KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO, NİKEL VE NİKEL/KOBALT KAPLANMIŞ YÜKSEK KARBONLU ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Metalurji Müh. Hakan Mete GÖKERGİL

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. H. İbrahim ÜNAL

KOCAELİ, 2010

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO, NİKEL VE NİKEL/KOBALT KAPLANMIŞ YÜKSEK KARBONLU ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hakan Mete GÖKERGİL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 18 HAZİRAN 2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 05 AĞUSTOS 2010

Tez Danışmanı
Yrd.Doç.Dr. H.İbrahim ÜNAL
(.....)

Üye
Prof.Dr. Ahmet ÜNAL
(.....)

Üye
Doç.Dr. Sibel ZOR
(.....)

KOCAELİ, 2010

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çevre kirliliğinin insan yaşamının geleceğini tehdit etmeye başlamasıyla, çevrenin korunmasına yönelik yaptırımlar ve duyarlılıklar artmıştır. Ayrıca korozyon kayıplarının neden olduğu ekonomik zararların gerçek boyutlarının anlaşılmasıyla birlikte yüksek korozyon hızına sahip olan karbon çeliklerini korozyondan koruma yöntemlerini geliştirme çalışmaları artmıştır. Araştırmacılar, çelik korozyonunu önlemede etkili olan fakat toksik etkileri nedeniyle tercih edilmeyen elektrokimyasal kaplama malzemelerinin yerini alabilecek kaplamaların geliştirilmesi üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Korozyon önleme amaçlı elektrokimyasal kaplama sisteminin geliştirilmesinde oluşturulan kaplamanın korozyon davranışı üzerine etkilerinin iyi anlaşılması çok önemlidir. Bu çalışmada, asidik kaplama banyolarında oluşturulan çinko, nikel ve nikel/kobalt kaplamaların çelik malzeme korozyonu üzerindeki etkileri elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

Tez çalışmam sürecinde, KOÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuarı ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuar imkanlarından faydalanmamı sağlayan, bilgi ve tecrübesiyle çalışmamın tüm aşamalarında destek vererek yönlendiren Sayın Doç. Dr. Sibel ZOR' a ve danışmanım Sayın Yrd.Doç. Dr. H. İbrahim ÜNAL' a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarıma yardım ve desteklerinden dolayı KOÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü araştırma görevlisi Sayın Hatice ÖZKAZANÇ başta olmak üzere KOÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü araştırma görevlisi Sayın Uzm.Yük.Müh. Serap GÜMÜŞ, Fulya Kahraman, Enes TURGUT, Erdem KARAKULAK, Funda DEMİRCAN, Hakan ATAPEK ve elektro kaplama konusundaki deneyimleri ile çalışmama destek olan Sayın Mustafa GÖKTEPE ve Galtek-Kimya çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR viii
ÖZET ix
İNGİLİZCE ÖZET x
1. GİRİŞ 1
2. METALLERİN KOROZYONU 3
2.1. Korozyon Tanımı ve Temel Kavramlar 3
2.2. Korozyonun sınıflandırılması 4
2.3. Korozyon Gelişimi 9
2.4. Korozyonda Elektrokimyasal Mekanizma 11
2.5. Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik 13
2.5.1. Potansiyel – pH diyagramları 16
2.5.2. Pasifleşme 18
2.6. Korozyonu Önleme yöntemleri 20
2.6.1. Malzeme seçimi 20
2.6.2. Isıl işlem 20
2.6.3. Uygun Tasarım 21
2.6.4. Katodik Koruma 21
2.6.5. Korozyon Önleyicisi (İnhibitör) Kullanımı 22
2.6.6. Yüzey Kaplama 23
3. METAL KAPLAMA 24
3.1. Metal Kaplama Yöntemleri 25
3.2. Elektrolitik Kaplama 27
3.2.1. Katot 28
3.2.2. Anot 29
3.2.3. Elektrolit 30
3.2.4. Kaplama banyosu tankı 34
3.3. Elektrolitik Kaplamada İşlem Basamakları 36
3.3.1. Yüzey Hazırlama İşlemleri 37
3.3.2. Elektrolitik kaplama işlemi 40
3.4. Kaplama İşleminde Etkili Faktörler 49
3.4.1.Akım yoğunluğu 49
4. MALZEME VE YÖNTEM 63
4.1. Çalışma Elektrodunun Özellikleri ve Hazırlanması 63
4.2. Çalışma Elektrotu Yüzey Temizliği 64
4.3. Elektrolitik Kaplama Çalışmaları 66
4.4. Elektrokimyasal Ölçümler 68
4.5. Yüzey analizi 70
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA 71

5.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçüm Sonuçları....71
5.2. Lineer Polarizasyon (LP) Ölçüm Sonuçları....76
5.3. Açık Devre Potansiyel Ölçüm Sonuçları....79
5.4. Kronoamperometri Ölçüm Sonuçları....82
5.5. Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri Ölçüm Sonuçları....85
5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçüm Sonuçları....88
5.7. Yüzey Analiz Sonuçları....110
5.7.1. Mikro sertlik ölçüm sonuçları....110
5.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlar....110
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....121
KAYNAKLAR....122
ÖZGEÇMİŞ....125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Çeliğin korozyon çevrimi (Davis, 2003). 3
Şekil 2.2: Korozyonun dört temel unsurunun şematik gösterimi 9
Şekil 2.3: Demirin Hidroklorik asit ortamında korozyon mekanizması 11
Şekil 2.4: Demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı (a) bölgesel (b) reaksiyon gösterimi 17
Şekil 2.5: Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi.....19
Şekil 3.1: Elektrolitik kaplama düzeneğinin şematik gösterimi 27
Şekil 3.2: Askılı tip kaplama tankı (Galvonateknik.org, 2010b).....35
Şekil 3.3: Dolap tipi kaplama tankları (Galvonateknik.org, 2010b).....36
Şekil 3.4: Elektriksel göç ve difüzyon (Galvanoteknik.org, 2010c).....42
Şekil 3.5: Kristal çekirdeğinin oluşması ve büyümesi (Galvanoteknik.org, 2010b). .43
Şekil 3.6: Elektro kaplama işleminde akım yoğunluğu-gerilim 46
Şekil 3.7: Katotta oluşan film tabakası etkisi (Galvanoteknik.org, 2010c). 49
Şekil 3.8: Katmanlaşmanın etkileri (Galvanoteknik.org, 2010c). 57
Şekil 3.9: Asitli banyoda katot filmi (Galvanoteknik.org, 2010c). 60
Şekil 3.10: Kaplamanın dağılımı (Galvanoteknik.org, 2010c). 61
Şekil 3.11: Kaplamanın dağılıma gücü (Galvanoteknik.org, 2010c). 62
Şekil 4.1: Çalışma elektrodu 64
Şekil 4.2: Metkon zımparalama ve parlatma cihazı.....65
Şekil 4.3: Güç kaynağı (GW PPE-3323 RS 232C).....68
Şekil 4.4: PAR 263A Potansiyostat/Galvnostat Cihazı 69
Şekil 4.5: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üçlü elektrot sistemi.....69
Şekil 4.6: Power Suite – PowerCorr programı ile Tafel ekstrapolasyon analizi 70
Şekil 5.1: %0,8 C' lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi 72
Şekil 5.2: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi 73
Şekil 5.3: Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi.....74
Şekil 5.4: Ni-Co kaplı %0,8 C' lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi ...75
Şekil 5.5: %0,8 C' lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi.....76
Şekil 5.6: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi.....77
Şekil 5.7: Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi 77
Şekil 5.8: Ni-Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi 78
Şekil 5.9: %0,8 C' lu çeliğin açık devre potansiyel'in zamanla değişimi.....79
Şekil 5.10: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin açık devre potansiyel'in zamanla değişimi.80
Şekil 5.11: Ni kaplı %0,8 C' lu çeliğin açık devre potansiyel'in zamanla değişimi .80
Şekil 5.12: Ni-Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin açık potansiyel'in zamanla değişimi.....81
Şekil 5.13: Kaplamasız %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi.....82
Şekil 5.14: Zn kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi 83
Şekil 5.15: Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi 83

Şekil 5.16: Ni-Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi....84
Şekil 5.17: Kaplamasız %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi....86
Şekil 5.18: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin %3' lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi....86
Şekil 5.19: Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi....87
Şekil 5.20: Ni/Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi....87
Şekil 5.21: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....90
Şekil 5.22: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....91
Şekil 5.23: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....92
Şekil 5.24: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....93
Şekil 5.25: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....94
Şekil 5.26: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....95
Şekil 5.27: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....96
Şekil 5.28: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....97
Şekil 5.29: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....98
Şekil 5.30: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....99
Şekil 5.31: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....100
Şekil 5.32: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....101
Şekil 5.33: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....102
Şekil 5.34: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....103
Şekil 5.35: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....104
Şekil 5.36: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....105
Şekil 5.37: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....106
Şekil 5.38: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....107
Şekil 5.39: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi....108

Şekil 5.40: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi 109
Şekil 5.41: %0,8C'lu çeliğin %3'lük Nital çözeltisinde dağlama sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000……113
Şekil 5.42: %0,8 C'lu çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000.....113
Şekil 5.43: %0,8 C'lu çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000.....114
Şekil 5.44: %0,8 C'lu çeliğin %3 NaCl çözeltisine 10 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000.....114
Şekil 5.45: Zn kaplanmış karbon çeliğin, kaplama sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000……...115
Şekil 5.46: Zn kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000……115
Şekil 5.47: Zn kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 3500……116
Şekil 5.48: Zn kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 10 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000.....116
Şekil 5.49: Ni kaplanmış çeliğin, SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000……..117
Şekil 5.50: Ni kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000……117
Şekil 5.51: Ni kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000……...118
Şekil 5.52: Ni kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 10 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000.....118
Şekil 5.53: Ni/Co kaplı çeliğin SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d)x5000 119
Şekil 5.54: Ni/Co kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000.....119
Şekil 5.55: Ni/Co kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000.....120

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 : Metalik korozyonda çok sık oluşan çeşitli katodik tepkimeler 12
Tablo 4.1 : Standart elektrot potansiyel serisi 15
Tablo 4.1 : Çalışma elektrotu kimyasal bileşimi 63
Tablo 4.2 : Çinko kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri.....66
Tablo 4.3 : Nikel kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri.....66
Tablo 4.4 : Nikel-Co alaşım kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri.....67
Tablo 5.1 : Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler 75
Tablo 5.2 : Lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen Rp değerleri.....78
Tablo 5.3 : Elektromotor-kuvvet serisi (Avner, 1974) 82
Tablo 5.4 : Mikro sertlik ölçüm sonuçları.....110

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

Simgeler

E	Potansiyel
I	Akım yoğunluğu
R	Direnç
Rp	Polarizasyon direnci
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
I_{KOR}	Korozyon akım yoğunluğu
A	Amper
μA	Mikro amper
mA	Mili amper
$(dE/dI)_{i\rightarrow 0}$	Polarizasyon eğrisinin eğimi
βa	Anodik tafel eğimi
βc	Katodik tafel eğimi
R	Direnç
C	Couloumb
F	Faraday
Q	Yüzey yükü
Qa	Anodik yüzey yükü
Qk	Katodik yüzey yükü
Qnet	Net yüzey yükü
ΔE0	Serbest Enerji
ΔE_{PD}	Potansiyel duvarı genişliği
cm	Santimetre
mm	Milimetre
V	Volt
mV	Milivolt

Kısaltmalar

ADP	Açık devre potansiyeli
CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopi
LP	Lineer Polarizasyon
KE	Kaplama Etkinliği
OCP	Open circuit potential
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

ÇİNKO, NİKEL VE NİKEL/KOBALT KAPLANMIŞ YÜKSEK KARBONLU ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Hakan Mete GÖKERGİL

Anahtar kelimeler: Elektrolitik kaplama , Korozyon, Elektrokimya

Özet: Bu çalışmanın amacı, elektrolitik kaplamaların yüksek karbonlu çeliğin korozyon davranışı üzerine etkisinin elektrokimyasal yöntemlerle araştırılmasıdır. İlk olarak yüksek karbonlu çelik Zn, Ni ve Ni/Co ile asidik banyoda elektrolitik kaplanmıştır. Elde edilen tüm kaplamalar homojen, sıkı ve kararlı görünümdeydi. Kaplanmış ve kaplamasız çelik numunelerin korozyon davranışları % 3'lük NaCl çözeltisi içinde elektrokimyasal yöntemlerle ve SEM yüzey analizi ile incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen korozyon akım yoğunluğundan kaplamaların etkinliği (KE) hesaplanmıştır. Lineer polarizasyon (LP) ölçümleri ile polarizasyon dirençleri bulunmuştur. Kronoamperometri (CA) ve dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri ile korozyon mekanizmaları araştırılmıştır. 12 saatlik açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri, 1., 4., 24, 48., 72., saatlerde elde edilen elektrokimyasal empedans spektrometre (EIS) ölçümleri ve 1., 5., 10. gün taramalı elektron mikroskobunda (SEM) elde edilen yüzey görüntüleri ile korozyon davranışlarının zamana bağlı etkileri incelenmiştir. Yapılan tüm ölçüm ve analiz sonuçları birbirini destekler yönde olmuştur. Elde edilen sonuçlardan yüksek karbonlu çeliğin korozyonunun önlenmesinde % 89.6 K.E., 178 Ω LP direnci ve 72 saat sonunda 1120 Ω polarizasyon direnci ile nikel kaplamanın en etkili kaplama olduğu bulunmuştur. Ni elektro kaplamayı, Ni/Co ve Zn kaplama azalan etki sıralamasıyla takip etmiştir.

INVESTIGATE CORROSION BEHAVIOR OF ZINC, NICKEL, AND NICKEL/COBALT ELEKTRODEPOSITED HIGH CORBON STEEL

Hakan Mete GÖKERGİL

Keywords: Electroplating, Corrosion, Electrochemistry

Abstract: The objective of this study is to investigate corrosion behaviour of electro-deposited high carbon steel using electrochemical methods. Primarily Zn, Ni and Ni/Co are electrodeposited on carbon steel substrate in an acidic bath. All the obtained substrates seemed homogenous, compact and stable. The corrosion behaviour of electroplated and non electroplated substrates were investigated using electrochemical methods in %3 NaCl solution and scanning electron microscopy (SEM) surface analysis. Using corrosion current intensity obtained from the results of potentiodynamic polarization measurements the affectivity of plating (AP) is calculated. Using the linear polarization measurements, polarization resistances is calculated. Corrosion mechanisms are investigated using chronoamperometry (CA) and cyclic voltammetry (CV). By analyzing the12 hour open circuit potential (OCP) measurements, electrochemical impedance spectrometry (EIS) measurements taken at 1, 4, 24, 48, 72 hours and SEM surface scans in the 1, 5, 10 days, corrosion behaviour changes with time is investigated. All the measurements and analysis were in accordance. Obtained results showed that in corrosion prevention of high carbon steel, % 89.6 AP., 178 W LP resistances and with 1120 W polarization resistance at the 72 hour, Ni electroplating is found to be most effective. Ni/Co followed Ni electroplating while Zn had the least corrosion resistance.

1. GİRİŞ

Günümüzde otomotiv, inşaat, madencilik, denizcilik, taşımacılık, uzay sanayinde, su-petrol boru hatlarının ve ev araçlarının yapılmasında kısacası üretimin ve tüketimin olduğu her alanda çelik malzeme kullanılır. Günümüzde en çok kullanılan alaşım çeliktir. Çelik alaşımı üzerinde yapılan yeni çalışmalar ve geliştirilen yeni formlar çelik alaşımından kolay vazgeçilmeyeceğinin kanıtıdır.

Çelik olarak tanımlanan 8000'den fazla metal üretilmekte olup, bunların içerisinde 120 kadarı paslanmaz çelik olarak nitelendirilir. Bu sayılar bile, endüstri için konunun önemini açıklamada bir ölçek oluşturmaktadır (Serficeli, 2000).

Çelikler içinde en geniş kullanım alanına sahip olan karbon çelikleridir. % 1.4' e kadar karbon (C) içeren Fe-C alaşımları karbon çeliği olarak tanımlanmaktadır. Yüksek karbon çelikleri % 0.60 - % 1.4 arasında karbon içeren en sert, en dayanıklı ve en düşük sünekliğe sahip karbon çelikleridir. Karbon çeliklerinde % 0.8 C' a kadar çekme gerilmesi ve akma sınırı değeri artar, fakat bu değerden sonra kırılganlık artar, süneklik azalır ve gevrekleşir. % 0.8 C'lu çelikte yumuşak ferrit (α-Fe) matriks içinde sementit (Fe_3C) lamellerinden oluşan perlitik yapı, karbon çeliğine kompozit malzeme özelliği kazandırmaktadır.

Karbon çeliklerinin yaygın olarak kullanılmasının önemli nedenlerinden biri de diğer malzemelere kıyasla daha düşük maliyete sahip olmalarıdır. Fakat karbon çeliklerinin çevresel ortam korozyonundan korunma dirençleri daha düşüktür dolayısıyla kayıpları daha fazladır.

Korozyon; tanklar, depolar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele beton ve çelik ayakları, gemiler, makine parçaları, arıtma tesisleri gibi metalik malzemenin kullanıldığı her yerde görülmektedir. Bütün bu yapılarda kullanılan metaller,

korozyon nedeniyle tasarlanan kullanım ömürlerinden çok daha önce işletme dışı kalmakta bu da büyük ekonomik kayıplara neden olmaktadır.

Elektrolitik kaplamalar çelik korozyonu önlemde kullanılan en yaygın ve eski yöntemlerden biridir. Son yıllarda çevre kirliğinin doğal yaşam ve insan yaşamı üzerinde oluşturduğu tehdit kaçınılmaz bir noktaya geldiği fark edilmesiyle, toplumlarda çevreye karşı duyarlılık ve yaptırımlar hızla artmıştır. Araştırmacılarda çelik korozyonunu önlemede kullanılan, toksik özellikleriyle insan sağlığı ve çevre konusunda tehdit oluşturan siyanürlü kaplama banyoları ve kadmiyum kaplamaların yerini alabilecek kaplama geliştirme çalışmalarına araştırmacıların ilgisi artmıştır.

Abou-Krisha ve ekibi Zn-Ni-Co üçlü alaşım kaplamaların çeliğin korozyonu önleme etkisini farklı ortamlarda elektrokimyasal yöntemler ile araştırmışlardır (Abou-Krisha, 2008).

Ortiz ve ekibi 2009 yılında çelik malzeme üzerine Zn, Zn-Co ve Zn-Mn alaşım elektro kaplamalarının korozyon davranışı üzerinde çalışmıştır (Ortiz, 2009).

2009 yılında Heydari ve ekibi siyanür içermeyen zayıf alkali banyoda çelik numune üzerine kapladıkları Zn ve Zn-Co alaşım kaplamaların % 3.5 NaCl çözeltisinde korozyon davranışlarını incelemişlerdir (Heydari, 2009)

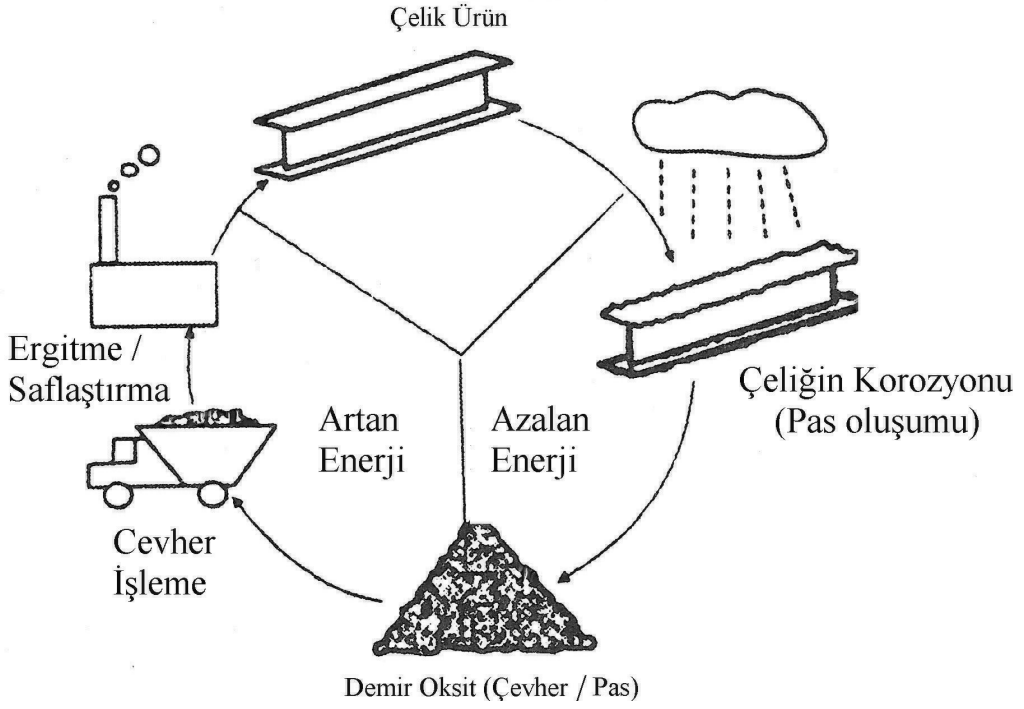
Rahsepar ve Bahrololoom, Zn ve Ni/Zn çok katmanlı elektro kaplamaların 8 katmana kadar EIS ölçümleriyle % 3.5 NaCl çözeltisinde çelik malzemenin korozyonuna etkisini 2009 yılında çalışmışlardır (Rahsepar, Bahrololoom, 2009)

Hammami ve ekibi 2009 yılında, elektrokimyasal yöntemlerle Zn-Ni alaşım elektro kaplama tekniklerinin kaplamanın korozyon davranışı üzerine etkisini araştırmışlardır (Hammami, 2009).

2. METALLERİN KOROZYONU

2.1. Korozyon Tanımı ve Temel Kavramlar

Korozyon genel anlamda, malzeme ve bulunduğu ortam arasındaki kimyasal, elektrokimyasal veya metalürjik etkileşim ile malzemenin tahrip olması olarak tanımlanabilir (Avner, 1974). Korozyon doğal bir süreçtir. Tıpkı suyun en düşük seviyeye akması gibi, tüm doğal süreçler mümkün olan en düşük enerji durumuna yönelirler. Örneğin demir ve çelik en düşük enerji durumuna dönebilmek için diğer kimyasal elementler ile doğal bir birleşme eğilimine sahiptir. Demir ve çelik, kimyasal bileşimi özgün demir cevherine benzeyen hidratlaşmış demir oksit (pas) oluşturmak için, çoğunlukla doğal ortamlarda en çok bulunan oksijen ve su ile birleşir (Davis, 2003). Şekil 2.1: de bir çelik ürününün korozyon çevrimi resimlenmiştir.



Şekil 2.1: Çeliğin korozyon çevrimi (Davis, 2003).

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Bugün, aşağıda belirtilen nedenlerle metalik korozyonun önemi daha da artmaktadır;

- Teknolojinin bütün alanlarında metallerin kullanılması,
- İnşaat sektörünün hızlı bir şekilde çelik yapılara yönelmesi,
- Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu üretimin azalması,
- Yeraltı maden yataklarının sınırlı olması ve verimli maden yataklarının hızla tükeniyor olması gerçeği,
- Korozyon ürünü malzemelerin insan sağlığı ve çevre acısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması,

Korozyon kayıpları ülkelerin gayri milli hasılanın yaklaşık %3,5 - %4,5 'u kadardır. 1970 yılında ABD de korozyon kaybı 70 milyar dolar olarak hesaplanmıştır. 1982 yılında bu kayıp 126 milyar dolar seviyesine kadar yükselmiştir (Üneri, 1998). Amerika Birleşik Devletleri'nde sadece otomobillerin korozyona uğraması ile yıllık 100 milyon dolar ekonomik kayıp söz konusudur (Joseph,2002). İngiltere devlet korozyon komitesinin yaptığı araştırmaya göre, İngiltere'de yıllık 1365 milyon pound korozyon ve korozyonun neden olduğu ekonomik kayıp söz konusudur (Kenneth, 1998).

2.2. Korozyonun sınıflandırılması

Korozyon geniş bir aralıkta farklı biçimlerde meydana gelir. Sınıflandırılması genellikle aşağıdaki üç etmene dayandırılarak yapılır.

1. Korozif ortamın yapısı: Korozyon oluşumuna neden olan ortam sıvı veya nemli ise "ıslak" veya "sulu" korozyon olarak, yüksek sıcaklıktaki gazlar ise "kuru" korozyon olarak tanımlanır.

2. Korozyon oluşum mekanizması: Elektrokimyasal veya doğrudan kimyasal reaksiyon olmak üzere iki tip korozyon oluşum mekanizması vardır. Kimyasal

korozyon genellikle metalik malzemelerin gaz ortamlarla reaksiyonu olarak tanımlanır. Korozyon ürünü metal yüzeyini saran oksit tabakası iyonik ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Elektrokimyasal korozyonda, elektro kimyasal tepkime ile anot ve katot olmak üzere ikili bir elektrot sistemi oluşur. Elektro-kimyasal olarak daha soy olan metal katot olarak davranır. Anyon ve katyonların reaksiyonu elektrokimyasal korozyonu gerçekleştirir.

3. Korozyona uğramış metalin görünümü: Korozyon ya homojendir yada bölgeseldir. Homojen korozyonda metalin bütün yüzeyi aynı hızda korozyona uğrar. Bölgesel korozyon ise metal yüzeyine sadece kısmi alanların etkilendiği durumdur.

Korozyona uğrayan malzeme yüzeyinin görünümüne veya korozyon oluşum mekanizmasına dayandırılarak sınıflandırılan en genel korozyon türleri aşağıda verilmiştir.

Üniform korozyon:
Metal yüzeyinde üniform olarak dağılmış korozyon türüdür. Üniform korozyonda yüzeyin her noktasında korozyon hızı yaklaşık olarak aynıdır. Bu tip bir korozyona atmosferik ortamda açıkta bekletilmiş çeliklerde rastlanılır.

Çukurcuk korozyonu:
Metal yüzeyinin küçük bir bölgesinde sınırlanmış lokal korozyon saldırısıdır. Saldırı sonucu bazı noktalarda çukurcuklar oluşturur. Bu tip korozyon olayında “anot” ve “katot” bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukurcuk gittikçe derinleşerek metalin o noktasında lokal bir hasar meydana getirir.

Erozyon korozyonu :

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması veya metalin korozif sıvıda hareketi halinde birlikte görülen korozyon ve erozyon olaylarıdır. Mekanik ve kimyasal olayların birlikte etkimesi korozyon hızının da artmasına neden olur. Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda (borular, dirsekler, valflar, pompalar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştiriciler vb.) söz konusu olabilir. Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyde de aşınma ve korozyon olayları birlikte gelişebilir.

Galvanik korozyon :

Elektrolitik bir ortamda elektriksel olarak temas halinde bulunan iki farklı metalin maruz kaldığı korozyon çeşididir. Metallerden daha asil olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede katot olan metal korunurken anot olan metal korozyona uğrar.

Seçimli korozyon :

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır.

Yorulmalı korozyon :

Korozif bir ortamda bulunan metalik malzemeler tekrarlı yüklemeler altında yalnızca yorulma veya yalnızca korozyon etkisinde olduğundan daha kısa sürede kullanım dışı kalırlar. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede hasar görmesine neden olur. Mekanik etki nedeni ile metal yüzeyinde oluşan çatlak bölgesi anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Böylece korozyon hız kazanır.

Filiform korozyonu :

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında rasgele dağılmış lifsi şekilde gelişen bir korozyon olayıdır.

Taneler arası korozyon :

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınırlarında meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği döküm malzemelerde ve paslanmaz çeliklerde görülür.

Gerilmeli korozyon :

Korozyon ve çekme gerilmesinin malzemeye birlikte etkimesi sonucu oluşan hasar türüdür. Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise veya bünyesinde artık gerilmeler taşıyorsa, metalin çatlayarak yeni yüzeyler açığa çıkarması, korozyonun başlaması için daha uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, gerilme altında iken deformasyon sonucu bu kabuk çatlayabilir. Dolayısıyla, korozyon hızla devam ederek metalin o bölgesinde hasara neden olur.

Kabuk altı korozyonu :

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından ve yeteri kadar oksijen alamamasından kaynaklanır. Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam yaratır. Kabuğun altı anot, kabuk çevresi ise katot olur. Örneğin, boru yüzeylerini izole etmek amacı ile sarılan cam pamuğu yağış nedeniyle ıslanırsa, bu bölgelerde şiddetli bir kabuk altı korozyonu başlar.

Kaçak akım korozyonu :

Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin, bir yeraltı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir.

Mikrobiyolojik korozyon :

Mikrobiyolojik korozyon, mikroplar, bakteriler ve mantarlar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyondur. 100 yılı aşkın bir süre önce ortaya çıkarılan MIC'in, modern endüstriyel sistemler için ciddi bir problem olduğunun farkına son 30 yılda varılmıştır. Metal ve yapı malzemelerine olan korozyon zararlarının yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır. Mikrobiyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyonun reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda mikrobiyolojik korozyon olayına nadiren rastlanır.

Krevaj korozyonu :

Bir metal yüzeyinin ortam şartlarından korunmuş bölgesinin yakınında veya bitişiğinde görülen lokal korozyondur.

Fretaj korozyonu :

Yük altında temas halindeki iki yüzeyin ara yüzünde gelişen ve bağıl hareketleri sebebi ile artan bozulma olayıdır.

Yüksek sıcaklık Korozyonu :

Sıcaklık gradyeni nedeni ile oluşan bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşen korozyon türüdür.

2.3. Korozyon Gelişimi

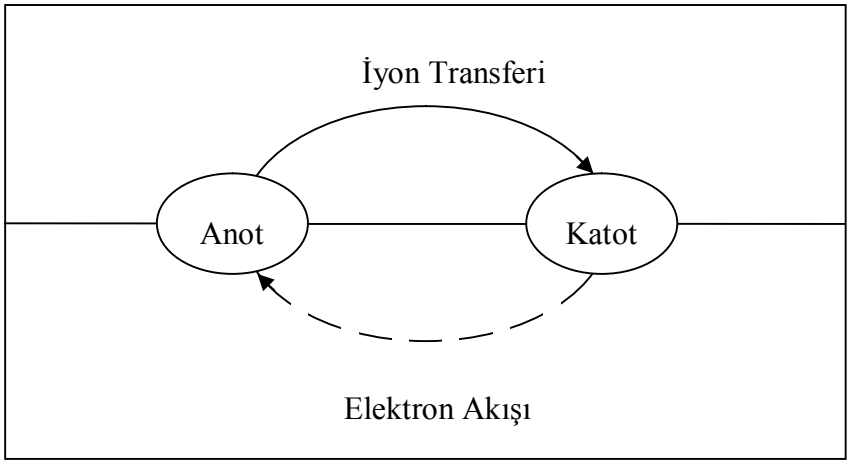
Korozyon olayının başlayıp ilerleyebilmesi için dört temel unsurun yerine getirilmesi şartı vardır. Aksi takdirde bu şartlardan biri sağlanmadığında korozyon gelişimi durur. Bu şartlar şunlardır:

• Anodik reaksiyonlar,

• Katodik reaksiyonlar,

• Anodik ve katodik bölgeler arasında iyon transferi,

• Elektron akışı.



Şekil 2.2: Korozyonun dört temel unsurunun şematik gösterimi

Malzemenin bulunduğu ortam içerisindeki nem ve oksijen varlığı ile iyon ve elektron iletimi bu şartları oldukça etkilemektedir. Ortamdaki nem ve oksijen, katodik reaksiyonlarda etkili olduğundan, bunların varlığı ve konsantrasyonları korozyon gelişiminde önem arz etmektedir. Diğer yandan, bölgeler arasında elektron ve iyon transferi açısından ortamın elektrolitikliği korozyon olayında önemli bir rol oynamaktadır. Anodik reaksiyon metallerin çözünmesini tarif etmektedir. Böyle bir ortamdaki demirde oluşan anodik ve katodik reaksiyon aşağıda verilen şekilde gelişmektedir:

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-} \qquad \text{(Anodik reaksiyon)}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^- \qquad \text{(Katodik reaksiyon)}$$

Anodik ve katodik reaksiyon bölgeleri arasındaki elektrolitik ortam ise, iyon transferi görevini üstlenmektedir. Elektron akışının sağlanması için de anodik ve katodik bölgeler arasında metalik bir bağlantının olması gerekmektedir. Daha sonra anodik ve katodik reaksiyon ürünleri birleşerek korozyon ürünlerini meydana getirirler.

$$Fe^{+2} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

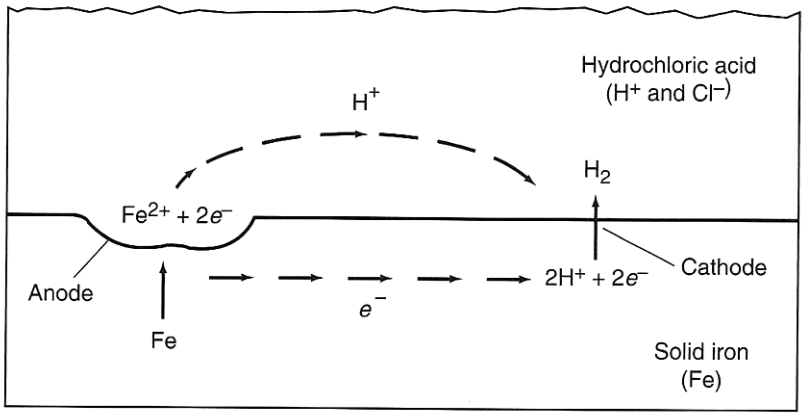
$$2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

Oluşan demir hidroksit ürünleri Fe_3O_4, FeO, Fe_2O_3, FeOOH, gibi oksit ve oksihidroksitlere dönüşebilir. Bu çeşitli oksitlerin oluşumu üzerinde pH, oksijen varlığı, çeşitli çevresel kirlilikler, metalin kompozisyonu ve oluşan ürünlerin yüzeye yapışma karakterleri etkilidir. Ayrıca sözü edilen çevresel faktörler korozyon reaksiyonlarını etkileyerek farklı şekillerde gelişmesini sağlayabilirler. Örneğin klorid korozyonunda klor iyonları reaksiyonları hızlandırıcı etki yaratmaktadır.

Sistemdeki iyon ve elektron akışı korozyon hızının bir ölçütü olarak alınabilir. Korozyon hızı, birim alandan birim zamanda oluşan kütle kaybı olarak, birim zamanda oluşan kalınlık azalması olarak veya birim alandaki akım yoğunluğu olarak verilebilir. Demir veya çelik için, değişik fiziksel ve elektrokimyasal korozyon hızı değerlerine ait örnekler aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

- 1 mA/cm^2 $\approx$ 11,6 mm/yıl $\approx$ 250 g/m^2gün
- 1 $\mu A/cm^2$ $\approx$ 12 μm/yıl $\approx$ 0,25 g/m^2gün

Korozyon anot ve katotta karşılıklı meydana gelen reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. Anotta yükseltgenme reaksiyonu ile metal iyon haline geçer. Açığa çıkan elektron metal üzerinde kalır. Korozyon olayının devam edebilmesi için açığa çıkan elektronların bir şekilde katoda taşınması gerekir. Eğer anotta toplanan elektronlar taşınmıyorsa, anot reaksiyonu kısa bir süre sonra dengeye erişerek durur. Eğer, elektron alışverişi olursa korozyon devam eder.



Şekil 2.3: Demirin Hidroklorik asit ortamında korozyon mekanizması (Davis, 2003).

2.4. Korozyonda Elektrokimyasal Mekanizma

Korozyon reaksiyonları Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışındaki metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya dış akımların etkisiyle gerçekleşir (Aksüt, 1982). Korozyon olayında yürüyen tepkimelerin, elektrokimyasal bir hücrede yürüyen tepkimelere benzerliğini göstermek için bir çinko parçasının indirgeyici bir asit, çözeltisine daldırıldığını düşünelim. Çinkonun asitle olan etkileşimi bir korozyon olayıdır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir;

$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{+2} + H_2$ tepkimesinde,
Anot: $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$
Katot: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Anodik olay, metal atomların elektron kaybetmesidir. Kaybedilen elektronlar belli bir doğrultuya iletilerek uzaklaştırılmaları mümkün değilse veya bu işlem yeterli hızla gerçekleşmezse anodik olayın tamamen durması veya hızının oldukça azalması söz konusu olacaktır.

Katodik olay, anodik işlemde üretilen elektronları tüketmektir. Katodik işlemin gerçekleşmesi bu kurama bağlıdır. çinko her yerde aynı biçimde korozyona uğradığına göre toplam anodik ve katodik yüzeyler birbirine eşit olmak zorundadır. Bu işlem aşağıdaki gibi tersinir pil ile gösterilebilir;

$Zn / Zn^{+2} // H^{+}/H_2$, Pt

Bu pilin bir elektrotu Zn/Zn^{+2} tersinir elektrotudur. Diğeri de tersinir hidrojen elektrotudur. Çinkonun korozyonu esnasında açığa çıkan hidrojen platin yüzeyinde değil, metalin kendi üzerinde gerçekleşir.

Korozyon hücresinin faaliyetlerini kontrol eden faktörleri kısaca;
1. Metalin çözünürlüğü veya çözünüm eğilimi,
2. Elektron indirgenebilen iyon veya moleküllerin varlığı ve indirgenme eğilimleri,
Şeklinde sınıflayabiliriz. Korozyon biliminin ana sorunu bu etkenlerin düzenli ve kantitatif tariflerine ulaşmaktır (Atkins, 1971).

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkı nedeniyle gerçekleşir. Korozyonun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Korozyon reaksiyonlarında da diğer elektrokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları bir arada yürür (Jones, 2004).

Tablo 2.1 : Metalik korozyonda çok sık oluşan çeşitli katodik tepkimeler

Hidrojen çıkışı	$2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow H_2$
Oksijen indirgenmesi (Asidik çözeltiler)	$O_2 + 4H^{+} + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$
Oksijen indirgenmesi (Nötr veya bazik çözeltiler)	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^{-}$
Metal iyonu indirgenmesi	$M^{3+} + \bar{e} \rightarrow M^{2+}$
Metal çökmesi	$M^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow M$

Asitler veya asitli ortamlar içinde en genel yürüyen hidrojen çıkısı tepkimesidir. Oksijen indirgenmesi çok genel bir tepkimedir, çünkü havaya değmekte olan herhangi bir çözelti içinde bu tepkime yürüyebilir. Metal iyonu indirgenmesi ve metal çökmesi tepkimeleri daha seyrektir. Tablo 2.1'de gerçeklesen tepkimelerin ortak yönü hepsinin elektron harcamasıdır ve her birinde verilen elektron sayısı iyonun değerliğine eşittir (Üneri, 1998).

2.5. Korozyon ve Elektrokimyasal Termodinamik

Elektrokimya, kimyasal enerji ile elektrik enerjisi arasındaki bağıntıları, bu iki enerjinin karşılıklı dönüşmelerini ve bunlarla ilgili olayları inceleyen bilim dalı olarak tarif edilmektedir.

Elektrokimya, elektrotlarda yer alan bütün kimyasal olayları inceler. Bir metal, kendi iyonlarını ihtiva eden bir çözeltiye batırıldığında, bir elektrot meydana gelir. Mesela bir bakır çubuğun bakır iyonlarını ihtiva eden bir çözeltiye batırılmasıyla, bir bakır elektrot (Cu/Cu^{+2}), bir çinko çubuğun çinko iyonlarını ihtiva eden çözeltiye batırılmasıyla da bir çinko elektrot (Zn/Zn^{+2}) elde edilir. Bu iki elektrot uygun bir biçimde birleştirilirse, Daniel pili denilen bir pil meydana gelir. Eğer elektrotlar, yalnız başlarına (izole) ise, hiçbir akım geçmez ve bir denge hali vardır. Bu dengenin incelenmesi kimyasal termodinamiğin bir özel hali olan elektrokimyasal termodinamiği meydana getirir (Rehber Ans., 2004).

Kimyasal termodinamiğin yasaları, belirli koşullarda, belirli bir kimyasal tepkimenin kuramsal olarak oluşup oluşmayacağını önceden tahmin etmemizi sağlar. Termodinamik veriler istemli bir tepkimenin hızı ve mekanizması ile ilgili hiçbir bilgi vermez (Moltimer, 1989).

Metallerin mineral hale dönüşme eğilimlerini yani istemlilik kavramından şu sonuçları çıkartabiliriz;

• Bir işlem istemli ise, buna zıt olan işlem istemsizdir.

• Hem istemli, hem de istemsiz işlemler olasıdır, ancak doğal olaylar istemli olaylardır. İstemsiz olayların olabilmesi için, sisteme belli bir yönde etki yapılmalıdır.

Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest enerji değişimi negatif ($\Delta G<0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir (Yalçın, 2005). Bu kuram sayesinde, birçok olay deney yapmadan kendiliğinden olup olmayacağı tespit edilebilmektedir. Altın ve platin gibi soy metaller doğada metal olarak bulunurlar. Bunlar dışında kalan metaller, su, hava, çeşitli gazlar ve atmosferik etkenlerin

etkisiyle giderek aşınırlar. Diğer bir deyimle metaller korozyona uğrarlar ve başlangıçta doğada bulundukları en kararlı oksit, karbonat, sülfat gibi bileşiklere dönüşürler. Kimyasal termodinamiğin sulu çözeltilerde metallerin korozyonunun incelenmesi alanında yardımı çok sınırlıdır.

Kimyasal termodinamiğin sulu çözeltilerdeki korozyonların incelenmesine uygulanmasında yeterince başarılı olunmama nedeni, ilke olarak sulu çözeltilerde yürüyen reaksiyonların yalnızca kimyasal reaksiyonlar olmayıp, aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonlar olmalarındandır.

Korozyon olaylarının enerji bakımından incelenmeleri için kimyasal termodinamik yeterli değildir, elektrokimyasal termodinamikten yararlanmak gerekir. Yani elektrokimyasal dengelerde basınç (P) ve derişimden (C), başka elektrot potansiyeli (E) kullanmak zorunluluğu ortaya çıkmaktadır (Jones, 2004).

Metallerin denge potansiyelleri yada çözünme potansiyelleri tersinir bir referans elektrot aracılığıyla ölçülebilir. Bu aynı zamanda korozyon potansiyelidir (Üneri, 1998). Genel olarak çözülme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözeltilerde hidrojen çıkısıyla çözünürler.

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli büyükse korozyon da o denli büyük olur. Bunlara örnek olarak kursun, kalay, nikel, kobalt, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, manganez, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum ve lityum verilebilir.

Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyellerinden küçük olan metaller hidrojen çıkısı ile korozyona uğramazlar fakat oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Bu metaller antimon, bizmut, bakır ve gümüştür. Çözünme potansiyeli oksijenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller, örneğin altın genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar.

Standart elektrot gerilimi ne kadar pozitifse aktiflik o denli söz konusudur. Tablo 2.2.' de elde edilen değerler, 1 M madde miktarının 1 atm. basınç altında Platin (Pt) referans alınarak ölçülmüştür.

Tablo 2.2 : Standart elektrot potansiyel serisi

Elektrot	Elektrot Reaksiyonu	Standart Elektrot Potansiyeli (Oksidasyon), Volt
Na / Na^{+}	$Na \rightarrow Na^{+} + \bar{e}$	+2,714
Mg / Mg^{+2}	$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2\bar{e}$	+2,363
Mn / Mn^{+2}	$Mn \rightarrow Mn^{+2} + 2\bar{e}$	+1,180
Al / Al^{+3}	$Al \rightarrow Al^{+3} + 3\bar{e}$	+1,662
Zn / Zn^{+2}	$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\bar{e}$	+0,763
Fe / Fe^{+2}	$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2\bar{e}$	+0,440
$Pt / H_2 / Fe^{+2}$	$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2\bar{e}$	0,000
Cu / Cu^{+2}	$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2\bar{e}$	-0,337
Hg / Hg^{+2}	$Hg \rightarrow Hg^{+2} + 2\bar{e}$	-0,780
Ag / Ag^{+}	$Ag \rightarrow Ag^{+} + \bar{e}$	-0,799
Au / Au^{+3}	$Au \rightarrow Au^{+3} + 3\bar{e}$	-1,500

Bir metal, elektrolit bir çözeltiye daldırıldığı anda yüksüzdür. Yani metalle elektrolit arasındaki potansiyel farkı ve elektriksel alan sıfırdır. Bu durum ara yüzeyin elektrokimyasal olarak dengede olduğunu göstermez.

Bir sure sonra metal yüzeyinde denge potansiyeli oluşur. Bu potansiyel tersinir bir referans elektrot vasıtasıyla ölçülebilir. Yukarıda bazı elementlerin potansiyeli verilmiştir (Crawford, 1978). Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli büyükse korozyon da o denli büyük olur. Tablo 2.2. incelendiğinde aktif metal diye adlandırdığımız Li, Na ve Mg gibi elementlerin standart elektrot potansiyelleri diğerlerine nazaran daha yüksektir.

2.5.1. Potansiyel – pH diyagramları

Korozyon olayları, metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre beklediğimizden çok daha karışıktır. Bir metal için, çözünme potansiyellerine bakarak korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı görülebilir. Çünkü genel olarak bir metal korozyona uğradığı zaman çok çeşitli reaksiyonlar bir arada yürür. Böyle karışık olayları incelemek için en uygun yol grafiksel yöntemdir. Aynı zamanda yürüyen kimyasal yada elektrokimyasal reaksiyon verilerini bir arada incelemek olanaklıdır. Böylece elektrokimyasal denge grafikleri çizilebilir. Ordinatta elektrot potansiyelleri, apsiste ise ortamın pH değerlerinin bulunduğu bu diyagramlara Pourbaix diyagramları yada potansiyel-pH diyagramları denir (Jones,2004).

Pourbaix ve ekibi tarafından birçok elementlerin 25^{o}C sıcaklığı için Pourbaix çizgileri çizilmiş ve Pourbaix Atlası adı altında yayınlanmıştır. Son zamanlarda yüksek sıcaklıkta yürüyen korozyon olaylarında yardımcı olması için yüksek sıcaklıklarda Pourbaix çizelgeleri geliştirme çabaları vardır (McNeil and Little, 1990).

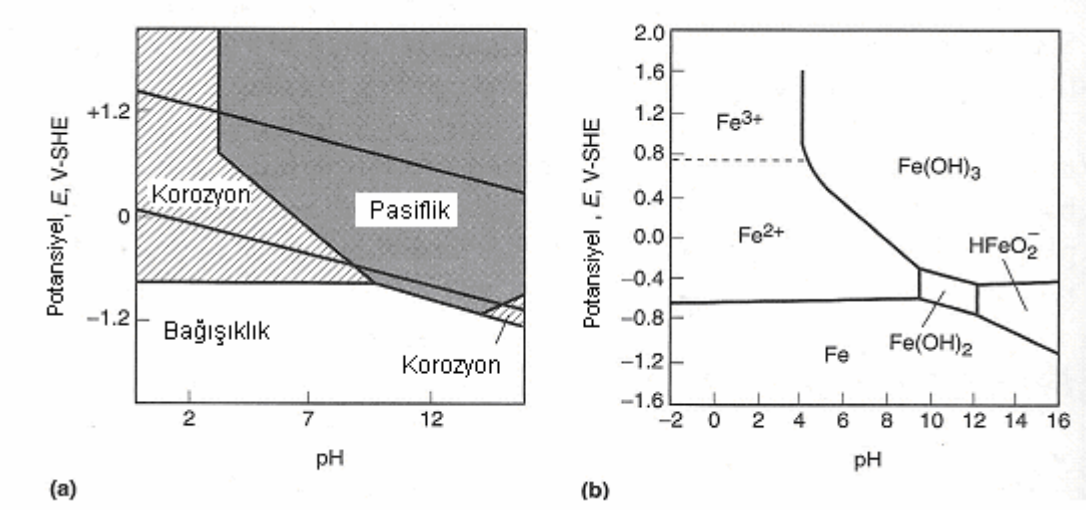
Pourbaix çizgelerinde elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Yani kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç (P) ve derişime (C), ek olarak elektrot potansiyeli (E), veya elektromotor kuvvetten yararlanılmaktadır. Bu çizelgelerde söz konusu korozyon olayında ortamın pH' ı elektrot potansiyellerine karşı çizelgelere geçirilmiştir. Ayrıca korozyon sırasında iyonlara ayrışma varsa iyonlaşma sabiti, az çözünüyorsa onun çözünürlük sabitinden yararlanılmıştır.

Bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu, çözeltinin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğe geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu potansiyel – pH diyagramları, Pourbaix Diyagramları olarak bilinir. Bu diyagramlar söz konusu olan ortamda olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak

her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle hesaplanarak belirlenmiştir (Doruk, 1971).

Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metal termodinamik olarak stabil halde değildir. Ancak korozyon hızı çok yavaş olabilir veya korozyon reaksiyonu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusudur. Pourbaix diyagramları kullanılırken bu durum gözden kaçırılmamalıdır (Gerengi, 2008).

Diyagramda üç bölge söz konusudur (Şekil 2.4.a). Metal bağışıklık koşullarında ise korozyon olayından söz edilmez. Metalin pasif bölgede olduğu saptanmışsa korozyon olanaklıdır. Pasif bölgede korozyon hızı son derece az olduğu için, metalin korozyona uğramadığı kabul edilir.



Şekil 2.4: Demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı (a) bölgesel (b) reaksiyon gösterimi (Davis, 2003).

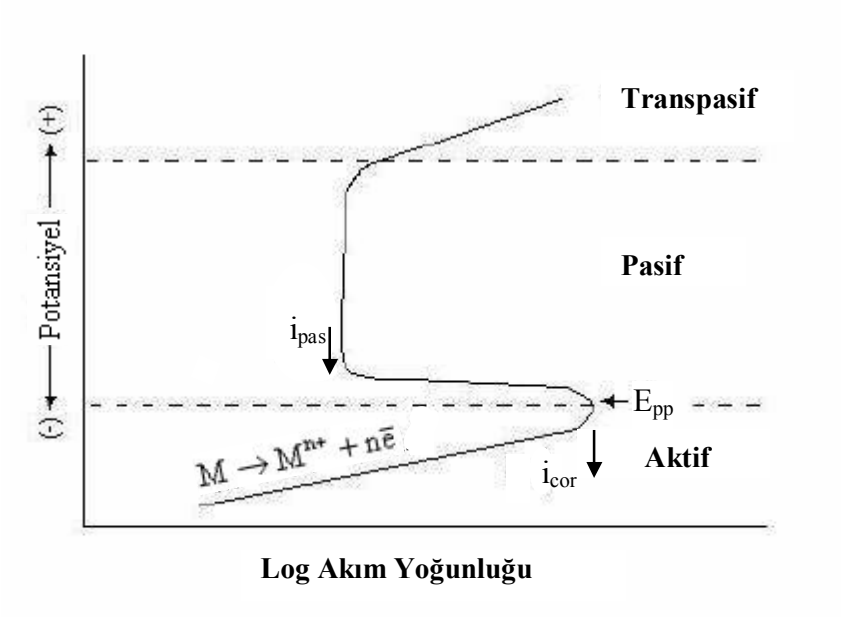
Potansiyel - pH diyagramları, metalin korunması için hangi potansiyel ve pH aralığında çalışılacağını, anodik veya katodik koruma imkanlarını verir. Şekil 2.4.(b)'de Fe elementinin sulu sistemde 25 ^{o}C deki potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Bu grafikler yardımıyla, hangi şartlarda ne tip bir reaksiyonun gerçekleşeceği önceden belirlenebilir. Bu diyagramlar su ile beraber sistemde mevcut

diğer iyonlar, [örneğin klorür (Cl^-) ve sülfat (SO_4^{-2})] dikkate alınarak ta çizilebilir. Ayrıca termodinamik olarak kararlı olmayan fakat pratikte kararlı oldukları bilinen ara fazlarda dikkate alınarak geliştirilebilir. Bu şekilde uygulamaya daha yakın sonuçlar verebilecek bir diyagram elde edilir. Ancak Potansiyel - pH diyagramları metal bileşiklerinin koruyucu olup olmadıklarını söylemez. Reaksiyon hızını da bildirmezler (Pierre, 2006).

2.5.2. Pasifleşme

Pasifleşme, metalin korozif etkiden herhangi bir sebepten dolayı korunabilmesidir. Bu genelde metalin üzerinde bir tabakanın oluşmasından kaynaklanmaktadır. Dış etkiden veya kendiliğinden, tabakada meydana gelebilecek en ufak bir kırınım korozyonun tekrar başlaması için yeterlidir. pasifleşme özelliği olan bir metal anodik olarak polarize edilirse Şekil 2.5.' te görülen biçimde polarizasyon eğrileri elde edilir. şekilde, pasifleşme özelliği olan bir metalin havası giderilmiş bir asit çözeltisi içindeki anodik polarizasyon eğrisi şematik olarak verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, başlangıçta denge potansiyelinden itibaren potansiyel artırıldıkça korozyon hızı da artmaktadır. Metalin korozyona uğramakta olduğu bölge aktif bölge olarak tanımlanır.

Metalin pasifleşme potansiyeli olan (Epp) potansiyel değerine erişildiğinde, pasifleşme baslar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artısıyla korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının artık değişmediği görülür. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılıncaya kadar devam eder. Metalin korozyon hızının düşük bir değerde sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak tanımlanır. Potansiyel pozitif yönde belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozulur. Pasif tabakanın bozulan noktalarında çukur tipi korozyon olayı baslar. Bu noktadan sonra korozyon hızında yeniden artış görülür. Böylece transpasif bölge başlamış olur.



Şekil 2.5: Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi

Pasif bölgenin büyüklüğü metalin içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişir. Asitlik ve sıcaklık arttıkça pasif bölge gittikçe daralır. Buna paralel olarak pasif bölgenin korozyon hızında artış görülür.

Aktif bölgeden pasif bölgeye geçerken genellikle korozyon hızında $10^3 - 10^6$ kadar azalma gözlenir. Aktif bölgede metalin çözünerek korozyona uğradığı bilinmektedir. Pasif bölgede metal yüzeyinde gözle görülmeyen ince bir oksit katmanın oluştuğu ve bu katmanın oksitleyici özelliğinin yüksekçe bir derişime kadar metali koruyucu gücü ile koruduğuna inanılmaktadır. Yükseltgeyicinin yüksek derişimde veya yükseltgeme gücü yüksek olan ortamlarda bu koruyucu, katmanın parçalanarak metalin yeniden çözünmeğe başladığı gösterilmiştir (Altınöz, 1995).

Özetle, aktif-pasif-transpasif gecesi gösteren metaller orta ve yüksek yükseltgeyici gücü olan ortamlarda pasifleşirler. çok yüksek yükseltgeme gücü olan ortamlarda bu gereçler korozyona karsı dirençlerini yitirirler. Metallerin pasiflik özelliklerinden korozyona karsı yeni koruma yöntemleri geliştirilmiştir.

2.6. Korozyonu Önleme yöntemleri

Korozyon, metal ile ortam arasında ara yüzeyde oluştuğundan korozyondan korunma yöntemlerinde de bu temas yüzeyine yönelik önlemler alınmalıdır.

2.6.1. Malzeme seçimi

Malzeme seçimi, her şeyden önce kullanılacağı ortama ve ekonomik şartlara bağlıdır. Alaşım elementi katmak suretiyle bazı metallerin korozyon direnci artırılabilir. Örneğin, östenitik paslanmaz çelikler 880 ile 1380 °C arasındaki sıcaklıklardan soğutulduğunda tane sınırlarında krom karbürler çökelir. Bu çökelme, çeliği taneler arası korozyona duyarlı hale getirir. Bu tür korozyonu önlemek için ya karbon oranını düşürmek, yada karbürleri daha kararlı bir şekle dönüştürmek gerekir. Karbürleri daha kararlı bir duruma dönüştürmek için çeliğe titanyum katılır. Karbona karşı ilgileri yüksek olan bu elementler, yüksek sıcaklıkta östenit fazı içinde çözünmeyen daha kararlı karbürler oluştururlar. Bunun sonucunda, krom ile birleşmesi için çok az karbon kalır ve çelik stabilize edilmiş olur.

Bazı alaşım elementleri malzemenin yüzeyinde gözeneksiz oksit filmleri oluşturarak veya oluşmasına yardım ederek malzemenin korozyon direncini arttırırlar. Örneğin; bakır alaşımlarına katılan mangan ve alüminyum, paslanmaz çeliğe katılan molibden ve alüminyuma katılan magnezyum bu malzemelerin korozyon dirençlerini artırır.

2.6.2. Isıl işlem

Döküm parçalarının çoğunda segregasyon meydana gelir. Bu parçalara homojenizasyon, çözündürme veya stabilizasyon gibi ısıl işlemler uygulamak suretiyle iç yapıları homojen hale getirilir ve böylece korozyon dirençleri artırılır. Gerilmeli korozyona duyarlı olan metal ve alaşımların korozyon dirençlerini artırmak için de soğuk şekillendirmeden sonra gerilme giderme işlemleri yaygın olarak uygulanır.

2.6.3. Uygun Tasarım

Sistemler tasarlanırken korozyona sebebiyet verebilecek durumların göz önüne alınarak karşı tedbirlerin alınması özellikle bölgesel korozyonu önleyici bir etkendir. Mesela boru hatlarında akışkan hızının yüksek olması kavşak bölgelerinde erozyon korozyonuna sebebiyet verdiğinden akışkan hızını kavşak bölgelerine yaklaşırken düşürücü tedbirler alınmaktadır, otomobil benzin depoları tasarlanırken içerisinde hiçbir şekilde birikinti kalmayacak şekilde tasarlanmaktadır, perçin, cıvata gibi elemanlar metale temas edeceği zaman ya çevresiyle bir izolasyon tedbiri alınmalı yada galvanik çift oluşturmayacak malzemeler seçilmelidir, kaynak yapılacak malzemelerde kaynak elektrotu olarak galvanik çift oluşturmayacak elektrotlar kullanılmalıdır.

2.6.4. Katodik Koruma

Katodik korumanın temel ilkeleri elektro- kimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. ikinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır. Galvanik anotlu, katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur. Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb-Ag ve Ti bazlı anotlar kullanılır.

Katodik olarak korunmuş olan bir metal yapının korunup korunmadığı aşağıda belirtilen referans elektrotların karşısındaki koruma potansiyel değerlerini sağlamak gerekir.

Katodik korumanın en fazla uygulandığı alanlar;

- Gemilerin taban yüzeylerinde.
- Gemilerin balast tanklarında.
- Dubalarda ve balast tanklarında.
- Yeraltı boru hatlarında.
- Mavnalarda ve iskele ayaklarında.
- Petrol depolama tanklarında.
- Su depolama tanklarında.

2.6.5. Korozyon Önleyicisi (İnhibitör) Kullanımı

İnhibitörler, az miktarda ortama eklendiğinde metal ile çevresi arasındaki tepkimeyi kontrol eden, azaltan veya önleyen bileşiklerdir.

I. İnhibitörler;

a. Anorganik inhibitörler

b. Organik inhibitörler

II. Etki ettiği elektrot reaksiyonuna göre;

a. Katodik inhibitör

b. Anodik inhibitör

c. Karma inhibitör

III. Yüzeyde oluşturduğu bileşiklere göre;

a. Pasifleştirici

b. Buhar fazı inhibitörler

c. Çökelek oluşturmak suretiyle inhibitör etkisi gösterenler

şeklinde sınıflandırılabilir.

İnhibitörler başlıca şu yollarla etkirler:

1. Metal yüzeyinde koruyucu tabaka oluşturarak
2. Metalle reaksiyon verip yüzeyde adsorplanarak
3. Metalle reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak
4. Metal yüzeyinde, reaksiyon ürünleri ile çökelek oluşturarak

2.6.6. Yüzey Kaplama

Yüzey kaplamaları; metal kaplamalar ve metal olmayan kaplamalar olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

Metal Kaplamalar :

Metal kaplamalar sıcak daldırma, elektro kaplama, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerle yapılır. Pratikte korozyona karşı en çok çinko yada alüminyum kaplama kullanılır. Sıvı metale daldırma yöntemi, esas olarak çeliğin çinko, kalay, kadmiyum, alüminyum veya kurşun ile kaplanması için uygulanır ve bu yöntemin çok geniş uygulama alanı vardır.

Galvanizleme olarak bilinen çinko kaplama, daha çok çelik malzemelere uygulanır. Atmosfere açık ortamda kullanılan çatı malzemeleri, levhalar, tel ve tel ürünleri, çelik sacdan üretilen malzemeler, borular, buhar kazanları ve yapı çelikleri genelde çinko kaplanır. Çeliğin ısıya ve korozyona karşı dayanımını artırmak için de alüminyum kaplama kullanılır. Çinko kaplama yerine bazen kadmiyum kaplama kullanılır, ancak bu kaplama atmosfere açık ortamlarda çinko kaplama kadar iyi sonuç vermez. Bazı makine parçalarının veya çeşitli aletlerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmak ve görünümünü iyileştirmek için de krom kaplama yapılır. Krom kaplama daha çok otomobil parçalarına, su tesisatlarına, metal eşyalara ve çeşitli aletlere uygulanır. Nikel kaplamalar esas olarak krom, gümüş, altın ve rodyum kaplamaların altında bir tabaka olarak kullanılır. Nikel korozyona karşı dayanıklıdır, ancak atmosferden etkilenerek matlaşır. Bakır kaplama, özellikle çinko esaslı dökümlerde, nikel ve krom kaplamaların altında kullanılır.

Metal Olmayan Kaplamalar :

Boya ve organik maddeler içeren metal olmayan diğer kaplamalar, esas olarak parça yüzeylerinin korunması ve görünümlerinin iyileştirilmesi için kullanılır. Boya, malzeme yüzeyinde koruyucu bir film oluşturur ve bu film çatlamadığı veya soyulmadığı sürece metal malzemeyi korozyondan korur.

3. METAL KAPLAMA

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek; yeni mühendislik özellikleri kazandırmak yada dekoratif açıdan çekici kılmak, insanoğlunun eski çağlardan beri süregelen amaçlarından birisi olmuştur.

Teknolojinin hızla ilerlemesiyle birlikte malzemelerin bir çok özelliği bir arada bulundurması istenmektedir. Ancak yüksek aşınma ve korozyon dayanımı, iyi şekillendirebilme gibi özellikleri sağlayabilmek yüksek üretim maliyetini de beraberinde getirmektedir. Kaplama teknolojileri, diğer üretim tekniklerine kıyasla düşük maliyetleri nedeniyle son yıllarda özellikle korozyondan koruma çalışmalarında araştırmacıların ilgi odağı olmuşlardır.

Yüzey kaplama teknolojilerinin avantajları ;

- Performans artışı
- Maliyet düşüşü
- Fonksiyonellikte iyileşme
- Mühendislik problemlerine çözüm getirme
- Nadir malzeme kaynaklarının dönüşümü
- Güç tüketiminde düşüş
- Verim artışı

olarak sayılabilir.

3.1. Metal Kaplama Yöntemleri

Yüzey kaplama tekniklerinin sınıflandırılması, genellikle kaplanacak malzemenin fiziksel durumuna bağlı olarak yapılabilir. Ayrıca farklı kaplama ve yüzey işlem teknikleri kullanılarak elde edilebilecek kaplama kalınlığına ve kaplama prosesinin sıcaklık aralığına göre de çeşitli sınıflandırmalar yapılır (Evcin,2006).

Tez çalışmasında Zn, Ni ve Ni/Co elektrokaplamaları kullanılması nedeniyle elektrolitik kaplama dışındaki tekniklerin kısa tanımları aşağıda verilmiştir.

• Elektrolitik kaplama : Metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektro-kimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır. Genel olarak korozyona ve aşınmaya karşı direnç özellikleri nedeni ile daha çok tercih edilmektedir. Metallerin kaplanmasındaki nedenler içinde fiziksel ve kimyasal özellikleri ile görüntüsünü korumak ve hatta iyileştirmek gibi istekler yer almaktadır.

• Termokimyasal Kaplama : Termokimyasal işlemler veya termokimyasal difüzyon işlemleri kavramı; karbürleme, dekarbürizasyon, nitrürleme, borlama, vanadyumlama veya niobyumlama gibi farklı yöntemleri kapsar. Bu yöntemlerin amacı, yabancı element atomlarının iş parçasına difüzyonuyla malzemenin yüzeyini değiştirmektir.

• Galvanizleme : Demir esaslı bir malzemenin sıvı çinko banyosu içersine daldırılarak yüzeyinin koruyucu bir çinko tabakasıyla kaplanması işlemidir. Bu yöntemle; uzun daldırma süreleri yada alaşımlama tavı sırasında demir ve çinko arasında gelişen reaksiyonlar sonucunda kaplama içerisinde Fe-Zn faz diyagramında görülen fazlar oluşmaktadır.

• Emaye kaplama : Kaplanan yüzeyin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile uygulanan proses açısından diğer kaplama yöntemlerinden farklı özellikler gösterir. Emayenin mükemmel yapışması, dekoratif görünümü, fiziksel ve kimyasal açıdan dış etkilere dayanımı ve yüksek korozyon direnci sağlaması nedeniyle özellikle çeliğin emaye kaplanması alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

Özellikle emaye kaplama, emaye tekniklerinin son yıllarda geliştirilmesi ile sadece dekoratif amaçlı eşyalar, endüstriyel kazan ve kaplar, mutfak eşya ve cihazlarının kaplanmasında uygulanan yöntem olarak kalmamış; ulaşım, nakliye ve iş merkezlerinin bina ve yapı dış yüzeyinde kullanılan çelik esaslı malzemelerin kaplanması yönünde de uygulama alanı bulmaya başlamıştır.

• Termal sprey kaplama : Mevcut kaplama teknolojileri arasında en yaygın endüstriyel kullanım alanı bulmuş ve çok sayıda farklı yöntemin oluşturduğu bir kaplama teknolojisi ailesinin genel adıdır. Termal sprey kaplama teknolojisinde ana düşünce, metal ve alaşım yüzeylerinde ince ve koruyucu değeri yüksek aşınmaya dayanıklı bir kaplama tabakası meydana getirmektir. Böylece kaplanmış malzeme aynı anda metallerin tokluk ve şekillendirilebilme ile seramiklerin aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi üstün özelliklerine bir arada sahip olmaktadır

• Sol-jel kaplama : Bir sıvı içerisinde bulunan katı taneciklerden oluşan koloidal süspansiyonların (sol) oluşması ve sonrasında sürekli bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Sol-jel teknolojisi, çözelti formundan yola çıkılarak çok farklı uygulama alanına yönelik olarak seramik, cam veya kompozit malzemeler üretim tekniğine verilen genel isimdir.

• Kimyasal buhar çökeltme (CVD) : Isıtılmış ana malzeme yüzeyinde ısıl destekli kimyasal reaksiyonları içeren bir yöntemdir. Kapalı bir sistem içinde ısıtılmış malzeme yüzeyinin buhar halindeki bir taşıyıcı gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir malzeme ile kaplanmasıdır.
Kimyasal buhar çökeltme yönteminin en önemli avantajı tungsten, tantal, karbon gibi yüksek ergime noktasına sahip elementlerin kaplanabilmesine olanak sağlamasıdır.

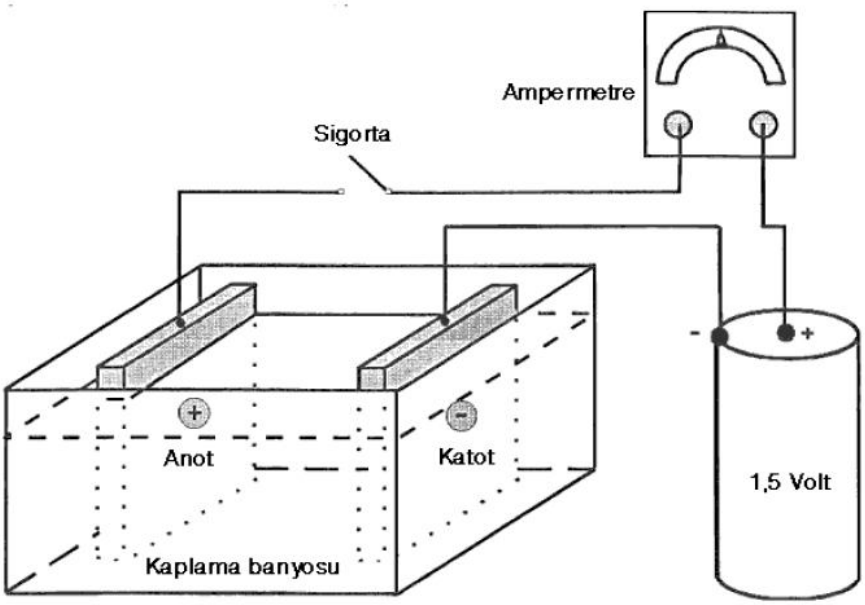
• Fiziksel buhar çökeltme (PVD) : Katı haldeki bir malzemenin buharlaştırılıp veya sıçratılıp başka bir malzeme üzerinde biriktirilmesi anlamına gelmektedir. Fiziksel buhar çökeltme yönteminde fizikokimya kurallarının geçerli olduğu katılaşma mekanizmalarının geçerli olmaması dikkat çekicidir. Bu yüzden bu yöntemler denge dışı işlemler olarak bilinmektedir ve her türlü katı malzeme üzerine hemen hemen her malzemeyi kaplamaya olanak sağlayabilmektedir.

3.2. Elektrolitik Kaplama

Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, birçok sayıda metal işleme yöntemlerinde kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni, elektrolitik kaplamadır. Metal kaplama yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile uygulanır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal yada metal olmayan bir maddedir (Saraç, 1995).

Bir kaplama birimi başlıca bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kaplama banyosundan oluşur (Şekil 3.1). Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulur. Bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için gerekli olan ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli araçlardır.

Elektriksel araçlar ise ana güç kaynağından gerekli düşük gerilim (doğru akım) sağlamak amacıyla bir azaltıcı dönüştürücü (transformer) ve rektifiye edici araçlardır. Bazı hallerde motor jeneratörlerde kullanılmaktadır. Bu arada kaplama hücrelerine gerekli gücün istenilen oranda verilmesini sağlayacak kontrol sistemlerine gereksinim vardır (Saraç, 1995).



Şekil 3.1: Elektrolitik kaplama düzeneğinin şematik gösterimi (Galvonateknik.org, 2010a)

Düşük akım gerektiren küçük isletmelerde motor-jeneratör uygundur. Jeneratörler üretim güçlerine göre 50-2500 amper ve 6 veya l2 volt arasında imal edilirler. Büyük motor jeneratör tipi ise 500 beygir gücünde olup 30 ton ağırlığındadır.

Jeneratörlerin bağlanması seri veya karışık olup, son bağlanma şekli tercih edilir. Genellikle yeterli kapasitedeki bir jeneratörün işletmesi bütün kaplama, temizleme işlemlerinde kullanılmak üzere monte edilmesi yapılan yatırıma göre ekonomik olabilir. Eğer işlemin sürekliliği önemli ise tamir ve duraklama göz önüne alındığında en az iki jeneratör gereklidir. Eğer değişik işlemler yapılacaksa reostalarda güç kaybını önlemek için 6-l2 Voltluk jeneratörler kullanılır.

3.2.1. Katot

Kaplama banyosunda kaplanacak metal katot olarak bağlanır. Kaplamadan önce kaplanacak metale bir ön işlem uygulanması daima gereklidir ve bu işlem için gerekli araç ve gereçler kaplama tesisini tamamlayan parçalardır. Bir metal yüzeyinin kaplamadan önce sadece yağ ve pislikten değil aynı zamanda yüzeydeki diğer tabakalardan da arındırılması gerekmektedir.

Eğer kaplanacak yüzey metalik değilse kaplamadan önce yüzey üzerinde uygun bir iletken tabakanın oluşturulması gereklidir. Bu işlemden sonra elektrolitik kaplama, kalınlığın arttırılması için uygulanır.

Temizlemedeki ilk adım yağ ve pisliğin uygun bir organik çözücü kullanılarak temizlenmesidir. Parça daha sonra su ile tamamen yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için alkali bir çözelti ile temas ettirilir.

Çözeltinin cinsi temizlenen metalin türüne göre değişir, fakat genellikle kullanılanlar sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat, sodyum meta silikat ve sodyum siyanürdür. Genellikle çözelti deterjan yada sabun içerir ve ısıtılır. Büyük parçalar el

ile, çok sayıda küçük parça ise bir varilde temizleyici çözelti ile temizlenir. Normal olarak temizleme, parçanın temizleme çözeltisine daldırılması veya püskürtme ile yıkama şeklinde tarif edilir. Temizleme işlemlerinde elektroliz sık başvurulan bir yoldur. Bir elektrolitik hücrede parça katot yada anot haline getirilir, hidrojen yada oksijen çıkışı ile temizleme işlemi olur. Çözeltiyi içinde bulunduran kap genellikle diğer elektrottur, ve en fazla gaz çıkışını sağlamak amacıyla yüksek akım yoğunluğu uygulanır. Katodik ve anodik temizlemenin her ikisinin de bazı yararlı ve sakıncalı tarafları vardır. Bazı birikimlerde polarite belirli süre aralıklarıyla değiştirilir. Alkali işlemden sonra parça yıkanır ve asit içerisine daldırılır. Asit içerisine daldırma alkali ile yıkama sırasında oluşan herhangi bir oksit tabakasının giderilmesini ve kaplama için daha uygun bir yüzeyin oluşmasını sağlar.

3.2.2. Anot

Genel olarak uygulamada kaplanacak metalin çözünebilen türü de anot olarak kullanılabilir. Bu yolla metal iyonu derişimi sürekli olarak sabit tutulur. Elektrolitte sabit bir metal iyonu konsantrasyonunun sağlanması, anottaki akım veriminin katottaki ile aynı olmasına bağlıdır. Eğer böyle bir durum söz konusu değilse, belirli aralıklarla derişimde düzeltme yapmak gerekir.

Anodun pasifleşmesi önlenmesi gereken bir durumdur. Bazı koşullar altında anodik tepkime metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabakanın oluşumuna neden olur. Klorür çözeltisinde bulunan bakır anot, yüksek akım yoğunluklarında ince bir oksit tabakası tarafından pasif hale gelir.

Alkali banyoda demir, ince bir oksit tabakası ile kaplanır. Nikel de ince bir oksit tabakası ile kaplanmaya yatkındır. Eğer pasifleşme gerçekleşmişse elektrot potansiyeli değişir ve oksijen açığa çıkar. Kaplama biriminde koşullar pasifleşme olmayacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu ise elektrolit ve akım yoğunluğunun doğru olarak seçimi ile mümkündür. Kullanılacak anodun cinsi çok önemli bir etkendir.

Diğer elementlerden eser miktarda bulunması genellikle pasifleşme şansını azaltır, örneğin nikel anoda % 0.1 oranında sülfür katılmasında olduğu gibi (Saraç, 1995).

Diğer önemli bir etken anot polarizasyonunun büyüklüğüdür, bu ise toplam gerilimi etkiler. Anodik polarizasyon bazen anotta kontrol edilebilecek miktarlarda diğer maddelerin bulunması ve bunların fiziksel halleri ile azaltılabilir.

Aynı zamanda anodun çözünme biçimi de bu yolla kontrol edilebilir. Eğer çözünme düzensiz biçimde ise, anot yüzeyinde kırılmalara ve metal taneciklerinin ayrılmasına neden olur. Kaplama üzerindeki etkisi bir yana bırakılsa bile, bu tanecikler boşa gidecektir. Bu tanecikler anodun çözünmesi sırasında, serbest hale geçen diğer çözünmeyen maddelerle birlikte filtreleme işlemiyle ayrılırlar. Filtreleme yerine kullanılabilecek diğer bir yöntem ise, gözenekli torba yada uygun bir diyafram kullanılarak anodun, birimin diğer bölgelerinden ayrılmasını sağlamaktır. Bu amaçla sentetik iplikten dokunmuş dokuma bezi kullanılır ve bu ise elektrolitten daha az etkilenir.

Birkaç kaplama işlemi için çözünmeyen türden anot kullanılır. Bunlar için tanecik oluşması problemi söz konusu değildir, ancak metal iyonu konsantrasyonu başka bir kaynaktan beslenerek sabit bir oranda tutulması gerekir. Çözünmeyen türden anot kullanılması halinde anot tepkimesi oksijen gazının açığa çıkmasıdır ve bunun sonucu olarak çözeltinin asitliğinde önemli bir artış söz konusudur. pH' ın önemli olduğu birikimlerde bu durumu düzeltici önlemlere gerek vardır (Lowenheim, 1974).

3.2.3. Elektrolit

Elektrolit, normal olarak kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltidir. Bir hücreye bir gerilim uygulandığında, hücrede geçerli koşullar altında en az negatif değerde yük bırakma potansiyeli için katotta reaksiyon olur. Yük bırakma potansiyelleri iyonik derişim, akım yoğunluğu, sıcaklık vs. gibi etkenlerle değişir. Bu değişimin büyüklüğü farklı türler için farklı değerdedir.

Katotta istenen birikimin sağlanabilmesi için elektrolitin durumu önceden düzenlenmelidir. İki prosesin yük bırakma potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise, her ikisi birden oluşur. İki metalin birlikte birikimi alaşım kaplamada kullanılır. Hidrojenin yük bırakma potansiyeli metalinkine yakınsa kaplama ile birlikte hidrojen gazı çıkışı da söz konusu olur. Bu durumla, uygulamada birçok sistem için karşılaşılır, ve bu ise akım veriminin düşmesine neden olur. Hidrojen çıkışı birikimde delik ve gözeneklerin oluşumuna ve bunun sonucu toz halindeki birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanan metal tarafından hidrojen absorbsiyonu kırılganlığa neden olur. Öte yandan hidrojen kabarcıkları, çözeltide etkili bir karışmayı sağlar (Lowenheim, 1974).

Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en basit yolu, o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Uygulamada ekonomik yönden başlıca istenen şey birikim hızıdır. Bu ise yüksek akım yoğunluğu demektir. Katotta derişim polarizasyonunun etkisini azaltmak için çözeltideki metal iyonu derişiminin yüksek olması gerekir. Aynı zamanda çözeltiye iyi bir iletkenlik sağlamak ve dirençsel kayıpları azaltmak için, çözeltideki toplam iyonik derişimin de yüksek olması gerekir. Bu durum ise yüksek çözünürlükteki metal tuzları kullanımını sınırlandırır. Metal tuzu seçiminde diğer bir sınırlayıcı etken ise, metal tuzu anyonunun anotta yükünü bırakmamasıdır. Nitrat, klorür ve sülfat genellikle kullanılan anyonlardır ve aynı zamanda bunların tuzlarının karışımı da kullanılır.

Bazı durumlarda metal bir kompleks iyon halinde bulunuyorsa, daha iyi bir kaplamanın elde edildiği saptanmıştır. Bir kompleks iyon; bir basit metal iyonu ile bazı asit anyonların birleşmesi sonucu verdikleri yeni bir negatif yüklü iyondur. Örneğin gümüş iyonları ve siyanür iyonları birleşerek gümüş siyanür iyonunu oluştururlar.

Kaplamada genellikle kullanılan kompleks tuz türleridir. Metal tuzunun ve elektrolitin diğer bileşenlerinin bulunduğu kaplama, en uygun birikim veren kaplamadır. pH değeri bazı kaplama banyolarında çok büyük önem taşır. Basit metal tuzlarının kullanımı halinde çözelti asidik olmalıdır, aksi takdirde alkali çözeltide kaplama metali hidroksit halinde çöker.

Öte yandan siyanür banyoları bazik olmalıdır, bunun nedeni kompleks iyonların çoğu asidik çözeltide kararsız halde bulunur. Hidrojen yada hidroksil iyonlarının çözeltide bulunması iletkenliği arttırır ve bu amaçla bazen asidin aşırısı çözeltiye eklenir. Hidrojen iyonu derişimindeki artış yük bırakma potansiyelinin değişmesine, bu ise katotta hidrojen çıkışına neden olur. pH aynı zamanda kompleks iyonunu yapısını ve basit iyonun hidrasyon derecesini etkileyerek birikimin özelliğini etkilemiş olur. Eğer katotta hidrojen yada anotta oksijen yükünü bırakmışsa sistem pH' daki değişimleri karşılayacak şekilde düzenlenmelidir. Bazı kaplama banyolarında en uygun pH değerini korumak amacıyla tampon çözeltiler kullanılır.

Birikimin özelliklerini iyileştirmek amacıyla elektrolite katkı maddeleri de eklenir. Bunlar etkileri deneysel gözlemler sonucu saptanan, genellikle organik maddeler, bazen de koloidal maddelerdir. Bu maddeler birikimin içinde çok azalarak kalır (%0.01). Ancak bu miktar bile birikimin özelliğinde büyük değişimlere yetecek kadardır (Çetinkaya, 2006).

Katkı maddelerinin kullanımındaki ilk uygulamalarda büyük boyuttaki düzensizliklerin giderilmesi amaçlanmıştır..Yakın geçmişte, çok daha küçük boyuttaki düzensizlikleri giderici katkı maddeleri bulunmuştur (Saraç, 1995).

Büyük boyutlu (makroskobik) düzensizliklerin giderilmesi, düzgün fakat donuk bir yüzey verir. Küçük boyutlu (mikroskobik) düzensizliklerin giderilmesi, daha sonra parlatmaya gereksinim göstermeyen parlak yüzey elde edilmesini sağlar. Herhangi bir proseste kullanılan katkı maddelerin özelliği ve miktarı deneysel olarak saptanmıştır, öte yandan mekanizma çalışmaları bu tür maddelerin birikim prosesinde de etkili olduğunu göstermiştir. Katkı maddeleri birikim yüzeyi tarafından absorplanır, daha ince birikimin oluşmasını ve kristalin büyümesini önler. Katkı maddeleri birikimin görünümünde olduğu kadar mekanik özellikler üzerinde de etkilidir. Parlak birikimler, diğerlerine oranla daha ince tanecikli birikimlerdir.

Elektrolitteki safsızlıklar istenmeyen özellikte birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanacak metalin dışındaki iyonlar, yük bırakma potansiyeline bağlı olarak ya katotta birikebilirler yada çözeltide kalırlar. Katotta birikmeseler bile, birikimin kalitesi üzerinde etkili olurlar. Toz ve metal tanecikleri gibi çözünmeyen safsızlıklar fiziksel olarak katoda etki eder ve kaplamada çukur ve deliklerin oluşumuna neden olur. Bu durum özellikle elektrolitin karıştırılması ve çözünmeyen maddelerin dipte çökmesine olanak verilmediği durumlar için söz konusu olur.

Endüstriyel sistemlerin çoğunda çözünmeyen taneciklerin elektrolitten sürekli olarak filtre edilmesi gerekir. Organik safsızlıklar katkı maddelerin davrandığı biçimde, aynı mekanizma ile birikimin iyileştirilmesine yardımcı olabilir. Bazı hallerde istenmeyen sonuçları önlemek amacıyla filtrelemenin yanı sıra elektrolitin hazırlanması sırasında saflığının sağlanması yeterli olabilir, fakat elektrolitin sürekli devri daim edilmesi ve saflaştırılması gereken durumlarda söz konusudur.

Kaplama banyosundaki sıcaklığın yükseltilmesi genellikle metal tuzunun çözünürlüğünü ve çözeltinin iletkenliğini arttırır, bu ise daha büyük kaplama hızı sağlayan yüksek akım yoğunluklarının kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Sıcaklık birikimin özelliğini etkiler ve sıcaklıktaki artış yetersiz kaplamanın oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklıklar suyun buharlaşması ve duman problemlerini arttırır. Kaplama banyolarındaki yüksek asit derişimi veya siyanürün vs. ortamda bulunması nedeniyle oluşan duman tehlikeli durumlar yaratır ve bazen kesin önlemlerin alınmasını gerektirir (Çetinkaya, 2006).

Diğer değişkenler de göz önüne alınarak, en uygun sıcaklık; kaplama hızı ve birikim kalitesi, arasında en iyi ortak noktayı sağlayan ve genellikle deneysel olarak saptanan sıcaklıktır. Uygulamada kaplama sıcaklıkları oda sıcaklığından kaynama noktasına kadar değişebilen bir aralığı kapsar.

Termal konveksiyon akımları kaplama banyolarında bir miktar karıştırma sağlar. Karıştırmanın herhangi bir türü metal iyonlarının katoda ulaşma hızını arttırır ve derişim polarizasyonunu azaltır. Hidrojen katotta metalin birikmesi yanı sıra açığa

çıkıyorsa, yüzeyi terk eden kabarcıklar çok etkili bir karışma sağlar. Diğer bazı sistemlerde bu etki tankın dibinden hava kabarcıkları göndererek sağlanabilir.

Endüstriyel proseslerin çoğunda kaplanan metalin hareketi ve elektrolitin filtreler boyunca dolaşımı bir karıştırma görevi görür. Eğer elektrolit filtre edilmemişse, katı taneciklerin çözeltide süspansiyon halde kalması problemler doğurur. Mekanik karıştırma pek yaygın değildir, fakat bazı durumlarda katodun kendisi çevresinde döndürülerek karışma sağlanabilir.

3.2.4. Kaplama banyosu tankı

Başlıca istenen özellikler kaplama banyosunun bulunduğu kabın elektrolit tarafından etkilenmeyen bir maddeden yapılmış olmasıdır. Çelik tanklar alkali elektrolitler ve kurşun kaplı tahta yada çelik tanklar asit elektrolitler için kullanılır. Çelik tankların lastik yada plastik ile kaplanması yaygındır ve camla kuvvetlendirilmiş plastik tank yapımında kullanılır. İşlem sıcaklığı ve ısıtmanın şekli tankın yapılacağı maddenin seçiminde önemli etkenlerdir.

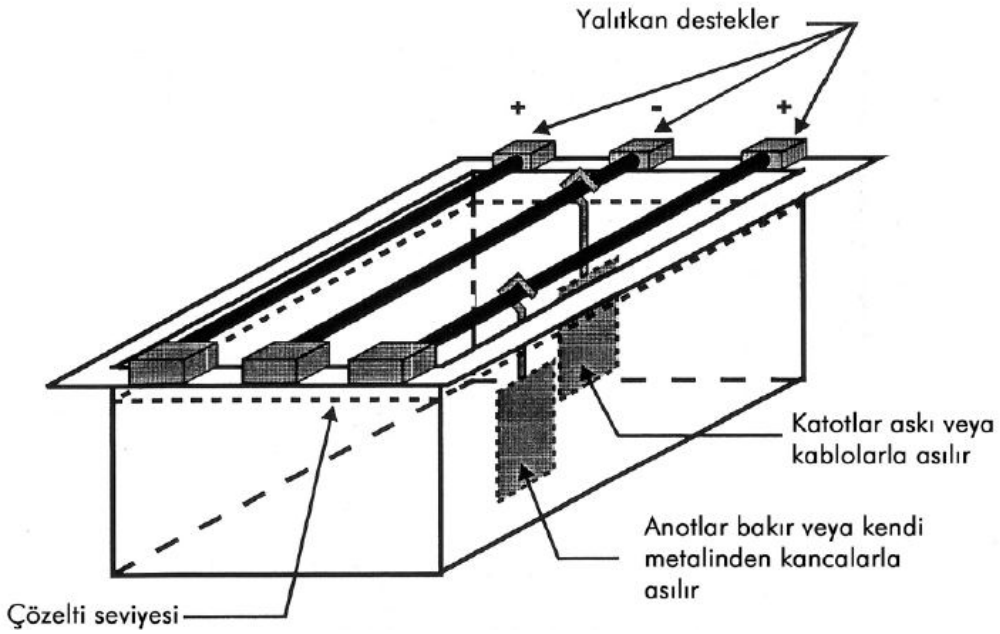
Daldırma yolu ile elektriksel ısıtıcılarla ve hatta daldırma yolu ile gaz ısıtıcılarla ısıtma yapılabilir. Sabit sıcaklığı sağlamak amacıyla uygun bir termostat düzenlenmesine ve ayrıca pompalama ve filtreleme düzeneklerine gerek vardır.

Elektrolitik kaplamada farklı çeşitte tanklar mevcuttur. Bu çeşitlilik, genellikle kaplanacak malzemenin sahip olduğu şekilden ve boyutlarından oluşmuştur. En çok kullanılan kaplama tankları iki tiptir.

- Askı kaplama tankı
- Dolap kaplama tankı

Genellikle askılı tip kaplama tankları dikdörtgen şeklindedir. Fakat dairesel veya özel bir şekilde olabilir. Tipik bir kaplama tankı Şekil 3.2’ de gösterilmiştir. Bu kaplama tankının içinde kaplama çözeltisi bulunur ve seramik, cam, demir, elik, tahta, kauçuk, fiberglas, plastik gibi değişken yapı malzemelerinden oluşur. Bu yapı malzemeleri

kaplama banyosunun yapısına ve çalışma koşullarına göre değişiklik gösterir (Galvonateknik.org, 2010b).

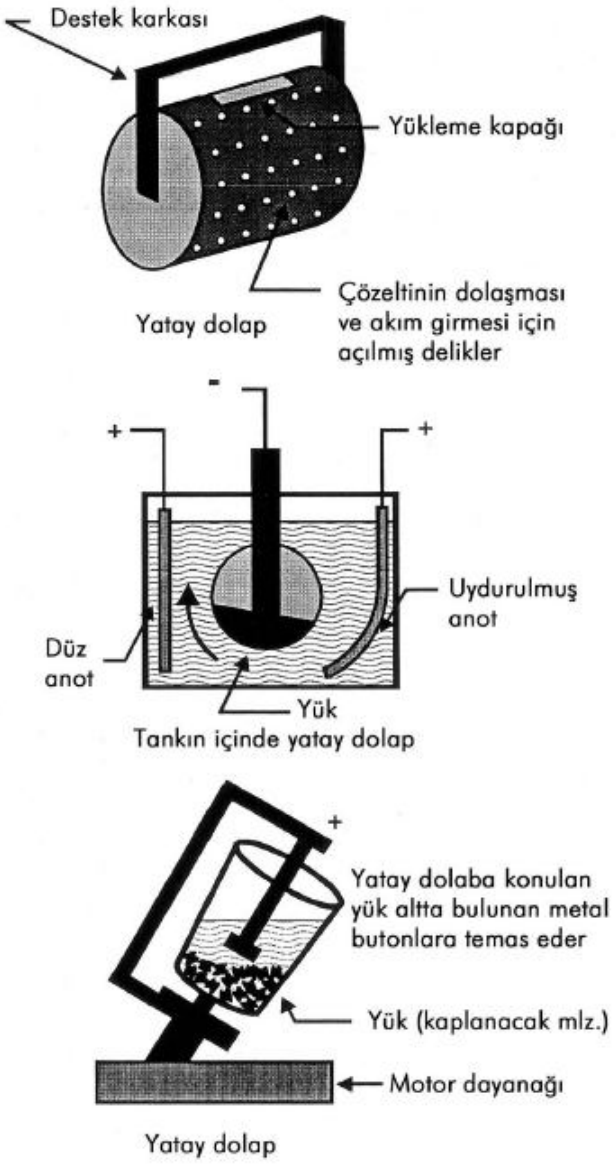


Şekil 3.2: Askılı tip kaplama tankı (Galvonateknik.org, 2010b)

Normal bir kaplama işleminde kaplanacak parça uygun bir taşıyıcıdan bir iletken tel aracılığı ile banyo içine asılır, anotlarda benzer şekilde tank içine asılır.

Kaplama işletmelerinin çoğunda işlem süreklidir bu nedenle kaplanacak parça taşıyıcı üzerinde değişik temizleme tankları, kaplama tankı ve daha sonra bir yıkama tankı içinden geçirilir. Bu yüzden kaplama işletmesinin düzenlenmesinin her adımında (temizleme, yıkama, durulama, kaplama v.s) yeterli süre sağlanacak biçimde yapılmalıdır.

Askılı tip kaplama tank sistemleri vida, somun, musluk gibi küçük parçalar için çok uygun değildir. Bunlar için dolap kaplama yöntemi kullanılır. Bu yöntemde çok sayıda küçük parça elektrolit içeren ve dönen bir dolap içine doldurulur. Güç kaynağından parçalara elektriksel bağlantı dolap içinde uygun şekilde düzenlenmiş katot temas uçları aracılığı ile yapılır. Bazı sistemlerde dolap dikey bir eksen etrafında tüm silindirik tankın dönmesi şeklindedir. Bu tür bir sistemde anot dolabın açık olan üst kısmından daldırılır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Dolap tipi kaplama tankları (Galvonateknik.org, 2010b)

3.3. Elektrolitik Kaplamada İşlem Basamakları

Genellikle bütün kaplama işleri üç temel adımda yapılır:

1. Kaplanacak malzeme yüzeyinin ön hazırlığı, yüzey temizleme
2. Elektrolitik kaplama işlemi
3. Yüzey işlem sonlandırma veya laklama

Pürüzsüzlük kaplamanın kalitesi için oldukça önemlidir.

3.3.1. Yüzey Hazırlama İşlemleri

İyi bir kaplama elde edebilmek için kaplanacak maddenin temizlenmesi gerekir. Bu işlem kaplama işlemi kadar önemlidir. Metal yüzeylere yapışabilecek yabancı maddeler, oksitler veya aşındırıcı etkiler sonucunda oluşan pas, leke, pul gibi ürünler veya organik maddeler, yağlar ve çeşitli pislikler olabilir.

Yağlar ve korozyon ürünlerinin giderilmesi sırasında diğer yabancı maddeler de bunlarla birlikte uzaklaştırılmış olur. Korozyon ürünleri mekanik temizleme veya pikling ile uzaklaştırılabilir. Pikling esnasında asit banyosunun düzenli etki göstermesi için yağlar önceden temizlenmelidir. Bu işlemler yapılırken kaplanacak maddenin malzemesi, bileşimi, şekli, büyüklüğü gibi faktörlerin göz önüne alınması gerekir.

Yüzey temizleme işlem basamakları genellikle aşağıda verilen sırayı izler;

1. Parça yüzünün düzeltilmesi ve temizlenmesi,
2. Yağ giderme,
3. Oksit tabakasının giderilmesi
4. Yüzey aktivasyonu

Kaplanacak metal yüzeyinde yapılan her işlemden sonra durulama yapılması gerekir. Aksi takdirde taşınma ile banyolar kirlenecektir. En etkin durulama akar suyla yapılır. Bu durumda yıkama suyu hep taze olur ve kullanılan su atılmış olur. Böylece bir sonraki banyoya kimyasal yerine sadece su taşınmış olur.

Mekanik yöntemle düzeltme :

Kaplanacak yüzey, taşlama, törpüleme, zımparalama ve çelik telden yapılmış fırçalama ile düzeltilir. Yüzeylerin çok kaba olması halinde düzeltme kum püskürterek rodaj veya diğer mekanik aşındırıcılarla yapılır sonra özel fırçalarla parlatılır.

Elektrokimyasal yöntemle düzeltme :

Bu yöntemde parça elektrolit olarak sülfat, fosfat, kromat yada sitrik asit, nadiren de flüorür asidini içeren bir elektrolitik pile anot olarak yerleştirilir. Yüksek akım yoğunluğu uygulanır. Metal üzerindeki pürüzlerden yüksek noktalar öncelikle çözünür. Daha alt noktalar yüksek olanlara nazaran pasiflik kazanır ve çözünme yüksek noktaların düzeyinin alttakilere eşit olmasına kadar devam eder. Bu durumda mekanik cilalama işlemine benzer bir etki ortaya çıkar ve parlak bir yüzey elde edilir.

Elektrolitik cilalama, paslanmaz çeliklere, demir, nikel, bakır ve alüminyum alaşımlarına ve elektrolitik olarak kaplanmış gümüşe uygulanır. Elektrolitik cilalama işlemlerinde katot sadece devreyi tamamlama görevi görür.

Yağ giderme işlemleri :

Metalik yüzeyler, yakın zamanda temizlenmemişse, bazı yağlı maddeler ihtiva ederler. Bu gres yağı olabilir veya metalurji işlemlerinden gelen bir yağ hatta paslanmayı önleyecek bir madde de olabilir. Eğer gres organik ise, bir alkalide çözünebilir. Sabun haline dönüştürülebilir. Petrol esaslı yağlar ise sabunlaşmayıp çözücülerle veya başka bir şekilde uzaklaştırılabilirler. Greslerin alınması ise aşağıda belirtilen farklı yöntemlerle olabilir (Develi, 1969).

Organik çözücülerle yağ çıkarmada parça, benzin veya karbontetraklorüre batırılır. Buharla yağ çıkarmada ise çözücü olarak genellikle trikloroetilen kullanılır. Parça kaynayan çözücünün buharı içine asılır. Buhar parça üzerinde yoğunlaşır ve yağları çözerek akar.

Alkalilerle yağların temizlenmesi işleminde, yağlar sıcak alkalilerle sabunlaştırılır ve yıkanır. Bu işlemle kir ve laklar da uzaklaştırılmış olur. Sabunlaştırma için NaOH, Na_2CO_3 ve Na_3PO_4 çözeltileri kullanılır. Bunlar çoğu zaman tek başına kullanılmayıp Na_2SiO , NaCN, boraks gibi maddelerin birini yada bir kaçını da içerirler.

Elektrolitik olarak yağların temizlenmesinde madde temizleme çözeltisi içine katot olarak yerleştirilir veya alternatif akım uygulamak suretiyle parça hem katot hem de anot durumunda bulunabilir. Elektrolit olarak kullanılan çözelti Na_2CO_3, NaOH ve NaCN içerir. Katot yüzeyinde hidrojen çıkışı yağ filmlerinin yüzeyden ayrılmasını sağlar. Katottan ayrılan yağ kir boya gibi maddeler diğer yabancı maddelerle çözelti içinde emülsiyon yaparlar. Hidrojen çıkışı çözeltiyi karıştırma görevi de görür ve bir kısım taze çözeltinin katot yüzeyine taşınmasına yardımcı olur. Elektrolitik temizleme endüstride ayrıca boyalı metal kap ve tenekelerden boyanın çıkarılması, çelik varillerin, silindirlerin, gemi parçalarının temizlenmesi işlemlerinde kullanılır (Çelik, 2006).

Oksit giderme işlemi :

Yağdan temizlenmiş olan metalik parçaların üzerinde ince bir oksit filmi oluşur. Bu oksit filminin kaldırılması işlemine dekupaj denir. İnce bir tabaka halinde oksit kabuğu ihtiva eden demir veya çelik 60 °C 'deki %30'luk H2SO4 çözeltisinde katot olarak bağlanırsa, oksitli yapı demire indirgenir. Absorbe edilen hidrojen, metali kırılgan yapar. Aynı banyoda demir anot olarak da kullanılabilir. Bu takdirde demirin fiziksel özelliklerinde bir bozulma olmamasına rağmen metal kaybı oldukça büyüktür.
Katotta oksit tabakasını giderme işleminin amacı, açığa çıkan hidrojenli ortamda kabuğun kopup dökülmesini temin etmek ve hemen temiz yüzeye ince yoğun ve yapışan bir metal film tabakası ikame etmektir (Uysal, 2007).

Aside daldırmanın veya asitle dağlamanın ikinci bir kullanımı da zaten temizlenmiş olan yüzeye metal kaplamanın daha iyi yapışması için asitle oymak amacıyla yapılmasıdır. Bu durumda sadece oksitler ve pullar giderilir.

Asitle dağlama genellikle pulların, oksitlenmenin ve pasın giderilmesini içerir. Aside daldırma ise genellikle hafif oksitlenmiş ve kararmış film tabakasının giderilmesi, alkali film tabakasının nötralize edilmesi, asitle oyulması ve kaplama öncesi metalin aktifleştirilmesi için kullanılır. Dayanıklı ve hassas işlerde, dağlamaya başvurulur. Genellikle asitle dağlama yakından yapılır. Fakat gerçek işlem esnasında aside daldırma kullanılır (Demircan, 2008).

Banyolar arasında durulamanın iyi yapılması gerekir. Aksi takdirde taşınma ile banyolar kirlenecektir. En etkin durulama akar suyla yapılır. Bu durumda yıkama suyu hep taze olur ve kullanılan su atılmış olur. Böylece bir sonraki banyoya kimyasal yerine sadece su taşınmış olur.

3.3.2. Elektrolitik kaplama işlemi

Bir kaplama banyosuna enerji uygulandığında metal kaplanmaya başlar. Yani katodun yakınındaki metal iyonları çabucak kullanılır. Faraday kanununa göre; çok miktarda atom kaplanmış ve birkaç Coulomb elektrik geçmiş olur. Bu nedenle zaman ilerledikçe katottaki işlemin devam edebilmesi için katotta her an belli bir miktar iyona ihtiyaç duyulur. Metal ile çözeltinin ara yüzeyindeki metal iyonları konsantrasyonu çözeltinin normal kısımlarına oranla azalır. Diğer bir deyişle konsantrasyon farkı akım geçişinden kaynaklanır (Galvanoteknik.org, 2010c).

Bir kaplama banyosuna akım verildikten bir veya iki dakika sonra katotta ince bir çözelti tabası oluşur. Bu çözelti tabakasının bileşimi banyonun içeriğinden oldukça farklıdır ve katot filmi bazen de katot difüzyon filmi olarak adlandırılır.

Bu film tabaksının kalınlığı kaplama şartlarına bağlı olarak 0,05 cm ile 0,0001cm arasında değişir. Oluşan film tabakası kaplama banyosunda oldukça önemlidir. Çünkü malzemenin üzerine kaplanacak her metal atomu bu film tabakasını aşmak zorundadır. Bu film doğru şekilde beslenirse mükemmel kaplama elde edilir.

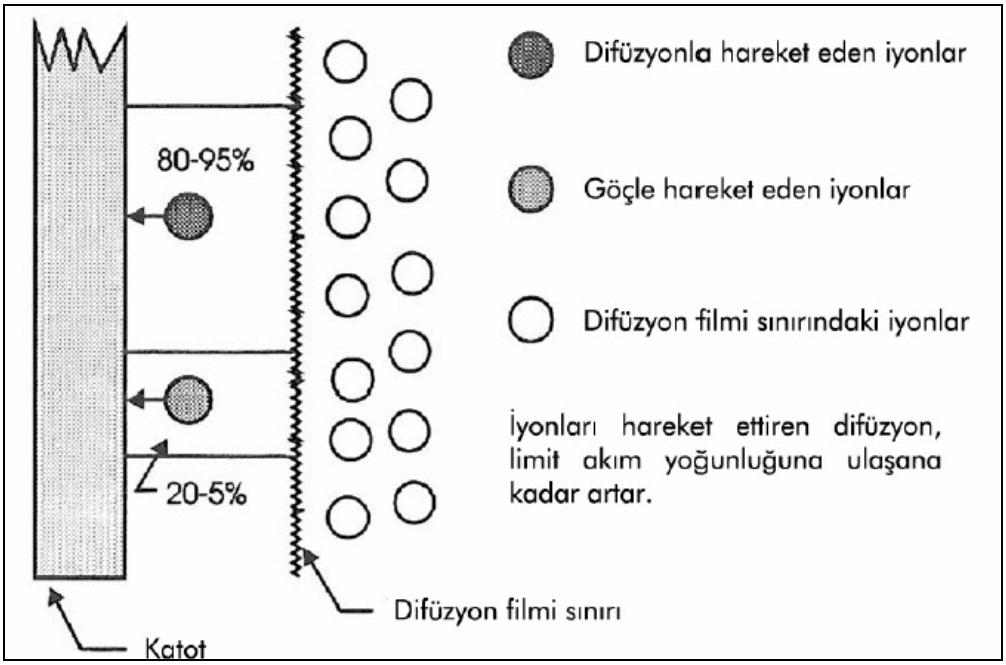
Banyoda kaplanan malzemenin yapısı ve görünüşü esasen bu film tabakasının fiziksel, kimyasal ve elektriksel koşullarına bağlıdır. Eğer bir akışkana daldırılmış, temiz bir metal yüzeyi üzerindeki akışkan, hareket ederse; metalin yüzeyinde hareket etmeyen, yüzeye yapışan ince bir akışkan tabaka daima oluşacaktır. Oluşan filmin kalınlığı sıvının akışkanlık derecesine de oldukça bağlıdır. Akışkan ne kadar kalın ise metal yüzeyinde oluşan film tabakası da o kadar kalın olur.

Difüzyon oluşumu :

Elektrikle kaplama işlemi aslında bir kütle nakletme işlemidir. Elektriksel göç ve konveksiyon metal iyonlarını katoda doğru hareket ettirir. Faraday Kanununun gereği elektriksel göç ve difüzyon ile metal iyonları tükenmiş film tabakasından veya katmanından geçen iyonlar katoda ulaşır. Yükün çoğu difüzyon ile taşınır.

Katoda temas eden sıvı tabakası, durgundur. Be nedenle, konveksiyonun bir işlevi yoktur ve elektriksel göç de yeteri derecede hızlı değildir.

Şekil 3.4 de sıradan bir asit banyosunda iyonların elektriksel göç ve difüzyonla katot filminden geçişi görülmektedir. Metal iyonlarının büyük çoğunluğunun katotta kaplanması esnasında elektriksel göç işleminin değil de elektriksel olmayan konveksiyon ve difüzyon işlemleri rol oynamaktadır.



Şekil 3.4: Elektriksel göç ve difüzyon (Galvanoteknik.org, 2010c)

Kaplanılan metalin tanecik boyutu çok önemlidir. Çünkü kaplamanın birçok özelliğini etkilemektedir. Metali oluşturan kristal tanecikleri büyük olursa genellikle metal daha yumuşak ve kolay çekilir. Ayrıca donuk ve pürüzlü görünüşlüdür. Eğer tanecikler daha ince olursa metal daha sert, genellikle daha kırılgan, pürüzsüz ve parlak olacaktır. Bunların yanında gözeneklilik de önemli bir parametredir. Daha ince kristal yapılı kaplamalar, kaba yapılılara göre daha az gözenekli olacaktır (Galvanoteknik.org, 2010c).

Çekirdeklenme oluşumu :

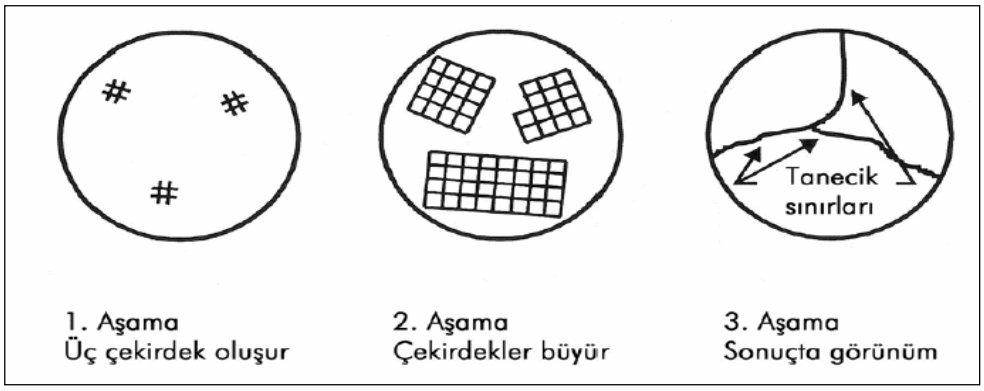
Elektro kaplama işlemi esnasında, kristal oluşumu iki adımda meydana gelir:

- Temel metalin üzerinde kristal çekirdekleri oluşur.
- Bu çekirdekler gelişir ve büyür.

Bu adımlar işlem sürecinde kontrol edilebilir. Kristal çekirdeğin oluşumu sırasında bunların büyümesinin ve birbirleriyle çakışmasının istenmediği, yani üstün bir kristal yüzeyi elde etmekle sınırlanmış olduğunuz şartlarda çalışılması gerekebilir. Bundan başka, eğer çekirdeklerin gelişmesinin istendiği (2.adım) şartlarda çalışılıyorsa kristal çekirdeği yapısı daha büyük olacaktır. Çünkü bu durumda az sayıda çekirdekten başlayacak; bunlar yüzeyleri birbirleriyle temas edene kadar iyice genişleyecektir.

Elektrikle kaplamada kristallerin nasıl büyüdüğünün bilinmesi önemli bir yer tutmaktadır. Belli bir çevrede kristallerin gelişme şekline habit denir. Belli şartlarda oluşan kristalin habiti çalışma şartları değiştiğinde aynı olmaz.

Şekil 3.5'de bazı kristal büyüme habitleri gösterilmiştir. Kristalin böyle değişik yönlere doğru büyümesinin nedeni, faklı çevresel şartlarda farklı yönlere doğru büyümeye zorlanmasıdır (Galvanoteknik.org, 2010b).



Şekil 3.5: Kristal çekirdeğinin oluşması ve büyümesi (Galvanoteknik.org, 2010b).

Elektro kaplama da genelde büyüme habiti sütun şeklindedir. Yani yanlara doğru büyüme hızı, dikey büyüme hızından düşüktür. Bu tip kristal oluşumuna alan yönlendirmeli büyüme (elektrik alanının yönünde büyüme) olarak adlandırılır. Bazen levha tipi kristal gelişimi gözlenir. Bu oluşum genelde banyoya kimyasal etmenler eklenerek elde edilir. Buna taban yönelmeli büyüme denir. Bazen de iğne yapılı kristaller görülür. Fakat genellikle yanık, kusurlu ve dallanmış kaplamalardır. İğne şekilli büyüme ağaç gibi dallanır. Doğal olarak daha değişik şekiller olabilir.

Kaplamada kristal çekirdek büyüklüğünün kontrol yöntemleri;

- İyice parlatılmış temel metalin üzerine kaplama yapılması
- Akım yoğununun artırılması
- Kaplama banyosunun direnci düşürülmesi
- Basit değil karmaşık (kompleks) metal iyonları kullanılması
- Banyo sıcaklığı düşürülmesi
- İlave kimyasallar kullanılması

Kristal boyutunu büyütmek için;

- Kaba taneli temel metalin üzerine kaplanır
- Akım yoğunluğu düşürülür
- Kaplama banyosunun direnci artırılır
- Basit metal iyonları kullanılır
- Karıştırma uygulanır

Kristalde çekirdekleşme; doğru sayıda atom, kısa bir zaman dilimi içinde aynı yere ulaştığında başlar. Çekirdek yapısı oluşurken, dışardan enerji alır. Çünkü, artık burada yeni bir yüzey oluşmaktadır. Yeni bir yüzey oluşurken enerji harcanmasının nedeni; atomların katot yüzeyine dışardan enerji almalarından dolayıdır. Böylece oluşum kolaylaşır ve oluşum hızı artar.

Temel metalin yüzey yapısı çekirdek yapısına etki eder. Çünkü, çekirdek oluşumu işlemini etkiler. Temel metal ince çekirdekli ve / veya iyice parlatılmış ise atomların düzensiz olduğu çok sayıda bölge bulunur. Çekirdek sınırları genellikle düzensizdir. Bu düzensiz bölgeler, çekirdeklenmenin başlaması için çok elverişlidir. Çünkü kaplama çözeltisinden gelen atomlar buralara kolaylıkla tutunabilir.

Yüzeyde daha fazla sayıda düzenli atom bulunması diğerine göre çekirdek oluşumunu zorlaştıracaktır. Bu da çekirdek oluşum hızını biraz yavaşlatacak ve sonuçta ince çekirdekli kristal yapı oluşacaktır. Bununla beraber, bu durum kaplama oluşumuna tek başına yön vermez. Çünkü belirli bir kaplama kalınlığına ulaşıldığında, çekirdek yapılarda büyüme eğilimi gösterir. Bazı çekirdekler diğerlerini baskı altına alır veya içersine alır. Çözeltiye ilaveler katılarak kristal

büyüklüğü ayarlanabilir. Belli bir büyüklüğün üzerinde olmasına izin verilmez. Önemli olan küçük kristaller elde etmektir.

Çekirdek boyutunu kontrol etmenin bir diğer yolu ise; kaplanan atomların sahip olduğu enerjiyi artırmaktır. Eğer daha fazla enerjiye sahip olurlarsa, yerleşecekleri yeni yüzeyden çok fazla bir enerji almalarına ihtiyaç kalmaz. Sonuçta temel metalin birim yüzeyinde oluşan çekirdekler daha küçük ve daha fazla sayıda olacaktır.

Değişik metallerin birbiri üzerine kaplanabilmesi için, bir minimum denge potansiyeli bulunmaktadır. Bu minimum değerde, akım yoğunluğu çok küçük, dolayısıyla katot yüzeyine ulaşan metal iyonları da oldukça düşüktür. Ayrıca, yüzeye ulaşan her bir atomun enerjisi de benzer şekilde düşük olacaktır. Bu atomların her biri enerji eşiğini atlayabilecek enerjiye sahiptir.

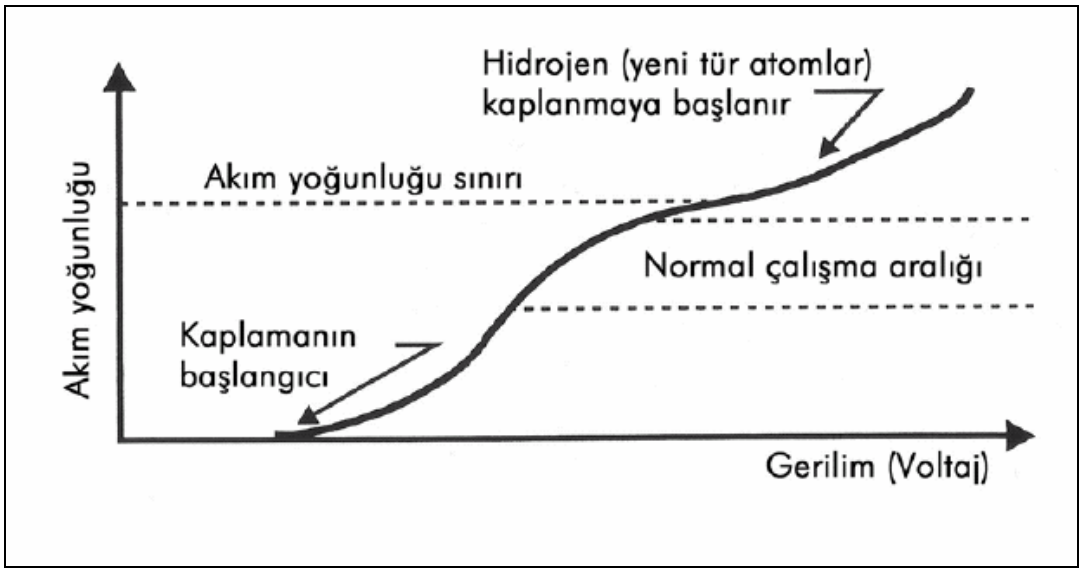
Kristal habiti değişik yönlerde gelişebilir. Çoğu durumda, kristal elektrik akımının yönünde hızla büyür (katot yüzüne dik açılı şekilde). Daha yoğunlaştırılmış bir çözeltide ve daha yüksek akım yoğunluklarında birim yüzeye giden metal iyon sayısı artar. Metal döküm, bu yönteme çok benzer bir şekilde yapılır. Kristaller soğuk döküm duvarlarından sıcak bölgelere doğru gelişir.

Kaplama banyosuna ilave kimyasallar eklenerek, bazı kristal yüzeylerini absorbe ederler. İstenen de büyümenin o yüzlerde bitmesidir. Bu, parlatıcıların temel ilkesidir. Kristalin çok fazla büyümesini engelleyerek; kristal boyutunun küçük olmasını ve böylece parlaklığı sağlamasıdır. Asıl önemlisi, kristal yüzeylerinden başlayarak değişik yönlere doğru düzenli büyüme olmasını ve böylece daha pürüzsüz ve düzenli yüzey sonuçları elde edilmesini sağlamasıdır (Demircan, 2008).

Akım değişimi :

Kaplama işlemi esnasında hangi olayların meydana geldiği akım yoğunluğu – gerilim grafiğinde de görmek mümkün olabilir (Şekil 3.6);

Gerilim sıfırdan yükseltilmeye başlandığında ilk başlarda ölçülebilir bir değer elde edilmez. Örneğin bakırın teorik olarak kaplanabileceği gerilime ulaşıldığında, bakır kaplanması için ortam koşullarına göre gereken denge gerilimlerinde çok küçük bir akım ölçülebilir. Gerilim, değişik polarizasyon formlarının eşik gerilimlerini aşacak şekilde yükseltilmeye devam edilirse akım yoğunluğunda ani bir sıçrama görülür ve kaplama başlar (Galvanoteknik.org, 2010b).



Şekil 3.6: Elektro kaplama işleminde akım yoğunluğu-gerilim (Galvanoteknik.org, 2010b)

Bu noktadan öteye gerilim yükseltilmeye devam edilirse akım yoğunluğunda göreceli olarak daha büyük artışlar olur ve uygulamadaki kaplama burada yapılır. Gerilimdeki yükselme devam ettikçe artık akım yoğunluğu gittikçe daha az artmaya başlar ve kısa bir süre sonra maksimum noktaya ulaşır. Bu maksimum nokta, kaplanan metalin belli kaplama koşullarındaki akım yoğunluğu sınırıdır.

Akım bu sınıra ulaştıktan sonra, gerilim hala artırılmaya devam edilirse hidrojen ve / veya başka iyon türleri (örneğin; kirlilik) kaplanmaya başlayacak ve akım yoğunluğunda tekrar keskin bir artış olacaktır. Bu durumda kararmış, pürüzlü ve tozlu görünümlü bir kaplama elde edilecektir. Kaplama işlemi esnasında bu gibi durumlar kaplama kalitesini düşüreceğinden sakınılması gereken bir durumdur.

Akım yoğunluğu arttıkça anotta daha çok iyon çözünür ve iyon konsantrasyonu kaplama oluşumuna yetecek kadar yükselir. Başka bir ifadeyle, çözeltideki metal tuzları arttıkça; bir kısmı çözeltide kalsa bile bir kısmı da kaplanır. Bu tıpkı yalıtkan filmin oluşmasına benzer bir durumdur ve anotta gerilim oluşmasına neden olur.

Diğer yandan gerilim yükseldikçe elektrik akımı da yükselir. Yalıtkan, gaz–sıvı veya katı bir film oluşumuna neden olan yeni bir anodik reaksiyon meydana gelir. Bu olduğunda gerilim yükselecek fakat uygulamada akım akmayacak ve metal çözünmeyecektir. Bu duruma anot polarize olmuş denir. Aşırı yüklenmiştir ve duraklamıştır (Galvanoteknik.org, 2010b).

Gerilimin dolayısıyla akım yoğunluğunun belirsiz miktarda artırılması ince kristal yapı oluşumuna yol açmaz. Bu işleminde bir sınırı vardır. Belli bir akım yoğunluğuna kadar diğer değişkenler eşit davranırlar, bu aşıldığında kaplama ince çekirdekli olmadığı gibi, banyodaki yabancı maddelerin kaplama yüzeyine metal atomlarıyla beraber taşınması nedeniyle yanık, koyu ve bozuk renkli olur. Bunun meydan gelmesinin nedeni belli şartlarda belli bir çözeltide belirli miktarda akım taşıyabilir.

Eğer potansiyel çok fazla artırılırsa metal iyonları da diğer iyonlar gibi bu durumu koruyamazlar. Büyük oranda hidrojen kaplanmaya başlar ve katot verimi düşer. Hidrojen iyonları tüketildiğinden katot yakınlarında pH artar (birim hacimde daha az hidrojen iyonu) ve kaplama bazik yapılar içermeye başlar.

Katottaki metal atomları ciddi şekilde tüketilmeden, atomlarının enerjisinin artmasına izin verilen bir durumda, kristal denge büyüklüğüne erişecek kadar küçük çekirdek oluşma imkânı vardır. Kaplama banyosunun direncinin düşürülmesi ve diğer değişkenlerin sabit tutulması küçük kristal boyutu elde dilmesinde yardımcı olur. Çünkü yüksek akım yoğunlukları banyonun uçtan uca geriliminin artırılmasıyla mümkün olur, bir başka açıdan bu durumda katottaki potansiyel düşümü daha büyük olacaktır.

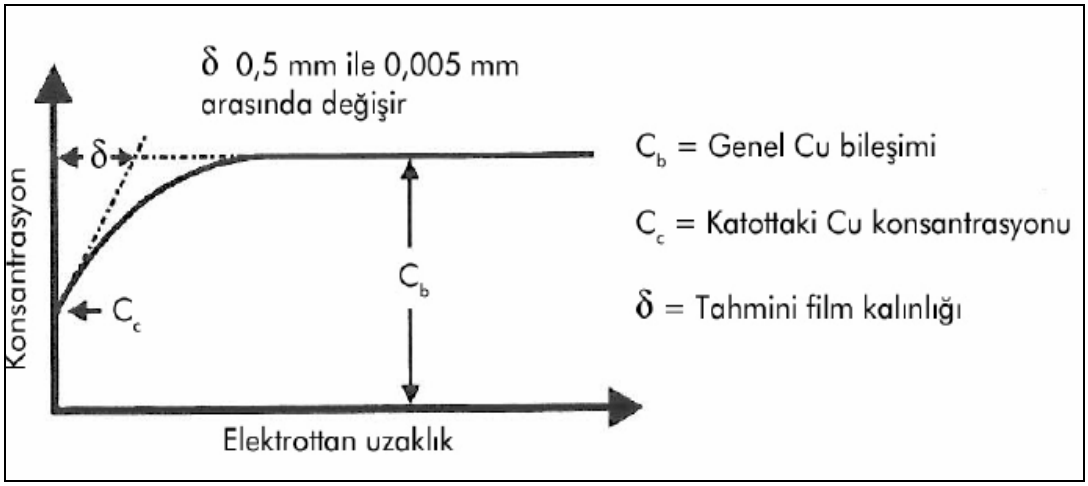
Bu işlem şöyle gerçekleşir; elektrik akımıyla katoda taşınacak bol miktarda metal iyonu olduğundan emin olunmalıdır. Yani çözeltideki metal iyonu konsantrasyonunun artırılması çözeltinin iletkenliğini de belli oranda artıracaktır. Bu da belli bir gerilimde yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmasına, böylece birim zamanda katoda ulaşan atom sayısının artırılmasına imkân verir.

Bundan başka katoda ulaşan metal atomlarının enerjisi ve sayısı artırılarak daha küçük çekirdek boyutu elde edilebilir. Dolayısıyla kristal denge boyutu daha küçük olacaktır. Bu uygulamaların her ikisi de gerilim ile kontrol edilmektedir. Enerjinin içeriği ile birim alana saniyede ulaşma miktarı arasında doğrusal ve doğrudan bir ilişki yoktur. Kısaca; katot yüzey tabakasında kaplanmaya hazır çok sayıda metal iyonu bulunmalıdır. Bu metal iyonları çok miktarda enerjiyi sahiptir.

Burada kaplama banyosunun iletkenliğini artırmak yardımcı olabilir. Yani gerilim düşmelerinin çoğu katot ile kaplama çözeltisi arasındaki yüzeyde olur. Belli bir enerjiye sahip metal iyonları katot yüzeyine çarparlar. Başka bir deyişle belli bir ortalama gerilimde enerjinin çoğu ara yüzeyde olur (Demircan, 2008).

Kaplama tabakası kalınlığı :

Bilindiği gibi sistemin bir tarafı metal-sıvı ara yüzeyi, diğer tarafı da çözeltiden oluşmaktadır (Şekil 3.7). Bu yolla tanımlanmış katot tabakası kalınlığı karıştırmaya, sıcaklığa, akım yoğunluğuna ve bileşimine bağlıdır. Film kalınlıklarındaki farklılığın sebebi direnç farkı ve süredir.



Şekil 3.7: Katotta oluşan film tabakası etkisi (Galvanoteknik.org, 2010c).

Film kalınlığının kontrolü için genel kurallar aşağıdaki gibidir.

- Sıcaklığın artırılması filmi inceltir.
- Karıştırma hızının artırılması filmi inceltir.
- Akım yoğunluğunun artırılması filmi inceltir.
- Metal iyon konsantrasyonunun artırılması filmi inceltir.
- Diğer tuzlardan eklenmesi filmi kalınlaştırılabilir.

3.4. Kaplama İşleminde Etkili Faktörler

3.4.1. Akım yoğunluğu

Hücre koşullarında katot tepkimesi, en düşük negatif değere sahip yük bırakma potansiyelindeki tepkimedir. Benzer şekilde anot tepkimesi en küçük pozitif potansiyele sahip tepkimedir. Herhangi bir tepkimenin gerçekleşmesi için uygulanacak gerilimin bu iki değerin farkından büyük olması gerekir. Elektrotların polarizasyonu akımla değiştiğinden, akım ve gerilim arasındaki ilişki doğrusal değildir. Fakat gerilimdeki artış akımda bir artışa neden olur (Çelik, 2006).

Kaplamada önemli olan birim yüzey alanı başına kullanılan akım büyüklüğüdür (A/dm^2). Akımın yüzey alanına bölünmesi akım yoğunluğu olarak isimlendirilir.

Kaplanan yüzey göz önüne alınmış olması nedeni ile katottaki akım yoğunluğu önemli bir değişkendir. Belirli bir sürede akım yoğunluğundaki artış, biriken metal miktarındaki artışa neden olur veya belirli kalınlıktaki birikim için daha hızlı kaplama prosesini sağlar.

Kaplamacılıkta akım yoğunluğunun bilinmesi katotta gerçekleşen kaplamanın miktarını ve özelliğini etkilediğinden dolayı çok önemlidir. Akım yoğunluğuna bakılarak; değişik özellikte ve boyutlardaki cisimleri kaplarken aralarında bir karşılaştırma yapılabilir. İyi bir kaplama sonucu elde edebilmek için belli kaplama banyolarında belli akım yoğunlukları kullanılmaktadır (Galvanoteknik.org, 2010b).

Düşük akım yoğunluklarında çalışırken; belirli bir kalınlıkta bir kaplama elde etmek için numunenin kaplama tankında kalma süresi uzayacağından, belli bir sürede bitirilebilen kaplama işi de azalacaktır. Bu da üretim kalitesinin düşmesine neden olacaktır. Öyleyse kaplama tankındaki işi en kısa sürede bitirmek için, uygulanacak limitler dâhilindeki en yüksek akım yoğunluğunda çalışmak en faydalı olanıdır.

Anot yüzeyinde katotta olduğu gibi bir akım sınırı vardır. Bu değerin üzerine çıkılırsa anottaki metal çözünmeyi reddedebilir. Anot duraklar ve çözünmez hale gelir. Bu duruma anot polarize olmuş denir. Örneğin; bir asitli bakır kaplama tankında anot akım yoğunluğu değerinin 2 A/dm^2 olması gerekiyorsa, tankın anodunun bu akımı taşıyabileceğinden emin olunması gerekir.

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artmış olur ve kaplama daha ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir. Bunun sonucunda kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur. Siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir (Çelik, 2006).

Kaplamada akım verimi :

Faraday'ın ilk kanunu kesin bir doğa kanunudur. Belli çözeltiden bir miktarda akım geçirildiğinde belli miktarda madde çözünmüş halden katı hale geçer. Bunun tersi de doğrudur. Böylece kaplama çözeltisine uygulanan belli miktardaki elektrik belli miktarda metal kaplanmasını sağlar (Galvanoteknik.org, 2010b).

Kaplama çözeltisine (elektrolit) akım uygulanabilmesi için enerji gereklidir. Elektrotlar arasında gerilim farkı olmaksızın coulomb (amper–saat) oluşmayacaktır. Her metalin diğerlerininkinden farklı olarak denge halinde olan çökelme veya ayrışma gerilimi vardır. Bu nedenle örneğin bir asitli bakır çözeltisinde bakır katot ile bakır kaplama çözeltisi arasındaki gerilim farkı 0,34 Voltu aşmasından sonra bakır kaplanmaya başlanacaktır. Banyoya bu gerilim uygulanırsa sınır değer aşılmadığından hiçbir şey olmaz. Çünkü bu düşük gerilimde sadece bir kaç coulomb elektrolite sevk edebilecektir. Okunabilir bir değer için daha yüksek bir gerilim uygulamak gerekir. Daha yüksek gerilim farkı uygulandığında ampermetrede akım okunur ve kaplama başlar.

Kaplama işletmecisi için katodun / anodun coulomb verimi hem daha yaralı hem de hesaplaması daha kolaydır (Galvanoteknik.org, 2010b).

Katot verimi;

$$\text{Katot Verimi} = \frac{(\text{Gerçekte Kaplanan Metal Miktarı}) \times 100}{(\text{Teorik Olarak Kaplanabilecek Metal Miktarı})} \tag{3.1}$$

Veya

$$e_c = \frac{(\text{Gerçekte Kaplanan Metal Miktarı}) \times 100}{(\text{Faraday'ın İlk Kanununa Göre Metal Miktarı})} \tag{3.2}$$

Anot içinde anot verimi olarak;

$$\text{Anot Verimi} = \frac{(\text{Gerçekte Çözünen Metal Miktarı}) \times 100}{(\text{Teorik Olarak Çözünebilecek Metal Miktarı})} \tag{3.3}$$

Veya

$$e_c = \frac{(\text{Gerçekte Kaplanan Metal Miktarı}) \times 100}{(\text{Faraday'ın İlk Kanununa Göre Çözünebilecek Metal Miktarı})} \tag{3.4}$$

Bu oranlar hesaplama açısından daha önemlidir. Çünkü uygulanan coulomb miktarı ne kadar kaplama yapılacağını veya ne kadar metal çözüleceğini verir. Katot veya anot verimi metal kaplamak için ne kadar elektrik (coulomb) kullanılacağının ölçülmesi işlemidir(Galvanoteknik.org, 2010b).

Kaplama işlemi esnasında uygulanan coulombun tamamı yararlı şekilde kullanılmaz. Bir kısmı başka bir reaksiyonda kullanılır. Eğer banyoda metalle birlikte biraz da hidrojen kaplanması gibi bir durum söz konusu ise, enerjinin bir kısmı faydası olmayan, hatta zaman zaman kaplamaya zararlı olan bu duruma harcanıyor demektir. Yahut katotta veya anotta bilinmeyen başka bir kimyasal reaksiyon oluşuyor olabilir. Esasında katot veriminin anlamı kullanılan toplam elektriğin (coulomb) ne kadarının metali kaplamak için harcandığıdır.

Katot ve anot verimi her çalışma şartında aynı değildir. Bir asitli bakır banyosunda katot verimi pratikte % 100'e ulaşabilir. Oysa standart bir krom banyosunda % 14 gibi düşük bir değer alır. Yani verim kaplanan veya çözünen metalin cinsine bağlıdır. Verimi etkileyen diğer büyüklükler,

- Banyonun kimyasal bileşiği
- Kullanılan akım yoğunluğu
- Sıcaklık
- Kaplama banyosunu karıştırma

Bu değerler kontrol edilerek en yüksek verim elde edilebilir. Daha verimli katot daha az elektrik enerjisi kaybı ve verilen işi belirli bir akımda daha çabuk bitirme anlamına gelir. Eğer banyonun katot verimi sadece % 50 ise bu belli bir sürede tam verimde kaplanabilecek metalin yarısının kaplandığı anlamına gelir. Maksimum akım yoğunluğunda çalışıldığı varsayılırsa, % 100 akım veriminde kaplanılan sürenin iki katı sürede kaplandığı anlamına gelir (Galvanoteknik.org, 2010b).

Başka bir önemli nokta anot ve katot veriminin mümkün olduğunca birbirine yakın olması gerektiğidir. Bunun nedeni açıktır. Eğer katot verimi anot veriminden yüksek olursa kaplama çözeltisindeki metal iyonları tükenir ve çalışma koşullarını tekrar kazanabilmesi için bakıma gerek vardır. Bu da hem zamandan hem de işgücünden kayıp demektir (Galvanoteknik.org, 2010b).

Anot verimi katot veriminden yüksek olduğu zaman kaplama çözeltisi metal iyonları bakımından gittikçe zengin hale gelir. Fazla metal iyonları er geç banyonun çamurunda çökelecek veya çözeltide mevcut bulunan asit veya alkali kökleriyle birleşerek çözeltinin normal pH değerini yükseltecek veya düşürecektir. Bu durum da banyoyu normal çalışma değerlerine döndürmek için zamana ihtiyaç olacaktır.

Aslında anot veriminin katot veriminden çok az bir miktar büyük olması, çözeltiye fazladan biraz metal karışmasına neden olması ve bunun da banyoda kaplanan malzemeyi çıkarırken üzerine giden metali dengelemesi nedeniyle istenen bir durumdur. Kaplama ve kirlenme kontrolünde malzeme çıkarılırken üzerinde giden bu az miktardaki çözeltinin büyük önemi vardır (Galvanoteknik.org, 2010b).

Kaplama boyunca her beş dakikada bir akım değeri ölçülür ve sonunda bunların ortalaması alınır. Kaplama tamamlandığında anot veya katot durulanır, kurutulur ve tartılır. Tartımdan sonra (Galvanoteknik.org, 2010b);

$$\text{Katot.Verimi} = \frac{(\text{Katodun İlk Ağırlığı}) - (\text{Katodun Son Ağırlığı})}{(\text{Ortalama Akım}) \times (\text{Saat Olarak Süre}) \times (\text{Faraday.Sabiti})} \qquad (3.5)$$

$$\text{Anot Verimi} = \frac{(\text{Anodun İlk Ağırlığı}) - (\text{Anodun Son Ağırlığı})}{(\text{Ortalama Akım}) \times (\text{Saat Olarak Süre}) \times (\text{Faraday Sabiti})} \quad (3.6)$$

Özetle;

- Anottan, katottaki kaplanan metale akan elektriğin etkisi belirlediğinden katot ve anot verimleri kaplamda çok önemlidir.
- Enerji ve zamandan tasarruf etmek için (zaman daha önemlidir) katot verimi mümkün olduğunca yüksek olmalıdır. ,
- Anot ve katot verimlerinin birbirine hemen hemen eşit ve banyonun uzun süreli dengeli çalışması için eğer mümkünse anot veriminin katot veriminden çok az yüksek olması arzu edilir.
- Eğer anot ve katot verimleri arasında büyük fark varsa kaplama banyosu hızla bozunacak, normal çalışma koşullarını tekrar sağlamak için zamana ve iş gücüne ihtiyaç olacaktır.
- Anot ve katot verimleri metallerinin özelliklerine, kaplama banyosunun kimyasal bileşimine, banyonun sıcaklığına, akım yoğunluğuna ve karıştırmaya bağlıdır. Her metal kendi özelliklerine göre kaplanır (Galvanoteknik.org, 2010b).

Limit akım yoğunluğu :

Bir kaplama banyosunun akım yoğunluğu kademeli artırılacak olursa, farklı uygulamalarda farklı büyüklükte olmasına rağmen bütün uygulamalar için katottaki metal iyonları konsantrasyonunun sıfır olacağı bir akım yoğunluğu değeri vardır. Sebebi ise, bu değer aşıldıktan sonra kaplanan (akan) her metal iyonunun katot yüzeyine olabildiğince çabuk ulaşmasıdır.

Bu noktada konsantrasyon farkı (sürücü kuvvet) en büyük değerine ulaştığından difüzyon işlemi de verilen koşullar için maksimum hızına ulaşır. Bu akım yoğunluğuna limit akım yoğunluğu denir. Böyle adlandırılmasının sebebi; artık akım yoğunluğu artırılırsa bile difüzyon işlemi Faraday Kanununun gerektirdiğinden daha

fazla miktarda metal iyonunu ara yüzeye ulaştıramayacak, eskisi gibi devam edecektir (Galvanoteknik.org, 2010b).

Uygulamada bu akım yoğunluğuna ulaşılmadan önce, birikim yeterli ve istenilen özellikte değildir. Elektrolitik kaplamda limit akım yoğunluğu terimi yeterli birikimin elde edilemediği değerin üzerindeki değeri ifade eder. Bu değerin üzerinde birikim, koyu ve pudramsı veya sün gerimsi görüntüde olabilir (Çelik, 2006)

Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Kaplama hızının büyük olması için yüksek derişimler gereklidir.

3.4.2. Konsantrasyon ve karıştırma

Kaplama yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi oldukça büyüktür. Konsantrasyon yüksek olduğunda, kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılama amacı ile banyoda kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır (Çelik, 2006).

Metal iyonları konsantrasyonun artırılması filmin incelmesiyle eşdeğerdir. Çözeltide daha fazla madde çözülmüş olacağı ve dolayısıyla viskozite artacağından, metal iyonları konsantrasyonunun artırmak filmin fiziksel kalınlığını çok az artırabilir. Fakat viskozitedeki bu çok az artış metal iyonlarının artmasıyla telafi edilir. Difüzyon işlemi konsantrasyon farkı ile gerçekleşir (Galvanoteknik.org, 2010c).

Diğer tuzların veya bileşiklerin konsantrasyonunun artırılması genellikle filmi kalınlaştırır veya tam tersi etki eder. Bunun sebebi olarak; bazı maddeler kaplama çözeltisine eklendiğinde viskoziteyi ve dolayısıyla katot / anot filmin kalınlığını çok fazla yükseltilebileceği söylenebilir. Örneğin; elektro polisaj işleminde, gliserin gibi bazı maddelerin elektro polisajın yapıldığı yer olan anottaki viskoziteyi artırmak amacı ile elektrolite eklenmektedir.

Diğer yandan bazı maddelerin kaplama çözeltisinin yakınlarındaki viskozitesini önemli derecede hızlandırılmış olarak yapılan kaplama işlerinde pürüzsüz, sağlıklı bir kaplamanın elde edilmesini sağlayacaktır.

Karıştırma, yani metal iyonlarını çözeltinin ortalarından alarak katot filminde kullanılanların yerine getirmede benzer bir etki yapacaktır. Difüzyon direncini azaltacaktır. Eğer gerilim aynı anda yükseltilmezse (akım yoğunluğunda da eşdeğer bir yükselme meydana getirir) kristal boyutu daha küçük olacağına büyük olur. Karıştırma uygulanıyorsa katoda ulaşan bakır iyonları düşük serbest enerjilidir. Diğer hallerde aynıdır (Galvanoteknik.org, 2010b).

Kaplama banyosunda karıştırma aşağıdaki yöntemlerden biriyle yapılır;

1. Katot hareketi, yatay, düşey veya dönerek olabilir,
2. Çözeltinin içine gaz üfleme,
3. Pervaneyle karıştırma,
4. Çözelti pompalama,
5. Ses veya ultrasonik titreşimler.

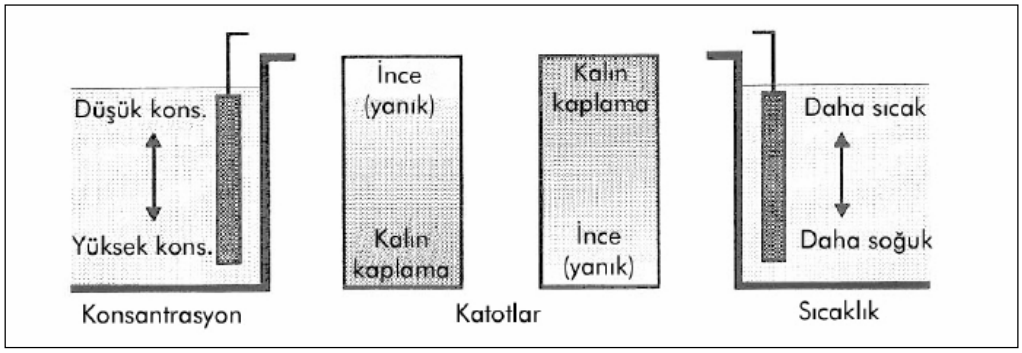
Kaplama banyosunda karıştırma kullanmanın üç amacı vardır:

1. Banyonun her yerindeki sıcaklığın aynı olmasını sağlamak,
2. Zorlamalı yayınma yolu ile metal iyonlarını kaplanacak malzemenin yüzeyine getirmek,
3. Katot difüzyon filminde biraz değişiklik yapmak.

Karıştırma hızının artırılması fiziksel süpürme nedeniyle film tabakasını inceltir. Gittikçe artan hızlanmanın durgun tabakayı uzağa doğru hareketlendireceği açıktır. Uygulamada her şey kuvvetler arasındaki dengeye bağlıdır. Metal yüzeyindeki sıvı moleküllerini bir arada tutmaya çalışan bir çekim kuvveti vardır. Aynı zamanda molekülleri yüzeyden itmeye çalışan bir karşıt kuvvet de vardır. İtme kuvveti artırılırsa ne kadar büyük olursa olsun çok ince bir durgun tabaka mutlaka kalır (Galvanoteknik.org, 2010c).

Karıştırma uygulanmayan ve içinde sıvı hareket etmeyen bir kaplama banyosunda bir film tabakasının oluşmasının nedeni, bir kaplama banyosundaki sıvı karıştırma uygulanmasa dahi hareket halinde olmasıdır. Akışkan, katot yüzeyini süpürerek yukarı yükselir, anot yüzeyini süpürerek aşağıya doğru hareket eder.

Bir kaplama banyosunda karıştırma kullanılmadığında doğal konveksiyonun taze metal iyonlarının katoda getirilmesi sağlanmış olur. Bu işlem Şekil 3.8' de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Katmanlaşmanın etkileri (Galvanoteknik.org, 2010c).

Ağır tabakalar aşağıya doğru çökerken hafif tabakalar yukarıda kalır. Tabakalaşma en çok ağır metal iyonlarını içeren viskoz çözeltiler de görülür. Bununla birlikte doğal sirkülâsyona dayanan tüm kaplama çözeltilerinde bir süre sonra bu durum görülür. Bu durum meydana geldiğinde anlamı şudur; metal iyonlarının konsantrasyonu ve çözeltideki diğer malzemeler aşağıdan yukarı doğru yer değiştirmiş ve o yüzden katot filminde de aynısı olmuştur. Bu nedenle kaplama da aynısını yapar.

Kaplama banyosundan alınan malzemenin alt kısımlarının daha kalın kaplanmış olduğu veya alt taraftaki kaplamanın oldukça iyi görünüşte, üst kenara yakın kısımdaki kaplamanın ise yanık olduğu durumlarla karşılaşıla bilinir. Bunun sebebi, homojen olmayan katot filmidir.

Bu durum karıştırmasız veya zayıf karıştırmalı kaplama banyolarındaki benzer bir duruma dikkat edilmelidir. Bu termal katmanlaşmadır. Termal katmanlaşma sıcaklık

katmanlarını ifade eder. Örneğin; alttaki katmanlar üsttekilere göre daha soğuk olabilir.
Bu durumda kaplamanın üst kısımlarının görünüşüm iyi olduğu halde alt kısımlar yanık olacaktır. Bu da yine katot filmindeki değişiklikten kaynaklanmaktadır.

Karıştırma işlemi ne kadar iyi olursa, katot filmi ile banyo ara yüzeyindeki metal iyonu dolumu daha iyi yapılır, katot filmi daha ince olur ve daha homojen bir kaplama elde edilir. Eğer katot tabakasında aynı sabit koşullar her zaman sağlanabilirse, banyoda her zaman aynı cins kaplama elde edilecektir (Demircan, 2008).

3.4.3. Sıcaklık

Sıcaklığı artırmak filmi inceltir. Çünkü kaplama çözeltisini inceltir ve böylece çözeltinin viskozitesini düşürür. Viskozitesi yüksek sıvıların daha düşük viskoziteli sıvılara göre daha kalın film tabakası oluşturmaktadır (Galvanoteknik.org, 2010c).

Burada filmin incelmesine eşdeğer ikinci bir etki daha vardır. Çözeltinin ısıtılması daha hızlı hareket etmesine neden olur. Böylece difüzyon filmine doğru hızları artar. Eğer önceki hızları değişmemiş gibi düşünürsek bu durum filmin incelmesine eşdeğerdir.

Sıcaklığın artması, difüzyon işlemini hızlandırır ve polarizasyonu düşürür. Çünkü, ısı iyonların daha hızlı hareket etmesine neden olur. Bu nedenle sıcaklıktaki değişim katot filminin değişmesine neden olur.

Kaplama banyosunun sıcaklığının sabit kalması sağlanmalıdır. Çünkü küçük değişimler bile banyoda büyük etkiler yapabilir. İyi bir kaplama banyo reçetesinin yeterince geniş bir çalışma sıcaklığına izin vermesi gerekmektedir. Fakat çok fazla sıcaklık değişimlerinde değişim çok güçlü olur. Bundan dolayı;

- Bir kaplama banyosunda her iki yönde de sıcaklık değişiminin 1 ^{0}C den fazla olmamasına dikkat edilmelidir. Çoğu banyo için tavsiye dilen çalışma sıcaklığı oda sıcaklığıdır.
- Homojen kaplama elde etmek için oda sıcaklığında kaplama banyosunda sıcaklık sabit tutulmalıdır. Banyo sıcaklığı belli bir değere ayarlanmalıdır ve çevre sıcaklığına bakılmaksızın bu değer korunmalıdır.
- Termostatla kontrol edilen bir kaplama banyosunda dahi, banyonun her yerindeki sıcaklık aynı olmayabilir. Bu durum genellikle karıştırmanın her yerde aynı olarak yapılamadığı büyük kaplama banyolarında ortaya çıkar. Böylece banyodaki bazı yerlerin sıcaklığı diğer yerlerden farklıdır. Sıcaklık farkı bulunuyorsa karıştırma artırılmalı veya değiştirilmeli ve / veya ısıtma tertibi değiştirilmeli veya yeniden ayarlanmalıdır. (Galvanoteknik.org, 2010b,c).

Banyo sıcaklığını düşürmek ters etki yapar. Atomları yavaşlatarak katot filme doğru difüzyon direncini yükseltir. Bunun anlamı sınırı aşmaları için daha fazla enerji verilmelidir. Banyo sıcaklığını düşürmek direnci artırır. Öyleyse daha öncekiyle aynı akım yoğunluğu isteniyorsa gerilimin artırılması gerekir. Bu artışın bir kısmı bakır atomlarının sınırı aşmaları için ihtiyaç duydukları enerjidir (Galvanoteknik.org, 2010b).

3.4.4. Metal ve elektrolit özelliği

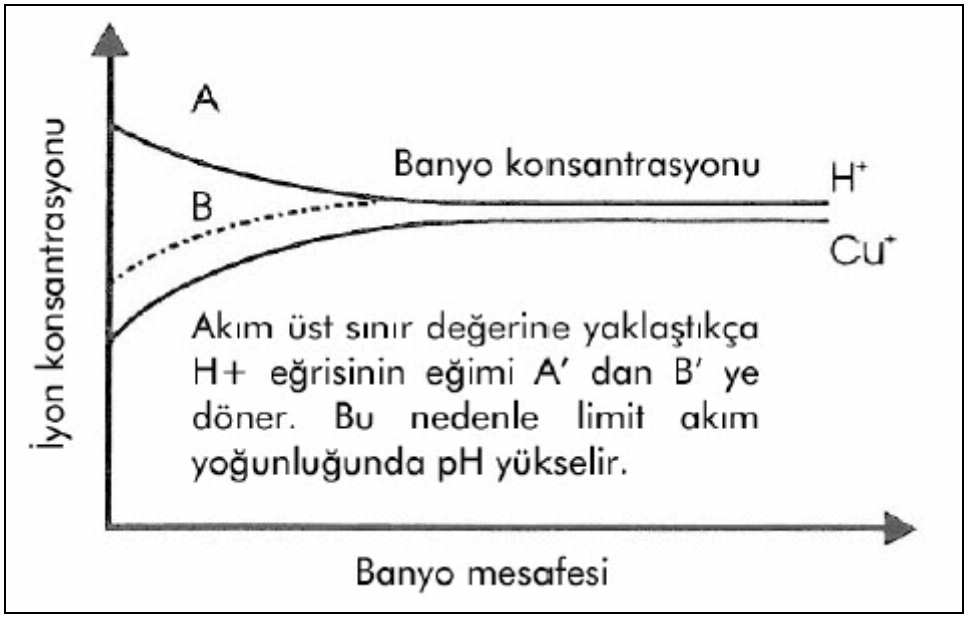
Elektrolitin ve kaplama banyosunun yapısı; banyoda yüksek konsantrasyonlarda metal iyonları bulunması polarizasyonu düşürür. Bazı bileşiklerde metaller diğerlerine nazaran daha hızlı çözünür. Örneğin bu nedenle nikel kaplam banyosu saf nikel sülfattan hazırlanır ve nikel anot çözünmez. Eğer sodyum klorür eklenirse banyoya elektrik uygulandığında nikel anot çözünmeye başlar.

pH :

Asitlik tüm elektro kaplama çözeltilerinde büyük önem taşımaktadır. Bileşiklerin suda çözünmesiyle elde edilen bütün çözeltiler hidrojen iyonu içerir. Asitlerin çoğu

hidrojenin bileşik özelliğinden dolayı kolayca iyonize olur ve çok sayıda hidrojen iyonu suda çözünür (Galvanoteknik.org, 2010b).

Filmin pH' ı banyo çözeltisinin pH' ından daha düşük olacaktır. Çünkü hidrojen iyonları katoda çekilir ve banyoya göre daha asidik hale gelmeye başlar. Akım yoğunluğu biraz yükseltildiğinde, katot daha fazla hidrojen iyonu çekeceğinden katot filminin asitliği artar. Akım yoğunluğu daha fazla artırıldığında, çevrede yeteri kadar iyon kalmadığından hidrojen kaplanmaya başlar. Akım yoğunluğu artırılıp daha fazla hidrojen iyonu kaplandıkça, katot filminin asitliği azalır dolayısıyla pH azalmaya başlar. Eğer akım daha fazla artırılırsa katotta bazik bileşikler kaplanacak ve kaplama kötü olacaktır. Bu kaplama genellikle pürüzlü ve koyu olup yanık kaplama olarak adlandırılır. Bu etkinin oluşumu Şekil 3.9'da görülmektedir (Galvanoteknik.org, 2010c).



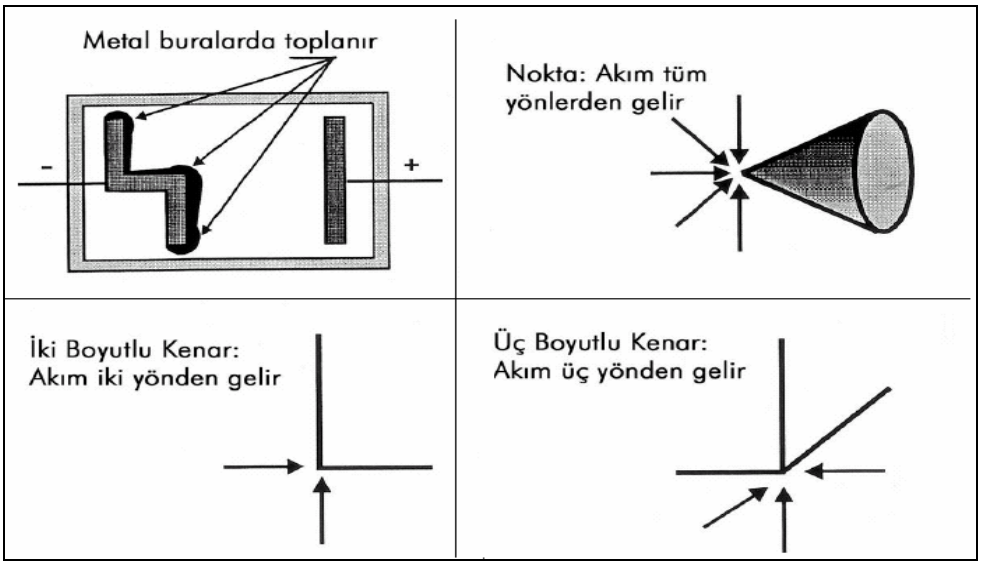
Şekil 3.9: Asitli banyoda katot filmi (Galvanoteknik.org, 2010c).

Anottaki pH difüzyon filminde olanlara bağlı olarak değişir. Eğer anot % 100 verimle çözülebilir ise oksijen gazı oluşmaz ve yerel iyonu dengesi bozulmaz. Diğer yandan anot verimi % 100'ün altına düşer ve oksijen açığa çıkar. Bu hidrojen iyonlarının artmasına neden olarak dengeyi bozar. Banyonun asitliğinin yükselmesine (pH azalır) yol açar ve bu durum bir süre katotta kendini hissettirir.

Genellikle asitli kaplama banyolarında katot verimi anot verimini aşarsa banyo daha asidik hale gelmeye başlar (pH düşer). Tersi de doğrudur. Alkali banyolarda da durum aynıdır (Galvanoteknik.org, 2010c).

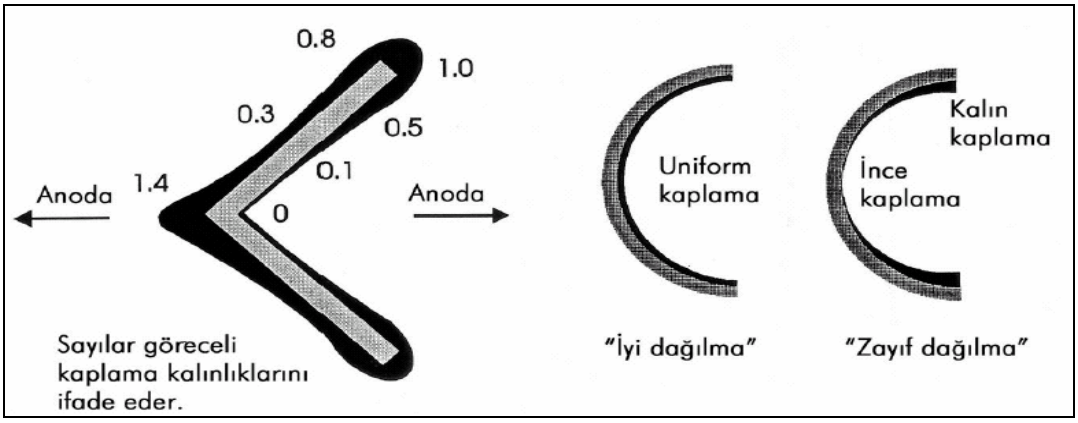
Dağılma gücü ve metalin dağılması :
Kaplama banyosu kullanılırken dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de en iyi dağılma gücünü elde edebilmektir. Çünkü düzenli kaplama, daha az metal, zaman ve enerji kaybı yani daha az maliyet demektir.

Bir parça metali kaplama tankına yerleştirdiğimizde metalin çıkık kısmı anoda daha yakın olduğu için elektrik akımı buraya doğru akarken daha kısa bir yol izler. Yani daha düşük bir dirence maruz kalır. Akımda köşelere, kenarlara, sivri noktalara yönelme eğilimi vardır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Kaplamanın dağılımı (Galvanoteknik.org, 2010c).

Akımla metalin dağılması Şekil 3.11 gösterildiği gibi yapılır. Değişik noktalarda metal kaplama kalınlığı katottaki veya kaplanan malzemenin bir bölümündeki akım dağılım yönünün bir göstergesidir. Akımın bu şekilde dağılımı Birincil Akım Dağılımı olarak adlandırılır. Bu tip akım dağılımları asitli bakır banyosu gibi sıradan bakır banyolarında görülür. Çünkü gerilim en az dirençle karşılaşacağı yolu tercih eder (Galvanoteknik.org, 2010c).



Şekil 3.11: Kaplamanın dağılıma gücü (Galvanoteknik.org, 2010c).

Metalin dağılmasına etki eden iki faktör vardır. Bunlar katot verimi ve polarizasyondur. Metalin kendi kendine dağılarak katotta kaplanması usulüne dağılma gücü denir.

Eğer metal Şekil 3.11 de gösterildiği gibi düzensiz bir yüzey üzerine kendiliğinden dağılmak suretiyle aynı kalınlıkta olacak şekilde kaplanmışsa, metalin kaplandığı çözeltinin iyi dağılma gücü olduğunu söylenebilir. Eğer düzenli kaplanmamışsa kaplama çözeltisinin kötü bir dağılma gücüne sahip olduğunu gösterir.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Çalışma Elektrotunun Özellikleri ve Hazırlanması

Deneysel korozyon çalışmalarında, özellikle son yıllarda yüksek çekme mukavemetleri nedeniyle inşaat, denizcilik, otomotiv, madencilik, kablo sektörlerinde kullanımı yaygınlaşan yüksek karbonlu çelik çubuk kullanılmıştır. Çelik çubukların kimyasal bileşimi Tablo 4.1. de verilmiştir.

Tablo 4.1 : Çalışma elektrotu kimyasal bileşimi

	C	Mn	Si	P	S
Bileşim (%)	0.83	0.50	0.19	0.013	0.006

Kullanılan elektrot menşei Arcelorr-Mittal (Fransa) olup, 15,0 mm çapından 10.0 mm çapına tel çekme yöntemi ile soğuk haddelenmiştir. Bu tip çelik çubuklar, çelik halat üretiminde, öngerillimli beton telli demetlerinde, araç lastik takviyesi için çelikkord ve yüksek mukavemetli çelik yay ve tel üretiminde kullanılmaktadır.

Deneylerde kullanılan tüm elektrotlar 10.0 mm çapında ve 50.0 mm boyunda olup, bir uçlarına vida ile 2.5' luk tek telli izolasyonlu bakır tel bağlanmış ve 0.785 cm^2 lik sabit yüzey alanı elde etmek için polyester ile soğuk olarak kalıplanmıştır (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1: Çalışma elektrodu

4.2. Çalışma Elektrotu Yüzey Temizliği

Kalıplanan çalışma elektrot yüzeylerine Metkon Gripo 2V cihazında (Şekil 4.2) zımparalama ve parlatma yapılmıştır. Zımparalama işlemi akan su altında sırasıyla 180, 400, 800 ve 1200 mesh zımpara kağıtlarıyla 150 devir/dk. da döner disk üzerinde yüzey mekanik temizleme ve düzeltme yapılmıştır. Tüm zımparalama işlemleri öncesinde ve sonrasında numune yüzeyi akan su altında yıkanmıştır.

Zımparalama işlemi tamamlanan numune yüzeyleri bekletilmeden akan su altında pamuk ile yıkandıktan sonra distile su ile durulanmış ve 200 devir/dk. da 6 μm' lik elmas pastalı keçe ile döner disk üzerinde parlatılarak düzgün, pürüzsüz yüzeyler elde edilmiştir.



Şekil 4.2: Metkon zımparalama ve parlatma cihazı

Parlatma işleminden sonra numuneler musluk suyunda yıkanıp, distile su ile durulandıktan sonra saf alkolle yıkanarak kurutulmuştur. Elektrolitik kaplama öncesi yüzeyi parlatılmış olan numuneler 1-1 distile su ile seyreltilmiş HCl içinde 40 saniye bekletilerek dağlanmış ve sonrasında tekrar distile su ile yıkanarak kurutulmuştur.

Yüzey hazırlığı tamamlanan numuneler bekletilmeden kaplama banyosuna daldırılmıştır.

4.3. Elektrolitik Kaplama Çalışmaları

Kullanılan tüm kaplama boynalarında aynı kaplama şartlarını sağlamak amacıyla taşıyıcı ve parlatıcı gibi katkılar kullanılmamıştır. Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflık derecesindeydi. Elektrolit bileşenleri distile su içinde manyetik karıştırma ile çözündürmüşlerdir. Kaplama elektrolit içerikleri ve kaplama koşulları aşağıda tablo 4.2, 4.3 ve 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4.2 : Çinko kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri

Bileşen	**Konsantrasyon**		**Kaplama Koşulları**
	(M)	**(g/L)**	
$ZnSO_4$	0,4	115,0	**Anot :** Kurşun (% 99) **Katot :** 0,8 C'lu Çelik **pH :** 1,95 **Sıcaklık :** 30 °C **Akım :** 3 A/dm² **Kaplama Süresi :** 30 dk
Na_2SO_4	0,4	56,8	
H_3BO_3	0,4	24,7	
H_2SO_4	0,02	1,13	

Tablo 4.3 : Nikel kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri

Bileşen	**Konsantrasyon**		**Kaplama Koşulları**
	(M)	**(g/L)**	
$NiSO_4$	0,4	128,6	**Anot :** Kurşun (% 99) **Katot :** 0,8 C'lu Çelik **pH :** 1,76 **Sıcaklık :** 30 °C **Akım :** 3 A/dm² **Kaplama Süresi :** 30 dk
Na_2SO_4	0,4	56,8	
H_3BO_3	0,4	24,7	
H_2SO_4	0,02	1,13	

Tablo 4.4 : Ni/Co alaşım kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri

Bileşen	**Konsantrasyon**		**Kaplama Koşulları**
	(M)	**(g/L)**	
$NiSO_4$	0,4	128,6	**Anot :** Kurşun (% 99) **Katot :** 0,8 C'lu Çelik **pH :** 1,84 **Sıcaklık :** 30 °C **Akım :** 3 A/dm² **Kaplama Süresi :** 30 dk
$CoSO_4$	0,4	112,4	
Na_2SO_4	0,4	56,8	
H_3BO_3	0,4	24,7	
H_2SO_4	0,02	1,13	

Zn, Ni ve Ni-Co kaplamalar anot-katot arası mesafenin 2 cm olduğu asidik elektroliz banyosu kullanılarak elde edildi. Elektrolitik kaplama banyoları ısıtma sistemli manyetik karıştırıcı üzerinde sürekli karıştırılarak, homojenliği korunmuş ve sıcaklığı kaplama işlemi sırasında 30 °C de kontrol altında tutulmuştur. Saf kurşun plaka anot olarak, açık alanı 0.785 cm² olan yüksek karbonlu çelik elektrot numuneler katot olarak kullanılmıştır.

Kurşun plaka 2 mm kalınlığında, 20 mm genişliğindeydi ve uzun kenarı 70 mm kısa kenarı 30 mm olan L şeklinde 90° lik açıyla bükülmüştü. Tüm kaplama işlemleri öncesinde kurşun plaka yüzeyi akan su altında zımpara ile temizlenmiştir.

Kaplama işleminde GW marka PPE-3323 RS-232C model programlanabilir güç kaynağı kullanılmıştır (Şekil 4.3). Güç kaynağının (+) ucu kurşun elektroda, (-) ucu çelik elektroda bağlanmıştır. Cihazın çıkış akım değeri 0,024 A ayarlanarak, çelik elektrot yüzeyinden geçen yoğunluğunun kaplama işlemi boyunca (30 dk) 3 A/dm^2 de sabit kalması sağlanmıştır.

Kaplama işlemi sonrası numuneler saf su ile yıkanarak elektrokimyasal ölçümler için korozyon hücresine aktarılmıştır.



Şekil 4.3: Güç kaynağı (GW PPE-3323 RS 232C)

4.4. Elektrokimyasal Ölçümler

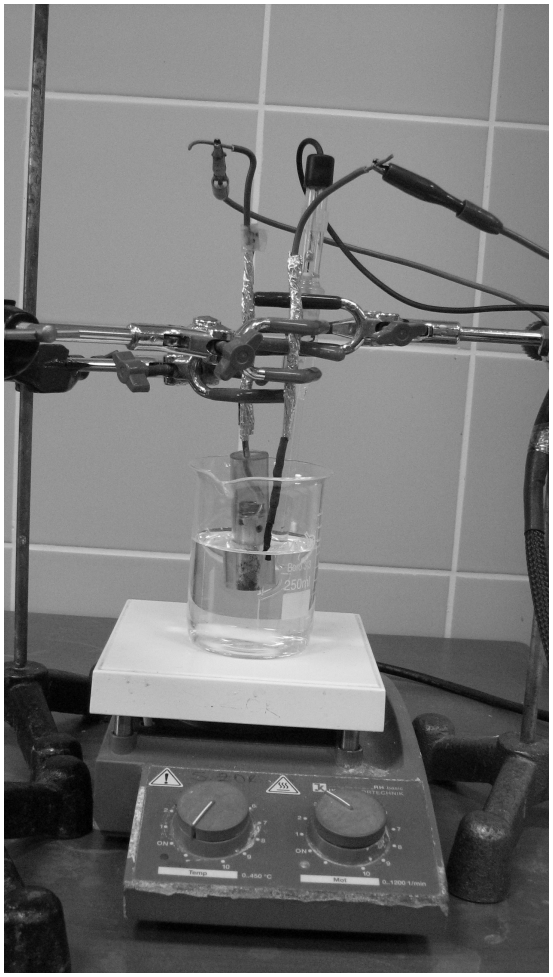
Kaplanmamış ve elektrolitik olarak Zn, Ni ve Ni/Co kaplanmış karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı % 3 NaCl çözeltisinde oda sıcaklığında incelenmiştir.

Elektrokimyasal ölçümler, Princeton Applied Research Instruments, PAR 263A Potansiyostat/Galvanostat kullanılarak (Şekil 5.4) üçlü elektrot sistemi (Şekil 4.5) ile gerçekleştirilmiştir. % 0.83 karbonlu çelik elektrot çalışma elektrotu, platin tel karşı elektrot ve doygun kalomel elektrot (SCE) referans elektrotu olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotu sisteme aktarılmasının ardından sistemin dengeye ulaşması için 1 saat bekletildikten sonra ölçümler yapılmıştır. Tüm potansiyeller doygun kalomel elektroda (SCE) karşı ölçülmüştür.

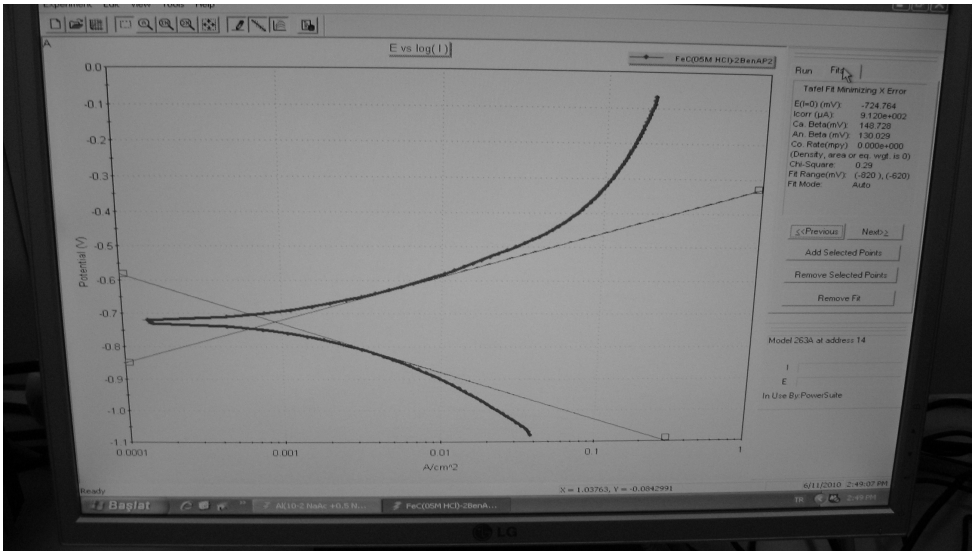
Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, açık devre potansiyeline karşı -1,80 V' tan +0,20 V' a kadar 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları PowerSuite – PowerCorr (V. 2.48) programı kullanılarak bilgisayar ortamında değerlendirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.4: PAR 263A Potansiyostat/Galvnostat Cihazı



Şekil 4.5: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üçlü elektrot sistemi



Şekil 4.6: Power Suite – PowerCorr programı ile Tafel ekstrapolasyon analizi

4.5. Yüzey analizi

Kaplanmamış ve elektrolitik olarak Zn, Ni ve Ni/Co kaplanmış karbon çeliğinin yüzey analizi Jeol JSM 6060 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

Kaplanmamış çelik numune parlatma işlemi sonrası %3 lük nital ile dağlanarak mikro yapısı incelenmiştir.

Korozyon ortamının zamana bağlı etkilerini incelemek için kaplanmamış ve Zn, Ni ve Ni/Co kaplanmış karbon çeliği numuneleri 1, 5 ve 10 gün süre ile % 3 lük NaCl çözeltisinde bekletilerek SEM görüntüleri alınmıştır.

Numunelerin mikro sertlik ölçümleri 20 saniye 100 gr yük altında ölçülmüştür. Kaplamasız karbon çeliğinin yüzeyi mikro sertlik ölçüm öncesi parlatılmıştır.

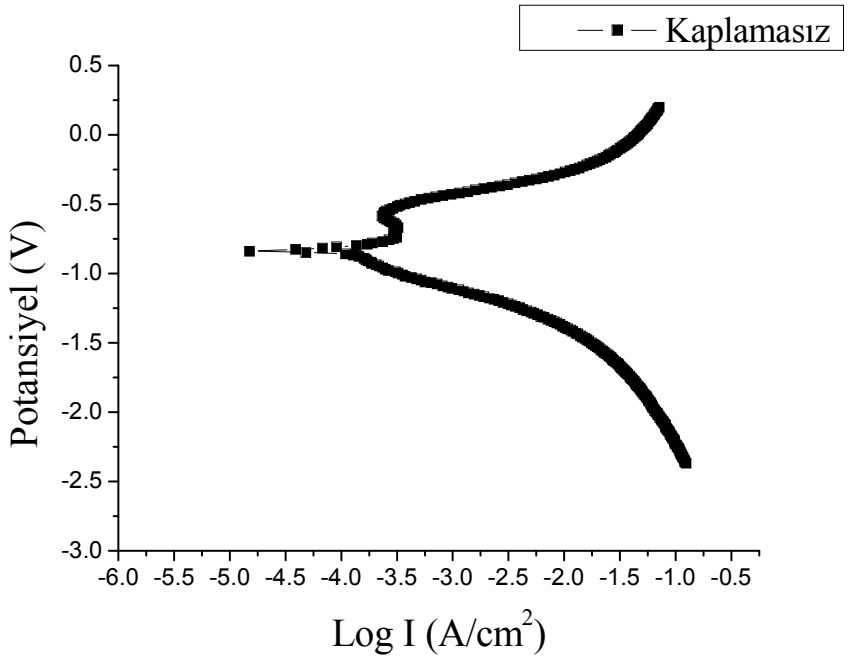
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçüm Sonuçları

Kaplanmamış ve elektro kaplama ile Zn, Ni, Ni-Co kaplanmış %0,8 C'lu çeliğin % 3 NaCl çözeltisine daldırıldıktan 1 saat sonra açık devre potansiyelinden itibaren -1,80 V / +0,2 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızı kullanılarak elde edilen polarizasyon eğrileri sırasıyla şekil 5.1, şekil 5.2, şekil 5.3 ve şekil 5.4 de verilmiştir. Polarizasyon eğrisinin ekstrapolasyon edilmesinden, korozyon parametreleri olan E_{corr} (korozyon potansiyeli), I_{corr} (korozyon akım yoğunluğu), β_a (anodik tafel sabiti), β_c (katodik tafel sabiti) değerleri bulunmuştur. Bulunan bu değerler Tablo 5.1.'de gösterilmiştir.

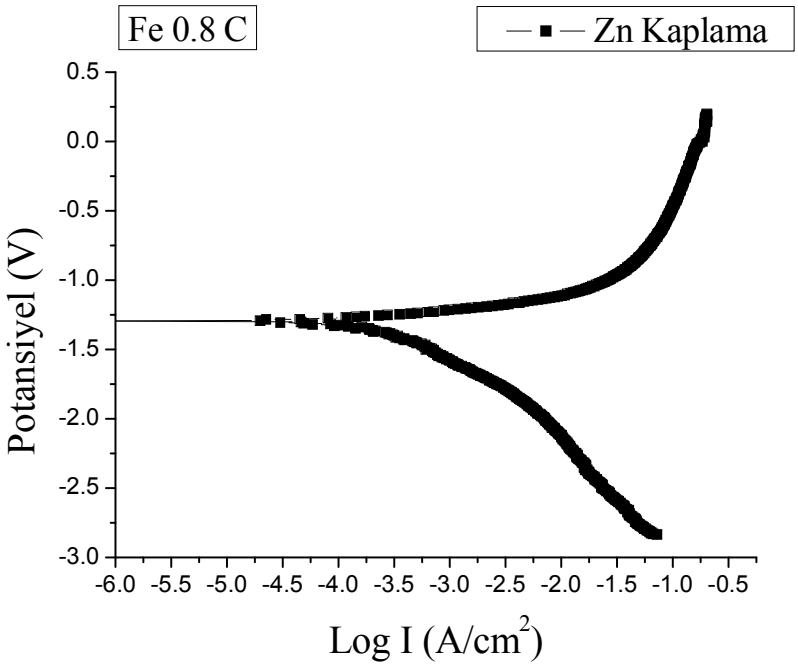
Tablo 5.1.'deki kaplama etkinliği (KE) (%) değeri denklem (5.1) den yararlanılarak bulunmuştur. I_{corr} değeri kaplamasız çeliğin % 3 NaCl ortamındaki korozyon akım yoğunluğu, $(I_{corr})_{kap.}$ değeri ise, kaplanmış çeliğin korozyon akım yoğunluğudur.

$$KE(\%) = \frac{I_{corr} - (I_{corr})_{kap.}}{I_{corr}} \times 100 \qquad (5.1)$$



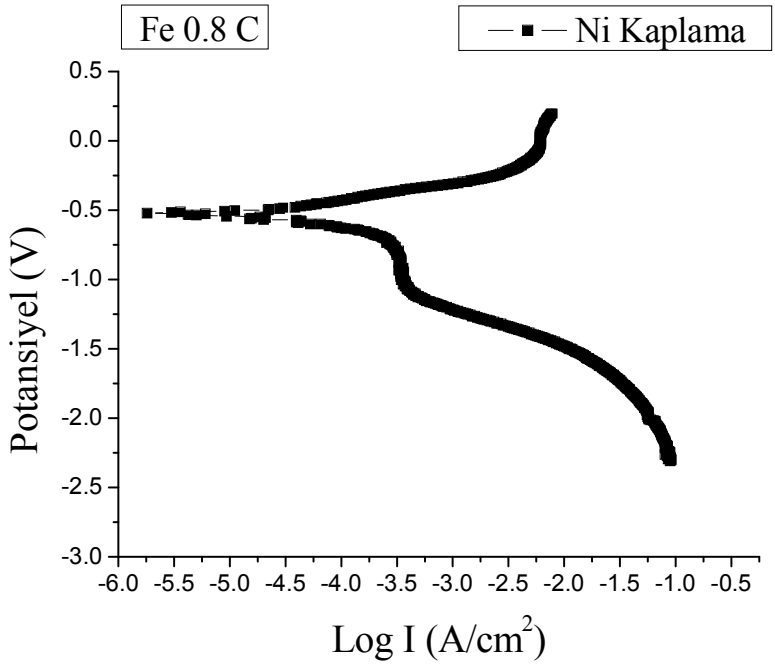
Şekil 5.1: %0,8 C' lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi

Şekil 5.1.' den görüldüğü üzere kaplamasız çeliğin katodik polarizasyonu -2,50 V' tan başlar ve akım yoğunluğunun en düşük değerine karşılık gelen -0,84 V (E_{corr}) değerine kadar devam eder. E_{corr} değerinden itibaren pozitif yönde potansiyelin artması ile anodik polarizasyon başlar ve bu noktadan itibaren çelik yapısındaki Fe'in çözünmesi ile korozyonu artarak devam eder. %3 NaCl çözeltisinde katodik reaksiyon genellikle oksijen indirgenmesidir ($O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$). Anodik reaksiyon ise metalin çözünmesidir ($M \rightarrow M^{n+} + n\bar{e}$). Ayrıca -0,75 V ile -0,50 V potansiyel aralığında metal yüzeyinin oksitlenmesinden doğan kısa süreli bir pasiflik oluşmuştur. -0,5 V potansiyelde akım yoğunluğu logaritmik değerinde -3,53 A/cm^2 den -3,65 A/cm^2 ye azalma olmuştur. Potansiyelin artmasıyla akım yoğunluğundaki artış devam etmiştir.



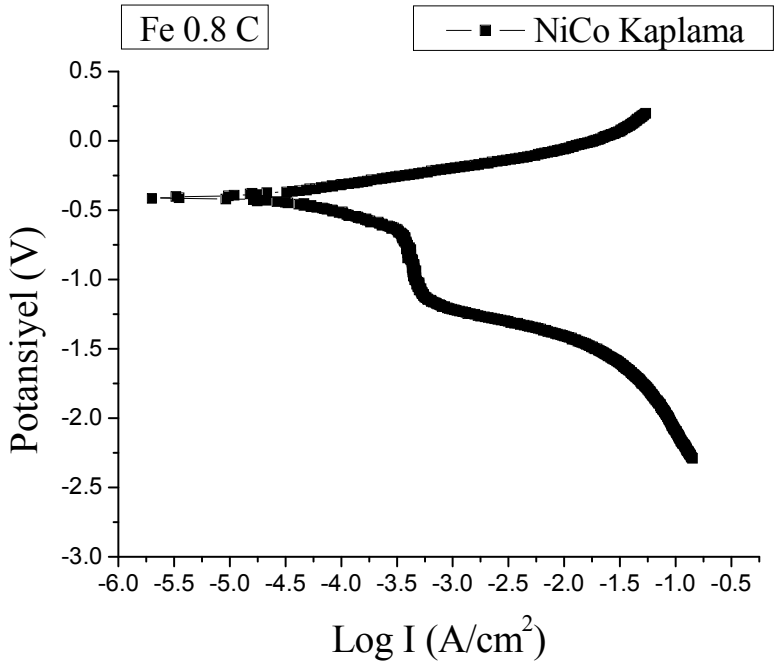
Şekil 5.2: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi

Şekil 5.2 de Zn kaplanmış çeliğin polarizasyon eğrisinde korozyon potansiyelinden itibaren daha pozitif potansiyellere doğru gidildikçe anodik polarizasyon gerçekleşirken, daha negatif potansiyellere doğru gidildikçe katodik polarizasyon gerçekleşmektedir. Kaplanmamış çeliğe göre, Zn kaplanmış çeliğin korozyon potansiyeli, daha negatif değerlere kaymıştır. Bu da yüzeye kaplanmış Zn' nun daha etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca Zn, çeliğe göre daha aktif olup, çeliğin korozyonunu önlemede etkili olmuştur. Korozyon akım yoğunluğu kaplamasız çelikte 122,2 $\mu A/cm^2$ iken Zn kaplanmış çelikte bu değer 70,20 $\mu A/cm^2$'ye düşmüştür. Yani Zn kaplama çeliğin korozyonunu % 42,6 oranında azaltmıştır.



Şekil 5.3: Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi

Nikel kaplanmış çeliğin polarizasyon eğrisinde de benzer şekilde anodik ve katodik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Nikel kaplanmış çelikte katodik polarizasyonda -0,75 V ile -1,10 V potansiyel aralığında difüzyon limit akımı (~ -0,35 mA) görülmektedir. Ancak bu akım değeri katodik yönde potansiyelin artması ve çözeltinin karıştırılmasıyla artmıştır. Nikel kaplanmış çeliğin korozyon potansiyeli kaplanmamış çeliğe göre, daha pozitif değere kaymıştır. Bu da metal yüzeyinde kaplanan nikelin daha etkili olduğunu göstermektedir (Şekil 5.3). Ayrıca yüzeyin çelikten daha soy olan nikelle kaplanması, çeliğin korozyon hızını belirgin şekilde azaltmıştır. Nikel kaplama kaplamasız çeliğin korozyon hızını % 89.6 oranında azaltmıştır.



Şekil 5.4: Ni-Co kaplı %0,8 C' lu çeliğin %3'lük NaCl deki polarizasyon eğrisi

Ni/Co kaplanmış çeliğin polarizasyon eğrisi, Ni kaplanmış çeliğin polarizasyon eğrisine benzemektedir (Şekil 5.3 ve 5.4 ün kıyaslamasından). Yüzeyde kaplanan Ni/Co alaşımı nedeniyle korozyon potansiyeli kaplamasız çeliğe göre daha soy değerlere kaymıştır (Tablo 5.1). Ni/Co alaşım kaplama, karbon çeliğinin korozyon akım yoğunluğunu 122,2 μA/cm^2 den 18,46 μA/cm^2 ye düşürerek, korozyon hızını % 84,9 oranında azaltmıştır.

Tablo 5.1 : Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen değerler

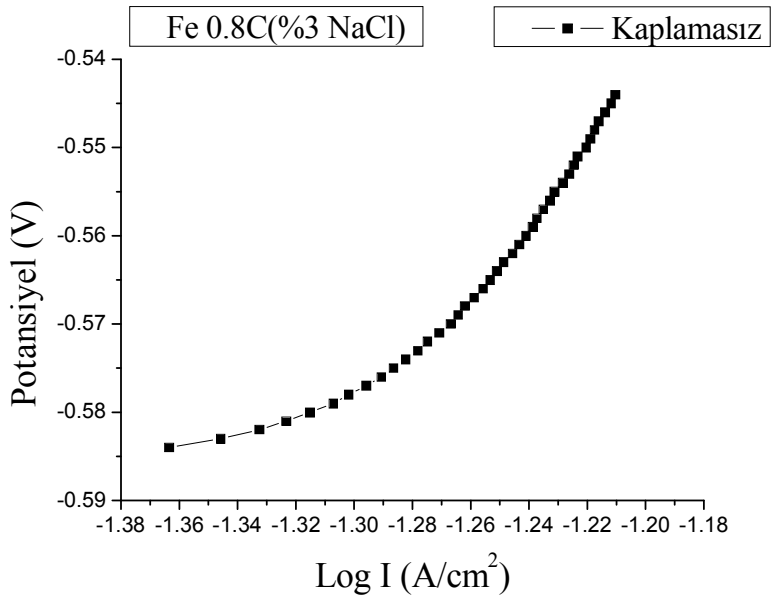
	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA/cm^2)	β_A (mV)	β_C (mV)	Kaplama Etkinliği (%)
Kaplamasız	-839,19	122,20	243,22	415,67	-
Zn Kaplama	-1290,06	70,20	61,36	157,94	42,6
Ni Kaplama	-520,37	12,75	94,99	117,87	89,6
Ni-Co kaplama	-405,31	18,46	133,72	118,25	84,9

Çeliğin korozyon hızını azaltmada en çok Ni kaplama etkili olurken, bunu Ni/Co alaşım kaplama takip etmektedir. Elde edilen sonuçlar diğer elektrokimyasal ölçüm sonuçlarını desteklemektedir.

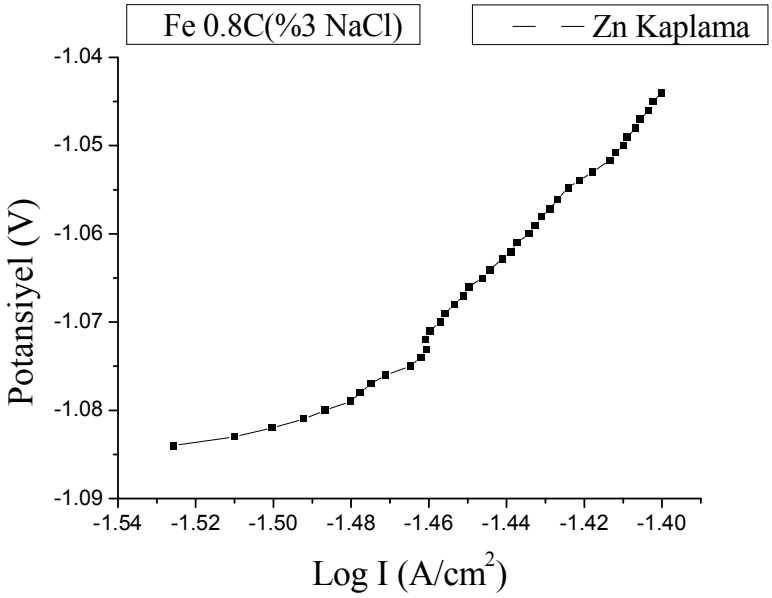
5.2. Lineer Polarizasyon (LP) Ölçüm Sonuçları

Lineer polarizasyon ölçümleri, açık devre potansiyelinde – 20 mV ile +20 mV aralığında ve 1 mV tarama hızında yapılmıştır. Kaplamasız ve Zn, Ni, Ni-Co kaplı %0,8 C' lu çeliğin lineer polarizasyon eğrileri sırasıyla şekil 5.5., şekil 5.6., şekil 5.7. ve şekil 5.8.'de verilmiştir.

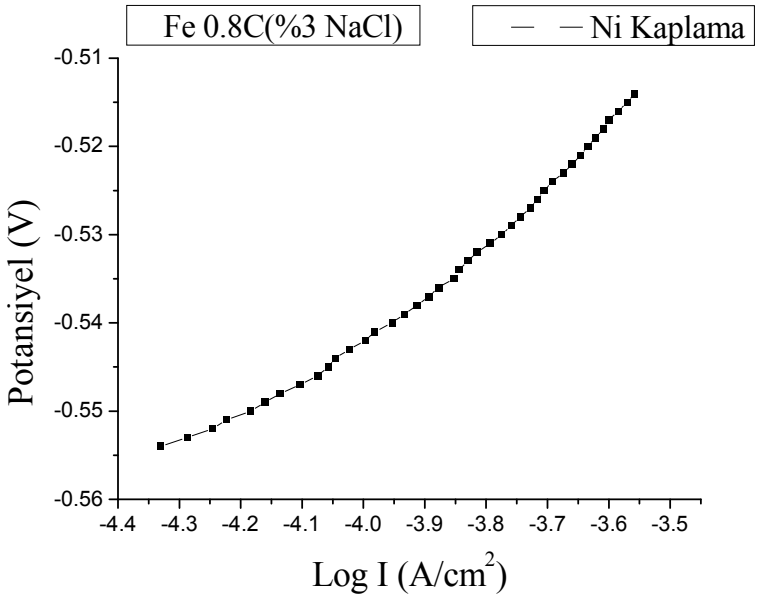
Lineer polarizasyon eğrilerinin analizinde Princeton Applied Research (PAR) PowerSuite yazılımının PowerCorr (V. 2.48) modulü kullanılarak yapılmış ve polorizasyon direnci (R_p) değerleri elde edilmiştir. Elde edilen değerler toplu olarak Tablo 5.2.'de verilmiştir.



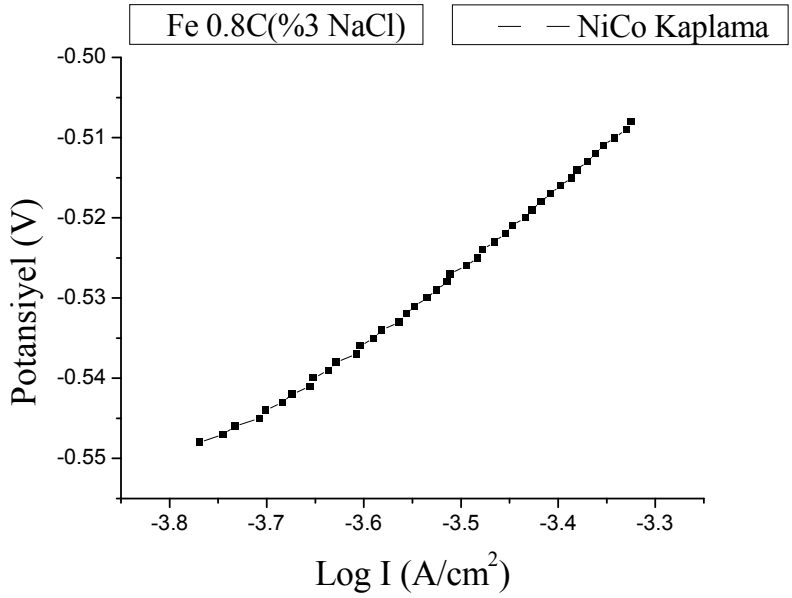
Şekil 5.5: %0,8 C' lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 5.6: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 5.7 : Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 5.8: Ni-Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin lineer polarizasyon eğrisi

Tablo 5.2 : Lineer polarizasyon yöntemi ile elde edilen Rp değerleri

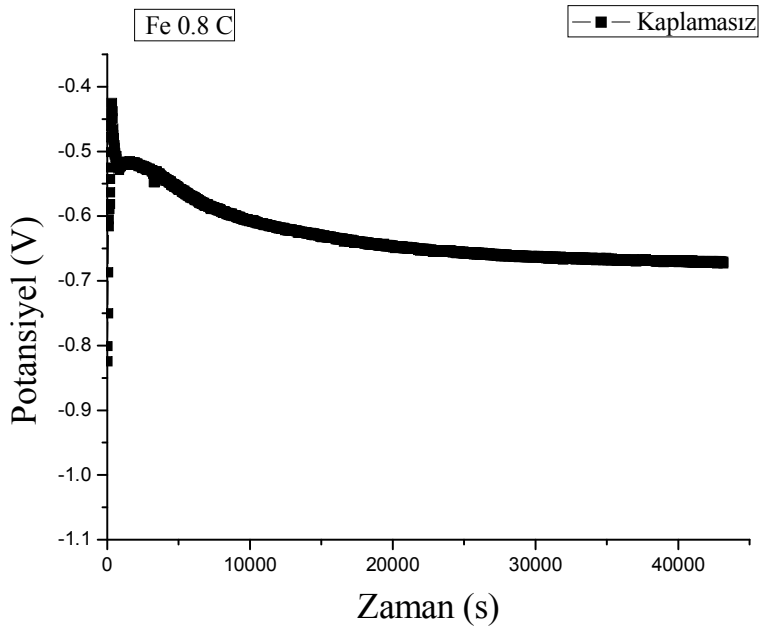
Numune	**Rp (Ω)**
Kaplamasız	2.61
Zn Kaplı	4,85
Ni Kaplı	178,07
Ni-Co kaplı	136,74

Lineer polarizasyon ölçümlerinden elde edilen polarizasyon direnci (R_p) değerlerinde en düşük değer 2,61 Ω kaplamasız çelikte, en yüksek değer 178,07 Ω de Ni kaplı çelikte görülmüştür. Polarizasyon direnci korozif ortam ile metal ara yüzündeki direnç değerini ifade etmekte olup, R_p değeri korozyon akım yoğunluğu ile ters orantılıdır. R_p değeri artmasıyla metalin korozyon hızı azalmaktadır. Bu durumda polarizasyon direnci (R_p) sonuçlarına göre korozyon hızı kaplamasız, Zn kaplı, Ni-Co kaplı ve Ni kaplı çelik sırasıyla azalmaktadır. Buna göre, en iyi koruma Ni kaplı karbon çeliğinde görülmektedir. Elde edilen sonuçlar potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçlarıyla uyumludur.

5.3. Açık Devre Potansiyel Ölçüm Sonuçları

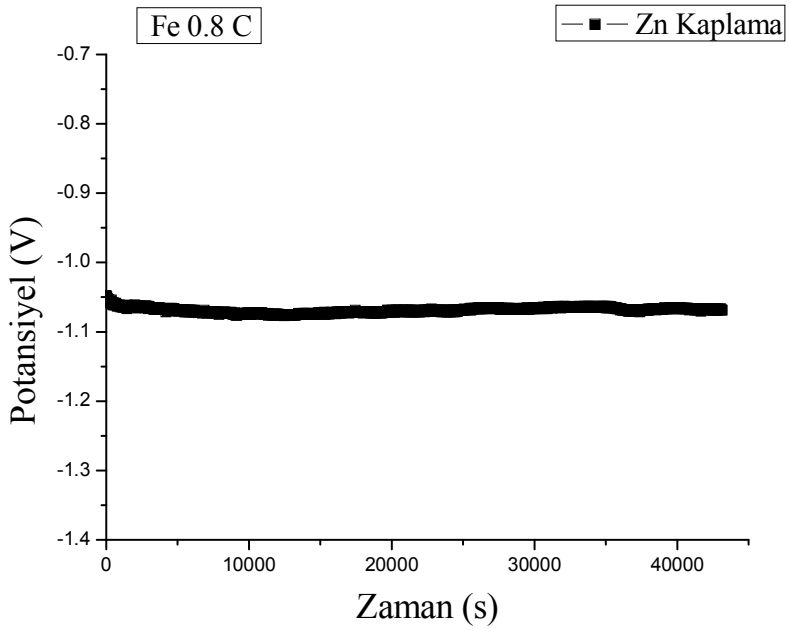
Kaplanmamış ve elektrolitik olarak Zn, Ni ve Ni/Co kaplanmış karbon çeliğin %3 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi sırasıyla şekil 5.9, 5.10, 5.11 ve 5.12 de verilmiştir..

Şekil 5.9.'da görüldüğü gibi kaplanmamış çelik malzemenin açık devre potansiyeli -0,425 V değerinden başlamış ve zamana bağlı olarak daha negatif değerlere kaymıştır ve yaklaşık 5 saat sonunda -0,650 V civarında sabit kalmıştır.



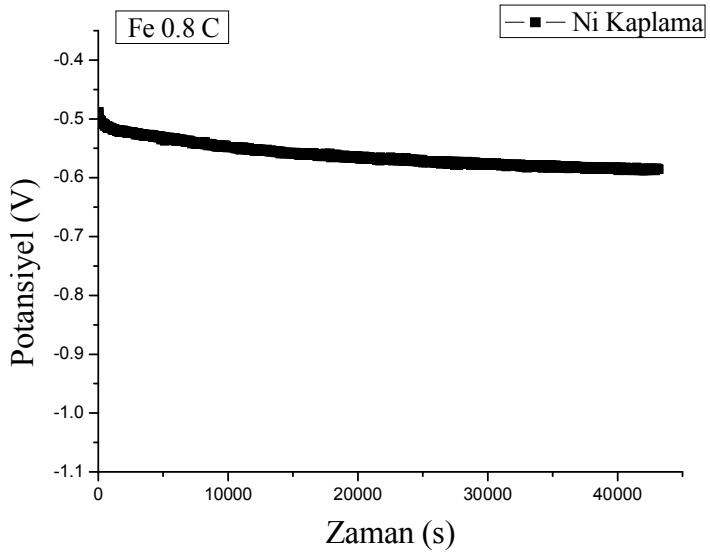
Şekil 5.9: %0,8 C' lu çeliğin açık devre potansiyel'in zamanla değişimi

Zn kaplı çelik malzemenin zamana bağlı açık devre potansiyel değişimi incelendiğinde, -1,050 V değerinden başladığı ve hemen -1,060 V değeri civarında sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 5.10). Zn kaplanmış numunelerin korozyon potansiyellerinin, aynı koşullar altında çelik numuneye göre -0,650 V'tan -1,060 V gibi daha negatif değere kaymasından kaplanan Zn'nun çeliğe göre daha aktif olması etkili olmuştur.



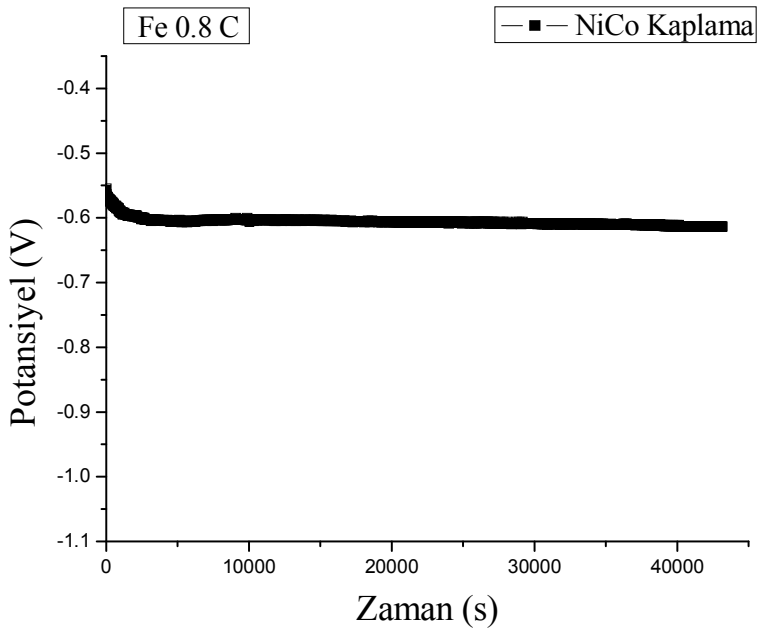
Şekil 5.10: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin açık devre potansiyel'in zamanla değişimi

Ni kaplı numunenin açık devre potansiyeli -0,490 V' tan başlayarak 12 saat sonunda -0,570 V değerine kadar değişim göstermiştir. Bu potansiyel değişimi 4 saat sonunda -0,560 V değerine ulaşmış ve sonrasında yaklaşık olarak sabit kalmıştır (Şekil 5.11.). Çelik malzeme ile karşılaştırıldığında korozyon potansiyelinin -0,650 V'tan -0,560 V gibi daha pozitif bir değere kayması, nikel malzemenin demirli malzemeye kıyasla daha soy olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5.11: Ni kaplı %0,8 C' lu çeliğin açık devre potansiyel'in zamanla değişimi

Ni-Co alaşım kaplı numunenin açık devre potansiyelinin zamana bağlı değişimini incelediğimizde, -0,550 V değerinden başladığı ve yaklaşık 20 dakika sonra -0,600 V sabit değerine ulaştığı Şekil 5.12 de görülmektedir. Bu değerler çelik malzeme ile karşılaştırıldığında, nikel kaplı numunede olduğu gibi -0,650 V 'tan -0,600 V değerine azalmıştır. Ancak Ni kaplı malzeme ile kıyaslığında daha negatif bir değerde kalmıştır. Bu durum, elde ettiğimiz Ni-Co alaşım kaplamanın korozyon değerinin kaplanmamış numuneye göre daha az, Ni kaplı malzemeye oranla daha yüksek olduğunu göstermekte ve dolayısıyla Ni-Co alaşım kaplamada bulunan kobaltın, nikele oranla korozyanda daha aktif bir rol oynadığını göstermektedir. Bu durum standart elektrot potansiyelleri ile karşılaştırıldığında da görülmektedir (Tablo 5.3.).



Şekil 5.12: Ni-Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin açık potansiyel'in zamanla değişimi

Zn, Ni, Ni/Co kaplanmış karbon çeliğinin %3 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerinin belirli bir süre sonunda sabit kalması, yüzeyde oluşan kaplamanın kararlılığını göstermektedir (Şekil 5.9, 5.10, 5.11, ve 5.12).

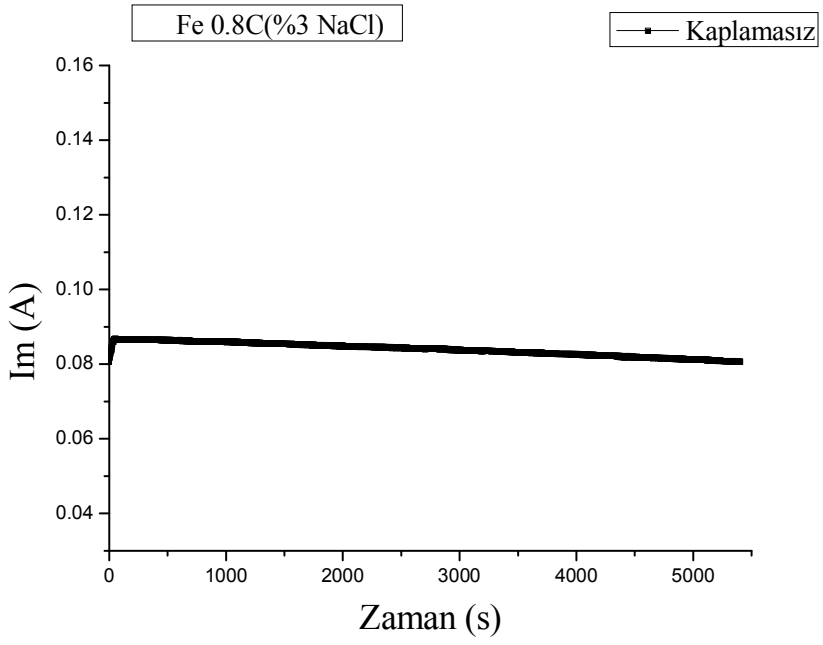
Tablo 5.3 : Elektromotor-kuvvet serisi (Avner, 1974)

Elektrot reaksiyonu	Satandart elektrot Potansiyeli (V) 25°C
$Zn = Zn^{+2} + 2e^{-}$	-0,762
$Fe = Fe^{+2} + 2e^{-}$	-0,440
$Co = Co^{+2} + 2e^{-}$	-0,277
$Ni = Ni^{+2} + 2e^{-}$	-0,250

5.4. Kronoamperometri Ölçüm Sonuçları

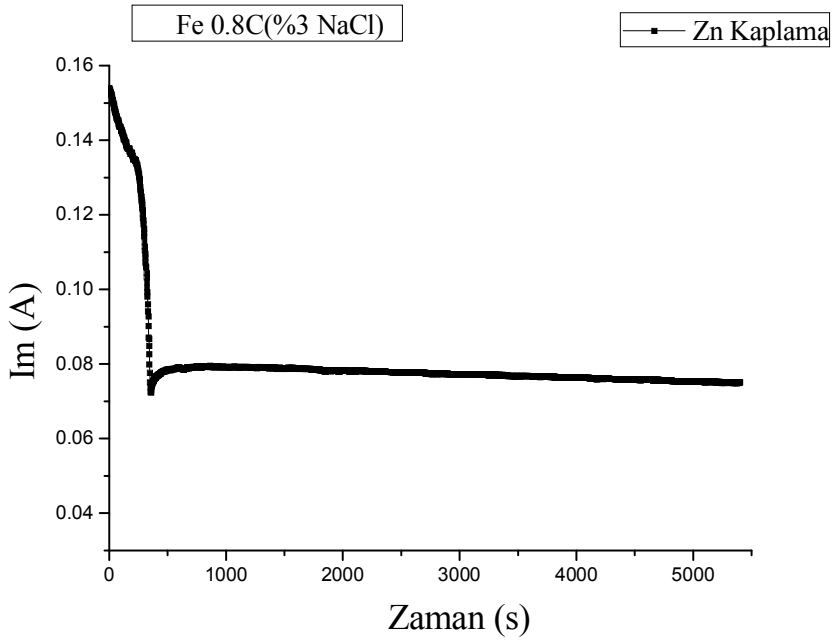
Kaplanmamış ve elektro kaplama ile Zn, Ni, Ni-Co kaplanmış %0,8 C' lu çeliğin % 3 NaCl ortamında 90 dk. süreyle sabit +0.4 V potansiyel altında kronoamperometri ölçümleri yapılmış ve elde edilen eğriler sırasıyla şekil 5.13, şekil 5.14, şekil 5.15 ve şekil 5.16 da verilmiştir.

Kaplamasız %0,8 C lu çeliğin kronoamperometri ölçümü 0,080 A değerinden başlamış ve hızlı bir şekilde 0,086 A değerine yükselmiştir. Bu değerden itibaren çok yavaş düşüş eğilimi göstererek 90 dk. sonunda 0,081 A değerine gerilemiştir (Şekil 5.13).

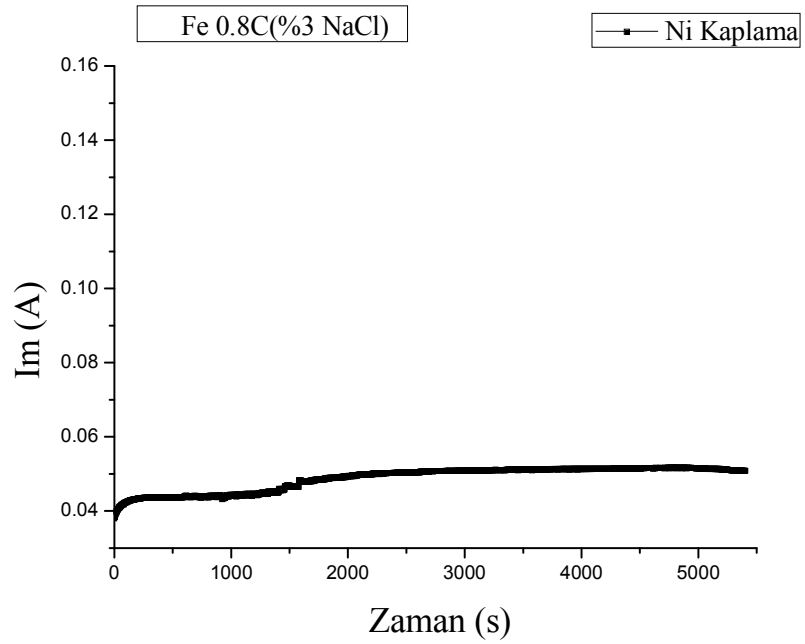


Şekil 5.13: Kaplamasız %0,8 C' lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi

Zn Kaplı çeliğin kronoamperometri ölçümü 0,15 A değerinden başlamış doğrusal bir azalma ile 5 dk sonunda 0,13 A değerine ulaştıktan sonra ani bir düşüş ile 0,073 A değerine gelmiş buradan da yaklaşık 0,078 A' de sabitlenmiştir (Şekil 5.14.). Kaplamasız çeliğe göre akım değeri daha düşüktür.

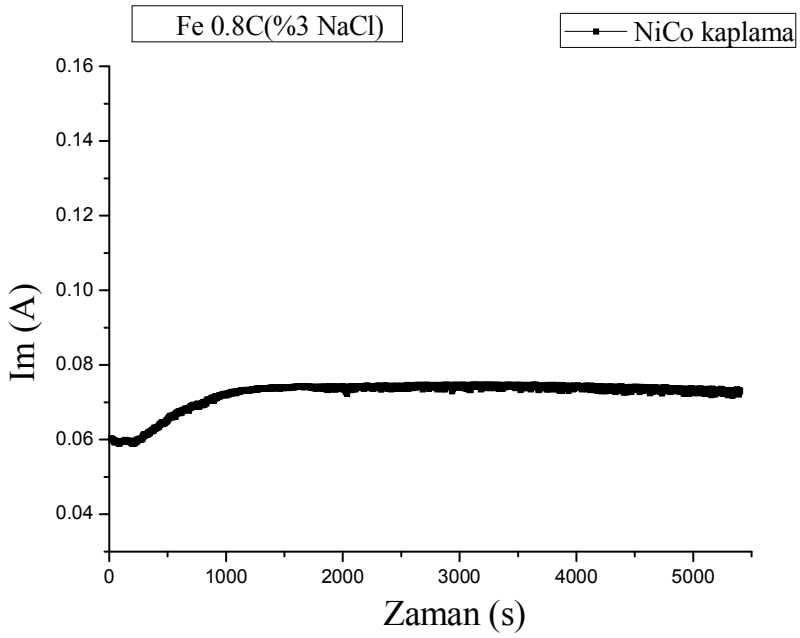


Şekil 5.14: Zn kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi



Şekil 5.15: Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi

Ni kaplı çeliğin ölçümü 0,040 A değerinden başlamış 22 dk sonunda 0,045 A değerinden 0,050 A değerine yükselerek sabitlenmiştir. (Şekil 5.15.).



Şekil 5.16: Ni-Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki kronoamperometri eğrisi

Ni-Co kaplı çelik ölçümü 0,060 A değerinden başlamış 20 dk sonunda 0,074 A değerine yükselerek sabit değer aralıklarında değişmiştir (Şekil 5.16.).

Elde edilen kronoamperometrik eğrilerde, kaplamasız çeliğe göre Zn, Ni, Ni/Co kaplanmış çeliğin akım değerleri azalarak sabit kalmıştır. Bu azalma en fazla nikel kaplı çelikte görülmüştür. Tüm eğrilerde akım değerinin sabit kalması korozyon tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

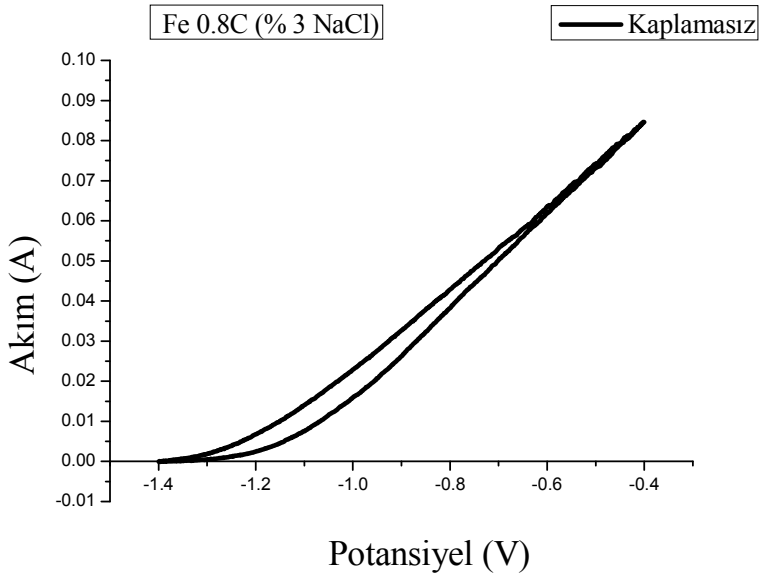
5.5. Dönüşümlü (Cyclic) Voltametri Ölçüm Sonuçları

Zn, Ni, Ni/Co kaplanmış ve kaplanmamış %0,8 C' lu çeliğin % 3 NaCl ortamında 1 saat bekletildikten sonra -1.4 V ile -0.4 V aralığında 5 mV tarama hızında dönüşümlü voltametri eğrileri sırasıyla şekil 5.17, şekil 5.18, şekil 5.19 ve şekil 5.20 de verilmiştir.

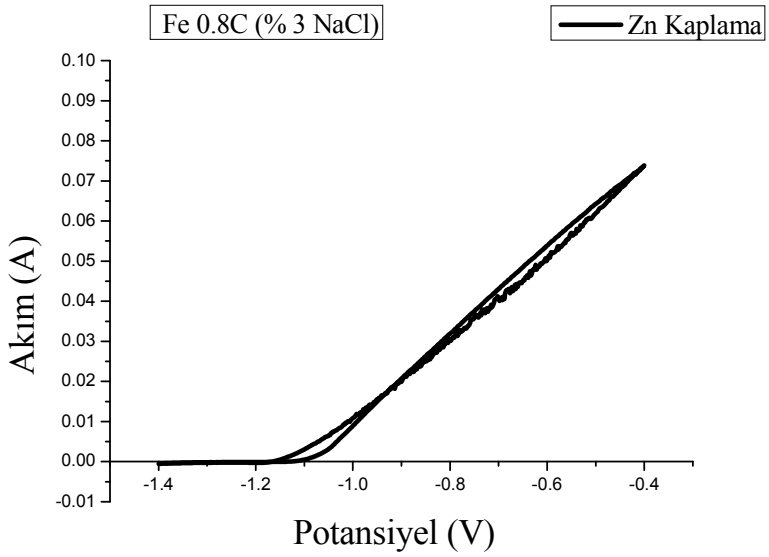
Benzer bir çalışma Abou-Krisha ve ekibi tarafından -1,2 V ile 0,0 V aralığında (Abou-Krisha, 2008) ve Hammami ve ekibi tarafından -1,2 V ile -0,5 V aralığında (Hammami, 2009) yapılmıştır. Her iki çalışmada kullanılan kaplama banyoları ve korozyon ortamları farklı olmasına rağmen dönüşlü voltametri eğrileri benzer pik karakteristikleri göstererek Zn kaplama için iki farklı noktada pik gözlemlemişlerdir. Bu tez çalışmasında dönüşümlü voltametri ölçümlerinde tüm kaplamalar için tek bir noktada pik gözlemlenmiştir.

Kaplamasız çeliğin dönüşümlü voltametri grafiğinden -0,4 V' ta görülen akım piki şiddeti 0,085 A değerindedir (Şekil 5.17.). Benzer pik Zn kaplama için yine -0,4 V' ta görülmekte olup akım değeri 0,074 A değerindedir (Şekil 5.18). Akım değerindeki azalma Zn kaplamanın kaplamasız çeliğin korozyon hızını azaltmada etkili olduğunu göstermektedir. Bu durum açık devre potansiyel, lineer polarizasyon, potansiyodinamik polarizasyon ve kronoamperometri ölçümleri ile dönüşümlü voltametri ölçümlerinin uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

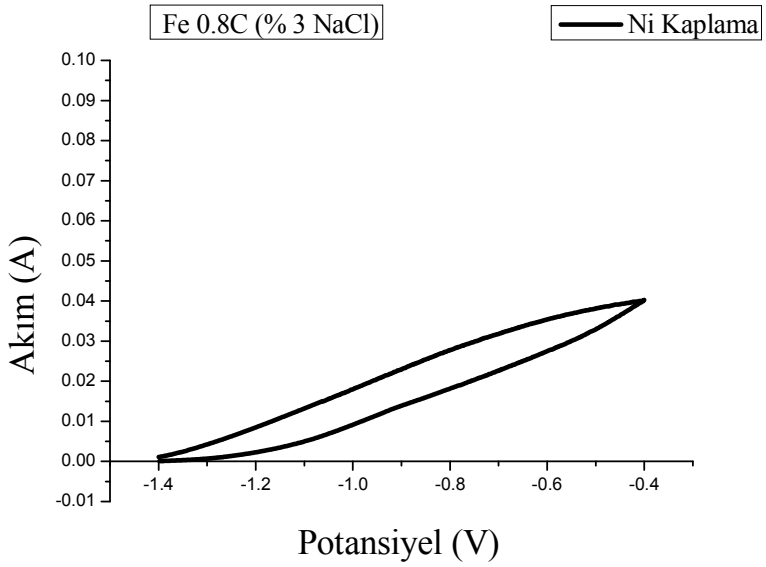
Benzer durum Ni ve Ni-Co kapmaların dönüşümlü voltametri ölçümlerinde de görülmektedir. -0,4 V'ta pik şiddetine karşılık gelen akım değeri Ni-Co kaplama için 0,058 A ve Ni kaplama için 0,035 A dir (Şekil 5.20 ve Şekil 5.19).



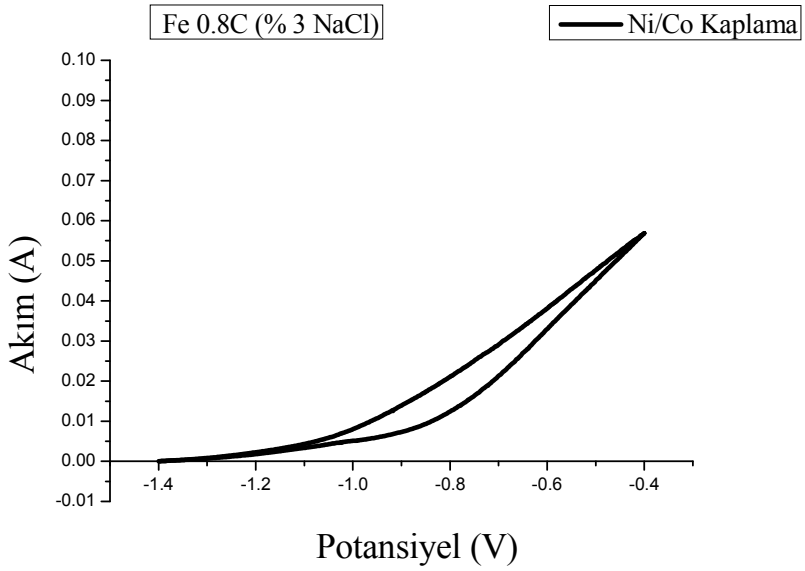
Şekil 5.17: Kaplamasız %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi



Şekil 5.18: Zn kaplı %0,8 C' lu çeliğin %3' lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi



Şekil 5.19: Ni kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi



Şekil 5.20: Ni-Co kaplı %0,8 C'lu çeliğin %3'lük NaCl deki dönüşümlü voltametri eğrisi

5.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçüm Sonuçları

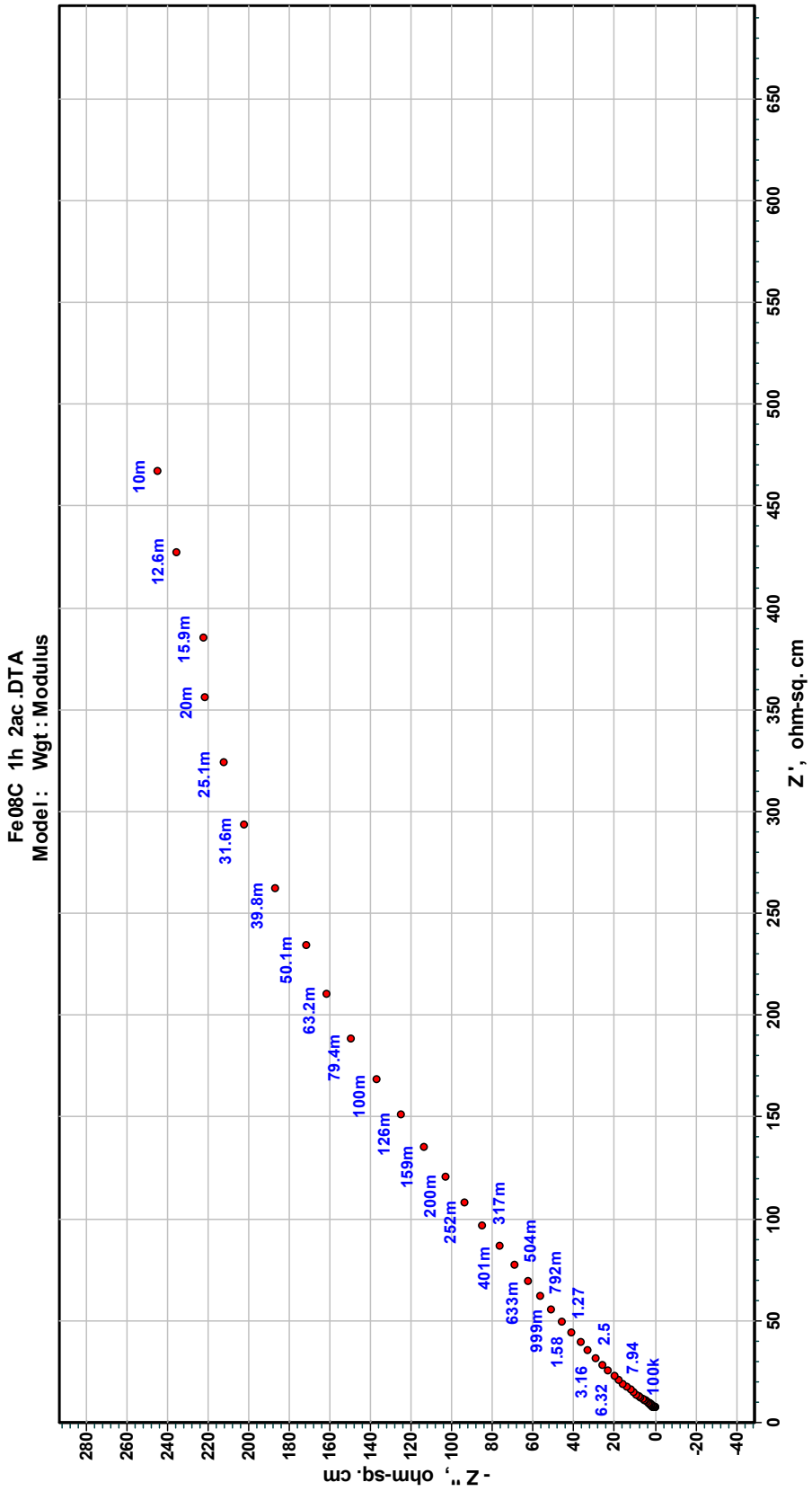
Kaplamasız %0,8 C içeren çeliğin 1, 4, 24, 48 ve 72 saatlerdeki empedans eğrileri sırasıyla şekil 5.21, 22, 23, 24, 25 de verilmiştir. 1. saatte elde edilen empedans eğrisinde polarizasyon direnci 475 Ω olup, 4. saatte klorür iyonlarının etkisiyle metal yüzeyinin aşınmasıyla bu değer 390 Ω' a düşmüştür. Ancak zamanla metal yüzeyinde oluşan oksit tabakası nedeniyle 24. saatte 520 Ω' a yükselmiştir. İlerleyen zamanlarda oksit tabakasının bozulup yeniden oluşması nedeniyle polarizasyon direnci 48 saate 480 Ω olmuş, 72.saat sonunda ise 305 Ω' a düşmüştür.

Zn kaplanmış karbon çeliğinin 1. saatteki empedans eğrisi 100 Ω dan itibaren Warburg empedansı şekil 5.26' da görülmektedir. Warbug empedansı, gözenekli yüzeylerde oluşan korozyon ürünlerinin difüzyon sınırlamalarıyla koruyucu yüzey katmanı oluşumu etkisini göstermektedir. Polarizasyon direnci 4. saatte kaplamasız çelikte olduğu gibi klor iyonlarının etkisiyle 300 Ω' a gerilemiştir. Ancak zamanla oluşan oksit tabakasının gözenekleri ve kaplama yüzeyini örtmesi nedeniyle Warburg empedansı kaybolmuş 24. saatte 515 Ω' a yükselmiş ve bu değerde kararlı kalarak 72. saat sonunda 505 Ω olmuştur. Bu durum yüzeyde oluşan oksit tabakasının kararlı ve sıkı olduğunu göstermektedir. (Şekil 5.27, 28, 29, 30).

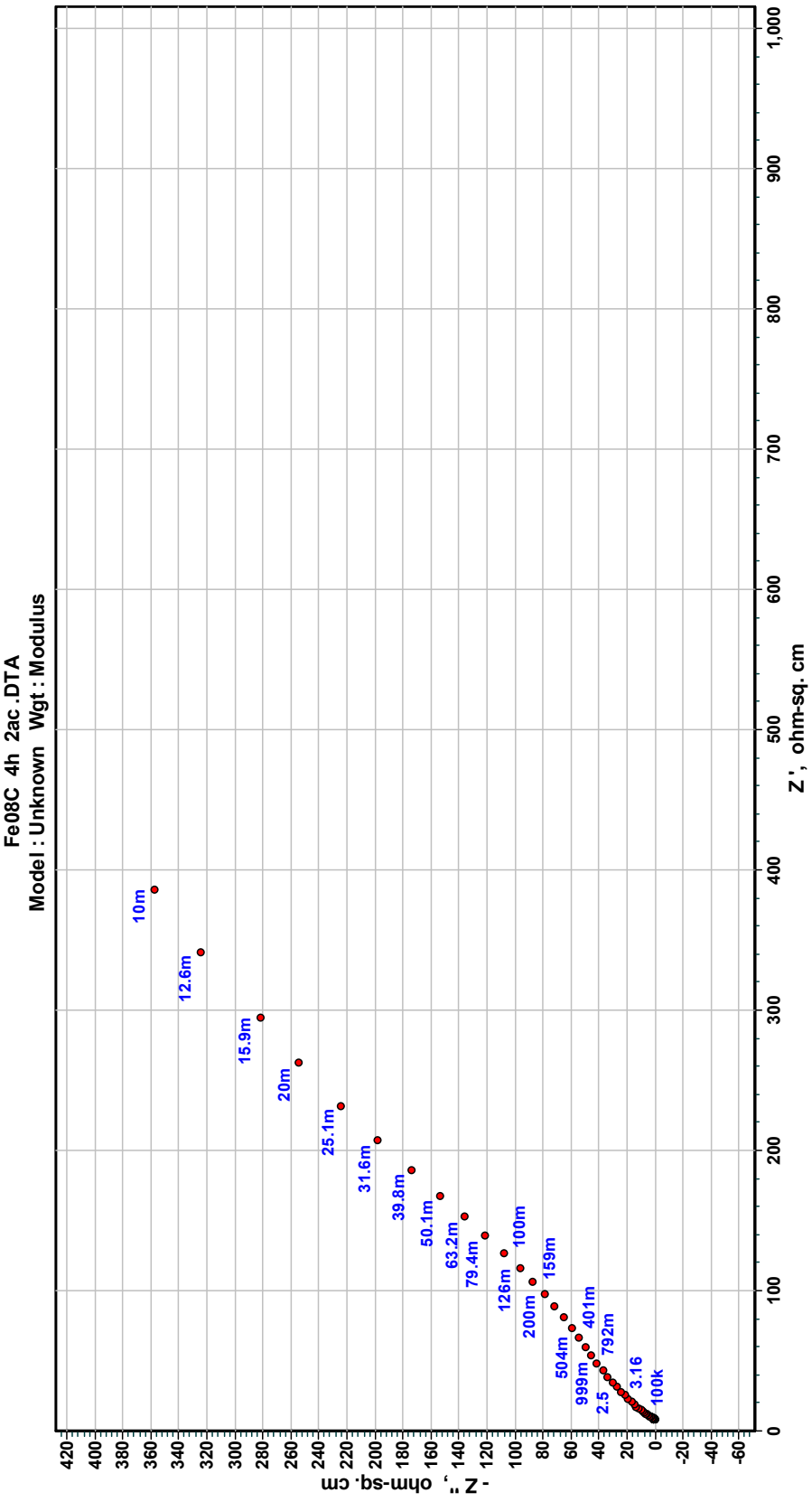
Nikel kaplanmış karbon çeliğinin polarizasyon direnci ilk 1. saatte yaklaşık 1800 Ω iken bu değer klor iyonları nedeniyle ilerleyen zamanlarda azalmıştır. Polarizasyon direnci nikel kaplı çelikte 24. saatte 1500 Ω iken 72. saatte ise 1120 Ω'a düşmüştür. Nikel kaplama, kaplamasız çeliğe göre metali 3,5 kat ve Zn kaplamaya göre 2 kat daha fazla korumaktadır. İlerleyen zamanlarda metal yüzeyindeki kaplamanın sık ve koruyucu olması nedeniyle polarizasyon direncinde fazla bir azalma olmamıştır (Şekil 5.31, 32, 33, 34, 35).

Ni/Co kaplı karbon çeliğinin 1, 4, 24, 48 ve 72 saatlerdeki empedans eğrileri Şekil 5.36, 37, 38, 39, 40 ta verilmiştir. 1. saatte polarizasyon direnci 1400 Ω olup, bu değer 4. saatte 1380 Ω, 24. saatte 1340 Ω ve 72. saatte ise 1000 Ω olmuştur. Yani polarizasyon direnci ilerleyen zamanlarda azalmıştır. Bu da yüzeyde oluşan kaplamanın klor iyonları etkisiyle bozunmasıyla açıklanabilir.

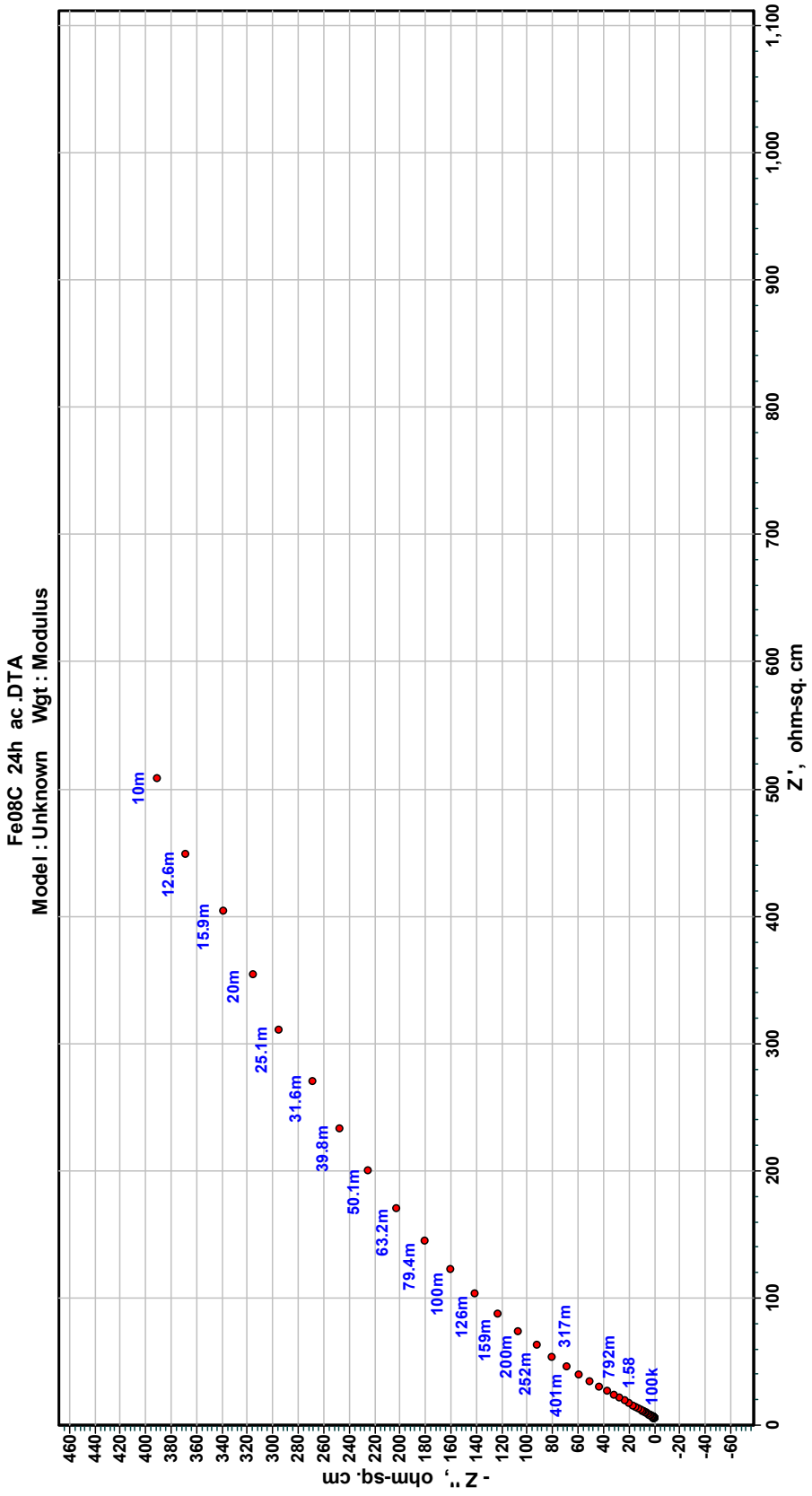
Empedans sonuçlarına göre, Ni/Co ve Ni kaplamanın her ikisi de uzun süre çeliğin korozyonunu önlemede etkili olmuştur. Diğer elektrokimyasal ölçüm sonuçlarında olduğu gibi en etkili kaplamanın nikel kaplama olduğu belirlenmiştir.



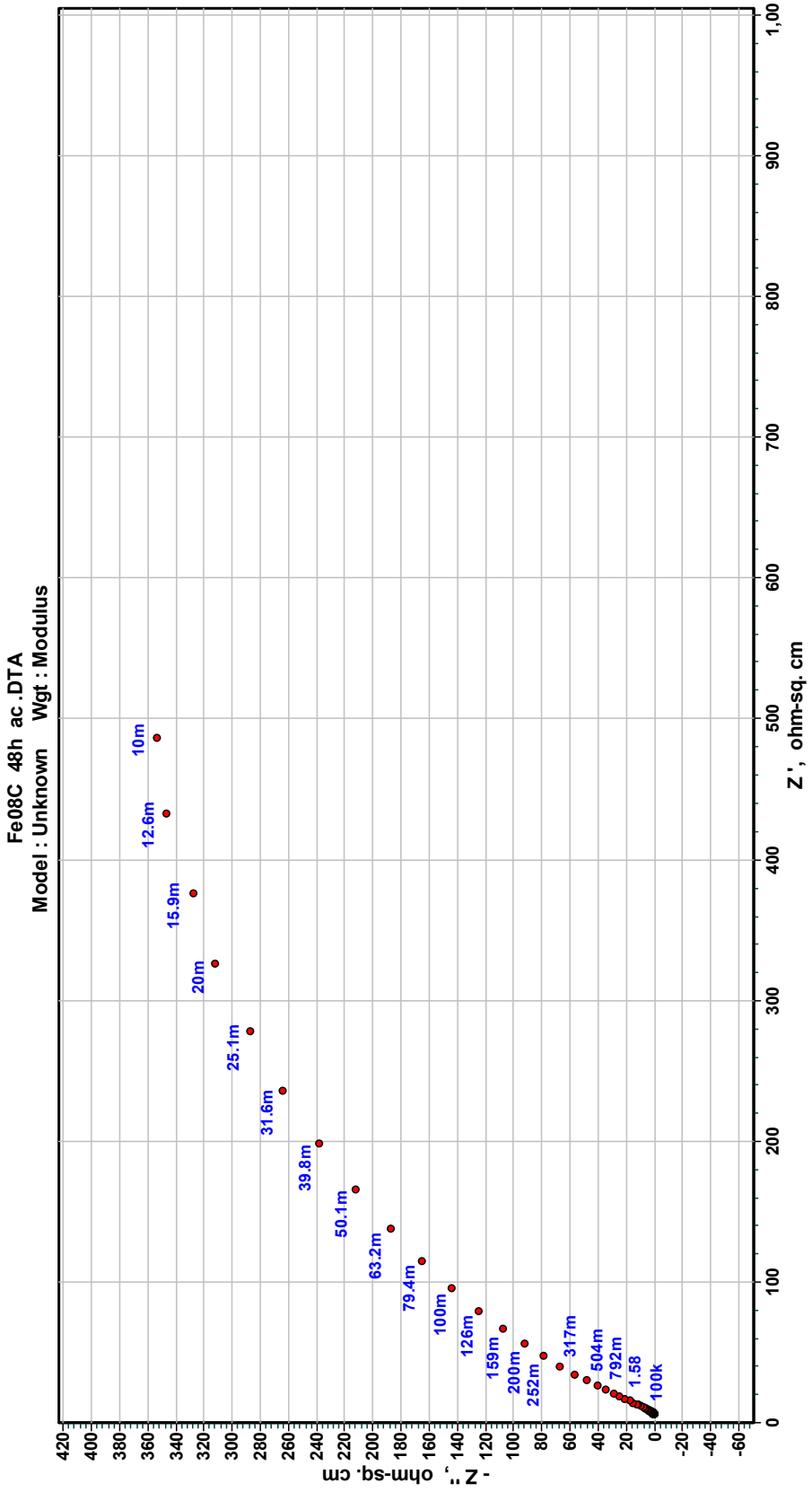
Şekil 5.21: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



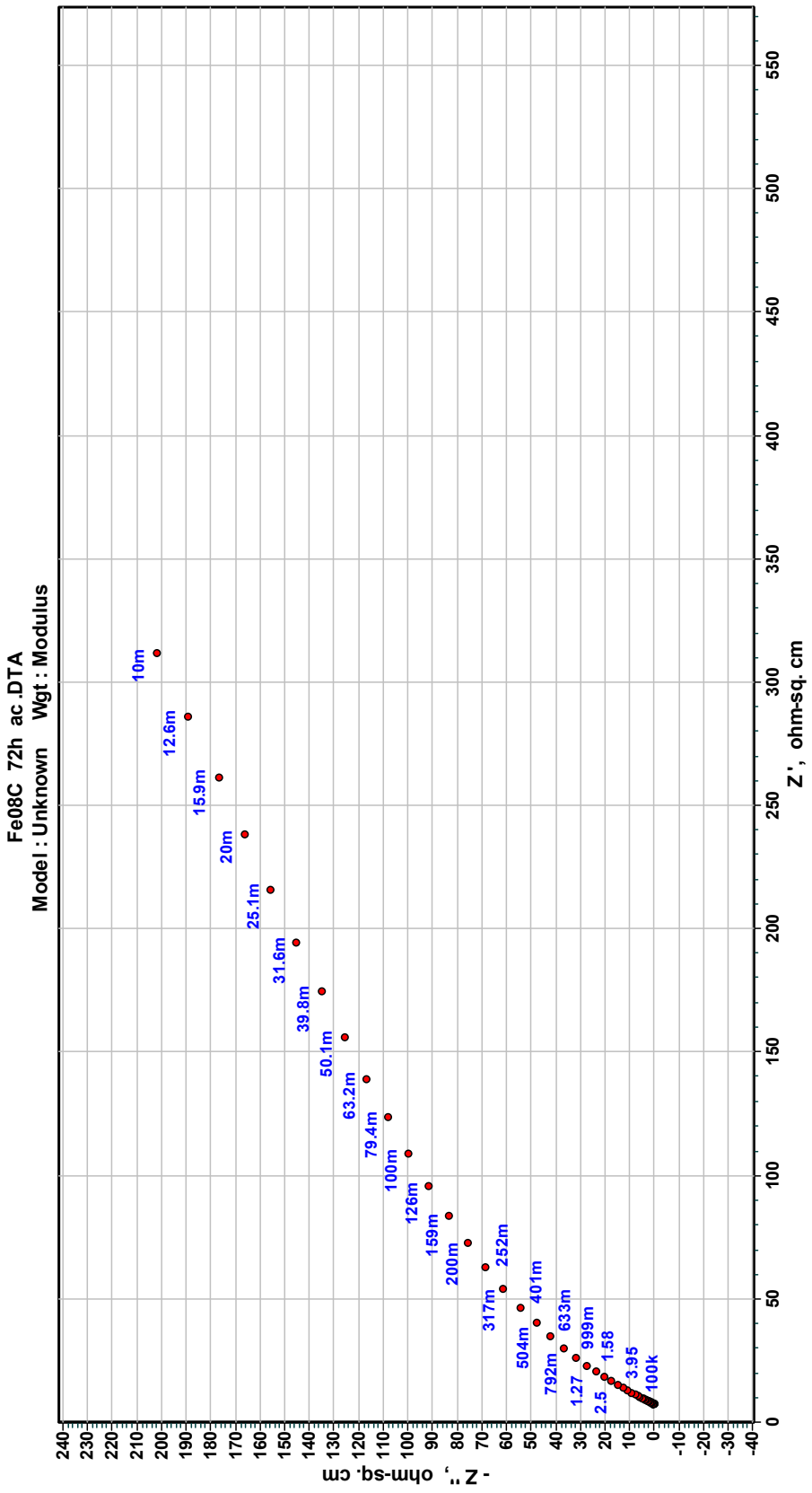
Şekil 5.22: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



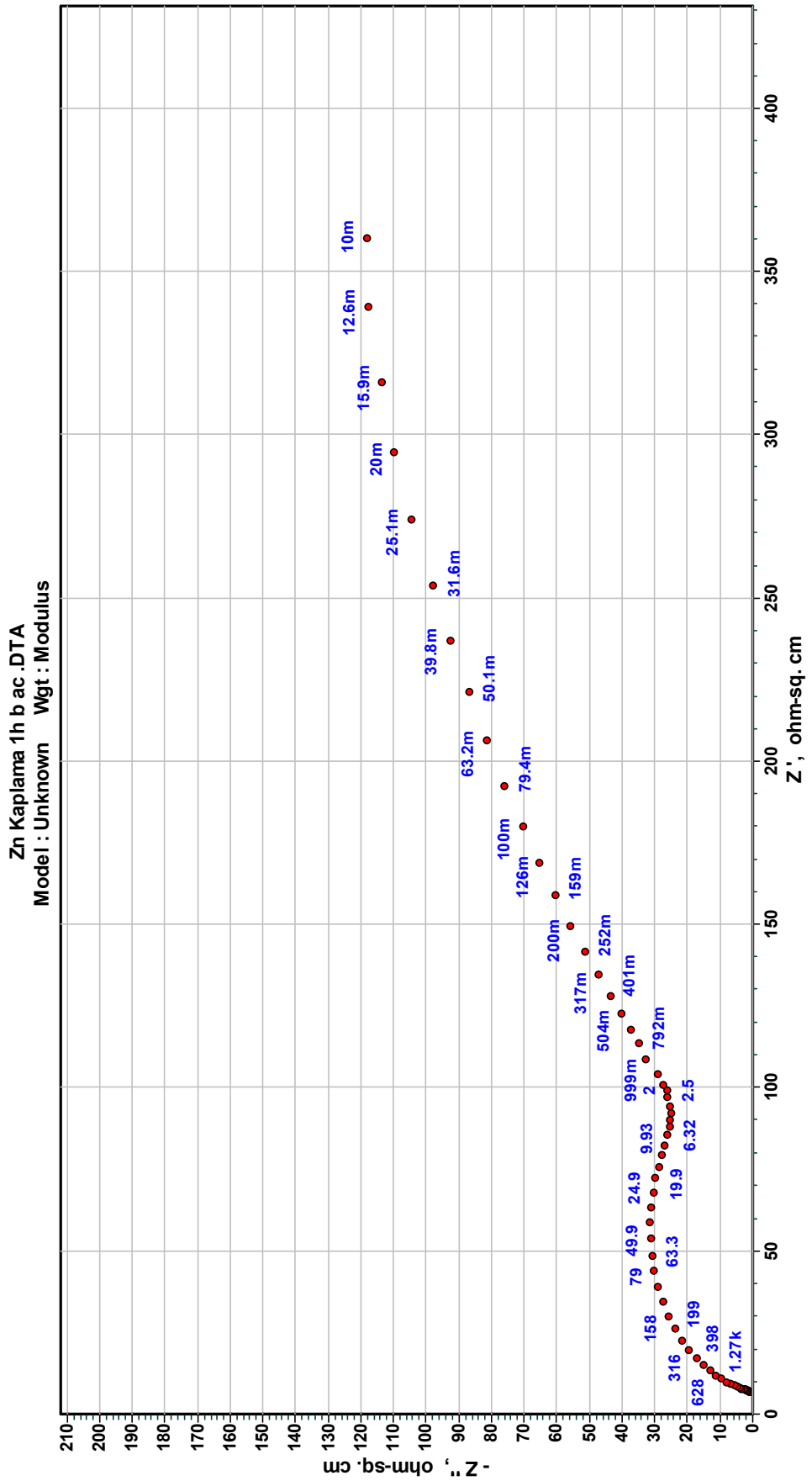
Şekil 5.23: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



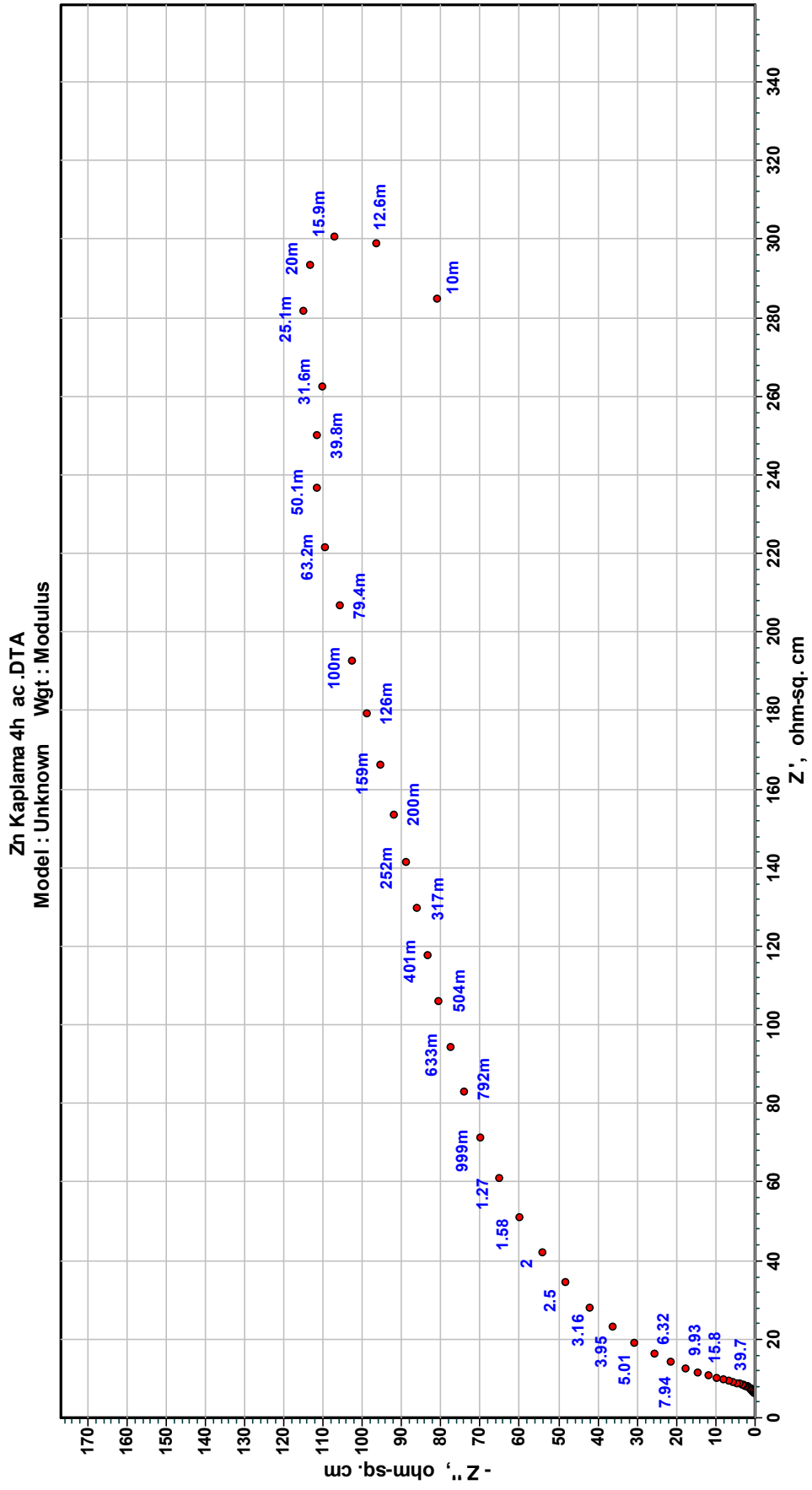
Şekil 5.24: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



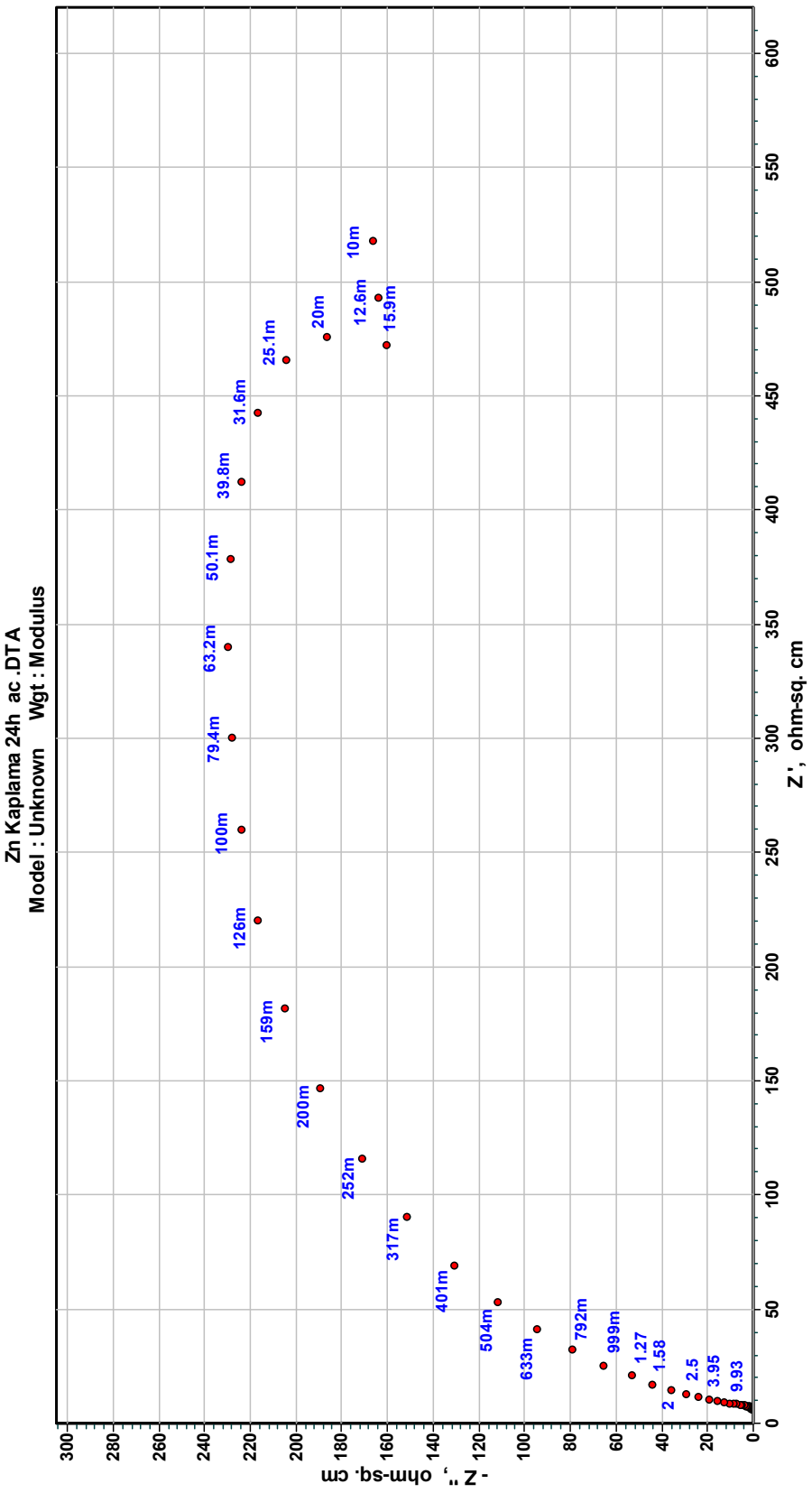
Şekil 5.25: Kaplamasız karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



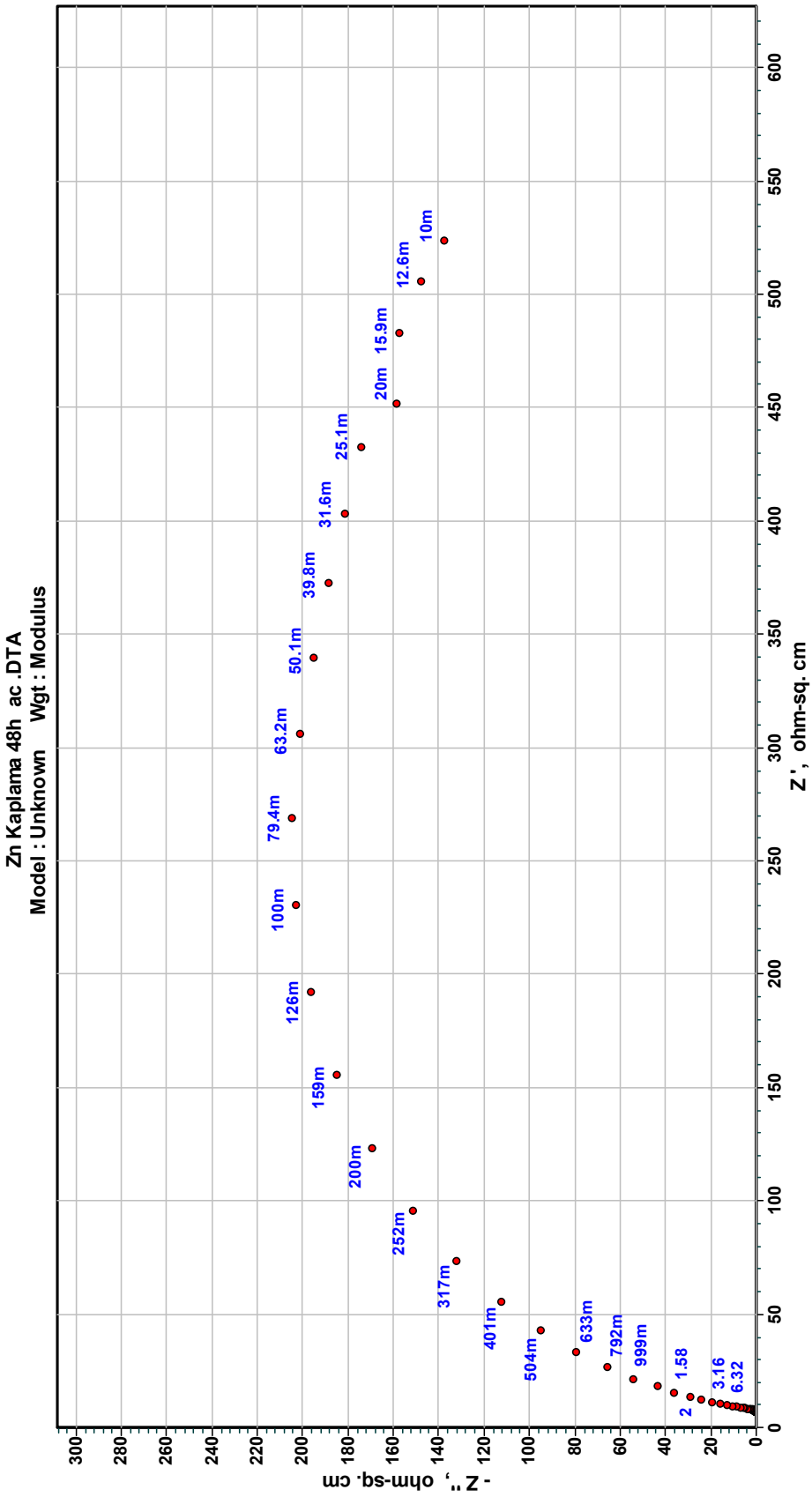
Şekil 5.26: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



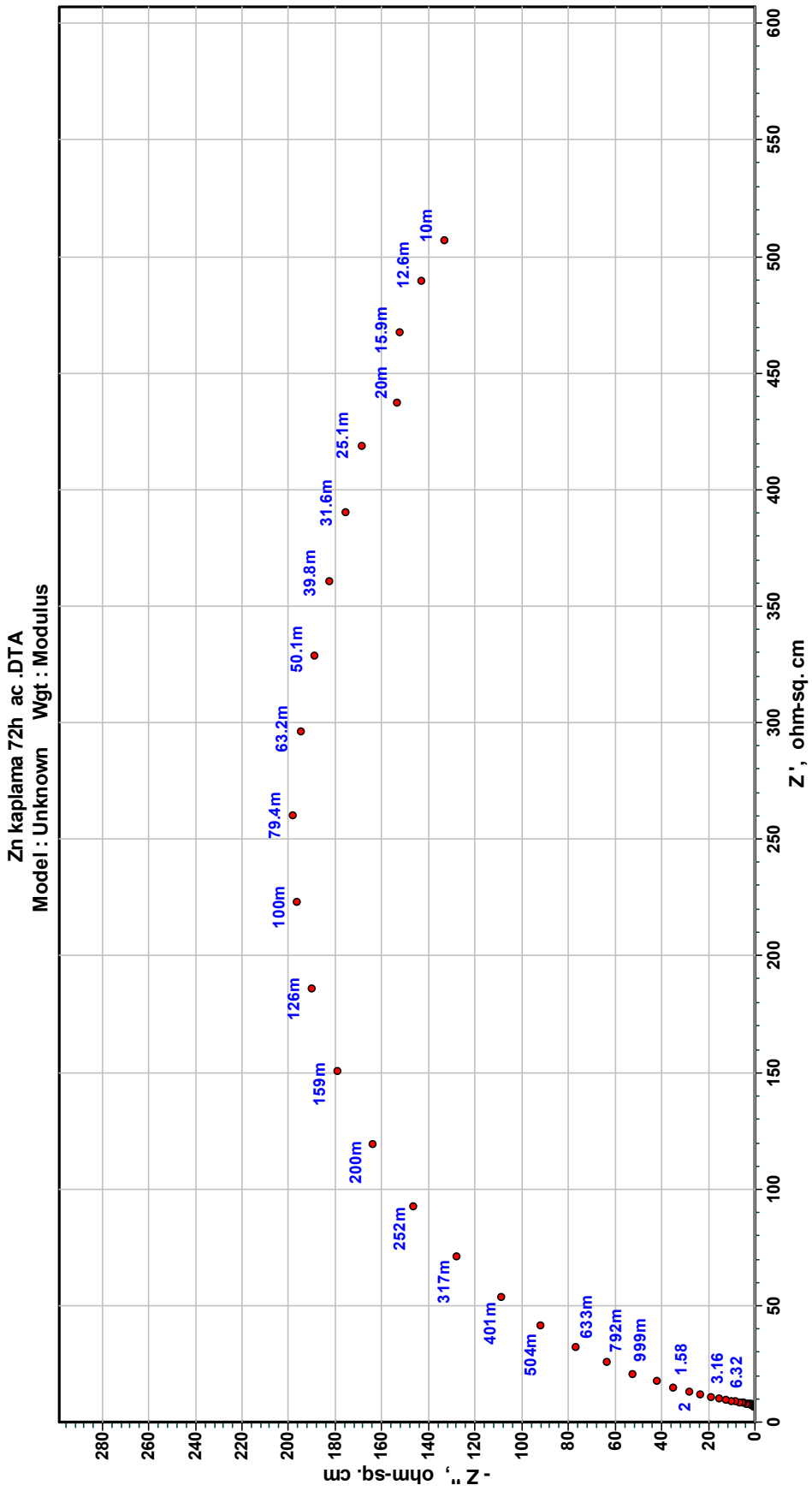
Şekil 5.27: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



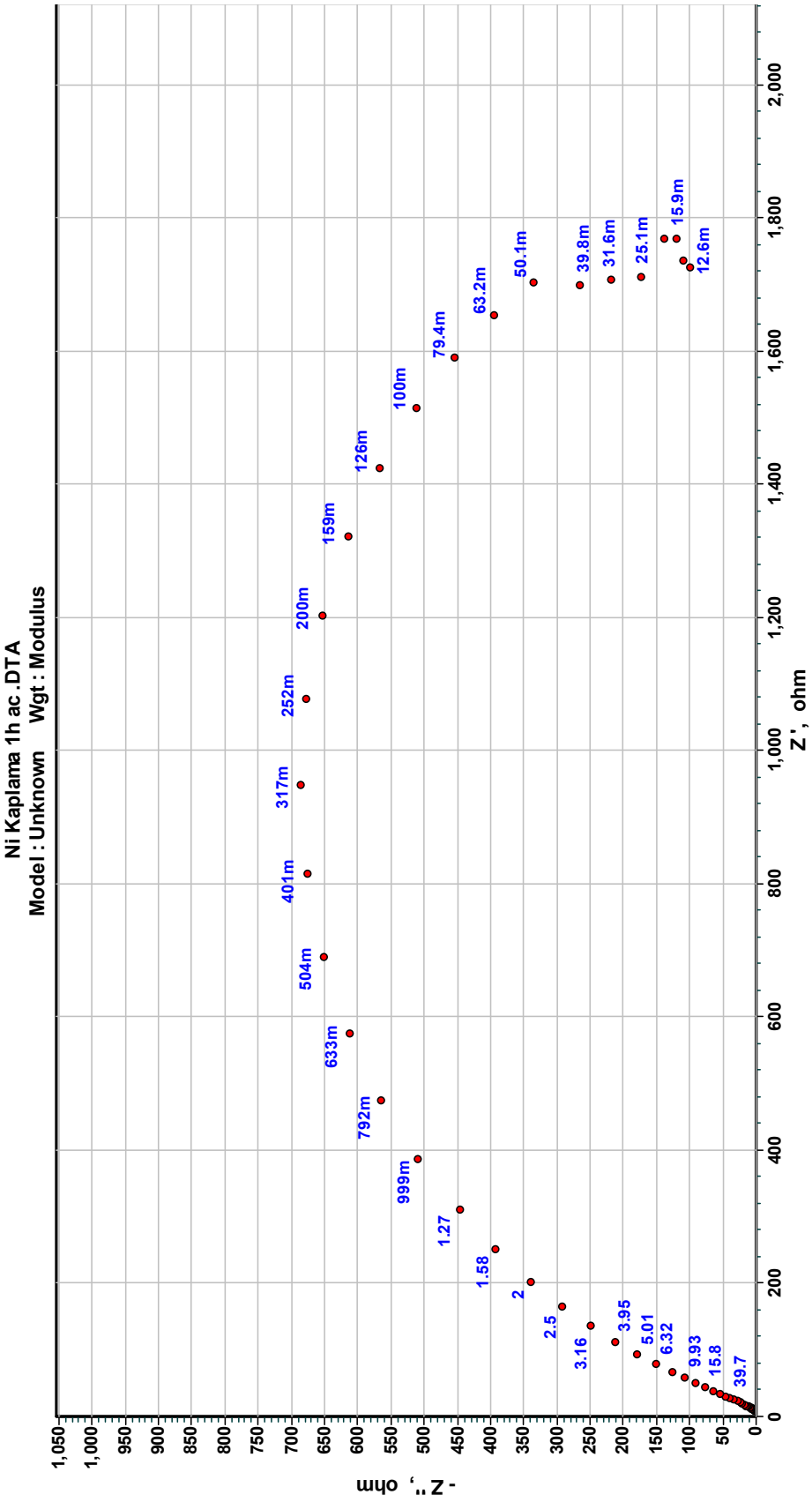
Şekil 5.28: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



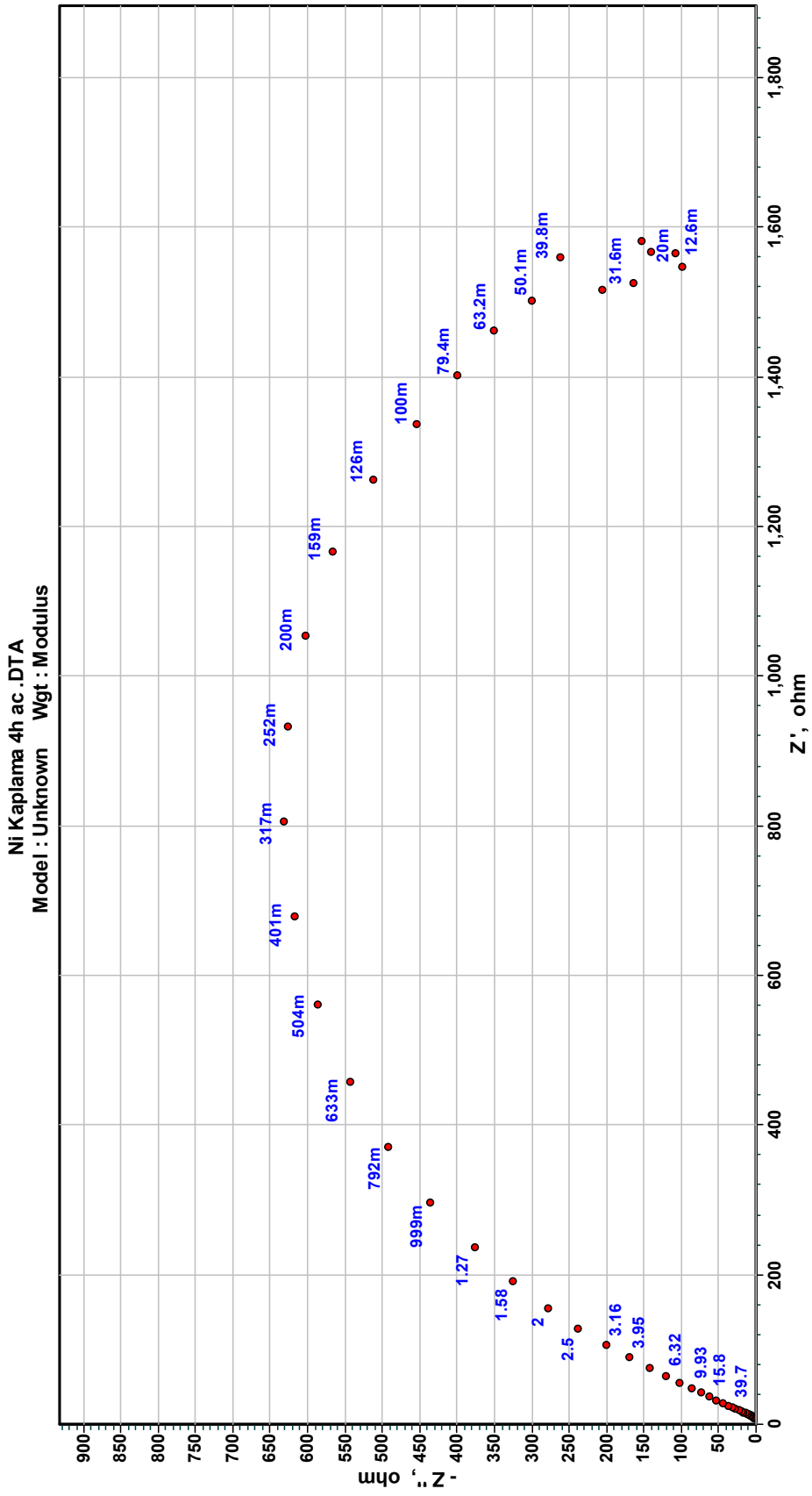
Şekil 5.29: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



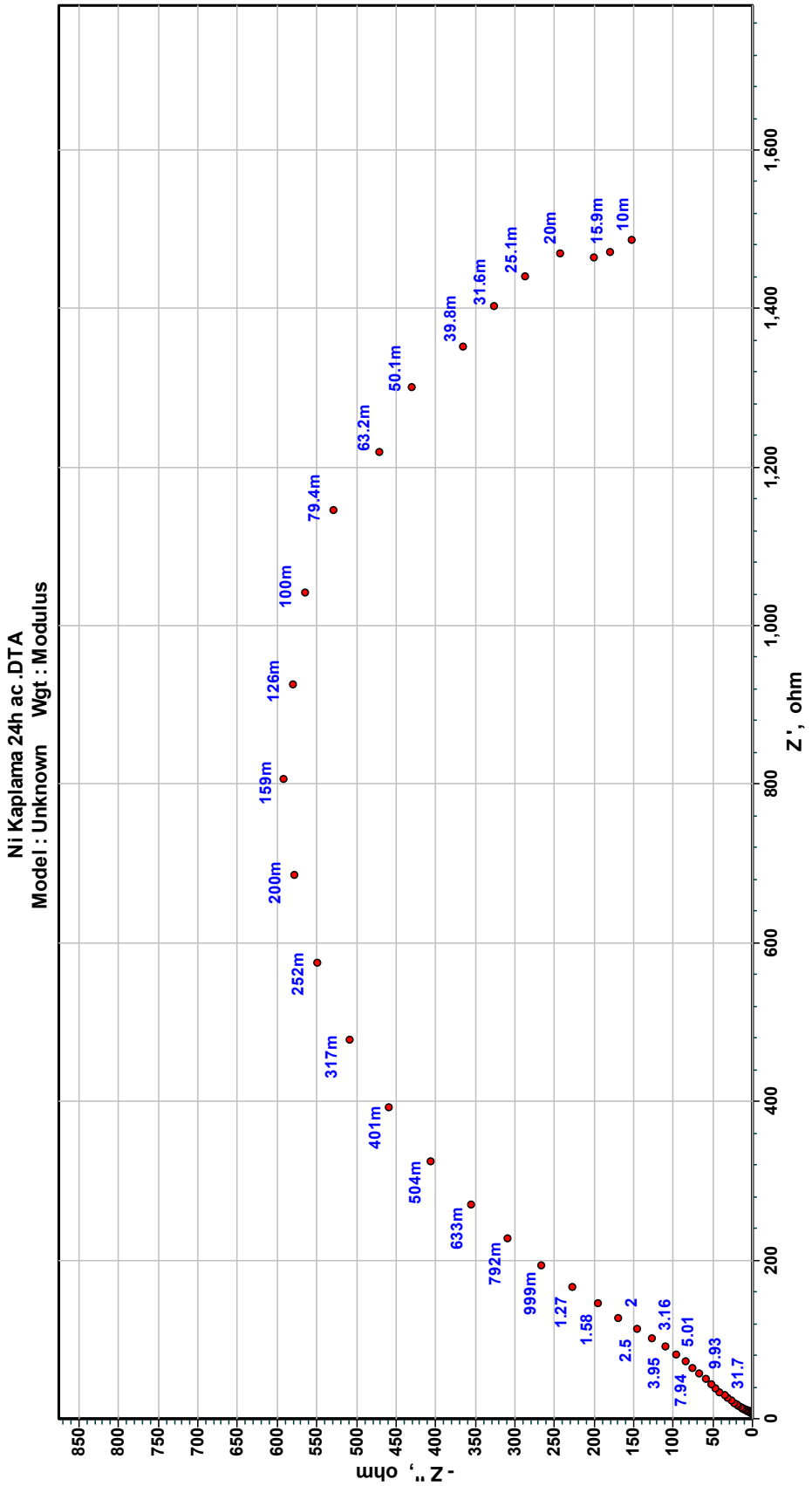
Şekil 5.30: Zn Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



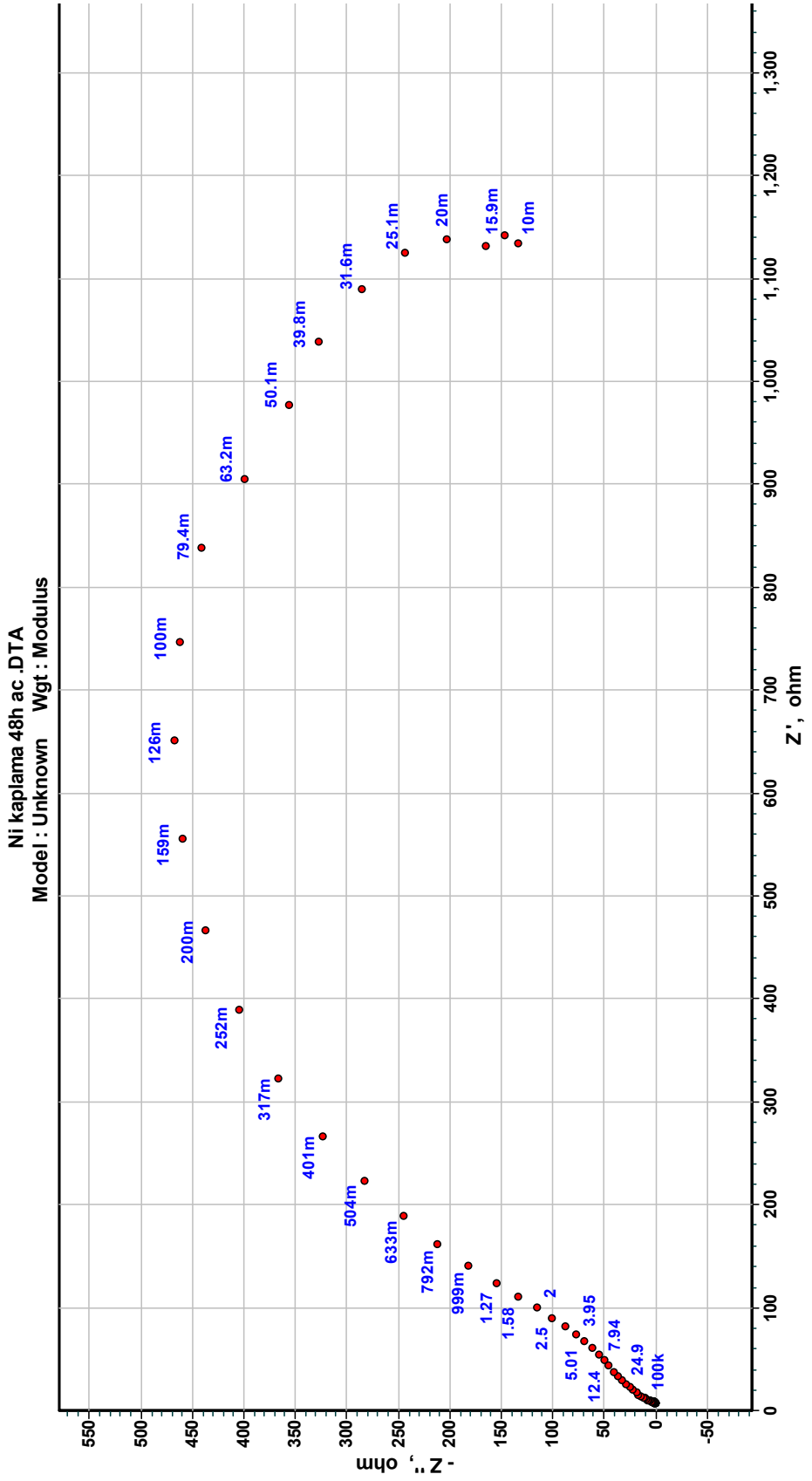
Şekil 5.31: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



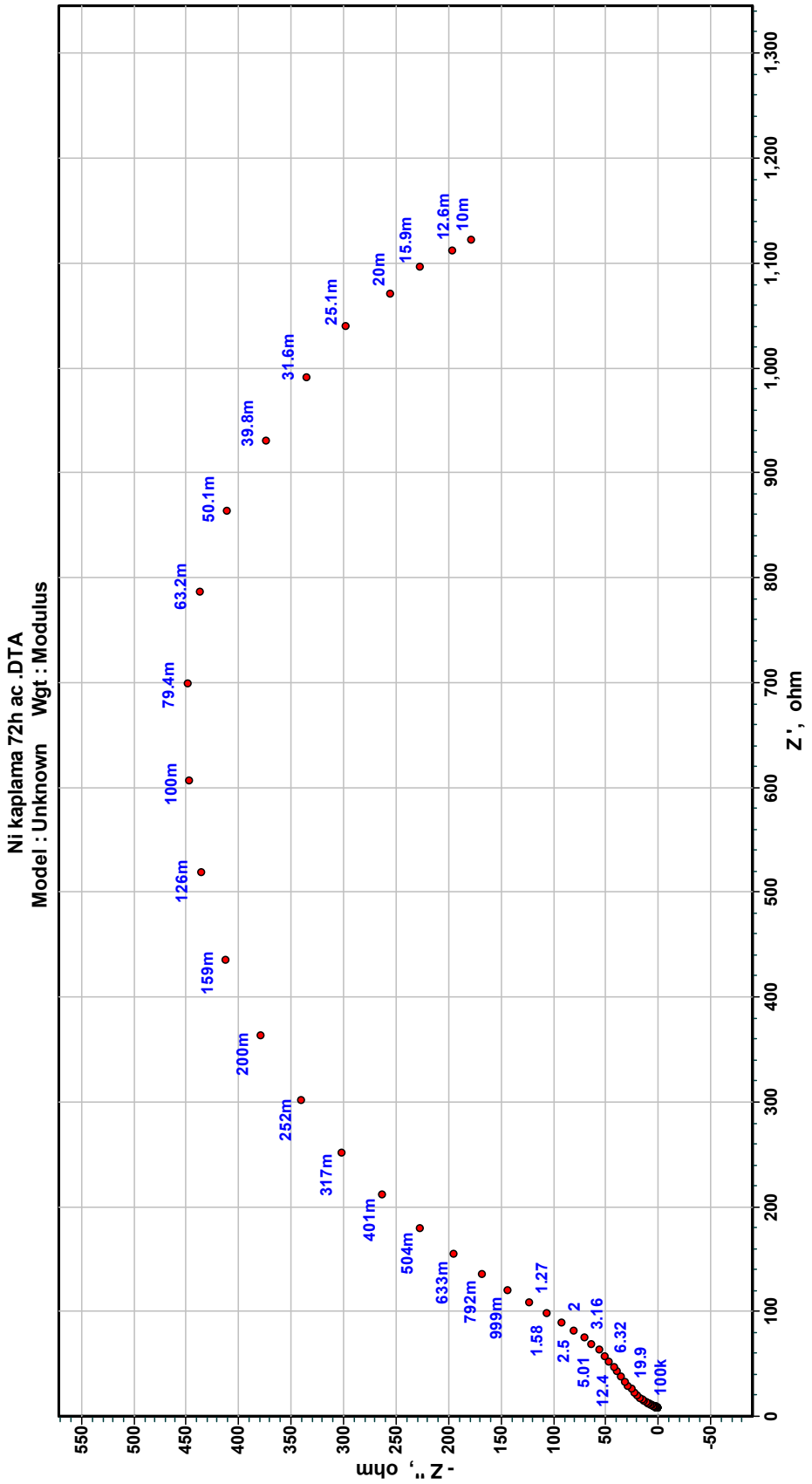
Şekil 5.32: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



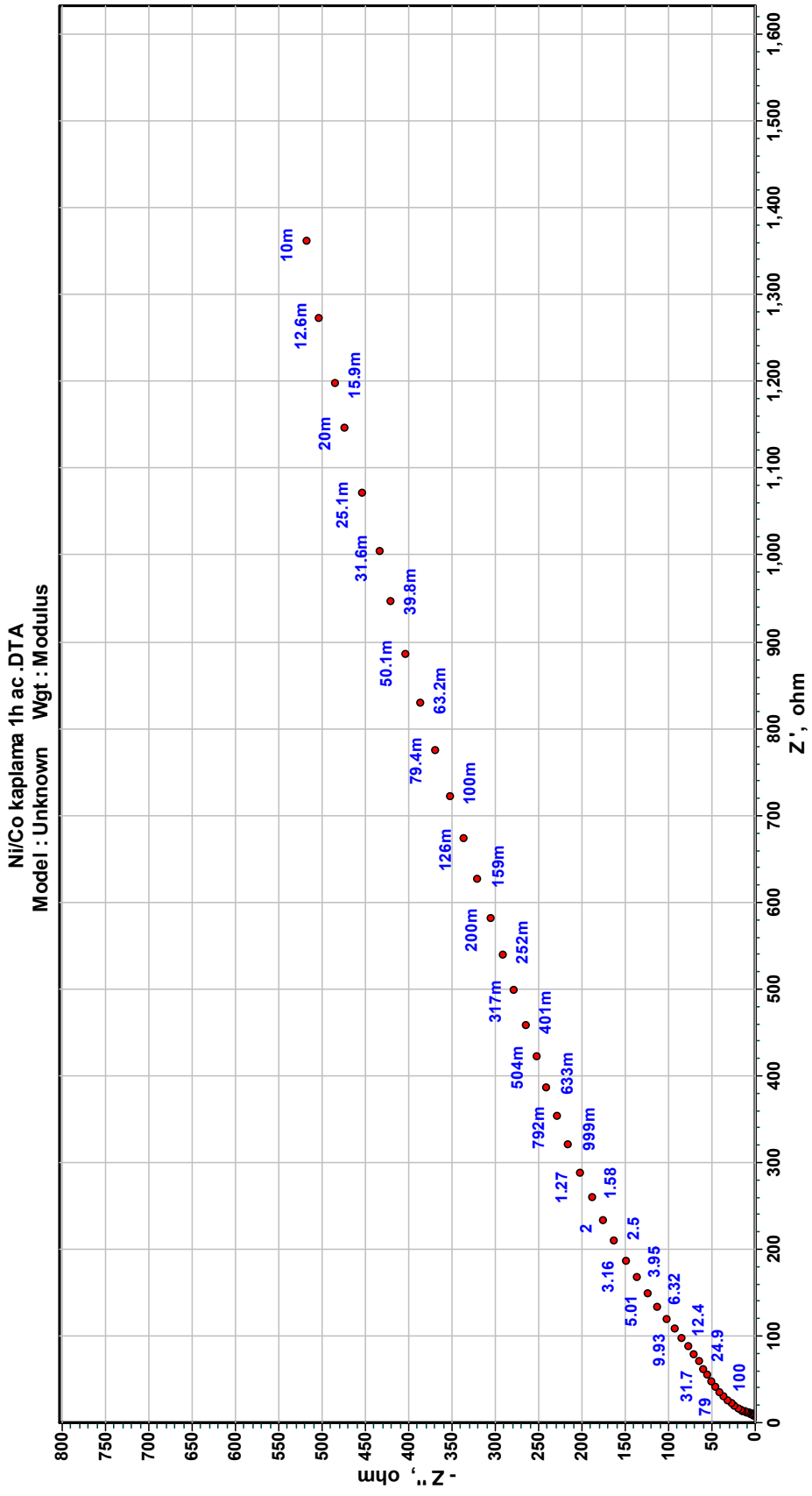
Şekil 5.33: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



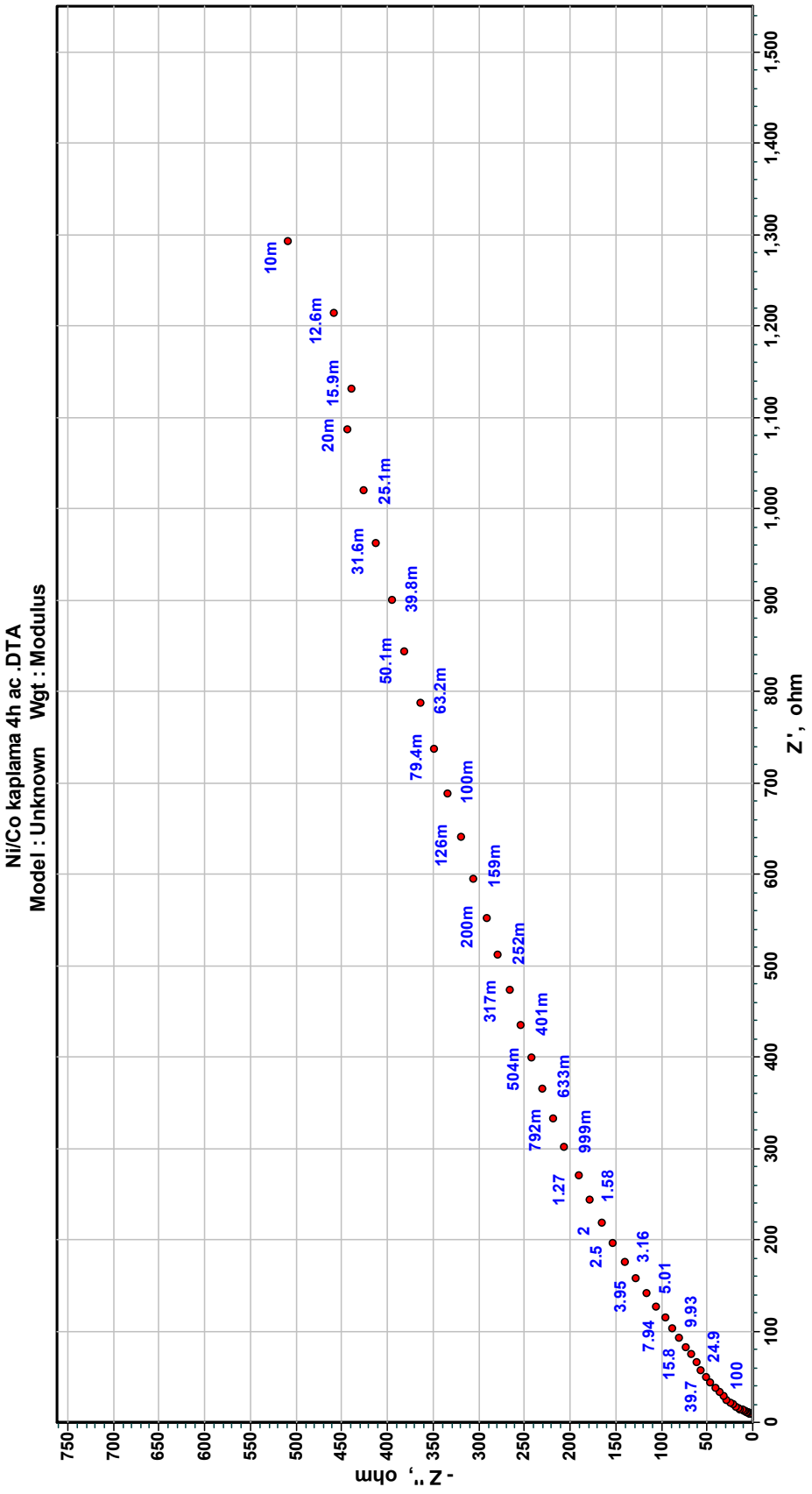
Şekil 5.34: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



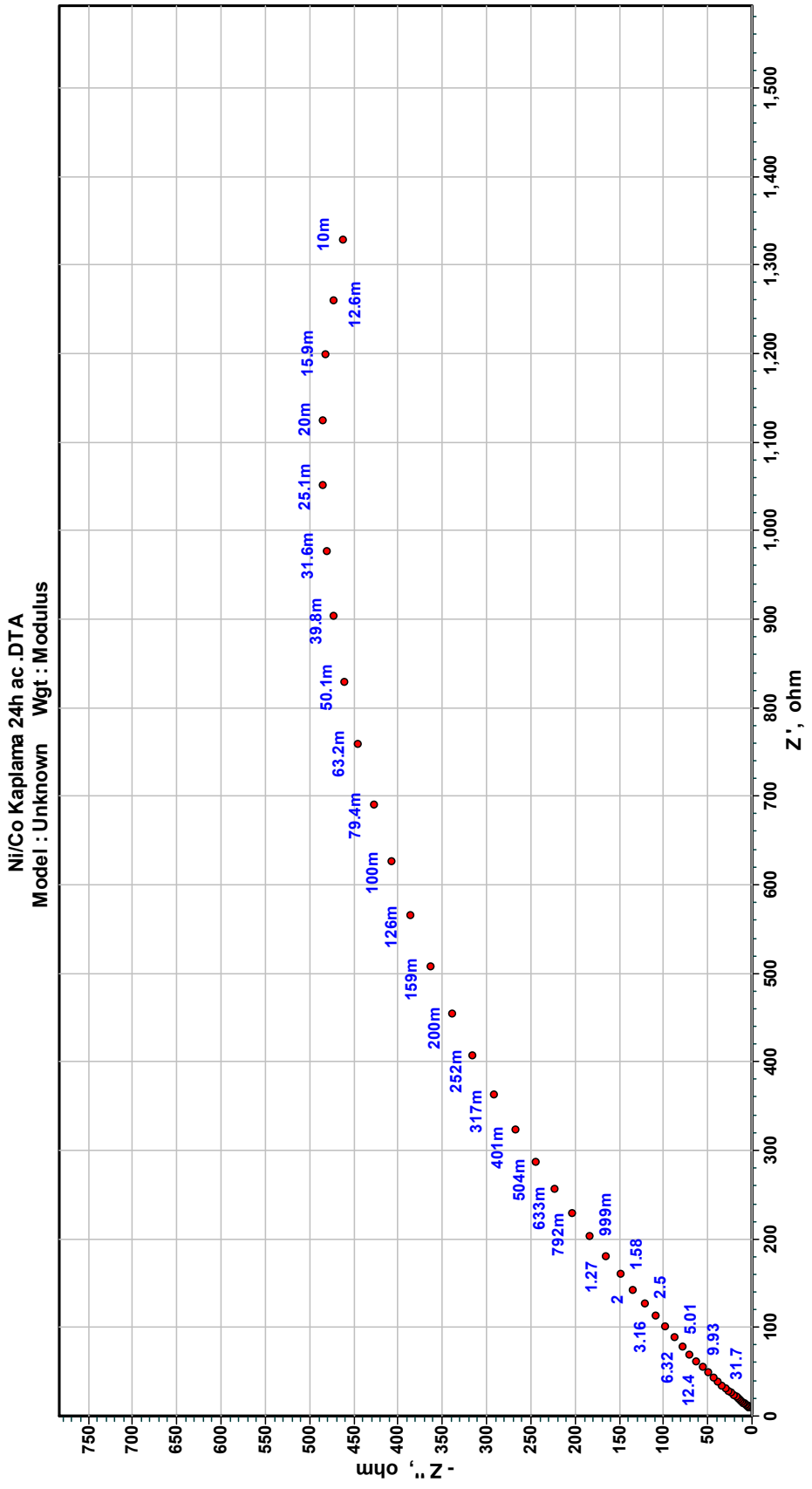
Şekil 5.35: Ni Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



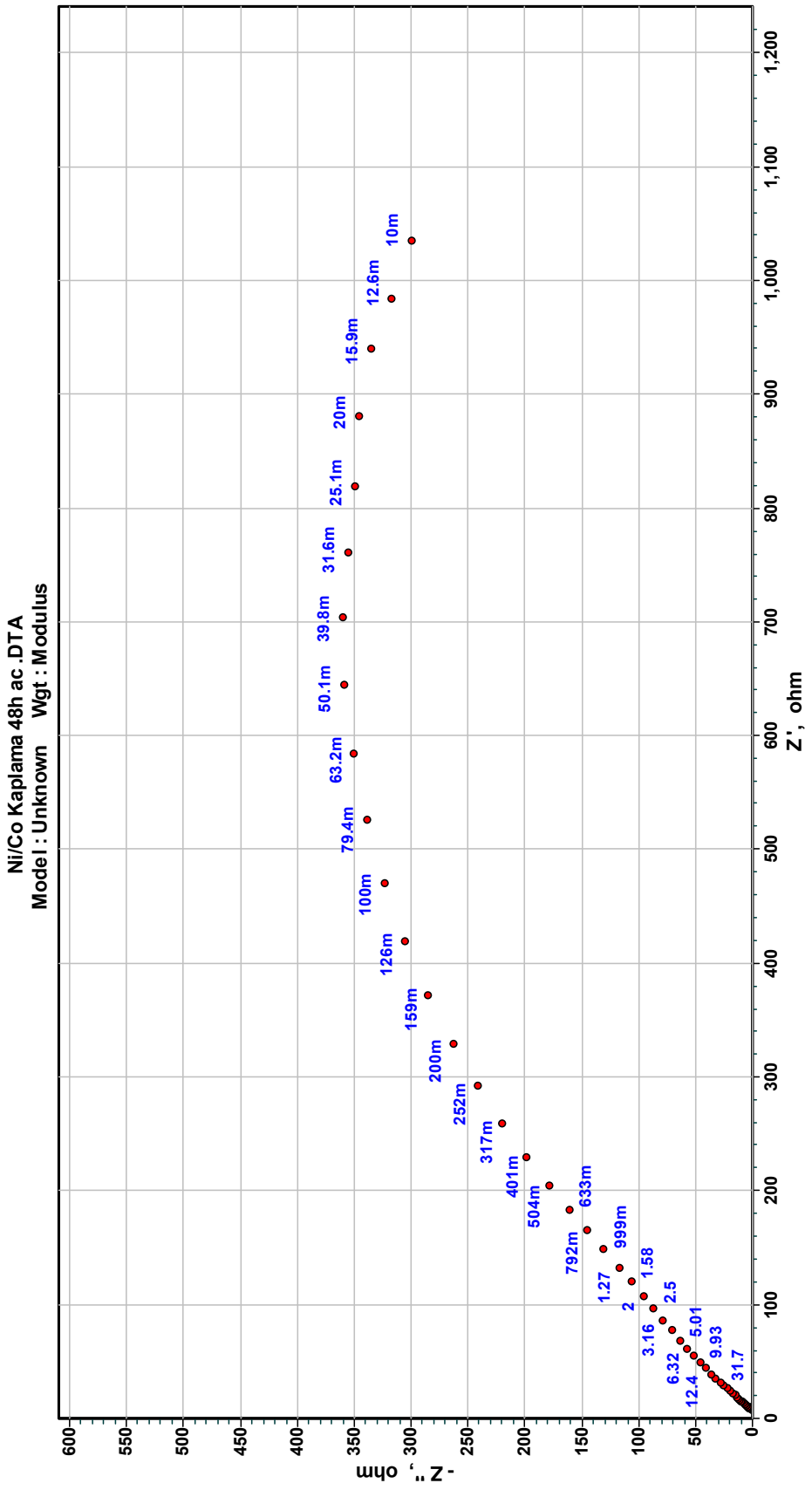
Şekil 5.36: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 1 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



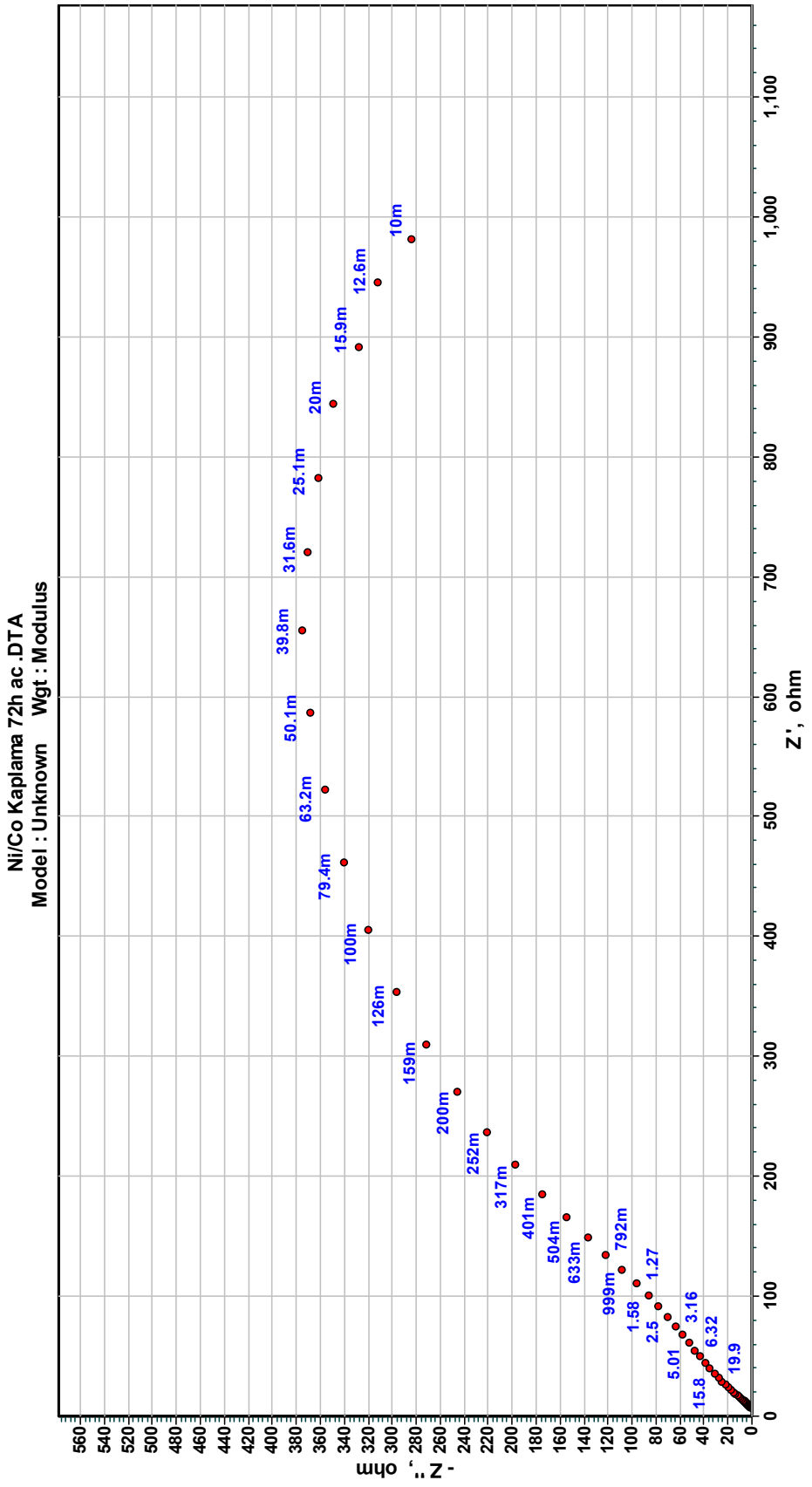
Şekil 5.37: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 4 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



Şekil 5.38: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 24 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



Şekil 5.39: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 48 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi



Şekil 5.40: Ni/Co Kaplı karbon çeliğinin % 3 NaCl ortamına 72 saat maruz bırakıldıktan sonra ölçülen EIS- Nyquist eğrisi

5.7. Yüzey Analiz Sonuçları

5.7.1. Mikro sertlik ölçüm sonuçları

Zn, Ni, Ni/Co kaplanmış ve kaplanmamış %0,8 C'lu çeliğin mikro sertlik ölçüm sonuçları Tablo 5.4' ta verilmiştir.

Tablo 5.4 : Mikro sertlik ölçüm sonuçları

Numune	**Mikro Sertlik (Kg/mm^2)**
Kaplamasız	280
Zn Kaplama	32
Ni Kaplama	215
Ni/Co kaplama	220

5.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçlar

% 0,8 C içeren çelik %3 Nital çözeltisinde dağlandıktan sonra x1000, x1500, x3500 ve x5000 büyütmelerde alınan SEM görüntüleri şekil 5.41' de verilmiştir. Şekilde karbon çeliğinin tamamının perlit yapısında olduğu görülmektedir. Beyaz kısımlar çok ince lameler yapılı demir karbür (Fe_3C-sementit) matriksi, koyu kısımlar ise ferrit (α demir) matriksi göstermektedir.

Kaplamasız karbon çeliğinin 1., 5. ve 10. günlerdeki SEM görüntüleri sırasıyla şekil 5.42, 43, 44' de görülmektedir. 1. gün, klorür iyonlarının etkisiyle, lameler yapı ara yüzeyinden ferrit matriksi çözmeye başlamış ve Fe_3C lata sınırlarını ortaya çıkarmıştır. 5. gün ve 10. gün ferrit matriksin çözünmesi derinleşerek devam etmiş, Fe_3C plakalarında klorür iyonlarının bir etkisi görülmemiştir.

Zn kaplama, lameler yapıda büyüyerek çelik yüzeyinde sıkı bir yapılı bir kaplama oluşturmuştur (Şekil 5.45).

Zn kaplanmış karbon çeliğinin 1. gün SEM görüntülerinde klorür iyonlarının etkisiyle çözünen çinkonun ortamda bulunan oksijen ile reaksiyona girerek çinko oksit biçiminde plakaların üzerine granüller yapıda çökelerek yüzeyi sarmışlardır.

5. gün ise kaplama yüzeyini korozyon ürünlerinden oluşan ince film tabakasının kaplaması nedeniyle, yüzey topografisi kaybolmuştur. Bu nedenle granüller yapıdaki oksit tabakası görünmemektedir. Görüntülerdeki beyaz alanlar, yüzeydeki iletken olmayan kirliklerdir.

İlerleyen zamanlarda film tabakasının kararsızlığı nedeniyle 10. günde bozulmuştur. Film tabakasının karasız yapısı, çinko hidroksit ve çinko klorür bileşiminden oluştuğunu düşündürmektedir. (Şekil 5.46, 5.47, 5.48). Şekil 5.48 a ve b' de yüzeyde görünen çukurlaşmalar ve açılmalar kaplamanın çözünmeye devam ettiğini göstermektedir.

Şekil 5.49'dan Ni kaplamanın çelik yüzeyinde homojen dağılımlı, gözeneksiz, taneli yapıyla kapladığı görülmektedir.

Nikel kaplanmış karbon çeliğinin 1., 5. ve 10. günlerdeki görüntüleri sırasıyla şekil 5.50, 51, 52' de verilmiştir. 1. gün klorür iyonlarının, yüksek enerjileri nedeniyle tanelerden daha aktif olan tane sınırlarına etki ederek, az da olsa çözmeye başladıkları görülmektedir. Tane sınırlarındaki çözünme ile tane sınırları ve taneler daha net görülmekte ve şekil 5.49 c ve d' de daha sıkı olmaları nedeniyle net olarak görünmeyen tane sınırları belirginleşmiştir.

Klorür iyonlarının tane sınırlarına etkisi 5. günde devam etmiştir. Ayrıca yapı tanelerinin kenarlarını çözmeye başlamışlar ve yuvarlaklaşmasına neden olmuşlardır. 10. gün taneler daha belirgin duruma gelmiş ve yüzeyleri daha pürüzsüz ve yuvarlak hale gelmişlerdir.

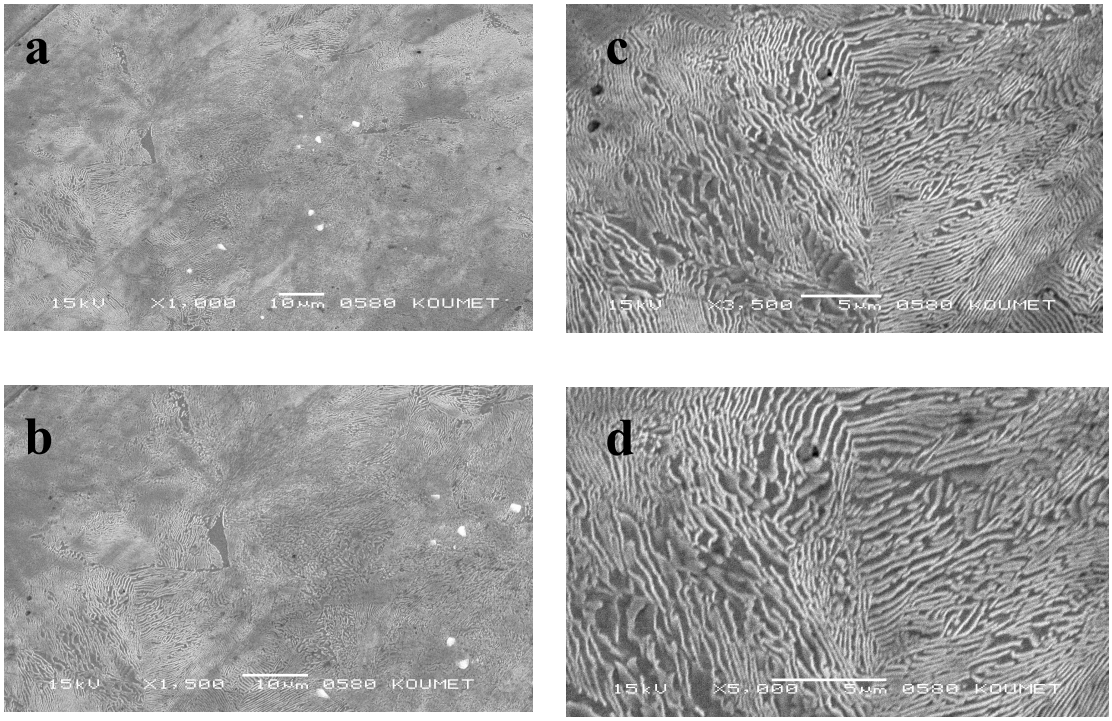
Ni/Co alaşım kaplama çelik yüzeyini pürüzsüz kaplamıştır. Nikel kaplamaya kıyasla burada tane sınırları görünmemektedir. Ancak yüzeyde yer yer iri gözenekler ve

kaplanmamış bölgeler görülmektedir (Şekil 5.53). Yapının çok daha ince taneli olması, kobaltın tane büyümesini yavaşlatma etkisi nedeniyledir.

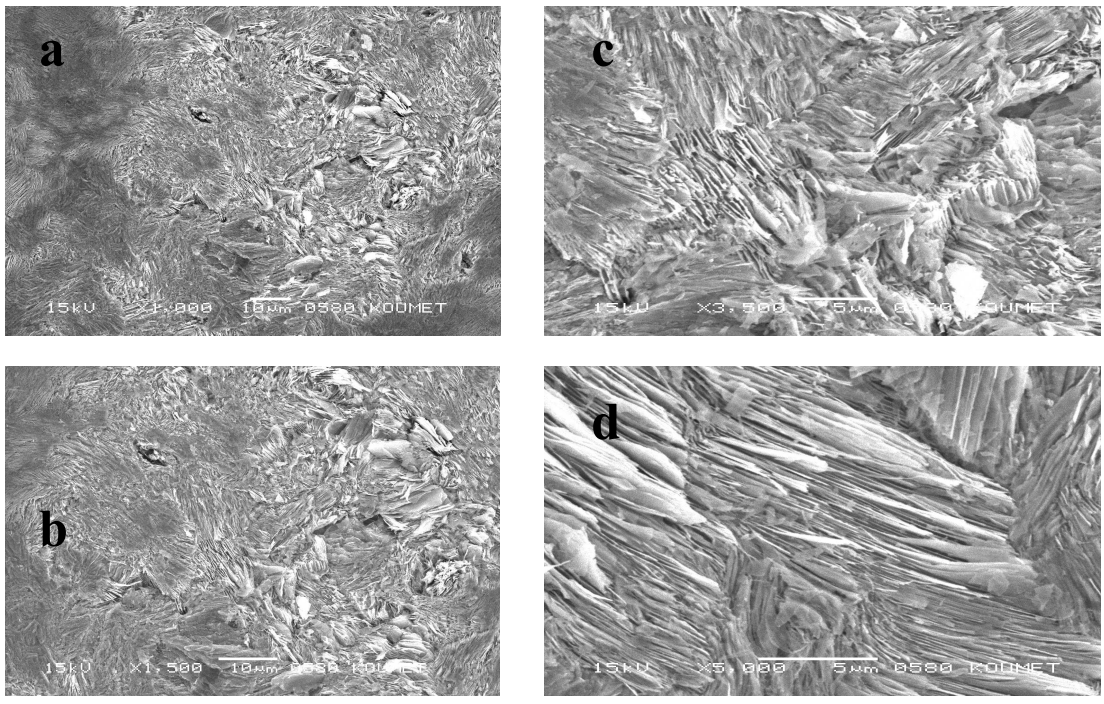
1.gün nikel kaplamada olduğu gibi tane sınırları belirgin duruma gelmiş ve çok ince yuvarlak taneli yapı ortaya çıkmıştır. Yapının çok daha ince taneli olması, kobaltın tane büyümesini yavaşlatma etkisi nedeniyledir. 5. günde kaplamanın tane yapısı net olarak görülebilmektedir. Görüntüler de görülen koyu renkli lekelerin kaplamadaki gözeneklerden diffüzlenen klorür iyonlarının çelik yüzeyine ulaşması ve ferrit matriksi çözmesiyle oluşan korozyon ürünlerinin kalıntıları olduğu düşünülmektedir.

SEM görüntüleri sonuçlarına göre Ni ve Ni/Co kaplama benzer korozyon davranışı göstererek çeliğin uzun süreli korozyonunu önlemede etkili olduğunu ortaya koymuşlardır. Ni/Co kaplamanın ince taneli yapısı nedeniyle korozyona karşı daha etkili bir koruma yapması beklenirken, kaplama hatalarının gösteren gözenekler nedeniyle Ni kaplama kadar etkili olamadığı düşünülmektedir.

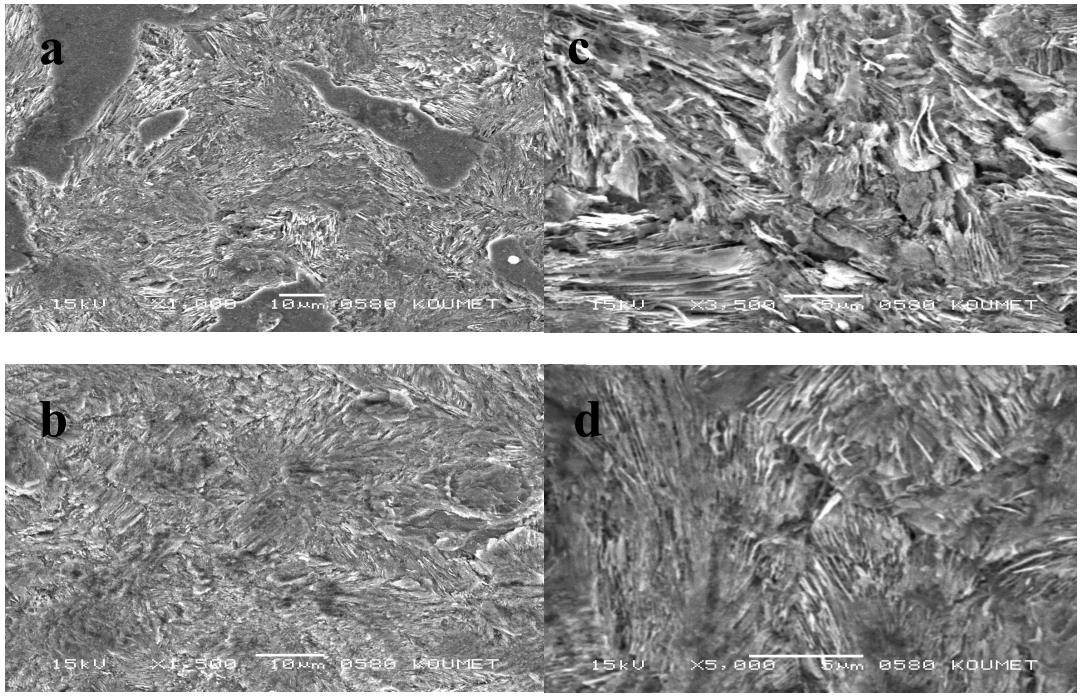
SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar, elektrokimyasal ölçüm sonuçlarını desteklemekte ve uyum göstermektedir.



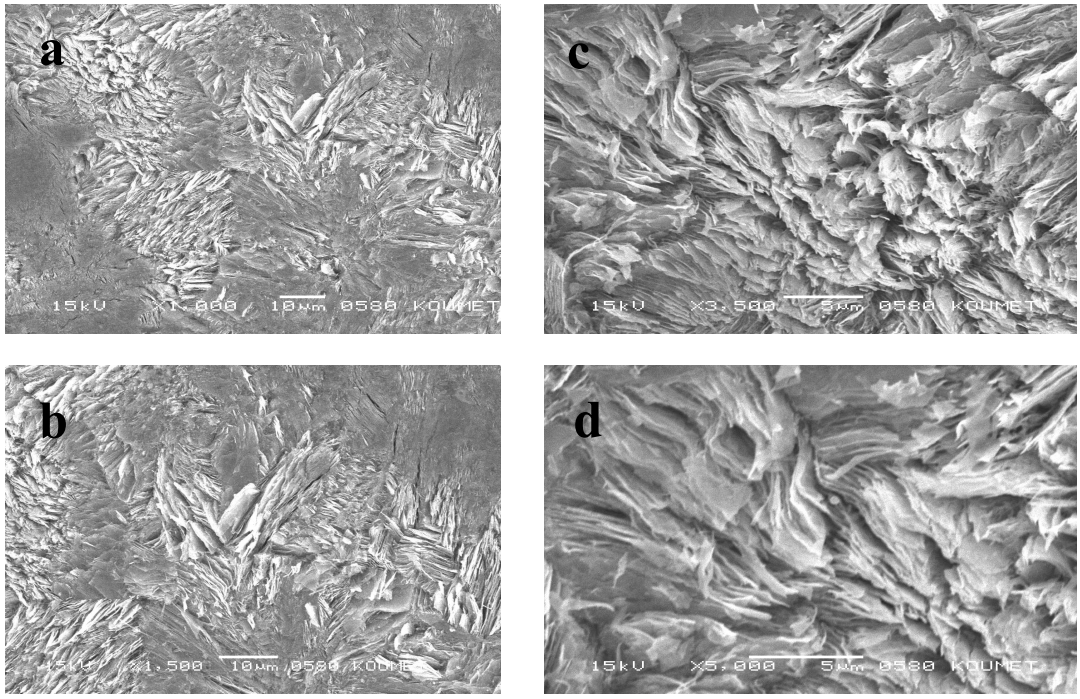
Şekil 5.41: %0,8C'lu çeliğin %3'lük Nital çözeltisinde dağlama sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



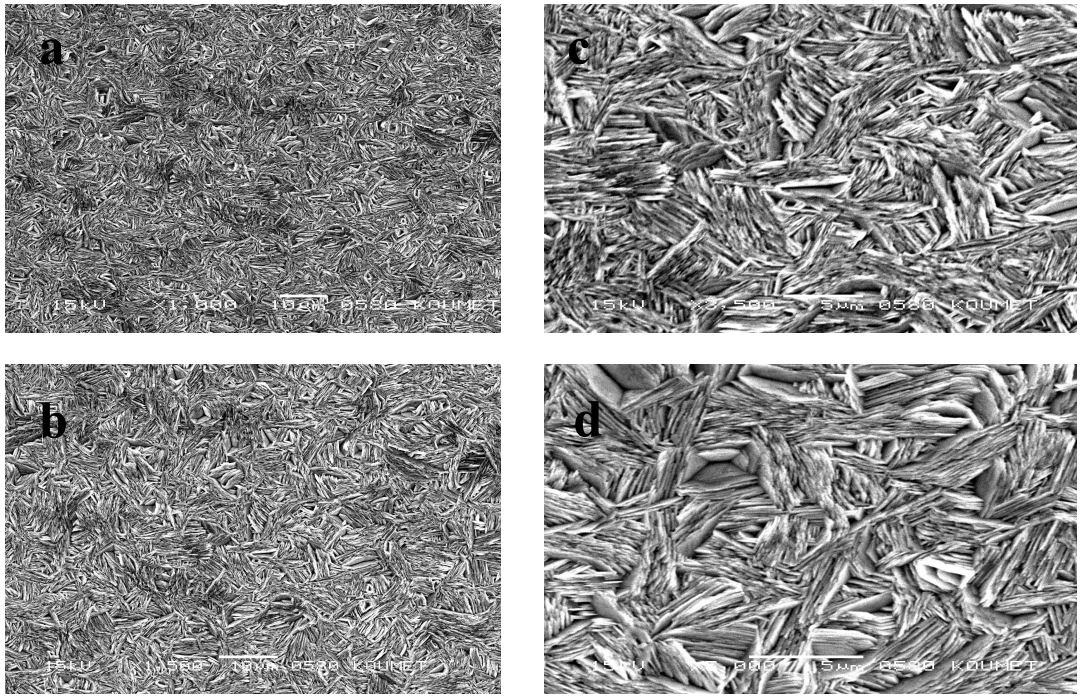
Şekil 5.42: %0,8 C'lu çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



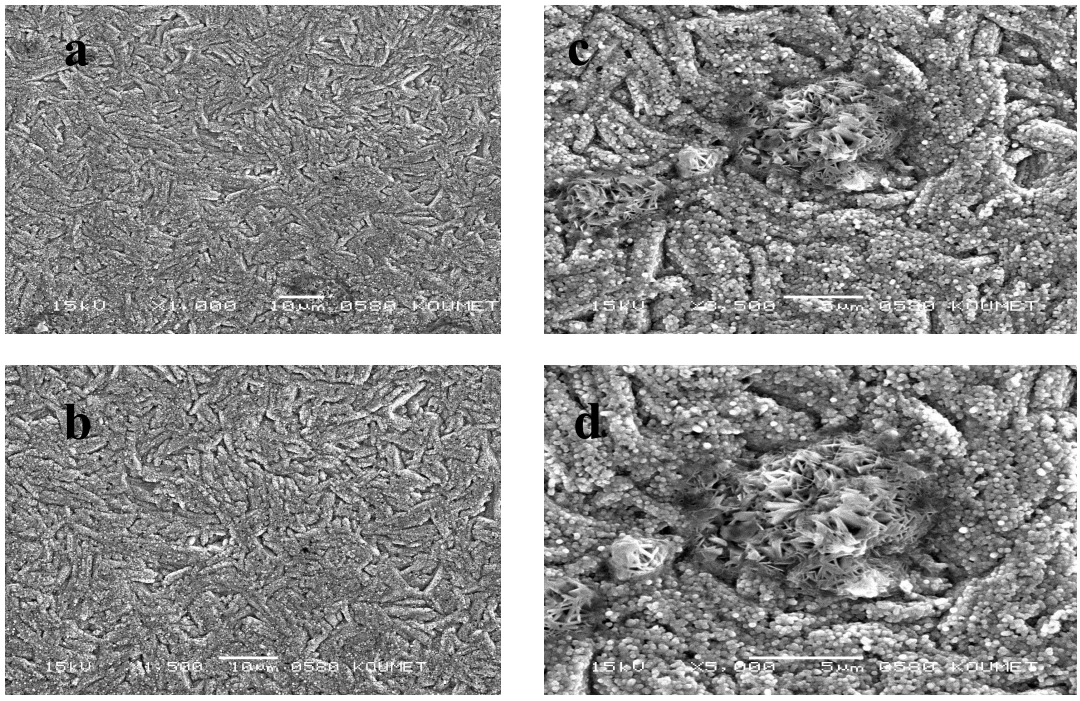
Şekil 5.43: %0,8 C'lu çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



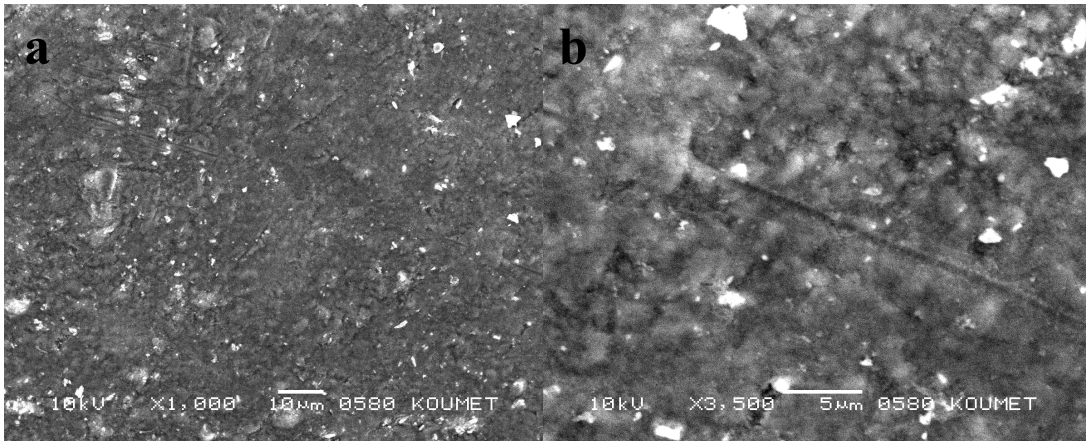
Şekil 5.44: %0,8 C'lu çeliğin %3 NaCl çözeltisine 10 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



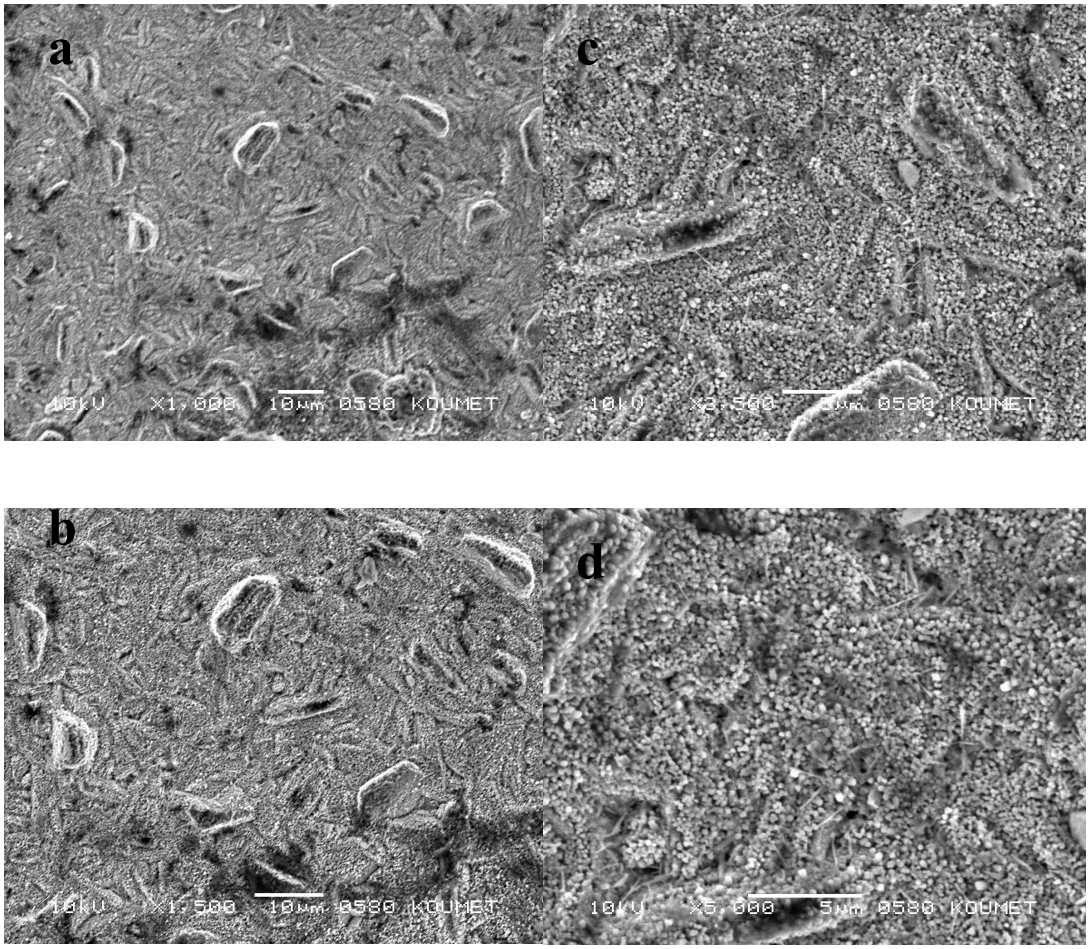
Şekil 5.45: Zn kaplanmış karbon çeliğin, kaplama sonrası SEM görüntüleri
(a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



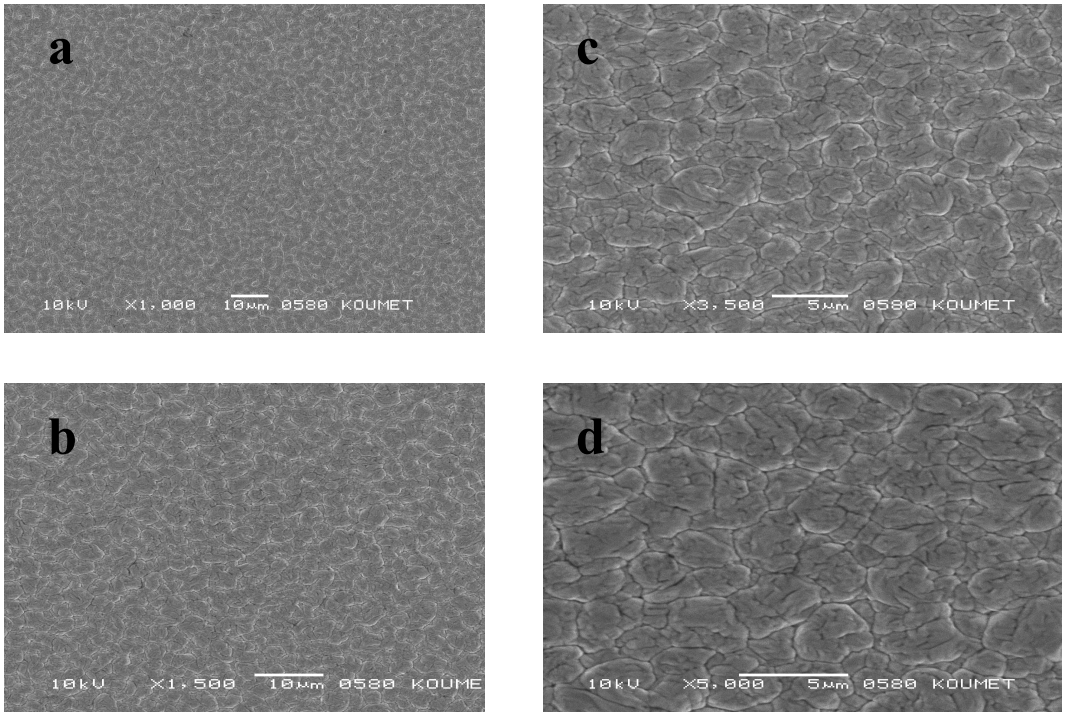
Şekil 5.46: Zn kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri
(a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



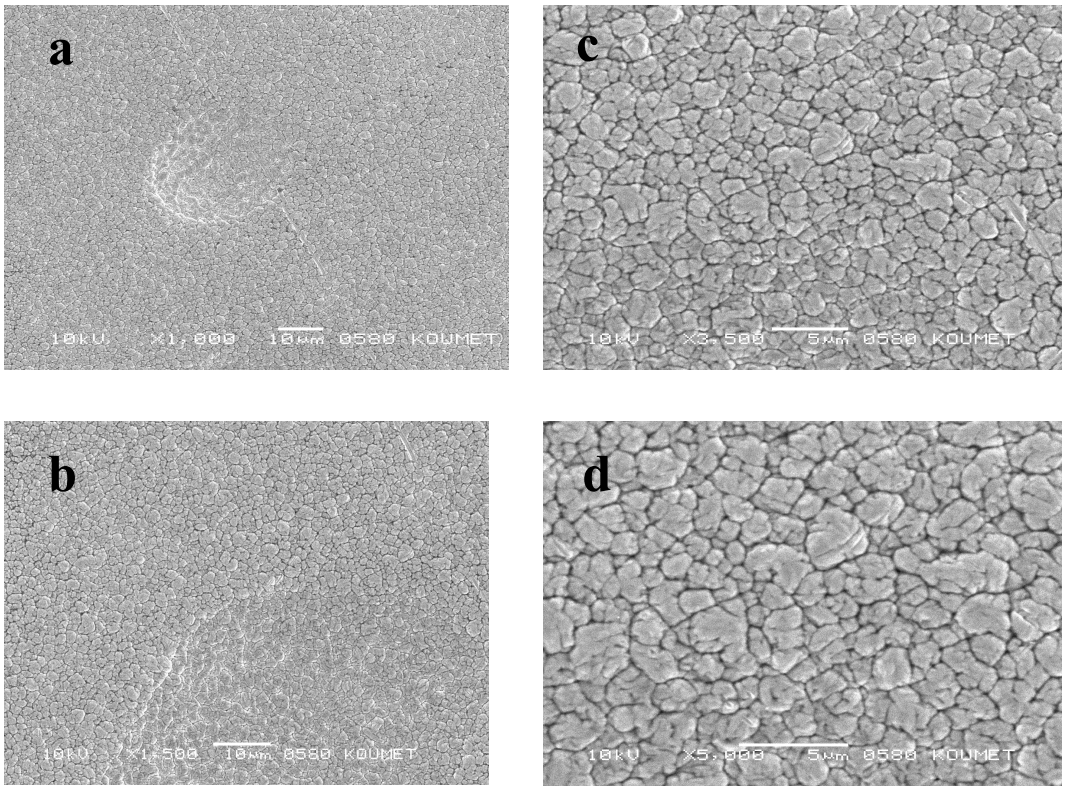
Şekil 5.47: Zn kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 3500



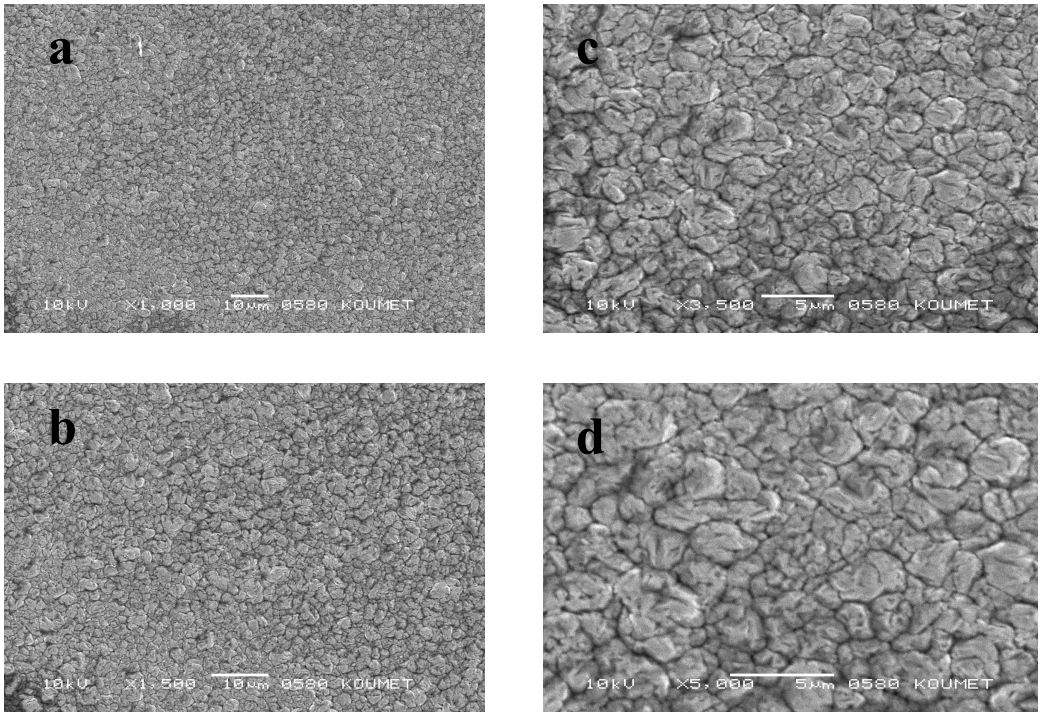
Şekil 5.48: Zn kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 10 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



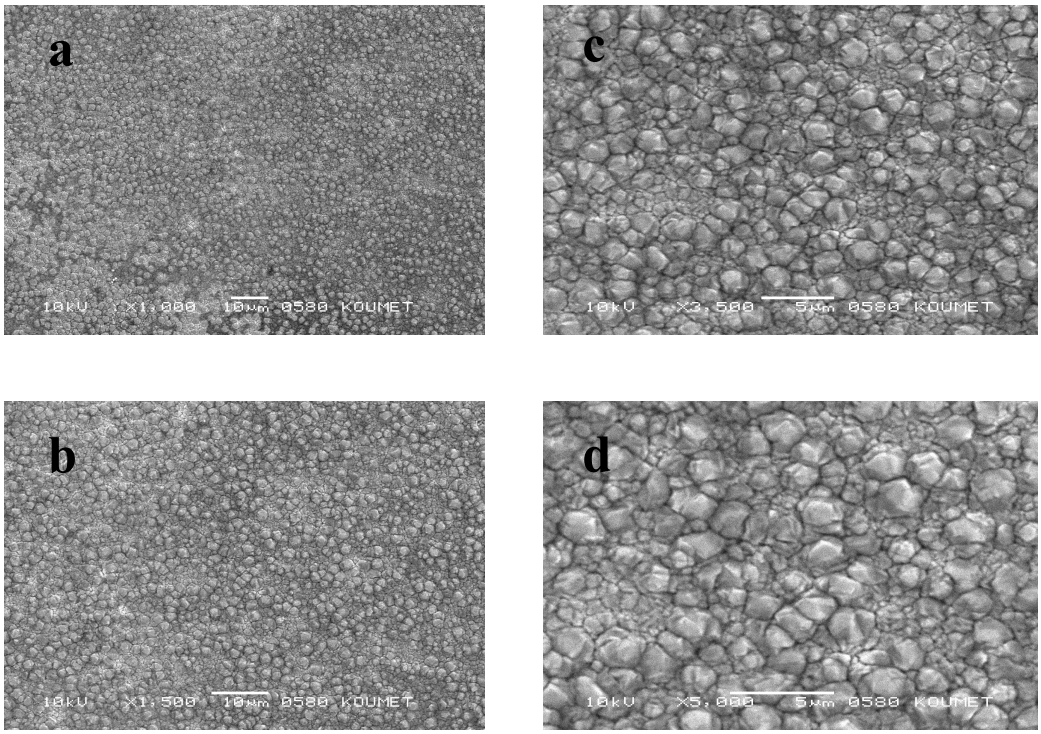
Şekil 5.49: Ni kaplanmış çeliğin, SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



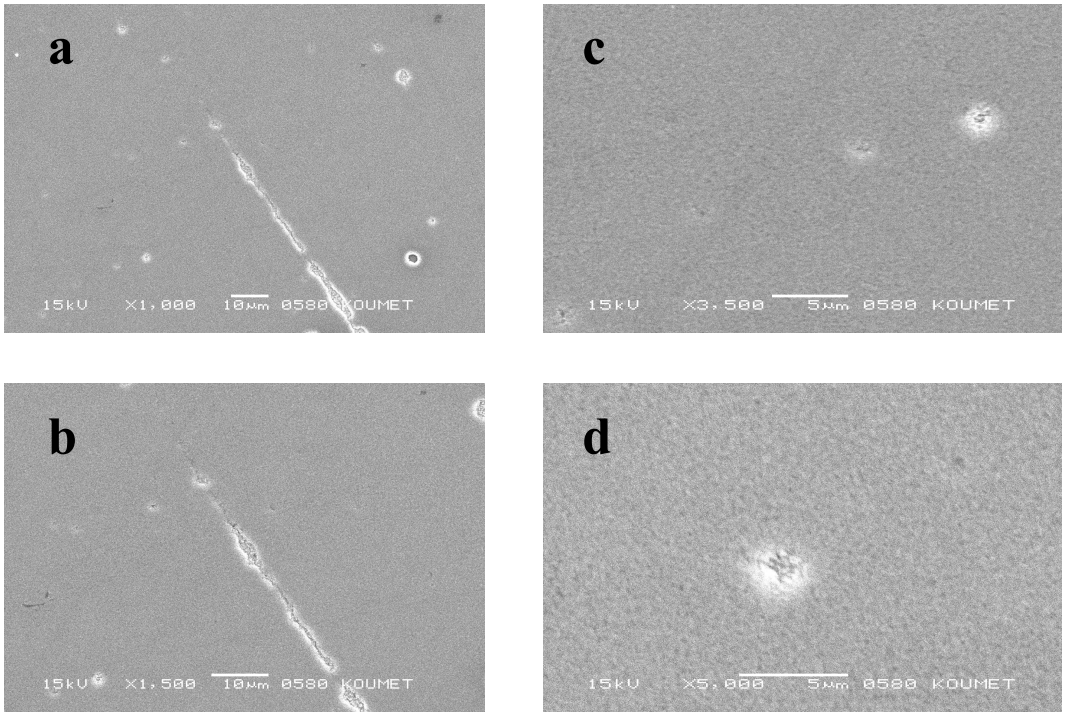
Şekil 5.50: Ni kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



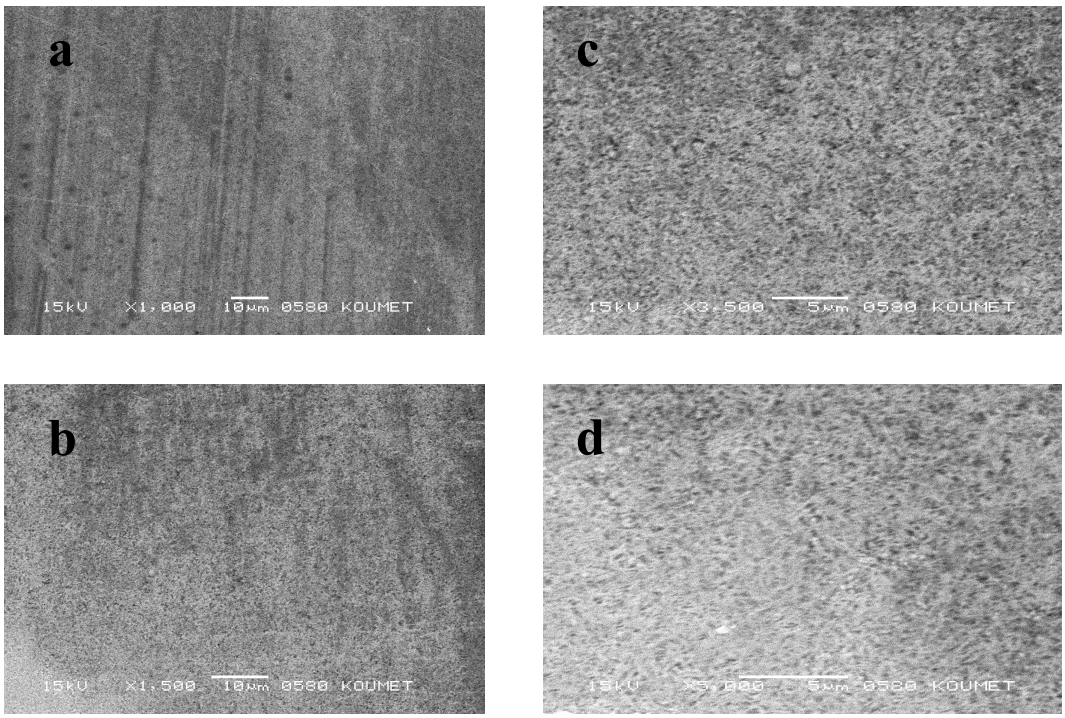
Şekil 5.51: Ni kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



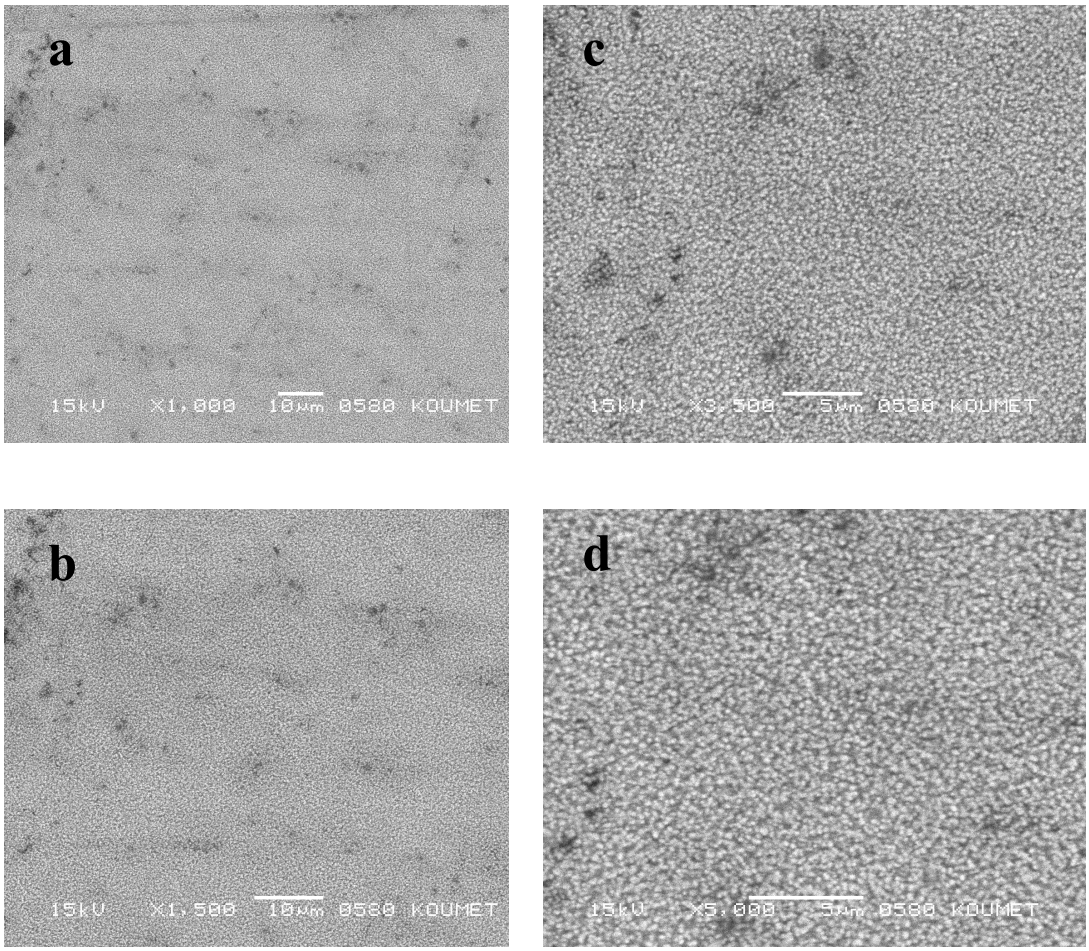
Şekil 5.52: Ni kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 10 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



Şekil 5.53: Ni/Co kaplı çeliğin SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



Şekil 5.54: Ni/Co kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 1 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000



Şekil 5.55: Ni/Co kaplı çeliğin %3 NaCl çözeltisine 5 gün daldırma sonrası SEM görüntüleri (a) x 1000, (b) x 1500, (c) x 3500, (d) x 5000

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Asidik banyoda Zn, Ni ve Ni/Co ile elektrolitik kaplanan yüksek karbonlu çeliğin korozyon davranışı % 3 NaCl ortamında elektrokimyasal yöntemler ve taramalı elektron mikroskop görüntüleriyle incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden Zn Kaplamanın % 42,6 oranında, Ni/Co alaşım kaplamanın % 84,9 oranında ve Ni kaplamanın % 89,6 oranında çeliğin korozyon akım yoğunluğunu azalttığı bulunmuştur.

- Zamana bağlı açık devre potansiyeli ve kronoamperometri ölçümlerinden kaplamaların kararlı olduğu ve korozyon tepkimelerinin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

- Kaplamaların zamana bağlı elektrokimyasal empedans ölçümlerinden polarizasyon direncinin zamana bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Zn kaplamanın artan polarizasyon direncinden yüzeyinde kararlı oksit tabakasının pasiflik oluşturduğu tespit edilmiştir. SEM görüntüleri oksit tabakasının oluşumunu doğrulamıştır.

- Ni ve Ni/Co kaplama yüzeyinde pasif tabaka oluşumu gözlemlenmemiştir.

Sonuç olarak çelik korozyonunu önlemede en etkili kaplama Ni olmuştur. Nikel kaplamayı Ni/Co ve Zn kaplamalar azalan etkinlik sıralamasıyla takip etmiştir. Bu sıralama tüm elektrokimyasal ölçümlerde aynı bulunmuştur.

KAYNAKLAR

Abou-Krisha, M.M., Rageh, H.M., Matter, E.A., "Electrochemical studies on the electrodeposited Zn-Ni-Co ternary alloy in different media", ***Surface & Coatings Tech.***,202,3739-3746,(2008).

Aksüt, A.A., "İnhibitörler ve bunların bunların korozyonu önleme mekanizmaları", ***Standart Ekonomik ve Teknik. Dergi***, 21, 18-30 (1982).

Altınöz, K., "Korozyon ve Korunma Yöntemleri", Yüksek lisans Tezi, ***İstanbul Üniversitesi., Fen Bilimleri,*** İstanbul, 75 (1995)

Atkinson, J.T.N., Droffelaar H., "Corrosion and its Control", ***NACE, Houston***, 275,(1982).

Avner, S.,H., "Introduction to Physical Metallurgy", Second edition, ***McGraw-Hill Internationa Editions***, 583-603, (1974).

Berk, V., 2004, "Yüzey İşlemler Teknolojileri I" http://www.galvanoteknik.org/ content/ blogcategory/28/116/ (**Ziyaret Tarihi 04 Ocak 2010**)

Çelik, K., "Elektrolitik çinko kaplama ve işletme parametrelerinin kaplama kalitesine etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Eskişehir, 9-22, (2006).

Çetinkaya, E., "Çinko-nikel alaşim kaplamalarinin karakteristiklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, İstanbul, 3-6, (2006).

Davis, J.R., "Corrosion Understanding the Basics", Second edition, ***ASM International***, 1-16, (2003).

Demircan, M,. "Elektrolitik kaplamada organometalik malzemelerin kaplama verimliliğine etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kocaeli, 37-41,(2007)

Develi, S., "Galvanoteknik Maden Kaplamacılığı" ***Eğitim Basımevi***, (1969).

Doruk, M., "Korozyon ve Önlenmesi", ***ODTÜ***, 82, (1971).

Evcin, A., 2006, "Kocatepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri Ders Notları" http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating6.pdf (**Ziyaret Tarihi: 04 Ocak 2010**).

Galvonateknik.org, 2010a, "Elektrometal Kaplama Tekniği Ders Notları 1" http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/01.pdf (**Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2010**)

Galvonateknik.org, 2010b, "Elektrometal Kaplama Tekniği Ders Notları 2" http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/02.pdf (**Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2010**)

Galvonateknik.org, 2010c, "Elektrometal Kaplama Tekniği Ders Notları 5" http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/05.pdf (**Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2010**)

Gerengi, H., "TP,LP, HA ve DEIS Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol' un inhibitor Etkisinin Araştırılması", Doktora Tezi, ***Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Anabilim Dalı***, Eskişehir, 11- 18 (2008).

Hammami, O., Dhouibi, L., Triki, E., "Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution", ***Surface & Coatings Tech.***, 203, 2863-2870, (2009).

Heydari, M.G., Sohi, M.H., "Study of the corrosion behavior of zinc and Zn-Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current", ***Materials Chemistry and Physics***, 117, 414-421, (2009).

Jones, D.A., "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd edition, ***Prentice Hall,*** , 40-350 (1996)

Joseph, F.B., "Corrosion Preventions For Practice Engineering", ***Barnesv & Noble Inc.***, 202, (2002)

Kenneth, R.T. and J. Chamberlain, "Corrosion For Science And Engineering", 2nd edition, ***Longman Scientific and Technical,*** 430 (1996)

Lowenheim, F.A., "Modern Electroplating" 3rd Edition, ***John Wiley***, (1974).

McNeil, M., Little B.J., "The use of mineralogical data in interpretation of longterm microbiological corrosion processes: sulphating reactions", ***The Journal of the American Institute for Conservation***, 38, 186 -199 (1999).

Moltimer, C.E., "Chemistry A Conceptual Approach", ***D.Van Nostrand Com***., 48, (1989).

Pierre, R.R., "Handbook of Corrosion Eng.", ***McGraw-Hill Company***",117 (2006)

Rahsepar, M., Bahrololoom, M.E., "Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy", ***Corrosion Science***, 51, 2537-2543, (2009).

Saraç, A.S.,"Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler", ***Çağlayan***, (1995)

Serficeli, Y.,"Malzeme Bilgisi", ***Cem Dizgi***, 52-75, (2000)

Üneri, S., "Korozyonun Temel İlkeleri", ***SAGEM***, 462, (1998).

Uysal, M., "Elektrolitik kalay kaplama ve oksidasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Sakarya,28-32,(2007)

Yalcın, H., "Katodik Koruma", ***Palme yayıncılık***, 18-232, (2005)

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli' de tamamladı. 1990 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden 1994 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun oldu. 1995 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Anabilim Bilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimine 1997 yılında ara verdi. 2009 yılında af kanunundan yararlanarak yüksek lisans eğitimine devam etti.