# Kadmiyum ve Titanyum-Kadmiyum Kaplamaların Korozyon ve Hidrojen Gevrekliği Açısından Kıyaslanması

Sine Yener

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2018

# Comparison of Cadmium and Titanium-Cadmium (Ti-Cad) Coatings in Terms of Corrosion and Hydrogen Embrittlement

Sine Yener

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

Sep 2018

# Kadmiyum ve Titanyum-Kadmiyum (Ti-cad) Kaplamaların Korozyon ve Hidrojen Gevrekliği Açısından Karşılaştırılması

Sine Yener

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Hakan Demiral

Eylül 2018

**ONAY**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sine Yener'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kadmiyum ve Titanyum-Kadmiyum (Ti-cad) Kaplamaların Korozyon ve Hidrojen Gevrekliği Açısından Karşılaştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Danışman :** Prof. Dr. Hakan Demiral
**İkinci Danuşman : -**

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye:** Prof. Dr. Hakan Demiral

**Üye :** Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

**Üye :** Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

# ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Hakan Demiral danışmanlığında hazırlamış olduğum **"Kadmiyum ve Titanyum-Kadmiyum (Ti-cad) Kaplamaların Korozyon ve Hidrojen Gevrekliği Açısından Karşılaştırılması"** başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 03/09/2018

Sine Yener

# ÖZET

Uçak malzemelerinin olumsuz çevresel etkilerden korunması amacıyla kaplama yapılması, korozyonla mücadelede en önemli bakım unsurunu oluşturmaktadır. Kadmiyum kaplamalar, benzersiz fonksiyonel ve performans özelliklerinden dolayı havacılık endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Hizmet şartlarında kırılganlıktan ve korozyondan korunmanın kilit gereksinim olduğu iniş takımı yapısal bileşenlerinde, cıvata ve pimler gibi yüksek mukavemetli çelik bağlantı elemanları dahil olmak üzere çok çeşitli bileşende, korumada uzun vadeli güvenilirlik sağlaması nedeniyle kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. Bağlantı elemanlarında kadmiyum, doğru yükleme kuvvetlerinin (tork-gerdirme performansı) gerekli olduğu durumlarda bir dereceye kadar yağlama sağlar. Bir dezavantaj olarak ortaya çıkan hidrojen gevrekliğinin giderilmesi için yapılan en etkili çalışmalardan bir tanesi de yüzey gözenekliliğini arttırarak hidrojen çıkışı için daha geniş bir hacim sağlayan ve çözelti içerisine titanyum partiküllerin ilave edilmesi ile oluşturulan titanyum kadmiyum kaplamalardır.

Yapılan çalışmada, uçak parçalarında kullanılan 4130 ve 4340 çeliğini korozyondan korunma amacıyla parçalara uygulanan kadmiyum ve titanyum-kadmiyum kaplamalar, sağladığı korozyon direnci ve hidrojen gevrekliğinin çekme mukavemetine etkisi açısından kıyaslanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kaplama, kadmiyum, elektrokaplama, titanyum-kadmiyum, korozyon, EIS, Empedans

# SUMMARY

Coating processes, which are applied to protect aviation materials from damaging effects of enviroment, are one of the important maintance methods to handle corrosion. Cadmium plates have distinctive functional and particular performance features which makes it favourable in aviation industry. For instance, in service condition, there is a key requirement of preventing from brittleness and corrosion for landing gears' structural components, and also having long-term trustworthiness of protection for linking parts including such as bolts and nuts. Cadmium plating provides also a low coefficient of friction and therefore some lubrication for fasteners to a point which allows it to have reliable torquing of plated threads. One of the most well accepted studies to eliminate the hydrogen embrittlement, which comes as a disadvantage of cadmium electroplating, is adding titanium particles into a cadmium solution increases the surface porosity and therefore provides a larger volume to allow hydrogen molecules to evacuate,.

In this study, cadmium and titanium-cadmium plated 4130 and 4340 steels which are used in aircraft components are compared in terms of corrosion resistance and the effects of hydrogen embrittlement on tensile strength.

**Keywords:** Plating, cadmium, electroplating, cadmium, titanium-cadmium, corrosion, EIS, impedance

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince ve bu tez çalışması sırasında tüm aksaklıklara benden yardımlarını ve bilgisini hiç esirgemeyen, tecrübeleriyle bana hep yol gösteren çok değerli hocam Prof. Dr. Hakan Demiral'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını hiçbir şekilde esirgemeyen ve bana büyük zaman ayıran Dr. Öğretim Üyesi Sn Salim Erol ve Arş. Gör. Uğur Moralı'ya, SEM görüntülemeleri için yardımcı olan ARUM personeli Öğr. Gör. Gökhan Solmaz'a tüm destekleri için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca kısıtlı sürede gerçekleştirilmesi gereken kupon imalat sürecinde tüm desteğini veren çalışma arkadaşlarım Semih Özkan ve Erkil Mutlu Soyoğul'a yardımları için minnettarım.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim, başta annem olmak üzere, en zor zamanlarında bile bana destek olan, bu tez çalışmasının tamamlanmasında en büyük katkısı olan çok değerli aileme, benimle beraber tüm aşamalarda emek sarf eden kardeşime sonsuz şükranlarımı sunarım.

# İÇİNDEKİLER

**Sayfa**

**ÖZET** ..... vi
**SUMMARY** ..... vii
**TEŞEKKÜR** ..... viii
**İÇİNDEKİLER** ..... ix
**ŞEKİLLER DİZİNİ** ..... xiv
**ÇİZELGELER DİZİNİ** ..... xvi
**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ** ..... xvii
**1. GİRİŞ VE AMAÇ** ..... 1
**2. KOROZYON** ..... 2
2.1. Korozyon Oluşma Nedeni ..... 4
2.2. Korozyonun Önemi ..... 4
2.3. Korozyona Etki Eden Faktörler ..... 5
2.4. Korozyonun Gelişmesi ve Reaksiyonları ..... 6
2.5. Korozyon Çeşitleri ..... 10
2.5.1. Elektrokimyasal (Galvanik) korozyon ..... 10
2.6. Korozyonun İtici Gücü ..... 12
2.6.1. Gerilim (Voltaj) ..... 12
2.6.2. Metal ..... 13
2.6.3. Elektromotor kuvveti/Galvanik seriler ..... 13
2.6.4 Potansiyel pH diyagramları ..... 16
2.7. Hidrojen Gevrekliği ..... 18
**3. ELEKTROLİTİK KAPLAMA** ..... 20
3.1. Kaplama Kalitesini Etkileyen Faktörler ..... 22
3.1.1. Kaplamanın yapışıklığı ..... 23
3.1.2. Akım yoğunluğu ..... 24
3.1.3. Konsantrasyon ..... 25

# İÇİNDEKİLER (devam)

**Sayfa**

3.1.4. Sıcaklık....26
3.1.5. Elektrolitin tabiatı....26
3.1.6. Kolloidal bileşenlerin etkisi....26
3.1.7. pH....27
3.1.8. Dağılma gücü( Kaplama gücü)....27
3.2. Yüzeyi Kaplamaya Hazırlayan Ön İşlemler....28
3.3. Kadmiyum Elektro Kaplama....30
3.3.1. Alkali siyanür banyoları....31
3.3.1.1. Kaplama banyosu hazırlama....32
3.3.2. Asit sülfat banyoları....33
3.3.2.1. Kaplama banyosu hazırlama....33
3.3.2.2. Üretim kaplama koşulları....34
3.3.3. Nötr klorür banyoları....35
3.3.3.1. Kaplama banyosu hazırlama....35
3.3.4. Asit fluoborat banyoları....37
3.4. Ti-Cad Banyoları....38
**4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI**....40
**5. MATERYAL VE YÖNTEM**..... 43
5.1.Materyal.....43
5.1.1. Çekme deney numuneleri.....44
5.1.1.1. Düşük sertlikli çekme deney numuneleri....44
5 1.1.2. Yüksek sertlikli çekme deney numuneleri....46
5.1.2. Tuzlu su sisi deney numuneleri .....47
5.1.3. EIS deney numuneleri.....47
5.2. Yöntem.....49
5.2.1. Çekme Deneyi....51

# İÇİNDEKİLER (devam)

**Sayfa**

5.2.2. Tuzlu su sisi deneyi ..... 51
5.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ..... 53
**6. BULGULAR VE TARTIŞMA** ..... 56
6.1.Düşük Sertlikli Çekme Deney Sonuçları ..... 56
6.2. Yüksek Sertlikli Çekme Deney Sonuçları ..... 60
6.2.1. SEM İncelemeleri ..... 62
6.2.1.1. Cad ve Ti-cad kaplamaların yüzey SEM analizleri ..... 63
6.2.1.2. Yüksek sertlikli numunelerin kopma yüzeyleri SEM analizleri ..... 64
6.2.1.3. Yüksek sertlikli numunelerin kopma yüzey çatlak SEM analizleri ..... 66
6.3. Tuzlu Su Sisi Deney Sonuçları ..... 81
6.4. EIS Deney Sonuçları ..... 85
**7. SONUÇ VE ÖNERİLER** ..... 92
**KAYNAKLAR DİZİNİ** ..... 94

# ŞEKİLLER DİZİNİ

**Şekil** **Sayfa**

2.1. Metal yüzeyinde farklı korozyon türleri ..... 3
2.2. Mikroskobik korozyon hücresi ..... 7
2.3. Korozyon reaksiyonunun oluşumu ..... 9
2.4. Farklı metallerin oluşturduğu korozyon (galvanik korozyon) ..... 12
2.5. Korozyon hücresi ..... 15
2.6. Demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı (bölgesel ve reaksiyon gösterimi) ... 17
3.1. Örnek bir elektrolitik kaplama tankı ..... 21
3.2. a) 20 A/cm$^2$ b) 40 A/cm$^2$ c) 60 A/cm$^2$ akım yoğunlukları için yüzey mikroskop görüntüleri ..... 24
3.3. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında kaplama görüntüsü ..... 25
3.4. Cd kaplama çözeltisinde zamana karşı hidrojen nüfuz akımı ..... 39
5.1. Düşük sertlikli çelik malzemeler için ASTM E8 Fig 8 Speciman 3'e uygun çekme test numuneleri ..... 45
5.2. Yüksek sertlikli çelik malzemeler için ASTM E8 Fig 8 Speciman 3'e uygun çekme test numuneleri ..... 47
5.3. EIS sistem deneme numuneleri (1 cm$^2$) ..... 48
5.4. EIS Korozyon Numuneleri ..... 48
5.5. Kaplamalara Ait Akış Diyagramları ..... 50
5.6 Zwick/ Roel Marka 100 kN Kapasiteli Statik Malzeme Test Cihazı ..... 52
5.7. Ascott marka tuzlu su sisi kabini ..... 53
5.8. Gamry Potansiyostat/Galvanostat cihazı ..... 54
5.9. 2'li elektrot sistemi ..... 54
5.10. EIS analiz parametreleri ..... 55
6.1. Çekme testi için deney parametreleri ..... 57
6.2. Düşük sertlikli çekme kuponlarına ait çekme deneyi sonucu kopma yüzeyleri .. 58

# ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

**Şekil** **Sayfa**

6.3. Farklı fırınlama sürelerine sahip düşük sertlikli çelik numunelere ait gerilme-gerinme (strain-stress) diyagramları…….……...59
6.4. Yüksek sertlikli çekme kuponlarına ait çekme deneyi sonucu kopma yüzeyleri…….……...62
6.5. Cad ve Ti-cad kaplama yapılmış ve fırınlanmamış numunelerin yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri…….....63
6.6. Cad ve Ti-cad kaplama yapılmış ve fırınlanmamış numunelerin kırılma yüzey görüntüleri…….....64
6.7. Cad kaplı fırınsız 1 nolu kupon SEM görüntüleri……...66
6.8. Ti-Cad kaplı fırınsız 7 nolu kupon SEM görüntüleri……..67
6.9. Cad kaplı direk 8 saat fırınlanan 2 nolu kupon SEM görüntüleri……...68
6.10. Ti-Cad kaplı direk 8 saat fırınlanan 8 nolu kupon SEM görüntüleri…….69
6.11. Cad kaplı direk 23 saat fırınlanan 3 nolu kupon SEM görüntüleri……....70
6.12. Ti-Cad kaplı direk 23 saat fırınlanan 9 nolu kupon SEM görüntüleri……..…71
6.13. Cad kaplı 24 saat gecikmeli 8 saat fırınlanan 4 nolu kupon SEM görüntüleri..72
6.14. Ti-Cad kaplı 24 saat gecikmeli 8 saat fırınlanan 10 nolu kupon SEM görüntüleri……..……...73
6.15. Cad kaplı 24 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 5 nolu kupon SEM görüntüleri……..……...….....75
6.16. Ti-Cad kaplı 24 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 11 nolu kupon SEM görüntüleri ……...……...……76
6.17. Cad kaplı 48 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 6 nolu kupon SEM görüntüleri ...……..…78
6.18. Ti-Cad kaplı 48 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 12 nolu kupon SEM görüntüleri …...……...……79

# ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

**Şekil** **Sayfa**

6.19. AMS-QQ-P-416 speğine göre Cad kaplanmış nolu 196 saat tuz testi sonrası görüntüleri……..……..…….83
6.20. MIL-STD-1500 speğine göre Ti-cad kaplanmış numunelerin 196 saat tuz testi sonrası görüntüleri……...…….84
6.21. Minimum kalınlığa sahip 4 numaralı Cad ve 7 numaralı Ti-Cad kaplanmış numunelerin tuz sisi deneyi sonrası karşılaştırmalı yüzey görüntüleri……..…84
6.22. Eşdeğer elektrik devre modeli…….…..85
6.23. Açık devre potansiyeli…….……..87
6.24. 10 M KOH çözeltisi içerisinde 1 numaralı 0,0003” Cad kaplı numuneye ait Nyquist Diyagramı……...…..87
6.25. 10 M KOH çözeltisi içerisinde 2 numaralı 0,0006” Cad kaplı numuneye ait Nyquist Diyagramı……....….88
6.26. 10 M KOH çözeltisi içerisinde Cad kaplı 5 ve Ti-Cad kaplı 8 numaralı numunelere ait Nyquist Diyagramı……...……89

# ÇİZELGELER DİZİNİ

**Çizelge** **Sayfa**

2.1. Çok karşılaşılan galvanik hücreler ..... 12
2.2. Bazı metallerin standart elektromotor kuvveti serileri ..... 14
2.3. Deniz suyu içinde pratik galvanik seri ..... 16
3.1. Alkili Siyanit Kadmiyum Kaplama Banyosu ..... 33
3.2 Asit Sülfat Banyoları Kurulum Bileşimleri ..... 34
3.3. Asit Sülfat Kaplama Banyolarının Çalışma Koşulları ..... 35
3.4. Nötr Klor Kaplama Banyolarının Çalışma Koşulları ..... 36
3.5. Asit Fluoborat Banyolarının Çalışma Koşulları ..... 38
5.1. 4130 ve 4340 Çeliklerinin Kimyasal Bileşimi ..... 43
5.2. Deneyler için hazırlanan kuponlara ait malzeme bilgileri……..44
5.3. ASTM E8 Fig 8 Speciman 3'e uygun çekme test numunelerinin ısıl işlem sonrası sertlik ölçümleri……..46
5.4. Cad / Ti-cad banyo parametreleri……49
6.1. Farklı fırınlama sürelerine sahip düşük sertlikteki çelik numunelere ait kopma ve uzama değerleri……..…..…...…56
6.2. Farklı fırınlama sürelerine sahip yüksek sertlikteki çelik numunelere ait fırınlama işlemi öncesi bekleme ve fırınlama süreleri……...……..61
6.3. Tuzlu su sisi deneyi için hazırlanan Cad / Ti-cad kuponları kalınlık ölçüm sonuçları ve test süreleri…….……..…....82
6.4. EIS analizleri için hazırlanan kupon numunelere ait kalınlık bilgileri…..…..…86
6.5. EIS analizleri için sistem parametreleri……...87

# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|---|---|
| °C | Santigrat derece |
| °F | Fahrenayt derece |
| K | Kelvin |
| J | Joule |
| µm | Mikrometre |
| İn | İnch |
| A | Amper |
| Ft | Feet |
| Gal | Galon |
| Oz | Ounce |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|---|---|
| AC | Alternatif akım |
| Cad | Kadmiyum |
| EIS | Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi |
| HE | Hidrojen Gevrekliği |
| Ti-cad | Titanyum – Kadmiyum Kaplama |
| mm | Milimetre |

# 1.GİRİŞ VE AMAÇ

Havacılık endüstrisinde kullanılan malzemeleri metalik malzemeler ve metal dışı malzemeler olmak üzere temel olarak iki sınıf altında toplamak mümkündür. Metal malzemelerden çelik malzemeler, uçakların özellikle yapısal parçalarında ve bağlantı elemanlarında kullanılır. Genel olarak kuyruk bağlantı elemanlarında, iniş takımlarında, kanat, gövde ve darbelere maruz kalan bölgelerde tercih edilmektedir(Güler, 2003).

Metaller, katyon oluşturma eğilimi yüksek, oksijenle birleşerek çoğunlukla bazik oksitler veren elementlerdir. Metallerin ayrıştırma işlemleri sayesinde saflaştırılması aynı zamanda metallerin tabiattaki hallerine dönmeye meyilli olmasının nedenidir ve korozyonu yaratır. Bu davranış eğilimi uçaklarda kullanılan tüm metal ve alaşımları için geçerlidir. Tedbir alınmamışsa, bozunma hızlı olacaktır. Bu durum uçuş güvenliğini ciddi yönde tehdit edeceği gibi aynı zamanda hasarın tamir edilmesi ciddi maliyetlere neden olacaktır (Atabay, 2004).

Kadmiyum kaplama metallerin korozyondan korunması için geliştirilen kaplama yöntemlerinden birisidir. Toksik olmasına rağmen parçaya kazandırdığı mükemmel korozyon direnci, lehimlenebilirlik, çelikler için katodik korunma, alüminyum ile galvanik uyumluluk, mükemmel kayganlık, ekonomiklik ve büyük hacimli korozyon ürünleri olmaması gibi özelliklerini bir arada bulunduran bir alternatifi bulunamaması nedeniyle özellikle askeri havacılık uygulamalarda hala kullanılmaktadır. Ancak bu kaplamanın dezavantajı ise, yan ürün olarak oluşan hidrojenin parça içerisine difüze olmasıyla meydana gelen moleküler hidrojen kombinasyonunun malzeme zorlanmasını geciktirerek şekil değiştirmeden anlık kırılmasına neden olmasıdır. Geliştirilen bir uygulama, hidrojen gevrekliğini düşürmek amacıyla kadmiyum banyosuna titanyum alaşım ilavesi yapılarak kaplama yüzeyinden hidrojenin uzaklaştırılmasının sağlanmasında oldukça etkilidir.

# 2. KOROZYON

Korozyon, malzemelerin içinde bulundukları ortamın etkisiyle, kimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde değişimin meydana gelmesidir. Ancak bu terim daha çok metallerin çevresiyle tepkimeye girerek metalik özelliklerini kaybetmesi olayını ifade etmek için kullanılmaktadır (Millli Eğitim Bakanlığı 2011).

Korozyon, bir elementin sıfır veya düşük valans değerinden pozitif ya da daha yüksek valans değerine dönüşmesidir. Metal ve alaşımlarının gaz ortamlar içerisindeki oksitlenme davranışı kimyasal korozyon (kuru korozyon), sulu ortamlar içerisindeki bozunmaları ise elektrokimyasal (ıslak) korozyon olarak tanımlanır (Tuna, 2013).

Doğada, altın ve platin dışındaki metallerin tamamı oksitlenmiş halde bulunurlar. Doğada filizler halinde bulunan metalleri oksitlerinden ayırmak oldukça zorlu ve yüksek miktarlarda enerji gerektiren bir süreçtir. Ayrıştırma sonrasında metaller daha yüksek enerji düzeyine taşınırken aynı zamanda entropileri düşer. Korozyonun itici gücü metallerin doğadaki ayrıştırma öncesi durumlarına dönme eğilimidir. Bu eğilim sonucunda metalik malzemeler, içinde bulundukları ortamın elamanları ile reaksiyona girerek önce iyonik hale ve arkasından ortamdaki başka elementlerle "bileşik" haline dönmeye çalışırlar, yani kimyasal değişime uğrarlar ve bozunurlar. Sonuç olarak malzemenin bazı kimyasal, fiziksel, mekanik özelliklerinde istenmeyen değişimler oluşur. Korozyon, hem malzemedeki bozunma reaksiyonuna (yani oksitlenmesine) hem de bu reaksiyonun sebep olduğu zarara verilen addır. Korozyon tersinmez olarak yürüyen bir aşınma olayıdır. Korozyon sırasında çözünen metal ya ortama geçer ya da bir kimyasal bileşik oluşturarak metal üzerinde kalır (Eker, 2008).

Metaller, elektrokimyasal reaksiyonlara girme eğilimlerinin fazla olması nedeniyle korozyonun en fazla görüldüğü malzemelerdir. Metallerin korozyonunda oksijenin yanı sıra birçok yan etken de mevcuttur. Örnek vermek gerekirse alüminyum, oksijene ilgisinin çok olmasından dolayı korozyon direnci yüksek bir malzeme hâlini alır. Alüminyumun dış yüzeyi çok hızlı oksitlenir, yüzey tamamiyle oksitlendikten sonra oksitlenme durur. Yüzey ve ortam arasındaki temasın kesilmesi nedeniyle alt yüzeylerin oksitlenmesi engellenir yani yüzey oksitlenmeye karşın alüminyum oksitle ($Al_2O_3$) kaplanmış olur (Atabay, 2004).

Alüminyum gibi bazı metallerin oluşturduğu korozyon ürünleri alttaki metale sıkıca yapışarak onu daha ileri düzeydeki korozyondan korumasına rağmen demir oksit ince tabakalar halinde dökülerek sürekli taze yüzey ortaya çıkarır. Korozyon davranışındaki bu fark metal kutuların neden demirden yapılmadığını açıklar. Demir kutular çevrede çabucak bozunurlar. Alüminyum kutular ise yaklaşık sınırsız yarı ömre sahiptir (Petrucci, H vd 2005)

Halk arasında demirin korozyonuna paslanma denir. Pas, $Fe(OH)_2$ formüllü bir korozyon ürünüdür.



Şekil 2.1. Metal yüzeyinde farklı korozyon türleri

Metal korozyonları içerisinde en tehlikeli boyutta olanı, demirin korozyonudur. Düşük maliyeti, üretim kolaylığı gibi nedenlerle birçok yerde çelik ve demir kullanımını yaygınlaşmıştır. Özellikle tankların metal yüzeyleri ve boru hatları, korozyona karşı koruma amaçlı kaplanmaktadır. Ancak bu metalin herhangi bir

noktasında oluşabilecek olası tahribat neticesinde belli bir noktadan başlayarak çok hızlı şekilde korozyon mekanizması çalışmaya başlar.

## 2.1. Korozyonun Oluşma Nedeni

Metaller, tabiatta bulundukları mineral hâline dönüşme eğilimindedir. Tabiatta bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerjili bileşiği, yani en kararlı hâlidir. Bu mineraller, özel metalürjik metotlarla ve enerji harcanarak yapay yollarla metal hâline getirilir. Ancak metallerin çoğu element hâlinde kararlı değildir ve uygun bir ortam bulması durumunda taşıdığı enerjiyi geri vererek kendiliğinden doğada bulunduğu eski bileşik hâline dönmeye çalışır. Böylece korozyon reaksiyonlarında her zaman bir serbest enerji azalması söz konusu olur. Metallerin korozyona yatkınlığı doğrudan bu serbest enerji değişimine bağlıdır.

Örneğin, demirin doğada en çok rastlanan minerali, hematit ($Fe_2O_3$)tir. Hematit yüksek fırında kok kömürü ile indirgenerek metalik demir elde edilir. 1 ton pik demiri elde etmek için 1 ton kok kömürü harcanır. Elde edilen demir, rutubetli atmosferde ya da sulu çözeltiler içinde kolaylıkla korozyona uğrayarak **pas** denilen korozyon ürünlerini oluşturur. Böylece metal almış olduğu enerjiyi geri vererek doğadaki hâline dönmüş olur.

## 2.2. Korozyonun Önemi

Bütün metaller ve metal yapılar doğada belli derecelerde korozyona uğrar. Demir ve çeliğin korozyon hassasiyeti önemli bir ilgi odağıdır. Bunun nedeni, uygun fiziksel özellikleri ve maliyetleri göz önüne alındığında çok büyük miktarlarda kullanılıyor olmasıdır. Korozyon kaynaklı malzeme, enerji ve emek kaybının yıllık değeri Türkiye için ülkelerin gayri safi milli gelirlerinin yaklaşık %4,65' i (Yaklaşık 45 milyar dolar) düzeyindedir. Kaynak yöntemi ile imal edilen parçalarda korozyona

karşı direnç konusu içerisinde malzemenin metalurjik özelliklerinin yanında kaynak tasarımlarınında büyük önemi vardır (Atabay, 2004).

## 2.3. Korozyona Etki Eden Faktörler

Bir metalin ne kadar hızlı paslanacağına genel olarak bir cevap vermek mümkün değildir. Ancak birçok durumda korozyon hızı malzeme cinsi, elektrolit/çevre şartları, hizmet koşulları, ortamdaki kirleticiler ve koruma yöntemine göre değişir. Korozyona etki eden etmenler aşağıdaki şekilde maddelendirilebilir.

**Sıcaklığın etkisi:** Ortam sıcaklığındaki artış iyon hareketini artırarak korozyon hızını artırır. Ortam sıcaklığı düştükçe iyon hareket hızı da azalır. Sıcaklığın konsantrasyona etkisine kıyasla iyon hareketine etkisi daha fazladır.

**Ortamın etkisi**: Metallerin korozyona uğrama hızı önemli ölçüde bulunduğu ortamla ilgilidir. Ortamın asitlik bazlık durumu, ortamdaki nem miktarı, havanın, oksijeninin veya suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akımlar ve çeşitli bakteriler korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı etken olarak karşımıza çıkar.

**Malzeme seçiminin etkisi:** Korozyona sebep olan etkenlerden bir diğeri ise birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı bir etkendir. Örneğin, oldukça sık uygulanan bir hata olarak çelik sacdan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik cıvata ve contalar bulundukları bölgede galvanik korozyona sebep olmaktadır. Bu tarz durumlarda ana yüzeye cıvatalar ya da contalar plastik ile izole edilmelidir.

**Taneler arası özellik farkları:** Metallerin tane boyutları arasındaki farklar ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar neticesinde iki tanenin sınırı, korozyon başlangıcı için uygun bir ortam oluşturur. Yaygın olarak düşülen bir hata olarak paslanmaz çelik malzemelerden imal edilen tanklar ve benzeri yapılardaki kaynak bölgeleri

üretici tarafından hiç beklemediği hâlde korozyona uğratmaktır. Bu korozyonu önlemenin yolu ya elektrotlu kaynak kullanmak ya da önleyici olarak galvanik anotlu katodik koruma sistemi uygulamaktır.

**Sistem dizaynı:** Korozif malzemelerin depolandığı ve saklandığı sistemlerde, korozif ortamın (su vb.) birikmesini önlemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca arasında sıvı birikintisine neden olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmadır.

**Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu:** Aynı tip toprak içerisinde çözünmüş hava konsantrasyonu her yerde aynı değerde olmayabilir. Farklı havalandırma koşullarındaki sistemlerde yan yana duran sistem bir bölgede anot iken hemen yanındaki bir başka bölgede katot görevi görerek elektrokimyasal korozyona sebep olabilir.

**Zemin elektriksel özgül direncinin etkisi: E**lektriksel özgül direnci düşük olan bölgelerde, iletkenliğin yüksek olması nedeniyle iyonik ortamın daha aktif olması söz konusudur. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir.

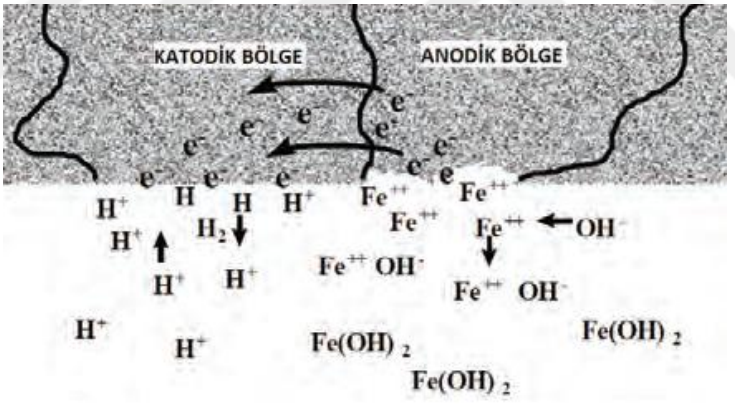
## 2.4.Korozyonun Gelişmesi ve Reaksiyonları

Korozyon, elektron ve iyon akışını gerektiren elektrokimyasal bir süreçtir. Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkı nedeniyle gerçekleşir. Korozyonun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır Anotta metal kaybı yani korozyon gerçekleşirken katotta ise metal kaybı olmaz yani katot korunur. Elektrokimyasal korozyonun gerçekleşmesi için metal/elektrolit ara yüzeyinde elektron transferi gerçekleşmesi gerekir.

Korozyon, 4 kısımdan oluşan bir korozyon hücresinde meydana gelebilir. Bu kısımlar;

- Anot
- Katot
- Elektrolit
- Metalik Bağdır.

Anotta metalik iyonların üretimi sırasında oluşan elektronlar, elektriksel yol üzerinden geçerek elektrolite daldırılmış katodik yüzeye geçerler ve elektrolitte bulunan pozitif yüklü iyonlarla reaksiyona girerek elektriksel dengeyi tekrar kurarlar.




Şekil 2.2. Mikroskobik korozyon hücresi

Korozyon süreci Şekil 1'de gösterildiği gibi su içinde bulunan bir metalik yüzey üzerinden incelenebilir. Aynı metalik yüzeyde bulunan bir anot ve bir katottan oluşan bir korozyon hücresi olarak davranır. Aynı metal hem katot hem anot hem de elektriksel yol yani metalik bağ içerir. Bir korozyon hücresinin son bileşeni olan elektrolit görevini ise su görür. Elektrolit, küçük miktarlarda hidrojen ($H^+$) ve hidroksil ($OH^-$) iyonları bulunduracak şekilde iyonize olmuştur.

Metal iyonları, geride elektriksel yol üzerinden katodik yüzeye akacak elektronları bırakarak elektrolite girmek üzere anodik yüzeyden ayrılır. Katodik yüzeyde, anottan gelen elektronlar elektrolitteki hidrojen iyonları ile karşılaşır. Bir hidrojen iyonu bir elektron kabul eder ve hidrojen atomuna dönüşür. Hidrojen atomu diğer bir hidrojen atomuyla, ya katodik yüzeye yapışacak ya da daha sonra baloncuk olarak salınacak hidrojen gazı molekülü oluşturmak üzere birleşebilir. Bazı durumlarda hidrojen atomu, metal kafesine girerek hidrojen gevrekliği yaratabilir. Bu arada, elektrolitte hidroksil iyonlarıyla birleşen metal iyonları, metal hidroksit (pas)oluşturarak metal yüzeyine çökelir. Bu süreç devam ettikçe, metal oksidasyonu (korozyon) anotta, hidrojen iyonu indirgenmesi ise katotta oluşur (İşdaş, 2010).

Korozyon sırasında anodik yani elektron veren (yükseltgenme) reaksiyonlar ile katodik yani elektron alan (indirgenme) reaksiyonları birlikte oluşmaktadır.

**Anodik reaksiyon:** Metalik iletkenden iyonik iletkene olan pozitif yük transferini gerçekleştiren elektron reaksiyonudur. Anodik reaksiyon daima bir oksitlenme reaksiyonudur. Anot olarak görev yapan metal yükseltgenerek

$$Me_{(k)} \rightarrow Me_{(aq)}^{z+} + ze^{-} \qquad (2.1)$$

yarı tepkimesine göre çözeltiye geçer.

**Katodik reaksiyon:** Metalden elektrolite negatif yükün transfer olduğu elektrot reaksiyonudur. Katodik reaksiyon daima indirgenme reaksiyonudur.

**Elektrot reaksiyonu:** Elektrolit ve metal ara yüzeyinde yük transferine neden olan kimyasal reaksiyondur.

Demir metalinin bulunduğu ortamdaki korozyonu şematik olarak Şekil 2.3'te verilmiştir. Anodik ve katodik reaksiyonlar ise aşağıdaki gibidir:

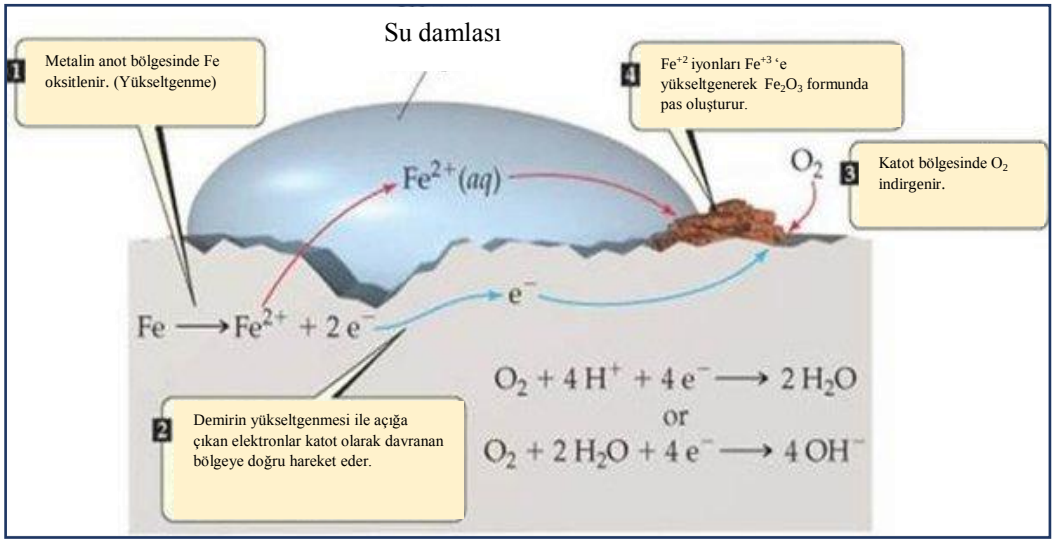
Anodik reaksiyon: $Fe^0 \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ (iyonlaşma) (2.2)

Katodik reaksiyon: $½\ O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$ (2.3)

$2H+ + 2e \rightarrow H_2$ (asitli ortamda)

Toplam reaksiyon: $Fe^0 + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$ (Pas) (2.4)

Korozyon ilerledikçe katot bölgesinde hidroksil iyonları derişimi artar. Katot yarı tepkimesinde bu durum görülebilir. Derişimi gitgide artan hidroksil iyonları ortamda bulunabilen kalsiyum, magnezyum gibi iyonların yanında anottaki yükseltgenme ile ortama geçen demir iyonlarını çöktürerek katot üzerinde bir kabuk oluşmasına yol açar. Katota oksijen gelmesini önleyen bu kabuk korozyon hızının düşmesine neden olur (Sarıkaya, 2005).




Şekil 2.3. Korozyon reaksiyonunun oluşumu

## 2.5. Korozyon Çeşitleri

Korozyonu mekanizmasına göre, korozyona uğrayan malzemenin cinsine göre, endüstriyel branşa göre, korozif ortamın türüne göre ve korozyona uğrayan malzemenin görünümüne göre farklı şekillerde sınıflandırmak mümkündür.

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

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

Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri ise aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir:

- Gerilmeli Korozyon
- Hidrojen Gevrekliği

Yapılan çalışmalarla ilgisi kapsamında elektrokimyasal (galvanik) korozyon ve hidrojen gevrekliği detaylandırılmıştır.

### 2.5.1. Elektrokimyasal (galvanik) korozyon

Farklı potansiyele sahip iki malzemenin bir arada kullanılmasından ya da zemin yapısının farklılığından kaynaklanan korozyon cinsidir. Yerel kimyasal pil oluşumu ile yürüyen korozyonda kesin olarak bir elektrolit yer almaktadır. Bu tür

korozyonların elektrik akımı vererek yürürler. Nemli havanın etkisi altında yürüyen korozyon yanında toprak ve su altı yapılarının korozyonu bu türdendir. Demir, çinko ve alüminyum gibi çok kullanılan ve etkinlikleri yüksek olan metaller, büyük ölçüde elektrokimyasal korozyona uğrarlar. Metal yapısındaki safsızlıklar, metalin üretim koşulları, alaşımlardaki yerel farklılıklar, sıcaklık farkları, metalin temasta olduğu elektrolit içinde çözünen gaz veya tuzların yerel derişim farkları ve elektrolitin akış hızındaki yerel farklılıklar korozyonu arttıran etkenlerin başında gelir.

Bir elektrolit ile temasta olan metal anot, metal içinde safsızlık olarak bulunan bir başka metal de katot görevini yüklenerek yerel pili yani istenmeyen volta hücresini oluştururlar. Bir pildeki anotta daima yükseltgenme, katotta ise daima indirgenme olacağından ana metal sürekli çözünüp çözeltiye geçecektir. Bu yükseltgenme reaksiyonunun sonucu olarak metal üzerinden akan elektronlar katotta bir başka maddenin indirgenerek ayrılmasına yol açacaktır. Çoğu kez katottan, hidrojen iyonlarının indirgenmesi ile oluşan hidrojen gazı çıkmaktadır (Erdir vd,2014).

Endüstriyel olarak bakıldığında farklı malzeme kullanımından kaynaklanan korozyon olduğu düşünülebilir. Farklı potansiyelde iki metal birbiriyle temas hâlinde iken aralarında bir galvanik pil oluşturur ve aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevi görerek aktif metalde korozyona sebep olur. Örneğin, bakır ile çeliğin temas etmesi durumunda bakırdan dolayı çelik korozyonuna uğrayacaktır.

Özetle bir elektrolit içine daldırılmış iki farklı metalin birbiri ile teması hâlinde daha elektronegatif olan metal yüzeyinde meydana gelen korozyon olayıdır.



Şekil 2.4. Farklı metallerin oluşturduğu korozyon (galvanik korozyon)

Yanlış tasarımlar sonucunda galvanik çift oluşturarak bir metalin korozyona uğramasına neden olan bazı galvanik çiftler çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çok karşılaşılan galvanik hücreler

| **Galvanik Çift** | **Korozyona Uğrayan Metal** |
|---|---|
| Çelik ve bakır yüzey | Çelik |
| Çelik ve alüminyum | Alüminyum |
| Çelik ve kurşun | Çelik |
| Yeni ve eski boru | Yeni boru |

## 2.6. Korozyonun İtici Gücü

### 2.6.1. Gerilim (Voltaj)

Korozyon, elektrik yükünün bir metal yüzeyinden (anot), elektrolite ve elektrolitten ikinci bir metal yüzeyine (katot) akma sürecidir. Tam bu noktada, elektriksel yükün ilk yüzeyden akmasına neyin sebep olduğu düşünülmelidir. Gerilim (voltaj), bir elektrolit içine daldırılmış iki elektrot arasındaki elektrokimyasal farkın ölçüsüdür. Elektrolit içine daldırılmış bir metal, potansiyelini ortaya koyarak korozyona uğrayacaktır. Elektrot potansiyeli, bir birim yükü, elektrot yüzeyinden ve

elektrolit içinden referans elektroda hareket ettiren tersinir işi temsil eder. İki nokta arasında bir coulomb elektriğe, bir noktadan diğerine giderken bir joule iş yaptıran potansiyel farkına eşittir. Elektrot potansiyeli standart bir referans hücresine göre ölçülür. Klasik tanıma göre bir joule, bir coulomb'luk elektrik yükünü hareket ettiren iş ölçüsüdür. Aynı şekilde bir joule, bir saniyede bir watt elektrik yükünü sürekli üretecek iş ölçüsüdür.

### 2.6.2. Metal

Metalin kendisi bir korozyon hücresinin itici güç kaynağı olabilir. Voltaj farkı, metalin tane yapısındaki değişikliklerden,alaşımlandırma sırasında oluşan kimyasal kompozisyon farklarından,sıcaklık farkından,üretim esnasında bir kısım yüzeyin deforme olmasından meydana gelebilir. Metaller,doğada cevher olarak adlandırılan çeşitli kimyasal kompozisyonlarda bulunur.Cevher çıkarıldıktan sonra,içinden metalik bileşen ayrılır ve tamamen saf metal üretmek için rafine edilir.Mekanik,kimyasal,elektriksel prosesler kullanılarak cevherler faydalı metaller haline dönüştürülür.Uygulanan prosesten bağımsız olarak metal,dönüşüm sırasında enerji yüklenir.Rafinasyon sürecinde gereken enerji miktarı bir metalin metalin aktif halini veya voltajını belirler.Voltaj; magnezyum, alüminyum, demir gibi metaller için göreceli olarak yüksek,bakır ve gümüş gibi metaller için göreceli olarak düşüktür.Enerji ne kadar yüksekse,metal o kadar aktif ve korozyon eğilimi o kadar da yüksektir.

### 2.6.3. Elektromotor kuvveti/Galvanik seriler

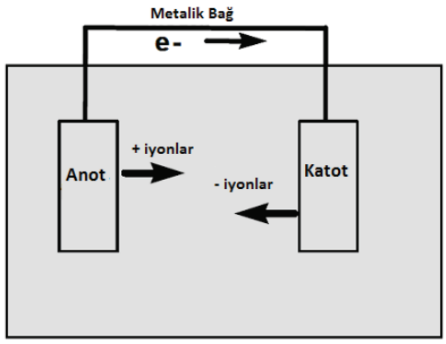
Birim etkinlikteki kendi iyonlarını içeren çözeltilere maruz bırakılan metallerin potansiyel farkları Çizelge 2.2 'de gösterilen standart elektromotor kuvveti serilerinde belirtilmektedir. Bu serilerde metaller, en asilden en aktife doğru sıralanmıştır.

Çizelge 2.2. Bazı metallerin standart elektromotor kuvveti serileri

| Yarı Hücre | Metal | Standart Elektrot Potansiyeli Es (Volt) Standart Hidrojen Elektroda Göre |
|---|---|---|
| $Au/Au^{+++}$ | Altın | +1,498 |
| $Pt/Pt^{++}$ | Platin | +1,200 |
| $Cu/Cu^{++}$ | Bakır | +0,345 |
| $H2/2H^{+}$ | Hidrojen | 0,000 |
| $Pb/Pb^{++}$ | Kurşun | -0,126 |
| $Ni/Ni^{++}$ | Nikel | -0,250 |
| $Fe/Fe^{++}$ | Demir | -0,440 |
| $Zn/Zn^{++}$ | Çinko | -0,763 |
| $Al/Al^{+++}$ | Alüminyum | -1,662 |
| $Mg/Mg^{++}$ | Magnezyum | -2,363 |

İki elektrot bir elektrolit çözeltiye daldırıldığında, her ikisi üzerinde de elektrokimyasal reaksiyonlar oluşur. Bir metalin bakır diğerinin çinko olduğunu düşünülürse ikisi de ayrı ayrı korozyona uğrayacak ve bir elektrot potansiyeli gösterecektir. İki elektrot arasındaki elektromotor kuvveti olarak bilinen potansiyel, aynı işaret ve büyüklükte, anodun potansiyelinden katodun potansiyelinin çıkarılmasına eşittir.

Bu elektromotor kuvveti ya da iki elektrot arasındaki voltaj, elektrokimyasal korozyonun itici gücüdür. Bir korozyon hücresinin elektromotor kuvvetinin standart elektromotor kuvveti serisinden çıkarılamayacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Standart elektromotor kuvveti serileri, belli çevre koşullarında oluşturulur, metaller birbirine bağlandığında polarize olurlar ve bu da aralarındaki voltajı etkiler. Eğer iki elektrot arasına metalik bir bağ yerleştirilirse, voltaj farkı ikisi arasında bir akım oluşturur. Akım, birim zamanda taşınan net elektrik yüküdür.




Şekil 2.5. Korozyon hücresi

Eğer iki farklı metal bir elektrolit içinde elektriksel olarak bağlanırsa, daha aktif olan metal, korozyon hücresinin anodu olur. Bu duruma ait şematik gösterim Şekil 2.5'te verilmiştir. Standart elektromotor kuvveti serileri (SEMK), metallerin korozyon eğilimlerine göre düzenlenmiş bir tablodur. SEMK serilerinin bazı kısıtlamaları vardır, bu nedenle metalleri galvanik seri şeklinde sıralamak daha uygun bir metottur. Bir galvanik seri, metalin özel bir elektrolit içerisindeki davranışı baz alınarak oluşturulur, en yaygın elektrolit ise deniz suyudur. Çizelge 2.3'de deniz suyu içindeki pratik galvanik serinin bir kısmını verilmektedir (İşdaş, 2010).

İndirgenme olarak yazılan reaksiyonların hesapla bulunan potansiyel farkları, en yüksek pozitiften (en soy) en düşük negatife (en aktif) sıralanarak metallerin "elektromotor kuvvet (EMK) serisi" elde edilir. Bu seride hidrojen iyonunun redüksiyon potansiyeli "sıfır" kabul edilmiştir (Şen, 2016).

Çizelge 2.3. Deniz suyu içinde pratik galvanik seri

| Metal | Volt, Cu/CuSO Referans Elektrot<br>Aktif veya anodik taraf | Volt, Ag/AgCl Referans Elektrot<br>Aktif veya anodik taraf |
|---|---|---|
| Magnezyum | -1,60 dan -1,75 | -1,55 dan -1,70 |
| Çinko | -1,10 | -1,05 |
| Alüminyum | -1,05 | -1,00 |
| Temiz karbon çeliği | -0,50 den -0,80 | -0,45 ten -0,75 |
| Paslı karbon çeliği | -0,30 dan -0,50 | -0,25 den -0,45 |
| Dökme demir | -0,50 | -0,45 |
| Kurşun | -0,50 | -0,45 |
| Beton için demir | -0,20 | -0,15 |
| Bakır | -0,20 | -0,15 |
| Yüksek silisli demir | -0,20 | -0,15 |
| Karbon, grafit | +0,30 | +0,35 |
| | **Asil veya katodik taraf** | **Asil veya katodik taraf** |

### 2.6.4. Potansiyel – pH diyagramları

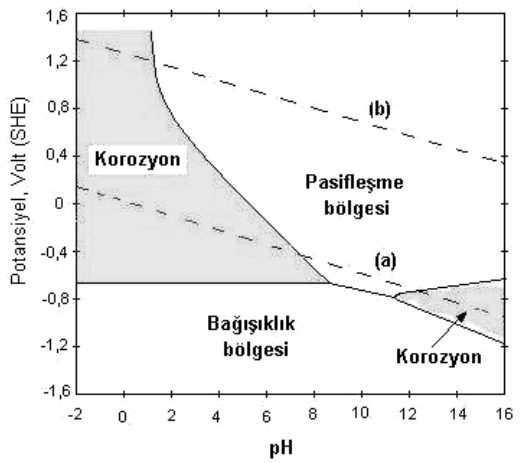
Korozyon, metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre düşünülen ve beklenenden çok daha karmaşıktır. Bir metal için, çözünme potansiyellerine bakarak korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğramaması beklenen metalin korozyona uğradığı görülebilir. Bunun nedeni genel olarak bir metal korozyona uğradığı zaman çok çeşitli reaksiyonların bir arada yürümesidir.

Korozyon reaksiyonlarının termodinamik açıdan incelenmesi bir metalin hangi şartlarda korozyona uğrayıp uğramayacağını göstermesi bakımından faydalıdır. Metallerin elektrod potansiyelleri termodinamik verilerden yararlanarak bulunur. Bu verilerden yararlanarak potansiyel-pH diyagramaları çıkartılır. Pourbaix diyagramı olarak da bilinen bu diyagramlar elektrod potansiyeli ve pH değerinin fonksiyonu olarak termodinamik açıdan metal veya onun bileşiklerinin kararlı ve

kararsız bölgelerini tanımlar. Geliştirilerek atlas halinde yayınlanması Pourbaix ve ekibi tarafından gerçekleştirdiği için bu isimle adlandırılmıştır.

Bu diyagramlar yardımıyla korozyonun mümkün olmadığı bölgeler net olarak ortaya koyulabilir ancak korozyonun mümkün olduğu bölgelerde korozyon gözlemlenmeyebilir. Bu bölgelerde metal termodinamik olarak stabil halde yani dengede değildir. Ancak korozyon hızının çok yavaş olmasına veya korozyon reaksiyonu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusu olmasına göre bu gözlem yapılmış olabilir. Diyagramları kullanılırken bu durum göz önünde bulundurulmalıdır.

Diyagramda üç bölge söz konusudur. Şekil 2.6 da Demir için bölgesel ve reaksiyonların gösterildiği örnek bir diyagram verilmiştir. Metal bağışıklık koşullarında ise korozyon olayından söz edilmez. Metalin pasif bölgede olduğu saptanmışsa korozyon olanaklıdır. Korozyon hızı pasif bölgede son derece yavaş olduğu için, metalin korozyona uğramadığı kabul edilir. Pourbaix diyagramları, metalin korunması için hangi potansiyel ve pH aralığında çalışılacağını, anodik veya katodik koruma imkanlarını verir (Pourbaix, 1973).




Şekil 2.6. Demirin sulu ortamda Pourbaix diyagramı (bölgesel ve reaksiyon gösterimi)

## 2.7. Hidrojen Gevrekliği

Malzemelerin servis koşullarında performanslarını; yükleme durumu ve sıcaklık gibi faktörler belirler. Bu gibi faktörlerin etkisi ile malzemenin süneklik ve tokluğunun azalması kırılganlık olarak adlandırılır. Metallerde başlıca görülen kırılganlıklar; hidrojen gevrekliği, sıvı metal kırılganlığı, temper gevrekliği ve gerilme korozyon çatlağıdır (Alsaran, 2014)

Hidrojen gevrekliği, hidrojenin alaşım içerisinde çözünen bir element olarak veya atmosferde bir gaz olarak varlığında ortak bir ilişkiye sahip olan çok çeşitli kırılma fenomenlerini tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir (Birnbaum,1986).

Elektrik akımından faydalanarak yapılan elektrokaplamalarda, akımsız kaplamalarda ve bu işlemlerin adımları ile ilgili olarak yapılan asitle temizleme, elektroclean gibi işlemler esnasında, parça ana malzemesine yani iç yüzeylere atomik formda işleyebilen hidrojen oluşarak hidrojen gevrekliği ortaya çıkabilir (Anonim 1, 2002).

Hidrojen gevrekliği daha çok hacim merkezli kübik kafes yapısına sahip olan metallerde meydana gelir.

- Katot reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen, malzeme içerisinde basınç bölgeleri oluşturur. Oluşan bu basınç, iç gerilmelere ve çatlamalara yol açar. Genellikle kübik hacim merkezli yüksek dayanımlı malzemelerde görülür.
- Hidrojen atomlarının bir kısmı metal bünyesine girerek orada bulunan boşluklara yerleşir.
- Daha sonra bu hidrojen atomları da molekül haline dönüşerek büyük bir hacim artışına neden olur.

- Molekül halindeki hidrojenin artık difüzlenme özelliği yoktur. Metal içinde bulunan hidrojen molekülleri metal boşluklarında büyük bir basınç oluşturarak metalin çatlamasına neden olur (Anonim 2)

Havacılık uygulanmalarında çalışma şartları ve gerekli dayanım özellikleri düşünülerek seçilen malzemeler, montaj koşulları da göz önünde bulundurularak çeşitli yöntemlerle korozyona karşı koruma altına alınır. Özellikle temas halinde olduğu ortam ve diğer metaller özellikle kaplama seçiminde kritiktir.

# 3. ELEKTROLİTİK KAPLAMA

Elektrolitik metal kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektro- kimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır (TSE, 1992). Elektrolitik kaplama günümüzde birçok endüstri kolu için gerekli bir prosestir. Çünkü elektrolitik kaplama ile elde edilen yüzey özelliklerini başka yöntemlerle elde etmek her zaman mümkün olamamaktadır. Genel olarak korozyona ve aşınmaya karşı direnç özellikleri nedeni ile daha çok tercih edilmektedir (Baudrand, 1997).

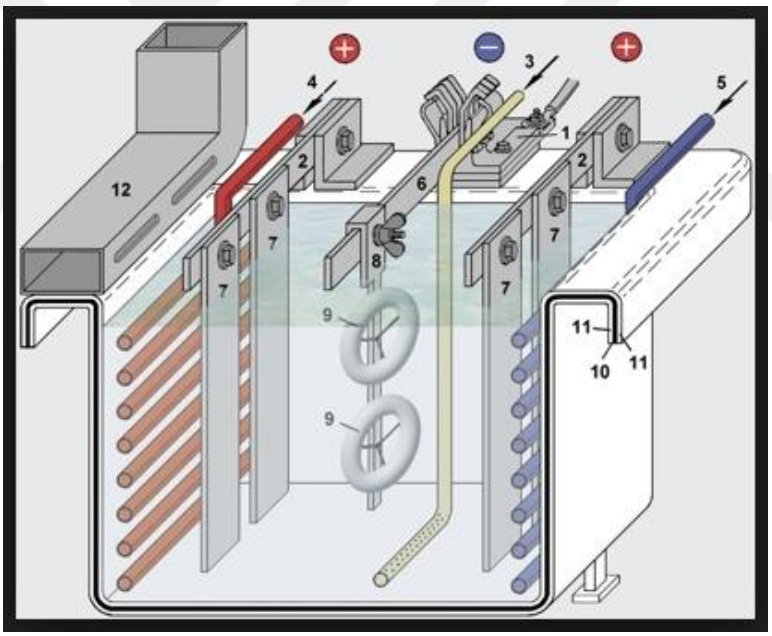
Elektrokaplama, çözünmüş metal katyonları azaltmak için elektrik akımı kullanan bir işlemdir, böylece bir elektrot üzerinde ince bir koherent metal kaplama oluştururlar. Terim ayrıca gümüş / gümüş klorür elektrotları yapmak için gümüş tel üzerinde gümüş klorür oluşumu gibi, katı bir substrat üzerine anyonların elektrik oksidasyonu için kullanılır.

Elektro kaplama öncelikle bir nesnenin yüzey özelliklerini değiştirmek için kullanılır (örneğin aşınma ve aşınma direnci, korozyon koruması, kayganlık, estetik nitelikler), aynı zamanda küçük parçalarda kalınlık oluşturmak veya elektro-şekillendirme ile nesneler oluşturmak için de kullanılabilir (Dufour, 2006).

Elektrokaplama, kaplanan iş parçasının kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini değiştirir. Nikel kaplamanın korozyon direncini geliştirmesi kimyasal değişime bir örnek verilebilir. Fiziksel değişimde meydana gelen değişim ise dış görünüşte bir değişiklik olabilir.Diğer bir örnek ise mekanik değişim için, takım endüstrisinde gerekli bir özellik olan çekme mukavemetinde veya yüzey sertliğinde meydana gelen bir değişikliktir (Todd vd 1994).

Elektro kaplamada kullanılan işlem elektrodepozisyon olarak adlandırılır. Tersine etki eden bir konsantrasyon hücresine benzer. Kaplanacak kısım, devrenin

katodudur. Bir teknikte, anot parça üzerine kaplanacak olan metalden yapılır. Her iki bileşen de, bir veya daha fazla çözünmüş metal tuzları ve elektriğin akışına izin veren diğer iyonları içeren bir elektrolit olarak adlandırılan bir çözelti içine daldırılır. Bir güç kaynağı, anodu doğru bir akım sağlar, içerdiği metal atomlarını oksitler ve çözelti içinde çözünmesine izin verir. Katotda, elektrolit çözeltisindeki çözünmüş metal iyonları, çözelti ve katot arasındaki ara yüzeyde indirgenir, öyle ki, bunlar katoda "plakalanabilir". Anodun çözüldüğü hız, katodun, devre boyunca akıma bağlı olarak kaplandığı orana eşittir. Bu şekilde, elektrolit banyosundaki iyonlar anot tarafından sürekli olarak yenilenir (Dufour, 2006).




Şekil 3.1. Örnek bir elektrolitik kaplama tankı

(1) Akım yatağı, (2) Anot yatağı (3) Hava karıştırıcı (4) ve (5) Isıtıcı (6) Katot yatağı (7) Tank anotları (8) Askı (9) Parça (10) Tank malzemesi (11) Tank kaplaması (12) Hava emiş

Elektrokimyasal yöntemlerle yapılan kaplamalarda önemli olan bir unsur kullanılacak güç kaynağının ürettiği akımdır. Kaplamanın temel ilkesi, kaplanacak yüzeyin elektrokaplama için kullanılan iyonlara kıyasla karşıt potansiyelde tutulmasıdır. Bu sayede yüzeye kaplanması istenen iyonlar yüzeye doğru çekilir ve

orada birikerek bir katman oluşturur. Orion Inc. Ltd şirketine ait örnek bir kaplama tankı ve güç bağlantıları Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Kaplama, bir elektrik alanında, bir elektrolit içinden akan iyonları gerektirir. Pozitif iyonlar elektrik alanla akarken negatif iyonlar elektrik alanına karşı akarlar. Bu elektrik alanı elektrotlara bağlı bir doğru akım (DC) kaynağından gelir. DC, AC'ye göre tercih edilir, çünkü DC'de akımın yönü sabittir ve bu nedenle polarite sabit kalır, oysa AC'de akım yönü periyodik olarak değişmeye devam eder ve bu nedenle pilin polaritesi değişmeye devam eder. Alternatif akım (AC) ile net iyon akışı olmayacak ve elektrik alanı yönü değişmeye devam edecek ve iyonlar elektrolit içinde ileri-geri salınacağı için kaplama olmayacaktır.

Metal kaplamada yapılırken kullanılan akım düşük voltajlıdır. Örnek verilecek olursa Cr kaplamada 12 volt gerekmektedir. Elektrolitik olarak elde edilecek bir metal kaplama tabakasının şekil ve yapısı sadece metalin cinsine değil belki daha da fazla olarak elektroliz şartlarına bağlıdır (Anonim 4).

### 3.1.Kaplama Kalitesini Etkileyen Faktörler

İyi bir elektrolitik kaplama için banyo bileşimi ve cinsi ve elektrolitte kullanılan kimyasallar çok önemlidir. Bu maddelerin kullanımı ve seçimi çok iyi yapılmalıdır. Banyoları, elektrolitleri hazırlarken kullanılacak su deiyonize su olmalıdır. Sertlik değeri çok yüksek kuyu ve artezyen suları asla kullanılmamalıdır.
Akım Yoğunluğu
Sıcaklık
pH'ın Etkisi
Dağıtma Gücü gibi etkenler kaplama kalitesini etkilemektedir.

Bilindiği gibi metaller kristal yapıdadırlar. Buna göre katotta bir metalin birikmesi kristallenme olarak düşünülebilir. Kristallenme oluşumu 2 faktöre bağlıdır.

• Kristallerin oluşum hızı
• Kristalerin büyüme hızı

Kristal taneciklerinin büyüme hızı, oluşum hızlarından çok daha büyük ise, çöküntü büyük kristaller halinde olacaktır. Ancak oluşum hızları büyüme hızlarından büyük olursa çöküntü küçük kristaller halinde oluşur (Berk, 2004)

### 3.1.1. Kaplamanın yapışıklığı

Nitelikli ve kaliteli bir kaplama tabakası elde edebilmek için kaplama için kullanılacak malzemenin yapışma özelliğinin iyi olması gerekmektedir. Bu özellik oluşan kristallerin yapısına bağlıdır. Küçük taneli kristaller büyük tanelilere göre daha yapışkandırlar. Gözenekli yapılar, kristaller arasında hidrojen gazının yerleşik olması nedeniyle az yapışkan özellikte olup zamanla kabarmalar yaşanır. Katotta hidrojen çıkışını önlemek bu nedenle gerekir.

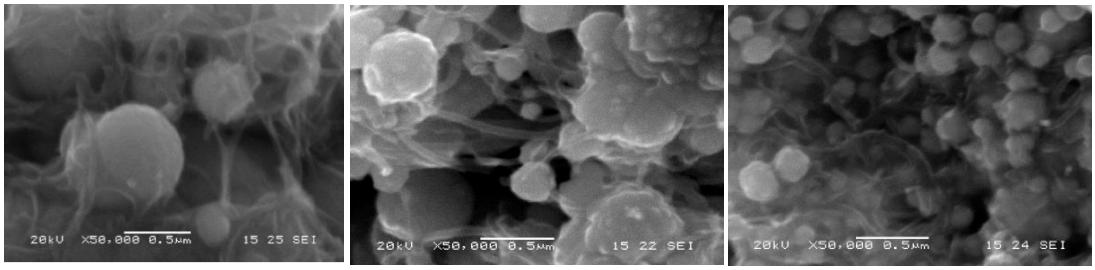
Kaplanacak metal yüzeyinin gayet temiz olması gerekir. Ayrıca bu yüzeyin tabiatının, çöküntünün yapışkanlığı yani tutunabilmesi üzerine büyük etkisi vardır. Bazı metaller diğer metallerle iyi birleşme özelliğine sahiptirler. Bakır (Cu) bu açıdan, metal kaplamada destek metal olarak kullanılır. Nikel(Ni) ise Fe, Zn, Pb, Sn gibi birçok metale güçlükle tutunur ve tutunduğunda da genellikle kabuk şeklinde toplandıkları için kolaylıkla koparlar. Fakat Ni'in Cu üzerindeki tutunması diğerlerine göre daha fazladır. Bu özelliğinedn dolayı bir Zn veya Fe parçası nikel ile kaplanmak istendiğinde önce bir Cu tabakasıyla kaplanarak prosese devam edilir. Bu tabakalar aynı zamanda demiri korozyona karşı da korudukları için mümkün olduğunca kaplama tabakasının kalın yapılmasına özen gösterilir (Anonim 4).

### 3.1.2. Akım yoğunluğu

Kaplamada önemli olan belirli bir alan başına çekilen amper büyüklüğüdür. Amperin yüzey alanına bölünmesi akım yoğunluğu (A/dm²) olarak bilinir.

Düşük akım yoğunluğunda elektroliz yavaştır. Bu ise prosesin kimyasal kontrol altında cereyan etmesi demektir. Kristal büyümesi olayı kristallenmeden çok büyüktür. Bu nedenle ürün iri tanelidir. Yüksek akım yoğunluğunda ise durum tam tersidir. Örneğin elektrolitik bakır üretiminde genelde kullanılan 10,5 amper/dm2 akım yoğunluğunda ürün tane boyutunun 0,5 mm olmasına karşılık, 18 amper/dm2 de bu değer 0,05 mm dir.

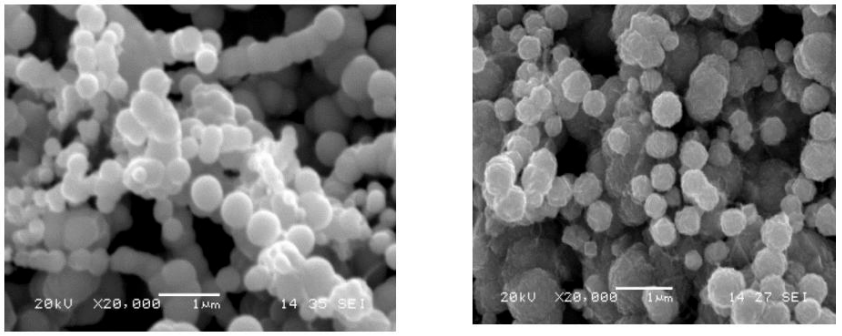
Akım yoğunluğunun artışının ise kaplama yapısı açısından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğundaki artış kristal oluşma hızını arttırır ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir. Bu durum sahada kaplamanın yanması olarak bilinir (Berk, 2004). Şekil 3.2.de farklı akım yoğunluklarının kaplama yüzeyinde oluşturduğu yapı görülebilir.




Şekil 3.2. a) 20 A/cm$^2$ b) 40 A/cm$^2$ c) 60 A/cm$^2$ akım yoğunlukları için yüzey mikroskop görüntüleri

### 3.1.3. Elektrolit konsantrasyonu

Konsantrasyon difüzyon hızını etkilemesi nedeniyle, kaplamanın yapısı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Düşük konsantrasyonlarda difüzyon hızı yavaştır ve proses difüzyon kontrol etkisi altında ilerlemektedir. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ürünün toz halinde oluşması söz konusudur ve ince yapılı, taban metale sıkıca tutunmuş sağlam bir kaplama elde edilir. Yüksek konsantrasyonda ise bunun tersi bir durum geçerlidir. Şekil 3.3. farklı elektrolit konsantrasyonlarında kaplama görüntüsü verilmiştir.




Şekil 3.3. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında kaplama görüntüsü a) $SnCl_2$ 0.75M b) $SnCl_2$ 1.5M

Elektrolit banyolarının karıştırılması da konsantrasyon başlığı altında incelenebilir. Ortamda oluşan tepkimelerin doğası gereği katotta kısmi bir fakirleşme meydana gelir ve bu fakirleşmeyi karşılamak maksadıyla banyonun karıştırılması faydalıdır. Bazı durumlarda kaplanacak olan malzemenin kendisinin de elektrolit çözelti içerisinde hareket ettirilmesi faydalı olacaktır. Ancak yüksek karıştırma hızı, sınır tabaka kalınlığını azaltarak difüzyon hızını artırmakta, sonuç olarak ürünün kaba taneli toplanmasını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca çamur vb maddelerin banyoda süspansiyon halinde kalmasına da sebep olduğu için banyo çözeltisi zaman zaman filtreden geçirilmesi hatta sürekli çalışan bir filtre ile ana banyoların desteklenmesi gerekmektedir. Karıştırma işleminin hava ile yapılacağı durumlarda, banyoda

bulunuyor olabilecek kirliliklerin kaplama yüzeyine yapışmasının önlenmesi için banyonun belirli aralıklarla filtreden geçirildiğinden emin olmak gerekmektedir.

### 3.1.4. Sıcaklık

Sıcaklık kaplama sistemini iki farklı şekilde etkileyebilir. Sıcaklıkta artışla difüzyon arttığından kristallerin oluşum hızını artar ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir.
Diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır, böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak bu durumda kaplamanın gözenekli yapıda olmasını sağlayacaktır. Uygulamada optimize bir sıcaklık değerinden faydalanır.

### 3.1.5. Elektrolitin doğası

Kompleks tuzların elektrolizi sonucu elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilen kaplamalardan üstün olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni basit tuzların elektrolizine göre katot polarizasyonunun daha fazla olmasıdır. Bu da taneciklerin oluşumunu kolaylaştırmış olur. Ayrıca, katot civarındaki fakirleşme basit tuz halinde kompleks tuz halindekinden daha fazladır.

### 3.1.6. Kolloidal bileşenlerin etkisi

Kaplamaların kalitesini artırmak için elektrolit içine az miktarda koloidal maddelerin ilave edilmesinin gerekli olduğu bilinmektedir. Bunlar zamk, jelatin, peptonez,şeker gibi koloidallere ilaveten kauçuk, kazein, alkaloidler, boyar maddeler de bunların arasında sayılabilirler.

Kolloidaller genellikle yüzey aktif maddeler olduğu için kristal tanecikleri üzerinde absorblanıp büyümelerini önlerler ve böylece ince taneli kristallerin

toplanmasını teşvik eder. Ancak bu tür bileşenlerin yaklaşık 0,05 g/l den fazla miktarda olması yapışmayı zorlaştıracağı için gevşek yapıda bir toplanmaya neden olmaktadır.

### 3.1.7. pH

Elektrolitler ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay) ya da alkalik karakterde ve alkalik siyanürle (siyanürlü çinko, kadmiyum, sarı "pirinç" altın ve gümüş) hazırlanırlar. Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini derhal etkileyecek ve kalitesini bozacaktır. Sürekli hatlarda yapılan kaplamalarda ara yıkamalara alkali banyolardan asidik kaplamalara geçerken, nötrleme vs. gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir ve asla pH ayarını yaparken sudkostik ve hidroklorik asit kullanılmamalıdır.

### 3.1.8. Dağılma gücü (Kaplama gücü)

Elektrolitik kaplamalar yapılırken kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması gerekmektedir. Ekonomik olarak da kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir.

Düzgün geometriye sahip olmayan bir malzeme üzerinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için elektrolitin gösterdiği özelliğe dağılma gücü (thoowing power) denir. Bu adlandırma kaplama gücü (covering power) terimiyle daha iyi mana kazanır. Son yıllarda dağılma gücü esas itibariyle kaplama dağılımının, yani şekillendirilmiş eşyanın çeşitli kısımlarındaki kaplama kalınlığının bir ölçüsü olarak kullanılır.

Bu iki deyimi pratikte sıkı bir şekilde birbirine bağlıdır. Düzgün olmayan bir parça kaplanmak istenildiğinde anoda yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanırlar. Nedeni ohm kanununa göre yakın noktalar

arasında direncin daha az olmasıdır. Anot yakınındaki bir nokta diğer noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur. Fakirleşme sonucu polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir e.m.k. (elektromotor kuvvet) meydana gelir ki, bu düşünülen nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır. Tüm bunların sonucu olarak anoda uzak olan noktalar hesabın gösterdiğinden daha büyük bir akım alır, böylece kaplama gücü artar. Şayet polarizasyon meydana gelmemiş olsa anoda yakın noktalar daha da yaklaşmış olacağından sonunda kaplama saçaklı olur.

Polarizasyon, çözeltinin iletkenliğinin fazlalığı sonucunda fazladır. Bu da gösterir ki iletkenliği fazla elektrolitlerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği artırırsa da polarizasyonu daha fazla artıracağından kaplama gücünü azaltmış olur. Kaplama kalınlığı mikron olarak parçanın banyoda kalma süresi (dakika) ve akım yoğunluğu (A /dm²) ile ilgilidir.

### 3.2.Yüzeyi Kaplamaya Hazırlayan Ön İşlemler

Mükemmel bir ön işlemle kötü bir kaplama yapılıyor olabilir, ancak kötü bir ön işlemle mükemmel bir kaplama yapılması mümkün değildir. Kimyasal veya mekanik yollarla yapılabilen yüzey ön işlemi, kaplama malzemesinin taban yüzeye iyi yapışmasını sağlamak için de önemlidir. Bu nedenle bir metal yüzeyi başka bir metalle kaplamak için yapılması gereken ilk işlem kaplanacak yüzeyin temizliğinin sağlanmasıdır.

Çoğu metal yüzey işleme ve kaplama operasyonlarının üç temel adımı vardır:

1. Solventler, alkali temizleyiciler, asit temizleyiciler, aşındırıcı maddeler ve / veya su kullanımını içeren yüzey temizliği veya preparatı

2. Bir metal tabakanın uygulanması veya sertleştirme gibi yüzey özelliklerinde bir miktar değişiklik içeren yüzey modifikasyonu

3. Son ürünü üretmek için durulama veya diğer iş parçası bitirme işlemleri (Pierre, 1999).

Yüzey temizliği yukarıda belirtilen temel adımlardan birisini oluşturuyor olup doğru yapılması kaplama kalitesine direk etki eden bir faktördür. Temizliği tam olarak yapılmamış yüzey kirlilikler barındıracak ve bu da kaplamanın her yerde eşit şekilde olmamasına ve yüzeye tam olarak tutunmamasına neden olacaktır.

Kaplamanın yapışması için kusursuz bir temizlik istenmese de birkaç $A^0$ kalınlığındaki yağ tabakası kaplanacak taneciklerin yapışmasını önlemek için yeterli olacaktır. Kaplanacak metaller genellikle kaplama öncesi proseslere bağlı olarak yağlı, kirli, oksitli ya da ısıl işlem kalıntıları içermektedir. Bu kirliliklerin uzaklaştırılması için kimyasal ve mekanik olarak farklı yöntemlerden faydalanılmaktadır. Kimyasal yağ alma için örnek olarak;

- Solvent ile çözdürerek yağ alma
- Alkali yağ alma
- Elektroclean
- Deoksidasyon
- Dağlama sayılabilir.

sayılabilir.

Mekanik temizlik içinse endüstriyel anlamda en çok kullanılan yöntemlerden birisi kumlamadır. Bu yöntemler tek başına kullanılabileceği gibi bazı durumlarda beraber de kullanılmaktadır.

### 3.3.Kadmiyum Elektro Kaplama

Kadmiyum kaplama, havacılık, askeri ve havacılık alanlarında bazı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplama, nispeten düşük kalınlıkta ve tuz atmosferinde, bile mükemmel korozyon direnci, yumuşaklık ve işlenebilirlik, yapışkan ve / veya hacimli korozyon ürünlerinden bağımsızlık, alüminyumla galvanik uyumluluk, yapıştırma-kayma serbestliği sayesinde kaplanmış dişlerin güvenilir bir şekilde torklanmasının sağlanması, birçok renge boyanabilir ve ya da renksiz kaplandığı hali ile bırakılabilir olması, iyi bir yağlama ve lehimlenebilir sunması ve son olarak bitmiş yüzey olarak ya da boya tabanı olarak kullanılabiliyor olması gibi uzun bir teknik avantaj listesine sahiptir (Wayback Machine 2008; Wayback Machine 2009)

Kadmiyum kaplama genel olarak paslanmaya dayanıksız çelik malzemelere, paslanmaz Krom çelik ve Krom-Nikel çeliklere, Bakır ve bakır kökenli alaşımlara yaygın olarak uygulanır. Bunlarda kullanılma nedenleri aşağıdaki sırayla verildiği şekilde düşünülebilir.

Korozyona dayanıksız çelik malzemelere kadmiyum kaplamanın esas amacı, korozif özelliğin minimize edilmesidir. Bu korozif malzeme iyileştirilmesi yanında ikinci bir avantaj olarak yüzey kalitesi iyileştirilmesi ve metalik birleşme gerektiren konstrüksiyonlarında da düzelen malzeme özelliği sayesinde artan birleşme uyumu kalitesidir.

Paslanmaz krom—çelik ve krom-nikel çelik malzemelerde uygulanan kadmiyum kaplamada amaç, kullanım sonucu aşınma ve bozulmaya uğrayan malzeme yüzeyinin tolerans limitleri dahilinde oluşan aşınma hasarları malzemede kadmiyum kaplama sayesinde tamamen ortadan kaldırılmasıdır. Bu iyileştirici özellik yanında paslanmaz krom-nikel çeliklerin gerilim ve tane sınırları korozyonunu önleyici etkisi kazanılan ikinci bir avantajdır.

Kadmiyum kaplamalarda önemli bir husus olarak karşımızı gözenek oluşumu çıkabilir. Kaplama sırasında ve kaplama sonrasında gözenek oluşmamasına dikkat edilmesi gerekir. Kaplama öncesi yapılacak yüzey hazırlama işleminin talimatlara uygun yapılması, gözenekli yapıya yatkın kadmiyum kaplamanın bu dezavantajını ortadan kaldıracaktır. Kaplama sonrası kadmiyum kaplanmış yüzeylere gözenek kontrolü yapılması gerekir.

Çoğu kadmiyum elektroliz işlemi, kadmiyum oksidin (CdO) bir sodyum siyanür çözeltisi içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanan alkalin siyanür banyolarında gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda çevresel kaygılar ve yönetmelikler, sülfürik asit veya amonyum / potasyum klorür çözeltileri ile hazırlanan asit sülfat veya nötr klorür sistemlerine doğru alkalin siyanür proseslerinden uzaklaştı. Kadmiyum kaplama için asitli fluoborat sistemleri de kullanılmaktadır, ancak bunların kullanımı genel olarak Birleşik Devletlerinkinden daha yaygın olarak Avrupa'da yaygınlaşmaktadır.

### 3.3.1. Alkali siyanür banyoları

Bir alkalin siyanür kadmiyum kaplama banyosunun karakteristiği (çalışma özellikleri), toplam sodyum siyanür (NaCN) ile kadmiyum metal içeriği oranına göre belirlenir.

Sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat (Na2CO3) banyodaki tepkimelerden oluşur. İletkenliği artırmak ve çözeltinin sürüklenmesine karşı koymak için ek NaOH eklenebilir. Birkaç tipik alkalin siyanür kadmiyum kaplama banyosunun kompozisyonları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Kaplama banyosu seçimi kaplanacak parçanın boyut ve konfigürasyonuna yani geometrisine bağlıdır. Çok sayıda küçük parça en uygun şekilde, daha düşük bir

NaCN / Cd oranına sahip çözeltilerle kaplanırken, karmaşık veya girintili yüzeylere sahip daha büyük parçalar kaplamanın tam elde edilmesi için yüksek atış gücü olan kaplama teknikleri ile kaplanmalıdır. Otomatik kaplama hatları genellikle raf düzenindeki askılar üzerine yerleştirilen ve daha sonra bir dizi kaplama prosedürü ile dizilen ara boyutlu ürünler için kullanılır.

Çelik tel kafeslerde askıdaki kadmiyum topları kaplama anotları olarak davranır. Çelik kafesler için aşırı anot alanı sağlanmalıdır. Tüm kadmiyum elektroliz banyoları, düzgün, ince taneli bir birikime izin vermek ve parlak kadmiyum kaplamaları sağlamak için tescilli (özel) ilave ajanlar kullanır, ancak bu ilave maddelerden aşırı miktarda kullanılmamalıdır. Kadmiyum kaplama banyoları için normal olarak belirtilen diğer faktörler arasında, banyo bileşimi ile birlikte kaplama verimliliğini, kaplama hızını, depozit homojenliğini ve hidrojen çıkış eğilimini etkileyecek olan akım yoğunluğu ve sıcaklığı bulunur. (Morrow, H.)

#### 3.3.1.1.Kaplama banyosu hazırlama

Banyo hazırlama işlemi en uygun şekilde, yaklaşık üretim kaplama tankı ile aynı hacimde boş bir tankta gerçekleştirilir. Depo yaklaşık% 70 su ile doldurulur, $90^0$F (32,2 $^0$C) ye ısıtılır ve içerisinde sodyum siyanit çözdürülür. Tambur şeklindeki kaplamalarda çözelti iletkenliğini arttırmak için 1,0 oz/gal (7,49 g/l) sodyum hidroksit eklenebilir. CdO'nun tamamen çözülmesini sağlamak için çözelti sürekli karıştırılırken CdO dikkatle eklenir. Tüm tuzlar çözüldükten sonra, 100 galon çözelti başına 1.5-2.0 pound saflaştırma derecesinde çinko tozu eklenir ve 30 dakika boyunca iyice karıştırılır. Solüsyon dört saat bekletilir, daha sonra solüsyonun yaklaşık% 5'ini tamponla birlikte kaplama banyosu hazırlama tankının tabanında bırakarak üretim kaplama tankına süzülür. İletken çubuğun doğrusal ayağı başına yaklaşık olarak bir kadmiyum anot yerleştirilir ve 24M-8 saat boyunca 0.25-0.50 V'de elektroliz edilir. Gerektiğinde tane küçültücü ajan eklenir ve çözeltiyi

normalleştirmek için 10 A / ft 2'lik bir akım yoğunluğunda yaklaşık 2 gün boyunca kaplama yapılır. (Morrow, H.)

Çizelge 3.1. Alkili Siyanit Kadmiyum Kaplama Banyosu

| **Toplam NaCN/Cd Oranı** | **Konsantrasyon (oz/gal)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Cd** | **CdO** | **NaCN** | **NaOH** | **$Na_2CO_3$** |
| 4,0 | 2,6 | 3,0 | 10,4 | 1,9 | 4-10 |
| 4,1 | 2,6 | 3,0 | 10,7 | 8,0 | 4-6 |
| 4,5 | 4,8 | 5,5 | 21,6 | 3,4 | 4-6 |
| 5,0 | 2,7 | 3,0 | 13,5 | 1,9 | 4-8 |
| 7,2 | 2,6 | 3,0 | 18,2 | 1,9 | 4-6 |

### 3.3.2. Asit sülfat banyoları

Asit sülfat banyoları, siyanürsüz kadmiyum kaplama işlemlerinde en popüler yöntemlerdir. Bu işlem, iyi atma gücü, kaplama hızı ve verimlilik ile raf ve varil kaplama teknikleri ile parlak kaplama birikimi üretir. Asit sülfat kadmiyum kaplama banyolarında, banyo parlak birikim özelliklerini korumak, parlak kaplama aralığını uzatmak, sürükleme kayıplarını yenilerek ince taneli bir birikim sağlamak için çeşitli katkı maddeleri kullanılır. (Fırlatma gücü, elektroliz kaplı bir çözeltinin, düzensiz şekilli bir katottan düzgün bir kalınlığa kaplama yapma kabiliyetinin bir ölçüsüdür.)

#### 3.3.2.1.<u>Kaplama banyosu hazırlama</u>

Asit sülfat kadmiyum kaplama için banyo hazırlama sırası alkalin siyanür banyolarına benzer. Depo %50-70 su ile doldurulur. Bir tedarikçi, kadmiyumun kadmiyum oksit formunda eklenmesini önerirken, bir başkası da önce sülfürik asit ilâve etmeyi ve ardından kadmiyum oksiti tercih eder. Her iki durumda da kadmiyum tuzlarını tamamen çözmek ve sülfürik asidin taşınması için özen gösterilmelidir. Parlatıcılar, tanecik küçültücü ajanlar ve diğer katkı maddeleri spesifik tedarikçinin

tavsiyesi doğrultusunda eklenir. Asit sülfat kadmiyum kaplama banyolarının iki tedarikçisinin önerdiği çözelti bileşimleri Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Asit Sülfat Banyoları Kurulum Bileşimleri

| **Bileşen** | **100 galon (378,54 lt) solüsyon için miktar** | |
|---|---|---|
| | **1. Tedarikçi** | **2. Tedarikçi** |
| Kadmiyum oksit | 37,5 lb (17,01 kg) | 18,8 lb (8,5 kg) |
| Sülfürik asit (1.84) | 96,0 lb (43,54 kg) | 62,0 lb (28,12 kg) |
| Parlatıcı | 2-7% | 2-3% |
| Tane küçültücü | 1,0% | 1,5-2,5% |
| Diğer bileşenler | 0,8% | 0,1% |

### 3.3.2.2.Üretim kaplama koşulları

Asit sülfat kadmiyum kaplama banyoları proses esnasında ısı üretir ve iyi sonuçlar elde etmek için sürekli soğutulmalıdır. Tanklar, sülfürik aside eşdeğer korozyon direncine sahip polivinil klorür (PVC), polietilen, polipropilen, kauçuk veya diğer malzemelerle döşenmelidir. Döşeme veya dökme yüksek saflıkta kadmiyum anotları kullanılmalıdır. Kadmiyum anot yüzey alanını ve dolayısıyla banyodaki kadmiyum konsantrasyonunu düzenlemek için bazı kadmiyum anotlarının yerine dökme karbon kullanılabilmektedir. (Morrow, H.)

Hem katot çubuğu hareketi, hem de çözelti hareketi ile çalkalama genellikle askı kaplaması için önerilir, ancak tamburların (fıçı) delik boyutunun yeterli olması koşuluyla varil kaplama işlemleri için gerekli değildir. Top anotları normalde kaplanmış veya plastik anot konteynırlar içerisinde, spiral zirkonyum tel ya da şerit temas noktaları ve titanyum anot kancalarına asılı halde bulunurlar. Asit sülfat kadmiyum kaplama çözümlerinin iki tedarikçisinin önerdiği üretim kaplama koşulları Çizelge 3.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Asit Sülfat Kaplama Banyolarının Çalışma Koşulları

| Bileşen veya kondüsyon | Konsantrasyon veya Operasyon değeri | |
|---|---|---|
| | 1. Tedarikçi | 2. Tedarikçi |
| Kadmiyum oksit | 4-6 oz/gal (33-49 g/lt) | 2-4 oz/gal (16-33 g/lt) |
| Sülfürik asit | 8-12 oz/gal (66-99 g/lt) | 6-12 oz/gal (49-99 g/lt) |
| Parlatıcı | 1 gal / 10,000 A-hr | 2-3% |
| Tane küçültücü | Belirtilmemiş | 1,5-2,5% |
| Sıcaklık | 60-90$^{o}$F | 67-73$^{o}$F |
| Katot akım yoğunluğu | 10-30 A/ft$^2$ (108-323 A/m$^2$) | 10-20 A/ft$^2$ (fiçı) ( 108-215 A/m$^2$) |
| | | 10-20 A/ft$^2$ (fiçı) ( 108-215 A/m$^2$) |
| Anot akım yoğunluğu | Belirtilmemiş | 15-50 A/ft$^2$ (162 - 538 A/m$^2$) |

### 3.3.3. Nötr klorür banyoları

Mükemmel atma gücüne sahip olduğu ve çok yüksek korozyon direncine sahip parlak kadmiyum kaplamaları ürettiği bildirilen nötr bir pH klorür kadmiyum kaplama banyosu da geliştirildi. Bu proses başlangıçta geliştirildiğinde, çözeltinin kararlılığının sürdürülmesinin çok zor olduğu bildirildi. O zamandan bu yana tedarikçiler tarafından geniş çalışma koşulları altında kullanıma izin veren stabilize etme sistemleri geliştirildi. Nötr klorür kadmiyum kaplama sisteminin bariz avantajı, her ikisi de özel kullanım önlemleri ve prosedürleri gerektiren, siyanürlerin ve kuvvetle aşındırıcı asitlerin bulunmamasıdır. Bu işlem askı (raf) ve varil kaplamaları için uygundur ve soğutma gerektirmez. (Morrow, H.)

#### 3.3.3.1.<u>Kaplama banyosu hazırlama</u>

Kaplama çözeltisinin hazırlanması için bir polipropilen veya PVC tank veya benzer asit korozyon direncine sahip bir tank kullanılmalıdır. Kaplamalı tank önce 12-24 saat boyunca %5 hidroklorik asit solüsyonu ile yıkanmalı ve daha sonra pH değeri 5.0'ın üzerine çıkıncaya kadar temiz su ile durulanmalıdır. Tankı sıcak suyla

yaklaşık %70 oranında doldurun ve kadmiyum klorürü hacim olarak% 8 düzeyine eklenir. Onaylı bir amonyum ve potasyum klorid karışımı, 30-36 oz / gal yoğunluklarına ilave edilir ve tüm tuzları çözmek için iyice karıştırılır. Onaylı bir parlaklık dengeleyici 12 oz / gal miktarında eklenir, bunu takiben de % 8 hacimde özel bir çözelti dengeleyici ilave edilir. Solüsyonun pH değeri kontrol edilmeli ve 7.5 seviyesinin altında tutulmalıdır. Özel parlatıcı hacim olarak %5 eklenir ve iyice karıştırılır. Kadmiyum ve karbon anotları gerektiği gibi kurulur, sıcaklığa bağlı olarak üretim tankının hacmini sıcak veya soğuk suyun son çalışma düzeyine getirilir ve pH değerini ölçülerek gerekirse seyreltik hidroklorik asit veya amonyum hidroksit ile 7.2'ye ayarlanır. Son olarak, onaylı gerçek parlaklaştırıcının % 0,3'ünü eklenir ve iyice karıştırılır. (Morrow, H.)

Çizelge 3.4. Nötr Klor Kaplama Banyolarının Çalışma Koşulları

| **Bileşen veya kondüsyon** | **Konsantrasyon veya Operasyon değeri** | |
|---|---|---|
| | **Optimum** | **Aralık** |
| Kadmiyum | 2 oz/gal (16 g/lt) | 1,5-2,8 oz/gal (12,3-23 g/lt) |
| Amonyum/potasyum kloride | 32 oz/gal (262 g/lt) | 30-36 oz/gal (247-296 g/lt) |
| Parlatıcı dengeleyici | 12 oz/gal (99 g/lt) | 10-14 oz/gal (82-115 g/lt) |
| Solüsyon dengeleyici | Belirtilmemiş | 7-8% |
| Tescilli parlatıcı | 60-90$^{o}$F | 4-6% |
| pH | 7,2% | 7,0-7,8 |
| Sıcaklık | | 70-100$^{o}$F (21-38$^{o}$C) |
| Karıştırma | İyi mekanik karıştırma | |
| Katot akım yoğunluğu | | 10-80 A/ft$^{2}$ ( 108-861 A/m$^{2}$) |
| Anot akım yoğunluğu | | 10-20 A/ft$^{2}$ ( 108-215 A/m$^{2}$) |

Nötr klorid kadmiyum kaplama işlemi için mekanik karıştırma ve filtrasyon gereklidir. Banyonun kararlılığı kritik olduğu için, kadmiyum metali tükenmesi nedeniyle eklenen ilave bir kadmiyum klorür kurulum malzemesi için özel çözelti dengeleyicisini eklemek önemlidir. Özel parlaklaştırıcılar, esasen renk, parlaklık ve çökelti seviyesinin dengelenmesi için kullanılmaktadır ve periyodik aralıklarla doldurulmalıdır.

Çözelti dengeleyicisi banyodaki en kritik elementtir ve vardiya bazında kontrol edilmelidir. Proses nötr ila hafif alkali olduğundan; beyaz, çözünmeyen kadmiyum hidroksit oluşumunu önlemek için yeterli seviyede stabilizör muhafaza edilmelidir. Çözelti dengeleyici ayrıca kaplamanın renginin ve parlaklığının korunmasına yardımcı olur ve büyük çökeltileri önler. Son olarak, pH aralığı asidik taraftaki mat tortuları veya alkalin tarafında stabilizatörü aşırı miktarda kullanımı önlemek için hidroklorik asit veya amonyum hidroksit ilaveleri ile nötr ila hafif alkalin aralıkta tutulmalıdır. Nötr sülfat kadmiyum kaplama işlemi için çalışma koşulları ve konsantrasyon aralıkları Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

### 3.3.4. Asit fluoborat banyoları

Asit fluoborat banyolar kadmiyum kaplama için Avrupa'da Amerika Birleşik Devletleri'nden daha yaygın bir şekilde kullanılmıştır ve bir süredir bilinmektedir. Bununla birlikte, bu banyolar pahalı ve eşit derecede siyanür çözeltileri kadar toksik oldukları için büyük ölçüde kullanılmamıştır.

Kadmiyumun fluoborik asitte daha yüksek çözünürlüğü nedeniyle sodyum siyanür ile karşılaştırıldığında, daha yüksek kadmiyum metal içeriğine sahip çözeltiler kullanılabilir, bu da daha yüksek katot verimliliği, daha hızlı kaplama oranları ve daha düşük hidrojen gevrekleştirme ile sonuçlanır. Bunlar esas olarak tambur kaplama işlemleri için kullanılır, ancak diğer kadmiyum kaplama işlemlerine kıyasla zayıf atma gücü ile karakterizedir. (Morrow, H.)

Asit fluoborat kadmiyum kaplama banyolarının kurulması ve işletilmesi hakkında çok az ticari bilgi mevcut, ancak literatürde bulunan banyo bileşenleri ve çalışma koşulları Çizelge 3.5'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. Asit Fluoborat Banyolarının Çalışma Koşulları

| Bileşen veya kondüsyon | Konsantrasyon veya Operasyon aralığı |
|---|---|
| | Aralık |
| Kadmiyum | 12,6 oz/gal (104 g/lt) |
| Kadmiyum floborat | 32,2 oz/gal (265 g/lt) |
| Amonyum floborat | 8 oz/gal (66 g/lt) |
| Borik asit | 3,1 oz/gal (25 g/lt) |
| Sıcaklık | 70-100$^{o}$F (21-38$^{o}$C) |
| Anot akım yoğunluğu | 30-60 A/ft$^2$ ( 323-646 A/m$^2$) |

## 3.4.Ti-Cad Banyoları

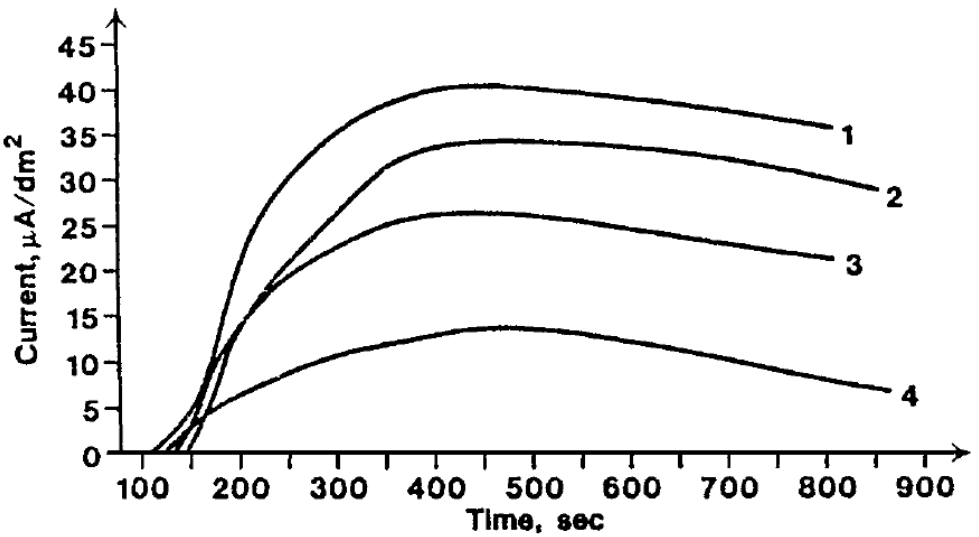
Hidrojen gevrekleşmesini önleme yaklaşımı olan Cd-Ti kaplama, 1960'larda tanıtılmıştır (Takata, 1963). Bu teknik, seyrek çözünür bir titanyum bileşiği artı hidrojen peroksit ile standart bir kadmiyum siyanür çözeltisi kullanır. Düzgün çalıştırıldığında, depozit % 0.1 ila % 0.5 Ti içerir. Bu işlem, yüksek mukavemetli iniş takımı çalıştırma silindirlerini, bağlantı millerini ve yüksek gerilime maruz kalan dişli çubukları kaplamak için kullanılmıştır (AMS-2419A.,1979). Nötr bir amonyaklı kadmiyum çözeltisine önceden çözülmüş bir Ti bileşiğinin eklenmesiyle hazırlanan siyanür olmayan bir elektrolit de mevcuttur (Sheng-Shui, 1981).

Bu elektrolit ile,% 0.1 ila% 0.7 Ti içeren ince taneli Cd-Ti tortuları elde edilmiştir. Atma gücü ile ilgili olarak, korozyon koruması ve hidrojen gevrekleşmesi açısından, siyanürsüz çözeltinin siyanür çözeltisinden daha iyi olduğu bildirilmiştir (Sheng-Shui, 1981).

Atma gücü, bir elektrokaplama çözeltisinin, düzensiz şekilli bir katot üzerinde düzgün bir kalınlığa kadar plaka yapma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Düzensiz şekilli katodun tüm yüzeyi düzgün bir kalınlığa sahipse, çözüm mükemmel bir atış gücüne sahiptir. Tersine, eğer sadece anotların yakınındaki alanlara kaplanırsa, o zaman çözeltinin zayıf bir atma gücü vardır (Anonim 3)

Ti bileşimi, siyanürsüz çözelti içinde stabildir, bu nedenle Cd-Ti siyanürlü bileşimde gerekli olan sürekli filtreleme ve sık analiz yapılması önlenir. Proses, yüksek mukavemetli yapısal çelik, yaylı tel ve yüksek kaliteli alet çeliği üzerinde koruyucu kaplamalar uygulamak için 1975'ten beri kullanılmaktadır (Sheng-Shui, 1981).

Siyanür olmayan bir Ti-Cad çözeltisi için hidrojen nüfuziyet verisini gösteren Şekil 3.4, Ti'nin hidrojen emilimini önlemedeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.




Şekil 3.4. Cd kaplama çözeltisinde zamana karşı hidrojen nüfuz akımı (1) Ti yokluğunda (2) 0.067 g/l Ti, (3) 2.2 g/l Ti ve (4) 3.1 g/l Ti.

Titanyum tanecikleri, yüzeye kaplanan plakanın tane büyüklüğünü ve dolayısıyla kaplama sonrası pişirme işlemlerinde hidrojenin kaçma yeteneğini etkiler.

Gevrekleşmenin derecesini azaltmak için kadmiyum siyanür çözeltilerine hidrojen peroksit, nitratlar ve titanyum bileşikleri gibi oksitleyici maddeler eklenmiştir. Bu malzemeler, temel metale yayılmadan önce yeni oluşan hidrojeni okside eder (Bickford,, 1998).

# 4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kadmiyumun alkali solüsyondaki empedansı üzerine Armstrong'a (1973) göre Alkali solüsyondaki kadmiyum pasivasyondan önce bazı aktif çözünmeleri gösterir. Hem aktif hem de pasif bölgeler, potansiyel olarak potentlostatic ve galvanostatik ölçümler kullanılarak çalışılmış, ancak her iki bölgede de az sayıda empedans ölçümü yapılmıştır.Aktif bölgede, kadmiyumun bir hidroksit kompleksi olarak çözündüğü bilinmektedir ve en tatmin edici çalışma, baskın türlerin> 1 M hidroksit konsantrasyonlarında Cd $(OH)_2$ olduğunu göstermiştir. Pasif bölgede filmdeki fl-Cd $(OH)_2$'nin varlığı iyi bir şekilde tespit edilmiştir ve y-Cd $(OH)_2$'nin aynı anda bir ölçüde 1 bulunduğuna dair kanıtlar da vardır.

Kadmiyum elektrotun 10 M KOH içerisindeki empedansı aktif ve pasif potansiyel bölgeler üzerinde ölçülmüştür. Aktif bölgede empedans basit bir Randles devresi ile tutarlıdır, oysa pasif bölgede elektrot yüzeyinde bulunan filmdeki türlerin difüzyonunu hesaba katmak için ek bir Warburg difüzyon empedansı içermesi gerekir (Armstrong, R., 1973).

Huttunen-Saarivirta ise 2013 yılında yaptığı çalışmasında pist buz çözme kimyasalları ile kadmiyum kaplama korozyonu üzerinde çalışarak yüzey olaylarının incelenmiş ve korozyon deneylerinin karşılaştırılması amacıyla çalışmalarda bulunmuştur.

Bu çalışmada, kadmiyum kaplamada elektrokimyasal ölçümler, standart (daldırma) ve önerilen (döngüsel) pist buz çözme korozyon testleri kullanılarak dört pist buz çözücü kimyasalın kadmiyum kaplama korozyonunu inceledik. Elde edilen elektrokimyasal ve gravimetrik verilerin yanında, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji-dispersif spektroskopisi (EDS) ve kızıl ötesi spektroskopi (IR) ile maruz kalan yüzeyleri analiz edilmiştir. Testlere dahil edilen kimyasallar saf

potasyum format, saf potasyum asetat ve ilgili ticari kimyasallardır. Muayeneler, kaplama yüzeyinde iki paralel ve bağlantılı fenomeni, yani kadmiyumun anodik çözünmesini ve esas olarak kadmiyum karbonat, CdCO3 olmak üzere korozyon ürünlerinin geliştirilmesini ortaya çıkarmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler, oluşan korozyon ürünlerinin yüzeydeki korozyon direncini biraz artırdığını, ancak muhtemelen süreksiz yapı nedeniyle korozyonun tamamen durmadığını açıkladı.

İncelenen buz çözücü kimyasallar için, potasyum formatlar, sistematik olarak potasyum asetatlardan daha fazla parçalanmış korozyon ürünleri oluşturmuş ve akabinde numuneler üzerinde daha ciddi korozyona neden olmuştur. Daldırma kadmiyum korozyon testi, nispeten düşük korozyon oranlarına ve sonuçlarda çok büyük çaplı dağılımlara bağlı olarak çok güvenilir sonuçlar vermemiştir. Cyclic kadmiyum korozyon testleri, daha yüksek korozyon oranlarını ve daldırma testinden biraz daha düşük sapmaları ortaya çıkarmıştır, bu nedenle, daha güvenilir olmakla birlikte, testi geçmek için ağırlık değişim kriterlerini karşılamak açısından daha da zorlayıcıdır.

Elektrokimyasal ölçümler, doğru akım polarizasyon ve alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri olarak yapıldı. Elektrokimyasal empedans ölçümleri, 5 mHz ile 100 MHz arasındaki frekans aralığında 10 mV'lik bir alternatif voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Her iki ölçümde, kadmiyum kaplamalı çelik çalışma elektrodu, bir platin sayaç elektrotu ve bir Ag / AgCl (3.0 M KCI) referans elektrodu içeren bir üç elektrot hücresi kullanılmıştır (Huttunen-Saarivirta, E.,2013).

Hidrojen gevrekliği üzerine Li ve arkadaşlarının (2016) yaptığı bir çalışmada PH 13-8 Mo çeliğinde hidrojenin çekme özellikleri ve kırılma davranışları üzerine etkisi incelenmiştir.

PH 13-8 Mo çeliği hidrojene tabi tutulduktan sonra, malzemede gerilme özellikleri ve kırılma davranışları, yavaş gerilme oranı çekme deneyleri ile incelenmiştir. Sonuçlar hidrojenin akma dayanımını bir miktar arttırdığını, gerilme mukavemetini ise azalttığını göstermektedir.

650 ° C'de yaşlandırılan numunelerdeki hidrojen gevrekliği ilk olarak azalmakta ve sonrasında yaşlandırma zamanının artması ile yükselmektedir, yaşlanma zamanında en düşük değere 4 saatte ulaşılmaktadır. 650 ° C'de yaşlanan örneklerin hidrojen gevrekleşmesine karşı duyarlılığı, ilk olarak yaşlanma süresi arttıkça artar ve artar, yaşlanma zamanında 4 saate ulaşmaktadır. Bu durum yağıdaki ostenit içeriğine bağlıdır. Ayrıca, hidrojenden kaynaklanan çatlak nükleasyon bölgeleri, kafes yapısı ve birincil ostenit tane sınırlarından başlamaktadır Çatlak yayılımı, kafes yapısı sınırlarından geçer ve önceden ostenit taneciği sınırları olan paket boyunca yürümektedir.

Taramalı elektron mikroskobu sonucu hidrojen yüklü örneklerin, anüler kırılgan zonda yarı-bölünme kırığı ve taneler arası kırılma olduğunu göstermektedir.Hidrojen içermeyen örneklerde çukur kırılma gözlenmektedir ( Li vd., 2016).

# 5. MATERYAL VE YÖNTEM

## 5.1. Materyal

Yapılan çalışmalarda düşük sertlikli çekme deneyi için kesim işlemlerine yönelik olarak ısıl işlemle sertleştirilebilmesi nedeniyle geniş kullanım alanına sahip olan SAE / AISI 4130 çeliği kullanılmıştır. Korozyon dayanımı açısından da havacılık uygulamalarında genel olarak kadmiyum kaplama ile birlikte kullanılmaktadır.

SAE / AISI 4130 çeliği kullanılarak Elektrokimyasal Empedans Test numuneleri ve Düşük Sertlikli Gerilme Direnci Test numuneleri hazırlanmıştır. Malzeme bileşenleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1: 4130 ve 4340 Çeliklerinin Kimyasal Bileşimleri

| **Standard** | **Grade** | **C** | **Mn** | **P** | **S** | **Si** | **Cr** | **Mo** | **Ni** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **ASTM A29** | 4340 | 0.38-0.43 | 0.60-0.80 | 0.035 | 0.040 | 0.15-0.35 | 0.70-0.90 | 0.20-0.30 | 1.65-2.00 |
| | 4130 | 0.28-0.33 | 0.40-0.60 | 0.035 | 0.040 | 0.15-0.35 | 0.80-1.10 | 0.15-0.25 | |

Hidrojen gevrekliğinin yüksek sertliklerde parçalara daha fazla zarar vermesi ve hidrojen kırılganlığı riskinin fazla olması nedeniyle SEM incelemesine de tabii tutulacak yüksek sertlikli çekme deney numuneleri ise SAE / AISI 4340 çeliğinden seçilmiştir. Bu numuneler AMS-QQ-P-416(Cadmium) ve MIL-STD-1500 (Cadmıum-Tıtanıum Platıng) speklerinde proses kontrol testleri için kullanılması istenilen ve sertifikalı olarak belirli koşullarda üretilmiş ASTM F519-17 (1a1) Hydrogen Embrittlement Relief Test kuponlarıdır. Örnekler Green Specialty Service Inc. Firmasından PO numarası 7309 LOT 33D ITEM 88261 olarak temin edilmiştir.

Malzeme bileşenleri Çizelge 5.1'de, deneylere göre hazırlanmış malzeme listesi Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Deneyler için hazırlanan kuponlara ait malzeme bilgileri

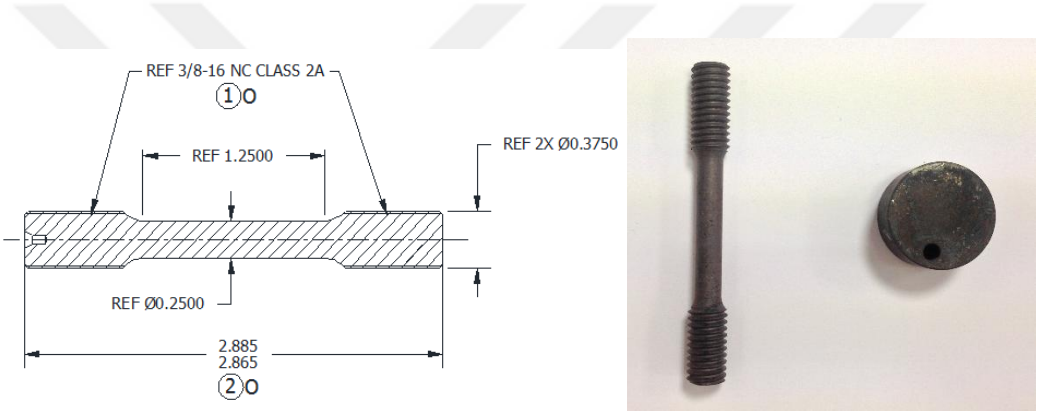
| | Malzeme |
|---|---|
| Düşük sertlikli çekme deney numuneleri | SAE / AISI 4130 |
| Yüksek sertlikli çekme deney numuneleri | SAE / AISI 4340 |
| Tuz kabini deney numuneleri | SAE / AISI 4130 |
| EIS deney numuneleri | SAE / AISI 4130 |

Kadmiyum kaplama işlemleri için AMS-QQ-P-416 Rev.E_Plating, Cadmium (Electrodeposited) speğine ve Titanyum-Kadmiyum kaplama işlemleri için MIL-STD-1500_Rev.C_Cadmıum-Tıtanıum Platıng, Low Embrıttlement, Electrodeposıtıon speğine uygun işlem yapılmıştır. Proses ve banyo değerleri yine bu spekler ışığında kontrol edilmiştir. Askeri kısıtlamalar ve müşteri gizlilikleri nedeniyle banyo içerikleri hakkında geniş bilgiler verilememiştir.

### 5.1.1. Çekme deney numuneleri

**5.1.1.1. Düşük sertlikli çekme deney numuneleri:** Düşük sertlikli 4130 çeliğinin kaplama sonrası mekanik özelliklerinde meydana gelen değişmeleri incelemek için ASTM E8 Fig 8 Speciman 3'e uygun çekme test numuneleri hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin resmi ve fotoğrafları Şekil 5.1'de verilmiştir. Kübik metal numuneler manuel tornada 12,7 mm (0,5 inch) e yuvarlatıldıktan sonra 5 eksenli tornada önce yüzeyden paso alınarak gövde formu oluşturulmuş ve akabinde dişler işlenmiştir. AMS-QQ-P-416 ve MIL-STD-1500 gereği olarak işlenen parçaların ısıl işleme tabii tutulması gerekmektedir. Bu nedenle kuponlar hazırlandıktan sonra yüksek sıcaklığa çıkartılarak hızlı bir şekilde yağ içerisinde soğutulmuştur. Hazırlanan deneme numunelerinin yanına aynı malzemeye sahip silindirik sertlik ölçüm kuponu da eklenmiş ve bu kupon üzerinden de doğrulama yapılmıştır. Aynı

zamanda çekme deneyine etki etmeyecek şekilde kuponların dikey yüzeylerinden sertlik değerleri ölçülerek kaydedilmiştir. Isıl işlem sonrası sertlik değerleri Çizelge 5.3'de verilmiştir. Kuponların imalatı aynı metal bar kullanılarak iki parti halinde yapılmıştır. Parçaların ısıl işlemleri aynı kondüsyon değerlerinde ancak iki ayrı lot halinde yapılmıştır. Beraber ısıl işlemi yapılan ilk 10 numune ile ikinci bir lot olarak yapılan 11-19 arası numunelerin sertlik değerlerinin ısıl işleme bağlı bir şekilde farklı olduğu gözlemlenmiş ve kaydedilmiştir.



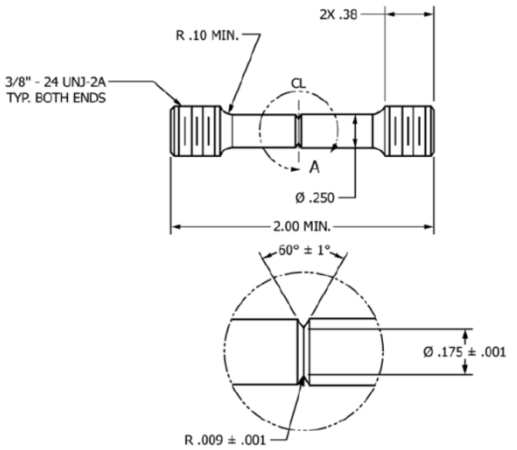

Şekil 5.1. Çelik malzemeler için ASTM E8 Fig 8 Speciman 3'e uygun çekme test numuneleri

Hazırlanan numuneler Şekil 5.5'de verilen akışa göre solvent ve alkali temizleme, maskeleme, kumlama ve akabinde süre kısıtı geçirilmeden kaplama işlemine tabii tutulacaktır. Kaplama sonrası uygulanacak fırın süreleri Çizelge 5.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 5.3: ASTM E8 Fig 8 Speciman 3'e uygun çekme test numunelerinin ısıl işlem sonrası sertlik ölçümleri

| Numune No | Uygulancak Kaplama | Bekleme Süresi (sa) | Fırınlama Süresi (sa) | Kaplama Öncesi Sertlik (HRC) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Cd | - | Yapılmadı | 23,5 |
| 2 | Cd | 0 | 8 | 24,1 |
| 3 | Cd | 0 | 23 | 24,0 |
| 4 | Cd | 8 | 8 | 24,5 |
| 5 | Cd | 8 | 12 | 24,6 |
| 6 | Cd | 8 | 23 | 23,4 |
| 7 | Cd | 24 | 8 | 23,3 |
| 8 | Cd | 24 | 12 | 23,4 |
| 9 | Cd | 24 | 23 | 24,6 |
| 10 | Referans - Kaplama Yok | | | 22,6 |
| 11 | Ti-Cd | - | Yapılmadı | 27,7 |
| 12 | Ti-Cd | 0 | 8 | 27,7 |
| 13 | Ti-Cd | 0 | 23 | 28,0 |
| 14 | Ti-Cd | 8 | 8 | 28,0 |
| 15 | Ti-Cd | 8 | 12 | 28,8 |
| 16 | Ti-Cd | 8 | 23 | 29,8 |
| 17 | Ti-Cd | 24 | 8 | 26,3 |
| 18 | Ti-Cd | 24 | 12 | 27,4 |
| 19 | Ti-Cd | 24 | 23 | 28,2 |

**5.1.1.2. Yüksek sertlikli çentikli çekme deney numuneleri: :** Yüksek sertlikli SAE / AISI 4340 çeliğinde meydana gelen değişmeleri incelemek için ASTM F519_REV.2017_Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating Tip (1a.1) Hydrogen Embrittlement Relief Test kuponlarıdır. PO numarası 7309 LOT 33D ITEM 88261 olarak temin edilen kuponların sertifikalarında imalat kondüsyonu 260-280 KSI, ortalama sertlik değeri 51,72 HRC ve çentikli nihai çekme yükü 364,968 psi olarak verilmiştir. Kullanılan numunelerin resmi ve fotoğrafları Şekil 5.2'de verilmiştir.






Şekil 5.2. Çelik malzemeler için ASTM F519 Tip 1a.1'e uygun çekme test numuneleri

### 5.1.2. Tuz kabini deney numuneleri

Korozyon testine tabii tutulacak EIS numuneleri ile aynı koşullarda kaplanmış 6" x 4" x .040" (152.4 mm x 101.6 mm x 1.02mm) boyutlarında AMS 6345'e göre normalizasyon işlemi yapılmış 4130 çeliği kullanılmıştır.

### 5.1.3. EIS deney numuneleri

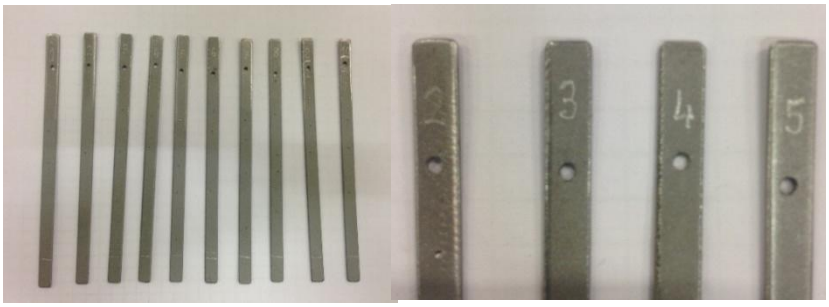
Korozyon hızının belirlenmesi için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) nde kullanılmak üzere hazırlanan numuneler standartlarda verilen salt sprey testleri için de kullanılan korozyon numunelerinden üretilmiştir. 10 x 15 cm (4 x 6 in) kuponlar 0,5 x 10 cm lik plakalar halinde giyotinde kesilerek çalışma elektrotları oluşturulmuştur.

Kaplama esnasında köşeler daha fazla akım alacağı için kesilen numunelerin dış kısımları birikimi azaltmak için debur işlemi ile manuel olarak yuvarlatılmıştır. Sistem çalışmasını teyid etmek içinse 1 $cm^2$ alana sahip örnek imal edilmiştir. Hazırlanan numunelerde kaplama öncesi ve sonrası ağırlık ölçümleri yapılarak birikim gözlenmesi planlanmıştır. EIS numune fotoğrafları Şekil 5.2'de verilmiştir.




Şekil 5.3. EIS sistem deneme numuneleri (1 $cm^2$)

Korozyon testleri için hazırlanan numuneler giyotin, debur işlemi sonrasında kaplama esnasında banyoya asılabilmesi için delinmiş ve basınçlı kalem yardımıyla markalanmıştır.




Şekil 5.4. EIS Korozyon Numuneleri

## 5.2. Yöntem

Yapılan deneyler kadmiyum ve titanyum-kadmiyum kaplamalar için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar esnasında banyo parametreleri belirli aralıkta sabit tutulmuştur. Her iki banyoya ait analiz sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Cad / Ti-cad banyo parametreleri

| Analiz Türü | CAD | | | TI-CAD | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **min** | **max** | **analiz sonucu** | **min** | **max** | **analiz sonucu** |
| Sodyum Karbonat | 26,3 | 60 | 29,2 | 30 | 45 | 40,8 |
| Sodyum Hidroksit | 16 | 30 | 18,4 | 16 | 19 | 17,5 |
| Siyanür / Kadmiyum oranı | 4 | 6 | 4,33 | 4 | 5 | 4,1 |
| Toplam siyanür | 101 | 135 | 120,6 | 101 | 128 | 114,7 |
| Kadmiyum metali | 24 | 30 | 27,8 | 22 | 26 | 24,6 |

Kaplamalara ait spesifikasyonlarda verilen sınıflandırma bilgileri AMS-QQ-P-416_Rev E Kadmiyum Elektokaplama ve MIL-STD-1500_Rev C Kadmiyum-Titanyum Elektokaplama, Düşük Gevreklik için aynı olup aşağıdaki şekildedir:

Tip

Tip I - İlave kromat veya fosfat uygulaması olmadan

Tip II - İlave kromat uygulaması

Tip III - İlave fosfat uygulaması

Sınıf

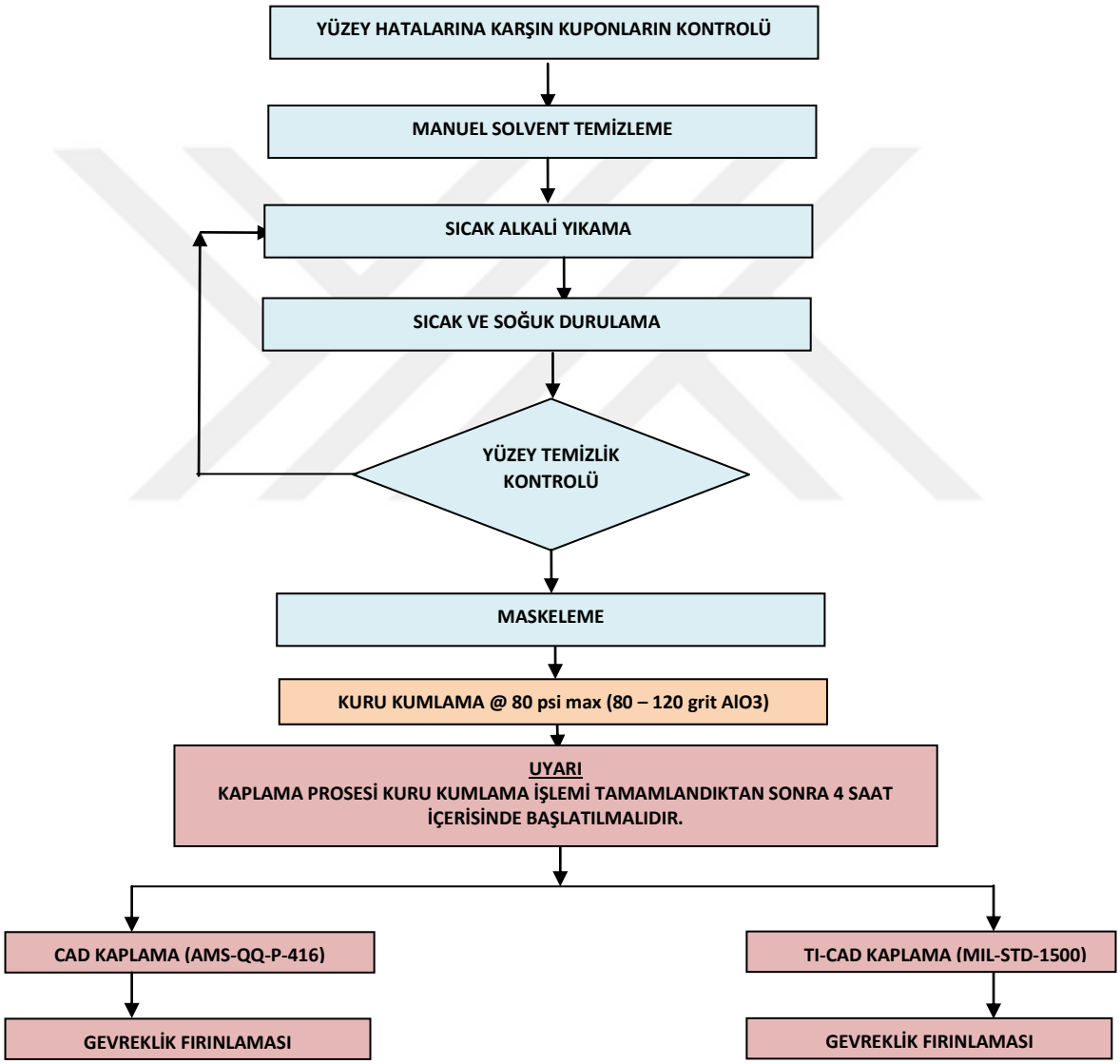
Sınıf 1 – 0,013 millimeters (mm) (0,0005 inch), minimum

Sınıf 2 – 0,008 mm (0,0003 inch), minimum

Sınıf 3 – 0,005 mm (0,0002 inch), minimum

Yapılan deneylerde çekme numunelerine Tip I Sınıf 1 kaplama uygulanmıştır. Korozyon testlerinde ise Tip II Sınıf 2 kaplama uygulanmıştır. Kalınlık kıyaslanması amacıyla tuz kabini deneylerine Sınıf 1 kaplama da ilave edilmiştir.

Deneyler için hazırlanacak tüm kuponlar Şekil 5.5'te verilen akışa uygun olarak proses edilmiştir. Kadmiyum kaplama işlemleri esnasında strike işlemi yapılırken titanyum-kadmiyum kaplama için HCl ile yüzey aktivasyonu yapılmıştır.




Şekil 5.5. Kaplamalara Ait Akış Diyagramları

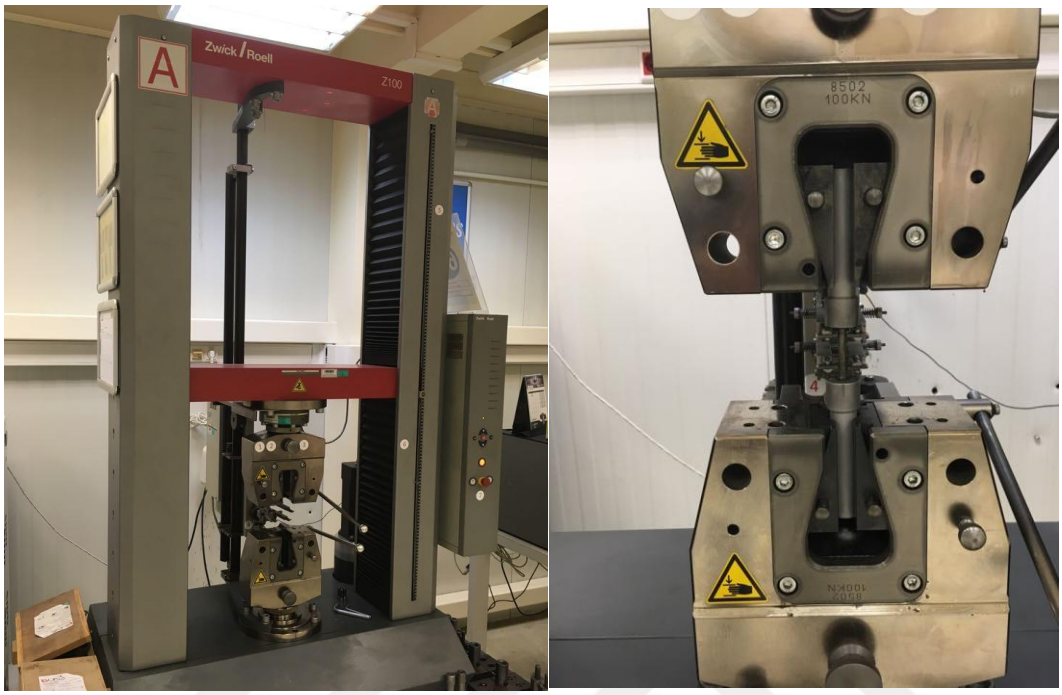
### 5.2.1. Çekme deneyi

Cad ve Ti-Cad kaplanan ve farklı gecikme ve fırınlama sürelerde gevreklik giderilmesi yapılan numunelerin çekme özelliklerinde meydana gelen değişiklerin gözlenmesi amacıyla çekme deneyi yapılmıştır.

Çekme deneyi bir malzemenin yavaş ve statik uygulanan bir yüke karşı dayanımının ölçüldüğü, malzemelerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir metottur. Numune çekme cihazının çenesine yerleştirilir ve dikey eksende alan ile orantılı bir kuvvet (yük) uygulanır. Deney esnasında malzemedeki uzama miktarı ekstensometre, uygulanan kuvvet ise yük hücresi kullanılarak ölçülür ve bu ölçülen değerler kullanılarak gerilim-gerinim eğrisi elde edilir. Karıştırılmaması gereken nokta grafik üzerinde çekme dayanımı malzemenin kristal yapısının bağların bozulmadan kalabildiği en yüksek kuvvet noktası olmasıdır. Kopma noktası ise kuvvet artarken zayıflayan bağların koptuğu noktadır. Çekme deneyi ile malzemelerin sünekliği, mukavemeti ve rijitliği belirlenebilir.

Test temelde bir numunenin kopana dek tek eksende çekme kuvvetlerine maruz bırakıldığı temel bir malzeme bilimi testidir. Testten elde edilen sonuçlar herhangi bir uygulama için malzeme seçimi, kalite kontrol ve malzemenin diğer kuvvetler altında nasıl davranacağını tahmin etmek için kullanılır. Bu test yoluyla direkt elde edilen bilgiler; maksimum çekme gerilmesi, maksimum uzama ve alandaki azalmadır. Bu verilerden de malzemenin Young katsayısı, Poisson oranı, akma mukavemeti ve pekleşme gibi karakteristikleri elde edilebilir.

Test edilecek numune makineye konulur ve kopana dek çekme kuvveti uygulanır. Kuvvetin uygulanma süresi boyunca standart kesitteki uzama miktarı uygulanan kuvvete karşılıklı şekilde kaydedilir.




Şekil 5.6 Zwick/ Roel Marka 100 kN Kapasiteli Statik Malzeme Test Cihazı

Deneyler sırasında Zwick/ Roel Marka 100 kN Kapasiteli Statik Malzeme Test Cihazı kullanılmış ve cihaz sayesinde malzemeye ait mekanik özellikler elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan çekme test cihazının fotoğrafı Şekil 5.6'da verilmiştir.

### 5.2.3. Tuzlu su sisi deneyi

Tuzlu su sisi testleri ASTM B117 standardına uygun bir şekilde Alp Havacılık Metalografi Laboratuvarında Ascott Marka test kabininde gerçekleştirilmiştir. Kabin fotoğrafı ve modeli Şekil 5.7'da verilmiştir. 4 numuneye kadmiyum kaplama uygulanırken diğer 4 numuneye titanyum-kadmiyum kaplama uygulanmıştır.




(a) (b)

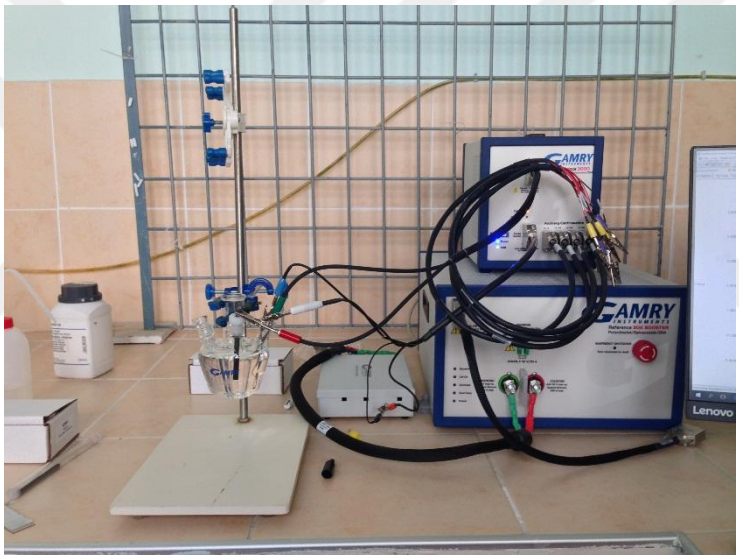
Şekil 5.7. Ascott marka tuzlu su sisi kabini (a) Şematik (b) Uygulamada kullanılan

### 5.2.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

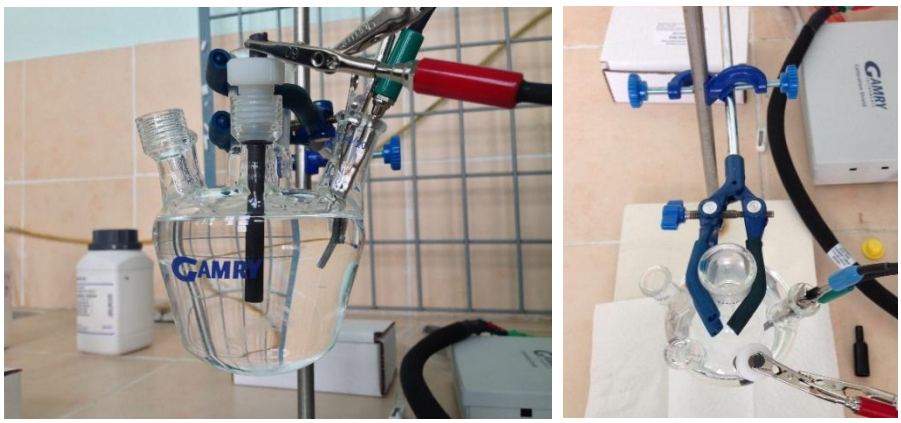
Potensiyostatik EIS tekniği sabit pot ansiyelde tutulan elektrokimyasal bir arayüzü karakterize etmede kullanılır. Bu teknik özellikle kaplanmış metallerde korozyonun araştırılmasında kullanılan güçlü bir tekniktir. Analiz sonucu elde edilen Bode ve Nyquist grafiklerinden polarizasyon direnci, çift tabaka kapasitansı, solüsyon direnci gibi veriler elde edilebilmektedir. Sistem üzerinde eşdeğer devre similasyon yazılımı yardımıyla elde edilen empedans grafikleri kullanılarak çalışma hücresinin karşılığı oluşturulabilir. Daha sonra teorik eşdeğer devre ile alınan ölçüm sonuçları çakıştırılarak (Fit A Model) kesin sonuca ulaşılabilir.

Aynı akım yoğunluğunda kaplanan iki farklı kaplama korozyon eğilimleri EIS ölçümleri ile incelenmiştir. Bu yöntemle metal (bizim deneyimizde yüzey kaplaması) yüzeyine uygulanan küçük genlikli AC akım yüzey yapısını fazla değiştirmez, bu nedenle metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebilir. Sistemde belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, ek olarak yüzeydeki kaplama veya film direnci,yük transfer direnci, ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili bilgiler elde edilebilmektedir. Alternatif akım impedans yöntemi ile Bode eğrileri elde edilir.

EIS korozyon testleri için Şekil 5.8'de gösterilen Gamry Marka potansiyostat /galvanostat cihazı kullanılmıştır. Sistem ölçümlerinin elektrotlar arasındaki farka dayalı olması nedeniyle kararsız davranabilecek sistemler için 3'lü elektrot sistemi bu dezavanajı ortadan kaldırabilen bir yöntemdir. Ancak sistem davranışının test edilmesi amacıyla hazırlanan kamiyum kaplı numuneden, referans eğrilerle uyumlu veriler alınmış olması nedeniyle 2'li elektrot sistemi uygun görülerek tercih edilmiştir. Sisteme ait fotoğraflar Şekil 5.9'da görülebilir.

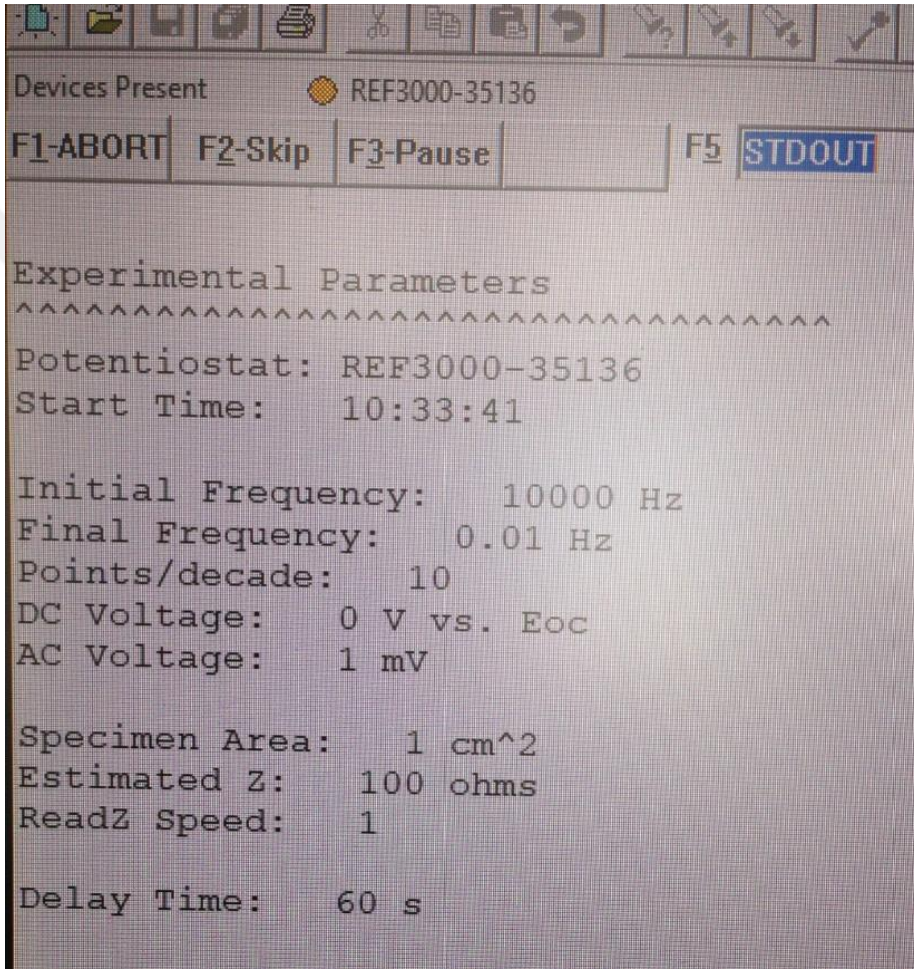



Şekil 5.8. Gamry Potansiyostat/Galvanostat cihazı




Şekil 5.9. 2'li elektrot sistemi

Yapılan deneylerde Cad ve Ti-cad kaplamalarının 10 M KOH çözeltisi içerisinde, farklı frekans değerlerinde korozyon eğilimleri incelenmiştir. Çalışma elektrotu Cad ve Ti-cad kaplanmış kuponlar, karşıt elektrot ise grafit elektrottur.




Şekil 5.10. EIS analiz parametreleri

Yapılan empedans analizleri için sisteme girilen parametreler Şekil 5.10'da verilmiştir.

# 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 6.1. Düşük Sertlikli Çekme Deney Sonuçları

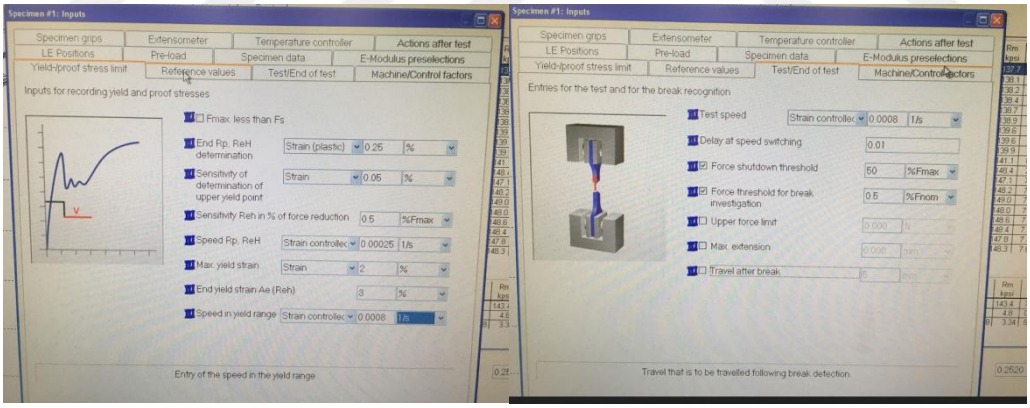
Düşük sertlikteki çekme kuponlarında, uygulanan kaplama prosesinin malzeme mekanik özelliklerinden biri olan çekme özelliğine etkisi incelenmiştir. Kupon imalatı ve ısıl işlem süreçleri sonrasında kuponlara ait sertlik değerleri ölçülerek kaydedilmiş ve Çizelge 6.1'de verilmiştir. Kuponlara uygulanan kaplama işlemi, bekleme süreleri ve fırınlama süreleri de Çizelge 6.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 6.1. Farklı fırınlama sürelerine sahip düşük sertlikteki çelik numunelere ait kopma ve uzama değerleri

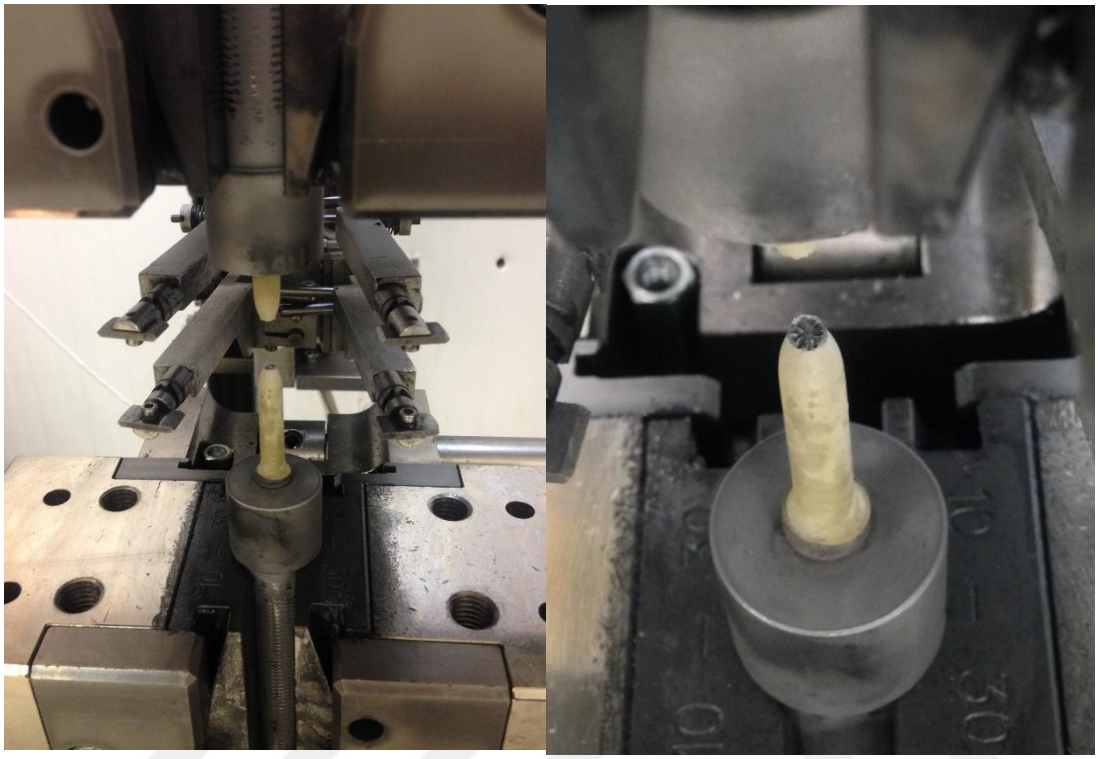
| Numune No | Uygulanacak Kaplama | Bekleme Süresi (sa) | Fırınlama Süresi (sa) | Kaplama Öncesi Sertlik (HRC) | Kopma Değeri (kpsi) | A % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cad | - | Yapılmadı | 23,5 | 138,7 | 21,8 |
| 2 | Cad | 0 | 8 | 24,1 | 138,1 | 21,2 |
| 3 | Cad | 0 | 23 | 24,0 | 138,2 | 20,7 |
| 4 | Cad | 8 | 8 | 24,5 | 138,4 | 22,5 |
| 5 | Cad | 8 | 12 | 24,6 | 137,7 | 21,7 |
| 6 | Cad | 8 | 23 | 23,4 | 138,9 | 22,1 |
| 7 | Cad | 24 | 8 | 23,3 | 139,6 | 21,0 |
| 8 | Cad | 24 | 12 | 23,4 | 139,6 | 20,6 |
| 9 | Cad | 24 | 23 | 24,6 | 139,9 | 20,8 |
| 10 | Referans - Kaplama Yok | | | 22,6 | 141,1 | 21,9 |
| 11 | Ti-Cad | - | Yapılmadı | 27,7 | 148,4 | 19,8 |
| 12 | Ti-Cad | 0 | 8 | 27,7 | 147,1 | 18,8 |
| 13 | Ti-Cad | 0 | 23 | 28,0 | 148,2 | 19,6 |
| 14 | Ti-Cad | 8 | 8 | 28,0 | 149,0 | 19,7 |
| 15 | Ti-Cad | 8 | 12 | 28,8 | 148,0 | 20,2 |
| 16 | Ti-Cad | 8 | 23 | 29,8 | 148,6 | 18,6 |
| 17 | Ti-Cad | 24 | 8 | 26,3 | 148,4 | 19,7 |
| 18 | Ti-Cad | 24 | 12 | 27,4 | 147,8 | 19,8 |
| 19 | Ti-Cad | 24 | 23 | 28,2 | 148,3 | 19,9 |

Kaplama esnasında yüksek akım yoğunluğunun parçada daha fazla gevrekliğe yol açtığı bilindiğinden, işlemler proses parametresi olarak çok tercih edilmemesine rağmen 7 A/dm$^2$ akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Kaplama prosesi esnasında ortaya çıkan hidrojenin kupon içine nüfuzu ile gerçekleşebilen hidrojen gevrekliği ve buna bağlı olarak gevrek malzemelerin kırılmasında gözlemlenen büzülmesiz yani boyun vermeden kırılıp kırılmayacağı gözlemlenmiştir.

Yapılan çekme deneyleri 0,5 in / min sabit çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de cihaza girilen parametreler görülmektedir. Şekil 6.2'de verilen örnek kopma görüntüsünden anlaşılacağı gibi kuponlarda çekme işlemi esnasında plastik deformasyonu takiben sünek kırılma gözlemlenmiştir. Deneye tabii tutulan tüm kuponlar sünek kopmaya uygun davranış göstermiş olup, Şekil 6.3'de verilen strain-stress diyagramından da gözlemlenebilir.




Şekil 6.1. Çekme testi için deney parametreleri

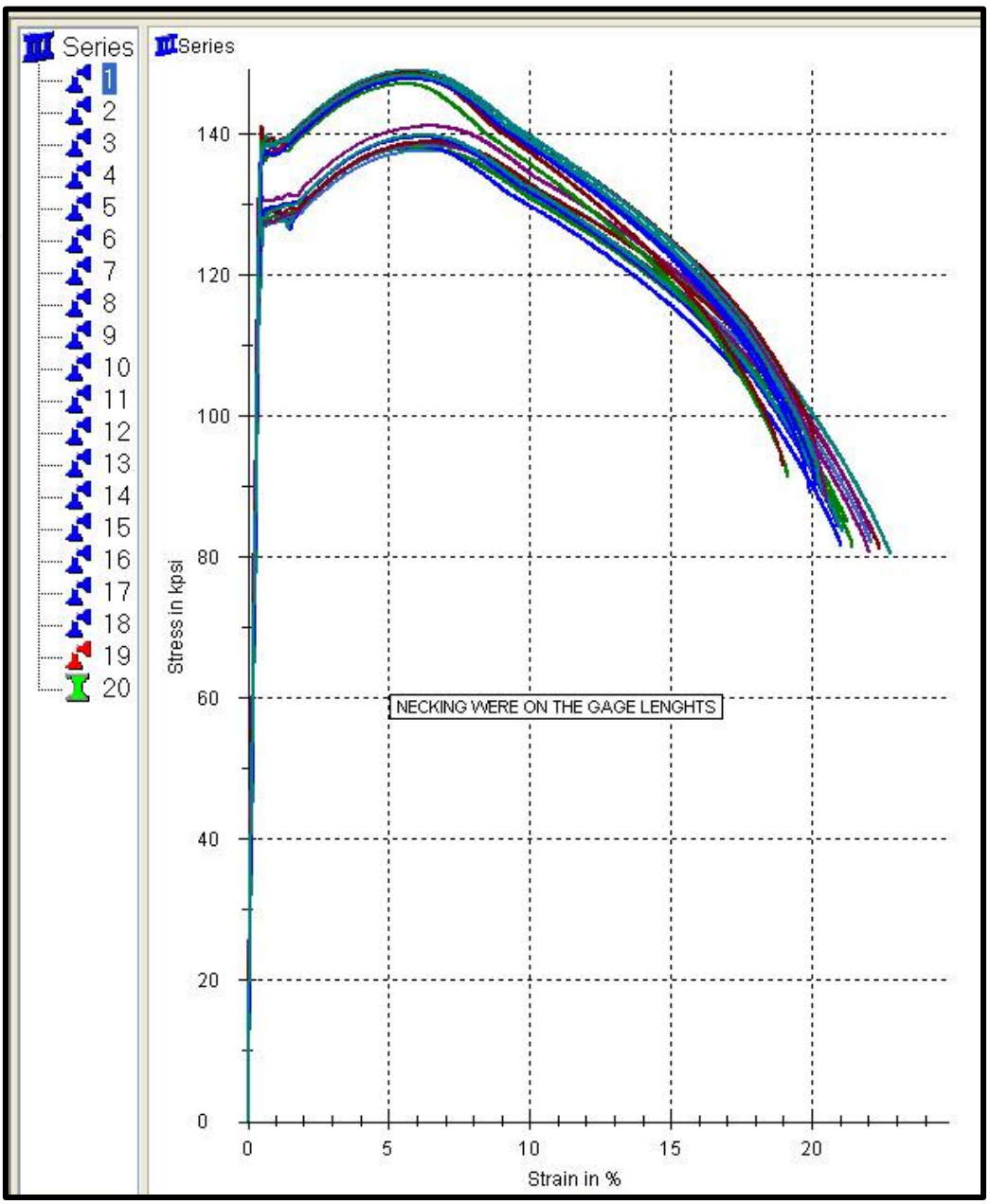


Şekil 6.2. Düşük sertlikli çekme kuponlarına ait çekme deneyi sonucu kopma yüzeyleri

Elde edilen kopma değerleri ve uzama oranlarının 2 farklı lot halinde gerçekleştirilen ısıl işlem değerlerine paralel olarak elde edilmiş sertlik değerleri ile örtüştüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen grafiklerden yola çıkılarak 30 HRC altındaki malzemelerin yüksek akım yoğunluklarında kaplanmaları durumunda bile hidrojen kaynaklı gevrek kırılma profiline uyma eğiliminin düşük olduğu söylenebilir. Malzemenin mekanik özelliklerin kaplamaların olumsuz bir etkisi gözlemlenmemiştir.

Yapılan deney süresince kaplama olmayan numune, kadmiyum kaplanmış numune ve Titanyum-kadmiyum kaplanmış numunelerde uzuma gözlemlenebilmiştir. 11-20 arası numunelerin kopma değerlerinin grafiğin üst bölgesinde çıkması ısıl işlem sonucu, kaplama öncesi sahip oldukları sertlik değerleriyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Düşük sertlikli çeliklerin elektrokaplama

sonrası hidrojen gevrekliği fırınlaması yapılmaması parça üzerinde olumsuz bir sonuca neden olmamaktadır.




Şekil 6.3. Farklı fırınlama sürelerine sahip düşük sertlikli çelik numunelere ait gerilme-gerinme (strain-stress) diyagramları

## 6.2. Yüksek Sertlikli Çekme Deney Sonuçları

Elektrokaplama kaynaklı hidrojen şarjının yüksek sertlikli çeliklerde hidrojen gevrekliği kırılmasına neden olduğu bilinmektedir. Fırınlama sürelerinin malzeme iç yapısına etkisinin daha net gözlemlenebilmesi için yüksek sertlikli kuponlar üzerinden çekme deneyleri tekrarlanmıştır.

Akımlı kaplama esnasında absorbe edilen hidrojene bağlı gevreklik, kaplanan ürünün katot yüzeyindeki akım yoğunluğu ile ilgilidir. Daha yüksek akım yoğunluğu alanları daha fazla hidrojen gazı üretecek ve bu nedenle gevrekleşme potansiyeli daha yüksek olacaktır. Kenarlar ve köşe bölgeleri düz alanlara oranla daha fazla akım çeker ve buna bağlı olarak daha çok hidrojen difüzyonu gerçekleşir. Yüksek sertlikli çekme deney numuneleri kopma alanının geometrisinin bu durumu temsil edebilmesi adına, hidrojen gevrekliği lot testlerinde kullanılan çentikli çekme numuneleri kullanılmıştır. Numunelerin sertlikleri 51 HRC üzerindedir.

Kaplama esnasında cad kaplı numunelerin yüzey temizliğinin tam olarak sağlanması amacıyla 20 saniye süreyle electroclean işlemi uygulanmıştır. Proses esnasında uygulanan akım yoğunlukları electroclean için 8,2 A/dm$^2$, kaplama prosesi öncesi strike değeri 10,2 A/dm$^2$ ve kaplama anında 6,34 A/dm$^2$ dir. Ti-cad kaplama için electroclean işlemi yerine 20 saniye HCl ile yüzey aktivasyonu yapılmıştır. Strike ve kaplama akım yoğunlukları cad kaplama ile aynı uygulanmıştır. Numunelere uygulanan bekleme ve fırınlama süreleri Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çekme deneyi düşük sertlikli numuneler ile aynı koşullarda yapılmıştır. Çekme cihazına girilen alan çentikli bölgedeki en dar çap üzerinden girilmiştir.

Çizelge 6.2. Farklı fırınlama sürelerine sahip yüksek sertlikteki çelik numunelere ait fırınlama işlemi öncesi bekleme ve fırınlama süreleri

| Numune No | Uygulanacak Kaplama | Bekleme Süresi (sa) | Fırınlama Süresi (sa) |
|---|---|---|---|
| Referans | - | - | - |
| 1 | Cad | - | - |
| 2 | Cad | 0 | 8 |
| 3 | Cad | 0 | 23 |
| 4 | Cad | 24 | 8 |
| 5 | Cad | 24 | 23 |
| 6 | Cad | 48 | 23 |
| 7 | Ti-Cad | - | - |
| 8 | Ti-Cad | 0 | 8 |
| 9 | Ti-Cad | 0 | 23 |
| 10 | Ti-Cad | 24 | 8 |
| 11 | Ti-Cad | 24 | 23 |
| 12 | Ti-Cad | 48 | 23 |

Yüksek sertlikli çekme kuponlarının çentikli olması nedeniyle kopma bu çaplardan gerçekleşmiştir. Kopma değerlerinin sağlıklı bir şekilde okunamaması nedeniyle kaydedilememiştir. Kupon geometrisi ve sertlikleri nedeniyle kopma yüzeylerinde uzama gözlenmemiştir. Çentikli kuponların çekme deneyi sonrası kopma resimleri Şekil 6.4'te verilmiştir. Kopma değerleri üzerinden yorum yapılamıyor olmasına rağmen kopma yüzeyleri hidrojen gevrekliğinin gözlemlenebileceği en uygun alanlar olup SEM incelemesi için numuneler alınarak incelenmiştir.



Şekil 6.4. Yüksek sertlikli çekme kuponlarına ait çekme deneyi sonucu kopma yüzeyleri

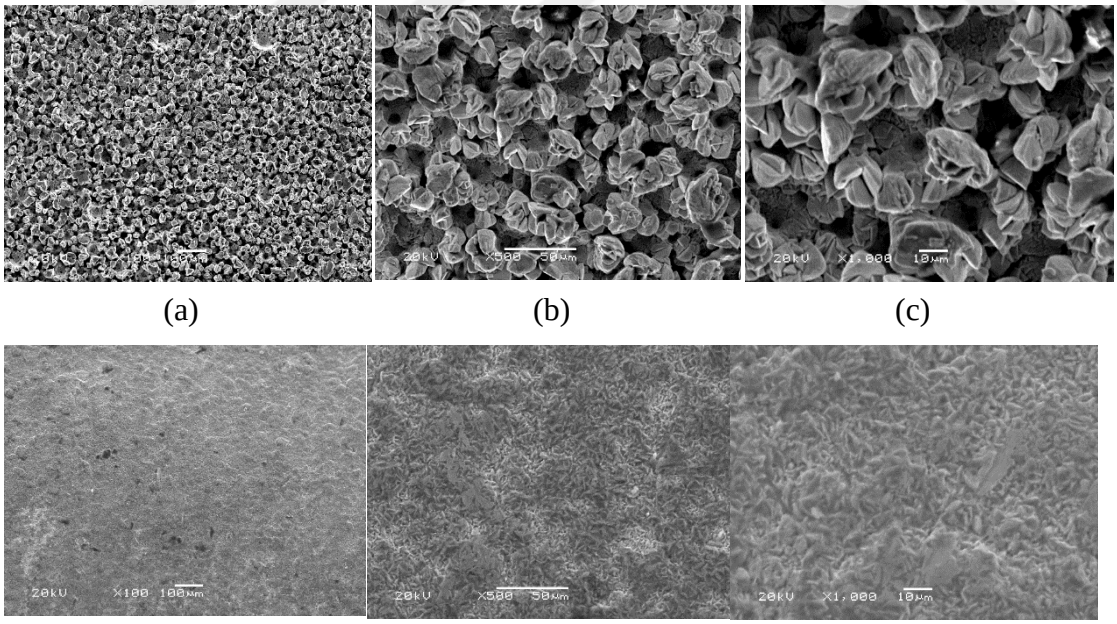
### 6.2.1. SEM incelemeleri

Çeliklerin mukavemeti arttıkça, hidrojen gevrekleşmesine duyarlılık artar. Yüksek mukavemetli çeliklerde, HRC 32'nin sertliğinin üzerindeki herhangi bir metal, hidrojen oluşturan kaplama işlemlerinden sonra erken hidrojen kırılmasına karşı duyarlı olabilir. Ayrıca, katodik koruma ve diğer kaynaklardan zaman içinde hidrojen birikimine bağlı olarak hizmete sokulduktan sonra haftalar geçtikten sonra uzun vadeli arızalar yaşayabilirler. Yüksek sertlikteki çeliklerin gevrekliğe duyarlılığının yüksek olması nedeniyle bu gruptaki numuneler çatlak incelemesi için SEM analizlerine tabii tutulmuştur. SEM analizleri kopma yüzeyinin tam alanının da görüntülenmesi için en uzak mesafe ayarında yapılmış olup büyütme oranları bu nedenle büyüktür.

### 6.2.1.1. Cad ve Ti-cad kaplamaların yüzey SEM analizleri

Her iki kaplamanın yüzey görüntülerinin kıyaslanması için fırınlanmamış 1 ve 7 numaralı numunelerden alınan SEM görüntüleri Şekil 6.5'te verilmiştir. Kadmiyum kaplama esnasında oluşan hidrojen gevrekliğinin azaltılmasına yardımcı olmak için solüsyon içerisine titanyum granüller ilave edilmiştir. İlave edilen titanyumun, kaplamanın tane boyutunu etkileyerek kaplama sonrası fırınlama işlemlerinde hidrojenin kaçma yeteneğini etkilemesi amaçlanmıştır.

Sem görüntülerinde iki kaplama arasındaki tanecik boyut farkı net olarak görünmektedir. Cad kaplama olan yüzeylerde daha büyük boyutta tanecikler gözlenirken Ti-cad olan numune yüzeyinde daha homojen bir kaplama yapısı görülmektedir.




(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

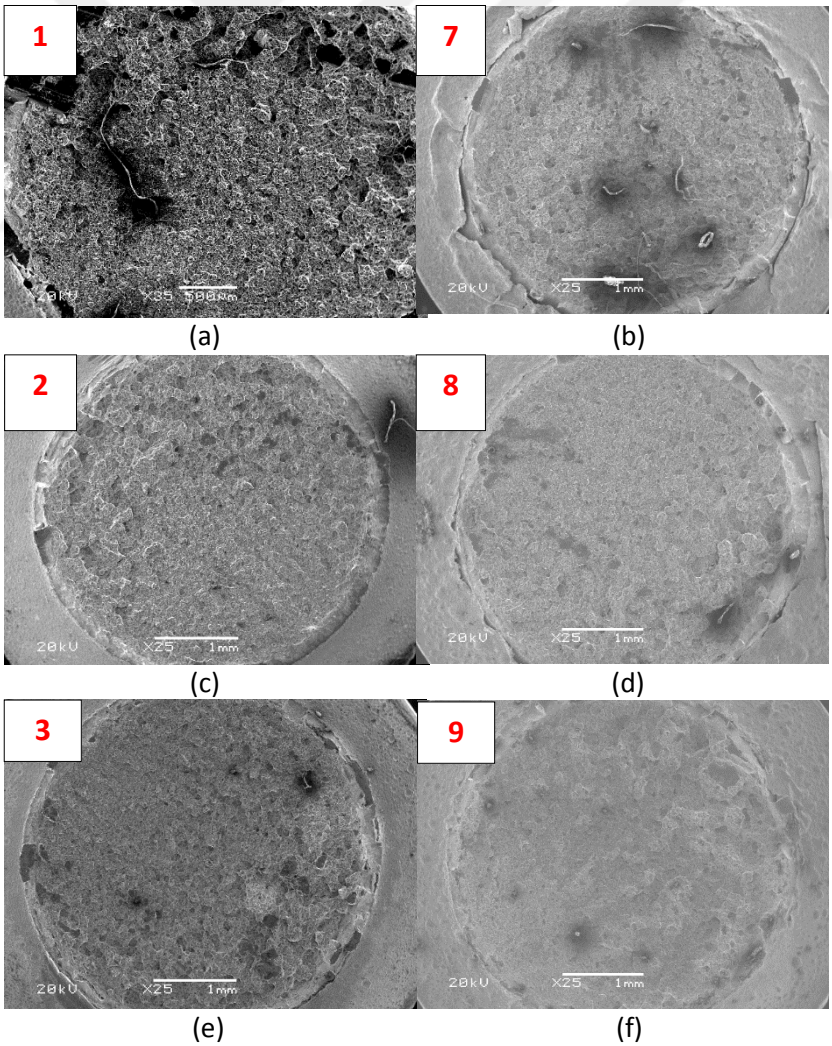
Şekil 6.5. Cad ve Ti-cad kaplama yapılmış ve fırınlanmamış numunelerin yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

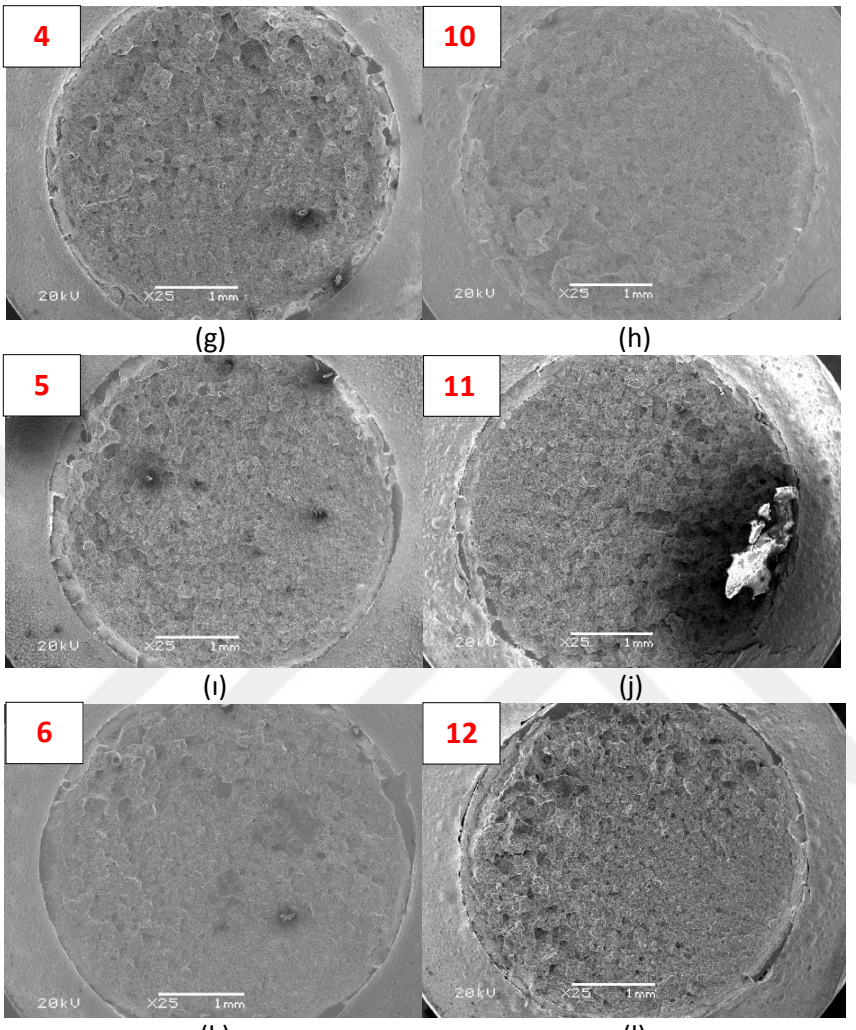
(a) Cad Büyütme 100x (b) Cad Büyütme 500x (c) Cad Büyütme 1000x

(d) Ti-Cad Büyütme 100x (e) Ti-Cad Büyütme 500x (f) Ti-Cad Büyütme 1000x

### 6.2.1.2. Yüksek sertlikli numunelerin kopma yüzeyleri SEM analizleri

Cad ve Ti-cad kaplanmış kuponların çekme işlemi sonrası kopma yüzeylerine ait SEM görüntüleri aynı fırınlama süreleri için karşılaştırmalı olarak Şekil 6.6'da verilmiştir. Aynı hidrojen giderim fırınlamasına tabi tutulmuş numuneler kıyaslandığında, gecikme olmadan fırınlanan Ti-cad kaplı numunelerin yüzeylerinin Cad kaplı numunelere oranla daha homojen olduğu gözlenmiştir. Fırınlama işlemi gecikmeli yapılan numunelerin gecikme süresi arttıkça yüzeyin bozulduğu, hiç fırınlama yapılmayanlarınsa en çok çatlağa sahip olduğu görülmüştür.






Şekil 6.6. Cad ve Ti-cad kaplama yapılmış numunelerin kırılma yüzey görüntüleri

(a) Cad - Fırınsız (b) Ti-Cad - Fırınsız

(c) Cad - 8 sa fırınlama (d) Ti - Cad-8 sa fırınlama

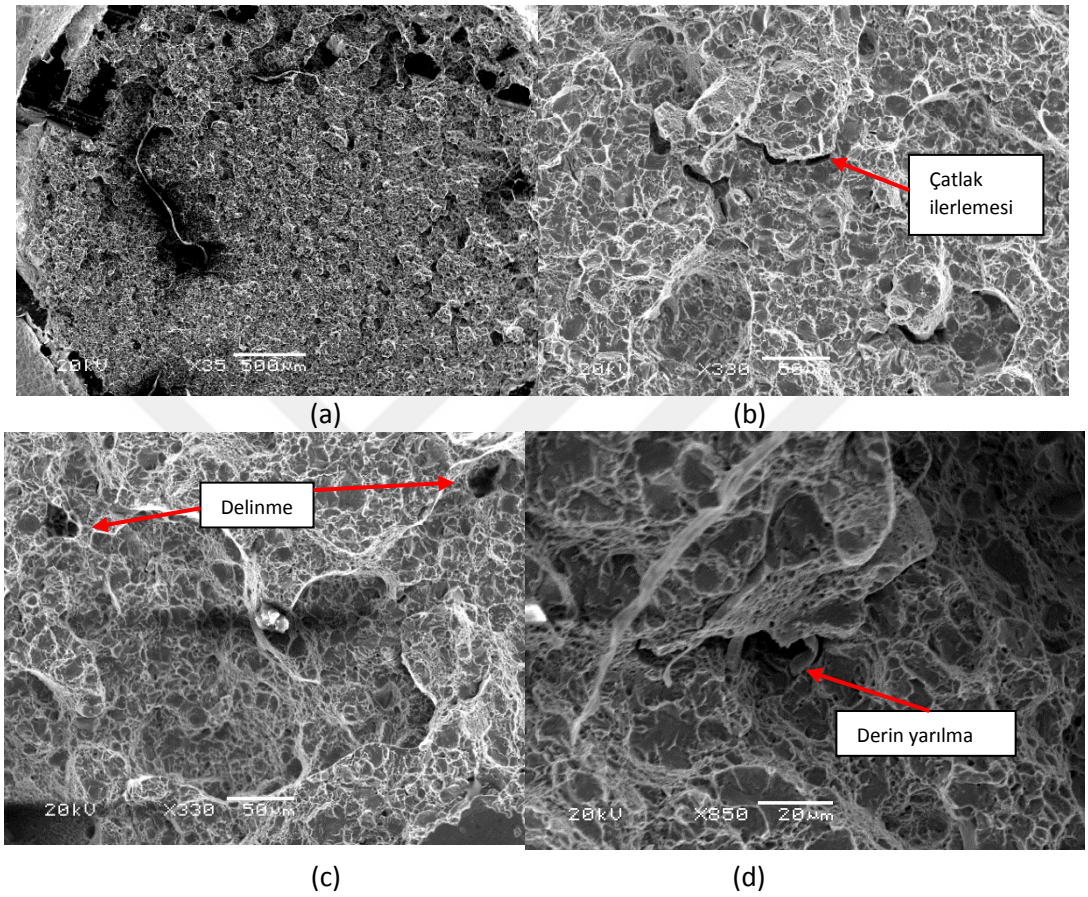
(e) Cad - 23 sa fırınlama (f) Ti-Cad- 23 sa fırınlama

(g) Cad – 24 sa gecikme, 8 sa fırınlama (h) Ti-Cad - 24 sa gecikme, 8 sa fırınlama

(ı) Cad – 24 sa gecikme, 23 sa fırınlama (j) Ti-Cad - 24 sa gecikme, 23 sa fırınlama

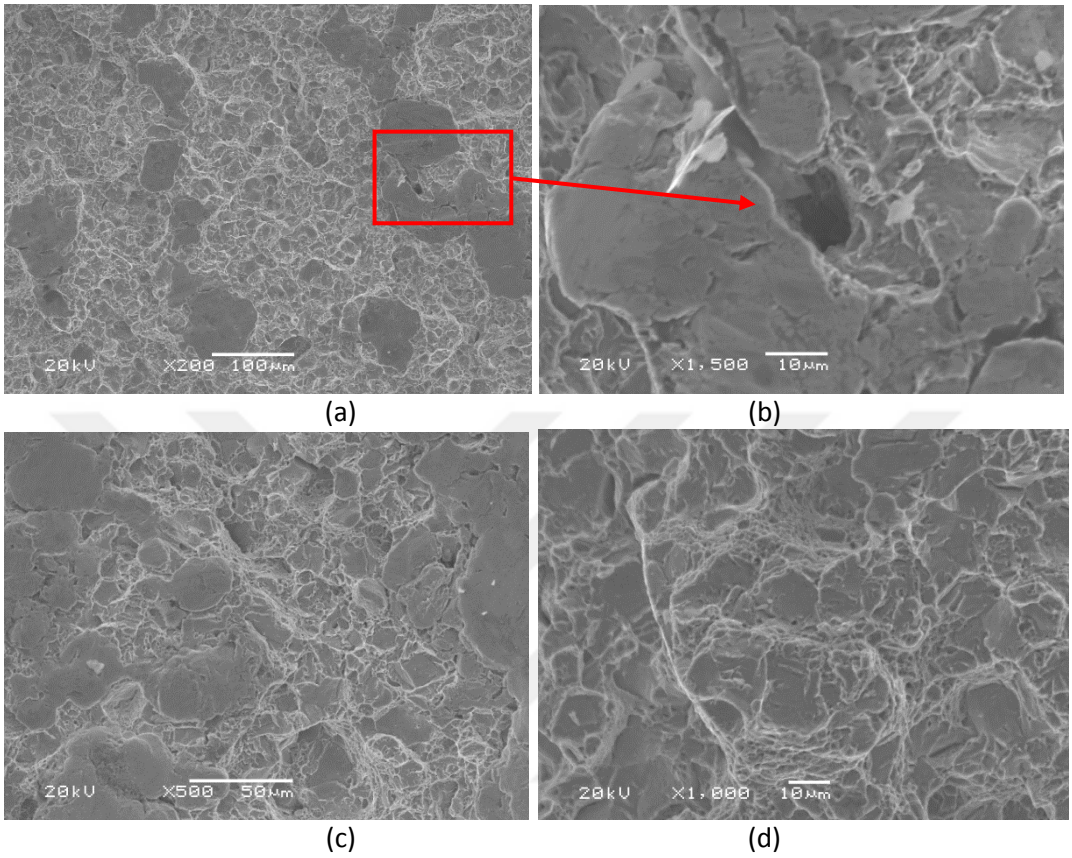
(k) Cad – 48 sa gecikme, 23 sa fırınlama (l) Ti-Cad - 48 sa gecikme, 23 sa fırınlama

### 6.2.1.3. Yüksek sertlikli numunelerin kopma yüzey çatlak SEM analizleri



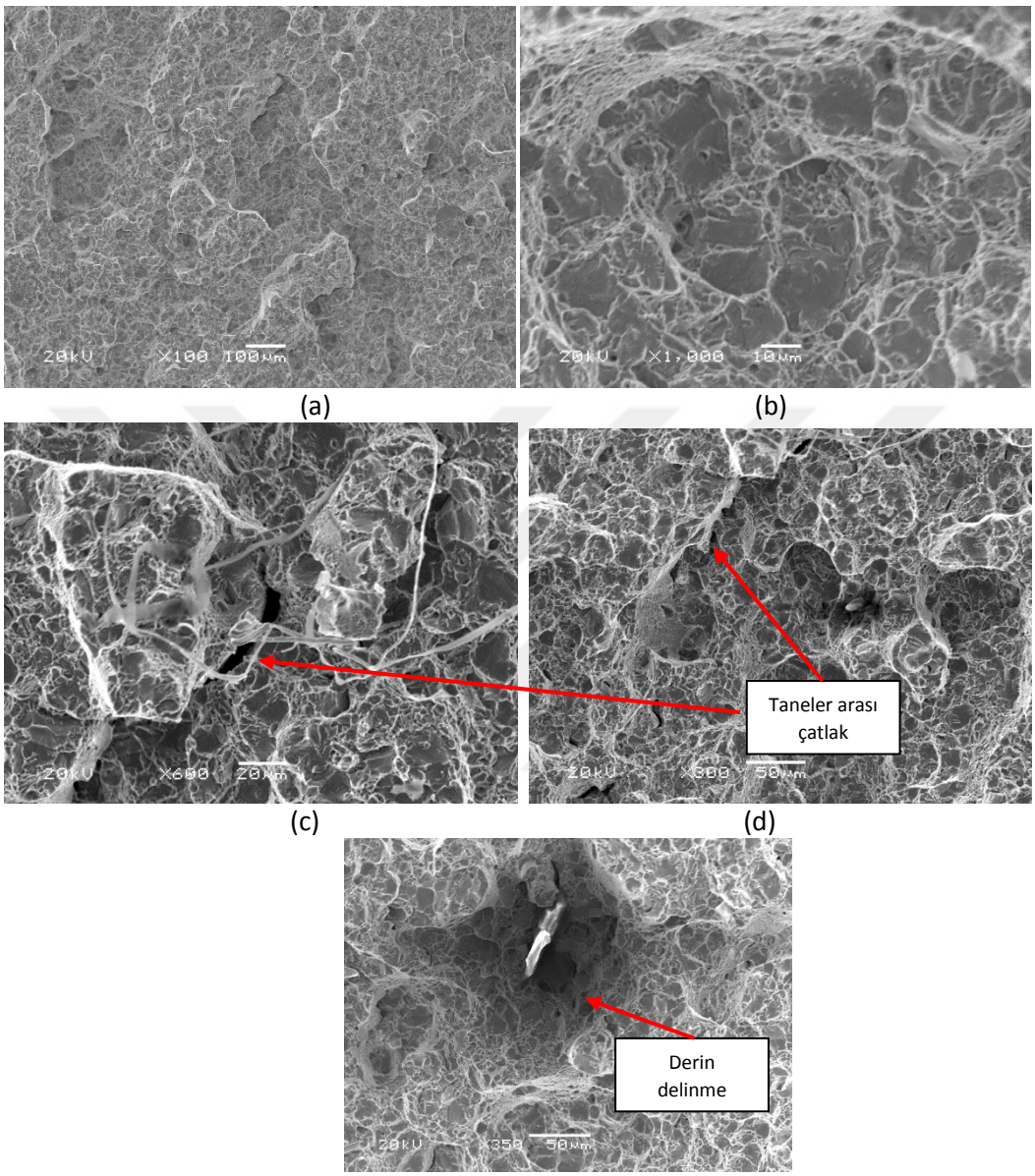

Şekil 6.7. Cad kaplı fırınsız 1 numaralı kupon SEM görüntüleri
(a) Büyütme 35x (b) Büyütme 330x (c) Büyütme 330x (d) Büyütme 850x

Cad kaplanan ve hidrojen gevrekliği fırınlaması yapılmamış 1 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.7'de verilmiştir. Numunede tüm yüzeyde gözlenen delinme ve yarılmalar dışında yaklaşık 60 µm uzunluğunda çatlak ilerlemelerinin sayı olarak fazla olduğu görülmektedir. Kopma yüzeyinde gözlenen boşluklar oldukça yaygındır. Fırınlama yapılmayan numunede metal içerisine nüfuz eden hidrojenin uzaklaşamadan parça içerisindeki mikroboşluklara sıkışması ve buna bağlı olarak çekme kuvveti altında bu boşluklardan çatlakların ilerlemesine yol açtığı düşünülmektedir.



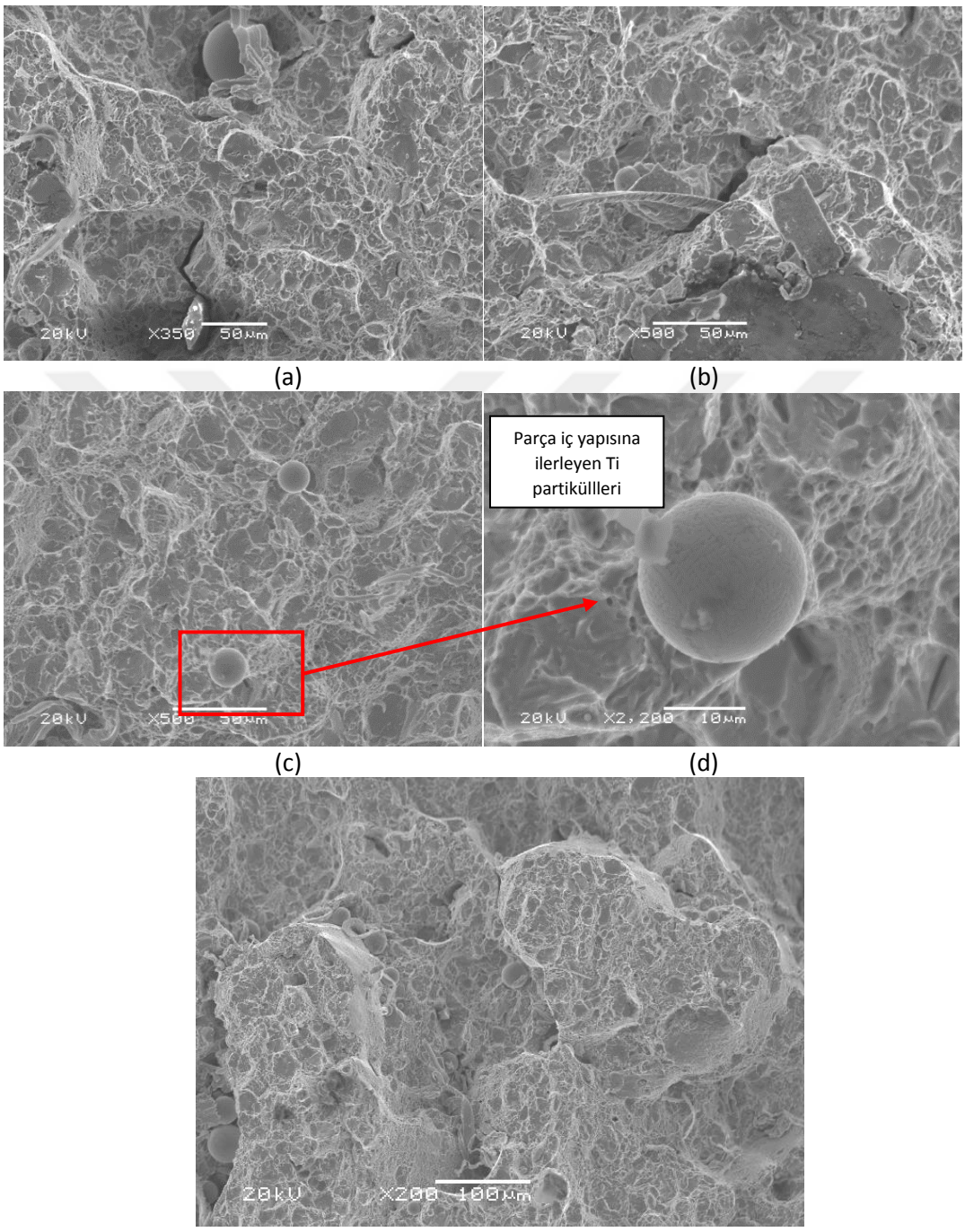

Şekil 6.8. Ti-Cad kaplı fırınsız 7 numaralı kupon SEM görüntüleri
(a) Büyütme 200x (b) Büyütme 1500x (c) Büyütme 500x (d) Büyütme 1000x

Ti-Cad kaplanan ve hidrojen gevrekliği fırınlaması yapılmamış 7 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.8'de verilmiştir. Aynı koşullarda cad kaplanan ve fırınlanmayan 1 numaralı numuneye benzer şekilde tüm yüzeyde yaygın olarak gözlenen delinme ve yarılmalar bulunmasına rağmen boyutları cad kaplı numuneye göre oldukça küçüktür. Solüsyona ilave edilen Ti partiküllerinin poröz bir yapı oluşturarak hidrojen kaçışını kolaylaştırdığı, metal içerisine nüfuz eden hidrojen oranını düşürdüğü ve çatlak boyutlarının cad kaplamada olduğundan daha küçük boyutlarda olmasına neden olduğu 2 numunenin kıyaslanması ile söylenebilir.




Şekil 6.9. Cad kaplı direk 8 saat fırınlanan 2 numaralı kupon SEM görüntüleri (a) Büyütme 100x (b) Büyütme 1000x (c) Büyütme 600x (d) Büyütme 3000x (e) Büyütme 350x

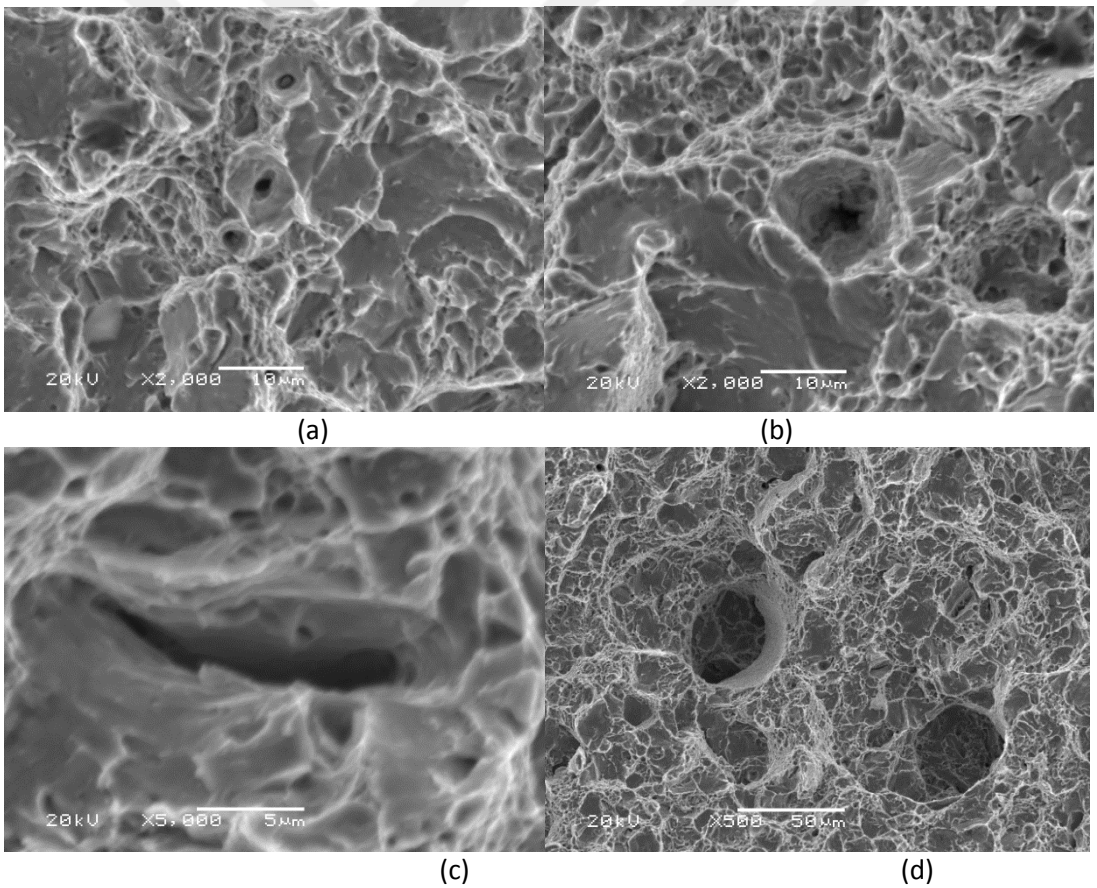
Cad kaplanan ve direk 8 saat hidrojen gevrekliği fırınlaması yapılmamış 2 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.9'da verilmiştir. 1 numaralı fırınsız numune ile kıyaslandığında sayı olarak daha az çatlak gözlenmesine rağmen aynı boyutlarda delinme ve çatlak ilerlemelerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. 8 saat fırınlamanın yeterli olmadığı görülmektedir.




Şekil 6.10. Ti-Cad kaplı direk 8 saat fırınlanan 8 numaralı kupon SEM görüntüleri (a) Büyütme 350x (b) Büyütme 500x (c) Büyütme 500x (d) Büyütme 2200x (e) Büyütme 200x

Ti-Cad kaplanan ve 8 saat hidrojen gevrekliği fırınlaması yapılmamış 8 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.10'da verilmiştir. Yapılan incelemelerde

gevrekliğin azaltılması amacıyla banyoya eklenerek Hidrojen Peroksit yardımıyla çözdürülen Titanyum partikülleri rahatça görülmektedir. Titanyum daha gözenekli ve uniform bir kaplama oluşmasına yardımcı olmaktadır. Bu sayede fırınlama esnasında parça içerisine yerleşen Hidrojenin uzaklaştırılması daha kolay olmakta ve bu kaçışın neden olacağı hasar minimuma indirilmektedir. Aynı koşullardaki 2 numaralı cad numunesi ile kıyaslandığında daha küçük boyutlu çatlaklar gözlenmesine karşın fırınlama süresinin kısa tutulmasına bağlı olarak çatlak ilerlemelerinin önüne geçilememiştir.



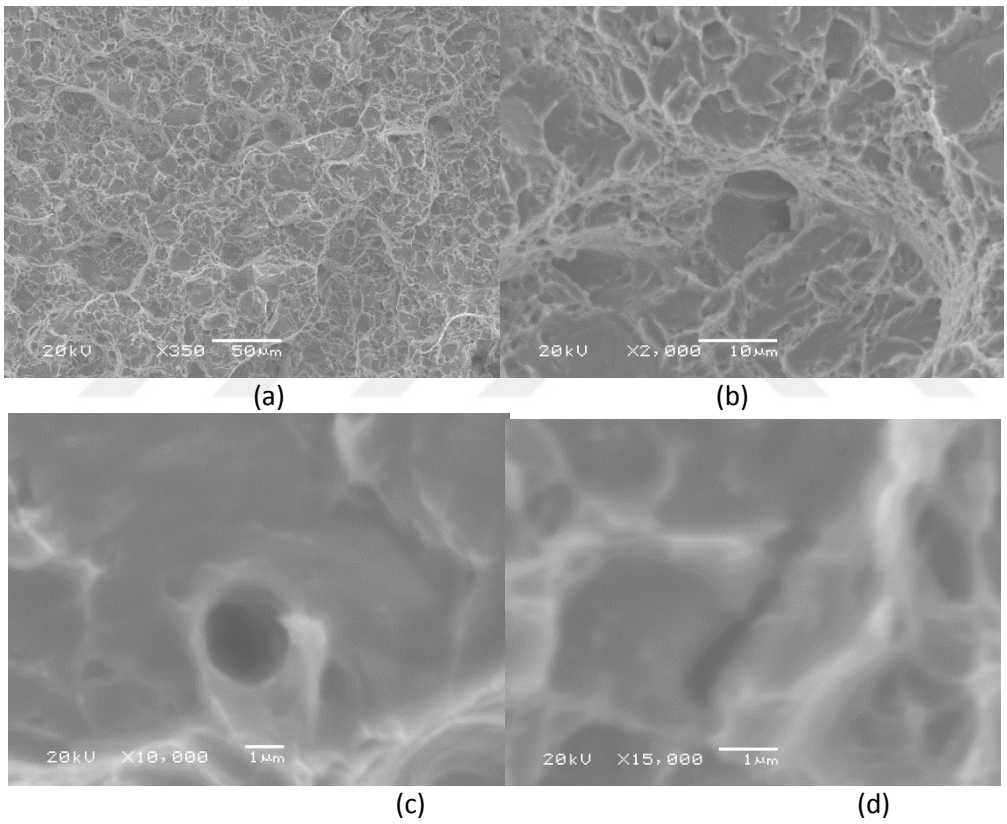

(a) (b)

(c) (d)

Şekil 6.11. Cad kaplı direk 23 saat fırınlanan 3 numaralı kupon SEM görüntüleri (a) Büyütme 2000x (b) Büyütme 2000x (c) Büyütme 5000x (d) Büyütme 500x

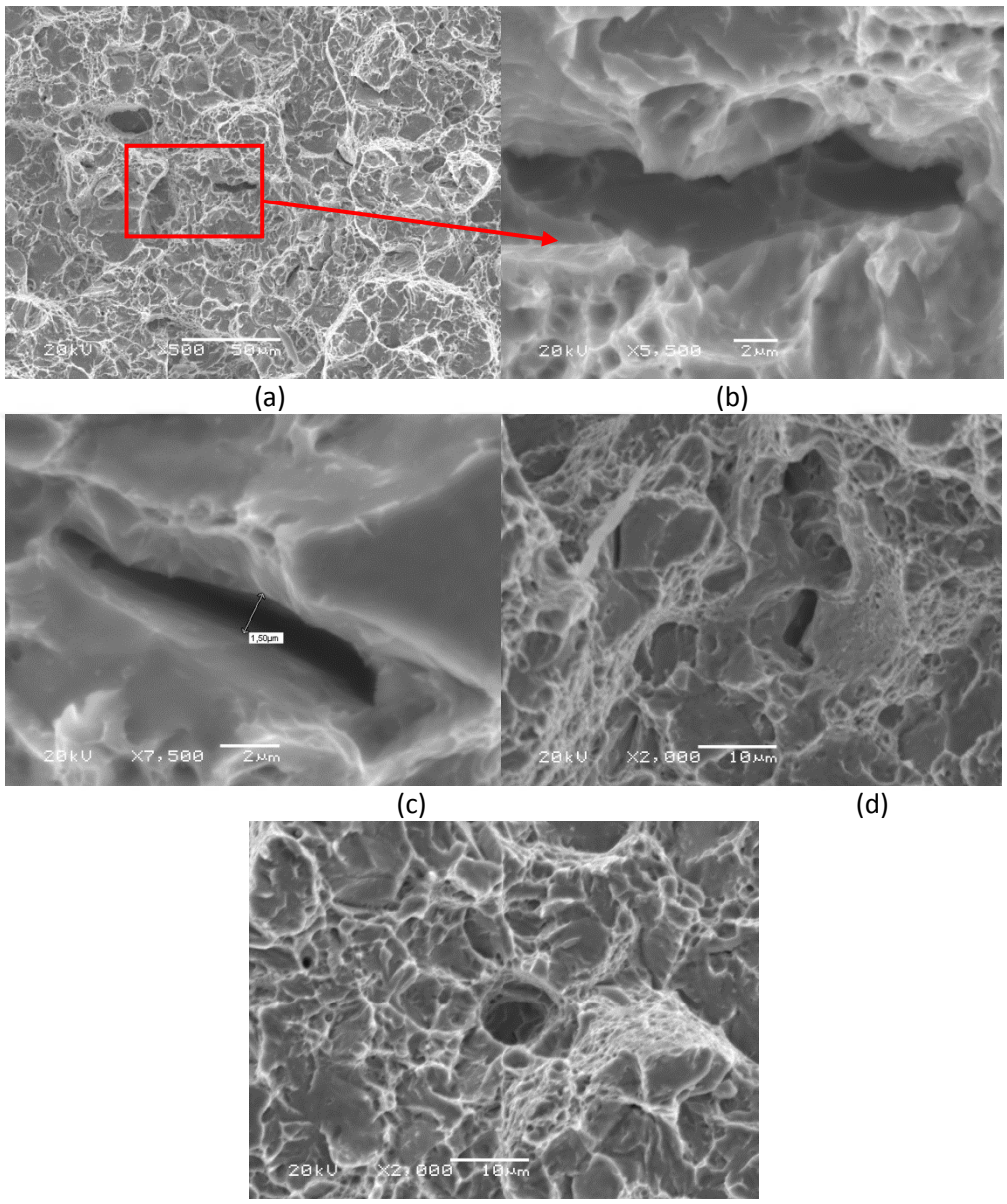
Cad kaplanan ve direk 23 saat fırınlanan 3 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.11'de verilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında stress yüklenmesine rağmen

uzun süreli fırınlamanın parçada gözlemlenen çatlak boyutunu düşürdüğü gözlemlenmiştir. Fırınsız numunede yaygın olarak 60 µm seviyesinde çatlaklar görülürken, 23 saat fırınlanan numunede10 µm seviyelerinde ve yaygın olmayan çatlak yapısı gözlemlenmiştir. Kopma yüzeyinde gözlemlenen delinmelerin çatlak yürümesi olmaması nedeniyle parça iç yapısındaki bozukluklara bağlı olarak çekme deneyinde ortaya çıktığı düşünülmektedir.




Şekil 6.12. Ti-Cad kaplı direk 23 saat fırınlanan 9 numaralı kupon SEM görüntüleri
(a) Büyütme 350x (b) Büyütme 2000x
(c) Büyütme 10000x (d) Büyütme 15000x

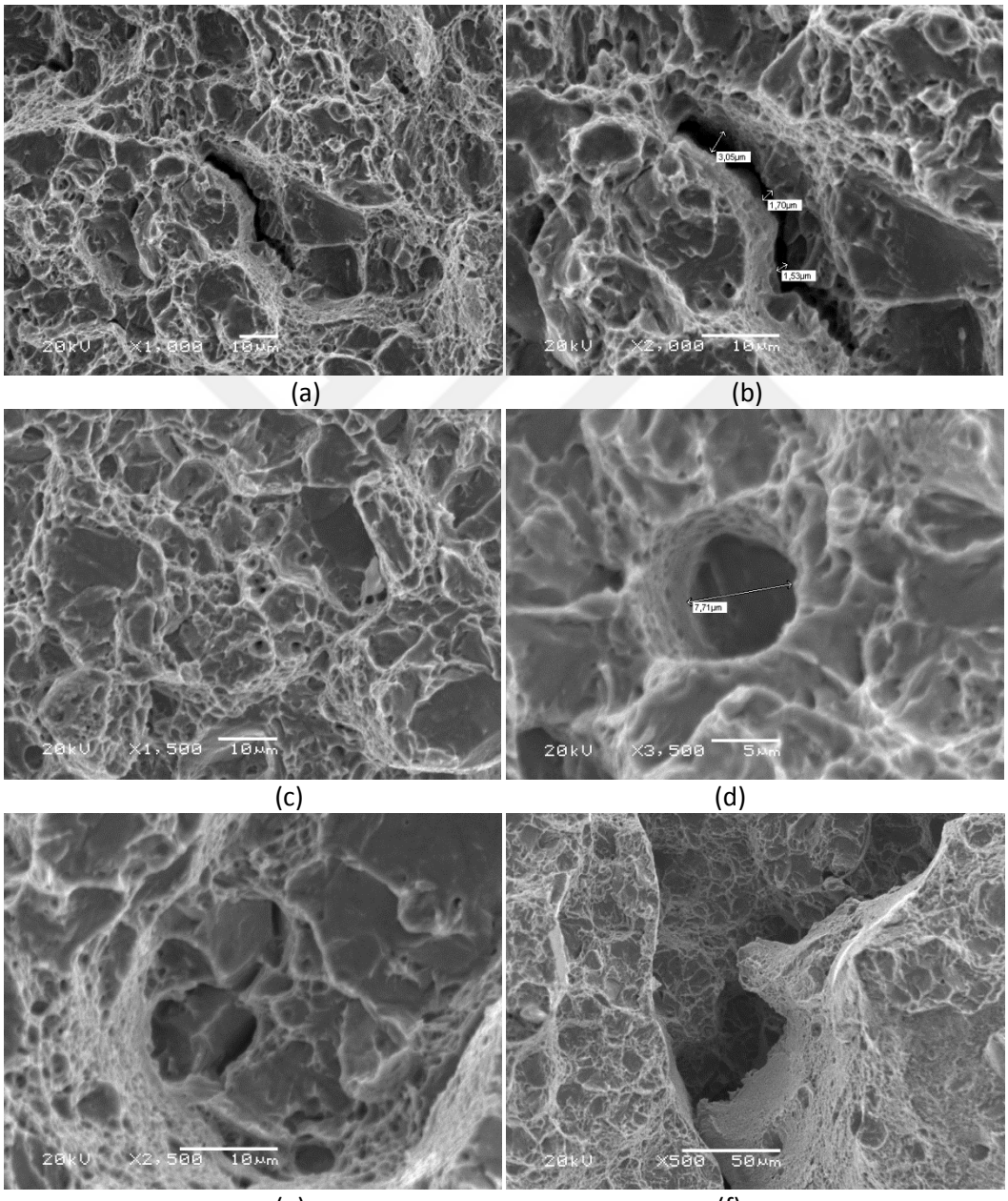
Ti-Cad kaplanan ve direk 23 saat fırınlanan 9 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.12'de verilmiştir. Parça yüzeyinde tespit edilen kusurlar minör olup delinme ve çatlak boyutları yalnızca 1 µm boyutundadır. Kusurlar aynı koşullardaki cad kaplı numune ile kıyaslandığında yaklaşık 10 kat fark görülmektedir. En iyi kondüsyona sahip olan numune 9 numaralı numunedir.




Şekil 6.13. Cad kaplı 24 saat gecikmeli 8 saat fırınlanan 4 numaralı kupon SEM görüntüleri
(a) Büyütme 500x (b) Büyütme 5500x (c) Büyütme 7500x (d) Büyütme 2000x (e) Büyütme 2000x

Cad kaplanan 4 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.13'de verilmiştir. Geçikme süresi boyunca parçaya nüfuz eden hidrojen iç bölgelere ilerlemiş ve parçadaki moleküler boşluklara yerleşmiştir. Gecikmeli yapılan fırınlama işlemi hidrojenin bu boşluklarda ilerlemesine ve çekme testi esnasında 30 µm uzunluğunda

çatlaklar oluşturmasına neden olmuştur. Gecikmeli olarak yapılan fırınlama işleminin hidrojeni uzaklaştırmada başarısız olduğu söylenebilir.




(a) (b)

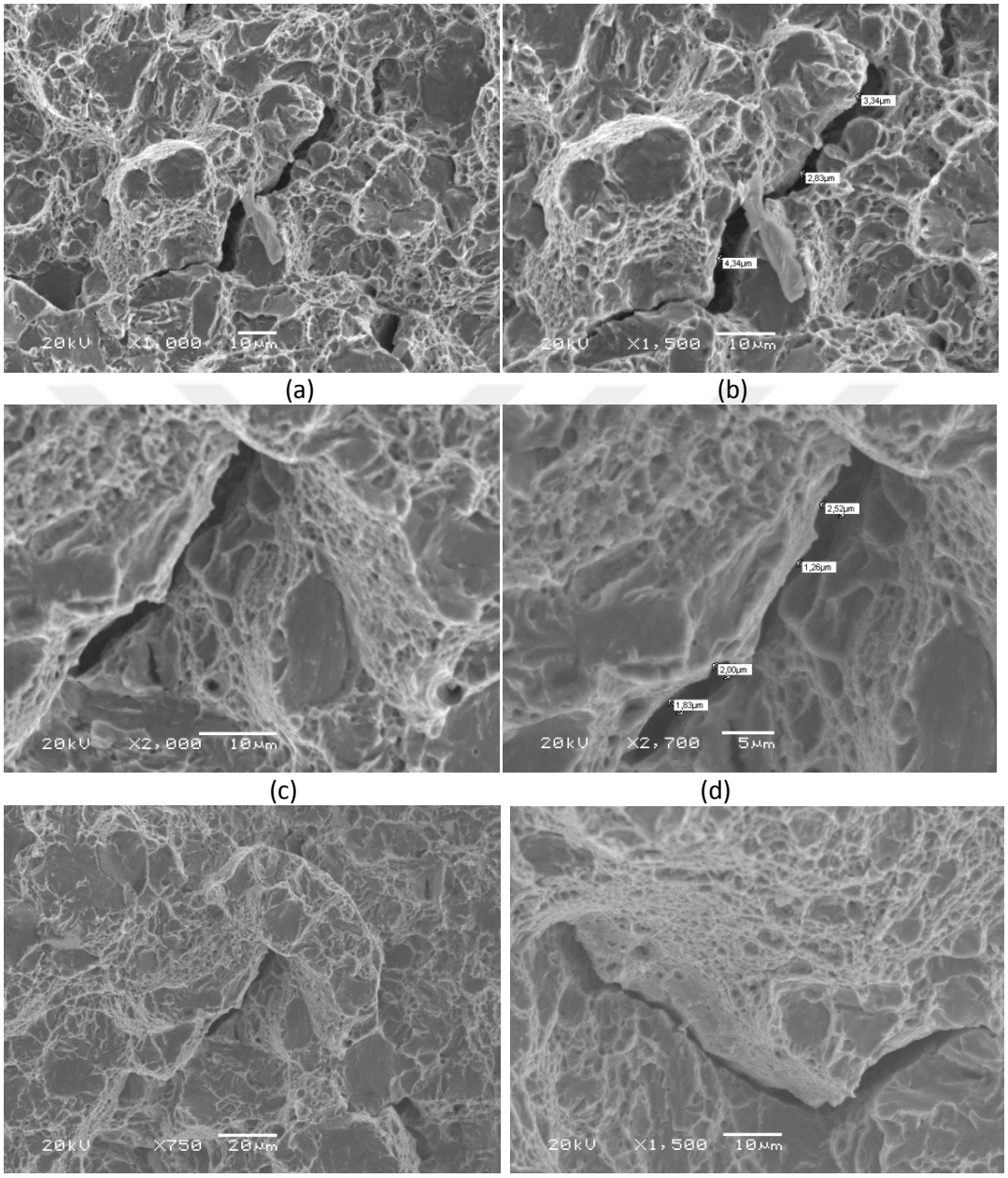
(c) (d)

(e) (f)

Şekil 6.14. Ti-Cad kaplı 24 saat gecikmeli 8 saat fırınlanan 10 numaralı kupon SEM görüntüleri
(a) Büyütme 1000x (b) Büyütme 2000x
(c) Büyütme 1500x (d) Büyütme 3500x
(e) Büyütme 2500x (f) Büyütme 500x

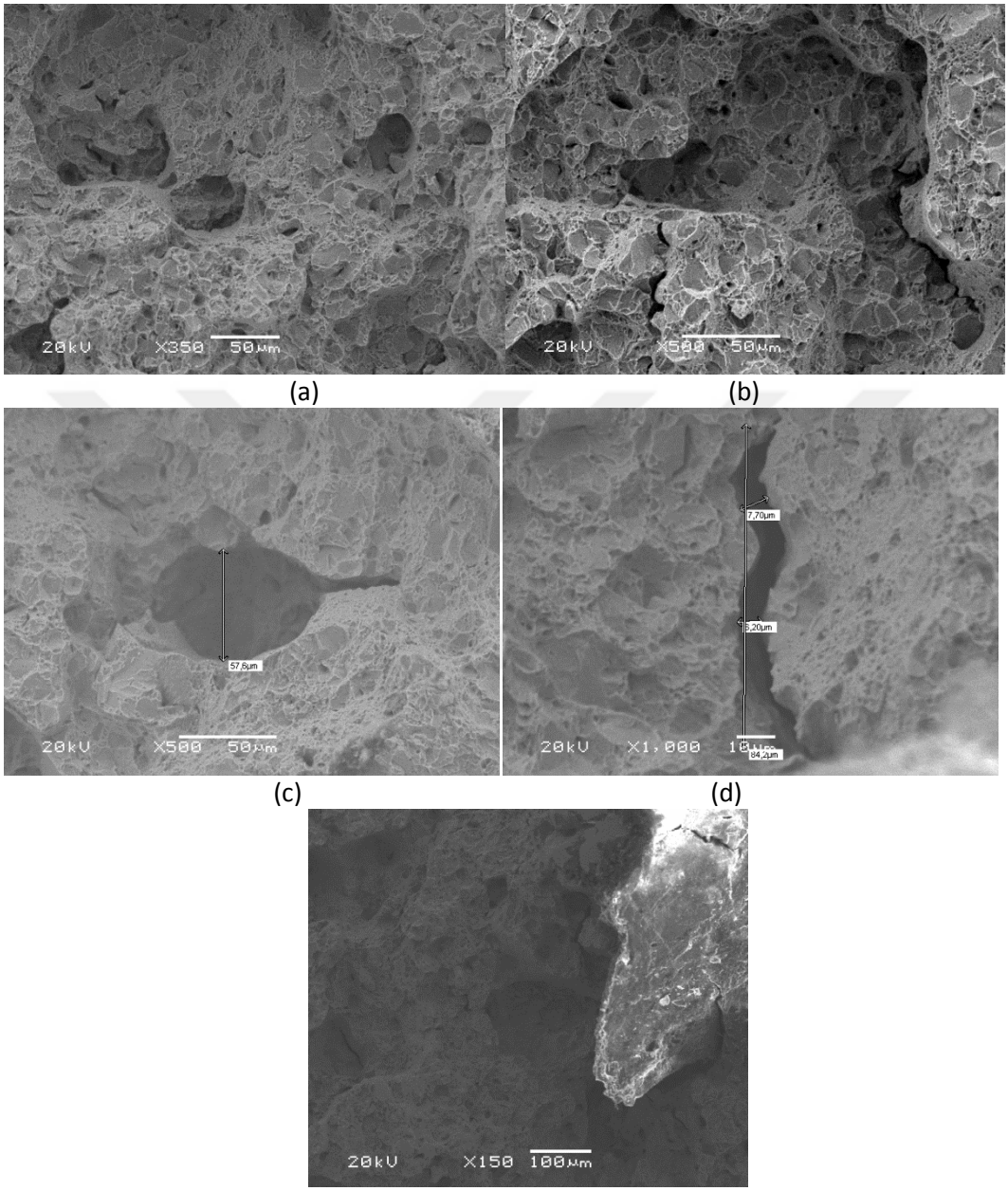
Ti-Cad kaplanan ve 24 saat oda koşullarında bekletildikten sonra 8 saat hidrojen tavlaması yapılan 10 numaralı numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 6.14'de verilmiştir. Aynı bekleme ve fırınlama sürelerine sahip cad kaplı numune ile kıyaslandığında Ti-cad kaplı numunenin kopma yüzeyinde çok daha fazla çatlak ve delinme gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin hidrojen kaçışının kolaylaştırmak için eklenen titanyum partikülleri olduğu düşünülmektedir. Kaplamayı gözenekli hale getiren ve böylece kaplama sonrası fırınlanarak hidrojen giderimi yapılan Ti-cad kaplamada gerekli süre içerisinde hidrojen giderimi yapılmaması, uzaklaştırılması gereken hidrojenin gözenekli yapıdan parçanın daha derinlerine ilerlemesine neden olmaktadır. Parça derinlerinde hapsolan hidrojen çekme testi gibi belirli yükler altına girdiğinde büyük çatlaklar oluşturmaktadır.

Cad kaplanan 5 numaralı numune SEM görüntüleri Şekil 6.15'de verilmiştir. 5 numaralı numune; 4 numara ile benzer şekilde 24 saat gecikmeli olarak fırınlanmış ancak fırınlama süresi 8 saat yerine 23 saat olarak seçilmiştir. Gecikme süresi boyunca parçaya nüfuz eden hidrojen 4 numara ile benzer şekilde iç bölgelere ilerlemiş ve parçadaki moleküler boşluklara yerleşmiştir. Fırınlama süresinin uzatılması hidrojenin parça iç bölgelerinde her yönde hareket etmesine neden olmuş ve yük altına girdiğinde taneler arası bölgelerden derin yarılmalar oluşturarak kırılmalara sebep olmuştur. Oluşan çatlak ilerlemeleri fırınsız numuneden daha büyük olarak saptanmıştır.




Şekil 6.15. Cad kaplı 24 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 5 numaralı kupon SEM görüntüleri

(a) Büyütme 1000x (b) Büyütme 1500x (c) Büyütme 2000x (d) Büyütme 2700x (e) Büyütme 750x (f) Büyütme 750x




Şekil 6.16. Ti-Cad kaplı 24 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 11 numaralı kupon SEM görüntüleri
(a) Büyütme 350x (b) Büyütme 500x
(c) Büyütme 500x (d) Büyütme 1000x
(e) Büyütme 150x

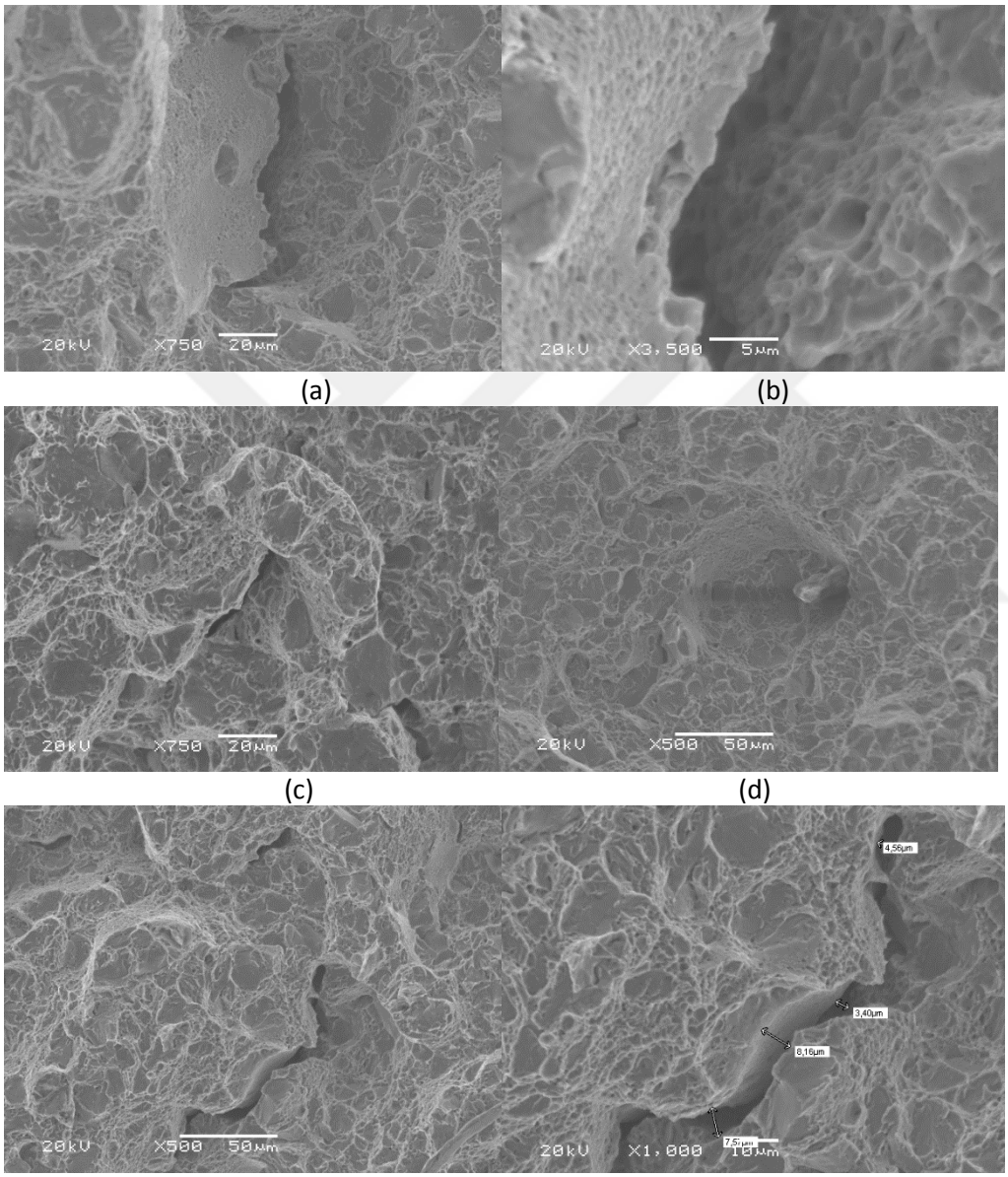
Ti-Cad kaplanan ve 24 saat oda koşullarında bekletildikten sonra 23 saat hidrojen tavlaması yapılan 11 numaralı numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 6.16'da verilmiştir. Aynı bekleme ve fırınlama süresine sahip cad kaplı numune ile kıyaslandığında 4 (cad / 24 sa bekleme / 8 sa fırınlama) ve 10 (Ti-cad / 24 sa bekleme / 8 sa fırınlama) numaralı numunelerin kıyaslarında karşılaşıldığı gibi Ti-cad kaplamanın gevreklik giderim fırınlaması öncesi bekletilmesi esnasında daha geniş ve uzun çatlaklara, daha derin delinmelere neden olduğu gözlemlenmiştir. Uzun fırınlama süresindeki zorlamaya bağlı olarak hapsolmuş hidrojenin gecikmeli 8 saat fırınlanan numuneye oranla daha olumsuz sonuç verdiği görülmüştür.

Son olarak incelemesi yapılan 6 ve 12 numaralı numuneler gecikme süresinin etkisinin daha net görülebilmesi için 48 saat bekletildikten sonra 23'er saat fırınlanmıştır.

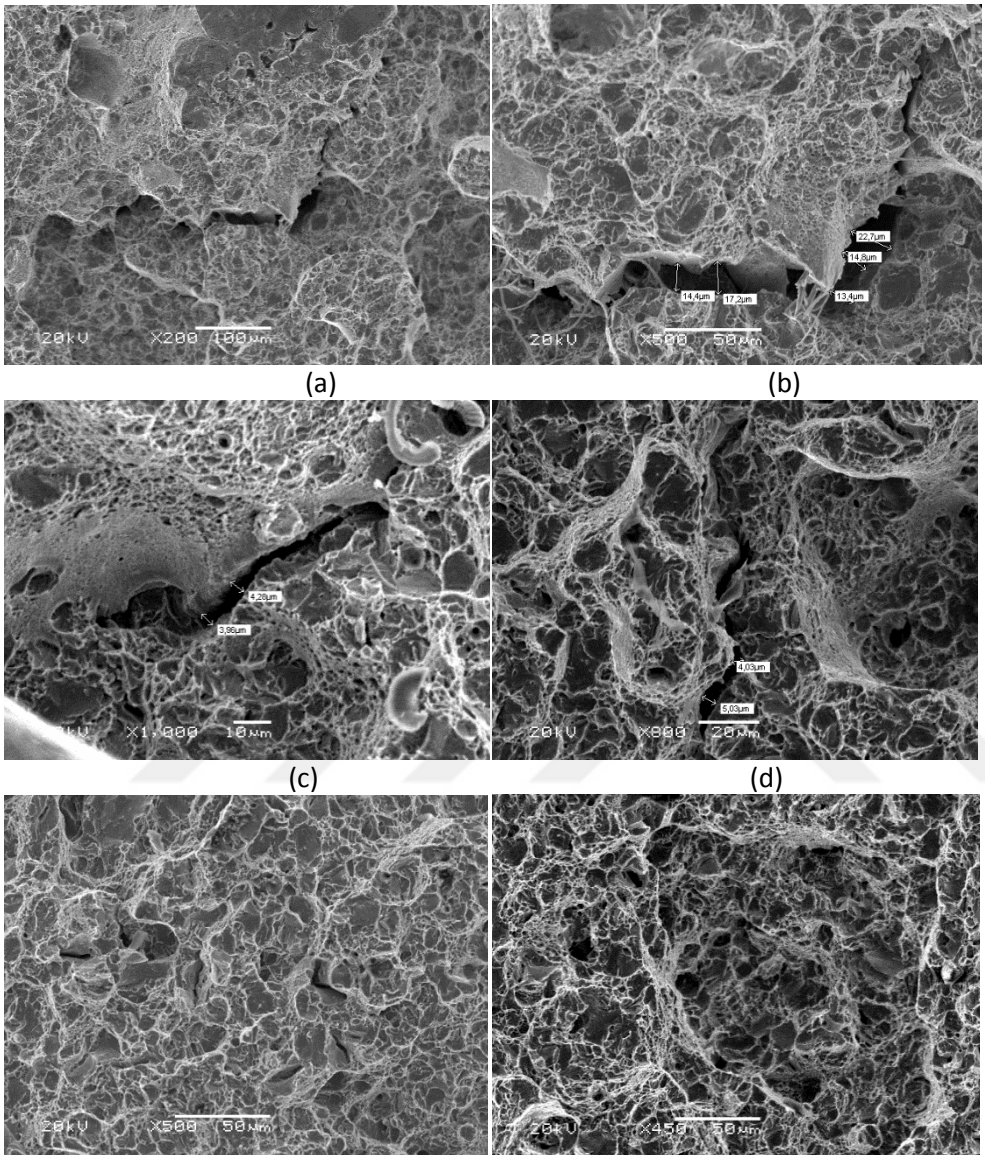
Cad kaplı 48 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 6 numaralı kupon SEM görüntüleri Şekil 6.17'de verilmiştir. Cad kaplı 24 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 5 numaralı kuponla kıyaslandığında 48 saatlik gecikmenin çatlak genişliklerini arttırarak ayrılmalara neden olduğu gözlenmiştir. 5 numarada 2-3 μm boyutlarında olan çatlak genişliği 6 numaralı numunede 7-8 μm boyutlarına ulaşmıştır. Parçada aynı zamanda katman ayrılmaları gözlemlenmiştir.

Ti-Cad kaplı 48 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 12 numaralı kupon SEM görüntüleri Şekil 6.18'de verilmiştir. Ti-cad kaplı 24 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan numune ile kıyaslandığında cad kaplama benzeri davranış göstermiş ve gecikme süresinin kusurları arttırdığı görülmüştür. 12 numara ile aynı bekleme ve fırınlama koşullarına sahip cad kaplı 6 numaralı numunede çatlak genişlikleri 7-8 μm iken Ti-cad olan 12 numaralı numunede 23 μm genişliğine yaklaşan genişlikte çatlaklar tespit edilmiştir. İncelenen numuneler arasında en kusurlu yapıda olan numune 12 numaralı numunedir. Parça iç yapısında meydana gelen hidrojen kaynaklı bozulmalar yük altında oldukça geniş, derin ve uzun çatlaklar ve ayrılmalara neden olmuştur.

Servis koşullarında ani kırılmalara neden olabilecek en riskli durum olduğu görülmektedir.




Şekil 6.17. Cad kaplı 48 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 6 numaralı kupon SEM görüntüleri
(a) Büyütme 750x (b) Büyütme 3500x (c) Büyütme 750x
(d) Büyütme 500x (e) Büyütme 500x (f) Büyütme 1000x




(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Şekil 6.18. Ti-Cad kaplı 48 saat gecikmeli 23 saat fırınlanan 12 numaralı kupon SEM görüntüleri

(a) Büyütme 200x (b) Büyütme 500x (c) Büyütme 1000x

(d) Büyütme 800x (e) Büyütme 500x (f) Büyütme 450x

Elde edilen verilerden yola çıkılarak fırınlamanın hidrojen gevrekliğini gidermede en etkili yöntemlerden biri olduğu söylenebilir.

Cad ve Ti-cad kaplamalar kıyaslandığında hidrojen gevrekliği fırınlamasının zamanında yapılması durumunda Ti-cad kaplı numuneler parçada gözenekli bir yapıya neden olarak hidrojen çıkışını kolaylaştırmakta ve hidrojen gideriminde cad kaplamaya göre daha etkili olmaktadır.

Hidrojen gevrekliği fırınlamasının zamanında yapılmadığı durumlarda ise ideal durumda bir avantaj olan gözenekli yapı dezavantaja dönüşmektedir. Zamanında fırınlama ile hidrojen molekülleri kolayca ortamdan uzaklaştırılabilecekken beklemeye bağlı olarak bu moleküller parça iç bölgelerine difüze olarak parçada metal yapısına bağlı olarak bulanan boşluklara ilerlemekte ve bu boşlukların dolmasına neden olmaktadır. Arkasından yapılan fırınlama işlemi ile sıkıştıkları bölgelerde hacmi artan ve bu bölgelerde stresse neden olan hidrojen molekülleri en zayıf alanlardan parçada kırılmalara neden olmaktadır.

İncelenen numunelerde, gecikme süresinin artışına bağlı olarak iç yapıdaki bozulmaların da arttığı söylenebilir.

Cad ve Ti-cad kaplama yapılması düşünülen yüksek sertlikli çeliklerde akımlı kaplama esnasında oluşan hidrojenin uzaklaştırılması için en etkili sonucu 9 numaralı numunenin verdiği görülmüştür.Hidrojen gevrekliğine karşın en güvenilir kaplama ve fırınlama kondüsyonları, Ti-cad kaplamanın bekleme yapılmaksızın uzun süreli fırınlandığı koşullardır. Ti-cad solüsyonu içeriğindeki $TiO_2$ partiküllerinden kaynaklanan gözenekli yapı sayesinde bu sonucu verdiği düşünülmektedir.

### 6.3.Tuzlu Su Sisi Deney Sonuçları

Tuzlu su sisi testleri ASTM B117 standardına uygun olarak yapılmıştır. Test süreleri Cd kaplanmış numuneler için AMS-QQ-P-416 gereği 196 saat (8 gün), Ti-Cd kaplanmış numuneler için ise MIL- speği gereği 500 saat (21 gün) belirlenmiştir. Ti-cad numunelerinin korozyon testinin uzun olması titanyum partiküllerinin yüzeyde sağladığı poroz yapı kaynaklıdır. EIS deneylerinde kullanılacak numuneler ile aynı koşullarda kaplanan numunelerin korozyon dayanımı tuzlu su sisi testi ile doğrulanmıştır. Kabin içerisine kaplanan kuponlar Şekil 5.6 da verilen temsili görselde belirtilen konumda, aparat yardımıyla $30^0$lik açı yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Deney süresince numunelerin maruz bırakıldığı tuzlu su %99,9 saflığa sahip NaCl ile hazırlanmış ağırlıkça %5'lik sodyum klorür çözeltisidir. Püskürtmek için kullanılan havanın basıncı 0,9-1 bardır. Deney boyunca pH ve sıcaklık değerleri laboratuvar personeli tarafından periyodik olarak kontrol edilmiştir.

Kaplama proses parametreleri Çizelge 6.2'de ve kaplama sonrası tahribatsız olarak eddy curent metodu ile ölçülerek saptanmış kaplama kalınlıkları Çizelge 6.3'te verilmiştir. Kaplama kalınlıkları ölçülürken kupon yüzeylerinden 10 ölçüm yapılmış ve ortalamaları kaydedilmiştir. Ölçümler "Elcometer 456 Coating Thickness Gauge" cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.3. Tuzlu su sisi deneyi için hazırlanan Cad / Ti-cad kuponları kalınlık ölçüm sonuçları ve test süreleri

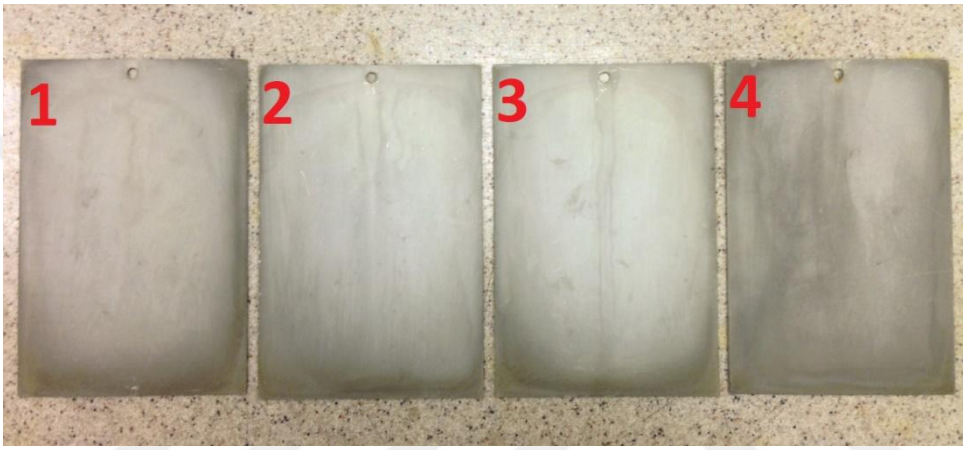
| Numune No | Uygulanan Kaplama | Ölçülen Kalınlık (in) | Ölçülen Kalınlık (mm) | Fırınlama Süresi (sa) | Ölçüm Metodu | Test Süresi (sa) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cad | 0,00053 | 0,0135 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 196 |
| 2 | Cad | 0,00052 | 0,0132 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 196 |
| 3 | Cad | 0,00034 | 0,0086 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 196 |
| 4 | Cad | 0,00031 | 0,0079 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 196 |
| 5 | Ti-Cad | 0,00056 | 0,0142 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 500 |
| 6 | Ti-Cad | 0,00054 | 0,0137 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 500 |
| 7 | Ti-Cad | 0,00029 | 0,0074 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 500 |
| 8 | Ti-Cad | 0,00035 | 0,0089 | 23 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon | 500 |

Cad ve Ti-cad kaplı korozyon kuponları kabine yerleştirilerek 24 saatlik aralıklarla kontrol edilmiştir. Deneyin gerekli süreleri karşılamaması durumunda ilk pit oluşumunun göründüğü noktada sonlandırılmasına karar verilmiştir. Numuneler kabine yerleştirilmeden önce kaplamalar 24 saat yaşlandırılmıştır.

Speklerde korozyon testleri için min kalınlık gereksinimi her iki kaplama için de 0,0005 in olmasına karşın kıyaslama yapılabilmesi adına 0,0003 in olarak hazırlanan numuneler de testi geçmiştir.

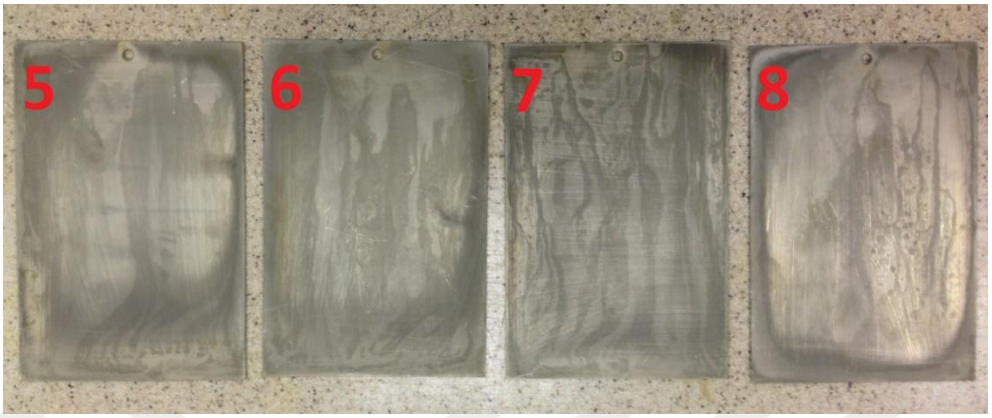
MIL-STD-1500 gereği olarak Ti-cad kaplamanın cad kaplamaya oranla gözenekli bir yapıya sahip olması nedeniyle tuz kabininde tutulması gereken süre toplamda 500 saattir. Bu nedenle 196 saat sonunda cad kaplı numuneler kabinden çıkartılırken Ti-cad numunelerinin tetlerine devam edilmiştir.

196 saat tuz sisi deneyi sonucunda cad kaplı kuponlara ait yüzey görüntüleri Şekil 6.3'te verilmiştir. Test sonucunda kaplama yüzeylerinde korozyon ürünlerine rastlanmamıştır. Performans olarak ince ve kalın numuneler yakın sonuçlar vermiştir.




Şekil 6.19. AMS-QQ-P-416 speğine göre kadmiyum kaplanmış numunelerin 196 saat tuz testi sonrası görüntüleri

500 saat tuz sisi deneyine tabi tutulan Ti-cad kaplı kuponların deney sonrası görüntüleri ise Şekil 6.4'te verilmiştir. Cad kaplı numunelere oranla 3 kat daha uzun bir test süresine maruz kalmalarına rağmen 4 numune de spek kabul kriterlerini karşılamıştır. Daha düşük kalınlığa sahip 7 ve 8 numaralı numunelerin köşelerinde küçük korozyon ürünü oluşumları görülmüştür. Ancak MIL-STD-1500 gereği köşelerde oluşan bu ürünler ret nedeni değildir.




Şekil 6.20. MIL-STD-1500 speğine göre titanyum-kadmiyum kaplanmış numunelerin 500 saat tuz testi sonrası görüntüleri

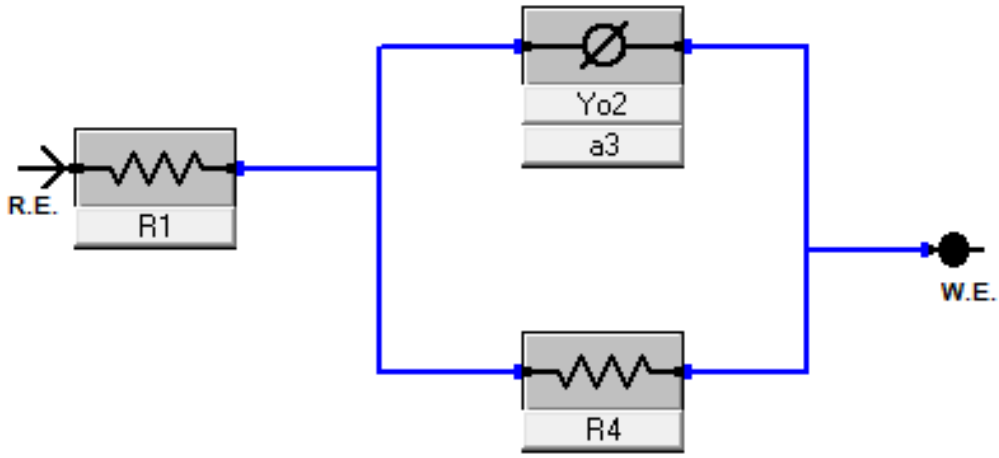



Şekil 6.21. Minimum kalınlığa sahip 4 numaralı Cad ve 7 numaralı Ti-Cad kaplanmış numunelerin tuz sisi deneyi sonrası karşılaştırmalı yüzey görüntüleri

Her iki kaplama türüne ait numuneler min olarak belirlenen 196 saat tuz testi sonucu korozyon ürünü göstermemişlerdir. Cad ve Ti-cad kaplamaların korozyon direncinin düşük kalınlılarda bile yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

### 6.4. EIS Deney Sonuçları

Cad ve Ti-cad kaplamalarına ait korozyon eğiliminin daha net anlaşılması için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi incelemeleri yapılmıştır. İncelenen kadmiyum kaplama ve titanyum-kadmiyum kaplamanın korozyondan koruyucu özelliklerinin değerlendirilmesi, bir dizi frekans üzerinden elektrokimyasal empedans ölçümleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sisteme tanıtılan eşdeğer elektrik devre modeli Şekil 6.6. 'da, sistem parametreleri ise Şekil 5.10 da verilmiştir. Elde edilen empedans değerleri grafiklerde incelenmiştir.




Şekil 6.22. Eşdeğer elektrik devre modeli

Tanımlanan devrede R1 Elektrolit direnci (Ohmic direnç), R4 olarak girilen ancak Rt olarak da adlandırılan şarj aktarım direnci, ø Sabit faz elemanıdır. RE karşıt elektrot olarak kullanılan grafik elektrotu işaret ederken WE kaplama yapılan numuneleri temsil eden working elektrottur.

Deneyler esnasında WE olarak kullanılan elektrot Cad ve Ti-cad kaplanmış numunelerdir.

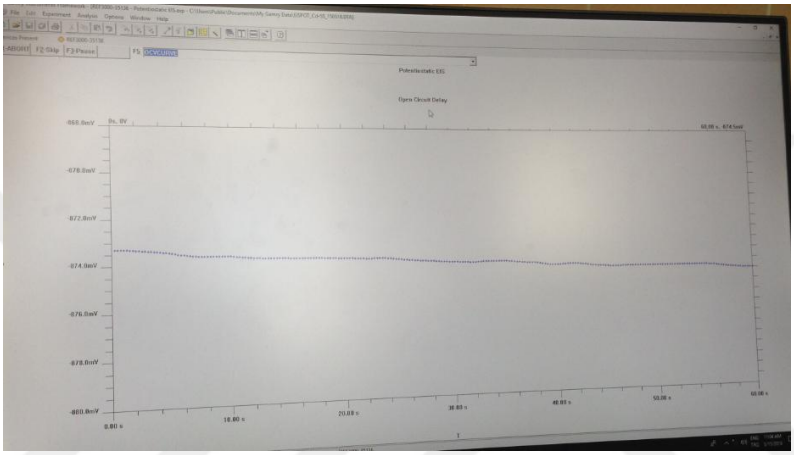
Çözelti içerisinde tüm bekleme zamanları için söz konusu Cad ve Ti-cad kaplanmış kuponların EIS grafikleri Şekil 6.22'deki model kullanılarak fit edilebilmiştir. Yapılan deneylerde ilk olarak Cad kaplamanın farklı bekleme zamanları için EIS grafikleri çıkartılmış, ardından aynı akım yoğunluğu ve sürelerde kaplanan aynı kaplama kalınlığına sahip Cad ve Ti-cad kaplama için EIS verileri çıkartılmıştır. Kaplama işlemlerinde korozyon testlerinde kullanılan akım yoğunlukları kullanılmıştır.

Çizelge 6.4. EIS analizleri için hazırlanan kupon numunelere ait kalınlık bilgileri

| **Numune No** | **Uygulanan Kaplama** | **Ölçülen Kalınlık** | **Ölçülen Kalınlık** | **Ölçüm Metodu** |
|---|---|---|---|---|
| | | **(in)** | **(µm)** | |
| 1 | Cad | 0,0003 | 7,62 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon |
| 2 | Cad | 0,0006 | 15,24 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon |
| 5 | Cad | 0,00054 | 13,72 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon |
| 8 | Ti-Cad | 0,00048 | 12,19 | Tahribatsız / Manyetik İndüksiyon |

Cad kaplamanın korozyon direncinin yüksek olması nedeniyle çalışmalar esnasında elektrolitin yüksek konsantrasyonlu değerlerine karşın cevap elde edilebilmiştir. 10 M KOH içerisinde yapılan analizlerle sonucu Zreal değerine karşın -Zimag değerleri grafiğe geçirilerek Nyquist Diyagramları elde edilmiştir. Kupon numaralarına ait diyagramlar sıralı olarak verilmiştir.

Kurulan sisteme ait açık devre potansiyeli -8.734 mV olarak ölçülmüş olup Şekil 6.23'te ölçüme ait ekran görüntüsü görülebilir. Şekil 6.23'ten de görülebileceği gibi potansiyelin zamanla büyük değişimler göstermediği ve genel olarak sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

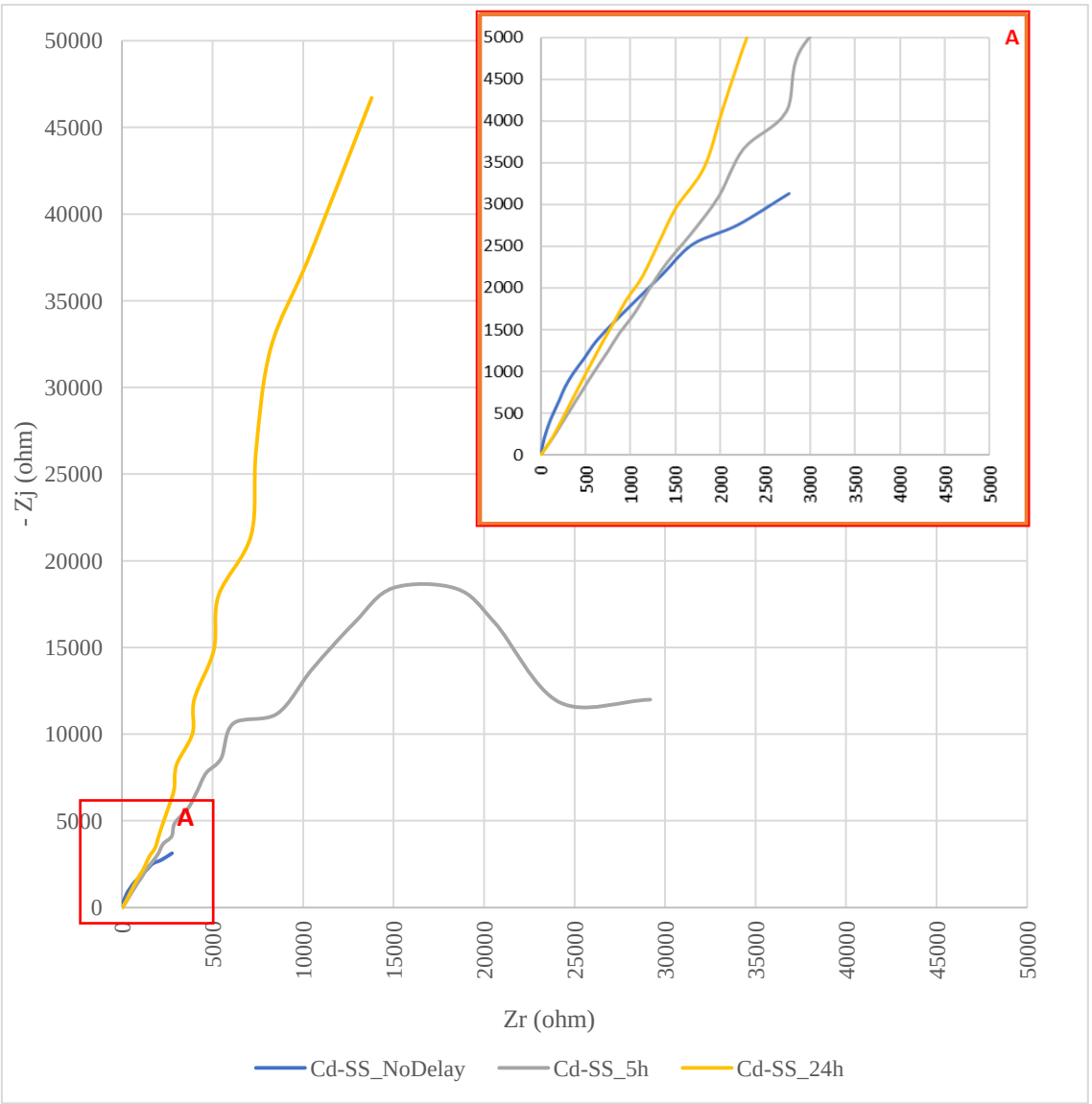


Şekil 6.23. Açık devre potansiyeli

Empedans deneyleri için sistemi girilen deney parametreleri Çizelge 6.5'te verilmiştir.

Çizelge 6.5**.** EIS analizleri için sistem parametreleri

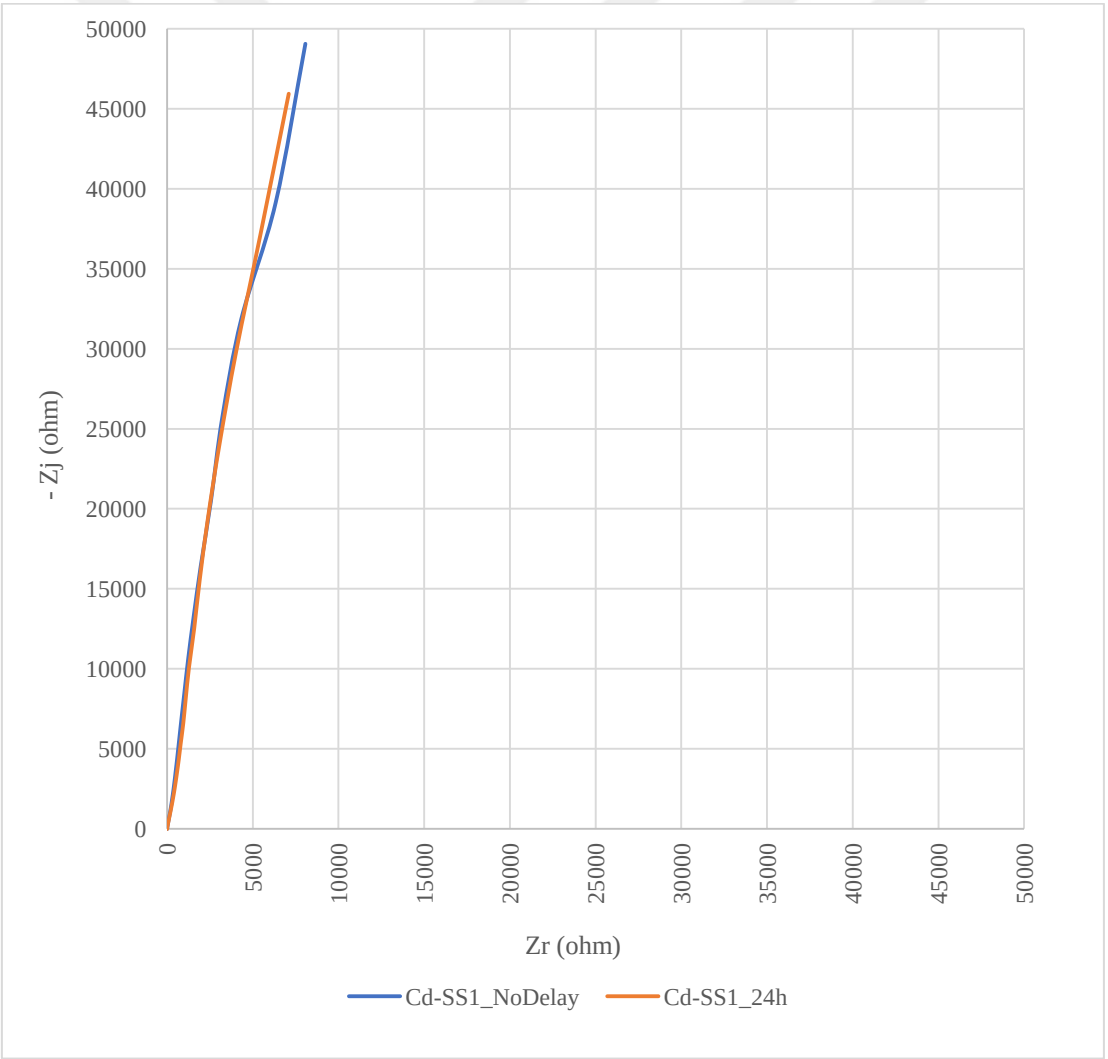
| **Deney Parametreleri** | |
|---|---|
| Potansiyostat | REF3000-35136 |
| Başlangıç frekansı | 10000 Hz |
| Bitiş frekansı | 0,01 Hz |
| Noktalar | 10 |
| DC volt | 0 V |
| AC volt | 1 mV |
| Örnek alanı | $1cm^2$ |
| Tahmini Z | 100 ohms |




Şekil 6.24. 10 M KOH çözeltisi içerisinde 1 numaralı 0,0003” (7,62 µm) Cad kaplı numuneye ait Nyquist Diyagramı

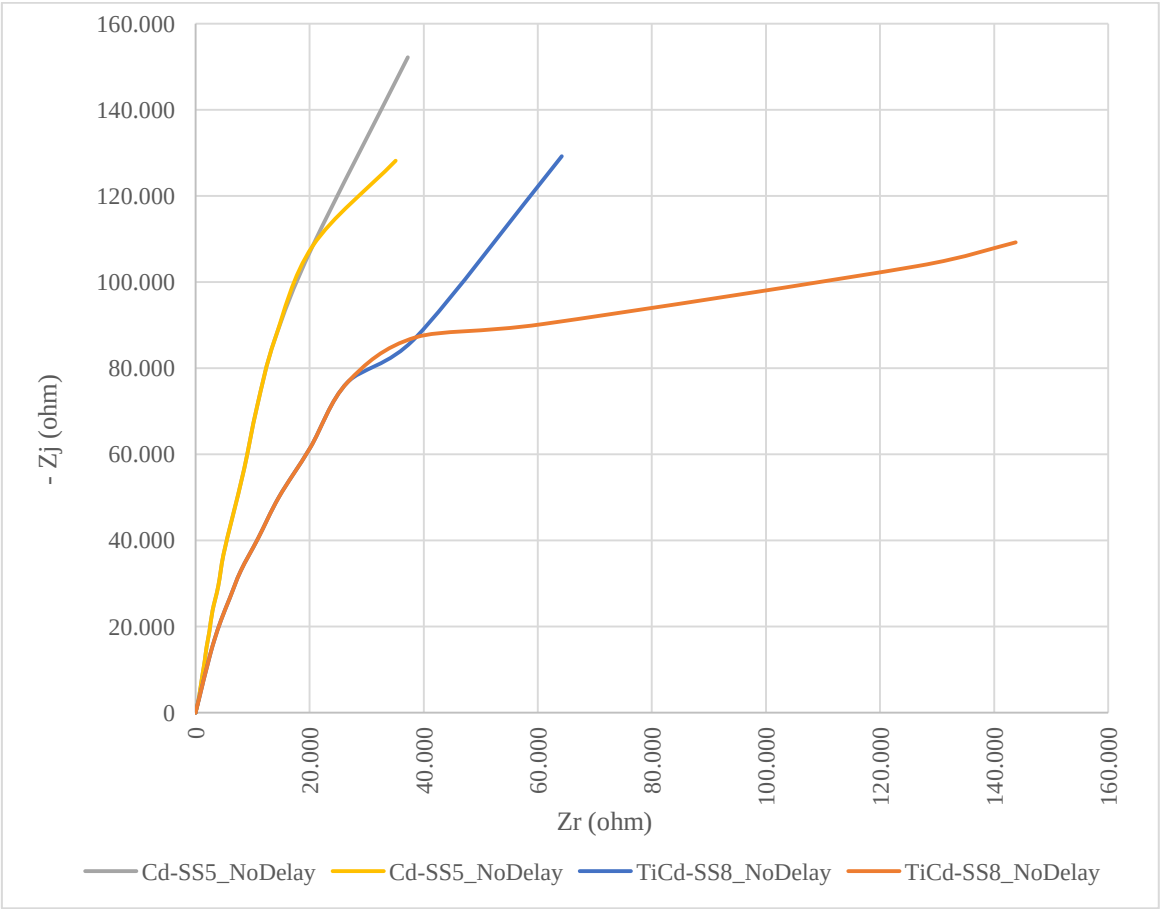
Gecikmesiz, çözelti içerisinde 5 saat gecikmeli ve çözelti içinde 24 saat gecikmeli olarak analizleri yapılan 0,0003 in (7,62 µm) kalınlığındaki 1 numaralı numuneye ait Nyquist diyagramı Şekil 6.24’te verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde daldırma süresindeki artışla, muhtemelen yüzeylerde daha fazla korozyon ürününün gelişmesinden dolayı, direnç değerlerinde hafif artışlar olmuştur.

2 numaralı 0,0006” (15,24 µm) Cad kaplı numuneye ait Nyquist diyagramı Şekil 6.25’te verilmiştir. Aynı koşullarda proses edilen 1 numaralı numuneye oranla kaplama kalınlığı 2 katı olarak hazırlanan numuneler kıyaslandığında kaplama kalınlığı arttıkça korozyon hızının düştüğü gözlemlenmektedir. Kalın kaplanan 2 numaralı numunenin bekleme süresiyle korozyon hızının çok değişmediği görülmektedir.




Şekil 6.25. 10 M KOH çözeltisi içerisinde 2 numaralı 0,0006” (15,24 µm) kalınlığındaki Cad kaplı numuneye ait Nyquist Diyagramı

Aynı kaplama kalınlıklarına sahip Cad ve Ti-cad numuneleri korozyon dayanımları açısından kıyaslanarak eldi edilen empedans değerleri Şekil 6.26'da verilmiştir.




Şekil 6.26. 10 M KOH çözeltisi içerisinde 0,00054" (13,72 µm) Cad kaplı 5 ve 0,00048" (12,19 µm) Ti-Cad kaplı 8 numaralı numunelere ait Nyquist Diyagramı

Elde edilen diyagram incelendiğinde kadmiyum kaplı numune için 20.000 ohm, titanyum-kadmiyum kaplı numune için 30.000 ohm değerleri üzerinde farklı bir lup oluştuğu gözlenmiştir. Diyagramda oluşan bu ayrılma yeni bir direnç bölgesi oluştuğunu göstermektedir. Oluşan yeni direnç bölgesinin düşük frekansta uzun süre beklenmesine bağlı olarak yeni bir oksit tabakasının oluşumuna bağlı olduğu düşünülmektedir. Karşılaştırmalı sonuçlar her iki kaplamanın korozyon dayanımının

oldukça yüksek olmasına rağmen kapasitansın oksit tabakasıyle ters orantılı olmasına bağlı olarak Cad kaplı numunenin kaplama kalınlığının Ti-Cad kaplı numuneye ait kaplama kalınlığından yüksek olduğunu düşündürmektedir. Bu veriler deney öncesi yapılan kalınlık ölçüm sonuçları ile de uyuşmaktadır. Eşit hücre potansiyellerinde Cad kaplamanın empedansı Ti-cad kaplamadan daha yüksektir ancak kalınlık farkının yakın olması nedeniyle bu farkın aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünden de kaynaklandığı düşünülebilir. Kaplama korozyon direncinin Cad kaplı numune için küçük bir farkla daha yüksek olduğunu görülmektedir. Ti-cad kaplamanın gözenekli yapısı gevreklik konusunda avantaj sağlarken yüksek konsantrasyonlu elektrolit ortamında korozyon dayanımı açısından olumsuz etkileyebileceği de düşünülmektedir.

# 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Cad ve Ti-cad kaplamaların doğru fırınlama işlemleri yapılmadığı durumlarda parçalarda tepkimelerden doğan hidrojenin neden olduğu gevrekleşme ve buna bağlı olarak çekme değerlerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda fırınlama işleminin parça mekanik özelliklerine direk etki ettiği gözlenmiştir. Kaplama işlemini takiben 4 saat içerisinde fırınlanmayan parçaların çok daha düşük değerlerde koptuğu görülmüştür. Bu durumun çalışma koşullarında ani yüklere maruz kalacak parçalarda erken kırılmalara neden olabileceği düşünülmektedir. Malzemelere süneklik özelliği kazandıran ve yük altında atomların kayabilmesine imkan vererek ani kırılmalarını önleyen atomik boşluklar, hidrojenin bu bölgeleri doldurması ile gergin bir yapı oluşur. Uzun bekleme süresi kısa fırınlama yapılan örneklerde kırılma yüzeyi incelendiğinde bu teoriye uygun sonuçlarla karşılaşılmıştır. Ti-cad kaplamalarda yüzey morfolojisinin daha gözenekli olduğu görülmüştür. Bu yapı hidrojen çıkışını kolaylaştırmaktadır. Ti-cad kaplı numunelerin Cad kaplı numunelere oranla ani kırılmalarının daha geç olduğu gözlenmiştir.

EIS Korozyon ölçüm sonuçları her iki kaplamanın da korozyon açsından oldukça dirençli olduğunu ortaya koymuştur. 1 ve 2 numaralı empedans numuneleri kıyaslandığında kaplama kalınlığı arttıkça korozyon direncin arttığı saptanmış ve ölçüm sonuçları kaplama kalınlığıyla korozyon direnci arasında ters orantılı bir ilişki olduğunu doğrulamıştır. Ti-cad kaplamanın hidrojen gevrekliğini önlemek için avantajlı olan gözenekli yapısı korozyon için bir dezavantaj olabileceği düşünülmektedir fakat net bir sonuç için daha detaylı analizler yapılması gerektiği saptanmıştır. Genel olarak bakıldığındaysa kadmiyumum üstün direnç özellikleri bunu tolere edebilmektedir.

Çalışma koşulları göz önüne alınarak yük altında çalışmayacak parçalarda korozyon direnci istendiğinde cad kaplama uygulanması tercih edilebilir. Cıvata vb parçalar çekme gerilmelerine maruz kalacağı için Ti-cad kaplamalar kırılma riskini mimimuma indirebilir ve bu nedenle daha güvenli olduğu düşünülmektedir. İniş takımı gibi maruz kaldığı koşullar ve konumu nedeniyle korozyona oldukça yatkın olan ve sürekli farklı yönlerdeki yüklere maruz kalacak parçaların imalatında kadmiyum kaplama tercih edilmesi durumunda hidrojen uzaklaştırma fırınlamasının kritik bir karakteristik olduğu söylenebilir.

# KAYNAKLAR DİZİNİ

Anonim 1., 2002, Tel Aviv University, School of Chemiastry, Hydrogen Embrittlement, http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208_02.pdf, erişim tarihi: 12.04.2018

Anonim 2, Dokuz Eylül Üniversitesi, https://kimyaozelkonular.wordpress.com/konular/korozyon-kimyasi/ erişim tarihi: 18.03.2018

Anonim 3, Corrosionpedia, Throwing Power, https://www.corrosionpedia.com/definition/1090/throwing-power, erişim tarihi: 18.12.2017

Anonim 4, Sakarya Üniversitesi, Bölüm VI, Metal kaplamalardan istenilen özellikler ve kaplama kalitesine etki eden faktörler http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48940/43912/b%C3%B6l%C3%BCm_4_kapl_istenen_%C3%B6zellik_etki_eden_fakt.pdf , erişim tarihi: 18.03.2018

AMS-2419A.,1979, "Cadmium-Titanium Alloy Plating", SOC. Of Automotive Engineers, Warrendale, PA

Alsaran, A., 2014, Metallerde Özel Kırılganlıklar, Hasar Analizi, Erzurum Atatürk Üniversitesi

Atabay, E., 2004, Uçak motor revizyonunda kullanılan koruyucu kaplamalar, Eskişehir 1nci HİBM.K.lığı, 12 s.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Baudrand, D., 1997, Günümüzün önde gelen teknolojilerinden birisi haline gelen eski bir sanat, elektrolitik kaplama, Yüzey İşlemler, 1(1): 32-34

Berk, V., 2004, Yüzey İşlemleri Teknolojileri I, eBook, 127 s, 6-8

Bickford, J., Nassar, S., 1998, Handbook of Bolts and Bolted Joints, p 911, 100

Birnbaum,H.K.,1986, Hydrogen Embrittlement, Encyclopedia of Materials Science and Engineering, M.B. Bever, Editor, Pergamon Press, 2240

Dufour, J., 2006, An Introduction to Metallurgy (5th ed.). Cameron

Eker, A., 2008, Korozyon ve korozyondan korunma, Yıldız Teknik Üniversitesi http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Korozyon_ve_Korozyondan_Korunma.pdf, erişim tarihi: 02.04.2018

Erdir, E., Sarıkaya, Y.,2014,Temel Üniversite Kimyası,Ankara Gazi Kitabevi, s.688

Güler, K., 2003, Uçak yapılarında kullanılan malzemeler ve özelliklerinin incelenmesi, Bitirme Tezi, YTÜ Metalürji Fakültesi, 90 s.

İşdaş, O., 2010, Elektrokimyasal Korozyon İlkeleri, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası,1-3

Milli Eğitim Bakanlığı, 2011, Korozyon ve Katodik Koruma, Yayın No: 524KI0110, s.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Morrow H., 2000, Cadmium Electroplating, Metal Finishing Volume 98, Issue 1, p 210-214

Petrucci, H., Harwood, W., Herring, F., 2005, Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 2, (Çev. T. Uyar, S. Aksoy),Ankara Palme Yayıncılık, s.850

Pierre,R. R., 1999, Handbook of Corrosion Engineering Pierre R. Roberge, McGraw-Hill, p 831

Sarıkaya, Y., 2005, Fizikokimya, Ankara Gazi Kitabevi, s. 599

Sheng-Shui, W., Jing-Kun, C., Yuing-Mo, S., and Jin-Kuel, L., 1981, "Cd-Ti Electrodeposits From a Noncyanide Bath", Plating & Surface Finishing, p 68, 62

Şen, Ş., 2016, Korozyonun Elektrokimyası, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Ders Notları

Takata, K.,1963, Japanese patents SHO-35 18260 (1960) & SHO-38 20703

Todd, R. H., Allen, D. K.,Alting, L.,1994, "Surface Coating". Manufacturing Processes Reference Guide. Industrial Press. pp. 454–458. ISBN 0-8311-3049-0. Archived from the original on 2013-10-09.

TSE, 1992, Metalik kaplamalar, Elektrolitik kaplamada kullanılan terimler ve tarifler, TSE, TS 10172

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tuna, N., 2013, Çinko ve nikel kaplanmış düşük karbonlu çelik plaka ve vidaların korozyon davranışının incelenmesi, Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 135 s.

Wayback Machine. Erie Plating Company, 2009, Cadmium vs. Zinc vs. Nickel Plating Comparison

Wayback Machine. Erie Plating Company, 2008, Cadmium plating.