

**T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ FEN
BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PİRİNÇ KAPLAMANIN ZAMAK - 5 KOROZYONUNA
ETKİSİ**

Selma ÖZABDAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN

Doç. Dr. Abdurrahman ASAN

NİSAN 2014

ÇORUM

Selma Özabdal tarafından hazırlanan "Pirinç Kaplamanın Zamak -5 Korozyonuna Etkisi" adlı tez çalışması 30/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Üye: Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL



Üye: Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN



Danışman: Doç. Dr. Abdurrahman ASAN



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/04/2014 tarih ve 2014/05 sayılı kararı ile Selma ÖZABDAL'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Unvanı Adı Soyadı

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Selma ÖZABDAL

PİRİNÇ KAPLAMANIN ZAMAK-5 KOROZYONUNA ETKİSİ

Selma ÖZABDAL

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2014

ÖZET

Bu çalışmada, optimum soğuk sarı kaplama koşulları belirlenerek, soğuk sarı kaplamanın zamak-5'in korozyonuna etkisi araştırılmıştır. Soğuk sarı kaplama koşullarının belirlenmesinde optimum sıcaklık, akım, süre ve banyo bileşim parametreleri belirlenmiştir. Zamak-5 üzerindeki zemin kaplama olarak kullanılan soğuk sarı kaplamanın korozyona karşı dayanımı, İklimlendirme, Tuz Testi ve Tafel Polarizasyon metodları ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre optimum 20 °C, 0,8 amper, pH=10 ve banyo bileşim değerleri belirlenmiştir. Soğuk sarı kaplama NaCl ortamda zamak-5'e göre % 55,14 korozyona karşı koruma sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler : Yüzey işlemler, Pirinç kaplama, Korozyon, Zamak

CORROSIVE EFFECT OF BRASS COATING IN ZAMAC -5 ALLOY

Selma ÖZABDAL

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2014

ABSTRACT

In this study, the optimal conditions of cold yellow coating were determined, and inhibition effect of this coating against corrosion were investigated on zamak-5. The optimum temperature, current, time and organizational values were determined in cold yellow coating on the zamak-5 were determined with by the methods of air-conditioning, salt test and Tafel Polarization. Optimum 20 °C, 0,8 Amper, pH=10 and composition of coating bath were determined according to the obtained results. The effect of inhibition of cold yellow coating were provided protection against % 55,14 corrosion in NaCl environment for to zamak-5 raw materials.

Keywords : Surface finishing, Brass Coating, Corrosion, Zamak

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde büyük emeği olan saygıdeğer Hocam, Doç.Dr.AbdurrahmanASAN 'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada desteğini esirgemeyen Timay A.Ş yönetim kuruluna teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili arkadaşım Kamuran Karadağ'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde en önemli maddi ve manevi desteği sağlayan, emeklerinin ve haklarının karşılığını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, çalışma süresince beni hep destekleyen, güvenen, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok sevdiğim canım annem Gülmen Yıldız'a, canım babam Bekir Yıldız'a, tüm çalışmalarında bana yol gösteren, yardımcı olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen hayat arkadaşım eşim Engin Özabdal'a ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Kaplama Banyosu.....	3
2.1.1. Anodik teknik yöntemler	5
2.1.2 Katodik teknik yöntemler.....	5
2.1.3. Endüstride kullanım alanları	6
2.1.4. Yüzey kaplamanın ana nedenleri	6
2.1.5. Kaplama yapılırken dikkat edilmesi gereken işlemler	6
2.1.6. Elektrolitik kaplama kalitesi üzerine etki eden faktörler	8
2.1.7. Bakırın kaplama metali olarak kullanımı ve önemi	9
2.1.8. Bakırın elektrokimyasal özellikleri	9
2.1.9. Asitli bakır banyoları	10
2.1.10. Hull Cell kontrolü metodu	12
2.1.11. Elektrolitik kaplamanın kalitesi üzerine etki eden faktörler	13
2.1.12. Mikro-çatlaklı krom	17
2.2. Siyanürlü Pirinç Banyosu	18
2.2.1. Siyanürlü pirinç banyosu özellikleri	18

2.2.2. Siyanürlü pirinç banyosu	19
2.2.3. Siyanürlü pirinç banyosunda kaplama kalınlığı.....	20
2.2.4. Siyanürlü pirinç banyolarında anot	22
2.2.5. Siyanürlü pirinç banyolarında analiz ve kontrol.....	22
2.3. Kaplamada Kullanılan Bazı Polimerler.....	22
2.3.1. Poliasetilen (PA)	22
2.3.2. Poliparafenilen (PPP).....	23
2.3.3. Polipirol (PPy)	23
2.3.4. İletken polimerle kaplamanın önemi	23
2.4. Zamak – 5 Alaşımı	25
2.4.1. Zamak kullanım avantajları	25
2.5. Korozyon	32
2.5.1. Korozyonun meydana gelişi.....	32
2.5.2. Korozyon nerede meydana gelir? Nasıl önlenir?	35
2.5.3. Korozyona etki eden faktörler	35
2.5.4. Korozyon ve çeşitleri	38
2.5.5. Korozyondan korunma yöntemleri	49
2.6. Elektrokimyasal Korozyon Hızı Ölçüm Teknikleri	56
2.6.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi	56
2.6.2. Çizgisel polarizasyon (Polarizasyon Direnci) yöntemi.....	57
2.6.3. Potansiyodinamik metodu.....	59
2.6.4. Dönüşümlü polarizasyon.....	59
2.6.5. Galvanik eşleşme	60
2.6.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	61
2.7. Yüzey Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler	61
2.7.1. X- Ray fotoelektron ve auger spektroskopisi.....	61
2.7.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	63
2.8. Pourbaix Diyagramları	64
2.9. Literatür Araştırması	64
3. MATERYAL VE METOT	75

3.1. Deneysel Yöntem 1	75
3.1.1. Hull Cell ile pirinç levha üzerine kaplama yapılması	75
3.2. Deneysel Yöntem 2	77
3.2.1. Tafel polarizasyon eğrileri	77
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	82
4.1. Kaplamaya Etki Eden Faktörler	82
4.1.1. Hull Cell çalışmasında sıcaklığın etkisi	82
4.1.2. Hull Cell çalışmasında akımın etkisi	83
4.1.3. Hull Cell çalışmasında pH'ın etkisi	84
4.1.4. Hull Cell çalışmasında derişimin etkisi	85
4.1.5. Tuz testi ve sonuçları	86
4.1.6. İklimdedirme testi ve sonuçları	87
4.2. Tafel Polarizasyon Eğrileri Sonuçları	89
4.2.1. Zamak- 5 hammadresinin elektrokimyasal davranışı	89
4.2.2. Ham zamak Tafel polarizasyon eğrisi	90
4.2.3. Zamak- 5 hammadresinin soğuk sarı kaplama davranışı	91
4.2.4. Zamak- 5 hammadresinin sıcak sarı kaplama davranışı	92
4.2.5. Kaplamasız ve kaplamalı Tafel karşılaştırmaları	94
5. YORUM VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Asitli bakır banyosu kuruluş değerleri	10
Çizelge 2.2. Siyanürlü pirinç reçetesi	20
Çizelge 2.3. Zamak kimyasal kompozisyonu	26
Çizelge 2.4. Zamak fiziksel özellikleri	26
Çizelge 2.5. İnhibitör türleri ve örnekleri.....	52
Çizelge 3.1. Soğuk sarı kuruluş değerleri	76
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan XRF analiz değerleri	79
Çizelge 4.1. Zamak-5 ve kaplama sonrası Tafel verileri	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hull Cell hücresi	13
Şekil 2.2. Hull Cell hücresinde pirinç levha üzeri bakır kaplanmış plaka	13
Şekil 2.3. Yoğun korozyon	17
Şekil 2.4. Yaygın korozyon.....	18
Şekil 2. 5. Korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.....	58
Şekil 2. 6. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi	60
Şekil 3.1. Hull Cell çalışma düzeneği	75
Şekil 3.2. Deney düzeneğinin genel görünüşü	77
Şekil 3.3. Ivium Compactstat Potansiyostat-Galvanostat Cihazı.....	78
Şekil 3.4. Korozyon hücresinin fotoğrafı.....	78
Şekil 3.5. Deneyde kullanılan Doygun Kalomel Elektrot (DKE).....	80
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklardaki Hull Cell plakaları.....	82
Şekil 4.2. Hull Cell çalışmasında akımın etkisi	83
Şekil 4.3. Hull Cell çalışmasında pH'ın etkisi	84
Şekil 4.5. Sodyum siyanür ilavesi	85
Şekil 4.6. Çinko sülfat ilavesi	85
Şekil 4.7. Bakır sülfat ilavesi	86
Şekil 4.8. Kaplamaların tuz testinden önceki haller.....	87
Şekil 4.9. Kaplamaların tuz testinden sonraki halleri	87
Şekil 4.10. İklimlendirme testinden önceki halleri	88
Şekil 4.11. İklimlendirme testinden sonraki halleri	88
Şekil 4.12. Zamak-5'in dönüşümlü potansiyel akım eğrileri.....	89
Şekil 4.13. Ham zamak Tafel polarizasyon eğrisi.....	90
Şekil 4.14. Zamak 5 üzerine soğuk sarı kaplama potansiyel akım eğrisi	91

Şekil 4.15. Zamak-5'in soğuk sarı kaplama Tafel polarizasyon eğrisi	92
Şekil 4.16. Zamak-5 üzerine sıcak sarı kaplama potansiyel akım eğrisi	93
Şekil 4.17. Zamak-5'in sıcak sarı kaplama Tafel polarizasyon eğrisi	94
Şekil 4.18. Kaplamalara ait karşılaştırmalı Tafel polarizasyon eğrileri.....	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
μm	Mikron
α_a ve α_c	Anodik ve katodik transfer
I	Ölçülen hücre akımı, amper
T	Sıcaklık
I_{cor}	Korozyon akımı
E_{cor}	Korozyon potansiyeli, volt
E	Elektroda uygulanan gerilim, volt
β_a, β_c	Anodik ve katodik Tafel katsayıları
ΔE	Potansiyel fark
R_p	Polarizasyon direnci
Kısaltmalar	Açıklama
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
PA	Poliasetilen
GSMH	Gayri Safi Millî Hasıla
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

1. GİRİŞ

Korozyonun neden olduğu doğrudan ve dolaylı kayıplar ülkemizde de ileri boyutlardadır. Sınai tesislerimizin büyük çoğunlukla deniz kıyılarında yoğunlaşması, ayrıca (ülkemizdeki) yeraltı petrol, doğal gaz ve su iletim ve dağıtım hatlarının giderek sıklaşması korozyondan korunmada etkinlik gerektirmekte ve korozyonu önleme çabalarında modern malzeme ve teçhizat kullanımını gerektirmektedir. Mevcut deneyimler, korozyonu önleme çabasında esasları ve uygulama ilkeleri yeterince bilinen metotların uygulanması ile korozyon kayıplarının önemli ölçülerde geri kazanılabileceğini göstermektedir. Bu nedenlerle, tesislerin bakımı ve işletmesinden sorumlu olan mühendislerin korozyon ve korozyondan korunmanın ilke ve uygulamaları hakkında bilgilendirmeleri giderek daha fazla önem taşıyacaktır.

Metal kaplama, günümüzde birçok endüstri kolu için gerekli bir prosestir. Çünkü metal kaplama ile elde edilen yüzey özelliklerini başka yöntemlerle elde etmek her zaman mümkün olamamaktadır. Zamak hammadde ile üretilen otomotiv ve metal aksesuar günümüzde yaygınlaşmaktadır. Genel olarak korozyona ve aşınmaya karşı gösterdikleri direnç nedeni ile daha çok tercih edilmektedir.

Zamak hammadde alaşımları endüstrinin hemen hemen her yerinde kullanılmaktadır. Otomotiv endüstrisi başta olmak üzere, ev eşyaları endüstrisi, hırdavat, büro makineleri, fotoğraf ve sinema makineleri, ziraat ve madencilikte kullanılan aletler, elektronik cihazlarda, spor malzemeleri, oyuncaklar, askeri malzemeler, hazır giyim sanayinde, düğme ve fermuar yapımında, otomobil radyatörleri, radyo ızgaraları, karbüratör, yakıt pompası, madeni kapı kolları, çamaşır makinası ve buzdolabı parçaları, radyo şasisi, aydınlatma ekipmanları, mikrofon, motor muhafazası, elektrikli mutfak aletleri, banyo boru bağlantıları, asma ve yale kapı kilitleri, karayolu markalama ve emniyet işaretleri, LPG parçaları, telefon gövdesi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Korozyondan korunma konusu yıllardan beri dile getirilen ancak bir türlü gereken önemin verilmediği, son yıllarda Avrupa Birliği sürecine girilmesiyle ve birlikte AB

standartların ve yabancı yatırımcıların dayatması ve ülkemizdeki bilinçli yetişmiş eleman sayısının artması neticesinde yavaş yavaş hak ettiği konuma ulaşmaktadır. Korozyondan dolayı uğranan ekonomik kayıp gelişmiş ülkelerde GSMH'nin %1'i iken az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde bu oran %5'lere ulaşmaktadır. Bu oran ülkemizin kaybetmeye tahammül edemeyeceği kadar yüksek rakamlarda kaynak kaybı anlamına gelmektedir.

Metalik parçaların korozyondan korunması veya korozyonunun yavaşlatılması için çeşitli önlemler alınmaktadır. Korozyonu önlemek için metalin bulunduğu ortam ile etkileşmesini engellemek gerekmektedir. Bunun en genel yolu, metal üzerinde bir film oluşturmak veya metali kaplamaktır. Korunacak metalin cinsi ve şekli yanında ortamın durumu da göz önüne alınarak metalik, inorganik ve organik kaplamalardan biri yapılabilir.

Bu çalışmada, üzerine soğuk sarı ve sıcak sarı kaplanan çalışma elektrotu zamak-5 hammaddesidir. Bu hammaddenin kullanılmasındaki amaç çok geniş kullanım alanına sahip olmasıdır.

Bu çalışmada amacımız; çalışma elektrodu olarak kullandığımız zamak-5 üzerine uygulanan siyanürlü bakırın, insan sağlığına olumsuz etkileri ve pahalı oluşu nedeni ile daha uygun olan sülfatlı soğuk sarı banyo kullanımının araştırılmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bir İtalyan bilim adamı olan Giovanni Galvani 18 yy.'de elektrik akımı ile çözelti içinde bulunan iyonların hareket ettiğini bulmuş ve bu yolla metal iyonlarını iki elektrot arasında yer değiştirebildiğini göstermiştir. Bu nedenle metal kaplamanın temelini bulduğu kabul edilmiş ve birçok yerde kullanılan galvaniz kelimesi bu bilim adamının soyadından gelmiştir. Daha sonra bu konuda birçok bilim adamı çalışmış ancak temel teorisini Faraday bulmuştur.

Metal kaplama sanayi hızla gelişen sanayi dalları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Gelişen teknoloji ve tesislerine rağmen metal kaplama sanayii büyük miktarda çevre kirliliğine neden olmaktadır. Metal kaplama tesisleri, belirlenen teknik dokümanlara uygun olarak ve birçok değişik metal malzemenin kullanım amacına yönelik işlem yapmaktadır.

Metallerin yüzeylerini korumak metalin kendisini korumaktır. Çünkü yüzeyde küçük bir noktada başlayan korozyon zaman içinde metalin iç kısımlarına doğru ilerler, paslanma ve çürüme gerçekleşir. Bu da metalin kullanımdaki ekonomik ömrünü kısaltır. Yılda üretilen demirin %20'sinin bu yolla devre dışı kaldığı düşünülürse, yüzeyi korumak amaçlı alınacak önlemlerin ne kadar değerli olduğu anlaşılabilir (Bali, 2013).

2.1. Kaplama Banyosu

Elektro kaplama, elektrik enerjisi kullanarak çözültideki metali bir yüzeye kaplama işi olduğuna göre basit bir kaplama banyosu içinde elektriği ileten çözülmüş metal tuzu veya bileşiği bulunduran bir tanktır. Bu bir kaplama banyosunun temel ve asıl gerekli olan özelliğidir fakat bu gerekliliklerin sağlanması iyi bir metal kaplama sonucu elde etmek için yeterli değildir. Buna göre bir kaplama banyosu elektriği ileten çözülmüş metal tuzu veya bileşiği ve elektrik enerjisini çözültiye iletmek için iki elektrot içerir.

Elektrotlar

Katot indirgenmenin gerekleŖtiđi elektrottur. Katot elektrolitik hücrede negatif, voltaik hücrede pozitif yüklüdür.

Anot yükseltgenmenin gerekleŖtiđi elektrottur. Anot elektrolitik hücrede pozitif, voltaik hücrede negatif yüklüdür.

Elektrolitik özeltilere Uygulanan İşlemler:

- 1-Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli,
- 2-Taşınırken enerji kaybı hiç olmamalı veya çok az olmalı,
- 3-Her yerde, örneğin endüstride, evlerde, taşıt araçlarında kullanılabilmesi,
- 4-Depolanabilmeli,
- 5-Tükenmez olmalı, kendini yenileyebilmeli,
- 6-Temiz olmalı,
- 7-Birim ktle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı,
- 8-Değişik Ŗekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmesi,
- 9-Güvenli olmalı,
- 10-Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönstrlebilmeli,
- 11-Çevreye hiç zarar vermemeli,
- 12-Dünyanın her yerinde ve her alanda hatta denizin ortasında bile elde edilebilmesi,
- 13-Çok hafif olmalı,
- 14-Çok yüksek verimle enerji üretebilmesi,
- 15-Karbon içermemeli,
- 16-Ekonomik olmalıdır.

Elektriğin kolay ve ucuz olarak elde etme yöntemleri arttıkça teknikte kullanılan elektrokimyasal yöntemlerde artış olmuştur. Teknikte kullanılan elektrolitik yöntemler, elektrot reaksiyonu türüne göre anodik veya katodik olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir.

2.1.1. Anodik teknik yöntemler

Çözünmeyen anot kullanan teknikler; klor, oksijen, flor üretimi gibi. Çözünür anot kullanan teknikler, hurda metallere değerli metallerin eldesini de olduğu gibi. Anottaki bir reaksiyon sonucu elde edilen ara ürünün reaksiyonu ile arzu edilen ürünün eldesi hipoklorit, klorat ve perkloratları eldesi. Anotta cereyan edebilen organik reaksiyonlar, yağ asidi tuzlarının elektrolizi Kolbe sentezi. Anodik parlatma, bu yöntemde metal biraz çözünmesine rağmen metalin pürüzlülüğü azalır ve parlaklık kazanır. Mekanik parlatmadan üstün yanı, anodik parlatılan parçanın deformasyona uğrama riskinin olmamasıdır.

Anodayzing (anotlama), özellikle alüminyuma uygulanır. Metal üzerindeki oksit katmanını kalınlaştırılarak korozyona karşı korunduğu gibi, renklendirme ile dekorasyon amaçlı olarak ta yapılır.

Elektrolitik Temizleme, metal anodik olarak çözünürken üzerindeki yağ katmanını ve eski kaplamada sıyrılmış olur.

2.1.2 Katodik teknik yöntemler

- a. Metallerin elektrolitik olarak çöktürülmesi,
- b. Metalle veya alaşımla kaplama,
- c. Dekorasyon veya korozyondan koruma amacı ile yapılır.
- d. Maden filizlerinin özütlenmesinden sonra sulu çözeltilerinin elektrolizi ile çöktürme ve yeniden kazanma,
- e. Elektrolitik yoldan arıtma,
- f. Ergimiş metal tuzlarının elektrolizi ile metal eldesi,
- g. Suyun elektrolizi,
- h. Hidrojen gazı eldesi,
- i. Hidrojen gazı ile temizleme,
- j. Elektrolitik indirgeme,

2.1.3. Endüstride kullanım alanları

1. Elektrokimyasal Mühendislik (Hücre dizaynı)
2. Klor-Alkali Endüstrisi
3. Ekstraksiyon, ayırma ve metal üretimlerinde
4. Organik Elektrosentez İşlemlerinde
5. Saflaştırma İşlemlerinde
6. Kaplamacılıkta
7. Metal işlemeciliğinde
8. Korozyon ve Kontrolünde
9. Piller (yakıt pilleri, akümülatörler, her tür ticari pil)
10. Sensörler (Kimyasal sensörler, biyosensörler ...)

2.1.4. Yüzey kaplamanın ana nedenleri

- 1- Korozyon direnci
- 2- Dayanıklılık
- 3- Dekoratif amaçlı
- 4- Elektriksel iletkenlik
- 5- Fonksiyonellik
- 6- Metal Aksesuar

2.1.5. Kaplama yapılırken dikkat edilmesi gereken işlemler

- Kaplanacak olan parçaların, kaplama banyolarına girmeden önce tabii tutulacağı işlemler çok önemlidir.
- Malzemenin yüzey temizliği yetersiz ise, yapılan tüm çalışma boşunadır. Malzeme zaman ve enerji kaybına sebep olur.

Temizleme işleminin önemi

Süngerli, poröz (zamak gibi) yapılarda kristaller arasına hidrojen gazı yerleşmiş olduğundan, malzeme az yapışık özelliktedir. Bu da zamanla kabarmalar yapar. Kaplamanın iyi olması, metale iyi yapışması ve dayanıklı olması için katotta hidrojen çıkışını önlemek gerekir. Bunun içinde en önemli faktör metal yüzeyin temizliğidir.

Temizleme işlemi metal yüzeyine:

- 1- Yağ, cila atıkları ve organik yağlardan oluşan kirlilikten temizlenmesi işlemi, alkali sıcak yağ alma banyolarında sabunlaştırma yolu ile yapılır.
- 2- Bu işlem, firmaların özel olarak sattıkları kimyasalların %5-10 oranında suda eritilerek 60-70 derecede 5-15 dk bekletilerek yapılır.
- 3- Elektrolitik yağ alma çeşitli metal tiplerine göre anodik veya katodik olarak uygulanmaktadır.

Elektrolitik kaplama yöntemlerinin uygulanabilirliği, yüzey kalitesi ve kaplama kalınlığı kontrolü:

- 1- Kaplama işlemi görece ürünün şekline, boyutlarına, malzemesine, yüzey hazırlanmasına ve elektriği geçirgenliğine,
- 2- Kaplama teçhizatının boyutlarına, kalitesine ve gücüne,
- 3- Kaplama banyolarının hazırlanmasına, temizliğine, sıcaklığına, yoğunluğuna ve bileşimine,
- 4- Uygulanan yöntemin uygun işlem akış şekillerine, bağlıdır.

Dekoratif bir krom kaplama işlemi ele alırsak çalışma sırası aşağıdaki gibidir;

- 1- Sıcak alkali yağ alma
- 2- Su ile yıkama
- 3- Nötrleme (%5'lik sülfürik asit karışımı)
- 4- Su ile yıkama, çalkalama

- 5- Siyanürlü bakır kaplama
- 6- Ekonomik yıkama
- 7- Su ile yıkama çalkalama
- 8- Nötrleme (%5'lik sülfürik asit karışımı)
- 9- Su ile yıkama, çalkalama
- 10- Parlak nikel kaplama
- 11- Ekonomik yıkama
- 12- Su ile yıkama, çalkalama,
- 13- Parlak dekoratif krom kaplama
- 14- Ekonomik yıkama
- 15- Su ile yıkama, çalkalama
- 16- Kurutma

2.1.6. Elektrolitik kaplama kalitesi üzerine etki eden faktörler

- 1- Akım yoğunluğu,
- 2- Konsantrasyon ve karıştırma,
- 3- Sıcaklık,
- 4- Temel metal ve elektrolitin tabiatı,
- 5- pH'ın etkisi,
- 6- Dağılma gücü,

Yüzey kaplama teknolojilerinin avantajları ;

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

2.1.7. Bakırın kaplama metali olarak kullanımı ve önemi

En sık kaplanan metal bakırdır, çünkü yumuşak olup kolay biçimlendirilebilir, kolayca polisaj yapılabilir ve farklı birkaç çözültiden kolaylıkla kaplanabilir. Atmosferin zararlı korozyon etkisi sadece demir için söz konusu değildir, bakır metalinin dış tabakaları havadaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlendiği için bakırın dış yüzeyi kararır ve kırmızı ile siyah arasında bir renk alır. Asidik atmosferde yeşil renkli bir pas oluşur (bakır pası, bakır yeşili). Bu oksit tabakası koruyucu bir tabaka olarak davranır ve bakırın oksijenle daha fazla reaksiyona girmesini engeller. Renkteki bu bozulma nedeniyle, eğer kaplamanın orijinal pembe rengini muhafaza etmesi isteniyorsa, bakırla kaplanmış bütün ürünler koruyucu bir lak tabakasıyla kaplanmalıdır. Elektrokaplanmış bakır özellikle hassas olduğundan dolayı havada renk değiştirir.

2.1.8. Bakırın elektrokimyasal özellikleri

Bakırın bir elektronunu kaybederek oluşturduğu bileşikler, cuprous veya bir değerlikli bakır bileşikleri olarak adlandırılır. Bakırın iki elektronunu kaybederek oluşturduğu bileşiklere ise, cupric veya iki değerlikli bakır bileşikleri denir.

Bir değerlikli bakır bileşikleri su içinde çözüldüğünde, bakır tuzu iyonize olur ve bir elektron kaybetmiş haldeki bakır iyonları ortaya çıkar, bu iyonlar net olarak bir pozitif (+) yüke sahiptirler. İki değerlikli bakır bileşikleri iyonize olduklarında, bunlar iki elektron kaybederler ve net olarak iki pozitif yüklü hale geçerler. +1 değerlikli bakır (Cuprous) iyonunu metalik bakıra geri döndürmek için 1 elektron; +2 değerlikli bakır (Cupric) iyonunu metalik bakır haline geri döndürmek için 2 elektron gerektiğinden dolayı; +1 değerlikli bakır iyonunun bakıra dönüşmesi için gereken enerji miktarı daha azdır. "Coulomb" ile anlatılacak olursa; +1 değerlikli bakır çözültisi kullanılarak belli ağırlıktaki bakır metalin kaplanması için gereken elektrik enerjisi miktarı, +2 değerlikli bakır çözültisi kullanılarak yapılara göre yarı yarıya daha azdır.

2.1.9. Asitli bakır banyoları

En sık kullanılan asitli bakır banyosu “bakır sülfat banyosu” olarak bilinmektedir. Bunun pek çok değişik türleri bulunmakla birlikte, temel içeriği; bakır sülfat (mavi vitriol) ve sülfürik asittir. Aşağıda temel reçetesi görülmektedir.

Çizelge 2.1. Asitli bakır banyosu kuruluş değerleri

Bileşen	Formülü	Konsantrasyon (g/L)
Bakır sülfat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200
Sülfürik asit	H_2SO_4	52
Aluminyum sülfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	15 (isteğe bağlı)

Bakır sülfat kristalleri ve kristalleşme suyu içeren diğer kristaller “hidratlı” (sulu) kristaller olarak tanımlanır. Bu “kristalleşme suyu”, ısıtılarak veya başka bir yolla uzaklaştırılırsa, bu tip kristallere sudan arındırılmış anlamına gelen “anhidrit : susuz” kristaller denir.

Ortak iyon etkisi

Basit bir asitli bakır banyosu, 2 temel girdiden oluşur. Bakır sülfat ve sülfürik asit (alüminyum sülfat isteğe bağlıdır.) Bakır sülfat bakır iyonları sağlarken; sülfürik asit hidrojen iyonları sağlayarak elektriksel iletkenliğini iyileştirir. Banyoya ilave edilmesinin nedeni kaplama yüzeyinde daha ince taneli bakır kristallerinin toplanması içindir.

1- Anotlar; bu banyo ile kullanılan anotlar, mümkünse tavlanmış elektrolitik bakır olmalıdır. Yoksa, döküm veya haddelenmiş bakır da kullanılabilir. Çok daha düzgün çözüneceğinden, elektrolitik bakır tercih edilmelidir. Fosforlu bakır (alaşımında, az miktar fosfor bulunan bakır) hemen hemen hiç tortu bırakmaz. Anot ne kadar düzgün çözünür ise, kaplama yüzeyi o kadar düzgün olur.

2- Çalışma sıcaklığı; asitli bakır sülfat banyosu 22 – 49 °C arası çalışılabileceği gibi, ihtiyaç halinde daha yüksek sıcaklıkta da çalışabilir. Banyo sıcaklığı arttıkça, daha fazla bakır sülfat çözünecektir. Özellikle, “elektrikle şekil verme” işleminde olduğu gibi, kaplama yapılmadan daha yüksek akım yoğunluğu kullanılarak, kaplama işleminin daha hızlı yapılması sağlanmış olur.

3- Akım yoğunluğu; sözü edilen reçete ile; karıştırma işlemi olmaksızın, banyoda 1,07 – 4,3 A/dm² akım yoğunluğu uygulanabilir. Karıştırma ile; karıştırmanın şekline ve tipine bağlı olarak, akım şiddeti iki, hatta üç katına çıkar.

4- Gerilim; anot ve katotların banyo içindeki yerleşimleri, boyutları, banyo sıcaklığı gibi bazı durumlara bağlı olarak, asitli bakır sülfat banyosu içindeki gerilim, 0,5 ile 3 volt veya biraz daha fazlası arasında oynayabilmektedir. Bu tip banyolardaki gerçek direnç değeri 4 ile 7 ohm-santimetre arasındadır. Birbirinden yaklaşık 15 santimetre uzaklıkta, her birinin yüzey alanı 9,29 dm² olan anot ve katodun bulunduğu banyoda 1,25 voltluk bir gerilim, yaklaşık olarak 10 amperlik bir akım üretir. Birbirinden 30 santimetre uzaklıkta bulunan aynı tipteki elektrotlar 2-15 voltluk bir banyo ortamı için 10 amperlik akıma ihtiyaç duyarlar.

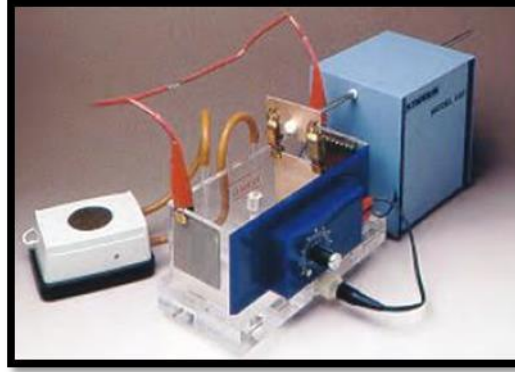
5- Karıştırma; asitli bakır banyoları için genelde kullanılan 2 tip karıştırma vardır. Katot çubuğun ileri geri hareketi ile sağlanan karıştırma ve hava üflenerek sağlanan karıştırma. Hava ile sağlanan karıştırma yöntemi, katot çubuğun hareketi ile sağlanandan daha verimlidir ve bu sebeple daha yüksek akım şiddeti değerlerine ulaşmaya imkân verir. Hava ile karıştırma daha etkili olduğundan, tank tabanında biriken çamuru banyoya karıştırır ve böylece kaplama yüzeyinde pürüzlülüğe yol açar. Bu nedenle, sürekli filtreleme yapılmıyorsa, hava ile karıştırma yöntemi ticari amaçlı tanklarda asla kullanılmaz. Ayrıca, filtre ediliyor olsa bile hava kaynağı olarak asla sıradan bir kompresör kullanılmamalıdır. (Kısa bir süre çalıştıktan sonra, filtre yağlı buharın geçişine izin verir ve böylece banyonun kalitesi bozulur). Kuru ekran tipi filtre ile birlikte fan tipi üfleyici (blower) kullanılırsa işletmedeki toza karşı da önlem alınmış olur.

Eğer katot çubuğu karıştırması kullanılır ise, 5 – 20 santimetre arası ileri geri mesafesi ve dakikada 8 – 16 kez hareket yeterli olacaktır. Elektrikle şekil verme konusunda anlatılacağı üzere, daha özel durumlar için, farklı tipte karıştırma yöntemleri de kullanılabilir.

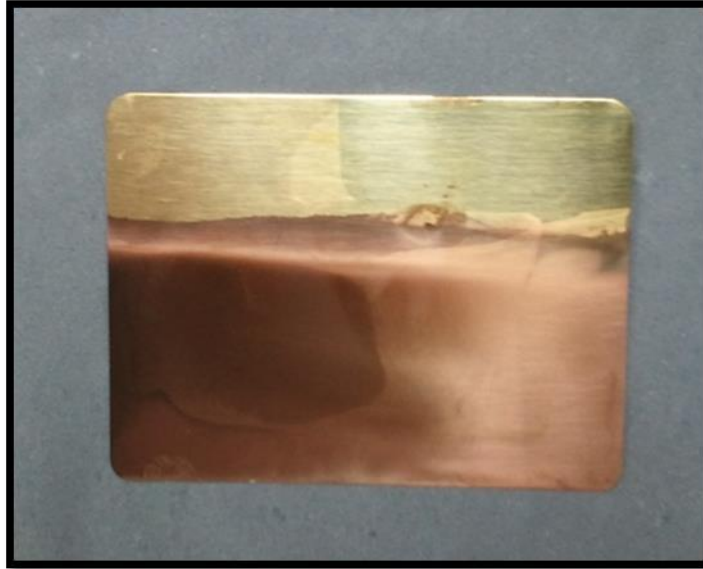
6- Filtreleme; karıştırma işlemi uygulanmayan asitli bakır banyolarında genelde filtrelemeye ihtiyaç duyulmaz. Çok uzun çalışma periyotlarında ise filtreleme gereklidir. Katot çubuğu karıştırmasında her 3 haftada bir, hava karıştırmasında ise sürekli filtreleme yapılır. İnce taneli ve düzgün yüzeye sahip kaplamalar elde etmek için filtreleme bir zorunluluktur. Filtreleme hızı, banyonun bir saat içinde en az bir kez filtreleme ünitesinden geçirilmesi için yeterli olmalıdır. Eğer, anot torbaları kullanılırsa (yüzey pürüzlülüğünü azaltan bir uygulamadır) 407 g/m² lik tüylendirilmiş polipropilen tercih edilmelidir. Buna alternatif olarak; 340 g/m² lik kolalanmamış kanvas kumaş da kullanılabilir. Filtre pompaları ve çözelti için kullanılan ekipmanların malzemeleri paslanmaz çelik, cam, kauçuk veya plastik astarlı çelik ya da PVC olmalıdır.

2.1.10. Hull Cell kontrolü metodu

Kaplama banyolarının çalıştırılmasında oldukça yardımcı olan başka bir yaklaşık kontrol metodu da, Hull Cell kabının kullanılmasıdır. Bu kap, çelik veya bakırdan yapılmış katot levhası üzerinde değişken akım yoğunlukları oluşacak özel bir şekle sahip küçük bir kaplama banyosudur. Kaba 267 mililitre çözelti koyup, toplam 3 Amper akım uygulayarak kaplama yapılır. Katot üzerindeki değişken akım yoğunlukları, değişik tip kaplamalar elde edilmesini sağlar. Buradan elde edilen sonuçlar, gerçek kaplama banyosunun çalışma değerleri hakkında iyi bir fikir verecektir. Daha önce de bahsedildiği gibi, tüm kaplama banyolarının kontrolü için bu kaptan yararlanılabilir.



Şekil 2.1. Hull Cell hücresi



Şekil 2.2. Hull Cell hücresinde pirinç levha üzeri bakır kaplanmış plaka

2.1.11. Elektrolitik kaplamanın kalitesi üzerine etki eden faktörler

Kaliteli, iyi bir elektrolitik kaplama için banyo terkibi ve cinsi, elektrolitte kullanılan parlaticı, parlak taşıyıcı ve nemlendirici, stabilizatör gibi adlarla üretici veya mümessil (temsilci) firmalar aracılığıyla satılan kimyasallar da çok önemlidir. Bu maddelerin seçimi ve kullanımı çok iyi yapılmalıdır. Ayrıca elektroliti (bakır-nikel-krom) hazırlarken kullanılacak su da çok önem arz eder. Sertliği çok yüksek olan kuyu ve artezyen suları asla kullanılmamalıdır. En iyisi de iyonize su kullanmaktır.

1-Akım yoğunluğu: Galvanoteknikte akım şiddetinin yerine elektrotların birim yüzeyine isabet eden akım şiddeti alınır. Buna akım yoğunluğu denir. Birim yüzeyi [dm^2] dir.

Akım yoğunluğundaki artışın kaplamanın yapısı bakımından birbirine zıt iki etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artar ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir. Bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen gazı çıkışı, akım yoğunluğunun artmış olduğunu işaretidir.

2- Konsantrasyon ve karıştırma: Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından, ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacıyla banyodaki kaplanacak malzemeye hareket verilmelidir. Ayrıca banyonun belli periyotlarda filtre edilmesi çok faydalıdır. Bazı özel banyolar da devamlı filtrasyona tabi tutulur. Bazı banyolarda da elektrolite düşük basınçla hava tatbik edilerek elektrolitin hareketi sağlanır. Burada dipteki tortuların devamlı sirkülasyondan etkilenerek kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır.

3- Sıcaklık: Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızı artar ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır.

4- Temel metalin ve elektrolitin tabiatı: Kaplamanın kalitesi üzerinde temel metalin etkisi büyüktür. Özellikle zamak döküm parçaların kaplanması çok itina ve dikkat ister. Dökümün kalitesi ve terkibi çok önemlidir. Zamak dökümünde “yolluk” tabir edilen parçaların ziyan olmaması için orjinal zamağa katılma oranı fazla tutulursa, ayrıca soğuk, itinasız bir döküm ya da enjeksiyon yapılırsa, zaten poröz bir yapıya

sahip olan parçada bu porözlük daha da artar. Kaplama sonucunda kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu kaplamanın kötü oluşundan değil, temel metalin bozuk oluşundandır (Otomobillerin zamak kapı kollarında görülen kabarmalarda olduğu gibi).

Elektrolitlerin tabiatına gelince, kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların, normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu uzun zamandan beri bilinen bir gerçektir. Özellikle kadmiyum, çinko, bakır, altın ve gümüş kaplamalarında bu metallerin çifte tuzlarını eritmek suretiyle “elektrolitler” hazırlanır. Çifte tuzlarda metallerin ayrışması iki kademededir.

Potasyum – gümüş – siyanür kompleks tuzunun ayrışması : Az olmakla beraber ikinci iyonlaşma sonucu katot dolayında az miktarda Ag^+ iyonları bulunur. Bunlar K^+ iyonlarına nazaran tercihen deşarj olurlar. Siyanür banyolarında altın, bakır, çinko ve kadmiyumun ayrılması da aynı şekilde olur.

Kompleks tuzların elektrolizinde, basit tuzların elektrolizine göre katot polarizasyonu daha fazla olur. Yani daha fazla potansiyel uygulanır ve bu da taneciklerin kristal yapılarının iyi kalitede olmasını sağlar. Bir başka önemli nokta da; hidroliz sonucunda kolloidal cisimler meydana gelmesidir ki, bunun sonucunda kaliteli kaplamalar elde edilir.

Kolloidlerin etkisi, banyolara ilave edilen parlaticı, parlak taşıyıcı ve iletkenlik katkı maddelerinin cinsleri, banyolara katılış biçim ve miktarlarıyla da önem kazanır. Bu maddelerden bir veya birkaçının aşırısı zararlı olabilir. Az katılırsa da görevini yapmaz. Bu maddelerin çoğu kolloid veya redüktördür, çoğu da yüzey aktif (tansioaktif) maddelerdir. Bunlar kristal zerreleri üzerinde absorblanıp, büyümelerini önlerler. Böylece ince taneli kristal yapılar elde edilir. Banyolara katılmadan önce gereken miktarda, bazıları 3-4 misli suda eritilerek katılırlar, bazıları da verilen çalışma talimatlarında belirtildiği gibi direkt olarak katılırlar.

5- pH 'ın etkisi: Elektrolitler ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay), ya da alkalik karakterde; alkalik-siyanürlü ve alkalik-siyanürsüz (çinko, kadmiyum, sarı – “pirinç”, altın ve gümüş) hazırlanırlar.

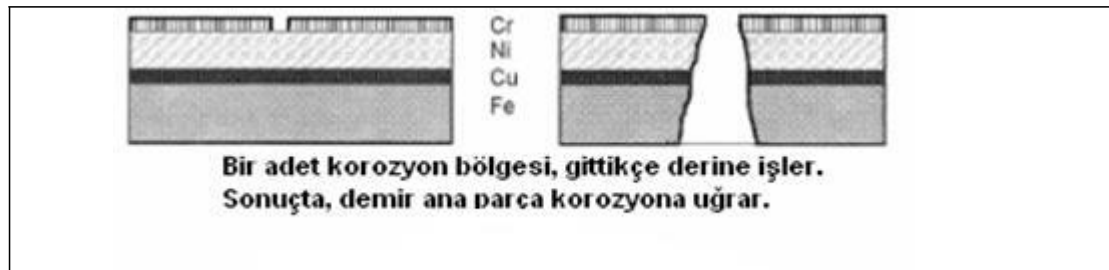
Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini derhal etkileyecek ve bozacaktır. Sürekli kaplamalarda, yukarda izah edildiği gibi (dekoratif krom hattında) ara yıkamalar alkali banyolardan asit kaplamalara geçerken nötrleme vs. gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir. Özellikle nikel banyolarında, pH ayarını yaparken asla NaOH ve HCl kullanılmamalıdır.

6- Dağılma gücü (kaplama gücü): Elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması da gereklidir. Ekonomik bakımdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir. Düzgün olmayan, dekoratif amaçlı şekillendirilmiş bir malzeme üzerinde oldukça düzgün bir kaplama elde edilmesi için çözeltinin (elektrolitin) gösterdiği özelliğe “dağılma gücü” denir. Bu anlam “kaplama gücü” terimiyle daha iyi mana kazanır.

Dağılma gücü son yıllarda kaplama dağılımının, yani şekillendirilmiş eşyanın çeşitli kısımlarındaki kaplama kalınlığının bir ölçüsü olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu iki deyim pratikte sıkı sıkıya birbirine bağlıdır. Düzgün olmayan, dekoratif bir parça kaplanmak istenildiğinde, anoda daha yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanırlar. Zira Ohm Kanunu' na göre; yakın olan noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda, bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir e.m.k. (elektromotor kuvveti) meydana gelir ki bu, düşünülen nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır. Bunun sonucu olarak, anoda uzak olan nokta hesabın gösterdiğinden daha büyük bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Eğer polarizasyon meydana gelmemiş olsa, anoda yakın noktalar daha yaklaşmış olacağından kaplama saçaklı olur.

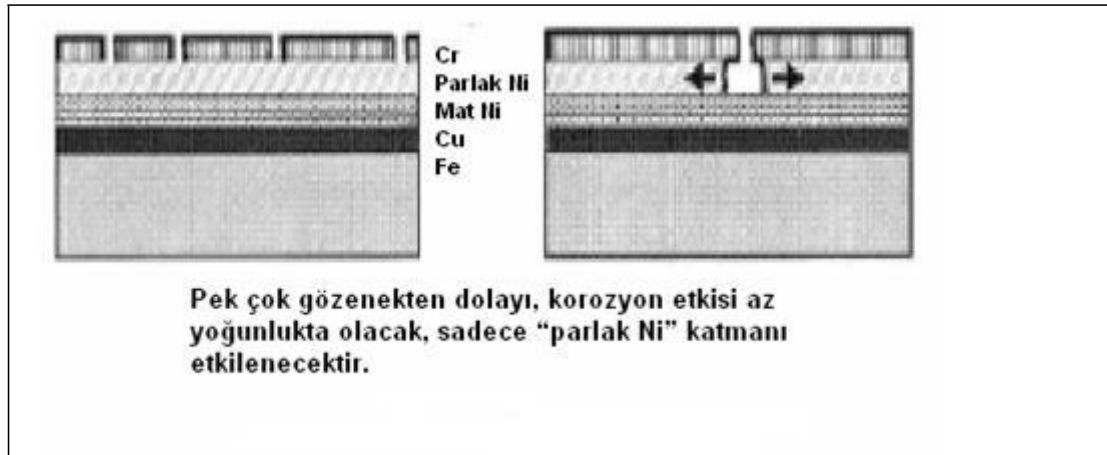
2.1.12. Mikro-çatlaklı krom

Nikel üzerine dekoratif amaçla krom kaplanırken, korozyona dayanım açısından bakıldığında, eğer krom kaplama üzerinde çok ince çatlaklar mevcutsa daha iyi sonuç alınır. Normal krom kaplama, alttaki nikel göre katodiktir. Bunun anlamı, nikel korozyona maruz kaldığında çözünecektir. Eğer krom kaplamada çatlak mevcut değilse başka bir deyişle gözenekli değilse, zayıf nikel katmanı için mekanik koruma var demektir. Bununla beraber, normal kaplamalarda olduğu üzere, eğer krom kaplamada az miktarda çatlaklar mevcut ise, (çatlaksız tip olsa bile) aşındırıcı kimyasal madde buradan sızar ve nikeli yoğun şekilde korozyona uğratar. Küçük bir anodik bölge ve göreceli olarak daha geniş katodik bölge oluşmasından dolayı derin karıncalanmalar meydana gelir, nikelin de altına sızan korozif kimyasal madde, korozyona meyilli ana malzemeyi çabucak etkiler, korozyon hızla yayılarak malzemeyi çürütür ve zarar görmesine yol açar.



Şekil 2.3. Yoğun korozyon

Diğer taraftan, krom kaplama üzerinde pek çok çatlak olur ise, her ne kadar aşındırıcı kimyasal maddenin, alttaki nikelde ulaşma şansı varsa da, anodik bölge ile katodik bölgeler hemen hemen birbirine eşit olacağından, korozyon şiddeti oldukça küçük kalacaktır. Nikel yüzeyindeki korozyon son derece sığ kalacak en alttaki ana metale son derece az nüfuz etme durumu olacaktır.



Şekil 2.4. Yaygın korozyon

Sıradan krom kaplama banyoları ile üretilen çatlaklı krom kaplamalar burada işe yaramaz. Mikro-çatlaklı krom kaplama yüzeyi deyiminden anlaşılması gereken şudur: 2,5 santimetrelilik bir çizgi üzerinde en az 1000 adet çatlak olmalıdır. Çatlak genişlikleri çok küçük olduğundan çıplak gözle görülemez, en az 100 kat büyütme mikroskop aracılığı ile görülebilir.

Mikro-çatlaklı krom kaplama elde edilebilmesi için çeşitli yöntemler mevcut olup, bunlardan biri de selenyum katılmış kimyasallar kullanmaktır. Fakat bunların çoğu patentli olup, patentli çözeltiler kullanılmasını gerektirir. Krom kaplamanın çatlaklı yapıda olması için; başka düzenlemeler de yapılması gerekmektedir, akım yoğunluğu artırılmalı, kaplama banyosunun sıcaklığı ve kromik asit derişimi düşürülmelidir.

2.2. Siyanürlü Pirinç Banyosu

2.2.1. Siyanürlü pirinç banyosunun özellikleri

Pirinç: Bakır-çinko alaşımıdır. %18 ile 30 çinko ihtiva eden bu alaşımda, % 18'e kadar renk kırmızıdır. %30'a kadar olan alaşımlarda renk, altın sarısından yeşil-sarıya kadar değişir.

Pirinç kaplamada, banyo sıcaklığı ve akım yoğunluğu kaplama rengine tesir eden bir unsurdur.

Pirinç rengi: Elektrolitteki yüksek çinko miktarı veya yüksek katod akımı kaplamada açık sarı rengi verir. Kırmızımsı renkte, elektrolitteki bakır yüksekliğinden veya düşük akım yoğunluğundan elde edilir.

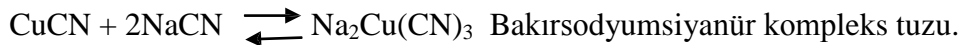
Elektrokimyasal eşdeğer "Ae" büyük bir sorundur ve anot alaşımının (%) yüzdesine bağlıdır. Bunun için bir akım randımanında %50 ile %75 arasında değişir. Örneğin: 0,3 A/dm² akım yoğunluğunda %73 olan ve kaplamada açık sarı olduğunda, bir saat süren kaplamada, kaplama kalınlığı 0,0046 mm dir.

Demir, çelik, çinko, aliminyum ve alaşımlarının pirinç kaplaması iyi netice verir. Üzerlerinin laklanması da tavsiye edilir.

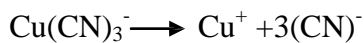
Oksitlenmeye meyilli olan tüm madenler; bakır yerine pirinç kaplandıktan sonra nikel, gümüş kaplanabilir.

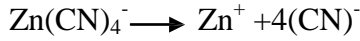
2.2.2. Siyanürlü pirinç banyosu

Siyanürlü bakır banyosu elektrolizinde bulunan tuzlar: Bakır siyanür (CuCN), çinko siyanür (ZnCN), sodyum siyanür (NaCN) dür. Elektrolitte, bakır siyanür ve çinko siyanür metal taşıyıcıdırlar. Sodyum siyanürlü çözeltide bunlar kompleks tuzları meydana getirir.



Bu iki reaksiyonda, Bakır sodyum siyanür ve çinko sodyum siyanür kompleks tuzları meydana gelmiştir. Bu kompleks tuzları: Sodyumsiyanürlü eriyikte,





Metaller anyon olarak çözeltilerde iyonlaşırlar. Aynı zamanda bakır, çinko anyonları katoda gelirler ve tuzdaki oranlarına göre örneğin; %75 ile %80 Cu ve %20 ile %25 Zn olarak ve elektron alarak metal durumuna geçerler ve kaplamayı sağlar.

Bu kaplamada; bakırın ve çinkonun elektrokimyasal eşdeğeri farklı olduğundan, akım yoğunluğu büyük rol oynar. Çalışmada: 0,3 ile 0,5 A/dm² tam pirinç sarısı rengini verir. Küçük akım yoğunluğunda renk, bakır kırmızısı ve yüksek akım yoğunluğunda da yeşilimsi renk oluşmaktadır.

Çizelge 2.2. Siyanürlü pirinç reçetesi

Bileşen	Derişim (g/L)
Bakır siyanür	33
Çinko siyanür	9
Sodyum siyanür	60
Sodyum karbonat	30
Çalışma Sıcaklığı	20- 30°C
pH	9,8 -10,2
Katot Akım Yoğunluğu	0,3-0,5 A/dm ²
Gerilim	3-5 Volt

2.2.3. Siyanürlü pirinç banyosunda kaplama kalınlığı

Siyanürlü pirinç banyolarında akım yoğunluğu tıpkı; siyanürlü bakır banyolarında olduğu gibidir. Akım yoğunluğu; %50 ile % 75'tir. Bunun bir kısmı katoddaki hidrojen için kullanılır, diğer kısmı da pirinç kaplama için kullanılır. Kalın pirinç kaplamalarda hidrojenden dolayı yüzeyde kabarcıklar oluşur ve yaprak yaprak kalkar. Bunun için pirinç kaplamada esas alınan 0,3 iken 0,5 A/dm² akım yoğunluğunda 30 ile 60 dk kaplama yapmaktır.

Pirinç banyolarında aynı anda iki metal kaplandığı için, pratik olarak kaplama açık sarı, akım yoğunluğu $0,3 \text{ A/dm}^2$, bakır %80, çinko %20 ise ve kaplamayı $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapıyorsak, bir saatteki pirinç kalınlığı: $0,0046 \text{ mm}$ dir.

Siyanürlü pirinç banyosunda kullanılan kimyasallar:

Sodyum siyanür: Serbest sodyum siyanür , siyanürlü pirinç banyolarında gereklidir. Ayrıca, bakır ve çinkonun ayrılma potansiyelini ve yüzeyde lekesiz, pirinç sarısı rengi ve anoddan kolayca metal iyonlarının çözeltiye geçmesini sağlar. Sodyum siyanür katot akımını, yüzeye gönderir, aynı zamanda çinko iyonu çoğaldığından, kaplama yeşilimsi renk alır. Banyoda serbest siyanür miktarı %80 ile % 90 olmalıdır. Aksi halde banyoya bakır metal katılmalıdır.

Sodyum karbonat: Sodyum karbonat çözeltide polarizasyonu önler ve "pH" kontrolünü kolaylaştırır. Elektrolite karbonat katıldığında; sodyum siyanür gaz karbonik asitle yer değiştirir. Sodyum karbonat, kaplanan yüzeydeki pirinçte kabarcıkları ayırmaya yaramaktadır. Elektrolitte maksimum %80 ile 100 g/L NaCO_3 bulundurulabilir.

Amonyak: Elektrolite $0,2$ ile $1,5 \text{ g/L}$ amonyak konulduğunda pirinç kaplama rengine tesiri ve "pH" kontrolü sağlar.

Sodyumhidrosülfid: Elektrolite indirgemeyi ve yüzey parlaklığını sağlar. Banyoya 2 ile 3 g/L konmalıdır. Ayrıca banyoda serbest alkaliliği körleştirir.

Parlaklık tuzu: Bütün pirinç banyolarında; arsentrioksit, maksimum $0,5$ ile 1 gram her 100 litre için konduğunda parlak bir yüzey elde edilir. Ancak, arsentrioksidin elektrolide konmasından ayrıca bir hassasiyet gösterilmelidir.

2.2.4. Siyanürlü pirinç banyolarında anot

%80 elektrolitik bakır ve %20 de çinko alaşımında döküm yapılarak pirinç anot elde edilir. Anot yüzeyi, kaplanacak parçadan büyük olması gereklidir. Banyo çalışmazken anotlar daima çıkartılmalıdır. Yapılan döküm anotlar: 1/20'lik sülfürik asit çözeltisinde, 12 ile 24 saat dağlanmalı sonrada konsantre Azotik asitte (HNO_3), birkaç saniye daldırılmalı ve akarsuda yıkayıp, anot tutturucuları ile anoda asılmalıdır.

2.2.5. Siyanürlü pirinç banyolarında analiz ve kontrol

Tüm siyanürlü banyolarında olduğu gibi siyanürlü pirinç banyosunda da serbest sodyum siyanüre ihtiyaç vardır. Sodyum siyanürün anottan metalin alınmasında, akımın randımanlı çalışmasında büyük rolü vardır. Banyoda sodyum siyanürün azalmasında, renk kırmızılaşır.

Banyoda, karbonat çoğaldığında sodyum siyanürle olan reaksiyondan dolayı, karbondioksit gazı çıkacak ve pirinç kaplamada kabarcık yapacaktır. Fakat karbonat, yüzeyde gaz kabarcığını uzaklaştırmaya yardımcı olur. Pirinç banyolarında çalışırken sık sık analiz yapmak ve analizde de; bakır, çinko, serbest sodyum siyanür ve sodyum karbonat miktarlarını daima kontrol edilmelidir.

2.3. Kaplamada Kullanılan Bazı Polimerler

2.3.1. Poliasetilen (PA)

Poliasetilen ilk kez Natta tarafından 1963 yılında Ziegler katalizörü kullanılarak asetilenin polimerleştirilmesiyle siyah toz halinde elde edilmiştir. Önceleri hiç ilgi çekmeyen bu polimerik malzeme Shirakawa'nın aynı katalizörü kullanarak ince bir film elde etmesiyle önem kazanmıştır. Bu araştırmacılar PA filminin I_2 ve AsF_5 ile

katkılandırılmasıyla iletkenliğinin 10 kat arttığını ve metalik iletkenliğe sahip yeni bir malzeme elde edildiğini rapor etmişlerdir.

2.3.2. Poliparafenilen (PPP)

Poliparafenilen, benzenin yükseltgenmesi ile katyonik polimerizasyon yoluyla elde edilebilmektedir. Benzenin, alüminyumklorür, Bakır (II) klorür'den oluşan Friedel Craft reaktifi ile yükseltgenmesi yoluyla elde edilen PPP'nin iletkenliği yaklaşık olarak 104 S/cm civarındadır. Bu şekilde elde edilen PPP, AsF₅ ile katkılanırsa iletkenliği 102 S/cm'ye çıkmaktadır.

2.3.3. Polipirol (PPy)

1937 yılında Pratsi, pirolün kimyasal yükseltgenmesi ile siyah renkli, yapısını belirleyemediği bir bileşik elde etmiş ve buna pirol siyahı adını vermiştir. 1968 yılında ise elektrokimyasal olarak Dall'olio sülfürik asitli ortamda, pirolün elektro yükseltgenmesi sonucu 8 S/cm iletkenliğe sahip olan polipirol elde etmiştir. 1979 yılında da Diaz ve çalışma gurubu tetraetilamonyumtetrafloroborat destek elektroliti içeren % 1'lik sulu asetonitril çözeltilinde pirolün elektro yükseltgenmesi yoluyla iletkenliği yüksek olan polipirol filmi elde etmişlerdir.

2.3.4. İletken polimerle kaplamanın önemi

Günümüzde çeliğin atmosferik koşullardaki korozyonu ve korozyondan korunması üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Buna rağmen çeliklerin korozyonu hala çözülmesi gerekli en önemli problemdir. Endüstriyel uygulamalarda çeliği korumak için yapılan başlıca işlem polimerik boyalarla boyamadır. Uygulamada ilk adım kromat veya molibdatlarla yüzeyde koruyucu oksit katmanının oluşturulmasıdır. İkinci adım metal malzemeyi katodik olarak koruyan korozyon inhibitörü içeren (örneğin çinko ile zengin) bir primer uygulamadır. Üçüncü adım primeri korumak

amacı ile bir engel filmi oluşturmak, poliüretan akrilik boya veya benzeri ile boyamaktır.

Kromatlar çok etkilidirler ama bunların çevre yönünden zararları vardır. Ayrıca pek çok polimerik boyanın çözücüsü sağlık açısından zararlı olan organik çözücülerdir. Çevre koruması açısından sanayide yeni, etkin ve zehirleyici olmayan kaplama teknikleri geliştirilmelidir. Otomotiv sanayiine de kolayca adapte olabileceği için sulu ortamda elektropolimerizasyon, zehirli kimyasalları da elimine edebileceği düşünülen bir yoldur.

Bu yolun avantajları şunlardır:

1. Sulu çözeltilerin kullanılması çevre açısından daha az zararlı olduğu gibi, atıkların işlenmesi problemi ortadan kalkar, maliyet düşer.
2. Polimerin oluşumu ve kaplanma tek basamakta olabilecek bir işlemdir.
3. Elektropolimerizasyon normal koşullarda yani oda sıcaklığında düşük akım yoğunluğu veya potansiyelde gerçekleştirilebilir.
4. Kaplamanın özellikleri, akım yoğunluğu, monomer tipi, monomer konsantrasyonu, elektrolit tipi, elektrolit konsantrasyonu, ortam pH'sı ve reaksiyon süresi değiştirilerek değiştirilebilir.

Sulu çözeltilerden polimerizasyon her ne kadar cazip bir yol gibi görünüyorsa da su molekülleri çok nükleofilik olduğundan bazı ortamlarda polimerizasyon önlenmektedir. Bu problem elektroliz koşulları ayarlanarak düzeltilmeye çalışılmalıdır.

İletken polimerlerin korozyondan korunma amacı ile kullanımı için Soy olmayan metaller üzerinde bazı özel koşullarda iletken polimer oluşturulabilmektedir. Oluşan bu filmlerin:

1. Elektronik iletkenliğinin olması,
2. Malzemeye yapışkanlığının yüksek olması,

3. Alttaki metalin korozyon direncini arttırması,
4. Kaynak yapmaya uygun olması,
5. İyi boyanabilirliğe sahip olması,
6. İletken kaplamadan sonra yapılacak boyanın iyileşme sürecinde sahip olduğu iyi özellikleri kaybetmeyen bir yapıda olması istenir.
7. Ayrıca kaplama işlemi ucuz olmalı ve endüstriye kolayca uygulanabilmelidir.

2.4. Zamak – 5 Alaşımı

Çinko metalinin alüminyumla birleşerek yaptığı alaşımlara Zamak alaşımları adı verilmektedir. Bu alaşımlardan Zamak2, Zamak3, Zamak5 ve Zamak7 seri üretime uygunlukları, nihai ürüne sağladıkları düşük boyutsal toleransları ve yüksek korozyon dirençleri sebebiyle hammadde olarak sıkça tercih edilmektedirler. Zamak alaşımları; düşük döküm sıcaklıklarında yüksek metal akışkanlıkları sağladıkları, uzun kalıp ömürleri ve nihai ürün eldesinde gösterdikleri üstün şekil alabilme kabiliyetleri nedeniyle basınçlı döküm yöntemiyle üretilebilirler. Zamak alaşımları kitlesel üretim yapan otomotiv ve yapı sektörünün yanı sıra spor aletleri, oyuncaklar, hırdavat, dekoratif parçalar, beyaz eşya parçaları, düğme ve aksesuar gibi farklı amaçlı malzemelerin üretimini yapan sektörler tarafından da sıkça kullanılmaktadırlar. (Polat, 2011)

2.4.1. Zamak kullanım avantajları

Çinko alaşımları çok yönlü bir mühendislik malzemesidir. Başka hiçbir alaşım sistemi; güç kombinasyonu, sertlik, sağlamlık, mukavemet performansı ve ekonomik döküme elverişlilik gibi özellikleri sağlayamaz. Sıralayabileceğimiz diğer bir özellik ise parça maliyetini düşürmesidir. Çinko alaşımlarının genel özellikleri ve bundan kaynaklanan avantajları ise burada sıralanmıştır:

1. Uzun yaşam süresi
2. Düşük enerji maliyeti

3. Makinede kolay işlenebilme
4. İnce kaplama özelliği
5. Kolay tamamlanma
6. Kıvılcım önleyicilik
7. Sağlamlık
8. Sertlik
9. Yumuşaklık
10. Hassaslık toleransı
11. İşleyiş esnekliği

Çizelge 2.3. Zamak kimyasal kompozisyonu

Zamak-5 Xrf analiz sonucu		
Sembol	Element	Konsantrasyon(%)
Zn	Çinko	95
Cu	Bakır	0,827
Fe	Demir	0,0043
Al	Alüminyum	4,13
Mg	Magnezyum	0,0506
Sn	Kalay	0,001
Pb	Kurşun	0,003

Zamak hammaddenin fiziksel özellikleri aşağıda çizelge halinde belirtilmiştir.

Çizelge 2.4. Zamak fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri					
Yoğunluk, (g/cm ³)	Erime Noktası, °C	Katılma Noktası, °C	Çekme Mukavemeti, St.kg/cm ³	Brinel Sertlik	Kesme Mukavemeti, kg/cm ²
6,655	386,35	380,5	316	86,5	2430

Zamak alaşımlarının kaplama öncesi yüzey hazırlığı kaplamanın yüzeye daha iyi yapışabilmesini sağlamak açısından oldukça önemlidir. Özellikle basınçlı döküm ile şekillenmiş Zamak'tan üretilmiş malzemelerde, parçaların süngerimsi poröz yapısı, üzerlerine uygulanan kaplama sırasında, bu bölgelere hidrojen hapsolmesine neden olup, kaplanan film yapısında kabarmalara yol açabilir. Kaplama sırasında ve sonrasında oluşan hataları minimize etmek için parçalara uygun parametrelerde ön temizleme işlemi uygulanmalıdır.

Zamak alaşımlarından üretilen parçaların kullanım ömürlerini arttırmak için elektrokimyasal kaplama proseslerinden sıklıkla yararlanılmaktadır. Elektrolitik kaplama prosesi öncesi en kritik aşama yüzey hazırlama işlemidir. Yapılan deneysel çalışmalar, uygulanan filmin yüzeye homojen ve iyi yapışması, kaplamanın uzun süre yüzeyi koruyabilmesi için kaplama öncesi uygulanan yüzey hazırlama işlemlerine de dikkat edilmesi gerektiğini kanıtlamıştır.

Elektrolitik kaplama öncesi metal yüzeyinin hazırlanmasında uygulanması gereken prosesler aşağıda sıralanmıştır:

Proses 1: Ön temizleme: Solvent, emülsiyon veya alkali spreyleme ile parça üzerindeki kir ve kalıntıların temizlenmesi.

Proses 2: Elektrolitik Alkali temizleme: Döküm parçasına akım vererek üzerindeki yağ, kir ve kalıntıların temizlenmesi.

Proses 3: Asidik temizleme: Önceki temizleme işleminden kalan kirlilikler dahil olmak üzere, ortam şartlarından da kaynaklanabilecek yüzeye yapışmış kirlilikleri ve oksiti temizlemek için yapılan temizlemedir.

Çinko alaşımlarından elde edilen parçaların yüzeyleri diğer metal parçalara nazaran pürüzlüdür. Bunun sebebi çinko esaslı alaşımların döküm sonrası kalıp yüzeyinde öncelikle küçük taneli yapı oluşturarak katılaşmaya başlamaları olarak açıklanabilir. Ayrıca döküm parçalarının yüzeyinde kalıptan kolay çıkmaları için uygulanan yağ sonrası kalıntılarda yüzeyde süreksizlik yaratmaktadır. Son olarak çinkonun agresif kimyası ve konsantre çözeltilerde uzun süre tutulması halinde yüzeyinin aşınarak

pürüzlülüğünün artması yüzünden çinko alaşımlarından dökülmüş parçaların yüzey işlemi standartlardakinden ayrıcalıklı bir işlem sırasına ve özene ihtiyaç duymaktadır.

1. Yüzey pürüzlülüğünün azaltılması: Klasik elektrolitik kaplama proseslerine ait ön yüzey temizleme adımlarından farklı olarak çinko-alüminyum alaşımlarından üretilmiş parçaların yüzey hazırlama işlemleri sırasında öncelikli olarak yüzey pürüzlülüğünü azaltmak gerekmektedir.

- Aşındırıcılarla işleme: Sıcak enjeksiyon döküm sonrası numune yüzeyinde oluşabilecek çatlak/yüzeysel kabartılar ve derinliği 25-50 μm 'u geçmeyen yüzey hatalarının da düzeltilmesi için de yüzey pürüzlülüğünün azaltılmasında yararlanılan alternatif yöntemler uygulanabilir. Bunlar kısaca dönen tekerlek üzerinde mekanik parlatma, spinel yüzey taşlama, titreşimli taşlama veya kontrollü kumlama olarak özetlenir.

Aşındırıcılarla yapılan işlemin süresi parça büyüklüğüne bağlıdır. Büyük döküm parçalarında yüzey pürüzsüzleştirme işlemi 5-6 dakika sürerken, küçük parçalarda bu süre 30 saniye civarındadır.

Tamburda yapılan işlemde ise aşındırıcının cinsi dikkatle seçilmelidir. Seramik ve plastik aşındırıcıların bulunduğu ortamda yağlayıcı olarak deterjan ve sabun türevi malzemelerin tercih edilmesi tavsiye edilen bir durumdur. Hızlı dönen tambur içerisinde gerçekleşen bu işlemin 4-12 saat arası uygulanması önerilir. Proses süresini azaltmak için tambur döndürme hızı arttırılabilir, bu durumda döküm parçasında “batık” oluşma riski olabilir. Endüstriyel uygulamalarda, 0,5 m^3 hacimdeki hegzagonal tambur içerisine 900 kg aşındırıcı ortam ve 180 kg'da döküm parçası ilave edilerek pürüzsüzleştirme işlemi hızla yapılabilir.

- Cilalama: Yüzeydeki kaba pürüzleri giderdikten sonra döküm parçası cilalanarak “ayna görüntüsü” elde edilir. Cilalama işlemi elektrolitik kaplama prosesinin yüzeyi iyi kaplayabilmesi durumunda gerek duyulmayan bir adımdır. Cilalama işleminin

büyük parçalar için 2150 m/dak, küçük parçalar için 1100-1600 m/dak hızıyla dönen tekerlek yardımıyla gerçekleştirilmesi tavsiye edilir. Cilalama işlemi sırasında numune ile tekerlek arasına alkali çözelti içerisinde emülsifiye edilmiş amorf silika ve kireçten oluşan karışım uygulanır. Ara yüzeydeki çözeltinin miktarının belirlenmesi ve sabit tutulması için otomatik besleme sisteminin kullanılması öngörülür. Cilalama işlemi sırasında ortamın sıcaklığı da oldukça önem kazanmaktadır. Numune yüzeyindeki sıcaklığın 150 °C'yi bulduğu şartlarda cilalama işlemi daha soğuk ortamlara nazaran daha hızlı gerçekleşmektedir.

Cilalama işleminden sonra numune üzerindeki cila kalıntılarının alınması için orta hızda dönen kuru bir tekerlekle numune yüzeyi tekrar parlatılmalıdır. Bu işlem sayesinde kaplama öncesi durulama esnasında harcanan suyun ve vaktin azaltılması amaçlanır.

Cilalama sonrası yüzey kalıntılarının kısmen temizlenmesi, durulama ile en az sürede yüzeyin temizlenmesi için çok önemli bir gerekliliktir aksi takdirde cilalama işleminden kalan kalıntılar yüzeyde kurur ve durulama ile çıkmaları çok zor hale gelir.

2. Akımsız Temizleme: Parlatma-cilalama sonrası yüzeyde bulunan kalıntılar kabaca giderildikten sonra, kaplama öncesi döküm parçasına elektrolitik olarak temizleme uygulanmalıdır. Bu işlemin alkali ortamda gerçekleşmesi yüzeyde kalan muhtemel kirliliklerden kolayca temizlenmeyi sağlar. Solventle yağ alma, emülsiyonla temizleme ve su bazlı deterjanlarla temizleme bu yöntemin en başta gelen alternatifleridir.

- Solventle yağ alma: Yasal sınırlamalar solventlerin kullanımlarını insan sağlığı ve çevre koruma koşullara uygun olmadığı için engellemektedir.

- Emülsiyonla temizleme işlemi sırasında pH kontrolü oldukça önemlidir. Döküm parçasının temizleme işlemi sırasında zarar görmemesi için emülsiyonun pH'ı 7-10 arasında tutulmalı, gerekli görülen durumlarda emülsiyona inhibitör ilave

edilmelidir. Ortalama 80 °C civarında sıcaklığı sabit tutularak, karıştırılmalı ortamda numune yüzeyine 2-5 dakika arası uygulanan emülsiyonla temizleme işlemi ardından ılık suyu yüzeye spreyle püskürterek durulama işlemi uygulanmalıdır. Bu işlemin en büyük dezavantajı iyi durulama yapılmadığı takdirde hidrokarbonların kaplama banyosuna taşınması ihtimalidir. Bu yüzden alkali temizleme sonrası döküm parçası üzerindeki kör noktalarda bulunan kalıntıların giderilmesi ve durulama işleminin verimli şekilde tamamlanması oldukça önemlidir.

- Su bazlı deterjanlar: Son yıllarda emülsifiye edici katkılarla sürfaktantların sıcak karışımlarına ihtiyaç duyulduğu durumlarda, alkali fosfat ve borat eklenerek cilalama sonrası yüzeyde bulunan kalıntıların giderilmesi yaygınlaşmış bir prosestir. Bu alkali temizleme işleminin ultrasonik banyoda yapılması daha verimli gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ultrasonik temizleme işleminden sonra spreyle yüzeyin durulanması gerekmektedir.

3. Elektrolitik temizleme: Elektrolitik kaplama filminin yüzeye iyi yapışması önemli bir adımdır. Bu yöntemle yüzeyde bulunan yağ, toprak vs temizlenir. Çinko'dan üretilmiş parçaların temizlenmesinde anodik temizleme, katodik temizlemeye tercih edilmelidir. Bu işlem sırasında uygulanması tavsiye edilen akım yoğunluğu 1,6-3,2 A/dm² iken işlem süresi ise 25-45 saniyedir.

Anodik temizleme işlemi 70-80 °C sıcaklığında kullanımı tavsiye edilen çözeltiliye 30-40 g/L trisodyum fosfat ve sodyum metasilikat karışımının yanı sıra maksimum 0,5 g/L NaOH ve 0,5 g/L düşük köpüklenme sağlayıcı surfaktant eklenmesiyle gerçekleşmektedir. Çözelti sıcaklığının düşürüldüğü durumda işlem süresi 45 saniyeden daha fazla olmalıdır. Kullanılan çözeltinin konsantrasyonu sürekli kontrol altında tutulmalıdır aksi takdirde çözelti konsantrasyonunun zamanla azalması döküm parçası üzerinde aşınma etkisi yaratabilir.

Alkali elektrolitik temizleme sonrası ılık durulama, soğuk durulama ve son adımda sprey ile durulama tavsiye edilmektedir. Durulama suları hava ile karıştırılarak döküm parçasının kör noktalarına ulaşılması ve döküm parçasının karmaşık

şeklinden dolayı erişilmesi güç bölgelerde sıkışmış kirliliklerin giderilmesi sağlanabilir. Aksi takdirde kalıntı oluşturan bu alkali çözeltiler döküm parçası yüzeyinde kaplama sonrası minik kabarcıkların oluşumuna sebep olabilmektedirler. Dönüşüm kaplaması (krom kaplama) uygulanması halinde elektrolitik kaplamaya ihtiyaç duyulmamaktadır.

4. Aside Daldırma: Alkali temizleme ve durulama işlemlerinin ardından döküm parçası aside daldırılır. Aside daldırma işlemi ile döküm parçası üzerinde oluşan çinko oksit ürünleri başta olmak üzere yeterince durulanmaması durumunda alkali temizlemeden kalan taşıyıcıların parça yüzeyinden giderilmesi amaçlanır.

Oda sıcaklığında, %0,25-0,75 sülfirik asit (veya sitrik asit) içeren çözeltiliye 25-45 saniye daldırılan döküm parçası iyice durulandıktan sonra kaplama banyosuna geçirilmelidir. Proses kontrolü süre ile yapılır, proses süresinin aşırı uzatılması halinde döküm parçasının yüzeyi aşınabilir.

Asite daldırma işleminden sonra parça yüzeyinin durulanması hava ile karıştırılan iki adet durulama banyosundan geçirilen numuneye üçüncü adımda deiyonize suyun sprey ile püskürtülmesi ile gerçekleştirilebilir. Son aşamada kullanılan su daha sonra arıtımı yapıp ilk aşamaya geri besleme yapılabilir.

Asit çözeltilisinin parçanın herhangi bir köşesinde veya kör noktasında kalmaması gerekmektedir. Aksi takdirde kaplama öncesi veya sonrasında kaplama yüzeyinde minik kabarcıklar oluşabilir.

Son olarak; çapakları alınıp, parlatma uygulanacak numunelerin yüzeylerini ayna parlaklığına getirilmesi zamak'tan üretilmiş döküm parçaların bir sonraki proses olan elektrolitik kaplama prosesinin başarılı olarak uygulanmasında oldukça önemlidir. Kostik soda, trisodyum fosfat gibi kimyasallar içeren ticari ürünler konsantrasyonlarına bağlı olarak, zamak'tan üretilmiş ürünler belirtilen sürelerde yüzey hazırlama işlemlerine tabi tutulurlar. Ultrasonik yıkama ve elektrikli yağ alma

işlemleri bu işlemlerden hemen sonra uygulanırlar. Malzeme üzerinde kalan kalıntı kirliliklerin giderilmesi içinse numune seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılır.

2.5. Korozyon

Geleneksel anlamda korozyon metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozunmalarını tanımlamak için kullandığımız deyimdir. Ancak yeni bulgular metal olmayan malzemelerin ve çevresel koşullardan benzer biçimde etkilendiklerini ortaya koymaktadır. Örneğin, metal ve alaşımlarının gerilimli korozyonla bozunmalarını tarif etmek için kullanılan yöntemler cam, seramik malzemeler, polimerler ve geleceğin yapı malzemesi olarak kabul edilen bileşik malzemelere başarı ile uygulanabilmektedir. Bu nedenle, korozyon deyimini yapı malzemesi niteliği olan tüm malzemelerin çevrenin etkisi ile bozunmalarını kapsar biçimde kullanılabilir. Dilimizde kesinlikle yerleşmemiş olmakla birlikte paslanma deyimini demir ve demir cinsinden olan malzemelerin (çelik ve dökme demirler) korozyonu, pas deyimini de aynı tür malzemelerden kaynaklanan korozyon ürünü anlamında kullanabiliriz.

2.5.1. Korozyonun meydana gelişi

Teknolojik öneme sahip metallerin, birkaç istisna dışında, hemen hemen tümü tabiatta “bileşik” halinde bulunur. Başka bir deyişle metallerin tabiatın etkisine milyonlarca yıl dayanabilen şekli “bileşik” halidir. Bileşiklerden “metal” veya “alaşımların” üretimi ancak ilave “sermaye - malzeme - enerji - emek ve bilgi” sarfı ile mümkündür. Üretilen metal ve alaşımların ise tekrar kararlı halleri olan “bileşik” haline dönme eğilimleri yüksektir. Bunun sonucu metalik malzemeler, içinde buldukları ortamın elamanları ile reaksiyona girerek önce iyonik hale ve oradan da ortamdaki başka elementlerle “bileşik” haline dönmeğe çalışırlar, yani kimyasal değişime uğrarlar ve bozunurlar. Sonuçta metal veya alaşımların bazı özellikleri (kimyasal - fiziksel - mekanik vb.) istenmeyen değişikliklere yani “zarara” uğrar.

Korozyon hem metal ve alaşımın bozunma reaksiyonuna (yani oksitlenmesine), hem de bu reaksiyonun sebep olduğu zarara verilen addır.

Korozyon olayı esas itibariyle bir elektrokimyasal reaksiyon sonucu olur. Elektrokimyasal korozyon, iyon içeren bir sulu çözelti içinde bulunan metalik malzemede, metal-elektrolit ara yüzeyinde yürüyen elektron transferi sonucu gerçekleşir. Farklı potansiyellere sahip alanların oluşmasıyla bir pil meydana gelir. Anotta oksitlenme sonucu metal iyonları oluşur. Elektronlar metal yüzeyinden potansiyelin daha negatif olduğu bölgelere akar. Pozitif potansiyele sahip bölgeler anot, negatif potansiyele sahip bölgeler katot olarak davranır. Katot bölgesinde biriken elektronlar, katotta oluşun indirgenme reaksiyonu ile harcanır. Anotta ise oksidasyon sonucu elektronlar açığa çıkar. Metal yükseltgenir ve özünür. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar, anot ve katotta aynı anda yürür. Korozyon olayı anotta oluşur.

Korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel farkı oluşun iki metalik bölge veya nokta arasında meydana gelir. Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha asil olanın yüzeyinde katodik reaksiyon meydana gelir, daha aktif olan diğer bölge veya nokta ise özünür. Potansiyel farkının oluşun nedenleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- a) Metal veya alaşımın yapısal, kimyasal, mekanik veya ısıl farklılıklar gösteren bölgeleri arasında potansiyel farkı oluşabilir.
- b) Farklı iki metal veya alaşımın birbirine temas etmesi nedeniyle potansiyel farkı oluşabilir.
- c) Ortamın katodik olarak redüklenabilen bileşenlerinin, metalin değişik bölgelerinde farklı oranlarda bulunması potansiyel farkı oluşturabilir.

şimdi demirde korozyonun meydana gelişini açıklamaya çalışalım. Sıradan bir demir parçası hidroklorik asit (HCl) özeltisi içerisine daldırıldığında hidrojen kabarcıklarının oluştuğu görülür. Demirde bulunan enklüzyonlar, yüzey pürüzlülüğu, yerel gerilmeler, tane yönleneşmesi veya ortamda meydana gelen değişimler nedeniyle

demir parçasının yüzeyinde çok sayıda anot ve katot bölgeleri oluşur. Anot bölgesindeki pozitif yüklü demir atomları parçanın yüzeyinden ayrılarak pozitif iyonlar halinde sıvı çözeltiliye geçerken, negatif yüklü elektronlar metal (demir) içinde kalırlar. Söz konusu elektronlar, çözeltiliden metal yüzeyine ulaşan pozitif hidrojen iyonlarını karşılayarak, onları nötrleştirirler. Nötr hale gelen bazı atomların bir araya gelmeleri sonucunda hidrojen gazı oluşur. Bu işlem devam ettikçe, demir anot bölgesinde oksitlenir ve korozyona uğrar. Parçanın katot olan bölgeleri ise hidrojenle (H_2) kaplanır. Çözünen metal miktarı, uygulanan gerilim ile metalin direncine bağlı olan hareketli elektron sayısı veya akım şiddeti ile doğru orantılıdır.

Korozyonun devam edebilmesi için anot ve katottaki korozyon ürünlerinin giderilmesi gerekir. Bazı durumlarda, hidrojen gazı katotta çok yavaş birikir ve metal yüzeyinde oluşan hidrojen tabakası korozyon reaksiyonunu yavaşlatır, bu durum katodik polarizasyon olarak bilinir. Bununla birlikte; elektrolitte çözünen oksijen, metal yüzeyinde biriken hidrojenle tepkimeye girerek su oluşturur ve böylece korozyonun devam etmesi sağlanır. Demir ve su için film giderme hızı katoda temas eden suda çözülmüş oksijenin etkin konsantrasyonuna bağlıdır. Sözü edilen etkin konsantrasyon değeri; havalandırma derecesi, hareket miktarı, sıcaklık ve çözülmüş tuzların bulunup bulunmaması gibi etkenlere bağlıdır.

Anot ve katotda meydana gelen reaksiyon ürünlerinin zaman zaman karşılaşp, yeni reaksiyonlara girmeleri sonucunda gözle görülebilir pek çok korozyon ürünü oluşabilir. Örneğin; su içerisindeki demirde katodik reaksiyon sonucunda oluşan hidroksil iyonları elektrolit içerisinde anoda doğru hareket ederken, ters yönde hareket eden demir iyonlarıyla karşılaşrlar. Bu iyonlar birleşerek demir (II) hidroksit $[Fe(OH)_2]$ oluştururlar ve oluşan demir (II) hidroksit hemen çözeltili içerisindeki oksijenle birleşerek, demir pası olarak adlandırılan demir (III) hidroksit oluşturur. Bu pas; çözeltilinin alkalitesine, oksijen oranına ve karıştırılmasına göre ya demir yüzeyinden uzakta, ya da korozyonun daha da ilerlemesini önleyecek uzaklıktaki bir konumda oluşur.

2.5.2. Korozyon nerede meydana gelir? Nasıl önlenir?

Korozyon bir yüzey olayıdır. Yani metal ile ortamın temas yeri olan ara yüzeyde oluşur. Metal ile ortamın temas etmediği bölgelerde meydana gelen değişiklikler korozyon olarak nitelendirilemez. Fakat metal - ortam ara yüzeyinde oluşan bazı korozyon ürünleri metalik bünyeye yayılarak orada metal - ortam ara yüzeyinden uzak bir bölgede tahribata örneğin kırılmaya neden olabilirler. Buna örnek olarak asit bir çözeltiye daldırılmış yüksek karbonlu bir çelik yüzeyinde hidrojen iyonunun redüklenmesi ile açığa çıkan hidrojen atomunun metal içine yayılması ve metal içinde birleşip hidrojen gazı oluşturarak metali çatlatması (hidrojen kırılabilirliği) gösterilebilir.

Korozyon “metal ile ortam” arasında “ara yüzey” de oluşan bir olay olduğuna göre korozyondan korunma yöntemleri:

- 1-Metali ortalama daha dayanıklı kılmak,
- 2- Ortamın metal üzerindeki korozif etkisini azaltmak veya değiştirmek,
- 3-Ara yüzeye müdahale ederek “metal -ortam ilişkisini” kesmek; metali yalıtkan bir malzeme ile kaplayarak değiştirmek; metali başka metallerle kaplayarak,
- 4-Ara yüzeyin elektrokimyasal özelliğini değiştirmek; katodik veya anodik koruma.

2.5.3. Korozyona etki eden faktörler

Korozyona etki eden başlıca faktörler şunlardır:

- 1- Malzeme seçimi
- 2- Parça boyutu
- 3- Coğrafi yerleşim
- 4- Isıl işlem
- 5- Elektrolit
- 6- Mikrobiyolojik organizmalar
- 7- Mekanik gerilmeler

Olarak gruplanabilir. Burada ara yüzey ile ilgili koruma tedbirleri endüstriyel olarak en önemli ve yaygın kullanılan korozyondan koruma yöntemlerini içerirler.

1- Malzeme Seçimi: Üretimi düşünülen bir parçanın korozyona karşı olan direncinde malzeme seçimi ilk sırada gelir. Özellikle korozif ortamda çalışan parçaların üretimi esnasında korozyona daha az meyilli metal veya alaşımların kullanılması gerekir. Birbirine bağlanmış iki farklı metal arasında meydana gelecek korozyonun hızı bu metallerin aktivitesine bağlıdır. Aktiviteleri arasındaki fark ne kadar büyük olursa korozyon o kadar hızlı meydana gelir.

2- Parça boyutu: Kalın kesitli metal parçalara üretim esnasında sıcak işlem uygulanmışsa, bu parçaların korozyona uğrama ihtimali yükselir. Kesit büyüklüğü metal parçanın yapısal özelliğine ve üstleneceği göreve göre tasarlanır. Korozyonun yapacağı etkiyi önlemek amacıyla metalin kesit büyüklüğünün değiştirilmesi genellikle tercih edilmez. Birbirine temas edecek şekilde iki farklı metal birlikte kullanıldığında metallerden aktif olanı ince kesitli ise korozyon hızlı ve hasarlı olarak gerçekleşir. Eğer aktif olan metal kalın kesitli ise korozyon yavaş ve az hasarlı gerçekleşir. Bu durumda iki metal arasında yalıtım gerekebilir. Aksi halde anot durumundaki metal kullanılmaz hale gelecektir.

3- Coğrafi yerleşim: İklim bölgelerindeki şartlara göre meydana gelebilecek korozyonun şiddeti değişebilir. Tropik deniz ve okyanus bölgelerindeki yüksek hava sıcaklığı denizden yükselen tuz yüklü hava ile birleşerek kısa sürede metaller üzerinde şiddetli bir korozyon oluşmasına neden olur. Bu bölgelerde etkin bir koruyucu bakım işlemi uygulanması gerekir.

Ilımlı hava iklimine sahip endüstriyel bölgeler ise korozyon riski açısından tropikal bölgelerden hemen sonra gelir. Yüksek sıcaklık ve nemin olduğu zamanlarda metal yüzeyleri yaygın olarak korozyon etkisi altında kalır. Fabrikalardan, binalardan ve taşıtlardan çıkan duman, is, toz ve artık gazlar metalleri olumsuz yönde etkiler. Buzul veya çöl iklimine sahip bölgelerde ise korozyon oluşma ihtimali çok azdır. Çünkü, söz konusu her iki bölgede de nem oranı düşüktür. Buna karşılık özellikle çöl

iklimine sahip bölgelerde iki olumsuz etken olarak çok yüksek sıcaklık ve kum fırtınası tehlikeleri oluşabilir.

4- Isıl işlem: Isıl işlem sonrasında büyük metal parçaların her bölgesinde aynı oranda soğuma meydana gelmez, metalin değişik bölgelerinde kimyasal kompozisyon farkı oluşur. Bu durum aynı parçada farklı aktivite bölgeleri oluşturarak galvanik korozyona neden olabilir.

Haddeleme, dövme ve presleme ile üretilen alaşımlar yönlenmeye göre değişen özelliklere sahip olur. Isıl işlem metalin korozyona karşı direncini artırmada önemli bir etkidir. Buna karşılık, uygun olmayan ısıl işlemler metalin korozyona karşı olan direncini azaltır.

5- Elektrolit; elektrik akımına olanak sağlayan herhangi bir çözelti olabilir. Nemin mevcut olmadığı normal hava sıcaklıklarında metaller korozyona maruz kalmazlar. Çözeltideki iyon sayısı arttıkça iletkenlikte artar ve buna bağlı olarak da elektrolitin iletkenlik derecesi de artarak korozyonu hızlandırır. Suda çözülmüş oksijen miktarı da korozyon oluşumunu etkiler. Farklı konsantrasyonda oksijen içeren çözeltilere daldırılan metallerde korozyon oluşur. Ayrıca, aynı yüzey üzerinde farklı konsantrasyonlarda elektrolit bulunması durumunda da korozyon meydana gelir, bu duruma korozyon konsantrasyon hücresi denir.

6- Mikrobiyolojik organizmalar: Çürüten ölü mikrobiyolojik organizma parçaları ve canlı organizmaların yapmış oldukları asit salgıları rutubetten dolayı korozyonun oluşmasına neden olur. Örneğin; uçakların özellikle yakıt depolarında önemli sorunlar meydana getirebilirler. Bunlar sadece yakıtla karışmakla ve göstergeleri yanıltmakla kalmayıp, yakıt depolarının korozyona maruz kalmasına da neden olmaktadır. Bunlar depo içerisindeki su ile yakıtın birleşme noktalarında bulunur. Su yakıttan ağır olduğu için, su tabakası alttadır. Bu durumda yakıt hattı tıkanabilir ve yakıt deposunun metal yüzeyinin koruyucu kaplaması mikrobiyolojik organizmalar tarafından zedelendiği zaman korozyona uğrar.

7- Mekanik gerilmeler: Mekanik şekillendirme, kaynak veya ısıl işlem gibi üretim süreçleri metal parçalarında bazı kalıcı gerilmelere sebep olur. Bu kalıcı gerilmeler üretilen hava aracı parçalarının kullanıldığı önemli bölgelerde hızlı bir şekilde hasara neden olabilecek korozyonu meydana getirebilirler.

2.5.4. Korozyon ve çeşitleri

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen 15 ayrı korozyon çeşidi bilinmektedir. Bu korozyon çeşitlerinin oluş nedenleri ve karakteristik özellikleri şu şekilde açıklanabilir (Bu korozyonlar, az ya da çok birlikte olabilirler).

Başlıca korozyon çeşitleri şöyle sıralanabilir:

- 1- Genel korozyon
- 2- Galvanik ya da metal çifti korozyonu
- 3- Aralık korozyonu
- 4- Çukurcuk korozyonu (Pitting)
- 5- Taneler arası korozyon (İntergranuler)
- 6- Seçimli korozyon
- 7- Erozyon korozyonu
- 8- Gerilmeli korozyon
- 9- Mikrobiyolojik korozyon
- 10- Yorulmalı korozyon
- 11- Kurtçuk (filiform) korozyonu
- 12- Hidrojen gevrekliği
- 13- Kaçak akım korozyonu
- 14- Elektrolitik korozyonu
- 15- Kavitasyon (oyuk hasarları) korozyonu

1- Genel korozyon: En yaygın görülen korozyon türüdür. Uzun süreler için hesaplanan ortalama korozyon hızlarının her yerde aynı olduğu kabul edilebilir. Eşit dağılımın başlıca kaynağı anodik ve katodik çevrelerin sürekli olarak yer

değiştirmeleridir. Homojen dağılımlı korozyonun yararlı bir işlem olarak değerlendirildiği hallerde vardır. Örneğin, sıcak haddeleme sonucu çeliğin yüzeyini kaplayan oksit tabakalarının uzaklaştırılmasında yararlandığımız yol bu tür korozyon koşulunun gerçekteştirildiği kimyasal işlemlerdir.

En yaygın korozyon türü olarak, homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla yüksektir. Buna karşın en az korkulan korozyon türü olduğunu belirtmek gerekir. Çünkü homojen dağılımlı korozyonun hızı basit laboratuvar deneyleri ile saptanabilir. Böylece saldırgan ortamlara terk edilen parça ve yapıların ömrüne ilişkin tutarlı tahminlere ulaşmak mümkün olur.

Genel korozyonu önlemek amacıyla aşağıdaki işlemler uygulanır:

Boyama,

İnhibitör,

Katodik koruma,

Kaplama,

2- Galvanik (metal çifti) korozyon: Birbiriyle temas halinde olan farklı türden metal ve alaşımların aynı ortama terk edilmesi halinde karşılaştığımız korozyon olayıdır. Hızlı paslanmalar, genellikle iki ayrı metalin arasındaki galvanik faaliyet sonucu (galvanik pil olayı) olarak ortaya çıkar. Bu faaliyet bildiğimiz bir flaş lambasının pilinde meydana gelen işlemin aynısıdır. Bu tür galvanik eşlemeler çoğunlukla arzumuz dışında ve bir tasarım veya imalat zorunluluğundan karşımıza çıkarlar. Örneğin otomobil motorunun soğutma sisteminde aynı türden malzemeler soğutucu ortamla temas halindedirler. İlke olarak aktif olan metallerin korozyonu yavaşlayacak veya tamamen önlenecektir. Demirin korozyon hızı eşlendiği metalin soylaşmasına paralel olarak artmaktadır.

Galvanik dizide birbirlerinden uzak metal veya alaşımların eşlenmesi olanaklar ölçüsünde önlenmeye çalışılmalıdır. Bu tür eşlemeler kaçınılmaz bir zorunluluk olarak ortaya çıkarsa aynı türden metaller yalıtkan conta veya ara parçaları

kullanarak izole edilmelidir. Eşlemede vidalı ve perçinli bağlantılardan kaçınılmalı, kaynak ve lehim türünden bağlantılara öncelik tanınmalıdır. Eşlenen metallere yüzey alanı küçük olanların diğerlerine kıyasla soy olanlarına dikkat edilmelidir.

Eşlenen metallere daha aktif bir metalin ilâştirilmesi ile galvanik korozyonun etkeneği sınırlanır ve hatta tamamen önlenir. Bu önlemin uygulanması halinde korozyon, amaçlı olarak sisteme eklenen metal üzerinde yoğunlaşır ve sistemin daha soy metallere oluşan kısımları korozyona karşı korunur. Sisteme ilave edilen aktif metal, yani anot belirli zaman aralıklarında değıştirilerek önlemin sürekliliği sağlanır.

Ortamdan ayrışarak sistemin belirli yerlerinde çöken metallere olumsuz bir eşlemeye olanak sağlayabilir. Bu tür ayrışmaların zararsız hale getirilmesi için gerekli tasarım önlemleri üzerinde durulmalıdır.

Korozyon hızlarının yüksek olmadığı ve sürekli bakım ve yenilemenin sağlanabildiği koşullarda yüzey kaplamaları yararlı olabilir. Ayrıca ortamın saldırganlığını sınırlayıcı önlemlere de başvurulabilir.

Sistemin korozyona uğrayan kısımları diğer kısımlarına oranla daha kalın olmalıdır. Gereğinde bu kısımların kolay değıştirilmesine olanak sağlayıcı tasarım üzerinde durulmalıdır.

3- Aralık korozyonu: Perçin civata gibi birleştirmelerden dolayı oluşan veya kaplamaların altında kalan dar aralıkta oluşan bir korozyon türüdür. Bu tür dar aralıklar, içerisinde durgun çözelti bulunduran yerlerdir. Bu bölgelere oksijen difüzyonu zordur. Metaller üzerinde biriken kir ve birikintilerin altında da bu tür korozyona rastlamak mümkündür. Bazı makine parçalarında montaj sırasında yok edilemeyen dar bölgeler ve aralıklar vardır ve aralık korozyonunun oluşumu bu bölgelerden başlar.

Aralık korozyonunun oluşabilmesi için aralığın, sıvının içerisine girebileceği kadar geniş, ancak durgun bir bölge oluşturabilmesi içinde yeterince dar olması gerekir. Bu

mesafe milimetrenin onda biri veya daha küçük boşluklar kadardır. Aralık genişledikçe korozyon etkenliğini kaybeder ve genişliğin birkaç milimetre olduğu durumlarda korozyon nadiren görülür. Aralığı oluşturan malzemelerin ikisinin de metal olması gerekmez. Conta gibi metal ve metal olmayan malzemelerin temas yerlerin de aralık korozyonu oluşabilir. Ağaç, cam, beton, kauçuk, asbest gibi maddeler de aralık korozyonuna sebep olabilir.

4- Çukurcuk korozyonu: Korozyon olayının çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkan korozyon türüdür. Metal yüzeyinde oluşan çok sayıda çukurcuklar genellikle bir karıncalanma görünümü verir. Çukurcukların çapı, derinliği ve sıklığı malzeme ve ortama bağlı olarak değişir. Toplam metal kaybı homojen dağılımlı korozyonun aksine çok küçüktür. Ancak parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Ayrıca, çukurcuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması dayanç kaybı yanında korozyonlu yorulma ve gerilimli korozyon olarak tanınan çatlama olaylarını başlatabilir. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile çukurcuk korozyonu en korkulan korozyon türlerinin başında gelir.

Belirgin Özellikleri;

Çukurcuk korozyonunu birçok metal ve alaşımlarda görmek mümkündür. Çukurcuk korozyonu genellikle klor ve brom iyonları içeren nötr ortamlarda oluşur. NaCl ve oksijen bakımından hayli zengin olan deniz suyu çukurcuk korozyonuna yol açan etken bir ortamdır.

pH değeri ortamın çukurcuk korozyonu bakımından etkenliğini belirleyen önemli bir göstergesidir. Çukurcuk korozyonu öncelikle nötr ortamlarda oluşur. pH değeri düşürülünce yerini genel korozyona (homojen dağılımlı korozyon) terk eder.

Oksitleyici, yani indirgenebilen metal iyonlarının klorürlerini içeren ortamlar çukurcuk korozyonu yönünden en tehlikeli olanlardır. FeCl₃, CuCl₂ ve HgCl₂ bunların akla gelen ilk örnekleridir. Bu ortamlar da katodik olay klorürlerden

kaynaklanan metal iyonlarının indirgenmesidir. Oksijene gerek olmadığı gibi, oksijen miktarının çukurcuk korozyonuna etkisi ihmal edilebilir düzeydedir.

Çukurcuk korozyonunun belirgin özelliklerinden biri de çok küçük çözelti miktarları ile oluşmasıdır. Yani korozyonun yoğunlaştığı çukurcuk dipleri ile ortamın büyük hacmi arasında bir tıkanıklığın gerekliliğinden söz edilebilir. Bu tıkanıklığı giderici etkiler, örneğin durgun haldeki bir ortamın akış haline dönüştürülmesi, çukurcuk korozyonu eğilimini önemli ölçüde azaltabilir. Bu tür etkileri saldırgan ortamların nakli için kullanılan paslanmaz çelik pompalar sürekli çalışma koşullarında tam dayanç gösterirken çalışmaya bir süre ara verilmesi üzerine korozyona uğrarlar.

5- Taneler arası korozyon: Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan herhangi bir ısıtma işlemi sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortama girdiğinde taneler arası korozyon olayı meydana gelir. Bunun en tipik örneği paslanmaz çeliktir. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi tabii tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içindeki karbon ile krom reaksiyona girerek krom karbür bileşimini ($Cr_{23}C_6$) oluşturur. Bu bileşik taneler arasındaki sınırlarda birikerek bu bölgeleri korozyon açısından dayanıksız hale getirir.

Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması nedeniyle de oluşabilir. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir, taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde çelik çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında birikir. Yine buna benzer olarak, paslanmaz çeliklerde taneler arası sınır bölgelerinde krom miktarı çok azdır. Bu bölgeler krom azlığından taneler arası korozyona dayanıksızdır.

Taneler arası korozyon bakımından 18-8 paslanmaz çelik çok özel bir durum gösterir. Bu çelik normal hallerde korozyona dayanıklı olduğu halde, 500-800 °C'ye

ısıtıldığında korozyona duyarlı hale gelir. En şiddetli sıcaklık etkisi 650 °C'ta bir saat bekletildiğinde gösterilir. Bunun nedeni bu sıcaklıkta kromun son derece azalmasıdır. Paslanmaz çeliklerde en az %12 oranında krom bulunmalıdır.

Taneler arası korozyon olayına daha çok kaynak yapılan bölgenin sınır çizgilerinde rastlanır. Bu olaya kaynak çürümesi denir. Kaynak yapılan bölgede sıcaklık yükselir ve taneler arasında krom karbür çökeltisi oluşur. Sıcaklığın etkili olduğu bölgeler korozyon bakımından duyarlı hale gelir. Kaynak sırasında yalnız sıcaklığın yüksekliği değil, sıcaklığın etkiye süresi de önemlidir. Bu süre kaynak yapılan malzemenin kalınlığına da bağlıdır. Örneğin ince levhalar kısa sürede kaynak edilip kısa sürede sıcaklığını kaybeder. Bu süre krom karbür bileşiğinin oluşması ve taneler arasında birikmesi için yeterli olmaz. Dolayısıyla bu durumda kaynak çürümesi olayı da meydana gelmez. Bu açıdan paslanmaz çeliklerin elektrikle kaynak edilmeleri daha uygun olur.

6- Seçimli korozyon: Alaşımlarda belirli bir metal veya belirli bir faz üzerinde yoğunlaşarak öncelikle çözünmelerini sonuçlayan korozyon türüdür. İlke olarak, elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirinden çok uzak metallere oluşan alaşımlar seçici korozyona uğrarlar. Örneğin, altın - gümüş alaşımı seyreltik nitrik asit çözeltisine terk edilince gümüşün çözüldüğü ve hatta giderek geriye yalnız saf altının kaldığı görülür.

Seçici korozyonun bozucu etkisi malzemenin uğradığı dayanç kaybıdır. Korozyonun etkili olduğu bölgelerde çekme dayanıcının sıfıra indiği kabul edilir. Bu nedenle korozyona uğrayan parçalarda saptanan dayanç kaybı korozyondan etkilenen kesit alanının doğrudan bir göstergesi olarak önem taşır. Büyük ölçüde dayanç kaybına karşın korozyona uğrayan parçaların dış görünümünde renk değişimi dışında hiçbir farklılık görülmeyebilir.

7- Erozyon korozyonu: Özellikle boru sistemlerinde ve limanlarda çok rastlanan bu tür korozyonda metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma hızı artar. Metal yüzeyinde delikler, oluklar ve hendekler oluşur. Su içinde

hareket halindeki birçok yapıda kendini gösterir. Ortamda katı parçacıkların varlığı korozyon hızını daha da artırır. Erozyonlu korozyon bir çok metalde görünmekle birlikte, bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Erozyon korozyonunda yüzey temiz halde olup hiçbir korozyon ürünü görünmez. Kural olarak erozyon korozyonu etkisi, boruların bükülen yerlerinde, akış rejiminin bozulduğu bölgelerde görülür. Isı değiştiricilerinde akışkanın borulara giriş bölgelerinde, pompalarda sıvı hızının arttığı yerlerde, valflerde erozyon korozyonu sıkça görülür. Eğer sıvı katı partikül taşıyorsa veya hava kabarcıkları varsa erozyon korozyonu şiddeti artar.

Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına çok duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşmaz ve metal korumasız kalan bölgelerde şiddetli korozyona uğrar.

Erozyon korozyonu ile ilgili hasarları en aza indirmek ya da önlemek için aşağıdaki işlemler uygulanır.

- 1.Erozyon korozyonuna daha dayanıklı malzemeler kullanmak
- 2.Tasarımı iyi yapmak
- 3.Korozif ortamın değiştirilmesi
- 4.Malzemeyi kaplamak
- 5.Katodik koruma uygulamak.

8- Gerilimli korozyon: Saldırgan ortamlarla temas halinde olan makine parçaları ve metal yapıların çoğu mekanik gerilimler altındadır. Yüksek basınçlı kaplar, buhar kazanları, içten yanmalı motorların silindir gömlekleri, pompa mili ve rotoru verilebilecek çok sayıda örnekten birkaçıdır. Gerilimli korozyon aynı zamana rastlayan korozif ve mekanik etmenlerin yol açtığı bozunma türü olarak tanımlanabilir. Bozunma parça yüzeyinde mevcut çatlaklar veya gerilim yoğunlaşmasına olanak sağlayan diğer geometrik düzensizliklerle başlar (örneğin,

çukurcuk korozyonunun parça yüzeyinde oluşturduğu çukurcuklar mekanik gerilmelerin de etkisi altına girerek keskin uçlu çatlaklara dönüşebilirler).

Çatlaklar mekanik gerilmelerin büyüklüğü ve çevresel koşulların etkenliğine bağlı olarak belirli hızlarla malzeme içine doğru yürürler. Parça kesitinin mevcut yükleri taşıyamayacak ölçüde daralması sonucu ani kopmalar meydana gelir.

Gerilimli korozyonun en önemli özelliği kimyasal ve mekanik etkilerin birbirlerini destekler nitelikte gelişmeleridir. Bu nedenle aynı zamana rastlamayan korozyon mekanik etkilerin toplamı gerilimli korozyon olarak nitelenemez. Gerilimli korozyonun oluşabilmesi için gerekli koşulları şöyle özetleyebiliriz;

- 1.Duyarlı bir malzeme
- 2.Etken bir ortam
- 3.Çekme gerilimi
- 4.Zaman

9- Mikrobiyolojik korozyon: Mikrobiyolojik korozyon, bazı mikroorganizmaların korozyon hızını artırması ile olur. Mikroorganizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Bu bileşenler korozyon hızını artırır. Bazı hallerde mikroorganizmanın kendisi elektrokimyasal reaksiyona katılır. Sülfür bileşikler bakteriler tarafından elementsel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir. Thiobacillus thio oxidans gibi bazı aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementsel kükürdü sülfata oksitler. Reaksiyon sonucu sülfirik asit oluşur.

10- Yorulmalı korozyon: Periyodik olarak yükleme – boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur. Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına yorulma veya yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir.

Korozyon söz konusu olmadan, yalnızca yorulma etkisi ile birçok çeliğin çekme dayanımı normal dayanım değerinin yarısına kadar düşebilir. En büyük düşüş, tatlı su, tuzlu su ve rutubetli hava etkilerinin görülmesi halinde görülür. Düşük alaşımlı birçok süper kalite çelikler adi karbon çeliğinden yorulmalı korozyona daha az dayanıklıdır. Yorulmalı korozyonun önlenmesinde ya korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla inhibitörler veya katodik koruma düşünülebilir. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir.

11- Filiform korozyonu: Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyon türüne kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder.

Filiform korozyonu mekanizması çatlak korozyonun oluşum mekanizması gibidir. Korozyon kaplamanın zayıf bir noktasından başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Kaplama su geçirmediği takdirde korozyon olayı olmaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı uç noktadan ileriye doğru hareket eder.

Emaye ve lak kaplamalar içine korozyon inhibitörlerin katılması filiform korozyonların doğası ve yayılması üzerine bağlı olarak az etkimektedir.

12- Kaçak akım korozyonu: Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir

yeraltı treni veya bir kaynak makinesi çevrede bulunan metalik yapılar üzerinde korozyona neden olabilir. Boru hattı zeminden daha iletken olduğu için kaçak akımlar boru hattına girmeyi tercih ederler. Akımın boru hattına girdiği bölgeler katot, akımın borudan çıktığı bölgeler anot olur ve korozyona uğrar.

13- Hidrojen gevrekliği: Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı $H + H \rightarrow H_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdan uzaklaşır. Hidrojen atomların bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artışına neden olur. Hidrojen molekülünün metal içinden difüzyon imkânı olmadığından metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir. Örneğin, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklarda oluşabilir.

Kaçak akım korozyonunu önlemek için, öncelikle kaçak akımların yapıya girmesinin önlenmesi gerekir. Kaçak akım etkisi altında kalan bölgelere direnç konularak, kaçak akımların bu metal yoluyla taşınması sağlanır. Özellikle raylı taşıt araçlarından çevreye kaçan akımların çevredeki boru hatları üzerindeki korozyonunu önlemek için, boru hattı ile ray arasına ayarlanabilen bir direnç konularak kaçak akımların kontrollü bir şekilde bu metalik bağ üzerinden geçmesi sağlanabilir. Bu yolla hem korozyon önlenmiş, hem de gereksiz akım sarfiyatı azaltılmış olur.

14- Elektrolitik korozyon: Elektrolitik korozyon ve elektroliz korozyon, tesislerin yapısı sırasında insanların sebep olduğu paslanma olayıdır. Bu olayın başlıca kaynağı elektrikli tren ve tramvayların demir yollarındaki elektrik akımıdır. Bu işletmelerde genellikle bir doğru akım kaynağı mevcuttur. D.C. kaynağın bir ucu hava hatları vasıtasıyla elektrikli tren veya tramvaya verilir, dönüş iletkeni olarak da demir raylar kullanılır. Rayların tek bir parçadan yapılması mümkün olmadığından ek yapılması zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Bu ekler de kötü yapılırsa, bu kötü eklerin sonucu direnç arttığından akım ek yerinden devam etmeyip, o noktadaki toprak üzerinden devresini

tamamlar. Bu toprak da kablo, boru vs. olabilir, devresini onun üzerinden yapar. Genellikle akımın borulara girdiği noktalarda değil, boruları terk ettiği noktalarda borulardan madeni parçalar taşıyarak korozyonu meydana getirdiği tespit edilmiştir.

15- Kaçak akım korozyonu: Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı treni veya bir kaynak makinesi çevrede bulunan metalik yapılar üzerinde korozyona neden olabilir. Boru hattı zeminden daha iletken olduğu için kaçak akımlar boru hattına girmeyi tercih ederler. Akımın boru hattına girdiği bölgeler katot, akımın borudan çıktığı bölgeler anot olur ve korozyona uğrar.

16- Kavitasyon korozyonu: Kavitasyon korozyonu hızla akan sıvıların malzeme yüzeyine yakın bölümlerinde oluşan alçak basınç kabarcıklarının büyümesi ve patlaması ile meydana gelir. Oluşan şok dalgaları yüzeye çarparak malzeme yüzeyini örten tabakayı tahrip ederler. Açığa çıkan metal çözünerek korozyona uğrar. Bu tür korozyona uğrayan yüzeylerin görünümü kaba ve deliklidir, oyuklar sıktır, yüzeyde petek görünümü oluşur.

17- Elektrokimyasal korozyon teorisi: Korozyon olayı, biri anotta yükseltgenme, diğeri katotta indirgenme şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayı kendiliğinden akım üreten bir galvanik pil olarak düşünülebilir. Korozyonun yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Korozyon, bir metal yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metalin yapısında veya elektrolitte bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon hücreleri oluşur. Anot ile katot arasındaki elektron akımı metal üzerinden gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir ve anotta metal elektron vererek iyon halinde çözültüye geçer.

2.5.5. Korozyondan korunma yöntemleri

Korozyon bir yüzey olayıdır; yani metal ile ortamın temas yeri olan ara yüzeyde oluşur. Metal ile ortamın temas etmediği bölgelerde meydana gelen değişiklikler korozyon olarak nitelendirilemez; fakat metal - ortam ara yüzeyinde oluşan bazı korozyon ürünleri metalik bünyeye yayınarak orada metal ortam ara yüzeyinden uzak bir bölgede tahribata, örneğin kırılmaya neden olabilirler. Buna örnek olarak asit bir çözeltiliye daldırılmış yüksek karbonlu bir çelik yüzeyinde hidrojen iyonunun redüklenmesi yani indirgenmesi ile açığa çıkan hidrojen atomunun metal içine yayınması ve metal içinde birleşip hidrojen gazı oluşturarak metali çatlatması gösterilebilir. Korozyon , metal ile ortam arasında ara yüzeyde oluşan bir olay olduğuna göre korozyondan korunma yöntemleri aşağıda yer almaktadır.

Belli bir ortam içinde bulunan metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemleri üç ana grup altında toplanabilir.

1.Elektrokimyasal yöntemler

Katodik koruma

Anodik koruma

2.Kimyasal yöntemler

İnhibitör kullanılması

Menevişleme (siyahlatma)

Söz konusu ortama dayanıklı bir metal veya alaşımın seçilmesi

Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi

3.Koruyucu kaplamalar

Organik kaplama (boya) uygulanması

İnorganik kaplama yapılması

- Katodik koruma; metalleri korozyondan korumak için kullanılan en etkili yöntemdir. Katodik koruma, elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiçbir şekilde korozyon olayı meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak bir metalin yüzeyindeki anodik bölgeler katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin şekilde önlenir.

Katodik koruma yapabilmek için ikinci metal, anot görevi yapmak üzere aynı elektrolit içine daldırılır. Eğer anot metali korunacak olan metalden daha aktif metalden seçilmiş ise, bu iki metalin bağlantısından galvanik bir pil oluşur. Bu durumda devreden kendiliğinden akım geçer. Korunması istenilen metal pilin katodu olacağından korozyona uğramaz.

- Anodik koruma; metalleri korozyondan korumak için uygulanan ilginç bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde metale anodik yönde bir dış akım uygulanarak metalin pasiflik potansiyeline gelmesi sağlanır. Anodik koruma esas olarak bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilebilir. Bu nedenle yöntem ancak pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilir.

Anodik koruma yapılarak metal sürekli olarak pasif halde tutulur. Pasif hal, korozyon akımının en düşük olduğu haldir. Ancak en düşük korozyon akımı her zaman yeterli derecede düşük olmayabilir ve bu nedenle bazı çözeltiler için bu yöntem uygun çözüm getirmez. Ayrıca; anodik korumada, potansiyel ve akım kontrolünün çok iyi yapılması gerekir. Eğer sistemde bir arıza meydana gelirse, korunan metal kısa sürede korozyona uğrayabilir. Bu nedenle anodik koruma genellikle şiddetli korozyon olayının söz konusu olduğu ortamlarda korozyon hızını azaltmak amacıyla kullanılır.

- Kimyasal yöntemler;

İnhibitörler

Korozyon inhibitörleri, çok küçük konsantrasyonlarda bir ortama eklendiklerinde, metalin çevresiyle olan tepkimesini etkin bir şekilde kontrol eden, azaltan veya engelleyen kimyasal maddelerdir. İnhibitörler, “Geciktirici Katalizörler” olarak da düşünülebilirler.

Genel olarak malzemelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevreyle yapmış oldukları tepkimeler sonucunda korozyona uğramalarını engellemek ya da azaltmak amacıyla inhibitörler kullanılır.

Bu inhibitör, bu sistemde etkili iken, diğer bir sistemde etkili olmayabilir. Bu nedenle korozyon inhibitörleri, genel olarak değil, metal veya alaşım özel türlerde uygulanabilir. Bu durum, inhibitörlerin çeşitleri hakkında değişik görüşlerin oluşmasına neden olmuştur.

Bu görüşler;

1. Dikkat edilecek bir kalınlıkta tabaka oluşturanlar,
2. Korunacak metal ile reaksiyon sonunda film oluşturanlar,
3. Metal ile önemli bir reaksiyon vermeyip, yüzeyde adsorplanarak etkileyenler şeklindedir.

İlk 2 özelliğe, demir üzerinde pas, alüminyum ve krom üzerinde oksitlerin oluşmasında olduğu gibi doğal olarak oluşan reaksiyonlar örnek olarak verilebilir. İnhibitör molekülünün, kimyasal yapısı önemlidir ve çoğu zaman bir bileşiğin, belirli bir sistemi koruyup, koruyamayacağını belirler. Bir kimyasal yapının, diğer bir kimyasal yapıyla birleşmesi sonucu oluşan ürün, yalnız başına kullanılan bir kimyasaldan daha etkili bir inhibitör olabilir.

İnhibitörlerin etkinliğin, birçok yolla belirlenebilir ve deney sonuçlarından bu etkinliğe katılan faktörler tespit edilebilir ki bu faktörler kısaca şöyle sıralanabilir:

1. Organik molekülün hacmi,
2. Aromatik veya konjuge olup, olmadığı,
3. Karbon zincirinin uzunluğu,
4. Metale bağlanma kuvveti,
5. Fonksiyonel grupların sayısı ve bağ cinsi,
6. Organik molekülün ara kesit alanı,
7. Metal yüzeyinde katı komplekslerin oluşması,

İnhibitör, metallerin birçok ortamlardaki korozyonunu azaltmada başarı ile kullanılmakta ise de bunların korozyonu önleme de kullanılmalarında bazı sınırlamalar vardır.

Bu sınırlamalar:

1. İnhibitörler, her sisteme katılamazlar. Çünkü katıldıkları ortamda katışıklar oluştururlar.
2. İnhibitörlerin çoğu kez zehirlidir. Bu nedenle, insanlar için doğrudan veya dolaylı olarak besin hazırlanması ile ilgili ortamlarda kullanılamazlar.
3. İnhibitörler, kapalı korozyif ortamlarda kullanılırlar.
4. Genelde inhibitörler, tek bir kullanımdan sonra atılacak sistemler için ekonomik değildirler.
5. Ortamın derişimi ve sıcaklık arttığı zaman, inhibitörler hızla etkilerini kaybederler.

Bununla beraber birçok sisteme etkilenebilirler. Metal temizleme banyoları, soğutma sistemleri, çeşitli rafineri birimleri, petrol boru yolları, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri, dengeleme tankları, yağ ve gaz üretme ve depolama tanklarının yapımında inhibitör kullanılmaktadır. İnhibitörlerin, etkin bir şekilde kullanılmaları için inhibitör, çalışılan ortam ile uyum içerisinde olmalı, yapılan çalışma için ekonomik olmalı ve beklenen etkiye katkıda bulunmalıdır.

Çizelge 2.5. İnhibitör türleri ve örnekleri

İnhibitör türü	Örnekler	İleri sınıflandırma
Anodik	Nitrat, fosfat	Oksitleyerek pasifleştirici
Anodik	Fosfat, molibdat	Oksitleyici olmayan pasifleştirici
	Silikat, benzoat	
Katodik	Arsenatlar	Katolik zehir
Katodik	Karbonatlar	CaCO ₃ olarak çöktürücü
	Çinko sülfat	
Çöktürme	Fosfat Silikat	Anodik /Katolik etkileyici
Korozif tüketiciler	Sülfid	Katolik etkileyici
	Hidrazin	
Uçucu buhar fazı	Siklohegzilamin	Pasifleştirici
	Morfolin	Nötralleştirici
Yağda çözünen	Sülfonatlar	Pasifleştirici adsorpsiyon
	Sodyum nitrit	
	Lityum nitrit	
Film oluşturan	Aminler	Organik adsorpsiyon
	Kükürtlü bileşikler	
	Organik bileşikler	

İnhibitörlerin Çeşitleri

- 1.Organik inhibitörler
- 2.İnorganik inhibitörler
- 3.Adsorbsiyon inhibitörler
- 4.Buhar fazı inhibitörler

- 5.Pasifleştiriciler
- 6.Nötürleştiriciler
- 7.Yüzeyde çökelek oluşturanlar

Şeklinde sınıflandırılabilirler.

Menevişleme (siyahlatma)

Meneviş kimyasalı, demir ve çelik malzemeler için siyahlaştırma tozudur. Yüzeyde demir oksit (Fe_3O_4)filmi oluşturur. Bu oksit tabakası, hava ile teması keser ve metali korozyondan korur.

Koruyucu kaplamalar;

Yüzey kaplama

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

Metal kaplamalar

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

Galvanizasyon olarak bilinen çinko kaplama, daha çok çelik malzemelere uygulanır. Atmosfere açık ortamda kullanılan çatı malzemeleri, levhalar, tel ve tel ürünleri, çelik sacdan üretilen malzemeler, borular, buhar kazanları ve yapı çelikleri genelde çinko kaplanır. Çeliğin ısıya ve korozyona karşı dayanımını artırmak için de alüminyum kaplama kullanılır. Çinko kaplama yerine bazen kadmiyum kaplama kullanılır, ancak bu kaplama atmosfere açık ortamlarda çinko kaplama kadar iyi

sonuç vermez. Bazı makine parçalarının veya çeşitli aletlerin korozyon ve aşınma dirençlerini artırmak ve görünümünü iyileştirmek için de krom kaplama yapılır. Krom kaplama daha çok otomobil parçalarına, su tesisatlarına, metal eşyalara ve çeşitli aletlere uygulanır. Nikel kaplamalar esas olarak krom, gümüş, altın ve rodyum kaplamaların altında bir tabaka olarak kullanılır. Nikel korozyona karşı dayanıklıdır, ancak atmosferden etkilenerek matlaşır. Bakır kaplama, özellikle çinko esaslı dökümlerde, nikel ve krom kaplamaların altında kullanılır.

Metal olmayan kaplamalar

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

Metal malzemelerin içerisinde buldukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucunda da yüzeylerinde toz veya oksit filmi oluşur. Bu tür filmler şu şekilde koruyucu kaplama görevi yaparlar.

- 1- Korozyona sebep olan ortamdan yüzeylerin pasifize edilmesini (anot ve katod olanları arasında iyon geçişinin durdurulması) sağlarlar.
- 2- Katod koruması .
- 3- Korozyon reaksiyonuna ters etkili reaksiyon oluşturmak.

Korunan metale göre, anot korumak için kullanılan metal (yani daha negatif elektrot potansiyeli olan) metal ile kaplama yapılarak katot koruması yapılır.

Ortamda yavaş çözülerek, metal bir yüzeyin belli bir süre korozyonu önleyen bileşenlerden koruyucu kaplama yapılabilir. Örneğin, boyalara eklenen çinko kromat, alüminyum veya çelik yüzeyleri korur. Kaplamaların ekonomik yönü de önemlidir. Kaplama maliyet, tüm boyama maliyetinin %25' ini geçmemelidir.

Belirli bir pas oluşumundan sonra paslanmamış bölgelere oksijen çok kolay ulaşırken paslı bölgelere ulaşması uzun zaman alır. Böylece "farklı oksijen konsantrasyonu hücresi" oluşur. Bu koşullar altında katodik reaksiyon pasla kaplanmış bölgelerin kenar kısımlarında yani boya çelik ara yüzeyinde oluşmaya başlar, anodik reaksiyon ise paslı bölgede oluşmaya devam eder.

Katodik reaksiyonun açığa çıkardığı OH^- iyonlarında dolayı çelik/boya ara yüzeyinde yüksek alkali özellikte bir elektrot oluşur ve ortamın pH' ı yükselir. Böylece oluşan alkali şartların en önemli etkisi, boyanın çelik yüzeyi üzerinde tutunmasını sağlayan bağları zayıflatmasıdır. Sonuçta, reaksiyonlar tüm boya filmi boyunca devam eder ve boya filminin tamamen kalkmasına neden olur.

Burada önemli olan husus boya filminin kalması esnasında boyanın korozif ortamdan etkilenmemesidir. Yukarıda belirtildiği gibi alkali özellikteki şartlar sadece boya filmini yüzeye bağlayan bağları bozarak boya sisteminin kalmasına neden olur. Ancak boya filmi kaldıktan sonra çelik yüzeyde pas oluşumu başlar. Katodik reaksiyon ise devamlı olarak boya/çelik ara yüzeyine kayarak devam eder.

2.6. Elektrokimyasal Korozyon Hızı Ölçüm Teknikleri

2.6.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur.

Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O_2 veya H^+ 'ın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır.

Burada:

I: Ölçülen hücre akımı, amper.

I_{cor}: Korozyon akımı, korozyon hızının bir ölçüsü, amper.

E_{cor}: Korozyon potansiyeli, volt.

E: Elektroda uygulanan gerilim, volt.

β_a , β_c : Anodik ve katodik Tafel katsayıları.

2.6.2. Çizgisel polarizasyon (Polarizasyon Direnci) yöntemi

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyelinden uygulanan ΔE (± 20 mV) potansiyel fark ile buna karşın devreden geçen ΔI akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir.

Burada:

R_p: Polarizasyon direnci, $(dE/dt)_{i \rightarrow 0}$ polarizasyon eğrisinin eğimi

β_a : Anodik Tafel eğimi, $\beta_a = 2.303RT/\alpha_a ZF$

β_c : Katodik Tafel eğimi, $\beta_c = 2.303RT/\alpha_c ZF$

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, α_a ve α_c anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

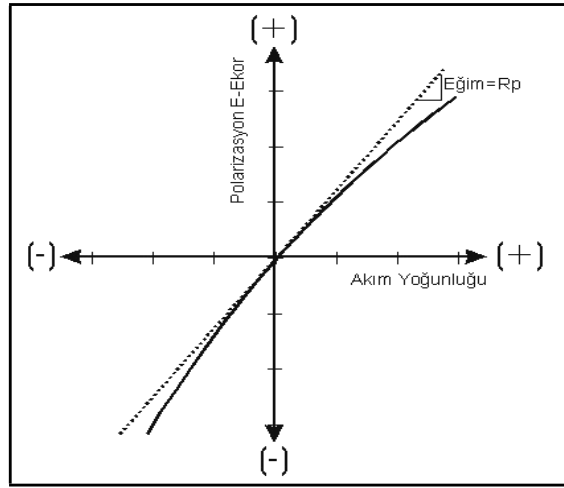
Transfer katsayıları, verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen akım- potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılardır. Büyükleri genellikle 0.5 dir. Z, ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise Faradayı (96500 kulon) göstermektedir. E ile I arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmaller yapılarak şu denklem elde edilmiştir:

$$\Delta E/\Delta I = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (1)$$

$\beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)]$ yerine B yazılarak denklem;

$$I_{cor} = B \Delta I / \Delta E \text{ elde edilir.} \quad (2)$$

Çizgisel polarizasyon metoduyla elde edilen eğrinin korozyon akımı; uygun değerlerin 1 nolu denkleminde yerlerine konulması ile hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği durumlarda β_a ve β_c değerleri 0,12 V alınarak B değeri 0,026 V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için β_a ve β_c polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır. Metot hem doğru akım hem de alternatif akım tekniğine göre uygulanabilir. Alternatif akım tekniğinde $\Delta E/\Delta I = R_p$ (hücre direnci veya empedansı) alınarak denklem(2)'de yerine konulursa $I_{cor} = B/ R_p$ 'den I_{cor} bulunur. Buradaki R_p (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür.



Şekil 2. 5. Korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen $\Delta E-\Delta I$ eğrileri elde edilir (Şekil 2.5). Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir.

Bağıntı ile bulunan korozyon akım yoğunluğu ile kütle azalması arasındaki bağıntı şu şekilde verilebilir.

$$I_{cor} = \Delta m \cdot F \cdot n / \Delta t \cdot M_k \quad (3)$$

Burada Δm kütle azalması, F faraday, n korozyonu söz konusu olan metalin çözeltiliye geçme değeri, M_k metalin atom gramının kütlesi, Δt zaman aralığı (2) ve (3) bağıntıları birleştirilerek

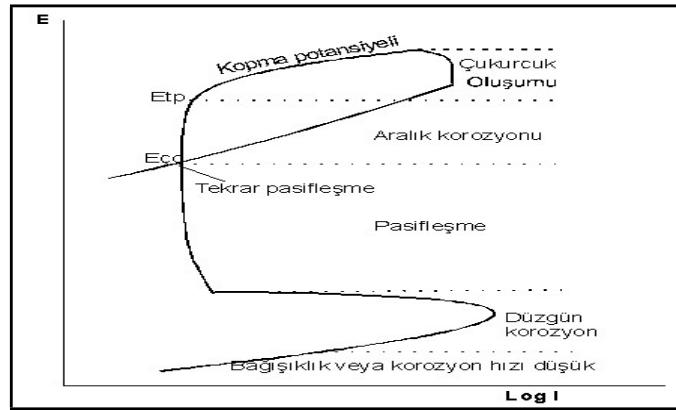
$\Delta m = B \cdot \Delta I \cdot \Delta t \cdot M_k / \Delta E \cdot F \cdot n$ eşitliği elde edilir.

2.6.3. Potansiyodinamik metodu

Potansiyodinamik metod, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarını incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda; aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli, pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır. Daha ayrıntılı bilgi ASTM G3 standardından elde edilebilir.

2.6.4. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözeltili ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. ASTM Standardı G6 deneysel metodu ayrıntılarıyla açıklamaktadır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyelle ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyelle çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyelle koruma potansiyeli denir.



Şekil 2. 6. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür. Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz.

2.6.5. Galvanik eşleşme

Galvanik korozyon tekniği bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını kalitatif olarak anlamak için kullanılır. Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı takdirde aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona dayancı az olan metal anot, diğeri ise katot olur ve galvanik korozyon oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyelini ölçer. Çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Potansiyostat, karşı elektrot ile referans elektrotun birleştirilmesi sıfır dirençli ampermetreye dönüştürülebilir. Hem anot hem de katodun polarizasyon

davranışından dolayı zamanla iki metal arasında farklı akımlar kaydedilecektir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında kalitatif bilgi edinebilir.

2.6.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

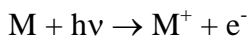
Alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), özellikle kaplama yapılmış elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatmada kullanılan bir araçtır. Korozyon kinetiği, korozyon mekanizması ve önemli fiziksel parametrelerin belirlenmesinde birçok yöntem uygulanmaktadır. EIS metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonunda kullanılır. EIS elektrokimyasal sistem içerisinde cereyan eden kaplamanın aydınlatılmasında yardımcı olur. Potansiyostat, elektrolit içerisindeki örneğe hem dc potansiyel hem de buna ek olarak ac potansiyel uygular.

EIS kaplamanın değerlendirilmesinde, elektrokimyasal sistem içerisindeki yük taşınım unsurlarının aydınlatılmasında, korozyon mekanizması ve korozyon hızının belirlenmesinde faydalanılır.

2.7. Yüzey Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

2.7.1. X- Ray fotoelektron ve Auger spektroskopisi

X-Ray fotoelektron spektroskopisi XPS ve Auger spektroskopisi farklı kimyasal ortamlarda iletken polimerlerin elektronik durumunun belirlenmesinde ve metal oksit ve metal peroksit kimyasal bileşimlerin belirlenmesinde kullanılan çok yararlı analitik tekniklerdir. Atom veya moleküllerin X^γ ışınlarıyla bombardımanı sırasında aşağıda gösterilen iyonlaşma işlemi sonucu, fırlatılan elektronların kinetik enerjilerinin ölçülmesi elektron spektroskopisinin temelini oluşturur.

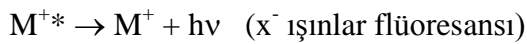


Fırlatılan elektronlar atomların iç orbitallerinden birinden çıktığı için bu olay sırasında oluşan iyon, uyarılmış bir molekül. X^- ışınları ile gerçekleştirilen bu tür elektron spektroskopisi yöntemine, x^- ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS) veya “elektron spectroscopy for Chemical Analysis” Sözcüklerinin ilk harflerinden türetilen ESCA adı verilir. Fırlatılan elektronun kinetik enerjisi, örneğe gönderilen x^- ışınlarının enerjisine ve elektronun örnek moleküllerine bağlanma enerjisine bağlıdır. Örnek maddesinin absorpladığı x^- ışınlarının enerjisinin bir kısmı elektronun bağlanma enerjisini (E_b) yenmek için kullanılırken, geri kalanı fırlatılan elektronun kinetik enerjisi (E_k) olarak ortaya çıkar.

$$h\nu = E_b + E_k$$

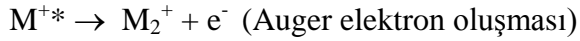
Bağlanma enerjisi, her bir element için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenmesinde yani nitel analizde kullanılabilir. Ayrıca, bağlanma enerjisinin değeri örnek maddesinde bulunan bir elementin yükselgenme basamağına ve elementin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Böylece bağlanma enerjilerinin ölçümü ile maddede bulunan belli bir element hakkında oldukça ayrıntılı bilgi edinmek mümkündür.

X^- ışınları bombardımanı sonucu atomlarda oluşan uyarılmış iyonlar iç orbitallerdeki elektron boşluğunu iki ayrı yolla doldurmaya çalışırlar. Uyarılmış iyon fazla enerjisinden x^- ışınları floresans(XRF) olayını gerçekleştirerek kurtulabilir. Böylece iç orbitallerdeki elektron boşluğu dolar ve temel düzeyde iyon oluşur.



X^- ışınları flüoresans yolu ile fazla enerjiden kurtulma olasılığı, söz konusu atomun atom numarası ne kadar büyükse o kadar fazladır. Atom numarası 10'dan küçük olan elementlerde x^- ışınları ile bombardıman olayından sonra x^- ışınları flüoresans olayı gerçekleşmez. Bu nedenle hafif elementler bu yöntemle incelenemez.

Uyarılmış iyon fazla enerjisinden aşağıda görülen olayın gerçekleşmesi ile de kurtarılabilir;



Bu olayda uyarılmış tek yüklü iyonun iç orbital boşluğu dış orbital elektronu tarafından doldurulurken, ortaya çıkan, yayılan X^- ışınları enerji ile iyondan ikinci bir elektron fırlatılır. Bir başka ifade ile, uyarılmış iyon fazla enerjisinden, X^- ışınları halinde değil, bir ikinci elektronun fırlatılması ve bu elektrona kinetik enerji kazandırılması ile kurtulmuş olur. Fırlatılan bu elektronlara, Auger elektronları adı verilir. Auger elektronlarının oluşması sonucu iki yüklü bir iyon oluşmuştur. Auger elektronlarının kinetik enerjilerinin ölçümüne dayanan spektroskopik yöntem Auger elektron spektroskopisi (AES) denir.

Bu yöntemle bağlanma enerjisi ve kayma değerleri ölçülerek nitel analiz yapılabilmektedir. Bu yöntemle H ve He dışındaki tüm elementlerin nitel analizi yapılabilir.

2.7.2. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu örnek yüzeyi üzerinde seçilen bir bölgenin mikroskopik görüntüsünü veren bir tekniktir. Örnek yüzeyinin görüntüsünün yüzeyden geri saçılan elektronların şiddetinin ölçüldüğü taramalı elektron mikroskobu tekniğinde, sabit enerjili elektron demeti ile örnek yüzeyinin tümü taranabilir. Bu yöntemde kullanılan elektron demetinin çapı 2 mm kadardır. Yüzey görüntüsünün elde edilmesinde ek olarak, taramalı elektron mikroskobunun X^- ışınları spektrometresi ile birleştirilerek kullanılması ile örnek maddesinin element bileşimi de belirlenebilir. Bu amaçla taramalı elektron mikroskop genellikle enerji ayırmalı bir spektrometre ile birlikte kullanılır. Çoğu taramalı elektron mikroskopları 20-10 000 arasında büyütme oranına sahiptir (Asan, 2002).

2.8. Pourbaix Diyagramları

Nemli ortamlardaki elektrokimyasal prensiplere dayalı korozyon olaylarını potansiyel-pH diyagramları veya ilk yapanın adına izafeten Pourbaix diyagramları ile incelemek çok faydalı olur. Bu diyagramda korozyona uğrayan sistemin, redoks potansiyeli pH dik ekseninde gösterilmiştir. Termodinamik değerleri ve Nerst potansiyeli ifadesini kullanmak suretiyle metalin veya onun bazı bileşiklerinin kararlı olduğunu gösteren sınırları çizmek mümkündür. Bu diyagramlar 25 °C ve çözünen metal litrede 10,6 gr için çizilmiştir. Metal iyonu konsantrasyonu, bu değerlerden daha düşükse korozyonun olmadığı varsayılır. Bu diyagramda eğimli çizilen bütün doğrular, redoks değerlerinin pH'ya bağlı olduğunu gösterir. Yatay çizgiler ise, pH'ya bağlı olmadığını gösterir. Dikey çizgiler ise, değerlik değişmesi olmayan dolayısıyla potansiyele bağlı olmayan çözünürlük gibi dengeleri gösterir.

Eğer metal stabil faz halinde bulunma koşulunda ise immunité (bağışıklık) durumu söz konusudur, korozyon olmayacaktır. Metal bileşiminin termodinamikçe stabil olduğu bütün hallerde korozyon olacaktır. Bazı koşullarda, metal yüzeyinde metalin az çözünen bileşimi oluşur ve korozyona karşı koruyucu bir katman meydana gelir. Korozyon hızı, ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Böyle haldeki metale “pasifleşmiş” denir. Pasifleşmede oluşan film, yoğun ve yapışiktır. Az çözünen pasifleşmeyi sağlayan film, genelde metal oksittir. Korozyon ürünü ister pasifleştirici olsun, isterse olmasın pasifleşme, termodinamik olarak açıklanamaz. Pasifleşme, daha çok reaksiyon kinetiği ile ilgili ampirik sonuçlarla açıklanmaktadır.

2.9. Literatür Araştırması

Vera ve ark. (2008), 1,5-bis(4-ditiyokarboksilat-1-dodesil-5-hidroksi-3-metil2. piresol)pentan(BDTCPP)'nin bakırın korozyonuna inhibisyon etkisi % 3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyon metodu ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar BDTCPP'nin % 3,5 NaCl çözeltisinde, bakırı korozyona karşı koruduğunu göstermiştir.

Alüminyum alaşımlarında, çeşitli ısıl işlem ilişkilerinde pH değeri 3.5 olan % 3.5 NaCl içeren solüsyonda açık devre şartlarında düşük şekil değiştirme hızlarında çalışmalar yapılmıştır. Gerilmeli korozyon davranışlarında, yaşlanmanın etkisi gerilme dönemlerinde düeti Hie kaybından olduğu araştırılmıştır. Çeşitli ısıl işlem görmüş ultrasonik banyoda 5°C ta 7 gün bekletilen numunelerde hidrojenin, 2024 Alüminyum alaşımlarının gerilmeli korozyon çatlamasına olan ilişkisi araştırıldı (Pınar, 1992).

Alüminyum alaşımı 7075-T6 substratları içeren $CeCl_3$ çözeltisinde, seryum kaplamalarının kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluştuğunu belirtmişlerdir. Kaplamanın performansı nötral tuzlarda değerlendirilmiştir. Kaplamanın mikro yapısı ve kalınlığını taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiş. Alüminyum alaşımının, kaplama çözeltisine 30 saniye daldırıldıktan sonra seryumun zengin birikmeler oluşturduğu gözlenir. 5 dakika ve daha uzun tutmalar, asgari gereksinimleri geçecek ölçüde kaplama performansı nötral tuzlarda elde edilmiştir. Burada da XPS analizinde kaplamada Ce^{+4} içerdiği gözlenmiştir (Fahrenholtz ve ark., 2002).

Bakır yüzeyine elektrokimyasal olarak poliroadanin sentezlenmiştir. Elektrokimyasal sentez 0,001 M rodanin içeren 0,3 M amonyum oksala çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmıştır. pRh kaplanmış bakırın (Cu/pRh) korozyon davranışı elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak % 3,5 NaCl içeren ortamda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan poliroadaninin bakırın korozyonunu yavaşlattığı belirlenmiştir (Altunbaş, 2008).

Polimer yükseltgenmesi sırasında dopant formundaki saldırgan iyonların, indirgenme esnasında serbest bırakılmasına bağlıdır (Sazau, 2002). Sulu ortamda gerçekleştirilen elektropolimerizasyon ile metal yüzeylerini kaplanması diğer kaplama tekniklerine göre tüm iletken polimlerle için geçerli olan bazı avantajlara sahiptir. Sulu çözeltilerin kullanılması hem maliyeti düşürür hem de çevre açısından tercih edilir. Çünkü bu yolla birçok organik çözücülerin kullanımı elimine edilmiş olur. Rodanin

ve rodanin türevleri içerdikleri N-C=S yapısından dolayı; antibakterial, antidiyabetik (Momose, 1991), antiviral (Sudo, 1997), antimikrobial (Habib, 1997; Chandrakant, 2004) gibi biyolojik aktivitelere sahiptirler. Bunun yanında bazı soy metal iyonlarının analizi için seçici ve duyarlı olan (Pourreza, 2001) rodanin türevleri korozyon engelleyici olarakta kullanılırlar (Solmaz, 2005). Aktif merkez olarak üç çeşit heteroatoma sahip olmaları (azot, kükürt ve oksijen), kolayca üretilip saflaştırılmaları rodaninin kullanılmasına avantaj sağlamaktadır.

Guenbour ve ark., (2000), 0,5 M NaCl çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektrometrisi ve kütle kaybı ölçümleri kullanılarak poliaminofenol filmlerin korozyona karşı dayanıklılığı çalışılmıştır. Aynı zamanda çalışmada koruyucu özellikteki polimer filmdeki triazol bileşiklerinin etkisi de araştırılmıştır. Polimer film hidroklorik asit çözeltisinde 2-aminofenolün elektropolimerizasyonu ile elde edilmiş ve korozyon testleri sonucu azo bileşikleri varlığında kaplamannın koruyucu karakterinin arttığı gözlemlenmiştir.

Patil ve ark., (2003), Poli(o-anisidin) polimeri Cu elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılarak %3'lük NaCl çözeltisindeki korozyon performansı araştırılmıştır. O-anisidinün elektropolimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile sodyum oksalat çözeltisinde yapılmıştır. Polimerin karakterizasyonu için, dönüşümlü voltametri (CV), UV-vis spektroskopisi, FTIR spektroskopisi, SEM ve X-ray difraksiyonu ölçümlerinden yararlanılmıştır. Sonuç olarak, potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden Poli(o-anisidin) polimerinin Cu elektrodun korozyonunu yavaşlattığı ve Cu elektrodun performansını arttırdığı anlaşılmıştır.

Motheo ve ark., (2003), Poli(anilin-ko-ometoksianilin) kopolimeri 1 M HCl çözeltisinde; toplam monomer derişimi 0,1 M olacak şekilde değişik monomer oranlarında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve monomer oranlarının değişiminin kopolimerin özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Kopolimer örnekleri dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiş ve UV-vis, IR spektroskopisi ve elementel analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Yapılan

iletkenlik ölçümlerinde farklı monomer oranlarındaki kopolimer örneklerinin iletkenliğinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Element analiz sonuçları, kopolimerin yapısının blok kopolimer olabileceğinin, mümkün olduğunu göstermiştir.

Shinde ve ark., (2004), Poli(o-toludin) polimeri dönüşümlü voltametri tekniği ile okzalik asitli ortamda Cu elektrot yüzeyinde sentezlenmiş ve Cu yüzeyinde % 3' lük NaCl çözeltisinde polimerin korozyon performansı ölçülmüştür. Polimerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, UV-vis spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve SEM ile yapılmıştır. Polimerin korozyon performansı potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda poli(o-toluidin) polimerinin Cu elektrodun korozyonun hızını büyük ölçüde düşürdüğü belirlenmiştir.

Tüken ve ark., (2004), Yumuşak çelik yüzeyinde polipirol kaplamanın üzerinde ince bir polifenol kaplama sentezleyerek oluşturdukları ikili kaplama sisteminin korozyona karşı koruyuculuğunu incelemiştir. AC Impedans tekniği, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli (E_{kor})-zaman diyagramları kullanılarak 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde çalışmışlar. Polipirol kaplama üzerindeki ince polifenol filminin koruyuculuğu oldukça arttırdığı gösterilmiştir. Polipirol/polifenol kaplamanın tek polipirol kaplamaya göre çok daha iyi koruma sağladığı gösterilmiştir.

Popovic ve ark., (2004), Yumuşak çelik üzerinde sodyum benzoat çözeltisinde elektrokimyasal olarak sentezlenen polianilin (PANİ), korozyon davranışları 0,1 M H₂SO₄ ve 0,5 M NaCl içerisinde spektrofotometrik ve impedans tekniği ile test edilmiştir (pH=3) aynı zamanda atmosferik korozyon davranışları da araştırılmıştır. Sonuçta benzoat çözeltisinde sentezlenen PANİ kaplamanın yumuşak çeliğin korozyonunu önlediği görülmüştür.

Bereket ve ark., (2005), Polianilin, poliindol polimerleri ve poli(anilin-ko-2-indoanilin) kopolimeri tetrabutylamonyum perklorat ve perklorik asit içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde

sentezlenmiş polimer filmleri FTIR, UV-VIS spektroskopisi ve elektrokimyasal metod ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin korozyon performansları 0,5 M HCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon tekniği, korozyon potansiyeli Ekor-zaman grafikleri ve EIS spektroskopisi ile yapılmıştır. Sonuçlar polianilinin, poliindoalinine ve poli(anilin-ko-2-indoanilin)'e göre daha iyi bir koruma sağladığını göstermiştir.

Herasti ve ark., (2005), Polianilin ve polipirol ikili tabakaları okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri, teknikleri kullanılarak üç elektrot yöntemiyle, yumuşak çelik elektrot üzerine film şeklinde kaplanmıştır. Korozyon hızı ölçümleri Na₂SO₄ ve NaCl ortamında potansiyostat ile yapılmıştır. Ayrıca ikili tabaka oluşturulurken ortama ZnSO₄ eklenerek ikili polimer tabakasının yapısına mikro düzeyde Zn kristalleri katılmıştır. Zn'nun katılması (Zn'nun anodik inhibisyon etkisinden dolayı) polimer filminin korozyon performansını arttırmıştır.

Rahman ve ark. (2005)., Polipirol okzalik asit çözeltisi ortamında farklı sentez süreleri (15, 30, 40, 60 dakika) uygulanarak galvanostatik yöntemle sentezlenmiştir. Çalışma elektrodu olarak yumuşak çelik kullanılmıştır. Oluşturulan polipirol filminin korozyon performansı ticari epoksi ve çinko kaplamaların korozyon performansı ile kıyaslanmıştır. Korozyon ortam olarak % 3,5 NaCl ve 0,5 N H₂SO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Korozyon testleri tafel eğrileri ve EIS tekniğiyle incelenmiştir. Deneysel sonuçlardan, kısa sürelerde (15, 20 dakika) sentezlenen polipirol filmlerinin diğer meteryallere göre kötü bir performans sergiledikleri görülürken, uzun sürelerde (45, 60 dakika) sentezlenen polipirol filmlerinin diğer materyallerden daha iyi bir performans gösterdikleri görülmüştür.

Tüken ve ark., (2005), Bakır elektrot yüzeyinde polipirol film okzalik asit ortamında dönüşümlü votametri tekniği ile oluşturulmuş, daha sonra polipirol kaplı bakır elektroda LiClO₄' in asetonitrildeki çözeltisinde poliindol filmi sentezlenmiştir. Polipirol kaplı bakır ve polipirol/poliindol kaplı bakır elektrotların korozyon performansı % 3,5 NaCl çözeltisinde AC Impedans tekniği, anodik ve korozyon

potansiyeli (Ekor)-zaman diyagramları kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar polipirol/poliindol kaplı bakır elektrotun sadece polipirol kaplı elektrota göre korozyon performansının daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Özyılmaz ve ark., (2005), Dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak, monomer içeren 0,2 M sodyum oksalat çözeltisinden, bakır elektrot yüzeyine polianilin filmlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen filmlerin çok homojen ve yapışkan olduğu kanıtlanmıştır. Polianilin kaplı örneklerin % 3,5 luk NaCl içerisindeki korozyon dayanıklılığı elektrokimyasal impedans (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre akım/potansiyel-zaman(Eocp-t) eğrileri kullanılarak araştırılmıştır. Polianilin kaplamanın NaCl gibi korozif ortamlarda bakırın korozyonuna karşı koruyucu olduğu belirtilmiştir.

Solmaz ve ark., (2005), 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyona karşı rodaninin inhibisyon etkisi çalışılmıştır. Bu amaçla potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, daldırma süresince hidrojen oluşumu ve açık devre potansiyellerini içeren uzun süreli korozyon testleri kullanılmıştır. Korozyon prosesinin aktivasyon enerjisini belirlemek için 298 K den 328 K'e sıcaklık değişiminde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiş ve sonuçlar HCl çözeltisinde rodaninin yumuşak çeliğin korozyonunda etkili olduğu belirtilmiştir.

Keleş ve ark., (2006), Çalışmalarında platin elektrot yüzeyinde poly-6-aminom-cresol (poly-AmC) nin polimerisasyonu, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak, farklı pH larda, 5, 10-3 M AmC içeren 0,1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Voltametik sonuçlar, çalışılan tüm pH lar da platin yüzeyde, AmC nin polimerik bir film oluşturduğunu göstermiştir. Platin yüzey üzerinde sentezlenen polimer bronz renklidir ve bu polimerin yapı tayini FTIR tekniği kullanılarak sağlanmıştır.

Shinde ve ark., (2006), Bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak salsilat çözeltisinde 2,5-dimetilanilinin elektrokimyasal polimerizasyonu ile bakır

elektrot üzerine [poli(2,5-dimetil anilin)] sentezlenmiştir. Kaplamanın karakteristiği UV spektroskopisi, FTIR spektrofotometrisi, SEM ve dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar bakır yüzeyinde yapışkan ve pürüzsüz poli 2,5-dimetilanilin sentezi için salsilatların uygun olduğunu göstermiştir. Poli 2,5-dimetilanilin % 3 NaCl içerisinde yapılan potansiyodinamik polarizasyon testi kaplamanın bakırı korozif ortama karşı koruduğunu göstermiştir.

Kardaş ve ark., (2006), 0,5 M HCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı dayanıklılığı için barbütatlardan (barbutik asit, etilbarbutrik asit ve 2-tiyobarbutrik asit) yararlanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda elektrokimyasal impedans spektrometresi (EIS) ve lineer polarizasyon direncinden (LPR) yararlanılmıştır. İnhibisyon etkisinin belirlenmesinde kimyasalların yapısı ve inhibitör konsantrasyonu dikkate alınmış ve bu şartlarda 2-tiyobarbutrik asitin inhibisyon etkisinin en fazla olduğu gösterilmiştir. Çalışmada 2-tiyobarbutrik asitin adsorpsiyon denge konsantrasyonu ve standart serbest enerji değerleri belirlenmiştir.

Herrasti ve ark., (2007), Farklı teknikler kullanılarak bakır elektrot yüzeyinde polipirol (PPy)'ün sentezi elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin çok homojen ve yapışkan olduğu görülmüş, % 3,5 NaCl de ki korozyon testleri (polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyel-zaman) sonucu polipirol ün bakırı korozyona karşı koruduğu belirtilmiştir.

Chaudhari ve ark., (2007), Çalışmalarında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak o-etoksi anilin in elektropolimerizasyonu ile bakır üzerinde [poly(oetoksianilin)] (POEA) sentezi gerçekleştirilmiştir. Kaplamanın karakteristiği dönüşümlü voltametri, UV-vis adsorpsiyon spektrofotometresi, FTIR ve SEM analizleri ile yapılmıştır. POEA kaplamanın % 3 NaCl çözeltisinde korozyona karşı direnci potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal impedans tekniği ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar POEA'nın bakırı korozif ortama karşı koruduğunu göstermiştir

Elektropolisaj işleminin korozyon direncini artıran bir yüzey işlemi olduğu gözlemlenmiştir. Yüzey işleminin kaplama yapılmadan önce önemli olduğu her iki kaplama içinde gözlemlenmiştir ve elektropolisaj işleminin kaplamanın özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Yüzde azot oranının azalmasının, korozyon hızını azaltırken, öte yandan da korozyon direncini artırdığı tespit edilmiştir. Altlık malzemelere yapılan ısıtma işleminin kaplamanın korozyon özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Yapılan makroskobik incelemeler sonucunda ise, numunenin geometrik şeklinin önemi gözlemlenmiş olup, korozyonun genellikle, kaplama yüzeyinde var olan çatlaklarda, boşluklarda, bulunduğu bölgeye göre daha az yüksekliğe sahip bölgelerde meydana geldiği gözlemlenmiştir (Küçük, 2009).

Organik (polyester, epoksi ve poliüretan) kaplamalı galvanize çelik örneklerin ve kesilmiş kenar örneklerin atmosferik korozyonuna farklı bağıl nemliliklerde SO₂ gazının ve asit yağmurunun etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla örnekler bağıl nemlilikleri %70 , %80 , %90 ve %100 e ayarlanmış test hücrelerinde 20, 40 ve 60 gün süreyle SO₂ gazı etkisinde bırakılmıştır. Diğer taraftan örnekler 120, 150 ve 180 gün süreyle asit yağmuru etkisine maruz bırakılmıştır. Her iki çalışmada da test hücresinden çıkarılan örneklerin, impedans ölçümleri yapılmış, Nyquist diyagramları, Lineer Polarizasyon Direnci ve Anodik akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Nyquist diyagramları ZView programına göre değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre organik kaplamalar genel olarak %70 bağıl nemde koruyuculuğunu çok az kaybetmiştir, %80, %90 ve %100 bağıl nemliliklerde organik kaplamanın koruyuculuğun bağıl neme bağlı olarak büyük oranda kaybolduğu görülmüştür. Bu bağıl nemliliklerde elde edilen Nyquist diyagramlarının değerlendirilmesinde iki farklı elektriksel eşdeğer devre önerilmiştir (Yıldız, 2013).

Pirinç, çinko ve bakırın düşük derişimlerdeki okzalatin ile metallerin korozyonunu önemli ölçüde değiştirdiği belirlenmiştir. Okzalat derişiminin artması ile metal korozyonu dolayısıyla inhibisyon etkinliği azalmıştır. Bu etki metal bileşimiyle de önemli ölçüde değişmektedir. Saf çinkoda korozyonu önleme okzalat derişime bağlı olarak % 96'ya kadar çıkmaktadır. Okzalat derişiminin artması ile inhibitör etkinliği, çinko okzalatin kompleks iyon halinde çözünmesi nedeniyle azalmaktadır. Okzalat

saf bakırda korozyonu artırırken, saf olmayan bakırda ise saf çinkoya benzer biçimde okzalot derişime bağlı olarak korozyon hızı önce azalmakta sonra ise bakır okzalotın çözümlenmesiyle yeniden artmaktadır. Korozyon ortam bileşimine bağlı olarak ya yük transfer yada difüzyon kontrollü olmaktadır (Muratoğlu, 2008).

Başka bir çalışmada, Seydişehir alüminyum fabrikasında üretilen ve piyasada kullanılmakta olan dört adet alüminyum - bakır - silisyum alaşımlarının HCl ortamındaki korozyonuna benzotriazol ve tolitriazolün etkisi araştırılmıştır. Bu konunun belirlenmesinde amaç daha önceki çalışmada alüminyum alaşımında tolitriazolün inhibitör etkinliğinin silisyumca olumlu yönde etkilemesidir. Bu etkiyi daha net belirlemek için deneyler farklı silisyum yüzdesindeki alüminyum - bakır - silisyum alaşımlarıyla gerçekleştirildi. İnhibitör içeren ve içermeyen HCl çözeltilerinin akım yoğunluğu-potansiyel ve lineer polarizasyon eğrileri (elektrokimyasal yolla) elde edilerek korozyon hızları belirlenmiştir. Belirlenen bu korozyon hızlarından da inhibitör etkinliği hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlardan söz konusu maddelerin adı geçen alaşımlara HCl ortamındaki korozyonunda inhibitör olarak kullanılabileceği bulunmuştur (Balaman, 2012).

Diğer bir çalışmada ise; önemli kullanım alanlarına sahip bir bakır alaşımı olan pirincin %3 'lük NaCl ortamındaki korozyonu incelenmiştir. Pirinç ile bileşenleri olan çinko ve bakırın bu ortamdaki korozyonuna tolutriazol (TTA) ve Benzotriazol (BTA) inhibitörlerinin etkisi araştırılmıştır. Korozyon özellikleri ve inhibitör etkinliklerini belirlemek amacıyla potansiyostatik ölçümler yapılmış ve kütle kaybı ölçümlerinden faydalanılmıştır. Yapılan deneyler sonunda; özellikle BTA nın pirincin korozyonunu önlemede etkili inhibitör olduğu TTA nın etkisinin daha az olduğu belirlenmiştir. Elde edilen potansiyostatik eğrilerden ve kütle kaybı ölçümlerinden pirincin korozyonunda söz konusu inhibitörlerin etkinliğini açıklayan bir mekanizma önerilmiştir (Dinçer, 2012).

Çinko-alüminyum alaşımlarında manganez miktarının artmasıyla sertlik değeri fazla değişmemekte; tokluk ise düşmektedir. Korozyon direnci açısından manganez alaşımının 1M HCl ve 1N H₂SO₄ solüsyonları içerisindeki korozyon davranışı

incelendiğinde artan manganez miktarı ile korozyon direncinin düştüğü görülmüştür (Uğur, 2012).

Demir, bakır, çinko ve pirincin sülfatlı ortamlardaki korozyon davranışlarına fosfat iyonlarının etkileri farklı sıcaklık (293 K, 313 K, 333 K ve 353 K) ve pH'larda (pH=2,1 ; 7,2 ve 12,3) araştırılmıştır. Çalışmalarda elektrokimyasal üç elektrot tekniği uygulanmıştır. Demir, bakır, çinko ve pirinç, kalomel elektroda karşı ölçülen korozyon potansiyelinden itibaren önce katodik sonra da anodik yönde polarizlenerek akım-potansiyel eğrileri çizilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, yüksek pH'larda (pH=7,2 ve 12,3) SO_4^{-2} iyonlarına göre, $SO_4^{+2} + PO_4^{+3}$ iyonlarının birlikte demir, bakır ve pirincin korozyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Çinkonun korozyon hızı da yalnız pH=12,3'de $SO_4^{+2} + PO_4^{+3}$ iyonların içeren ortamlarda azalmaktadır. Düşük pH'da (pH=2,1) ise sıcaklık arttıkça demir, bakır, çinko ve pirincin korozyon hızı hem SO_4^{+2} hem de $SO_4 + PO_4$ iyonların içeren ortamlarda artmaktadır (Kılınççeker, 2012).

Alüminyumun katodik korozyonu 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaCl Asetat tamponu içinde sıcaklığa, tampon kapasitesine ve asetat konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaçla potansiyostatik yöntemle elde edilen akım-potansiyel ve akım- zaman eğrileri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Çıkarılan sonuçlar alüminyum plakaların aynı ortamlardaki ağırlık değişimleri, korozyon çözeltisine geçen Al^{+3} miktarlarının tayini ve değişime uğrayan plakaların yüzey takibi ile ayrıca doğrulanmıştır. Bütün bu yollardan elde edilen bilgiler korozyonun mikro ve makro tabiatını katodik korozyon ağırlıklı olarak aydınlatmaya yardımcı olmuştur (Kıyak, 1998).

Ereğli Demir Çelik'den sağlanan çeşitli sac numunelerinin değişik ortamlardaki korozyonu incelendi ve korozyonu önlemek için bazı elektrokimyasal koruma yöntemleri uygulandı. Ortam olarak deniz suyu, yağmur suyu ve bunların oksijenle doyurulmuş çözeltileri kullanıldı ve korozyonun etkisi kıyaslamalı olarak incelendi. Ayrıca 1.4 M 'lık HCl çözeltisi içinde numunelerin davranışları gözlemlendi. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, korozif bir ortam olan deniz suyunda, korozyona

uğrama meyili az olan numuneden yapılmış geniş yüzeyleri, dar yüzeyli fakat korozyona uğrama meyili çok bir numune (kurban anot) ile koruyabilmenin mümkün olduğu görüldü. Ayrıca, zaten korozif bir ortam olan deniz suyu ortamının oksijenle doyurulmasının korozyonu arttırıcı bir etki yapmadığı, buna karşılık yağmur suyunun oksijenle doyurulmuş çözeltisinin, oksijensiz çözeltisine oranla daha korozif bir davranış sergilediği gözlemlendi (Katırcıoğlu, 1998).

Atmosfer etkisinde kalan metallerin korozyon hızlarını saptamak için yapılan çalışmalar iki farklı deneyle sürdürülmüştür. Birinci deneyde, 10 cm x 15 cm boyutlarındaki ve 0.1 cm kalınlığındaki % 99.9 saflıktaki ticari çinko numuneler yatayla 30 derecelik bir eğimle atmosfere bırakılmıştır. Numuneler 1,2,3,6 ve 9 aylık sürelerin sonunda alınarak ağırlık kayıpları hesaplanmıştır. Ağırlık kaybı verileri, korozyon ürünlerinin, numune yüzeyinden kimyasal yöntemlerle giderilmesinden sonra elde edilmiştir. İkinci deney, 1 mm çapında alüminyum tel kullanılarak yapılmıştır. Korozyon hızını arttırmak üzere alüminyum tel, bakır boru üzerine sıkıca sarılmış böylece bakır/alüminyum metallerinin galvanik etkisinden yararlanılmıştır. Deney numuneleri üç ay süreyle, önceki deney ile aynı zaman ve yerde atmosfere bırakılmışlardır. Her iki deney sonunda hesaplanan korozyon hızları, numunede meydana gelen ağırlık azalması ölçülerek gram cinsinden bulunmuş ve um/yıl olarak ifade edilmiştir. Çinkonun korozyon hızını belirlemek için yapılan deney sonuçları, literatürde $Y = K (RH - RHo)Cso$ şeklinde belirtilen ve atmosferik korozyon hızı ile atmosferin taşıdığı kükürtdioksit konsantrasyonu ve relatif nem arasındaki ilişkiyi ifade eden bağıntı ile karşılaştırılmıştır (Özdiler, 1998).

Metalik halde iken malzemenin kararlılığının düşük olması korozyonun başlama sebebidir. Metaller, korozyona uğrayarak kendi doğal hallerine (çeşitli oksitler ve/veya tuzları) dönüşme eğilimi gösterirler. Demir örneklerinde yapılan çalışmalarda, demirin korozyona uğraması ile yüzeylerinde biriken pas analiz edilmiş ve demirin çeşitli değerliklerde oksitleri olduğu görülmüştür (Erbil, 1984).

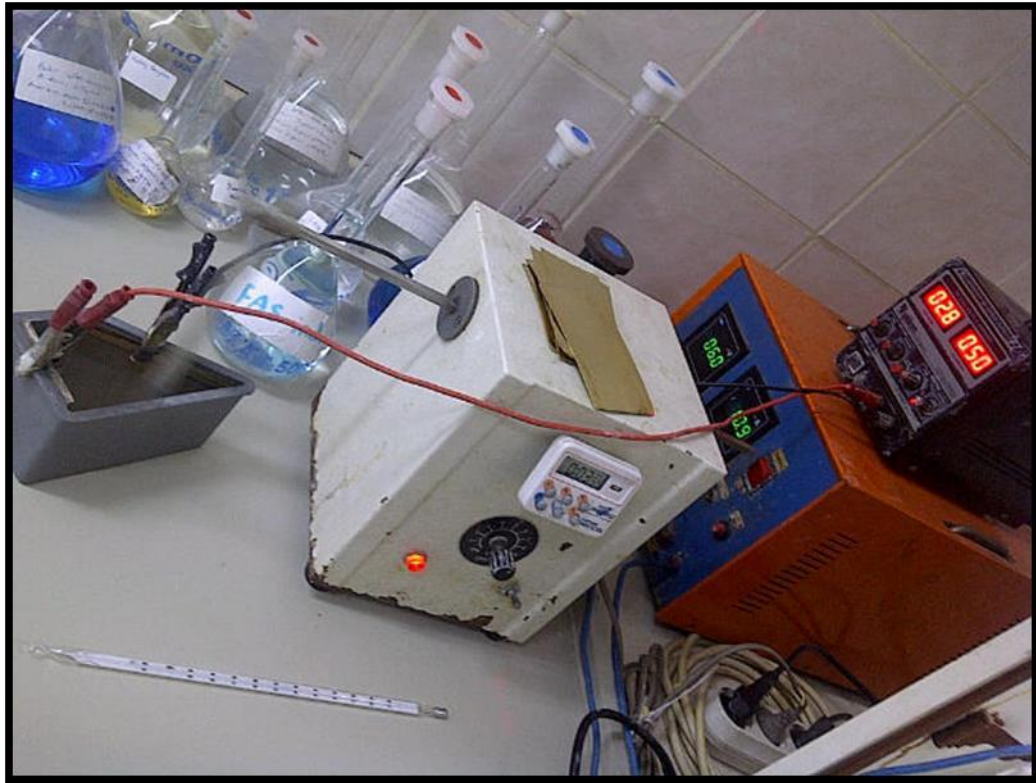
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneysel Yöntem 1

3.1.1. Hull Cell ile pirinç levha üzerine kaplama yapılması

Bu çalışmanın amacı zamak-5 hammaddesi üzerine; zemin kaplaması olarak kullanılacak olan, korozyona karşı en dayanıklı sarı kaplamayı gerçekleştirmek için banyo bileşiminin ve çalışma koşullarının belirlenmesidir.

Deneyde öncelikle hull cell yöntemiyle soğuk sarının pirinç plaka ile çalışma aralığı belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Hull Cell çalışma düzeneği

3.1.1.1. Kullanılan kimyasallar

- Çinko sülfat
- Bakır sülfat
- Sodyum siyanür
- Sodyum metabi sülfid
- Sodyum karbonat
- Sarı anot (% 65 bakır ve % 35çinko içerir)
- Pirinç plaka

Banyo değerleri aşağıdaki değerler üzerinden kurulmuş olup $T(^{\circ}C)$, A/dm^2 (amper), pH ve farklı derişim değerleri üzerinden farklı parametreler denenmiştir.

Çizelge 3.1. Soğuk sarı kuruluş değerleri

Bileşikler	Kuruluş Değerleri(g/L)
Sodyum Siyanür	25
Sodyum Karbonat	25
Çinko Sülfat	25
Bakır Sülfat	25
Sodyum Metabisülfid	25

3.1.1.2. Deneyin yapılışı

Yukarıda belirtilen banyo kuruluş değerleri üzerinden 1 litrelik balon jodede 4 ayrı banyo hazırlanmıştır. Banyo kuruluş sıcaklığı ortam koşullarında ortalama $25^{\circ}C$ 'dir. Redresör ve hull cell ile gerekli bağlantılar sağlandıktan sonra; farklı sıcaklıklarda, farklı akımlarda, farklı pH da ve farklı derişimlerde plakalar çekilerek sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen veriler, sonuçlar kısmında belirtilmiştir.

3.2. Deneysel Yöntem 2

3.2.1. Tafel polarizasyon eğrileri

3.2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Hazırlanan elektrolit çözeltisi deiyonize su ile hazırlanmış ve tüm deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır.

1. 0,1 M NaCl çözeltisi
2. Poliester reçine, hızlandırıcısı ve sertleştiricisi

3.2.1.2. Kullanılan cihazlar

Ivium Technologies de Regent 1785611 HW Cihazı



Şekil 3.2. Deney düzeneğinin genel görünüşü



Şekil 3.3. Ivium Compactstat Potansiyostat-Galvanostat Cihazı

Korozyon hücresi: Çalışmada korozyon hücresi olarak 3 ağızlı rodajlı 100 ml'lik balon kullanılmıştır. Ortadaki ağızdan çalışma elektrotu daldırılmıştır. Boyunlarından birine referans elektrot, diğer boyuna ise karşı elektrot yerleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Korozyon hücresinin fotoğrafı

3.2.1.3. Kullanılan elektrotlar

Çalışma elektrotu

Çalışma elektrodu olarak; üzerine sıcak ve soğuk sarı kaplamada zamak-5 alaşımı kullanılmıştır. Bunun kullanılmasındaki amaç çok geniş kullanım alanına sahip olmasıdır. Çalışma elektrotunun kimyasal analizi XRF (Spectro XEPOS III) cihazında yapılarak sonuçlar Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan XRF analiz değerleri

Zamak-5 Xrf analiz sonucu		
Sembol	Element	Konsantrasyon(%)
Zn	Çinko	95
Cu	Bakır	0,827
Fe	Demir	0,0043
Al	Alüminyum	4,13
Mg	Magnezyum	0,0506
Sn	Kalay	0,001
Pb	Kurşun	0,003

Referans elektrot

Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodun potansiyellerini deneysel olarak doğrudan ölçmek mümkün olmaz. Bu ancak yardımcı bir elektrot kullanılarak ve bu iki elektrot arasındaki potansiyel farkın ölçülmesi ile belirlenebilir. Referans elektrot olarak potansiyeli zamanla değişmeyen yarı hücreler kullanılır. Potansiyometre kullanılarak referans elektrot ile deney elektrotu arasındaki potansiyel fark ölçülebilir. Ölçüm sırasında devreden geçen akımın oldukça küçük kalması istenir. Ölçüm ile elde edilen potansiyel farkı ve referans elektrotun potansiyel değeri toplanarak hesaplanabilir.

$$\Delta E = E - E_{ref}$$

$$E = \Delta E + E_{ref}$$

Böylece elektrot potansiyelinin mutlak değeri, ölçülen potansiyel farkı ile referans elektrot potansiyelinin toplamı olarak elde edilebilir. Referans elektrot potansiyeli sabit bir değerdir ve bilinir.



Şekil 3.5. Deneyde kullanılan Doymun Kalomel Elektrot (DKE)

Metalik civa ve civa (I) klorür (Hg_2Cl_2) çökeltisinden oluşan katı ile doymun potasyum klorür çözeltisinin temasından oluşan elektrota doymun kalomel elektrot denir. Bu elektrotun $25\text{ }^\circ\text{C}$ deki potansiyeli $+0,244$ volt'tur.

Karşı elektrot

Devreden akım sağlamak için karşı elektrot olarak platin levha kullanılmıştır.

3.2.1.4. Deneyin yapılışı

Merck kalitesinde $0,1\text{ M NaCl}$ hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti, 3 ağızlı rodajlı balona konulmuş ve çalışma elektrotu çözelti içine daldırılmıştır. Karşı elektrot olarak platin levha, referans elektrot olarak da DKE kullanılmıştır. Korozyon ölçümleri; gerekli bağlantılar sağlandıktan sonra $8,5$ mikron çapında zamak-5, zamak-5 üzerine sıcak sarı ve soğuk sarı kaplamalı elektrotlar için ayrı ayrı

yapılmıştır. Her işlem sonunda çalışma elektrotunun yüzeyi, bir önceki deneyin yüzeyin etkisini gidermek amacıyla 2000'lik zımpara ile su altında zımparalanmıştır. Bu işlemlerden sonra çalışma elektrotumuz diğer testler için kullanılmaya hazır hale gelmiştir. Kaplama yapılırken hazırlanan çözelti içine çalışma elektrotu daldırılarak Cyclic Voltametry yöntemi ile 0 - 1 V arasında 50 mV /s tarama hızında, 4 tarama yapılarak ham zamak, sıcak sarı ve soğuk sarı kaplamanın 0,1 M'lık Sodyum klorür ortamında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Korozyon hızını belirlemek için - 2.0 V ile -0.5 V aralığında 5 mV tarama hızıyla Tafel Polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

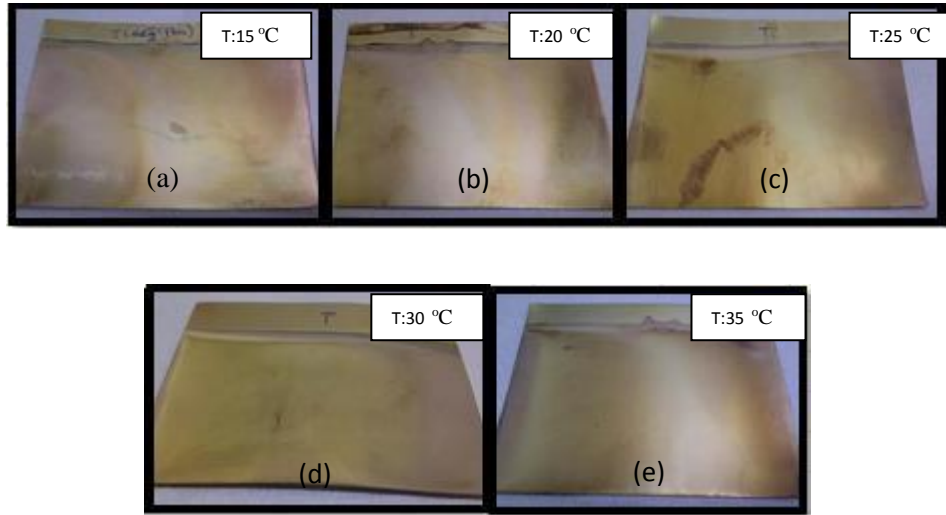
Sarı ile kaplanan zamak-5 hammaddesinin 0,1 M'lık Sodyum klorür çözeltisi içindeki korozyon hızı ölçülmüştür. Korozyon hızının ölçümünde Ivium technologies de Regent 1785611 HW yazılımlı Ivium Compactstat Potansiyostat-Galvanostat Cihazı kullanılmış ve Tafel Ekstrapolasyon yöntemi uygulanmıştır. Korozyon hızı mm/yıl olarak hesaplanmış olup elde edilen sonuçlar tablo halinde sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaplamaya Etki Eden Faktörler

4.1.1. Hull Cell çalışmasında sıcaklığın etkisi

Akım ve ortam pH'sı sabit tutularak 15 °C - 35 °C arasında 5'er °C'lik sıcaklık arttırılarak yapılan çalışmalar aşağıdaki gibidir;

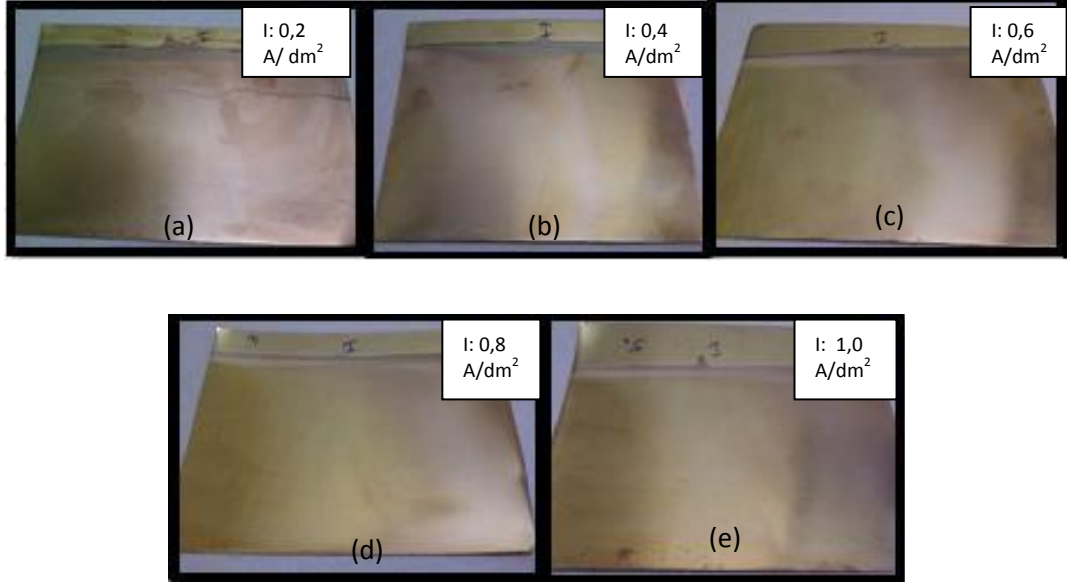


Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklardaki Hull Cell plakaları

Yukarıdaki plaka sonuçları değerlendirildiğinde uygun çalışma sıcaklığının 20 °C olduğu gözlemlenmiştir ($I=0,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=7,1$ (kuruluş değeri) $T=15 \text{ °C}- 35 \text{ °C}$).

4.1.2. Hull Cell çalışmasında akımın etkisi

Diğer parametrelerin sabit tutulduğu farklı akımlardaki çalışmalar aşağıdaki gibidir;

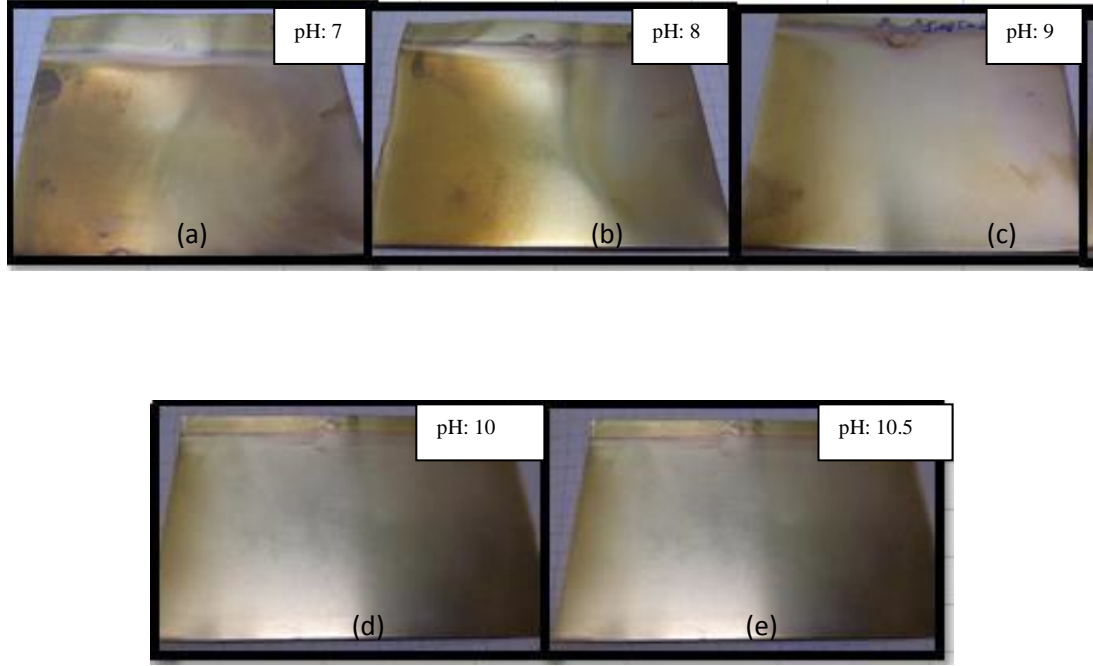


Şekil 4.2. Hull Cell çalışmasında akımın etkisi

Yukarıdaki plaka sonuçları değerlendirildiğinde uygun çalışma aralığının en uygun çalışma akımının $0,8 \text{ A/dm}^2$ olduğu gözlemlenmiştir ($T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} =7,1$ $I=0,2-1,0 \text{ A/dm}^2$).

4.1.3. Hull Cell çalışmasında pH'ın etkisi

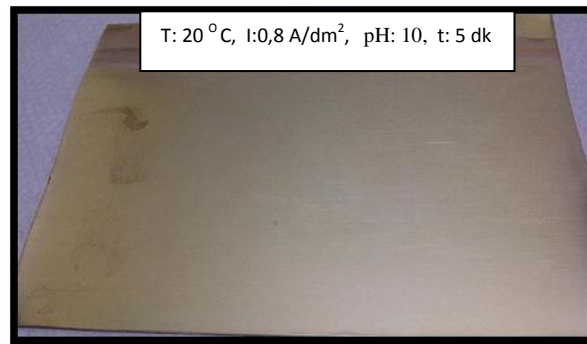
Diğer parametrelerin sabit tutulduğu farklı pH 'lardaki çalışmalar aşağıdaki gibidir;



Şekil 4.3. Hull Cell çalışmasında pH'ın etkisi

Yukarıdaki 5 adet plaka sonuçları değerlendirildiğinde; en uygun çalışma pH'nın 10 olacağı gözlemlenmiştir ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,8\text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=7-10,5$).

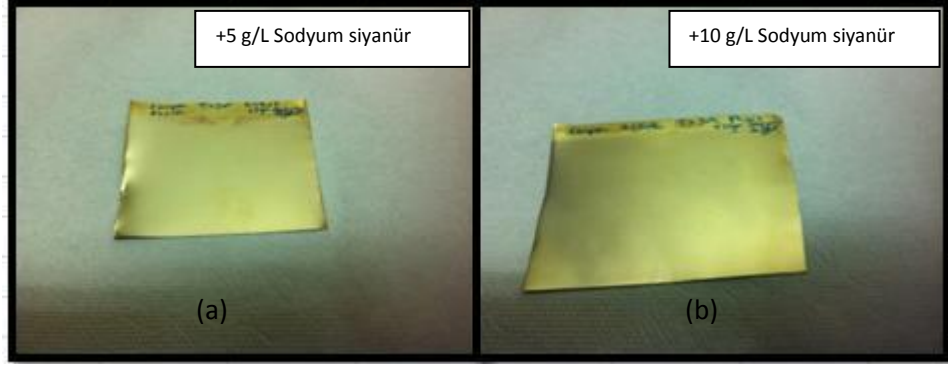
Yukarıdaki tüm koşullardan optimum çalışma aralıklarından Şekil 4.4'teki optimum çalışma aralığı belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Optimum çalışma aralığı ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=0,8\text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=10$ $t=5\text{ dk}$)

4.1.4. Hull Cell çalışmasında derişimin etkisi

Sodyum siyanür 5 g/ L ilave edilerek elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;



Şekil 4.5. Sodyum siyanür ilavesi

5 g/L sodyum siyanür ilavesi ile elde edilen sonuçlarda herhangi bir değişiklik olmamıştır. Fazladan eklenen sodyum siyanürün hiçbir etkisi olmamaktadır.

Çinko sülfat 5 g/L ilave edilerek elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;



Şekil 4.6. Çinko sülfat ilavesi

Çinko sülfat eklendiğinde verilen miktar çözülmediğinden diğer denemeler yapılmamıştır.

Bakır sülfat 5 g/L ilave edilerek elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;



Şekil 4.7. Bakır sülfat ilavesi

Bakır sülfat eklendiğinde plakalar kahverengimsi çıktığından takviye verilemeye devam edilmemiştir.

Kimyasal ilavelerinden banyonun kuruluş değerleri üzerindeki kimyasalları kabul etmediği gözlemlenmiştir.

4.1.5. Tuz testi ve sonuçları

Zamak alaşım üzerine soğuk sarı ve siyanürlü sarı kaplama yapılarak tuz testine tabi tutulmuştur.

Örnekler %5'lik NaCl hazırlanarak 24 saat oda sıcaklığında, nemli bez içinde ürünler bekletilerek tuz testi gerçekleştirilmiştir. Tuz testinde bekleyen ürünlerin fotoğrafı Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Kaplamaların tuz testinden önceki haller



Şekil 4.9. Kaplamaların tuz testinden sonraki halleri

Yukarıdaki fotoğraflardan görüldüğü üzere soğuk sarı kaplamanın tuz testi sonuçları sıcak sarıya göre daha çok korozyona uğradığı gözlemlenmiştir.

4.1.6. İklimlendirme testi ve sonuçları

İklimlendirme testi Nüvetest Cabinet TK120 cihazında 70 °C neme tabi tutularak; ham zamak, sıcak ve soğuk sarı kaplamalı ürünler 1 hafta iklimlendirme kabiniinde bekletilmiştir.



Şekil 4.10. İklimlendirme testinden önceki halleri



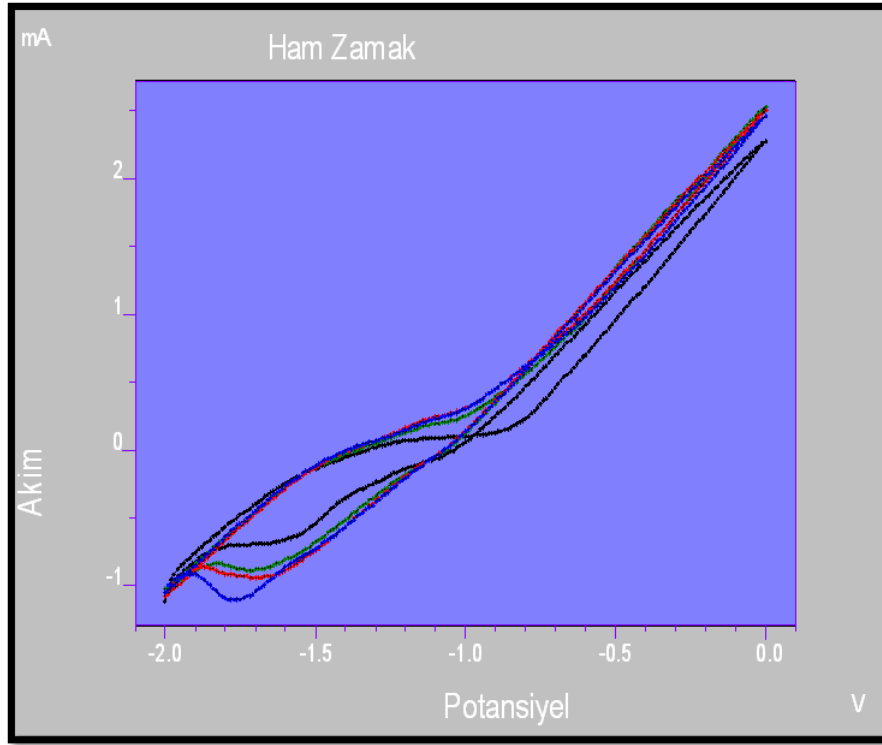
Şekil 4.11. İklimlendirme testinden sonraki halleri

Çalışmaların sonucunda soğuk sarı kaplamalı ürünlerin genel olarak iklimlendirmeye tabii tutulduğunda korozyona uğradığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak; Hull Cell çalışmalarında soğuk sarı için elde edilen sonuçlara göre optimum 20 °C, 0,8 amper, pH=10 ve banyo bileşim değerleri belirlenmiş; zamak-5 ve zamak-5 üzerine kaplanan soğuk sarı, sıcak sarı kaplamalara uygulanan iklimlendirme ve tuz testlerinde soğuk sarının kaplamanın ham zamağa göre daha az korozyona uğradığı, sıcak sarı kaplamanın da soğuk sarının kaplamaya göre daha az korozyona uğradığı gözlemlenmiştir.

4.2. Tafel Polarizasyon Eğrileri Sonuçları

4.2.1. Zamak- 5 hammaddesinin elektrokimyasal davranışı

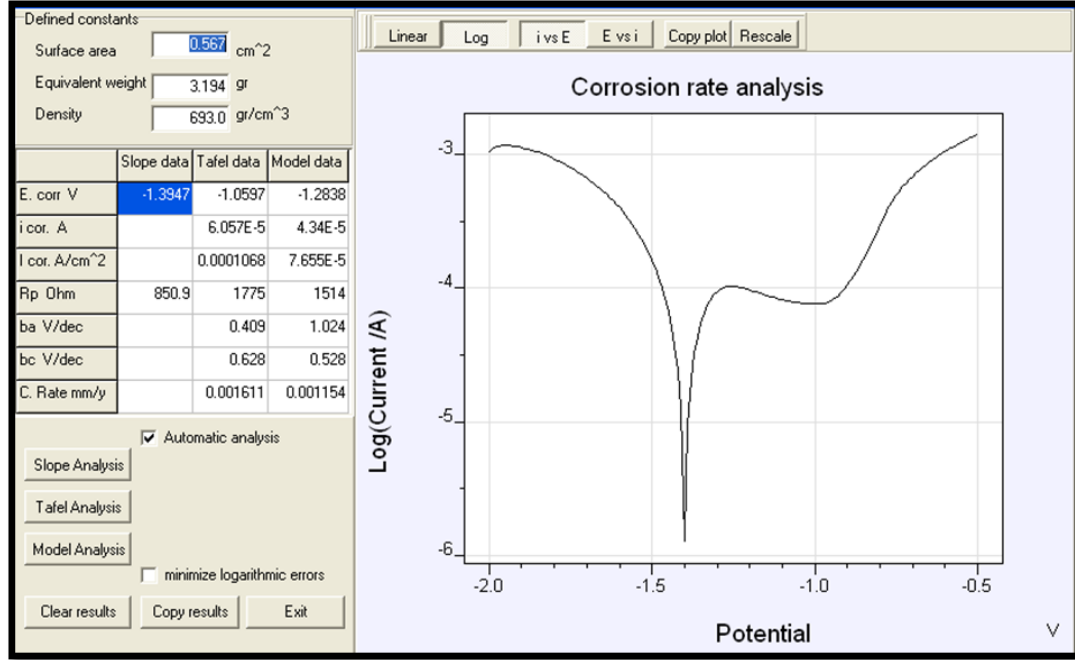


Şekil 4.12. Zamak-5'in dönüşümlü potansiyel akım eğrileri

Yukarıda gösterilen grafikte zamak-5 elektrota 0,1 M NaCl ortamında -2.0 V ile 0.0 V aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tarama gerçekleştirilmiştir.

Şekilde; -1,3 V'da anodik bölgeye geçildiği görünmektedir. Geri dönüşte, ileri dönüş taraması ile kıyaslandığında daha yüksek akımda gerçekleştiğinden, çukurcuk korozyonunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İleri yöndeki taramada -1.0 V'dan itibaren potansiyel artışı ile akım da artmıştır. Herhangi bir pasifleşme gözlenmemektedir.

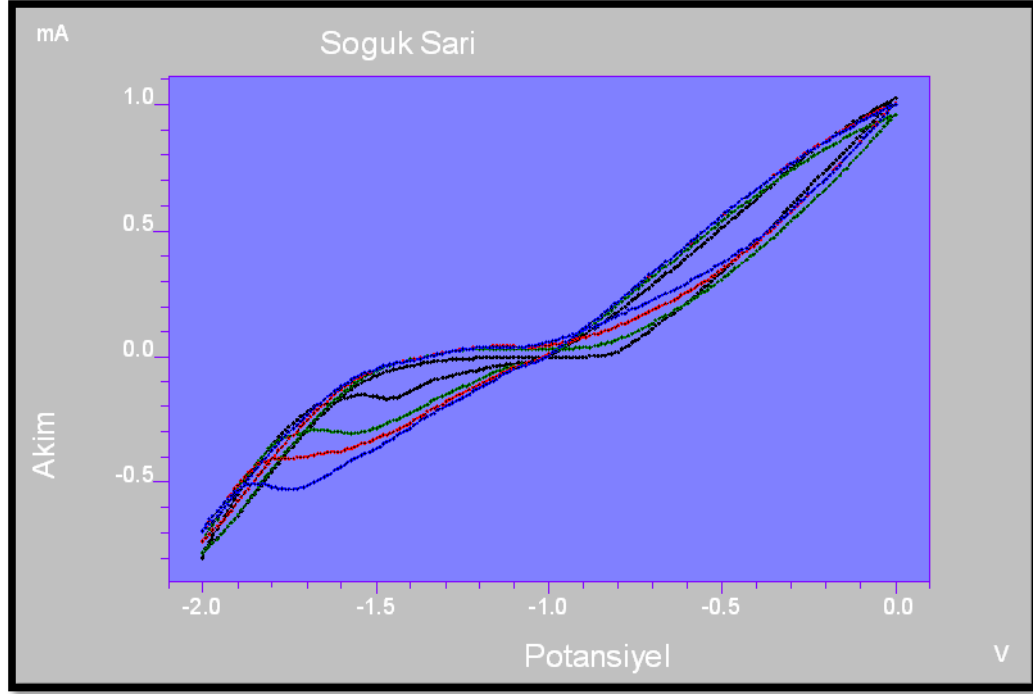
4.2.2. Ham zamak Tafel polarizasyon eğrisi



Şekil 4.13. Ham zamak Tafel polarizasyon eğrisi

Yukarıdaki grafikte ise zamak-5'in -2.0 ile -5.0 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızında Tafel polarizasyon eğrisi çizilerek korozyon hızı ölçülmüş ve korozyon hızı 0,0016 mm/yıl olarak belirlenmiştir. Anodik ve katodik ba ve bc değerleri sırası ile 0,409 ve 0,628 olarak bulunmuştur. Korozyon potansiyeli ise -1,39 olarak belirlenmiştir. -1,2 V'da bir pasifleşme piki gözlenmektedir. -0,9 V'dan sonra bu potansiyel artışı ile akımda artış olmaktadır. Bu potansiyelde transpasif bölgeye geçilmiştir.

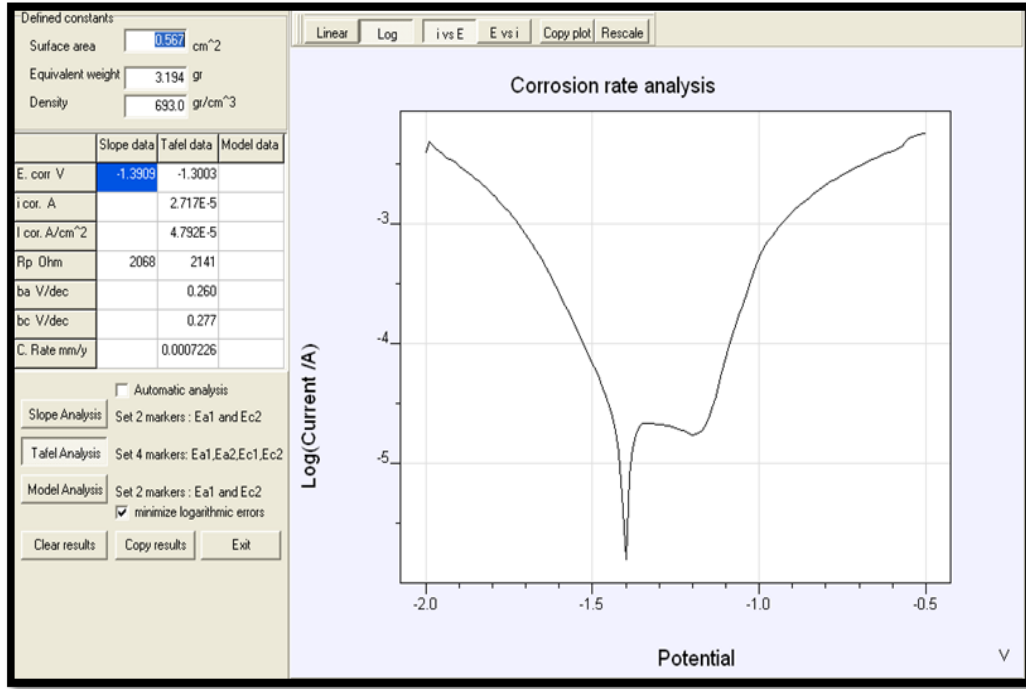
4.2.3. Zamak-5 hammaddesinin soğuk sarı kaplama davranışı



Şekil 4.14. Zamak-5 üzerine soğuk sarı kaplama potansiyel akım eğrisi

Şekil 4.14'deki grafikte zamak-5 elektrota 0,1 M NaCl ortamında -2.0 V ile 0.0 V aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.

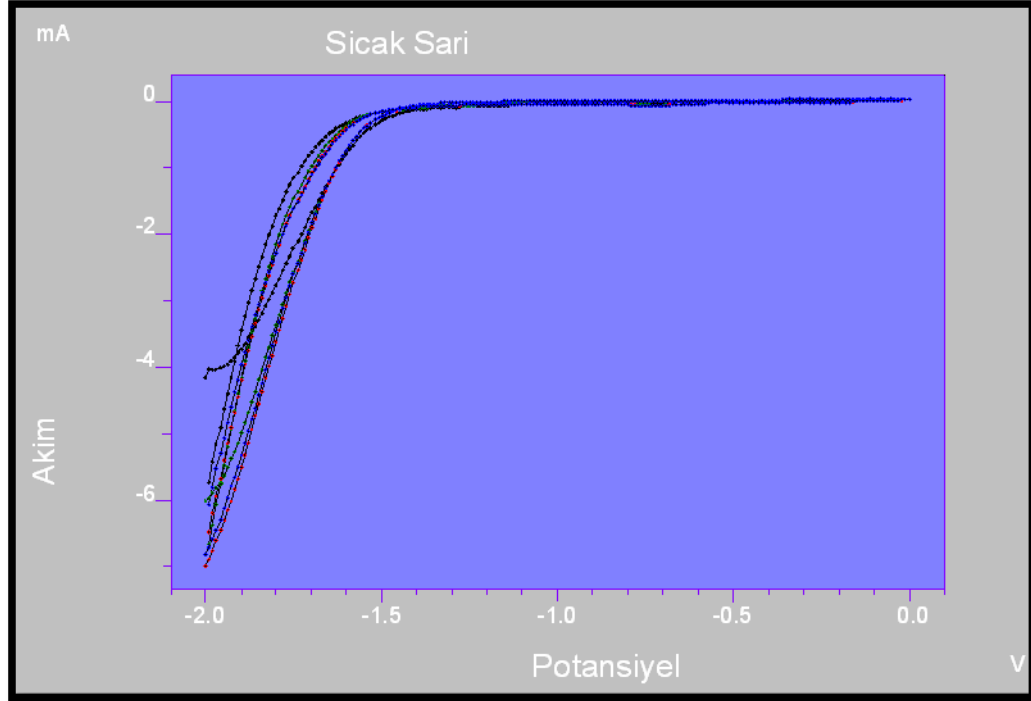
Şekilde; -1,2 V'da anodik bölgeye geçildiği görünmektedir. Geri dönüşte, ileri dönüş taraması ile kıyaslandığında daha yüksek akımda gerçekleştiğinden, çukurcuk korozyonunun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Polarizasyon eğrisinden anlaşılacağı üzere -1.0 V ile -0.4 V aralığında korozyon akımında düşük oranda artış olurken, -0,4 'dan sonra daha yüksek oranda olmuştur. Aynı potansiyelde anodik yöndeki akım, katodik yöndeki akımdan büyük olduğundan zamak-5 0,1 M NaCl ortamında çukurcuk korozyonuna uğradığı söylenebilir.



Şekil 4.15. Zamak-5'in soğuk sarı kaplama Tafel Polarizasyon eğrisi

Şekil 4.15'te soğuk sarı kaplama yapılmış zamak-5'in 0,1 M NaCl ortamında Tafel Polarizasyon eğrisi görülmektedir. Polarizasyon eğrisi -2.0 V ile -0.5 V arasında 0,005 V/s tarama hızında elde edilmiştir. Korozyon hızı 0,00073 mm/yıl olarak belirlenmiştir. Korozyon potansiyeli ise; -1,39 V olarak ölçülmüştür.

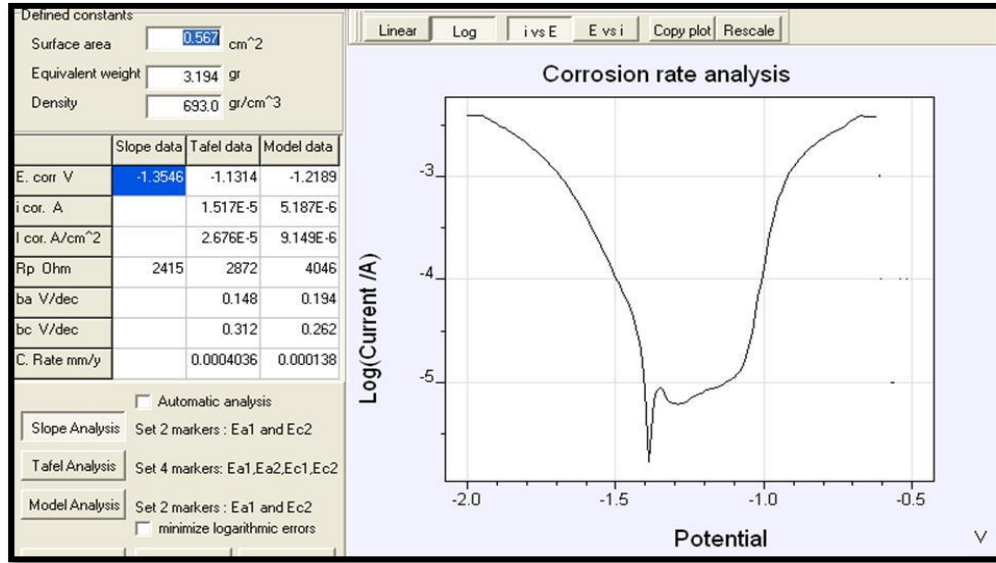
4.2.4. Zamak- 5 hammaddesinin sıcak sarı kaplama davranışı



Şekil 4.16. Zamak-5 üzerine sıcak sarı kaplama potansiyel akım eğrisi

Yukarıda gösterilen grafikte 8,5 mm boyutunda zamak-5 elektrota 0,1 M NaCl ortamında -2.0 V ile 0.0 V aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.

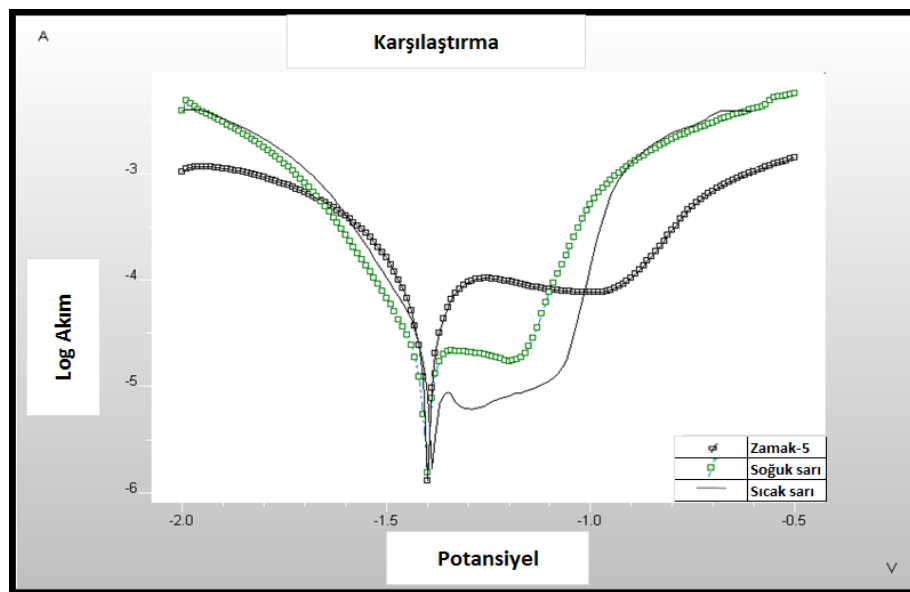
Şekilde görüldüğü üzere 0.0 V'a kadar polarizasyon yapılmasına rağmen anodik akım gözlenmemiştir. Bu da kaplamanın çok iyi gerçekleştiğini ve korozyona karşı çok etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.17. Zamak-5'in sıcak sarı kaplama Tafel Polarizasyon eğrisi

Şekil 4.17'de sıcak sarı kaplama yapılmış zamak-5'in 0,1 M NaCl ortamında Tafel Polarizasyon eğrisi görülmektedir. Polarizasyon eğrisi -2.0 V ile -0.5 V arasında 0,005 V/s tarama hızında elde edilmiştir. Korozyon hızı 0,00040 mm/yıl olarak belirlenmiştir. Korozyon potansiyeli ise; -1,35 V olarak ölçülmüştür.

4.2.5. Kaplamasız ve kaplamalı Tafel karşılaştırmaları



Şekil 4.18. Kaplamalara ait karşılaştırmalı Tafel Polarizasyon eğrileri

Karşılaştırmalı Tafel Polarizasyon eğrilerinden anlaşılacağı üzere;

Soğuk sarı kaplama akım yoğunluğu ve sıcak sarı kaplama akım yoğunluğu; ham zamağa göre daha düşük çıkmıştır. Sıcak sarı kaplama akım yoğunluğu, soğuk sarı kaplamaya göre daha da azalmıştır. Korozyon potansiyellerinde ise önemli bir değişiklik görülmemiştir. Dolayısıyla kaplamalar ve zamak-5'i, anodik olarak koruduğu anlaşılmıştır.

Soğuk sarı kaplamanın zamak-5'e göre koruma etkinliği;

$$\% \text{ Koruma} = \frac{\text{Kaplamadan önce}_{\text{ICOR}} - \text{Kaplamadan sonra}_{\text{ICOR}}}{\text{Kaplamadan önce}_{\text{ICOR}}} * 100$$

$$\% \text{ Koruma} = \frac{0,00006057 - 0,00002717}{0,00006057} * 100$$

% Koruma = % 55,14 koruma sağlanmıştır.

Sıcak sarı kaplamanın zamak-5'e göre koruma etkinliği;

$$\% \text{ Koruma} = \frac{\text{Kaplamadan önce}_{\text{ICOR}} - \text{Kaplamadan sonra}_{\text{ICOR}}}{\text{Kaplamadan önce}_{\text{ICOR}}} * 100$$

$$\% \text{ Koruma} = \frac{0,00006057 - 0,00001517}{0,00006057} * 100$$

% Koruma = % 74,95 koruma sağlanmıştır.

Çizelge 4.1. Zamak-5 ve kaplama sonrası Tafel verileri

Tafel Verileri	E.cor. V	I.cor. A	Rp Ohm	ba V/dec	bc V/dec	K. hızı. mm/y	Kaplama Etkinliği (%)
Ham Zamak	-1,3947	0,00006057	1775	0,409	0,628	0,001611	
Soğuk Sarı	-1,3909	0,00002717	2141	0,260	0,277	0,0007226	55,14
Sıcak Sarı	-1,3546	0,00001517	2872	0,148	0,312	0,0004036	74,95

Tafel Polarizasyon metoduyla;

Zamak-5'in ve bunun üzerine yapılan soğuk sarı kaplama sonrası ve sıcak sarı kaplama sonrası elde edilen korozyon parametreleri ve kaplama etkinlikleri, Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Sonuç olarak;

NaCl ortamında sıcak sarı kaplanan hammadde 4 tarama gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'da ham zamağa göre korozyona karşı dayanıklı olduğu görülmektedir. Çünkü ham zamak 0.0 voltta 3 miliampere kadar akım geçerken sıcak sarıda miliamper seviyesinde akım ancak görünmektedir. Anodik akım yönünde yükseltgenme veya pik gözlemlenmektedir. Bu da kaplama malzemesinin korozyondan korunduğunu göstermektedir.

Zamak-5 malzemesinin kaplama öncesi ve kaplama sonrası Tafel eğrileri incelenmiştir. Kaplamadan sonra, Ecor potansiyelinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Kaplama sonrasında korozyon akım yoğunluğu Icor, azalmıştır. Bu sonuç bize anodik olarak koruma sağlandığını göstermektedir. Korozyon koruması soğuk sarıda % 55,14 ve sıcak sarıda % 74,95 olarak bulunmuştur.

5. YORUM VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda; soğuk sarı ve sıcak sarı kaplamanın beklendiği gibi zamak-5'i korozyondan korumuştur. Sıcak kaplama, soğuk kaplamaya göre daha etkin olmuştur. Bunu sıcaklıkla iyon hareketinin hızlanması ile iletkenliğin artması ve yüzeyde daha iyi tutunmasıyla açıklanabilir. Dönüşümlü polarizasyon eğrilerinden malzemenin çukurcuk korozyonuna uğradığı anlaşılmaktadır. Çukurcuk korozyonu en belirgin özelliği tuzlu ortamda olmasıdır.

Bu çalışmalar farklı korozif ortamlarda (asidik ve bazik) yapılarak bu ortamdaki zamak-5, soğuk sarı ve sıcak sarı kaplamanın etkisi araştırılabilir. Ayrıca soğuk sarı kaplama üzerine sıcak sarı kaplama ve sıcak sarı kaplama üzerine soğuk sarı kaplama yapılarak ikili kaplamanın korozif ortamlardaki etkiside araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Aeiyaç, S., Bazzaoui, E.A., Lacaze P.C., 1997. Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media. *Electrochemical*, 434, 153-162.
- Ahmad, N., MacDiarmid, A.G., 1996. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 78, 103-110.
- Altunbaş, E., 2008. Polirodanin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Asan, A., 2002. Yumuşak Çelikler Üzerine Polipirol Kaplama Koşullarının Araştırılması ve Korozyondan Koruma Etkinliğinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Balaman, Ö., 2012. Korozyonu Önlemede Kompozit Poliüre-Polipirol Kaplamalarının Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Bali, U., 2013. Metal Kaplama Endüstrisi. Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 10-12.
- Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., 2005. Electrodeposition of polyaniline, Poly(2-Iodoaniline), and poly(Aniline-Co-2-Iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel. *Applied Surface Science*, 252, 1233-1244.
- Breslin, C.B., Fenelon, A.M., Conroy, K.G., 2004, Corrosion protection using conducting polymers. *Surface Engineering*, 68, 122-160.
- Chaudhari, S., Patil, P., 2007. Corrosion protective poly(o-etoxyaniline). *electrochimica acta*, 53, 927-933.
- DeBerry, D.W., 1985. Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless steel with an electroactive coatings. *Applied Surface Science*, 132, 1022-1028.
- Dettner, H., 1957. *Neuzeitliche Galvanische Metallabscheidung*. Mit 58 Tab. Hanser 508.
- Dinçer, S., 2001. Pirincin Korozyonuna Buhar Fazı İnhibitörlerinin Etkisi .Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Erbil, M., 1984. Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması. Segem Ankara.
- Eugen, G., 1975. *Praktische Galvanotechnik: ein Lehr- und Handbuch*, 524.

- Fahrenholtz, G.W., O'Keefe, J.M., Zhou, H. Grant, J.T. 2002. Characterization of Cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys. *Surface and Coating Technology*, 155, 208-213.
- Fontana, M.G., 1986, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 300 p.
- Herrasti, P., Recio, F. J., Ocon, P., Fatas, E., 2005. Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel comparison with polymers containing Zn microparticles. *Organic Coatings*, 54, 285-291.
- Jose, E., Pereira da Silva, Susana I. Córdoba de Torresi, 2004, Roberto M.Torresi Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions. *Corrosion Science*, 230, 123-160.
- Kardaş, G., Solmaz, R., 2007. Electrochemical synthesis and characterization of a new conducting polymer: Polyrhodanine. *Applied Surface Science*, 253-256.
- Katırcıoğlu, P., 1994. Korozyon ve Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Keleş, Ö., İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Maslak-İstanbul.
- Kılınçker, G., 2012. Cu, Zn, Pirinç ve Fe'nin Sulu Çözeltilerdeki Korozyon Davranışları Üzerine Fosfat İyonlarının Etkileri. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Kıyak, T., 1995. Alüminyum Katodik Korozyonu, Sıcaklığa Bağlı Olarak (pH 4-6 aralığında) İncelenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Küçük, İ., 2009. Paslanmaz Çelik Üzerine Biriktirilmiş Sert Seramik Kaplamaların (TiN, CrN) Korozyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Martins, J.I., Reis, T.C., Bazaoui, M., Martins, L., 2004. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. *Corrosion Science*.
- Motheo, A. J., Pantoja, M. F., Venancio, E. C., 2003. Effect of monomer ratio in the electrochemical synthesis of poly(Aniline-Co-OMethoxyaniline). 171, 91-98.
- Muratoğlu, S., 2008. Pirinç'in Sulu Çözeltilerdeki Korozyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2008.
- Nagels G. T., Winand R., Weymeersch A., Renard L., 1992. Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization. *Corrosion Science*, 22, 756-764.
- Nguyen, T.D., Camalet J. L., Lacroix J.C., Aeiyaç S., Pham M. C., Lacaze P.C., 1999. Polyaniline electrodeposition from neutral aqueous media. *Synthetic Metals*, 102, 1388-1394.

- Oco'n, P., Cristobal, A.B., Herrasti, P., Fatas, E., 2003. Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel, *Corrosion Science*.
- Özdiller, Ü., 1987. Korozyon ve Kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Özdin, K., 1989. Sic Partikülleriyle Takviyelendirilmiş Al-2011 Matrisli Kompozitin Zımpara ile Sulu Kayma Aşınmasının İncelenmesi.
- Polat, B.D., 2011. Zamak dökümde sıkça karşılaşılan hatalar. *Metalurjisi Dergisi*, sayı 159, 46-54.
- Patil, S., Sainkar, S. R., Patil, P. P., 2003. Poly(o-anisidine) coatings on copper: synthesis. Characterization and Evaluation of Corrossion Protection.
- Pınar, H., 1992. Tuzlu Suda Açık Devre Şartlarında Aliminyum Bileşiklerinin Gerilmeli Korozyon Çatlamaşı. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Popovic, M., Grgur, M., 2004. Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of thin polyaniline-benzoate film on mild steel. *Syntetic Metals*.
- Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sazou, D., 2002. The Dynamical behaviour of the electrochemical polymerization.
- Shinde, V., Shaincar, S., 2004. Corrosion protective poly(OToluidine).Coatings on copper. *Corrosion Science*, 47, 1352-1369.
- Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2005. Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Protection of Metals*, 41, 628-632.
- Su, W., Iroh J.O., 1997. Formation of polypyrrole coatings onto low carbon steel by electrochemical process. *Applied Surface*, 65, 417-424.
- Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004. The corrosion protection of mild steel by polypyrrole/polyphenol multilayer coating. *Corrosion Science*, 200, 4713-4719.
- Uğur, A., 1998. Basınçlı Döküm Yöntemiyle Üretilen Zn Al Alaşımlarının Mikroyapıları ile Mekanik ve Korozyon Özelliklerine Alaşım Elementlerinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniveritesi, İstanbul.
- Vera, R., Bastidas, F., Villaroel, M., Oliva, A., Molari, A., 1996. Corrosion inhibition of copper in chloride media by 1,5-bis (4-dithiocarboxylate-1-dodecyl-5 hydroxymethylpyrazoly) pentane. *Corrosion Science*, 50, 729-736.

- Weiner, R., 1961. Die galvanische verchromung leitfaden für die moderne glanz- und hartverchromung, Etc.
- Wild, P.W., 1991. Moderne analysen für die galvanotechnik: volummetrische-komplexometrische, photometrische, potentiometrische und andere analysen methoden.
- Yalçın H., 1995. Korozyon ve Katodik Koruma, Ankara.
- Yalçın, H., 2002. Malzeme Bilgisi, Palma Yayıncılık, Ankara.
- Yıldız, R., 2013. Bazı Organik Kaplamalı Metalik Malzemelerin Kaplama Peformansına ve Kesilmiş Kenar Korozyonuna Yağmur Suyu ve SO₂ Gazının Etkileri. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Yonar, K., 1979. Galvano Teknik. Milli Eğitim Basımevi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖZABDAL, Selma
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 19.02.1987 – Tokat/Erbaa
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (356) 715 57 09
E-mail : Sapple@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Atatürk Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2009
Lise	Muzaffer Çil Anadolu Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
10/2009- ...	Timay-Tempo A.ş	Üretim Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce