T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERDEMİR 7140K MİKRO ALAŞIMLI ÇELİK LEVHALARIN SICAK DALDIRMA GALVANİZ YÖNTEMİ İLE KAPLANMASI VE GALVANİZ ALAŞIM ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met.ve Malz. Müh. Abdülkerim AKBAŞ

Enstitü Anabilim Dalı	:	METALURJİ VE MALZEME MÜH.
Tez Danışmanı	:	Prof. Dr. Eşref AVCI

Haziran 2009

T.C. SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERDEMİR 7140K MİKRO ALAŞIMLI ÇELİK LEVHALARIN SICAK DALDIRMA GALVANİZ YÖNTEMİ İLE KAPLANMASI VE GALVANİZ ALAŞIM ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Abdülkerim AKBAŞ

Enstitü Anabilim Dalı

METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 15 / 06 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Uğur ŞEN Prof. Dr. Esref AVCI

:

Prof. Dr. Eşref AVCI Jüri Başkanı

Doç. Dr. Uğur ŞEN Üye

Doç.Dr. Kenan GENEL Üye

TEŞEKKÜR

Eğitim hayatım boyunca her zaman yakın destek ve teşviklerini gördüğüm, danışmanım ve akıl hocam olan Sayın Prof. Dr. Eşref AVCI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde yürütülmekte olan 5045003 nolu "İleri Teknoloji Ürünü Otomotiv Çeliklerinin Üretimi ve Geliştirilmesi" adlı DPT projesi kapsamında yapılmıştır. Bu tezin hazırlanması sırasında, tezimi yöneten proje yürütücüsü Başuzman araştırmacı Dr. Havva KAZDAL ZEYTİN'e de teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını hiç esirgemeyen uzman teknisyen Bilal TEYMUR, teknisyen Âdem DENİZ ve Metalürji ve Malzeme Yüksek Mühendisi Hüseyin AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme, beni hep yüreklendiren eşim Tuğba Nur Hanım'a, kardeşim Tevfik Rüştü AKBAŞ'A saygı ve sevgilerimi sunarım.

Abdülkerim AKBAŞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	ix
ÖZET	Х
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	1
GIRIŞ	1
BÖLÜM 2.	
SICAK DALDIRMA GALVANİZLEME	2

2.1. Çeliğin Korozyonu Ve Katodik Koruma	2
2.2. Sıcak Daldırma Çinko Kaplama Yöntemleri	4
2.2.1. Galvanizleme öncesi hazırlık	4
2.2.2. Daldırma tipi (banyo) galvanizleme	5
2.2.3. Sürekli proses	8
2.2.4. Elektrogalvanizleme	9
2.3. Sıcak Daldırma Galvanizlemenin Avantaj Ve Dezavantajları	10
2.4. Kullanım Alanları	11

BÖLÜM 3.

ÇİNKO KAPLAMA ÇEŞİTLERİ	
3.1. Çinko Kaplama Çeşitleri	14
3.1.1. Galfan	14
3.1.2. Galvalume	15

3.1.3. Galveco	15
3.1.4. Sıcak Galvanizleme (<ağ. %1="" al)<="" td=""><td>16</td></ağ.>	16
3.2. Sıcak Daldırma Galvanizlemede Faz Oluşumu	18
3.2.1. Fe-Zn faz diyagramı	19
3.2.2. Fe-Zn faz oluşumu	22
3.3. Alaşım Elementlerinin Galvanizlemedeki Etkileri	22
3.3.1. Demir	22
3.3.2. Fosfor	22
3.3.3. Kurşun	22
3.3.4. Nikel	23
2.3.5. Bizmut	24
3.3.6. Kadmiyum	25
3.3.7. Kalay	26
3.3.8. Titanyum	27
3.3.9. Bakır	27
3.3.10. Alüminyum	30

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
4.1. Çalışmanın Amacı	35
4.2. Malzeme ve Method	35
4.2.1. Altlık malzemesi	35
4.2.2 Sıcak daldırma galvanizlemede kullanılan alaşımlar	36
4.3. Sıcak Daldırma Galvaniz Kaplama	36
4.3.1. Altlık yüzeyinin hazırlanması	36
4.3.2. Sıcak daldırma galvaniz kaplama işlemi	37
4.4. Kaplamaların Karakterizasyonu	39
4.4.1. Metalografik çalışma	39
4.4.2. Kaplama kalınlığı ölçümü	40
4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ile yapılan	
metalografik çalışma ve analizleri	40
4.5. Kaplanmış Numunelere Uygulanan Deneyler	40
4.5.1. Tuz püskürtme korozyon testi	40

BÖLÜM 5.

DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ	41
5.1. Alaşım Elementlerinin Katılaşma Sıcaklığına Etkisi	41
5.2. Mikroyapısal Karakterizasyon	43
5.3. Kaplama Kalınlıkları	65
5.4. Tuz Püskürtme Korozyon Testi	66
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER	
KAYNAKLAR	84
EKLER	89
ÖZGEÇMİŞ	92

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Wt %	: Ağırlıkça % oran
δ	: Delta
η	: Eta
Γ	: Gamma
Γ_1	: Gamma1
μ	: Mikron
°C	: Santigrad derece
HV	: Vikers sertliği
V	: Volt
t	: Zaman, sn
ζ	: Zeta
- Γ ₁ μ °C HV V t	: Gamma1 : Mikron : Santigrad derece : Vikers sertliği : Volt : Zaman, sn : Zeta

ASTM	: Amerikan standart
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
XRD	: X- Işınları Difraksiyon Paterni

ŞEKİLLER LİSTESİ

İslak yığın galvanizleme prosesinin aşamaları	5
Kuru banyo galvanizleme prosesinin aşamaları	6
Sıcak daldırma galvanizleme hattı	7
Sürekli daldırma galvanizleme prosesinin aşamaları	8
Elektrogalvanizleme proses adımları	10
Galfan ve galvaniz kaplamaların kıyaslamalı özellikleri	15
Galveco kaplamanın tipik çiçeklenme görüntüsü	16
Galvaniz kaplamada tipik çiçeklenme görüntüsü	17
Fe-Zn faz denge diyagramının çinkoca zengin köşesi	19
450°C sıcaklıkta Al içermeyen bir çinko banyosunda Fe-Zn	
tabakaları oluşumunun şematik gösterimi	20
Tipik bir galvaniz kaplamada görülen faz katmanları	21
Ağ. %1 Pb ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar	23
Ağ. %1 Ni ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar	24
Ağ. %1Sn ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar	26
Ağırlıkça %1Cu ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar	27
Galvaniz banyosuna ilave edilen bakırın kaplama yapısına ve	
kalınlığına etkisi	29
%1,6 Cu içeren galvaniz banyosuna daldırma süresine bağlı olarak	
alaşım katmanlarındaki kalınlık artışı	30
%5Al ilavesi yapılmış galvaniz kaplama mikrografı ve oluşan	
fazlar	31
Saf Zn galvanizleme yapılan kaplamada meydana gelen oksit	
mikroyapı görüntüsü (1,23µm)	33
%5Al-Zn kaplamasının belirli zaman periyotlarında	
gerçekleştirilen tuz püskürtme testine maruz bırakıldıktan sonraki	
yüzey görüntüleri: (a) 500 saat (b) 2000 saat	33
	Islak yığın galvanizleme prosesinin aşamaları. Kuru banyo galvanizleme prosesinin aşamaları. Sıcak daldırma galvanizleme hattı. Sürekli daldırma galvanizleme prosesinin aşamaları. Elektrogalvanizleme proses adımları. Galfan ve galvaniz kaplamaların kıyaslamalı özellikleri. Galveco kaplamanın tipik çiçeklenme görüntüsü. Galveco kaplamanın tipik çiçeklenme görüntüsü. Galvaniz kaplamada tipik çiçeklenme görüntüsü. Fe-Zn faz denge diyagramının çinkoca zengin köşesi. 450°C sıcaklıkta Al içermeyen bir çinko banyosunda Fe-Zn tabakaları oluşumunun şematik gösterimi. Tipik bir galvaniz kaplamada görülen faz katmanları. Ağ. %1 Pb ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar. Ağ. %1 Ni ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar. Ağ. %1 Sn ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar. Ağırlıkça %1Cu ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar. Ağırlıkça %1Cu ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar. Milniğina etkisi. %1,6 Cu içeren galvaniz banyosuna daldırma süresine bağlı olarak alaşım katmanlarındaki kalınlık artışı. %5Al ilavesi yapılmış galvaniz kaplama mikrografı ve oluşan fazlar. Saf Zn galvanizleme yapılan kaplamada meydana gelen oksit mikroyapı görüntüsü (1,23µm) %5Al-Zn kaplamasının belirli zaman periyotlarında gerçekleşt

Şekil 3.16.	500 saat tuz püskürtme testinde Al içeriğinin kaplama metalinin	
	korozyona bağlı ağırlık kaybının üzerindeki etkisi	34
Şekil 4.1.	Sıcak daldırma galvanizleme işlem prosesi	36
Şekil 4.2.	Sıcak daldırma galvanizleme işlemi akım şeması	38
Şekil 5.1.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu (1. alaşım) alaşımının soğuma eğrisi	41
Şekil 5.2.	Zn+%0,5Al (2. alaşım) alaşımının soğuma eğrisi	42
Şekil 5.3.	Zn+%0,1Cu (3. alaşım) alaşımının soğuma eğrisi	42
Şekil 5.4.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu (1. alaşım) alaşımı ile galvaniz kaplanmış	
	numunelerin farklı sıcaklıklardaki mikrografları 50X	43
Şekil 5.5.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış	
	numunelerin 440°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri.	
	(a)Delta fazı, (b) Çizgi analizi, (c) ve (d) Eta+Zeta fazı	46
Şekil 5.6.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış	
	numunelerin 450°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri	46
Şekil 5.7.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış	
	numunelerin 524°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri	
	(a), (b) ve (c) Delta Faz tabakası, (d) ve (e) Zeta Fazı	48
Şekil 5.8.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış	
	numunelerin 523°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri	49
Şekil 5.9.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış	
	numunelerin 526°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri	49
Şekil 5.10.	Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin	
	farklı sıcaklıklardaki mikrografları (50X)	51
Şekil 5.11.	Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin	
	444°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri (a)Eta Fazı, (b)	
	Delta Fazı, (c) Delta Fazı, (d) Zeta ve Eta Fazı	53
Şekil 5.12.	Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin	
	448°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri	54
Şekil 5.13.	Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin	
	528°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri (a) Zeta Fazı,	
	(b) Eta Fazı, (c) Delta Fazı, (d) Eta Fazı	55

Şekil 5.14. Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 528°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri..... 56 Sekil 5.15. Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 512°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri..... 57 Sekil 5.16. Zn+%0,1Cu (3.alasım) ile alasımı galvaniz kaplanmış numunelerin farklı sıcaklıklardaki dağlanmış mikrografları (100X) 58 Şekil 5.17. Zn+%0,1Cu alasımı (3.alasım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 445°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri 1500X (a) Eta fazı, (b) Zeta fazı (c) Delta ve Gamma fazı.... 60 Sekil 5.18. (3.alaşım) ile Zn+%0.1Cu alasımı galvaniz kaplanmış numunelerin 435°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri..... 61 Sekil 5.19. Zn+%0.1Cu (3.alaşım) ile alasımı galvaniz kaplanmış numunelerin 520°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri 1500X, (a) ve (c) Eta fazı, (b) ve (d) Delta fazı..... 62 Şekil 5.20. Zn+%0,1Cu alaşımı (3. alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 510°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri..... 63 Şekil 5.21. 465 °C'de farklı alaşımlar ile kaplanan numunelerin mikrografları 100x..... 64 Şekil 5.22. Sıcak daldırma galvaniz ile kaplanan 7140K çelik numunelerin tuz püskürtme testi öncesi yüzey görüntüleri (a)Zn+%0,5Al+%0,1Cu, (b) Zn+%0,5Al ve (c) Zn+%0,1Cu..... 66 Şekil 5.23. Zn-%0,5Al-%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile farklı sıcaklıklarda galvanizlenmiş 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfoloji görüntüleri (936. saat, 40X) 67 Zn-%0,5Al-%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile farklı sıcaklıklarda Şekil 5.24. galvanizlenmiş numunelerin tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfoloji görüntüleri (1440. saat, 40X) 68 Şekil 5.25. Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1 alaşım) ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası mikrografları 100X, (1440. saat) 69 Şekil 5.26. Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile galvaniz kaplanmış

7140K çelik numunelerinin 450°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizi 1500X, 1440. saat.....

70

- Şekil 5.36. 465 °C'de Standart sıcak daldırma galvanizlenmiş çelik (Erdemir)
 (a) 768. saat, (b) 936. saat, (c) 1440. saat 8X, (d) 1440. saat 40X 80

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Metallerin elektrokimyasal aktivitelerine göre galvanik serileri	3
Tablo 3.1.	Fe-Zn Denge Diyagramındaki Fazların Özellikleri	21
Tablo 3.2.	460°C de %1,6 ve %2,6 Cd içeren galvaniz kaplamalarda oluşan	
	fazların SEM-EDS mikroanalizleri	
		25
Tablo 3.3.	460°C de %1,6 Sn içeren galvanizleme banyosunda kaplamada	
	oluşan fazların SEM-EDS mikroanalizleri	
		27
Tablo 3.4.	460°C de %1,6 Bakır (Cu) içeren galvaniz kaplamasından alınan	
	SEM-EDS analiz sonuçları	28
Tablo 3.5.	%5Al içeren galvaniz kaplamasının faz tabakalarında oluşan	
	oksitler ve intermetalikler	32
Tablo 4.1.	Deneylerde kullanılan sacın kimyasal bileşimi	35
Tablo 4.2	Galvanizleme alaşımlarının kimyasal bileşimleri	36
Tablo 4.3.	Galvaniz alaşımlarının kaplama sıcaklıkları	37
Tablo 4.4.	Tuz Püskürtme test numuneleri ve Galvanizleme Sıcaklıkları	40
Tablo 5.1.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımının (1. alaşım) kimyasal analizi	44
Tablo 5.2.	Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımın ile kaplanan numunelerin kaplama	
	yapısında bulunan faz tabakaları ve alaşımları	50
Tablo 5.3.	Zn + %0,5Al alaşımının (2.alaşım) kimyasal analizi	52
Tablo 5.4.	Zn + %0,1Cu alaşımının (3. alaşım) kimyasal analizi	59
Tablo 5.5.	Alaşımlar ve kaplama kalınlıkları	65

ÖZET

Anahtar kelimeler: Galvaniz, alaşım elementleri, korozyon

Galvanizleme, demir esaslı bir malzemenin sıvı çinko banyosu içerisine daldırılarak yüzeyinin koruyucu bir çinko tabakası ile kaplanması işlemidir. Maliyetinin az ve uzun süre dayanıklı olması sebebiyle çeliğin korozyona karşı korunmasında galvanizleme yaygın olarak kullanılmaktadır. Galvanizli çeliklerin korozyondan korunması, çeliğin yüzeyinde çinko kaplamasının kurban anot gibi davrandığı, çinko tabakasının bariyer etkisi ve çinko korozyon ürününün ikincil bariyer etkisinden meydana gelmektedir.

Galvanizleme banyosuna alaşım elementlerinin eklenmesi, galvanizleme işlemi sırasında mikroyapıyı ve kaplamanın büyümesini etkilemektedir. Sıcak daldırma galvaniz kaplamalarda alüminyum, bakır, kurşun, kalay ve nikel yaygın olarak kullanılan alaşım elementleridir.

Bu çalışmada, kaplanacak malzeme olarak, yüksek mukavemetli Erdemir üretimi 1,3mm kalınlığında 7140K çeliği kullanılmıştır. Bu çelik saclardan hazırlanan 17x50 mm'lik numunelerin yüzeyleri galvanizlemeye hazır hale getirilmek üzere, alkali banyosunda yağı temizlenmiş ve HCl'e daldırılarak yüzeydeki oksit giderilerek galvanizleme için aktif hale getirilmiştir. Daha sonra numuneler ön galvanizleme için flaks banyosuna daldırılarak 100°C' ye ısıtılmış etüv içerisinde kurutulmuştur. En son işlem olarak, hazırlanan numuneler 445–530°C arasında galvanizleme banyolarına daldırılarak 30 sn. kadar bekletilmiş ve su ortamında soğutulmuştur. Galvanizleme banyolarına, saf çinko içerisine alüminyum (Al), bakır (Cu) ilave edilerek 3 farklı alaşım kullanılmıştır.

Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan metalik kaplama yöntemlerinden sıcak daldırma galvanizleme için farklı alaşım elementlerinin etkileri mikroyapısal ve korozyon dayanımı olarak incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan kaplamalarda mikroyapı, SEM, XRD analizleri ve tuz püskürtme korozyon testleriyle alaşım elementlerinin etkileri araştırılmıştır.

THE COATING OF ERDEMIR 7140K MICRO ALLOYED STEEL SHEETS WITH HOT DIP GALVANIZING METHOD AND INPROVING OF GALVANIZ ALLOY QUALITIES

SUMMARY

Key words: Hot Dip Galvanizing, galvanization, alloying elements, corrosion

Galvanizing is a coating process of the surface of a ferro based material with a protective zinc layer by dipping into a liquid zinc bath. Since its cost is low and having a long term durability, galvanizing is commonly used in order to protection of steal from corrosion. The corrosion protection of galvanized steal composes of the barrier effect of the zinc layer that act as a sacrificial anode on the steal surface and the secondary barrier effect of the zinc corrosion product.

Addition of alloying elements in to the galvanizing bath effects the microstructure and the growth of the coating during the galvanization process. Aluminium, copper, lead, tin and nickel are commonly used alloying elements during the hot dip galvanizing.

In this experiment an Erdemir product 1.3 mm thick high endurance 7140K steal was used as the material to be coated. In order to make ready the surface of the 17 x 50 mm samples prepared from this steal for the galvanizing, the samples were degreased in an alkali bath and dipping into HCL the oxide on their surface was cleaned. Then the samples were dried at 100°C in a furnace after being dipped into a flux bath for pregalvanizing. Last of all, dipping into galvanizing baths between 445–530 °C these samples were kept for 30 seconds and were cooled in water. Adding aluminium and copper into pure zinc in the alloying baths three different alloys were used.

In this study the effects of different alloying elements on microstructure and corrosion resistance for hot dip galvanizing which is one of the commonly used metal coating methods were examined. The effects of alloying elements were invetigated with SEM, XRD, microstructure analisys and salt spray testes at different tempratures.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Geleneksel yapı elemanlarının, yüksek mukavemetli çeliklerin vb. malzemelerin teknolojik gereksinimleri karşılamakta yetersiz kalmaları, daha düşük maliyetle daha üstün özellikli malzemelerin geliştirilmesi zorunluluğunu beraberinde getirmiştir. Bu nedenle, yüzey işlem teknolojileri ile malzeme yüzeylerinin istenilen standartlara ulaştırılmasına çalışılmaktadır.

Yüzey işlem teknolojilerinden biri olan çinko kaplama, galvanizleme olarak adlandırılmaktadır. Galvanizleme genellikle, sıcak daldırma, elektroliz veya metal püskürtme yöntemleri ile yapılır [1]. Sıcak daldırma galvanizleme yöntemi sayesinde geleneksel malzemelerin daha uzun ömürlü kullanımı mümkün olmuştur. Galvaniz kaplamalarda amaç altık malzemesini korumak ve daha uzun bir ömür kazandırmaktır. Bu ise, kaplanan malzemenin altlık malzemesinden daha yavaş bir şekilde korozyona uğramasıyla yani kurban olmasıyla gerçekleşir. Çinko, pasa karşı doğada bulunan en aktif koruyucu elementtir, bu nedenle demiri atmosferin olumsuz etkilerinden çok iyi korur [2]. Galvanik korumada, ortamda Zn çelikten daha az anodiktir. Burada çinko kurban olarak davranır ve tüm çinko tabakası korozyona uğrayana kadar çelik malzemeye zarar gelmez [2].

Galvanizlenmiş malzemelerin endüstriyel ya da deniz suyuna maruz kalan ortamlarda dayanıklılığı yaklaşık 20–40 yıl, iken daha az korozif ortamlarda dayanıklılık süresi 50–100 yıla kadar ulaşmaktadır [3,4]. Galvanizlenmiş çelik levhaların otomotiv ve diğer uygulamalardaki tercih sebepleri mükemmel korozyon dayanımları, kaynaklanabilirlik ve iyi şekillenebilme olarak sıralanmaktadır. Ayrıca üretimleri pahalı değildir. Kaplama yapısı banyo sıcaklığına, daldırma süresine, alaşım elementlerinin miktarına ve türüne bağlı olarak değişmektedir [5].

BÖLÜM 2. SICAK DALDIRMA GALVANİZLEME

2.1. Çeliğin Korozyonu ve Katodik Koruma

Korozyon; bir metalin bulunduğu ortam içinde kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulmasıdır [6,7]. Metallerin yüzey alanında, bileşimdeki farklılıklardan, yabancı maddelerden ve düzensiz bir çevreden dolayı meydana gelen hasar mekanizması olarak da tanımlamak mümkündür. Oluşan bu hasar mekanizması elektriksel güçteki farklılıklara, yüzey bileşimindeki düzensizliklere ve yüzeyin nemli olmasına bağlıdır [2]. Kimyasal korozyon, metal ve alaşımların gaz ortamındaki oksitlenmesidir. Buna "kuru korozyon"da denilir. Metal ve alaşımlarının sulu ortamlardaki korozyonuna ise "elektrokimyasal korozyon" olarak adlandırılmaktadır. Korozyon için, anot ve katotdan oluşan iki elektrot, iletken, sıvı bir ortam ve anot ile katot arasında elektrik akımının oluşması gerekmektedir. Burada oluşan hücreye korozyon hücresi (galvanik hücre) adı verilmektedir [1,6,8].

Sıcak daldırma galvanizleme, soğuk haddelenmiş veya döküm yoluyla imal edilmiş çelik malzemelerin eriyik halde bulunan çinko havuzuna daldırılması işlemidir. Bu işlem sonucunda malzemenin yüzeyinde ana malzemeyi korozyona karşı koruyan sırasıyla çinko-demir ve saf çinko tabakaları oluşmaktadır. Katodik koruma galvaniz kaplama var olduğu sürece devam eder. Bir elektrolitin varlığında, katodik ana metalden çok galvanizlenmiş parçanın üzerindeki anodik çinko kaplama aşınmakta ve bu şekilde kaplama üzerinde küçük bölgelerde hasar oluşumundan doğabilecek korozyonu önlenmektedir [2].

Çinko ve çelik bir elektrolitin içinde temas ettiğinde elektriksel güçte değişim meydana gelir ve elektrolitik bir hücre oluşur. Tablo 2.1'deki galvanik seride gösterildiği gibi, çinko çelikten elektrokimyasal açıdan daha aktiftir. Bu nedenle çinko, çelik yüzeyinde küçük anodik ve katodik alanların oluşumunu önlemek için, çeliğin tamamını kapsayan anot olur. Böylece, hücre içerisinde oluşan elektriksel güç farkının sonucu olarak negatif yüklü elektronlar çinko anottan çelik katoda doğru

akar ve anottaki çinko atomları pozitif yüklü demir iyonlarına dönüşür. Katot yüzeyde negatif yüklü elektronlar elektrolitten pozitif yüklü hidrojen iyonlarını çekerek tepkimeye girer ve hidrojen gazını serbest bırakırlar. Katot' un korozyona maruz kalmasını önleyen bu olay *katodik koruma* olarak adlandırılır. Anot yüzeyinde bulunan pozitif yüklü çinko iyonları elektrolitteki negatif yüklü hidroksil iyonlarıyla tepkimeye girer ve çelik için kurban koruması sağlar. Anlaşılacağı gibi korozyon anot bölgede meydana gelir. Fakat mâruziyet devam ettiği sürece anot ve katodun rolü değişerek diğer bölgelerin de zarar görmesine neden olur [2].

Metaller	Reaksiyonlar	Standart elektrot potansiyeli (Volt) (redüksiyon)
Lityum	Li+1 +e- «» Li	-3,03
Potasyum	K+1 +e- «» K	-2,925
Sodyum	Na+1 +e- «» Na	-2,713
Magnezyum	Mg+2 +2e- «» Mg	-2,371
Alüminyum	Al+3 +3e- «» Al	-1,66
Çinko	Zn+2 +2e- «» Zn	-0,763
Krom	Cr+2 +2e- «»Cr	-0,74
Demir	Fe+2 +2e- «» Fe	-0,44
Kadmiyum	Cd+2 +2e- «» Cd	-0,402
Nikel	Ni+2 +2e-«» Ni	-0,23
Kalay	Sn+2 +2e- «» Sn	-0,14
Kurşun	Pb+2 +2e- «» Pb	-0,126
Hidrojen	2H+1 +2e- «» H2	0
Bakır	Cu+2 +2e- «»Cu	+0,33
Cıva	Hg+2 +2e- «» Hg	+0,792
Gümüş	Ag+1 +e- «» Ag	+0,799
Platin	Pt+3 +3e- «» Pt	+1,2
Altın	Au+3 +3e- «» Au	+1,45

Tablo 2.1. Metallerin elektrokimyasal aktivitelerine göre galvanik serileri [7,9].

2.2. Sıcak Daldırma Çinko Kaplama Yöntemleri

2.2.1. Galvanizleme öncesi hazırlık

İmalattan sonra sıcak daldırma galvaniz işlemi uygulanacak demir ve çelik parçalar, flaks kaplama ve erimiş çinko banyosuna daldırılmadan önce bir takım seri işlemden geçirilir. Yetersiz ve yanlış yapılan yüzey hazırlığı, galvaniz kaplama tabakalarında hataya ve soyulmalara neden olur. Sıcak daldırma galvaniz işlemine tabi tutulacak malzemenin önce yağı alınır, daha sonra sülfürik veya hidroklorik asitte dağlanır. Yağ alma ve asitle dağlama adımlarının her birinden sonra akan suda durulama yapılmalıdır [10].

Yağ alma; malzeme yüzeyindeki organik kirleticiler çeşitli yöntemlerle giderilmektedir. Sıcak daldırma galvaniz işleminde en yaygın olarak, imalattan sonra 65-80°C'ye kadar ısıtılmış alkali temizleme banyosu kullanılır. Alkalik temizlemenin beş temel işlevi vardır:

- Parça yüzeyindeki kirleri yıkayarak temizlemek,
- Kirlerin parçalanarak emülsiyon haline getirmek ve çözeltiden ayrıştırmak ve
- Yağ filmi tabakasını, yağ damlaları haline getirilerek gidermektir [10].

Asitle temizleme; galvaniz işleminden önce çelik parçalar %3-10'luk sülfürik asit veya %5-15'lik hidroklorik asit çözeltilerine daldırılarak yüzeydeki çapaklar giderilir ve yüzey temizlenerek galvanizleme için aktif hale getirilir. Banyonun etkisini arttırmak için sülfürik asit çözelti sıcaklıkları daima 60–80°C arasında olmalıdır. Hidroklorik asit çözeltileri ise yaklaşık olarak oda sıcaklığında, 25–38°C'de (75–100°F) kullanılarak fazla miktarda zehirli gaz çıkışı önlenir [10].

Flaks çözeltisi (ön galvanizleme); asitle temizlenen çelik parça, 65°C'de tutulan %30'luk çinko amonyum klorürden oluşan akışkan bir çözeltiye daldırılır. Bu çözelti, asitle temizlikten sonra çok reaktif olan çelik parçanın yüzeyinde oluşan oksit filmlerini ortadan kaldırır ve galvanizlemeden önce başka oksitlerin oluşmasını engeller. Çelik parça daha sonra 120°C sıcaklıkta galvanizleme işlemi için kurutulur.

Kurutma işleminde 150°C'nin üzerine çıkılmamalıdır. Çünkü bu sıcaklığın üzerinde flaks bozunur ve parça yüzeyinde lekelenmeler yapar [11,12].

2.2.2. Daldırma tipi (banyo) galvanizleme

Genellikle işlenmiş, bireysel ya da grup şeklindeki parçalar için kullanılan bir prosestir. Yöntemin avantajı imalattan sonra kesik kenarların, perçinlerin ve kaynaklı bölgelerin tamamen kaplanmasıdır. Cıvata, somun gibi çok küçük parçalar ile köprü ve binalar için kullanılan yapısal kirişler daldırma tipi galvanizleme yöntemiyle kaplanmaktadır [13]. Galvanizleme işleminden önce çelik malzemenin yüzeyi alkali ile temizlenir ve yüzeydeki pasın giderilmesi, yüzeyin aktif hale gelmesi için hidroklorik ya da sulfirik asit banyosuna daldırılır. Daha sonra su ile durulanan malzemelere ıslak ve kuru olmak üzere iki farklı flaks pratiği uygulanır [10,12].

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, ıslak proseste çelik, erimiş çinko banyosundan önce erimiş tuz flaks banyosuna (genellikle çinko amonyum klorür çözeltisi ZnCl₂-2NH₄Cl) daldırılmaktadır. Burada yüzeydeki empüritelerin ve oksitlerin alınması amaçlanmakta, daldırma öncesinde yüzeyin oksitlenmesi engellenmektedir. Kullanılan flaks örtüsü krayolit ilavesi ile birlikte amonyum klorit, yüksek alüminyum miktarlarında sodyum alüminyum florit ya da çinko alüminyum klorittir. Yüzeydeki flaks kalıntıları suda durulama ile giderilir [12].



Şekil 2.1. Islak yığın galvanizleme prosesinin aşamaları [13].

Flaks kaplamanın ana fonksiyonları:

- Çinko ile çeliğin reaksiyona girebilmesi için çelik yüzeyini temizler,

- Islak çeliklerin daldırılması sırasında oluşabilecek sıçrama riskinin azaltır,

- Daha ince kaplama üretimine olanak sağlar,

- Erimiş çinko yüzeyindeki oksitlenmeyi azaltarak kül oluşumunu azaltır,

- Çift daldırma esnasında veya geniş malzemeler daldırılırken yanmayı veya aşırı ısınmayı engeller ve

- Înce çelik parçaların ön ısıtılmasını sağlayarak parçada oluşabilecek distorsiyonu azaltır [13].

Kuru proseste ise, Şekil 2.2.'de de görüleceği gibi, durulama işleminden sonra parça ön flakslanarak ardından kurutur ve erimiş çinko banyosuna daldırılır [10]. Bu proseste kullanılan flaks küçük bir miktar ıslandırma yardımcısıyla birlikte çinko amonyum klorittir [13].



Şekil 2.2. Kuru banyo galvanizleme prosesinin aşamaları [9].

Galvanizleme banyosunda çelik yüzey erimiş çinko tarafından ıslatılmakta ve çinkodemir alaşımlarından oluşan katmanlı bir yapı meydana gelmektedir. Her iki proseste de galvaniz banyosunun sıcaklığı 445–455°C arasındadır. Parça daha sonra banyodan kontrollü bir hızla çıkarılır. Daldırma süresi parça büyüklüğüne bağlı olarak birkaç dakikadan 15 dakikaya kadar değişmektedir. Galvaniz banyosundan çıkarıldıktan sonra çinko reaksiyonunun kesilmesi için iyi bir soğutma uygulanması gerekir. Bu işlemde genellikle su soğutması ya da hava soğutması kullanır [12].

Daldırmanın ilk aşamalarında, çinko-demir alaşım katmanları hızla oluşmakta zamanla bu katmanların oluşum hızı yavaşlamaktadır. Parça banyodan çıkarıldığında en dışta saf çinko katmanı bulunur. Toplam çinko kaplama miktarı çelik parçanın kütlesine ve kalınlığına bağlıdır. Bununla birlikte kaplama kalınlığı şekil 2.3'te görüldüğü gibi her iki yüzeye hava bıçaklarıyla üflenerek fazla çinkonun alınmasıyla da kontrol altına alınır.



Şekil 2.3. Sıcak daldırma galvanizleme hattı [14].

Kaplama kalınlığı hem kaplanacak çelik malzemenin yüzey özelliklerine hem de çeliğin kompozisyonuna bağlıdır. Çelik yüzeyinin pürüzlü bir yapıda olması çinkoya karşı olan reaktiviteyi arttırır ve böylece pürüzlü bölgelerde galvanizlenme sırasında daha çok çinko-demir alaşımı oluşarak kaplama kalınlığı artar. Sıcak daldırma ile elde edilen kaplamanın özellikleri proses aşamalarından oldukça fazla etkilenmektedir. Asitleme, durulama, flakslama ve kurutma gibi ön aşamaların düzgün yapılmaması, kaplanmamış bölgeler, blisterler, siyah noktalar, flaks noktaları ve pürüzlü kaplama gibi hatalara sebep olmaktadır.

2.2.3. Sürekli proses

Sürekli kaplama prosesi, birbirine kaynaklanan çelik bobinlerin 200m/dk'ya kadar hızlarla kaplanması işlemidir [13]. Sürekli kaplama prosesinin aşamaları Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Daldırma tipi (banyo) galvanizlemede olduğu gibi önce levhalar temizlenir. Genellikle alkali bir çözelti kullanılmakta, fırçalama, durulama ve kurulama işlemleri uygulanmaktadır. Soğuk daldırma metodunda çelik sac daldırmadan önce tam olarak tavlanmış olmalıdır, çünkü bu proses ısıtma ve tavlama basamaklarını içermemektedir [12].

Burada ilk olarak çelik levha ön temizleme işlemine tabi tutulur ve hadde yağları, çözünen kirler ve yüzey karbonu uzaklaştırılır. Modern hatlarda alkali fırça temizleme sistemi ile birlikte elektrolitik temizleme basamağı bulunmaktadır. Alkali püskürtme ve fırçalama ünitesinde %1,5–2,5 konsantrasyonlarında sodyum hidroksit çözeltisi kullanılır. Daha sonra, elektrolitik ön temizleme ünitesinde yüzeye sıkıca bağlanan kirlilikler sistemden uzaklaştırılır [12].



Şekil 2.4 Sürekli daldırma galvanizleme prosesinin aşamaları [15].

Su hidrolize edilerek, hidrojen ve oksijen molekülleri şerit yüzeyinde kabarcık oluşturması sağlanır ve böylelikle yüzeydeki kirler giderilir. Sonraki işlemde, temizlenen çelik levha yüksek basınçlı havaya tutularak yüzeydeki nem uzaklaştırılarak oksitlenme engellenir. Daha sonrasında hadde temizleme ünitesinde 500-760°C sıcaklıkta N_2/H_2 indirgeyici atmosferinde çelik levhaların yüzeyinde kalan organik kirler ve yüzey oksitleri uzaklaştırılır [12].

Temizlenme aşamasından sonra çelik levha fırına girerek yeniden kristalleşme sıcaklığının üzerinde, 700°C civarında tavlanır. Bu sıcaklık kaplanacak çeliğin yeniden kristalleşme sıcaklığına göre değişmektedir. Hızlı hatta aynı miktarda yeniden kristalleştirme sağlamak için sıcaklığın daha da yüksek olması gerekir. Fırından çıkışta, gaz jet soğutmasıyla çelik levhanın sıcaklığı 50°C/s'lik soğutma hızıyla 460°C'ye düşürülür ve çinko banyosuna daldırılır. Kaplama işleminden sonra çelik levha ya kuvvetli hava ile soğutulur ya da galvannealing denilen bir ısıl işleme tabi tutulur. Nihai olarak bobin halinde sarılır ya da levhalar halinde kesilir. Bu proseste kaplama kalınlığı gaz jetleri ile (bıçaklarıyla) kontrol edilmektedir [12].

Banyo sıcaklığı, banyo alaşımının erime noktasına ve daldırmadan önceki çelik levha sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Çinko galvanizleme banyosunun (<0,3%Al) sıcaklığı 445–455°C arasındadır. Galfan (Zn–5%Al) alaşımı ötektik olduğu için 425°C'lik daha düşük banyo sıcaklığı kullanılır. Galvalume (Zn–55% Al) için ise banyo sıcaklığı 600°C civarındadır. Tipik daldırma süreleri 175m/dk hızlarında 4–8 saniyedir. Çelik levha galvanizleme banyosundan çıkışta hava ya da azot gaz süpürmesi ile fazla sıvının (galvaniz) pota içerisine dönmesi sağlanır. Bu basamağın amacı kaplama kalınlığını kontrol altına almak ve düzgün bir kaplama kalınlığı elde etmektir. Kaplama kalınlığı genellikle X-ışınları ile kontrol edilir [12].

2.2.4 Elektrogalvanizleme

Çelik şeritlere ve levhalara elektrodepozit ile uygulanan elektrogalvanizleme sürekli bir operasyondur ve hatta giren levha bir seri yıkama ve durulama işlemlerinden sonra çinko kaplama banyosuna girer. En yaygın çinko elektrolit anodu kurşungümüş ya da diğer çözünmeyen çinko sülfatlardır. Saf çinkonun çözünebilen anotları da ayrıca kullanılmaktadır. Prosesin katodu ise çelik levhadır. Proses esnasında çinko iyonları çinko metaline dönüşür ve katot üzerinde birikir. Düzgün bir kaplama yüzeyi elde etmek için tane küçültücülerden yararlanılır. Proses adımları Şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5. Elektrogalvanizleme proses adımları [16].

2.3. Sıcak Daldırma Galvanizlemenin Avantaj Ve Dezavantajları

Yüzey kaplama teknolojilerinin çoğunda olduğu gibi, sıcak daldırma galvanize kaplamalarda da kullanım yerine göre avantaj ve dezavantajlar bulunmaktadır.

Avantajları;

- Kalın ve nüfuziyeti yüksek ve homojen bir yüzey filmi oluşturmakta böylece, diğer yöntemlerle ulaşılamayan kritik noktaları da (iç hacimler, keskin köşeler, kesim yerleri, delik yüzeyleri, boşluklar) vs. korumaktadır.

- Diğer yöntemler, ufak zedelenmelere karşı çok hassastır ve genelde korozyon bu zedelenmelerde baş göstermektedir. Galvaniz kaplamalar ise çiziklere karşı dirençli olmakla birlikte kendi kendini onarma özelliğine sahiptirler.

- Kaplanan malzeme ile çinko metalurjik bir bağ oluşturmakta ve malzeme yüzeyinde meydana gelen alaşım tabakaları dış etkilere karşı dayanıklılık göstermektedir. Demir ile karşılaştırıldığında çinkonun korozyona uğrama hızı oldukça yavaştır.

- Galvaniz, yüzey kaplama yöntemleri arasında en uzun ömürlü olmakla birlikte hiçbir bakım gerektirmez.

- Belli bir estetik cazibesi vardır. İlk zamanlar parlak ve iki boyutlu kristalin bir görünüşe sahip olan kaplama yüzeyi, zamanla matlaşarak homojen mat gri renkte bir yüzeye dönüşür.

- Gerekli olduğu durumlarda çinko kaplamanın boyanması daha ucuza mal olur. Arazi koşulları ve hafif endüstriyel koşullarda genellikle 15-25 yıla kadar bakım gerektirmez. Bu nedenle ekonomik bir yöntemdir [17].

Dezavantajları ise;

- Sıcak daldırma galvaniz yöntemi ile kaplanmış metallerin onarılması ve tamiri mümkün değildir ve parçanın tadilat/onarımdan sonra bir bütün olarak tekrar galvanizlenmesi gerekmektedir,

- Montajdan sonra galvaniz sağlıklı bir yöntem değildir, parçaların teker teker galvanizlenmesi gerekmektedir,

- Küçük açıklıkları olan tanklar gibi bazı geometriler sıcak daldırma galvanizleme için uygun değildir. İmalatçının, yapının imalat sonrası sıcak daldırma galvaniz yöntemiyle korunacağını bilmesi gerekir [17].

2.4 Kullanım Alanları

Galvanize kaplamalar esasen demir ve çelik üzerine, korozyona karşı koruyucu bir tabaka elde etmek amacıyla yapılır. Sıcak daldırma galvanize kaplamaların genel kullanım alanları ise;

- Enerji sektörü: Yüksek aydınlatma tesisatları, güç üretim tesisleri, topraklama elemanları, petrokimya tesisleri, ısı değiştiriciler, soğutma bobinleri, elektrik dağıtım kuleleri ve direklerindeki yapı çelikleri, elektrik kablo boruları, kıvrımlı çelik borular ve dirsekleri, demiryolu elektrik tesisatı [10,13],

- İnşaat sektörü: Her tür çelik konstrüksiyon, mimari amaçlı beton üstü kaplamaları, klorüre maruz kalan köprü yüzeyleri, otoyol korkulukları, ızgaraları, işaret köprüsü yapıları, soğuk hava tesisleri, kablo taşıyıcıları, tesisat sistemleri, soğutma kuleleri için takviye çelikleri [10,13,18],

- Denizcilik Sektörü: Liman kazıkları ve rayları, Izgara, merdiven ve güvenlik kafesleri, zincir, çapa ve tesisat sistemleri [10,13,17],

- Otomotiv Sektörü: Kaporta, egzost boruları ve her tür donanım vb. alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [10,18].

Sıcak daldırma galvaniz; çeliğin, havada, toprakta veya suda korozyona maruz kaldığı durumlarda standart, etkili ve ekonomik bir koruma yöntemidir. Sıcak daldırma çinko kaplamalar, sülfür dioksit ve diğer endüstriyel kirleticilerin düşük konsantrasyonda oldukları ortamlarda uzun süre dayanıklılıklarını korurlar. Koruyucu veya dekoratif nedenlerle sıcak daldırma galvanize kaplamanın boyanması gerekiyorsa, kaplanacak tabakalara hazırlık için en alttaki tabakanın yüzeye iyice yapıştırılması gerekir [10].

Sıcak daldırma galvaniz kaplamalar kükürt içeren otomat çelikleri için uygun değildir. Bunun yerine, alaşımsız karbon çeliklerine, düşük alaşımlı çeliklere, gri ve dövülebilir dökme demirlere uygulanır [18].

Galvaniz kaplamaların atmosferde ve çoğu tabii sulardaki mükemmel korozyon dayanıklılığı, ortama bağlı çözülmez çinko asidi, hidroksit, karbonat ve temel çinko tuzlarından oluşan koruyucu tabaka ya da bakır küfü oluşumuna bağlıdır. Koruyucu bakır küfü dengelendiğinde kaplama ile çevresi arasındaki tepkime çok azalmış bir oranla ilerlemekte ve bu da uzun bir kaplama ömrü ile sonuçlanmaktadır. Sıcak daldırma galvanize kaplamaların çeşitli ortamlardaki performansları ise;

Atmosferde; belirli bir lokasyonda galvaniz kaplamalarının koruma ömrünün değeri biçilirken, iklimsel koşullar, atmosferde kentsel ya da sanayi aktivitelerinden dolayı oluşan kirlilik ve denize yakınlıktan kaynaklanan havadaki klorür gibi faktörler göz önünde bulundurulur.

İklimsel nemin varlığında; çinko asit filmi hızlı bir şekilde çinko hidroksite dönüşür ve havada normal olarak bulunan karbon dioksit bazal çinko karbonat oluşturacak şekilde tepkime verir.

Kırsal bölgelerde; galvaniz kaplamaların ömrü havaya yapılan gübre ve böcek zehri püskürtmesinin etkilerinden dolayı azalmaktadır. Kuru şekilde, çoğu gübreler ve böcek zehirleri çinko kaplamaları için zararsızdır ama yağmur suyu ya da sulama suyu ile nemlendiğinde, yeniden ıslatılarak yıkanana kadar galvaniz kaplamaya zarar veren agresif çözeltiler oluşturur.

Sahil bölgelerinde; sahil bölgelerine yakın yerlerde, atmosferde bulunan çözünebilir klorür'den dolayı korozyon oranı artmaktadır. Galvaniz kaplamalarının performansı diğer orantılı koruyucu sistemlere göre daha iyidir.

Sanayi bölgelerinde; sanayi atıkları olarak sülfürik gaz ve kimyasallar gibi atmosferik kirlerden dolayı çözünür çinko tuzu oluşur. Bunlar ise zarar verebilecek daha fazla çinkoyu açığa çıkararak nem ile uzaklaştırılır. Hafif sanayi bölgelerinde galvaniz kaplamalar yeterli koruma sağlarlar ancak, ağır sanayi bölgelerinde bulunan aşırı korozif koşullara karşı dayanıklılık sağlamak için galvaniz kaplamaları boya sistemi ile güçlendirmek gerekir [2].

BÖLÜM 3. ÇİNKO KAPLAMA ÇEŞİTLERİ

3.1. Çinko Kaplama Çeşitleri

Çinko kaplamaların galvanik ve bariyer korumasının bir kombinasyonundan oluşan korozyon dayanımı, galvanizleme banyosuna ilave edilen alüminyum miktarına da bağlıdır. Alüminyum Fe-Zn faz oluşumunu engellerken, yüzeyde (aşırı katmanlı kaplama) çok fazlı katmanlar oluşturarak korozyon dayanımını arttırır. Alüminyum miktarına bağlı olarak oluşan galvaniz çeşitleri ise; Galfan, Galvalume ve Galvaniz kaplamalardır.

3.1.1 Galfan (Ağ. %5 Al)

Galfan kompozisyonu Zn-Al ötektik kompozisyonuna denk gelmektedir. Galfan kaplamasının en önemli amaçlarından biri kaplama/çelik arayüzeyinde herhangi bir intermetalik bileşiğin oluşmasını engelleyerek şekillendirilebilirliği arttırmaktır [12].

Sıvı metal banyosundan sonra ince metalik yapıyı ve en uygun kaplama koşullarını sağlamak için hızlı soğutma gerekir. İnce kaplama yapısının mükemmel şekillendirilebilme özelliği vardır. Daha çok derin çekme gibi, yüksek şekillendirme kabiliyeti gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir.

Galvaniz kaplamada, yüksek olan alüminyum miktarı, korozyon dayanımını arttırmaktadır. Alüminyum oksit kalıntıları çinko tüketim miktarını arttırarak alaşımın maliyetini yükseltir ve aynı zamanda çinkonun galvanik korumasını azaltır. Şekil 3.1'de Galfan ve galvaniz kaplamanın özellikleri kıyaslamalı olarak gösterilmektedir [12].



Şekil 3.1. Galfan ve galvaniz kaplamaların kıyaslamalı özellikleri [12].

3.1.2 Galvalume (Ağ. %55 Al)

Galvalume levha kaplama ağ. % 55 Al, % 43,4 Zn ve %1,6 Si içerir. Si, banyoya Al-Zn arasında oluşabilecek güçlü bir ekzotermik reaksiyonu engellemek amacıyla ilave edilmektedir. Bu kaplamanın korozyon dayanımı özellikle yüksek sıcaklıklarda daha iyidir fakat galvanik koruması düşüktür. Üretim maliyetleri ise galvaniz kaplamadan daha yüksektir ve daha yüksek banyo sıcaklıkları gerekir [12].

3.1.3 Galveco (ZnNiSnBi)

Teknik, ekonomik ve çevresel çözümler açısından önemli bir kaplamadır. Zn miktarı azaldığından, çelikteki Si ve P miktarına bağlı olarak kaplama kalınlığı değişmemektedir. Daha iyi yüzey özellikleri elde edilir. Yüzeyde homojen dağılmış iri çiçeklenmeler görülür. Galveco kaplamanın tipik çiçeklenme görüntüsü Şekil 3.2'de verilmektedir [12].



Şekil 3.2. Galveco kaplamanın tipik çiçeklenme görüntüsü [12]

3.1.4 Sıcak Galvanizleme (<Ağ. %1 Al)

Daldırma galvanizleme banyosundaki en önemli alaşım elementi alüminyumdur. Değişik özellikler için farklı miktarlarda ilavesi gerekir. Ağ. %0.005–0.02Al ilavesi ilk kaplama yüzeyinin parlatmak amacıyla ilave edilir. Bu etkinin sebebi yüzeyde oluşan sürekli Al₂O₃ tabakasının koruyucu etki göstererek yüzeyin oksitlenmesini engellemesidir. Aynı zamanda Al, çinko banyosundaki atmosferin oksitleme etkisini de azaltır. Galvaniz banyosuna ilave edilen % 0,1–03 oranındaki alüminyum yüzeyde hızlı bir şekilde Fe₂Al₅ tabakasını oluşturarak kırılgan Fe-Zn intermetalik fazların oluşumunu engeller. Bu tabaka Fe-Zn intermetalik bileşiklerinin oluşmasında geciktirici rol oynar ve çinko demir içerisine doğru yayılarak Fe-Zn intermetaliklerinin lokal olarak büyümesini sağlar [12].

Sıcak daldırma galvaniz kaplamalarda oldukça büyük tanelerden oluşan çiçeklenmeler görülür. Kesit yapısında Fe₂Al₅ (Zn) engelleyici tabakasının ilk olarak oluştuğu ve herhangi bir Fe-Zn intermetaliğinin oluşmasına izin vermediği görülmektedir. Üstteki tabaka ise saf çinko eta (η) fazından oluşur ve çok kristalli bir yapı sergiler. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi galvanize kaplamalarda genellikle bu çiçeklenme yapısı görülmektedir. Katılaştırma sırasındaki soğutma koşulları çiçeklenme boyutunu etkiler. Yaygın olarak oluşan yüzey şekilleri [12];

Düzgün çiçeklenme: Kaplama, daldırma işleminden sonra havada soğutulur. Böylece bilinen çiçeklenmiş görüntü açığa çıkar.

En az çiçeklenme: Kaplamanın soğutulması su, buhar, kimyasal çözeltiler ya da çinko toz püskürtme ile yapılır.

Ekstra düzgün: Ekstra bir operasyonla en az miktarda çiçeklenme ile düzgün bir yüzey elde edilir.



Şekil 3.3. Galvaniz kaplamada tipik çiçeklenme görüntüsü [12].

Büyük boyuttaki çiçeklenme genellikle Galvaniz banyosuna yüksek miktarda ilave edilen Pb miktarı ile açıklanmaktadır. Ağırlıkça %0.04'ten yüksek miktardaki konsantrasyonlar çiçeklenme oluşumu için yeterlidir. Farklı alaşım elementleri olarak, Al, Mg, Sn ve Cd ilaveleri çiçeklenmenin büyümesini etkiler. Kalay ve bizmut ilaveleri ise, çiçeklenmeye sebep olur. Pb ve Sn gibi alaşım elementlerinin ilavesi, yüzey gerilimini azaltır ve çiçeklenmenin oluşmasını etkiler. Büyüyen dendritlerin önünde çökelen bu elementler yüzey gerilimini düşürerek ve çinko dendritlerinin büyüme hızını arttırarak büyük tanelere, çiçeklenmeye sebep olur [12]. Reaktiviteyi azaltmak için uygulanan en uygun proses teknigalva prosesidir. Bu proseste galvaniz banyosuna kurşun (yaklaşık %1 Pb) ilave edilir. Bu, yüzeyde çiçeklenme sağlar. Ancak kurşun çevreye zararlı bir element olduğundan bazı ülkelerde galvaniz banyosunda kullanımı yasaklanmıştır. Kurşunun çevresel dezavantajlarından kaçınmak amacıyla ise, yine çiçeklenme olan kaplamalar üretmek için Antimuan (Sb) kullanılmaktadır.

Çiçeklenme görülen kaplamalar, kaplı sacın biçimlendirilmesi sırasında belirli bir kristalografik düzlemler boyunca çatlamaya eğilimlidirler. Otomobiller ve metal yapılar gibi görünümün önemli olduğu uygulamalarda boyalı sac kullanıcıları çiçeklenmenin olmadığı düzgün bir yüzey tercih etmektedirler. Galfan gibi yüksek Alüminyum içeren çinko alaşımları devamlı galvanizleme sürecinde uzun süredir başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte yüksek Zn–Al alaşımıyla çeliği kaplarken elde edilen faydaları arttırmak için çalışılmaktadır. Bu geliştirme çalışmalarının ilerlemesini engelleyen ana etken alüminyumun galvanizlemede kullanılan basit çinko amonyum klorür esaslı flakslarla uyumsuzluğudur [12].

3.2 Sıcak Daldırma Galvanizlemede Faz Oluşumu

Galvanizli çelik levhalar birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmakla birlikte otomotiv endüstrisinin ana ürünlerindendir. Bu levhalarda daldırma işleminden sonra yüzeyde intermetalik fazları oluşturmak amacıyla ısıl işlem uygulanır. Fe-Zn ikili sisteminde birçok intermetalik bileşik bulunmaktadır. Çinko kaplamaların yüzey özelliklerinin bilinebilmesi için sistemin faz diyagramının iyi bilinmesi gerekir [19]

3.2.1 Fe-Zn faz diyagramı

Çelik banyoya daldırıldığında birçok reaksiyon gerçekleşir ve kaplama üç intermetalik fazdan meydana gelir. Bunlar, Fe₃Zn₁₀ (Gamma- Γ), FeZn₇ (delta- δ), FeZn₁₃ (zeta- ζ) ve saf η-Zn fazıdır [9]. Denge diyagramının bu çinkoca zengin köşesinde gösterilmediği halde, yapıda eta (η) fazı da görülebilmektedir. Şekil 3.4'de daldırma sırasında yüzeyde oluşan bu ana fazlar gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Fe-Zn faz denge diyagramının çinkoca zengin köşesi [19,21].

Zeta (ζ) fazı

Zeta fazı, FeZn₁₃, ağ. %5–6 Fe oranına sahiptir. Delta (δ) fazı ile sıvı çinko arasındaki peritektik reaksiyon sonucu 530±10°C sıcaklığında oluşmaktadır.

Delta (δ) fazı

Delta (δ) fazının (FeZn₁₀), demir miktarı ağ. %7.0–11,5'dır. Gamma (Γ) ve sıvı çinkonun 665°C' deki peritektik reaksiyonu ile oluşmaktadır.

Gamma1 (Γ_1) fazı

Gamma1 (Γ_1) fazı (Fe₅Zn₂₁), 450°C' de ağ. %17–19,5 demir miktarına sahiptir. Gamma (Γ) ve delta (δ) fazlarının 520°C civarındaki peritektoid reaksiyonu ile oluşmaktadır. Gamma (Γ) fazı

Gamma (Γ) fazı (Fe₃Zn₁₀), 450°C' de ağ. %23.5–28 demir miktarına sahiptir. Demir ile sıvı çinko arasındaki 782°C' deki peritektik reaksiyon sonucu oluşmaktadır [12].

3.2.2. Fe-Zn faz oluşumu

Tipik galvanizleme sıcaklıklarında demir erimiş çinko banyosuna daldırıldığında, faz diyagramına göre, çinkoca doymuş α -demir, delta (δ), zeta (ζ) ve eta (η) faz tabakaları oluşur. Ancak Fe-Zn fazlarının çekirdeklenme sırasına göre ilk olarak ara yüzeylerde zeta (ζ) fazı oluşur ve delta (δ) fazının oluşumu ile devam eder. Bir süre sonra ise gamma fazı oluşur (Şekil 3.5–3.6).



Şekil 3.5. 450° C sıcaklıkta Al içermeyen bir çinko banyosunda Fe-Zn tabakaları oluşumunun şematik gösterimi (t₀<t1<t₂<t₃<t₄) [22,23].



Şekil 3.6. Tipik bir galvaniz kaplamada görülen faz katmanları [24].

Fe-Zn alaşım sisteminde oluşan fazları, sertlik ve özellikleri Tablo 3.1'de görülmektedir [1,24,25]. Buna göre, delta ve zeta çinko-demir alaşım katmanları çelikten daha serttir.

Faz	Alaşım	(% Ağ.)	Ergime	Sertlik	Alaşım Özellikleri
Tabakası		Demir	Noktası		
		Oranı	°C	(HV_{25mg})	
Eta(η)	Zn(Fe)	0.03	419	52	yumuşak, sünek
$Zeta(\zeta)$	FeZn ₁₃	5,7–6,3	430	208	sert, gevrek
$Delta(\delta)$	FeZn ₇	70 110	530-670	358	sünek
	FeZn ₁₀	7,0-11,0			
Gama(Γ)	Fe ₃ Zn ₁₀		670–780	326	ince, sert, gevrek
	Fe ₅ Zn ₂₁	20.0-27.0			
	Fe ₄ Zn ₉				
Alfa(α -Fe)	Fe(Zn)	99+	1510	104	-

Tablo 3.1 Fe-Zn Denge Diyagramındaki Fazların Özellikleri [1,24,25].

Galvanizlemenin aşınma ve mekanik hasarlara karşı dayanıklılığı zeta ve delta fazlarının sertliğindendir. Galvaniz ile kaplanmış çelik saclar kullanım esnasında ağır yüklemelere maruz kalırsa, diğer katmanlara nazaran daha yumuşak olan eta fazı ortadan kalkar ve daha dayanıklı olan zeta fazı ortaya çıkarak direnç gösterir [2].

3.3. Galvaniz Özelliklerine Alaşım Elementlerinin Etkileri

Yapılan çalışmalarda, alaşım elementlerinin ilavesi, galvanizleme işlemi sırasında, mikroyapısal özelliklere ve çinko kaplamanın büyümesine güçlü bir etki olarak gösterilmektedir. Alüminyum, bakır, kalay, kurşun ve nikel en yaygın kullanılan alaşım elementleridir [26].

3.3.1 Demir (Fe)

Galvanizleme banyosuna alaşım elementi olarak demir eklenmez. Fakat demir, çeliğin kendisinden çözünerek banyoya girer.

3.3.2 Fosfor (P)

Galvanizleme banyosuna ilave edilen fosfor miktarı %0,05 eşik değerinin üzerinde olduğunda kaplama kalınlığında hızlı bir artış olmaktadır. Fe-Zn fazının büyümesi fosfor ilavesi ile geciktirilmektedir. Fosfor, tane sınırlarında çökelerek çinkonun tane sınırlarına difüzyonunu engeller ve böylece termodinamik aktiviteyi azaltır. Aynı zamanda fosforun yeniden kristalleştirme tavlaması sırasında çelik yüzeyinde çökelerek Fe-Zn fazının oluşumunu yavaşlattığı da iddia edilmektedir. Silisyum ile fosfor birlikte bulunduğunda ise oransız bir etkiye sebep olarak oldukça kalın galvaniz kaplama elde edilmektedir [12].

3.3.3 Kurşun (Pb)

Çevresel zararlarında dolayı çok tercih edilmeyen kurşun, çeliğin ıslanabilirliğini ve kaplamanın korozyona karşı dayanımını arttırmakta, yüzeye parlaklık vermektedir. Bunların dışında pullanmayı engellemek, akıcılığı arttırmak ve cürufu azaltmak için az miktarda da olsa ilave edilmektedir [10]. Galvanizleme sıcaklığında maksimum çözünürlük %1,2 Pb'dir. Bazı sıcak daldırma galvaniz uygulamalarında galvaniz banyosunun dibinde erimiş kurşun tabakası tercih edilmektedir. Bu, kabın dibinde duran pisliğini sıvı kurşunun üzerinde yüzerek temizlemeyi kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, Pb elementinin ilavesi yüzey gerilimini azaltarak çiçeklenmenin oluşmasını
etkilemektedir. Büyüyen dendritlerin önünde çökelen kurşun yüzey gerilimini düşürmekte ve çinko dendritlerinin büyüme hızını arttırarak büyük tanelere (çiçeklenmeye) sebep olmaktadır.

Vourlias ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [26], seçilen alaşım elementlerinden kurşun ilavesi, eta fazının, kristalografik yönelim ve yüzey morfolojisini güçlü bir şekilde değiştirdiği gözlenmiştir. Aynı zamanda sıcak daldırma galvaniz kaplama güçlü bir iç tabaka oluşumu gösterir ve kurşun ilavesinde ise bu oluşum ortadan kaybolmaktadır. Dahası, kurşun yüzey gerilimini düşürdüğü ve düzlemsel bir oluşumu teşvik ettiğinden katı tabakanın hızlı kalınlaşmasını geciktirir. Bu yüzden kurşun, kaplama kalitesini arttırır ve daha ince bir tabaka oluşmasını sağlar. Şekil 3.7'de kurşun ilave edilmiş kaplama yapısı ve oluşan fazlar görülmektedir [26].



Şekil 3.7 Ağ. %1 Pb ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar [26].

3.3.4. Nikel (Ni)

Galvanizleme banyosuna ilave edilen Nikel, çinko ve demirle reaksiyona girerek intermetalik bir bileşik oluşturur. Zn-Fe-Ni reaksiyon tabakası normal Zn-Fe tabakasından daha yoğundur ve bu da Zn tabakasının daha ince olması avantajını doğurmaktadır. Özellikle fazla silisyumlu çeliklerde bu durum daha sık görülmektedir. Nikel, aynı zamanda çinkonun yüzeyden uzaklaştırılmasını kolaylaştırır. Bu sayede galvanizci, çelik üzerindeki deliklerden Zn uzaklaştırırken (yüzeyden süpürürken ve akıtırken) daha az çaba harcamaktadır. Ayrıca nikel ilavesi büyümeyi de kolaylaştırır [26].

Nikel, birçok küçük ve kırılgan kristalden oluşan, istenmeyen zeta (ξ) fazının oluşumunu engeller. Düşük demir içeriğine bağlı olarak, daha fazla galvanik koruma sağlayan dış (eta) fazı oluşumunu arttırır. Çok sık rastlanmayan eta fazı kaplama kalitesini de arttırmaktadır. Şekil 3.8'te Ni ilave edilen kaplama yapısı ve oluşan fazlar görülmektedir [26].



Şekil 3.8 Ağ. %1 Ni ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar [26].

3.3.5. Bizmut (Bi)

Alaşım elementi olarak kullanılan bizmut kurşundan daha fazla ıslanabilirlik ve parlaklık sağlar. Yine, Fratesi ve diğerlerinin yaptığı çalışmada [62], yüksek silisyum içeren çeliklerde %0,04 Ni ve %0,1Bi banyosu çeliğin reaktivitesinin kontrolü açısından gayet başarılı sonuçlar vermektedir. Düşük silisyum içeren çeliklerde ise bu yeni alaşımların çok da belirgin bir etkisi yoktur. Bu çeliklerde, sadece Fe-Zn fazlarının daha yoğun olmasını sağladıklarından kaplama kalitesi daha iyi olduğu görülmektedir

3.3.6. Kadmiyum (Cd)

Katiforis ve diğerlerinin yaptığı çalışmada [10], %0.6 Cd'ye kadar olan oranlarda, alaşım katmanının kalınlığında artış gözlenmiştir. Bunun dışında 460°C'de saf çinko banyosunda oluşmuş kaplama yapısına aykırı her hangi bir değişim etkisinin olmadığı görülmüştür. Galvaniz banyosuna %0,8-1 Cd ilavesi ise alaşım katmanında düzensiz bir büyümeye neden olmaktadır. ζ ve δ_1 fazı düzensiz, ara yüzeyi düzlemsel değildir. η fazı içinde ve köşeli ζ fazı kristalleri arasında bir miktar çökelmeler gözlenirken, ζ fazının kalınlığında bir artış görülür [27].

Kadmiyum içeriği %2'nin üzerine çıkarıldığında ise, δ_1 fazı tamamen kaybolur ve eta (η) fazı içerisine dağılmış olan zeta (ζ) fazı kristalleri ile çelik altlık arasında ince yekpare bir tabaka oluşur. Yapılan çalışmada sonuç olarak, galvaniz banyosuna %1'in üzerinde kadmiyum ilavesi delta1 ve zeta fazında kadmiyum'ca süper doyum oluşturduğu görülmüştür. Eta faz (η) matrisi içerisinde ikincil zeta kristalleri ve Γ fazı oluşumu ile devam eder. Kadmiyum, Γ ve zeta fazı oluşumunu teşvik eder, fakat delta1 faz oluşumunu aksatır. Tablo 3.2'de %1,6 ve %2,Cd içeren galvaniz kaplamaların SEM-EDS mikro analizleri verilmiştir [27].

% 1.6 Cd	% Çinko	% Demir	% Kadmiyum
Γ fazı	67.58	32.42	-
δ_1 fazı	89.49	8.97	1.54
ζ fazı	93.64	5.55	0.81
η fazı	97.38	1.06	1.56
%2.6 Cd			
Γ fazı	71.66	27.26	1.07
ζ fazı	93.57	5.44	0.99
η	96.09	3.03	0.88

Tablo 3.2. 460°C de %1,6 ve %2,6 Cd içeren galvaniz kaplamalarda oluşan fazların SEM-EDS mikroanalizleri [27].

Alaşım elementi olarak galvaniz banyosuna ilave edilen kadmiyum, günümüzde zararlı etkisinden dolayı neredeyse kullanılmamaktadır.

Çeliğin ıslanabilirliğini ve parlaklığı arttırmak için kullanılan kalay, yüksek silisyumlu çeliklerde, miktarındaki artışa bağlı olarak çeliğin kaplama kalınlığını azaltır.

Vourlias ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [26], galvaniz banyosuna %1 Sn ilave edilerek mikroyapıdaki değişim gözlenmiş ve korozif ortam dayanımları araştırılmıştır. Kalay ilavesi kristalleşme kinetiğinde bir gecikme meydana getirirken korozyon dayanımına etkisi gözlenmemiştir. Şekil 3.9'da %1 Sn ilave edilmiş kaplama mikroyapısı görünmektedir.



Şekil 3.9 Ağ. %1Sn ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar [26].

Katiforis ve diğerlerinin yaptığı çalışmada [10] ise, galvaniz banyosuna %1,6 kalay ilave edilmiştir. Tablo 3.3'te buna ait kaplamanın SEM-EDS analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre gama (Γ) fazı kalay içermezken, delta (δ_1) fazı zeta (ζ) fazından daha az kalay içermektedir. Bunu zeta fazının galvanizleme esnasında ilk oluşmasıyla açıklamak mümkündür. Diğer fazların oluşumu ise zeta faz kristalleri arasında meydana gelir.

%1,6 Sn	% Çinko	% Demir	% Kalay
Gamma (Г) fazı	66.59	33.41	-
Delta 1 (δ ₁₎	85.51	13.62	0.87
Zeta (ζ) fazı	92.39	6.46	1.15
Eta (η)	98.42	-	1.58

Tablo 3.3. 460°C de %1,6 Sn içeren galvanizleme banyosunda kaplamada oluşan fazların SEM-EDS mikroanalizleri [27].

3.3.8. Titanyum (Ti)

Galvaniz banyosuna alaşım elementi olarak katılan Ti inhibition tabakasının oluşumunda katalizör olarak görev yapmaktadır. Ti ilavesi hem bu tabakayı daha dayanıklı hale getirmekte, hem de Fe–Zn intermetaliklerinin oluşumunu engellemektedir. İçinde % 0,004 Ti içeren galvaniz banyosu ile parlak bir yüzey ve daha uzun çiçeklenme görülür. Ayrıca mikroyapıda ince Fe₂Al₅ tabakasının altında yalnızca η fazı (çinko katı çözeltisi) gözlenmektedir.

3.3.9. Bakır (Cu)

Çinko galvanizlemede Cu, kristalleşmede gecikme meydana getirir ve heterojen bir tanecikleşmeye sebep olarak korozyon direncini yükselten bir etki gösterir. Yapılan çalışmada [10] % 0,6 Cu içeren kaplama şekil 3.10'da görüldüğü gibi Γ , δ (delta), ξ (zeta) Fe-Zn sistem fazlarını içerir. Fark olarak, saf çinkoda oluşan fazlardan daha kalın bir alaşım katmanı oluşmaktadır [26].



Şekil 3.10 Ağırlıkça %1Cu ilave edilmiş kaplama görüntüsü ve oluşan fazlar [26].

Banyoya %0,8 Cu ilavesiyle delta faz tabakası diğer tabakalara oranla daha büyük bir görünüm kazanır, Zeta fazının yok olmasıyla beraber daha kalın bir hale gelir. Delta fazının üzerinde ve yüzeye kadar Zn matris içine serpiştirilmiş parçalı delta kristalleri ve bazı ideomorf zeta kristalleri bulunur. %1–3 Cu ilavesinde ise banyolarda zeta fazı tamamen yok olmaktadır. Ve kaplama 500°C'de saf çinkoda elde edilenle aynı görünüme sahiptir [27].

Çelik yüzeyinde çok ince fakat net görülebilir bir Γ tabakası oluşur. SEM-Xray mikroanalizlerine göre delta tabakası içerisinde Cu bulunmamaktadır. Gamma fazının toplam demir ve bakır içeriği delta fazının demir limitleri içerisindedir. Böylece, bakır atomlarının δ_1 'in heksagonal yapısında, demir atomlarının yerini aldığını göstermektedir. Bu da demir ve bakır atomlarının çok benzer atomik çapta olmaları ile doğrulanmaktadır [27].

Tablo 3.4'de, %1,6 Cu içeren banyoda elde edilen kaplamada gözlenen fazların bileşimleri verilmiştir. η (eta) fazı içerisinde dağılmış δ_1 kristalleri, bütün δ_1 tabakasından daha çok bakır içeriği göstermektedir. Banyoda artan bakır içeriğiyle birlikte, δ_1 kristalleri yüzeye doğru yayılarak daha geniş olur ve bütün η fazı yığını içerisinde dağılır. Γ fazı içerisinde hiç bakır içermezken, η fazı banyonun nominal değerine neredeyse eşit olan, %2 Cu vardır [27].

%1,6 Cu	% Çinko	% Demir	% Bakır	
Cu-Fe-Zn üçlü bileşiği, δ1 fazı	90.83	5.96	3.08	
	91.48	4.19	4.33	
η fazı	98.01	-	1.98	
Γ fazı	61.47	38.53	-	

Tablo 3.4. 460°C de %1,6 Cu içeren galvaniz kaplamasından alınan SEM-EDS analiz sonuçları.

Şekil 3.11'de galvaniz banyosuna bakır ilavesinin bir etkisi olarak alaşım katmanlarının kalınlığı ve kaplamanın içeriği görülmektedir. Banyodaki %2,3 ila %2,6 arasındaki Cu miktarı dış tabakanın kalınlığını arttırır. Buna bağlı olarak da toplam kalınlıkta bir artış görülür ve δ_1 fazı neredeyse hiç değişmeden kalmaktadır [27].

Avettand ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da [9], %1–3 Cu ilave edilen galvaniz alaşım katmanlarında, zeta (ξ) fazı tespit edilememiş bakırın δ 1 fazındaki çözünürlüğü ξ fazındakinden daha fazla olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, bakır ξ fazı oluşumunu önlemekte ve Γ fazı yerine δ fazı oluşumunu arttırmaktadır [20].



Şekil 3.11 Galvaniz banyosuna ilave edilen bakırın kaplama yapısına ve kalınlığına etkisi [27].

Galvaniz banyosuna ilave edilen %1.6 Cu'nun kaplamaya etkisi Şekil 3.12'de verilmiştir. Kaplamanın toplam kalınlığının ve alaşım katmanının ($\delta_1 + \eta$) kalınlığının artması doğrusal zaman kuralına neredeyse uymaktadır. Kaplamanın toplam kalınlığındaki artış temel olarak dış tabakanın ($\delta_1 + \eta$) kalınlığındaki artıştan kaynaklanır. Çünkü δ_1 tabakası parabolik büyüme gösterir ve kalınlığı 240 s daldırma süresinden sonra neredeyse sabit kalır.



Şekil 3.12 %1,6 Cu içeren galvaniz banyosuna daldırma süresine bağlı olarak alaşım katmanlarındaki kalınlık artışı [27].

Banyodaki Cu varlığı δ_1 fazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Bakırın varlığında, saf çinko banyosunda iyi bilinen dönüşüm δ_1 + eriyik $\longrightarrow \zeta$ oluşmaz, bu yüzden δ_1 fazı çinko banyosunda doğrudan temas halindedir. Zeta fazının yokluğu, δ_1 fazında artan gerilimlerle birleşir, δ_1 fazında parçalanmalara ve η fazı içinde dağılmasına yol açar. Bu durum, daha önce bahsedilen δ_1 fazının parabolik büyümesine neden olur [27].

3.3.10. Alüminyum (Al)

Sıvı çinko banyosuna az miktarda alüminyum ilavesi, çelik levhanın sıcak daldırma galvanizleme sırasında Fe/Zn reaksiyonunu engellemektedir. Alüminyum ile demir'in, demir ile çinko arasındaki ara yüzeyde birbirine bağlandığı iyi bilinmesine rağmen, galvanizleme parametrelerinin bu alüminyumca zengin ara yüzeysel tabakaya etkisi iyi bilinmemektedir. Yapılan çalışmada [5,28] galvanizlemenin alüminyum'ca zengin tabakaya etkisi araştırılmıştır. Kaplamanın son mikroyapısının mükemmel kontrolü ve istenilen verimliliğe ulaşabilmesi için, galvanizleme banyosunun alüminyum içeriğine, galvanizleme süresine ve sıcaklığına önem verilmelidir. Fe-Zn reaksiyonunun engellenmesinin, Fe-Zn arayüzeyinde ince bir Fe-

Al'ca zengin tabakanın oluşumuna bağlı olduğu bilinmesine rağmen, ön çalışmalar; Alüminyum'ca zengin fazın bir Fe-Al-Zn üçlü bileşiği olduğunu gösterir. Ayrıca bu çalışmada X-ışını difraksiyonu kullanarak, alüminyumun FeAl₃ intermetaliği olarak bulunduğunu gösterilmiştir [5].

Alüminyum'ca zengin tabaka, kolonileşmiş aynı kristalografik uyuma sahip çok küçük (<200nm) kristal alt tabakalardan oluşmuştur. Son çalışmalar, çelik malzeme ile devamlı temas halinde olan alt tabaka Fe₂Al₅ iken, çinko ile temas eden alt katmanın aslında FeAl₃ olduğunu göstermiştir [5].

Shih ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [29] standart galvanizli çeliklerle, %5Al içeren galvaniz kaplamaların elektrokimyasal özelliklerini, dayanım süresini ve kaplama kalınlıklarını yüzeyden iç yüzeye değiştirerek araştırılmıştır. Şekil 3.13 Taramalı Elektro Mikroskobunda çekilmiş, ortalama 60 µm kalınlıkta %5 Al-Zn sıcak daldırma kaplamanın dik kesit yapısını göstermektedir.



Şekil 3.13. %5Al ilavesi yapılmış galvaniz kaplama mikrografı ve oluşan fazlar [29].

Kaplamanın yüzeyi %5 Al-Zn kaplama banyosu kompozisyonuyla aynıdır. Al-Zn ve Fe-Al ikili, Fe-Al-Zn üçlü diyagramlarına dayanarak birbirinden ayrılabilen altı alaşım katmanı mevcuttur. En içteki ya da çeliğe yakın olan katman Fe-Al-Zn üçlü bileşiği olan θ - FeAl₃Zn_{0.4} tür. %5 Al içeren galvaniz kaplamasının her bir faz katmanında oluşan oksitler ve intermetalikler Tablo 3.5'de verilmiştir [29].

	Faz Tabakaları	Oksitler ve Intermetalikler
1.	Yüzey	Al ₂ O ₃ / ZnO
2.	Eta	ZnO.Al ₂ O ₃ / ZnAl alaşımı
3.	Zeta	FeAl ₃ veya Fe ₂ Al ₅ /ZnAl alaşımı
4.	Delta	Fe ₃ AI / ZnAI alaşımı
5.	Gamma	Q-FeAl ₃ Zn _{0,4} / ZnAl alaşımı
6.	Arayüzey	Q-FeAl ₃ Zn ₀ ,4

Tablo 3.5. %5Al içeren galvaniz kaplamasının faz tabakalarında oluşan oksitler ve intermetalikler [29].

Galvanizleme banyosuna yapılan alüminyum ilavesi, Fe-Zn intermetalik oluşumunu engelleyerek daha sünek bir kaplama sağlar. Jordan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [4], alüminyum içeren Zn banyolarında çelik/kaplama arayüzeyinde oluşan Fe₂Al₅ engelleyici katmanı gibi, çelik yüzeydeki oksit tabakası Fe-Zn reaksiyonu için engelleyici katman gibi davranır. Fakat saf Zn banyosundaki oksidin engelleyici etkisi geçicidir. Oksit, sonunda sıvı çinkonun nüfuzuna maruz kalır ve yerleşen Fe-Zn fazları çelik/kaplama ara yüzeyinde oluşur [30].

Yüksek sıcaklıktaki bir galvaniz banyosunda %0,5'e kadar alüminyum eklenmesinin kaplama ağırlığına sistematik bir etkisi yoktur. Bununla birlikte alüminyum miktarı %0,3'ün üzerine çıktığında ise kaplamanın görünümünü bozan, yüzer durumda cüruf (artık) oluşur. Arzu edildiği takdirde, kaplamanın parlak olması için %0,03 alüminyum ilave edilmesi yeterlidir. Yüksek sıcaklıkta galvanizlenen kaplamalarda bazen yapışma yetersizlikleri görülebilir [10].

Yine Jordan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [30] yanal Fe-Zn reaksiyon katmanı da çelik/oksit arayüzeyinde meydana geldiği görülmüştür. Uzun daldırma zamanlarında, yerleşmiş Fe-Zn fazlarının birleştikleri gözlenmiştir. Fe-Zn fazlarının birleşmeleri, uzun reaksiyon zamanlarında ince oksit tabakalarında meydana gelen bağımsız oluşumların miktarlarını tespit etmeyi zorlaştırmaktadır. Buna rağmen reaksiyon genelde altlık/kaplama arayüzeyinin tamamen kaplanması şeklinde vuku bulur ve şekil 3.14'de gösterilen son alaşım katmanı yapısındaki kesikli oksit partikülleri şeklinde pul pul dökülen oksit yekpare yapının içine dâhil olur [30].



Şekil 3.14. Saf Zn galvanizleme yapılan kaplamada meydana gelen oksit mikroyapı görüntüsü (1,23µm) [30].

Yapılan çalışmada %0.20 Al-Zn banyosunda, ıslanabilirlik düşüktür ve sıvı Zn'nin oksit tabakasına belirgin bir nüfuzu gözlenmemiştir. Bu yüzden, çinko banyosunda çözülmüş alüminyum, bütün oksit tabakasını tamamen azaltır ya da oksitle reaksiyon gösterir [30].

Başka bir çalışmada %5Al-Zn ile kaplanmış çelik numuneler tuz püskürtme testi yapılarak standart galvaniz kaplamalarla karşılaştırılmıştır. Alüminyum oranının yüksek olmasına rağmen korozyon dayanımı standart galvanize göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 3.15) [29].



Şekil 3.15 %5Al-Zn kaplamasının belirli zaman periyotlarında gerçekleştirilen tuz püskürtme testine maruz bırakıldıktan sonraki yüzey görüntüleri: (a) 500 saat (b) 2000 saat [29].

Sonuç olarak %5 Al-Zn kaplaması çelik altlığın hemen bitişiğinde olan intermetalik bileşik θ -FeAl₃Zn_{0,4} filmi içerisinde daha yüksek bir Al içeriğine sahip olduğu θ -FeAl₃Zn_{0,4} filmi %5Al-Zn'nin çelik altlığa olan bağımlılığını etkili bir şekilde arttırdığı bildirilmiştir [29].

Son olarak, yapı sektöründe korozyona karşı daha dayanıklı plaka ürünlerine olan talebin artması, daha uzun bir servis süreci ve daha yüksek performans istenmesi üzerine "Nippon Steel Cooperation" yapı işlerinde kullanılan sıcak galvaniz banyosu uygulanmış Zn- alaşım tabakalı çelik plaka ürünlerini, korozyona karşı dayanıklılığı ne şekilde arttırabilecekleri araştırmıştır. Yasuhide ve arkadaşlarının yaptığı bu araştırma sonucu [31], Zn-%5Al-%0.1Mg alaşımı geliştirilmiştir. Şekil 3.16'da kaplamalara yapılan tuz püskürtme testi sonucu korozyon ağırlık kaybı grafiği verilmiştir.



Şekil 3.16 500 saat tuz püskürtme testinde Al miktarının korozyona bağlı olarak kaplama ağırlık kaybındaki etkisi [31]

Şekilden de anlaşılacağı gibi, kaplamadaki Al-miktarı arttıkça korozyon ağırlık kaybı azalır, bu da kaplamanın korozyona karşı dayanıklılığının arttığını göstermektedir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmanın Amacı

Yüksek mukavemetli çelikler, egzost ve kaporta gibi otomobil parçaları, köprü yüzeyleri ve otoyol korkulukları gibi çeşitli kullanım alanı bulan, çinko galvaniz kaplı bir malzemeyi kendi imkânlarımızla üretebilmek ve üretilen bu malzemelerin çeşitli özelliklerini incelemek amacıyla böyle bir çalışma yapılmıştır.

Bu tez kapsamında yüksek mukavemetli Erdemir üretimi 7140K çeliğine yüksek korozyon dayanımı kazandırmak amacıyla; farklı alaşımlar kullanılarak sıcak daldırma galvanizleme uygulanmıştır. Üretilen parçaların mikroyapıları, XRD, SEM-EDS analizleri ile karakterizasyon çalışmaları yapılmış, tuz püskürtme korozyon testleriyle mikroyapısal özellikleri incelenerek, alaşım elementlerinin etkileri araştırılmıştır.

4.2. Malzeme ve Method

4.2.1. Altlık malzemesi

Bu çalışmada altlık malzemesi olarak, yüksek mukavemetli 1,3mm kalınlılığında Erdemir üretimi 7140K çeliği kullanılmıştır. Kullanılan saclar 50mm uzunluğunda ve 17mm genişliğinde kesilerek numuneler hazırlanmış, 120–2500 arası grid zımpara yapılarak yüzeyleri mekanik olarak temizlenmiştir. Daha sonra hazırlanan numuneler alkol içerisinde 15 dk boyunca 30°C sıcaklıkta ultrasonik olarak temizlenmiştir. Kullanılan çelik malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 4.1'de verilmiştir.

Malzeme	Malzeme		% Ağ.							
Kodu	Menşei	С	Si	Mn	Р	S	Al	Nb	Ti	V
7140K	Erdemir	0,10	0,10	1,40	0,20	0,015	0,020	0,090	0,15	0,18

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan çelik sacın kimyasal bileşimi

4.2.2. Sıcak daldırma galvanizlemede kullanılan alaşımlar

Deneylerde galvanizleme banyosu olarak üç farklı alaşım kullanılmıştır. Bu alaşımlar hazırlandıktan sonra, Philips marka PW-2404 model dalga boyu dağılımı x-ışını flüoresan spektrometre cihazı ile yarı kantitatif element analizleri yapılmış ve kimyasal bileşimlerinin istenilen oranlarda olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.2'de alaşımların kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 4.2 Ga	lvanizleme	alaşımlarının	kimyasal	bileşimleri
--------------	------------	---------------	----------	-------------

Alaşımlar	Zn (% Ağ.)	Al (% Ağ.)	Cu (% Ağ.)
1. Alaşım	99,40	0,5	0,1
2. Alaşım	99,45	0,5	-
3. Alaşım	99,99	-	0,1
Erdemir	99,98	<0,3	

4.3. Sıcak Daldırma Galvaniz Kaplama

4.3.1. Altlık yüzeyinin hazırlanması

Kaplama tabakasının özelliklerine etki eden parametrelerden biri de yüzey hazırlama işlemidir. Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi, numunelerin yüzeyinde oluşan yağ ve oksitlerin temizlenmesi, yüzeyin galvanizlemeye hazır hale gelmesi için; yağ alma, asit ile yüzey temizleme, flaks kaplama (ön galvanizleme) ve kurutma işlemleri uygulanmıştır.



Şekil 4.1. Sıcak daldırma galvanizleme işlem prosesi

Yağ alma işlemi %10'luk alkali banyosunda 50-60°C arasında yapılmıştır. Bu işlemden sonra durulanan numuneler 45°C'de %18'lik HCl'e daldırılarak yüzeydeki pas giderilmiş ve yüzey galvanizleme için hazır hale getirilmiştir.

Numuneler suda durulandıktan sonra ön galvanizleme için 60-70°C arasında, %30'luk ZnCl₂-NH₄Cl içeren flaks banyosuna daldırılarak 3dk. Süre ile bekletilmiştir. Daha sonra 100°C' ye ısıtılmış Protherm marka etüv içerisinde kurutulmuştur. Asitle temizleme, durulama, flakslama ve kurutma gibi ön işlemlerin iyi yapılmaması durumunda numune yüzeylerinde siyah noktalar, kaplanmamış bölgeler, flaks lekeleri ve pürüzlü kaplama yüzeyi gibi hatalar oluşmaktadır.

4.3.2. Sıcak daldırma galvaniz kaplama işlemi

Kaplama işlemi TÜBİTAK, MAM Metalografi ve Hasar Analizi Laboratuarında manüel olarak yapılmıştır. Hazırlanan numuneler 445 – 530°C sıcaklık aralığında hazırlanan alaşımlardaki (bkz. Tablo 4.2) ergimiş çinko banyosuna yavaş bir şekilde daldırılmış ve 30 sn. bekletildikten sonra yine aynı hızda çıkartılarak suda soğutulmuştur. Kaplama sıcaklıkları Tablo 4.3'te verilmiştir. Galvanizleme banyosu olarak 24 mm yarıçapında ve 120 mm yüksekliğinde seramik potalar kullanılmıştır. Şekil 4.2'de galvanizleme işlemi akım şemasında görülmektedir.

Alaşımlar		Sıcaklıl	klar (°C)	
1. Zn+0,5Al+0,1Cu	450	465	484	524
2. Zn+0,5Al	444	460	476	528
3 . Zn+0,1Cu	453	473	490	523
Erdemir Zn+Al (<0,3)	-	465	-	-

Tablo 4.3.	Galvaniz	alaşımlarının	kaplama	sıcaklıkları
		,		



Şekil 4.2. Sıcak daldırma galvanizleme işlemi akım şeması

Galvanizleme sırasında, alaşım elementleri, numune daldırma hızı, banyo sıcaklığı, banyoda bekletme süresi; kaplama kalınlığını ve yapısını değiştirmektedir. Bunların tespiti için mikroyapı incelenmiş ve ardından SEM (taramalı elektron mikroskobu), Shimadzu-XRD 6000 cihazı ile (X-Ray Difraksiyonu faz analizi) analizleri yapılmıştır.

4.4. Kaplamaların Karakterizasyonu

Yapılan sıcak daldırma galvaniz kaplamaların karakterizasyon çalışmaları çerçevesinde;

- Metalografik çalışma,
- Kaplama kalınlığı ölçümü,
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) analizi ve
- X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri yapılmıştır.

4.4.1. Metalografik çalışma

Galvaniz kaplanmış numuneler laboratuar tipi Struers marka kesme cihazıyla kesilmiştir. Daha sonra yine Struers marka cihazda durofast ile kalıplanmış ve sırasıyla 120–2500 arası grid zımpara ve $3 - 1\mu$ elmas parlatma kademelerinden geçirilmiştir. Zımpara işleminde oksitlenmeyi engellemek için su yerine alkol kullanılmıştır.

Metalografik olarak hazırlanan numuneleri dağlamak için, işlemde kullanılacak çözeltiler hazırlanmıştır. Çözelti, iki ayrı beherde eşit miktarlarda %1 pikrik asitli amil alkol ve %1 nitrik asitli amil alkol karıştırılarak hazırlanmıştır. Eşit miktarlarda karıştırılan çözelti, iki ayrı behere dökülmüş ve birine 3–4 damla hidroflorik asit (ortalama 50 ml çözelti için) eklenmiştir. Dağlama sırasında numunenin durulanması etonol dolu başka bir beherde yapılmıştır. Amil alkol bazlı kimyasal etonol bazlı kimyasaldan daha yavaş aşındırdığı için tercih edilmiştir. Bu sayede dağlama işlemi daha kontrollü bir şekilde yapılmıştır. Numune ilk önce 1. behere daldırılmış, ardından etonol ile durulanarak HF ilave edilen 2. behere daldırılmış ve dağlama işlemi şlemi gerçekleştirilmiştir [32].

4.4.2. Kaplama kalınlığı ölçümü

Galvaniz ile kaplanmış numunelerin kaplama kalınlık ölçümü, Nikon L150 optik mikroskobunda görüntüleri alınmış ve yine bu mikroskoba bağlı olarak çalışan Clemex Captiva ölçülendirme yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Galvaniz kaplanmış numunelerin kaplama kalınlıkları ASTM-A123 standardına göre yapılmaktadır [33].)

4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ile yapılan metalografik çalışma ve analizleri

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin bu şekilde mikrografları çekildikten sonra yapının daha belirgin hale gelmesi için dağlanmıştır. Dağlanmış numunelerin mikroyapıları SEM-Jeol JSM 6400 marka Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak yüksek büyütmelerde incelenmiş ve EDS analizleri yapılmıştır.

4.5. Kaplanmış Numunelere Uygulanan Deneyler

4.5.1. Tuz püskürtme korozyon testi

Numunelerin korozyon testi ASTM B–117'ye göre Tuz Sprey Odasında gerçekleştirilmiştir [34]. Korosif ortam kirletici maddelerden uzak bir deniz suyu ortamı oluşturmak için, iyonsuzlaştırılmış sulu Ağ. %5 NaCl çözeltisidir. Numuneler belirli zaman aralıklarında kontrol edilerek odada kalma süreleri belirlenmiş ve yüzeylerindeki kırmızı pas oluşumu takip edilmiştir. Tablo 4.4'de tuz püskürtme testi uygulanan numuneler ve galvanizleme sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 4.4.	Tuz Püskürtme	test numuneleri	ve Galvanizleme	Sıcaklıkları

Alaşım		Sıcaklıl	к (°С)	
1. Zn+0,5Al+0,1Cu	520	485	465	450
2. Zn+0,5Al	520	490	465	436
3 . Zn+0,1Cu	495	470	460	427
Erdemir Zn+Al (<0,3)	-	-	465	-

BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEM

5.1 Alaşım Elementlerinin Katılaşma Sıcaklığına Etkisi

Sıcak daldırma galvaniz kaplama banyolarına farklı miktarlarda alaşım elementleri ilave edilmiştir. Maliyetin az olması ve standart galvanizleme sıcaklığının korunması için alaşım elementi oranlar, düşük seçilmiştir. Aşağıdaki şekillerde 3 farklı alaşımın soğuma eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.1 Zn+%0,5Al+%0,1Cu (1. alaşım) alaşımının soğuma eğrisi

Şekil 5.1'de %0,5 Al ve %0,1 Cu içeren galvaniz alaşımının soğuma grafiğinde katılaşma sıcaklığı 412 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.2 Zn+%0,5Al (2. alaşım) alaşımının soğuma eğrisi

Şekil 5.2'de %0,5 Al içeren galvaniz alaşımının soğuma grafiğinde katılaşma sıcaklığı 410 °C'dir.



Şekil 5.3 Zn+%0,1Cu (3. alaşım) alaşımının soğuma eğrisi

Şekil 5.3'de %0,1 Cu içeren galvaniz alaşımının soğuma grafiğinde katılaşma sıcaklığı 417 °C'dir. Buna göre %0,5 Al ilave edilen banyoda katılaşma sıcaklığının düştüğü, %0,1 Cu ilavesi yapılan banyoda ise katılaşma sıcaklığının yükseldiği görülmektedir.

5.2 Mikroyapısal Karakterizasyon

7140K çeliği üzerine farklı sıcaklıklarda uygulanan sıcak daldırma galvaniz kaplama alaşımlarının bileşimleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Kaplama yapılırken 4 farklı sıcaklık seçilmiş ve galvaniz tabakasının özellikleri incelenmiştir. Bunlar yaklaşık olarak 435, 465, 480 ve 520°C'dir. Yapılan kaplama mikroyapıları Şekil 5.4, 5.11 ve 5.18'da verilmiştir. Mikroyapı fotoğraflarından da anlaşılacağı üzere, kaplama koşulları (banyo sıcaklığı, daldırma hızı ve süresi) ve yüzey hazırlama işlemi (pürüzlülük, dağlama) kaplama yapısını ve kalınlığını etkilemektedir. Yapılan çalışmada ortalama 20 aüµm kalınlığında bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Şekil 5.4'de hazırlanan birinci alaşımın mikrografları görülmektedir.



Şekil 5.4 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin farklı sıcaklıklardaki mikrografları (50X)

Ağırlıkça %0,5 Al ve %0,1 Cu içeren kaplama mikroyapılarına bakıldığında, farklı sıcaklıklara bağlı olarak oluşan faz yapıları açık bir şekilde görülmektedir. Düşük sıcaklıkta delta fazı az da olsa mevcutken, sıcaklığın 440 °C' den 524 °C'ye artması ile delta fazında büyüme gözlenmiştir. Yapılan SEM-EDS analiz sonucu 524 °C sıcaklıkta zeta fazında görünen koyu bölgelerin alüminyumca zengin fazlar olduğu anlaşılmıştır. Bu bölgelerden alınan SEM-EDS analizleri Şekil 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5.1 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımının (1. alaşım) kimyasal analizi

Philips Analytical

Kantitatif Analiz

24-11-2008

R.M.S.:	0,000
Standartlaştırma öncesi miktar:	%103,9
Standartlaştırma:	%100
Numune Türü:	Kati

	Element	%Ağ. 0,554	
1	Al		
2	Cu	0,112	
3	Fe	0,008	
4	Ni	0,005	
5	S	0,014	
6	Si	0,046	
7	Zn	99,262	

Tablo 5.1'de birinci alaşımın (Zn+%0,5Al+%0,1Cu) kimyasal analizi verilmiştir. Buna göre, yapılan yarı kantitatif analiz ile alaşımın kimyasal bileşiminin istenilen oranda (Zn+%0,5Al+%0,1Cu) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.5 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 440°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri. (a)Delta fazı, (b) Çizgi analizi, (c) ve (d) Eta+Zeta fazı





Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 440°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri Şekil 5.5'de verilmiştir. Burada, alüminyum ve bakırın ana matris içerisine dağılarak katı eriyik oluşturduğu görülmektedir. Standart galvanizleme sıcaklığı olan 465 °C'de yapılan kaplamadan alınan XRD faz analizi Şekil 5.6'da detaylı olarak verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi, yapıda eta, zeta, delta ve gamma fazları mevcuttur.



Şekil 5.6 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 450°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri



Şekil 5.7 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 524°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri (a), (b) ve (c) Delta Faz tabakası, (d) ve (e) Zeta Fazı



Şekil 5.7 (Devam)



Şekil 5.8 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 524°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri

Şekil 5.7'de Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 524°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri verilmiştir. Burada, (b) ve (c) analizlerine bakıldığında delta fazının alüminyumca zengin intermetalik fazlar içerdiği anlaşılmıştır. Bakır ise, ana matris içerisine dağılarak katı eriyik oluşturmuştur. Şekil 5.8'de ise, aynı numunenin farklı bir bölgesinden alınan SEM-EDS görüntü ve analizi verilmiştir. Buna göre, alüminyum ana matris içerisinde normal bir dağılım göstererek katı eriyik oluşturmuştur. Kaplamadan alınan XRD analizi Şekil 5.9'da verilmiştir. Buna göre, oluşan η (eta,) ζ (zeta), δ (delta) ve Γ (gamma) fazları belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.9 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 526°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri

Yapılan XRD (Şekil 5.9) analizinde, zeta faz tabakasında bir azalma söz konusundur. Bu, sıcaklık artışı sonucu, eta faz tabakasının zeta fazının yerini almasıyla açıklanabilir. Tablo 5.2'de XRD analizleri sonucu kaplama yapısında bulunan faz tabakaları ve intermetalik alaşımları verilmiştir.

Tablo 5.2 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımın ile kaplanan numunelerin kaplama yapısında bulunan faz tabakaları ve intermetalik alaşımları

Faz Tabakası	Eta(η)	Zeta(ζ)	Delta(δ)	Gama(Γ)	Alfa(α-Fe)
Alaşım	Zn(Fe)	FeZn ₁₃	FeZn ₇ FeZn ₁₀	Fe_5Zn_{21} Fe_4Zn_9	Fe(Zn)



Şekil 5.10 Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin farklı sıcaklıklardaki mikrografları (50X)

Ağırlıkça %0,5 Al içeren galvaniz kaplanmış numunelerin farklı sıcaklıklardaki mikroyapıları Şekil 5.10'da verilmiştir. Buna göre, artan sıcaklıklara bağlı olarak oluşan faz yapıları açık bir şekilde görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta (528 °C) yapılan kaplama mikroyapısına bakıldığı zaman, 1 nolu alaşımdan (Zn+%0,5Al+%0,1Cu) farklı olarak delta faz oranı azalmış, bununla birlikte zeta faz oranı artmıştır. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda yapılan kaplamaların SEM-EDS analizleri Şekil 5.11 ve Şekil 5.13'de verilmiştir.

Tablo 5.3 Zn + %0,5Al alaşımının (2.alaşım) kimyasal analizi



Tablo 5.3'de, hazırlanan 2. alaşımın kimyasal analiz sonucu verilmiştir. Buna göre, yapılan yarı kantitatif element analizi ile alaşımın kimyasal bileşiminin istenilen oranda (Zn+%0,5Al) olduğu belirlenmiştir



Şekil 5.11 Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 444°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri (a)Eta Fazı, (b) Delta Fazı, (c) Delta Fazı, (d) Zeta ve Eta Fazı



Şekil 5.11 (Devam)

Şekil 5.11 (b)'de görüldüğü gibi, 444 °C sıcaklıkta %27,52 Al, %32,22 Fe ve %40,27 Zn içeren üçlü intermetaliğini oluşturmuş ve bir kısmı da katı eriyik içerisinde dağılmıştır. Şekil 5.12'de verilen XRD analizinde faz dağılımları görülmektedir. Fe-Zn-Al üçlü denge diyagramında (bkz Ek A1-A2) görülen bütün fazlar yapıda mevcutken, delta fazına rastlanmamıştır.



Şekil 5.12 Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 448°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri

448 °C sıcaklıkta 2. alaşım ile (Zn+%0,5Al) galvaniz kaplanmış numunenin XRD faz analizi 5.12'de detaylı olarak görülmektedir. Kaplama yapısında 1. alaşımdan farklı olarak delta faz tabakasında azalma gözlenmiştir.



Şekil 5.13 Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 528°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri (a) Zeta Fazı, (b) Eta Fazı, (c) Delta Fazı, (d) Eta Fazı



Şekil 5.13 (Devam)

Şekil 5.13'de verilen SEM-EDS görüntü ve analizlerinde zeta fazı içerisinde koyu olarak görünen bölgeler alüminyumca zengin fazlar olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.14 Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 528°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri

Alınan SEM-EDS (Şekil 5.13–5.14) analizlerinden de anlaşılacağı gibi, %0,5 Al içeren 512°C'deki yüksek sıcaklıkta yapılan kaplamada alüminyum ana matris içerisinde normal bir dağılım göstererek katı eriyik oluşturmuştur. Kaplamadan alınan XRD analizi Şekil 5.15'de verilmiştir. Buna göre, oluşan eta, zeta ve gamma fazları belirgin bir şekilde görülürken, herhangi bir delta fazına rastlanmamıştır.



Şekil 5.15 Zn+%0,5Al alaşımı (2.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 512°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri



Şekil 5.16 Zn+%0,1Cu alaşımı (3.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin farklı sıcaklıklardaki dağlanmış mikrografları (100X)

Diğer taraftan, %0,1 Cu içeren 3. alaşım ile yapılan galvaniz kaplamaların farklı sıcaklıklardaki mikroyapıları Şekil 5.16'da görülmektedir. Buna göre, kaplama Γ (gamma), δ (delta), ξ (zeta) ve η (eta) Fe-Zn fazlarını içermektedir. Kaplama mikroyapısına bakıldığı zaman 1 ve 2 nolu alaşımlardan farklı olarak, faz tabaka kalınlığı daha fazladır. Sıcaklığın 445 °C'den 520 °C'ye artışıyla, delta faz tabakasının kalınlığı diğer faz tabakalarına kıyasla artış göstermiştir. Zeta fazının yok olmasıyla delta fazı daha kalın bir hale gelmiş ve 520°C'de zeta fazı kaybolmuştur. Katiforis ve arkadaşlarının [10] yaptığı çalışmada bildirdiği gibi, Şekil 5.16'da bakırın delta faz oluşumunu hızlandırdığı, zeta fazı oluşumunu ise engellediği belirlenmiştir.
Tablo 5.4 Zn + %0,1Cu alaşımının (3. alaşım) kimyasal analizi

25/11/2008 9:31:22 Philip	s Analytical	
Kantitatif Analiz	460°C	24-10-2008
R.M.S.:	0,002	
Standartlaştırma öncesi miktar:	%106,5	
Standartlaştırma:	%100,0	
Numune Türü:	Katı	

Element		%Ağ.
1	Cu	0,107
2	Fe	0,096
3	Zn	99,797

3. alaşımın kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.4'de, yapılan verilmiştir. Buna göre, yapılan yarı kantitatif element analiz sonucu 3. alaşımın, kimyasal bileşiminin istenilen oranda (Zn+%0,1Cu) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.17 Zn+%0,1Cu alaşımı (3.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 445°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri 1500X (a) Eta fazı, (b) Zeta fazı (c) Delta ve Gamma fazı





Şekil 5.17 (Devam)

445°C ve 520°C sıcaklıklarda yapılan kaplamaların SEM-EDS analizleri Şekil 5.17 ve 5.19'da verilmiştir. Burada delta (δ) ve zeta (ζ) fazı Fe-Zn intermetalik bileşikleri, eta($\hat{\eta}$) fazı ise saf çinko içermektedir.

Şekil 5.17'deki SEM mikrograflarına bakıldığında, çok ince gamma faz tabakasının da çelik yüzeyini yakinen izlediği görülmektedir. Bu faz tabakasından alına EDS analizine göre, yapı içerisinde Cu bulunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.18 Zn+%0,1Cu alaşımı (3.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 435°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri

Yapılan XRD analizlerinden de anlaşılacağı gibi, sıcaklığın 520 °C'ye çıkmasıyla zeta faz tabakası yerini eta fazına bırakmıştır.

Şekil 5.18 ve 5.19'da %0,1 Cu içeren galvaniz kaplanmış numunenin 435 °C sıcaklıktaki XRD analizi verilmiştir. Burada, gamma faz tabakasının 78°'deki şiddetine bakıldığında 4000 civarında olduğu ve bu şiddetin artan sıcaklıkla (Şekil 5.20) oldukça fazla bir artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.19 Zn+%0,1Cu alaşımı (3.alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 520°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri 1500X, (a) ve (c) Eta fazı, (b) ve (d) Delta fazı

(b)

Totals

100.00



Şekil 5.19 (Devam)



Şekil 5.20 Zn+%0,1Cu alaşımı (3. alaşım) ile galvaniz kaplanmış numunelerin 510°C sıcaklıktaki X-Ray difraksiyon paternleri

%0,1 Cu içeren kaplamalardan alınan XRD analizinde faz dağılımı Şekil 5.20'de verilmiştir. Burada, Fe-Zn-Cu üçlü denge diyagramında da görülen delta, eta ve gamma fazları yapıda mevcuttur (bkz Ek B1). Katiforis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bildirildiği gibi [10] bakırın etkisiyle ortaya çıkan delta fazının varlığı açık bir şekilde görülmektedir. Sıcaklığın 510 °C'ye artması ile artan delta fazının varlığı diğer faz oluşumlarını engellemiştir. Şekil 5.20'de XRD analizi incelendiğinde 35° ve 42°'lerde delta fazı FeZn₁₀ intermetaliği formunda görülürken 68° ve 74°'lerde delta fazı fazıl farklı formlarda yer almaktadır.

Faz şiddetleri dikkate alındığında, sıcaklık artışına bağlı olarak delta fazına ait şiddette artış gözlenirken, eta fazı şiddetinde bir azalma söz konusudur. Şekil 5.18 ve Şekil 5.20'ye bakıldığında delta faz şiddetinin 1500'den 2800'e çıktığı, eta faz şiddetinin ise 2500'den 1500'e düştüğü görülmektedir.



Şekil 5.21 465 °C'de farklı alaşımlar ile kaplanan numunelerin mikrografları 100x,

Şekil 5.21'de 465 °C sabit sıcaklıkta, Erdemir üretimi galvaniz kaplanmış numune de dâhil olmak üzere, dört farklı alaşımın mikroyapıları görülmektedir. Bu alaşımlar, kendi aralarına karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Farlı alaşımlar ile kaplanan numunelerin mikroyapı fotoğraflarından görüldüğü üzere, alüminyum ve bakır miktarına bağlı olarak kaplama yapılarında farklılıklar mevcuttur. Şekil 5.21 (a) ve (b)'de açık renkli bölgelerin çinkoca zengin ana matris (zeta fazı), gri fazların Fe-Zn (delta) ve koyu olarak görünen bölgelerin ise zeta fazı içerine çökelmiş alüminyumca zengin intermetalik fazlar olduğu anlaşılmıştır.

3. alaşımda ise (Şekil 5.21 (c)), tüm fazlar yapıda mevcutken, ilk iki alaşıma göre zeta fazında büyük bir oranda azalma görülmüştür. Delta faz tabakası ise, büyük oranda artış göstermiştir. Erdemir numunesi (Şekil 5.21 (d)) sadece saf çinko (eta) faz tabakasını içermektedir.

5.3 Kaplama Kalınlıkları

Tablo 5.5 Alaşımlar ve kaplama kalınlıkları

Zn+%0,5Al

Sıcak daldırma galvaniz ile kaplanan numunelerin kaplama kalınlıkları optik mikroskop yardımıyla tespit edilmiştir. Kaplama işlemi manüel olarak gerçekleştirildiği için tüm numunelerde farklı kaplama kalınlıkları elde edilmiş, bu nedenle ortalama kaplama kalınlık değerleri alınmış olup, Tablo 5.5'de verilmiştir.

1. Alaşım	Sıcaklık (°C)	450	465	484	524
(Zn+%0,5Al+%0,1Cu)	Kalınlık (µm)	23	19	17	16

2. Alaşım	Sıcaklık (°C)	444	460	476	528

Kalınlık

(µm)

3. Alaşım	Sıcaklık (°C)	453	473	490	523
Zn+%0,1Cu	Kalınlık (µm)	25	22	20	18

21

18

16

14

4. Alaşım	Sıcaklık (°C)	-	465	-	-
Zn+%Al (<0,3)	Kalınlık (µm)	-	17	-	-

Tablo 5.5'den de anlaşılacağı gibi, aynı sıcaklıklarda (~465 °C) yapılan kaplamaların kalınlıklarında, alaşım elementlerine bağlı olarak farklılıklar mevcuttur. % 0,1 Cu ilave edilen alaşımda (3. alaşım) kaplama kalınlığı artış gösterirken (~22 μ m), %0,5 Al içeren alaşımın (2. alaşım) kaplama kalınlığında azalma (~18 μ m) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın 445°C' ye 520 °C'ye artışıyla kaplama kalınlıklarında bir incelme söz konusudur.

5.3 Tuz Püskürtme Korozyon Testi

Tuz püskürtme kabininde belirli zaman aralıklarında kontrol edilen numunelerin optik fotoğrafları çekilerek yüzeydeki değişim makro olarak incelenmiştir. Yapılan deneylerde 936. saatin sonunda numune yüzeylerinde kırmızı oksit belirgin bir hale gelmiştir. Kaplanan numunelerin yüzey morfolojileri Şekil 5.23, 24, 27, 38 ve 29'da verilmiştir.



Şekil 5.22 Sıcak daldırma galvaniz ile kaplanan 7140K çelik numunelerin tuz püskürtme testi öncesi yüzey görüntüleri (a)Zn+%0,5Al+%0,1Cu, (b) Zn+%0,5Al ve (c) Zn+%0,1Cu





Şekil 5.23 Zn-%0,5Al-%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile farklı sıcaklıklarda galvanizlenmiş 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfoloji görüntüleri (936. saat, 40X)

Ağırlıkça %0,5Al+%0,1Cu içeren, düşük (450°C) ve yüksek (520°C) sıcaklık aralığında yapılan kaplamalara uygulanan tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfolojileri Şekil 5.23'de verilmiştir. Tuz püskürtme testlerinde 936 saatlik süre sonrası yapılan incelemelerde elde edilen makro fotoğraflardan da anlaşılacağı gibi, 450°C ve 465°C'de yapılan kaplamaların, belirli bölgelerinde kırmızı pas oluşumu görülmüştür.



Şekil 5.24 Zn-%0,5Al-%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile farklı sıcaklıklarda galvanizlenmiş numunelerin tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfoloji görüntüleri (1440. saat, 40X)

Tuz püskürtme testlerinde, 1440 saatlik süre sonrası yapılan incelemelerde elde edilen makro fotoğraflar Şekil 5.24'de verilmiştir. Burada, zamana bağlı olarak kırmızı oksit belirgin bir hale geldiği görülmektedir. Beyaz çinko oksit düzeyinde ise, kademeli olarak bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 5.25 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1 alaşım) ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası mikrografları 100X, (1440. saat)

Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında, Şekil 5.25'de 450 °C sıcaklıkta galvaniz kaplama tabakasının tamamen yok olduğu ve korozyonun altlık malzemesine hasar verdiği görülmektedir. 520 °C sıcaklıkta ise, oluşan delta faz tabakasının korozyona direnç gösterdiği, ancak yumuşak saf çinko (eta) ve zeta fazlarının çözündüğü görülmüştür. Şekil 5.25' de yine yüksek sıcaklıkta (520 °C) yapılan kaplama yapısına bakıldığında, korozyon olayı delta faz tabakası arasındaki boşluklardan çeliğe doğru ilerlemiştir. Şekil 5.26 ve 5.27'da kaplamalardan alınan SEM-EDS görüntü ve analizleri verilmiştir.



Şekil 5.26 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin 450°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizi 1500X, 1440. Saat

Korozyonun etkisiyle çözünen kaplamadan alınan SEM-EDS analizinde ZnCl₂ ve metal oksitlerin dağılımları görülmektedir (Şekil 5.26 ve 5.27). Buna göre, 520°C sıcaklıkta delta faz tabakasından alınan analizde oksit ürünlerinin azaldığı dikkat çekmektedir.



Şekil 5.27 Zn+%0,5Al+%0,1Cu alaşımı (1. alaşım) ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin 520°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri 1500X (a) Zeta Fazı, (b) Delta Fazı



Şekil 5.28 Zn+%0,5Al alaşımı (2. alaşım) ile farklı sıcaklıklarda galvanizlenmiş 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfoloji görüntüleri (936. saat, 40X)

Ağırlıkça %0,5 Al içeren, 436°C ve 520°C sıcaklıkta yapılan kaplamalara uygulanan tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfolojileri Şekil 5.28 ve Şekil 5.29' de verilmiştir.



Şekil 5.29 Zn+%0,5Al alaşımı (2. alaşım) ile farklı sıcaklıklarda galvanizlenmiş numunelerin tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfoloji görüntüleri (1440. saat, 40X)

Tuz püskürtme testlerinde 936 saatlik süre sonrası yapılan incelemelerde elde edilen makro fotoğraflardan da anlaşılacağı gibi, 436°C sıcaklıkta kaplama yapısında belli bölgelerde kırmızı pas oluşumu mevcutken, bu pas oluşumu, 1440. saattin sonunda artış göstermiştir.



Şekil 5.30. Zn+%0,5Al alaşımı (2. alaşım) ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası mikrografları 100X, (1440. saat)

Zn+%0,5Al alaşımı ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında, 436°C sıcaklıkta galvaniz kaplama tabakası tamamen yok olmuştur. Yüksek sıcaklıklarda (490–520 °C) ise, az miktarda oluşan delta faz tabakasının korozyona direnç gösterdiği, fakat zeta fazının çözündüğü belirlenmiştir. Burada 1. ve 3. alaşımlardan farklı olarak delta (δ) faz tabakası oldukça azdır. Bu da korozyon direncini düşürmektedir.



Şekil 5.31 Zn+%0,5Al alaşımı (2. alaşım) ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin 436°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri 1500X



Şekil 5.32 Zn+%0,5Al alaşımı ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin 520°C sıcaklıktaki SEM-EDS görüntü ve analizleri 1500X

Şekil 5.31 ve 5.32'de kaplamalardan alınan SEM-EDS analizlerinde korozyon ürünleri görülmektedir Korozyon sonucu oluşan ürünleri görmek amacıyla, kaplama yüzeylerinden alınan SEM-EDS analizleri verilmiştir (Şekil 5.31 ve Şekil 5.32). Buna göre, ZnCl₂ metal oksitlerin %Ağırlık ve atomik değerleri görülmektedir.



Şekil 5.33 Zn+%0,1Cu alaşımı (3. alaşım) ile farklı sıcaklıklarda galvanizlenmiş 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfoloji görüntüleri (936. saat, 40X)

Ağırlıkça %0,1 Cu içeren (3. alaşım), 427°C ve 495°C sıcaklıkta yapılan kaplamalara uygulanan tuz püskürtme testi sonrası yüzey morfolojileri Şekil 5.33 verilmiştir. Korozyon deneyinde, 936 saatlik süre sonrası incelemelerde elde edilen makro fotoğraflardan da anlaşılacağı gibi, düşük ve yüksek sıcaklıklarda (427–495°C) kaplama yapılarında henüz bir kırmızı pas oluşumuna rastlanmamıştır.



Şekil 5.34 Zn+%0,1Cu alaşımı (3. alaşım) ile galvaniz kaplanmış 7140K çelik numunelerinin tuz püskürtme testi sonrası mikrografları 100X,

Şekil 5.34'den de görüldüğü gibi, % 0,1 Cu ilave edilen 3. alaşımda kaplama tabakası düşük sıcaklıkta (427 °C) formunu korumaktadır. Ancak, yumuşak ve korozyon direnci düşük olan eta faz tabakası çözünmüştür. Delta faz tabakasının korozyon direncinin yüksek olması korozyonun ilerlemesini engellemiş, fakat yüksek sıcaklıkta yapıda oluşan çatlaklardan az miktarda da olsa, altlık malzemesine doğru korozyonun ilerlediği görülmüştür.

Burada, sıcak daldırma galvaniz yöntemi ile kaplama yapılan numunelerin yüzeyleri makro olarak incelenmiştir. Yüzeylere bakıldığında, korozyon ürünleri az da olsa fark edilebilir seviyeye geldiği görülmektedir. Şekil 5.35-5.36'da, kaplama numunelerinin farklı zamanlardaki korozyon testi sonrası yüzey morfolojileri verilmiştir.



Şekil 5.35 7140K çelik numunelerinin 768 ve 936 saatlik tuz püskürtme testi sonrası makro görüntüleri. (a)Zn+0,5Al+0,1Cu, (b)Zn+0,5Al ve (c)Zn+%0,1Cu

Şekil 5.35'de görüldüğü üzere, alaşım elementi ilave edilerek yapılan kaplamalarda, korozyonun etkisi (kırmızı pas oluşumu) daha azdır. Erdemir üretimi kaplamada, korozyon ürünü 672. saatte başlarken, diğer kaplamalarda 936. saatte görülmüş, 1440. saatte ise, biraz daha arttığı gözlenmiştir. Korozyon testinin bu ilerleyen süresinde (1440. saat) Erdemir üretimi levhada aşırı bir korozyon ürünü oluşmuş ve kaplama, yerini tamamen korozyon ürünü kahverengi pasa bırakmıştır (Şekil 5.36).



Şekil 5.36 465 °C'de Standart sıcak daldırma galvanizlenmiş çelik (Erdemir) (a) 768. saat, (b) 936. saat, (c) 1440. saat 8X, (d) 1440. saat 40X

Erdemir üretimi standart galvaniz kaplanmış malzemenin yüzey morfolojileri Şekil 5.36'de verilmiştir. Burada zamana bağlı olarak, kırmızı demir oksit aşırı miktarda arttığı görülmektedir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER

Korozyon ve aşınma gibi kompleks hasar mekanizmalarına maruz kalan galvaniz kaplı çelik malzemelerde performans düşüren bu hasar mekanizmaları üzerinde önemle durulmalı ve mikroyapıda meydana gelen değişiklikler dikkatle incelenmelidir. Bu nedenle, farklı alaşımlar ile galvaniz kaplanmış numunelere hasar mekanizması uygulanmış ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

Bölüm 5'de verildiği gibi, farklı alaşım elementleri ilave edilerek yapılan sıcak daldırma galvaniz kaplamaların mikroyapıları ve oksit türleri incelenmiştir. Ayrıca, kaplamaların yüzey morfolojileri incelenmiş ve kalınlıkları ölçülmüştür.

Yapılan mikroyapısal incelemelerde, üç farklı yapı dikkat çekmektedir. Bunlardan açık renkli olarak görülen yapı ana matris (eta-saf çinko fazı), gri yapı delta fazı ve koyu gri olan ise, zeta faz tabakası içerisine çökelmiş intermetalik fazlardır. Ayrıca, incelemeler sırasında altlık malzemesine yakın bölgelerde çok ince gamma fazı görülmüştür. Bu faz yapılan XRD analizleri ile doğrulanmıştır (S. 46-49).

Kaplama yapısında mevcut olan koyu gri fazlar alüminyumca zengin fazlardır. Alüminyum banyoya Fe-Zn kırılgan intermetalik bileşiğini engellemek amacıyla ilave edilmektedir.

Yine yapılan çalışmalar sırasında, Zn+%0,5 Al +%0,1 Cu ile yapılan kaplamada delta, zeta, eta ve gamma fazları tespit edilmiştir. Fakat Zn+%0,5Al alaşımı ile yapılan kaplama yapılarında delta fazı görülmemiştir. %0,1Cu ilave edilerek yapılan üçüncü kaplamada delta faz tabakasına sıkça rastlanmıştır. Katiforis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [27], Cu miktarındaki artış zeta fazını tamamen yok ettiği delta faz oluşumunu ise arttırdığı görülmektedir.

Literatürde şekil verilebilme kabiliyetleri dikkate alınarak kaplamanın sünek olması üzerinde bir takım çalışmalar yapmıştır. Burada, kaplama yapısındaki sünekliliği zeta fazı sağlamaktadır. Zeta fazı yapıda pullanmayı da artırarak, çelik ara yüzeyinin ayrılmasına sebep olabilmektedir [35].

Bundan dolayı, kaplama yapısında; yüzeyde bir miktar zeta fazı ve ince bir gamma fazı ile ana bileşen olarak delta fazı içermelidir. Bu durum hem pullanmayı hem de tozlaşma dayanımını arttıracağı ileri sürülmüştür. (Tozlaşma: kaplama kalınlığından daha küçük boyutta partiküller oluşacak şekilde kaplama içindeki kırılma). Sonuç olarak, kaplamada en uygun yüzeyi sağlamak için mikroyapıyı oluşturan Fe-Zn fazları ile birlikte kaplama kalınlığı da önemli bir faktördür.

Öneriler:

1) Sıcak daldırma galvaniz kaplamalarda eşit kalınlıklar ve homojen katmanlar üretmek için robotik bir sistem ve inert atmosfer kullanılması gerekir.

2) Galvaniz kaplamalarda ilave edilen alaşım elementi olan alüminyum çabuk oksitlendiği için, kaplama koruyucu gaz atmosferinde yapılmalıdır.

3) Galvaniz kaplamalarda korozyon mekanizması çok kompleks olduğu için özellikle bu konuda detaylı bir şekilde çalışmalar yapılmalı, tuz püskürtme korozyon testinde korozyon ağırlık kaybı tespit edilmelidir.

4) Son derece olumlu sonuçlar vereceği aşikâr olan alaşımlandırılmış galvaniz kaplamalara daha uzun süreli korozyon testleri yapılmalıdır. Bu durum endüstriyel kullanım alanlarındaki performansının daha iyi anlaşılması açısından çok önemlidir.

5) Galvaniz kaplı çelik levhalar kullanım alanlarına göre aşırı yüklemelere maruz kalabilir. Oluşan gerilmeler sonucu, kaplama tabakalarındaki hasar mekanizmalarının tespiti için ASTM-E143'e göre bükme testi uygulanmalıdır[36].

6) Kaplamalarda, tuz püskürtme korozyon testi sonucu oluşan ürünlerin miktarlarındaki değişimi görmek için, kaplamaların tüm yüzeyleri SEM-EDS ile analiz edilmelidir (mapping tarama ile). Böylece, farklı alaşım elementleri ile yapılan galvaniz kaplamaların korozyon ürün miktar farklılıkları tespit edilmiş olur.

7) Yine tuz püskürtme testinden sonra XRD analizleri yapılarak korozyon ürünlerinin türü tespit edilmelidir.

8) Sıcak daldırma galvanizlemede eta, zeta, delta ve gamma fazları oluşmaktadır. Bu fazların hasar mekanizmaları farklılıklar göstermektedir. Bundan dolay, nano sertlik cihazı kullanılarak oluşan faz yapılarının ve kaplamaların sertlikleri tespit edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] BAYCIK, H., KOLTUK, F., MÜFTÜOĞLU, F., "Galvanizli Çeliklerin Mikroyapısı", Mühendis ve Makine, Ekim 2003 – S.525
- [2] Sıcak Galvaniz Banyosu (Sıcak Daldırma Galvanizleme) İşlemler, Uygulamalar, Özellikler-http://www.hauckburner.com, Haziran 2008
- [3] http://www.nordicgalvanizers.com/english/10good.htm, Mayıs 2004
- [4] http://www.xlshelter.com/XLInfoPgs/HotDip.htmli Temmuz 2008
- [5] BARIL E., LESPERANCE, G. ," Studies of the Morphology of the Al-Rich Interfacial Layer Formed during the Hot Dip Galvanizing of Steel Sheet", Metallurgical and Materials Transactions Volume 30A, pp. 681-695, March 1999
- [6] http://corrosion.ksc.nasa.gov/conccor.htm, Haziran 2008
- [7] ŞENGİL, İ.A., "Korozyon" İ.T.Ü Kimya Mühendislik Fakültesi, 1501, S.77,1992
- [8] DAĞDEVREN, M., ARSLAN, Ö., Enstrümental Analitik Yöntemler Laboratuar Deney Raporu, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi,2000
- [9] American Galvanizers Assocition, "Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Prevention: A Specifier's Guide", Colarado, 2000
- [10] http://www.galvanoteknik.org/dosyalar/sicak_daldirma_galvaniz.pdf,
- [11] http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp, Mayıs 2008
- [12] MARDER, A.R.,"The metallurgy of zinc-coated steel", Progress in Materials Science 45, pp. 191-271, 2000
- [13] EVCİN, A.,"kaplama teknikleri ders notları", Afyon Kara hisar Üniversitesi, 2006
- [14] http://www.britannica.com/EBchecked/topicart/224664/1542/Principles-of-hot-dip-and-electrolytic-galvanizing, Şubat 2009
- [15] http://www.lilamasteel.com/english/cgl.htm, Mayıs 2008

- [17] http://www.yachtworks.info/galvanise.htm, Haziran 2008
- [18] http://www.tedarik.com/urunler/1843/galvaniz-kaplama, Ağustos 2008
- [19] MITA, K., ILKEDA, T., MAEDA, M., "Phase Diagram Study of Fe-Zn Intermetallics", Journal of Phase Equilibria Volume 22 No.2, pp. 122-125, 2001
- [20] AVETTAND, M.N., HADADI, A., REUMONT, G., PERROT, P., "Experimental Zn-rich corner of the Fe-Zn-Cu ternary phase diagram at 460°C", Springer Science 43, pp. 1740-1744, LLC 2008
- [21] Fe-Zn faz Diyagramı: Massalski TB. Phase Diagrams. ASM Metals Handbook 1992;3:206,
- [22] JORDAN, C.E., MARDER, A.R., "Fe–Zn phase formation in interstitial –free steels hot–dip galvanized at 450°C", Journal of Materials Science, 32, pp. 5593-5602, 1997
- [23] HUGHES, M.I., Proceeding of the International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Copenhagen, 1950, Zinc Develepment Assocition, Oxford, England, 1953, p.31.
- [24] http://www.steelmillsoftheworld.com/activities/datacenter/G_Note9.pdf, Temmuz 2008
- [25] UDEA, S., TAGUCHI, O., LIJIMA, Y., TAKAHASHI, G., YAMAGUCHI, K., "Growth Kinetics of Intermediate Phase Layers in an Early Stage of Hot Dip Galvanizing at 450°C", Springer Science+Business Media, Journal of Materials Science 43, pp. 5666-5668, 2008
- [26] VOURLIAS, G., PISTOFIDIS, N., STERGIOUDIS, G., TSIPAS, And D., "The effect of alloying elements on the crystallization behaviour and on the properties of galvanized coatings", Cryst. Res. Technol.39, No. 1, S. 23-29, 2004
- [27] KATIFORIS, N., PAPADIMITRIOU, G., "Influence of copper, cadmium and tin additions in the galvanizing bath on the structure, thickness and cracking behaviour of the galvanized coatings", ©Surface and Coatings Technology 78, pp.185-195, 1996
- [28] JORDAN, C.E., MARDER, A.R., "Effect of Subsrate Grain Size on Iron-Zinc Reaction Kinetics during Hot-Dip Galvanizing", Metallurgial and Materials Transactions, Volume 28A, pp. 2683-2694, 1997

- [30] JORDAN, C.E., MARDER, A.R, "The Effecct of Iron Oxide as an Inhibition Layer on Iron–Zinc Reactions during Hot–Dip Galvanizing", Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 29B, pp. 479-484, April 1998.
- [31] MORIMOTO, Y., NISHIMURA, K., TAKAHASHI, A., "Excellent Corrosion – resistant Zn-Al-Mg-Si Alloy Hot–dip Galvanized Steel Sheet Super Dyma", Nippon Steel Technical Report No.87, 2003
- [32] JORDAN, C.E., GOGGINS, K.M., BENSCOTER, A.O., and MARDER, A.R., "Metallographic Preparation Technique for Hot-Dip Galvanized and Galvannealed Coatings on Steel", Elsevier Science Publishing Co., Materials Characterization 31, pp. 107-114, 1993
- [33] ASTM A123/A 123M 08," Standard Specification for Zinc Hot Dip Galvanized Coatings on Iron and Steel Products", pp. 1-8, 2008
- [34] ASTM B117-08a," Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus", pp. 1-12, 2008
- [35] ELKOCA, O., "Tavlı Çinko Kaplamalarda Fe-Zn fazlarının Gelişimi ve Bunların Kaplama Özelliklerine Etkisi", I. Demir-Çelik Sempozyumu, T.M.M.O.B. Mak. Müh.Odası yayını, E/2001/274-1, Kdz. Ereğli, 3-4-5 Ekim 2001, s.403-411.
- [36] ASTM E-143-02 "Standard Test Method for Shear Modulus at Room Temperature" pp. 1-5, 2008

EKLER

EK A



EK B



EK C



ÖZGEÇMİŞ

Abdülkerim AKBAŞ, 1983 İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Üsküdar'da tamamladı. 2001 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünden 2005 yılında mezun oldu. Mayıs 2006'da Kırşehir İl Jandarma Komutanlığında vatani görevini tamamladı. Aynı yıl girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2008–2009 yılları arasında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde araştırmacı olarak çalıştı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrencisidir.