KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇELİK MALZEMELERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE KAPLANARAK RENKLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS

Metalurji ve Malzeme Müh. Funda Gül KOÇ

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

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

KOCAELİ, 2011

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇELİK MALZEMELERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE KAPLANARAK RENKLENDİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Funda Gül KOÇ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 02 HAZİRAN 2011

Tezin Savunulduğu Tarih: 05 TEMMUZ 2011

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

Üye
Prof. Dr. Muzaffer ZEREN
(.....)

Üye
Prof. Dr. Ahmet ÜNAL
(.....)

KOCAELİ, 2011

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Malzemelerin yüzey özelliklerini değiştirerek, yeni mühendislik özellikleri kazandırmak ya da dekoratif açıdan çekici kılmak insanoğlunun eski çağlardan beri süregelen amaçlarından birisi olmuştur. Çelik malzemelerin elektrokimyasal yöntem ile renklendirilerek, bu malzemelere dekoratif amaçlı kullanım sahaları yaratmak amacıyla yapılan deneysel çalışmamın bundan sonra yapılacak benzer çalışmalara katkı sağlamasını temenni ederim.

Bu tez çalışması süresince bana destek veren, beni yönlendiren danışmanım Sn. Yrd. Doç. Dr. H. İbrahim ÜNAL'a teşekkürlerimi sunarım. Her konuda desteğini benden esirgemeyen bölüm başkanım Sn. Prof. Dr. Muzaffer ZEREN'e teşekkür ederim.

Çalışmam süresince laboratuvarlarından faydalanmamı sağlayan, elektrokimya konusundaki deneyimleri ile çalışmama destek olan Sn. Mustafa GÖKTEPE'ye Galtek Kimya çalışanlarına ve Dr. Ümit Ünver'e teşekkür ederim. Çalışmama verdikleri desteklerinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Brisa A.Ş. Mikro İnceleme Laboratuvarı sorumlusu Uzm. Attila ALKAN'a, Ar. Gör. Fulya KAHRIMAN ve Ar. Gör. Rıdvan YAMANOĞLU'na ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana maddi manevi destek veren ve bugünlere gelmemi sağlayan annem Süreyya DEMİRCAN ve babam Mehmet DEMİRCAN' a ve desteğini sürekli yanımda hissettiğim eşim Ünal KOÇ' a minnettarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER ix
ÖZET x
İNGİLİZCE ÖZET xi
1. GİRİŞ 1
2. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROLİZ 4
2.1. Elektrolizin Tanımı ve Temel Kavramlar 5
2.1.1. Aşırı gerilim 10
2.1.2. Ayrışma gerilimi 12
2.2. Faraday Yasaları 15
3. ELEKTROLİTİK KAPLAMA 17
3.1. Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörler 18
3.1.1. Katot-anot 18
3.1.2. Elekrolit 21
3.1.3. Akım yoğunluğu 22
3.1.4. Sıcaklık 25
3.1.5. pH 26
3.1.6. Konsantrasyon ve karıştırma 27
3.1.7. Safsızlık 29
3.2. Elektrolitik Kaplama İşlem Basamakları 30
3.2.1. Kaplama öncesi malzemelere uygulanması gereken işlemler 30
3.2.1.1. Parça yüzeyinin düzeltilmesi ve temizlenmesi. 31
3.2.1.2. Yağ alma işlemi 32
3.2.1.3. Oksit tabakasının giderilmesi 34
3.2.2. Elektrolitik kaplama işlemi 35
3.3. Elektrolitik Kaplamaların Yapısı 37
4. METAL FOSFATLAMA İŞLEMİ 41
4.1. Fosfatlama Banyosu Bileşimi 43
4.2. Fosfatlama Banyosunda Oluşan Reaksiyonlar 43
4.3. Fosfatlama Yöntemleri 44
4.4. Fosfatlama Türleri ve Uygulama Alanları 45
4.5. Fosfatlama Sonrası Pasivasyon İşlemi 49
5.METALLERİN ELEKTROLİTİK KAPLAMA İLE RENKLENDİRİLMESİ 51
6. DENEYSEL ÇALIŞMA 56
6.1. Malzeme ve Yöntem 56
6.2. Numunelerin Kaplamaya Hazırlanması 57
6.3. Elektrokimyasal Kaplama Banyolarının Hazırlanması 60
6.3.1. Fosfat kaplama banyosunun hazırlanması 60
6.3.2. Renklendirme banyosunun hazırlanması 61

6.4. Elektrokimyasal Kaplama İşlemleri.....64
6.4.1. Fosfat kaplama işlemi.....66
6.4.2. Renklendirme işlemi 70
6.5. Karakterizasyon 74
6.5.1. Işık mikroskobu ve tarama elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri 74
6.5.2. EDX analizi 94
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....104
KAYNAKLAR.....106
ÖZGEÇMİŞ.....109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Bir elektroliz hücresinin şematik görünümü 5
Şekil 2.2: Elektrot potansiyelleri tepesi 10
Şekil 2.3: Ayrışma geriliminin ölçülmesi 13
Şekil 2.4: Akım-potansiyel grafiği ile ayrışma geriliminin belirlenmesi 14
Şekil 3.1: Tipik bir elektrolitik kaplama banyosu 18
Şekil 3.2: Anot polarizasyonu 20
Şekil 3.3: Kaplamanın dağılımı 24
Şekil 3.4: Kaplama metalinin dağılma gücü 24
Şekil 3.5: Katmanlaşmanın etkileri.....28
Şekil 3.6: Kirli metal yüzeyinin şematik görünümü.....30
Şekil 3.7: Buhar fazı ile yağ alma ünitesinin şematik görünümü.....33
Şekil 3.8: Elektrolitik kaplama işleminde akım yoğunluğu-gerilim ilişkisi 36
Şekil 3.9: Elektrolitik kaplamada difüzyon işlemi 37
Şekil 3.10: Kristal çekirdeklerinin oluşması ve büyümesi.....39
Şekil 3.11: Elektrolitik kaplama yapısının banyo şartlarına göre değişimi 39
Şekil 4.1: Fosfat kaplama banyoları 42
Şekil 4.2: Çelik malzemelerde çinko fosfatlama işlem aşamaları.....47
Şekil 4.3: Çinko fosfat kaplanmış yüzeyin SEM görüntüsü 48
Şekil 4.4: Mangan fosfat kaplanmış yüzeyin SEM görüntüsü 49
Şekil 5.1: Paslanmaz çeliğin elektrolitik kaplama ile renklendirilmesi işleminde poroz yapıdaki okist filmin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi ...53
Şekil 5.2: Paslanmaz çeliğin elektrolitik kaplama ile renklendirilmesi ile elde edilebilen renk tonları.....54
Şekil 5.3: Renklendirilmiş paslanmaz çelik yüzeyinin SEM görüntüleri.....55
Şekil 6.1: Deneysel çalışmada kullanılan numunelerin şematik görünümü 57
Şekil 6.2: (a) Katodik ve anodik yağ alma çözeltileri, (b) Yağ alma banyosu.....58
Şekil 6.3: Yağ alma işlemi ünitesi. 58
Şekil 6.4: (a) Katodik yağ alma işlemi, (b) Anodik yağ alma işlemi 59
Şekil 6.5: Fosfat kaplama banyoları. 60
Şekil 6.6: Problemli fosfat kaplama banyoları (a) Hidrojen peroksitin ayrışmaya başlaması sonucu rengini yitirmeye başlamış fosfat kaplama banyosu, (b) İki gün bekletilen banyoda meydana gelen kristallenme. 61
Şekil 6.7: Kromik asit. 62
Şekil 6.8: Yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanmış renklendirme banyosu 63
Şekil 6.9: Renklendirme çözeltisi yüzeyinde meydana gelen tabakalaşma 64
Şekil 6.10: Kırmızı renkteki CrO_3 ile hazırlanmış renklendirme banyosu 64
Şekil 6.11: Platin elek anotlar.....65
Şekil 6.12: Güç kaynağı 66
Şekil 6.13: Numune askı aparatları.....66
Şekil 6.14: Fosfat kaplama düzeneği. 67
Şekil 6.15: Fosfat kaplanmış numune örnekleri. 68

Şekil 6.16: 500 ml çözelti ile karıştırma işlemi uygulanmadan yapılan fosfat kaplama işlemi....69
Şekil 6.17: Heterojen kaplanmış numune yüzeyi. 69
Şekil 6.18: 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama işlemi sonrasında numune yüzeylerinin görünümü....70
Şekil 6.19: Yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanan kaplama banyosunda yapılan renklendirme işlemi. 71
Şekil 6.20: Kırmızı renkteki CrO_3 ile hazırlanan kaplama banyosunda yapılan renklendirme işlemi 71
Şekil 6.21: Yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanmış kaplama banyosunda yapılan kaplama işlemi sonrası numune yüzeyleri 72
Şekil 6.22: 15 dakika süre ile yapılan kaplama sonrası numune yüzeyi....72
Şekil 6.23: 4.5 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan kaplama sonrası numune yüzeyi ..73
Şekil 6.24: 304 paslanmaz çelik numunenin parlatılmış konumda ışık mikroskop görüntüleri (a) 10x, (b) 10x....74
Şekil 6.25: 316 paslanmaz çelik numunenin parlatılmış konumda ışık mikroskop görüntüleri (a) 10x, (b) 10x....74
Şekil 6.26: St-37 çelik numunenin parlatılmış konumda ışık mikroskop görüntüleri (a) 20x, (b) 50x....75
Şekil 6.27: 304 paslanmaz çelik numunenin dağlanmış konumda ışık mikroskop görüntüleri (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x....75
Şekil 6.28: 316 paslanmaz çelik numunenin dağlanmış konumda ışık mikroskop görüntüleri (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x....76
Şekil 6.29: St-37 çelik numunenin dağlanmış konumda ışık mikroskop görüntüleri (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x....76
Şekil 6.30: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 50x, (e) 100x, (f) 100x 77
Şekil 6.31: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrast görüntüleri (a) 50x, (b) 100x 78
Şekil 6.32: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri (a) 1000x, (b) 5000x 79
Şekil 6.33: Fosfat kaplama yapılmış 316 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri (a) 20x, (b) 50x, (c) 50x, (d) 100x 80
Şekil 6.34: Fosfat kaplama yapılmış 316 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrast görüntüleri (a) 50x, (b) 100x 80
Şekil 6.35: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 100x....81
Şekil 6.36: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrast görüntüleri (a) 50x, (b) 100x....82
Şekil 6.37: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri (a) topografik kontrast 2500x, (b) materyal kontrast 2500x..82
Şekil 6.38: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri (a) topografik kontrast 5000x, (b) materyal kontrast 5000x..83
Şekil 6.39: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde mavi renkli kaplama bölgesi-kaplamasız bölge ara yüzeyi ışık mikroskobu görüntüleri (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x, (d) 50x 84

Şekil 6.40: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde mavi renkli kaplama bölgesi-kaplamasız bölge ara yüzeyi SEM görüntüsü, 1000x 84
Şekil 6.41: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu mavi renkli kaplama bölgesi ışık mikroskobu görüntüleri (a) 20x, (b) 50x.....85
Şekil 6.42: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı kaplama bölgesi-mavi renkli bölge ara yüzeyi ışık mikroskobu görüntüleri (a) 5x, (b) 10x 85
Şekil 6.43: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı renkli kaplama bölgesi ışık mikroskobu görüntüleri (a) 20x, (b) 50x.....85
Şekil 6.44: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı renkli kaplama bölgesi SEM görüntüleri (a) 2500x, (b) 7500x 86
Şekil 6.45: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde açık sarı renkli kaplama bölgesi ışık mikroskobu görüntüleri (a) 20x, (b) 50x.....86
Şekil 6.46: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numuneye 15 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri (a)50x,(b)100x ..87
Şekil 6.47: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x, (d) 50x.....88
Şekil 6.48: Fosfat kaplama yapılmamış 316 paslanmaz çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 100x.....89
Şekil 6.49: Fosfat kaplama yapılmamış 316 paslanmaz çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrat görüntüleri (a)10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 100x.....90
Şekil 6.50: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x, (d) 20x.....91
Şekil 6.51: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (a) 500x, (b) 1000x.....92
Şekil 6.52: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (a) 2500x, (b) 3000x.....93
Şekil 6.53: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri (a) 1800x, (b) 3000x.....94
Şekil 6.54: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumu (a) topografik kontrast 1000x,

(b) materyal kontrast 1000x, (c) yüzeyin genel olarak EDX spektrum görüntüsü.....95
Şekil 6.55: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları (a) 5000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (d) 3 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü.....96
Şekil 6.56: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı kaplama bölgesi SEM görüntüsü ve EDX spektrumları (a) 5000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü 98
Şekil 6.57: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (a) topografik kontrast 3000x, (b) materyal kontrast 3000x, (c) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü,(d) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (e) 3 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü.....100
Şekil 6.58: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları (a) 2000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü 102

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1: Elektroliz sırasında anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar.....6
Tablo 2.2: Çeşitli elektrotların 25 °C'deki standart elektrot potansiyelleri.....9
Tablo 6.1: Deneysel çalışmada kullanılan çeliklerin kimyasal kompozisyonları. 56
Tablo 6.2: Fosfat kaplama işlem koşulları. 67
Tablo 6.3: Elektrolitik renklendirme işlem koşulları.....70

SİMGELER

η : Aşırı gerilim, (Volt)
E_i : i akımı altında ölçülen elektrot potansiyeli, (Volt)
E_0 : Akımsız - denge halinde ölçülen elektrot potansiyeli, (Volt)
$E_{A.G.}$: Teorik ayrışma gerilimi, (Volt)
E_{katot} : Katot ayrışma gerilimi, (Volt)
E_{anot} : Anot ayrışma gerilimi, (Volt)
a : Anodik tafel sabiti
b : Katodik tafel sabiti
I : Akım yoğunluğu, A/cm^2
V : Volt
A : Atom ağırlığı, (gram)
s : Süre, (saniye)
n : Tesir değerliği
m : Elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı, (gram)
Fe : Demir
Cr : Krom
O : Oksijen
Ni : Nikel
P : Fosfor
Mo : Molibden
F : Flor

Kısaltmalar

EMK : Elektro Motor Kuvveti
SEM : Scanning Electron Microscope (Tarama Elektron Mikroskobu)
EDX : Energy Dispersive X-ray Analysis

ÇELİK MALZEMELERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEM İLE KAPLANARAK RENKLENDİRİLMESİ

Funda Gül KOÇ

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Kaplama, Renkli Filmler

Özet: Güzel renkleri, yüksek aşınma ve korozyon dayanımına sahip olmaları nedeniyle renkli çelikler son yıllarda çeşitli uygulama alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Özellikle dekoratif uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılan bu çeliklerde renk temel hedef olmaktadır. Farklı renkler çelik yüzeylerinde çeşitli kalınlıklarda oksit film tabakası oluşturulması ile elde edilebilmektedir. Bu oksit film tabakası termal, kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyon metotları ile elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada; elektrokimyasal kaplama prosesi, fosfat kaplama ve 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren sıcak çözelti kullanılarak farklı çelik malzemelerde homojen ve parlak renkli kaplamalar oluşturmak amacıyla uygulanmıştır. Fosfat kaplama ile elde edilen renkli kaplamaların yüzey morfolojileri ve özellikleri ışık mikroskobu ve tarama elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Renkli filmlerde gözlemlenen çökelti ve fazların kimyasal kompozisyonları EDX analizi ile saptanmıştır. Sonuçlar, kaplama parametrelerinin kaplamanın kalitesini etkilediğini, renklendirme banyo kompozisyonunun, kaplama yüzeylerinde gözlemlenen çökelti ve fazların miktarı ve dağılımının renk karakteristiğini etkilediğini göstermiştir.

COLORING OF STEEL MATERIALS BY ELECTROCHEMICAL COATING METHOD

Funda Gül KOÇ

Anahtar Kelimeler: Electrochemical Coating, Colored Films

Abstract: Due to the beautiful colors, high wear and corrosion resistances, colored steels have been widely used in recent years. When they are used for decorative application, color becomes the major focus. Different colors are obtained from various thicknesses of oxide film layer on the steel surfaces. This oxide film layer can be obtained by thermal, chemical or electrochemical oxidization methods.

In this study, electrochemical coating process has been applied to form a uniform and bright colored film on different steel materials by using phosphate coating and hot solution containing 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4. Surface morphologies and properties of the colored films which were obtained by phosphate coating were characterized with light microscope and scanning electron microscope (SEM). Chemical compositions of precipitations and phases were observed in the colored films by the way of EDX analysis. The results showed that coating parameters effect the coating quality, chemical concentration of the coloring solution, amount and dispersion of precipitations and phases which were observed on the coating surfaces effect color characteristics.

1. GİRİŞ

18. yy' da elektriğin bulunması ve kullanılması ile metallerin değerli metallerle kaplanması düşünülmüştür. 1805 yılında İtalyan "Brugnatelli" elektrik kaynağı olarak kullandığı akümülatör yardımı ile altın kaplamayı başarmıştır [1].

1840 yılında İngiliz "Wright"' ın altın ve gümüş kaplama için siyanürlü elektroliti bulması, insanlara doğada oksitlenmeye karşı dayanıksız metallerin daha dayanıklı metallerle kaplanması olanağını sağlamıştır [1].

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

Teknolojinin hızla ilerlemesi ile birlikte malzemelerin birçok özelliği bir arada bulundurması istenmektedir. Ancak yüksek aşınma ve korozyon dayanımı, iyi şekillendirilebilme gibi özellikleri sağlayabilmek yüksek üretim maliyetini de beraberinde getirmektedir. Kaplama teknolojileri diğer üretim tekniklerine kıyasla düşük maliyetleri nedeniyle son yıllarda bu konularda çalışan araştırmacıların ilgi odağı olmuştur.

Yüzey kaplama teknikleri, malzemelere kazandırılmak istenilen yüzey özellikleri ve kaplanacak malzemelerin fiziksel durumuna bağlı olarak çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Endüstride yaygın bir şekilde kullanılan kaplama teknikleri şunlardır [2]:

Elektrolitik kaplama: Metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyinde elektrokimyasal metotlarla metalik film oluşturulması işlemidir. Bu kaplamalar bir veya daha fazla metalin ince tabakalarından oluşurlar [2].

Galvanizleme: Demir esaslı bir malzemenin sıvı çinko banyosu içerisine daldırılarak yüzeyin koruyucu bir çinko tabakası ile kaplanması işlemidir. Bu yöntem ile uzun daldırma süreleri ya da alaşımlama tavı sırasında demir ve çinko arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucunda kaplama yapısında Fe-Zn faz diyagramında görülen fazlar oluşmaktadır [2].

Emaye kaplama: Bu kaplamalar 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 [2].

Termokimyasal kaplama: Termokimyasal işlemler ve termokimyasal difüzyon işlemleri; karbürleme, dekarbürizasyon, nitrürlerme ve borlama gibi farklı yöntemleri kapsar. Bu yöntemlerin amacı, yabancı element atomlarının iş parçasına difüzyonu ile malzemenin yüzey özelliklerini iyileştirmektir [2].

Termal sprey kaplama: Mevcut kaplama teknikleri arasında en yaygın endüstriyel kullanım alanı bulmuş kaplama türüdür. Bu kaplama tekniğinde temel amaç, 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 [2] .

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 [2].

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 [2].

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 [2].

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 [3].

Malzeme yüzeylerini korozyona karşı korumak ve daha güzel görünmelerini sağlamak amacı ile yapılan oksitlendirme işlemine “renklendirme” denir [4] .

Renklendirme yapılacak metalin cinsine göre istenilen rengi verecek kimyasal çözeltiler kullanılarak elektrolitik kaplama işlemi ile metal yüzeylerinde ince ve renkli oksit film tabakası oluşturulabilir. Günümüz teknolojisinde bu yöntem, daha çok el işçiliğinde, süs eşyaları, kapı kolları gibi dekoratif açıdan önemlilik arz eden parçaların üretiminde önemli bir yere sahiptir [4].

Özellikle dekoratif uygulamalarda farklı renklerde paslanmaz çelik saclar, profiller kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik yüzeyinde elektrolitik kaplama yöntemi ile farklı kalınlıklarda oksit filmi oluşturularak farklı renklerde parçalar elde edilebilmektedir [5].

2. ELEKTROKİMYA VE ELEKTROLİZ

Elektrokimya; elektrik enerjisi ile birlikte yürüyen kimyasal olayları inceleyen bir bilim dalıdır. Elektrokimyanın teori ve yasaları endüstride birçok uygulama alanı bulmuştur. Metal kaplamacılığı, saf metal üretimi, piller, akümülatörler, katodik ve anodik koruma ile metallerin korozyondan korunması elektrokimyanın kapsamına girer. Elektrokimya esas olarak termodinamik, kimya ve fizikokimyanın temel yasa ve kurallarına dayanır [6].

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten göç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltgendigi veya indirgendigi heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır [7].

Elektrokimyasal proseslerin kaplama işlemlerinde tercih edilmesini sağlayan özellikleri şunlardır [7]:

Enerji verimliliği: Elektrokimyasal prosesler klasik proseslere göre daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Düşük elektriksel akım dağılımları, voltaj düşmeleri ve yan reaksiyonlardan dolayı oluşan güç kayıplarını minimize etmek için uygun elektrot ve hücre dizaynları ile enerji verimleri arttırılabilir. Böylece klasik sistemlere göre daha az enerji tüketimi ortaya çıkmış olacaktır [7].

Otomasyona uyma kabiliyeti: Elektrokimyasal proseslerde elektriksel değişkenler (voltaj ve akım gibi) genellikle veri elde etmeyi kolaylaştırma, proses kontrolü ve otomasyonu için uygun özelliklerdir [7].

Çok yönlülük: Elektrokimyasal prosesler birçok çevre probleminin çözümünde dogrudan veya dolaylı olarak kullanılabilmektedir. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme sonucu, çözeltilerin derişiklendirilmesi veya seyreltilmesi yani faz

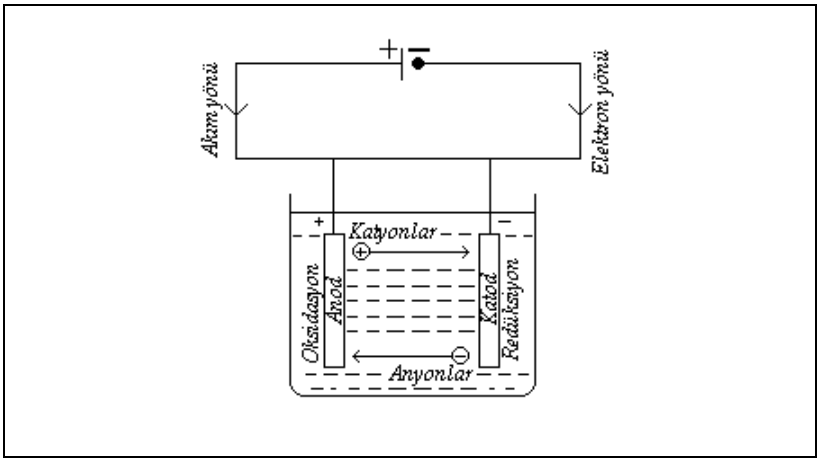
ayırmaları gerçekleştirilir. Sonuç olarak birçok kirleticinin ve maddenin çok düşük konsantrasyonlara kadar bile ayrılması söz konusudur [7].

Maliyet tesirliligi: Elektrokimyasal ekipmanın üretimi, işletilmesi ve kontrolünün tasarlanması basit ve ucuzdur. Birçok ekipmana göre çok az bir alan işgal etmektedir [7] .

Çevreye uyum: Elektrokimyasal proseslerde ana reaktif elektrottur. Proseste genellikle çok fazla ekstra reaktifler gerekmemektedir. Aynı zamanda bu proseslerin birçoğunun yüksek seçicilik özelliğinden dolayı ikincil ürünlerin oluşumu gözlenmemektedir [7].

2.1. Elektrolizin Tanımı ve Temel Kavramlar

Bir elektrolit içine iki elektrot daldırıp, bu hücreye dıştan bir akım uygulayarak elektrodlarda kimyasal reaksiyonlar meydana getirilmesi olayına elektroliz denir. Elektrolizin meydana gelmesi için hücreye anot ve katot denge potansiyellerinin toplamından daha büyük potansiyelde bir dış akımın uygulanması, anot-katot arasında bir bağlantı ve elektroliz çözeltisinde belli bir iletkenlik (anyon ve katyonlar) olması gerekir. Şekil 2.1' de bir elektroliz hücresinin şematik görünümü verilmiştir. Tablo 2.1' de elektroliz sırasında anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir [6-8].



Şekil 2.1: Bir elektroliz hücresinin şematik görünümü [8]

Tablo 2.1: Elektroliz sırasında anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar [7]

Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları
Anot elektron verir.	Katot elektron alır.
Anotta yükseltgenme olur.	Katotta indirgenme olur.
Anotta çözünme olur. ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$)	Katotta birikme olur. ($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$)
Anyonlar anotta toplanır.	Katyonlar katotta toplanır.
Anotta oksijen çıkışı gözlenir: $2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$	Katotta hidrojen çıkışı gözlenir: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$
Ortamda klorür iyonu var ise anotta klor çıkışı gözlenir: $2Cl^- + 2e- \rightarrow Cl_2(g) \uparrow$	Ortamdaki çözünen gaz indirgenir: $O_2 \uparrow + 4H^- + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Elektroliz işlemlerinde elektrik kaynağı olarak doğru akım kullanılır. Elektrolit; normal olarak kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltidir. Elektrolit içerisinde iyonlar serbest halde hareket halindedir(EK-TK). Elektrot; elektrolit içerisine daldırılan, elektrik akımının uygulandığı metallerdir. Elektrotların kendisi reaksiyona katılabildiği gibi inert de olabilir. Anot; elektroliz işleminde yükseltgenmenin olduğu elektrottur. Anot, elektroliz kabında üretecin pozitif kutbuna bağlanır. Katot; elektroliz işleminde indirgenmenin olduğu elektrottur. Katot, elektroliz kabında üretecin negatif kutbuna bağlanır. Katotta meydana gelecek olan indirgenme reaksiyonları için elektrona ihtiyaç vardır. Bu elektronlar dış akım kaynağından sağlanır. Elektroliz hücresinde akım yönü katottan anota doğrudur. Bir elektroliz hücresi ve bir pil arsında elektrokimyasasl olaylar açısından pek bir fark yoktur. Aradaki fark pillerde anot ve katot reaksiyonlarının kendiliğinden yürümesidir. Elektroliz hücersinde dışarıdan uygulanan akım ile anot ve katot potansiyelleri denge potansiyellerinden daha yüksek bir değere çıkarılarak kimyasal reaksiyonların oluşması sağlanır [6,8].

Bir elektrotun standart elektrot potansiyeli tepkimeye giren maddelerin etkinliği 1 iken, elektrodun sahip olduğu elektron alma veya verme eğilimidir. Tek bir elektrodun potansiyelini ölçmek mümkün değildir. Potansiyometre kullanılarak ancak iki elektrottan yapılmış bir hücrenin elektrodlarındaki denge potansiyellerinin farkı belirlenebilir. Deneyle belirlenebilen bu potansiyel farklarından tek tek elektrodların potansiyellerinin bulunabilinmesi için herhangi bir elektrodun

potansiyelinin bilinmesi yeterlidir. Bu elektrot kullanarak yapılan hücrenin gerilimi belirlenerek, hücrenin diğer elektrodunun potansiyeli hesaplanır [9].

Elektrotlar dört gruba ayrılır [6]:

1. Tek Fazlı Elektrotlar (Redoks Elektrotlar)

Bu elektrotlar, farklı yükseltgenme basamağında iyon içeren bir çözeltiye bir platin çubuğun batırılması ile elde edilir. Örneğin; Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları içeren bir çözeltiye bir platin çubuğun daldırılması sonucu,

$$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^- \quad (Pt / Fe^{2+}, Fe^{3+}) \tag{2.1}$$

redoks elektrodu elde edilir [6].

2. İki Fazlı Elektrotlar (Birinci Tür Elektrotlar)

Bunlar bir metalin kendi iyonu bulunan çözelti içine daldırılması ile elde edilir. Bu tip elektrotlar iki fazlıdır. Bir bakır çubuk, bakır sülfat çözeltine daldırılarak bu tür bir elektrot elde edilebilir. İyonun gaz olması halinde elektrot metali olarak platin kullanılır. Bir asit çözeltisi içerisine bir platin çubuk daldırılır ve elektrot üzerinden hidrojen gazı geçirilirse, bu bir hidrojen elektrot olur. Elektrotlar şematik olarak aşağıdaki şekilde gösterilir [6].

$$\text{Bakır elektrot : } Cu = Cu^{2+} + 2e^- \quad (Cu / Cu^{2+}_{(a)}) \tag{2.2}$$

$$\text{Hidrojen elektrot : } H_2 = 2H^+ + 2e^- \quad (Pt, H_2 / H^+_{(a)}) \tag{2.3}$$

Ara yerdeki çizgi, metal/elektrolit temasını ifade eder. Gaz elektrotlarda gazın basıncı, elektrolitlerin de iyon aktivitesi belirtilir [6].

3. Üç Fazlı Elektrotlar (İkinci Tür Elektrotlar)

Bu tür elektrotlarda bir metal, o metalin az çözünen bir tuzu ve bu tuzun anyonunu içeren bir çözelti bulunur. Böylece elektrot; ikisi katı, birisi sıvı olan üç fazdan oluşur. Örneğin; Ag / AgCl / KCl bir ikinci tür elektrodu oluşturur. Kalomel elektrot da ikinci tür elektrottur ($Hg / Hg_2Cl_2 /$ KCl). Eğer KCl çözeltisi doygun halde ise buna doygun kalomel elektrot denir. Bu elektrotta doygun halde olduğu için Cl^- iyonu konsantrasyonu belli bir sıcaklıkta sabittir. Katı civa klorür ile denge hali söz konusu olduğundan çözünürlük çarpımı nedeniyle çözeltiye geçen civa iyonları da sabit kalır. Bunun sonucu olarak sıcaklık sabit kaldığı süre elektrot potansiyelinde değişme olmaz. Bu özellikleri nedeniyle gümüş ve kalomel elektrotlar referans elektrot olarak kullanılır [6].

4. Dört Fazlı Elektrotlar (Üçüncü Tür Elektrotlar)

Bu çeşit elektrotlarda bir metal, o metalin az çözünen bir tuzu, bu tuzun anyonunu içeren bir çözelti ve bu çözeltide bulunan katyonu içeren ikinci bir az çözünen tuz bulunur. Böylece üçü katı ve biri sıvı olan dört faz bulunur. Bu elektrotlar metal elektrodun kullanılamayacağı durumlarda işe yararlar. Örneğin; sulu çözelti içinde kalsiyum elektrot kullanılamaz. Bunun yerine aşağıdaki dört fazlı elektrot kullanılır.

$$Zn_{(k)} / ZnC_2O_{4(k)} / CaC_2O_{4(k)} / Ca^{+2}{}_{(s)} \qquad (2.4)$$

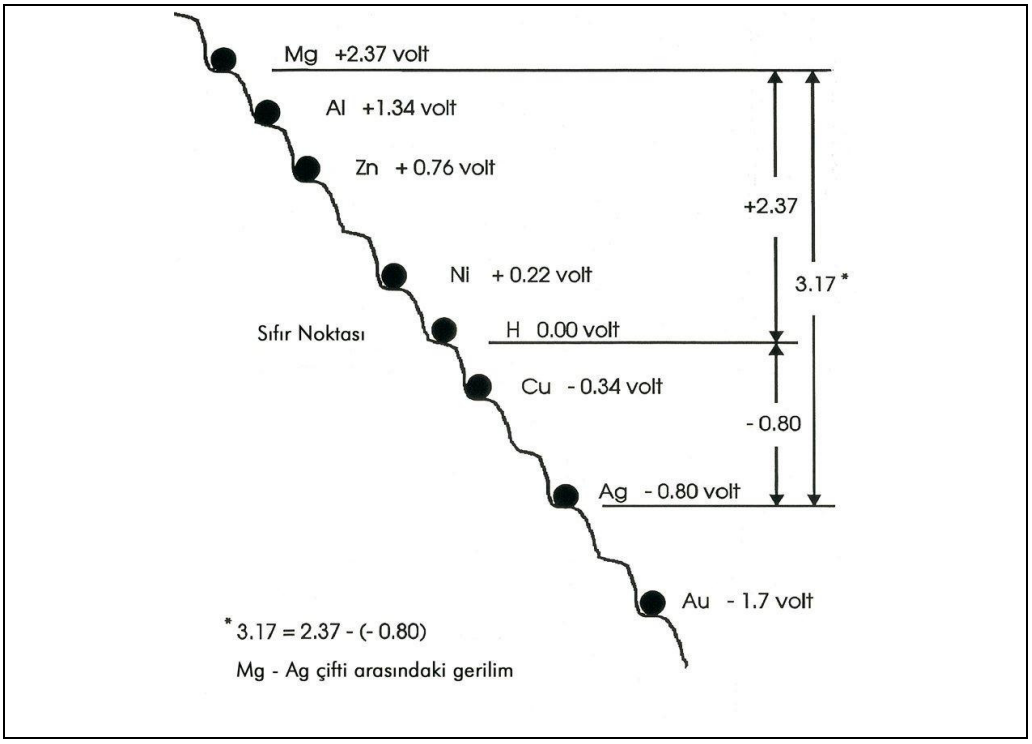
Çözeltideki Ca^{2+} iyonları katı haldeki kalsiyum oksalat fazı ile dengededir. Dolayısı ile oksalat iyonları konsantrasyonu kalsiyum iyonları konsantrasyonun kontrolü altındadır. Aynı şekilde çinko oksalat katı fazı ile temas eden oksalat iyonları da çinko iyonlarını kontrol eder. Elektrot potansiyeli olarak Zn / Zn^{2+} elektrodunun potansiyeli ölçülür. Fakat ölçülen bu potansiyel değeri, doğrudan Ca^{++} iyonlarının aktifliğine bağlı olduğundan gerçekte kalsiyum elektrodun potansiyelini ifade eder [6].

Gerçek elektrot potansiyeli bilinen hiçbir elektrot yoktur. Elektrot potansiyelini belirleyebilmek için bir karşılaştırma elektrodu seçilmiş ve bütün elektrodların

potansiyelleri bu karşılaştırma elektroduna bağlı olarak belirlenmiştir. Karşılaştırma elektrodu olarak 1 atm basınçlı hidrojen gazı kullanılan ve çözeltisindeki hidrojen etkinliği 1 olan, 25 °C'deki hidrojen elektrot seçilmiştir. Bu elektrodun standart potansiyelinin 0 V olduğu kabul edilir. Tablo 2.2' de çeşitli elektrotların 25 °C'deki standart elektrot potansiyelleri verilmiştir. Şekil 2.2'de verilen potansiyel tepesinde de görüldüğü gibi daha aktif metaller az aktif metallere göre daha tepede yer almaktadırlar [9,10].

Tablo 2.2: Çeşitli elektrotların 25 °C'deki standart elektrot potansiyelleri [6]

Elektrot Reaksiyonu	**Standart Elektrot Potansiyeli, 25 °C, Volt**
$K = K^+ + e^-$	+2.92
$Ca = Ca^{2+} + 2e^-$	+2.87
$Na = Na^+ + e^-$	+2.71
$Mg = Mg^{2+} + 2e^-$	+2.37
$Al = Al^{3+} + 3e^-$	+1.34
$Mn = Mn^{2+} + 2e^-$	+1.05
$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$	+0.76
$Cr = Cr^{3+} + 3e^-$	+0.71
$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	+0.44
$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$	+0.40
$In = In^{3+} + 3e^-$	+0.34
$Co = Co^{2+} + 2e^-$	+0.28
$Ni = Ni^{2+} + 2e^-$	+0.22
$Sn = Sn^{2+} + 2e^-$	+0.14
$Pb = Pb^{2+} + 2e^-$	+0.13
$H_2 = 2H^+ + 2e^-$	0.00
$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	-0.34
$Hg = Hg^{2+} + 2e^-$	-0.78
$Ag = Ag^+ + e^-$	-0.80
$Au = Au^{3+} + 3e^-$	-1.70



Şekil 2.2: Elektrot potansiyelleri tepesi [10]

2.1.1. Aşırı gerilim

Devreden hiç akım geçmezken ölçülen elektrot potansiyellerine denge potansiyeli denir. Devreden akım geçince elektrot potansiyellerinde polarizasyon nedeniyle değişmeler olur. Bir elektrodun akımsız halde ve akım altında ölçülen potansiyelleri arsındaki farka aşırı gerilim denir ve (η) ile gösterilir [6].

$$\eta = E_i - E_0 \tag{2.5}$$

Elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar, arda arda meydana gelen birçok reaksiyonun toplamından oluşur. Bu reaksiyonlardan herhangi birinin yavaşlaması aşırı gerilimin doğmasına neden olur [6].

Bir örnek olarak hidrojen aşırı gerilimin nasıl oluştuğunu inceleyelim. İyon halindeki bir hidrojen atomunun katotta hidrojen gazı molekülü haline gelmesi şu reaksiyon kademelerinden geçer:

- Çözelti içinde bulunan H^+ iyonlarının elektrot yüzeyine kadar gelmeleri gerekir. Bu olay difüzyon ile gerçekleşir.
- Elektrot yüzeyine gelen H^+ iyonları buradan elektron alarak hidrojen atomu haline geçerler. Oluşan H atomları metal yüzeyinde adsorbe edilir.
- Elektrot yüzeyi hidrojen atomları ile doygun hale gelince, hidrojen atomları birbiri ile birleşerek hidrojen molekülü haline dönüşürler.
- Hidrojen molekülü yüzeyde tutulamayacak kadar fazlalaşınca, kabarcıklar halinde gaz çıkışı meydana gelir [6].

Bu reaksiyonlardan herhangi biri yavaşlarsa, katotta harcanan elektron sayısı azalır ve bunun sonucu olarak katot potansiyeli negatif yönde artar [6].

Elektrolizde üç çeşit aşırı gerilim meydana gelebilir. Bunlar;

Aktivasyon aşırı gerilimi: Elektrotlarda meydana gelen kimyasal reaksiyonların hızının geçen akımdan daha düşük olması halinde meydana gelir. Bu durumda elektrotlarda meydana gelen reaksiyon hızını belli bir değerde tutabilmek için elektrot potansiyellerinin arttırılması gerekir [6].

Konsantrasyon aşırı gerilimi: Elektroliz sırasında anot ve katot bölgelerinde yeni maddeler açığa çıkar veya bazı iyonların konsantrasyonu azalır. Elektrotlar çevresindeki konsantrasyon değişimi sonucu elektrotların denge potansiyellerinde de değişme meydana gelir. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı gittikçe artar. Bu durumda elektrolizi devam ettirmek için daha yüksek bir gerilim uygulanması gerekir [6].

Direnç aşırı gerilimi: Elektroliz sırasında meydana gelen kimyasal ürünler elektrot yüzeylerinde birikerek geçirimsiz bir film oluşturur. Bu film, elektrot direncinin artmasına buna paralel olarak elektrot potansiyellerinin artmasına neden olur. Bu aşırı gerilimlerin biri veya birkaçı bir arada olabilir. Böylece anot potansiyelinde (+) yönde, katot potansiyelinde (-) yönde artış gözlenir. Elektrolizin devamı için gittikçe daha büyük bir potansiyel uygulanması gerekir [6].

Bazı halde aşırı gerilimler ihmal edilecek kadar küçük olur. Örneğin; bakır elektrotlarla bir $CuSO_4$ çözeltisi elektroliz edilecek olursa, çözeltinin karıştırılması halinde hemen hemen hiç aşırı gerilim meydana gelmez [6].

2.1.2. Ayrışma gerilimi

Bir elektrolizde elektrot reaksiyonlarının başlaması için gerekli olan minimum potansiyele ayrışma gerilimi denir. Teorik ayrışma gerilimi anot ve katodun denge haline karşılık gelen elektrot potansiyelleri Nernst denklemi ile hesaplanarak bulunabilir [6].

$$E_{A.G.} = E_{katot} - E_{anot} \tag{2.6}$$

Buradan elde edilen $E_{A.G.}$ teorik ayrışma gerilimi olup, anot ve katotta hiç aşırı gerilim olmadığı kabulüne dayanır. Bu değer aynı hücrenin EMK değerinin ters işaretlisidir. Buna zıt elektro motor kuvveti denir [6].

Örneğin suyun elektroliz ile ayrışma reaksiyonu,

Katotta hidrojen çıkışı: $2H^+ + 2e^- = H_2$ (2.7)

Anotta oksijen çıkışı : $2OH^- = ½O_2 + H_2O + 2e^-$ (2.8)

Toplam reaksiyon : $2H^+ + 2OH^- = H_2 + ½O_2 + H_2O$ (2.9)

şeklinde meydana gelir.

Suyun elektrolizinde ayrışma gerilimi şöyle hesaplanır:

Katot potansiyeli,

$$E_{katot} = E^0 - 0.059/2 \log (10^{-7})^2 = 0.413 \text{ Volt} \tag{2.10}$$

Anot potansiyeli,

$$E_{anot} = E^0 - 0.059/2 \log (1/(10^{-7})^2 = -0.814 \text{ Volt} \tag{2.11}$$

Suyun teorik ayrışma gerilimi,

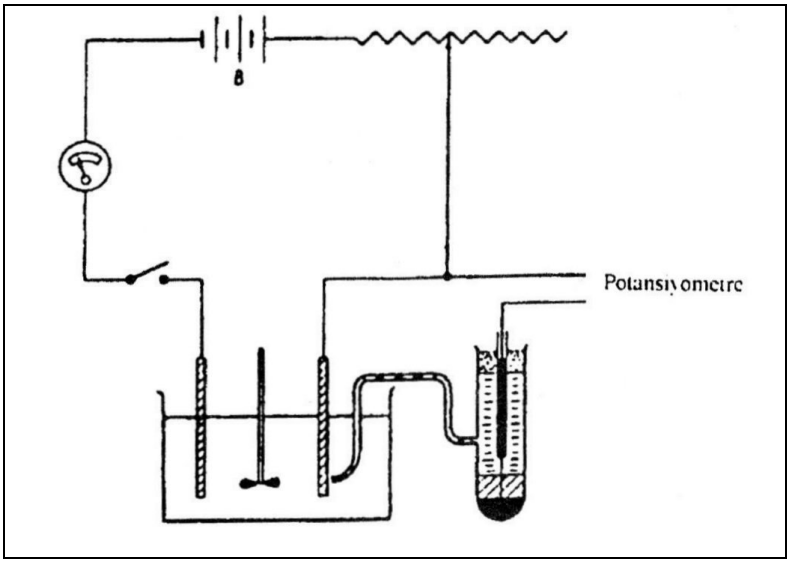
$E_{A.G.} = E_{katot} - E_{anot}$ (2.12)

$E_{A.G.} = 0.413 - (-0.814) = 1.227$ Volt (2.13)

Bu değer suyun teorik ayrışma gerilimidir. Gerçekte suyun ayrışması için her iki elektrotta oluşan aşırı gerilimlerin de yenilmesi gerekir. Suyun gerçek ayrışma gerilimi 1.70 Volt' tan daha yüksektir [6].

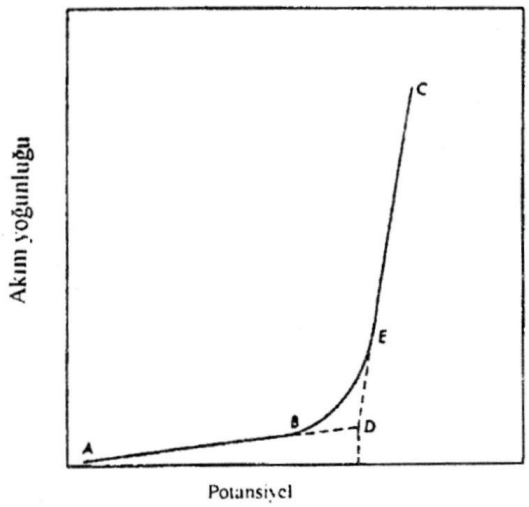
Ayrışma Geriliminin Ölçülmesi:

Ayrışma gerilimi deneysel olarak Şekil 2.3' de verilen düzenek ile ölçülebilir. Elektroliz devresinde bir dış akım uygulandıktan sonra elektrot potansiyelleri bir referans elektrot yardımı ile ölçülür. Konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacı ile çözelti sürekli karıştırılır [6].



Şekil 2.3: Ayrışma gerilimin ölçülmesi [6]

Deney sonuçları akım yoğunlukları ordinatta, potansiyeller apsiste olmak üzere grafiğe geçirilir.



Şekil 2.4: Akım-potansiyel grafiği ile ayrışma geriliminin belirlenmesi [6]

Şekil 2.4' te görüldüğü gibi başlangıçta (B) noktasına kadar akımın çok az arttırılması halinde bile büyük potansiyel artışları görülür. (AB) arasında akım-potansiyel değişimi yaklaşık olarak lineerdir. Elektroliz olayı henüz başlamamıştır. Potansiyel belli bir değere erişince akımda şiddetli bir artış gözlenir. Bu noktadan sonra akım-potansiyel eğrisi (EC) boyunca yeniden lineer bir değişim gösterir. Bu iki lineer bölge kesiştirilerek, elektrolizin başlamış olduğu (E_D) potansiyeli belirlenebilir. Bu yolla ölçülen ayrışma gerilimi gerçek ayrışma gerilimidir [6].

Teorik ayrışma gerilimi ile gerçek ayrışma gerilimi arasında aşağındaki bağıntı vardır:

$$E_{A.G.(Gerçek)} = E_{A.G.(Teorik)} + |\eta| + |\eta| \qquad (2.14)$$

Gerçek ayrışma gerilimini bulmak için teorik ayrışma gerilimine anot ve katot aşırı gerilimi değerlerinin eklenmesi gerekir.

Elektrotlarda oluşan aktivasyon aşırı gerilimi akım yoğunluğuna bağlıdır ve akım yoğunluğu arttıkça aşırı gerilimde de artış olur. Aktivasyon aşırı gerilimi ile uygulanan akım yoğunluğunun logaritması arasında Tafel denklemi bağıntısı vardır.

$$\eta = a+b \ln i \qquad (2.15)$$

Tafel denkleminde i = 1 A/cm^2 iken, η = a Volt'tur. (b) sabiti ise elektrot reaksiyonu cinsine bağlı olarak, (b = 2 x 2.3x RT / nF) bağıntısı ile hesaplanabilir. Burada, T = 298 K ve n = 1 değerleri yerine konularak b = 0.118 Volt bulunur. (b) logaritmik terimin katsayısıdır, o halde akım yoğunluğunun 10 kat artması halinde aşırı gerilim yaklaşık olarak 0.118 Volt artış gösterecektir [6].

2.2. Faraday Yasaları

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, hücreden geçen elektrik miktarı ve meydana gelen kimyasal reaksiyonlar arasında sayısal bir ilişkinin olduğu 1833 yılında Michael Faraday tarafından bulunmuştur. Faraday'a göre elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı devreden geçen yük miktarı ile doğru orantılıdır. Bu ifadeye göre; devreden belirli bir miktarda elektrik akımı geçirildiğinde, elektrotlarda ayrılan farklı maddelerin eşdeğer gram sayıları aynıdır. Avogadro sayısı kadar elektrona 1 mol elektron denir ve bu kadar elektronun taşıdığı elektrik yükü miktarına 1 Faraday (96500 Coulomb) adı verilir. 1 Faradaylık elektrik yükü miktarı, elektrotlarda 1 eşdeğer gram madde açığa çıkmasını sağlar. Bundan faydalanılarak açığa çıkan madde miktarları hesaplanır [8].

Faraday yasası matematiksel olarak şöyle ifade edilebilir:

$$m = \frac{AxIxt}{nx96500} \tag{2.16}$$

Pratikte yapılan bazı elektrolizlerde deneysel olarak bulunan madde miktarı ile Faraday yasası ile bulunan madde miktarlarının birbirinden farklı olduğu görülebilir. Bunun başlıca iki nedeni vardır;

- Elektrotlarda asıl reaksiyon yanında farkedilemeyen başka bir yan reaksiyon da meydana gelebilir. Devreden geçen akımın bir kısmı bu reaksiyon için harcanmış olduğundan, deneysel olarak daha küçük bir madde miktarı bulunur.
- Elektrotlarda toplanan maddede mekanik kayıplar olabilir. Devreden geçen akımın kısa devre veya kaçak yapması omik direnç etkisi ile ısı enerjisine dönüşmesi

de söz konusudur. Bu olaylar da elektrotlarda deneysel olarak ölçülen miktarın teorik değerden daha küçük olmasına neden olur [6].

Endüstride, elektrotlarda açığa çıkan gerçek madde miktarının Faraday yasasına göre teorik olarak elde edilmesi gereken madde miktarına oranı akım verimi olarak tanımlanır. Eğer yukarıda açıklanan sakıncalar giderilirse, elektroliz sonuçlarının Faraday yasasına uygun olduğu görülür [6,8].

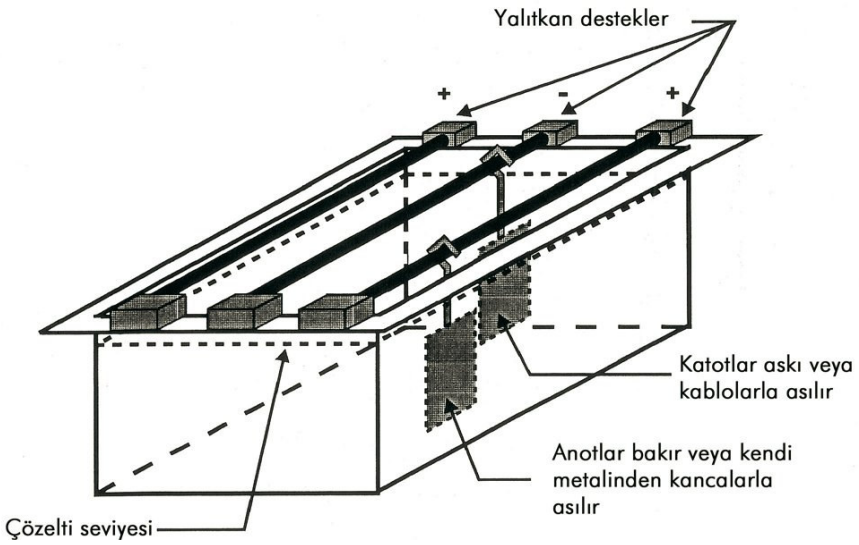
3. ELEKTROLİTİK KAPLAMA

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 [11].

Elektrolitik kaplama, genel olarak metal, bazen de metal olmayan bir eşyanın üzerinde bir metal tabakası oluşturma işlemidir. Bu kaplamalar bir veya daha fazla metalin ince tabakalarından oluşurlar. Kaplama;

- Dekoratif amaçlar için,
- Korozyona karşı korunmak için,
- Maddeyi dış etkilere karşı daha dayanıklı hale getirmek gibi üç ayrı amaçla yapılacağı gibi, bazen aynı anda birden fazla amaç için de yapılabilir [1].

Bir kaplama birimi Şekil 3.1'de görüldüğü gibi başlıca bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kaplama banyosundan oluşur. Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulur. Bunlar; elektrolitin karıştırılması, saflaştırılması ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli olan araçlardır [11].



Şekil 3.1: Tipik bir elektrolitik kaplama banyosu [10]

Elektrolitik olarak kaplanacak madde uygun bir elektrolite katot olarak yerleştirilir. Anot ise çöken metalden (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) olabildiği gibi krom kaplamalarda olduğu gibi çözünemeyen türde de olabilir. Kullanılan anodun yüksek safiyette olması önemlidir. Elektrolitik kaplamada kullanılan akım doğru akım olup, düşük voltajlıdır. Redresörlerden yararlanılır. Kademeli değil, değişken redresörler tercih edilmelidir.

3.1. Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörler

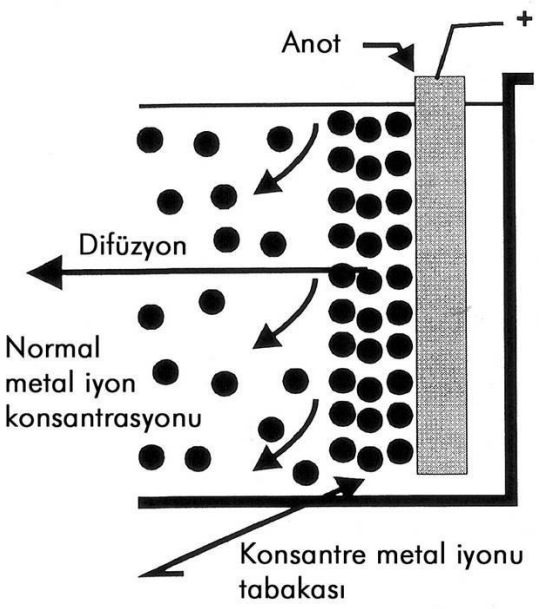
3.1.1. Katot-anot

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 tamamlayıcı parçalardır. Bir metal yüzeyinin kaplanmadan önce yanlızca yağ ve pislikten değil, aynı zamnada yüzeydeki diğer tabakalardan da uzaklaştırılması gerekir. Temizlemedeki ilk adım yağ ve kirliliğin uygun bir organik çözücü kullanılarak temizlenmesidir, en fazla kullanılan çözücü trikloroetilendir. Parça daha sonra su ile tamamen yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için alkali bir çözelti ile temas ettirilir. Bu çözeltinin cinsi temizlenen metalin türüne göre değişir. Fakat genellikle kullanılanlar sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat, sodyum metasilikat ve sodyum

siyanürdür. Genellikle çözelti deterjan ya da sabun da içerir ve çözelti ısıtılır. Büyük parçalar el ile, çok sayıda küçük parça ise temizleyici çözelti ile bir varilde temizlenir. Normal olarak temizleme parçanın temizleme çözeltisine daldırılması ya da püskürtme ile yıkanması şeklinde yapılır [11].

Eğer kaplanacak yüzey metalik değil ise kaplamadan önce yüzey üzerinde uygun bir iletken tabakanın oluşturulması gereklidir. Uygulanan yöntemler arasında uygun bir bağlayıcı içinde metal ya da ince grafit tozunun uygulanması, ince bir tabaka halinde metalik bir kimyasal madde birikimi, püskürtme ile veya vakumda metallendirme işlemi yapılması sayılabilir. Bu işlem cam, ağaç ve seramik gibi birçok maddeye uygulanabilir ancak ana uygulama alanı plastiklerin kaplanmasıdır [11].

Genel olarak uygulamada kaplanacak metalin çözünebilen türde anodu kullanılır. Bu yolla metal iyonu derişimi sürekli olarak sabit tutulur. Elektrolitte sabit bir metal iyonu derişiminin sağlanması anottaki akım veriminin katotdaki ile aynı olmasına bağlıdır. Eğer böyle bir durum söz konusu değil ise belirli aralıklarla derişimde düzeltme yapmak gerekir. Metal iyonları anottan çözündükçe anodun etrafında çözeltinin diğer kısımlarına göre metal iyonlarınca daha zengin olan bir film tabakası oluşur (Şekil 3.2). Difüzyon ve göçme ile çözeltinin geri kalanıyla eşit hale gelmeye çalışır. Eğer difüzyon ve göçme ile bu iş yapılamıyorsa fazla iyonların anoda geri kaplanma eğilimi vardır. İyon basıncı çözelti basıncını aşar ve zıt yönde bir potansiyel oluşur. Öte yandan gerilim yükseldikçe elektrik akımı da yükselir, yalıtkan gazlı-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 durumda anot polarize olmuştur, aşırı yüklenmiştir ve duraklamıştır. Eğer anot çözünmeyen metalden yapılmışsa anotta aktifleşme eşik gerilimine ulaşılması mümkündür. Anodun pasifleşmesi önlenmesi gereken bir durumdur. Bazı koşullar altında anodik tepkime metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabakanın oluşumuna neden olur [10,11].



Şekil 3.2: Anot polarizasyonu [10]

Endüstride anot olarak kullanılan metaller genellikle saf değildir. Alaşım olması halinde elektrot potansiyeli alaşım bileşimine göre değişir. Alaşımın saf metallerden oluştuğu hallerde metalin biri çözünürken elektrot potansiyeli sabit kalır. Diğer metalin elektrottaki miktarı belli bir yüzdeye ulaşınca elektrot potansiyeli birdenbire değişir ve bu metal çözünmeye başlar [1].

Bazı durumlarda elektrolitik kaplama işlemi için çözünmeyen türde anot kullanılır. Bunlar için tanecik oluşması problemi söz konusu değildir, ancak metal iyonu derişiminin başka bir kaynaktan beslenerek sabit bir oranda tutulması gerekir. Çözünmeyen türde anot kullanılması halinde anot tepkimesi oksijen gazının açığa çıkmasıdır, bunun sonucu olarak da çözeltinin asiditesinde bir artış söz konusu olmaktadır. pH' ın önemli olduğu birikimlerde bu durumu düzeltici önlemlere gerek vardır [11].

Çözünmeyen anot olarak genellikle platin, iridyum, demir, nikel ve grafit kullanılır. Çözünmeyen anotlarda maddenin anodik çözeltisinde konsantrasyon azalması olur bu durum da oksijen çıkışını kolaylaştırır [1].

3.1.2. Elektrolit

Elektrolit, normal olarak kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltidir. Bazı metaller yüksek değerde negatif yük bırakma potansiyeline sahip olduklarından sulu çözeltileri kullanılarak kaplanamazlar, bu tür metallerin sulu çözeltileri kullanılarak birikimleri için yapılacak denemede katotda hidrojen çıkışı olacaktır. Alüminyum bu türün önemli olan bir kaplama metalidir ve alüminyum kaplama ergitilmiş tuz ya da sulu olmayan organik elektrolit kullanılarak gerçekleştirilir [11].

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 [11].

Katotta istenilen birikimin sağlanabilmesi için elektrolitin durumu önceden düzenlenmelidir. İki prosesin yük bırakma potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise herikisi birden oluşur. İki metalin birlikte birikimi alaşım kaplamada kullanılır. Hidrojenin yük bırakma potansiyeli metalinkine yakınsa kaplama ile birlikte hidrojen gazı çıkışı söz konusu olur. Bu durumla uygulamada birçok sistem için karşılaşılır, bu ise akım veriminin düşmesine neden olur. Kaplanan metal tarafından hidrojenin absorbsiyonu kırılganlığa neden olur [11].

Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en basit yolu o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Çözeltiye iyi bir iletkenlik sağlamak ve dirençsel kayıpları azaltmak için çözeltideki toplam iyonik derişimin de yüksek olması gerekir. Bu durum ise yüksek çözünürlükteki metal tuzlarının kullanımını sınırlandırır. Metal tuzu seçiminde diğer bir sınırlayıcı etken ise metal tuzu anyonunun anotta yükünü bırakmaması gerektiğidir. Nitrat, klorür ve sülfatlar genllikle kullanılan anyonlardır. Aynı zamanda bunların tuzlarının karışımı da kullanılır. Bazı sistemlerde ise fluoboratlar ve bazı organik asitlerin tuzları kullanılmaktadır [11].

Kaplamanın özelliklerini iyileştirmek amacıyla elektrolite katkı maddeleri de eklenir. Bunlar etkileri deneysel gözlemler sonucu saptanan, genellikle organik maddelerdir.

Bu maddeler elektrolit içine çok az miktarda katılır, ancak bu miktar bile kaplamanın özelliğinde büyük değişimler meydana getirebilmektedir. Katkı maddeleri kaplamanın görünümünde olduğu kadar mekanik özellikleri üzerinde de etkilidir, parlak kaplamalar diğerlerine oranla daha ince tanecikli olmaktadırlar [11].

Elektrolitteki safsızlıklar istenmeyen özellikte kaplamaların oluşumuna neden olur. Kaplanacak metalin dışındaki iyonlar, yük bırakma potansiyellerine bağlı olarak ya katotta birikebilirler ya da çözeltide kalırlar. Katotta birikmeseler bile kaplamanın kalitesi üzerinde etkili olurlar. Toz veya 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 konusudur [11].

3.1.3. 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 gerçekleşebilmesi için uygulanacak gerilimin bu iki değerin farkından büyük olması gerekir. Elektrotların polarizasyonu akımla değiştiğinden akım ve gerilim arasındaki ilişki doğrusal değildir, gerilimdeki artış akımda bir miktar artışa neden olur [11].

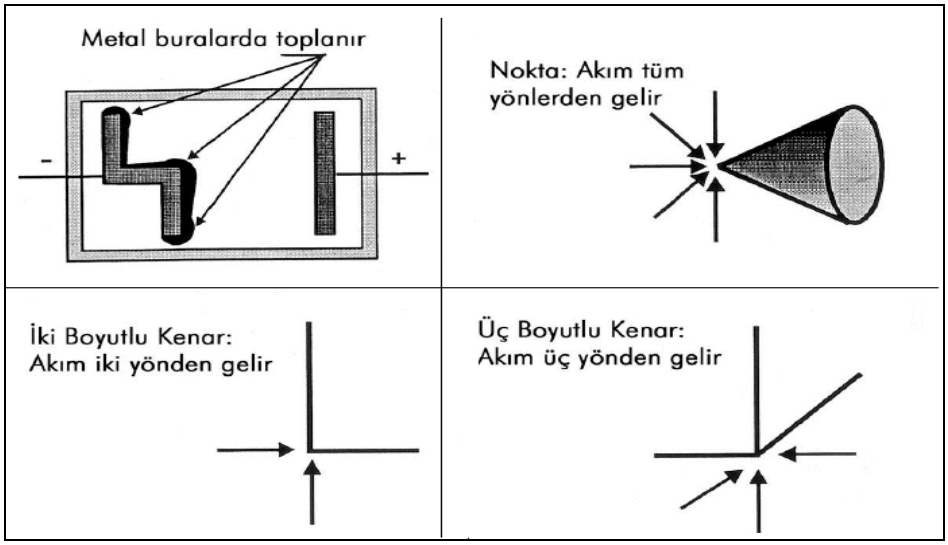
Akım yoğunluğu, kaplanacak malzemelerin birim yüzey alanı başına uygulanan akım olarak ifade edilebilir. Kaplanan yüzeyin göz önüne alınmış olması nedeniyle katottaki akım yoğunluğu önemli bir değişkendir. Belli bir sürede akım yoğunluğundaki artış, biriken metal miktarında artışa neden olur veya belirli kalınlıktaki birikim için daha hızlı kaplama prosesi sağlar [10].

Kaplama işleminde uygulanması gereken akım yoğunluğunun bilinmesi katotta gerçekleşen kaplamanın miktarını ve özelliğini etkilediğinden dolayı çok önemlidir. İyi bir kaplama elde edebilmek için belli kaplama banyolarında belli akım yoğunlukları kullanılmaktadır. Önerilen akım yoğunluğunun üzerine çıkıldıkça kaplama tabakası yanmış, tozlu ve gevrek bir hal almaya başlar. Düşük akım

yoğunluklarında çalışılması durumunda ise belli bir kalınlıkta kaplama elde etmek için numunenin kaplama banyosunda kalma süresinin uzaması ve çoğu zaman üretim kalitesinin düşmesi durumu söz konusu olmaktadır. Kaplama işlemini en kısa sürede yapabilmek için kaplama metalinin boyutları da göz önüne alınarak, uygulanacak limitler dahilindeki en yüksek akım yoğunluğunda çalışmak faydalı olacaktır [10].

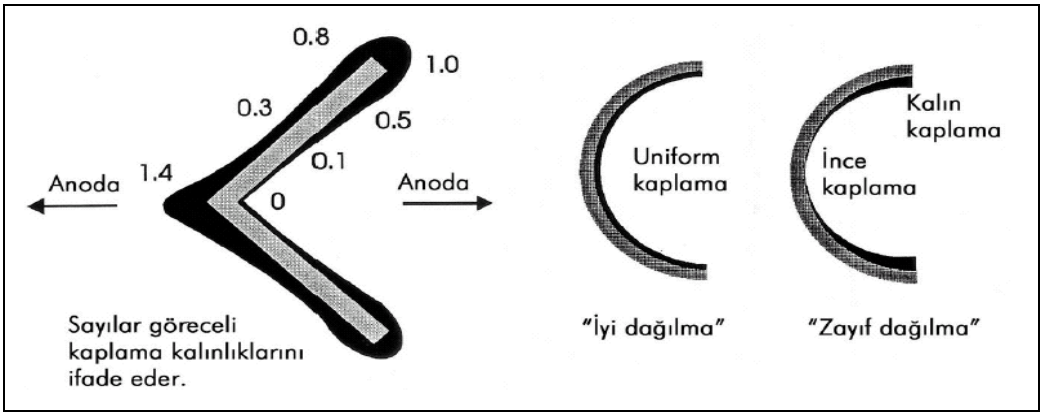
Kaplama sırasında katot bölgesine metal iyonlarının difüzyonu birikim ile başa başa gitmediği bir noktaya ulaşır ve bu noktada bir teorik limit akım yoğunluğu vardır. Uygulamada bu akım yoğunluğuna ulaşılmadan önce birikim, yeterli ve istenilen özellikte değildir. Elektrolitik kaplamada limit akım yoğunluğu terimi yeterli birikimin elde edilemediği akım değerinin üzerindeki değeri ifade eder. Bu değerin üzerinde birikim koyu, pudramsı veya süngerimsi görüntüde olabilir. Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Kaplama hızının büyük olabilmesi için yüksek derişimler gereklidir [11].

Kaplama kalınlığının yüzeyin her bölgesinde aynı olması için akım yoğunluğunun katotun bütün noktalarında aynı olması gerekir, bu ise ancak anotun en yakın bölgesi ile katotun her noktası arasındaki uzaklığın aynı olması durumunda mümkün olabilmektedir. Uygulamada ise durum bundan farklıdır. Anot ve katotun değişik noktaları arasındaki akımla ilgili direnç farklı, bu yüzden de bu noktalardaki akım yoğunluğu farklıdır. Bu tür durumlarda birikimin kalınlığı her noktada aynı değildir. Kullanılan elektrotların geometrisi akım yoğunluğu dağılımı üzerinde direkt olarak etkili olmaktadır [1,12].



Şekil 3.3: Kaplamanın dağılımı [12]

Akımla metalin dağılması Şekil 3.4'te 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 [12].



Şekil 3.4: Kaplama metalinin dağılma gücü [12]

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 3.4' te 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 [12].

Elektrolitik kaplama işleminde akım yoğunluğundaki artışın kaplamanın yapısı bakımından iki önemli etkisi bulunmaktadır. Akım yoğunluğunun artması durumunda kristallerin oluşum hızı artar ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğunun daha da arttırılması durumunda ise katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir. Bunun sonucunda kaplama homojen olmaz, siyah ve süngerimsi yapıda kalitesiz kaplama elde edilir. Katottta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğunu gösterir [1].

3.1.4. Sıcaklık

Kaplama banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi genellikle metal tuzunun çözünürlüğünü ve çözeltinin iletkenliğini arttırır. Bu ise daha büyük kaplama hızı sağlayan yüksek akım yoğunluklarının kullanılabileceği demektir. Sıcaklık, birikimin özelliğini etkiler ve sıcaklıktaki aşırı artış yetersiz kaplamanın oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklıklar suyun buharlaşması ve duman problemlerini arttırır. Kaplama banyolarında yüksek asit derişimi nedeniyle ve siyanür vs.'nin ortamda bulunması nedeniyle oluşan duman tehlikeli durumlar yaratır ve bazen ciddi önlemlerin alınmasını gerektirir [13].

Elektrolitik kaplama işleminde sıcaklığın artması ile difüzyonu arttığından kristallerin oluşum hızı artar ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. İyon hareketliliği arttığından dolayı katot polarizasyonu azalır. Sıcaklık artışı ile hidrojen çıkışı kolaylaşır ve kaplama süngerimsi yapıda elde edilir. Banyo sıcaklığının azalması durumunda ise iyon hareketliliği düşer dolayısıyla katota doğru difüzyon azalır ve yetersiz bir kaplamanın elde edilmesine neden olur.

Diğer değişkenler de göz önüne alınarak en uygun sıcaklık, kaplama hızı ve birikim kalitesi arasında en iyi ortak noktayı sağlayacak ve genellikle deneysel olarak saptanan sıcaklıktır. Uygulamada kaplama sıcaklıkları oda sıcaklığından hemen hemen kaynama noktasına kadar değişen bir aralığı kapsar [13].

Kaplama işlemi süresince banyonun sıcaklığının sabit kalması sağlanmalıdır. Çünkü küçük değişimler bile banyoda büyük etkiler yapabilir. İyi bir kaplama banyosu reçetesinin yeterince geniş bir çalışma sıcaklığına izin vermesi gerekmektedir. Fakat çok fazla sıcaklık değişimlerinde değişim çok güçlü olur. Bu nedenle;

- Bir kaplama banyosunda her iki yönde de sıcaklık değişiminin 1˚C' den fazla olmamasına dikkat edilmelidir. Çoğu banyo için tavsiye edilen 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. Sıcaklık farkı bulunuyorsa karıştırma arttırılmalı veya değiştirilmeli ve / veya ısıtma tertibatı değiştirilmeli veya yeniden ayarlanmalıdır [12,14].

3.1.5. pH

pH, kaplama banyolarında çok büyük önem taşır. Basit metal tuzlarının kullanımı halinde çözelti asidik olmalıdır, aksi halde alkali çözeltide kaplama metali hidroksit halinde çöker. Öte yandan siyanür banyoları bazik olmalıdır. Bunun nedeni kompleks iyonların çoğunun asidik çözeltide kararsız halde bulunmasıdır. Hidrojen ya da hidroksil iyonlarının çözeltide bulunması iletkenliği arttırır ve bu amaçla bazen fazla miktarda asit çözeltiye eklenir. Hidrojen iyonu derişimindeki artış yük bırakma potansiyelinin değişmesine, bu ise katotta hidrojen çıkışına neden olur [1].

pH aynı zamanda kompleks iyonun yapısını ve basit iyonun hidrasyon derecesini etkiler. Bunun sonucu olarak da kaplamanın özelliği değişir. Eğer katotta hidrojen ya da oksijen yükünü bırakmışsa sistem pH' daki değişimleri karşılayacak şekilde düzenlenmelidir. Bazı kaplama banyolarında en uygun pH değerini korumak amacıyla tampon çözeltiler kullanılır [1].

Bir kaplama banyosunun pH' ını tanımlamanın değişik yolları vardır. pH kağıdı veya digital pH metreler kullanılarak banyoların pH' ları çok basit ve çok hızlı şekilde tayin edilebilir. Kaplama banyosunun pH' ı banyoya asidik madde eklenerek düşürülür, alkali veya bazik maddeler eklenerek yükseltilir.

3.1.6. Konsantrasyon ve karıştırma

Kaplamanın 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 karşılamak amacıyla banyoda kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca banyonun periyodik olarak filtre edilmesi oldukça yararlıdır. Elektrolite düşük basınçta hava verilerek hareketlilik sağlanabilir fakat dipteki tortular, pislik vs. elektrolitte devamlı sirkülasyon yapacağı için kaplanacak parçaların yüzeyine yapışma ihtimali vardır [1].

Bazı elektrolitik kaplamalarda çözeltiyi karıştırmak gerekir. Karıştırma, çözeltinin bileşimini daha homojen tutar ve daha büyük akım yoğunluğunda çalışılmasını sağlar [13].

Kaplama banyosunda karıştırma işlemi yapılmasının üç amacı vardır [14]:

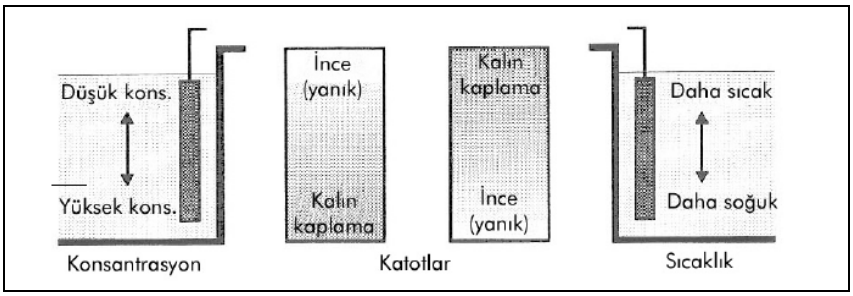
1. Zorlamalı yayınma yolu ile metal iyonlarını kaplanacak malzemenin yüzeyine getirmek,
2. Banyonun her yerindeki sıcaklığın aynı olmasını sağlamak,
3. Katot difüzyon filminde değişiklik yapmak.

Kaplama banyosunun karıştırılması işlemi farklı yöntemlerle yapılabilmektedir. Bunlar:

- Katot hareketi, yatay-düşey veya dairesel olabilir. En çok kullanılanı yatay harekettir.
- Çözeltinin içine gaz üfleme. En çok hava kullanılır.
- Pervaneyle karıştırma
- Çözelti pompalama
- Ses veya ultrasonik titreşimler

Karıştırma uygulanmayan, kaplama çözeltisinde herhangi bir hareketliliğin bulunmadığı kaplama banyolarında da kaplama işleminin yapılabilmesinin nedeni; karıştırma banyosundaki çözeltinin karıştırma uygulanmasa dahi hareket halinde olmasıdır. Akışkan, katot yüzeyini süpürerek yukarı yükselir, anot yüzeyini süpürerek aşağıya doğru hareket eder [14].

Bir kaplama banyosunda karıştırma kullanılmadığında, doğal sirkülasyon ile metal iyonlarının katoda getirilmesi sağlanmış olur. Bu işlem Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Katmanlaşmanın etkileri [12]

Şekil 3.5'te de görüldüğü gibi kaplama işleminde ağır tabakalar aşağıya doğru çökerken hafif tabakalar yukarıda kalır. Tabakalaşma en çok ağır metal iyonlarını içeren viskoz çözeltilerde görülür. Bununla birlikte doğal sirkülasyona 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 aynı

durum meydana gelmiştir. Böyle durumlarda 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 karşılaşılabilir [12,14].

Karıştırma işlemi ne kadar iyi olursa katot filmi ile banyo ara yüzeyindeki iyon yoğunluğu daha iyi olur, daha ince daha homojen kaplamalar elde edilir [14].

3.1.7. Safsızlık

Elektrolitik kaplama işleminde safsızlıkların varlığı istenilen özellikte kaplamaların elde edilmesini olanaksız kılarlar. Safsızlıklar; düşük katot verimi, zayıf yapışma, kırılgan-gevrek bir yapı, yanmış, rengi solgun veya istenilenden daha koyu renkte kaplamaların oluşumuna neden olurlar. Kaplama işleminde safsızlık oluşturabilecek kaynaklar şunlardır [13] :

- Kirli anotlar
- Yanlış temizlenmiş anotlar, anot torbaları ve filtreler
- Bakım ve banyo değişimi sırasında kullanılan kimyasallar
- Kaplama sırasında çözünen maddelerin birikmesi
- Organik katkıların parçalanması
- Çözeltilerde kullanılan baraların korozyonu
- Havada uçan kir ve yağ partiküllerinin çökmesi
- Kaplama öncesi hazırlık ve temizliğin yetersiz veya yanlış yapılmış olması

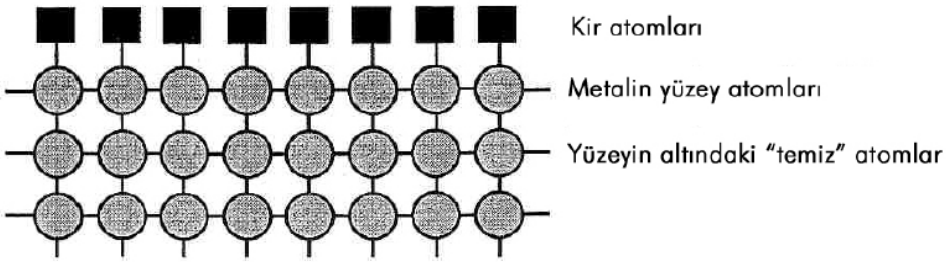
Elektrolitteki safsızlıklar istenmeyen özellikte kaplamaların oluşumuna neden olur. Kaplanacak metalin dışındaki iyonlar, yük bırakma potansiyellerine bağlı olarak ya katotta birikebilirler ya da çözeltide kalırlar. Bu iyonlar katotta birikmeseler bile kaplamanın kalitesi üzerinde etkili olurlar. Toz ve metal tanecikleri gibi çözünmeyen safsızlıklar fiziksel olarak katoda etki eder ve kaplamada çukur ve deliklerin oluşumuna neden olur. Bu durum, elektrolitin sürekli karıştırılması ve çözünmeyen maddelerin filtrelerle süzülmesi ile giderilebilir [13].

Kaplama işleminde kullanılan anotlar genellikle saf değildir ve bu nedenle banyo tankının dibinde anot çamuru zamanla birikir. Bazı karıştırma işlemlerinin uygulandığı tanklarda bir kısım çamur süspansiyon halinde çözeltide kalır. Çamuru gidermek için kaplama çözeltisi uygun filtreler kullanılarak belirli aralıklarla süzülmelidir [13].

3.2. Elektrolitik Kaplama İşlem Basamakları

3.2.1. Kaplama öncesi malzemelere uygulanması gereken işlemler

İyi bir kaplama elde edebilmek için kaplanacak malzemelerin kaplama öncesinde mutlaka temizlenmesi gerekmektedir. 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 kirler olabilir. Malzemelerin yüzeylerin bulunan, istenmeyen empüritelerin temizlenmesi sonucu kaplama yüzeylerinde çok iyi bir uyum ve yapışma meydana gelir. Şekil 3.6' da kirli bir metal yüzeyinin şematik gösterimi verilmiştir [1,13,15].



Şekil 3.6: Kirli metal yüzeyinin şematik görünümü [15]

Temizleme işlemi yapılırken, kaplanacak maddenin malzemesi, bileşimi, şekli, büyüklüğü gibi faktörlerin gözönüne alınması gerekir [1].

Kaplama öncesinde malzemeye uygulanması gereken işlemler sırasıyla aşağıda verilmiştir. Bunlar;

1. Parça yüzeyinin düzeltilmesi ve temizlenmesi,
2. Yağ alma işlemi,
3. Oksit tabakasının giderilmesidir.

Kaplanacak metal yüzeyinde yapılan her işlemden sonra mutlaka saf su ile durulama işleminin yapılması gerekmektedir. Aksi takdirde taşınma yolu ile kir atıkları kaplama banyolarına karışarak, banyoların kirlenmesine sebep olurlar.

3.2.1.1. Parça yüzeyinin düzeltilmesi ve temizlenmesi

İmalattan çıkmış malzemelerin yüzeylerinde çapaklar ve kalıp artıkları olabilir. Kaplama işleminden önce malzeme yüzeyleri bu artıklardan temizlenmelidir. Parça yüzeylerinin düzeltilerek kaplama için hazır hale getirilmeleri işlemleri mekanik yöntemle ya da elektrolitik cilalama yöntemi ile yapılabilmektedir [16].

Mekanik yöntemle düzeltme işleminde kaplanacak parça, çelik telden yapılmış fırçalar, zımpara taşları ve törpülerle düzeltilir. Yüzeylerin çok kaba olması halinde düzeltme işlemi parça yüzeyine kum püskürtülmesi veya diğer mekanik aşındırıcılarla yapılır ve sonra parça, özel fırçalarla parlatılır [16].

Elektrolitik cilalama yönteminde kaplanacak parça elektrolitik olarak sülfat, fosfat, kromat veya sitrik asit nadiren de florür asidini içeren bir elektrolitik pile anot olarak yerleştirilir. Bu işlemde katot sadece devreyi tamamlama görevi görür. Yüksek akım yoğunluğu uygulanır [1].

Metal yüzeyindeki pürüzlerde 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 işlemi paslanmaz çeliklere, demir, nikel, bakır ve alüminyum alaşımlarına uygulanabilir [14].

3.2.1.2. Yağ alma işlemi

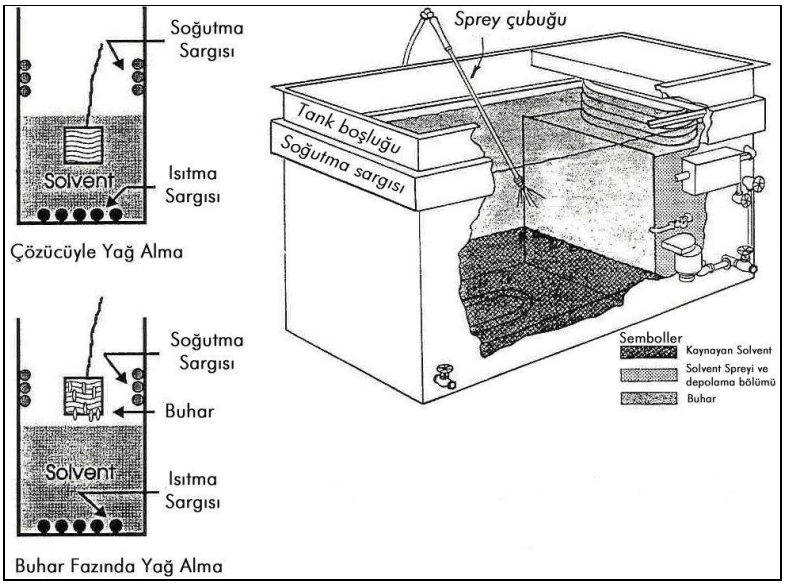
Metalik yüzeyler yakın zamanda temizlenmemişse yüzeylerinde bazı yağlı maddeler barındırırlar. Bu, gres yağı olabilir veya metalurji işlemlerinden gelen yağ, hatta paslanmayı önleyecek bir madde de olabilir. Eğer gres organik ise bir alkalide çözünebilir. Sabun haline dönüştürülebilir. Petrol esaslı, organik olmayan yağlar ise sabunlaştırılamayıp, uygun çözücüler kullanılarak malzeme yüzeyinden uzaklaştırılabilirler.

Yağ alma yöntemleri hem kimyasal hem de uygulama yönünden farklılıklar gösterir. Uygulama olarak püskürtme, daldırma, ultrasonik ve elle silme gibi yöntemler başlıca çeşitleridir. Hangi yöntem ve hangi kimyasalın kullanılacağı metalin cinsine ve işletmenin şartlarına göre belirlenir [17].

Püskürtme banyolar daldırma banyolara göre basınçlı yıkama yaptığı için daha verimli çalışır. 1,4-2,0 bar basınçta çalışan bu tip banyolar işletmeye süre ve konsantrasyon avantajı sağlar. Negatif tarafı ilk yatırım maliyetidir. Ulrasonik yağ alma banyoları ses titreşimi ile daldırma banyo tarzında çalışır. Ses titreşimi ile parçalara hareket vererek yağın daha rahat uzaklaşmasını sağlar. Yağ alma banyolarınsa dikkat edilmesi gereken parametreler sıcaklık, konsantrasyon, süre, toplam alkalite, toplam asit ve basınçtır [17].

Organik çözücülerle yapılan yağ alma işleminde parça, gazolin, benzen veya karbontetraklorüre batırılır. Gazolin ve benzen ucuz olduklarından tercih edilirler, ancak tutuşma olasılıkları ve benzenin zehirli özellikleri bu maddelerin kullanılma alanlarını sınırlar. CCl_4 iyi bir çözücüdür, fakat fiyatının pahalı olması kullanılma alanını kısıtlar. Buhar fazı ile yağ giderilmesi işlemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemde çözücü olarak genellikle trikloroetilen kullanılır. Parça, kaynayan çözücünün buharı içine asılır. Buhar parça üzerinde yoğunlaşır ve yüzeydeki yağları çözerek akıtır. Şekil 3.7' de buhar fazı ile yağ alma ünitesinin şematik görünümü verilmiştir. Bu yöntemde ilk olarak temizlenecek parça çözücüye batırılır ve yağı çözülür, burada bazı aletlerle çözeltide karıştırma uygulanabilir veya çözücü spreyle püskürtülerek işlem hızlandırılabilir. Daha sonra ise parça, kaynayan

çözücü sıvıdan yükselen buhara maruz bırakılır. Metal parça çok çabuk soğuyabilir ve çözücü buharının parça üzerinde sıvı hale dönüşerek tekrar tanka damlaması suretiyle kısa zaman içerisinde soğur. Eğer yüzeyde herhangi bir gres kalıntısı varsa parça, tekrar tankta yıkanır. Bundan sonra temizlenmiş parça tanktan çıkarılır, artık gres yağından temizlenmiştir [1,13].



Şekil 3.7: Buhar fazı ile yağ alma ünitesinin şematik görünümü [16]

Alkalilerle yağların temizlenmesi işleminde yağlar sıcak alkalilerle sabunlaştırılır ve yıkanır. Sabunlaştırma için NaOH, Na_2CO_3 ve Na_3PO_4 çözeltileri kullanılır. Bunlar çoğu zaman tek başına kullanılmayıp, Na_2SiO_3, NaCN, boraks gibi maddelerin birini ya da bir kaçını da içerirler. Alkali yağ alma işlemi genellikle sıcak ortamda yapılır. 60-95°C arasındaki sıcaklıklar, 5-10 dakika süre, %3-10 konsantrasyon yağ alma işlemi için çoğu zaman yeterli olmaktadır [1,17].

Alkali yağ alma işlemi püskürtme, daldırma ve ultrasonik yöntemlerinden herhangi biri kullanılarak, sıcak ortamda gerçekleştirilir. Bu yöntem alüminyum, zamak, bakır, pirinç, demir ve çelik için kullanılabilir. Demir ve çelik için uygun olmasına rağmen alüminyum ve pirinç gibi metallerin kararmadan yağ alma işlemi gerçekleştirilmesi gerekir [17].

Çok ince öğütülmüş katı tanecikler de bazen temizleme işlemlerinde, örneğin kum, toprak, karbon gibileri mekanik aşınma ve absorbsiyon meydana getirmeleri nedeni ile kullanılırlar [13].

Elektrolitik olarak yağların temzilenmesi işleminde parça, temizleme çözeltisi içerisine katot olarak yerleştrilir veya alternatif akım uygulamak suretiyle parça hem katot hem de anot durumunda bulunabilir. Elektrolitik olarak kullanılan çözelti $NaCO_3$, NaOH ve NaCN içerir. Akımın uygulanması ile birlikte katot yüzeyinde meydana gelen hidrojen çıkışı yağ filmlerinin yüzeyden ayrılmasını sağlar. Meydana gelen hidrojen çıkışı çözeltiyi karıştırma görevi de görür ve çözeltinin katot yüzeyine taşınmasına yardımcı olur [1].

Eğer yağ alma işlemi uygulanacak parçalar Zn, Sn, Pb veya lehim içeriyorlarsa bu parçaların elektrolitik yöntemle temizlenmesi gerekmektedir. Bu metaller kısmen çözeltiye geçerler ve sonradan ince bir film tabakası halinde temizlenecek cisim üzerine tekrar ayrılarak kaplanırlar. Bu film tabakası birkaç saniye için akım kutupları değiştirilerek, yani parça anot olarak bağlanarak giderilir [13].

Elektrolitik yağ alma çözeltisine miktarsal olarak 50 gr/lt Na_2CO_3, 15 gr/lt NaOH, 10 gr/lt NaCN içeren çözelti örnek olarak verilebilir. Endüstriyel uygulamalarda elektrolitik kaplama işlemi öncesinde yapılana yağ alama işlemlerinde kullanılan yağ alma çözeltileri genellikle hazır vaziyette satın alınmaktadır [13,17].

3.2.1.3. Oksit tabakasının giderilmesi

Bir takım nedenlerle kaplanması gereken parçaların yüzeyleri ince bir metal oksit tabakası ile örtülmüş olabilir. Bunu önlemek için yüzeylere yağ gibi koruyucu maddeler sürülerek bu durum önlenmeye çalışılabilir. Fakat bu oksit tabakası yüzeylere koruyucu madde sürülmeden önce veya kaplama öncesi parçaya uygulanan yağ alma işlemi sonrasında oluşmuş olabilir [13].

Parçalar seyreltilmiş asit çözeltisi içerisine daldırılarak yüzeyde oluşan oksit tabakasının giderilmesi sağlanabilir. Bu işlemde kullanılan asit, temizlenmiş olan

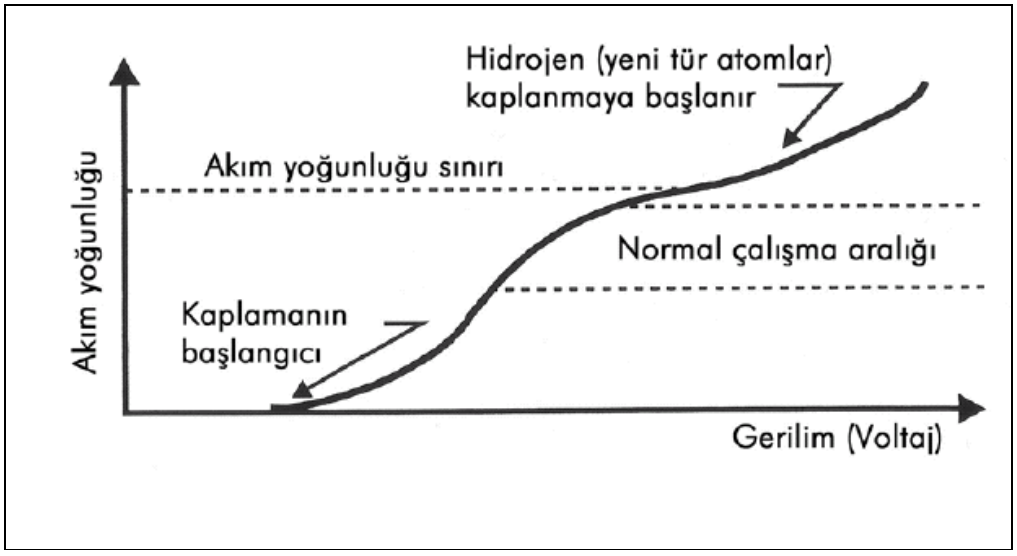
metal yüzeylerinde az da olsa bir tahribata yol açabilmektedir. Asit çözeltisinde bulunan inhibitör olarak bilinen maddeler yardımı ile veya asidin belirli miktarda seyreltilmesi ile temizlenmiş metal yüzeye asidin etkisinin minimum düzeyde olması sağlanmaktadır.

Yağ alma işlemi uygulanmış metalik parçaların yüzeylerinde ince bir oksit filmi oluşur. Bu oksit filminin kaldırılması işlemine dekapaj denir. Demir ve çelik malzemelerin dekapajı için 2N HCl veya H_2SO_4, döküm parçaları için %1-1.5'luk HF, Cu alaşımları için ise H_2SO_4 ve az miktarda HCl kullanılmaktadır [1].

3.2.2. 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 [12].

Elektrolitik kaplama işlemi esnasında hangi olayların meydana geldiğini Şekil 3.8'de verilen akım yoğunluğu-gerilim grafiğinde de görmek mümkündür. Gerilim sıfırdan yükselmeye başladığında akımda ölçülebilir bir değer elde edilemez. Gerilim, değişik polarizasyon oluşumlarının eşik gerilimlerini aşacak şekilde yükselmeye devam ederse akım yoğunluğunda ani bir sıçrama görülür ve kaplama başlar. Bu noktadan öteye gerilim yükselmeye devam edilirse akım yoğunluğunda göreceli olarak daha büyük artışlar olur ve uygulamadaki kaplama burada yapılır. Gerilimdeki yükselme devam ettikçe akım yoğunluğu gittikçe daha az artar 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 arttırılmaya devam edilirse hidrojen veya başka iyon türleri (örneğin; kirlilik, vs.) kaplanmaya başlayacak ve akım yoğunluğunda tekrar keskin bir artış olacaktır. Bu durumda kararmış, pürüzlü ve tozlu görünümde kaplamalar elde edilecektir [10,14].



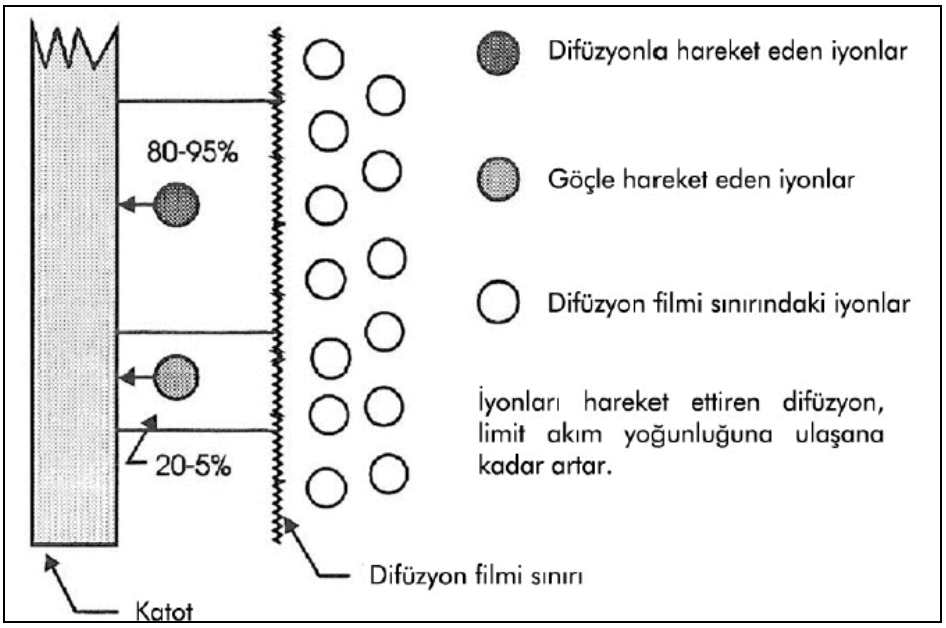
Şekil 3.8: Elektrolitik kaplama işleminde akım yoğunluğu-gerilim ilişkisi [10]

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 fim tabakasının kalınlığı kaplama şartlarına bağlı olarak 0,05 cm ile 0,0001 cm 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 [10,14].

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 [10,14].

Elektrolitik kaplama işlemi aslında bir tür kütle nakletme işlemidir. Elektriksel göç konveksiyon, metal iyonlarını katota doğru hareket ettirir. Faraday kanunun bir gereği olarak elektriksel göç ve difüzyonla metal iyonları tükenmiş film tabakasından veya katmanından geçen iyonlar katoda ulaşır. Yükün çoğu difüzyon ile taşınır.

Şekil 3.9' da sıradan bir asit banyosunda iyonların elektriksel göç ve difüzyonla katot filminden geçişi görülmektedir. Metal iyonlarının büyük çoğunluğunun katotta kaplanması esnasında elektriksel göç işlemi değil, elektriksel olmayan konveksiyon ve difüzyon işlemleri rol oynamaktadır [12].



Şekil 3.9: Elektrolitik kaplamada difüzyon işlemi [12]

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 [12].

3.3. Elektrolitik Kaplamaların Yapısı

Malzemelerin kristal yapısı ile o malzemelerin özellikleri belirlenir. Küçük yapısal farklılıklar bile, elektrolitik kaplanmış malzemelerin özellikleri önemli derecede etkilenir. Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir. Oluşan kristallerin boyutu, birikim şekli, kaplamanın adhezyonunu, sürekliliğini, görünümünü ve

sağlamlık gibi özelliklerini belirler. Kaplamanın kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlileri elektrolitin kimyasl bileşimi ve akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de etkilidir. Sıcaklık, karıştırma, elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirlerine yakınlığı önem taşımaktadır. Anodun kimyasal özellikleri önem taşırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir [13].

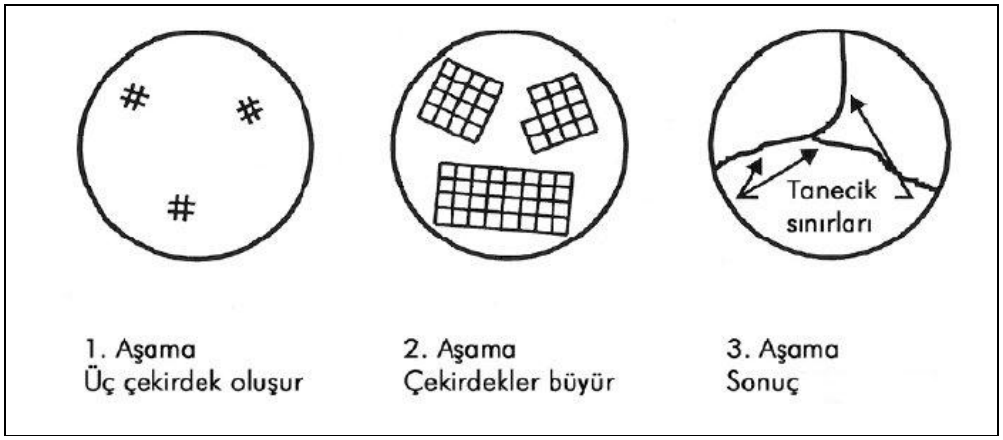
Elektrolitik kaplama işlemi esnasında, kristal oluşumu iki adımda meydana gelir:

- 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 [10].

Elektrolitik 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 [10].

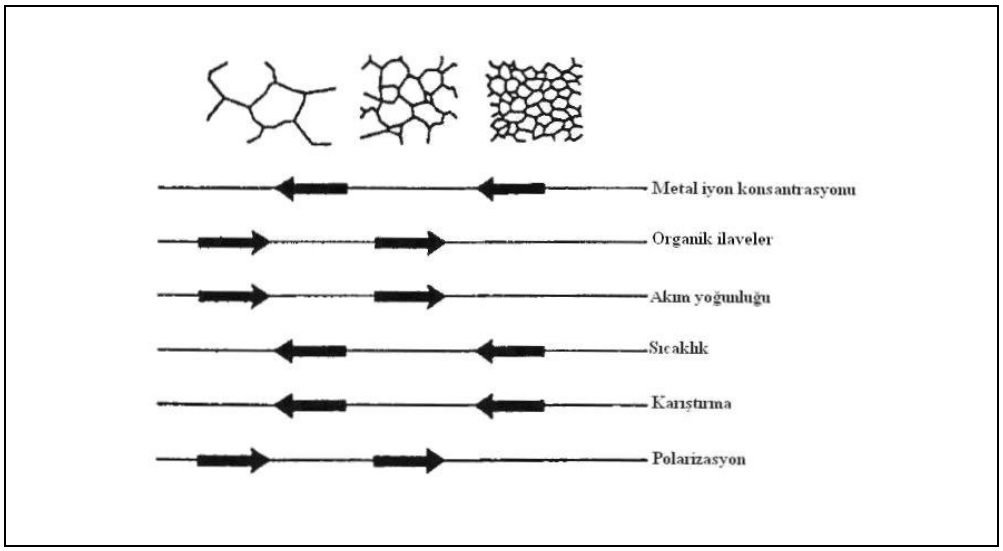
Şekil 3.10'da bazı kristal büyüme habitleri gösterilmiştir. Kristalin böyle değişik yönlere doğru büyümesinin nedeni, faklı çevresel şartlarda farklı yönlere doğru büyümeye zorlanmasıdır [10].



Şekil 3.10: Kristal çekirdeklerinin oluşması ve büyümesi [10]

Elektrolitik kaplamada 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 [3,10,14].

Şekil 3.11' de elektrolitik kaplama işleminde tane boyutunun banyo koşullarına bağlı olarak değişimi görülmektedir [13].



Şekil 3.11: Elektrolitik kaplama yapısının banyo şartlarına göre değişimi [13]

Kaplamada kristal çekirdek büyüklüğünü kontrol altında tutabilmek için aşağıda belirtilen işlemler uygulanmalıdır. Bunlar;

- İyice parlatılmış temel metalin üzerine kaplama yapılması,
- Akım yoğununun artırılması,
- Kaplama banyosunun direncinin düşürülmesi,
- Basit değil, karmaşık (kompleks) metal iyonlarının kullanılması,
- Banyo sıcaklığının sabit tutulması,
- İlave kimyasalların kullanılmasıdır [10,14].

4. METAL FOSFATLAMA İŞLEMİ

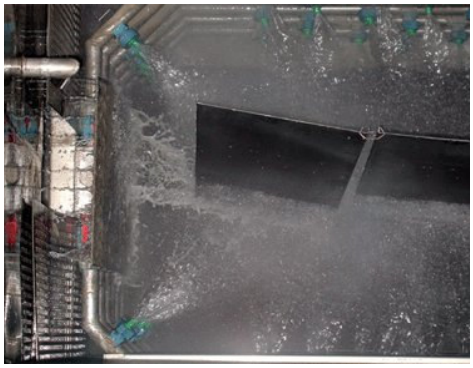
Metal malzemeler havadan ve sudan gelen oksijen ile kolayca oksitlenirler. Bakır ve alüminyum gibi bazı metallerin yüzeyinde oluşan oksit tabakası metalin içerisine kadar nüfuz edemez. Ancak koruyucu özelliği olmayan demir ve çeliğin yüzeyinde oluşan oksit tabakası, derinlemesine nüfuz ederek bu malzemelerin çürümesine neden olur. Bunu engellemek için koruyucu yağlar, boyalar, organik ve plastik kaplamalar kullanılabilir. Metal yüzeylerini aşınma ve korozyondan korumak ve sonraki boya uygulamalarında uygun zemin oluşturmak için sanayide yoğun olarak kullanılan yöntemlerden birisi de fosfatlamadır [18].

Fosfat, fosforik asitten (H_3PO_4) türeyen tuz ya da ester yapısındaki kimyasal bileşiklerin ortak adıdır. Atom numarası 15, atom ağırlığı 30.97, ergime noktası 44.1 ˚C, kaynama noktası 280 ˚C olan fosfor periyodik tablonun 5. grubunda bulunmaktadır. Ametaller sınıfından kimyasal bir element olan fosfor, P sembolü ile gösterilir. Sanayide fosfor üretiminin en önemli kaynağı fosforittir [18].

Fosfat kaplama genel olarak kaplanacak malzemelerin fosforik asit ve ana metal fosfatların seyreltik çözeltisinde fosforik asitle girdikleri reaksiyon sonucunda oluşan fosfat kristalleri ile kaplanması işlemidir. Bu kaplama metale sıkıca bağlanmış bir yüzey yaratarak daha çok yüzey alanı oluşturur ve yüzeyi korur. İyi bir temel kaplama oluşturduğu için kullanılan parçaların daha uzun ömürlü olmasını sağlar. Demir fosfat, çinko fosfat ve mangan fosfat olarak üç şekilde uygulanabilir. Genel olarak boya altı uygulandığı gibi koruyucu yağlar öncesinde de kullanılabilir. Daldırma ve sprey kullanımı yaygındır. Sıcaklık, konsantrasyon, zaman, pH ve toplam serbest asit miktarı dikkat edilmesi gereken noktalardır. Bu parametreler fosfatın türüne ve proses şekline bağlı olarak belirlenir [7,17,18].

Fosfatlama işlemi demir ve çelik yüzeylerin korunmasında olduğu kadar alüminyum, çinko, magnezyum ve kadmiyum metallerinin korunmasında da uygulanabilir. Fosfat

kaplamanın kalınlığı 2.5 µm ile 50 µm arasında değişir. Biriken kaplamanın miktarı kaplama kalınlığından çok kaplama ağırlığı olarak (mg/m^2) ile ifade edilir [18].





Şekil 4.1: Fosfat kaplama banyoları [17]

Fosfat kaplama reaksiyonu metal yüzeyin fosforik asit ile eritilmesi sonucu meydana gelen asit-baz reaksiyonu olarak kabul edilir. Bu erime gerçekleşirken pH artışı gözlenir. Metalik fosfat metal yüzeyinde çözünmez bir hal alır ve metalik renkli bir form oluşur. Yüzeyin sertliğini, görünüşünü ve metalin elektriksel özelliklerini etkileyen fosfat kaplamanın kullanım amaçları genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Boya için zemin hazırlamak,
- Malzemeleri korozyona karşı korumak,
- Yağ ve diğer pas önleyici malzemeye zemin hazırlamak,
- Yağlı ve yağsız, temas halindeki parçaların sürtünmeye karşı dayanıklılığını arttırmak, kayganlığını sağlamak,
- Malzemelerin aşınmaya karşı direncini arttırmak,
- Malzeme yüzeylerinde elektriğe karşı izolasyon sağlamak [7,18,19].

Fosfat kaplanacak metaller kaplamadan önce yağ alma prosesine tabi tutulmalıdır. Metal üzerinde hava ile reaksiyonu kesmesi için kullanılan mineral yağlar bulunur. Bu yağların görevi metalin havadaki oksijenle temasını kesip metalin paslanmasını engellemektir. Bu yağlar fosfatlama ve kromatlama işleminin yapılmasını imkansız

hale getirirler. Bu nedenle malzemeler fosfatlama işlemi öncesinde yağ, kir ve pastan arındırılmış bir hale getirilmelidir [18].

4.1. Fosfatlama Banyosu Bileşimi

1906 yılında bu alanda nitelikli bir işçi olan İngiliz Thomas Coslett, demir yongalarını seyreltik fosforik asitte çözerek ilk fosfatlama banyosunu hazırlamıştır. Bu orijinal işlem " kostetleme" olarak adlandırılmıştır. Fosfatlama banyoları aşağıda belirtilen çözeltileri içermektedir:

- Seyreltik fosforik asit çözeltisi
- Çözünmüş metal (Fe, Zn veya Mn) tuzları
- Reaksiyon hızlandırıcı kimyasallar

Fosfatlama banyoları genellikle hızlandırıcı olarak adlandırılan bir ilave madde veya katalizör içerir. Nitratlar, nitritler, klorat, peroksit, ve oksitleyiciler hızlandırıcı maddeler olarak kullanılabilmektedirler. Bu maddelerin iki temel işlevi vardır. Birincisi metal yüzeyindeki demiri aktif hale getirir, fosfatlama kimyasalında aşındırma etkisi sağlayarak demiri çözer ve çamuru oluşturur. Eğer hızlandırcı ortamda bulunmazsa, yüzeyden çözünen demir tekrar metal yüzeyinde istenmeyen demir fosfat şeklinde çökecektir. Hızlandırıcı maddelerin ikinci işlevi ise metal yüzeyinde oluşan hidrojeni yükseltgemektir. Ortamda hidrojenin bulunması çinko fosfat tabakasının oluşmasını ve çökmesini engeller. Hızlandırıcı, hidrojeni depolarizasyon reaksiyonu ile suya dönüştürür. Banyodaki hızlandırıcının izlenmesi çok önemlidir [7,19].

4.2. Fosfatlama Banyosunda Oluşan Reaksiyonlar

Çözünmüş halde demir, çinko veya mangan tuzları ve nitratlar, nitritler vs. gibi bazı oksitleyiciler ve nemlendiriciler içeren bir fosforik asit çözeltisi, kaplanacak temiz çelik yüzeyine uygun yöntem kullanılarak temas ettirilir. Fosforik asit, demir içeren yüzeye hızla etki eder ve bu olduğunda pH yükselir, metal yüzeye doğrudan temas eden ince sıvı film tabakası nötralizi olur. Bu durum yükselmiş pH derecesinden

dolayı metal yüzeyinde çözeltiden ayrılan metal fosfat kristallerinden oluşan bir tabaka meydana gelmesini sağlar. Bütün bu süreç için aşağıdaki gibi basitleştirilmiş bir eşitlik yazılabilir:

$$3M(H_2PO_4) + Fe \rightarrow M_3(PO_4)_2 + FeHPO_4 + 3H_3PO_4 + H_2 \quad (4.1)$$

Burada M harfi metal olup, demir çinko veya mangan yerine geçebilir. Eşitlikten de görüldüğü gibi reaksiyon sırasında metal fosfat çökelirken, demir fosfat asidi çözeltide kalır ve hidrojen gazı açığa çıkar. Gerçekte bir miktar demir fosfat asidi metal fosfat tarafından tutulur ve daha kompleks bir kaplama elde edilir. Metalik fosfat, metal yüzeyinde çözünmez bir tabaka ve metalik, renkli bir yapı oluşturur [7].

4.3. Fosfatlama Yöntemleri

Fosfatlama; diğer bir deyişle fosfat kaplama işlemi, malzemelerin büyüklüğüne ve şekillerine bağlı olarak farklı yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu yöntemler;

Elle silme yöntemi: Bu yöntem uygulaması en ekonomik ve en basit fosfat kaplama yöntemidir. Bu yöntemde, hazırlanan fosfat çözeltisi kaplanacak parça yüzeyine sünger veya fırça ile sürülerek uygulanır. Bu işlem ile aynı anda hem yağ alma hem de fosfat kaplama işlemi yapılabilmektedir. Bu nedenle banyonun sıcak olarak kullanılması daha iyi bir yağ alma ve daha hızlı bir kuruma sağlar. İşlem yapıldıktan sonra parçaların hava veya bez ile kurutulması gerekmektedir. Bu yöntem büyük ve ağır parçalar için uygun olmaktadır [17,18].

Daldırma yöntemi: Bu yöntem sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin etkili olduğu klasik bir uygulama yöntemidir. Basit, ilk yatırım maliyeti düşük, uygulaması kolay bir yöntemdir. Bu yöntemde, kaplanacak parçalar fosfat banyosunda parça boyutuna ve istenilen kaplama kalınlığına bağlı olarak belirli bir süre bekletilir. Banyodan çıkartılan parçalar kurutma sıcaklığı 120 °C' yi geçmeyecek şekilde kurutulur. Bu sıcaklığı geçen parçalardaki fosfat tabakasında su kaybı meydana gelir ve kaplamanın kalitesi bozulur [17,18].

Püskürtme yöntemi: Bu yöntem günümüzde özellikle demir fosfatlama işleminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemde amaç, basıncın etkisi ile daha hızlı ve daha ekonomik şekilde fosfatla yapmaktır. İlk yatırım maliyeti diğer yöntemlere göre daha yüksektir. Bu yöntemde sıcaklık, konsantrasyon, süre ve basınç etkili parametrelerdir. Bu yöntem alkali yağ alma sonrası uygulanabildiği gibi çözeltinin içerisine nötr yağ almalar girilerek de uygulanabilmektedirler. Nötr yağ almalar kullanıldığında düşük sıcaklıklarda köpürme problemi olabildiğinden dolayı 40 °C'nin altında çalışılmamalıdır. Sıcaklığın 45-55 °C, basıncın 1.5-1.8 bar ve sürenin minimum 1.5 dakika olduğu bir ortamda kaliteli bir fosfat tabakası oluşturmak mümkündür [17,18].

4.4. Fosfatlama Türleri ve Uygulama Alanları

Metal fosfatlama işlemi malzemelere uygulanma amacına ve kullanım yerine bağlı olarak kullanılan fosfatlama banyolarına göre aşağıda belirtilen 3 farklı türde yapılabildiği gibi Çinko fosfat - demir fosfat ve mangan fosfat karışımı şeklinde de yapılabilmektedir [19,20].

1. Demir fosfatlama
2. Çinko fosfatlama
3. Mangan fosfatlama

Demir fosfatlama: Yüksek korozyon dayanımı istenmeyen parçalarda püskürtme, daldırma ve elle silme yöntemleri kullanılarak uygulanabilen en eski fosfatlama türüdür. Demir fosfat kullanımında amaç, parçada boya öncesi yüzey alanını artırarak boyanın yapışmasını kolaylaştırmaktır. Oluşan kaplama sonucu yüzey girintili çıkıntılı olur ve boya yüzeye çok daha ciddi tutunur. Yüzeye sıkıca tutunan boyanın da darbelere karşı direnci artar. Ayrıca demir fosfat metal ile boya arasında tampon görevi görür. Aşırı sıcaklık farklılıklarından kaynaklanan boya deformasyonunu en aza indirir. Boyanan parçalar taşıma esnasında veya daha sonradan darbe aldığında boya zedelenir. Demir fosfat boya altından yürüyecek pasın hızını en aza indirir.

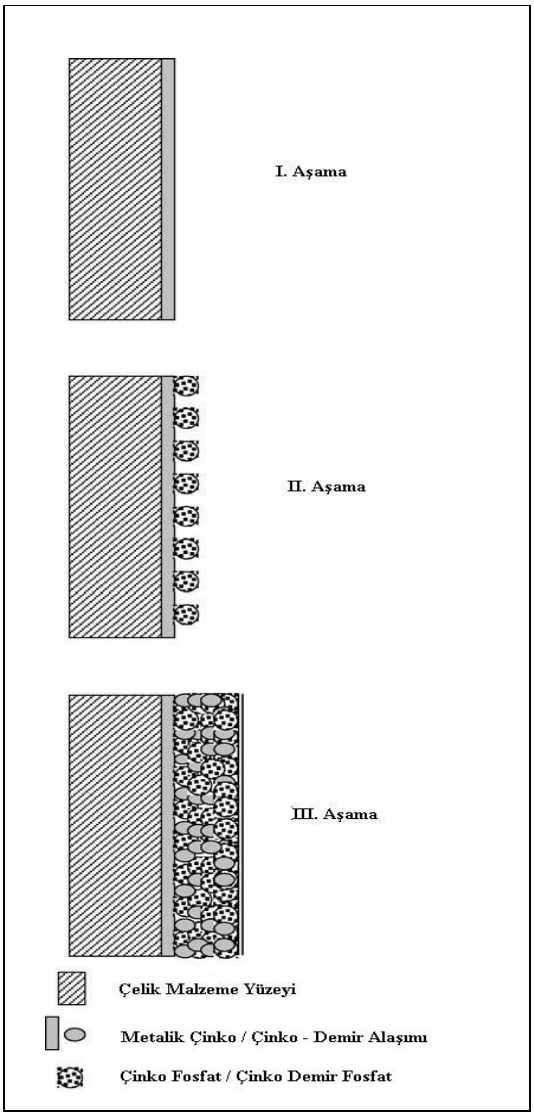
Demir fosfatlama işleminde genelde metal yüzeyinde amorf yapıda, 0.2-1.0 g/m²'lik bir kaplama elde edilir. Metalin yüzeyinde maviden başlayarak sarı, kızıl, gri gibi renleri görmek mümkündür. Renk farklılıklarının sebebi metalin kalitesi, işlem süresi, kimyasalın içeriği ve konsantrasyon olabilir. Çalışma sıcaklıkları çok yüksek değildir. Sıcaklık, kaplanacak parça ve kullanım yöntemine göre ortam sıcaklığından 65ºC ye kadar değişebilir. Banyo pH'ı 2.5-6 arasında değişir. Düşük pH larda daha hızlı ve agresif bir kaplama, yüksek pH larda yumuşak bir kaplama meydana gelir. Eğer metalin üzerine uygun bir kaplama yapılamamış ise pasivasyon ve kurutma işlemlerinde sıkıntılar ortaya çıkacaktır.

Demir fosfatın boya altında yüksek koruyuculuğu vardır, kendi başına ise ciddi bir korozyon direnci yoktur. Bu nedenle demir fosfat kaplanan metal hızlı bir şekilde kurutulmalı ve boyaya girmelidir. Uzun süre boyanmadan bekleyen parçalarda pas oluşabilir. Demir, çelik ve galvanizli malzemeler için demir fosfat uygun bir kaplama yöntemidir [17,21].

Çinko fosfatlama: Genellikle uzun süreli korozyon ve darbe direnci gerektiren koşullarda kullanılan bir fosfatlama türüdür. Dış ortamda kullanılacak boyalı parçalar, otomotiv sanayisi, boru çekme, tel çekme işlemlerinde yaygın bir şeklide kullanılmaktadır. Kaplama kalitesi demir fosfatla kıyaslandığında daha yüksektir. Boya altı uygulamalarında metal üzerinde 2-5 g/m^2'lik bir kaplama tabakası oluşturulur. Çinko fosfatlama işlemi, diğer fosfatlama işlemlerine göre daha fazla işlem aşaması gerektirmektedir. Uygulanması, sistemin kurulması ve kontrol edilmesi diğer fosfatlama yöntemlerine göre daha zor ve daha maliyetlidir. Çinko fosfatlama işlemi daldırma veya püskürtme yöntemleri kullanılarak uygulanabilmektedir [7,18,21].

Kaplama işlemini hızlandırmak, kristal şekillerini geliştirmek ve performanslarını arttırmak amacıyla çinko fosfat banyolarına nikel, mangan ve organik bileşik gibi katkı maddeleri ilave edilir. Metal üzerindeki kaplama ince kristalli ve homojen değil ise çinko fosfatla işlemi öncesinde metal yüzeyine aktivasyon işlemi uygulanmalıdır. Aktivasyon, çinko fosfat çekirdek büyüklüğünü etkileyerek kaplamanın ince ve pürüzsüz olmasını sağlayacaktır [7,18].

Bir çökelme reaksiyonu sonucu oluşan çinko fosfat, belirgin bir kristal yapıda ve gri-siyah renktedir. Çinko fosfat banyoları genellikle çamur üreten banyolardır. Banyonun altında biriken çamur belli aralıklarla temizlenmeli veya filtrasyon sistemi kurularak, sürekli dışarı alınmalıdır [7,18].

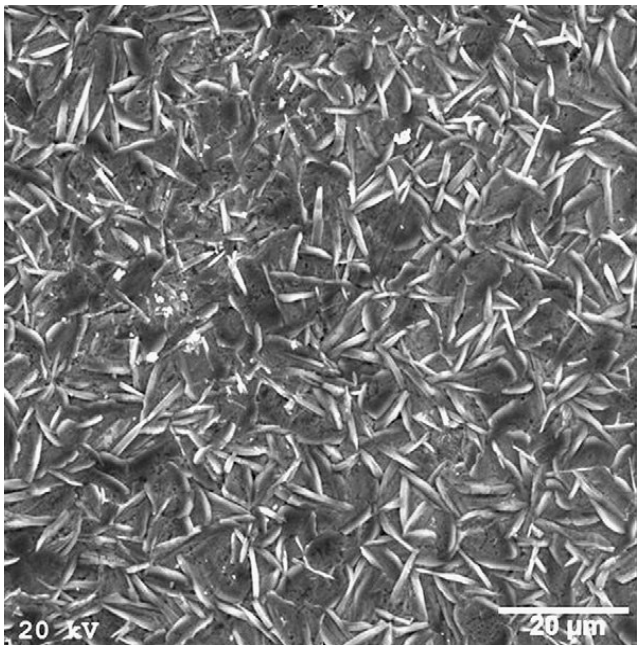


Şekil 4.2: Çelik malzemelerde çinko fosfatlama işlem aşamaları [22]

Şekil 4.2'de çelik malzemelerin çinko fosfatlanması işleminde meydana gelen olaylar şematik olarak gösterilmiştir. Kalitesi yüksek, iyi bir çinko fosfat tabakası ince kristalli ve istenilen kalınlıkta olmalıdır. Bu ise daldırma fosfatlamada sürekli

taze fosfat çözeltisiyle, püskürtme fosfatlamada ise düşük basınçta ve yüksek debide çalışan püskürtücülerin kullanılmasıyla sağlanabilir [7,17,22].

Şekil 4.3' de verilen çinko kaplanmış malzeme yüzeyinin SEM görüntüsünde kristal yapıdaki çinko fosfat kristalleri görülmektedir.



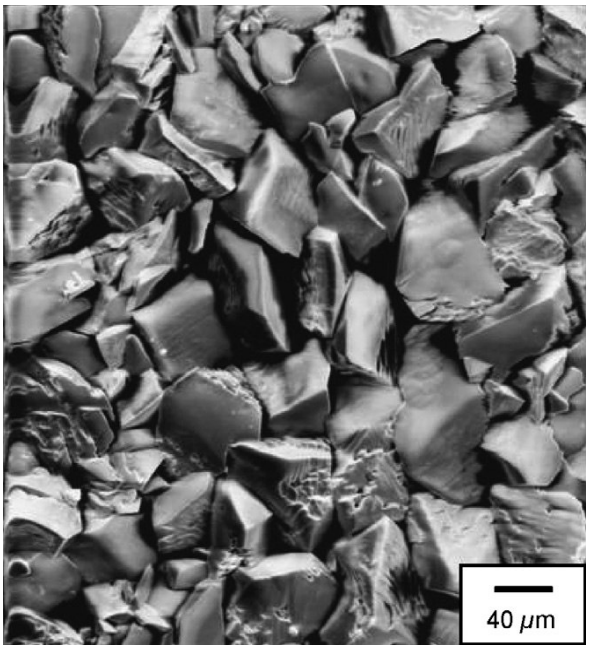
Şekil 4.3: Çinko fosfat kaplanmış yüzeyin SEM görüntüsü [23]

Mangan fosfatlama: Bu fosfatlama türü yağ emme ve bu yağı uzun süre bünyesinde tutma özelliklerinden dolayı dişli, krank mili, piston ve silah sanayisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tür kaplamalar yağlı ortamlarda çalışan, hareketli makine parçalarının kaymalarını kolaylaştırır. Metaller arasındaki sürtünmeyi azaltır. Yüksek basınca ve sıcaklığa karşı çinko fosfat kaplamalara göre daha dayanıklı bir yapı sergiler. Mangan fosfat da diğer fosfatlama türlerinde olduğu gibi parçaları korozyona karşı korur. Bu kaplama türü boya altı uygulamalarda kullanılmaz [17,21].

Mangan fosfatlama işlemi genellikle demir esaslı malzemelere uygulanır. Uygulama yöntemi olarak ise daldırma yöntemi kullanılır. Mangan fosfat kaplamalar çinko fosfatlamada olduğu gibi gri-siyah renktedir, kaplama kalınlığı ise 4-40 g/m^2'dir. Mangan fosfat çinko fosfata göre daha kaba kristaller halindedir, gözenekli bir

yapıya sahiptir. Bu nedenle mangan fosfat kaplamalar çinko fosfat kaplamalara göre daha düşük sertliktedir ve daha kolay bozunurlar [17,21].

Şekil 4.4' de verilen mangan fosfat kaplanmış çelik yüzeyine ait SEM görüntüsünde oldukça iri yapıdaki mangan fosfat kristalleri görülmektedir.



Şekil 4.4: Mangan fosfat kaplanmış yüzeyin SEM görüntüsü [24]

4.5. Fosfatlama Sonrası Pasivasyon İşlemi

Pasivasyon, fosfat kaplama işleminin son aşamasında uygulanan bir işlemdir. Bu işlem kromlu ve kromsuz olmak üzere iki farklı şekilde yapılabilmektedir. Son yıllarda çevre sağlığı açısından kromsuz pasivasyon daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [21].

Özellikle demir fosfat ve çinko fosfat banyolarından çıkan metal parçalarının üzerindeki fosfat tam anlamıyla homojen bir yapıda değildir. Bu tür fosfatlama işlemleri uygulanmış parçalara fosfatlama sonrası uygulanan pasivasyon işlemi ile yüzeyde homojen olmayan fosfat kristallerinin homojen bir yapıda olması sağlanır. Bu sayede, yüzeyde homojen bir hale getirilen fosfat kristalleri ile boya arasında kalan hava miktarı da en aza indirgenmiş olur.

Boya öncesi fosfatlama yüzey işlemlerinden geçen parçalar boya yapılana kadar belli bir süre hava ile temas halindedirler. Fosfatlama işleminden sonra yüzeylere pasivasyon işlemi uygulanmaz ise suya sertlik veren magnezyum ve kalsiyum iyonları parça yüzeyinde kalırlar. Boya altında kalan bu iyonlar havadan gelen oksijen ile birleşir ve tuz oluştururlar. Meydana gelen bu tuz oluşumu boya altında yırtılmalara ve çatlamalara neden olur. Fosfatlama sonrası yapılacak pasivasyon ile parça yüzeyinde bulunan ve suya sertlik veren magnezyum ve kalsiyum gibi iyonlar alınarak sonradan oluşabilecek boya yırtılmaları da engellenir.

Pasivasyon kimyasalları % 0.1-0.3 oranlarında kullanıldığından işletmeye maliyeti yüksek değildir. Bu işlem ortam sıcaklığında uygulanabilmektedir. İşlemin daha yüksek sıcaklıklarda uygulanması parçaların kurutma sürelerinin kısaltacağı için daha avantajlı olabilmektedir. Yüzeydeki fosfat tabakasının zarar görmemesi için işlem süresi oldukça kısa tutulur. Pasivasyon banyosunun pH'ı 4-6 arasındadır. Kromlu pasivasyon işlemlerinde +6 değerlikli krom kullanılır. Kromlu pasivasyon işlemlerinde ciddi arıtma tesislerinin kurulması ve kanser yapıcı etkisi açısından gerekli önlemlerin alınması zorunludur [17,21].

5. METALLERİN ELEKTROLİTİK KAPLAMA İLE RENKLENDİRİLMESİ

Malzeme yüzeylerini korozyona karşı korumak ve daha güzel görünmelerini sağlamak amacı ile yapılan oksitlendirme işlemine "renklendirme" denir [4].

Renklendirme yapılacak metalin cinsine göre istenilen rengi verecek kimyasal çözeltiler kullanılarak elektrolitik kaplama işlemi ile metal yüzeylerinde ince ve renkli oksit film tabakası oluşturulabilir. Günümüz teknolojisinde bu yöntem, daha çok el işçiliğinde, süs eşyaları, kapı kolları gibi dekoratif açıdan önemlilik arz eden parçaların üretiminde önemli bir yere sahiptir [4].

Elektrolitik renklendirme işlemi yapılacak malzemelerde renklendirme işlemi öncesi yüzey temizliği işlemlerinin doğru yapılması oldukça önemlidir. Renklendirme işlemi yapılacak parçaların yüzeyleri yağ ve kirden tamamen temizlenmiş olmalıdır. Eğer parça yüzeylerinde gözle görünen çizik ve çatlaklar var ise bunlar giderilmelidir, aksi durumda renklendirme işleminden sonra bu çatlak ve çizikler daha net bir şekilde ortaya çıkacak ve görüntünün bozulmasına neden olacaktır. Parlak bir renk elde etmek için parçanın parlak, mat bir renk elde etmek için de parçanın mat görünümde temizlenmesi gerekmektedir [4].

Farklı malzemelerden oluşan iş parçalarında tek renk oluşmaz. Bu nedenle renklendirilecek iş parçasının her tarafının aynı malzemeden olması gerekmektedir. Farklı malzemeden oluşuyorsa, renklendirme işlemi öncesi diğer malzemeler kolay kaplanabilen metalle kaplanıp, daha sonra renklendirilmesi yapılmalıdır [4] .

Metal malzemelerin elektrolitik kaplama ile renklendirilmesi işleminde renklendirilecek parça, renklendirme banyosuna katot veya anot olarak yerleştirilebilir. Renklendirme banyosu olarak, parça yüzeyinde istenilen rengi sağlayacak oksitleri oluşturabilecek metal tuzlarının sulu bir çözeltisi kullanılır.

Elektrolitik kaplama ile yüzeyde oluşturulan filmin renk karakteristiği; yüzeyde oluşan oksitlerin türlerine, miktarlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Ayrıca

oluşan filmin kalınlığını etkileyen parametreler de oksitlerin türlerinin ve miktarlarının oluşumunda etkili olduğundan dolayı sıcaklık, pH, akım yoğunluğu gibi faktörler de farklı renklerde kaplamaların elde edilmesinde etkili olmaktadır.

Paslanmaz çelikler yüksek korozyon ve iyi aşınma dayanımına sahip olmaları nedeniyle endüstride büyük bir kullanım alanına sahiptirler. Sahip oldukları bu özelliklerden dolayı özellikle dekoratif uygulamalarda farklı renklerde paslanmaz çelik saclar, profiller kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik yüzeyinde farklı kalınlıklarda oksit filmi oluşturularak farklı renklerde parçalar elde edilebilmektedir. Çelik yüzeyinde oluşturulacak bu film, havada termal oksidasyon, kimyasal veya elektrolitik oksidasyon yöntemleri kullanılarak oluşturulabilmektedir [5].

Paslanmaz çeliğin elektrolitik kaplama ile renklendirilmesi işlemi, belirli konsantrasyonlarda kromik asit ve sülfürik asit içeren, belirli sıcaklıktaki çözeltiye daldırılarak gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sırasında malzeme yüzeyinde metalin çözülmesi ve bununla birlikte elektrolitteki kromik asitin indirgenmesi ile çelik yüzeyinde farklı oksit oluşumları gerçekleşir. Uygulanan akım ile birlikte kaplama banyosuna katot olarak yerleştirilen çelik yükseltgenirken, kromik asit-sülfürik asit karışımından oluşan elektrolit içerisindeki kromik asitteki +6 değerlikli krom, +3 değerlikli krom iyonlarına indirgenir [25].

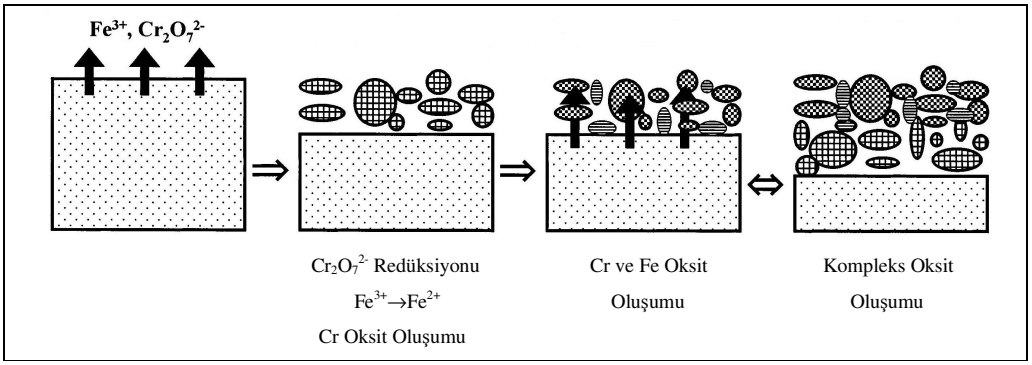
$$M \rightarrow Mz^{+} + ze^{-} \ (M = Fe, Ni, Cr) \tag{5.1}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \tag{5.2}$$

Yukarıda verilen reaksiyonların oluşması esnasında meydana gelen her iki metal iyonunun hidrolizi sonucunda kompleks oksitler oluşur [25].

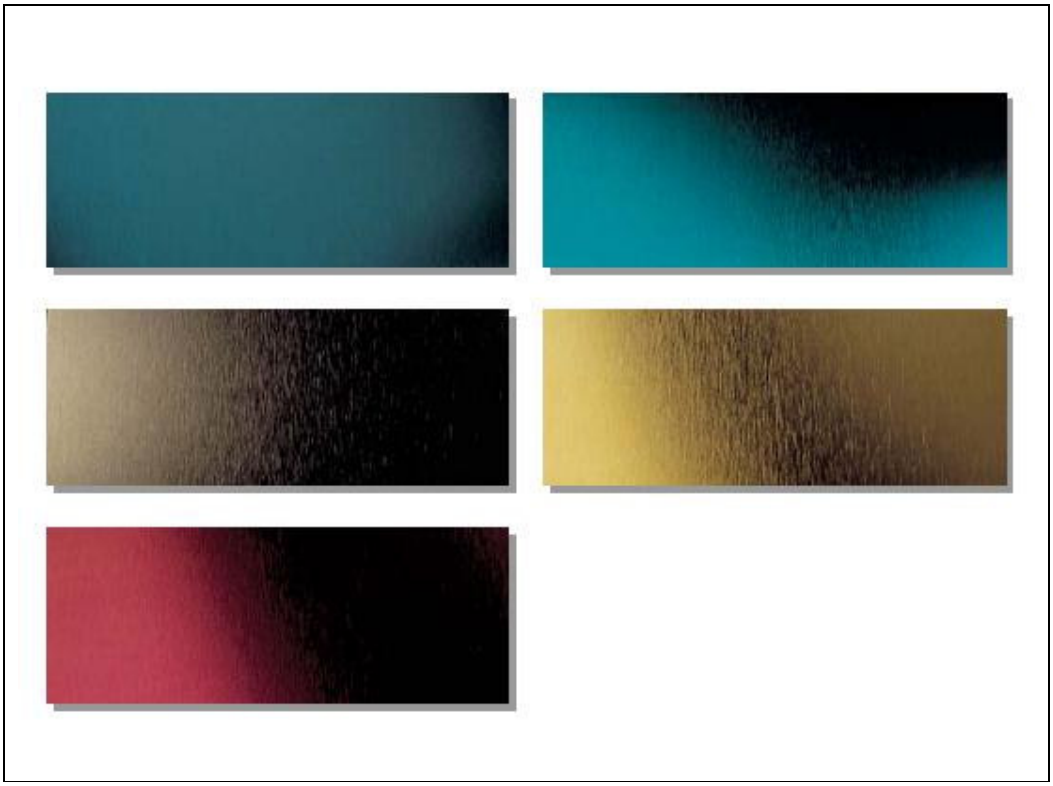
$$pM^{z+} + \ qCr^{3+} + rH_2O \rightarrow MpCrqOr + 2rH^{+} \ \ (zp + 3q = 2r) \tag{5.3}$$

Şekil 5.1'de elektrolitik kaplama ile renklendirme işleminde meydana gelen, yukarıda verilen reaksiyonlara göre oluşması beklenilen poroz yapıdaki oksit filmin oluşum mekanizması şematik olarak gösterilmiştir [26].



Şekil 5.1: Paslanmaz çeliğin elektrolitik kaplama ile renklendirilmesi işleminde poroz yapıdaki oksit filmin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi [26]

Elektrolitik renklendirme işleminde kullanılan banyonun endüstride en yaygın kullanılan kimyasal kompozisyonu, uygulanması gereken akım ve sıcaklık değerleri belirlidir. Paslanmaz çelik malzemelerin elektrolitik olarak renklendirilmesi işleminde banyo çözeltisi olarak 2.5M CrO_3 + 5M H_2SO_4 içeren çözelti kullanılır. Renklendirme işlemi 75-80 °C' de gerçekleştirilir. İşlemin uygulanma süresi arzu edilen renk tonuna bağlı olarak 10-30 dakika aralığındadır. Uygulanması gereken akım yoğunluğu ise 2.4-4.8 A/dm^2 aralığında uygulanabilir. Uygulanması gereken akım yoğunluğu parçanın boyutu ve istenilen renk tonu göz önüne alınarak hassas bir şekilde belirlenir. Anot olarak platin veya calomel elektrot kullanılır. Bu işlem ile Şekil 5.2'de de görüldüğü gibi paslanmaz çelik yüzeylerinde mavi, kırmızı, yeşil, kahverengi, altın rengi ve bunların farklı ton renklerinde oksit filmleri oluşturulabilir [27-31].

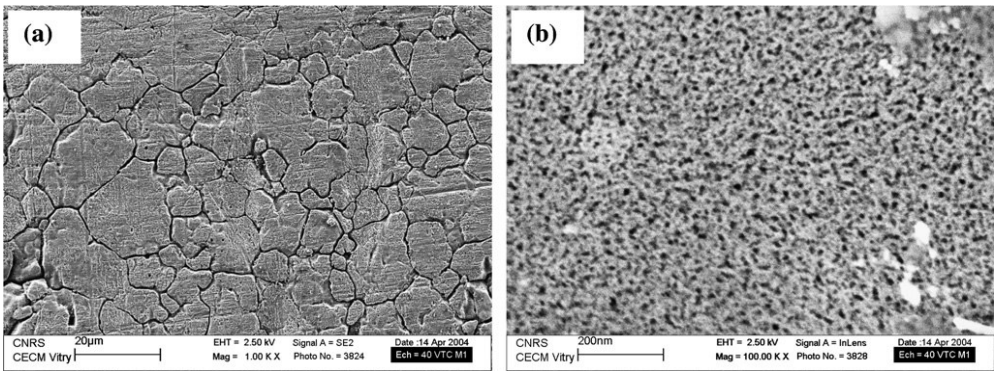


Şekil 5.2: Paslanmaz çeliğin elektrolitik kaplama ile renklendirilmesi ile elde edilebilen renk tonları [32]

Elektrolitik yöntemle elde edilen renkli oksit filmi oldukça ince ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Yapının ince ve çok gözenekli olmasından dolayı bu filmlerin mekanik özellikleri genellikle kötüdür. Bu kimyasal filmin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla yüzeye farklı kimyasal işlemler uygulanabilir. Bu amaçla uygulanan en yaygın işlem, sertleştirme işlemi olarak da bilinen katodik polarizasyon işlemidir. Elektrolitik renklendirme sonucu elde edilen film kalınlığı katodik polarizasyon işleminin uygulanması ile kalınlaşır ve gözenek miktarı minimize edilir [25,29-31].

Şekil 5.3'de elektrokimyasal yöntem ile renklendirilmiş paslanmaz çelik yüzeyindeki renkli oksit filmine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.3.a'da yaklaşık olarak 10-20 μm boyut aralığındaki taneler görülmektedir. Yapılan birçok incelemede ana metal yüzeyindeki tane yapısının, renklendirme sonrası oluşan oksit filminin tane yapısı üzerinde etkili olduğu söylenmektedir. Buna göre şekil 5.3.a'da görülen morfolojide oksit tanelerinin farklı boyutlarda olmasında ana metalin tane yapısının da etkili olmuş olabileceği söylenebilir. Şekil 5.3.b'de ise daha yüksek büyütmelere

gidildiğinde oksit tabakasında noktacıklar şeklinde ince poroz bir yapının varlığı görülmektedir. Bunun sonucu olarak renklendirme işlemi veya kaplama yapılmamış malzemelerin yüzey özellikleri ile renklendirme sonrası elde edilen malzemenin yüzey özellikleri karşılaştırıldığında renklendirme işlemi sonrasında malzemenin yüzey pürüzlülüğünün artması beklenir [25].



Şekil 5.3: Renklendirilmiş paslanmaz çelik yüzeyinin SEM görüntüleri [25]

Metallerin elektrolitik renklendirilmesi işlemlerinde yaygın bir şekilde kullanılan kromik asit-sülfürik asit karışımından oluşan çözeltiler yüksek sıcaklıklarda oldukça tehlikeli olmakta, zehirlenme riski oluşturabilmektedirler. Bunun yanı sıra kromik asitin ciddi kanserojen etkisi de bulunmaktadır. Bu nedenlerden dolayı özellikle bu çözeltiler kullanılarak yapılan elektrokimyasal renklendirme işlemlerinde çalışma koşullarının hassas bir şekilde dizayn edilmesi oldukça önemlidir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

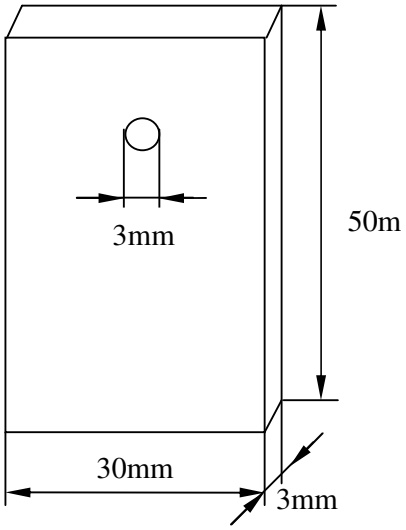
6.1. Malzeme ve Yöntem

Deneysel çalışmada, elektrokimyasal yöntem ile renklendirme işlemi için altlık malzeme olarak AISI 304, AISI 316 tür östenitik paslanmaz çelik malzemeler ile St 37 çeliği kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çeliklerin kimyasal kompozisyonları Tablo 6.1' de verilmiştir.

Tablo 6.1: Deneysel çalışmada kullanılan çeliklerin kimyasal kompozisyonları

Malzeme	**Kimyasal Kompozisyon, kütle-%**							
	C	**Si**	**Mn**	**P**	**S**	**Cr**	**Mo**	**Ni**
304	0.05	0.32	1.65	0.03	0.005	16.1	0.28	9.37
316	0.03	0.37	0.78	0.03	0.005	14.6	1.75	11.5
St-37	0.14	0.98	0.40	0.01	0.014	0.01	0.01	0.01

Deneysel çalışmada kullanılan numuneler 50mmx30mmx3mm ebatlarında ve bir ucundan askı aparatı geçecek şekilde 3mm çapında delik açılarak hazırlanmışlardır. Şekil 6.1' de deneysel çalışmada kullanılan numunelerin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 6.1: Deneysel çalışmada kullanılan numunelerin şematik görünümü

Elektrokimyasal kaplama işlemleri Galtek Kimya ve Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

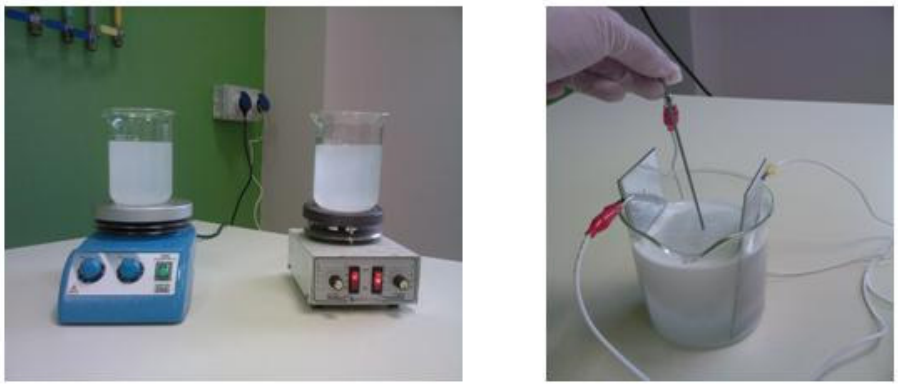
Elektrokimyasal kaplama öncesi ve sonrası numuneler Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında metalografik olarak hazırlanmıştır. Mikroyapısal incelemeler Zeiss Axiotech marka refleksiyon tipi ışık mikroskobu ve Jeol JSM-6060 marka Tarama Elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Yapılan mikroyapısal incelemeler sonucu gerekli görülen fazların kimyasal bileşimleri Noran 960H-1SPS marka Enerji-Dağılım X-Işın Analiz Cihazı ile EDX analizleri (Energy Dispersive X-ray Analysis) yapılarak saptanmıştır.

6.2. Numunelerin Kaplamaya Hazırlanması

Kaplanacak numuneler ilk olarak bütün yüzeylerinin düzgün ve temiz hale getirilmesi amacıyla metalografik işlemlere tabi tutulmuşlardır. Bu işlemlerde numunelerin bütün yüzeylerine sırasıyla 120, 320, 600 ve 1000 meshlik zımpara kağıtları ile zımparalama işlemi yapılmış ve ardından numuneler 3µm boyutlu elmas pasta kullanılarak parlatılmıştır. Bu işlemlerde her aşamadan sonra numuneler musluk suyunda yıkanıp, saf su ile durulandıktan sonra saf alkolle yıkanarak kurutulmuştur.

Metalografik işlemler sonrası düzgün ve pürüzsüz hale getirilmiş malzeme yüzeylerinin yağ vb. kirlerden arındırılması ve bu sayede daha düzgün ve homojen kaplamalar elde edilmesi amacıyla elektrolitik yağ alma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu çalışmada numunelere sırasıyla katodik ve anodik olmak üzere iki kademeli elektrolitik yağ alma işlemi uygulanmıştır. Kullanılan yağ alma banyoları 1 litre sıcak suda 50 gram Ekasit E50 kimyasalı çözündürülmesi ile elde edilmiştir. Ticari adıyla Ekasit E50 olarak bilinen yağ alma kimyasalı $NaCO_3$, NaOH, NaCN ve nemlendirici içermektedir.

Çalışmada katodik ve anodik yağ alma işlemleri için iki yağ alma banyosu hazırlanmıştır. Her iki banyonun da pH değeri 14 olarak ölçülmüştür.



(a) (b)

Şekil 6.2: (a) Katodik ve anodik yağ alma çözeltileri, (b) Yağ alma banyosu

Şekil 6.3' de Galtek Kimya laboratuvarında yapılan çalışmalarda kullanılan yağ alma işlemi ünitesi görülmektedir.



Şekil 6.3: Yağ alma işlemi ünitesi

Anot olarak Galtek Kimya laboratuvarında yapılan çalışmalarda silindirik şekilde ince paslanmaz çelik sac, Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında yapılan yağ alma işlemlerinde ise 50mmx150mmx2mm ebatlarında kesilmiş paslanmaz çelik saclar kullanılmıştır. Paslanmaz çelik anotların silindirik veya karşılıklı iki plaka halinde kullanılmasının amacı numunenin bütün yüzeylerini homojen bir şekilde yağ ve kirden arındırmaktır.

Numunelere katodik yağ alma işlemi 45 ˚C sıcaklıkta, 1 dakika süre ile 6-8 Volt arası potansiyel uygulanarak gerçekleştirmiştir. Bu işlem standart elektrolitik yağ alma işlemidir. İşlem sonrasında banyodan çıkartılan numune saf su ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve hiç bekletilmeden anodik yağ alma banyosuna daldırılmıştır.

Anodik yağ alma işleminde ise kutuplar ters bağlanır; yani numune üretecin pozitif kutbuna bağlanıp anot durumuna getirilir, paslanmaz çelik ise üretecin negatif kutbuna bağlanarak katot durumuna getirilir. Numunelere anodik yağ alma işlemi 45 ˚C sıcaklıkta 20 saniye süre ile 6-8 Volt arası potansiyel uygulanarak gerçekleştirmiştir. Bu işlemi yapmamızın nedeni; malzeme yüzeyini bir miktar aşındırmak suretiyle malzemede tutunma yüzeyi oluşturmaktır. Aksi taktirde; parça yüzeyi kaplandığında, kaplamanın yüzeye tam tutunamaması ve pul pul dökülmesi durumları ile karşılaşılmaktadır.

Şekil 6.4'te numunelere uygulanan katodik ve anodik yağ alma işlemleri görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 6.4: (a) Katodik yağ alma işlemi, (b) Anodik yağ alma işlemi

Elektrolitik yağ alma işlemi sonrasında malzeme yüzeyinde alkalik bir tabaka oluşur. Yağ alma işlemine tabi tutulmuş numuneler, saf su ile yıkanıp, kurutulduktan sonra, kaplama öncesi yüzeyindeki bu alkalik tabakayı atıp, yüzeyi nötrleştirmek amacıyla %5' lik sülfürik asit çözeltisinde 1 dakika süre ile bekletilmiştir.

6.3. Elektrokimyasal Kaplama Banyolarının Hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan elektrokimyasal kaplama banyoları, hazırlanması belli bir işlem sırası gerektiren ve muhafaza edilmesi oldukça hassas ve zor banyolardır.

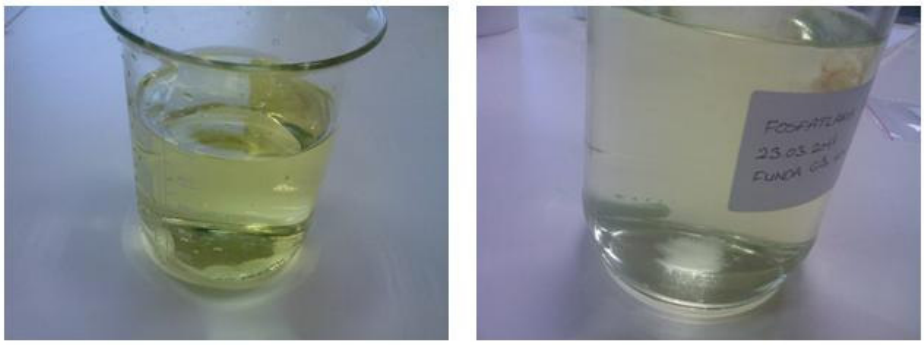
6.3.1. Fosfat kaplama banyosunun hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan fosfat kaplama banyosu; 15 ml %85 w/w fosforik asit, 5g/l sodyum florit, 5g/l sodyum molibdat ve 1 ml %50 w/w hidrojen peroksit kullanılarak hazırlanmıştır. Bu kaplama banyosunun hazırlanmasında belli bir sıralama izlenmiştir. Bu sıralamaya göre çözelti şu şekilde hazırlanmıştır: İlk olarak ısıtıcının üzerine konulan 2 litrelik beher içerisine balık adı verilen karıştırıcı ve 200 ml saf su konulduktan sonra 5 g sodyum florit eklenerek çözülmüştür. Çözeltiye 5g sodyum molibdat eklenerek ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Çözelti saf su ile 500 ml'ye tamamlandıktan sonra çözeltiye 15 ml fosforik asit ilave edilmiştir. Çözelti bir miktar karıştırıldıktan sonra 1ml hidrojen peroksit eklenmesiyle birlikte sarı renkte bir çözelti elde edilmiştir. Son olarak çözelti saf su ile 1 litreye tamamlanarak kaplama işlemi için gerekli fosfat kaplama banyosu elde edilmiştir. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 2.62 olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.5: Fosfat kaplama banyoları

Çözeltide bulunan hidrojen peroksit 30 ˚C'nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak bozulmaktadır. Dolayısıyla çözelti hazırlanırken sıcaklığın 30 ˚C'nin üzerine çıkmamasına dikkat etmek gerekmektedir. Hidrojen peroksitin parçalanarak, çözeltinin özelliğini yitirip yitirmediği sarı renkteki çözeltinin başlangıçtaki parlak ve canlı rengini yitirmesinden anlaşılabilmektedir. Çalışmada bu durumun fosfat kaplama banyolarının devamlı kullanılabilirliğini ve bir süre muhafaza edilmesini sınırladığı gözlemlenmiştir. Fosfat kaplama banyolarında karşılaşılan diğer önemli sorun da birkaç gün bekletilen banyolarda kristallenme meydana gelerek banyonun özelliğini yitirmesidir. Bu tür durumlarla karşılaşıldığında çözelti bir miktar ısıtılarak bu kristallerin tekrar çözülmesi sağlanmaya çalışılmıştır fakat bu sırada hidrojen peroksit de ayrıştığı için istenilen sağlıklı çözelti elde edilememiştir. Şekil 6.6'da çalışmada karşılaşılan bu tür durumlara örnek çözeltiler verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 6.6: Problemli fosfat kaplama banyoları (a) Hidrojen peroksitin ayrışmaya başlaması sonucu rengini yitirmeye başlamış fosfat kaplama banyosu, (b) İki gün bekletilen banyoda meydana gelen kristallenme

6.3.2. Renklendirme banyosunun hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan renklendirme banyosu bu konuyla ilgili patentlerde verilen kimyasal kompozisyona göre hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılmak üzere hazırlanan renklendirme banyosu 2.5M CrO_3 + 5M H_2SO_4 içermektedir. Çalışma sırasında bu banyonun hazırlanması oldukça zaman almıştır.

Renklendirme banyosunda kullanılan kromik asitin aynı kimyasal formülde farklı fiziksel özellikleri olan çeşitleri mevcuttur. Şekil 6.7'de deneysel çalışmada

kullanılan aynı kimyasal formüle sahip fakat farklı fiziksel özellikler gösteren kromik asit örnekleri verilmiştir.



Şekil 6.7: Kromik asit

Çalışmada renklendirme banyosu ilk olarak yeşil renkteki CrO_3 kullanılarak hazırlanmıştır. İlk denemede ısıtıcı üzerine konulan 1 litrelik beher içerisine karıştırıcı balık ve 300 ml saf su konulduktan sonra 2.5 M yani 250 g kromik asit yavaşça ilave edilerek çözülmeye çalışılmıştır. Ancak uzun süre karıştırılmasına rağmen herhangi bir çözünme gerçekleştirilememiştir. Buna rağmen 5M yani 278.5 ml sülfürik eklenerek uzun süre karıştırma işlemine devam edilmiştir. Sıcaklık maksimum 85 ˚C olacak şekilde sürekli ısıtma işlemi de gerçekleştirilmiş fakat yine de istenilen çözelti elde edilememiştir. Bu işlem sıralamasında istenilen çözeltinin elde edilememesi üzerine işlem sıralaması değiştirilip, önce sülfürik asit saf suda çözündürüldükten sonra kromik asit ilave edilmiştir ancak bu işlem sonrasında da kromik asit çözündürülememiş ve istenilen çözelti elde edilememiştir. Şekil 6.8' de yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanmış banyolar görülmektedir.



Şekil 6.8: Yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanmış renklendirme banyosu

Şekil 6.8' de verilen yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanmış banyoda 1 gün süre sürekli karıştırma işlemi uygulanmıştır ve çözeltinin doymuş olduğunu düşündüğümüz üst kısmındaki az miktardaki çözeltiden analiz için numune alınarak XRF analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda 0.74 g/l Cr ve 3.5 g/l Fe saptanmıştır.

XRF analiz sonucu da göz önünde bulundurularak renklendirme çözeltisi hazırlama işleminde kullanılan kromik asit ile ilgili bir sorun olduğu saptanmıştır.

Çalışmada renklendirme banyosu hazırlama işlemi denemelerine kırmızı-kahve renkteki, kimyasal formülü CrO_3 olan kromik asit anhidriti kullanılarak devam edilmiştir. Yapılan denemelerde bu kromik asit kullanılarak hazırlanan çözeltide de hazırlama sırasında uygulanan işlem sıralamasının önemli olduğu saptanmıştır. İlk olarak kromik asit saf suda çözündürüldükten sonra hidrojen sülfür ilave edildiğinde çözeltinin yüzeyinde folyo tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.9'da karşılaşılan bu durum görülmektedir.



Şekil 6.9: Renklendirme çözeltisi yüzeyinde meydana gelen tabakalaşma

Şekil 6.9' da görülen çözelti hazırlamada meydana gelen bu olumsuz durum sonrasında uygulanan işlem sıralaması değiştirilerek ısıtıcı üzerine konulan behere 300 ml saf su konulduktan sonra ilk olarak 278.5 ml sülfürik asit ilave edilmiş ve bir miktar karıştırma işlemi uygulandıktan sonra 250 gr CrO_3 yavaş bir şekilde, sürekli ısıtma ve karıştırma işlemi gerçekleştirilerek eklenmiştir. Çözelti CrO_3 ilave edilmesi ile birlikte kırmızı bir renk alırken, bu renk çözeltiye CrO_3 ilave edildikçe gittikçe koyulaşmış ve tamamının çözünmesiyle oldukça koyu kırmızı bir renk almıştır. Bu durum Şekil 6.10'da görülmektedir.



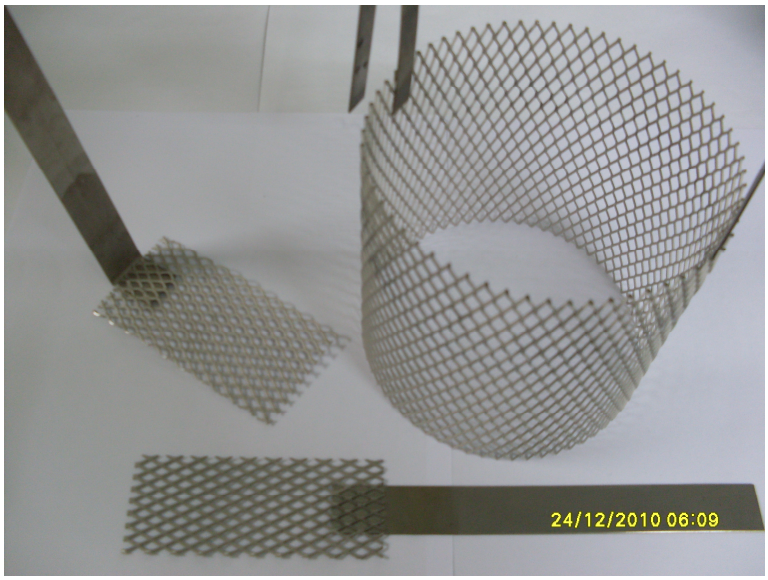
Şekil 6.10: Kırmızı renkteki CrO_3 ile hazırlanmış renklendirme banyosu

6.4. Elektrokimyasal Kaplama İşlemleri

Çalışmada yüzeyleri parlatılan, yağ alma ve sülfürik asit çözeltisinde bekletilme aşamalarından geçen numunelere renklendirme amacıyla iki kademeli elektrokimyasal kaplama işlemi uygulanmıştır. İlk olarak demir fosfat kaplama

yapılarak numune yüzeyinde ince metalik bir film oluşturulduktan sonra numuneler renklendirme banyosuna alınarak elektrolitik kaplama işlemi tamamlanmıştır.

Kaplama işlemlerinin gerçekleştirilebilmesi için gerekli kaplama düzenekleri oluşturulmuştur. Çalışmada her iki kaplama işlem düzeneğinde de Şekil 6.11' de görülen titanyum üzerine 1,5 µm platin kaplı elek anot kullanılmıştır. Numunenin bütün yüzeylerinin homojen ve düzgün bir şekilde kaplanabilmesi için silindirik veya banyo içerisinde karşılıklı duracak şekilde 50mmx100mm ebatlarında platin anotlar kullanılmıştır. Her iki kaplama işleminde de kaplama bileşenleri elektrolit içerisinde yer almaktadır yani çalışmada çözünebilen türde anot kullanılmamıştır. Çalışmada kullanılan titanyum üzerine 1,5 µm platin kaplı elek anot, elektrolit ile katot arasında iyon transferini sağlayıcı olarak görev almıştır.



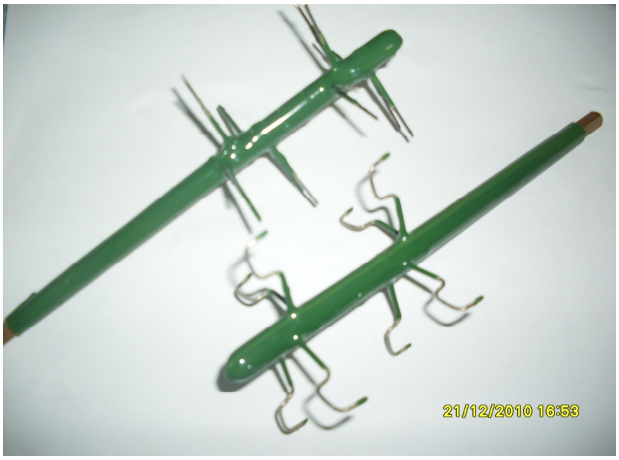
Şekil 6.11: Platin elek anotlar

Kaplama işlemlerinde Şekil 6.12'deki güç kaynağı kullanılmıştır. Güç kaynağının (+) ucu platin elektroda, (-) ucu ise çelik elektroda bağlanmıştır.



Şekil 6.12: Güç kaynağı

Çözeltinin homojen olarak karıştırılması için banyo içerisine manyetik balık atılmıştır. Numuneleri banyo içerisinde askıda tutmak için askı aparatları kullanılmıştır.



Şekil 6.13: Numune askı aparatları

6.4.1. Fosfat kaplama işlemi

Deneysel çalışmada uygulanan elektrolitik fosfat kaplama işlem koşulları Tablo 6.2' de verilmiştir.

Tablo 6.2: Fosfat kaplama işlem koşulları

Kaplama Koşulları	
Anot	Platin Elektrot
Katot	304,316,St-37
pH	2.62
Sıcaklık	27 ˚C
Akım	1-3 A/dm^2
Kaplama Süresi	15 dk.
Anot-Katot Arası Mesafe	~ 3 cm



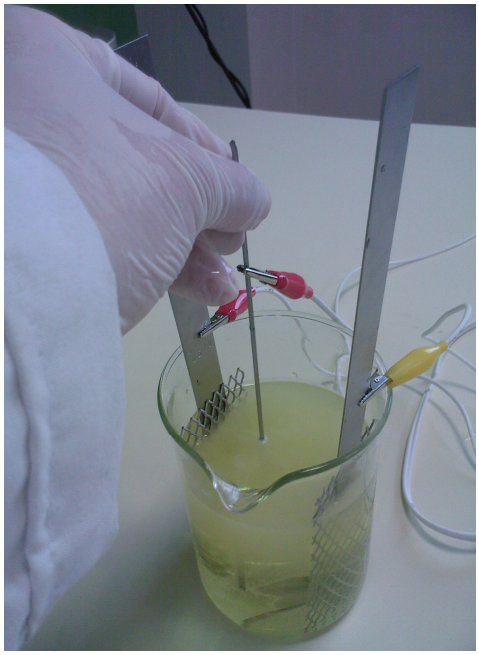
Şekil 6.14: Fosfat kaplama düzeneği

Çalışmada, Tablo 6.2' de verilen koşullarda yapılan fosfat kaplama işlemi sonrasında 304, 316 ve St-37 çelik numunelerinin bütün yüzeylerinde metalik mavi renkte homojen bir kaplama elde edilmiştir. 304 paslanmaz çelik numune yüzeyindeki kaplamanın diğerlerine göre daha homojen ve koyu mavi renkte olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.15'te fosfat kaplanmış numune örnekleri verilmiştir.



Şekil 6.15: Fosfat kaplanmış numune örnekleri

Çalışmada, Tablo 6.2'de verilen koşullarda yapılan kaplama işlemlerinin yanı sıra sarfiyat açısından daha avantajlı olması 600 ml' lik beherde 500 ml çözelti kullanılarak ve herhangi bir karıştırma işlemi uygulanmadan diğer koşullar sabit tutularak kaplama denemeleri yapılmıştır. Karıştırma işleminin yapılmamasının nedeni; daha küçük bir beherde çalışılması sonucu anot-katot arası mesafe azaldığı için kaplama sırasında katodun anoda çarparak kısa devre meydana gelmesinin önlenmesidir. Ancak 500 ml çözelti kullanılarak ve herhangi bir karıştırma işlemi uygulanmadan yapılan kaplama denemelerinde hiçbir numunede istenilen homojen, düzgün kaplamalar elde edilememiştir. Kaplama sonrası numune yüzeylerinde yer yer kararmaların meydana geldiği, heterojen bir kaplama gözlenmiştir. Bunun nedeni; anot-katot arası mesafenin azalması sonucu iyon transferinin normale göre daha hızlı olması ve herhangi bir karıştırma yapılmadığı için banyo içerisinde homojenliğin sağlanamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 6.16' da bu koşullar altında yapılan fosfat kaplama işlemi, Şekil 6.17' de ise bu işlem sonrası elde edilen heterojen kaplanmış numune örneği görülmektedir.



Şekil 6.16: 500 ml çözelti ile karıştırma işlemi uygulanmadan yapılan fosfat kaplama işlemi



Şekil 6.17: Heterojen kaplanmış numune yüzeyi

Çalışmada, 1 A/dm^2 akım uygulanarak Tablo 6.2' deki koşullarda yapılan elektrolitik fosfat kaplama işlemi sonrası elde edilen kaplamanın daha renkli fakat ince film şeklinde olması üzerine akım yoğunluğu arttırılıp, diğer koşullar sabit tutularak kaplama işlemi yapılmıştır. 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama işlemi sonrasında numune yüzeylerinde kararma olduğu gözlemlenmiştir.



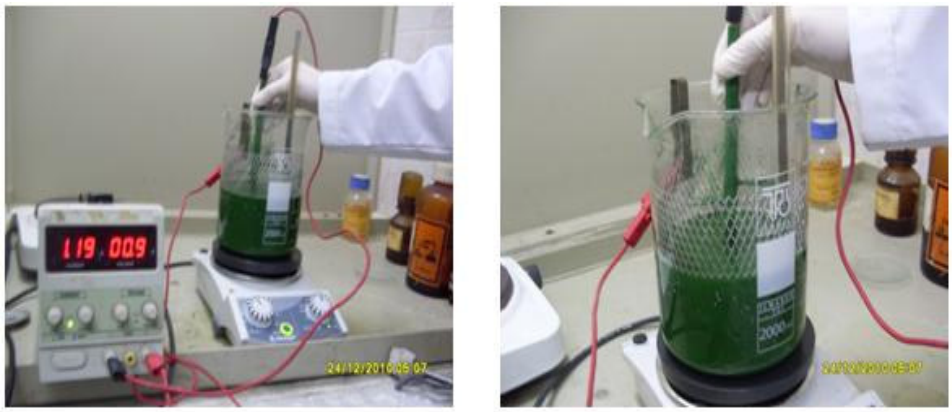

Şekil 6.18: 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama işlemi sonrasında numune yüzeylerinin görünümü

6.4.2. Renklendirme işlemi

Deneysel çalışmada uygulanan elektrolitik renklendirme işlem koşulları Tablo 6.3' te verilmiştir.

Tablo 6.3: Elektrolitik renklendirme işlem koşulları

Kaplama Koşulları	
Anot	Platin Elektrot
Katot	304,316,St-37
Sıcaklık	80 ˚C
Akım	3-4.5 A/dm^2
Kaplama Süresi	15-30 dk.
Anot-Katot Arası Mesafe	~ 3 cm

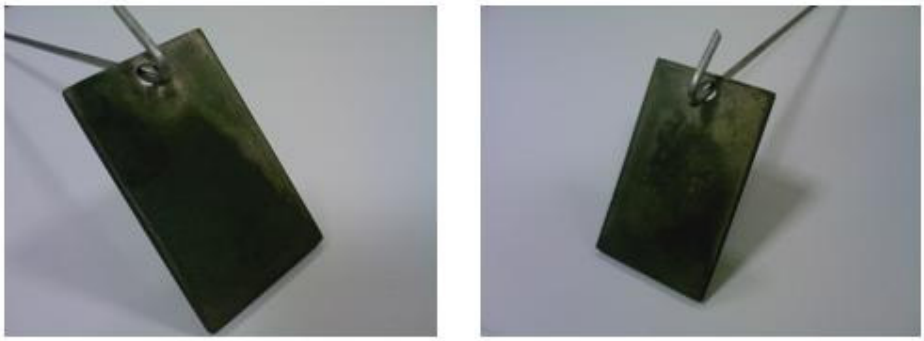


Şekil 6.19: Yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanan kaplama banyosunda yapılan renklendirme işlemi



Şekil 6.20: Kırmızı renkteki CrO_3 ile hazırlanan kaplama banyosunda yapılan renklendirme işlemi

Deneme I: Çalışmada, kaplama banyolarının hazırlanması kısmında bahsedildiği gibi, renklendirme çözeltisi hazırlanması işlemine ilk olarak yeşil renkteki CrO_3 kullanılarak başlanmıştır. Bu kimyasalın suda çözündürülememesi sonucu istenilen renklendirme çözeltisi elde edilememesine rağmen bu çözeltide de kaplama denemeleri yapılarak çözeltinin etkinliği gözlemlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 6.21: Yeşil renkteki CrO_3 ile hazırlanmış kaplama banyosunda yapılan kaplama işlemi sonrası numune yüzeyleri

Deneme II: Çalışmada, Tablo 6.3'te verilen koşullarda 15 dakika süre ile yapılan kaplama işlemi sonrasında 304, 316 ve St-37 çelik numunelerde herhangi bir renk oluşumu gözlenememiştir. Mat, açık gri renkte ve kolayca çizilebilen numuneler elde edilmiştir.



Şekil 6.22: 15 dakika süre ile yapılan kaplama sonrası numune yüzeyi

Deneme III: Tablo 6.3'te verilen koşullarda 15 dakika süre ile yapılan kaplama sonrası istenilen renkli ve homojen yapıda kaplamanın elde edilememesi üzerine fosfatlama yapılmış yeni numuneler kullanılarak, daha uzun sürelerde kaplama yapılarak daha kalın ve renkli kaplamaların oluşturulmasına çalışılmıştır. Kaplama işlemi sırasında 15 dakika sonrasındaki her 5 dakikada bir numune banyodan çıkartılarak yıkanıp, kurutulup herhangi bir renkte kaplama olup olmadığının kontrolü yapılmıştır. Bu işlem 30 dakikaya kadar yapılmıştır ancak kaplama süresi

arttıkça 15 dakika sonrası elde edilen kaplamaya göre daha kalın fakat yine mat gri renkte bir kaplama yapısının meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Deneme IV: Kaplama işlemi aralıksız 30 dakika uygulanarak renkli kaplama elde edilmeye çalışılmıştır. Ancak bu denemede de renkli bir kaplama elde edilememiştir.

Çalışmada süre ile oynanarak yapılan, 304, 316 ve St-37 çelik numunelerin her birine uygulanan tüm denemelerde istenilen sonuç alınamamıştır.

Deneme V: Numuneler fosfat kaplama yapılmadan, yağ alma sonrası elektrolitik renklendirme banyosuna alınarak Tablo 6.3'te verilen koşullarda 30 dakika süre ile kaplama işlemi yapılmıştır. Bu deneme sonrasında da renkli bir kaplama elde edilememiştir, fosfat kaplanmış numunelerle yapılan denemelere göre çok daha mat ve yine kalitesiz kaplamalar elde edilmiştir.

Deneme VI: Akım yoğunluğu arttırılarak, kaplama işlemi 25 dakika süre ile 4.5 A/dm^2 uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneme sonrasında, yüksek akım yoğunluğu uygulanması nedeniyle, numune yüzeylerinin karardığı gözlemlenmiştir.

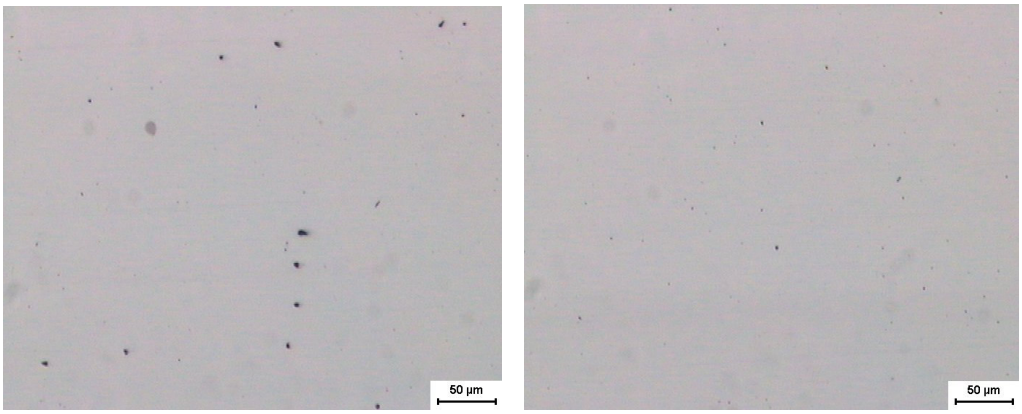


Şekil 6.23: 4.5 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan kaplama sonrası numune yüzeyi

6.5. Karakterizasyon

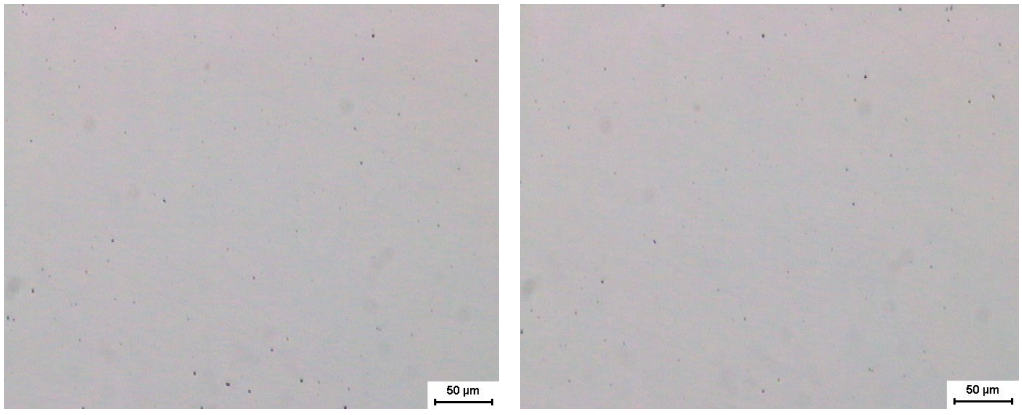
6.5.1. Işık mikroskobu ve tarama elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri

Deneysel çalışmada, elektrokimyasal yöntem ile renklendirme işlemi için altlık malzeme olarak kullanılan AISI 304, AISI 316 tipi östenitik paslanmaz çelikleri ve St 37 çelik malzemelerde ışık mikroskobu ile parlatılmış ve dağlanmış konum incelemeleri yapılmıştır. Bütün yüzeyleri metalografik yöntemlerle hazırlanıp, parlatılan numuneler ışık mikroskobunda ilk olarak parlatılmış konumda incelenmişlerdir.



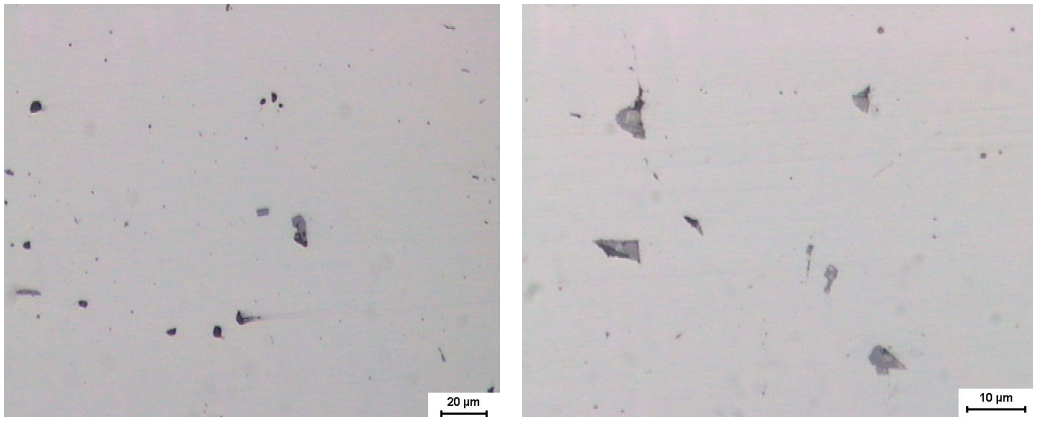
(a) (b)

Şekil 6.24: 304 paslanmaz çelik numunenin parlatılmış konumda ışık mikroskop görüntüleri, (a) 10x, (b) 10x



(a) (b)

Şekil 6.25: 316 paslanmaz çelik numunenin parlatılmış konumda ışık mikroskop görüntüleri, (a) 10x, (b) 10x

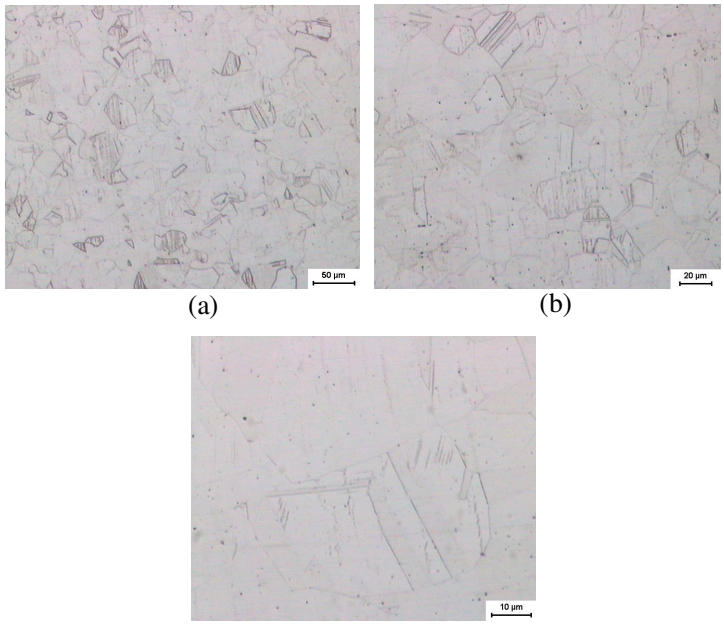


(a) (b)

Şekil 6.26: St-37 çelik numunenin parlatılmış konumda ışık mikroskop görüntüleri, (a) 20x, (b) 50x

Parlatılmış konum incelemelerinde östenitik çelik numunelerde az miktarda ve çok küçük boyutlarda silikat kalınları gözlemlenirken, St-37 çeliğinde ise MnS ve silikat kalıntıları gözlemlenmiştir.

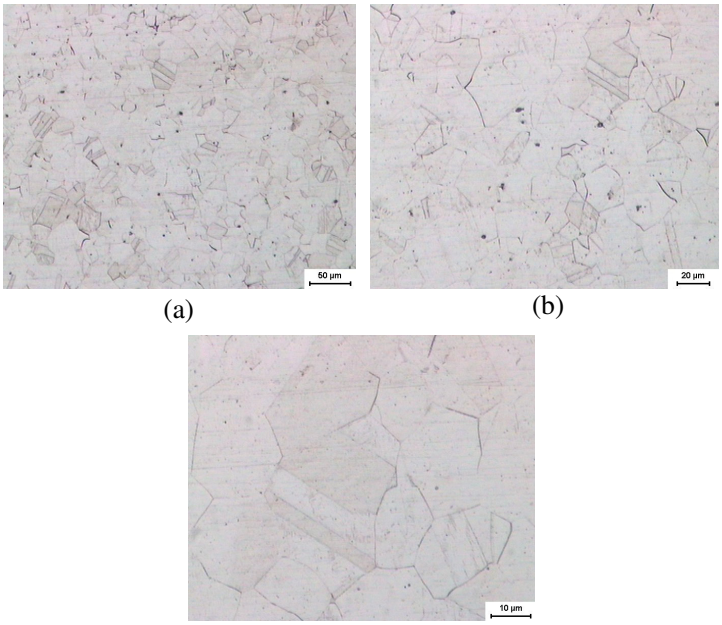
Dağlanmış konum incelemeleri için 304 ve 316 tipi östenitik paslanmaz çelik numuneler 12 ml HCl, 6 ml HNO_3, 1ml HF ve 10 ml su içeren dağlayıcı ile St-37 çelik numuneler ise %3'lük nital ile dağlanmışlardır.



(a) (b)

(c)

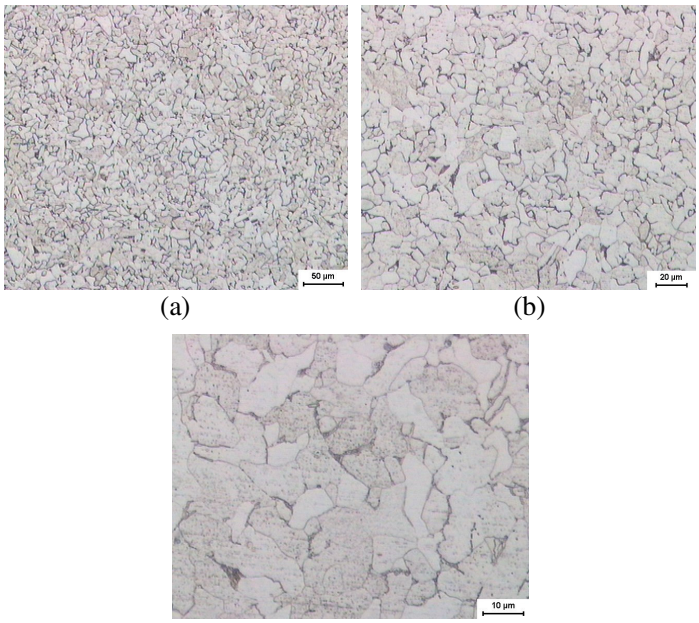
Şekil 6.27: 304 paslanmaz çelik numunenin dağlanmış konumda ışık mikroskop görüntüleri, (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x



(a) (b)

(c)

Şekil 6.28: 316 paslanmaz çelik numunenin dağlanmış konumda ışık mikroskop görüntüleri, (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x



(a) (b)

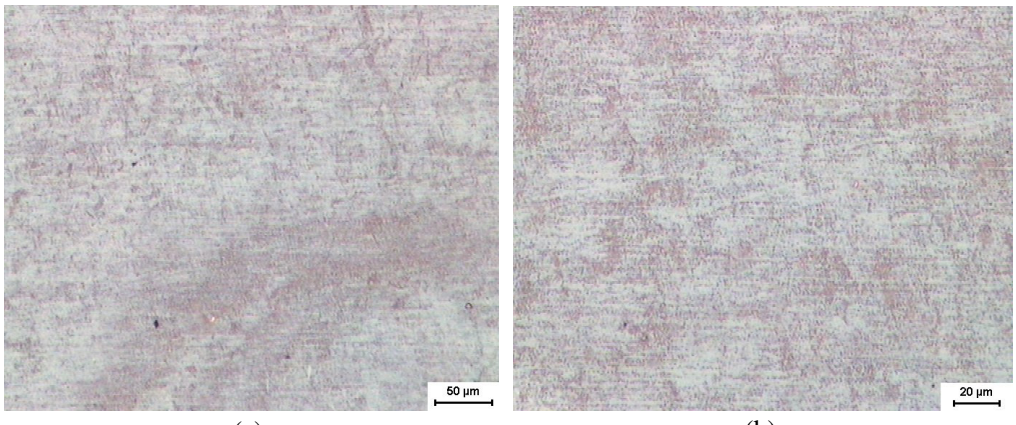
(c)

Şekil 6.29: St-37 çelik numunenin dağlanmış konumda ışık mikroskop görüntüleri, (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x

Dağlanmış konum incelemelerinde östenitik çelik numunelerde ikizlenmeler ve tane sınırları açık bir şekilde gözlemlenirken, düşük alaşımlı çelik numunede ferritik bir matris ve tane sınırlarında çok az miktarda perlit fazı gözlemlenmiştir.

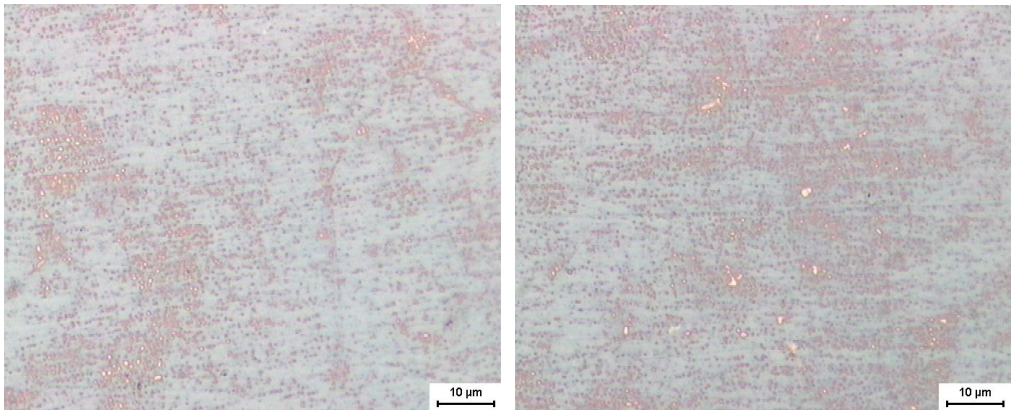
Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen kaplamaları karakterize etmek amacıyla kaplama yapılan numune yüzeylerinde ışık mikroskobu ve tarama elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılmıştır.

304 paslanmaz çelik numuneye Tablo 6.2' deki koşullarda 1 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama sonucunda numunenin bütün yüzeylerinde koyu metalik mavi renkte kaplama elde edilmiştir. Bu metalik mavi renkteki kaplamanın yapısını ve numune yüzeyindeki dağılımını incelemek amacıyla, kaplanmış numunenin yüzeylerinde ışık mikroskobu ve SEM ile farklı büyütmelerde incelemeler yapılarak bu renk oluşumunu sağlayan yapılar görüntülenmeye çalışılmıştır. Yapılan incelemelerde numune yüzeylerinde, renk oluşumunu sağladığı düşünülen, renkli çok küçük boyutlarda çökeltilerin var olduğu gözlemlenmiştir. İncelemeler sonrasında bu çökeltilerin yoğun olduğu yerlerde numune yüzeyinde mavi rengin daha koyu olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.30, 6.31 ve 6.32'de fosfat kaplanmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyi, yüzeydeki renkli çökeltiler ve bu çökeltilerin numune yüzeyindeki dağılımı görülmektedir.

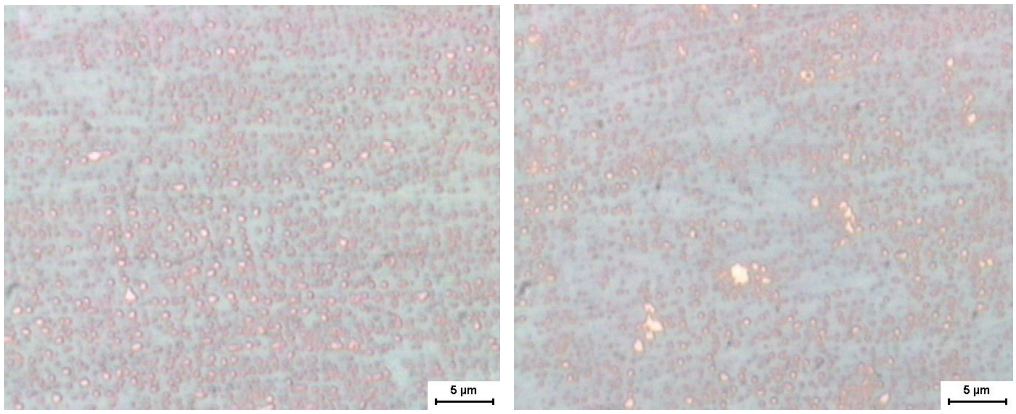


(a) (b)

Şekil 6.30: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 50x, (e) 100x, (f) 100x

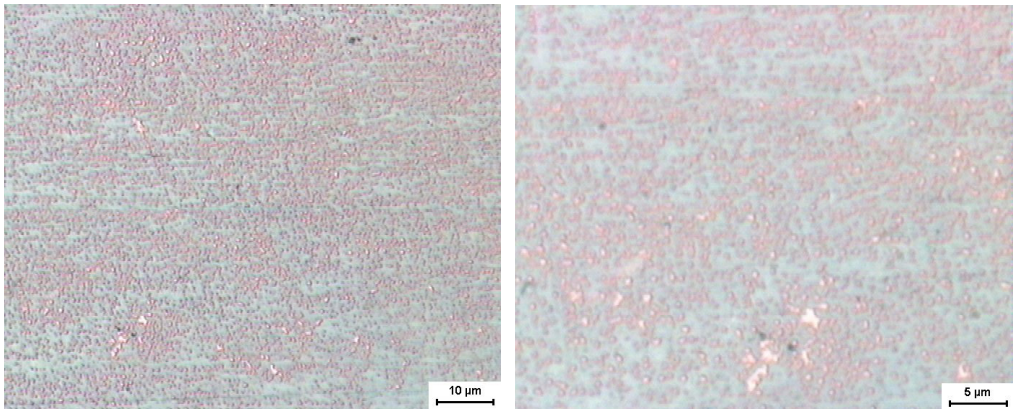


(c) (d)



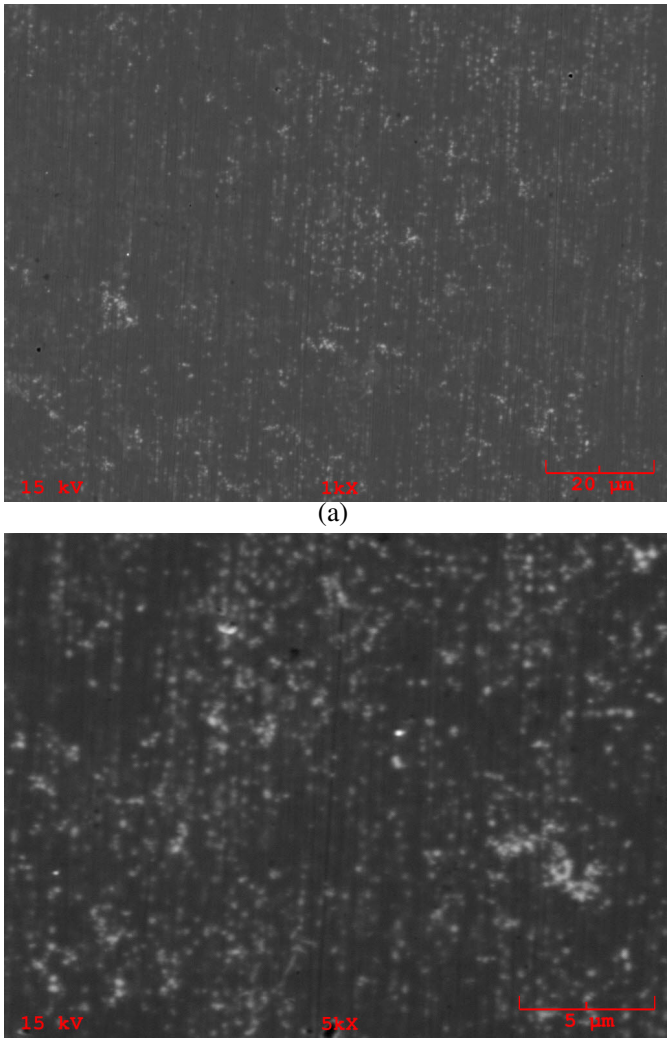
(e) (f)

Şekil 6.30: (Devamı) Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 50x, (e) 100x, (f) 100x



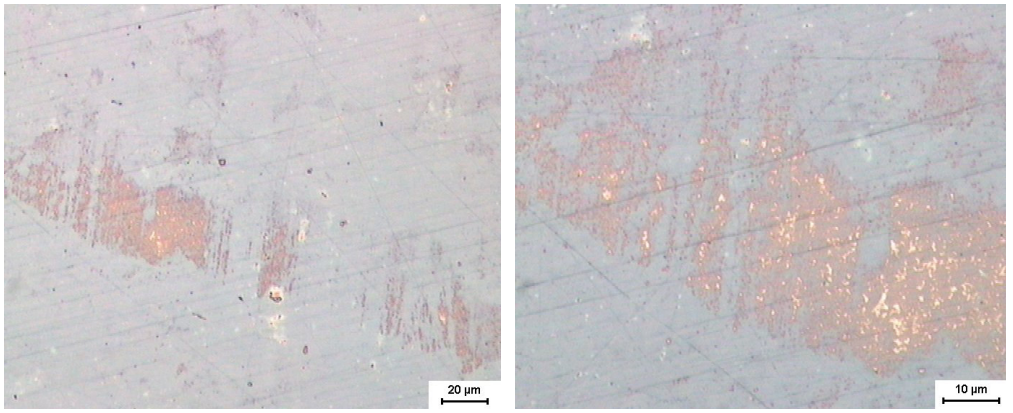
(a) (b)

Şekil 6.31: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrast görüntüleri, (a) 50x, (b) 100x

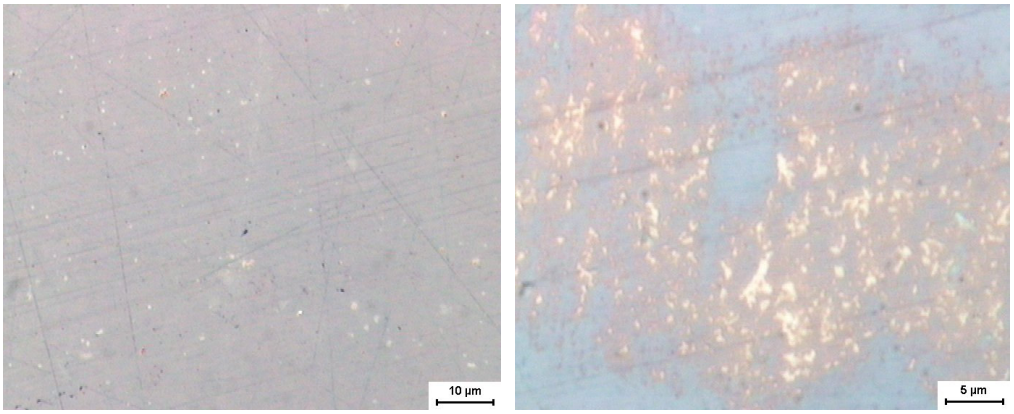


Şekil 6.32: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri, (a) 1000x (b) 5000x

316 paslanmaz çelik numuneye Tablo 6.2' deki koşullarda 1 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama sonucunda numunenin bütün yüzeylerinde 304 paslanmaz çelik numuneye göre daha açık ve daha heterojen yapıda metalik mavi renkte kaplama elde edilmiştir. Şekil 6.33 ve 6.34' te fosfat kaplanmış 316 paslanmaz çelik numune yüzeyi, yüzeydeki renkli çökeltiler ve bu çökeltilerin numune yüzeyindeki dağılımı görülmektedir.

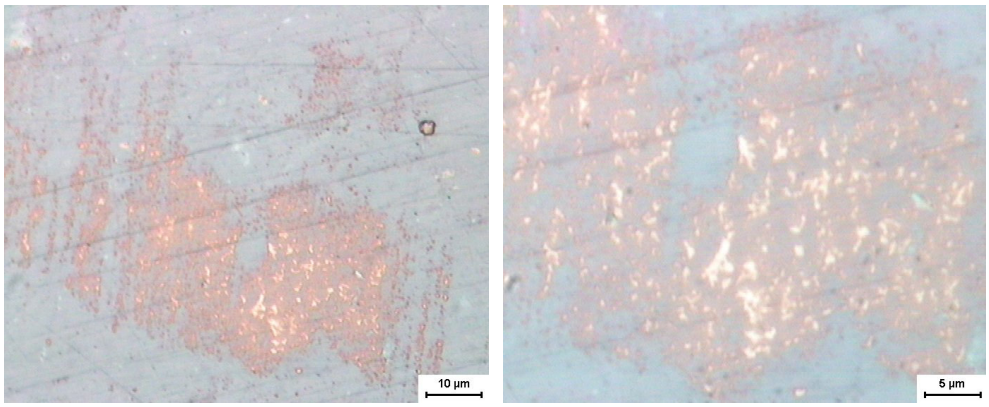


(a) (b)



(c) (d)

Şekil 6.33: Fosfat kaplama yapılmış 316 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 20x, (b) 50x, (c) 50x, (d) 100x

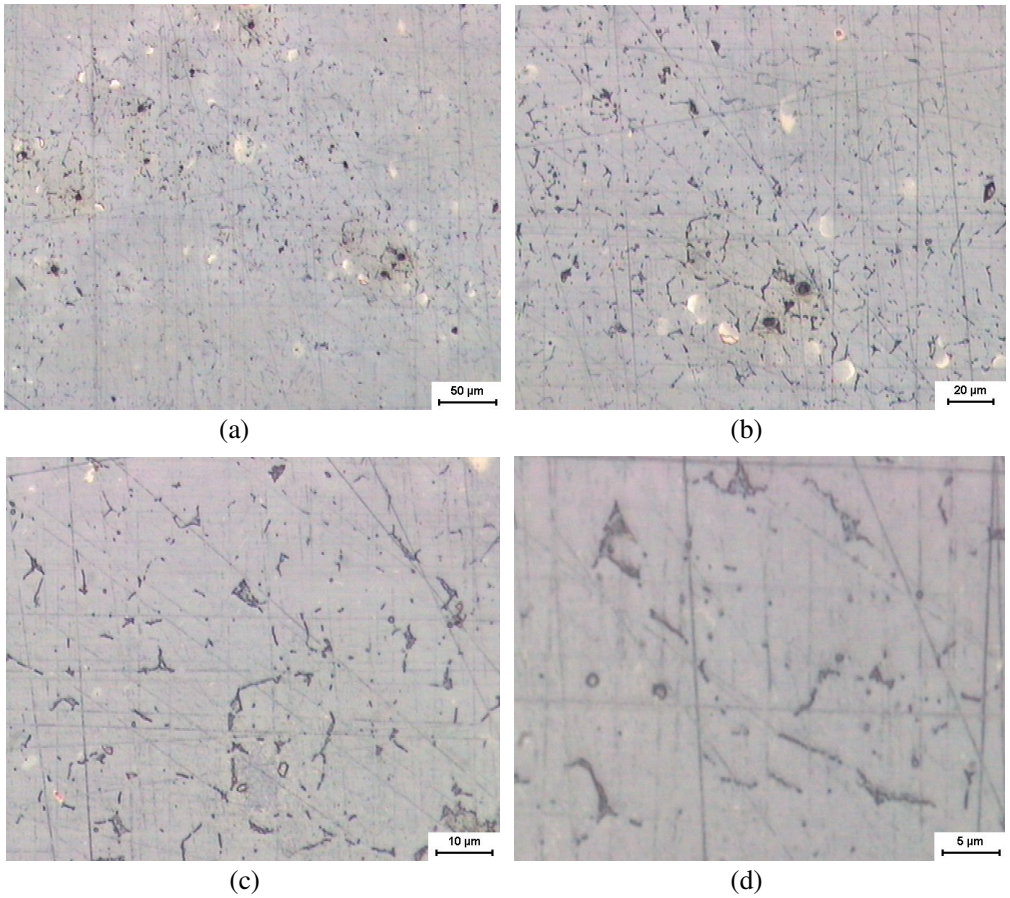


(a) (b)

Şekil 6.34: Fosfat kaplama yapılmış 316 paslanmaz çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrast görüntüleri, (a) 50x, (b) 100x

St-37 çelik numuneye Tablo 6.2' deki koşullarda 1 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama sonucunda numunenin bütün yüzeylerinde paslanmaz çelik numunelere göre daha açık metalik mavi renkte kaplama elde edilmiştir. Fosfat

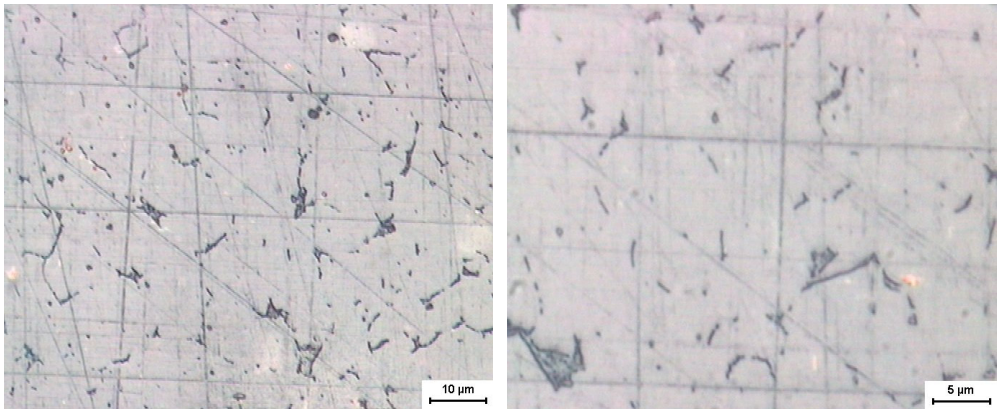
kaplanmış St-37 çelik numune yüzeyinde paslanmaz çelik numunelerde görülen çökelti yapısından farklı bir yapı görülmüştür. Işık mikroskobu ve SEM' de fosfat kaplanmış St-37 çelik numune yüzeyi, yüzeydeki renkli fazlar ve bu fazların numune yüzeyindeki dağılımı incelenmiştir. Işık mikroskobunda yapılan incelemeler sonrasında St-37 yüzeylerinde yoğun bir şekilde, özellikle tane sınırlarında renkli yapıda bir fazın var olduğu görülmüştür. SEM incelemelerinde de bu faz saptanarak, materyal kontrastta yapılan inceleme sonucu tane sınırları ile matrisin farklı kompozisyonlarda olduğu saptanmıştır.



(a) (b)

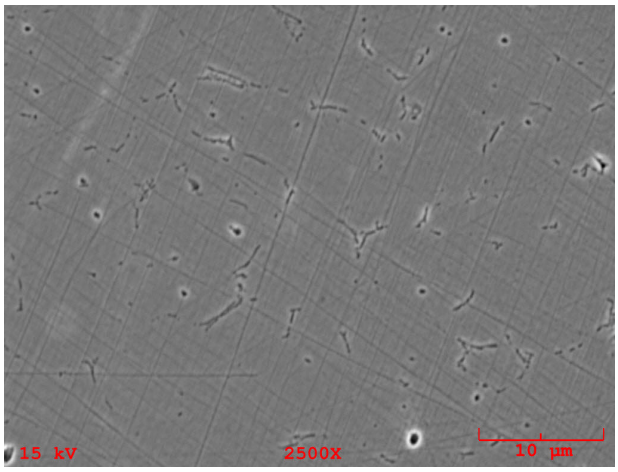
(c) (d)

Şekil 6.35: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 100x

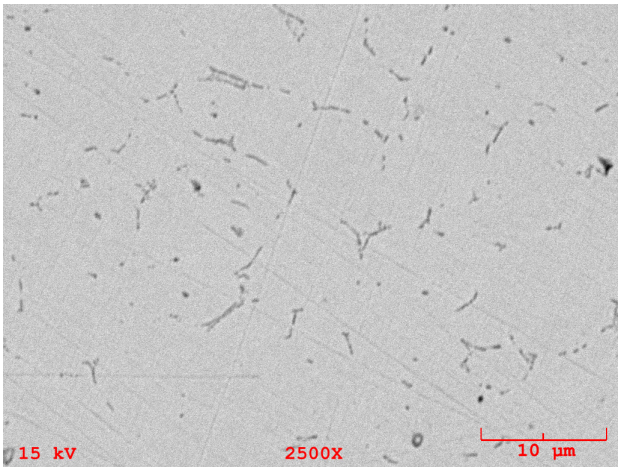


(a) (b)

Şekil 6.36: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrast görüntüleri, (a) 50x, (b) 100x

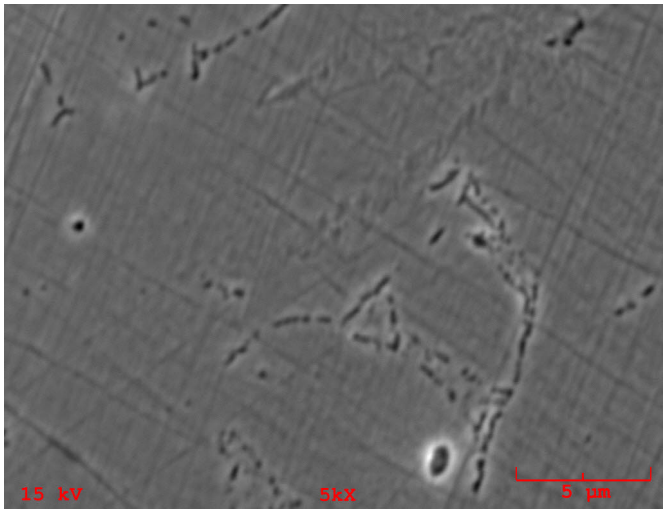


(a)

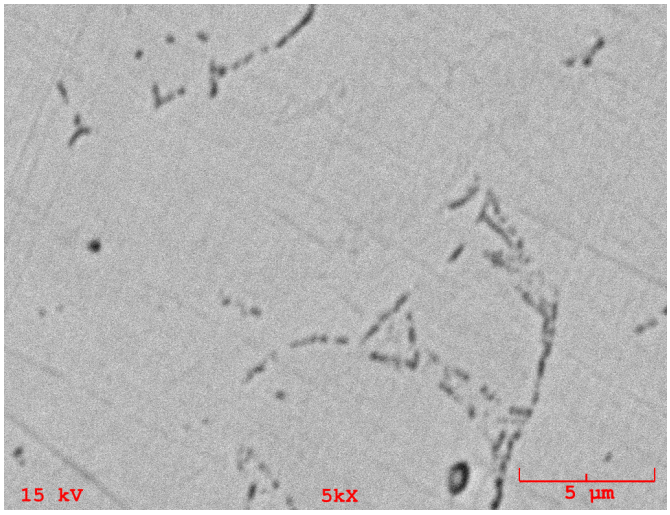


(b)

Şekil 6.37: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri, (a) topografik kontrast 2500x, (b) materyal kontrast 2500x



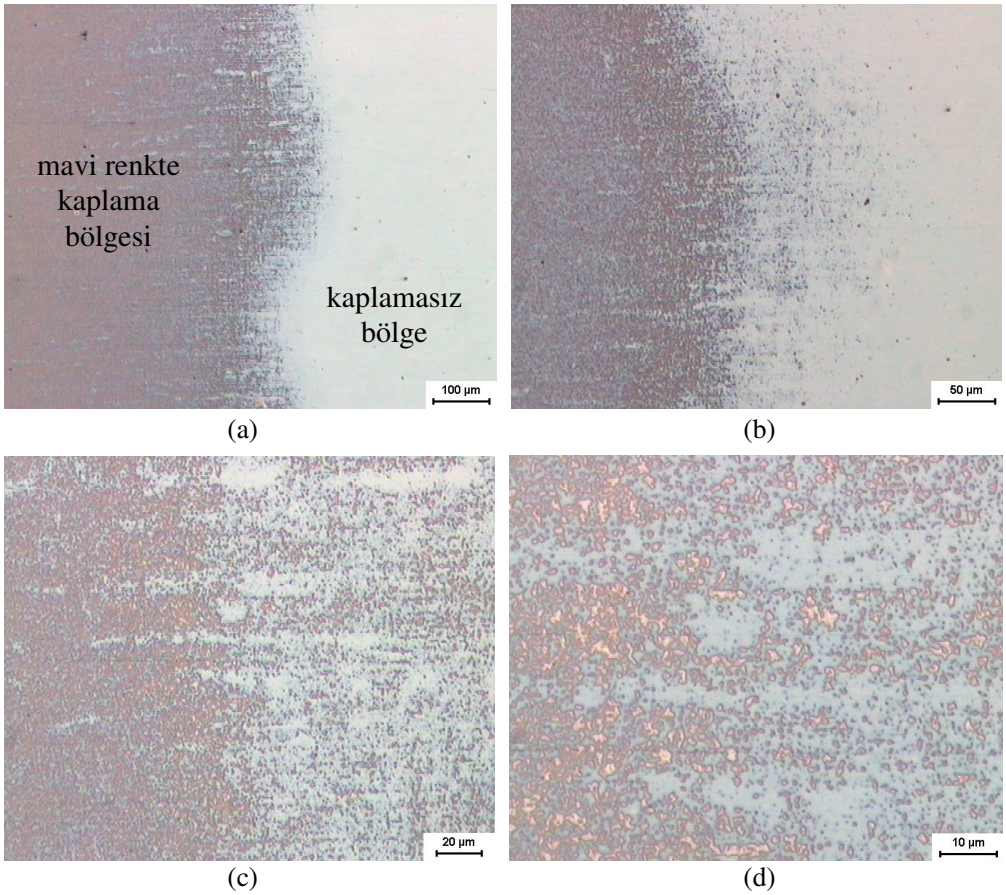
(a)



(b)

Şekil 6.38: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri, (a) topografik kontrast 5000x, (b) materyal kontrast 5000x

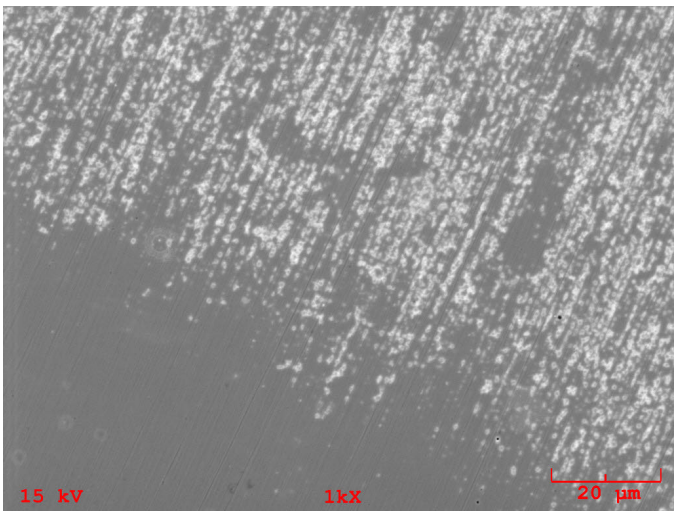
Çalışmada, 1 A/dm^2 akım uygulanarak, 27 °C' de, 500 ml çözelti kullanılarak ve herhangi bir karıştırma işlemi uygulanmadan yapılan fosfat kaplama sonrası numune yüzeyinde açık sarı, koyu sarı, açık mavi, koyu mavi renklerde kaplamaların olduğu ve bazı bölgelerde ise herhangi bir renkte kaplamanın olmadığı heterojen yapıda bir kaplama elde edilmiştir. Numune yüzeyinde farklı renklerin olduğu bölgelerde yapılan incelemelerde farklı çökelti oluşumlarının olduğu gözlemlenmiştir.



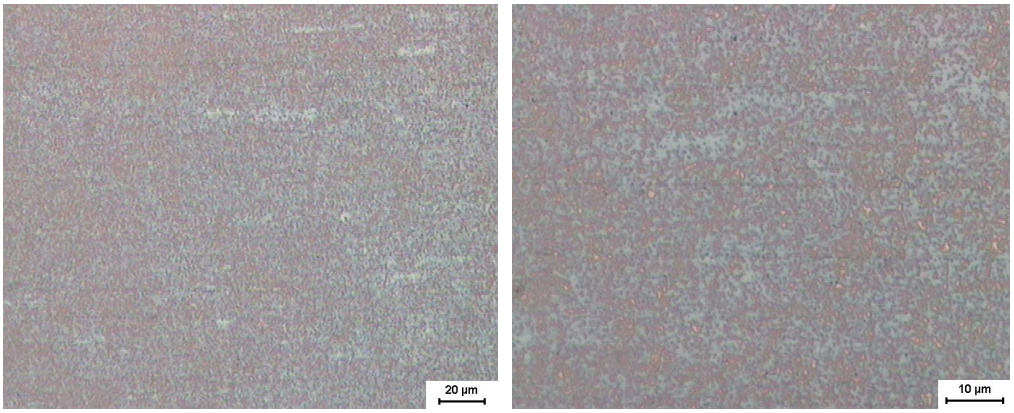
(a) (b)

(c) (d)

Şekil 6.39: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde mavi renkli kaplama bölgesi-kaplamasız bölge ara yüzeyi ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x, (d) 50x

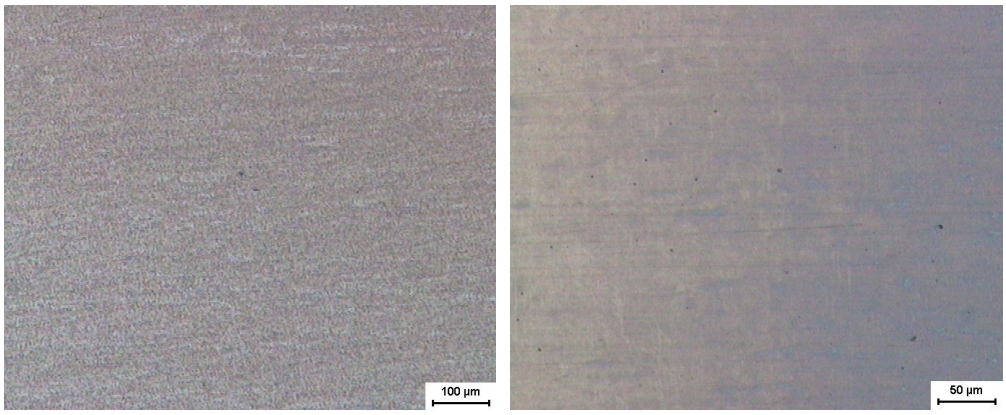


Şekil 6.40: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde mavi renkli kaplama bölgesi-kaplamasız bölge ara yüzeyi SEM görüntüsü, 1000x



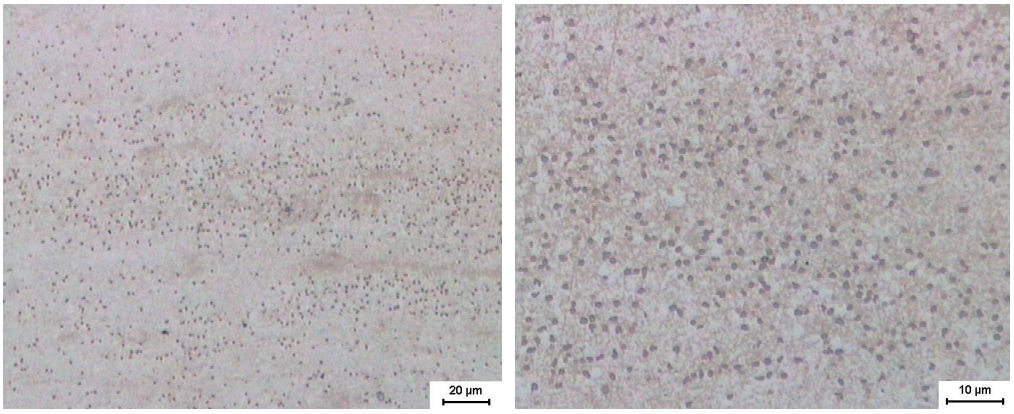
(a) (b)

Şekil 6.41: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu mavi renkli kaplama bölgesi ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 20x, (b) 50x



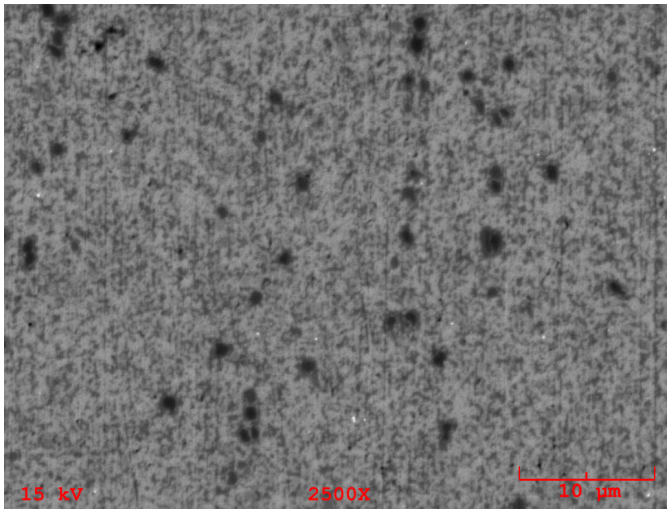
(a) (b)

Şekil 6.42: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı kaplama bölgesi - mavi renkli bölge ara yüzeyi ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 5x, (b) 10x

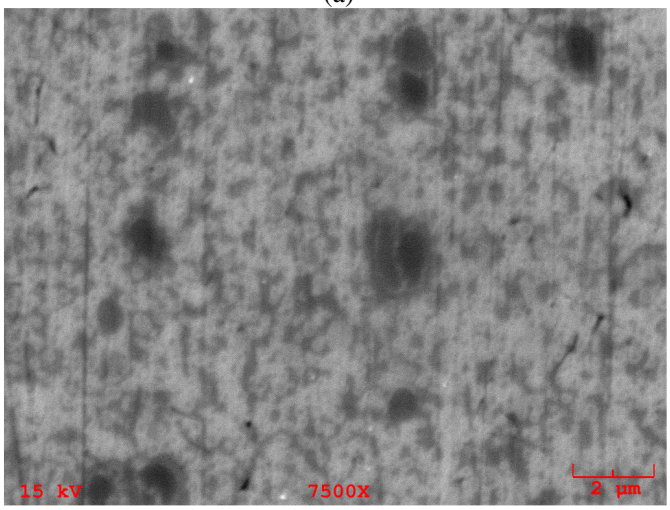


(a) (b)

Şekil 6.43: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı renkli kaplama bölgesi ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 20x, (b) 50x

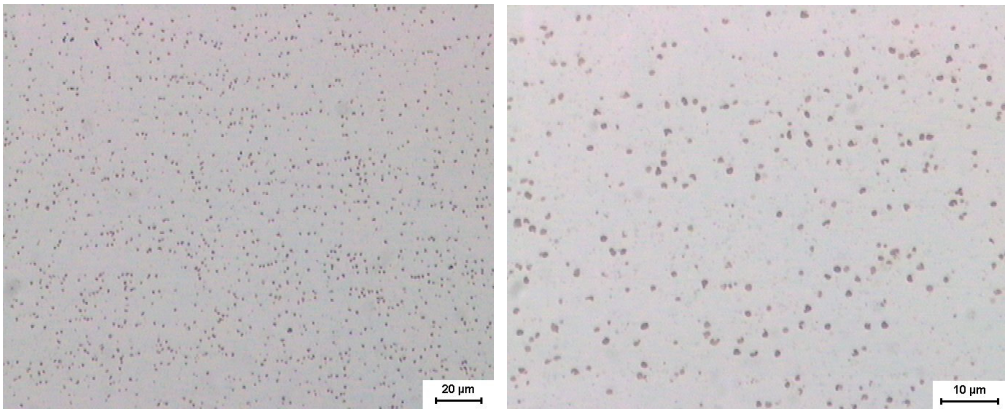


(a)



(b)

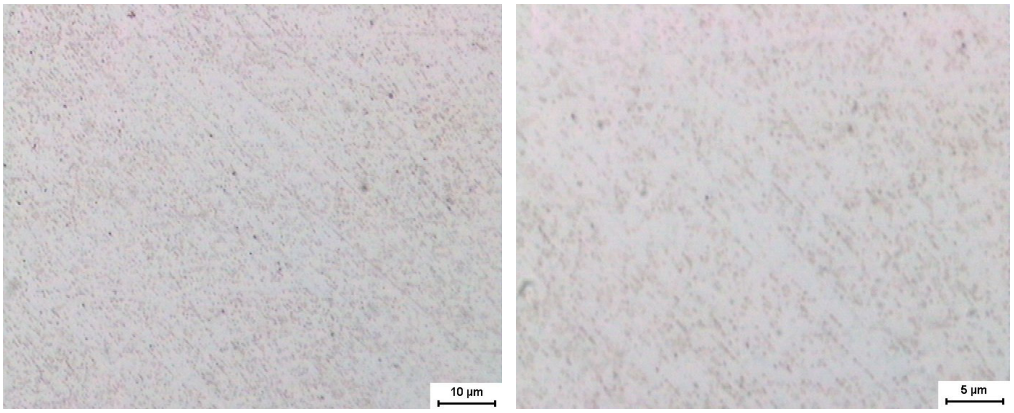
Şekil 6.44: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı renkli kaplama bölgesi SEM görüntüleri, (a) 2500x, (b) 7500x



(a) (b)

Şekil 6.45: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde açık sarı renkli kaplama bölgesi ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 20x, (b) 50x

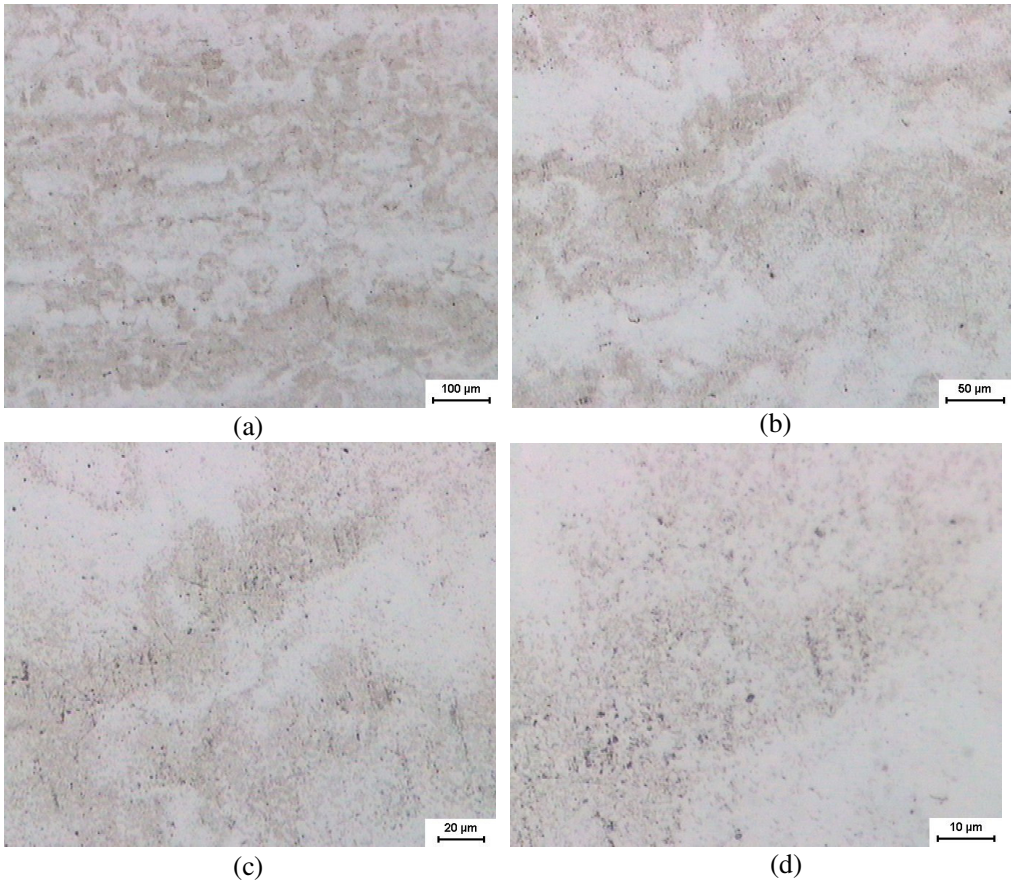
Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numuneye Tablo 6.3' teki koşullarda 3 A/dm^2 akım uygulanarak, 15 dakika süre ile 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren banyo içerisinde yapılan elektrolitik renklendirme işlemi sonucunda numunenin yüzeylerinde renksiz ince bir kaplama elde edilmiştir. Bu kaplamanın yapısını ve numune yüzeyindeki dağılımını incelemek amacıyla kaplanmış numunenin yüzeylerinde ışık mikroskobunda farklı büyütmelerde incelemeler yapılmıştır.



(a) (b)

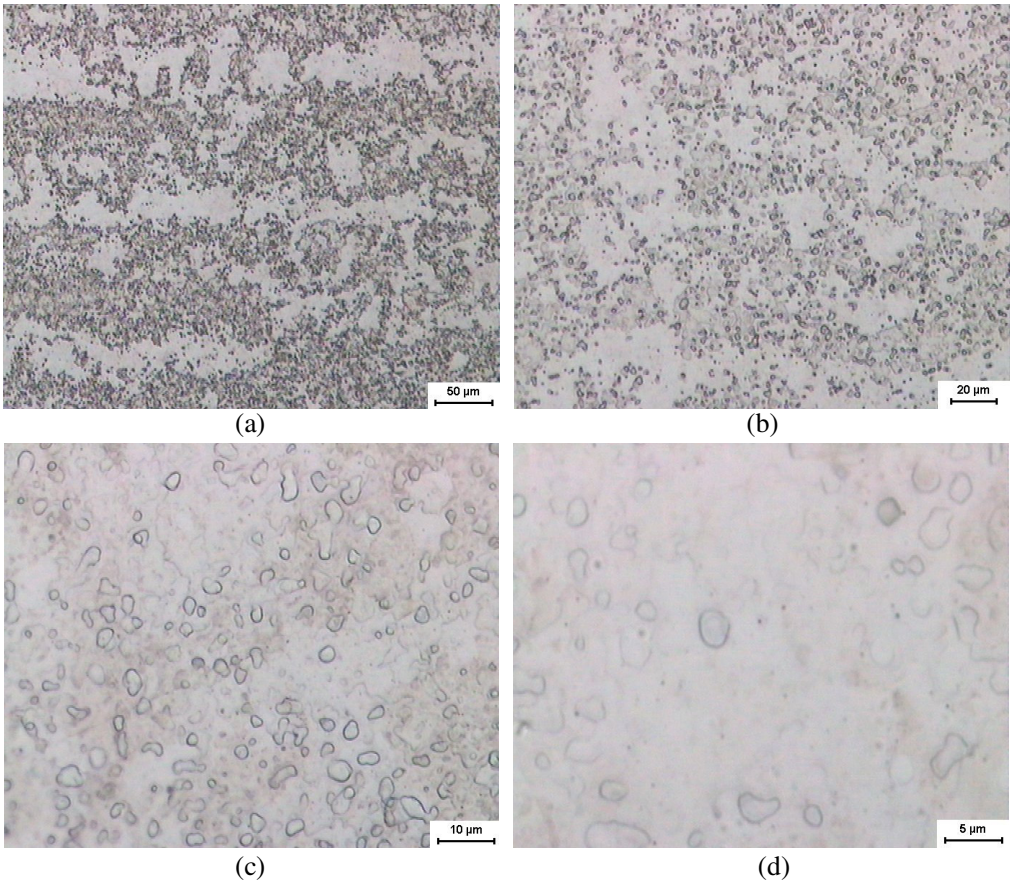
Şekil 6.46: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numuneye 15 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 50x, (b) 100x

Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numuneye Tablo 6.3' teki koşullarda 3 A/dm^2 akım uygulanarak, 30 dakika süre ile 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren banyo içerisinde yapılan elektrolitik renklendirme işlemi sonucunda numunenin yüzeylerinde aynı koşullarda 15 dakika yapılan kaplamaya göre daha kalın ve mat bir kaplama elde edilmiştir. Bu kaplamanın yapısını ve numune yüzeyindeki dağılımını incelemek amacıyla kaplanmış numunenin yüzeylerinde yapılan ışık mikroskobu incelemeleri Şekil 6.47' de verilmiştir. Yapılan incelemelerde 30 dakika süre ile uygulanan kaplama sonrası kaplama yüzeyinde oluşan çökeltilerin aynı koşullarda 15 dakika uygulanan kaplama işlemi sonrası elde edilen çökeltilerle aynı türde fakat daha yoğun miktarda olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun kaplamanın daha kalın ve mat renkte olmasında etkili olduğu düşünülmektedir.

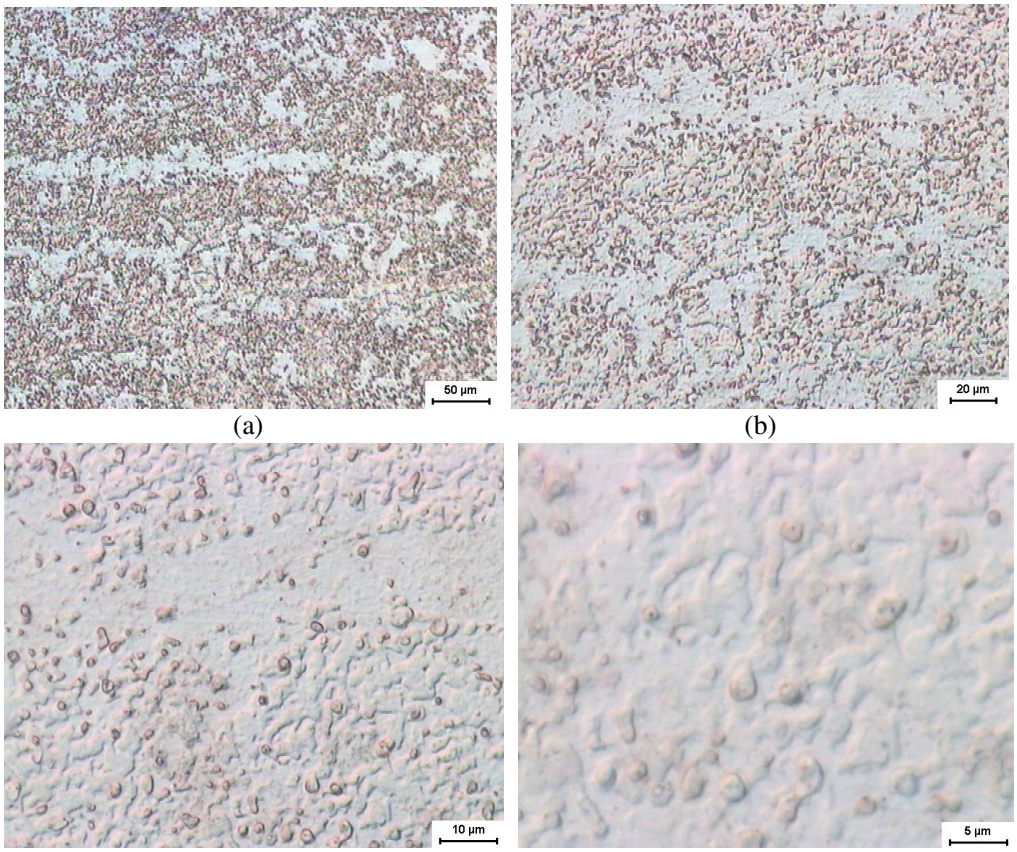


Şekil 6.47: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x, (d) 50x

Fosfat kaplama yapılmamış 316 paslanmaz çelik numuneye Tablo 6.3' teki koşullarda 3 A/dm^2 akım uygulanarak, 30 dakika süre ile 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren banyo içerisinde yapılan elektrolitik renklendirme işlemi sonucunda numunenin yüzeylerinde elde edilen renksiz kaplama yüzeyi ışık mikroskobunda incelenerek fosfat kaplandıktan sonra renklendirme işlemi uygulanan numunelere göre yapısal bir farklılığın olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 6.48 ve 6.49' daki mikroyapı görüntülerinden de görüldüğü gibi fosfat kaplama sonrası renklendirme işlemi yapılan numunelerde kaplama yüzeyinde elde edilen çökeltilerden daha farklı oluşumların meydana geldiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.48: Fosfat kaplama yapılmamış 316 paslanmaz çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri,
(a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 100x

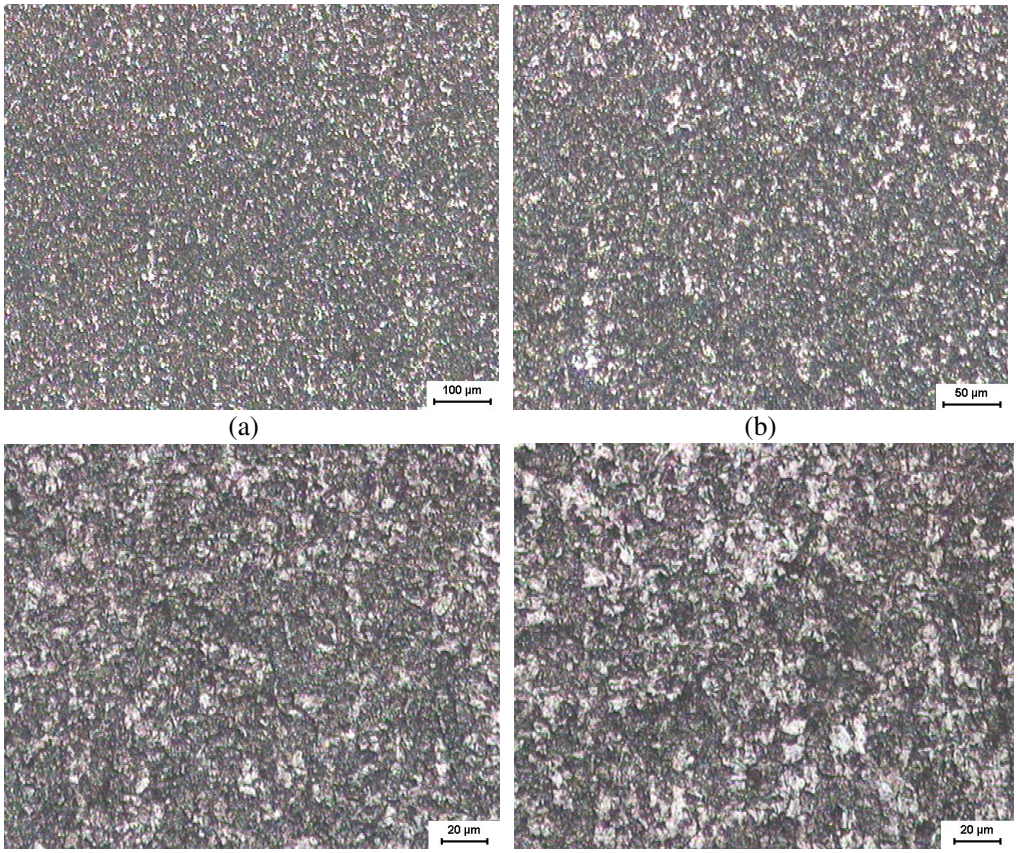


(a) (b)

(c) (d)

Şekil 6.49: Fosfat kaplama yapılmamış 316 paslanmaz çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu dik kontrast görüntüleri,
(a) 10x, (b) 20x, (c) 50x, (d) 100x

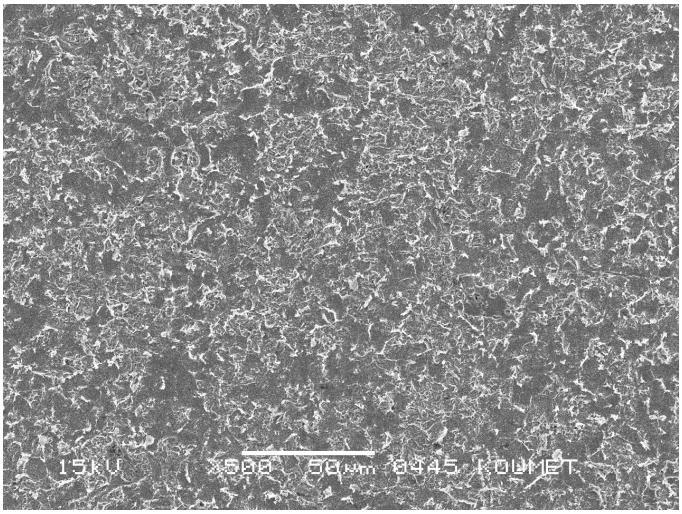
Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye Tablo 6.3' teki koşullarda 3 A/dm^2 akım uygulanarak, 30 dakika süre ile 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren banyo içerisinde yapılan elektrolitik renklendirme işlemi sonucunda renklendirme işlemi uygulanmış paslanmaz çelik numunelere göre daha kalın, koyu ve mat bir kaplama elde edilmiştir. Bu kaplamanın yapısını ve numune yüzeyindeki dağılımını incelemek amacıyla kaplanmış numunenin yüzeylerinde yapılan ışık mikroskobu ve SEM incelemeleri yapılmıştır. Yapılan incelemelerde fosfat kaplama yapılmış St-37 çeliğinin elektrokimyasal renklendirme işleminde renklendirme çözeltisinin yoğun asidik ortamına karşı nötr olarak davranmayıp, reaksiyona girerek kararlı bir yapı sergileyemediği, amorf yapıdaki yüksek enerjili tane sınırlarının ve ferritik matrisin yenime uğradığı görülmüştür.



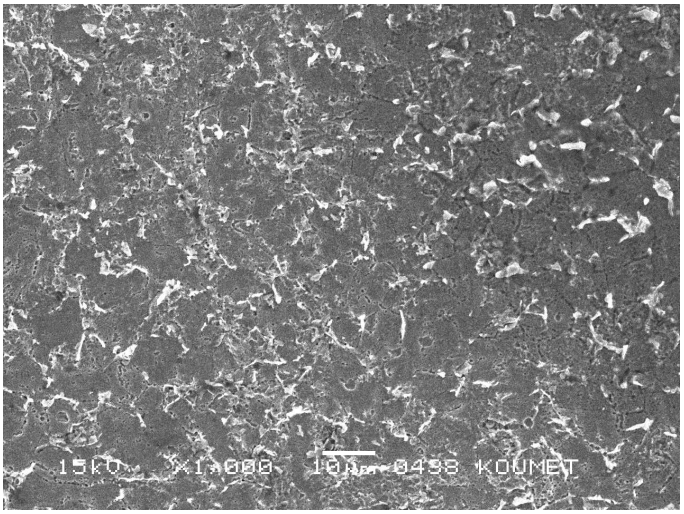
(a) (b)

(c) (d)

Şekil 6.50: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin ışık mikroskobu görüntüleri, (a) 5x, (b) 10x, (c) 20x, (d) 20x

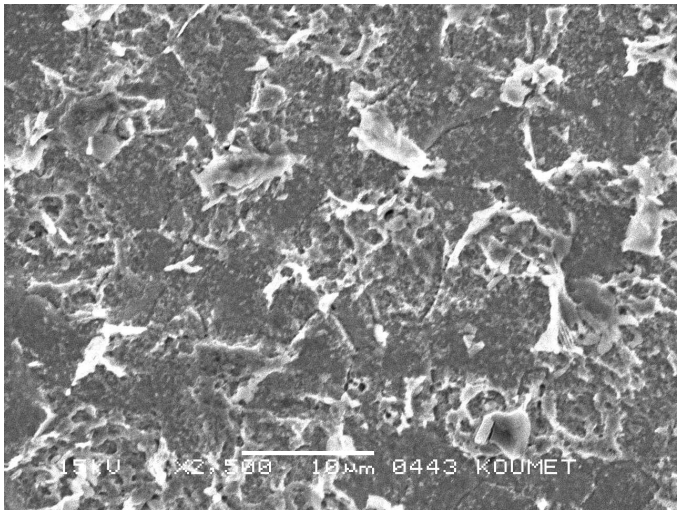


(a)

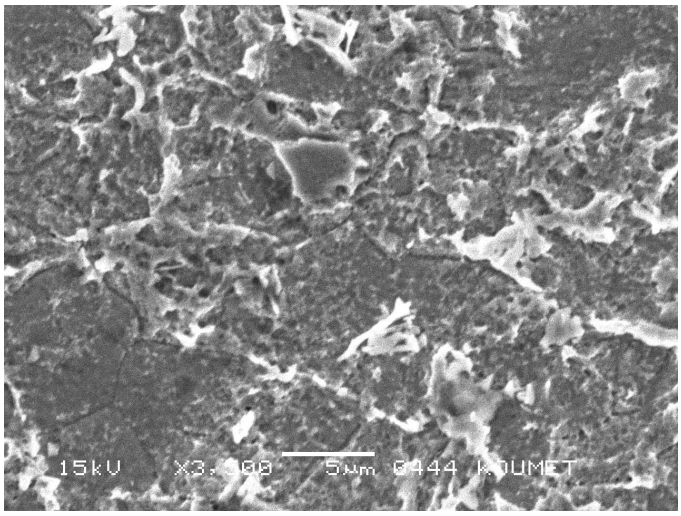


(b)

Şekil 6.51: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri, (a) 500x, (b) 1000x



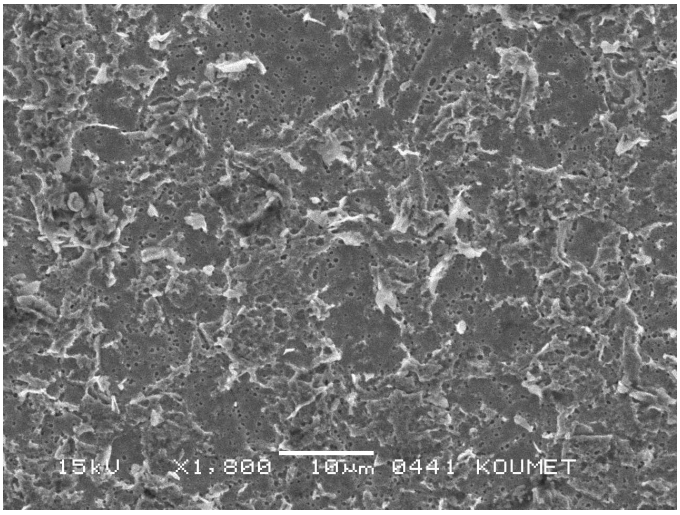
(a)



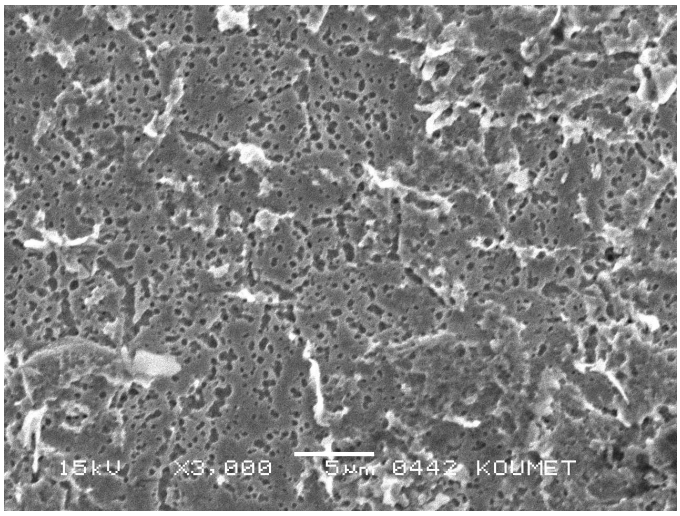
(b)

Şekil 6.52: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri, (a) 2500x, (b) 3000x

Yapılan incelemelerde renklendirme işlemi öncesinde uygulanan fosfatlama işlemi ile numune yüzeyinde oluşturulan çok ince kaplamanın altlık malzeme ile renklendirme çözeltisi arasında koruyucu bariyer oluşturamadığı saptanmıştır.



(a)



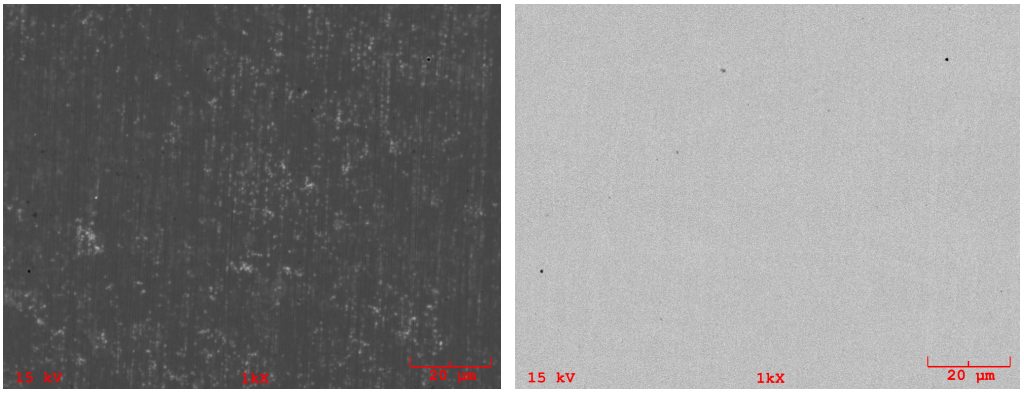
(b)

Şekil 6.53: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri, (a) 1800x, (b) 3000x

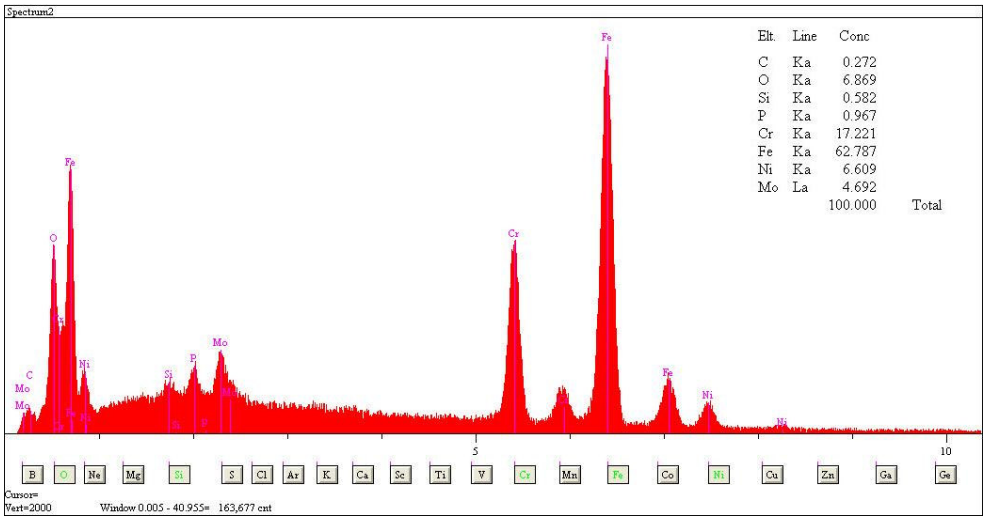
6.5.2. EDX analizi

Elektrokimyasal yöntemle fosfat kaplama ve renklendirme işlemleri uygulanan numunelerde kaplama yüzeylerinde yapılan ışık mikroskobu ve SEM incelemelerinde saptanan fazları tayin etmek amacıyla EDX analizi yapılmıştır. İncelenen yüzeylerde genel olarak ve noktasal olarak analizler yapılarak kimyasal kompozisyonları hakkında bilgi edinilmiştir.

Tablo 6.2' deki koşullarda 1 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama sonucunda numunenin bütün yüzeylerinde koyu metalik mavi renkte kaplama elde edilen 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde EDX analizi yapılarak ışık mikroskobu ve SEM incelemelerinde gözlenen çökeltiler ve kaplama yüzeyinin kimyasal kompozisyonları saptanmıştır. Analize göre yüzeyde ve yüzeydeki çökeltilerde fosfat kaplama banyosundaki fosfor, molibden ve flor elementleri ile demir, krom elementleri tespit edilmiştir. SEM görüntüsünde beyaz renkte görülen çökeltide yapılan EDX analizinde flor elementi miktarının yüzeydeki gri ve koyu gri bölgeye göre daha fazla olduğu, fosfor ve molibden miktarının ise yüzeydeki gri ve koyu gri bölgeye göre daha az olduğu saptanmıştır.

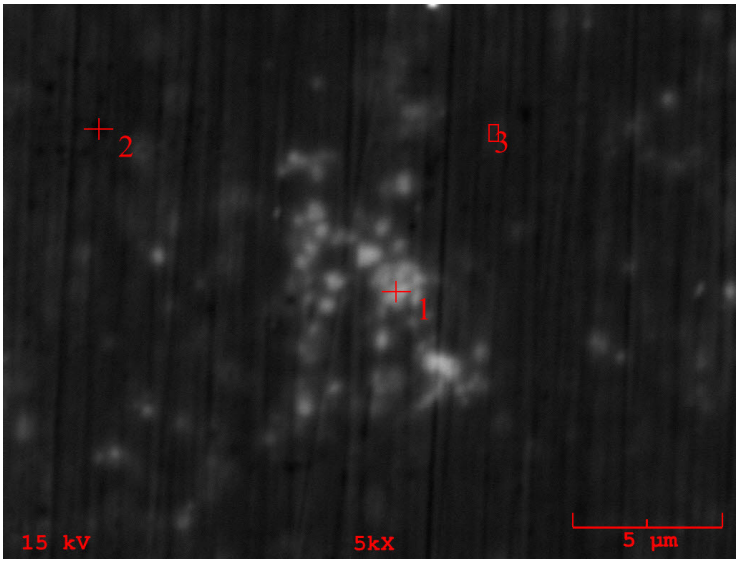


(a) (b)

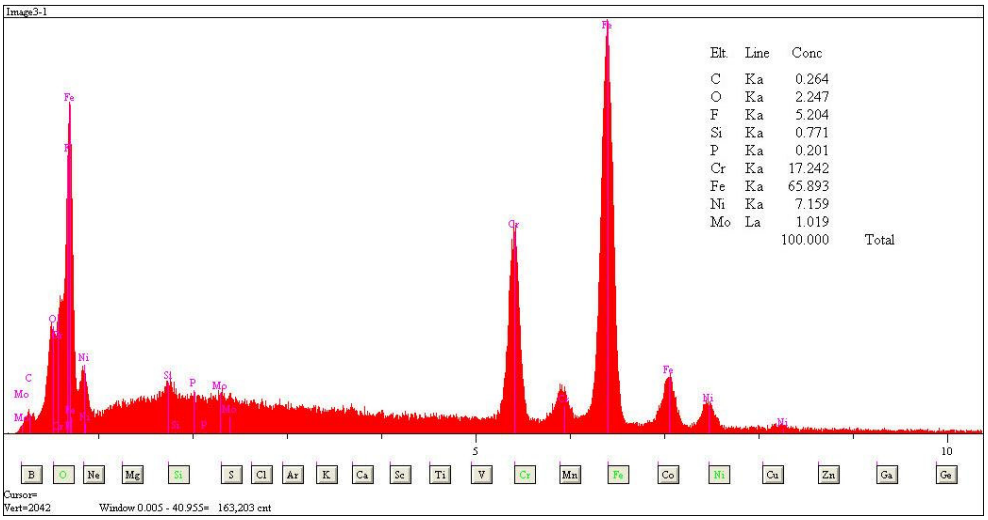


(c)

Şekil 6.54: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumu, (a) topografik kontrast 1000x, (b) materyal kontrast 1000x, (c) yüzeyin genel olarak EDX spektrum görüntüsü

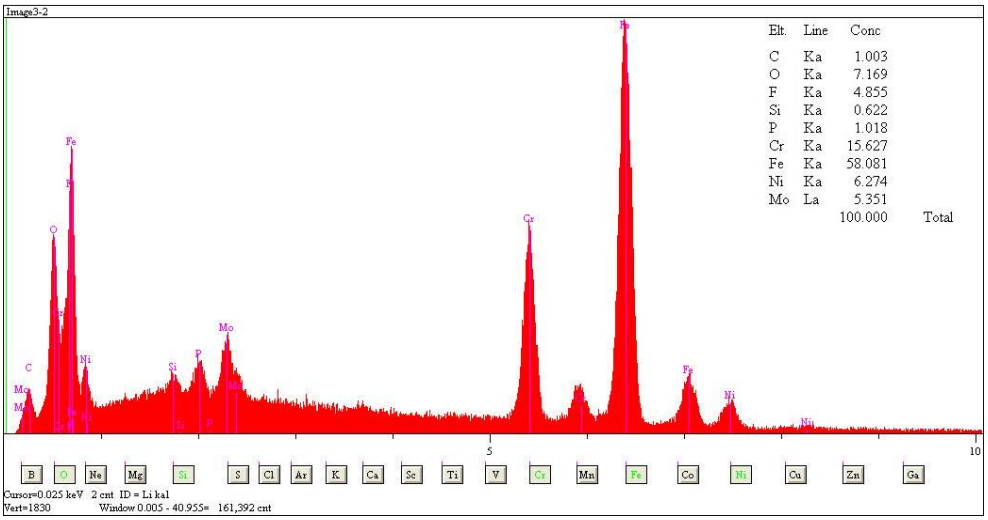


(a)

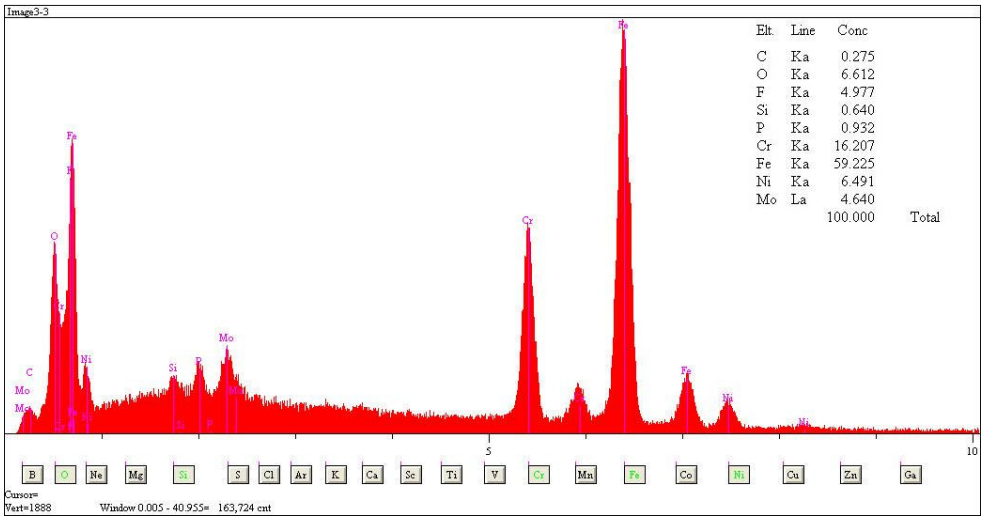


(b)

Şekil 6.55: Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları, (a) 5000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (d) 3 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü



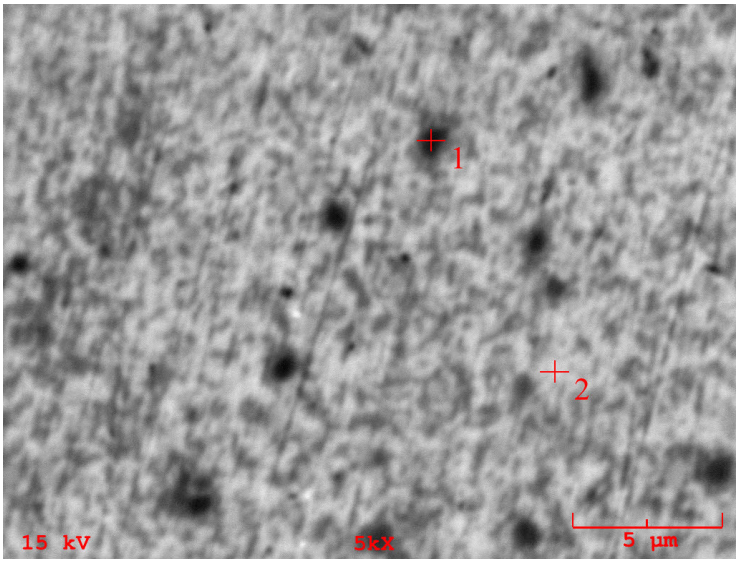
(c)



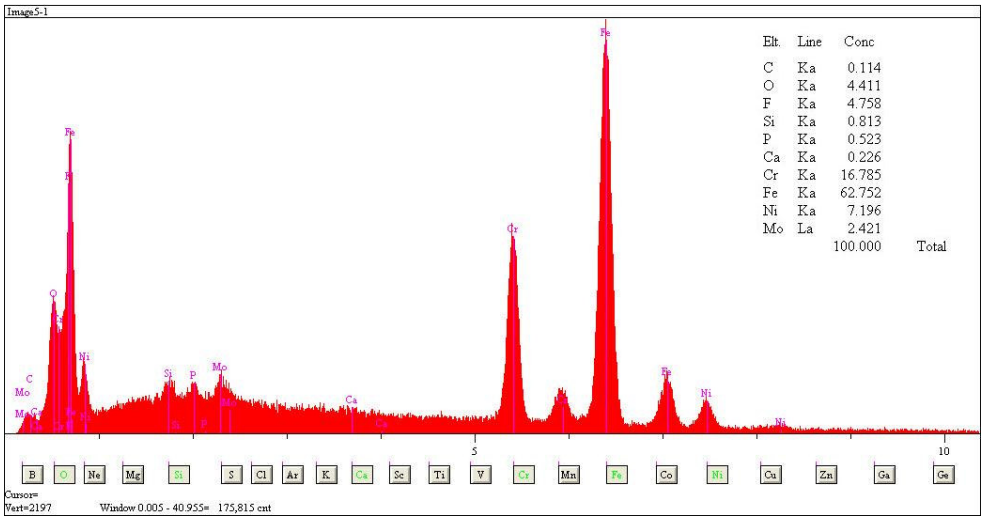
(d)

Şekil 6.55: (Devamı) Fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları, (a) 5000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (d) 3 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü

Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı kaplama bölgesinde yüzeyde oluşan çökeltiler ve kaplama yüzeyinde EDX analizi yapılarak mavi renkteki kaplama bölgesinin kimyasal kompozisyonu ile kıyaslanmıştır. Sarı kaplama bölgesinde çökeltilerde ve yüzeyde demir miktarının mavi renkteki kaplama bölgesindekilere göre daha fazla olduğu, fosfor miktarının ise mavi kaplama bölgesindekine göre daha az olduğu saptanmıştır.

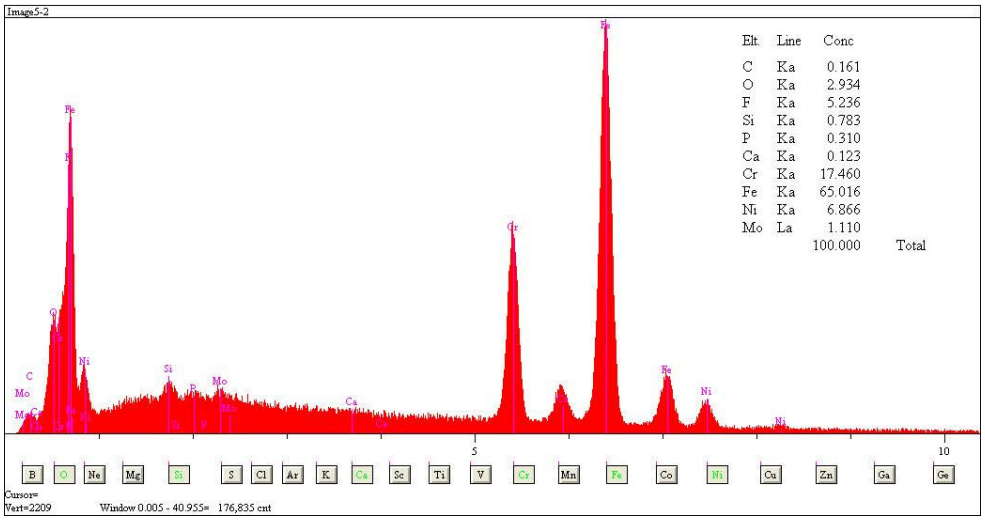


(a)



(b)

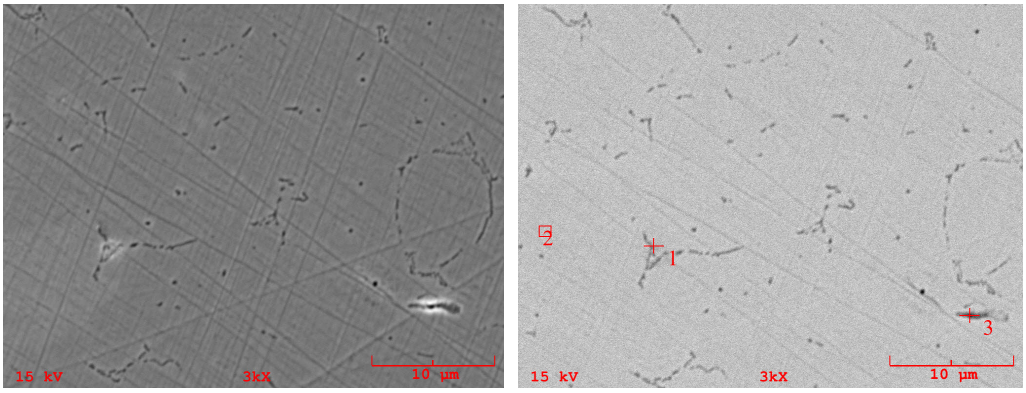
Şekil 6.56: Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı kaplama bölgesi SEM görüntüsü ve EDX spektrumları (a) 5000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü



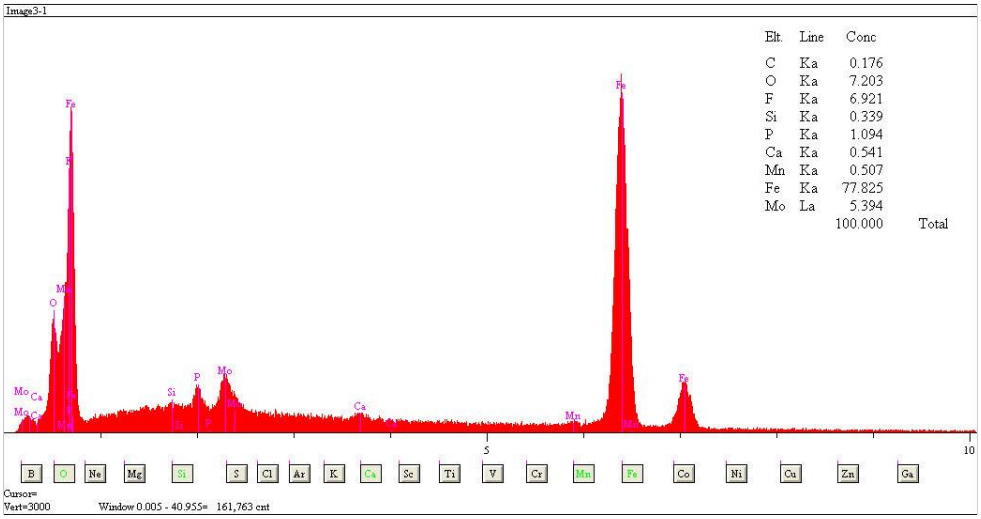
(c)

Şekil 6.56: (Devamı) Heterojen yapıda fosfat kaplama yapılmış 304 paslanmaz çelik numune yüzeyinde koyu sarı kaplama bölgesi SEM görüntüsü ve EDX spektrumları (a) 5000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü

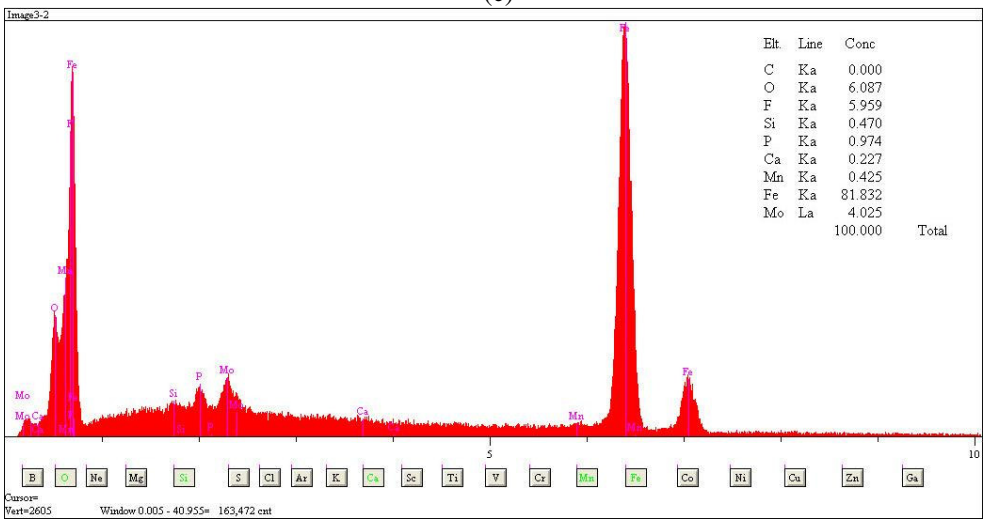
Tablo 6.2' deki koşullarda 1 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama sonucunda numunenin bütün yüzeylerinde metalik mavi renkte kaplama elde edilen St-37 çelik numune yüzeyinde yapılan ışık mikroskobu ve SEM incelemelerinde gözlenen tane sınırlarındaki fazlar ve kaplama yüzeyinin kimyasal kompozisyonları bu bölgelerde EDX analizi yapılarak saptanmıştır. Analize göre 1 ve 3 nolu bölgelerde fosfor miktarının 2 nolu bölgedekinden daha fazla ve demir miktarının ise daha az olduğu saptanmıştır.



(a) (b)

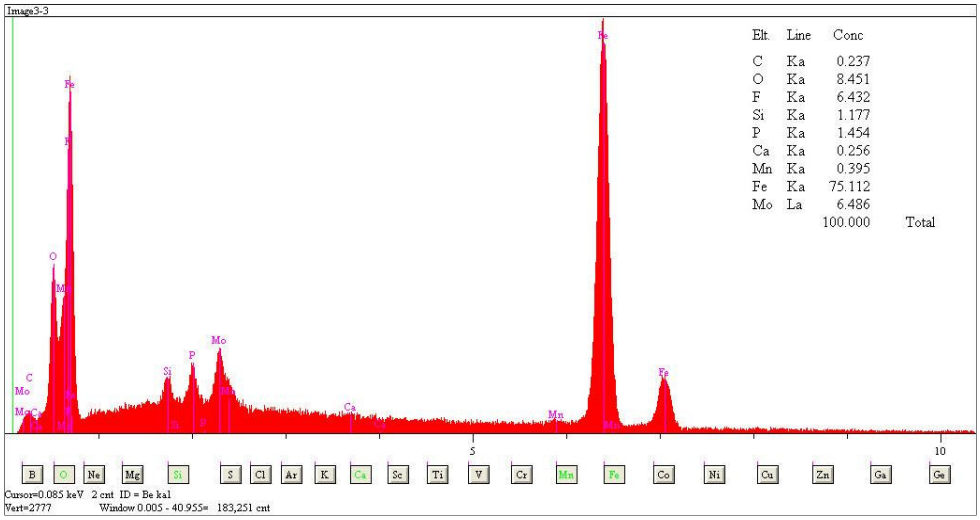


(c)



(d)

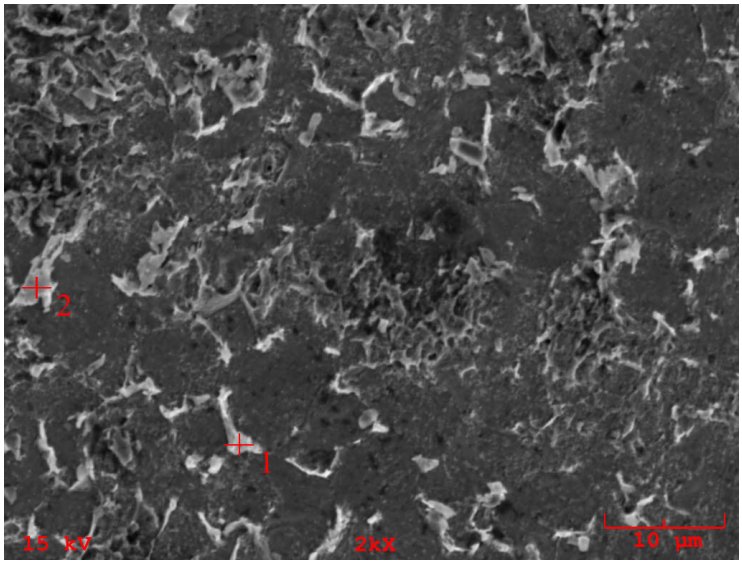
Şekil 6.57: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları, (a) topografik kontrast 3000x, (b) materyal kontrast 3000x (c) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (d) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (e) 3 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü



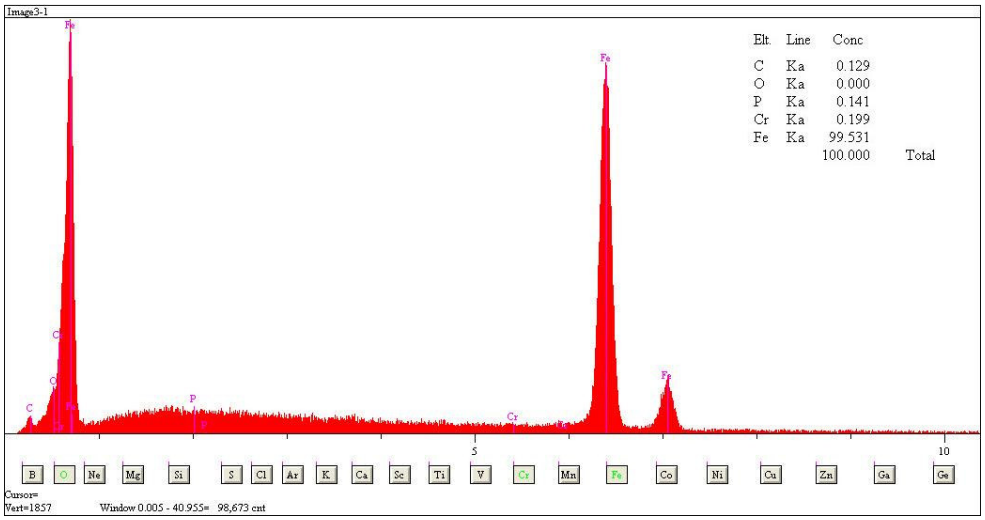
(e)

Şekil 6.57: (Devamı) Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numune yüzeyinin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları, (a) topografik kontrast 3000x, (b) materyal kontrast 3000x (c) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (d) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (e) 3 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü

Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye Tablo 6.3' teki koşullarda 3 A/dm^2 akım uygulanarak, 30 dakika süre ile 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren banyo içerisinde yapılan elektrolitik renklendirme işlemi sonucunda renklendirme işlemi uygulanmış numunede EDX analizi yapılarak 1 ve 2 nolu bölgelerin kimyasal kompozisyonu saptanmıştır. Bu bölgelerin asidik renklendirme çözeltisinde yenime uğramayan yerler olduğu düşünülmektedir.

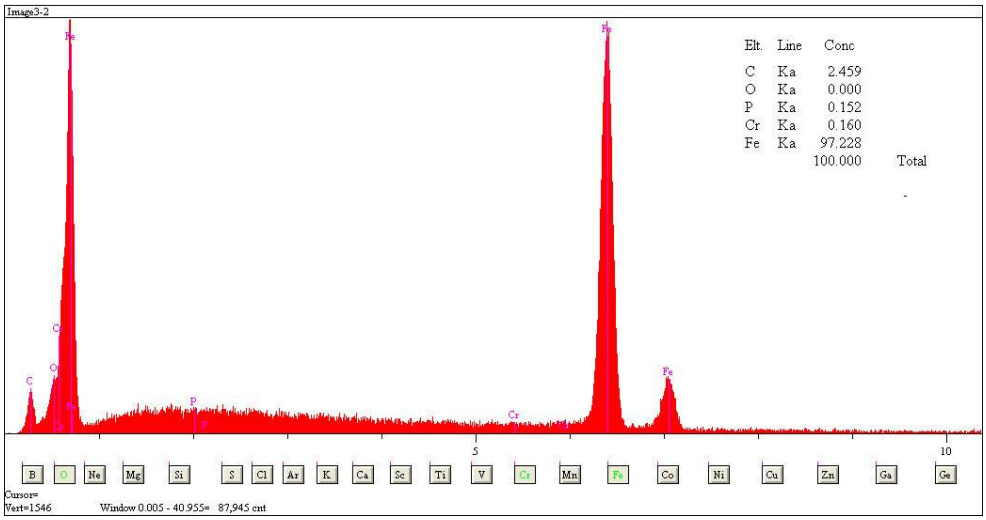


(a)



(b)

Şekil 6.58: Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları, (a) 2000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü



(c)

Şekil 6.58: (Devamı) Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numuneye 30 dakika süre ile 3 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan renklendirme işlemi sonrası elde edilen kaplama yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları, (a) 2000x, (b) 1 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü, (c) 2 nolu bölgenin EDX spektrum görüntüsü

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; çelik malzemelerin elektrokimyasal yöntem ile renklendirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda 304, 316 östenitik paslanmaz çelikleri ve St-37 çeliği olmak üzere üç farklı kimyasal kompozisyona sahip çelik türüne elektrolitik kaplama yöntemi ile fosfat kaplama ve sonrasında 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren renklendirme banyosunda çeşitli kaplama denemeleri yapılarak yüzeyde oksit tabakaları oluşturularak farklı renklerde çelikler elde edilmeye çalışılmıştır.

304, 316 paslanmaz çelikleri ve St-37 çeliğinde Tablo 6.2' deki koşullarda 1 A/dm^2 akım uygulanarak yapılan fosfat kaplama sonucunda numunelerin bütün yüzeylerinde homojenliği yüksek, metalik mavi renkte, St-37 çeliğinde 0.45 g/m^2, 316 paslanmaz çelikte 0.51 g/m^2 ve 304 paslanmaz çelikte 0.60 g/m^2 ağırlığa sahip çok ince kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama ağırlığı arttıkça kaplama renginin koyulaştığı gözlemlenmiştir. Kaplama sonrası bu numunelerde kaplama yüzeyinde yapılan ışık mikroskobu ve SEM incelemelerinde renkli kaplama oluşumunu sağladığı düşünülen farklı miktarlarda çökelti ve fazların var olduğu gözlemlenmiştir. Bu bölgelerde noktasal ve genel olarak yapılan EDX analizleri ile renkli kaplama oluşumunu sağlayan elementler saptanmıştır. Renkli kaplama filminin paslanmaz çelik numunelerde fosfor, molibden, flor, demir ve krom içerdiği, St-37 çelik numunelerde ise fosfor, molibden, flor ve paslanmaz çeliğe göre daha yüksek miktarda demir içerdiği belirlenmiştir. Paslanmaz çelik ve karbon çeliği numunelerinde renkli tabakayı oluşturan fazların paslanmaz çeliklerde genellikle küresel çökeltiler halinde, karbon çeliğinde ise genellikle tane sınırlarında oluşmuş fazlar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu oluşumların yoğun olduğu yerlerde numune yüzeyinin daha koyu mavi renkte olduğu anlaşılmıştır. Heterojen yapıda fosfat kaplanmış paslanmaz çelik yüzeyinde yapılan ışık mikroskobu ve SEM incelemelerinde ise akım yoğunluğu, karıştırma hızı gibi kaplama parametrelerinin kaplama kalınlığı ve kaplama sonrası renk tonunda etkili olduğu saptanmıştır. Farklı

kaplama parametreleri uygulanarak farklı kalınlıklarda, açık sarı, sarı, açık mavi ve koyu mavi renklerde kaplamaların elde edilebileceği gözlemlenmiştir.

Fosfat kaplama sonrası 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 içeren renklendirme banyosunda yapılan kaplama denemelerinde istenilen renk oluşumlarına ulaşılamamıştır. Kaplama parametreleri değiştirilerek farklı kaplama denemeleri uygulanmıştır fakat numune yüzeyinde düşük kalitede, farklı kalınlıklarda, renksiz (gri-mat) krom kaplamalar elde edilmiştir. Kullanılan renklendirme kaplama banyosu standart sert krom kaplama banyosundan farklı olarak yüksek miktarda derişik sülfürik asit içermektedir. Fosfat kaplama yapılmış St-37 çelik numunelere Tablo 6.3' teki koşullarda 3 A/dm^2 akım ve 30 dakika süre ile 2.5M CrO_3+5M H_2SO_4 banyo konsantrasyonunda yapılan elektrolitik renklendirme işlemi sonucunda; oluşan kaplamanın renklendirme işlemi uygulanmış diğer paslanmaz çelik (304-316) numunelere göre daha kalın, koyu ve gri-mat yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan incelemelerde beklenildiği gibi, fosfat kaplama yapılmış St-37 çeliğinin elektrokimyasal renklendirme işleminde renklendirme çözeltisinin yoğun asidik ortamına karşı nötr olarak davranmayıp, reaksiyona girerek kararlı bir yapı sergileyemediği, amorf yapıdaki yüksek enerjili tane sınırlarının ve ferritik matrisin yenime uğradığı görülmüştür. Aynı zamanda, renklendirme işlemi öncesinde uygulanan fosfatlama işlemi ile numune yüzeyinde oluşturulan çok ince kaplamanın altlık malzeme ile renklendirme çözeltisi arasında koruyucu bariyer oluşturamadığı saptanmıştır. Bunun nedeni olarak yüzeydeki fosfat kaplamanın çok ince film şeklinde olması söylenebilir.

Deneysel çalışmada kaplama banyo koşulları bu konuyla ilgili patentlerde verilen kimyasal kompozisyonlara göre hazırlanmıştır. Ancak patentlerde bu yöntemin uygulanma tekniği ile ilgili olarak detay bilgi verilmemiştir.

Sonuç olarak; elektrolitik fosfat kaplama işlemi ile farklı çelik malzemeler yüzeyinde homojen, renkli (açık-koyu sarı, açık-koyu mavi) film kaplamalar elde edilebilmiştir. Kaplama kalitesi açısından bu tür uygulamalarda altlık malzeme olarak en uygun çeliğin 304 paslanmaz çelik olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Çelik, K., " Elektrolitik Çinko Kaplama ve İşletme Parametrelerinin Kaplama Kalitesine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Eskişehir, (2006).

[2] Evcin, A., 2006, " Kocaetepe Üniversitesi Kaplama Teknikleri Ders Notları", http://www.kimmuh.com/evcin/coating/coating6.pdf **(Ziyaret tarihi: 05 Şubat 2011)**

[3] Gökergil, H.M., "Çinko, Nikel ve Nikel/Kobalt Kaplanmış Yüksek Karbonlu Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kocaeli, (2010).

[4] MEGEP, " Metal Teknolojisi – Yüzeyleri Renklendirme ve Parlatma", ***Milli Eğitim Bakanlığı***, Ankara, (2007).

[5] Lin, C.J., Duh, J.G., " Elemental Redistribution in Coloured Films on SUS304 Stainless Steel Produced by Current Pulse Method", ***Surface and Coating Technology***, 85, 175-182, (1996).

[6] Yalçın, H., Koç, T., " Elektrokimya", ***Palme Yayıncılık***, (1999).

[7] Dedeli, A., " Fosfatlama Banyosu Atıksularının Elektrokimyasal Arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, ***Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü***, Gebze, (2008).

[8] "Metalurji Laboratuvarı I Ders Notları", ***Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü***, Kocaeli, (2004).

[9] Zeren, A., "Elektrokimya: Temel Bilgiler", ***Birsen Yayınevi***, (1999).

[10] Galvonateknik.org, 2010, "Elektrometal Kaplama Tekniği Ders Notları 2", http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/02.pdf **(Ziyaret Tarihi: 9 Kasım 2010)**

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

[12] Galvonateknik.org, 2010, "Elektrometal Kaplama Tekniği Ders Notları 5", http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/05.pdf **(Ziyaret Tarihi: 9 Kasım 2010)**

[13] Uysal, M., " Elektrolitik Kalay Kaplama ve Oksidasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Sakarya, (2007).

[14] Demircan, M., " Elektrolitik Kaplamada Organometalik Malzemelerin Kaplama Verimliliğine Etkisi", ***Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kocaeli, (2008).

[15] Galvonateknik.org, 2010, "Elektrometal Kaplama Tekniği Ders Notları 4", http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/04.pdf **(Ziyaret Tarihi: 9 Kasım 2010)**

[16] Galvonateknik.org, 2010, "Elektrometal Kaplama Tekniği Ders Notları 3", http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/03.pdf **(Ziyaret Tarihi: 9 Kasım 2010)**

[17] " Ürün Kataloğu", www. ilve.com/yüzey işlem, **(Ziyaret Tarihi: 17 Aralık 2010)**

[18] Çağlaroğlu, A., "AISI 1045 Çeliğinin Fretting Yorulmasına ve Korozyon Davranışına Fosfat Kaplamanın Etkisi", Yüksek Lisan Tez, ***Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Erzurum, (2006).

[19] Sinha, P.K., Feser, R., "Phosphate Coating on Steel Surface by an Electrochemical Method", ***Surface and Coating Technology***,161. 158-168, (2002).

[20] US 2004/0094236 A1, "Methods For Passivating Stainless Steel", ***United States Patent Application Publication***, (2004).

[21] " Ürün Kataloğu", www. eksenkimya.com/ürünler, **(Ziyaret Tarihi: 20 Aralık 2010)**

[22] Narayanan, T.S.N., Jegannathan, S., Ravichandran, K., "Corrosion Resistance of Phosphate Coatings Obtained by Cathodic Electrochemical Treatment: Role of Anode–Graphite Versus Steel", ***Progress in Organic Coatings***, 55, 355-362, (2006).

[23] Farias, M.C.M, Santos, C.A.L., Panossian, Z., Sinatora, A., "Friction Behavior of Lubricated Zinc Phosphate Coatings", ***Wear***, 266, 873-877, (2009).

[24] Wang, C.M., Liau, H.C., Tsai, W.T., "Effect of Heat Treatment on The Microstructure and Electrochemical Behavior of Manganese Phosphate Coating", ***Materials Chemistry and Physics***, 102, 207-213, (2007).

[25] Kikuti, E., Bocchi, N., Pastol, J.L., Ferreira M.G., Montemor M.F., Belo, M., Simoes, A.M., "Composition and Structure of Coloured Oxide Films on Stainless Steel Formed by Triangular Current Scan and Cathodic Hardening Treatment", ***Corrosion Science***, 49, 2303-2314, (2007).

[26] Fujimoto, S., Tsujino, K., Shibata, T., " Growth and Properties of Cr-Rich Thick and Porous Oxide Films on Type 304 Stainless Steel Formed by Square Wave Potantial Pulse Polarisation", ***Electrochimica Acta***, 47, 543-551, (2001).

[27] US 3755117, "Coating Stainless Steel",***United States Patent***, (1973).

[28] US 4269633, "Method for Coloring Stainless Steel", ***United States Patent***, (1981).

[29] Cheng, Z., Xue, Y., Tang, Z., An, L., Tian, Y., "A One-Step Process for Chemical Coloring on Stainless Steel", ***Surface and Coating Technology***, 202, 4102-4106, (2008).

[30] Wang, J.H., Duh, J.G., Shih, H.C., "Corrosion Characteristics of Coloured Films on Stainless Steel Formed by Chemical Inco and A.C. Processes", ***Surface and Coating Technology***, 78, 248-254, (1996).

[31] Wang, J.H., Duh, J.G., "Colour Tone and Chromaticity in A Coloured Film on Stainless Steel by Alternating Current Electrolysis Method", ***Surface and Coating Technology***, 73, 46-51, (1995).

[32] "Paslanmaz Çelik Yüzeyleri Kılavuzu", www.euro-inox.org, **(Ziyaret Tarihi: 05 Ocak 2011)**

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2004-2005 eğitim-öğretim yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2007-2008 eğitim-öğretim yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisi ünvanı alarak mezun oldu. 2008-2009 eğitim-öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2009 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.