

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO VE NİKEL KAPLANMIŞ DÜŞÜK KARBONLU ÇELİK PLAKA VE
VİDALARIN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nedret TUNA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO VE NİKEL KAPLANMIŞ DÜŞÜK KARBONLU ÇELİK PLAKA VE
VİDALARIN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nedret TUNA
(506091438)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091438 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Nedret TUNA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ÇİNKO VE NİKEL KAPLANMIŞ DÜŞÜK KARBONLU ÇELİK PLAKA VE VİDALARIN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Erdem ATAR

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

Teslim Tarihi : 17.12.2012

Savunma Tarihi : 22.01.2013

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sürecinde bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarına destek olan ve yönlendiren danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Aslı ÖZEL'e yardım ve desteğinden dolayı teşekkür ederim. Başta Mustafa SEZER olmak üzere Arçelik A.Ş. Malzeme Teknolojileri çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarına yardımcı olan Dr. Behiye YÜKSEL'e teşekkür ederim. Burak YURT, Sinan KARASU ve Hatice YILMAZ'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşlarım Gül CAN, Merve ZAKUT, Sel Didem AKKOYUNLU ve Ozan KOVANCI'ya teşekkür ederim.

Her zaman manevi desteğini hissettiğim arkadaşım Duygu İŞLER ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Aralık 2012

Nedret Tuna
(Makine Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1 GİRİŞ	1
2 KOROZYON.....	3
2.1 Elektrokimyasal Korozyon (Galvanik Korozyon)	3
2.2 Genel Korozyon	4
2.2.1 Galvanik Korozyona Karşı Uygulanabilecek Önlemler	4
2.3 Metallerin Standart Elektrot Potansiyelleri.....	5
2.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	6
2.4.1 Katodik Koruma.....	6
2.4.2 Yüzey Kaplamaları ile Koruma	7
2.4.2.1 İnorganik kaplamalar	7
2.4.2.2 Organik kaplamalar	7
2.4.2.3 İnhibitörler.....	8
3 METALİK KAPLAMALAR	9
3.1 Metalik Kaplama Yöntemleri.....	9
3.1.1 Sıcak daldırma.....	9
3.1.2 Sıcak püskürtme	10
3.1.3 Difüzyonla kaplama	10
3.1.4 Akımsız kaplama.....	11
3.1.5 Elektrolitik kaplama	12
3.1.5.1 Elektrokimyasal hücreler	12
3.2 Elektrolitik Kaplamanın Kalitesi Üzerine Etki Eden Faktörler	13
3.2.1 Akım yoğunluğu	13
3.2.2 Konsantrasyon ve karıştırma.....	14
3.2.3 Sıcaklık.....	14
3.2.4 Taban metalin ve elektrolitin özellikleri	14
3.2.5 pH'ın etkisi	15
3.3 Elektrolitik Çinko (Galvaniz) Kaplamalar	15
3.3.1 Çinko kaplamaların özellikleri.....	15
3.3.2 Pasivasyon.....	16
3.3.3 Çinko kaplama banyolarında meydana gelen hatalar.....	16
3.4 Nikel Kaplamalar	17
3.4.1 Elektrolitik nikel kaplamalar.....	18
3.4.1.1 Watts banyosu	18
3.4.1.2 Sülfamat banyosu	19
3.4.1.3 Floborat banyosu.....	19

3.4.2	Elektrolitik nikel kaplamada safsızlıkların kaplama kalitesine etkisi	20
3.4.3	Nikel kaplama banyolarında meydana gelen hatalar.....	20
3.5	Kaplama Kalınlığı ve Önemi.....	21
3.5.1	Metalik kaplamalarda kaplama kalınlığı tayini yöntemleri.....	22
3.5.1.1	Profilometrik metot	22
3.5.1.2	Anot çözülmeli kulometrik yöntem.....	23
3.5.1.3	Komparatör metodu.....	26
3.5.1.4	Mikroskopik metot	29
3.5.1.5	X-ışınli spektrometrik metotlar	31
3.5.1.6	Beta geri saçılma metodu	34
3.5.1.7	Kromit asit damlatma metodu	36
3.6	Elektrolitik Kaplamalarda Süreksizlikler ve Test Yöntemleri	37
3.6.1	Sıcak su testi.....	38
3.6.2	Ferrosil porozite testi	39
3.6.3	Modifiye ferrosil testi.....	40
3.6.4	Bakır sülfat testi	41
3.7	Korozyonun İncelenmesi ve Ölçüm Yöntemleri.....	42
3.7.1	Korozyon hasarlarının göz veya mikroskopla incelenmesi.....	42
3.7.2	Kimyasal analiz yöntemi	42
3.7.3	Elektriksel yöntem.....	42
3.7.4	Elektrokimyasal yöntemler	43
3.7.5	Potansiyodinamik yöntem	43
3.7.6	Potansiyostatik yöntem	43
3.7.7	Galvanostatik yöntem.....	43
3.8	Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri.....	43
3.8.1	Polarizasyon	43
3.8.2	Aktivasyon polarizasyonu	45
3.8.3	Polarizasyon metotları.....	46
3.8.3.1	Lineer polarizasyon yöntemi	47
3.8.3.2	Tafel ekstrapolasyonu	48
3.8.4	Korozyon hızı	50
3.8.5	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi	51
4	MALZEME VE YÖNTEM	61
4.1	Elektrolitik Kaplama Çalışmaları.....	61
4.2	Kaplama Kalınlığı Ölçümleri	65
4.3	Bakır Sülfat Testi	65
4.4	Modifiye Sıcak Su Testi	66
4.5	Tuzlu Su Sisi Testi	67
4.6	SEM ve EDS Analizleri	68
4.7	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri	69
4.8	Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri.....	71
5	DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	73
5.1	Kaplama kalınlığı ölçüm sonuçları	73
5.2	Çinko Kaplamalı Plakaların Korozyon Davranışı.....	74
5.2.1	Çinko kaplamalı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları	74
5.2.2	Çinko kaplamalı plakaların EIS ölçüm sonuçları.....	78
5.2.3	Çinko kaplamalı vidaların bakır sülfat testi sonuçları.....	82
5.2.4	Çinko kaplamalı vidaların EIS ölçüm sonuçları	83
5.3	Nikel Kaplamalı Plakaların Korozyon Davranışı.....	84

5.3.1	Nikel kaplamalı plakaların modifiye sıcak su testi sonuçları.....	84
5.3.2	Nikel kaplamalı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.....	85
5.3.3	Nikel kaplamalı plakaların EIS ölçüm sonuçları	89
5.3.4	Taban malzeme ve nikel kaplamalı plakalarda yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları	92
5.3.5	Nikel kaplamalı vidaların modifiye sıcak su testi sonuçları	93
5.3.6	Nikel kaplamalı vidaların EIS ölçüm sonuçları	94
6	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101
6.1	Sonuçlar.....	101
6.2	Öneriler	102
	KAYNAKLAR	105
	ÖZGEÇMİŞ.....	109

KISALTMALAR

AC	: Alternatif akım
C_{dl}	: Çift katman kapasitansı
C_R	: Korozyon hızı
E_b	: Bozunma potansiyeli
E_{corr}	: Korozyon potansiyeli
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
E(t)	: Zamana bağlı potansiyel
E_{0,H}	: Hidrojen için açık devre potansiyeli
E_{0,M}	: Metal için açık devre potansiyeli
f	: Frekans
i_{corr}	: Korozyon akım yoğunluğu
i_L	: Sınır akım yoğunluğu
I(t)	: Zamana bağlı akım
i₀	: Bozunum akım yoğunluğu
i_{0,H}	: Hidrojen oluşumu için bozunma akım yoğunluğu
i_{0,M}	: Metal oksidasyonu için bozunma akım yoğunluğu
j	: Sanal operatör
LP	: Lineer polarizasyon
R	: Direnç
R_p	: Polarizasyon direnci
R_s	: Çözelti direnci
t	: Zaman
T	: Aktarma fonksiyonu
TE	: Tafel Ekstrapolasyon Tekniği
Z_D	: Difüzyon empedansı
Z(w)	: Empedans
Z'(w)	: Kompleks empedans
w	: Açısal frekans
Y(w)	: Admitans
β	: Pozitif kinetik parametre
θ	: Faz kayma açısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Metallerin standart elektrot potansiyeli	5
Çizelge 3.1: Çinko kaplama banyolarında meydana gelen hatalar, sebepleri ve çözümleri.	17
Çizelge 3.2: Nikel kaplama banyolarının bileşimi, işlem koşulları ve özellikleri.....	19
Çizelge 3.3: Nikel kaplama banyolarında meydana gelen hatalar, sebepleri ve çözümleri.	21
Çizelge 3.4: Kaplama kalınlığı ölçüm yöntemleri standartları.	22
Çizelge 3.5: Kulometrik yöntemle deneye tabi tutulabilecek tipik kaplama ve taban malzeme bileşimleri.....	24
Çizelge 3.6: %95 istatistiksel kesinlikle yerel kaplama kalınlığında % bağıl hata ...	30
Çizelge 3.7: Beta geri saçılma ölçü aletinde kullanılan izotoplar	36
Çizelge 3.8: Kromik asit damlatma metodu kaplama kalınlığı tayini için süreler	37
Çizelge 3.9: Kromik asit damlatma metodu kaplama kalınlığı tayini için kaplama kalınlıkları.....	37
Çizelge 3.10: AISI 1030 çeliği için elektrokimyasal empedans verileri	56
Çizelge 4.1: Çinko, bakır ve nikel kaplama banyo bileşimleri.....	64
Çizelge 4.2: Çinko, bakır ve nikel kaplama şartları.....	64
Çizelge 4.3: Takviye önce ve sonrası banyo bileşenleri.....	65
Çizelge 5.1: Çinko, bakır ve nikel kaplamaların kaplama kalınlığı ölçüm sonuçları	73
Çizelge 5.2: 3 ve 4 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.....	74
Çizelge 5.3: Çinko kaplamalı plakaların tuzlu su sisi testi sonrası EDS analizleri ...	75
Çizelge 5.4: 15ve 16 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.....	76
Çizelge 5.5: 3 ve 4 numaralı plakaların kaplama kalınlığı-polarizasyon direnci değerleri.....	78
Çizelge 5.6: 15 ve 16 numaralı plakaların 0-48 saat aralığında polarizasyon direnci değerleri.....	80
Çizelge 5.7: Bakır sülfat testi çevrim sayısı	82
Çizelge 5.8: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.....	87
Çizelge 5.9: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların polarizasyon direnci-kaplama kalınlığı değerleri.....	90
Çizelge 5.10: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların 0-5 saat arası polarizasyon direnci değişimleri	91
Çizelge 5.11: Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü değerleri	92
Çizelge 5.12: 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 numaralı plakaların yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı ve polarizasyon direnci karşılaştırmalı değerleri	93
Çizelge 5.13: 12, 13ve 14 numaralı plakaların yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı ve polarizasyon direnci karşılaştırmalı değerleri.....	93
Çizelge 5.14: Çamaşır makinesi ömür deneyi programları	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Şematik elektrokimyasal hücre.	13
Şekil 3.2: 1cm ² 'lik referans alan.	23
Şekil 3.3: Komparatör metodu ölçüm düzeneği	26
Şekil 3.4: α açısıyla kesitteki sapma	30
Şekil 3.5: X-ışını yayılma metodu sayma hızı şiddeti ile kaplama kalınlığı ilişkisinin şematik gösterilişi	33
Şekil 3.6: X-ışını absorpsiyon metodu sayma hızı şiddeti ile kaplama kalınlığı ilişkisinin şematik gösterilişi	34
Şekil 3.7: Tipik normalleştirilmiş geri saçılma eğrisi.....	35
Şekil 3.8: Tafel ekstrapolasyonunu gösteren şematik polarizasyon eğrisi	44
Şekil 3.9: Aktivasyon polarizasyonu modeli	46
Şekil 3.10: Şematik lineer polarizasyon eğrisi	48
Şekil 3.11: Şematik elektrokimyasal devreler	52
Şekil 3.12: Şematik sinüsoidal potansiyel uyarıtısı	53
Şekil 3.13: Şekil 10.4'a'da gösterilen şarj kontrol mekanizmasının elektrokimyasal. 55	
Şekil 3.14: Oda sıcaklığında %35 H ₃ PO ₄ + %6 bütanol + TSC inhibitöründeki AISI1030 çeliği için deneysel Nyquist eğrileri	56
Şekil 3.15: Şekil 3.11'a'daki eşdeğer devrenin varsayılan Bode eğrileri: a) empedans büyüklüğü, b) faz açısı.....	57
Şekil 3.16: Difüzyon kontrolü için şematik Nyquist-Warburg eğrisi.....	57
Şekil 3.17: 2195 Al-Li alaşımı için Nyquist-Warburg eğrisi	58
Şekil 4.1: Elektrolitik kaplama proses düzeneği genel görüntüsü.....	62
Şekil 4.2: Elektrolitik kaplama proses düzeneği yakın plan hücre içi görüntüsü.....	62
Şekil 4.3: Elektrolitik çinko kaplama prosesi akış şeması.....	63
Şekil 4.4: Elektrolitik nikel kaplama prosesi akış şeması.....	63
Şekil 4.5: Modifiye sıcak su testi düzeneği.	66
Şekil 4.6: Weiss SC450 tuzlu su sisi test kabini.....	68
Şekil 4.7: Joel JSM 6400 taramalı elektron mikroskobu.....	68
Şekil 4.8: EIS ölçümleri için kullanılan test düzeneği.....	69
Şekil 4.9: EIS datalarının fit edilebilmesi için a) başlangıç halinde, b) çözelti içinde bekletilme halinde kullanılan elektrik devreleri.	70
Şekil 4.10: Veeco Dektak 6M Stylus Profiler yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı.....	71
Şekil 5.1: 3 ve 4 numaralı plakaların a) tuzlu su sisi testi öncesi, b) tuzlu su sisi testi sonrası görüntüleri	74
Şekil 5.2: Çinko kaplamalı plakaların SEM mikrografi.	75
Şekil 5.3: 15 ve 16 numaralı plakaların a) tuzlu su sisi testi öncesi, b) tuzlu su sisi testi sonrası görüntüleri	76
Şekil 5.4: Çinko kaplamalı plakalar için tuzlu su sisi test şablonu.....	77
Şekil 5.5: 15 ve 16 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.....	77
Şekil 5.6: 3 ve 4 numaralı plakaların 0. saat EIS grafiği.	78
Şekil 5.7: 15 numaralı plakanın 0-48 saat arası EIS grafiği.	79

Şekil 5.8: 16 numaralı plakanın 0-48 saat arası EIS grafiği.	80
Şekil 5.9: 15 numaralı plakanın karşılaştırmalı polarizasyon direnci-tuzlu su sisi testi sonrası görünüşleri	81
Şekil 5.10: 16 numaralı plakanın karşılaştırmalı polarizasyon direnci-tuzlu su sisi .	81
Şekil 5.11: Bakır sülfat testi sonucu vidaların görünüşleri	82
Şekil 5.12: Bakır sülfat testi öncesi testten geçen ve kalan vidaların EIS grafiği.	83
Şekil 5.13: Bakır sülfat testi sonrası testten geçen ve kalan vidaların EIS grafiği. ...	84
Şekil 5.14: Nikel kaplamalı plakaların modifiye sıcak su testi sonu görünüşleri. ...	85
Şekil 5.15: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi öncesi görünüşleri.	85
Şekil 5.16: 7 ve 8 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonu görünüşleri.	86
Şekil 5.17: 5, 6 ve 9 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonu görünüşleri.	86
Şekil 5.18: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi öncesi görünüşleri.....	87
Şekil 5.19: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi öncesi görünüşleri.....	88
Şekil 5.20: Nikel kaplamalı plakalar için tuzlu su sisi test şablonu.....	88
Şekil 5.21: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.	89
Şekil 5.22: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların 0. saat EIS grafiği.	90
Şekil 5.23: 10 numaralı plakanın 0-5 saat arası EIS grafiği.	91
Şekil 5.24: Modifiye sıcak su testinden geçemeyen vidanın test öncesi ve sonrası görünüşleri.....	94
Şekil 5.25: Modifiye sıcak su testinden geçen vidanın test öncesi ve sonrası görünüşleri.....	94
Şekil 5.26: Modifiye sıcak su testinden geçemeyen 17, 18, 19 numaralı vidaların EIS grafiği.....	95
Şekil 5.27: Modifiye sıcak su testinden geçemeyen 20, 21, 22, 23 numaralı vidaların EIS grafiği.....	96
Şekil 5.28: Modifiye sıcak su testinden geçen 24, 25, 26 numaralı vidaların EIS grafiği.....	96
Şekil 5.29: Modifiye sıcak su testinden geçen 27, 28 numaralı vidaların EIS grafiği.	97
Şekil 5.30: Modifiye sıcak su testinden geçen 29, 30, 31, 32, 33, 34 numaralı vidaların EIS grafiği	97
Şekil 5.31: Modifiye sıcak su testinden geçen 35, 36, 37 numaralı vidaların EIS grafiği.....	98

ÇİNKO VE NİKEL KAPLANMIŞ DÜŞÜK KARBONLU ÇELİK PLAKA VE VİDALARIN KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

ÖZET

Çinko ve nikel kaplamalı malzemelerin korozyon davranışı ile ilgili bilgi sahibi olmak için kullanılan yöntemler oldukça uzun süreler gerektirmekte ve objektif veriler elde edilememektedir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi, korozyonu sayısallaştırarak mevcut yöntemlerden farklı olarak test sonuçlarının objektif bir şekilde değerlendirilebilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca farklı çalışma ortamlarında ve farklı geometriye sahip parçalarda da kaplama performansı test edilebilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, yaklaşık 25 cm² boyutlarında DC03 kalite düşük karbonlu çelik plakalar üzerine farklı kaplama sürelerinde elektrolitik çinko ve nikel kaplamalar yapılarak, bunların tuzlu su sisi testi ile polarizasyon dirençleri arasında bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

Bu bağlamda, kaplama firmalarından çinko ve nikel kaplamalar için elektrolitik kaplama öncesi kullanılan temizleme çözeltileri ve proses banyoları temin edilmiş, laboratuvar ortamında bu proses banyoları kullanılarak çelik plakalar üzerine farklı kalınlıklarda çinko ve nikel kaplamalar gerçekleştirilmiştir. İlk seri kaplamaların kalınlıkları Fischerscope XDL kalınlık ölçüm cihazı kullanılarak tahribatsız olarak ölçülmüştür. İkinci seri kaplamalarda ise mevcut kaplama kalınlıkları, numuneden kesit alınıp optik mikroskopta incelenerek tespit edilmiştir. Tuzlu su sisi testleri ASTM B117 standardına uygun olarak Weiss SC450 kabin kullanılarak yapılmıştır. I.seri plakalarda yapılan tuzlu su sisi testlerinde numuneler 30dk aralıklarla korozyon açısından kontrol edilmiştir. II.seri plakalarda korozyon verisini sayısallaştırmak amacıyla şablonlar oluşturulmuş, çinko kaplamalı plakalar için beyaz pas görülen kare adedi ile nikel kaplamalar için birim alandaki oyuk miktarı olarak değerlendirilmiştir. Çinko kaplamalı vidalar için kaplamanın en ince bölgesinin tayini için kullanılan bakır sülfat testi yapılarak korozyon dayanımı hakkında öngörülerde bulunulmuş ve bu doğrultuda EIS testleri ile doğrulanması amaçlanmıştır. Nikel kaplamalı plakalarda ve taban malzemedede yüzey pürüzlülüğü ölçülmüş, kaplama kalınlığı ve polarizasyon direnci ile ilişkilendirilmiştir. Nikel kaplamalı vidalar için porozitenin tayinine yönelik modifiye sıcak su testi yapılmış, testten geçen ve kalan vidalara test öncesi ve sonrası EIS testi yapılarak, porozite tayini ile korozyon ömrü arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. EIS testi atmosfere açık ortamda ve oda sıcaklığında olacak şekilde %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışma sonunda, çinko kaplanmış plakaların tuzlu su sisi testinde görülen hata miktarı ile polarizasyon dirençleri arasında ömür tayinine yönelik ilişki kurulabilmiştir. EIS testi ile mevcut korozyon testlerinin korelasyonu yapılarak ikinci aşama olan çinko kaplamalı vidalar için kaplama kalınlığı hakkında bilgi vermekte olan testler uygulanmıştır. Bu testlerden geçen ve kalan vidalar için EIS testleri

uygulanarak bakır sülfat testinin çinko kaplamalı vidalarda hızlı bir ön değerlendirme olarak kullanılabilceği görölmüştür. Nikel kaplanmış plakalarda 6 saatlik test süresinin literatürde de karşılaşıldığı üzere kaplama üzerinde pasif film oluşmasından dolayı yetersiz kaldığı görölmüş, bundan dolayı test süresinin 30 saate kadar uzatılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Yüzey pürüzlülüğünün nikel kaplamalar için korozyon ömrü bakımından çok etkili bir parametre olduğu görölmüş, kaplama kalınlığı ile açıklanamayan polarizasyon direnci değişimlerinde yüzey pürüzlülüğünün etkili olduğu anlaşılmıştır. Nikel kaplamalı vidalarla gerçekleştirilen modifiye sıcak su testi ile EIS ölçümleri sonucunda porozitenin korozyon ömrüne etkisi görölmüştür. Her iki kaplama için de banyo çözeltisindeki metal miktarının kaplamanın kalınlığına olan etkisi, banyo çözeltisine çinko veya nikel takviyesi yapılmasından önce ve sonra alınan banyo çözeltileriyle yapılmış olan kaplamalar aracılığıyla anlaşılmıştır.

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOR OF ZINC AND NICKEL COATED LOW CARBON STEEL PLATES AND SCREWS

SUMMARY

The use of metal has increased day by day and at the same time the loss of materials and manpower caused by metal corrosion has reached serious proportions. The metallic coating was applied to solve this problem because of its easy practice and success in improvement the service life.

Metallic coatings became an important and necessary method to improve surface properties of the base metals, which exhibit limited corrosion, wear and oxidation resistances.

Zinc and nickel coatings are used successfully for many years for protection of ferrous alloys against corrosion attack. In addition to the coatings, the passivation process draw the attention for a decorative appearance, while providing enhancement in the corrosion resistance.

There are limited number of studies about the prediction of service life of protective coatings. In these studies, EIS measurements have performed in different operating environments in order to determinate the lifetime of the coatings' and to establish a relationship between the other corrosion test results. Studies in this area showed that when the polarization resistance of coatings drop below $10^7 \Omega$, the corrosion resistance severely damaged. Hence, in this thesis the relationship between polarization resistance values obtained from EIS measurements and salt spray test values were correlated. Generation of defects in salt spray test was accompanied by a reduction in polarization resistance.

The methods for determination of corrosion behavior of the zinc and nickel coated materials need very long time periods and may not present an objective data. In contrast to the existing methods, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) method allows the evaluation of test results objectively by digitizing progress. In addition, components that have different geometry can be tested in different operating environments.

In this thesis,electrolytic zinc and nickel coatings applied on DC 03 quality low-carbon steel sheets in different coating times and tried to establish a relationship between their salt spray test and the polarization resistance.

The cleaning solutions that are used before electroplating process were also obtain from the relevant industrial companies. Zinc coating was performed for 13,5 and 15 min. Nickel coating was performed for 8, 10, 13, 15 and 18 min after 1-min copper plating.

The thickness of the coatings were measured by Fischerscope XDL thickness measurind device and optical microscope.

Electrolytic bath solutions were obtained from the relevant coating companies. Since the zinc and/or nickel contents of the electrolytes were reduced as they have been used in the coating operations, metal ion concentrations of the electrolytes were adjusted at certain intervals by adding zinc and/or nickel. Therefore in the present study with or without addition of these metals were utilized in order to analyze the effect of metal ion concentration of the electrolytes.

EIS test was applied according to the principle of three-electrodes. The saturated calomel electrode was used as the reference electrode, the graphite rod was used as the counter electrode and plates coated with zinc or nickel were used as the anode. Working life of coatings without progress of corrosion correlated with estimated porosity. EIS test was performed at room temperature in 3,5% NaCl solution. EIS measurements were performed by using the Voltmaster 4 program with the Voltalab 40 PGZ 301 device. Measurements were performed at the frequency range of 100kHz-10mHz and the EIS graphics were obtained in the Bode form.

Salt spray tests were made by using Weiss SC450 cabin in accordance with ASTM B117 standard. In order to quantify the performances of coatings, coating surfaces patterned in forty squares. The number of white rust frame was evaluated for zinc-coated plates and amount of pit was counted for nickel -coated plates. The ratio of the defects generated in salt spray test on the zinc coatings were correlated with the polarization resistance to estimate working life. Number of defects in salt spray test have been identified in response to a significant decrease in the value of polarization resistance.

The copper sulfate test were conducted to correlate the results with EIS tests used to find the thinnest spot of the zinc coating screws. The copper sulfate solution was prepared by dissolving approximately 36 parts of commercial cupric sulfate crystals ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) by weight in 100 parts of distilled water. The prepared solution then heated to add 0.8 g/L cupric oxide (CuO). Specimens were immersed in the copper sulfate solution which maintained at a temperature of 16 to 20°C. Specimens were remained in a fixed position in the solution for exactly 1 min. After each 1-min immersion, specimens were washed in the rinse water to remove any copper deposit that might be present on zinc coatings. This process was repeated until the end point has been reached.

Modified hot water test applied to the nickel-coated screws to determine the porosities present in the coatings. The screws immersed in 90°C salty distilled water (~ 0.5 % NaCl solution) for two hours. Two-hours test period started when the water temperature was reached the temperature at 90°C. At the end of the test period, screws was removed from the hot water and was dried with the air. EIS test applied to screws after the hot water test.

Following results were obtained from the experiments conducted in the present study.

- In order to make correlation between salty water and impedance test results for corrosion life of coatings, the results of the corrosion test should be quantified. In this respect, present study showed that number of white rust per unit area and number of pits per unit area should be considered for zinc and nickel coatings respectively.

- The EIS test conducted immediately after immersing the sample in solution did not give sufficient information about corrosion resistance of the coatings. Therefore EIS graphics should be obtained after holding the samples in the solutions for certain time period.
- For the zinc-coated plates increase in number of defects after salt spray tests accompanied by a reduction in polarization resistance. These results indicated that a correlation can be established between salt spray and EIS tests for corrosion life of zinc coatings.
- For the nickel coated plates, holding time in salty water shorter time 5-hour led corrosion, whose progress was not identified clearly by EIS tests. In the literature it has been reported that corrosion resistance of nickel coatings were poor at the beginning of the tests and tended to increase with holding time especially after 30 min to 4 hours. Longer holding times accompanied by a reduction in corrosion resistance. Since similar results have been obtained in the present study, the correlation between EIS and salt spray test have been made after holding the samples in salty water for 30 hours.
- If EIS tests for nickel-coated plates continue until the breaking point of polarization resistance, the effect of the passive layer on the coating can be avoided. Polarization resistance may provide information about the corrosion mechanism of the samples with complex geometry, other than flat plates. Determined by the polarization resistance value will be accepted and with movement of the polarization resistance at time zero, corrosion life or the sample can be determined.
- For the nickel coated plates, the increase of copper flash and nickel thickness cause increase of polarization resistance. Higher surface roughness values led reduction of polarization resistance.
- EIS tests which conducted on the zinc-coated screws, after copper sulfate test, revealed the limit value of polarization resistance. Zinc-coated samples should exhibit polarization resistance value higher than $4,2 \text{ E}8 \Omega$ for required corrosion performance. If the number of EIS tests of zinc-coated screws increase at time zero, a database can be prepared. The database of polarization resistance values may give information about coatings' life prediction.
- Modified hot water test has been developed for pass/fail criteria of nickel coated screws. The limit polarization resistance has been determined as $4,5 \text{ E}8 \Omega$ for nickel-coated samples.
- With increasing the number of tests (modified hot water tests for nickel coatings and copper sulphate tests for zinc coatings) of screws by comparing with EIS test results may provide more information about the complex geometry brought dispersion.

1 GİRİŞ

Metal kullanımı gün geçtikçe artmakta ve buna paralel olarak korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme ve iş gücü kaybı ciddi boyutlara ulaşmaktadır. Bu sorunun çözümü için başvurulan, pratikliği ve maliyetinin yüksek olmasına karşın malzeme ömründe sağladığı iyileştirmeye öne çıkan yöntemlerden biri metalik kaplamadır.

Metalik kaplamalar, taban malzemede var olan fakat geliştirmek istediğimiz veya taban malzemenin sahip olmadığı aşınma, korozyon ve oksitlenme dayancısı gibi yüzey özelliklerini malzemeye kazandırmak için uygulanan önemli ve gerekli bir yöntem haline gelmiştir. Metalik kaplamalardan çinko ve nikel kaplamalar, çeliklerin ve alaşımlarının korozyondan korunması için birçok yıldır başarı ile kullanılmaktadır.

Kaplamalara ek olarak pasivasyon işlemi de parçalara dekoratif görünüm sağlayan, kaplamanın korozyon dayanımını arttıran basit fakat etkili bir yöntem olarak göze çarpmaktadır.

2 KOROZYON

Korozyon, bir elementin sıfır veya düşük valans değerinden pozitif ya da daha yüksek valans değerine dönüşmesidir. Altın ve platin gibi asal metallerin haricinde metallerin çoğu oksit bileşikler halinde bulunur. Bir metalin en kararlı hali oksitli halidir. Kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki farklı korozyondan söz edilir:

- Kimyasal korozyon: Metal ve alaşımlarının gaz ortamdaki oksitlenmesidir(Kuru korozyon).
- Elektrokimyasal korozyon: Metal ve alaşımlarının sulu ortamlar içerisinde bozunmalarıdır(Islak korozyon).

Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirinden oldukça farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen korozyon türleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Genel korozyon
- Oyuklanma korozyonu
- Taneler arası korozyon
- Aralık korozyonu
- Seçici korozyon
- Elektrokimyasal korozyon (Galvanik korozyon)

Korozyon türlerinden genel korozyon ve elektrokimyasal korozyon detaylandırılmıştır.

2.1 Elektrokimyasal Korozyon (Galvanik Korozyon)

İki farklı metalin elektrolit varlığında elektrik kontağı kurmasıyla birlikte potansiyel fark veya voltaj farkı ortaya çıkmaktadır. Bu potansiyel farktan dolayı ortaya çıkan akım ile birlikte daha az soy veya anodik olan metal korozyona uğrarken daha soy veya katodik metal etkilenmemektedir. Korozyon hızı ise iki metal arasındaki voltaj farkına bağlıdır.

Galvanik korozyona eğilim galvanik seri ile belirlenmektedir. Birbirine yakın metallerde korozyona eğilim görülmemektedir. İki metal birbirlerinden ne kadar uzaksa korozyon eğilimi de o kadar yüksektir [1].

Galvanik etki sonucu hangi metalin anot hangisinin katot olacağı, söz konusu metallerin çözelti içerisinde göstereceği elektrot potansiyeli ile anlaşılabilir [2]. Galvanik seri elektrot potansiyelini göstermesine rağmen, bir tek bu seriye dayanarak öngörüle bulunmak zordur. Elektrolitin iletkenliğinin düşük olması, mesafenin uzun olması korozyon dayanımını arttırarak reaksiyonun yavaş gelişmesine neden olmaktadır [1].

2.2 Genel Korozyon

Üniform korozyon, metal yüzeyine eşit bir şekilde zarar vererek metali yavaşça inceltmektedir. Zamanla malzeme yüzeyinde birçok anodik ve katodik bölgenin oluşumu ve çözünmesi ile gerçekleştiğinden malzeme kaybı eşit dağılımlıdır. Bu korozyon türü genellikle atmosfere açık ortamlarda görülmekte, endüstriyel kirlilik, tuzlu su, toprak ve kimyasallar ile korozyon hızı artmaktadır [1].

Üniform korozyon bütün metal yüzeyde metalin aynı derecede korozyona uğramasıyla gerçekleşen elektrokimyasal korozyon türüdür. Malzeme üzerinde tortu veya çökelti bırakmakta bu da malzemenin ömrünü kolayca tahmin etme fırsatı vermektedir. Üniform korozyon genellikle Zn, Pb ve Al metalllerinde gözlenmektedir [3].

En yaygın korozyon türü olarak, homojen dağılımlı korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine oranla çok yüksektir. Buna karşın en az korkulan korozyon türü olduğunu belirtmek gerekir. Homojen dağılımlı korozyon farklı koruma yöntemleri uygulayarak başarı ile kontrol edilebilir. Yüzey kaplamaları, katodik koruma ve saldırgan ortama ilave edilen korozyon hızını sınırlayıcı maddeler gibi [4].

2.2.1 Galvanik Korozyona Karşı Uygulanabilecek Önlemler

- Galvanik dizide birbirlerinden uzak metal veya alaşımların eşlenmesi olanaklar ölçüsünde önlenmeye çalışılmalıdır. Bu tür eşlemeler kaçınılmaz

bir zorunluluk olarak ortaya çıkarsa ayrı türden olan metaller yalıtkan conta veya ara parçaları kullanılarak izole edilmelidir.

- Eşlenen metallerden yüzey alanı küçük olanların diğerlerine kıyasla soy olmalarına dikkat edilmelidir.
- Ortamdan ayrışarak sistemin belirli yerlerinde çökelen metaller 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 (ortama korozyonu yavaşlatıcı maddelerin ilavesi).
- Sistemin korozyona uğrayan kısımları diğer kısımlarına oranla daha kalın olmalıdır [4].

2.3 Metallerin Standart Elektrot Potansiyelleri

Standart elektrot potansiyeli, metalin kendi iyonlarını içeren 1 molar çözeltisi içerisinde 25°C sıcaklıkta dengede olduğu anda ölçülen potansiyelidir. Referans olarak hidrojen elektrot kullanılır ve bu referans elektrotun potansiyeli sıfır olarak kabul edilir. Çizelge 2.1'de metallerin standart elektrot potansiyelleri verilmiştir [2].

Çizelge 2.1:Metallerin standart elektrot potansiyeli [2].

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

Bu listede daha yukarıda bulunan bir metal, kendisinden daha aşağıdaki metalin anodu olur. Örneğin, demirden daha yukarıda bulunan magnezyum, alüminyum ve

Çinko metalleri demiri katodik olarak korumak üzere anot olarak kullanılabilir. Katot/anot oranı ne kadar küçükse korunan metal o kadar yavaş korozyona uğrar.

2.4 Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyondan korunma yöntemleri ikiye ayrılır: Bunlar yüzey kaplamaları ile koruma ve katodik korumadır.

1) Katodik koruma

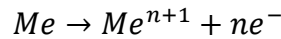
2) Yüzey kaplamaları ile koruma

- İnorganik kaplamalar
- Organik kaplamalar
- İnhibitörler
- Metalik kaplamalar
 - Soy kaplamalar
 - Aktif kaplamalar

2.4.1 Katodik Koruma

Korozyona karşı önlemlerin en güçlüsü katodik korumadır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır. Bundan da öteye zemin, su ve deniz suyu gibi değiştirilmesi veya saldırganlığını sınırlama yönünde işlemine genellikle olanak bulunamayan ortamlarda, geniş yüzeyli çelik yapıları (zemine ve suya terkedilen çelik boru hatları, depolar, deniz taşıma araçları, su veya zemine gömülü köprü ayakları vb.) korozyona karşı korumak için rakipsiz yöntemdir.

Metalin oksidasyonu veya korozyonu aşağıdaki genel reaksiyon ile ortaya çıkmaktadır:



Elektrokimyasal korozyonda daima anot ve katot arasında akım transferi vardır. Anot korozyona uğrar, aynı zamanda katot korunmuş olur. Kaplanan yüzey anot gibi davranarak dış yüzeyi korozyona karşı korur. Bu, dışarıdan voltaj uygulanması veya kurban anotla mümkün olabilir.

Atmosfer ve birçok sıvı ortamda çinko anodik davranarak çeliği herhangi bir yüzey hasarından katodik olarak korumaktadır. Çinko kaplamada korozyon, anot/katot oranının çok büyük olmasından dolayı yavaş ilerler [3].

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

İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarından kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır.

İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gereksinilen akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanım bulurlar.

2.4.2 Yüzey Kaplamaları ile Koruma

2.4.2.1 İnorganik kaplamalar

Kimyasal reaksiyonlar sonucu metal üst yüzeyinde oluşturulan koruyucu nitelikteki oksit ve tuz tabakaları ile emaye ve beton kaplamalar bu tanıma girerler. Alüminyumun eloksal kaplaması (anodik oksidasyon) en yaygın kullanılan inorganik kaplamadır.

2.4.2.2 Organik kaplamalar

Organik kaplamaların en önemli temsilcisi boyalardır. Boyalar, pigment adı verilen çok ince parçacıklarla bunları askıda tutan uygun özellikteki taşıyıcıların karışımından oluşurlar. Genellikle metal oksitler olan pigmentler boyanan metalin yüzeyi ile reaksiyona girerek sağlam tutunan ve zamanla herhangi bir değişikliğe uğramayan tabakalar oluştururlar.

Organik kaplamaların uygulanabilmesinin temel koşulu, korunan metalin bırakılacağı ortamda yeterli bir korozyon dayancına sahip olması gereğidir. Aksi halde malzeme, kaplamanın boşluklu olduğu ve zamanla çatlayarak döküldüğü yerlerde hızla korozyona uğrar.

2.4.2.3 İnhibitörler

Korozyon hızını azaltmanın sık başvurulan yöntemlerinden biri metal yüzeyinde kuvvetle tutunan maddeleri ortam içine sürmektir. Bunlardan bir bölümü anodik çevrelerin diğerleri de katodik çevrelerin yüzey alanını daraltarak korozyonu yavaşlatır. Birinci türden olanlara anodik yavaşlatıcılar, ikinci türden olanlara ise katodik yavaşlatıcılar adı verilir. Anodik yavaşlatıcılar metalin korozyon potansiyelini soyaştırırken katodik yavaşlatıcılar daha aktif değerlere kaymasını sağlamaktadır.

Anodik reaksiyonu engelleyerek korozyonu yavaşlatma prensibine dayanan anodik inhibitörler, anodik bölgelerin önünü kapayacak kadar yeterli seviyede olmadığı takdirde inhibitörün oksitleyici özelliği nedeniyle oyuklanma gibi bölgesel saldırılara yol açmaktadır.

Katodik inhibitörler katodik reaksiyon görülebilecek bölgeyi azaltarak çalışmaktadır. Bunu da katodik bölgelerin üzerine çökeltme gerçekleştirerek ulaşır. Örnek olarak bölgesel yüksek pH'ın sonucu olarak katodik bölgelere $Zn(OH)_2$ şeklinde çökmesi nedeniyle çinko iyonları katodik inhibitör olarak kullanılmaktadır. Katodik inhibitörler bölgesel korozyona neden olmadığı için güvenli olarak sınıflandırılmaktadır [1].

Kükürt içeren bazı bileşikler, asetilen türevleri, molekül ağırlığı düşük kuvvetli bazik aminler, hidroksilamin türevleri, dikarbonasitlerle molekül ağırlığı düşük diğer asitlerin potasyum tuzları, phenolatlar, uzun moleküllü aminler ve yağ asitleri organik yavaşlatıcıların belli başlı örnekleridir.

Yavaşlatıcı olarak kullanılan inorganik bileşiklerin başında bazlar gelir. Bazik silikatlar ve nitritler, fosfatlar bu tür yavaşlatıcıların en yaygın olanlarıdır.

3 METALİK KAPLAMALAR

Metal ve alaşımların yüzeyini korozyona dayançlı hale getirmenin en sık başvurulan yöntemlerinden biri ikinci bir metalle kaplamadır. Elektrokimyasal olarak metal kaplamaları (a) soy kaplamalar ve (b) aktif kaplamalar olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Kaplanacak metale göre soy ve aktif kaplamaların seçiminde galvanik seriden (Çizelge 2.1) yararlanılır. Örneğin çeliğe göre gümüş, bakır, kalay, kurşun ve pasif tutumları nedeniyle nikel ve krom soy, çinko ve kadmiyum ise aktif kaplamalar olarak bilinirler.

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

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

3.1 Metalik Kaplama Yöntemleri

3.1.1 Sıcak daldırma

Sıcak daldırma en eski ve en yaygın olan kaplama yöntemidir. Kaplama malzemesi olarak ergime sıcaklığı düşük olan metaller (çinko, kalay, kurşun, alüminyum) öncelikle kullanım bulurlar. Galvanizli demir düşük karbonlu çelik sacın 450 °C'de ergimiş çinko banyosuna daldırılmasıyla üretilmektedir. Galvaniz kaplamanın ömrü çinko tabakasının kalınlığına ve çevre koşullarına göre değişmektedir. Oksijen varlığı ile çinko hidroksit koruyucu bir tabaka şeklinde çökmektedir [3].

Sıcak daldırma ile elde edilen çinko kaplamaların kalınlığı 50 µm'den daha fazladır. Çinko kaplı çelik (galvaniz çelik) deniz suyu gibi iletkenliği yüksek ortamlarda

başarı ile kullanılır. Ancak iletkenliği sınırlı normal sularda çinkonun sağlayacağı katodik koruma küçük mesafeleri kapsadığından kaplamanın boşluksuz bir yapıya sahip olması önem taşır. Çelik üzerine uygulanan çinko kaplamanın en alt tabakası %20-27 Fe içeren bir çinko-demir alaşımıdır. Korozyon dayancı bakımından saf çinkoya eşdeğer olmasına karşın aşırı gevrekliği nedeniyle kalınlığı ince parçaların soğuk şekillendirilmesi sırasında çatlayarak dökülebilir. Bu sakınca daldırma süresini kısa tutarak ve banyoya alüminyum ilavesi ile minimuma indirgenebilir [4].

3.1.2 Sıcak püskürtme

Tel ve toz püskürtme olarak tanınan sıcak püskürtme yöntemi öncelikle ergime sıcaklığı düşük metallere (çinko ve alüminyum) uygulanır. Genellikle oksitlenmiş veya propan kullanarak sağlanan alev, içinde beslenen tel veya tozu eriterek ince parçacıklara ayırır ve kaplanacak yüzeye püskürtür. Elde edilen kaplamalar genellikle boşlukludur ve boşluk yüzdesi püskürtülen metalin ergime sıcaklığı ile artar. Sıcak püskürtme tekniği karmaşık şekilli parçaların kaplanması ve yer yer bozulan kaplamanın onarımına özellikle uygundur. Yüksek ergime sıcaklığının getirdiği zorluklara karşın, paslanmaz krom-nikel çeliklerden sıcak püskürtme yolu ile yapılan kaplamalar sık kullanılır. Çok yüksek olan boşluk oranını alüminyum püskürterek azaltmak mümkündür. Alüminyumla doldurmanın önemli yararı kaplamaya 800°C'ye kadar ileri bir oksidasyon dayancı sağlamasıdır [4].

3.1.3 Difüzyonla kaplama

Difüzyonla kaplama yöntemi korunacak metali ikinci bir metalle alaşımlayarak korozyon ve özellikle oksidasyon dayancını arttırmak amacıyla yöneliktir. Kaplanacak parçalar kaplayıcı metali toz halinde içeren uygun bir karışım içine hava girişine izin vermeyecek şekilde yataklanır. Üst yüzeyin alaşımlanması katı hal difüzyonu ile gerçekleştiğinden sistemin kaplayıcı metalin ergime sıcaklığına yakın ısıtılması gerekir. Kaplama doğal olarak sıcaklık ve ısıtma süresine bağlıdır. En yaygın olan difüzyon kaplamalar çinkolama, kromlama ve alüminyumlamadır. Alüminyumlanmış parçaların üst yüzeyinde oluşan ince alümina (Al_2O_3) tabakası ayrıca koruyucudur [4].

3.1.4 Akımsız kaplama

Akımsız kaplama, elektrik akımı kullanılmadan metal atomlarının oto katalitik kimyasal indirgenme yöntemi ile elde edilerek taban metal yüzeyine kaplama tekniğidir. Akımsız kaplamalar bir güç kaynağına ihtiyaç duymaması ve altlık malzemesi olarak metal olma zorunluluğu bulunmaması dışında elektrolitik kaplamalara oldukça benzerdir. Akımsız metal kaplamalar içerisinde nikel kaplamalar en önemli yeri tutar, altın, kalay, bakır kaplamalar da ticari olarak yapılmaktadır. Günümüzde özellikle korozyon ve aşınmaya yüksek dirençlerinin yanında sertlikleri, süneklikleri ve lehimlenebilirlikleri açısından çok değişik uygulama alanları bulmuşlardır. Nikel saf olarak veya bor, fosfor ve tantal ile alaşımlı olarak aşınma ve korozyon dayanımını arttırmak amacıyla kaplanmaktadır [5].

Akımsız nikel kaplamada sürekli kullanılan asit hipofosfit banyosudur. Nikel sülfat, sodyum hipofosfit ve katkı maddeleri içermektedir. Çözeltinin pH'ı 4.6 ve sıcaklığı 82-84°C'dir. Kaplamanın sertliği 500-600 VHN olmakla beraber 400°C'de ısıtılma işlemi ile amorf Ni-P'nin kristalize olmasıyla 950 VHN'ye çıkmaktadır [6].

Kaplama kalınlığı daldırma zamanı ile kontrol edilmekte, metaller için uygulanan biriktirme hızı ise 10-30 µm/h 'tir [5].

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

Bu yöntemle kalınlığı 25 µm'ye varan ve korozyon dayancısı elektrolitik nikel kaplama ile kıyaslanabilir parlak kaplamalar elde edilebilir. Gerçekte nikel-fosfor alaşımı (%7-9 P) olan bu kaplamalar kurşun, kalay, kadmiyum, bizmut ve antimuan dışındaki metallere uygulanabilir [4].

3.1.5 Elektrolitik kaplama

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

Katodik reaksiyonlardan dolayı elektrolitik kaplamalar hidrojen zengin olma eğilimindedir; bu da kırılma gibi kaplamada mikroyapı problemlerine yol açmaktadır. Diğer problem ise elektrolitik kaplamaların üniform olmayışıdır. Köşeler, kenarlar ve çıkıntılarda yüksek elektrik alan oluşur ve düz yüzeylere göre çok daha hızlı bir şekilde kaplanır. Üniform kaplama süresine dikkat edilmezse köşe ve kenarlarda daha kalın kaplamaya neden olabilir [5].

Çok ince olan elektrolitik kaplamalar tek bir tabaka olarak uygulanabildiği gibi farklı metallere çok katlı veya alaşım kaplamalar olarak da gerçekleştirilirler. Örneğin otomobil tamponlarının kaplanmasında yüzeydeki boşlukları doldurmak ve iyi bir yapışma sağlamak için önce bir kat bakır kaplama, onun üzerine korozyon dayancı sağlamak amacı ile bir kat nikel ve tampon yüzeyinin arzulanan parlak görünümünü kazanması için de bir kat krom kaplama uygulanır.

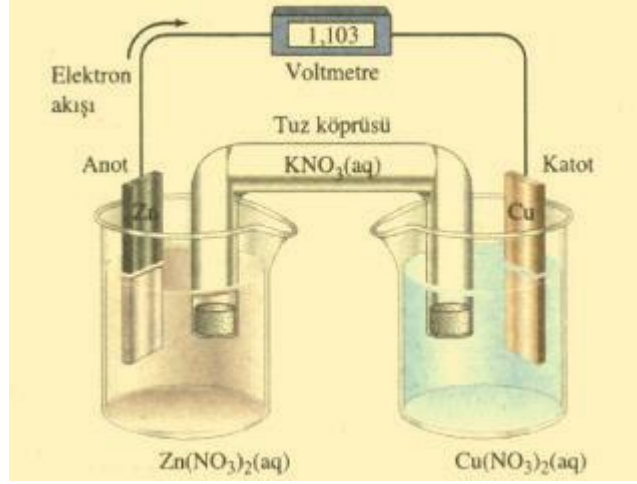
Elektrolitik kaplamaların özellikleri kaplama koşullarına hayli duyarlıdır. Kaplama banyosunun bileşimi, sıcaklığı ve kaplama akım yoğunluğu önemli etmenlerdir. Bu koşulları kontrol ederek arzulanan sertlik ve parlaklıkta kaplamalar elde edilir. Banyo sıcaklığının artırılması üzerine sertlik düşer. Böylece yumuşak, parlak olmayan ve belirli olasılıklarla çatlaksız kaplamalar elde edilir. En yaygın olan elektrolitik kaplamalar krom, nikel, kalay, çinko ve kadmiyumdur.

Elektrolitik kaplamalar, elektrokimyasal hücreler vasıtasıyla gerçekleştirilir.

3.1.5.1 Elektrokimyasal hücreler

Bir elektrokimyasal hücre Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, her biri bir elektrolit çözeltisine daldırılmış elektrotlar içerir. İndirgenme reaksiyonu elektrot olarak katotta olurken, yükseltgenme anotta olur. Çözelti içerisinde indirgenecek tür bulunmadığında (kalmadığında) katotta H_2 oluşurken, yükseltgenecek tür bulunmadığında anotta O_2 oluşur.

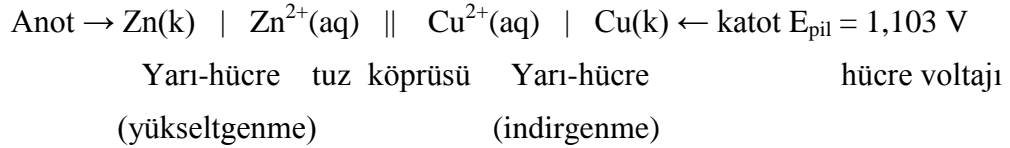
Reaktifler arası doğrudan reaksiyonu engellemek için (eskiden) çözeltiler (hücreler) arasına, içerisinde doygun tuz çözeltisi olan bir tuz köprüsü konulur.



Şekil 3.1: Şematik elektrokimyasal hücre [7].

Elektrokimyasal hücreler galvanik ya da elektrolitiktir. Galvanik hücreler elektrik enerjisini (kendiliğinden) depolayan pillerdir. Bir elektrolitik hücrenin çalışması için dışarıdan elektrik enerjisi verilmesi gereklidir.

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



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

3.2 Elektrolitik Kaplamanın Kalitesi Üzerine Etki Eden Faktörler

3.2.1 Akım yoğunluğu

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki farklı etkisi vardır. Akım yoğunluğu arttıkça kristallerin oluşma hızı artar, kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da arttıkça katotta deşarj olan metal iyonları çözelti

içerisinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir. Bunun sonucunda kaplama homojen olmaz ve kaplama kalitesi bozulur. Siyah, süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir.

3.2.2 Konsantrasyon ve karıştırma

Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince ve taban metale iyi yapışma özelliğine sahip bir kaplama elde edilir.

Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacıyla banyoda kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca banyonun periyodik aralıklarla filtre edilmesi çok faydalıdır. Elektrolite hava ile (düşük basınçta) hareket de verilebilir fakat dipteki tortular, pislik vs. elektrolitte devamlı sirkülasyon yapacağı için kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır.

3.2.3 Sıcaklık

Sıcaklık artışı bir taraftan difüzyonu arttırdığından 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, ayrıca hidrojen aşırı gerilimi azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır.

3.2.4 Taban metalin ve elektrolitin özellikleri

Kaplamanın kalitesi üzerinde taban metalin etkisi büyüktür. Özellikle döküm parçaların kaplanması çok dikkat ister. Soğuk ve dikkatsiz bir dökümde yapı poroz olduğundan kaplama sonucunda bir müddet sonra kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu kaplamanın kötü olduğundan değil, taban metalin bozuk oluşundan kaynaklanmaktadır.

Kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu bilinmektedir. Özellikle kadmiyum, çinko, bakır, altın ve gümüşün kaplamalarında bu metallerin çifte tuzları çözündürmek suretiyle elektrolit hazırlanır.

3.2.5 pH'in etkisi

Elektrolit ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay) ya da alkalik karakterde ve alkalik siyanürle (siyanürlü çinko, kadmiyum) hazırlanır. Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini derhal etkileyecek ve kaplama kalitesini bozacaktır [8].

3.3 Elektrolitik Çinko (Galvaniz) Kaplamalar

3.3.1 Çinko kaplamaların özellikleri

Çinko, ergime sıcaklığı (420°C) düşük bir metaldir. Rekrizalizasyon sıcaklığı oda sıcaklığının altında olduğundan mekanik işleme sertleşmez. Ancak içerdiği safsızlıklarla alaşım elemanları rekrizalizasyon sıcaklığını yükseltir.

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

Sulu ortamda çinkonun korozyon hızı çözülmüş oksijen miktarı ile yükselir. Çözülmüş karbondioksit gazı suyun doyma endeksini belirlediğinden ayrıca önem taşır. Doğal olarak yumuşak sular sert sulara oranla çinko için daha saldırgandır. Çinko, su içermeyen organik sıvılara (Cl₂, H₂S) dayanıklıdır [4].

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

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

Çinko kaplama yumuşaktır, bu nedenle el ile temasında parmak izi kalır.

Çinko kaplamalar, iyi yapışabilme ve şekil verilebilme, ana malzemenin yapısal ve mekanik özelliklerinin kaplama sırasında neredeyse hiç bozulmaması gibi fiziksel özelliklere sahiptirler. Çinko kaplama tesisleri diğer kaplama tesislerine göre daha basittirler. Böylece çinko kaplama; gerek ilk yatırım, gerekse işletme giderleri açısından diğerlerinden avantajlı hale gelmektedir.

3.3.2 Pasivasyon

Parmak izini önlemek, dekoratif bir görünüm kazandırmak ve kaplamanın korozyon mukavemetini arttırmak basit bir işlem ile gerçekleştirilebilir. Bu amaçla kromat kaplama ya da pasivasyon denilen bir işlem uygulanır.

Pasivasyon, genellikle çinko parçalara tuzlu sudan korumak amacıyla metal üzerine koruyucu bir kromat tabaka biriktirmedir. Çinko parçalara düşük pH=2 değerinde tutulan lityum kromat banyosuna daldırılarak pasivasyon uygulanır. Çinko kromat tabakası çinkonun anodik çözünmesi ve ardından çinko ve kromat iyonlarının reaksiyonu ile oluşan çinko kromat ile meydana gelir. Korozyon koruması, oksijenin anyon okside dönüşerek elektrokimyasal reaksiyonların engellenmesi ile sağlanır. Oksijenin anyon okside dönüşmesi aynı zamanda çinkonun iyonizasyonu ile açığa çıkan elektronları harcamaktadır [5].

Kromatlama (pasivasyon) banyoları krom esaslıdır. Altı değerlikli yani Cr^{6+} iyonu içeren işlemler heksavalent pasivasyon, üç değerlikli yani Cr^{3+} iyonu içeren işlemler trivalent pasivasyon adını alır. Cr^{6+} değerlikli krom atığının bir ön arıtma gerektirmesi ve doğayı zehirlenmesi birçok sanayide yasaklanmasına neden olmuştur.

Bu pasivasyon tabakası, uygulanan formülasyona göre muhtelif dekoratif renklere sahiptir. Ayrıca bu pasivasyon tabakasına şeffaf ya da renkli koruma tabakası uygulanarak korozyon mukavemeti biraz daha arttırılabilir. Bu koruma banyoları organik (reçine esaslı) veya inorganik (silikat) esaslıdır.

3.3.3 Çinko kaplama banyolarında meydana gelen hatalar

Çinko kaplamalarda karşılaşılan hataların sebepleri ve çözümleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Karşılaşılan hataların başlıca nedenleri temizlemenin yetersiz oluşu, metal miktarının fazla veya az oluşu ile akım yoğunluğunun istenilen düzeyde olmamasıdır.

Çizelge 3.1: Çinko kaplama banyolarında meydana gelen hatalar, sebepleri ve çözümleri [8].

Görülen Hata	Muhtemel Sebebi	Hatanın Giderilmesi
Kaplamanın kısa süre sonunda soyulması	a) Ön temizlemenin yetersiz olması b) Asitle dağlama süresinin uzun tutulması	a) Sıcak ve elektrolitik yağ almalara dikkat edilmelidir. b) Süre kısaltılmalıdır.
Kabarıklı Kaplama	a) Kötü (yetersiz) temizleme işlemi b) Parça üzerinde film tabakası (kirlilik) kalması c) Elektrolitte fazla miktarda serbest CN veya NaOH mevcudiyeti ve yabancı metaller olması	a) Ön temizleme ve terkiplerine dikkat edilmeli b) Bol su ile yıkamalı c) Analiz değerleri kontrol edilip ayarlanmalı
Çalışma esnasında anot yüzeyinin çok siyahlaşması	Elektrolitte serbest siyanür miktarı çok düşük	Analiz yapılarak CN ilave edilmelidir.
Çalışma esnasında anot yüzeyi çok parlaktır.	Elektrolitte aşırı siyanür ve NaOH mevcudiyeti	Analiz yapılmalı, $M_{faktör}$ kontrol edilmeli, metal iyonları gerekebilir.
Aşırı gaz çıkışı	Fazla serbest CN mevcudiyeti	Elektrolite $Zn(CN)_2$ katılmalı
Kaba (sert) kaplama	a) Metal miktarı çok yüksek b) Temizleme noksanlığı	a) Anot yüzeyi ayarlanmalı veya paslanmaz anot (yedek) asılmalı b) Banyo filtre edilmelidir.
Mat kaplama (tromelde)	a) Akım yoğunluğu yüksek b) Serbest siyanür düşük c) Temizleme yetersiz d) Parlatıcı eksik e) Fazla polisülfür var	a) Akım yoğunluğu maksimum 1-1,5A/dm ² olmalı b) Analize göre siyanür katılmalı c) Temizlemelere dikkat edilmeli d) Parlatıcı katılmalı e) Kurşun karbonatla çöktirip filtre edilmeli
Kaplama silindiğinde veya hafifçe kazındığında kaplamanın yokluğu veya kaplama çok ince görülmekte	a) Çok düşük akım yoğunluğu b) Anot yüzeyi çok az c) Metal miktarı yetersiz d) Serbest siyanür çok fazla e) Karbonat teşekkülü	a) Akım yoğunluğunun ayarı 1-1,5A/dm ² olmalı b) Anot yüzeyi arttırılmalı c) Analize göre $Zn(CN)_2$ ilavesi yapılmalı d) NaOH ilavesi yapılmalı e) Soğutarak çöken karbonatı almalı
Kaplama kuruduktan sonra lekelenme	a) Yetersiz ve kirli suda yıkama b) Kuruduktan sonra yüzeyde tozlu tortu oluşuyor.	a) Yıkama sularına dikkat edilmeli (devamlı akar su) b) Kurutma santrifüjde yapılmalı
Mat kaplama	a) Parlatıcı eksik b) Banyo sıcaklığı çok yüksek	a) Parlatıcı katılmalı b) Elektrolit soğutulmalı
Malzeme kaplama almıyor	a) Anotlar pasifleşmiş b) Kaplanacak malzeme (döküm) pasifleşmiş	a) Anotlar temizlenmeli, aktifleştirilmeli b) Malzemeleri siyanür çözeltisinde veya seyreltik HNO_3 'te aktifleştirin

3.4 Nikel Kaplamalar

Nikelin elektrot potansiyeli hidrojeninkine oranla 0,25 Volt daha aktiftir. Ancak bu potansiyel farkının küçük olması nikelin hidrojen reaksiyonu ile korozyona eğilimli olmadığını gösterir. Nikelin korozyon hızı ortamda çözünmüş oksijen miktarı ile artar. Diğer yandan, ortamda bulunan oksijen nikelin yüzeyinde oluşan koruyucu tabakanın kararlılık kazanmasını sağlar. Bu nedenle, oksijen içeren ortamların tümü ile nikel için saldırgan oldukları şeklinde bir genellemeye gidilemez. Oksitleyici asitleri (HNO_3), $FeCl_3$, $CuCl_2$ gibi kuvvetli oksitleyici tuzları içeren çözeltiler nikelin dayançlı olmadığı ortamlar için verilebilecek diğer örnektir.

Nikelin diğer metallere üstünlük sağlayan en önemli özelliği bazik ortamlara ileri düzeyde dayançlı olmasıdır. Nikel dayanç sıralamasında gümüşten sonra ikinci yeri almaktadır. Nikel bu dayanıcı ergimiş bazik tuzlara karşı da korur [4].

3.4.1 Elektrolitik nikel kaplamalar

Nikel, elektrolitik kaplamada kullanılan en önemli metallere biridir. Nikel kaplamalar tek başına endüstriyel olarak korozyondan koruma amacıyla kullanılmaktadır.

Nikel kaplama, çelik, pirinç ve diğer temel metallere ince bir bakır film üzerine veya tek başına koruma ve dekoratif amaçla uygulanan en eski elektrolitik metal kaplamalardan biridir.

Elektrolitik nikel kaplamada, metal tuzlarını içeren elektrolit çözeltisinden geçen doğru akım ile kaplama metali, taban metal üzerine birikir. Taban metal katot, kaplanacak metal anottur [3].

Elektrolitik nikel kaplamalar, banyo bileşimi ve çalışma koşullarına bağlı olarak çok çeşitli özelliklere sahiptir. Genel amaçlı nikel kaplamalar kükürt içermeyen Watts, sülfamat ve floborat banyolarıyla elde edilmektedir. Kırsal, deniz ve endüstriyel atmosferlerde demir, bakır veya çinko esaslı alaşımları korozif saldırılara karşı korumak amacıyla nikel kaplamalar kullanılmaktadır. Buna ek olarak dekoratif amaçlarla da tercih edilmektedir.

3.4.1.1 Watts banyosu

Watts banyolarında nikel iyonu içeriğinin büyük bir kısmını nispeten ucuz olan nikel sülfat oluşturur, yüksek akım yoğunluklarında yüksek nikel sülfat konsantrasyonu istenmektedir.

Nikel klorür anot yenimine yol açmaktadır. Yüksek klorür konsantrasyonu sınır akım yoğunluğunu artırır, oyuklanma ve küresel büyümeyi azaltır, iletkenliği ve katodun etkinliğini artırır. Yüksek klorür içeren banyoların gerilimi yüksek ve daha koroziftir. Nikel klorür içeriği 55-70 g/L olduğu takdirde kaplamanın sertliği ve çekme dayanımı minimum, uzaması ise maksimum değere ulaşmaktadır.

Borik asit nikel kaplama çözeltisinde pH'ı dengede tutmak amacıyla kullanılır. 45 g/L gibi yüksek konsantrasyonlarda herhangi bir etki gözlenmemiştir. 30 g/L'den az konsantrasyonlarda yüksek akım yoğunluğunda farkedilir durumlar ortaya çıkmaktadır: kaplama donuk ve borik asitin 15-23 g/L olduğu konsantrasyonlarda çatlaklı olmaktadır. En uygun pH aralığı 3-4'tür.

Sülfamat banyosu düşük gerilim, geniş çalışma aralığı ve kontrol kolaylığı sağlamaktadır. Yüksek nikel sülfamat çözünürlüğünden dolayı diğer nikel banyolarına göre daha yüksek nikel konsantrasyonu, düşük işlem sıcaklığı ve daha yüksek kaplama oranına olanak sağlamaktadır [9].

3.4.1.2 Sülfamat banyosu

Sülfamat nikel kaplama banyoları düşük artık gerilme istenen uygulamalarda ve yorulma çatlama müsaite nesnelere kaplanmasında kullanılmaktadır. Çelik krank milleri, yorulma dayanımı kaybını en aza indirmek için, korozyon ve aşınma dayanımı sağlamak amacıyla sülfamat banyosu kullanılarak nikel kaplanmaktadır. Yüksek kaplama hızları gerektiğinde sülfamat banyosuna küçük bir miktar nikel klorür anot pasifliğini en aza indirmek amacıyla eklenmektedir [9].

3.4.1.3 Floborat banyosu

Nikel kaplama banyolarının bileşimleri, işlem koşulları ve kaplamaların mekanik özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Nikel kaplama banyolarının bileşimi, işlem koşulları ve özellikleri [9].

Bileşim, durum veya özellik	Watts banyosu	Sülfamat banyosu	Floborat banyosu
Bileşim			
Nikel sülfat, NiSO ₄ .6H ₂ O	225-410 g/L	-	-
Nikel klorür, NiCl ₂ .6H ₂ O	30-60 g/L	0-30 g/L	0-15 g/L
Nikel sülfamat, Ni(SO ₃ NH ₂) ₂	-	263-450 g/L	-
Nikel floborat, Ni(BF ₄) ₂	-	-	225-300 g/L
Nikel konsantrasyonu	55-105 g/L	62-113 g/L	55-80 g/L
Borik asit, H ₃ BO ₃	30-45 g/L	30-45 g/L	15-30 g/L
Katkı maddesi (Karınçalanmaya karşı)	0,03-0,075mL/L	0,03-0,075mL/L	0,03-0,075mL/L
İşlem koşulları			
pH	1,5-5,2	3-5	2,5-4
Sıcaklık	46-71°C	38-60°C	38-71°C
Akım yoğunluğu	1-10 A/dm ²	2,5-30 A/dm ²	2,5-30 A/dm ²
Kaplamanın mekanik özellikleri			
Çekme dayanımı	345-690 MPa	380-1070 MPa	380-830 MPa
Vickers sertliği	100-250 HV	130-600 HV	125-300 HV
50mm'deki uzama	% 10-35	% 3-30	% 5-30
Gerilme	105-205 MPa	3-110 MPa	90-205 MPa

Floborat banyosu geniş bir nikel konsantrasyon, sıcaklık ve akım yoğunluğu aralığında uygulanabilmektedir. Floborat banyosu ile elde edilen kaplama, mekanik

ve fiziksel özellikler bakımından Watts banyosu ile elde edilen nikel kaplamaya benzerdir. Bu nedenle Watts banyosu ile kaplanabilen nesnelere veya yüksek kaplama hızı gerektiren durumlarda tercih edilebilmektedir [9].

3.4.2 Elektrolitik nikel kaplamada safsızlıkların kaplama kalitesine etkisi

Nikel elektrolitik kaplama çözeltilerinde safsızlıkların etkileri şunlardır:

- Alüminyum ve silisyum orta ila yüksek akım yoğunluğu olan alanlarda genellikle ince bir sis, birikimde ince pürüzlülük oluşturur.
- Demir pürüzlülük oluşturur.
- Çözeltideki kalsiyum sülfat, kalsiyum olarak 60 °C'ta 0,5 g/L'yi geçerse, kalsiyum sülfatın çökmesinin sonucu olarak kalsiyum iğne yapısında pürüzlülüğe yol açar.
- Kromat halindeki krom; koyu çizgilere, yüksek akım yoğunluğu gaz çıkışına yol açar ayrıca, kaplamanın kalkmasına yol açabilir.
- Üç değerli krom; demir, silisyum ve alüminyumun oluşturduğuna benzer, ince bir sis ve pürüzlülük oluşturabilir.
- Bakır, çinko, kadmiyum ve kurşun düşük akım yoğunluğu alanları, ince bir sis ve koyu/kara birikimler oluşmasına yol açar.
- Organik kirlilikler, parlak birikimde ince bir sis veya bulutlanma oluşturabilir ve özellikle mat istenen birikimleri parlak veya yarı parlak hale getirebilir [8].

3.4.3 Nikel kaplama banyolarında meydana gelen hatalar

Nikel kaplama banyolarında karşılaşılan hatalar ve bu hataların çözümleri Çizelge 3.3'te görülmektedir. Yetersiz ön temizleme, elektrolitin kirliliği, aşırı hidrojen çıkışı ve akım yoğunluğunun ayarlanamaması karşılaşılan başlıca problemlerdir. Bu problemlerin çözümü için kaplama yapılacak taban malzemenin ve anot yüzeyinin temizliğine dikkat edilmeli, akım yoğunluğu optimum düzeyde tutulmalıdır.

Çizelge 3.3: Nikel kaplama banyolarında meydana gelen hatalar, sebepleri ve çözümleri [8].

Görülen hata	Muhtemel sebebi	Hatanın giderilmesi
Mat lekeler	Yetersiz ön temizleme	Sıcak ve elektrikli yağ almaya ve ara yıkamalara dikkat edilmelidir.
Koyu mat kaplama	Elektrolitte yabancı metalik kirlilik var	Devamlı selektif temizleme yapılmalı ve anot temizliğine dikkat edilmelidir.
Sarı kaplama	Organik kirlilikler olabilir	Aktif kömürle temizlenmelidir.
Pürüzlü kaplama	a)Elektrolit kirlenmiş b)Aşırı parlatıcı katılmış c)Nemlendirici çok az d) pH değeri çok düşük	a) Selektif temizleme yapılmalıdır b) Akım yoğunluğunu arttırarak çalışılmalı c) Nemlendirici katılmalı d) pH değeri 3,8-4.2 aralığına getirilmeli
Poroz ve kabuklu kaplama	a) Aşırı hidrojen çıkışından b) Alkalik yağ almadan taşınma olabilir	a) Elektrolite nemlendirici katılmalı b) Aktif karbonla çöktürüp elektrolit temizlenmeli
Parlatıcı sarfiyatı artmış	Elektrolitin aşırı kirlenmesi	Elektrolit filtre edilmeli, anot yüzeyi ve anot torbaları temizlenmeli
Anot erimesi zayıf	Elektrolitte klorür miktarı düşük	Elektrolite analiz değerine göre NiCl ₂ eritilmeli
Kaplama yaprak yaprak soyulmakta	a) Yetersiz ön temizleme b) Arada akım kesilmiştir c) Anot yüzeyi fazladır d) Akım yoğunluğu çok yüksektir	a) Sıcak ve elektrikli yağ alma ile ara yıkamalara dikkat edilmeli b) Kontak yerleri temizlenmeli c) Anot eksiltilmeli d) Akım yoğunluğu ayarlanmalı
Koyu renk kaplama	Elektrolite yabancı metaller karışmıştır (Zn, Cu gibi)	Selektif temizleme yapılmalı

3.5 Kaplama Kalınlığı ve Önemi

Metalik kaplamalarda kaplamanın altlık metali koruma mekanizmasına bağlı olarak kaplama kalınlığı oldukça önemlidir. Çinko kaplamalar gibi çelik üzerine kaplandığında kendini feda ederek çözünen kaplama malzemelerinde kaplama miktarı ve kaplama kalınlığı, bulunduğu ortama da bağlı olarak kaplama ömrünü belirlemektedir.

Kaplama kalınlığı ölçüm yöntemleri farklı standartlarca açıklanmıştır. İlgili standartlar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4: Kaplama kalınlığı ölçüm yöntemleri standartları.

Standart Numarası	Standart Adı
TS EN ISO 4518	Metalik Kaplamalar-Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi-Profilometrik Metot
TS 3179 EN ISO 2177	Metalik Kaplamalar-Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi- Anot Çözümlü Kulometrik Yöntem
TS 7361	Kaplama Kalınlıklarının Tayini-Komparatör Metodu ile
EN ISO 1463	Metallic and Oxide Coatings-Measurement of Coating Thickness-Microscopical Method (ISO 1463:2003)
TS 3181 EN ISO 3497	Metalik Kaplamalar-Kaplama Kalınlığının Ölçülmesi-X-Işınlı Spektrometrik Metotlar
TS 11198 EN ISO 3543	Metalik ve Metalik Olmayan Kaplamalar-Kalınlık Ölçümü-Beta Geri Saçılma Metodu
TS EN ISO 3892	Metalik Malzemeler Üzerinde Dönüşüm Kaplamaları-Birim Alandaki Kaplama Kütlesinin Tayini Gravimetrik Metotlar
TS 1729 EN ISO 2064	Metalik ve Diğer İnorganik Kaplamalar-Kalınlık Ölçümüne Dair Tarifler ve Kurallar

3.5.1 Metalik kaplamalarda kaplama kalınlığı tayini yöntemleri

3.5.1.1 Profilometrik metot

Bu yöntem, kaplama yüzeyi ve ana malzeme yüzeyi arasında bir kademe oluşturulup, bu kademenin yüksekliğinin bir yüzey profili kaydedici cihazla kaydedilerek kaplama kalınlığının ölçülmesini tariflemektedir.

Bu metot, kaplama kalınlığı 0,01 µm'den 1000 µm'ye kadar düz yüzeylerde ve uygun önlemler alınmasıyla silindirik yüzeylerde uygulanmaktadır. Çok küçük kalınlıkların ölçümü için oldukça uygundur fakat 0,01µm'den daha küçük kalınlıklar için yüzey düzgünlüğü çok önemli olup, bu metodun elektronik iğneli cihazların ölçümlerinin en düşüğü için sürekli kullanılması önerilmemektedir.

Bu yöntem, kaplamanın bir kısmının çözündürülmesiyle (kabul deneyi) veya kaplamadan önce ana malzemenin bir bölümünün maskelenmesiyle (imalat muayenesi) bir kademenin oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Bir yüzey profil kaydedici cihaz kullanılarak kademe yüksekliği ölçülmektedir. Bunun için iki tip cihazdan biri kullanılabilir:

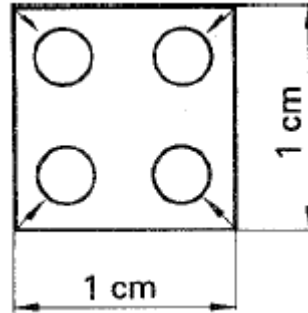
a) Elektronik iğneli cihazlar: Bunlar yüzey analizcileri ve yüzey profili kaydediciler olarak bilinirler. Genellikle yüzey pürüzlülüğünü ölçmede kullanılırlar fakat bu standardın amacı için bir kademenin profilini kaydetmede kullanılmaktadırlar. Bu cihazlar 0,005 µm - 250 µm arası kalınlıklar için kullanılmaktadır.

b) Elektronik indüklemeli karşılaştırıcılar: Bunlar yapı olarak daha basittir. Bunlar 1µm - 1000 µm arası kalınlıklar için kullanılmaktadır.

Ana malzeme üzerinde herhangi bir zarara neden olmadan kaplamanın bir kısmı ortamdaki uzaklaştırılır. Kademenin tepe kısmı hiçbir şekilde tahrip edilmemeli veya bozulmamalı, kademenin tabanında kaplamadan hiç eser kalmamalıdır.

Uygun bir malzeme kullanılarak, çözündürülecek kısmın haricindeki bölgeler maskelenir. Ana malzemeye zarar vermeyen bir madde ile maskelenmemiş bölgenin kaplaması çözündürülür ve sonra maskeleyen malzemesinin bütün artıkları ortamdaki uzaklaştırılır. EN ISO 2177(TS 3179) standardında açıklanan anodik çözündürmeyle kalınlığın kulometrik ölçümü için kullanılan hücre ile aynı bir elektrolitik hücre kullanılarak kaplamanın küçük bir bölgesi çözündürülür.

Küçük hücre ile üretilen dairenin çapı boyunca iğnenin bir devirlik hareketi iki kademenin profilini vermektedir. Şekil 3.2'de gösterildiği gibi 1cm²'lik bir referans alan üzerinde EN ISO 2064 (TS 1729) standardında tanımlanana uygun ölçülen en düşük kalınlığa uygun olabilmesi için, 1cm² içinde dört küçük dairesel alanın kaplamasının ortamdaki uzaklaştırılması, kademe profilinin kaydı ve dört köşenin her birine en yakın yerden kademe yüksekliğinin ölçülmesi önerilmektedir.



Şekil 3.2: 1cm²'lik referans alan [10].

Bazı durumlarda kademe, ana malzemenin kaplamadan önce maskelenmesiyle oluşturulmaktadır. Maskelenen alan mümkün olduğunca küçük seçilerek (1 veya 2 mm çaplarında) elde edilen kenarların ölçüme mani olmaları ortadan kaldırılmalıdır.

Kademenin her bir alt ve üst kaydının ortasından ortalama bir çizgi çizilip, iki ortalama çizgi üst üste gelene kadar uzatılmalıdır. Kademenin orta noktasındaki iki ortalama çizgiden kademe yüksekliği belirlenmektedir [10].

3.5.1.2 Anot çözümlü kulometrik yöntem

Bu yöntem sadece iletken kaplamalar için geçerlidir. Bu yöntemle deneye tabi tutulabilecek kaplama ve metal taban malzemelerin tipik bileşimleri Çizelge 3.5'te

verilmiştir. Diğer bileşimler şu anda kullanılmakta olan elektrolitlerle deneye tabi tutulabilir ya da yeni elektrolitler geliştirilebilir, ancak her iki durumda da tüm sistemin uygunluğu kanıtlanabilmelidir.

Bu yöntem çok katlı sistemlere de uygulanabilir, örneğin Cu-Ni-Cr. Bu yöntem, örneğin alaşımlı bir tabakanın varlığı gibi özel niteliklerin dikkate alınması şartıyla, çeşitli yollarla uygulanmış kaplamaların kalınlıklarının ölçülmesinde kullanılabilir. Bazı durumlarda difüzyon tabakalarının varlığı ve kalınlığı da ölçülebilir. Ayrıca silindirik numunelerin ve tellerin üzerindeki kaplamaların kalınlığının ölçülmesinde de kullanılabilir.

Çizelge 3.5: Kulometrik yöntemle deneye tabi tutulabilecek tipik kaplama ve taban malzeme bileşimleri [11].

Kaplama	Taban malzeme							
	Al ^a	Cu ve Cu alaşımları	Ni	Ni-Co-Fe alaşımları	Ag	Çelik	Zn	Metal dışı
Cd	X	X	X	-	-	X	-	X
Cr	X	X	X	-	-	X	-	X
Cu	X	Sadece pirinç ve bakır-berilyum	X	-	-	X	X	X
Au	X	X	X	X	X	X	-	-
Pb	X	X	X	X	X	X	-	X
Ni	X	X	X	X	-	X	-	X
Ni,otokatalitik ^b	X	X	X	X	-	X	-	X
Ag	X	X	X	-	-	X	-	X
Sn	X	X	X	-	-	X	-	X
Sn-Ni alaşımları	-	X	-	-	-	X	-	X
Sn-Pb alaşımları ^c	X	X	X	X	-	X	-	X
Zn	X	X	X	-	-	X	-	X

^a Hücre gerilimindeki değişikliği tespit etmek bazı alüminyum alaşımlarında zor olabilir.

^b Kulometrik yöntem, ancak, bu kaplamaların fosfor ve bor muhtevaları belirli bir sınırdan altındaysa kullanılabilir.

^c Yöntem, alaşımın bileşimine karşı duyarlıdır.

Alanı hassas olarak tanımlanmış kaplama, uygun bir elektrolit kullanılarak anodik olarak çözülür. Hücre gerilimince meydana gelecek ani değişiklik gözlenerek, kaplamanın gerçekten tam olarak çözülüp çözülmediği tespit edilir. Kaplama kalınlığı, kullanılan elektrik miktarından (coulomb olarak), elektrik miktarı da

a) Sabit akım yoğunluğunda yapılmışsa deneyin başlamasıyla bitmesi arasında geçen süreden;

b) Kaplamayı çözmek için kullanılan toplam elektrik miktarından hesaplanır.

Esnek sızdırmazlık halkasıyla donatılmış elektrolitik hücre, bilinen bir alanın deney elektrolitine maruz kalması için kaplama yüzeyine bastırılır. Hücre gövdesi metalik, örneğin paslanmaz çelik ise, normal olarak bu gövde hücre katodu görevi görür, aksi durumda hücrenin içine (bazı aygıtlarda elektrolit karıştırma mekanizmasının bir parçası olan) uygun bir katot daldırılır.

Kaplaması kaldırılacak yüzeyle temas halinde olan elektrolit mümkün olan en etkili karıştırma ile sürekli olarak yenilenmelidir. Karıştırmaya deneyden önce başlanmalıdır.

Elektrik bağlantıları gerçekleştirilir ve karıştırıcı harekete geçirilir. Anot potansiyelinde ya da hücre geriliminde ani bir değişiklik veya cihazın otomatik elektrik kesme işlemiyle kendisini belli eden kaplamanın çözülmesinin tamamlanmasına kadar elektrolize devam edilir.

Üst kaplamanın kalınlığının ölçülmesinden sonra, bir veya birkaç alt kaplamanın kalınlığı ölçülecekse, üst kaplamanın ölçme alanından tamamen uzaklaştırılmış olduğundan emin olunmalıdır. Uygun bir emme mekanizmasıyla hücre içindeki elektrolit temizlenir, halkanın içerisi damıtık veya deiyonize bir suyla iyice çalkalanarak temizlenir. Bir sonraki kaplama için cihaz kontrolleri yeniden ayarlanır, uygun bir elektrolit hücreye doldurulur ve deneye önceki gibi devam edilir. Deneylerin tamamlanmasından sonra, hücre içerisindeki elektrolit boşaltılır ve suyla çalkalanır; hücre yüzeyden kaldırılarak, halkanın kapattığı alandaki kaplamanın tam olarak çözünüp çözünmediği incelenir.

Milimetre cinsinden kaplama kalınlığı, d , aşağıdaki formülle bulunur:

$$d = 100kQE/A\rho \quad (3.1)$$

Burada,

Q: Kaplamanın çözülmesi için geçirilen coulomb cinsinden elektrik miktarıdır. Toplam yükü ölçen bir ölçü cihazı kullanılmıyorsa, Q aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$Q = It \quad (3.2)$$

Burada,

I: Akım, A;

t: Süre, s'dir.

k: Çözünme işleminin akım verimi (%100 verim durumunda 100'e eşit),

E: Deney şartlarında metal kaplamanın elektrokimyasal eşdeğeri, g/C,

A: Kaplamanın çözüldüğü alan, bir başka deyişle ölçme alanı, cm^2 ,

ρ : Kaplamanın yoğunluğu, g/cm³'tür.

Kaplama kalınlığı, d, ayrıca aşağıdaki eşitlikten de hesaplanabilir.

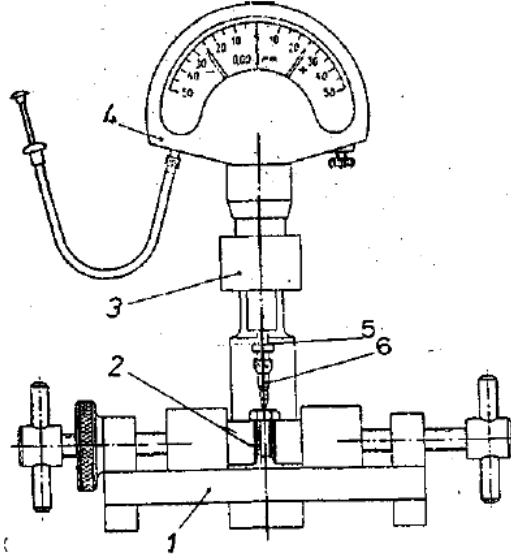
$$d = XQ \quad (3.3)$$

Burada, X, verilen bir metal kaplama, elektrolit ve hücre için bir sabittir.

X'in değeri, ya sızdırmazlık halkası içindeki kimyasal reaksiyona uğrayan deney numunesinin alanı, anodik çözünmenin verimi (genellikle %100) ve kaplama metalinin elektrokimyasal eşdeğerliğiyle yoğunluğundan kuramsal olarak hesaplanır ya da bilinen kalınlıkta bir kaplamanın ölçülmesiyle deneysel olarak tespit edilebilir [11].

3.5.1.3 Komparatör metodu

Bu metod uygulanmadan önce, kaplama kalınlığının ölçülmesi söz konusu olan malzeme üzerindeki kaplama aynen korunarak Şekil 3.3'te gösterilen ölçme düzeneği vasıtasıyla yükseklik değeri okunur. Bu işlem en az 3 defa tekrar edilerek okunan değerlerin aritmetik ortalaması alınır.



Şekil 3.3: Komparatör metodu ölçüm düzeneği [12].

- | | |
|-------------------|------------------|
| 1- Ölçme tablası | 4- Komparatör |
| 2- Deney numunesi | 5- Ölçme mili |
| 3- Sütun | 6- Ölçme başlığı |

Bundan sonra malzeme üzerindeki kaplama çıkartılıp temizlendikten sonra, aynı yerden tekrar en az 3 defa daha ölçmek suretiyle aritmetik ortalama değeri alınır. Bu her iki ortalama değeri farkı, o kaplamanın kalınlığını verir.

Her kaplama malzemesine göre çözülme kimyevi, elektrolitik veya mekanik olarak sağlanmalıdır; çözeltiler için analiz saflığında tepkime maddesi ve damıtılmış su kullanılmalıdır.

Kimyevi çözücüler:

- Çelik üzerindeki kadmiyum ve çinko kaplamanın çözülmesi: 500ml'lik hidroklorik asit (20°C'de 1,18 g/cm³ yoğunluğunda), içinde 3,2 g antimon(III) klorid SbCl₃ veya 2 g antimon (TTT) oksit Sb₂O₃ inhibitör (önleyici) olarak çözülmelidir. Buna bağlı olarak 1 l'lik çözelti su ile doldurulmalıdır.
- Çelik üzerindeki çinko kaplamanın çözülmesi: 875 ml'lik hidroklorik asit (20°C'de 1,18 g/cm³ yoğunluğunda) içinde 32 g antimon (III) klorid SbCl₃ veya 20 g antimon (TTT)-oksid Sb₂O₃ inhibitör (önleyici) olarak bulunmalıdır. Buna bağlı olarak 1 l'lik çözelti su ile doldurulmalıdır.

Şayet esas maddeye tesir etmediği takdirde, antimon bağlantı yerlerinde organik inhibitörlerde kullanılabilirler.

Elektrolitik çözücüler:

- Çelik üzerindeki kadmiyum, bakır, nikel, bakır-nikel ve çinko kaplamanın çözülmesi 100g amonyum nitrat NH₄NO₃, 1 l'lik çözeltiliye su ile doldurulmalıdır.
- Bakır, pirinç ve bronz üzerindeki nikel kaplamanın çözülmesi 300 ml'lik tabii hali bozulan etanol C₂H₅OH içinde, 30 g amonyum klorid NH₄Cl ve 20 g 1 H-benzotriazol C₆H₅N₃ bulunmalıdır. Buna bağlı olarak, 1 l'lik çözelti su ile doldurulmalıdır.

Organik kaplamaların çözülmesi: Metalik olan esas malzeme üstündeki lak ve benzeri organik kaplamalar, kullanılan lak çözücü maddelerle çözünürler.

Komparatör, ölçme miline uygun olarak dik yönde yönlendirilmiş olmalıdır. Komparatörün ölçme milinin ekseni, kalınlığı ölçülecek olan kaplama yüzeyine dik gelmelidir; ölçme milinin ucundaki ölçme başlığının aynı yer üstündeki kaplamanın çözülmesinden önce ve sonra tatbik edilmesi mecburiyeti vardır.

Tatbikat sırasında, ölçme mili birkaç defa kaplama üstüne indirilerek komparatör üzerindeki ibrenin gösterdiği her değer okunmalıdır. Bundan sonra ölçme mili yukarıya kaldırılmalı ve kaplamanın çözülmesine geçilmelidir.

Esas malzemenin bu durumda serbest kalan ölçme yüzeyi üstüne, ölçme milinin yeniden indirilmesinden sonra, kaplamanın çözülmeden önceki ve sonraki yükseklik farkından, ölçme yapılan yerdeki kaplama kalınlığı bulunur.

Ölçme milinin indirilip göstergenin okunması birkaç defa tekrar edilmelidir. Bu esnada en büyük ve en küçük kalınlık değerleri arasındaki fark 2 mikrometreden daha fazla olmamalıdır.

Kaplama kalınlığının tespit edilmesinde en az üç ayrı yerdeki ölçümler esas alınmalıdır:

1. Metalik kaplama maddesinin kimyevi olarak çözülmesinde, ölçme yeri üstüne, çözücü maddeden birkaç damla damlatılmalıdır. Şayet hidrojen gelişmesi sona ererse çözülme olayının sonuna gelinir, çözücü vasıta, antimon bileşiklerini ihtiva ettiği takdirde meydana gelen siyah kısım silinip temizlenmelidir.

Kontrol edilen yerin üzerindeki örtünün tamamının çözülmesi hususunda şüphe meydana gelirse, muayene yeri üstüne tekrar çözücü madde damlatılmalı ve hidrojenin teşekkül edip etmediği gözlenmelidir.

2. Metalik kaplama maddelerinin elektrolitik olarak çözülmesinde, deney numunesi anod olarak teşkil edilmelidir. Püskürtme borusunun memesi, ölçme yerinden 2-3 mm uzağına, gümüş elektrod (katod) deney numunesine değdirilmeden getirilmelidir. Çözücü akım, bir ölçme aygıtı üzerinde okunmalı ve kayıt edilmelidir. Şayet çözülme akımı takriben bir önceki değer yarısı mertebesine düştüğünde, çözülme olayı tamamlanmış olmalıdır. Bu çözülme olayı esnasında, elektrodların ara mesafeleri değiştirilmemelidir.

Kaplama ve esas malzeme renk bakımından farklı olduğunda, çözülme olayının sonunda ölçme yeri sabası içinde kalan elektrolit artıklarının silinip temizlenmesinden sonra, görülebilen renk farkından kaplama ve esas malzeme birbirinden ayırt edilir.

3. Organik kaplama maddesinin çözülmesi için, çözücü maddeden birkaç damla, ölçme yerinin üstüne damlatılmalıdır. Yumuşayan kaplama maddesi, pamuk veya ahşap vasıtasıyla esas malzemeye zarar vermeden itinalı olarak temizlenmelidir. Tatbikat, ölçme yerinde esas malzeme görülünceye kadar tekrarlanmalıdır.

Kaplamanın ve esas malzemenin üst yüzeyleri ne kadar pürüzlü olursa, ölçme güvenilirliği o kadar az olur. Bu sebeple yüzey pürüzlülüğü ayrı ayrı olmak üzere temsil edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak tespit edilmelidir.

Üst yüzey üzerinde pislik vs. bulunmamalıdır, aksi takdirde uygun tarzda temizlenmesi gerekir.

Herhangi bir sebeple izole edilmiş bulunan kaplamalar, kimyevi veya elektrolitik çözücüyü etkilemeyeceğinden ölçümlerde bu faktör dikkate alınmalıdır. Nikel kaplama üzerinde dekoratif krom kaplama varsa, bunun da ölçmeden önce çözülmesi gerekir.

Bu metotta elde edilen her değerın +%20'si kadar olan bir hata payı kabul edilmelidir. 20 mikrometrenin altındaki kalınlık değerine sahip bulunan kaplamalarda, +3,6 mikrometrelik ölçme hatası bulunabileceği kabul edilmelidir [12].

3.5.1.4 Mikroskobik metot

Bu standart metalik kaplamaların, oksit tabakalarının, seramik veya cam emaye kaplamaların yerel kalınlıklarının ölçümü için optik mikroskop kullanılarak kaplama kalınlığı ölçümünü kapsamaktadır.

Test numunesi kesilir ve monte edilir. Monte edilen numunenin kesiti zımparalanır, parlatılır ve dağlanır. Kaplama kesit kalınlığı kalibre edilmiş ölçekle ölçülür.

Kaplama kalınlığı aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$d = d' \cos \alpha \quad (3.4)$$

d: $\alpha=0^\circ$ olduğu andaki kaplama kalınlığı

d': $\alpha \neq 0^\circ$ olduğu durumda ölçülen kaplama kalınlığı

3.5.1.5 X-ışını spektrometrik metotlar

Bu standardın uygulandığı ölçme metotları temel olarak birim alandaki kütleyi tayin eder. Kaplama malzemesinin yoğunluğunun bilinmesi ile ölçüm sonuçları kaplamanın doğrusal kalınlığı olarak ifade edilir.

Ölçme metotları üç katmana kadar kaplama sistemlerinin veya 3 bileşenli tabakaların kalınlık ve kimyasal bileşimlerinin aynı anda ölçülmesini sağlar.

Verilen kaplama malzemelerinin uygulamadaki ölçme aralıkları analiz edilecek karakteristik X-ışını floresansının enerjisi ve kabul edilebilir ölçüm belirsizliği ile tayin edilir. Metot, kullanılan cihaz sistemi ve işlem yöntemlerine bağlı olarak farklılık gösterebilir.

Kaplamanın birim alandaki kütlesi (yoğunluk bilindiğinde doğrusal kaplama kalınlığı ile) ve ikincil radyasyon şiddeti arasında bir ilişki vardır. Bu ilişki pratik cihaz sistemi için birim alandaki kütlesi bilinen standart kalibrasyon kaplamaları kullanılarak elde edilen kalibrasyonla doğrudan tesis edilir. Kaplama malzemesinin yoğunluğu bilindiğinde ve gerçek yoğunluk değeri verildiğinde bu tip standartlar doğrusal kalınlıktaki kaplamalara sahip olurlar.

Floresans şiddeti elementlerin atom numarasının bir fonksiyonudur. Üst kaplama, ara kaplama (varsa) ve taban malzeme farklı elementlerden oluştuğunda, kendi elementlerinin karakteristiklerinde radyasyon oluştururlar. Uygun bir dedektör sistemi ayarlanarak bir veya daha çok enerji bandı seçilebilir. Cihaz, üst kaplama veya üst ve bazı ara kaplamaların kalınlığını ve/veya kimyasal bileşimini aynı anda ölçebilir.

Yüksek gerilimli X-ışını tüpü ile üretim: X-ışını spektrometrik metotlarla kaplamaların kalınlığını ölçme, monokromatik veya polikromatik x radyasyonunun şiddetli (yoğunlukla dar) demeti ile taban malzemenin birlikte etkileşimine dayanır. Bu etkileşim kaplama/kaplamalar ve temel malzemeyi oluşturan elementlerin özelliği olan farklı dalga boylarının, ikincil radyasyonun veya enerjilerinin oluşmasına neden olur. Üretilen radyasyon, yüksek gerilimli X-ışını tüp jeneratöründen ya da uygun radyoizotoplardan elde edilir.

Uygun uyarıcı radyasyon, X-ışını tüpüne yeterli gerilim uygulandığında ve kararlı şartlarda bir X-ışını tüpü ile elde edilir. Çoğu kalınlık ölçümleri için uygulama gerilimi 25 kV - 50 kV arasındadır. Ancak düşük atom numaralı kaplama malzemeleri için ölçümlerde, gerilimlerin 10 kV'a kadar düşmesi gerekebilir. Bazı uygulamalar için X-ışını tüpü ile numune arasına yerleştirilen birincil filtrenin kullanımı ölçüm belirsizliğini azaltır.

Bu metodun başlıca avantajları:

- Yönlendirme ile çok küçük ölçüm alanı üzerinde çok yüksek şiddette bir ışın demetini oluşturma kabiliyeti,
- Personel emniyet kurallarının kontrolünün kolaylığı,
- Modern elektronik metotlarla elde edilebilen yayılmanın potansiyel kararlılığıdır.

Radyoizotopla üretim: Sadece birkaç radyoizotop, kaplama kalınlığı ölçmeleri için uygun olan enerji bandında gama radyasyonu yayar. İdeal olarak uyarıcı radyasyon istenen karakterdeki X-ışınlarından biraz daha fazla enerjilidir (daha kısa dalga boylu).

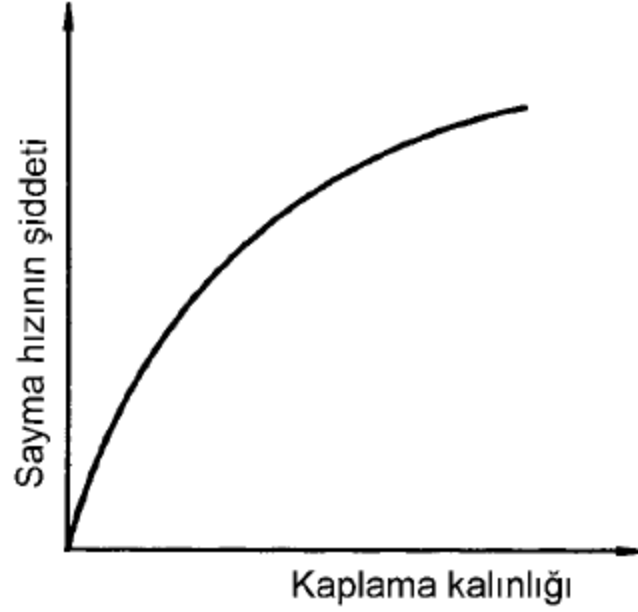
Radyoizotop üretiminin avantajları, soğutmaya ihtiyaç duymamasından dolayı cihazların daha küçük boyda olabildiğini sağlar; ayrıca radyasyon, yüksek gerilim X-ışını jeneratörlerinden farklı olarak monokromatik olup düşük zemin değer şiddeti vardır.

X-ışını tüpü yöntemiyle karşılaştırıldığında başlıca teknik dezavantajları:

- Küçük alanlarda ölçümü engelleyen çok daha düşük şiddetin oluşması,
- Radyoizotopların yarılanma ömürlerinin kısıtlılığı,
- Yüksek yoğunluklu radyoizotoplardan kaynaklanan personel korunma sorunlarıdır (yüksek gerilim X-ışını tüpü kolayca devre dışı olabilir).

Üç farklı metod ile kalınlık ölçümü yapılmaktadır:

- Yayılma metodu: Yayılma metodunda kaplamadan çıkan karakteristik radyasyon şiddeti ölçüldüğünde, doyma kalınlığına kadar kaplama kalınlığı arttırıldığında Şekil 3.5'te görüldüğü üzere şiddet artar.



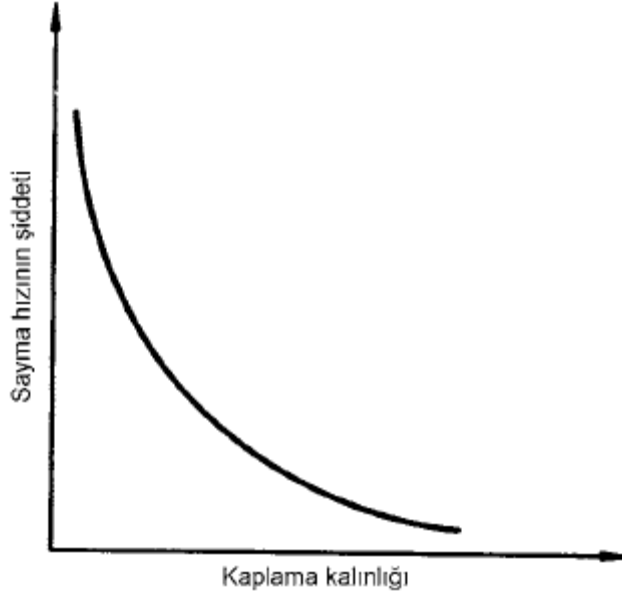
Şekil 3.5: X-ışını yayılma metodu sayma hızı şiddeti ile kaplama kalınlığı ilişkisinin şematik gösterilişi [14].

X-ışını yayılma metodu kullanıldığında cihaz, kaplama malzemesinin seçilen karakteristik enerji bandını almaya ayarlanır. Böylece ince kaplamalar düşük şiddetler ve kalın kaplamalar ise yüksek şiddetler oluşturur.

- Absorbsiyon metodu: Absorbsiyon metodunda taban malzemedan çıkan karakteristik radyasyon şiddeti ölçüldüğünde, kaplama kalınlığının artışı ile şiddet azalır.

X-ışını absorpsiyon metodu taban malzemesinin karakteristik enerjilerinin bandını kullanır. Dolayısıyla, ince kaplamalar yüksek, kalın kaplamalar düşük şiddet oluşturur. Uygulamada ara kaplamanın olmamasına dikkat edilmelidir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi absorpsiyon karakteristiği yayılma karakteristiğinin tersidir.

- Oran metodu: Kaplama kalınlıkları taban malzeme ve kaplama malzemesinin şiddetlerinin bir oranı olarak ifade edildiğinde X-ışını absorpsiyon ve yayılmasını birleştirmek mümkündür. Bu oran metodu ile ölçümler, çoğunlukla deney numunesi ve dedektör arasındaki uzaklıktan bağımsızdır [14].



Şekil 3.6: X-ışını absorpsiyon metodu sayma hızı şiddeti ile kaplama kalınlığı ilişkisinin şematik gösterilişi [14].

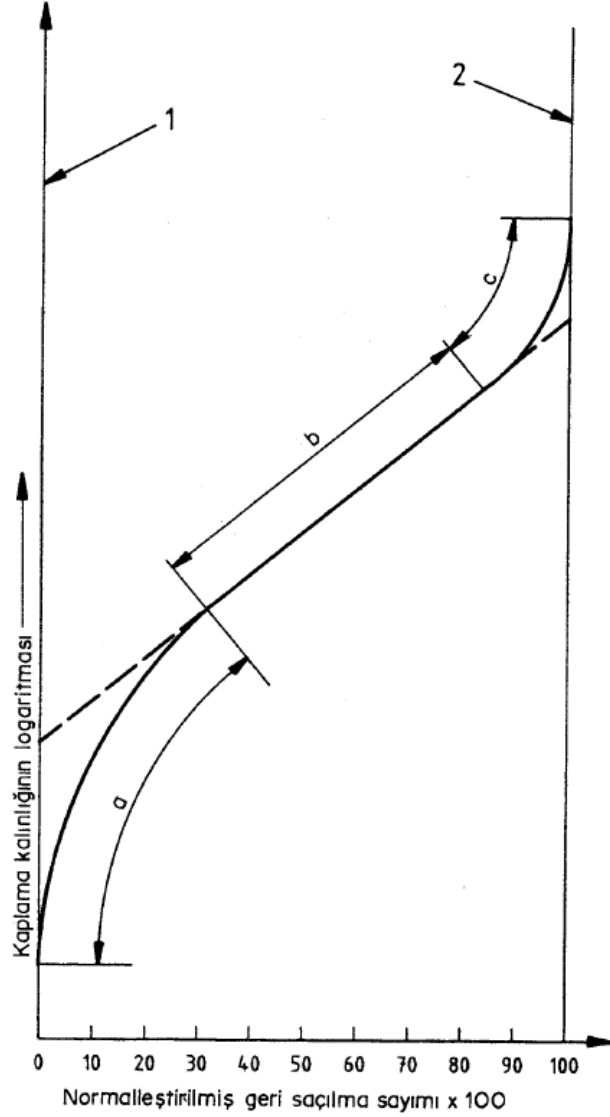
3.5.1.6 Beta geri saçılma metodu

Bu methodla, beta geri saçılma aletleri kullanılarak kaplama kalınlıkları tahribatsız olarak ölçülmektedir. Metalik ve metalik olmayan alt malzemelerdeki metalik ve metalik olmayan kaplamalara uygulanır. Bu methodu kullanmak için kaplamanın ve alt malzemenin atom numaraları veya eşdeğer atom numaraları uygun bir miktar kadar farklılık göstermelidir.

Beta parçacıkları malzeme üzerine geldiğinde belli bir kısmı geri saçılır. Bu geri saçılma malzemenin atom numarasının bir sonucudur.

Alt malzemenin atom numarası ile kaplamanın atom numarası yeteri kadar farklı ise geri saçılmanın şiddeti, alt malzemenin geri saçılma şiddeti ile kaplamanın geri saçılma şiddeti arasında olmalıdır. Böylece uygun cihaz ve uygun görüntüleme ile geri saçılma şiddeti birim alandaki kaplama ölçümünü kütle cinsinden verir.

Kaplama kalınlığına karşı geri saçılan beta parçacıkları şiddetini veren eğri sürekli ve üç bölgeden oluşmaktadır. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi normalleştirilmiş sayım X_n , X ekseninde, kaplama kalınlığının logaritması ise Y ekseninde gösterilmiştir.



Şekil 3.7: Tipik normalleştirilmiş geri saçılma eğrisi [15].

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------|
| 1 Doyma kalınlığına sahip malzeme | a Yaklaşık doğrusal |
| 2 Doyma kalınlığına sahip kaplama | b Yaklaşık logaritmik |
| | c Yaklaşık hiperbolik |

Eğri, $0 \leq X_n \leq 0,30$ aralığında doğrusal, $0,30 \leq X_n \leq 0,80$ aralığında logaritmiktir. Bu logaritmik bölge yarı logaritmik özelliğe sahip grafik kağıdına çizildiğinde bir doğruya yaklaşmaktadır. $0,80 \leq X_n \leq 1$ aralığında ise eğri hiperbolik özellik göstermektedir.

Çizelge 3.7'de beta geri saçılma ölçüm aletleriyle kullanılan bazı izotoplar verilmiştir.

Çizelge 3.7: Beta geri saçılma ölçü aletinde kullanılan izotoplar [15].

İzotop veya kaynak	Sembol	$E_{\text{en fazla}}^*$ MeV	Yaklaşık yarı-ömür Yıl
Karbon	C-14	0,16	5750
Prometyum	Pm-147	0,22	2,6
Talyum	Tl-204	0,77	3,8
Bizmut-Kurşun (Radyum D + E)	Bi-210	1,17	19,4
Stronsiyum	Sr-90	2,27	28
Rutenyum	Ru-106	3,54	1

* $E_{\text{en fazla}}$ = Beta ışınımının en yüksek enerjisi

Beta geri saçılma cihazı dört kısımdan oluşmaktadır. Bunlar:

- Ölçülecek kaplama kalınlığına uygun bir enerji seviyesine sahip, esas olarak beta parçacıkları yayınlayan bir radyasyon kaynağı,
- Beta parçacıklarını kaplama kalınlığı ölçülecek numune alanına göre sınırlayacak bir açıklığa sahip ve geri saçılan parçacıkları sayabilen örneğin Geiger Müller sayacı gibi bir prob veya ölçme sistemi,
- Geri saçılma şiddetinin görüntülediği bir okuma cihazı,
- İbrelili veya sayısal göstergeli bir ekrandır [15].

3.5.1.7 Kromit asit damlatma metodu

Bu metot yalnız çinko ve kadmiyum kaplamalara uygulanabilmektedir.

Kullanılacak cihaz için, 20-25 ml'lik musluklu büretin ucuna lastik veya plastik boru yardımıyla, 14 cm uzunluğunda kılcal bir cam boru eklenir. Kılcal borunun dış çapı damla büyüklüğü 0,05 ml olacak şekilde tesbit edilir.

Büretin musluğu deneme sırasında 100 ± 5 damla/dakika olacak şekilde ayarlanmalıdır.

Çözelti 200 g saf kromik asit, 24 ml d/20°C = 1,84 olan saf sülfürik asit ve 1 litreyi tamamlayacak miktarda saf su ile hazırlanmaktadır.

Numunelerin uygun bir çözücü ile temizlenerek yağı giderilir. Daha sonra oda sıcaklığı ile aralarında en çok 1°C'lik fark oluncaya dek beklenir. Bu numune 45° eğik olarak, kılcal borudan 18-25 mm uzaklıkta sabit tutulur ve 100 ± 5 damla/dak. hızla ve her damlası 0,05 ml olmak üzere çözelti damlatılır. Ana metalik yüzeyin ilk görülmesine kadar geçen zaman kronometre ile tayin edilir ve Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'daki değerlerle karşılaştırılır.

GS,LS,RS vs. gibi işaretler, kaplama çeşitlerini ve kalınlıklarını ifade etmek amacıyla kullanılmış işaretlerdir.

GSC, LSC ve RSC işaretleri GS, LS ve RS sınıfı kaplamalarının kaplama işleminden sonra uygun bir şekilde kromat işlemi yapılacağını ifade etmektedir [16].

Çizelge 3.8: Kromik asit damlatma metodu kaplama kalınlığı tayini için süreler [16].

Deney Derecesi	Erime için geçen zaman(Saniye olarak en az)					
	Çinko			Kadmiyum		
Santigrat	GS	LS	RS	NS	OS	TS
18	106	53	16	39	24	12
21	102	51	15	38	23	12
24	98	49	15	36	22	11
27	93	47	14	35	21	11
30	90	45	14	34	20	10
32	86	43	13	32	19	10
35	83	42	13	31	19	10

Çizelge 3.9: Kromik asit damlatma metodu kaplama kalınlığı tayini için kaplama kalınlıkları [16].

SINIF	Çinko Kaplama
	Kalınlık en az (mm olarak)
GS ve GSC	0,0254
LS ve LSC	0,0127
RS ve RSC	0,0038
SINIF	Kadmiyum Kaplama
	Kalınlık en az (mm olarak)
NS	0,0127
OS	0,0076
TS	0,0038

3.6 Elektrolitik Kaplamalarda Süreksizlikler ve Test Yöntemleri

Kaplamalardaki süreksizlikler kaplamaların ömürlerinin kısılmasına ve fonksiyon kaybına sebep olmaktadır. Elektrolitik kaplamalarda süreksizlikler poroziteden, iç yapıdaki yüksek gerilimler sebebiyle oluşan çatlaklardan, kaplama sonrası kaplamanın zarar görmesi sonucu oluşmaktadır. Bu sebepler içerisinde porozite; korozyon ajanları altlık taban malzemeye açık hale getirmesi sebebiyle birçok durumda istenmez. Aynı zamanda mekanik özelliklerde zayıflamaya, yoğunluğu olumsuz yönde etkilemesine, elektriksel özelliklerde değişime ve difüzyon karakteristiklerinin etkilenmesine sebep olmaktadır.

Elektrolitik kaplamalarda oluşan porozite, kristalografik porozite ve inklüzyon porozitesi olmak üzere iki çeşittir. Kristalografik porozite, taban malzemede elektrolit sebebiyle meydana gelirken; inklüzyon porozitesi, taban metal içeriğindeki

inklüzyonlar ya da kaplama esnasında yüzeyde biriken inklüzyonlardan kaynaklanabilmektedir. Bazı metal kaynaklı porozite için taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü oldukça önemlidir.

Örneğin çelik üzerine uygulanan çinko kaplama gibi kendini feda ederek yüzeyde korozyondan koruma sağlayan kaplamalar için poroziteler çok önemli değildir. Çünkü birçok ortamda porun hemen yanındaki çinko, çeliği katodik olarak korumaya devam etmektedir. Fakat daha soy bir kaplama metali için porozite oldukça kritiktir. Porlar içerisinde oda sıcaklığında bile korozyon ürünlerinin yüzeye yakın kısımlarda birikimine ve korozyonun bu şekilde hızlıca ilerlemesine sebep olmaktadır. Elektrolitik kaplamalarda kaplama prosesi kaynaklı porozite oluşumu özellikle de ince kaplamalar için taban metalin yüzey pürüzlülüğü etkin rol oynar. Bu etkiyi bertaraf etmek için en sık kullanılan yöntem alt kaplamaların yapılmasıdır. Böylelikle daha pürüzsüz bir yüzey elde edilerek altlığın yüzey kalitesinin artırılmasıyla son kat kaplamanın yüzeyinin daha yüksek olması sağlanır.

Porozite testleri kaplamanın kullanımı esnasında porozite kaynaklı kaplamanın ömrünün beklenilenden önce tamamlanıp tamamlanmayacağı konusunda bilgi vermektedir. Porozite testleri dört ana grupta ele alınabilir:

- Kimyasal testler,
- Gaza maruz bırakma testleri
- Mikroskopik teknikler
- Elektrolitik yöntemler
- Yoğunluk ölçümleri

Bu kısımda, yöntemlerden ilgili elektrolitik çinko ve nikel kaplamalı parçalarda kullanımı uygun bazı deney metodlarına değinilecektir.

3.6.1 Sıcak su testi

Bu metod elektrolitik nikel kaplanmış demir veya çelikte, porlar gibi süreksizlikleri ortaya çıkarır. Nikel için korozif değildir.

Paslanmaz çelik(304 veya 316 kalite),kauçuk astarlı veya cam kap, metal kaplarla temasını önlemek amacıyla kullanılmalıdır.İlgilenilen elektrolitik nikel kaplı bölgeler tamamen temiz suya daldırılmış olmalıdır.Suyun PH'ı 6.0-7.5 aralığında olması gerekmektedir.PH kontrolü için kullanılan katkı maddelerin(CO₂,veya H₂SO₄ veya

asetik asit veya NaOH) nikel için korozif olmaması gerekmektedir.Hava kabarcıklarının ilgilenilen yüzeylere yapışmasını önlemek amacıyla yağsız bir hava kaynağıyla kuvvetlice karıştırma ile havalandırılmalıdır.

Elektrolitik kaplanmış bölgeler 85°C suyun içerisine tamamen daldırılır.Su sıcaklığı dengeye ulaştığında (85±3°C) 60 dakikalık test periyodu başlar.Bu sıcaklık aralığı 60 dakika boyunca korunmalıdır.Test periyodunun sonunda numune sıcak sudan çıkarılır ve kurumasına izin verilir.Yağsız basınçlı hava ile kurutma hızlandırılabilir.Siyah noktalar ve kırmızı pas taban metaldeki korozyonu veya gözenekliliği gösterir [17].

3.6.2 Ferrosil porozite testi

Bu standart, deney süresince ferrosiyaniür ve klorür iyonlarınca görülür biçimde etkilenmeyen ve demir veya çeliğe göre katodik durumda bulunan metal kaplamalardaki gözenek veya süreksizliklerin tespiti için bir metodu kapsar. Bu metod özellikle aşınmaya dayanıklı kalın, sert krom kaplamalara uygundur.

Bazı kaplama malzemelerinde 10 dakikalık bir uygulama sonunda çok ince bir tabaka, sodyum klorürle çözülür.Bunun etkisiyle ince bir tabaka üzeri örtülmüş olan gözenekler yeniden ortaya çıkabilir.

Metal kaplamalardaki süreksizliklerin dibindeki korozyon hücrelerinde oluşan baz metal iyonları, kaplama yüzeyi ile temas halinde tutulan muamele edilmiş kağıda geçer. Muamele edilmiş kağıt üzerinde tutulan baz metal iyonları, daha sonra kağıdın ferrosiyaniürlü indikatör çözeltisine daldırılması ile mavi renkli lekeler ve noktalara dönüşür.

Kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta, kullanılan su, iletkenliği 20µS/cm'yi geçmeyen damıtık ve deiyonize su olmalıdır.

Sodyum klorür reaktifi: 50 g sodyum klorür ile 1 g iyonik olmayan ıslatıcı madde 1 L sıcak(90°C) suda çözülür. Jelleşmeyi sağlamak için yukarıdaki çözelti içerisinde 50 g jelatin veya agar çözülür. Çözelti soğuduğunda jel haline gelir, ancak kullanmak için 35°C'ye ısıtılarak yeniden sıvılaştırılır.

Ferrosiyaniür reaktifi: 10 g potasyum hekzasiyanoferrat (III) (potasyum ferrosiyaniür) 1 litre suda çözülür. Çözeltinin PH değeri ölçülür. Bu değer 6±0,2'den farklıysa çözelti ve reaktif atılarak, daha saf bir çözeltinin kullanılmasıyla yeniden hazırlanır.

Hazırlama: Uygun bir kağıttan, örneğin "ıslakken dayanıklı" süzgeç kağıdından şeritler, çözelti ile iyice ıslanana kadar sodyum klorür-jelatin çözeltisine batırılır. Çözeltiden çıkarılan şeritler, çözelti fazlasının akması için bir dakika süreyle süzölmeye bırakılır.

Temiz bir cam levhanın üzerine ıslak deney şeritlerinin konularak süzölmeye uygundur.

Sodyum klorür çözeltisinin doğrudan doğruya deney yüzeyine uygulanması, gözeneklerin olduğu yerlerin kesin sınırlı şekillerden çok dağınık ve sınırları belirsiz şekiller halinde belirmesi sonucunu verir. Bu yüzden gözenekleri keskin sınırlı şekiller halinde ortaya koyan deney kağıtlarının kullanılması tavsiye edilir.

Deney kağıdının uygulanması: Islak deney kağıdı, kaplama yüzeyine sıkı sıkıya temas edecek şekilde yerleştirilir. Sodyum klorür çözeltisinin gözenekler yoluyla baz metal yüzeyine etki edebilmesi için ıslak deney kağıdının deney alanının tamamına iyice temas etmesi gerekir. Deney kağıdı 10 dakika süreyle kaplama yüzeyi üzerinde tutulur. Deney sırasında kağıt kuruyacak olursa, kağıdı yerinden oynatmamaya özen gösterilerek, ilave çözeltiyle ıslatılır.

Deney kağıdı deney yüzeyinden kaldırıldıktan sonra süreksizlik noktalarında mavi bir rengin gelişmesi için, vakit geçirilmeden potasyum hekzasiyonoferrat (III) çözeltisine daldırılır.

Süreksizliklerin varlığını görmek için renk geliştirilmesi tamamlanmış deney kağıdının yüzeyi incelenir. Kağıdın kaplama üzerindeki gözenek veya süreksizliklere denk gelen yerlerinde, kenar hatları belirli mavi lekeler veya noktalar oluşmuştur [18].

3.6.3 Modifiye ferrosil testi

Bu metot elektrolitik nikel kaplanmış demir veya çelikte, porlar gibi süreksizlikleri ortaya çıkarır.

Bu test özellikle 10 dakikalık test periyodunu aştığı takdirde (3 dakika veya daha fazla) nikel için hafif koroziftir. Bu test yüzeyde bulunan demire çok duyarlıdır; bir parça demirle yeterli temas sağlandığı takdirde nikel yüzeyinde iz bırakır, mavi noktalar ortaya çıkar.

Üç farklı çözelti gerekmektedir."Islakken dayanıklı "süzgeç kağıdından şeritlere ihtiyaç vardır.

Çözelti A: 50 g beyaz jelatin ve 50 g sodyum klorür 1L (45°C) saf suda çözülür.

Çözelti B: 50 g sodyum klorür ve 1 g iyonik olmayan ıslatıcı madde 1L saf suda çözülür.

Çözelti C: 10 g potasyum ferrosiyanür 1L saf suda çözülür.

Süzgeç kağıdından şeritler A çözeltisine daldırılır (çözeltinin soğumaması gereklidir) ve kurumaya bırakılır.Kuru şeritler kullanmadan hemen önce B çözeltisine iyice ıslanana kadar daldırılır. Tamamen temizlenmiş ve yağdan arındırılmış nikel yüzeye süzgeç kağıdı sıkıca bastırılır ve 10 dakika beklenir. Süzgeç kağıdı test esnasında kurursa yerinden oynatmamaya dikkat ederek B çözeltisiyle ıslatılır. Temas süresinin sonunda süzgeç kağıdı C çözeltisine daldırılır. Süzgeç kağıdında meydana gelen mavi lekeler taban metalinde korozyon veya gözenekliliği gösterir [17].

3.6.4 Bakır sülfat testi

Bu metod, bakır sülfat çözeltisi kullanılarak, demir veya çelik taban malzeme üzerine yapılan çinko kaplamanın en ince bölgesinin tayinini içermektedir.

Bakır sülfat çözeltisi için ağırlıkça 100 birim saf su ve 36 birim bakır sülfat kristali ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ile hazırlanıp, tamamen çözünmesi için bir miktar ısıtılır. Çözeltiye 0,8 g/L bakır oksit (CuO) eklenip 48 saat beklenir. 18°C'de çözeltinin özgül ağırlığı 1,186 olmalıdır. Çözeltinin özgül ağırlığı bu değerden yüksek ise saf su, düşük ise bakır sülfat oranı arttırılabilir.

Uygulamadan önce test yapılacak yüzeyler temizlenmelidir. Numuneler 16-20°C sıcaklık aralığındaki bakır sülfat çözeltisine tamamen daldırılır. Numunenin hiçbir şekilde kap veya başka bir numune ile temas etmemesi gerekmektedir. Test için cam kap kullanılabilir. Her bir daldırma 1 dk sürmelidir. 1dk sonunda numunelerin üzerinde ortaya çıkan siyah renkli oksit birikintisinin uzaklaştırılması için musluk suyu altında fırça ile yıkanır. Belli bir çevrimden sonra numunenin yüzeyinde bakır birikmeye başlar. Test, biriken bakırın yıkama esnasında numune yüzeyinden çıkmadığı çevrime kadar devam eder. Numunenin dayandığı çevrim sayısı daldırma sayısından 1 eksilti olarak bulunur [19].

3.7 Korozyonun İncelenmesi ve Ölçüm Yöntemleri

3.7.1 Korozyon hasarlarının göz veya mikroskopla incelenmesi

Bu yöntem daha çok yerel korozyon türlerinde kullanılmaktadır. Metalin mikroskop altında incelenmesi ya da metal üzerine uygulanan renkli indik特or çözeltilerinin kullanılmasıyla korozyon gözlenebilir.

3.7.2 Kimyasal analiz yöntemi

Korozif ortamdaki metalin yüzeyinde biriken korozyon ürünlerinin bazı elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle yüzeyden uzaklaştırılmasa sonucunda metaldeki ağırlık azalması ile korozyon hızı hesaplanabilir. Yüksek sıcaklık oksidasyonlarında korozyon ürünleri metal yüzeyine yapışır. Bu durumda korozyon hızı metaldeki ağırlık artışı ile belirlenebilir.

Korozyon hızı reaksiyon sırasında harcanan oksijen hacmi veya açığa çıkan hidrojen gazının miktarının ölçülmesiyle ya da çözeltide meydana gelecek metal iyon artışının kimyasal analizi ile de belirlenebilir. Korozyon hızının düşük olduğu durumlarda kulorimetrik yöntem, polarografik yöntem ve atomik absorpsiyon yöntemi gibi duyarlı analiz yöntemleri kullanılarak çözeltideki metal iyon derişimi saptanarak korozyon hızı hesaplanabilir.

3.7.3 Elektriksel yöntem

Düzgün olarak korozyon tel şeklindeki bir metal örneğinin korozyon hızı, telin direncinin ölçülmesi ile hesaplanabilir. Telin direnci kesit alanı ile ters orantılı olarak değişeceğinden, korozyon sonucu kesit alanının azalması ile direnç artacaktır. Korozif ortamının sıvı veya gaz olduğu koşullarda uygulanabilecek bu yöntem birçok metal veya alaşımların değişik çözeltilerde korozyonunu izlemek için uygun bir yöntem olup uygun inhibitor seçimine imkan verir. Ancak çukurcuk (pitting) korozyonu ve diğer yerel korozyon türlerinin belirlenebilmesi için uygun bir yöntem değildir.

Bir diğer elektriksel yöntem ise kapasitans ölçümleridir. Bu yöntem ile yüzeyde oluşan oksit filmi veya korozyon ürünlerinin meydana getirdiği katmanın kalınlığı hakkında bilgi sağlar.

3.7.4 Elektrokimyasal yöntemler

Sulu ortamda korozyon elektrokimyasal karakterde olduğu için elektrokimyasal korozyon testlerinin önemi büyüktür. Elektrokimyasal ölçümlerle polarizasyon eğrilerinin elde edilmesi, korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmanın belirtilmesi için de önemlidir. Pratik korozyon test uygulamalarında bile elektrokimyasal yöntemlerin artan uygulamaları vardır. Yalnız korozyon potansiyelinin ölçümü bile çok değerli bilgilerin elde edilmesine yol açar. Korozyon potansiyeli ile korozyon hızı arasında gerçek bir ilişki yoktur. Fakat korozyon potansiyelinin belirli bir yönde kaymasının gözlenmesi korozyon hızının artma ve azalması ile ilgili olabilmektedir.

3.7.5 Potansiyodinamik yöntem

Potansiyodinamik yöntemde üçgen dalga veya ramp (merdiven) dalga jeneratörü yardımıyla potansiyel belirli hızlarla değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Akım- potansiyel eğrilerindeki tepelerin potansiyelleri, tepe akımları ve potansiyel değiştirme hızları arasındaki ilişkiler sadece korozyon hızı hakkında değil, korozyonun mekanizması hakkında da bilgi verir.

3.7.6 Potansiyostatik yöntem

Bu yönteme kararlı potansiyodinamik yöntem de denir. İncelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu polarizasyon eğrilerinden de korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

3.7.7 Galvanostatik yöntem

Galvanostatik yöntemde sabit akım uygulanarak potansiyel değişimi izlenir. Korozyon davranışı izlenecek metal elektrot devreye bağlanır ve R direnci değiştirilerek elektroda belirli bir akım uygulanır. Bu akımları karşılayan potansiyel değerleri bir voltmetre aracılığı ile ölçülür.

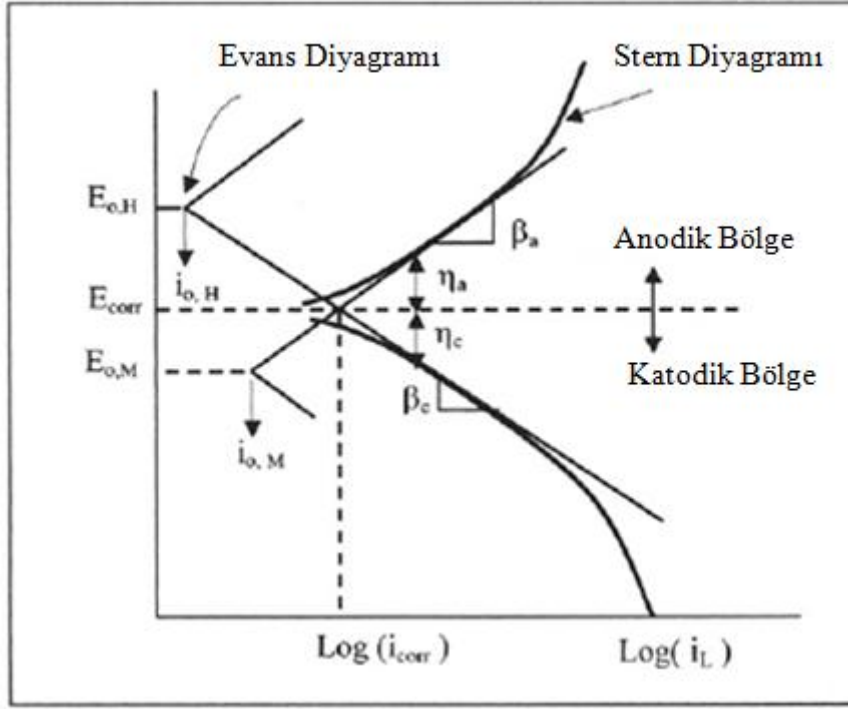
3.8 Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

3.8.1 Polarizasyon

Elektrokimyasal hücre içerisinde elektrik akımının geçişi nedeniyle çalışan elektrot potansiyelinin değişmesiyle birlikte dengeden sapmalar meydana gelir. Bu elektrokimyasal olaya polarizasyon denir. Bu süreçte dengeden sapma polarize

(kutuplaşmış) ve polarize olmayan (dengede) elektrot potansiyeli arasında aşırıgerilim (η) olarak bilinen bir elektriksel potansiyel farka neden olur.

Şekil 3.8, kısmi polarizasyon diyagramı ve ilgili kinetik parametreleri göstermektedir. Örneğin, Evans ve Stern diyagramları, hidrojen içeren elektrolit içerisindeki polarize metal elektrotun kimyasal davranışının önemini gösterebilmek amacıyla tek bir diyagramda toplanmıştır.



Şekil 3.8: Tafel ekstrapolasyonunu gösteren şematik polarizasyon eğrisi [20].

Şekil 3.8'den $E_{o,H}$ ve $E_{o,M}$ sırasıyla hidrojen ve metal için açık-devre potansiyelleri, $i_{o,H}$ ve $i_{o,M}$ değişim akım yoğunlukları, i_L sınır akım yoğunluğudur. Tersinir elektrot için Evans diyagramı hidrojen katodik doğrusuyla metal anodik doğrusunun kesişimiyle korozyon noktasının tespitini sağlar. Diğer yandan katodik ve anodik Stern diyagramı ile gösterilen tersinmez elektrokimyasal davranış, her iki eğri kesişene kadar lineer kısımların kolayca ekstrapole edilmesiyle korozyon noktasının belirlenmesinde kullanılır. Bu diyagram saf metaller ve bunların alaşımlarının elektrokimyasal çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Evans ve Stern polarizasyon diyagramı korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}) vermektedir. Stern diyagramı, potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemler kullanılarak deneysel olarak tespit edilebilen polarizasyon davranışını gösterir ve polarizasyon eğrisi olarak bilinir.

Korozyon oluşumu kinetik parametrelere bağlıdır. Buna göre akım yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right]_f - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right]_r \right\} \quad (3.6)$$

Anodik polarizasyon, metal yüzeyin elektron kaybı ile oksitlendiği (korozyona uğradığı) elektrokimyasal proses olarak adlandırılır. Elektron kaybı nedeniyle metal yüzeyi pozitif olarak yüklenir. Bu elektrokimyasal polarizasyon η_a ile ölçülür.

Katodik polarizasyon için metal yüzeyine $E < E_{corr}$ anlamına gelen bir negatif aşırıgerilim η_c uygulanmalıdır [20].

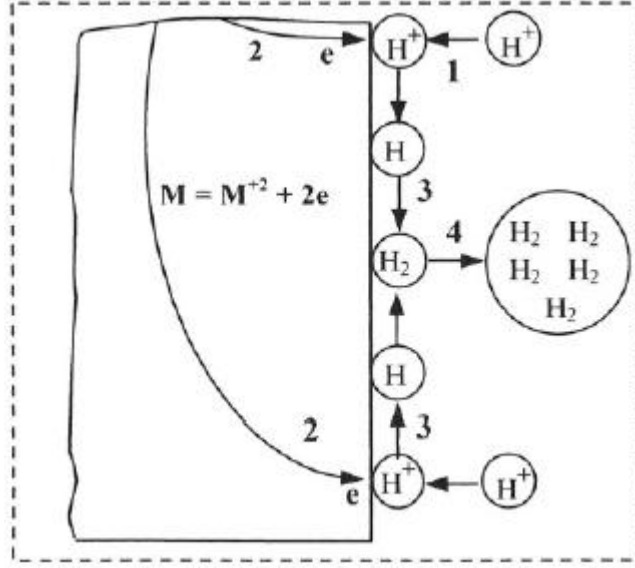
3.8.2 Aktivasyon polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu temelde belirli bir reaksiyon aşamasında oksidasyon halindeki bir metal yüzeyden elektron akış hızını kontrol eden bir şarj transfer mekanizması ile ilgili bir elektrokimyasal olaydır. Bu elektron akış hızı yarı-hücre reaksiyonlarında en yavaş aşama tarafından kontrol edildiği durumdur. Genel ifadeyi veren 3.6 eşitliğine karşın, korozyon çalışmaları için anodik polarizasyon ölçümü verir ve polarize olmamış elektrot yüzeyi $\eta_a = 0$ ile polarize elektrot yüzeyini $\eta_a \neq 0$ gösterir.

Aktivasyon polarizasyonu için reaksiyon hızı, elektron kaybından dolayı metal oksidasyonunda şarj-transfer aşırıgerilimine, iyonların kütle transferiyle difüzyon aşırıgerilimine, kimyasal reaksiyon mekanizmasının hızından dolayı reaksiyon aşırıgerilimine, metal biriktirmede metal atomlarının kristal yüzey kafes içine yerleşmesiyle kristalizasyon aşırıgerilimine bağlıdır [20].

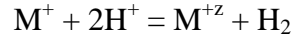
Metal yüzeydeki +z elektronlarını kaybeder, sonuç olarak M^{+z} çözeltiliye geçer. Demir için bu dizi $Fe \rightarrow Fe^+ \rightarrow Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ şeklinde olur.

Şekil 3.9'da hidrojen oluşumu için aktivasyon polarizasyonunun modeli gösterilmektedir. Burada sırasıyla hidrojen katyonlarının elektrot yüzeyine bağlandığı reaksiyon aşamalarını görmekteyiz.



Şekil 3.9: Aktivasyon polarizasyonu modeli [20].

Metal oksidasyon işlemi, aşağıdaki redox reaksiyonu ile temsil edilir:



Diğer yandan bu reaksiyon tersine çevrilirse, özellikle elektrot/elektrolit arayüzeyindeki metal katyonlar, metal elektrot üzerine kaplanır [20].

3.8.3 Polarizasyon metotları

Metal/elektrolit sisteminin polarizasyon direnci (R_p) ve bozunma potansiyeli (E_b), en az iki elektrot sistemi kullanılarak belirlenebilir. Metalin çözünme hızı veya korozyon hızı aşağıdaki fonksiyon kullanılarak hesaplanır.

$$i_{corr} = f(\beta, R_p) > i_o \quad (3.7)$$

Polarizasyon metotları:

- Linear Polarizasyon (LP), Şekil 3.10'da gösterildiği gibi R_p 'yi belirlemek amacıyla anodik ve katodik kısımları içeren potansiyel-akım yoğunluğu eğrilerinden oluşur.
- Şekil 3.8'deki Tafel Ekstrapolasyon (TE) tekniğinde R_p 'nin belirlenmesinde anodik ve katodik eğrilerin lineer kısımları göz önüne alınır.
- Şekil 3.13'te şematik olarak gösterilen Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) için korozyon akım yoğunluğuyla ters orantılı olan

R_p 'nin belirlenmesi için kullanılabilir alternatif akım (AC) ve şarj transfer veya difüzyon prosesi için Nyquist eğri çıktısı gereklidir [20].

3.8.3.1 Lineer polarizasyon yöntemi

Lineer polarizasyon, lineer koordinatlar kullanılarak sırasıyla η_a ve η_c aşırıgerilimlerini küçük bir büyüklükle sınırlar. Bu teknik korozyon potansiyelinden (E_{corr}) ± 10 mV'luk potansiyel aralığı kullanılarak korozyon akım yoğunluğunun (i_{corr}) belirlenmesine olanak tanır. Polarizasyon direnci (R_p) eğrinin doğrusal eğiminden tahmin edilir [20].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\eta}{\Delta i} \quad (3.8)$$

$$i_a = i_o \exp \left[\frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \right] \quad (i_a \gg i_c, \eta_a \gg \eta_c) \quad (3.9)$$

$$i_c = -i_o \exp \left[-\frac{(1-\alpha) z F \eta_c}{RT} \right] \quad (i_c \gg i_a, \eta_c \gg \eta_a) \quad (3.10)$$

$$\eta_a = \beta_a \log \left(\frac{i_a}{i_o} \right) \quad (3.11)$$

$$\eta_c = -\beta_c \log \left(\frac{i_c}{i_o} \right) \quad (3.12)$$

β_a ve β_c korozyona uğrayan metalik malzemenin pozitif kinetik parametreleridir.

$$\beta_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F} = \frac{(1-\alpha)\beta_c}{\alpha} \quad (3.13)$$

$$\beta_c = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF} = \frac{\alpha\beta_a}{(1-\alpha)} \quad (3.14)$$

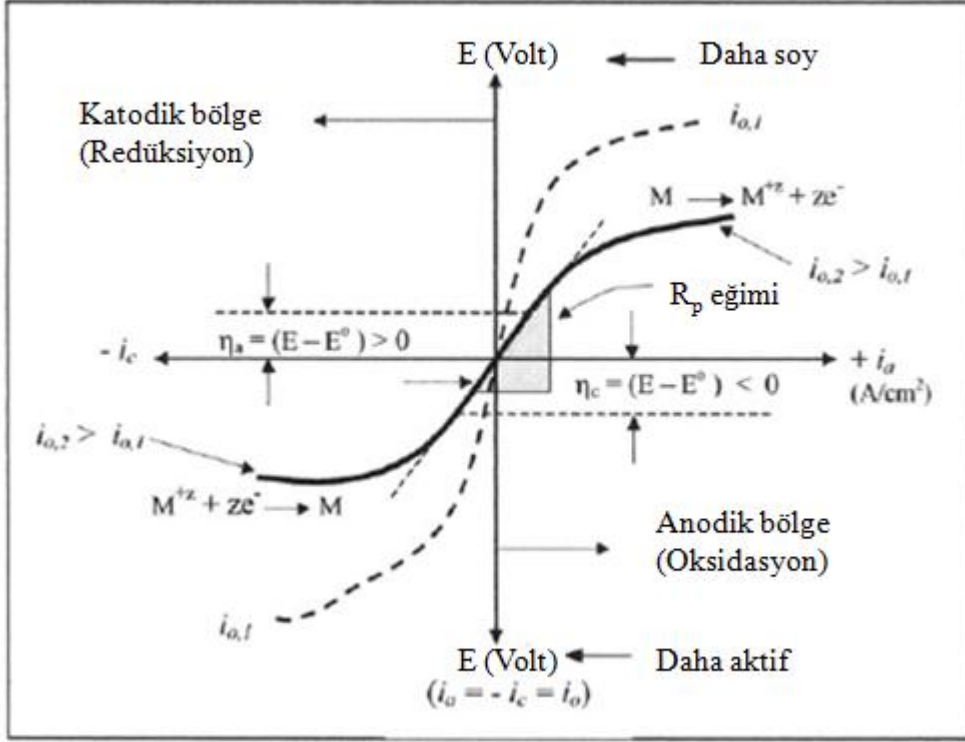
$$\beta = \frac{\beta_a\beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (3.15)$$

$\beta_a < 1$ Volt

$\beta_c < 1$ Volt

$\beta < 1$ Volt olmalıdır.

$\alpha = 0,5$ olduğu takdirde $\beta_a = \beta_c$ eşitliğini verir. Şekil 3.10'da polarizasyon direnç ölçümleri için teorik polarizasyon eğrisi verilmiştir. Bu metotta β hesabı ve i_{corr} 'un belirlenmesi için bilinmesi gerekenler Tafel anodik β_a ve katodik β_c eğimleridir.



Şekil 3.10: Şematik lineer polarizasyon eğrisi [20].

Korozyon akım yoğunluğu, polarizasyon direncindeki değişikliklere karşı oldukça hassastır. Polarizasyon direnci, korozyon akım yoğunluğuyla kontrol edilmektedir.

Korozyon akım yoğunluğunun basit doğrusal denklemi aşağıdaki şekildedir:

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (3.16)$$

Bu ifade genel bir korozyon akım yoğunluğu ifadesidir, fakat korozyon ölçümlerinde gereken i_{corr} mm/y birimlerindeki korozyon hızına dönüştürülmüştür [20].

3.8.3.2 Tafel ekstrapolasyonu

Bu metot, Tafel eğrilerinin β_a ve β_c yanı sıra E_{corr} ve i_{corr} değerlerinin tek bir polarizasyon eğrisinden belirlenmesini içerir. Bu eğri 3.6 eşitliği baz alınarak Stern diyagramı (lineer olmayan polarizasyon) olarak bilinir.

Evans diyagramı (lineer polarizasyon), her iki diyagramın ortak bir $E_{corr} \cdot i_{corr}$ noktası olduğunu göstermek için bulunmaktadır. Bu şekil, H^+ iyonları gibi bir oksitleyici elektrolite daldırılmış metalin elektrokimyasal davranışını göstermektedir.

Birkaç oksitleyici içeren elektrokimyasal sistemler için, Evans diyagramı kullanarak korozyon noktasını belirlemek daha karmaşıktır fakat Stern diyagramı Şekil 3.8'deki

gibi benzer polarizasyon eğrileri sağlayarak, düz çizgiler kesişene kadarki Tafel anodik ve katodik lineer kısımların ekstrapolasyonu ile E_{corr} ve i_{corr} belirlenir.

Hidrojen oluşumu ve metal oksidasyonu için $i_{o,H}$ ve $i_{o,M}$ bozunma akım yoğunlukları ve $E_{o,H}$ ve $E_{o,M}$ bunlara karşı gelen potansiyellerdir. Bu $E_{o,H}$ ve $E_{o,M}$ potansiyeller açık-devre potansiyeli olarak bilinir. Katodik polarizasyon eğrisinden sınır akım yoğunluğu (i_L) çıkarılabilir.

- Kesiksiz eğriler statik veya dinamik olarak elde edilebilir.
- Lineer olmayan eğri iki parçaya ayrılır. Eğer $E > E_{\text{corr}}$ ise, üst eğri metal oksidasyonu için anodik polarizasyon davranışını temsil eder. Bunun tersine, $E < E_{\text{corr}}$ ise aşağıdaki eğri moleküler gaz (hidrojen oluşumu) şeklinde hidrojen redüksiyonu için katodik polarizasyon davranışını temsil eder. Her iki polarizasyon durumunda da η_a ve η_c anodik ve katodik aşırıgerilimlerinden dolayı elektrokimyasal denge potansiyellerinden sapar.
- Her iki anodik ve katodik polarizasyon eğrisi Tafel doğruları olarak bilinen tafel eğimlerini β_a ve β_c belirlemek için kullanılan küçük lineer bölgeler gösterir. Bu eğimler Evans ve Stern diyagramlarından hangisinin tercih edileceğini belirler.
- Tafel veya Evans düz çizgilerin kesişimi E_{corr} - i_{corr} noktasını tanımlar.
- Evans diyagramının kullanılmasının dezavantajı bozunum akım yoğunluğu (i_o), açık devre potansiyeli E_o ve metal ile hidrojen için Tafel eğrilerinin büyüklüğünün E_{corr} - i_{corr} noktasının belirlenmesinden önce biliniyor olması gerekliliğidir.
- Stern diyagramının Evans diyagramına göre avantajı kolayca potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılarak sabit tarama hızında ve hiçbir kinetik parametre ile ilgili ön bilgiye ihtiyaç duymadan E_{corr} - i_{corr} noktasını belirleyebilmesidir. Sonuç eğrisi potansiyodinamik polarizasyon eğrisi olarak adlandırılır.
- Sonuç olarak polarize olmamış metal için Evans diyagramı ile $E=E_{\text{corr}}$ potansiyelinde $i_{\text{corr}} = i_a = -i_c$ şeklinde E_{corr} ve i_{corr} belirlenir. Diğer yandan metal polarize ise, E_{corr} , i_{corr} , β_a ve β_c 'nin belirlenmesinde Stern diyagramı kullanılabilir.

$$I = \frac{E_{corr} - \eta_a - \eta_c - IR_s}{R_x} \quad (3.17)$$

3.17 denklemindeki akım, daha çok dış direnç büyüklüğüne bağlıdır. R_x 'teki küçük bir azalma akımın artmasına neden olur.

$$R_x \rightarrow 0, I \rightarrow \infty$$

$$R_x \rightarrow \infty, I \rightarrow 0$$

Sonuç olarak $IR_x \rightarrow 0, E \rightarrow 0$ olur.

Φ_s hücre potansiyeline küçük katkısından dolayı ihmal edilebilir.

Elektrolitin iletkenliği de akım ifadesinin belirlenmesinde oldukça önemlidir.

$IR_x \gg IR_s$ olduğunda elektrolitin iletkenliği yüksek, $IR_x \ll IR_s$ olduğunda düşüktür [20].

$$I = \frac{E_{corr} - \eta_a - \eta_c}{R_x}, IR_x \gg IR_s \quad (3.18)$$

$$I = \frac{E_{corr} - \eta_a - \eta_c}{R_s}, IR_x \ll IR_s \quad (3.19)$$

3.8.4 Korozyon hızı

Korozyon prosesi boyunca anodik ve katodik reaksiyon hızları i_{corr} olarak bilinen spesifik akım yoğunluğunda elektrot yüzeyinde biraraya gelir. Üniform proses için sabit koşullar altında denge halinde akım yoğunlukları $i_a = -i_c = i_{corr}$ olur [20].

Aşırıgerilim ifadelerinin anodik veya katodik akım yoğunluklarıyla bağlantılı ifadeleri aşağıdaki gibidir:

$$\eta_a = \beta_a \log \left(\frac{i_a}{i_{corr}} \right) \quad (3.20)$$

$$\eta_c = -\beta_c \log \left(\frac{i_c}{i_{corr}} \right) \quad (3.21)$$

$$i_a = i_{corr} \exp \left[\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] \quad (3.22)$$

$$i_c = i_{corr} \exp \left[-\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \quad (3.23)$$

$$i = i_a - i_c \quad (3.24)$$

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[-\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right\} \quad (3.25)$$

3.8.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) yöntemi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi elektrodun korozyon davranışını karakterize etmekte oldukça kullanışlıdır. Elektrot karakterizasyonu, polarizasyon direncinin (R_p), korozyon hızının (C_R) ve elektrokimyasal mekanizmasının belirlenmesini içermektedir. Bu yöntemin kullanışlılığı, korozyon prosesini bir elektrik devresi ile modelleyerek alternatif akım empedansı verilerinin analizine imkan vermesidir.

EIS tekniği elektrot/çözelti arayüzeyi için bir eşdeğer devrenin süreksiz cevabına dayanmaktadır. Değişen sinyaller ve tarama hızlarında uygulanan küçük genlikli potansiyel uyarı ile bu cevap aktarma fonksiyonları ile analiz edilebilir. Empedans metotlarında korozyon mekanizması ve polarizasyon direncini belirlemek amacıyla eşdeğer devre şeklinde modellenmiş bir korozyon sisteminde küçük genlikli sinüs dalga sapması kullanılır.

Buna göre aktarma fonksiyonu (T) aşağıdaki gibidir:

$$T = \frac{\text{Çıktı}}{\text{Girdi}} \quad (3.26)$$

Aktarma fonksiyonları açısal frekansa bağlıdır ve empedans $Z(\omega)$ ve admitans $Y(\omega)$ şeklinde ifade edilir. Empedansın potansiyel uyarıtısı ve akım cevabı arasındaki aktarma fonksiyonunun frekansa bağlı bir faktör olduğu belirtilmektedir. Aşağıda empedans ve admitans eşitlikleri verilmiştir:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.27)$$

$$Y(\omega) = \frac{I(t)}{E(t)} = Y'(\omega) + jY''(\omega) \quad (3.28)$$

$E(t)$ = Zamana bağlı potansiyel(V)

$I(t)$ = Zamana bağlı akım(A)

$\omega = 2\pi f$ = Açısal frekans(Hz)

f = Sinyal frekansı(Hz)

$Z'(\omega), Y'(\omega)$ = Gerçek kısım

$Z''(\omega), Y''(\omega) = \text{Sanal kısım}$

$t = \text{Zaman(s)}$

$j = \sqrt{-1}$

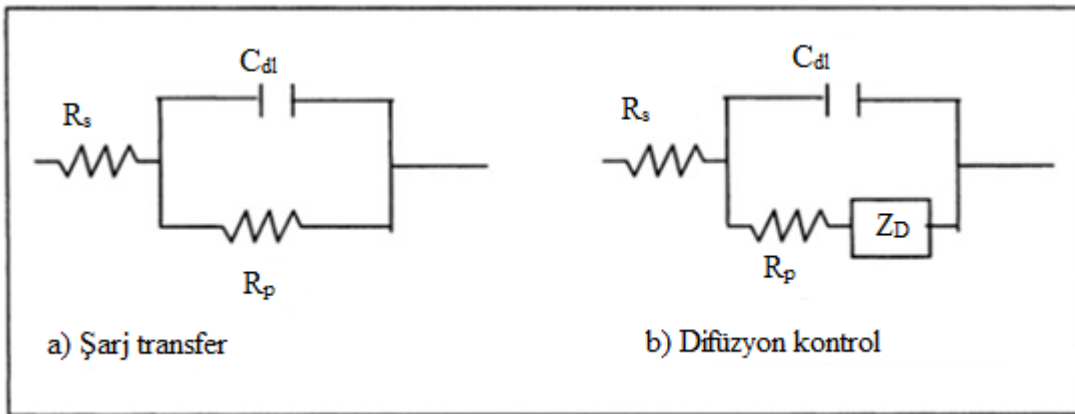
$j^2 = -1$

Ohm kanunu iki farklı türde uygulanan akım şekline göre değişmektedir:

$$E = IR \quad \text{DC için, } f = 0 \text{ Hz} \quad (3.29)$$

$$E = I|Z(\omega)| \quad \text{AC için, } f \neq 0 \text{ Hz} \quad (3.30)$$

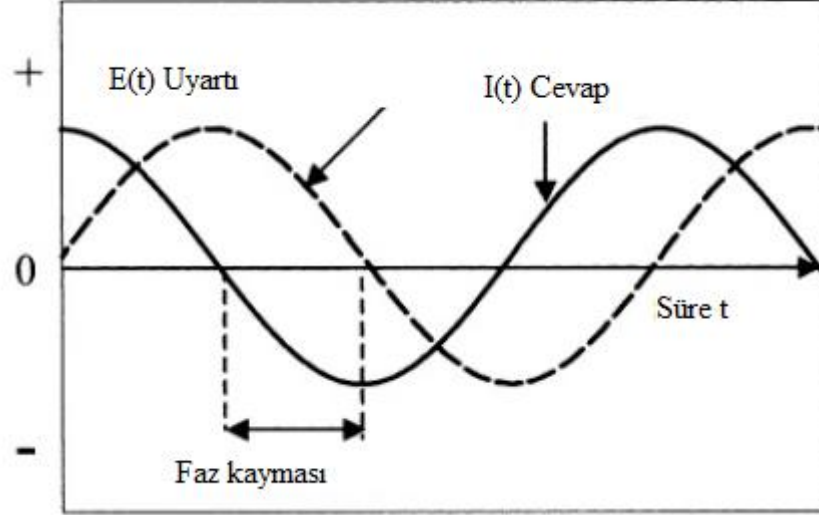
$|Z(\omega)|$, kapasitörler ve indüktörler gibi bileşenler içeren eşdeğer devrenin empedansının büyüklüğüdür. Kapasitörler akım geçişini engeller. Elektrokimyasal sistemi, bir elektrokimyasal devre olarak modellemede potansiyel dalga uygulanır ve frekans sinyali için akım cevabı vererek empedans verisi elde edilir. Dolayısıyla empedans verisi faz açısında kayma, potansiyel ve akım genliklerindeki farklılıkla ilgilidir. Bu teknik, metalin korozyon davranışının incelenmesi için basit bir yaklaşımdır. Şekil 3.11'de iki şematik elektrokimyasal devre modeli gösterilmektedir. Şekil 3.11a'daki gibi basit bir devrede şarj transfer kontrolü için yalnızca polarizasyon direnci (R_p) ve kapasitöre (C_{dl}) ihtiyaç vardır. Eğer elektrokimyasal sistem difüzyon kontrollü ise Şekil 3.11b'de görüldüğü gibi difüzyon empedansı (Z_D) da devreye eklenir.



Şekil 3.11: Şematik elektrokimyasal devreler [20].

Potansiyel uyarıt ve ona karşılık gelen akım cevabı Şekil 3.12'de sinüsoidal uyarıt şeklinde gösterilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ASTM G-

106 standardı uygulamasına göre bir dizi küçük genlikli sinüsoidal potansiyel farklı frekanslarda elektrot/çözelti arayüzüne uygulanır. Bu frekanslar, uygulanan sinüsoidal potansiyele göre faz dışı akım cevabına neden olur.



Şekil 3.12: Şematik sinüsoidal potansiyel uyarıtısı [20].

Sinüsoidal potansiyel elektrot/çözelti arayüzüne uygulandığında potansiyel, akım ve empedans Barn ve Faulkner matematiksel modeline göre hesaplanır.

$$E(t) = I(t)Z(\omega) = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.31)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (3.32)$$

$E_0, I_0 =$ Sabitler

$\theta = E_t$ ve I_t arasındaki faz kayma açısı

$\omega = 2\pi f$ ve $10\text{Hz} \leq f \leq 100\text{Hz}$ (orta frekans aralığı)

$Z(\omega)$ ve $Y(\omega)$ büyüklükleri ve faz kayma açısı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{[Z(\omega)]^2 + [Z(\omega)']^2} \quad (3.33)$$

$$|Y(\omega)| = \sqrt{[Y(\omega)]^2 + [Y(\omega)']^2} \quad (3.34)$$

$$\theta = \tan^{-1}[Z(\omega)'/Z(\omega)] \quad (3.35)$$

Şekil 3.11a'daki elektrokimyasal devrede alternatif akım sinyalinin temel karakteristiği empedans ile aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır. C, elektrot yüzeyinde elektriksel çift katman arayüzey kapasitansdır.

$$Z(\omega) = \left[R_s + \frac{R_p}{1 - \omega^2 C^2 R_p^2} \right] - j \left[\frac{\omega C R_p^2}{1 - \omega^2 C^2 R_p^2} \right] \quad (3.36)$$

Düşük ve yüksek frekans büyüklükleri için $Z(\omega)_0$ ve $Z(\omega)_\infty$ denklemleri verilmiştir.

$$Z(\omega)_0 = R_s + R_p \quad (3.37)$$

$$Z(\omega)_\infty = R_s \quad (3.38)$$

Bu iki denklemin birleştirilmesiyle polarizasyon direncini R_p elde etmek mümkündür.

$$R_p = Z(\omega)_0 - R_s = Z(\omega)_0 - Z(\omega)_\infty \quad (3.39)$$

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p} \quad (3.40)$$

i_{corr} denkleminde elde edilen R_p denklemi yazılır. Faraday kanunu ile yukarıdaki eşitliğin birlikte çözümünden C_R elde edilir.

$$i_{corr} = \frac{\beta}{[Z(\omega)_0 - Z(\omega)_\infty]} \quad (3.41)$$

$$C_R = \frac{\beta A \omega}{[Z(\omega)_0 - Z(\omega)_\infty] Z F_p} \quad (3.42)$$

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = Y'(\omega) + jY''(\omega) \quad (3.43)$$

$$Y'(\omega) = \frac{R_s + R_p + (\omega C R_s R_p)^2}{(R_s + R_p)^2 + (\omega C R_s R_p)^2} \quad (3.44)$$

$$Y''(\omega) = \frac{\omega C R_p^2}{(R_s + R_p)^2 + (\omega C R_s R_p)^2} \quad (3.45)$$

$$Z'(\omega) = \frac{Y'(\omega)}{[Y'(\omega)]^2 + [Y''(\omega)]^2} \quad (3.46)$$

$$Z''(\omega) = \frac{Y''(\omega)}{[Y'(\omega)]^2 + [Y''(\omega)]^2} \quad (3.47)$$

Şarj kontrol mekanizması için daire formülü elde edilir.

$$Z'(\omega) - \left(R_s + \frac{1}{2}R_p\right)^2 + [Z''(\omega)]^2 = \left[\frac{1}{2}R_p\right]^2 \quad (3.48)$$

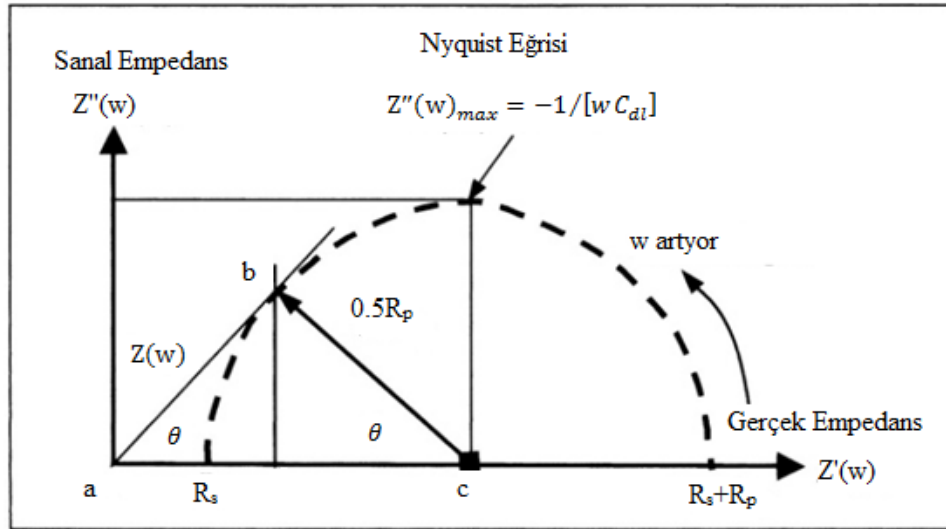
Yukarıdaki eşitlik geometrik olarak Şekil 3.13'te $R_p/2$ çapı ile şematik olarak gösterilmektedir. Bu şekil Nyquist eğrisi olarak bilinir ve maksimum faz kayma açısı ile polarizasyon direnci aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$\tan(\theta) \cong \frac{|Z(\omega)|}{R_p/2} \quad (\nabla abc) \quad (3.49)$$

$$R_p \cong \frac{2|Z(\omega)|}{\tan(\theta)} \quad (3.50)$$

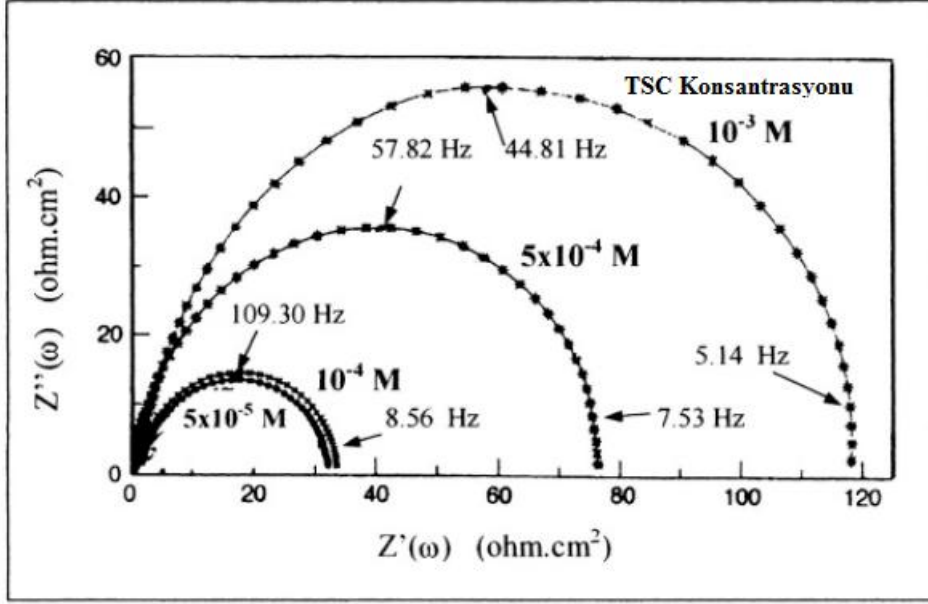
Çift katman kapasitansı da aşağıdaki şekilde hesaplanır:

$$C_{dl} = 1/\omega R_p \quad (3.51)$$



Şekil 3.13: Şekil 10.4a'da gösterilen şarj kontrol mekanizmasının elektrokimyasal devresi için ideal Nyquist eğrisi [20].

Şekil 3.14, oda sıcaklığında bütanol ve tiyosemikonat (TSC) içeren fosforik asite daldırılmış AISI 1030 çeliğinin Nyquist eğrisini göstermektedir. Bu veri TSC inhibitörünü içeren ve içermeyen şarj kontrol mekanizmasını vermektedir. Şekilde görüldüğü üzere TSC inhibitör içeriğinin artışıyla birlikte Nyquist empedans yarım daireleri artmaktadır. Bu durum inhibitör katkısıyla birlikte, Çizelge 3.10'da görüldüğü üzere polarizasyon direncinin artmasını, dolayısıyla korozyon hızının C_R azalmasını göstermektedir.

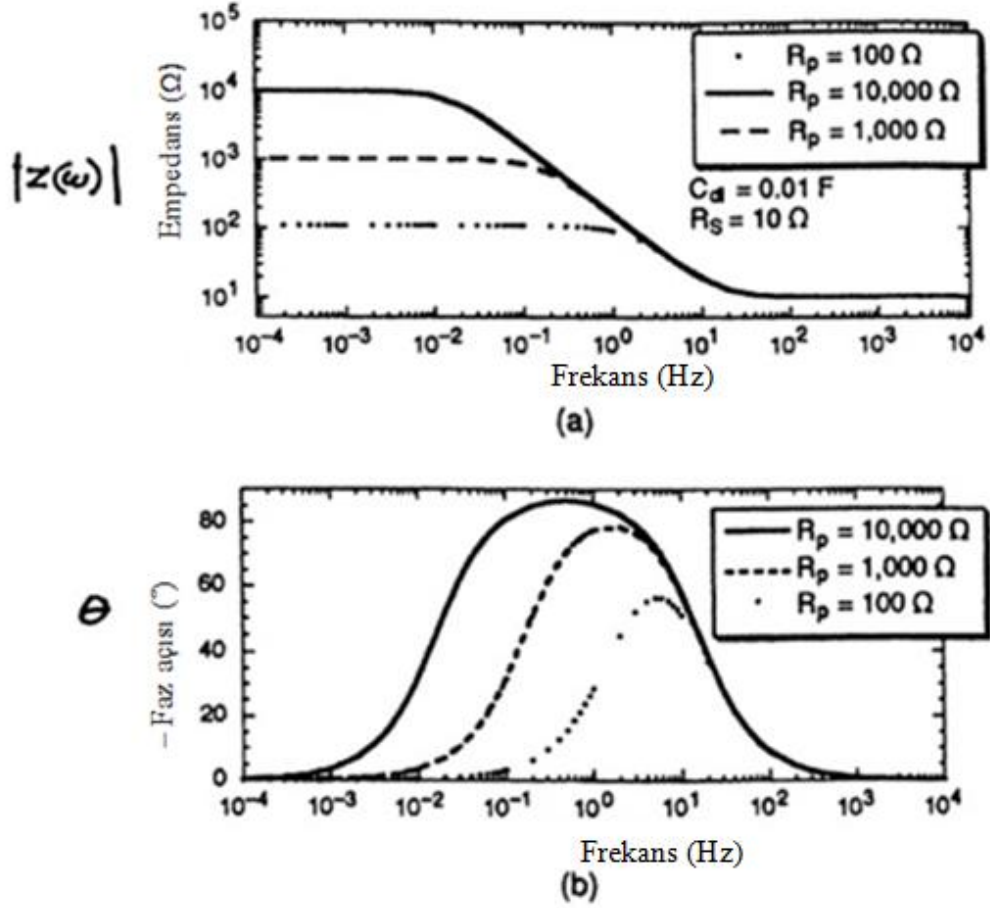


Şekil 3.14: Oda sıcaklığında %35 H₃PO₄ + %6 bütanol + TSC inhibitöründeki AISI 1030 çeliği için deneysel Nyquist eğrileri [20].

Çizelge 3.10: AISI 1030 çeliği için elektrokimyasal empedans verileri [20].

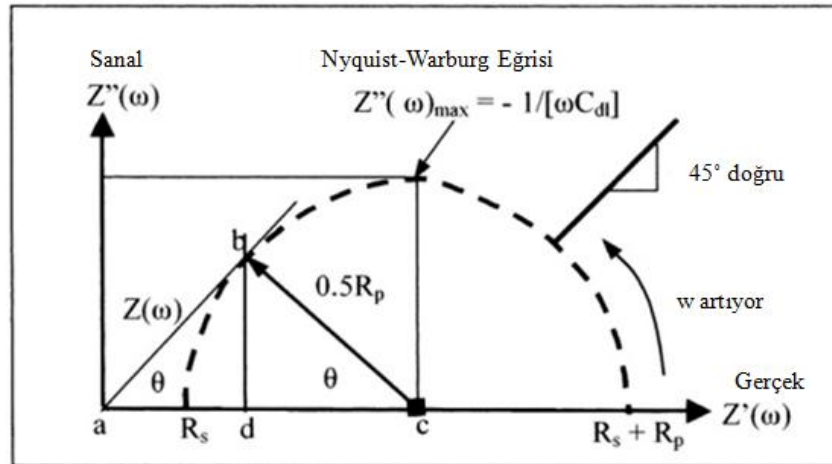
TSC(x10 ⁻⁴ M)	R _p (Ohm.cm ²)	C _{dl} (µF/cm ²)	C _R (mm/y)
0	4,80	130,80	63,25
0,10	14,50	121,00	20,85
0,50	31,30	77,49	9,65
1,00	33,50	74,08	9,02
5,00	77,90	45,45	3,89
10,00	119,50	39,11	2,52

Diğer taraftan Şekil 3.15, Şekil 3.11a'daki üç polarizasyon direnci değerlerini içeren devre için şematik Bode eğrilerini göstermektedir. Bu tip eğriler empedansta açısız frekansın etkisini ve faz kayma açısını göstermektedir.



Şekil 3.15: Şekil 3.11a'daki eşdeğer devrenin varsayılan Bode eğrileri: a) empedans büyüklüğü, b) faz açısı [20].

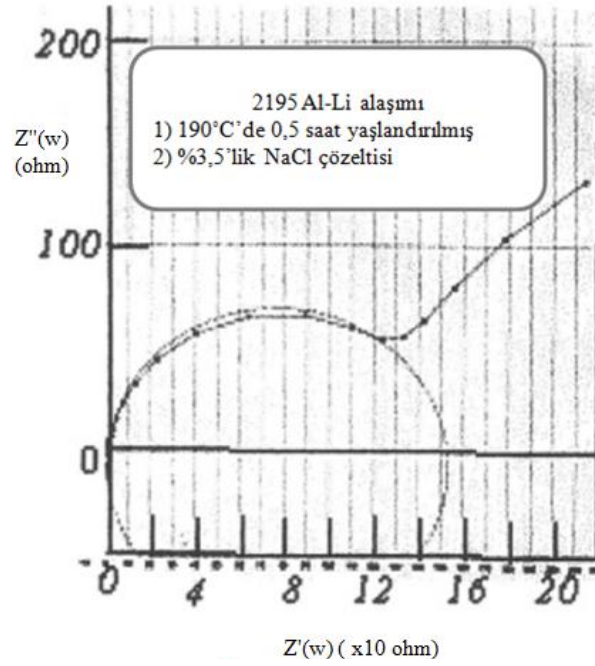
Elektrokimyasal proses difüzyon kontrollü ise, elektrokimyasal sistem Şekil 3.11b'de gösterilen ideal devre kullanılarak modellenir. Bu durumda difüzyon empedansı Z_D devreye seri olarak eklenir ve Warburg empedansı olarak bilinir. İdeal Nyquist-Warburg eğrisi Şekil 3.16'da görülmektedir.



Şekil 3.16: Difüzyon kontrollü için şematik Nyquist-Warburg eğrisi [20].

Şekil 3.16'da 45°'lik doğru, düşük açisal frekans aralığına denk gelmektedir. Bu demektir ki elektrokimyasal sistemin kinetiği difüzyon kontrollü sistem (konsantrasyon polarizasyonu) tarafından sınırlandırılmıştır. Aynı zamanda yarım dairenin (kesikli eğri) gerçek empedans eksenini $Z'(\omega)$ ile kesişmesiyle grafiksel olarak polarizasyon direnci R_p belirlenir.

Aşağıdaki grafikte verilen örnek bir çalışmada karbon çeliği sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine daldırıldığında yüzey boyunca bir film meydana gelmiştir. Z_D bu özel durumda kullanılır. Böylece demir oksitlenerek $FeSO_4$ filmi oluşturmuştur. Şekil 3.17'de 2195 Al-Li alaşımında çökeltme sertleşmesinin Nyquist-Warburg eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 3.17: 2195 Al-Li alaşımı için Nyquist-Warburg eğrisi [20].

Difüzyon prosesinden dolayı yarım daire basıklaşır. Bu alaşım için $21,5^\circ C$ 'de %3,5'lik NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci $R_p=140$ ohm'dur.

İnce oksit film oluşumu için difüzyon empedansı ifadesi aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$Z_D(\omega) = \sigma_\omega \omega^{-1/2} \left(1 - \frac{D}{\omega} \sqrt{\frac{\pi \delta_x}{4}} \right) \quad (3.52)$$

$$\sigma_{\omega} = RT/zFAC_x\sqrt{2D} \quad (3.53)$$

$$\delta \left(\frac{j\omega}{D} \right)^{1/2} = \pi/4 \quad (3.54)$$

$$j = (D/\omega)\sqrt{\pi\delta_x/4} \quad (3.55)$$

σ_{ω} = Warburg empedans katsayısı

δ = Difüzyon tabakasının kalınlığı

C_x = Difüzyon tabakasının konsantrasyonu

A = Maruz kalan bölgenin alanı

Ayrıca Nyquist eğrisinin basıklaşması yüzeyin pürüzlülüğü, yalıtkan homojensizlikler ve Cole-Cole empedans formülünde tanımlanmış olan difüzyon sebebiyledir. Empedans formülü aşağıdaki gibidir:

$$Z(\omega) = \frac{R_p}{1 + (jR_p C_x)^n} ; 0 < n < 1 \quad (3.56)$$

4 MALZEME VE YÖNTEM

Elektrokimyasal bozulma mekanizması ve reaksiyonları hakkında bilgi vermebilme kabiliyetine sahip olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği, gerek metallerin gerekse organik esaslı kaplamaların korozyon davranışını analiz etmek amacı ile yaygın olarak bilimsel çalışmalara konu teşkil etmektedir. Literatür çalışmaları irdelendiğinde genellikle korozyona uğrayabilecek bir metal üzerine yapılan kaplama ya da çok katmanlı kaplamaların korozyondan koruyucu özelliğinin karakterize edilmesi üzerine çalışmaların yoğunluk kazandığı görülmektedir. Bu çalışmalarda araştırmacılar farklı ortamlara maruz bırakılan kaplanmış metalin empedansındaki değişimlerin tespitine odaklanmıştır [21-24].

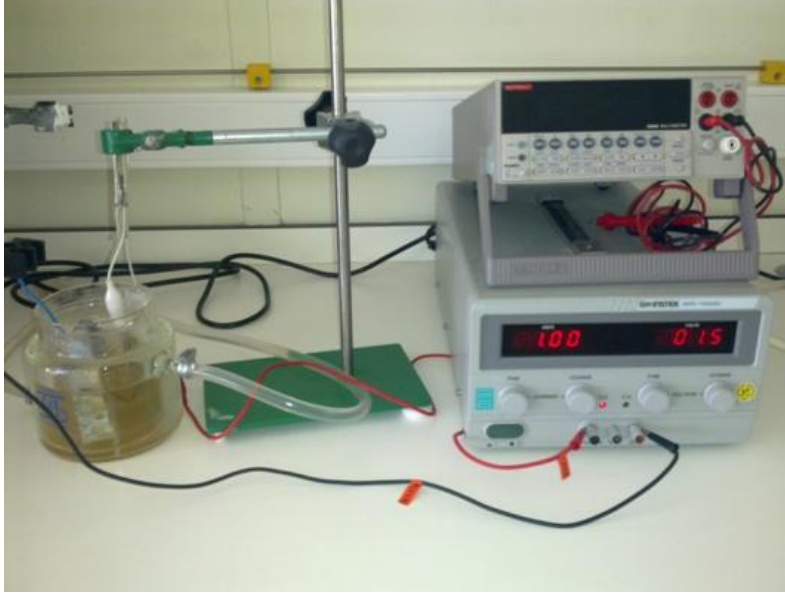
Sınırlı sayıda da olsa koruyucu kaplamaların servis ömürlerini tahminine yönelik çalışma literatürde mevcuttur [25-26]. Bu çalışmalarda, farklı çalışma ortamlarında gerçekleştirilen EIS ölçümleri ile kaplamanın ömür tayinini yapmaya çalıştıkları gibi EIS ölçümleri ile ömür tayinine yönelik yapılan diğer test sonuçları arasında bir ilişki de kurulmaya çalışılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar, genellikle kaplamanın korozyon direncinin, polarizasyon direncinin $10^7 \Omega$ altına indiği zaman ciddi şekilde zarar gördüğü şeklindedir. Buradan hareketle söz konusu tez çalışması kapsamında, EIS ölçümleri ile elde edilecek polarizasyon direnci değerleri ile tuzlu su sisi testi değerleri arasında yukarıda ifade edilen $10^7 \Omega$ değeri baz alınarak bir ilişkinin varlığı incelenecektir.

4.1 Elektrolitik Kaplama Çalışmaları

Elektrolitik çinko ve nikel kaplanacak DC03 kalite düşük karbonlu çelik plakalar yaklaşık 25 cm^2 boyutunda hazırlanmıştır.

TÜBİTAK Malzeme Enstitüsü Laboratuvarlarında gerçekleştirilen elektrolitik kaplama prosesinde kaplama çözeltilerinin sıcaklıklarının sabit tutulabilmesi için çift cidarlı hücreler kullanılmış olup, sistemde GW INSTEK GPR 75500 model güç

kaynağı kullanılmıştır. Her iki tip kaplama için kullanılan deney düzeneğine ait görüntüler Şekil 4.1’de verilmiştir.



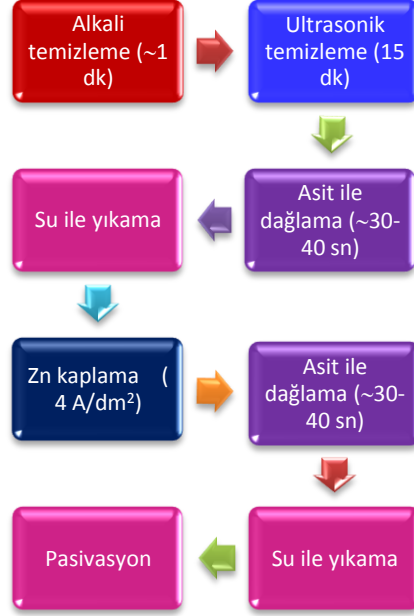
Şekil 4.1: Elektrolitik kaplama proses düzeneği genel görüntüsü.

Laboratuvar ortamında asitli çinko banyosu, siyanürlü bakır banyosu ve Watts banyosu kullanılarak çelik plakalar üzerine farklı kalınlıklarda çinko, bakır ve nikel elektrolitik kaplama prosesleri gerçekleştirilmiştir. Yakın plan hücre içi görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: Elektrolitik kaplama proses düzeneği yakın plan hücre içi görüntüsü.

Çinko ve nikel kaplama proseslerine ait akış şemaları Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Çinko ve nikel kaplamalar için kullanılan asitli çinko banyosu, siyanürlü bakır banyosu ve Watts banyosu bileşimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3: Elektrolitik çinko kaplama prosesi akış şeması.



Şekil 4.4: Elektrolitik nikel kaplama prosesi akış şeması.

Çizelge 4.1: Çinko, bakır ve nikel kaplama banyo bileşimleri.

Kaplama banyo bileşimleri	
Asitli çinko banyosu içeriği	Kimyasal miktarı
ZnCl ₂	60 g/L
KCl	200 g/L
H ₃ BO ₄	300 g/L
Siyanürlü bakır banyosu içeriği	
Bakır siyanür	30g/lt
Sodyum siyanür	37,5g/lt
Serbest siyanür	4,5-7,5g/lt
Sodyum karbonat	30g/lt
Roşel tuzu	45g/lt
Watts banyosu içeriği	
NiSO ₄ .6H ₂ O	250-260g/lt
NiCl ₂ .7H ₂ O	60-80g/lt
H ₃ BO ₃	35-40g/lt

Her iki kaplama için kullanılan proses şartları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çinko kaplama için belirlenen kaplama zamanı 15 ve 13,5 dk şeklinde olup, nikel kaplama için ise bu değerler 1dk’lık bakır kaplamayı takiben 8, 10, 13, 15 ve 18 dk olarak belirlenmiştir. İlk seri çalışmalarda biri tuzlu su sisi testi, diğeri de EIS deneyinde kullanılmak amacı ile her bir numuneden ikişer adet üretilmiştir. İkinci seri çalışmalarda ise her bir numuneden üçer adet üretilmiştir, böylece testler için kullanılacak iki numuneye ek olarak üçüncü numune de kesitten kaplama kalınlığı değerinin tespiti için kullanılmıştır.

Çizelge 4.2: Çinko, bakır ve nikel kaplama şartları.

	Çinko kaplama	Nikel kaplama	
		Bakır flaş	Nikel
Katot	DC 03 plaka	DC 03 plaka	DC 03 plaka+Cu kaplanmış yüzey
Anot	%99 saflıkta çinko	%99 saflıkta bakır	%99 saflıkta nikel
pH	5,2-5,4	12-12,5	4,5-5
Sıcaklık	27-28°C	60°C	55°C
Numune Boyutu	~25cm ²	~25cm ²	~25cm ²
Banyo Bileşimi	Asitli Çinko Banyosu	Siyanürlü Bakır Banyosu	Watts Banyosu

İlk seri kaplamalar için banyo çözeltileri banyolara takviye yapılmadan önce, ikinci seri kaplamalar için banyo çözeltileri ise banyolara takviye yapıldıktan sonra alınmıştır. Takviye öncesi ve sonrası çinko, bakır ve nikel kaplama banyo bileşenleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Bu durumda ilk seri kaplamaların kalınlıklarının, ikinci serideki kaplamalara göre daha az olması beklenmektedir.

Çizelge 4.3: Takviye önce ve sonrası banyo bileşenleri.

	Takviye öncesi (g/lt)	Takviye sonrası (g/lt)
Çinko Kaplama Banyo Bileşenleri		
Çinko Klorür	58,23	60
Potasyum Klorür	194,24	200
Borik Asit	28,92	30
Metalik Çinko	27,79	28,74
Klor	122,66	126,46
Bakır Kaplama Banyo Bileşenleri		
Bakır Siyanür	57,33	60
Toplam Siyanür	102,37	110
Nikel Kaplama Banyo Bileşenleri		
Nikel Sülfat	190,65	200
Nikel Klorür	93,31	100
Borik Asit	41,28	50

4.2 Kaplama Kalınlığı Ölçümleri

3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı numunelerin kaplama kalınlıkları, Fischerscope XDL kalınlık ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Her bir numuneden 4 ölçüm alınmıştır. 10, 11, 12, 13, 14, 15 ve 16 numaralı numunelerin kaplama kalınlıkları ise, numuneden kesit alınarak optik mikroskopta incelenmek sureti ile tespit edilmiştir.

4.3 Bakır Sülfat Testi

Bu test; çelik ya da demir vida ve kelepçeler üzeri çinko kaplama uygulanmış olarak temin edilen bağlantı elemanlarındaki çinko kaplamanın en ince olduğu noktaları belirleyerek korozyon dayanımını tespit etmeyi amaçlamaktadır.

Bakır sülfat testi kaplama tarafından sağlanan koruma ve örtücülüğü belirler. Daha çok çinko kaplama yapılmış bağlantı elemanlarında kaplamadaki benzerliklere karar vermek için gerçekleştirilen inceleme amaçlı bir testtir. Bu testle, çinko kaplamanın en ince olduğu nokta tespit edilerek numunenin korozyon dayanımını ve kullanım ömrünü hesaplamada tuzlu su sisi yerine kullanılması hedeflenir. Taban malzeme (vida yüzeyi) yüzeyinin kalitesi ve hazırlanışı, kaplama banyoları, kaplama prosesi bu deney ile belirlenebilecek tüm kusurları etkileyebilmektedir.

Bakır sülfat çözeltisinin hazırlanması:

- Cam behere 1 lt. saf su konulur.
- Suyun içine 50 gr bakır sülfat kristali ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eklenir.
- Cam beher ısıtıcıya konur; ısıtıcı 40°C 'ye ayarlanır ve çalıştırılır.
- Çözelti 40°C 'ye ısıtıldıktan sonra soğumaya bırakılır.

- Çözeltiye 0.8 gr bakır oksit ilave edilip çalkalanır ve dinlenmeye bırakılır.
- Bir çözelti 24 saat dinlendirilir.
- Dinlendirildikten sonra çözelti filtreden geçirilir ya da başka erlene aktarılır.

Çözelti hazırlandıktan sonra 24 saat bekletilmiştir. İple bağlanmış numuneler 16-20°C sıcaklığındaki çözelti içerisine daldırılıp 1 dakika boyunca sabit pozisyonda tutulmuştur. Bu sürenin sonunda numuneler durulama suyu ile yıkanmış ve sert fiber fırça ile yüzeyinde oluşan oksitler uzaklaştırılmış, ardından temiz bez ile kurulanmıştır. Numunelerde istenilen bakır kaplama elde edilene kadar 1 dakikalık daldırma işlemine devam edilmiştir. Numunelerin parlak, yapışık bakır kalıntı şeklinde görünümüleri aldığı noktada daldırma işlemi sona erdirilmiş, her bir bölge için istenilen kaplamanın olduğu noktanın bir eksiği olacak şekilde çevrim sayısı not edilmiştir.

4.4 Modifiye Sıcak Su Testi

Modifiye sıcak su testi 2 saat süreyle 90°C tuzlu saf suda (Çözelti; \approx %0,5 oranında(1 lt saf su içerisine 5 g tuz ilave edilerek)) gerçekleştirilmiştir. 2 saat sonunda vidalar kuru hava ile kurutulmuştur. Test sonunda ortaya çıkan siyah noktalar ve kırmızı pas taban metaldeki korozyonu veya gözenekliliği göstermektedir. Şekil 4.5'te test düzeneği verilmiştir. Testler Heidolph MR Hei-Standard ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.5: Modifiye sıcak su testi düzeneği.

Test sonunda numuneler korozyon oluşumu açısından incelenmiştir. Test için 2 adet montajlanmamış vida rastgele seçilerek teste alınmıştır. Her bir bölge önem sırasına göre vida başı kenarı=1, montaj bölgesi=2, vida başı arkası=3, vida adımı=4 olacak şekilde numaralandırılmış ve her sütun bu katsayılara bölünerek yeni bir ortalama elde edilmiştir. Her bir sütunda görülen kabul edilebilir maksimum korozyon miktarı “1” olacak şekilde bir sınır ortalama 0,52 olarak hesaplanmıştır. Numaralandırdığımız korozyon miktarları aşağıdaki şartlara dayandırılmıştır:

0-kararma yok

1-kararma çok az (noktalar şeklinde kararma)

2-kararma az (vidanın yarısından fazlasını kaplamayacak şekilde kararma)

3-kararma çok (vidanın yarısından fazlasını kaplayacak şekilde kararma)

4.5 Tuzlu Su Sisi Testi

Tuzlu su sisi testleri ASTM B117 standardına uygun olarak ARÇELİK Arge Malzeme Teknolojileri Laboratuvarı'nda bulunan Weiss SC450 kabin kullanılarak yapılmıştır. Plakalar kabin içerisindeki özel askıya dikeyle 15-30° açı yapacak şekilde asılmıştır. Deneyde kullanılan tuzlu su çözeltisi ağırlıkça %5'lik saf sodyum klorür olup, çözücü saf sudur. Püskürtme, suyla doymuş hava ile yapılır. Püskürtme basıncı 0,9-1 bardır. Yoğuşan çözeltinin pH değeri 6,5-7,2 aralığında ve 35±2°C sıcaklığındadır.

Deneyler iki seri halinde yapılmıştır. I. seri numuneler ile yapılan testlerde 30 dk aralıklarla numuneler korozyon açısından kontrol edilmiştir. Testlere bu sebeple 24 saat kesintisiz devam edilememiş, ancak günün test yapılamayan saatlerinde numuneler saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra desikatörde muhafaza edilmiştir. Tuzlu su sisi testi için kullanılan kabin Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.6: Weiss SC450 tuzlu su sisi test kabini.

II. seri numuneler için çinko ve nikel kaplama mekanizmalarına uygun olarak şablonlar hazırlanmış, tuzlu su sisi testi sonuçları için sayısal olarak gözlem yapılmıştır.

4.6 SEM ve EDS Analizleri

Çinko kaplamalarda tuzlu su sisi testi sonunda ortaya çıkan çinko oksit ve demir oksit dağılımını görmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analiz, Şekil 4.7'de görülen Joel JSM 6400 Scanning Electron Microscope cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



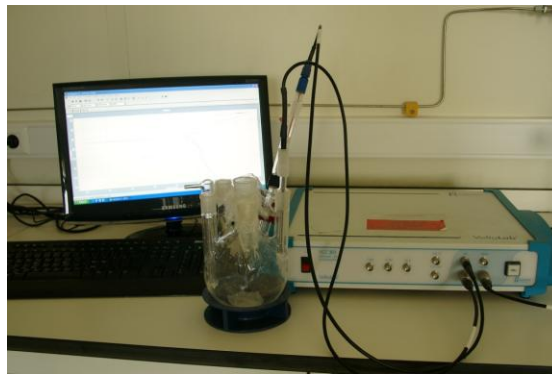
Şekil 4.7: Joel JSM 6400 taramalı elektron mikroskobu.

SEM analizine tabi tutulan numuneler üzerinden EDS analizi de gerçekleştirilerek tuzlu su sisi testi sonrası beyaz ve kırmızı pas görülen yüzeylerde çinko, demir ve oksijen miktarlarına ulaşılmıştır.

4.7 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi lmleri

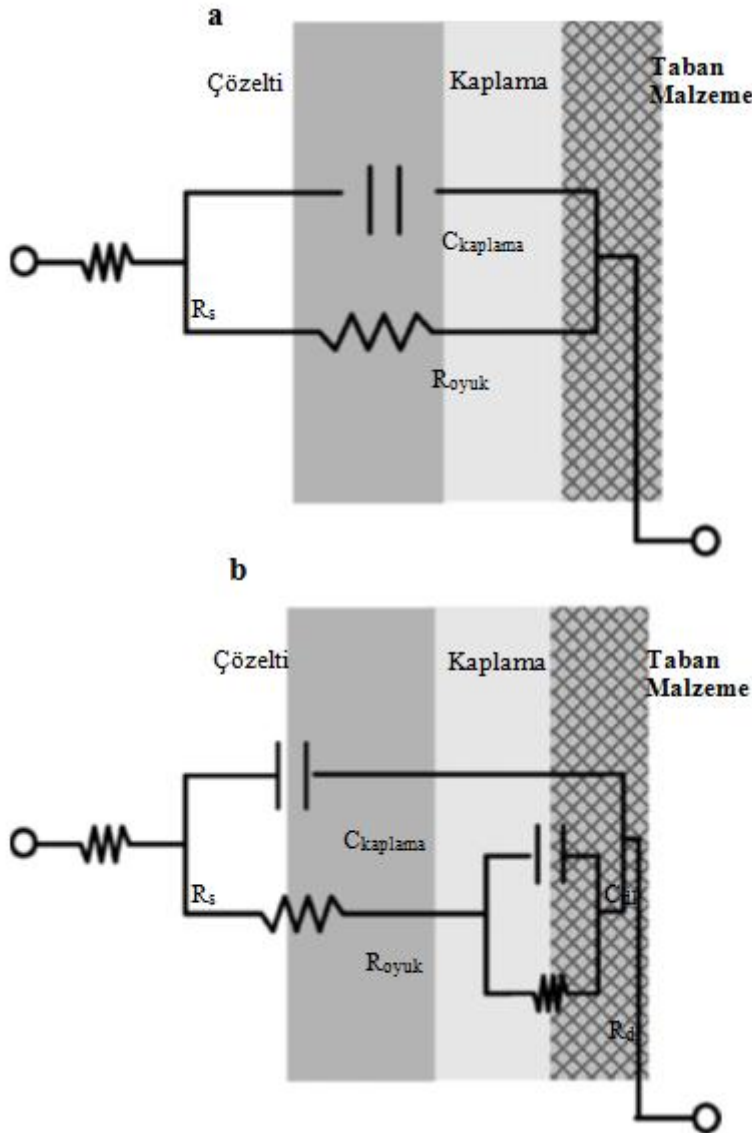
TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Laboratuvarlarında gerçekleştirilen EIS testi üç elektrot prensibine göre uygulanmıştır. Sistemde referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE), karşıt elektrot olarak grafit çubuk ve anot olarak da, empedans ölümlerinin yapılması hedeflenen, çinko ve nikel kaplanmış numuneler kullanılmıştır. EIS lmleri, atmosfere açık ortamda ve oda sıcaklığında olacak şekilde %3,5 NaCl ozeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. EIS hücresinde anot olarak kullanılan numunelerin yüzeyleri 12 cm² açıkta kalacak şekilde hazırlanmıştır. EIS lmleri için şekil 4.8'de görüldüğü yzere Voltalab 40 PGZ 301 cihazı ve Voltmaster 4 programı kullanılmıştır. lmler, 100kHz-10mHz frekans aralığında yapılmış olup, grafikler Bode formunda elde edilmiştir.

EIS çalışmalarında numunelerin ozelti içindeki arayüzey (ozelti-kaplama yüzeyi ve kaplama-taban malzeme yüzeyi gibi) davranışları elektrik devresi modelleri ile özdeşleştirilmektedir. Kaplamanın kapasitansı (C), polarizasyon direnci (R) ve empedansı (Z) gibi devre elemanlarının değerleri, korozi ortam içindeki kaplamanın performansını karakterize etmektedir. Bu sebeple deney sonucunda elde edilen eğriler bu amaç için yazılmış yazılımlardan biri kullanılarak uygun bir elektrik devresi modeline fit edilmekte ve böylece de grafiği sembolize eden parametre değerleri tespit edilebilmektedir. Bu çalışmada, yukarıda ifade edilen fit işlemi için Zsim Demo 3.30d yazılımını kullanılmıştır.



şekil 4.8: EIS lmleri için kullanılan test düzeneği.

Metalik kaplama barındıran numuneler için literatürde genellikle uygun görülen elektrik devresi modeli 2 adet olup bunlardan ilki (Şekil 4.9 a), kaplamanın çözelti içine daldırıldıktan sonra korozyon hasarının meydana gelmediği an (genellikle 0. saat için), ikincisi de çözelti içinde bekletilme sonucunda korozyon hasarının meydana gelmeye başladığı durumlar için kullanılmaktadır (Şekil 4.9 b) [27-30]. Şekil üzerinde gösterilen sembollerin tanımladığı ifadeler ise; R_s -Çözelti direnci, C_{kaplama} -Kaplamanın kapasidansı, R_{oyuk} -Kaplamanın oyuklanma direnci, C_{dl} -Çift tabaka kapasidansı ve R_{dl} - Şarj transfer direnci olarak ifade edilmektedir.

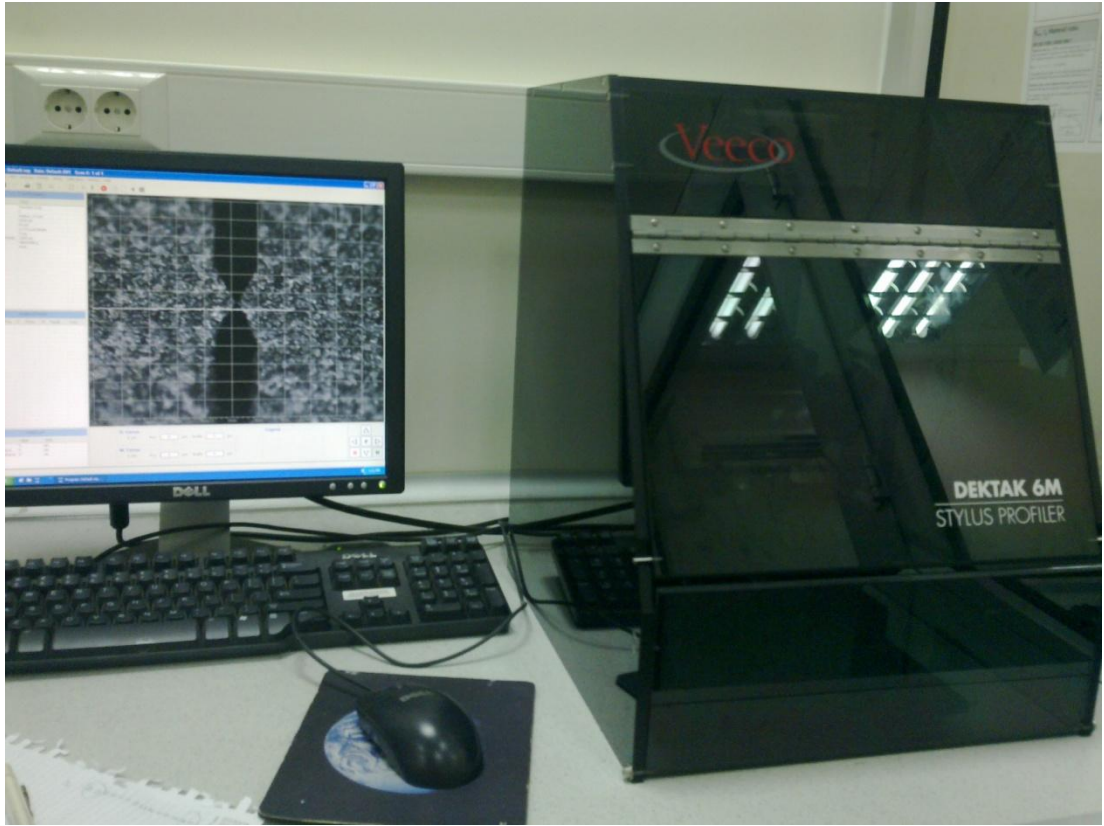


Şekil 4.9: EIS datalarının fit edilebilmesi için a) başlangıç halinde, b) çözelti içinde bekletilme halinde kullanılan elektrik devreleri.

Metalik kaplanmış numunelerin korozyon dirençlerinin tespitine yönelik yapılan çalışmalarda polarizasyon direnci başka bir ifade ile düşük frekans empedansı belirleyici bir parametre olmaktadır. Sistemin polarizasyon direnci, fit edilen elektrik devresindeki çözelti direnci haricinde kalan tüm dirençlerin toplamına eşittir. Bununla birlikte gerekli hesaplamalar yapılmaksızın sadece grafik görsel olarak değerlendirilmek istendiğinde bilinmelidir ki özellikle düşük frekans değerlerindeki polarizasyon direncinin düşüşü, kaplamanın koruyucu özelliğinin hasara uğradığının göstergesidir.

4.8 Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

DC 03 taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünün dağılımını görmek ve nikel kaplamalı plakalarda yüzey pürüzlülüğünün korozyon dayanımına etkisini belirlemek amacıyla Şekil 4.10'da görülen Veeco Dektak 6M Stylus Profiler cihazı kullanılmıştır. 5000 μm 'lik alan 60 saniyede 5mg yük uygulanarak ölçüm yapılmıştır. Her bir numune için 3 ölçüm alınmıştır.



Şekil 4.10: Veeco Dektak 6M Stylus Profiler yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı.

5 DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1 Kaplama kalınlığı ölçüm sonuçları

Yapılan çinko, bakır ve nikel kaplamaların kaplama süresi ve kaplama kalınlığı ölçüm yöntemi ve kaplama kalınlıklarının numune bazında dağılımı Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: Çinko, bakır ve nikel kaplamaların kaplama kalınlığı ölçüm sonuçları

Numune kodu	Kaplama malzemesi	Kaplama süresi (dk)	Kaplama kalınlığı ölçüm yöntemi	Kaplama kalınlığı (µm)		
				Zn	Cu	Ni
3	Zn	15	Tahribatsız	9,47	—	—
4	Zn	13,5	Tahribatsız	8,49	—	—
5	Ni	15	Tahribatsız	—	0,75	8,74
6	Ni	8	Tahribatsız	—	0,66	5,36
7	Ni	13	Tahribatsız	—	0,74	6,81
8	Ni	10	Tahribatsız	—	0,75	5,51
9	Ni	18	Tahribatsız	—	1,45	8,71
10	Ni	15	Metalografik	—	*	6,14
11	Ni	20	Metalografik	—	*	8,42
12	Ni	8	Metalografik	—	*	11,46
13	Ni	10	Metalografik	—	*	13,56
14	Ni	13	Metalografik	—	*	12,60
15	Zn	15	Metalografik	12,64	—	—
16	Zn	13,5	Metalografik	10,99	—	—

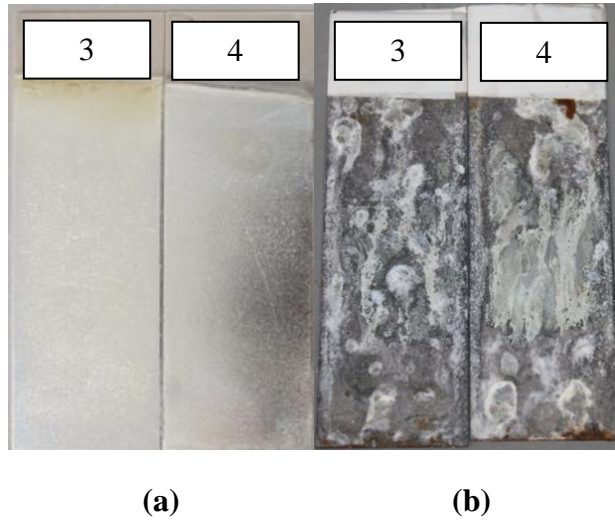
*Numuneler metalografik hazırlandığından dolayı bakır kaplama kalınlığı belirlenememiştir.

3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 numune koduna sahip plakaların kaplanmasından sonra tekrar banyo çözeltisi temin edilmiştir; 12, 13, 14, 15 ve 16 numune koduna sahip plakaların çinko, bakır ve nikel kaplamaları sözü edilen banyo çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3'te verilmiş olan kaplama banyolarına yapılan takviye sebebiyle değişen banyo çözeltileri de göz önüne alınarak kaplama sürelerinin elde edilen kaplama kalınlıklarıyla kendi aralarında uyumlu olduğu görülmektedir.

5.2 Çinko Kaplamalı Plakaların Korozyon Davranışı

5.2.1 Çinko kaplamalı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları

3 ve 4 numaralı plakalar aynı anda tuzlu su sisi testi kabineye yerleştirilmiştir. Plakalar 1 saat aralıklarla kontrol edilmiş, beyaz pasın ve kırmızı pasın görüldüğü saat belirlenmiştir. Her iki plakada da 47 saat 30 dk sonunda beyaz pas tespit edilmiş; 3 no'lu plakada 255. Saatte, 4 no'lu plakada 231. Saatte kırmızı pas görülmüştür. Tuzlu su sisi testinde kırmızı pas görüldüğü anda plakaların testi sonlandırılmıştır. 3 ve 4 no'lu plakaların tuzlu su sisi testi öncesi ve sonrası görünüşleri Şekil 5.1'de, test sonuçları ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

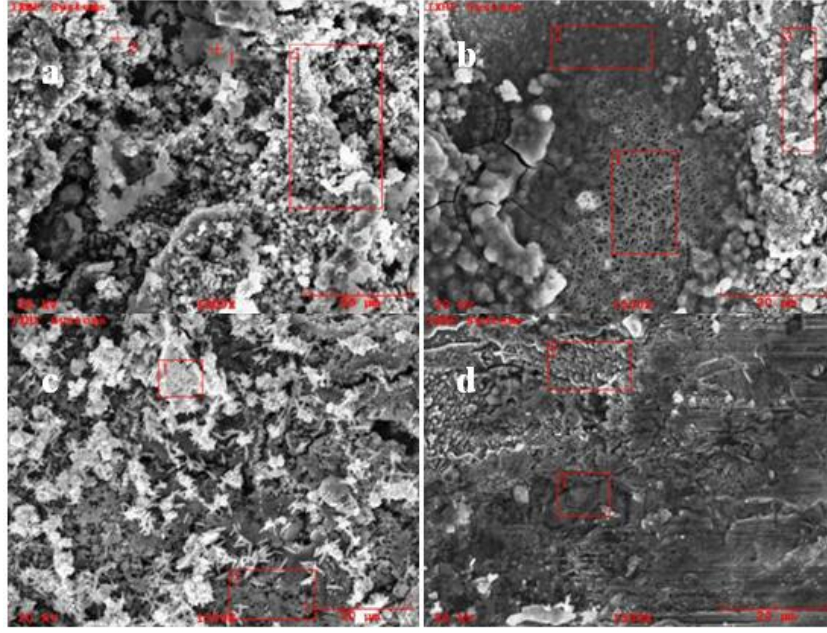


Şekil 5.1: 3 ve 4 numaralı plakaların a) tuzlu su sisi testi öncesi, b) tuzlu su sisi testi sonrası görünüşleri.

Çizelge 5.2: 3 ve 4 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.

Numune kodu	Kaplama süresi (dk)	Kaplama kalınlığı (μm)	Beyaz pas görülme süresi (saat)	Kırmızı pas görülme süresi (saat)
3	15	9,47	47 saat 30 dk	255
4	13,5	8,49	47 saat 30 dk	231

Çinko kaplamalı numunelerde korozyon hasarının (kırmızı pasın yüzeyde belirmeye başladığı zaman) zamansal olarak tespitinde sayısal olarak veriler elde edilememiştir. Çinko kaplanmış iki plakadan beyaz pas ve kırmızı pas görülen bölgelerinden ayrı ayrı SEM mikrografı ve EDS analizi alınmıştır. 3 ve 4 numaralı çinko kaplı plakaların SEM mikrografı Şekil 5.2'de, EDS analizleri Çizelge 5.3'te görülmektedir. a ve b, 3 no'lu numuneye; c ve d ise 4 no'lu numuneye aittir.



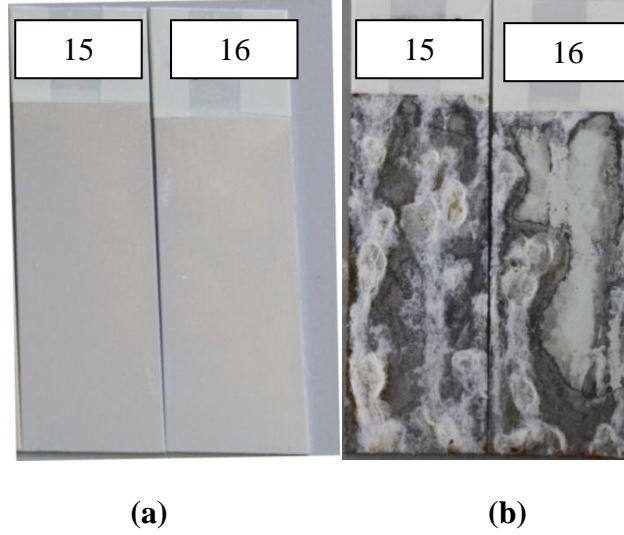
Şekil 5.2: Çinko kaplamalı plakaların SEM mikrografı.

EDS analizleri sonucunda beyaz pas görülen bölgede daha fazla kaplama kalınlığına sahip plakada çinko oranının daha düşük olduğu, kırmızı pas görülen bölgede demir oranının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum kaplama kalınlığının fazla olduğu plakada kaplamadaki çinkonun daha fazla harcanarak taban malzemenin oksitlenmesini önlemesiyle açıklanabilmektedir.

Çizelge 5.3: Çinko kaplamalı plakaların tuzlu su sisi testi sonrası EDS analizleri

Numune kodu	Analiz edilen bölge	Element (%)	1.analiz	2.analiz	3.analiz
3	beyaz pas	O	16,63	18,55	10,63
		Fe	18,29	3,57	3,30
		Zn	55,13	76,16	81,79
3	kırmızı pas	O	11,36	9,71	6,37
		Fe	59,95	70,85	34,50
		Zn	8,92	9,20	56,01
4	beyaz pas	O	10,15	8,59	-
		Fe	4,76	8,25	-
		Zn	83,67	78,24	-
4	kırmızı pas	O	11,05	4,70	-
		Fe	79,43	93,73	-
		Zn	7,18	1,31	-

Daha sonra yapılacak olan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile tuzlu su sisi testi arasında ilişki kurmak amaçlandığından tekrar aynı şartlarda iki plaka çinko kaplanarak tuzlu su sisi testine alınmak üzere hazırlanmıştır. Şekil 5.3'te 15 ve 16 no'lu plakaların tuzlu su sisi testi öncesi ve sonrası görünüşleri verilmiştir. Test sonuçları Çizelge 5.4'te görülmektedir.



Şekil 5.3: 15 ve 16 numaralı plakaların a) tuzlu su sisi testi öncesi, b) tuzlu su sisi testi sonrası görünüşleri.

Çizelge 5.4: 15ve 16 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.

Numune kodu	Kaplama süresi (dk)	Kaplama kalınlığı (µm)	Beyaz pas görölme süresi (saat)	Kırmızı pas görölme süresi (saat)
15	15	12,64	14 saat	231
16	13,5	10,99	14 saat	231

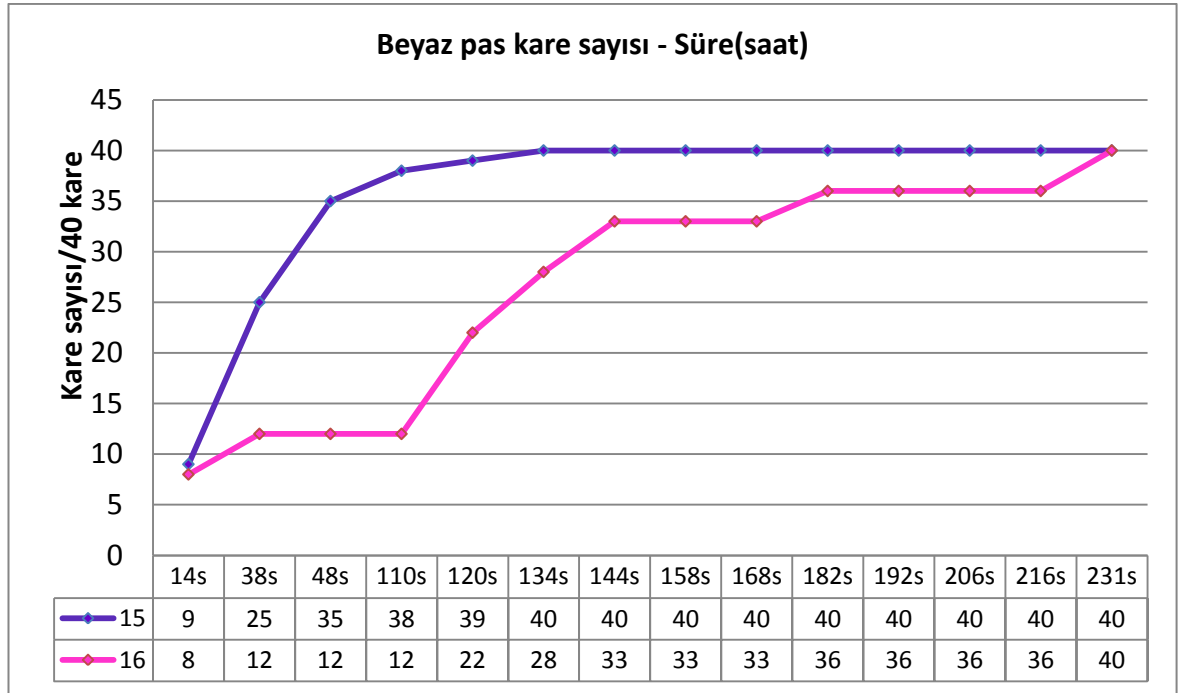
Her iki plakada da 14 saat sonunda beyaz pas, 231 saat sonunda da kırmızı pas görölmüştür. 3 ve 4 numaralı plakalara göre daha kısa sürede beyaz pas görölmesindeki neden tuzlu su sisi kabininin en az 10 saat arayla açılıp kontrol edilmesi ve plakaların sürekli kabin içerisinde kalmasıdır. 3 ve 4 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sırasında plakalar kabinde bırakılmamış, kabinden her çıkarıldığında saf su ile temizlenip desikatöre yerleştirilmişlerdir. Her bir temizleme esnasında plakaların yüzeyinden oksit tabaka kaldırıldığından dolayı beyaz pas görölmesi gecikmiştir.

Çinko kaplamalı plakaların tekrar üretilmesindeki amaç tuzlu su sisi testi boyunca yapılacak gözlemlerin sayısal hatalar olarak tespit edilebilmesine olanak sağlamaktır. Bu nedenle test verilerini daha somut bir şekilde değerlendirebilmek adına, çinkonun korozyon mekanizmasına uygun olarak Şekil 5.4'te görülen şablon hazırlanmıştır. Şablonun değerlendirilecek bölgesi yukarıdan ve aşağıdan 10 mm, yanlardan 5 mm içeride olacak şekilde hazırlanmıştır. Açıkta kalan bölge (20mm x 50 mm), 40 birim kareye bölünmüş ve her bir karenin ölçüleri 5mm x 5mm olacak şekildedir. Çinko kaplamalı plakalarda tuzlu su sisi testi boyunca tanımlanmış birim alanlardaki beyaz renkli çinko oksit ve çinko karbonatın (beyaz pas) oluşum miktarı tespit edilmiştir.



Şekil 5.4: Çinko kaplamalı plakalar için tuzlu su sisi test şablonu.

Test, numunelerde kırmızı pas görülene kadar devam etmiştir. Test süresince yapılan gözlemler, kontrol edilen saat ve beyaz pas kare sayısı değişimi şeklinde olmuştur. Şekil 5.5'te 15 ve 16 numaralı plakaların sayısallaştırılmış tuzlu su sisi testi sonuçları bir grafikte toplanmıştır.



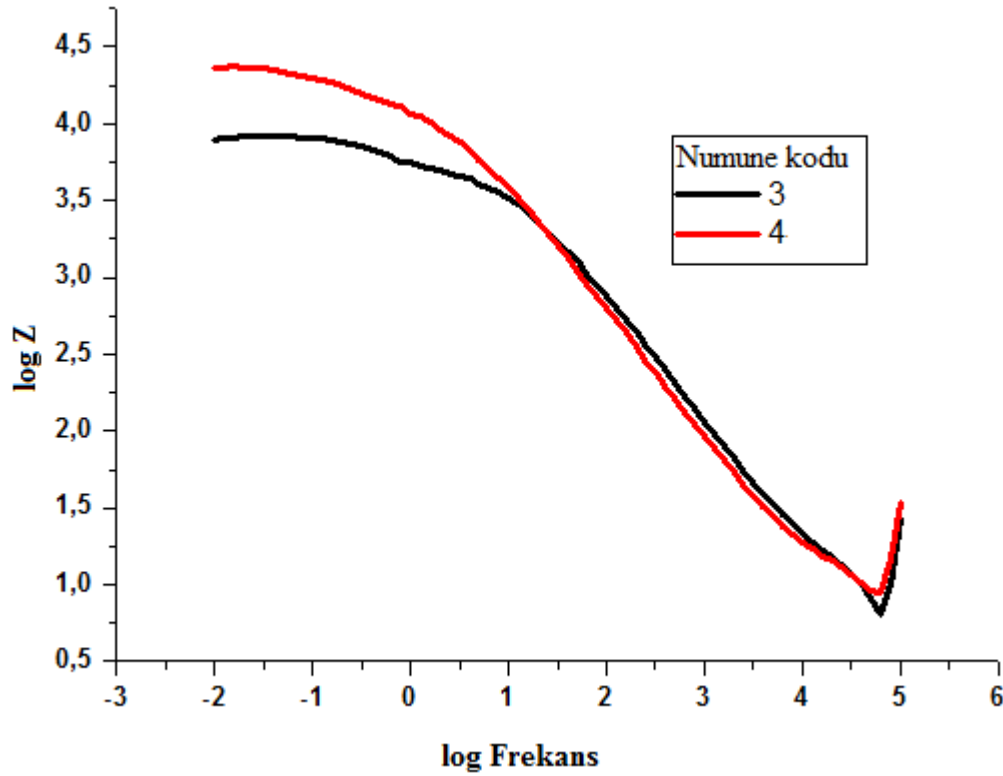
Şekil 5.5: 15 ve 16 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.

İlk 48 saatte 15 numaralı plakada, 16 numaralı plakadan daha hızlı bir şekilde beyaz pas oluşmaktadır; fakat her iki plakada da 231. saatte tüm yüzey beyaz pas ile kaplanmış ve kırmızı pas görüldüğünden tuzlu su sisi testi sonlandırılmıştır. 15

numaralı plakada daha hızlı bir şekilde beyaz pas oluşumu, çinkonun oksitlenerek taban malzemeyi korozyondan korumasının kanıtıdır.

5.2.2 Çinko kaplamalı plakaların EIS ölçüm sonuçları

3 ve 4 numaralı plakalar, çözelti içinde, açık devre potansiyelinin kısmen dengeye gelmesini sağlayabilmek için 120 sn bekletildikten sonra (0.saat) EIS testine tabi tutulmuşlardır. Şekil 5.6'da görülen Bode grafiğinde 3 ve 4 numaralı plakalar için sadece 0.saat empedans değerleri elde edilmiştir.



Şekil 5.6: 3 ve 4 numaralı plakaların 0. saat EIS grafiği.

Elde edilen grafik Şekil 4.9'daki devre baz alınarak ve Zsim Demo 3.30d yazılımı kullanılarak fit edildiğinde elde edilen polarizasyon direnci değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

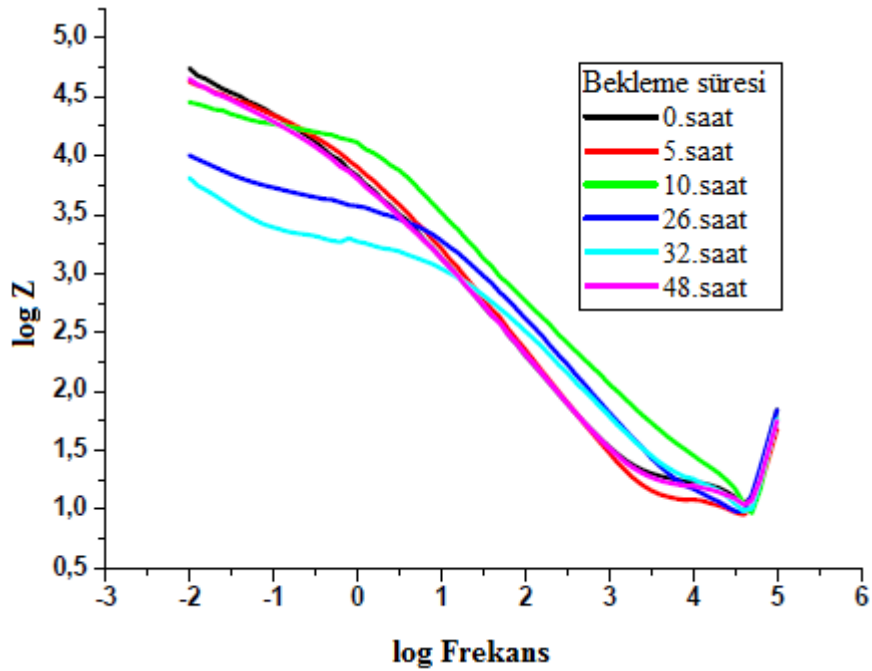
Çizelge 5.5: 3 ve numaralı 4 plakaların kaplama kalınlığı-polarizasyon direnci değerleri.

Numune kodu	Kaplama Kalınlığı (μm)	Zn için polarizasyon direnci (Ω)
3	9,47	7,9 E7
4	8,49	2,29 E8

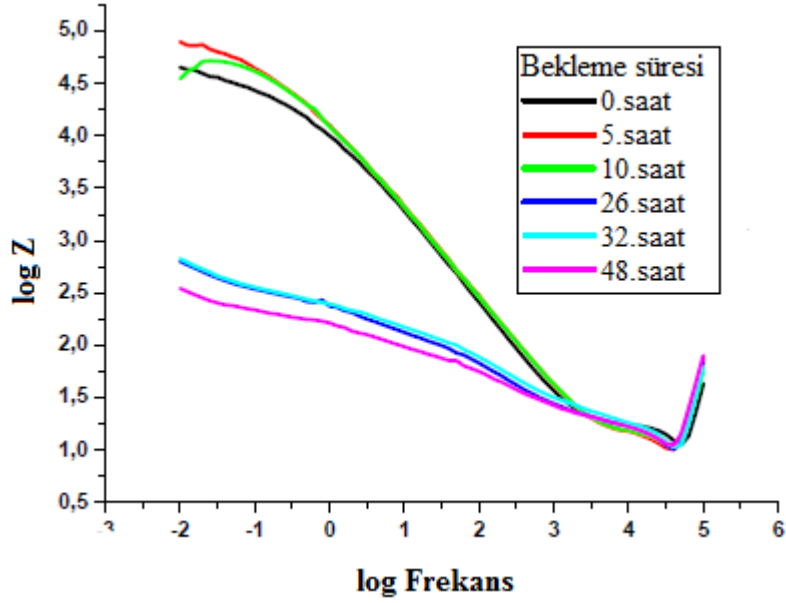
Aynı plakalara uygulanan tuzlu su sisi testinde de sayısal veriler elde edilemediği için bu iki test sonucunu tutarlı olarak karşılaştırmak ve aralarında bir ilişki kurmak mümkün olamamıştır. Ayrıca 0. Saat polarizasyon direnci değerleri ile plakaların kaplama kalınlıkları arasında anlamlı bir bağlantı kurulamamıştır.

3 ve 4 numaralı plakalardan elde edilen verilerin istenilen amaç doğrultusunda yetersiz kaldığı tespit edildikten sonra aynı proses parametreleri kullanılmak koşulu ile 15 ve 16 numaralı plakalar hazırlanmıştır. Elde edilen plakalara uygulanan tuzlu su sisi testlerinde sayısal veriler elde edilmesinin amaçlanmasının dışında çinko ve nikel kaplanmış plakalar 0.saat dışında farklı süreler boyunca %3,5'lik NaCl çözeltisi içinde bekletilmek suretiyle aynı plakaya ait çözelti içinde farklı bekleme sürelerinde elde edilen EIS datalarının olması hedeflenmiştir. Bu amaçla çinko kaplanmış plakalar çözelti içerisinde 0, 5, 10, 26, 32 ve 48 saatlik bekleme sonucunda EIS testine tabi tutulmuşlardır. Çinko kaplanmış 15 ve 16 numaralı plakalara ait EIS Bode grafiği sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

Grafiklerde görüldüğü üzere başlangıç polarizasyon direnci değeri ilerleyen süreler boyunca düşmektedir. Keskin bir düşüşten sonra bir artış gözlenmektedir. Bu artıştan önceki son polarizasyon direncine denk gelen süre çinko kaplamalı plakanın ömrünü vermektedir.



Şekil 5.7: 15 numaralı plakanın 0-48 saat arası EIS grafiği.



Şekil 5.8: 16 numaralı plakanın 0-48 saat arası EIS grafiği.

Elde edilen EIS grafiklerinin 0. Saat için olanları Şekil 4.9 a'daki devreye, diğer bekleme sürelerine ait grafikler ise Şekil 4.9 b'deki devreye göre fit edilmiştir. Uygun yazılım kullanılarak yapılan işlem sonucunda elde edilen polarizasyon direnci değerleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

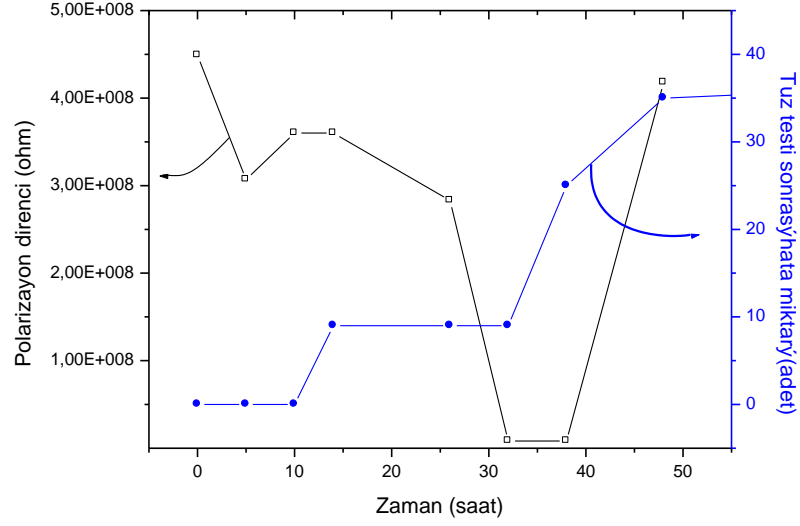
Çizelge 5.6: 15 ve 16 numaralı plakaların 0-48 saat aralığında polarizasyon direnci değerleri.

Bekleme Süresi (saat)	15 no'lu numune için polarizasyon direnci (Ω)	16 no'lu numune için polarizasyon direnci (Ω)
0	4,49 E8	5,47 E8
5	3,07 E8	5,69 E8
10	3,6 E8	4,78 E8
26	2,83 E8	8,13 E6
32	8,13 E6	1,23 E7
48	4,18 E8	8,15 E6

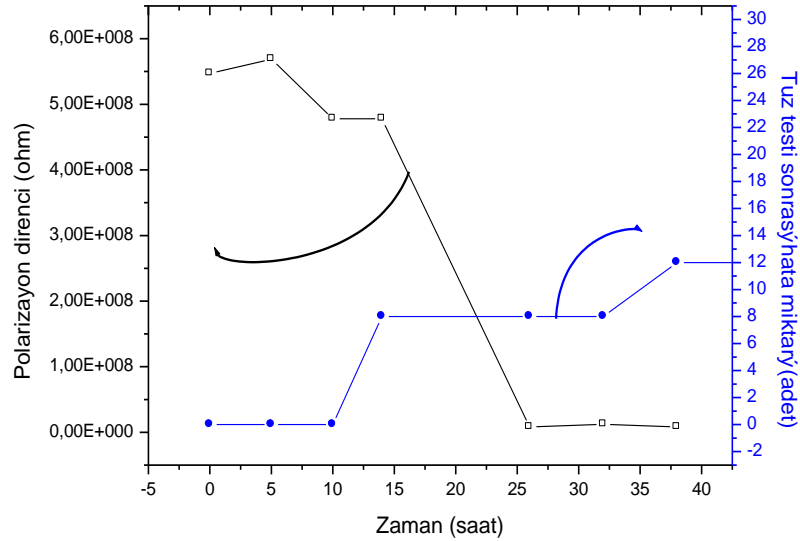
Çizelge 5.6'da 15 numaralı plakanın polarizasyon direncinde 32.saatteki, 16 numaralı plakanın polarizasyon direncinde 26.saatteki azalma açıkça görülmektedir. Bu değerlere dayanarak 15 numaralı plakanın ömrünün 32 saat, 16 numaralı plakanın ömrünün 26 saat olduğu söylenebilir.

Çinko kaplamalı plakalar için elde edilen polarizasyon dirençleri ile tuzlu su sisi testi sonucunda elde edilen sayısal değerlerin grafikleri birlikte değerlendirilecek olursa, tuzlu su sisi testinde artmaya başlayan korozyon hasarı miktarına karşılık Şekil 5.9

ve Şekil 5.10’da görüldüğü üzere polarizasyon direnci değerlerinde de ciddi bir değişimin olduğu gözlemlenmektedir. Grafikte polarizasyon direncinin minimum noktaya düştüğü an, çinko kaplamalı numunelerin kullanılabilir son ömrünü göstermektedir.



Şekil 5.9: 15 numaralı plakanın karşılaştırmalı polarizasyon direnci-tuzlu su sisi testi hata miktarı grafiği.



Şekil 5.10: 16 numaralı plakanın karşılaştırmalı polarizasyon direnci-tuzlu su sisi testi hata miktarı grafiği.

5.2.3 Çinko kaplamalı vidaların bakır sülfat testi sonuçları

Çinko kaplamalı plakalardan sonra nakliye emniyet vidaları ile çalışılmıştır. Bu vidalar, karmaşık bir geometriye sahip olması ve kolay, anlaşılır bir şekilde gözlem yapılabilmesine fırsat verdiği için tercih edilmiştir.

Her bir vida ayrı ayrı teste tabi tutulmuş, vidaların çevrim sayısı Çizelge 5.7’de, test sonu görünüşleri de Şekil 5.11’de verilmiştir. Buna göre 38 no’lu numunenin vida başı 9 çevrime, vida başı arkası 8 çevrime, vida boyu 2,5 çevrime ve vida adımı 6 çevrime kadar dayanmıştır. Çevrim sayısına (bakır sülfat çözeltisi içerisinde tutulan süre – 1) göre vida başı 10 dk, vida başı arkası 9 dk, vida boyu 3,5 dk ve vida adımı 7 dk sonunda tamamen bakır kaplanmıştır.

Çizelge 5.7: Bakır sülfat testi çevrim sayısı.

Numune kodu	Vida başı	Vida başı arkası	Vida boyu	Vida adımı
38	9	8	2,5	6
39	7	5	3	5,5
40	10	10	2	7

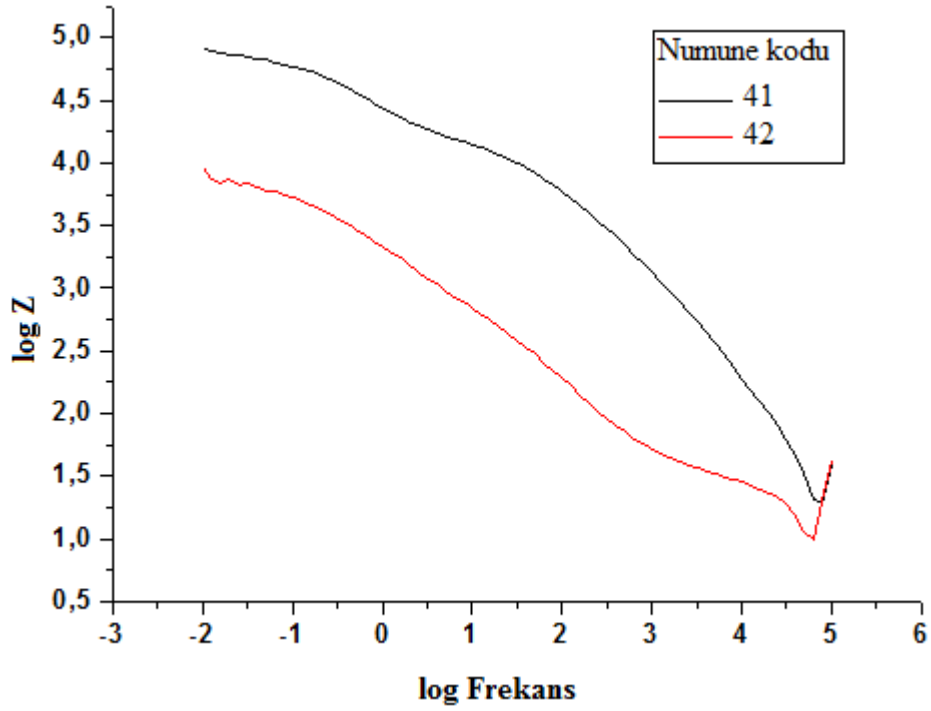


Şekil 5.11: Bakır sülfat testi sonucu vidaların görünüşleri

Değerlendirme yapılırken vida başı, vida başı arkası, vida boyu ve vida adımı olarak bölümlere ayrılmış ve kabul edilebilir çevrim sayısı 2 çevrim olarak belirlenmiştir. Bu çevrim sayısı belirlenirken çinko kaplamalı vidaların tuzlu su sisi testi sonuçları esas alınmış; tuzlu su sisi testinden geçen vidaların, bakır sülfat testinde 2 çevrime kadar dayandığı belirlenmiştir. Buna göre 38, 39 ve 40 no’lu numunelerin her biri bakır sülfat testinden geçmiştir.

5.2.4 Çinko kaplamalı vidaların EIS ölçüm sonuçları

Bakır sülfat testinden geçen ve geçemeyen vidalardan, bakır sülfat testine girmeyen 2 adet vida ile bakır sülfat testine giren 2 adet vida EIS testine alınmıştır. Buna göre Şekil 5.14'te bakır sülfat testi öncesi vidaların EIS grafikleri, Şekil 5.12'de bakır sülfat testi sonrası EIS grafikleri verilmiştir. Elde edilen verilere dayanarak kabul görebilecek en düşük başlangıç polarizasyon direnci değerinin $4.2 \text{ E}8 \ \Omega$ olması kararlaştırılmıştır.



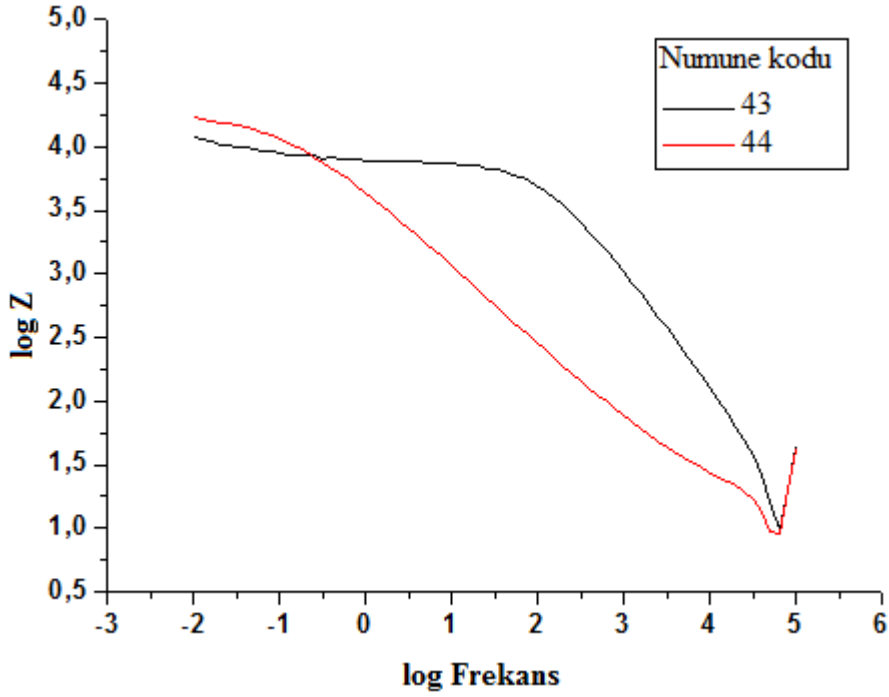
Şekil 5.12: Bakır sülfat testi öncesi testten geçen ve kalan vidaların EIS grafiği.

Yukarıda görüldüğü üzere bakır sülfat testinden geçemeyen 42 no'lu numune koduna sahip çinko kaplamalı vidanın başlangıç polarizasyon değeri $4,2 \text{ E}8 \ \Omega$ değerinin altında kalmaktadır. Söz konusu testten geçen 41 no'lu numune koduna sahip vidanın test öncesi başlangıç polarizasyon direnci değeri $4,9 \text{ E}8 \ \Omega$ değerinin üzerindedir.

Şekil 5.13'te verilen grafikte ise 43 no'lu numune bakır sülfat testinden geçmiş, 44 no'lu numune bakır sülfat testinden geçememiştir. Bakır sülfat testi sonrası testten geçen ve kalan çinko kaplamalı vidaların başlangıç polarizasyon direnci değerleri sırasıyla $4,25 \text{ E}8 \ \Omega$ ve $4,1 \text{ E}8 \ \Omega$ olarak görülmektedir.

Testten geçen ve geçemeyen vidaların grafiklerinin eğrilerinde görülmekte olan farklılık bakır sülfat testi ile kaplama kalınlığı hakkında ön değerlendirme

yapılabileceğinin; bununla birlikte bakır sülfat testinden geçen vidanın, testten geçemeyen vidaya göre daha yüksek başlangıç polarizasyon direnci değeri olması da söz konusu testin çinko kaplamalı vidalar üzerinde doğru değerlendirmeler sunduğunun göstergesidir.

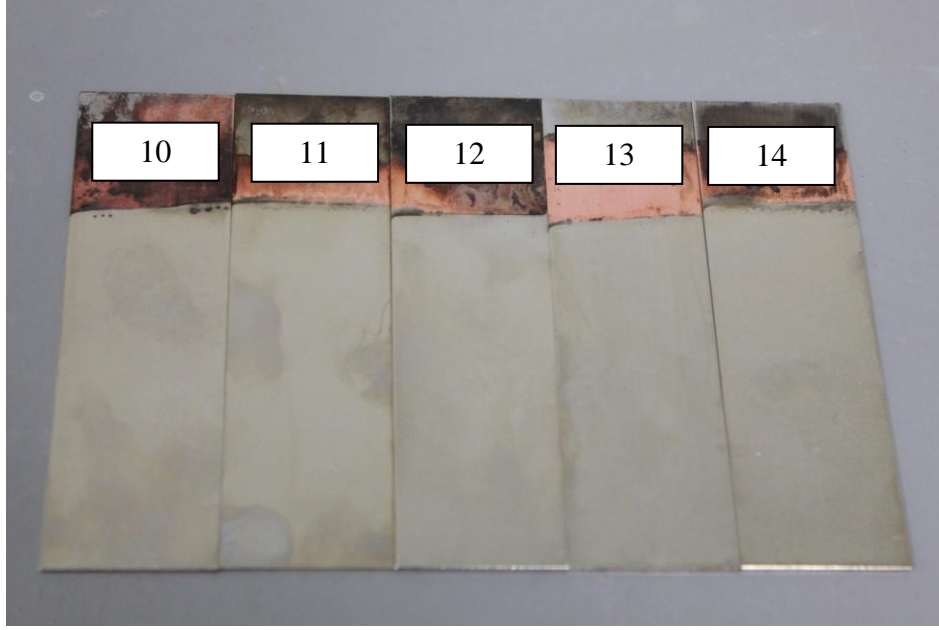


Şekil 5.13: Bakır sülfat testi sonrası testten geçen ve kalan vidaların EIS grafiği.

5.3 Nikel Kaplamalı Plakaların Korozyon Davranışı

5.3.1 Nikel kaplamalı plakaların modifiye sıcak su testi sonuçları

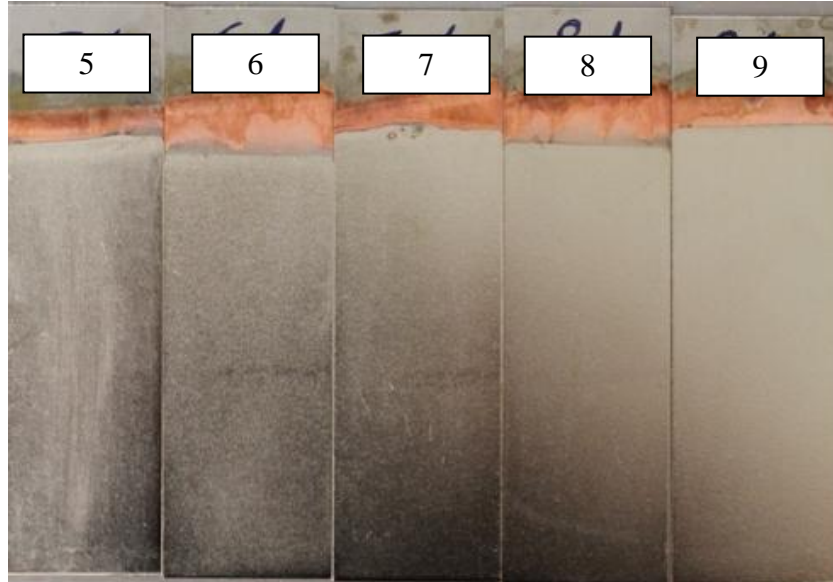
Nikel kaplamalı plakaların herhangi bir süreksizliğe sahip olup olmadığını kontrol etmek amacıyla modifiye sıcak su testi uygulanmıştır. Test sonunda plakalar üzerinde kaplamasız bölge ve bu bölgeye yakın kısımlar haricinde bir renk değişimi gözlenmemiştir. Bu sonuca dayanarak nikel kaplamalı plakalarda porozite olmadığı sonucuna varılmıştır. Modifiye sıcak su testi sonu nikel kaplamalı plakaların görünüşleri Şekil 5.14'te görülmektedir.



Şekil 5.14: Nikel kaplamalı plakaların modifiye sıcak su testi sonu görünümleri.

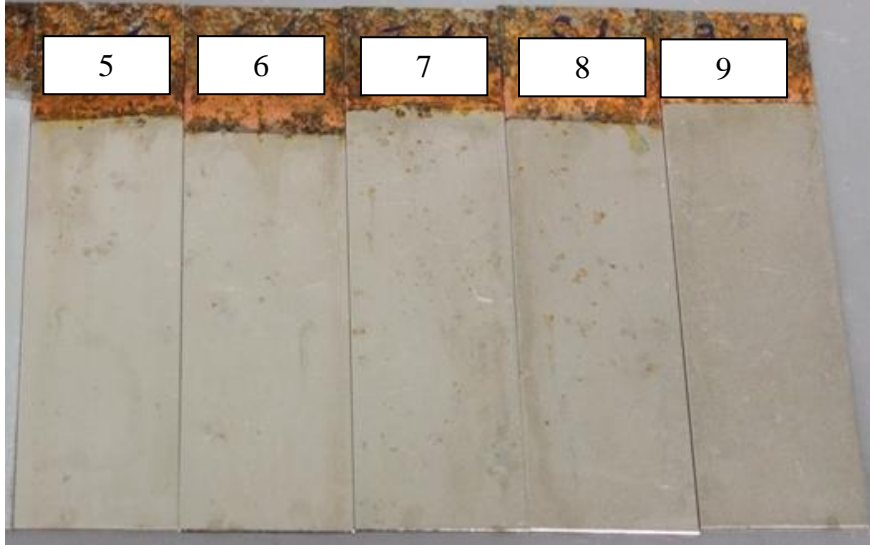
5.3.2 Nikel kaplamalı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları

5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakalar aynı anda tuzlu su sisi testi kabineine yerleştirilmiştir. Plakalar 1 saat aralıklarla kontrol edilmiş, kırmızı pasın görüldüğü saat belirlenmiştir. Bütün nikel kaplamalı plakalarda kırmızı pas görüldüğü anda test sona ermiştir. Şekil 5.15'te plakaların test öncesi görünümleri verilmiştir.

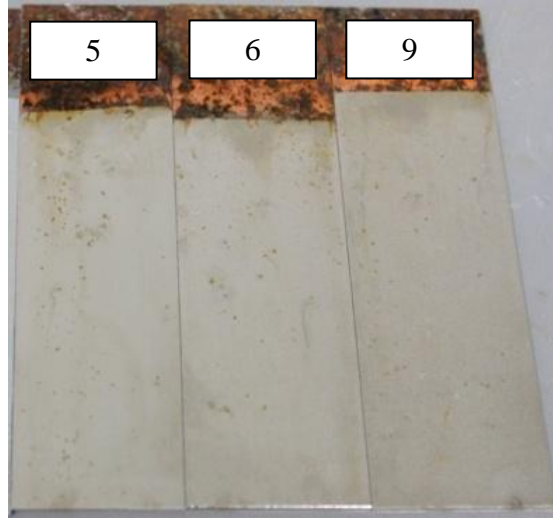


Şekil 5.15: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi öncesi görünümleri.

Şekil 5.16'da görüldüğü üzere 2 saat 30 dakika sonunda 7 ve 8 numaralı plakalar testten çıkarılmıştır. Şekil 5.17'de 3 saat 30 dakika sonunda 5, 6 ve 9 numaralı plakaların testten çıkarıldığı andaki görünüşleri verilmiştir.



Şekil 5.16: 7 ve 8 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonu görünüşleri.



Şekil 5.17: 5, 6 ve 9 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonu görünüşleri.

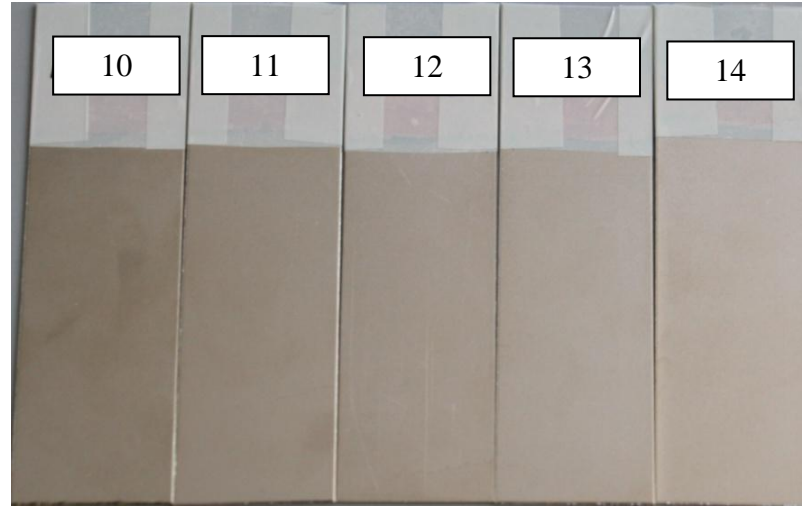
5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları Çizelge 5.8'de toplanmıştır.

Çizelge 5.8: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları

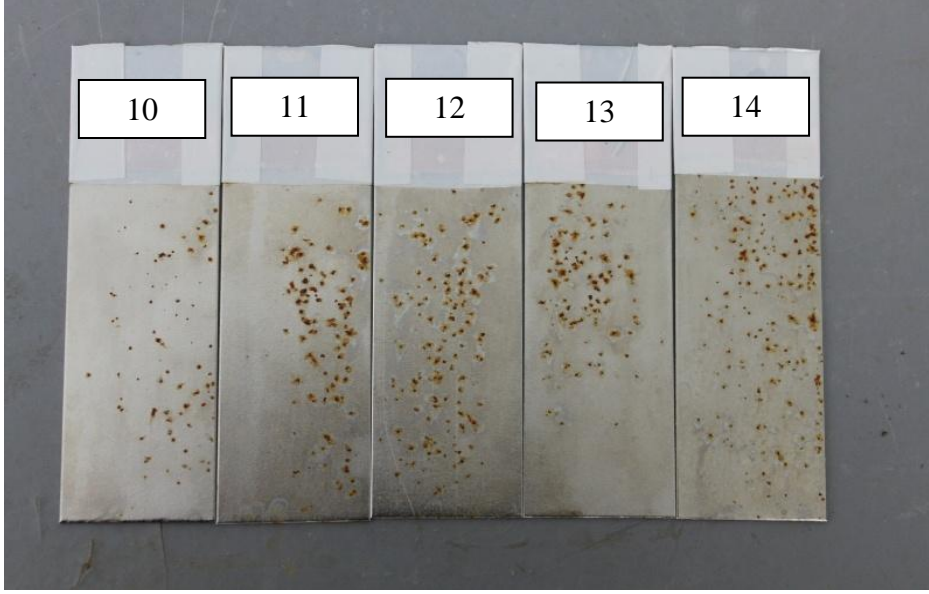
Numune kodu	Kaplama süresi (dk)	Kaplama kalınlığı (µm)		Kırmızı pas görülme süresi (saat)
		Cu	Ni	
6	8	0,66	5,36	3 saat 30 dk
8	10	0,75	5,51	2 saat 30 dk
7	13	0,74	6,81	2 saat 30 dk
5	15	0,75	8,74	3 saat 30 dk
9	18	1,45	8,71	3 saat 30 dk

Yukarıda görüldüğü üzere bu şekilde bir takip ile sayısal bir gözlem yapılamamıştır. Nispeten ince nikel kaplamaya sahip plakalarda daha erken kırmızı pas görülmüştür. Çizelge 5.8’de en ince kaplamaya sahip olması ve kalın kaplamalı plakalarla aynı anda kırmızı pas görülme süresi ile 6 numaralı numune farklılık göstermektedir.

Nikel kaplanmış plakalarda korozyon hasarının (tabandan çeliğin korozyon ürününün yüzeyde belirmeye başladığı zaman) zamansal tespiti için tekrar aynı şartlarda nikel kaplamalar üretilmiştir. 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi öncesi ve sonrası görünüşleri sırasıyla Şekil 5.18 ve Şekil 5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.18: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi öncesi görünüşleri.



Şekil 5.19: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi öncesi görünüşleri.

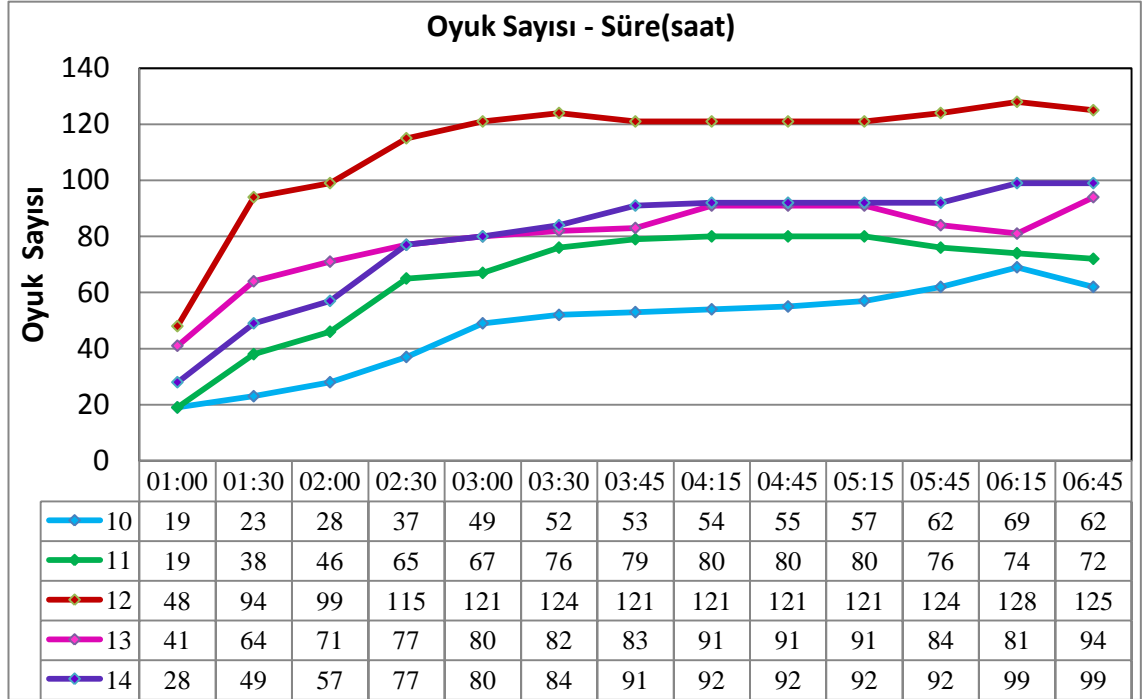
Nikel kaplamanın korozyon mekanizmasına uygun olacak şekilde sayısallaştırmak adına Şekil 5.20’de görülen şablon hazırlanmıştır. Şablonun değerlendirilecek bölgesi yukarıdan ve aşağıdan 10 mm, yanlardan 5 mm içeride olacak şekilde hazırlanmıştır. Böylece nikel kaplamalı plakalarda yüzeydeki küçük gözeneklerden taban malzemenin korozyona uğraması sonucu yüzeye çıkarak oluşan kırmızı renkli demir oksit oyuklarının sayısı tespit edilmiştir.



Şekil 5.20: Nikel kaplamalı plakalar için tuzlu su sisi test şablonu.

Tuzlu su sisi testleri, nikel plakalar için ilk test sonuçları göz önünde tutularak 6 saat süreyle devam edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; hata miktarının (kırmızı pas oyuk sayısı) azalan hızda artma gösterdiği tespit edilmiştir. 5. saatten itibaren oyuklar

büyüyüp birleştiğinden dolayı oyuk sayısında azalma gözlenmektedir. Tuzlu su sisi testi sonuçları Şekil 5.21’de verilmiştir. Buna göre plakaların korozyon dayanımı en iyiden en kötü performansa göre 10 > 11 > 14 > 13 > 12 şeklindedir.



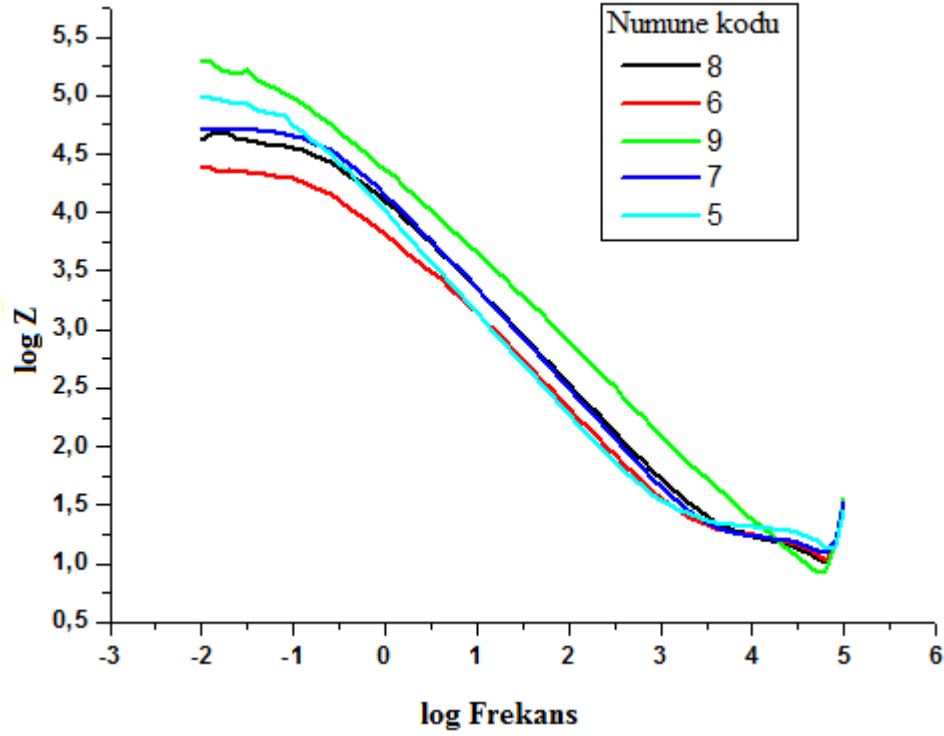
Şekil 5.21: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların tuzlu su sisi testi sonuçları.

5.3.3 Nikel kaplamalı plakaların EIS ölçüm sonuçları

5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakalar için Şekil 5.22’de görüldüğü üzere sadece 0.saat empedans değerleri elde edilmiştir. Aynı plakalara uygulanan tuzlu su sisi testinde sayısal veriler elde edilemediği için bu iki test sonucunu tutarlı olarak karşılaştırmak ve aralarında bir ilişki kurmak mümkün olamamıştır.

Söz konusu plakalara ait EIS değerleri mukayese edildiğinde özellikle nikel kaplanmış plakalarda kaplama kalınlığına bağlı olarak polarizasyon değerlerinin de değiştiği Çizelge 5.9’da gözlenmiştir.

En ince bakır flaş ve en ince nikel kaplamaya sahip 6 numaralı plakanın polarizasyon direncinin de en düşük değeri verdiği çizelgede görülmektedir. Buna ek olarak bakır flaşın en kalın olduğu ve nikel kaplamanın da diğer plakalara göre daha kalın olduğu 9 numaralı plakaya da en yüksek polarizasyon direnci değerini verdiği görülmektedir.

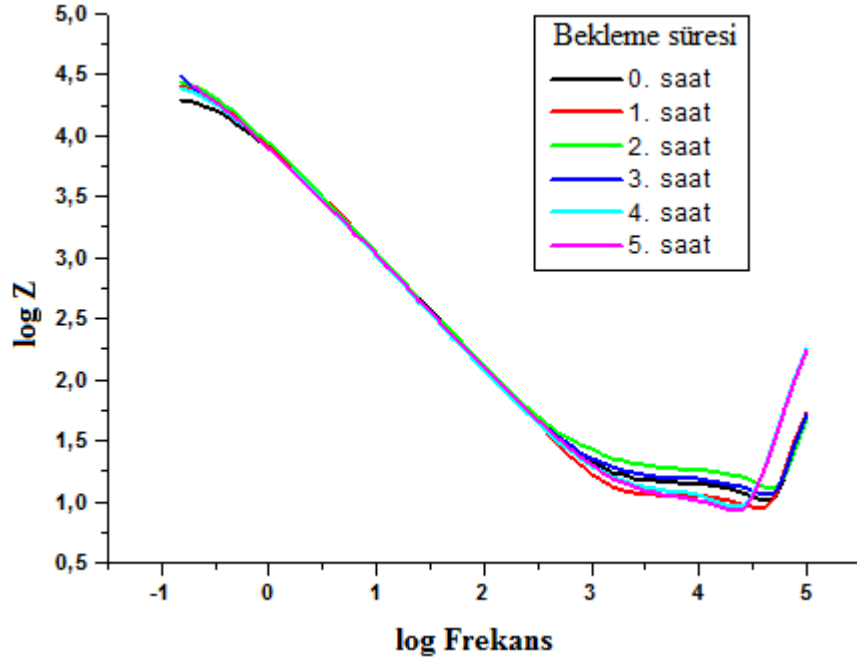


Şekil 5.22: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların 0. saat EIS grafiği.

Çizelge 5.9: 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı plakaların polarizasyon direnci-kaplama kalınlığı değerleri.

Numune kodu	Kaplama kalınlığı (µm)		Polarizasyon direnci (Ω)
	Cu	Ni	
5	0,75	8,74	5,24 E8
6	0,66	5,36	2,13 E8
7	0,74	6,81	4,90 E8
8	0,75	5,51	4,65 E8
9	1,45	8,71	7,94 E8

10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakalar ise, tuzlu su sisi testinde korozyon hasarının oluşum zamanı göz önünde tutularak 0, 1, 2, 3, 4 ve 5 saatlik zamanlar ile %3,5'lik NaCl çözeltisi içinde bekletilmiş ve bunu takiben de EIS testine tabi tutulmuşlardır. Söz konusu plakalara ait EIS grafikleri birbirine benzer nitelikte olup Şekil 5.23'te nikel kaplamalı plakaları temsilen 10 numaralı plakaya ait Bode grafiği verilmiştir.



Şekil 5.23: 10 numaralı plakanın 0-5 saat arası EIS grafiği.

Çözelti içinde tüm bekleme zamanları için söz konusu nikel kaplanmış plakaların EIS grafikleri Şekil 4.9'daki devre kullanılarak fit edilebilmiştir. Uygun yazılım kullanılarak yapılan işlem sonucunda elde edilen polarizasyon direnci değerleri Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10: 10, 11, 12, 13 ve 14 numaralı plakaların 0-5 saat arası polarizasyon direnci değişimleri.

Bekleme Süresi (saat)	Nikel kaplanmış numuneler için polarizasyon direnci (Ω)				
	10	11	12	13	14
0	1,99E+08	6,25E+08	2,45E+08	2,40E+08	2,56E+08
1	2,59E+08	9,38E+08	2,43E+08	4,02E+08	3,59E+07
2	2,98E+08	6,30E+08	5,90E+07	4,60E+08	3,46E+08
3	3,30E+07	5,69E+08	5,07E+07	3,96E+08	3,86E+08
4	2,76E+08	5,52E+08	5,08E+07	3,60E+07	2,93E+07
5	2,61E+08	4,56E+08	4,87E+07	3,53E+07	2,90E+08

Elde edilen değerler incelendiğinde, çözelti içinde bekletme süresine bağlı olarak polarizasyon direnci değerinde ciddi bir değişikliğin meydana gelmediği görülmektedir. Bu sebeple mevcut tuzlu su sisi testi sonuçları ile EIS testi sonuçları arasında bu evrede bir ilişki kurulamamıştır. Plakalar çözelti içerisinde çıkarılıp hava ile temas ettirildiğinde nikel yüzeyinde pasif bir tabaka oluşmakta, tekrar çözelti içerisine yerleştirildiğinde bu pasif tabaka zarar görmektedir. Bu yüzden

empedans grafiklerinde gürültü şeklinde eğriler oluşmakta ve polarizasyon dirençlerinde düzensiz bir artma ve azalma gözlenmektedir. Bu noktada yapılan literatür çalışması göstermiştir ki nikel kaplanmış yüzeyin korozyon direnci ilk anlarda zayıfken özellikle 30. dakikadan sonra 4 saate kadar artış göstermektedir. Bunu takip eden zamanlarda korozyon direncinin azalmaya başladığı yapılan çalışmada tespit edilmiştir [31].

5.3.4 Taban malzeme ve nikel kaplamalı plakalarda yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonuçları

DC 03 kalite taban malzemenin Çizelge 5.11’de, nikel kaplanmış plakaların yüzey pürüzlülüğü ölçümleri kaplama süresi ve kaplama kalınlığı ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13’te verilmiştir. Nikel kaplama banyo çözeltileri farklı zamanlarda tedarik edildiğinden, banyo çözeltisindeki nikel oranının değişmesi ihtimalinden dolayı kaplamalı plakaların sonuçlarını iki ayrı çizelgede birbirleri içerisinde değerlendirmek daha doğru olacaktır.

Taban malzemenin yüzey pürüzlülükleri karşılaştırıldığında plakaların homojen bir yüzey pürüzlülüğüne sahip olmadığı ve aralarında çok küçük de olsa fark bulunduğu gözlenmiştir. Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğünün nikel kaplamanın koruyuculuğu bakımından önemli oluşu nedeniyle, bu farkın kaplamanın korozyon performansında önemli değişikliklere neden olacağı anlaşılmıştır.

Çizelge 5.11: Taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü değerleri.

Ölçüm parametresi	1.ölçüm (µm)	2.ölçüm (µm)	3.ölçüm (µm)	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (µm)
Ra	1,00758	1,01461	1,15742	1,05987
Rz Din	4,88184	4,60989	5,33081	4,94085
Ra	1,27698	1,11342	1,23046	1,20695
Rz Din	6,00141	5,05989	5,25389	5,43840
Ra	1,19053	0,94318	0,86184	0,99852
Rz Din	5,22130	4,88528	4,16484	4,75714

Çizelge 5.12’de 9 numaralı plakada yüzey pürüzlülüğünün fazla etkili olmamasının sebebi bakır flaşın diğer plakalardakine göre daha kalın olmasıdır. En düşük yüzey pürüzlülüğü değerine sahip olan 5 numaralı plakanın korozyon dayanımının, çizelgede gösterilen daha fazla yüzey pürüzlülüğüne ve daha kalın kaplamaya sahip plakalardan daha fazla olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.12: 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 numaralı plakaların yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı ve polarizasyon direnci karşılaştırmalı değerleri

Numune kodu	Ölçüm parametresi	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (µm)	Kaplama süresi(dk)	Kaplama kalınlığı (µm)		Polarizasyon direnci(mΩ)
				Cu	Ni	
5	Ra	0,86441	15	0,75	5,36	5,24E8
	Rz Din	4,55900				
6	Ra	1,24436	8	0,66	5,51	2,13E8
	Rz Din	6,68922				
7	Ra	0,98265	13	0,74	6,81	4,90E8
	Rz Din	5,37445				
8	Ra	1,16314	10	0,75	8,74	4,65E8
	Rz Din	5,91329				
9	Ra	1,18956	18	1,45	8,71	7,94E8
	Rz Din	5,70897				
10	Ra	0,90869	15	*	6,14	1,99E8
	Rz Din	4,31327				
11	Ra	1,10672	20	*	8,42	6,25E8
	Rz Din	4,71355				

*: Cu flaşın kalınlığı ölçülememiştir.

Çizelge 5.13: 12, 13ve 14 numaralı plakaların yüzey pürüzlülüğü, kaplama kalınlığı ve polarizasyon direnci karşılaştırmalı değerleri

Numune kodu	Ölçüm parametresi	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (µm)	Kaplama süresi(dk)	Kaplama kalınlığı (µm)		Polarizasyon direnci(mΩ)
				Cu	Ni	
12	Ra	0,91627	8	*	11,46	2,45E8
	Rz Din	5,16766				
13	Ra	1,05008	10	*	13,56	2,40E8
	Rz Din	5,10010				
14	Ra	1,02619	13	*	12,60	2,56E8
	Rz Din	4,96499				

*: Cu flaşın kalınlığı ölçülememiştir.

Çizelge 5.13'te kaplama süresi ile orantılı bir şekilde artmakta olan kaplama kalınlığı ile yüzey pürüzlülüğü değerleri karşılaştırıldığında, birbirine yakın kaplama kalınlığına sahip plakalarda yüzey pürüzlülüğünün fazla olması durumunda polarizasyon direncinin düştüğü görülmektedir.

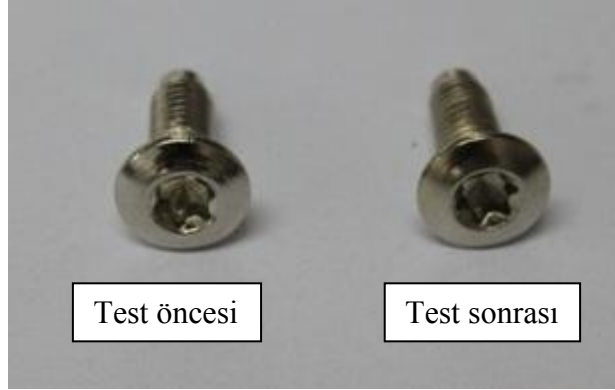
5.3.5 Nikel kaplamalı vidaların modifiye sıcak su testi sonuçları

Şekil 5.24'te görüldüğü üzere modifiye sıcak su testinden geçemeyen vidanın test öncesi ve test sonrası durumları verilmiştir. Şekil 5.25'te ise modifiye sıcak su testinden geçen vidanın test öncesi ve sonrası durumları görülmektedir.



Şekil 5.24: Modifiye sıcak su testinden geçemeyen vidanın test öncesi ve sonrası görüntüleri.

Yukarıda görüldüğü üzere testten geçemeyen vidanın vida başı, vida başı arkası, montaj bölgesi ve vida adımları bölgelerinde kararmalar tespit edilmiştir.



Şekil 5.25: Modifiye sıcak su testinden geçen vidanın test öncesi ve sonrası görüntüleri.

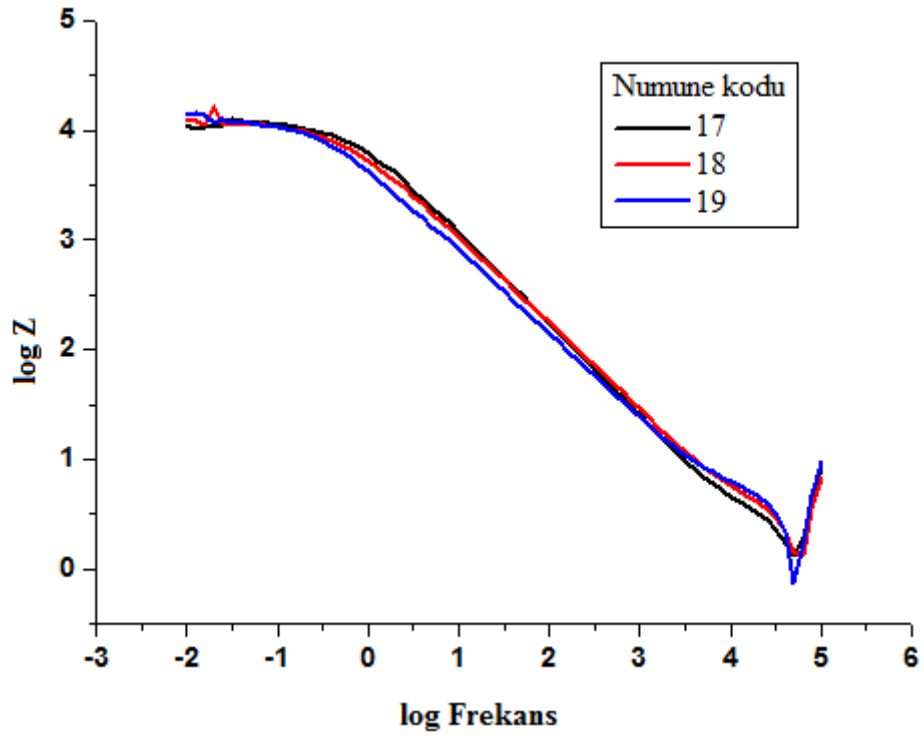
Testi geçen vidanın test öncesi ve test sonrası görüntülerinde hiçbir fark bulunmamaktadır. Test sonrası durumunda herhangi bir porozite tespit edilmemiştir.

5.3.6 Nikel kaplamalı vidaların EIS ölçüm sonuçları

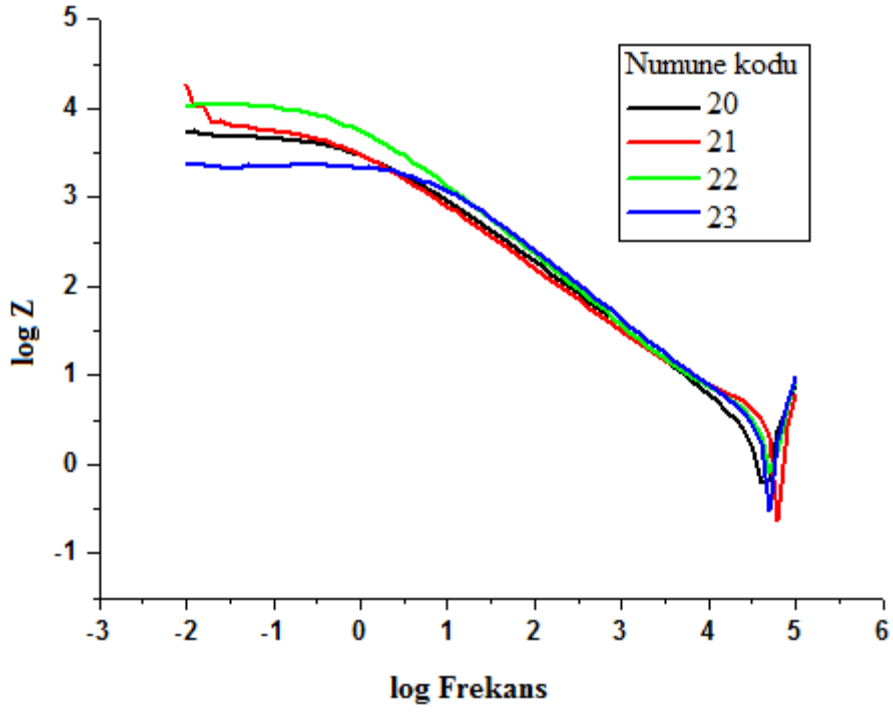
Farklı zamanlarda tedarik edilmiş olan, sıcak su testinden geçen ve geçemeyen nikel kaplamalı vidalar EIS testine tabi tutulmuş ve uygun yazılım kullanılarak EIS grafikleri elde edilmiştir. Bu çalışma ile nikel kaplamalı vidalar için ortak bir referans alanı belirlemek amaçlanmıştır. Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de sıcak su testinden geçemeyen vidaların EIS grafikleri, Şekil 5.28, Şekil 5.29, Şekil 5.30 ve Şekil 5.31’de sıcak su testinden geçen vidaların EIS grafikleri verilmiştir.

Grafikte görülen eğriler ne kadar kapasitif ise korozyon dayanımı da o denli fazladır demek mümkündür. Grafiklere bakılırsa, modifiye sıcak su testinden geçen vidalar, testten kalan vidalara göre daha kapasitiftir.

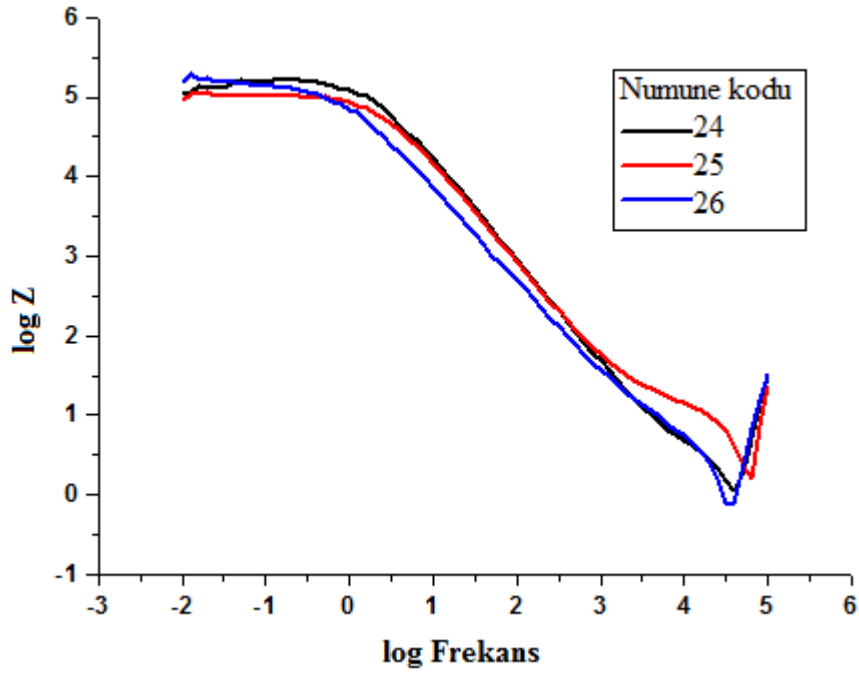
Modifiye sıcak su testi ile EIS ölçümleri birlikte değerlendirildiğinde, porozitenin nikel kaplamalı vidalarda bir kabul kriteri olduğu ve modifiye sıcak su testinden geçen vidaların korozyon dayanımının daha yüksek olduğu görülmüştür.



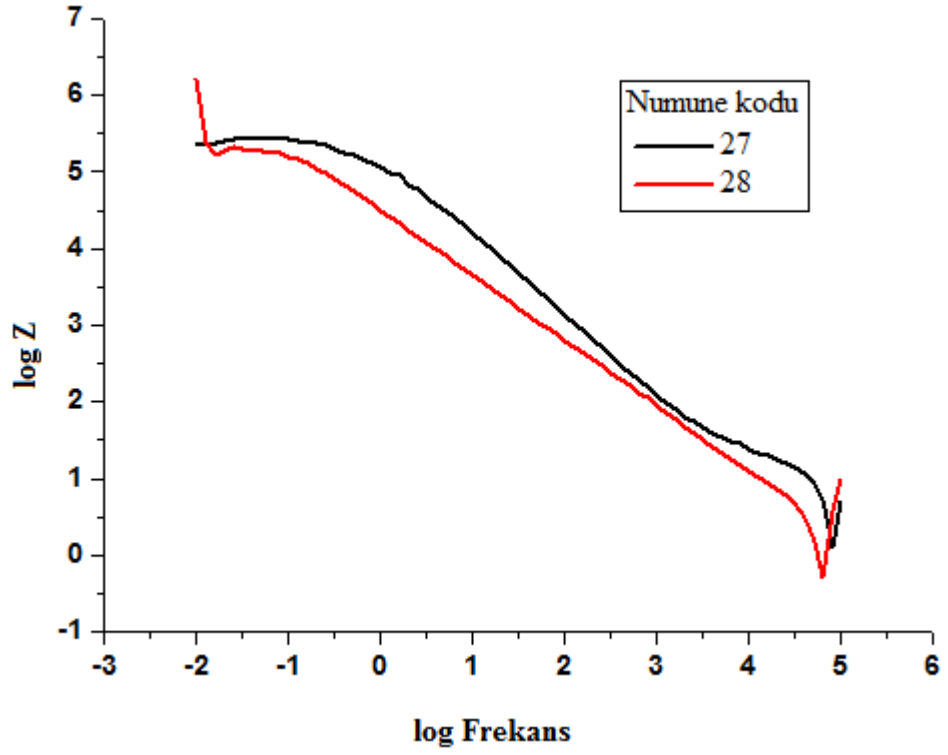
Şekil 5.26: Modifiye sıcak su testinden geçemeyen 17, 18, 19 numaralı vidaların EIS grafiği.



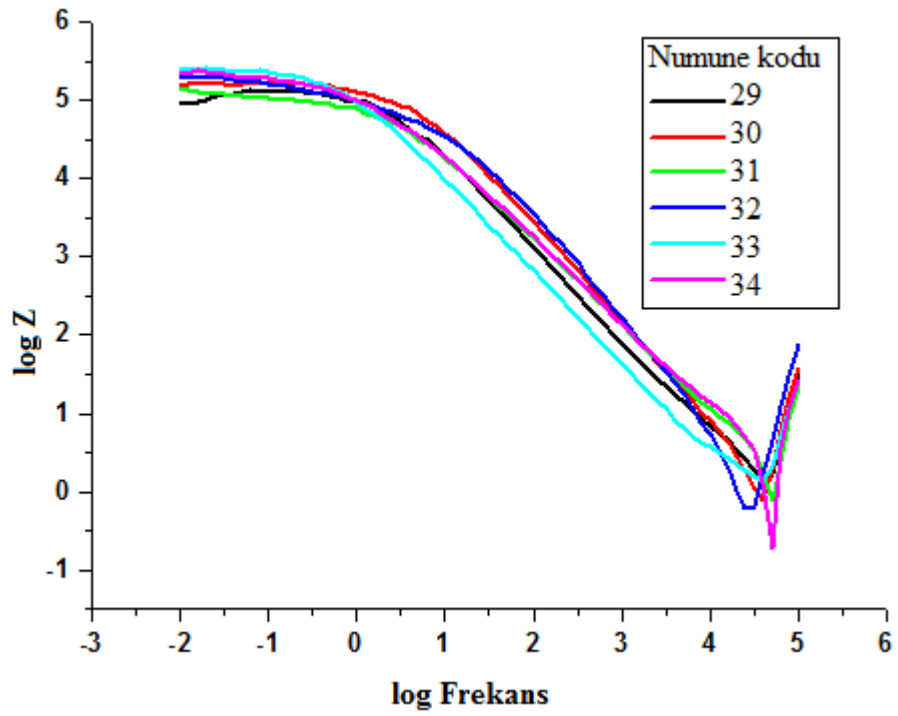
Şekil 5.27: Modifiye sıcak su testinden geçemeyen 20, 21, 22, 23 numaralı vidaların EIS grafiği.



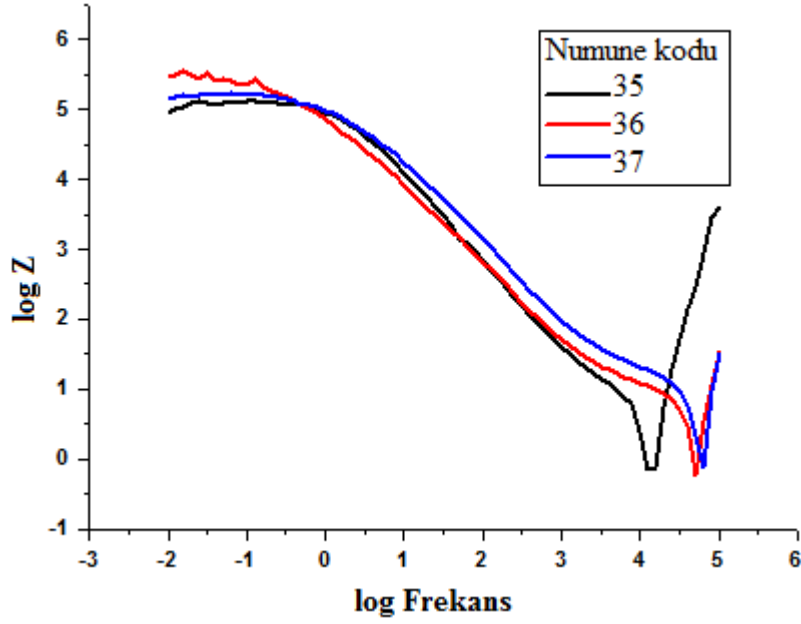
Şekil 5.28: Modifiye sıcak su testinden geçen 24, 25, 26 numaralı vidaların EIS grafiği.



Şekil 5.29: Modifiye sıcak su testinden geçen 27, 28 numaralı vidaların EIS grafiği.



Şekil 5.30: Modifiye sıcak su testinden geçen 29, 30, 31, 32, 33, 34 numaralı vidaların EIS grafiği.



Şekil 5.31: Modifiye sıcak su testinden geçen 35, 36, 37 numaralı vidaların EIS grafiği

Bu grafiklerde görüldüğü üzere vidaların empedans değerleri her grafik için kendi arasında belirli bir bölgede toplanmaktadır. Sıcak su testinden geçen ve geçemeyen vidalar farklı zamanlarda ayrı ayrı EIS testine alınarak korozyon dayanımları hakkında bir eşik değeri belirlemeye çalışılmıştır. Buna göre vidaların polarizasyon direnci $4,5 \text{ E}8 \ \Omega$ değerinin üzerinde olduğu sürece korozyona karşı kabul edilebilir bir dayanca sahip olduğu, bu değerin altındaki polarizasyon dirençlerinde vidaların korozyon dayanımının yeterli olmadığı görülmektedir.

Sıcak su testinden geçen vidalar tambura monte edildikten sonra 10 yıllık bir ömre tekabül eden deneylerden geçmektedir. Bunun için sırasıyla 2 farklı deney uygulanmaktadır. İlki 50 çevrimden oluşan kısa çalışma deneyi, ikincisi ise 200 çevrimlik güvenilirlik deneyidir. Kısa çalışma deneyi ilk 3 aylık ilk kullanma periyodunda ortaya çıkabilecek problemlerin tespit edilmesi amacıyla yapılır. Bu testten geçebilen çamaşır makineleri 200 çevrimlik güvenilirlik deneyine alınır. Bu deney yaklaşık 1 yıllık ömre tekabül etmekte, 10 yıl için 200'er çevrim olmak üzere 10 defa tekrarlanmaktadır. Güvenilirlik deneyleri üründe meydana gelebilecek fonksiyonel hataların tespiti için yapılmaktadır.

Deneylerde yük olarak 3-3,5 kg etamin deney bezi kullanılmaktadır. Ürünlere her 10 çevrimde bir deterjan ve yumuşatıcı eklenmekte, çevrim sonunda çekmede deterjan veya yumuşatıcı kalıp kalmadığı kontrol edilmektedir. Günde bir defa

makinenin yükleri boşaltılmakta ve yeniden makineye doldurulmaktadır. Makineler tüm deneylerde deney sonuna kadar Çizelge 5.14'te verilen programlarda çalıştırılmaktadır.

Çizelge 5.14: Çamaşır makinesi ömür deneyi programları.

Program	Sıcaklık (°C)	Çevrim
Ön yıkamalı pamuklu	90	1
Ön yıkamalı sentetik	60	1
Yünlü	40	1

Bu ömür testleri sonunda bağlantı elemanları korozyon oluşumu açısından gözle muayene edilmekte, üzerlerinde korozyon oluşumu görülmediği takdirde testi geçmiş olduğu kabul edilmektedir.

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Çinko ve nikel kaplamalı plakaların kaplama kalınlıkları tahribatsız ve tahribatlı olarak ölçülmüş, tuzlu su sisi testi ASTM B117 standardına uygun olarak çinko ve nikel kaplamalı plakalara uygulanmış, şablonlar oluşturularak korozyon verisi sayısallaştırılarak gözlemler yapılmış, çinko kaplamalı vidalar için bakır sülfat testi ile nikel kaplamalı vidalar için modifiye sıcak su testi kullanılarak kaplama kusurları belirlenmiş, nikel kaplamalı ve kaplamasız plakalarda yüzey pürüzlülüğü ölçülmüş, çinko ve nikel kaplamalı plakalara ve vidalara EIS testi uygulanmıştır. Bu uygulanan testler sonucunda elde edilen sonuçlar ile ileriki aşamalarda yapılabilecek çalışmalara yönelik öneriler aşağıda sıralanmıştır.

6.1 Sonuçlar

- Tuzlu su sisi testi ile EIS testi arasında bir ilişki kurarak korozyon ömür tayinini yapabilmek için öncelikle tuzlu su sisi testi verilerini görsel olmaktan çıkarıp sayısal veriler haline getirmek gerekmektedir. Bu sebeple çinko için de birim alanda oluşan beyaz pas miktarı ile nikel için de toplam plaka yüzeyinde oluşan oyuk sayısı kavramlarının kullanılmasına karar verilmiştir.
- EIS testlerinde, plakaların sadece 0. saat değerlerinin elde edilmesi mukayese yapabilmek adına yeterli olmamıştır bu sebeple her iki grup plakalar da farklı zamanlarda çözelti içinde bekletilmeli ve bunu takiben de EIS grafikleri elde edilmelidir.
- Zn kaplanmış plakalar için tuzlu su sisi test sonuçları ile EIS testi sonucu elde edilen sayısal değerler birlikte değerlendirildiğinde, tuzlu su sisi testinde artan hata sayısına karşılık polarizasyon direnci değerinde ciddi bir düşüşün varlığı tespit edilmiştir ki bu da her iki deney sonucu arasında korozyon ömür tayinine gidebilecek bir ilişkinin kurulabileceği yönünde fikir vermiştir.
- Ni kaplanmış plakalar, 5 saatten az bir sürede tuzlu su sisi testinde korozyon hasarına uğrarken 5 saatlik çözelti içinde bekleme sonucu elde edilen EIS

testlerinin sonucu 0. saatten pek farklı çıkmamıştır. Bu noktada yapılan literatür çalışması göstermiştir ki nikel kaplanmış yüzeyin korozyon direnci ilk anlarda zayıfken özellikle 30. dakikadan sonra 4 saate kadar artış göstermektedir. Bunu takip eden zamanlarda korozyon direncinin azalmaya başladığı yapılan çalışmada tespit edilmiştir. Bu çalışmada nikel kaplanmış plakalar için elde edilen EIS sonuçları benzer nitelik taşımaktadır. Buradan hareketle EIS testi için seçilen çözeltide bekletme zamanının yetersiz kaldığı kanısına varılmıştır. Taban malzemede ve Ni kaplanmış plakalarda yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmış, kaplama sonrası pürüzlülük değerlerinde, kaplanmamış plakaya göre çok büyük bir farklılığın olmadığı ve plakaların çok büyük farklar olmamakla birlikte, yüzey pürüzlülük değerlerinin homojen olmadığı görülmüştür. Cu flaş kalınlığının ve Ni kaplama kalınlığının artması durumunda polarizasyon direncinin arttığı, yüzey pürüzlülüğünün artması durumunda polarizasyon direncinin azaldığı belirlenmiştir.

- Çinko kaplamalı vidalar için yeterli kaplama kalınlığına sahip olup olmadığının görülmesini sağlayan bakır sülfat testi uygulanmış, bu testten geçen ve kalan numunelere uygulanan EIS testleri sonucunda sınır değer 4,2 E8 Ω olarak belirlenmiştir. Bakır sülfat testinden geçen ve kalan çinko kaplamalı vidalar için EIS ölçümleri yapılarak bakır sülfat testinden alınan sonuçların kontrolü sağlanmıştır.
- Nikel kaplamalı vidalar için porozitenin değerlendirilmesi amacıyla modifiye sıcak su testi geliştirilmiş, kısa zamanda sonucun alınabileceği bir red/kabul kriteri oluşturulmuştur. Test öncesi ve test sonrası EIS ölçümleri yapılmış, böylece modifiye sıcak su testinin sonucunun nikel kaplamalı numunelerde porozite ölçümüne dayalı olarak korozyon oluşumu ile ilgili önemli bilgiler verdiği anlaşılmıştır. Nikel kaplamalı vidalar için çoklu testler yapılarak kabul edilebilir polarizasyon direnci sınırı 4,5 E8 Ω olarak belirlenmiştir.

6.2 Öneriler

- Çinko için teste alınan numunenin tuzlu su sisi testi ve polarizasyon direnci ilişkisi, gerçek kullanım koşulunda test edilerek korozyon ömrü hakkında önemli bilgiler verebilir.

- EIS testinde deneme sayısı arttırılarak bir veri kütüphanesi yaratılabildiği takdirde çinko kaplamalı numuneler için sıfır anındaki polarizasyon dirençlerinden hareketle ömür tayini yapılabilir.
- Nikel kaplamalı plakalar için polarizasyon dirençlerinde kırılma noktası görülene kadar (yaklaşık 30 saat) teste devam edildiği takdirde kaplama yüzeyinde oluşan pasif tabakanın etkisi (özellikle düşük frekanslarda gürültü verisi) önlenebilir.
- Düz plakalar dışında karmaşık geometriye sahip numuneler için de polarizasyon dirençlerinden hareketle korozyon direnci ve mekanizması hakkında bilgi sahibi olunabilir.
- Nikel ve çinko kaplamalı vidalarda test sayısı arttırılarak, nikel için modifiye sıcak su testi ve çinko için bakır sülfat testinden alınan sonuçlar ile EIS testi sonuçları karşılaştırılarak karmaşık geometrinin getirdiği saçınlık hakkında daha çok bilgi sahibi olunabilir, kabul görececek bir polarizasyon direnci değeri belirlenebilir, böylece sıfır anındaki polarizasyon dirençlerinden hareketle numunenin korozyon ömrü tayin edilebilir.
- Nikel ve çinko kaplamalı vidaların EIS testleri tuzlu su yerine çamaşır makinesinin çalışma ortamı olan alkali bir çözeltide yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Campbell, F.C.** (2008). Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, p. 323-549, ASM International, Materials Park, Ohio.
- [2] **Tolga, A.Ç.** Malzeme Bilimi ders notu, Galatasaray Üniversitesi.
- [3] **Kakani, S.L. ve Kakani, A.** (2004). Material Science, p. 382-394, New Age International, Daryaganj, Delhi.
- [4] **Doruk, M.** (1982). Korozyon ve Önlenmesi, p.44-126, Odtü Yayınları, Ankara.
- [5] **Batchelor, A.W., Lam, L.N. ve Chandrasekaran, M.** (2002). Materials Degradation and its Control by Surface Engineering, p. 219-225, Imperial College Press, London.
- [6] **Chattopadhyay, R.** (2001). Surface Wear Analysis Treatment, and Prevention, p. 162-165, ASM International, Materials Park, OH.
- [7] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f20307/elektro.htm>, alındığı tarih:15.10.2012
- [8] <http://www.yuzeyislemeler.com/indir/yuzeyislemetek.pdf>, alındığı tarih:15.10.2012
- [9] (1982). ASM Metals Handbook. Surface Cleaning, Finishing and Coating (9.Baskı) (Cilt 5. Sf. 199-255), Metals Park, Ohio.
- [10] **TS-EN-ISO-4518** (1999). Metalik kaplamalar-Kaplama kalınlığının ölçülmesi-Profilometrik metot, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [11] **TS-3179-EN-ISO-2177** (2005). Metalik kaplamalar-Kaplama kalınlığının ölçülmesi-Anot çözülmeli kulometrik yöntem, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [12] **TS-7361** (1989). Kaplama kalınlıklarının tayini- Komparatör metodu ile, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [13] **EN-ISO-1463** (2003). Metallic and oxide coatings-Measurement of coating thickness-Microscopical method (ISO 1463:2003), ISO, Switzerland.
- [14] **TS-3181-EN-ISO-3497** (2004). Metalik kaplamalar-Kaplama kalınlığının ölçülmesi-X-ışınli spektrometrik metotlar, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [15] **TS-11198-EN-ISO-3543** (2002). Metalik ve metalik olmayan kaplamalar-Kalınlık ölçümü-Beta geri saçılma metodu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [16] **TS-149** (1964). Demir ve çelik parçaların koruyucu kaplamaları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [17] **ASTM-B689** (2008). Standard specification for electroplated engineering nickel coatings, ASTM International, US.

- [18] **ISO-10309:1994(E)** (1994). Metallic coatings-Porosity tests-Ferroxyl test, ISO, Switzerland.
- [19] **ASTM-A239-95** (2009), Standard practice for locating the thinnest spot in a zinc(galvanized) coating on iron or steel articles, ASTM International, US.
- [20] **Perez, N.** (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*, p. 80-105, Kluwer Academic Publishers, Boston.
- [21] **Wang , Z. C., Jia, F., Yu, L., Qi, Z. B., Tang, Y. and Song, G. -L.** (2012). “Direct electroless nickel-boron plating on AZ91D magnesium alloy”,p. 3676-3685, *Surface & Coatings Technology*, 206 (17).
- [22] **Liu, H., Guo, R. X., Liu, Y., Thompson, G. E., Liu, Z.** (2012). “The effect of processing gas on corrosion performance of electroless Ni-W-P coatings treated by laser”,p. 3350-3359, *Surface & Coatings Technology*, 206 (15).
- [23] **Park, J. H., Yun, T. H., Kim, K. Y., Song, Y. K., Park J. M.**(2012). “The improvement of anticorrosion properties of zinc-rich organic coating by incorporating surface-modified zinc particle”,p. 25-35, *Progress In Organic Coatings*, 74 (1).
- [24] **Li, Y., Li, X. and Hou, B.** (2012). “Study of corrosion behavior of sprayed zinc-aluminum (ZAZA) coatings in a marine environment”,p. 75-80, *Science And Engineering Of Composite Materials*, 19 (1).
- [25] **Buchheit, R.G., Jensen, M. H., Kendig, M.W. and Martinez, M.A.** (1998). “A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys”,p. 61-72, *Corrosion*, 54 (1).
- [26] **Shreepathi, S., Guin, A. K., Naik S. M. and Vattipalli, M. R.** (2011). “Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life”,p. 191-200, *Journal of Coatings Technology and Research*, 8 (2).
- [27] **Choi, Y.-S., Yoo, Y.-H., Kim, J.-G. and Kim, S.-H.** p. (2006). “A comparison of the corrosion resistance of Cu–Ni–stainless steel multilayers used for EMI shielding”,p. 3775–3782, *Surface & Coatings Technology*, 201.
- [28] **Lo, P.-H., Tsai, W.-T., Lee, J.-T., and Hung, M.-P.** (1994). “Role of phosphorus in the electrochemical behavior of electroless Ni-P alloys in 3.5 wt .% NaCl solutions”,p. 27-34, *Surface &Coatings Technology*, 67.
- [29] **Walter, G. W.** (1986). “A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals”,p. 681-703, *Corrosion Science*, 26 (9).
- [30] **Hamlaoui, Y., Pedraza, F., Tifouti, L.** (2008). “Corrosion monitoring of galvanised coatings through electrochemical impedance spectroscopy”, p.1558–1566,*Corrosion Science*, 50.

- [31] **Rusu, D. E., Ispas, A., Bund, A., Gheorghies, C. and Cârâc, G.** (2012).
“Corrosion tests of nickel coatings prepared from a Watts-type bath”,p.87-95. Journal of Coatings Technology and Research, 9 (1).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nedret TUNA

Doğum Yeri ve Tarihi: Rusçuk - 05.12.1986

Adres: Cihangir Mah., Emekçi Sk., No:18, Avcılar/İSTANBUL.

E-Posta: nedrettuna@gmail.com

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği (2009)