özelliklerini değerlendirmek için korozyon testlerinin erken gelişimi başlatılmıştır. Ürün kalitesinin ve ürün geliştirmede kullanılan malzemelerin değerlendirilmesinde korozyon deneyi gittikçe artan bir şekilde kullanıldığından, daha geniş bir ortam ve malzeme yelpazesi için kullanışlılıklarını arttırmak amacıyla temel veya orijinal korozyon test standartlarındaki değişiklikler eklenmiştir.

Suya ya da yüksek neme karşı dayanıklılık için kaplamaların kullanım ömrünün iyi bir göstergesi olarak bu türdeki servis ortamlarında faydalı olması, ASTM D1735 Su Sızdırmazlık Maddesi Uygulamasının Su Direnci Testine İlişkin Standart Uygulaması ve ASTM D2247 Standardı ile sonuçlanmıştır. % 100 Bağıl Nemde Kaplamaların Su Direncinin Test Edilmesi için Uygulama. Çelik, çinko alaşımları, alüminyum alaşımları ve ağır hizmet için tasarlanmış plastikler üzerindeki dekoratif bakır / nikel / krom veya nikel / krom kaplamalarının daha iyi değerlendirilmesi için talep, ASTM B368 Bakır Hızlandırılmış Asetik Asit-Tuz Spreyi Standart Test Metodu (Sis) ile sonuçlanmıştır. Test, “CASS” testi olarak kısaltmasıyla bilinir.

Zorlu endüstriyel ortamlara karşı ürün direncinin test edilmesine yönelik ek ihtiyaçlar, 5 adet korozyon testi varyasyonu ile ASTM G85 Standart Modifiye Tuz Püskürtme Testi (Fog) Testinin geliştirilmesine ve ASTM G87 Moist SO2 Testleri için Standart Uygulama'nın geliştirilmesine yol açmıştır. ASTM G85 varyasyonları (testler): ASTM G87 ile birlikte Ek 2, Ek 3, Ek 4 ve Ek 5, ilgili gerçek dünya ortamlarında meydana gelen değişikliklere daha çok benzemek için test parçalarını farklı ortamların döngülerine tabi tutmak üzere geliştirilmiştir.

Çeşitli malzeme ve kaplamaların kullanımları ve kullanılacakları servis koşullarına göre en uygun hızlandırılmış bir korozyon testini seçilebilir. Yeni hızlandırılmış korozyon testlerinin geliştirilmesi ile birlikte, ASTM Standartları, test sonuçlarının

değerlendirilmesinden test parçalarının hazırlanması kadar revize edilip geliştirilmektedir.

Hızlandırılmış korozyon testlerinin kullanışlılığı tartışılırken ortaya çıkan temel konular, gerçek dünyada parçaların maruz kaldığı çevre koşullarının test sonuçlarının ne kadar tutarlı ya da doğru yansıdığıdır. Hızlandırılmış korozyon testleri, gerçek dünya ortamında herhangi bir yerde meydana gelen çok çeşitli değişkenleri genellikle çoğaltmayan, sınırlı sayıda değişkene sahip kontrollü koşullar altında gerçekleştirilir.

Temel hızlandırılmış korozyon deneyleri üzerinde ek varyasyonların geliştirilmesi, mühendislerin, teknisyenlerin ve kalite personellerinin, çok çeşitli ortamlarda, çoklu korozif etkiler altında ve sürekli değişen servis koşullarında kullanılacak ürünlerin dayanıklılığını daha iyi değerlendirebilmelerini sağlamıştır.

Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü, SAE'nin Otomotiv Korozyon ve Önleme Komitesi ile birlikte, performanslarını sıralamak için kullanılabilecek testler geliştirmek amacıyla 2003 yılında mevcut döngüsel korozyon testleri üzerine bir çalışma yürütmüştür.

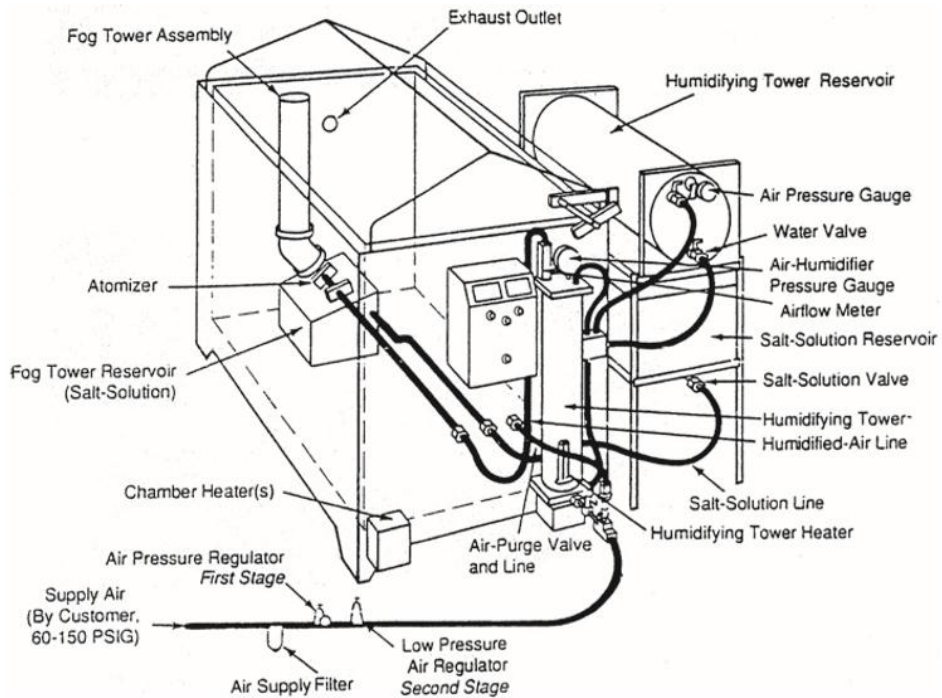
Otomotiv “kozmetik” uygulamalarında kullanılan malzemelerden çalışma için yaklaşık 20 adet mevcut korozyon testi seçilmiştir. Bu testler, ASTM B117 de “statik” korozyona maruz kalma durumu testleri (maruziyet koşulları test süresi boyunca değişmez) ve ASTM G85, Ek 5 ve GMW14872 (eski GM9540P) halinde “döngüsel” korozyona maruz durumu testleridir (Test parçaları, test süresi boyunca çeşitli farklı ortamlara ve koşullara maruz bırakılır). Her testteki on farklı test materyalin test sonuçları, aynı materyallerin kopyalarını kullanarak dünyanın dört bir yanındaki 10 yerden alınan gerçek dünya maruziyet sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Çıkan sonuçlardan, korozyon testinin kabul edilebilir olması için gerçek hizmetteki kaplamaların performans sıralamasını simüle etmesi gerektiği belirlenmiştir.

Gerçek dünya deneyimlerinde olduğu gibi testte de aynı karakterde uygunsuzluğun görülmesi (örnek: kabarma, soyulma) ve tekrarlanabilirlikte diğer önemli kriterleri oluşturmaktadır. Bu çalışmanın sonucu olarak kurulan test, SAE J2334 Laboratuvar Döngüsel Korozyon Testi'dir. SAE J2334, GMW14872 (eski adı GM9540P) ve ASTM G85, Ek 5, yukarıdaki kriterleri karşılar ve ABD'de ve dünyada yaygın olarak kullanılan döngüsel korozyon testlerinden bazılarıdır. SAE J2334 ve GMW14872

orijinal olarak otomotiv parçalarındaki kozmetik boyaların test edilmesi için geliştirilmiştir. Bu testlerin daha gerçekçi “korozyon” sonuçları ürettikleri ve bu nedenle, çok daha geniş bir yelpazede malzeme, kaplama ve uygulamaların test edilmesinde kullanılabileceği görülmüştür.

Diğer ASTM Korozyon Test Standartları, temel B117 Standardından nasıl farklılık gösterdiği açısından tanımlanmıştır.

ASTM B117 - İşletme Spreyi (Sis) Aparatları için Standart Uygulama ASTM B117 Standardı, esas olarak metaller üzerinde organik ve inorganik kaplamaların korozyon direncini test etmek için kullanılır. Örnekler metal nesneler üzerinde boya veya kaplama kaplamaları ve ürünlerin “deniz” veya “kıyıya yakın” ortamlara maruz kalmasıdır. B117 Standardı, bir “statik” (sürekli) durumdur, Sürekli test, tercihen 24 saat sürelerinin katları arasındadır. Test parçaları, kütle olarak % 5 sodyum klorür ve % 95 ASTM D1193 Tip IV sudan oluşan atomize solüsyondan bir tuz sisi atmosferine maruz bırakılır. Bu çözelti daha sonra $35 \pm 2^\circ \text{C}$ ($95 \pm 3^\circ \text{F}$) ve nispi nemi en az % 95 olan bir sıcaklıkta muhafaza edilen hazne maruz kalma bölgesine atomize edilir. Bu koşulları muhafaza etmek için, oda ısıtılır ve maruziyet bölgesinde ıslak bir taban koşulu ile en iyi korunur. Tipik test odası bileşenleri ve operasyon bağlantıları Şekil 3.10’da gösterilmektedir.



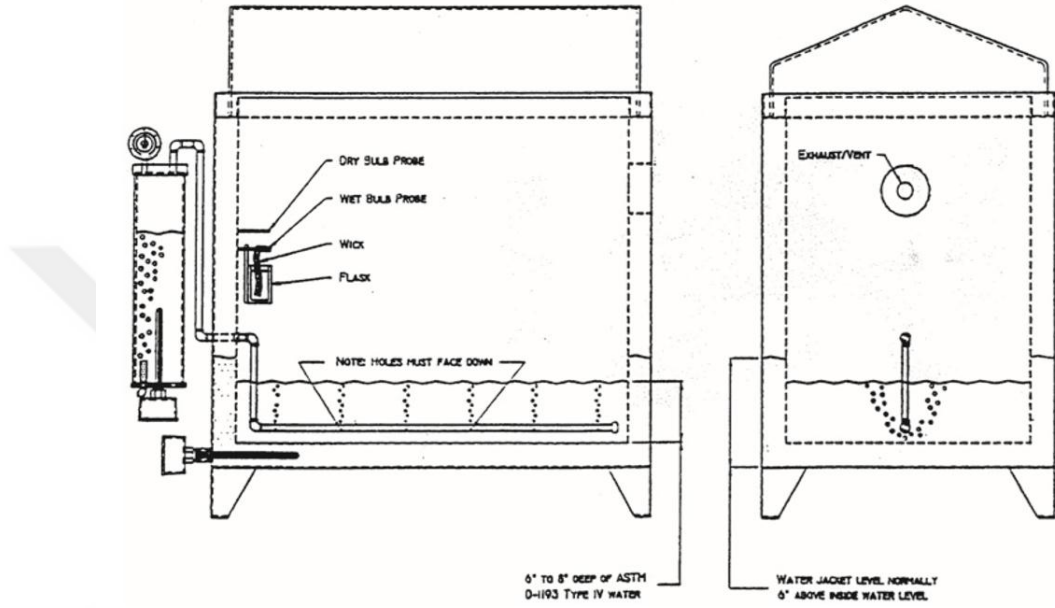
Şekil 3.10 : Tipik tuz sisi spray testinin şematik gösterimi.

ASTM D1735 - Su Sis Aparatları Kullanılarak Kaplamaların Su Direncinin Test Edilmesine İlişkin Standart Uygulama ASTM D1735 Standardıdır. ASTM B117 Standardı için kullanılan standart bir sis üretici haznesi kullanır. Birincil varyasyonlar, 38°C'de (100°F) tutulan oda sıcaklığı ve aşındırıcı tuzun (elektrolit) giderilmesidir. Sis, herhangi bir tuz olmaksızın ASTM D1193 Tip IV su atomize edilerek oluşturulur. Bu test yöntemi, su penetrasyonuna karşı dirençlerini ölçerek kaplama sistemlerinin ömrünü ölçmek için kullanılır.

ASTM D2247 -% 100 Bağlı Nemde Kaplamaların Su Direncinin Test Edilmesine İlişkin Standart Uygulama ASTM D2247 Standardıdır. Bu standart bir kaplamanın suya nasıl dayanması gerektiğini incelemekte ve bu da faydalı ömrünün tahmin edilmesine yardımcı olmaktadır. Bu genellikle bir geçiş / başarısızlık testidir. ASTM B2247 Standardı için ASTM D1193 Tip IV su, maruz kalma bölgesinin altına 6 ila 8 derinliğe kadar yerleştirilir ve daha sonra ısıtılır. Su üzerinde bulunan maruz kalma bölgesinin alanı, test parçaları üzerinde yoğunlaşmaya neden olmak için doğrudan ısıtılmaz. Su, test parçalarından önce odaya sokulur ve bunun üzerindeki buharın sıcaklığından yaklaşık 5 ila 10°C (10-20°F) daha yüksek bir sıcaklıkta tutulur. % 100 nem, odanın tabanındaki ısıtılmış suyun buharlaşmasından ve/veya sudan pompalanan ısıtılmış nemlendirilmiş havaya sahip olmasından kaynaklanır. Isıtılmış suyun içinden hava pompalanması seçeneği seçildiğinde nemlendirme kulesi kullanılır. Maruziyet bölgesi $38^{\circ} \pm 2^{\circ} \text{C}$ 'de ($100^{\circ} \pm 4^{\circ} \text{F}$) ve % 100 bağlı nemde tutulur. ASTM D2247 testini gerçekleştirirken birincil sorun, odanın yeterince izole edilmesidir. Şekil 4, tipik bir ASTM D2247 nem test odası konfigürasyonunun bir şemasıdır. ASTM D2247 testinin tutarlı bir şekilde yapıldığından emin olmak için, her test çalışmasında bilinen dayanıklılığa sahip bir kontrol test parçasının bulunması tavsiye edilir. İzole nem testi kabininin şematik gösterimi Şekil 3.11'de verilmiştir.

ASTM B368 - Bakır Hızlandırılmış Asetik Asit-Tuz Püskürtme (Sis) Testi için Standart Test Yöntemi (veya CASS Testi) Ulusal Yüzey Hazırlama Birliği (NASF) tarafından orijinal olarak geliştirilen ASTM B368 Standardıdır. Esas olarak kaplanmış metalin geliştirilmesinde kullanılır. Ağır koşullara ve daha korozif ortamlara maruz kalacak dekoratif kaplamalar dahil olmak üzere tüm ürünlerin ve tipik ASTM B117 tipi tuz sisi testinden etkilenmeyecek daha dayanıklı kaplamaların performans ve koruyucu özelliklerini değerlendirmek için geliştirilen testtir. Bu test yöntemi özellikle çelik, çinko alaşımları, alüminyum alaşımları, anotlanmış

alüminyum ve ağır hizmet için tasarlanmış plastikler üzerindeki dekoratif bakır / nikel / krom veya nikel / krom kaplamaların performansının değerlendirilmesinde uygulanabilir. Bu test, araştırma ve geliştirmede ürün özelliklerinin test edilmesi ve insan müdahalelerinin neden olduğu çevresel değişikliklere yönelik üretim kontrolleri sağlamak için simüle edilmiş bir hizmet değerlendirmesi sağlama zorluklarını karşılar.



Şekil 3.11 : Nem testi çemberinin şematik gösterimi.

368 Standardı, temel ASTM B117 Tuz Püskürtme (Sis) Testinden farklıdır. Bu test için, % 5 tuz çözeltisinin pH değeri 6.0 ila 7.0 aralığına ayarlanır ve daha sonra bir litre tuz çözeltisi başına 0.25 gram reaktif-dereceli bakır klorür eklenir. Testin, maruz kalma bölgesi içindeki sıcaklığın $49^{\circ}\text{C} + / - 1^{\circ}\text{C}$ 'ye ($120^{\circ} + / - 2^{\circ}\text{F}$) ulaşması gerekir. B368 Standardı, ASTM B117 Standardı gerekliliklerini karşılayan ve bu test için kullanılan daha yüksek sıcaklık ve daha güçlü elektrolit çözeltisine dayanacak şekilde korozyon test odası cihazı kullanır.

ASTM G85 - Modifiye Tuz Püskürtme (Sis) Testi için Standart Uygulamadır. Bu standardın beş çeşidi farklı kullanım amaçlarına uygun olacak şekilde geliştirilmiştir. Aşağıda, beş farklı test varyasyonunun her birinin kısa açıklamaları bulunmaktadır.

Ek 1 - Asetik-Tuz Spreyi (Sis) Test Asetik Asit-Tuz Spreyi (Sis) Testi, ASTM B117 Standardından daha fazla ve daha korozyon ortamlara direnç için demir ve demir dışı metalleri ve inorganik ve organik kaplamaları test etmek için kullanılır. Bu test

kesintisiz bir maruz kalma testi olarak tasarlanmıştır. ASTM D1193 95 kısmı Tip IV suda 5 ± 1 kütle sodyum klorür çözeltisi kullanır. Solüsyonun pH değeri, 3.1 ila 3.3 aralığında olması gerekir ve bu buzlu asetik asit ilavesiyle ayarlanır. Bu çözelti, daha sonra, maruz kalma bölgesinin sıcaklığı sabit bir 35°C 'de tutulurken, 80 m^2 yatay toplama alanı başına 1.0 ila 2.0 ml / saatlik bir yoğunlaşma toplama oranına sahip olan bir sis oluşturmak üzere, maruz kalma bölgesine atomize edilir. $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ($95^{\circ}\text{F} \pm 3^{\circ}\text{F}$). Bu varyasyon, bir elektro kaplama işleminin parametrelerinin değiştirilmesinin etkisini değerlendirirken veya araştırmalarda kullanışlıdır. Temel olarak çelik ve çinko döküm kalıpları için kullanılır. Bu test, ASTM B117 Tuz Püskürtme (Sis) testine daha ciddi bir alternatif olarak kullanılmasına rağmen, üretilen gerçek korozyon türü, aynı test numunesi materyali üzerindeki B117 testinden kaynaklanan bir “benzer türden” değildir.

Ek 2 - Döngüsel Asitli Tuz Sis Testi Bu varyasyon için test çözeltisinin pH değeri 2.8 ila 3.0 arasında bir değere ayarlanır, maruz kalma bölgesi sıcaklığı 49°C 'ye (120°F) yükseltilir ve nemlendirme kulesi sıcaklığı 57°C 'ye (135°F) yükseltilir. Bununla birlikte, en önemli değişiklik testin ıslak ve kuru döngüsel doğasıdır. Testteki bu değişiklik, test odasının, test çevrimi içinde çeşitli aşamalar için farklı atmosferler üretmek için bir aparat ve hazne içindeki atmosferin aşağıdaki gibi değişmesine neden olacak zamanlama aparatı içermesidir. Her 6 saatte test parçaları, saatte bir atomize tuz çözeltisinin 3 / 4'üne, daha sonra da 2 saatlik bir kurutma periyoduna maruz bırakılır, bu sırada odacık nemden arındırılır. Son döngü, belirtilen sıcaklık ve toplama oranları ile tarif edildiği gibi 1 saat yüksek nem oranıdır. Ürünlerin sürekli değişen bir ortamda nasıl performans gösterdiğini değerlendirilen bu teste döngüsünde sonucun etkinliği fazladır.

Ek 3 - Asitlendirilmiş Sentetik Deniz Suyu (Sis) Testi. Bu varyasyonda, çözeltinin litresi başına 42 g sentetik deniz tuzu ve 10 ml glasiyal asetik asit ilavesi, kullanılan eksfoliyasyona dirençli ısıl işlemlerin üretim kontrolü için yararlılığını arttırmaktır. 2000, 5000 ve 7000 serisi alüminyum alaşımları testinde kullanılmaktadır. PH, 2.8 ila 3.0 aralığında ayarlanır ve test, 49°C (120°F) bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Metalik substratlar üzerindeki organik kaplamaları test etmek için bu varyasyon kullanılırken, test önceden seçilen bir sıcaklıkta 24 ila 35°C (75 - 95°F) aralığında gerçekleştirilir. Bu testin sis döngüleri için toplama oranı spesifikasyonu, 1 ila 2 ml / saat'lik operasyonda B117 Standardından farklı değildir. Bununla birlikte, test

süresince 2 saatlik devreler kullanılır. Bu testin döngüsel tabiatından dolayı, test başlamadan önce, uygun kondens toplama oranlarını belirlemek ve doğrulamak için ayrı bir 16 saatlik tuz sis testi gereklidir. Test haznesi, tekrar tekrar maruz kalma bölgesini % 98 bağıl nemde 1 saat boyunca ıslatacak aparat ve kontrol içermelidir.

Ek 4 — Tuz / SO_2 Sprey (Sis) Testi Bu testte ya bir sodyum klorür ya da sentetik deniz tuzu çözeltisi kullanılabilir. Hangisinin kullanılacağı, test edilen ürüne ve ilgili tarafların gereksinimlerine bağlıdır. Bu test prosedüründeki birincil fark, önceden belirlenmiş bir döngü kullanılarak, maruziyet bölgesine sülfür dioksit (SO_2) ilavesidir. ASTM G85, Ek 4 standardının gerekliliği, test dönemi boyunca tüm döngülerin eşit uzunlukta olmasıdır. SO_2 'nin periyodik olarak maruziyet bölgesine girmesi için ek aparatlar gereklidir. Bölme, herhangi bir test parçasına doğrudan çarpmadan SO_2 'yi bölmeye eşit olarak dağıtacak bir cihazla donatılabilir. Bölmeye eklenen SO_2 besleme kaynağının, herhangi bir ayar döngüsüne göre SO_2 'nin doğru şekilde girmesini sağlamak için bir regülatör, akış ölçer ve zamanlayıcıya sahip olması gerekir. Burada her türlü güvenlik sorununu ele alınmak zorundadır (ekipman, personel, aparat ve prosedür) çünkü SO_2 çok tehlikeli bir zehirli gazdır.

Ek 5 - Seyreltilmiş Elektrolit Döngüsel Sis / Kuru Testi Bu test için elektrolit çözeltisi, % 0.60 oranında ASTM D1193 Tip IV su içinde % 0.05 sodyum klorür ve % 0.35 amonyum sülfat içerir. Bu çözelti standart tuz spreysi (sis) testinden çok daha seyreltilir ve ortam sıcaklığında $24^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$ 'de ve % 75'in altında bağıl nemde 1 saatlik sis süresinden oluşan 2 saatlik döngü süreleri kullanılarak yürütülür. Saat $35^{\circ}C$ 'de kurutun. Yani, test parçaları kontrollü "oda" sıcaklığında 1 saatlik spreysi, ardından $35^{\circ}C$ 'de ($95^{\circ}F$) 1 saat kuruma süresine maruz bırakılır. Toplanan kondensat 5.0 ila 5.4 arasında bir pH'a sahip olmalıdır. Bu testin döngüsel yapısı nedeniyle, döngüsel testi başlatmadan önce uygun kondens toplama oranlarını belirlemek ve doğrulamak için 16 saatlik bir tuz sis testi gereklidir. Bu test yöntemindeki nemlilik ve testin döngüsel niteliğinden dolayı, odadaki atomik havanın, döngü zamanını, sıcaklığını kontrol etmek için nemlendirme kulesini ve zamanlama aparatını baypas etmesine izin vermek için ayrı bir hava hattına ve valfe sahip olması gerekir. Bu test, endüstriyel bakım boyaları endüstrisi için 1960'larda geliştirilen British Rail "Prohesion" testinin bir modifikasyonudur. Bu test, çelik üzerindeki boyaların test edilmesi için en uygundur.

ASTM G87 — Nemli SO_2 Testlerinin Yürütülmesi ASTM G87 standardıdır. Avrupa'da kullanılan sülfür dioksit testlerinin bir uyarlamasıdır ve özellikle endüstriyel veya deniz ortamında gözlemlenebilecek metaller üzerinde kolayca görülebilen aşınma üretilmesinde etkilidir. Bu test, test odasının tabanında $2 \pm 0,2$ L ($122 \text{ in}^3 \pm 12 \text{ in}^3$) Tip IV su gerektirir ve buğulanma aparatı kullanmaz. Gerekli nemi üretmek için kullanılan aparat, ASTM D2247 testinde kullanılanla aynıdır. Gaz giriş aparatı, ASTM G85 Ek 4 testinde kullanılan ile aynıdır. Test parçaları 0,2, 1 veya 2 L ($12, 61$ veya $122 \text{ in}^3 \pm 12 \text{ in}^3$) kükürt dioksit (SO_2) içine yerleştirildikten sonra % 99,9 (sıvı faz) saflığı ile verilir. Daha sonra haznenin sıcaklığı 1 saat içinde $40 \pm ^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilir ve test periyodu süresince bu seviyede kalır. Bir test döngüsü 24 saattir. Bununla birlikte, her 24 saatlik döngü için SO_2 ve su değiştirilmelidir. B117 uygulamasından farkı, bu test metodu için tüm test parçalarının aynı yatay düzleme yerleştirilmesidir [31].

Genel olarak ASTM Standardı standart Fransız (NF), Alman (DIN), Japon(JIS), İtalyan (UNI) standartlarına da kaynak olmuştur. Bu standartlar farklılıklar gösterebilir de temelde aynı kurgu üzerinden testlerin yürütülmesi gerektiğini söyler. Örneğin yukarıda bahsettiğimiz ASTM B117 Tuz Sisi Testi standardının ve G85 Modifiye Tuz Püskürtme (Sis) Testi standardının İtalya karşılığı FIAT Norma 50180 Korozyon Testleri Standardıdır.

Aynı durum Elektrolitik Çinko Kaplama standartları içinde geçerlidir. ASTM B633 Demir ve Çelik Esaslı Malzemelerin Elektrobiriktirme Çinko Kaplanması'nın karşılığı FIAT Norma 9.57405 Demir Esaslı Malzemelerin (Dökme Demir, Karbon Çelik ve Alaşımlar) Elektrolitik Çinko Kaplanması ve Çizelge 3.5'te gösterilen FIAT Harmonize PS.50036 Elektrolitik Çinko Kaplamalar'dır.

Çizelge 3.5 : FIAT PS.50036 – Karşı referans tablosu kesiti.

Karşı Referans Tablosu		
Resim Açıklaması	FCA İtalya Standardındaki Karşılığı 9.57405	FCA Amerika Standardındaki Karşılığı
C8, Düz	Fe/Zn 7 I	PS-79 Kod 30
C8, SC1	Fe/Zn 7 II	PS-79 Kod 30, PS-1207 SC1
C8, SC2	Fe/Zn 7 IV	PS-79 Kod 30, PS-1207 SC2

Çizelge 3.6’da gösterilen FIAT PS.50036 normun karşı referans tablosundan Fe/Zn 7 IV yani 7 mikron Çinko kaplamanın C8, SC’ye denk geldiği görülmektedir.

Çizelge 3.6 : FIAT PS.50036 – Minimum tuz sisi testi maruziyet tablosu.

Tablo 5 – Minimum Tuz Sisi Testi Koşulları				
Resim Açıklaması	Tambur Kaplama Prosesi		Askıda Kaplama Prosesi	
	Beyaz Pas Saati	Kırmızı Pas Saati	Beyaz Pas Saati	Kırmızı Pas Saati
C8, Düz	-	48	-	56
C8, SC1	24	72	24	120
C8, SC2	96	168	96	192

7 mikronluk plaka için Tuz Sisi Sprayi testinde minimum beyaz pas ve kırmızı pas görülme süreleri sırasıyla 96 ve 168 saat olarak verilmiştir.

Bu çalışmada korozyon mekanizması ve kaplama prosenin korozyona etkisi detaylı incelenerek, korozyona etki eden parametrelerin belirlenmesi ve bu parametrelerin değiştirilmesiyle yapılacak test sonuçlarında korozyon süresinin düşürülmesi hedeflenmektedir.



4. MALZEME VE YÖNTEM

Malzeme ömrünü tayin etmek, kaplama kalitesi hakkında bilgi vermek ve yeni kaplama yöntemlerinin geliştirilmesi konusunda korozyon testleri gerek kalite güvence alanında gerekse yeni kaplama yöntemlerinin geliştirilmesi konusunda önem teşkil etmektedir. Malzemenin korozyon dayanımını tayin etmek için kullanılan Tuz Sisi Korozyon testi, standartlarda belirtilen korozif ortamların pH, sıcaklık ve tuz oranı sağlanarak yine belirtilen min. sürede beyaz ve kırmızı pas görülmesi şeklinde yorumlanarak açıklanmaktadır.-esasına dayandırılmaktadır. Bu çalışmamda literatür taraması sonucunda korozyona etki eden parametrelerden yola çıkılarak pH, sıcaklık ve tuz oranı değerlerinde yapılan değişikliklerin süreye olan etkisine odaklanılmıştır.

Bu çalışmada aynı proseste kaplanan 7 mikron kalınlığında çinko kaplamalı CR6114 (ASTM A620, ST 14) plakaların normlarda belirtilen nominal ortam koşullarındaki korozyon süresi referans alınarak farklı deney şartlarındaki korozyon davranışları ve değişikliklerin süreye olan etkisi gözlemlenmiştir.

4.1 Elektrolitik Alkali Çinko Kaplama Çalışmaları

Elektrolitik Alkali Çinko kaplanacak CR6114 kalite düşük karbonlu çelik plakalar 100 x 150 x 1mm ebatlarında hazırlanmıştır.

UZMAN Kataforez Yüzey Kaplama San. Tic. Ltd. Şti. Pilot tesisinde gerçekleştirilen elektrolitik çinko kaplama prosesine ait parametreler Çizelge 4.1’de, tesise ait görüntü ise Şekil 4.1’de verilmiştir. Plakalara uygulanan kaplama 7 mikron kalınlığında Alkali Çinko Kaplama olup FIAT 9.57405 – Harmonize PS.50036 normundaki gösterimi Fe/Zn 7 IV dür. Norma göre 7 mikron kalınlığındaki çinko kaplamanın min. beyaz pas süresi 96 saat, min. kırmızı pas süresi ise 168 saattir.

Çizelge 4.1 : Elektrolitik çinko kaplama proses parametreleri.

Proses	Proses Adımı	Parametre	Ürün Spesifikasyon Limitleri	Kontrol Limitleri	Plakanın Kaplandığı Değerler
Sıcak Yağ Alma Banyosu	1	Sıcaklık	50-85°C	50-85°C	60°C
	2	Konsantrasyon	% 3-10	% 4,75 -8,25	6,20%
Asidik Yağ Alma Banyosu	1	Konsantasyon	% 10-30	% 15-25	20%
	2	Sıcaklık	20-40°C	20-40°C	25°C
Alkali Çinko Kaplama Banyosu	1	Sıcaklık	20-40°C	20-40°C	25°C
	2	Çinko	8-15 gr/lt	9,5-13,5 gr/lt	11,5 gr/lt
	3	Kostik	110-150 gr/lt	120-145 gr/lt	130 gr/lt
Nötrleme Banyosu	1	pH	1-2	1,25-1,75	1,56
Cr ⁺³ Sarı Pasivasyon Banyosu	1	Sıcaklık	20-30°C	20-30°C	25
	2	Cr Miktarı	9-11 g/L	9,5-10,5 g /L	10g/lt
	3	pH	1,8-2,0	1,85-1,95	1,9



Şekil 4.1 : Elektrolitik alkali çinko kaplama pilot tesis genel görüntüsü.

4.2 Malzeme Doğrulaması

Numune plakaların malzemesi AMETEK Spectromax X cihazı – kimyasal spektrometre ile doğrulanmıştır. Cihazın görüntüsü Şekil 4.2’de ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Kimyasal spektrometre cihazı görüntüsü.

Çizelge 4.2 : Kimyasal analiz sonuçları.

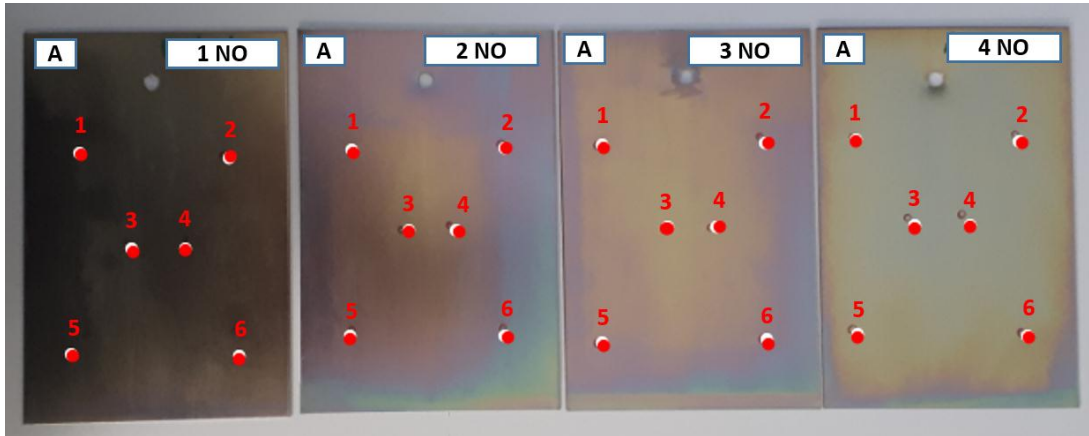
%	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al
İstenen Değer	0.08 max		0.5 max	0.025 max	0.02 max		0.015 min
Ölçülen Değer	< 0.0015	< 0.00050	0.103	< 0.00050	0.0168	0.0127	0.0694

4.3 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

Kaplama Kalınlıkları A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K deney setlerinden her bir setten 4 numune plaka olacak şekilde ve her bir plaka üzerinden de 6 farklı noktadan ölçüm alınarak Fischerscope X- Ray XDL cihazı ile ölçülmüştür. Cihazın genel görüntüsü Şekil 4.3'te her bir deney seti için numaralandırma, kalınlık alınan noktalar ve ölçüm metodu Şekil 4.4'te verilmiştir. Burada tek bir plakanın kalınlığı 6 farklı noktadan alınan kalınlık ölçümün ortalama değeri baz alınarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 : X – ray kaplama kalınlığı ölçüm cihazı.



Şekil 4.4 : Numune plakalarda numaralandırma ve kalınlık alınan noktaların gösterimi.

A Zn 1[μ m] 1 NO N 7.00 12.0 1 9.21 2 9.41 3 9.43 4 9.15 5 9.27 6 9.57 Ortalama Kalınlık 9.340 μ m Ölçülen Nokta Sayısı 6 Ölçüm Süresi 10 sec	A Zn 1[μ m] 2 NO N 7.00 12.0 1 8.80 2 8.85 3 8.78 4 9.11 5 8.77 6 8.96 Ortalama Kalınlık 8.878 μ m Ölçülen Nokta Sayısı 6 Ölçüm Süresi 10 sec
A Zn 1[μ m] 3 NO N 7.00 12.0 1 8.22 2 8.71 3 8.53 4 8.69 5 9.02 6 8.72 Ortalama Kalınlık 8.646 μ m Ölçülen Nokta Sayısı 6 Ölçüm Süresi 10 sec	A Zn 1[μ m] 4 NO N 7.00 12.0 1 8.50 2 8.71 3 8.47 4 8.57 5 8.17 6 8.30 Ortalama Kalınlık 8.454 μ m Ölçülen Nokta Sayısı 6 Ölçüm Süresi 10 sec

Şekil 4.5 : Numune plakalarda numaralandırma, kalınlık alınan noktaların gösterimi ve ölçüm metodu.

4.4 Tuz Sisi Testi

Tuz sisi testleri ASTM B117 standardı ve muadili olan FIAT 50180 normuna uygun olarak TOFAŞ Malzeme Kalite Laboratuvarı'nda bulunan ACS DCTC 1200P korozyon kabini kullanılarak yapılmıştır. Korozyon kabini genel görüntüsü Şekil 4.6 da verilmiştir.



Şekil 4.6 : Korozyon kabini genel görüntüsü.

Yapılacak olan deneylerin parametre değerleri (kullanılacak olan tuzlu su çözeltisinin ağırlıkça tuz oranı, sıcaklık değerleri ve pH aralıkları) Tablo 4.5'deki gibi belirlenmiştir (Tabloda yeşil boyalı değerler standardın belirttiği nominal değerlerdir ve bu çalışmada referans olarak kullanılacaktır - Sıcaklık: $35\pm 2^{\circ}\text{C}$, pH : 6,4 – 7,2 ve ağırlıkça % tuz oranı: 5). Her deney için korozyon cihazı nemlendirici kulesi sıcaklığı $55\pm 2^{\circ}\text{C}$ olarak ayarlanmıştır. Çözeltide kullanılan saf tuzun ağırlığı Şekil 4.7'de gösterilen SCHENCK marka hassas terazi ile ölçülmüştür.



Şekil 4.7 : Hassas terazi görüntüsü.

Hızlandırılmış Korozyon testi parametreleri olarak sıcaklık, pH değeri ve tuz oranı seçilmiştir. Deneysel çalışmaların tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile yapılması durumunda çok sayıda deney yapılmasını gerektirmektedir. Bunun sonucu olarak da çok fazla zamana ihtiyaç olduğu ve maliyeti artıracak göz önünde bulundurulmalıdır. Bu sebepten dolayı deney sayısını azaltan ve maliyeti düşüren DOE (Design of Experiment) deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır.

Çizelge 4.3'te oluşturulan deney setlerindeki değişkenlerin min. ve max. değerleri kullanılarak Minitab paket program ile yapılan istatistiksel analiz sonucunda DOE (Design of Experiment) yöntemiyle gerçekleştirecek olan deneylerin sıcaklık, % tuz oranı ve pH değerleri belirlenmiş ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : Tam faktöriyel deney seti tablosu.

Sıcaklık	Ph	Tuz Oranı
35±2°C	6,5 - 7,2	5%
35±2°C	4 – 6	5%
35±2°C	2 – 4	5%
40±2°C	6,5 - 7,2	5%
40±2°C	4 – 6	5%
40±2°C	2 – 4	5%
45±2°C	6,5 - 7,2	5%
45±2°C	4 – 6	5%
45±2°C	2 – 4	5%
49±2°C	6,5 - 7,2	5%
49±2°C	4 – 6	5%
49±2°C	2 – 4	5%
35±2°C	6,5 - 7,2	10%
35±2°C	4 – 6	10%
35±2°C	2 – 4	10%
40±2°C	6,5 - 7,2	10%
40±2°C	4 – 6	10%
40±2°C	2 – 4	10%
45±2°C	6,5 - 7,2	10%
45±2°C	4 – 6	10%
45±2°C	2 – 4	10%
49±2°C	6,5 - 7,2	10%
49±2°C	4 – 6	10%
49±2°C	2 – 4	10%

Çizelge 4.4 : Minitab – DOE yönetimiyle elde edilen deney seti tablosu.

Sıcaklık	pH	Tuz Oranı
35°C	2,0	10%
49°C	2,0	10%
49°C	7,2	10%
42°C	4,6	7.5%
49°C	2,0	5%
35°C	7,2	5%
49°C	7,2	5%
35°C	2,0	5%
42°C	4,6	7.5%
35°C	7,2	10%
42°C	4,6	7.5%

Deneylerde kullanılan tuzlu su çözeltisinde ağırlıkça %5'lik, %7.5'luk ve %10'luk saf sodyum klorür kullanılıp çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Çözeltilerin tuz oranı ATC FG103/113 marka refraktometre ile ölçülmüştür. Kullanılan Tuz Şekil 4.8'de ölçüm yapılan refraktometre görseli Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8 : Tuzlu su çözeltisinde kullanılan sodyum klorür.



Şekil 4.9 : Refraktometre görüntüsü.

Hazırlanan tuzlu su çözeltisinin pH değeri tasarlanan deney setlerine göre 2- 7,2 aralığında olup pH; çözeltiye HCl asit eklenmesiyle ayarlanmıştır. Asitlik ölçümü için kullanılan pH metre WTW 3210 marka olup görseli Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10 : pH metre görüntüsü.

Tuz Sisi Korozyon Test Kabini nozzle püskürtme basıncı 0,9 - 1 bar aralığındadır. Yoğuşan çözeltinin pH değeri tasarlanan deney setlerine göre 2 – 7,2 aralığında olup cihaz sıcaklığı da 35 – 49°C aralığında ayarlanmıştır. Bu çalışmada 11 farklı deney yapılmış ve her bir deney 4 plaka teste tabii olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Teste atılan plakalar Şekil 4.11’deki gibi kestamit üzerine dikeyle 30° açı yapacak şekilde kabin içerisinde konumlandırılmıştır.



Şekil 4.11 : Plaka kabin için yerleşimi.

Çinko kaplamalı plakaların beyaz ve kırmızı pasın değerlendirilmesi görsel kontrole dayanmaktadır. Bu nedenle test verilerini daha somut bir şekilde değerlendirebilmek adına, çinkonun korozyon mekanizmasına uygun olarak Şekil 4.12’de görülen şablon hazırlanmıştır. Şablon plaka boyutunda 150 mm x 100 mm ebatında 10mm karelik 150 kareye bölünerek oluşturulmuştur. Her bir kare 10 mm x 10 mm ölçüsündedir. Şablonda yukarıdan aşağıya 15, sağdan sola 10 kare bulunmaktadır. Bu yöntemle şablon üzerinde paslı kare sayısı sayılarak yüzdesel pas oranı hesaplanmıştır ve görsel yoruma dayalı veri sayısallaştırılmıştır.



Şekil 4.12 : Şablon görüntüsü.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1 Kaplama Kalınlığı Ölçüm Sonuçları

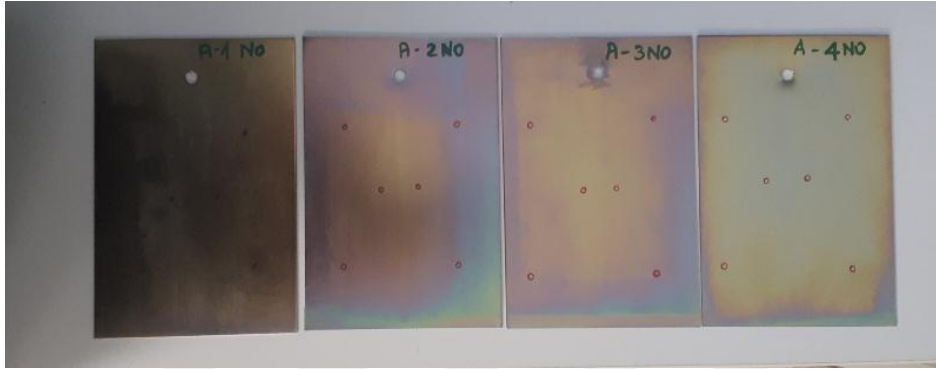
Yapılan çinko kaplamaların kaplama kalınlığı ölçüm yöntemi ve kaplama kalınlıklarının numune bazında dağılımı Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Numune plakaların kaplama ölçüm sonuçları.

Numune Kodu	Kaplama Tipi	Ölçüm Yöntemi	Ölçüm Süresi (sn)	Ölçülen min. kalınlık (mµ)	Ölçülen max. kalınlık (mµ)	Ortalama kalınlık (mµ)
A - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.15	9.57	9.340
A - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.77	9.11	8.878
A - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.22	9.02	8.646
A - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.17	8.71	8.454
B - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.10	8.86	8.492
B - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	7.82	8.30	8.030
B - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.59	9.15	8.879
B - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.20	9.51	9.314
C - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.01	9.61	9.335
C - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.58	9.38	8.940
C - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.51	9.72	9.091
C - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.72	9.16	8.922
D - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.65	9.46	9.066
D - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.31	9.56	8.857
D - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.36	9.42	8.869
D - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.14	8.79	8.508
E - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	7.90	8.75	8.326
E - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.16	8.53	8.407
E - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.46	9.80	9.201
E - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.19	8.76	8.418
F - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.37	10.30	9.815
F - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.60	10.30	9.872
F - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.40	9.79	9.624
F - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.65	8.90	8.734
G - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.39	8.75	8.558
G - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.91	10.20	9.423
G - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.18	10.10	9.580
G - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.49	9.26	8.739
H - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	7.93	8.97	8.390
H - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.53	9.48	9.014
H - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	9.06	9.41	9.223
H - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	7.76	8.21	7.974
I - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.40	8.93	8.641
I - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.29	9.09	8.675
I - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.31	8.66	8.462
I - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.14	8.55	8.298
J - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.35	8.72	8.628
J - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.79	9.17	8.943
J - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.59	9.21	8.976
J - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.71	9.44	9.049
K - 1	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.81	9.37	9.051
K - 2	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.52	9.41	8.966
K - 3	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.41	8.90	8.742
K - 4	Fe/Zn 7 IV	Tahribatsız : X - Ray	10	8.11	8.94	8.519

5.2 Çinko Kaplamalı Plakaların Korozyon Davranışı

8 farklı test koşulu ile yapılan tuzlu su sisi testlerinde herbir sete ait 4 plaka aynı anda test kabinine yerleştirilmiştir. Plakalar 6 saatlik periyotlarla kontrol edilmiş ve beyaz ve kırmızı pasın görüldüğü saatler her set için kaydedilmiştir. Plakaların tuzlu su sisi testi öncesi görüntüsü Şekil 5.1’de verilmiştir. Plakaların toplamında %50-55 kırmızı pas görüldüğü anda testler sonlandırılmıştır.



Şekil 5.1 : Plakaların test öncesi görüntüsü.

5.2.1 A seti tuzlu su sisi testi sonuçları

A seti norm değerlerinde (nominal koşullarda) yapılan test seti olup tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.2’de; A-1, A-2, A-3, A-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 de verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.2 : A seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
A	35.2°C	7.1	5%	769	923	1584



Şekil 5.2 : A seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.3 : A seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.3 : A seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

A SETİ - Sıcaklık: 35.2°C - pH: 7.1 - Tuz Oranı: 5%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
A	1	150	59	39,3
A	2	150	85	56,7
A	3	150	89	59,3
A	4	150	78	57,3
Ortalama (%)				54,0

5.2.2 B seti tuzlu su sisi testi sonuçları

B seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.4'te; B-1, B-2, B-3, B-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.4 : B seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
B	35.2°C	2.1	5%	95	360	622



Şekil 5.4 : B seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.5 : B seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.5 : B seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

B SETİ - Sıcaklık : 35.2°C - pH : 2.1 - Tuz Oranı : 5%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
B	1	150	40	26,7
B	2	150	59	39,3
B	3	150	92	61,3
B	4	150	109	72,7
Ortalama (%)				50,0

5.2.3 C seti tuzlu su sisi testi sonuçları

C seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.6'da; C-1, C-2, C-3, C-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 : C seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
C	49°C	2.2	5%	44	72	168



Şekil 5.6 : C seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.7 : C seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.7 : C seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

C SETİ - Sıcaklık : 49°C - pH : 2.2 - Tuz Oranı : 5%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
C	1	150	100	66,7
C	2	150	18	12,0
C	3	150	99	64,0
C	4	150	89	59,3
Ortalama (%)				50,5

5.2.4 D seti tuzlu su sisi testi sonuçları

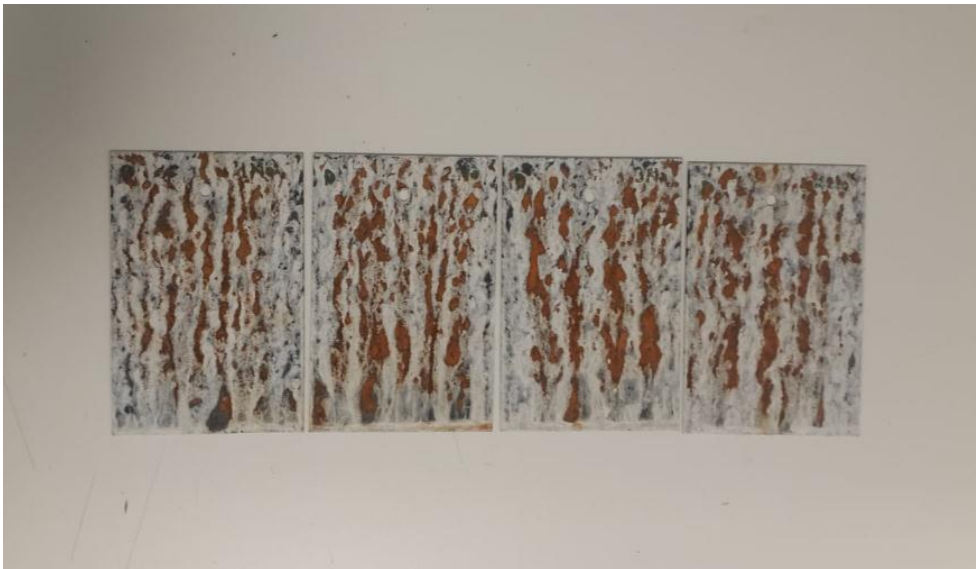
D seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.8’de; D-1, D-2, D-3, D-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 5.8 : D seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
D	49°C	1.98	10%	16	69	136



Şekil 5.8 : D seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.9 : D seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.9 : D seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

D SETİ - Sıcaklık: 49°C - pH: 1.98 - Tuz Oranı: 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
D	1	150	81	54,0
D	2	150	77	51,3
D	3	150	80	53,3
D	4	150	86	57,3
Ortalama (%)				54,0

5.2.5 E seti tuzlu su sisi testi sonuçları

E seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.10' da; E-1, E-2, E-3, E-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 : E seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
E	35°C	2.02	10%	241	366	593



Şekil 5.10 : E seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.11 : E seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.11 : E seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

E SETİ - Sıcaklık: 35°C - pH: 2.02 - Tuz Oranı: 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
E	1	150	143	%95,3
E	2	150	86	%57,3
E	3	150	50	%33,3
E	4	150	37	%24,6
Ortalama (%)				52,6

5.2.6 F seti tuzlu su sisi testi sonuçları

F seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.12’de; F-1, F-2, F-3, F-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’te verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.13’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.12 : F seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
F	35.2°C	7.2	10%	512	783	1159



Şekil 5.12 : F seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.13 : F seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.13 : F seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

F SETİ - Sıcaklık : 35°C - pH : 7.2 - Tuz Oranı : 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
F	1	150	67	44,7
F	2	150	80	53,3
F	3	150	78	52,0
F	4	150	91	60,7
Ortalama (%)				52,7

5.2.7 G seti tuzlu su sisi testi sonuçları

G seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.14'te; G-1, G-2, G-3, G-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'te verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.14 : G seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
G	49°C	7.2	5%	148	227	385



Şekil 5.14 : G seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.15 : G seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.15 : G seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

G SETİ - Sıcaklık: 35°C - pH: 7.2 - Tuz Oranı: 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
G	1	150	82	54,7
G	2	150	90	60,0
G	3	150	59	39,3
G	4	150	76	50,7
Ortalama (%)				51,2

5.2.8 H seti tuzlu su sisi testi sonuçları

H seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.16'da; H-1, H-2, H-3, H-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.17'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.16 : H seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
H	49°C	7.2	10%	88	193	344



Şekil 5.16 : H seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.17 : H seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.17 : H seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

H SETİ - Sıcaklık: 49°C - pH: 7.2 - Tuz Oranı: 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
H	1	150	78	52,0
H	2	150	76	50,7
H	3	150	89	59,3
H	4	150	67	44,7
Ortalama (%)				51,7

5.2.9 I seti tuzlu su sisi testi sonuçları

I seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.18’de; I-1, I-2, I-3, I-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.19’da gösterilmiştir.

Çizelge 5.18 : I seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
I	42°C	4.58	7.5%	378	561	798



Şekil 5.18 : I seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.19 : I seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.19 : I seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

I SETİ - Sıcaklık: 42°C - pH: 4.58 - Tuz Oranı: 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
I	1	150	87	58,0
I	2	150	63	42,0
I	3	150	89	59,3
I	4	150	69	46,0
Ortalama (%)				51,3

5.2.10 J seti tuzlu su sisi testi sonuçları

J seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.20’de; J-1, J-2, J-3, J-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.20 ve Şekil 5.21’de verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.20 : J seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
J	42°C	4.6	7.5%	386	576	801



Şekil 5.20 : J seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.21: J seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.21 : J seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

J SETİ - Sıcaklık: 42°C - pH: 4.6 - Tuz Oranı: 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
J	1	150	71	47,3
J	2	150	82	54,7
J	3	150	66	44,0
J	4	150	88	58,7
Ortalama (%)				51,2

5.2.11 K seti tuzlu su sisi testi sonuçları

K seti tuzlu su solüsyon değerleri, beyaz ve kırmızı pas görülme süreleri aşağıdaki Çizelge 5.22’de; K-1, K-2, K-3, K-4 plakalarının beyaz pas görüntüsü ve kırmızı pas görüntüsü Şekil 5.22 ve Şekil 5.23’de verilmiştir. Kırmızı pas oranı hesaplaması Çizelge 5.23’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.22 : K seti test koşulları ve beyaz-kırmızı pas görülme süreleri.

Test Seti	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas %5(saat)	Kırmızı Pas %50(saat)
K	42°C	4.62	7.5%	395	581	813



Şekil 5.22 : K seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası beyaz pas görüntüsü.



Şekil 5.23 : K seti plakalarının tuzlu su sisi testi sonrası kırmızı pas görüntüsü.

Çizelge 5.23 : K seti kırmızı pas oranı hesaplaması.

K SETİ - Sıcaklık: 42°C - pH: 4.62 - Tuz Oranı: 10%				
Deney Seti	Plaka No	Toplam Kare Sayısı	Kırmızı Paslı Kare Sayısı	Pas Yüzdesi
K	1	150	79	52,7
K	2	150	86	57,3
K	3	150	72	48,0
K	4	150	75	50,0
Ortalama (%)				52,0

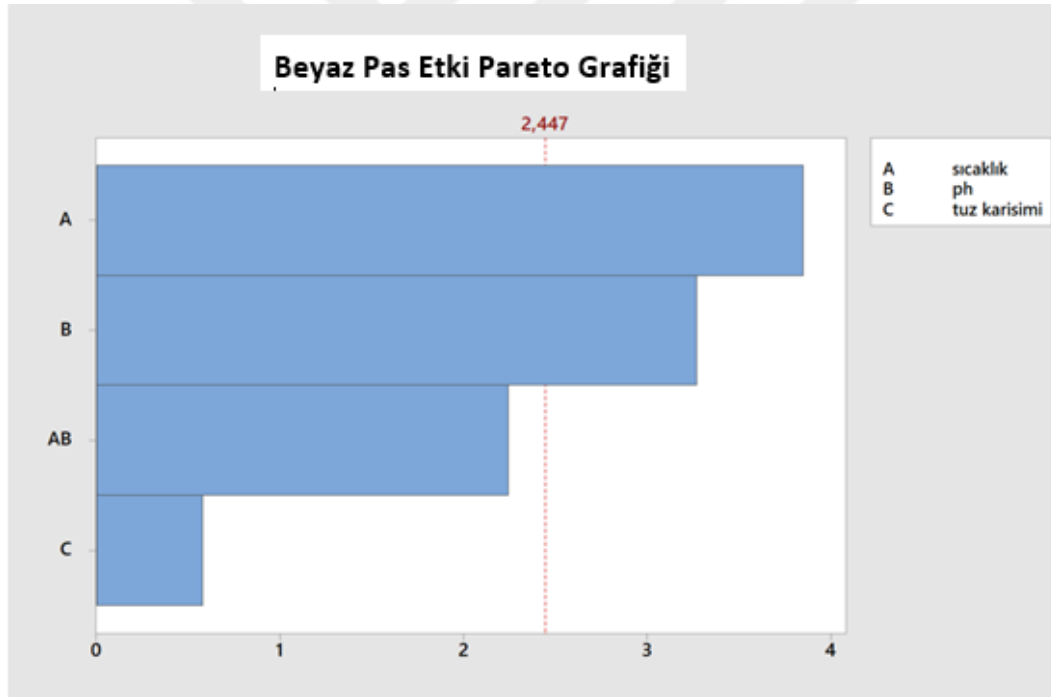
5.3 Tuzlu Su Sisi Testi Genel Sonuçlar

Minitab Paket Programı DOE araç çubuğu kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları aşağıda Çizelge 5.24'te kaydedilmiştir. Burada kaplama kalınlıkları doğrulanan ortalama 7 mikron kalınlığındaki plakaların sıcaklık, tuz oranı ve pH değerine bağlı korozyona uğrama süreleri verilmiştir.

Deney sonuçlarına bağlı olarak tuz oranı ve sıcaklığın artması yanı sıra pH ın azalmasıyla korozyon hızını artmaktadır. Bu üç parametrenin farklı şartlarda uygulanmasıyla yapılan deneylerden elde edilen süre çıktıları minitab paket programında DOE yönetimiyle analiz edilerek etki ağırlıkları hesaplanmıştır. Etki ağırlıkları beyaz ve kırmızı pas için Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'teki pareto grafiklerinde verilmiştir.

Çizelge 5.24 : Deney sonuçları tablosu.

Test No	Sıcaklık	pH	Tuz Oranı	Beyaz Pas (saat)	Kırmızı Pas - 5% (saat)	Kırmızı Pas - %50 (saat)
A	35°C	7,2	5%	769	923	1584
B	35°C	2,0	5%	95	360	622
C	49°C	2,0	5%	44	72	168
D	49°C	2,0	10%	16	69	136
E	35°C	2,0	10%	241	366	593
F	35°C	7,2	10%	512	783	1159
G	49°C	7,2	5%	148	227	385
H	49°C	7,2	10%	88	193	344
I	42°C	4,6	7.5%	378	561	798
J	42°C	4,6	7.5%	386	576	801
K	42°C	4,6	7.5%	395	581	813

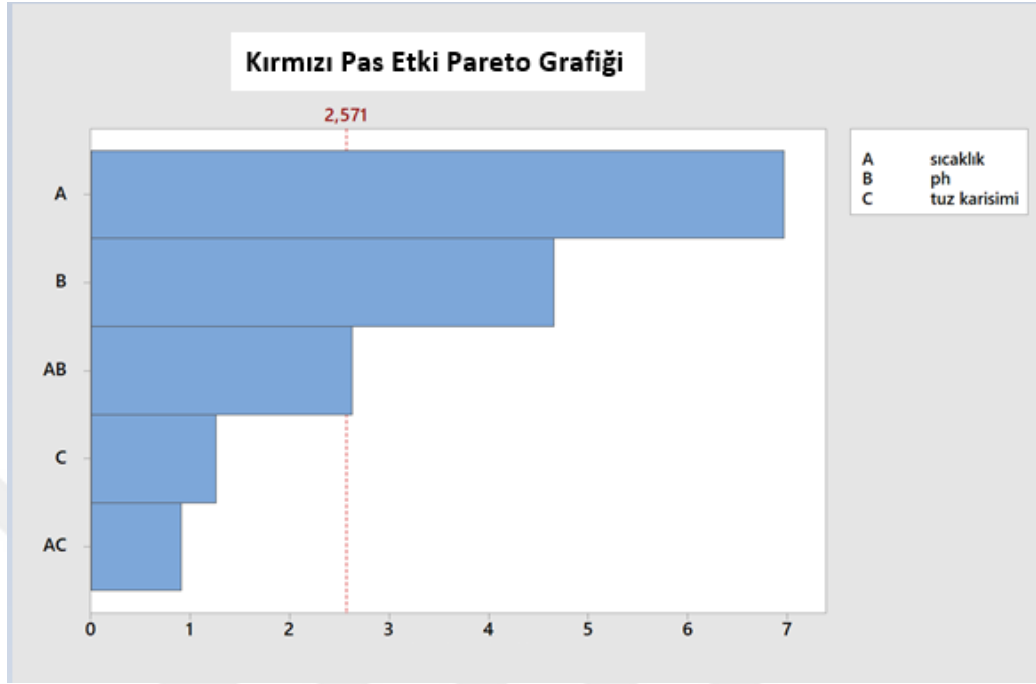


Şekil 5.24 : Sıcaklık, tuz oranı ve pH parametrelerin beyaz pas süresine etkisini gösteren pareto grafiği.

Korozyon hızına etki eden parametlerden beyaz pas oluşumu için etkili olan değişkenlerin sıcaklık, pH, tuz karışımı ve Sıcaklık+pH kombinasyonu olduğu görülmektedir.

Beyaz pas oluşum süresinin kısılmasındaki en etken parametre sıcaklık artışıdır. Sonrasında sırasıyla pH değeri ve sıcaklık+pH kombinasyonu etkisi olarak sıralama

yapılmaktadır. Tuz oranının etkisi diğer parametrelere bakıldığında çok daha düşüktür.



Şekil 5.25 : Sıcaklık, tuz oranı ve pH parametlerin kırmızı pas süresine etkisini gösteren pareto grafiği.

Kırmızı pas oluşumu için etken parametrelerin sıcaklık, pH, tuz karışımı, sıcaklık+pH kombinasyonu ve sıcaklık+tuz karışımı kombinasyonu olduğu görülmektedir.

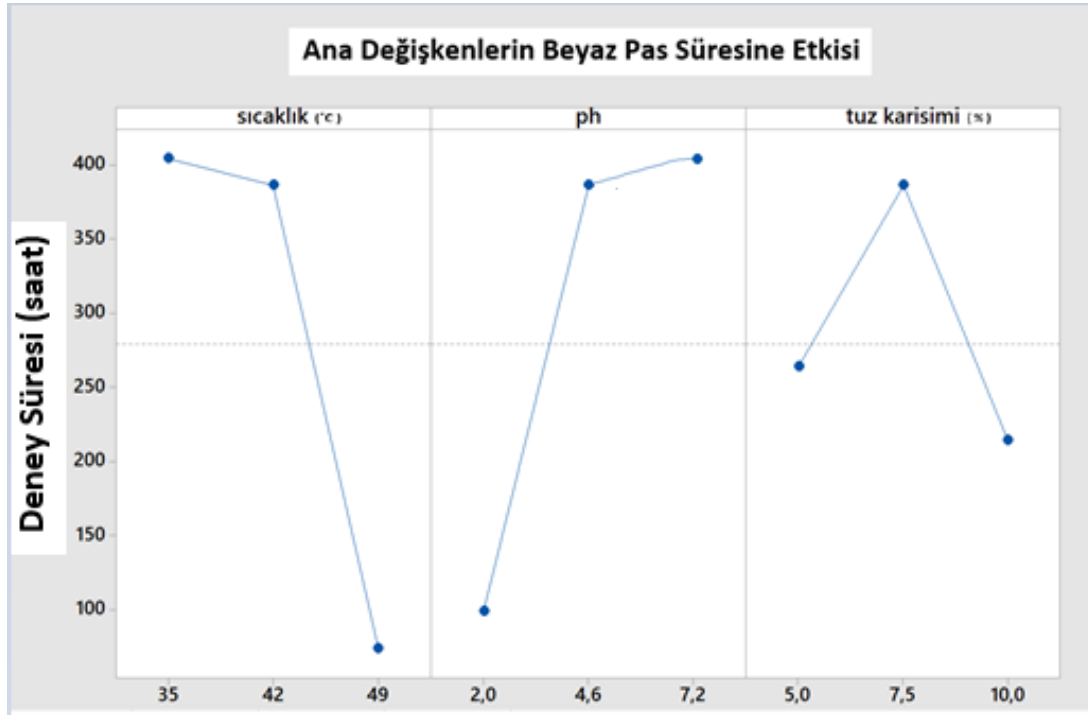
Kırmızı pas oluşumu için en etken parametre sıcaklıktır. Sonrasında sırasıyla pH değeri, sıcaklık+pH kombinasyonu, tuz karışımı ve sıcaklık+tuz karışımı olarak sıralama yapılmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta iyon hareketinin artmasından dolayı sıcaklık arttıkça korozyon hızı artmaktadır. Tuzlu su sisi test kabini besleyen solüsyonun yüksek pH tan daha asidik bir değere getirilmesiyle (pH ın azaltılmasıyla) daha agresif bir ortam elde edilerek korozyon hızı arttırılmıştır.

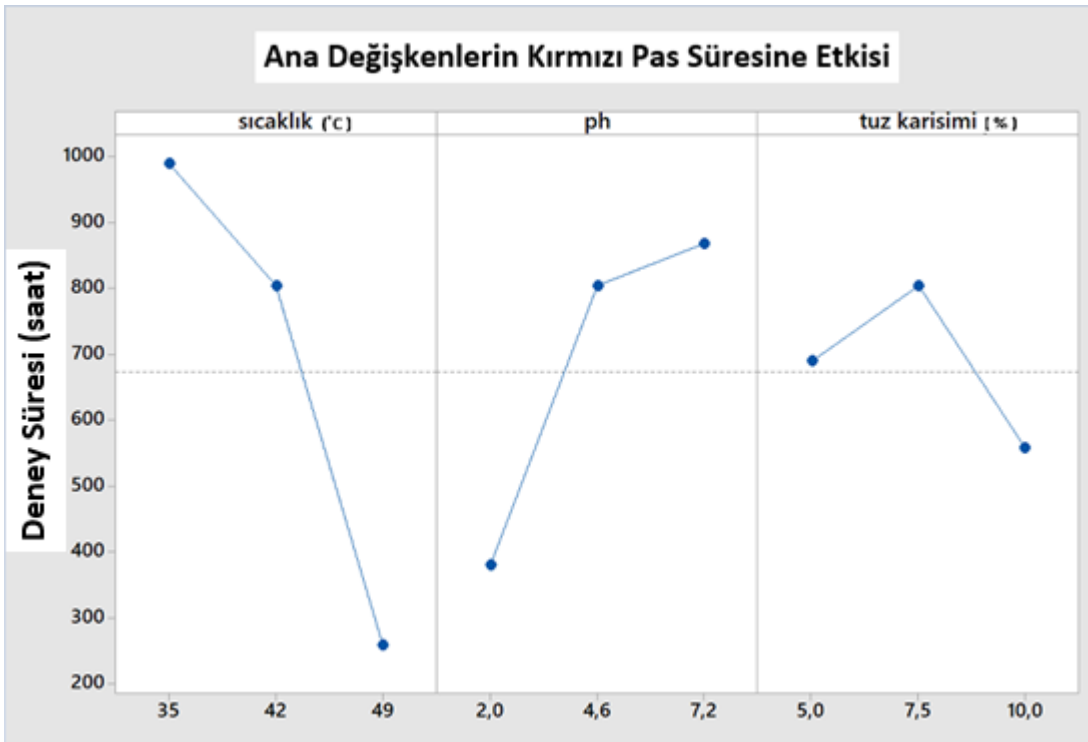
Sıcaklık, pH ve tuz oranı parametlerinin beyaz pas korozyon süresine etkisi Şekil 5.26’da, kırmızı süresine olan etkisi de Şekil 5.27’de karşılaştırılmıştır.

35-49°C sıcaklık aralığında yapılan deney sonuçlarına göre minitab paket programından alınan grafikte 35-42°C arasında sıcaklık etkisinin 42-49°C arasındaki etkisinden daha az olduğu görülmektedir. Özetle 35-42°C arası sıcaklık artışında

beyaz pas oluşumu daha yavaş ilerlerken 42-49°C de arasındaki sıcaklık artışının beyaz pas oluşum hızını % 75 arttığı görülmektedir.



Şekil 5.26 : Sıcaklık, pH ve tuz oranı parametre değerlerinin beyaz pas korozyon süre etkisi.



Şekil 5.27 : Sıcaklık, pH ve tuz oranı parametre değerlerinin kırmızı pas korozyon süre etkisi.

pH etkisi incelendiğinde 4,6 - 7,2 aralığında asitliğin beyaz pas oluşum hızına önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiş olup 4,6 - 2 pH aralığında beyaz pasın çok hızlı meydana geldiği görülmektedir.

Tuz oranının beyaz pas oluşum hızına etkisinin zayıf olduğu ve değerler arası değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Fakat tuz oranı sistem içerisindeki üç ana değişkenden bir tanesi olduğu için parametreler içerisinde çıkarılmamıştır.

Değişkenlerin kırmızı pas hızına etkisinin beyaz pasa benzer şekilde olduğu görülmektedir. 35-42°C sıcaklık aralığında kırmızı pas korozyonun ilerlemesi 42 - 49°C sıcaklık aralığındaki kırmızı pas oluşum hızına oranla daha yavaştır. Beyaz pas oluşum hızından farklı olarak 35-42°C sıcaklık aralığında kırmızı pas ilerlemesi daha hızlı meydana gelmektedir.

pH etkisi incelendiğinde 4,6-7,2 aralığında asitliğin kırmızı pas oluşum hızına etkisinin 4,6-2 pH aralığından daha yavaş meydana geldiği görülmektedir. pH değeri azaldıkça diğer değişle asitlik arttıkça kırmızı pas oluşum hızı artmaktadır.

Tuz oranının kırmızı pas oluşum hızına etkisinin zayıf olduğu ve değerler arası değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Tuz oranı %5'ten %7.5'a çıkarıldığında kırmızı pas oluşum süresinin arttığı %7.5'ten %10 değerine çıkıldıkça ise kırmızı pas oluşum süresinin kısaldığı görülmektedir.

Deney sonuçlarına göre beyaz pas ve kırmızı pas görülme süreleri formülü saat biriminden Minitab paket programı tarafından çıkarılmıştır.

$$\text{beyaz pas saat} = 76 + 0,7 \text{ sıcaklık} + 276 \text{ ph} - 10,0 \text{ tuz karışımı} - 5,28 \text{ sıcaklık}^{\circ}\text{ph} \quad (5.1)$$

$$\text{kırmızı pas saat} = 299 + 6,1 \text{ sıcaklık} + 389 \text{ ph} + 10,2 \text{ tuz karışımı} - 7,40 \text{ sıcaklık}^{\circ}\text{ph} \quad (5.2)$$

Çizelge 5.25 : Beyaz pasa etken parametlerin güvenirlilik değerleri.

Etken Parametreler	Etki	P Değeri
Sıcaklık	-330,3	0,008
pH	280,2	0,017
Tuz Karışımı	-49,7	0,583
Sıcaklık + pH	-192,3	0,066
	R(kare)	72,85%

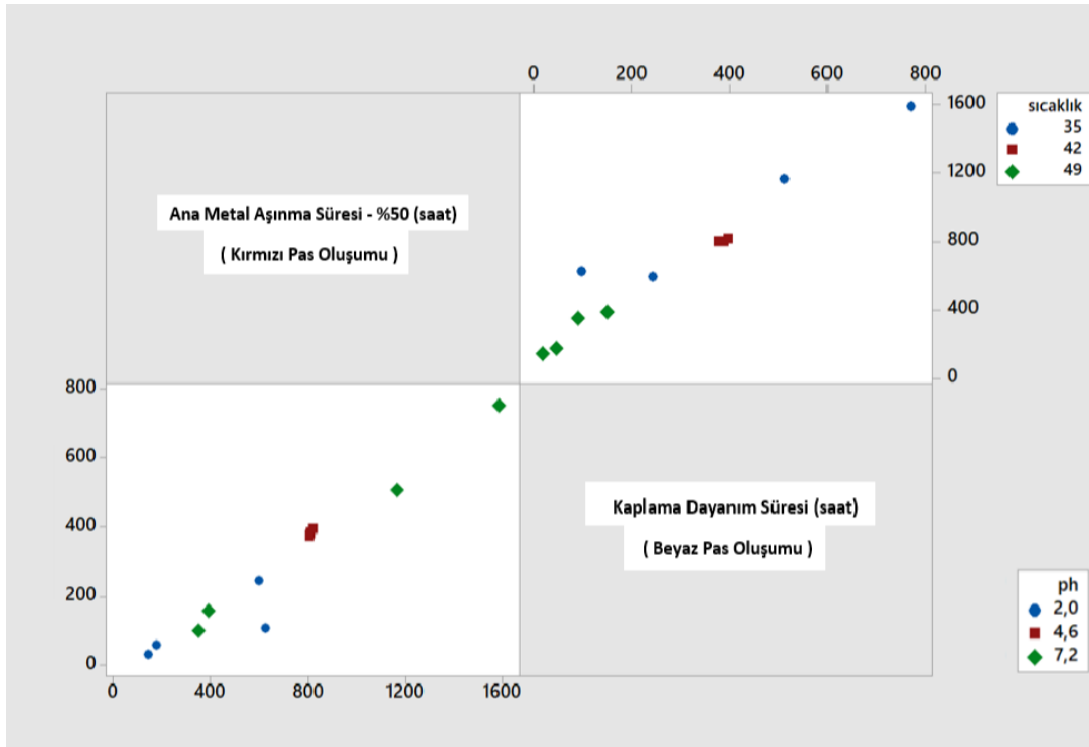
Çizelge 5.26 : Kırmızı pasa etken parametrelerin güvenilirlik değerleri.

Etken Parametreler	Etki	P Değeri
Sıcaklık	-365,6	0
pH	244,1	0,003
Tuz Karışımı	-65,9	0,25
Sıcaklık + pH	-137,9	0,037
R(kare)		88,51%

Deney sonuçları girilerek minitab programının hesapladığı değerler verilmiştir. R - (kare) değeri deney sonuçlarına göre hesaplanarak sistemin genellenebilirliğini (doğruluğunu) ifade etmektedir.

Beyaz pas oluşumu düzeltilmiş R kare için %72,85, kırmızı pas için ise %88,51 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan R kare değerlerine göre kırmızı pas oluşumu güvenilebilirlik değeri beyaz pas oluşumu güvenilirlik değerine göre daha yüksek çıkmıştır.

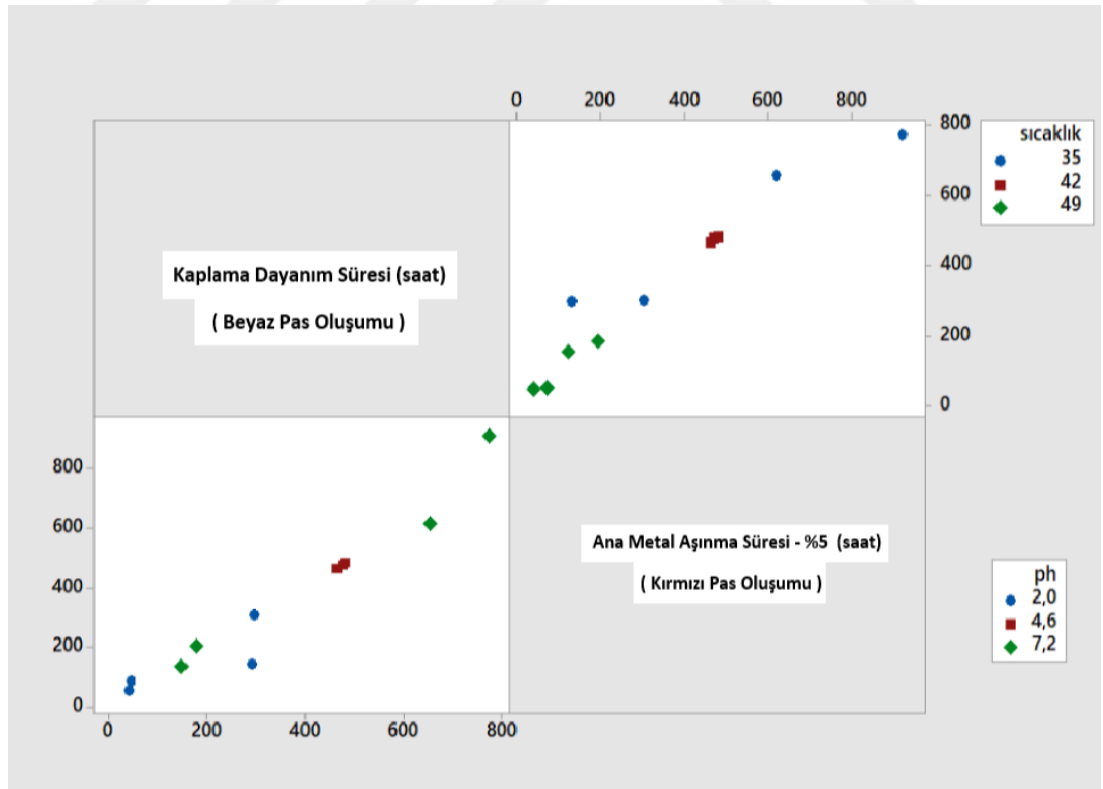
Şekil 5.28’de deney yapılan sıcaklık ve pH değerlerinin beyaz ve % 50 kırmızı pas sürelerine etkisi, Şekil 5.29’da da çalışılan sıcaklık ve pH değerlerinin beyaz pas oluşum ve % 5 kırmızı pas oluşum sürelerine etkisi verilmektedir.



Şekil 5.28 : Sıcaklık ve pH değerlerinin %50 kırmızı pas ve beyaz pas süresine etkisi.

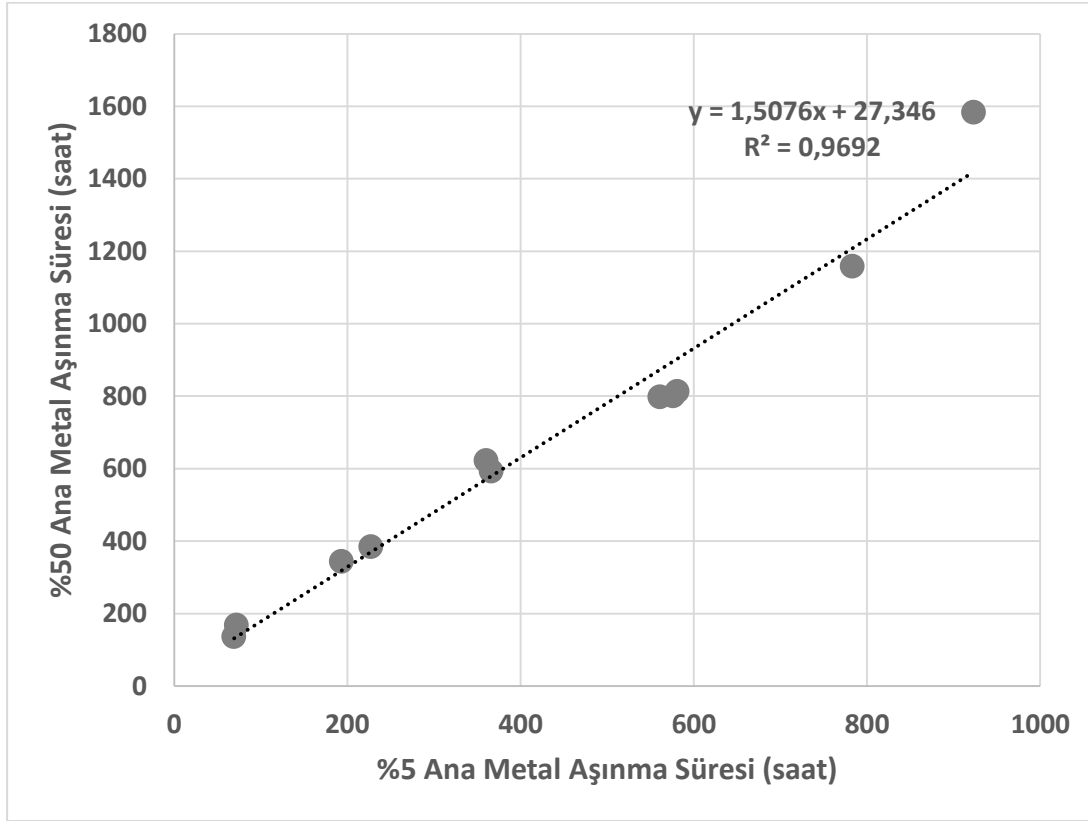
Sıcaklık ve pH kombinasyonlu deney setlerinin etkileri birlikte incelendiğinde sıcaklık değerinin artması ile beyaz ve kırmızı pas oluşum süresi kısalmaktadır. Sıcaklığın 49°C olduğu durumda korozyon oluşumu en hızlı şekilde gerçekleşmektedir. 35°C sıcaklıkta ise beyaz ve kırmızı pas süreleri geniş bir yayılımdadır. Beyaz pas oluşumu için sürelerin 100 - 400 saat ve 500 - 800 saat; kırmızı pas oluşum sürelerinin 400 - 800 saat ve 1200 - 1600 saat aralığında olmasının sebebi pH etkisinde devreye girmesidir. 100 - 400 saat aralığındaki sıcaklık değeri 35°C min. değerde olmasına rağmen azalan pH ile korozyon hızı artmıştır. Sol alt köşedeki grafikte pH etkisi incelendiğinde azalan pH ile beyaz ve kırmızı pas oluşum hızı artmaktadır, bir diğer deyişle korozyon oluşum süresi azalmaktadır. pH değerinin 7,2 max. değerde olduğu durumda beyaz ve kırmızı pas oluşum süreleri geniş bir dağılımdadır. Bunun sebebi de sıcaklığında etkisidir. Beyaz pas görülme süresinin 100 - 200 saat ve kırmızı pas görülme süresinin 100 - 400 saat olduğu durumda sıcaklık 49°C dir.

Sıcaklık değerinin artması ve pH ın azalması ile beyaz ve kırmızı pas oluşum süresi kısalmaktadır.



Şekil 5.29 : Sıcaklık ve pH değerlerinin %5 kırmızı pas ve beyaz pas süresine etkisi.

Beyaz pas oluşum süresi, %5lik kırmızı pas oluşumu ve %50 kırmızı pas süreleri yapılan deneylerde kayıt altına alınarak % 5 ve % 50'lik kırmızı pas oluşum süresi ve beyaz pas oluşumu süresinin bağıntısı incelendiğinde değerlerin % 50 kırmızı pas oluşum süresinde olduğu gibi bir çizgi üzerinde toplandığı görülmüştür. Burada kırmızı pas oluşumu bir diğer deyişle ana metal aşınması başladıktan sonra her iki koşulda da lineer bir ilerleme olduğu görülmektedir. % 5'lik ana metal aşınım süresi ve % 50 ana metal aşınım süresinin bağıntısı Şekil 5.30'da verilmiştir.

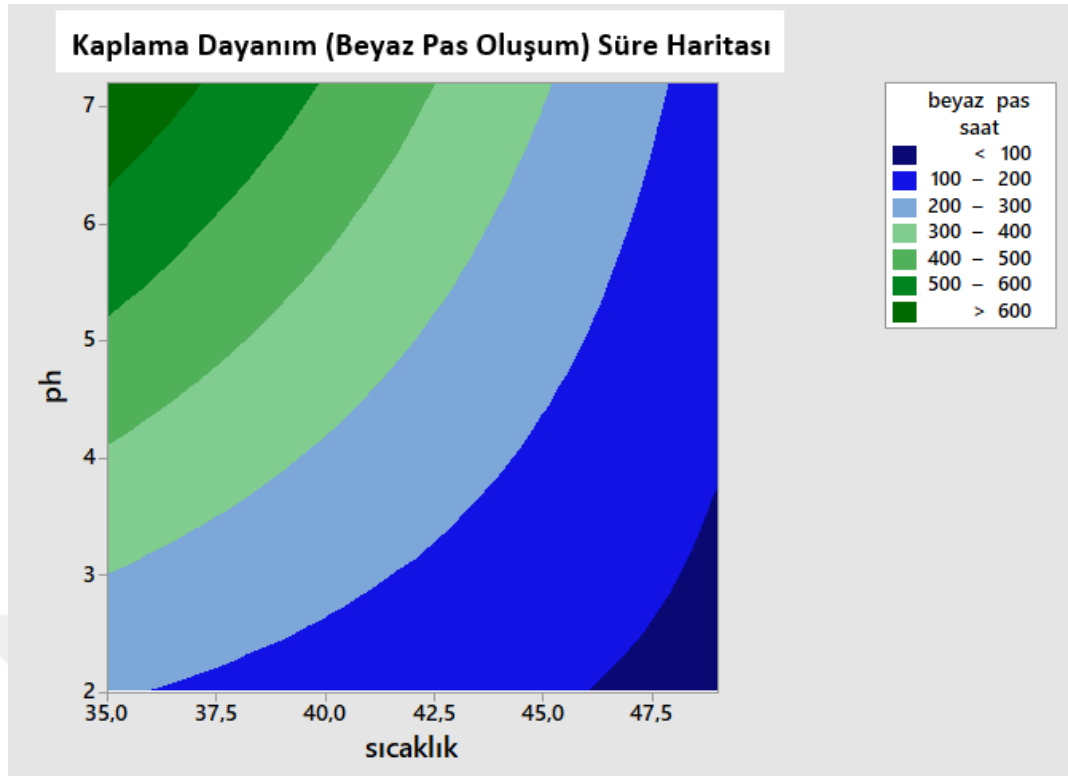


Şekil 5.30 : Kırmızı pas ilerleme grafiği.

% 5 ana metal aşınma süresi ile %50'lik saat değerleri ilişkilendirildiğinde kırmızı pas ilerlemesinde doğrusal bir bağıntı olduğu görülmüştür. Grafikte değerlere en yakın eğri standart regresyon yöntemi (en küçük kareler metodu) ile elde edilmiş olup doğru denklemi ve R kare değeri grafik üzerinde gösterilmiştir.

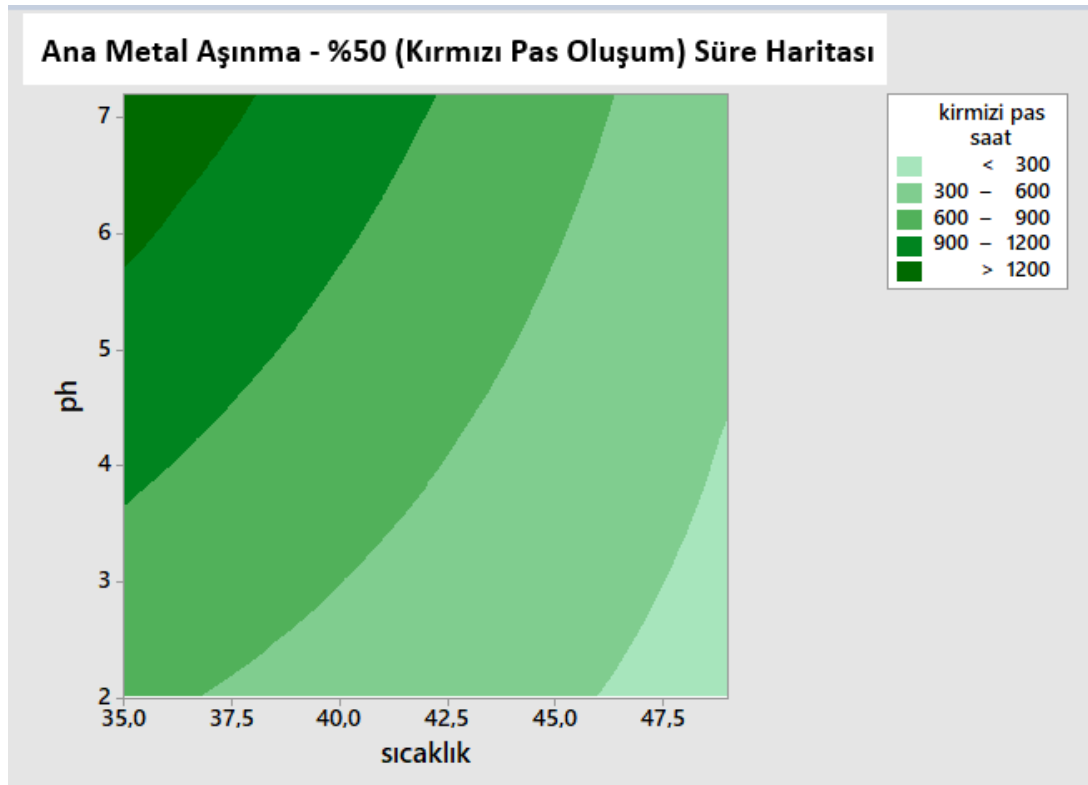
Deney setlerine konu olan değişken parametrelerin kendi aralarındaki ikili etkilerinin süre (saat) dağılımları incelenmiştir.

Şekil 5.31'de sıcaklık - pH ilişkisinin beyaz pas oluşum (kaplama dayanım) süre haritası verilmiştir.



Şekil 5.31 : Sıcaklık ve pH değerine bağlı kaplama dayanım süre haritası.

Şekil 5.32’de sıcaklık - pH ilişkisinin kırmızı pas oluşum (ana metal aşınma) süre haritası verilmiştir.



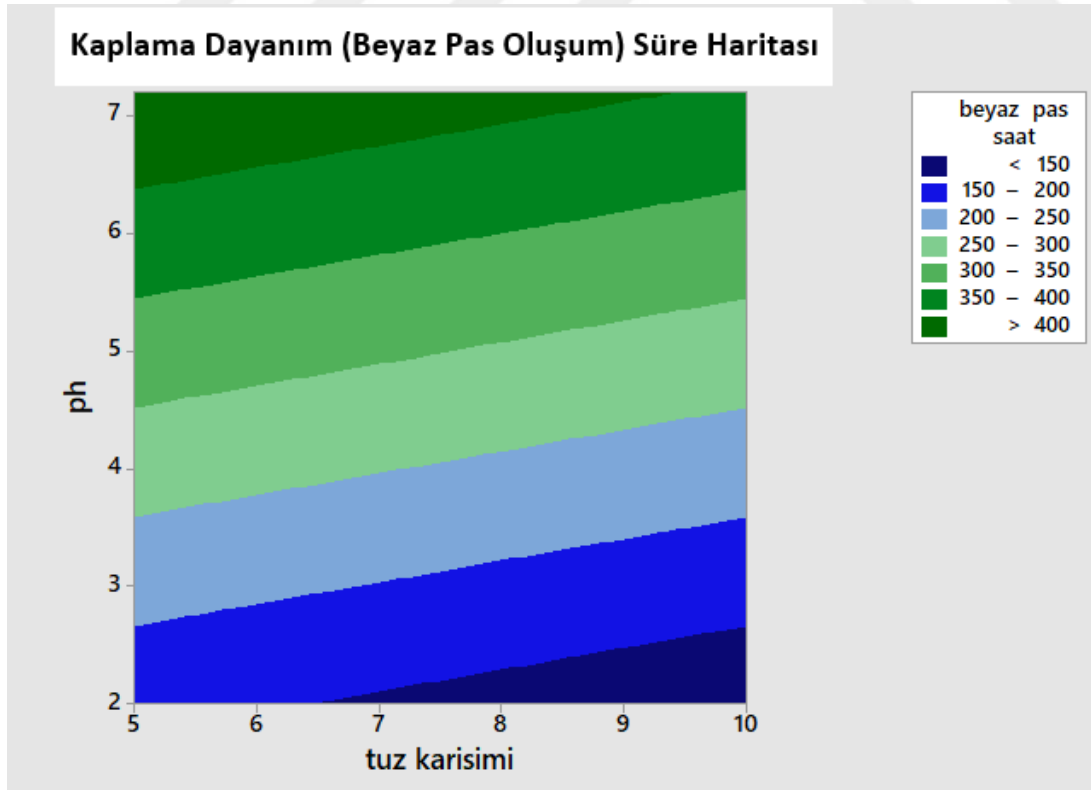
Şekil 5.32 : Sıcaklık ve pH değerine bağlı %50 ana metal aşınma süre haritası.

pH - sıcaklık grafiğinin korozyon sürelerine etkisi incelendiğinde düşük sıcaklık, yüksek pH değerlerinde korozyon hızı lineer bağıntıda olup beyaz ve kırmızı pas oluşum süreleri artmaktadır. Artan sıcaklık düşen pH değerlerinde reaksiyon hızı artmakta ve parabolik bağıntı göstermektedir.

pH değerinin 7 olduğu ve sıcaklığın 35°C olduğu durumda beyaz pas görülme süresi 600 saat üzeri ve kırmızı pas görülme süresi 1200 saat üzeridir. pH = 7 değeri sabit tutularak sıcaklık artışına göre grafikler incelendiğinde beyaz ve kırmızı pas sürelerinin azaldığı tespit edilmiştir. 49°C'deki beyaz pas ve kırmızı pas oluşum süreleri sırasıyla 100 - 200 saat ve 300 - 600 saat saat aralığına kadar düşmektedir.

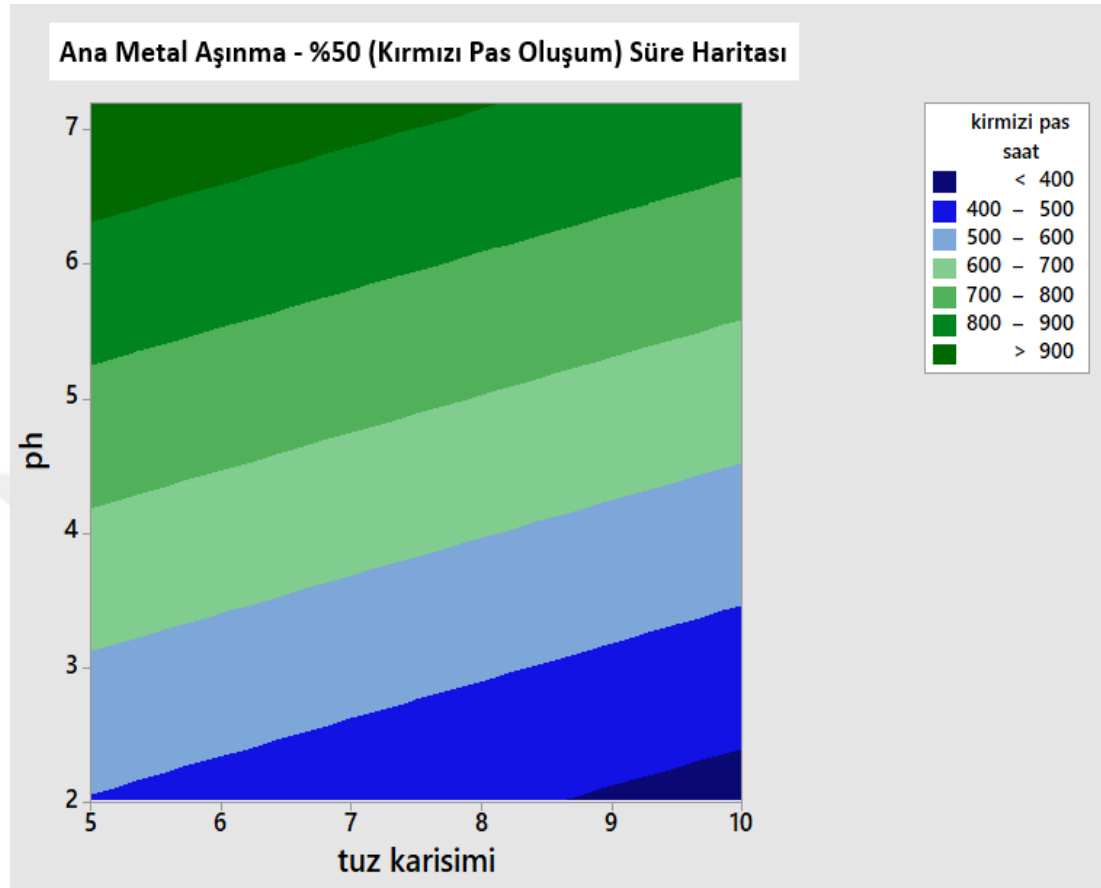
T = 35°C değeri sabit tutularak pH azalışına göre grafikler incelendiğinde beyaz ve kırmızı pas sürelerinin azaldığı tespit edilmiştir. pH = 2'deki beyaz pas ve kırmızı pas oluşum süreleri sırasıyla 200 - 300 saat ve 600 - 900 saat saat aralığına kadar düşmektedir. Sıcaklık - pH korelasyonu incelendiğinde sıcaklığın daha etken bir parametre olduğu doğrulanmaktadır.

Şekil 5.33'de pH-tuz karışımı değerlerine bağlı beyaz pas oluşum (kaplama dayanım) süre haritası verimiştir.



Şekil 5.33 : Tuz karışımı ve pH değerine bağlı kaplama dayanım süre haritası.

Şekil 5.34’de tuz karışımı - pH ilişkisinin kırmızı pas oluşum (ana metal aşınma) süre haritası verilmiştir.



Şekil 5.34 : Tuz karışımı ve pH değerine bağlı %50 ana metal aşınma süre haritası.

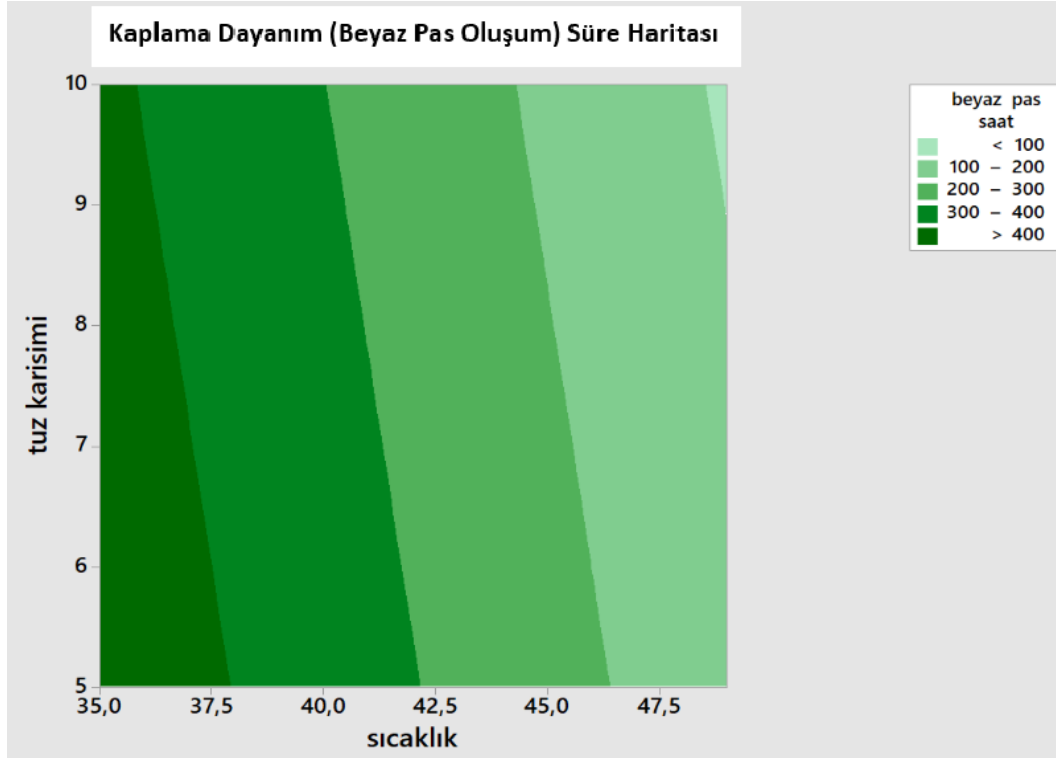
pH – tuz oranı grafiğinin korozyon sürelerine etkisi incelendiğinde korozyon hızı lineer bağıntıda olup pH parametresinin etken parametre olduğu gözlenmektedir.

pH = 7 değeri sabit tutularak tuz oranı % 5 ve %10 değerlerinde beyaz ve kırmızı pas oluşum sürelerinin değişmediği görülmektedir (beyaz pas süresi: 400 saat üzeri, kırmızı pas süresi 900 saat üzeri).

Tuz oranı % 5 sabit tutularak pH = 2 değerinde korozyon süresinin beyaz ve kırmızı pas için sırasıyla 150 - 200 saat ve 400 – 500 saat olduğu ve pH = 7 değerindeki sürelerle göre önemli ölçüde azaldığı görülmektedir.

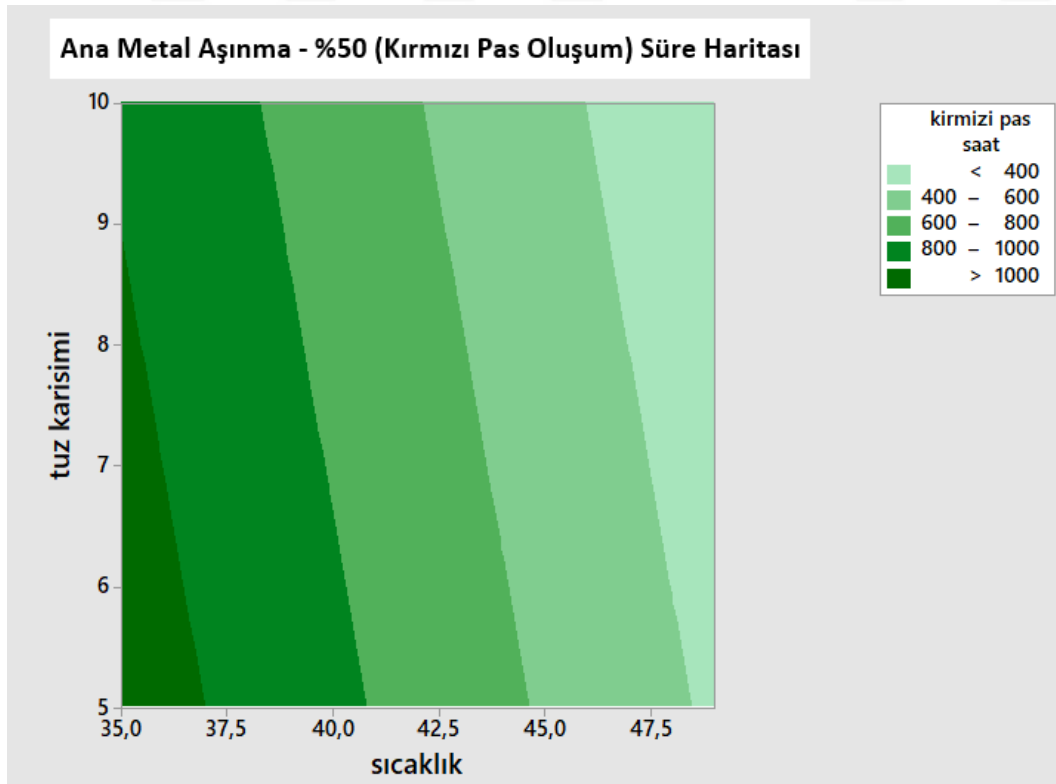
Azalan pH değerlerinde beyaz ve kırmızı pas oluşum süreleri kısaltmakta, tuz karışım oranının kaydadeğer bir etki göstermediği görülmektedir.

Şekil 5.35’te sıcaklık - tuz karışımı değerlerine bağlı beyaz pas oluşum (kaplama dayanım) süre haritası verimiştir.



Şekil 5.35 : Tuz karışımı ve sıcaklık değerine bağlı kaplama dayanım süre haritası.

Şekil 5.36 da tuz karışımı - sıcaklık ilişkisinin kırmızı pas oluşum (ana metal aşınma) süre haritası verilmiştir.



Şekil 5.36 : Tuz karışımı ve sıcaklık değerine bağlı %50 ana metal aşınma süre haritası.

Sıcaklık – tuz oranı grafiğinin korozyon sürelerine etkisi incelendiğinde korozyon hızı lineer bağıntıda olup sıcaklık parametresinin etken parametre olduğu gözlenmektedir.

Sıcaklık = 35°C değeri sabit tutularak tuz oranı % 5 ve % 10 değerlerinde beyaz ve kırmızı pas oluşum sürelerinin değişmediği görülmektedir (beyaz pas süresi: 400 saat üzeri, kırmızı pas süresi: 1000 saat üzeri).

Tuz oranı % 5 sabit tutularak sıcaklık = 49°C de korozyon süresinin beyaz ve kırmızı pas için sırasıyla 100 - 200 saat ve 400 saatten düşük olduğu; sıcaklık = 35°C değerindeki sürelerle göre önemli ölçüde azaldığı görülmektedir.

Artan sıcaklık değerlerinde beyaz ve kırmızı pas oluşum süreleri kısalmakta, tuz karışım oranının kaydadeğer bir etki göstermediği görülmektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

7 mikron kalınlığında çinko kaplamalı plakaların kaplama kalınlıkları tahribatsız olarak ölçülmüş, tuzlu su sisi testi ASTM B117 standardına ve ve FIAT 50180 normuna uygun olarak plakalara uygulanmış, ve yüzdesel pas oranını hesaplamak için 150mm x 100 mm boyutlarındaki şablon 150 kareye bölünerek oluşturulmuştur ve korozyon sonuçları görsel yorumdan koparılarak veri sayısallaştırılmıştır.

ASTM B117 standardı ve FIAT 50180 normunda belirtilen test koşullarındaki sıcaklık, pH ve %tuz oranı parametre değerleri değiştirilerek beyaz ve kırmızı pas sürelerinin kısaltılmasına başka bir deyişle korozyonun hızlandırılmasına yönelik yapılan çalışmaların sonuçları ile sonraki aşamalarda yapılabilecek çalışmalara yönelik öneriler aşağıda sıralanmıştır.

- Deneylerin gerçekleştirildiği plakaların kaplama kalınlıkları tahribatsız olarak doğrulanmış ve tuz sisi spray testine dörderli olarak atılması sağlanarak plakaların çoklu değerlendirilmesi sağlanmıştır. Burada kaplama kalınlığı ve test düzeneğindeki oluşabilecek herhangi bir zaafiyetten kaynaklı sonuçların yanlış yönlendirilmesi engellenmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen çıktıların doğru yorumlanabilmesi ve sağlıklı bir analiz gerçekleştirebilmek için bu yöntem geliştirilmiştir.
- Deney sonuçları beyaz ve kırmızı pas oluşma süresine dayandığından her bir deney setinin aynı şartlarda değerlendirilebilmesi için şablonlar oluşturulmuştur. Böylece korozyon oluşumu görsel yorumdan koparılıp sayısallaştırılmış ve bütün test şartları için aynı aralıktaki sınır çizgide testler sonlandırılmıştır.
- Tuz oranı ölçümü için kullanılan refraktometre, testlerin gerçekleştirildiği korozyon test kabini, pH ölçümü için kullanılan pH metre gibi test boyunca kullanılan cihaz ve kaynaklar tüm setler için sabit tutulmuş olup olası bir

sapma ve ya farklılık engellenmiş ve sonuçların aynı süreçlerden ve sistemlerden gelen veriler olarak elde edilmesi ve değerlendirilmesi sağlanmıştır.

- Öncelikli yapılan test ilgili normlarda belirtilen nominal koşul referans alınarak gerçekleştirilmiş olup görülen beyaz pas ve kırmızı pas oluşum süresi kaydedilerek bu çalışma sıcaklık, pH değeri ve tuz oranı değiştirilerek gerçekleştirilen diğer testlerin referans teste oranla ne kadar hızlandığı prensibine dayandırılmıştır.
- Yapılan deneyler sonrası çıktılar ana değişkenlerin bireysel etkileri yanısıra birlikte etkileri de değerlendirmeye alınmıştır. Sıcaklık, pH değeri ve tuz karışımı sistemdeki ana parametreler olup bu değişkenlerin tekil etkilerinin yanı sıra kombinasyonlu etkilerinin de incelenmesi sağlanmıştır.
- Deneysel çalışmaların tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemi ile yapılması durumunda çok sayıda deney yapılmasını gerektirmektedir. Bunun sonucu olarak da çok fazla zamana ihtiyaç olduğu ve maliyeti artıracığı için deney sayısını azaltan ve maliyeti düşüren DOE (Design of Experiment) deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen çıktılar Minitab paket programında analiz edilmiş olup sistemin güvenilirliği hesaplanarak her bir değişken için deneylerin yapıldığı limitlerde istatistiksel olarak rastgele seçilen değerlerde beyaz pas ve kırmızı pas sürelerinin hesaplanabilmesi sağlanmıştır.
- Beyaz pas oluşum süresinin kısılmasındaki en etken parametre sıcaklık artışıdır. Sonrasında sırasıyla pH değeri ve sıcaklıkve pH kombinasyonu etkisi olarak sıralama yapılabilir. Tuz oranının etkisi diğer parametrelere bakıldığında çok daha düşüktür.
- Kırmızı pas oluşumu için en etken parametre sıcaklıktır. Etki sıralamasının pH değeri, sıcaklık ve pH'ın kombinasyonu, tuz karışımı ve sıcaklık ve tuz karışımı kombinasyonu şeklinde olduğu görülmüştür.
- Yüksek sıcaklarda ve düşük pH değerlerinde beyaz ve kırmızı pas oluşumu artmakta, korozyon çok daha hızlı bi şekilde ilerlemektedir ancak tuz oranı için dalgalanan değerler gözlenmiştir. Bu dalgalanma Minitab paket programında analiz edilmiş olup sistem içerisinde tuz oranının P değeri (olası hata payının) yüksek olduğu doğrulanmıştır.

- Yapılan değerler sonucunda sistemin beyaz pas oluşumu için %72,85, kırmızı pas oluşumu için ise % 88,51 genellebilirlikte (güvenilirlikte) olduğu ortaya konmuştur.
- Yapılan değerlendirme sonucu nominal test şartı referans alınıp en yüksek sıcaklık ve tuz oranı değeri ile en düşük pH değeri ile yapılan deneydeki plakaların en kısa sürede korozyona uğradığı ve bu çalışma ile korozyon oluşum süresinin kırmızı pas için % 91,44 oranında, beyaz pas içinse % 97,91 oranında kısaldığı gözlenmiştir.

6.2 Öneriler

- Bu çalışmada kaydedilen %5 kırmızı pas görünümü ile %50 kırmızı pas korozyon süresinden yola çıkılarak kırmızı pas ilerleme hızı üzerine bir çalışma yapılabilir.
- Korozyona etki eden etkenler araştırılıp aynı kaplama tipi ve kalınlığı için farklı parametreler sisteme dahil edilerek farklı deney düzenekleri hazırlanıp hızlandırılmış korozyon çalışmaları yapılabilir.
- Aynı parametreler kullanılarak farklı kaplama tipleri ve kalınlıkları üzerinde deneysel çalışmalar yapılabilir.
- Aynı kaplama tipi ve kalınlık ile farklı pasivasyon sürelerine tabii tutulan numuneler üzerinden deneysel çalışmalar yapılarak pasivasyon süresinin korozyona etkisi incelenebilir.
- Aynı kaplama tipi ve kalınlığına sahip sabit test koşullarında farklı geometrilerde parçalar kullanılarak deneysel çalışmalar yapılabilir.

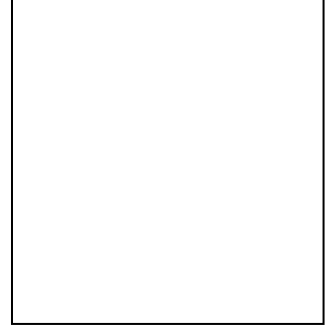


KAYNAKLAR

- [1] **Baycık, H., Koltuk F., Müftüoğlu F.** (2003). Galvanizli Çeliklerin Mikroyapısı, Z.K.Ü. Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, İmalat ve Konstrüksiyon. ABD.
- [2] **Tolga, A.Ç.** Malzeme Bilimi ders notu, Galatasaray Üniversitesi, İstanbul.
- [3] **GAA** (2003). Hot Dip Galvanizing –Process, Applications, Properties, Galvanizers, Association of Australia.
- [4] **Kakani, S.L., Kakani, A.** (2004). Material Science, p. 382-394, New Age International, Daryaganj, Delhi.
- [5] **Tangız, Ü.G.** (2003). Bazı Doğal Bitki Ekstratlarının Demirli Malzemelerin Korozyonu Üzerine İnhibitör Etkilerinin Araştırılması (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Adana.
- [6]
- [7] **Genies E., Boyle A., Lapkowski, M., Tsintavis C.** (1990). Synthetic Metals, 36, 2, 139-182, Drexel University, USA, Philadelphia.
- [8] **Doruk, M.** (1982). Korozyon ve Önlenmesi, p.44-126, Odtü Yayınları, Ankara.
- [9] **Batchelor, A.W., Lam, L.N. ve Chandrasekaran, M.** (2002). Materials Degradation and its Control by Surface Engineering, p. 219-225, Imperial College Press, London.
- [10] **Chattopadhyay, R.** (2001). Surface Wear Analysis Treatment, and Prevention, p. 162-165, ASM International, Materials Park, OH.
- [11] **Yetkin, H., Arkun, E.** (2004). Metallerin elektrolitik yöntemlerle kaplanması II-Bakır kaplama, TÜBİTAK, Ankara
- [12] **Weisenberger, L.M., Durkin, B.J.** (1996). Copper plating, ASM Handbook, Vol.5 (Surface Engineering), ASM International (The Materials Information Society), USA.
- [13] **Snyder, D.L., Long, J.** (1984). Typical processing and operating sequences, Electroplating Engineering Handbook, 4th Edition, Edited by Lawrence J.Durney, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [14] **TS EN 10244-5.** (1997). Çelik ve tel mamülleri-çelik tel üzerine demir dışı metal kaplama Bölüm 5: Nikel kaplama,Türk Stadartları Enstitüsü, Ankara.
- [15] **Saraç, S.** (1995). Metal Kaplanma ve Elektrokimyasal Teknolojiler, İTÜ Fen Edebiyat Fak., Çağlayan Kitapevi, İstanbul.
- [16] **Chattopadhyay, R.** (2001). Surface Wear Analysis Treatment, and Prevention, p. 162-165, ASM International, Materials Park, OH.
- [17] **Di Bari, G.A.** (1996). Nickel plating, ASM Handbook, Vol.5(Surface Engineering), ASM International, USA.
- [18] **Satıcıoğlu, F.** (2003). Nikel kaplama banyolarında komponentler ve çalışma limitleri, Yüzey işlemler, 35(1), İstanbul.

- [19] **Chan, K.C., Wang, S.H.** (2001). The effect of a coatings on the springback of integrated circuit leadframes, Journal of Materials Processing Technology, Hong Kong.
- [20] **TS ISO 4526** (1999). Metalik kaplamalar-mühendislik amaçlı-elektrolitik nikel kaplamalar, Türk Stadartları Enstitüsü, Ankara.
- [21] **Marder A.R.** (2000). The metallurgy of zinc-coated steel, Department of Materials Science and Engineering, Lehigh University, Bethlehem, PA, 18015-3195, USA.
- [22] **Ye, M., Delplancke, J.L., Berton, G., Segers, L., Winand, R.** (1998). Characterization and adhesion strenght study of Zn coatings electrodeposited on steel substrates, Surface and Coatings Technology, 105: 184-188, Brussels, Belgium
- [23] **Akarçay, İ.** (2000). Elektrolitik çinko kaplama, Yüzey işlemler, 19(4): 204-207, İstanbul
- [24] **Snyder, D.L., Long, J.** (1984). Typical processing and operating sequences, Electroplating Engineering Handbook, 4th Edition, Edited by Lawrence J.Durney, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [25] **Graham, A.K., Johnston, S.S.** (1984). Continuous plating equipment for steel mill products, Electroplating Engineering Handbook, 4th Edition, Edit. by Lawrence J.Durney, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [26] **İsfendiyyaroğlu, A., Saraç, S.** (1980). Elektrokimyanın Endüstriye Uygulanması, İTÜ Kimya Fak. Matbaası, İstanbul.
- [27] **Uncuoğlu, N., Tellioğlu, C.** (1998). Siyanürsüz-alkali çinko kaplama prosesi, Yüzey işlemler, 8(4): 216-218, İstanbul.
- [28] **Ashassi-Sorkhabi H., Hagrahi A., Parvini-Ahmadi N., Manzoori, J.** (2001) Zincnickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current, Surface and Coatings Technology, Yunlin University, Taiwan
- [29] [http://www.teknokaplama.com/teknikbilgi/pasivasyonlardaucdegerlikli\(trivalent\)vealtidegerlikli\(hexavalent\)krom.pdf](http://www.teknokaplama.com/teknikbilgi/pasivasyonlardaucdegerlikli(trivalent)vealtidegerlikli(hexavalent)krom.pdf)
- [30] **Çoban K.** (2006). Ketonik Bazlı Reçinelerle Paslanmaz Çelik be Bakırın Korozyonunun Önlenmesi, Yüksek Lisans Bitirme Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [31] **Singleton R. ve Singleton Corp.** (2012). Accelerated Corrosion Testing-Metal Finishing, Cleveland, Ohio

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Arife Gülsüm GÜLÇELİK
Doğum Tarihi ve Yeri : Antalya – 25.04.1990
E-posta : gulsumgulcelik@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Süleyman Demirel Üniversitesi, Makine Mühendisliği
- **Yükseklisans** :