

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NIKELSİZ ve DÜŞÜK NIKELLİ ÇİNKO FOSFATLAMA  
PROSESLERİ İLE KAPLANAN ARAÇ DIŞ YÜZEYLERİNİN  
KOROZYON DİRENÇLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Müh. Tolga DEMİRÖZÜ

F.B.E Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

95032/1

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Prof. Dr. Salih DİNİÇER

Prof. Dr. Müzeyyen

MARSOĞLU

İSTANBUL, 2000

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	v
KISALTIMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. FOSFAT KAPLAMALARIN REAKSİYON MEKANİZMALARI.....	3
2.1 Fosforik Asitler ve Metal Fosfatlar.....	3
2.1.1 Çinko Ortofosfatlar.....	4
2.1.2 Mangan Fosfatlar.....	4
2.1.3 Demir Fosfatlar.....	4
2.2 Kaplamanın Oluşması.....	4
2.3 Hızlandırıcılar.....	12
2.3.1 Bakır ve Nikel Hızlandırıcılar.....	12
2.3.2 Oksitleyici (Yükseltgen) Hızlandırıcılar.....	12
2.3.3 Nitrat Hızlandırıcılar.....	13
2.3.4 Organik Nitro Bileşiklerle Hızlandırma.....	14
2.3.5 Fe <sup>-2</sup> Kontrolü.....	15
2.3.6 Klorat Hızlandırıcılar.....	15
2.3.7 Peroksit Hızlandırıcılar.....	16
2.3.8 Nitrit Hızlandırıcılar.....	17
2.3.9 Fiziksel Hızlandırıcılar.....	18
2.3.10 Elektriksel Hızlandırma.....	19
2.4 Alkali Metal (Bazik Metal) Fosfat Kaplamalı Sistemler.....	19
2.5 Fosfat ve Diğer Dönüşüm Kaplamaların Özellikleri.....	22
2.5.1 Kaplama Bileşimi.....	22
2.5.2 Çinko Fosfat Kaplamalar.....	24
2.5.3 Mangan Fosfat Kaplamalar.....	25
2.6 Kaplamanın Tamamlanması.....	28
2.6.1 Gaz Çıkışının Durması.....	28
2.6.2 Kaplama Ağırlığı – Zaman Eğrileri.....	29
2.6.3 Gerilimin Ölçülmesi.....	30
3. ÇİNKO FOSFATLAMA METOTLARI ve PROSES ÇALIŞMA PARAMETRELERİ.....	31
3.1 Sprey Uygulamalı Çinko Fosfatlama Prosesi.....	31
3.2 Daldırmalı Çinko Fosfatlama Prosesi.....	31
3.3 Çinko Fosfatlama Prosesi Aşamaları.....	35

3.3.1	Yağ Alma Prosesi.....	35
3.3.1.1	Serbest Alkalite Değeri.....	37
3.3.1.2	Sıcaklık.....	37
3.3.1.3	Basınç.....	37
3.3.1.4	Zaman.....	38
3.3.1.5	Banyo Ömrü.....	38
3.3.2	I. Durulama Banyosu.....	38
3.3.2.1	Sıcaklık.....	39
3.3.2.2	Basınç.....	39
3.3.2.3	Zaman.....	39
3.3.3	Aktivasyon Prosesi.....	39
3.3.3.1	Toplam Alkalite Değeri.....	40
3.3.3.2	Sıcaklık.....	40
3.3.3.3	Banyo / Süspansiyon Ömrü.....	41
3.3.3.4	pH Etkisi.....	41
3.3.3.5	Su Sertliği.....	41
3.3.4	Çinko Fosfatlama Prosesi.....	41
3.3.4.1	Serbest Asit Değeri.....	41
3.3.4.2	Toplam Asit Değeri.....	42
3.3.4.3	Hızlandırıcı Konsantrasyonu.....	42
3.3.4.4	Sıcaklık.....	43
3.3.4.5	Zaman.....	43
3.3.4.6	Banyodaki Elementlerin Konsantrasyonları.....	43
3.3.5	II. Durulama Prosesi.....	43
3.3.6	Pasivasyon Prosesi.....	44
3.3.6.1	pH Değeri.....	44
3.3.6.2	Toplam Asit Değeri.....	44
3.3.6.3	Sıcaklık.....	46
3.3.6.4	Krom Miktarı.....	46
3.3.7	Deiyonize Su İle Durulama Prosesi.....	46
3.3.7.1	pH Değeri.....	46
3.3.7.2	İletkenlik.....	46
4.	ELEKTROKOT PROSESİ.....	47
5.	ASTARLAMA ve SON KAT BOYA PROSESLERİ.....	48
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	50
6.1	Deney Programı.....	50
6.2	Çalışmada Kullanılan Malzemeler.....	50
6.2.1	Test Panelleri.....	50
6.2.2	Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	51
6.3	Banyoların Kurulması.....	53
6.3.1	Yağ Alma Banyolarının Kurulması.....	53
6.3.2	Birinci Durulama Banyolarının Kurulması.....	53
6.3.3	Aktivasyon Banyolarının Kurulması.....	53
6.3.4	Çinko Fosfatlama Banyolarının Kurulması.....	53
6.3.5	İkinci Durulama Banyolarının Kurulması.....	54
6.3.6	Pasivasyon Banyolarının Kurulması.....	54
6.3.7	Deiyonize Su İle Banyolarının Kurulması.....	54
6.4	Banyoların Çalışma Parametrelerinin Kontrolü.....	55

6.4.1	Yağ Alma Banyolarının Çalışma Parametreleri.....	55
6.4.1.1	Serbest Alkalite Değeri.....	55
6.4.1.2	Sıcaklık.....	56
6.4.1.3	Zaman.....	56
6.4.2	Birinci Durulama Banyolarının Çalışma Parametreleri.....	56
6.4.3	Aktivasyon Banyolarının Çalışma Parametreleri.....	57
6.4.3.1	Toplam Alkalite Değeri.....	57
6.4.3.2	Sıcaklık.....	58
6.4.3.3	Zaman.....	59
6.4.3.4	pH Değeri.....	59
6.4.4	Çinko Fosfatlama Banyolarının Çalışma Parametreleri.....	60
6.4.4.1	Toplam Asit Değeri.....	60
6.4.4.2	Serbest Asit Değeri.....	60
6.4.4.3	Hızlandırıcı Konsantrasyonu.....	61
6.4.4.4	Sıcaklık.....	62
6.4.4.5	Zaman.....	62
6.4.4.6	Çinko Fosfat Banyolarındaki Elementlerin Analizi.....	63
6.4.5	İkinci Durulama Banyolarının Çalışma Parametreleri.....	64
6.4.6	Kromsuz ve Kromlu Pasivasyon Banyolarının Çalışma Parametreleri.....	66
6.4.6.1	pH Değeri.....	66
6.4.6.2	Sıcaklık.....	66
6.4.6.3	Zaman.....	66
6.4.6.4	Bakır Miktarı.....	67
6.4.6.5	Toplam Asit Değeri.....	68
6.4.6.6	Krom Miktarı.....	69
6.4.7	Deiyonize Su İle Durulama Banyolarının Çalışma Parametreleri.....	70
6.5	Test Panellerine Uygulanan Testler.....	71
6.5.1	Kaplama Ağırlığı.....	71
6.5.2	Kaplama Bileşimlerinin Analizi.....	73
6.5.3	Kristal Büyüklüğü ve Yoğunluğunun İncelenmesi.....	75
6.5.4	Çinko Fosfat Kaplı Test Panellerinin Tuzlu Sis Dayanım Testi.....	78
7.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	81
	KAYNAKLAR.....	83
	EKLER.....	86
Ek 1	Çinko Fosfatlama Banyolarındaki Elementlerin Analiz Raporları.....	87
Ek 2	Nikelsiz ve Düşük Nikelli Çinko Fosfatlama Proseslerinin Pasivasyon Banyolarındaki Bakır Konsantrasyonunu Hesaplamak İçin Kullanılan Raporlar.....	137
Ek 3	Kaplama Bileşimlerinin Hesaplanmasında Kullanılan Raporlara Bir Örnek.....	145
	ÖZGEÇMİŞ.....	170

## SİMGE LİSTESİ

$A_{TP}$	Test panelinin alanı ( $m^2$ )
$C_{Cu}$	Bakırın banyo içindeki konsantrasyonu (ppm)
$C_E$	Elementin banyo içindeki konsantrasyonu (g/l)
$C_F$	Banyodaki fosfor konsantrasyonu (g/l)
$C_H$	Hızlandırıcı konsantrasyonu (g/l)
$C_{PO4}$	Banyodaki fosfat konsantrasyonu (g/l)
$K$	Disasiyasyon sabiti
$S_0$	Seyreltme oranı
$S$	0.1 N NaOH sarfiyatı (ml)
$M_I$	Çinko fosfatlama sonrası test panelinin ağırlığı (g)
$M_S$	Krom (VI) oksit çözeltisinde bekletildikten sonraki test panelinin ağırlığı (g)
$V_{KÇ}$	Kaplamanın çözüldüğü krom (VI) oksit çözeltisinin hacmi (l)
$U/2$	Korozyon çizgisinin bir tarafı (mm)
$\beta$	Elementin cihaz tarafından okunan konsantrasyonu (ppm)
$\delta$	Elementin cihaz tarafından okunan konsantrasyonu (g/l)
$\delta_{Cu}$	Bakırın cihaz tarafından okunan konsantrasyonu (ppm)

## KISALTMA LİSTESİ

A	Sprey uygulamalı çalışmaların yapıldığı otomobil üreticisi
ASTM	Amerikan test ve materyaller kurumu
ICP-AES	İndüksiyonla birleştirilmiş plazmalı atomik emisyon spektroskopisi
HAS	Hidroksil amonyum sülfat
KA	Kaplama ağırlığı
KEY	Kaplama içindeki elementin yüzdesi
SEM	Tarama elektron mikroskop

19



## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Fosfatlama reaksiyonunun şematik gösterimi.....7
Şekil 2.2	Fosfat kaplamaların oluşum aşamaları.....8
Şekil 2.3	5,10,15,20,30,60 saniyelik çinko fosfat spreyi sonundaki kristal yapıları.....11
Şekil 2.4	Sprey ve daldırmalı sistemlerde nitrit hızlandırıcılı çinko fosfatlama prosesinin kinetiği.....18
Şekil 2.5	Kaplama kinetiği üzerine hızlandırıcının etkisi.....21
Şekil 2.6	SEM ile çekilmiş çeşitli fosfat kaplamaların fotoğrafları.....28
Şekil 2.7	Kaplama ağırlığı-zaman eğrileri.....30
Şekil 2.8	6.4 g/l ZnO, 14.9 g/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 3 g/l HNO <sub>3</sub> ve 11.03 g/l Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> içeren çözeltinin gerilim zaman eğrisine sıcaklığın etkisi.....30
Şekil 3.1	Sprey uygulamalı çinko fosfat prosesinin akım şeması.....32
Şekil 3.2	Daldırmalı çinko fosfat proseslerinde fosfatlama havuzu.....33
Şekil 3.3	Daldırmalı çinko fosfatlama prosesinin akış şeması.....34
Şekil 3.4	Islatıcıların yüzeydeki yağı çözmesi.....36
Şekil 3.5	Pasivasyon maddesinin (Cr <sup>+6</sup> ) etki mekanizması.....45
Şekil 5.1	Sac üzerine yapılan kaplamaların kesiti.....49
Şekil 6.1	Nikelsiz kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı.....75
Şekil 6.2	100 ppm Nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı.....76
Şekil 6.3	200 ppm Nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı.....76
Şekil 6.4	300 ppm Nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı.....77
Şekil 6.5	700 ppm Nikel içeren krom pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı.....77
Şekil 6.6	“A” otomobil üreticisi firmasına ait spreysel uygulamalı 700 ppm Nikel içeren krom pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı.....78
Şekil E1.1	Çinko elementine ait kalibrasyon raporu.....87
Şekil E1.2	Fosfor elementine ait kalibrasyon raporu.....88
Şekil E1.3	Nikel elementine ait kalibrasyon raporu.....89
Şekil E1.4	Demir elementine ait kalibrasyon raporu.....90
Şekil E1.5	Mangan elementine ait kalibrasyon raporu.....91
Şekil E1.6	Çinko elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....92
Şekil E1.7	Fosfor elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....93
Şekil E1.8	Nikel elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....94
Şekil E1.9	Demir elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....95
Şekil E1.10	Mangan elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....96
Şekil E1.11	Standart çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....97
Şekil E1.12	Standart çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....98
Şekil E1.13	Standart çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....99
Şekil E1.14	Standart çözelti içindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....100
Şekil E1.15	Standart çözelti içindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....101
Şekil E1.16	Şahit çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....102
Şekil E1.17	Şahit çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....103
Şekil E1.18	Şahit çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....104
Şekil E1.19	Şahit çözelti içindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....105

Şekil E1.20	Şahit çözelti içindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	106
Şekil E1.21	0 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	107
Şekil E1.22	0 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	108
Şekil E1.23	0 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	109
Şekil E1.24	0 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	110
Şekil E1.25	0 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	111
Şekil E1.26	100 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	112
Şekil E1.27	100 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	113
Şekil E1.28	100 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	114
Şekil E1.29	100 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	115
Şekil E1.30	100 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	116
Şekil E1.31	200 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	117
Şekil E1.32	200 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	118
Şekil E1.33	200 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	119
Şekil E1.34	200 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	120
Şekil E1.35	200 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	121
Şekil E1.36	300 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	122
Şekil E1.37	300 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	123
Şekil E1.38	300 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	124
Şekil E1.39	300 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	125
Şekil E1.40	300 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	126
Şekil E1.41	700 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	127
Şekil E1.42	700 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	128
Şekil E1.43	700 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	129
Şekil E1.44	700 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	130
Şekil E1.45	700 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	131

Şekil E1.46	“A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	132
Şekil E1.47	“A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	133
Şekil E1.48	“A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	134
Şekil E1.49	“A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	135
Şekil E1.50	“A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	136
Şekil E2.1	Bakır elementine ait kalibrasyon raporu.....	137
Şekil E2.2	Bakır elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....	138
Şekil E2.3	Standart çözeltinin konsantrasyonunu gösteren rapor.....	139
Şekil E2.4	Şahit çözeltinin konsantrasyonunu gösteren rapor.....	140
Şekil E2.5	0 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesinin pasivasyon banyosundan alınan numune içindeki bakır miktarını gösteren rapor.....	141
Şekil E2.6	100 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesinin pasivasyon banyosundan alınan numune içindeki bakır miktarını gösteren rapor.....	142
Şekil E2.7	200 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesinin pasivasyon banyosundan alınan numune içindeki bakır miktarını gösteren rapor.....	143
Şekil E2.8	300 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesinin pasivasyon banyosundan alınan numune içindeki bakır miktarını gösteren rapor.....	144
Şekil E3.1	Çinko elementine ait kalibrasyon raporu.....	145
Şekil E3.2	Fosfor elementine ait kalibrasyon raporu.....	146
Şekil E3.3	Nikel elementine ait kalibrasyon raporu.....	147
Şekil E3.4	Demir elementine ait kalibrasyon raporu.....	148
Şekil E3.5	Mangan elementine ait kalibrasyon raporu.....	149
Şekil E3.6	Çinko elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....	150
Şekil E3.7	Fosfor elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....	151
Şekil E3.8	Nikel elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....	152
Şekil E3.9	Demir elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....	153
Şekil E3.10	Mangan elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor.....	154
Şekil E3.11	Standart çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	155
Şekil E3.12	Standart çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	156
Şekil E3.13	Standart çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	157
Şekil E3.14	Standart çözelti içindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	158
Şekil E3.15	Standart çözelti içindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	159
Şekil E3.16	Şahit çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor.....	160
Şekil E3.17	Şahit çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor.....	161
Şekil E3.18	Şahit çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor.....	162
Şekil E3.19	Şahit çözelti içindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor.....	163
Şekil E3.20	Şahit çözelti içindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor.....	164
Şekil E3.21	0 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan 1 no.lu test panellinin kaplama bileşimindeki çinko miktarını gösteren rapor.....	165
Şekil E3.21	0 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan 1 no.lu test panellinin kaplama bileşimindeki fosfor miktarını gösteren rapor.....	166
Şekil E3.21	0 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan 1 no.lu test panellinin kaplama bileşimindeki nikel miktarını gösteren rapor.....	167
Şekil E3.21	0 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan 1 no.lu test panellinin kaplama bileşimindeki demir miktarını gösteren rapor.....	168
Şekil E3.21	0 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan 1 no.lu test panellinin kaplama bileşimindeki mangan miktarını gösteren rapor.....	169

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Çeşitli oranlarda $\text{NO}_3:\text{PO}_4$ içeren çözeltilerden oluşan çamur.....	14
Çizelge 2.2 Sekonder ve tersiyer fosfatların disasiasyon sabitleri.....	22
Çizelge 2.3 Fe,Zn ve Al üzerindeki fosfat kaplamaların faz bileşenleri.....	23
Çizelge 2.4 Karıştırma derecesinin kaplamalardaki hopeit ve fosfofillit oranına Etkisi.....	24
Çizelge 6.1 Kullanılan sacın kimyasal analizi.....	51
Çizelge 6.2 Yağ alma banyolarının serbest alkalite değerleri.....	55
Çizelge 6.3 Yağ alma banyolarının sıcaklık değerleri.....	56
Çizelge 6.4 Yağ alma banyolarının çalışma zamanları.....	57
Çizelge 6.5 Birinci durulama banyolarının çalışma parametreleri.....	57
Çizelge 6.6 Aktivasyon banyolarının toplam alkalite değerleri.....	58
Çizelge 6.7 Aktivasyon banyolarının sıcaklık değerleri.....	58
Çizelge 6.8 Aktivasyon banyolarının çalışma zamanları.....	59
Çizelge 6.9 Aktivasyon banyolarının pH değerleri.....	59
Çizelge 6.10 Çinko fosfat banyolarının toplam asit değerleri.....	60
Çizelge 6.11 Çinko fosfat banyolarının serbest asit değerleri.....	60
Çizelge 6.12a Granodine 2748 kullanılan banyolardaki hızlandırıcı konsantrasyonları.....	62
Çizelge 6.12b Granodine 952 ve 958 kullanılan banyolardaki hızlandırıcı miktarı.....	62
Çizelge 6.13 Çinko fosfat banyolarının sıcaklık değerleri.....	63
Çizelge 6.14 Çinko fosfat banyolarının çalışma zamanları.....	63
Çizelge 6.15 Çinko fosfat banyolarındaki elementlerin analizleri.....	65
Çizelge 6.16 İkinci durulama banyolarının çalışma parametreleri.....	66
Çizelge 6.17 Pasivasyon banyolarının pH değerleri.....	67
Çizelge 6.18 Kromsuz pasivasyon banyolarındaki bakır miktarları.....	68
Çizelge 6.19a Kromsuz pasivasyon banyolarının toplam asit değerleri.....	69
Çizelge 6.19b Kromlu pasivasyon banyolarında krom miktarları.....	70
Çizelge 6.20 Deiyonize su ile durulama banyolarına ait pH ve iletkenlik değerleri.....	70
Çizelge 6.21 Çinko fosfatlama prosesleri sonunda test panellerinin kaplama Ağırlıkları.....	72
Çizelge 6.22 Çinko fosfat kaplı test panellerinin kaplama bileşimleri.....	74
Çizelge 6.23 480 saat sonunda tuzlu sis dayanım testi sonucunda test panellerindeki korozyon ilerlemesi.....	79
Çizelge 6.23 960 saat sonunda tuzlu sis dayanım testi sonucunda test panellerindeki korozyon ilerlemesi.....	79

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması boyunca beni yönlendiren, gerek lisans gerekse yüksek lisans öğrenimim boyunca her türlü desteğini ve yardımını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e, tezin bana verilmesindeki katkılarından dolayı Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, öğrenim hayatımın lisans ve yüksek lisans aşamalarında yetişmemi ve yönlenmemi sağlayan tüm saygıdeğer Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine, Türk Henkel ve Cognis'in bütün olanaklarından yararlanmamı sağlayan, her türlü pratik ve teorik çalışmada yardımcı olan Türk Henkel Yüzey Teknolojileri Pazarlama Bölüm Yöneticisi Metalurji Y. Mühendisi Sayın Cengiz AY'a, Ufuk ALBAHA'ya, deneysel çalışmalarda her türlü yardımı yapan Cognis Analitik Kimya Laboratuvarı sorumluları Kimya Müh. Sayın Güzide BİNİRÇİÇEK ve Kimyager Leyla YILMAZ'a , tez çalışmam sırasında her türlü problemi çözmeme yardımcı olan Sayın Soley SEZGİN'e ve de her zaman yanımda oldukları için sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## ÖZET

Günümüzde, otomotiv sanayinde araç dış yüzeylerini korozyondan korumak için başvurulan gerek daldırmalı gerekse spreysel uygulamalı çinko fosfatlama proseslerinde , çevreye ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinen nikel ve krom kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, nikelsiz (0 ppm) ve düşük nikelli (100, 200, 300 ppm) daldırmalı çinko fosfatlama prosesleriyle (krom içermeyen) kaplanan araç dış yüzeylerinin korozyon performansları nikel (500-700 ppm), krom içeren daldırmalı ve spreysel uygulamalı çinko fosfatlama prosesleriyle kaplanan yüzeylerle karşılaştırılmıştır.

Kaplama ağırlıklarının, bileşenlerinin, kristal yapılarının incelenmesi ve tuzlu sise dayanım testi (ASTM B117, 1994) sonucunda nikelsiz ve düşük nikelli çinko fosfatlama prosesleriyle kaplanan araç dış yüzeylerinin korozyon performanslarının , daldırmalı ve spreysel uygulamalı işlemlerle kaplanan yüzeylerden farklı olmadığı, limit değerleri arasında bulunmuştur. Bu bağlamda, gelişen çevre bilinci içinde insana ve doğaya zararlı olmayan nikelsiz veya düşük nikelli çinko fosfatlama proseslerine geçmek kaçınılmazdır.



## **ABSTRACT**

In today's automotive industry in order to protect car bodies from corrosion, spray or immersion type zinc phosphating processes are applied. In both types, nickel and chrome are widely used though they are harmful to human health and environment.

In this study, car bodies's corrosion performance, coated by no nickel (0 ppm) and low nickel (100, 200, 300 ppm) immersion type zinc phosphating (without chrome passivation) processes, are compared to the bodies that coated by spray and immersion type processes including nickel (500-700 ppm) and chrome.

After analyzing coating weight, composition, morphology of the crystals and salt spray test (ASTM B117, 1994) corrosion performance of car bodies, coated by no nickel and low nickel processes, are as good as the ones coated by spray and immersion phosphating processes including nickel and chrome.

In developing environment consciousness, it is inevitable to exceed no nickel or low nickel processes since they give no harm to nature and human health.



## 1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde otomotiv sanayinde korozyon önleyici olarak; koruyucu yağlar, boya sistemleri, organik ve plastik kaplamalar ile vakslar kullanılır. Çinko fosfatlama prosesinin, metal yüzeylerini korozyondan korumak ve sonradan boya uygulamalarında uygun zemin oluşturmak için kullanımı 1920' lere dayanır.

Fosfatlama prosesinde; yüzeyi temizleyerek boya ve organik tabakanın homojen olarak dağılması sağlamak, alüminyum ve galvaniz gibi yapışma problemi olan yüzeylerde boya tutunmasını mümkün kılmak, koruyucu tabakanın korozyon direncini artırmak ve herhangi bir şekilde metal yüzeyinde başlayan korozyonun ilerlemesini yavaşlatarak durdurmak hedeflenir.

Fosfatlama tipleri üç ana gruba ayrılır: Demir fosfat, çinko fosfat ve mangan fosfat. Fosfat kaplama; boya yapışmasını artırarak, suyun metal yüzeyine difüzyonunu ve herhangi bir şekilde başlayan korozyonun ilerlemesini engelleyerek, boyanın darbe direncini ve esnekliğini artırır. Kaplamalar, daldırma ve sprey uygulamalarıyla meydana getirilir.

Otomotiv sanayinde fosfatlama prosesiyle metal yüzeyinde çinko fosfat kaplamasının oluşması amaçlanır. Çünkü çinko fosfat tabakası, yüzeyde boya yapışmasını artırarak ve boya filmi kırıldığında boya altı korozyon ilerlemesini önler (Albaha, 1998).

Genel tanımıyla çinko fosfat tabakası, asidik ortamda metal yüzeyinin fosforik asit ve çinko bileşiğiyle reaksiyona girmesiyle oluşur. Asidik çinko fosfat bileşiğinin metal yüzeyinde nötralize olmasıyla çinko fosfat kristalleri metal yüzeyine çöker. Bu esnada çinko, banyoda çinko-nikel, çinko-mangan- nikel kompozisyonunda bulunabilir. Çinko fosfat tabakasının özellikleri büyük ölçüde metal yüzeyinin koşullarına bağlıdır. Metal yüzeyinde bulunabilecek herhangi bir madde veya özellik çinko fosfat reaksiyonu önleyebilir veya geciktirebilir. Bunun sonucunda da elektrokot, astar ve son kat boyama proseslerinde yapışma problemleri çıkaran uniform olmayan tabaka meydana gelir (Krauss ve David, 1990).

Çinko fosfatlama proseslerinde, nikel ve krom gibi ağır metaller kullanılmaktadır. Nikelin, kaplama oluşumu esnasında sac üzerinde  $4Zn(OH)_2ZnCl_2$  bileşiğini oluşturduğu ve bu bileşiğinde korozyon direncini arttırdığı ileri sürülmüştür (Ishii ve Miyawaki, 1997). Krom ise pasivasyon banyolarında çinko fosfat kristalleri arasında kalan boşlukları doldurmak için

kullanılır. Ancak krom (IV) çevreye son derece zararlı bir madde olduğundan, havada ve atık suda nikel oranının da kanunlar tarafından sınırlandırıldığından dolayı çinko fosfatlama prosesinin çevreye uygunluğu sağlanarak doğayla dost bir prosese dönüştürülmesi şarttır.

Bu çalışmada daldırılmalı nikelsiz ( 0 ppm) ve düşük nikelli (100, 200, 300 ppm) çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamalarla, daldırılmalı ve "A" otomobil üreticisine ait sprey uygulamalı 700 ppm nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamaların özellikleri ve korozyon dirençleri karşılaştırılmıştır. Nikelsiz ve düşük nikelli çalışmalarda pasivasyon banyolarında krom kullanılmamıştır. Yapılan denemeler sonucunda nikelsiz ve kromsuz çinko fosfatlama prosesiyle sac yüzeylerde korozyona karşı etkili bir koruma sağlandığı bulunmuştur.



## 2. FOSFAT KAPLAMALARIN REAKSİYON MEKANİZMALARI

### 2.1 Fosforik Asitler ve Metal Fosfatlar

Ortofosforik asit olan,  $H_3PO_4$ , üç bazlı asittir. Bir başka deyişle yer değiştirebilen üç tane hidrojen atomu vardır. Her üç hidrojen atomunun  $25\text{ }^\circ\text{C}$  'deki disosiyasyon sabitlerinin değerleri Van Wazer (1958) tarafından aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmiştir.

$$K_1 = 0.7101 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 7.99 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.8 \cdot 10^{-13}$$

Bu eşitliklerden de anlaşılacağı gibi sadece birinci hidrojenin çözünmeye eğilimi vardır.

Tek değerlikli herhangi bir metalin , M , meydana getirebileceği fosfat bileşikleri şunlardır;

$MH_2PO_4$  ..... Primer

$M_2HPO_4$  ..... Sekonder

$M_3PO_4$  ..... Tersiyer

Ayrıca pek çok asidik ve bazik tuzlar tanımlanmıştır.

Üç adet sodyum ortofosfatın  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ve  $10\text{ g / l}$  'deki pH değerleri ; alkali metal primer fosfatlarının asidik reaksiyon , sekonder fosfatların hafif bazik reaksiyon , tersiyer fosfatların güçlü bazik reaksiyon verdiklerini gösterir.

	Tuz	pH
Primer .....	$NaH_2PO_4$	5.6
Sekonder .....	$Na_2HPO_4$	8.3
Tersiyer .....	$Na_3PO_4$	11.9

İki değerlikli metal fosfatlar ise aşağıda belirtilmiştir.

$M(H_2PO_4)_2$  ..... Primer

$MHPO_4$  ..... Sekonder

$M_3(PO_4)_2$  ..... Tersiyer

Metal yüzeyleri üzerindeki kristal fosfat kaplamasının oluşumu ; demir , manganez ve çinko fosfatların çözünürlüklerine bağlıdır. Genellikle, bu metallerin primer fosfat bileşikleri suda çözünür , sekonder fosfatları kısmen çözünür ve tersiyer fosfatları suda çözünmezler (Freeman,1986).

### 2.1.1 Çinko Ortofosfatlar

Salmon ve Terrey (1950) aşağıdaki beş adet çinko fosfatı tanımlamışlardır.

1. Çinko Diasit primer fosfat .....  $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_3PO_4$
2. Çinko Primer fosfat dihidrat .....  $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
3. Çinko Sekonder fosfat monohidrat .....  $ZnHPO_4 \cdot H_2O$
4. Çinko Sekonder fosfat trihidrat .....  $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$
5. Çinko Tersiyer fosfat tetrahidrat .....  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Bunların içinden sadece sekonder fosfat trihidrat ve tersiyer fosfat tetrahidrat kararlıdır. Tersiyer fosfat tetrahidrat doğada hopeit halinde bulunur ve seyreltik çinko primer fosfat çözeltilerinde çöktürülür.

### 2.1.2 Mangan Fosfatlar

Mangan primer fosfata,  $Mn(H_2PO_4)$ , 2.5 mol kristalize su içeren susuz tuz halinde bulunur. Sekonder fosfat trihidrat,  $MnPO_4 \cdot 3H_2O$ , ve tersiyer fosfatın diğer hidratlarının,  $Mn_3(PO_4)$ , eklenmesiyle, kararlı sekonder – tersiyer fosfat;  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 2MnHPO_4 \cdot 5H_2O$  oluşur. Sekonder – tersiyer fosfatlar kolaylıkla seyreltik çözeltilerden ayrılır ve negatif çözünürlük özellikleri vardır.

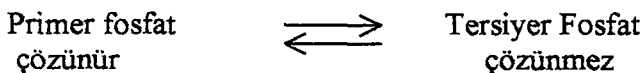
### 2.1.3 Demir Fosfatlar

Demirin iki ayrı değerlilikte bulunması, iki ayrı tipte tuz oluşumuna neden olur. Başlıca  $Fe^{+2}$  fosfatlar; tersiyer fosfatoktahidrat veya vivianit  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , sekonder fosfatmonohidrat  $FeHPO_4 \cdot H_2O$ , ve primer fosfatdihidrat  $Fe(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$  'dır.

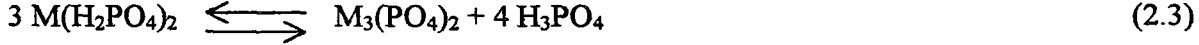
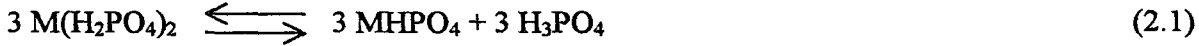
$Fe^{+3}$  fosfatlar; tersiyer fosfat  $FePO_4$  dışında, asit çözeltileri hariç, çözünmezler. Bilinen bir diğer primer tuz ise  $Fe(H_2PO_4)_3$  'dür (Vega vd., 1997).

## 2.2 Kaplamanın Oluşması

Fosfat kaplamalarının oluşum mekanizmaları oldukça karışık olsa da, tüm proses ağır metal fosfat çözeltilerinin aşağıdaki temel dengesine dayanır.



Ağır metal fosfat çözeltileri sıcaklığın ve pH değerindeki artışın etkisiyle ayrışarak ; serbest fosforik asit ile beraber sekonder ve tersiyer tuzları oluşturur.



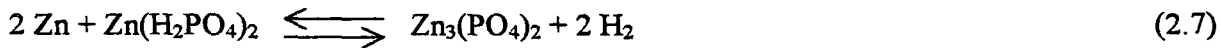
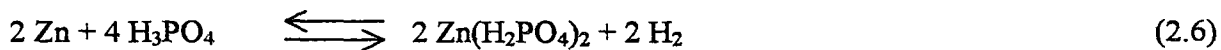
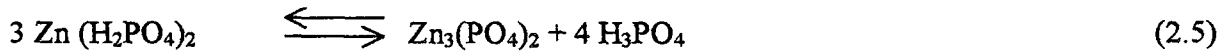
Sıcaklığın artmasıyla dengenin yönü soldan sağa kayar. Eğer fosfat bileşiğinin bileşimindeki metalle aynı olan veya olmayan herhangi bir M metali; primer çözeltilisiyle temas haline geçerse ortamda bulunan serbest fosforik asitle reaksiyona girer.



(2.4) numaralı eşitlikte fosforik asidin tükenmesiyle, (2.1) ve (2.2) numaralı eşitliklerdeki denge sağa kayar ve çözünmeyen sekonder ve/veya tersiyer fosfat, metal – çözeltili ara yüzeyine çöker. Çözünmeyen fosfatın büyük bir kısmı kimyasal olarak metal yüzeyine bağlanır, az miktarı ise çamur halinde çöker.

Bununla birlikte, hidroliz dengesi konsantrasyona bağlıdır ve düşük konsantrasyonlarda hidroliz artar. Eğer gereğinden daha fazla serbest fosforik asit banyoda bulunursa, ara yüzeyde asidin nötralizasyonu daha uzun zaman alır ve daha fazla miktarda metal çözünür. Çalışılan sıcaklık ve konsantrasyonda , hidroliz dengesini korumak için fosfat banyoları yeterli miktarda fosforik asit içerecek şekilde dizayn edilir. Bu tip banyolara “dengede banyo” denilir.

En basit hal olan, çinko üzerine çinko fosfat kaplaması oluşum reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde gösterilmiştir (Freeman, 1986).

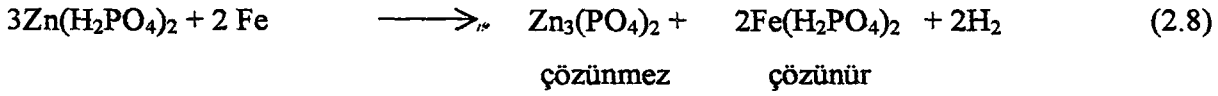


$(M^2)HPO_4$  veya  $(M^2)_3(PO_4)_2$  bileşiklerini oluşturan  $M^2$  metalinin primer fosfat çözeltisi,  $M^1$  metali üzerinde kaplama oluşturması sırasında ; az bir oranda  $M^1$  metalinin fosfat bileşimlerinde kaplama bünyesine dahil olur. Bununla beraber, (2.4) numaralı reaksiyonda da

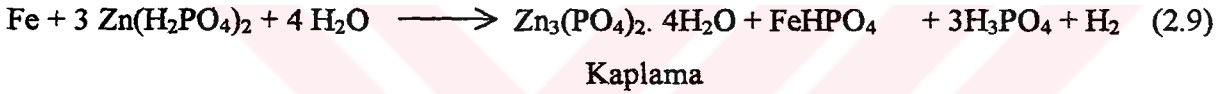
görüldüğü gibi banyoda  $M^1$  metalinin primer fosfat bileşikleri meydana gelir. Bu bakımdan karışık tuzları hesaba katmazsak, bazik tuzlar ve çift tuzlar , aşağıdaki tuzları elde edebiliriz.



$Fe^{+2}$ , çözeltide ve kaplamada bulunduğu zamanlarda ise olaylar daha karmaşıklar .



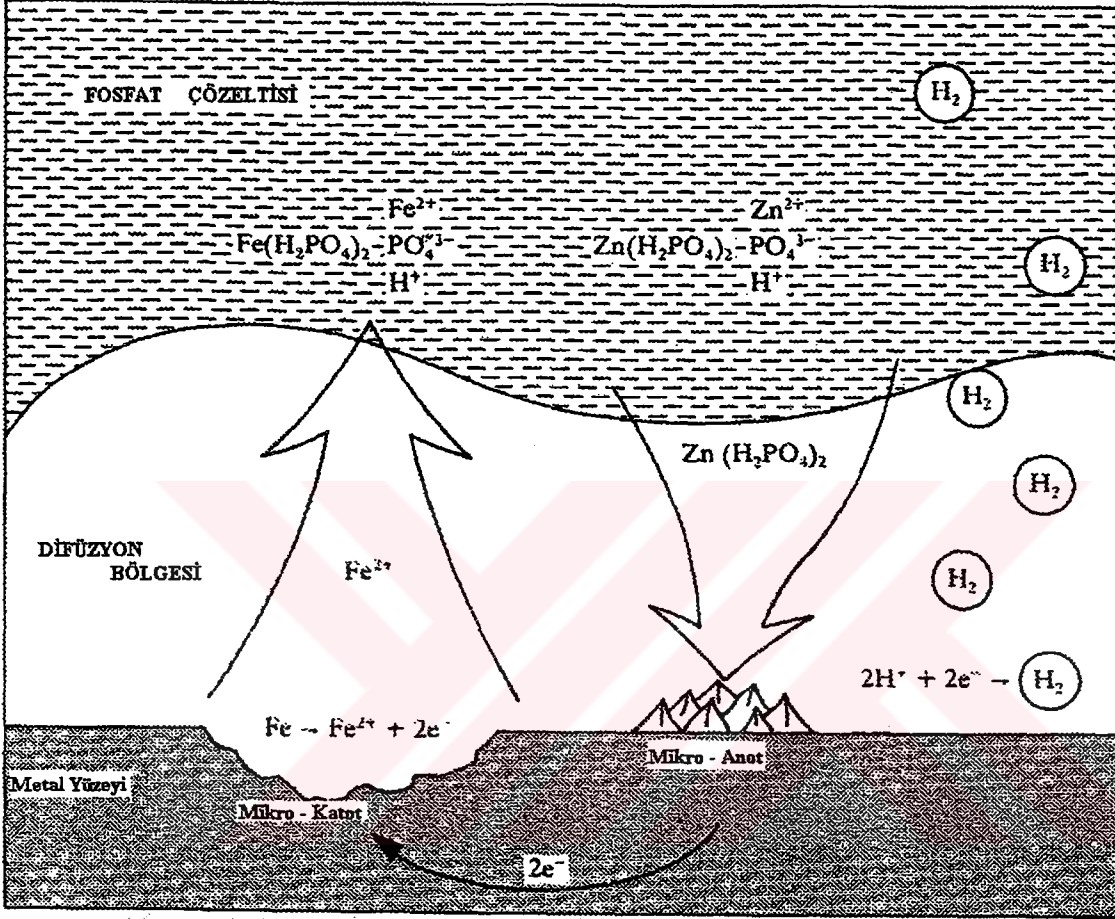
Van Wazer (1958), demir yüzeyinde çinko fosfat kaplamasının oluşumuna dair yaklaşımı aşağıdaki reaksiyon eşitliğinde gösterilmiştir.



Taze hazırlanmış banyoda ; çinko fosfat kaplamanın rengi gri iken banyoda demir miktarı arttıkça kaplamanın rengi koyulaşır. Demir ve mangan fosfat kaplamalar , çinko fosfat kaplamalara göre daha sert ve grimsi- siyah renktedirler.

Kaplamaların oluşma hızları incelendiğinde , çinko fosfat banyolarında kaplama oluşma hızı , hızlandırıcı bulunmayan demir ve mangan banyolarına göre daha hızlıdır. Bunun nedeni çinko sekonder fosfatın kararsızlığıdır. Primer çinko fosfatın hidrolizi sonucu (2.3) numaralı reaksiyon eşitliğinde olduğu gibi ya direkt tersiyer fosfat oluşur yada proses çok hızlı bir şekilde (2.1) ve (2.2) numaralı reaksiyonlarından sırasıyla geçer. Bu son iki reaksiyon demir içinse yavaş meydana gelir. Drysdale'e (1954) göre, bünyelerindeki demirden dolayı demir ve mangan fosfatların korozyon dirençleri çinko fosfata göre daha fazladır. Bir çok araştırmacıya göre ; - bunların başlıcaları Roesner ve Kause (1941) ve Machu (1943) – çinko ve mangan fosfat kaplamalarda az miktarda demir bulunması , gözenekliliği azaltıp , korozyon direncini arttıracığı için yararlı olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ancak kaplama içinde demir yüzdesi arttıkça kaplamayı negatif yönde etkilemeye başlar ve demir yüzdesi molce banyonun % 30 –40 'ına ulaşıncaya gözeneklilik artarak korozyon direnci azalır ve bunun sonucunda da banyo kullanım dışı kalır (Weng vd., 1997).

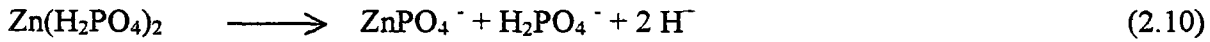
Esasen fosfatlama , Şekil 2.1 'de de gösterildiği üzere mikro – anot(lar)da metal çözünmesinin ve hidrojen çıkışının , bunu takiben mikro- katot(lar)da ise hidroliz ve çözünmeyen fosfatın çöktüğü elektrokimyasal bir olaydır.



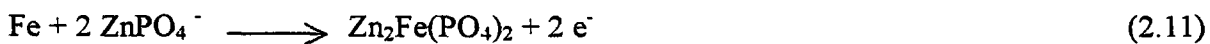
Şekil 2.1 Fosfatlama reaksiyonunu şematik gösterimi (Freeman, 1986)

Metal saldırıları çoğunlukla, Machu (1943) tarafından yüksek enerjili bölgeler veya aktif merkezler olarak tanımlanan, tanecik sınırlarında gerçekleşir. Yoshihara ve Okita (1983), X-ışını difraksiyonu çalışmaları sonucunda ,  $Fe^{-2}$  ve  $Fe^{-3}$  bileşiklerini içeren bir alt tabakanın primer oksidasyon aşaması sayesinde oluştuğunu ispatlamışlardır.

Guenbour vd. (1999) , (2.10) numaralı reaksiyonda da görüleceği gibi, çinko fosfatlama sırasında açığa çıkan fosfat iyonunun muhtemel etkilerine dikkat çekmişlerdir.



Anodik yüzeydeki reaksiyon ise ;

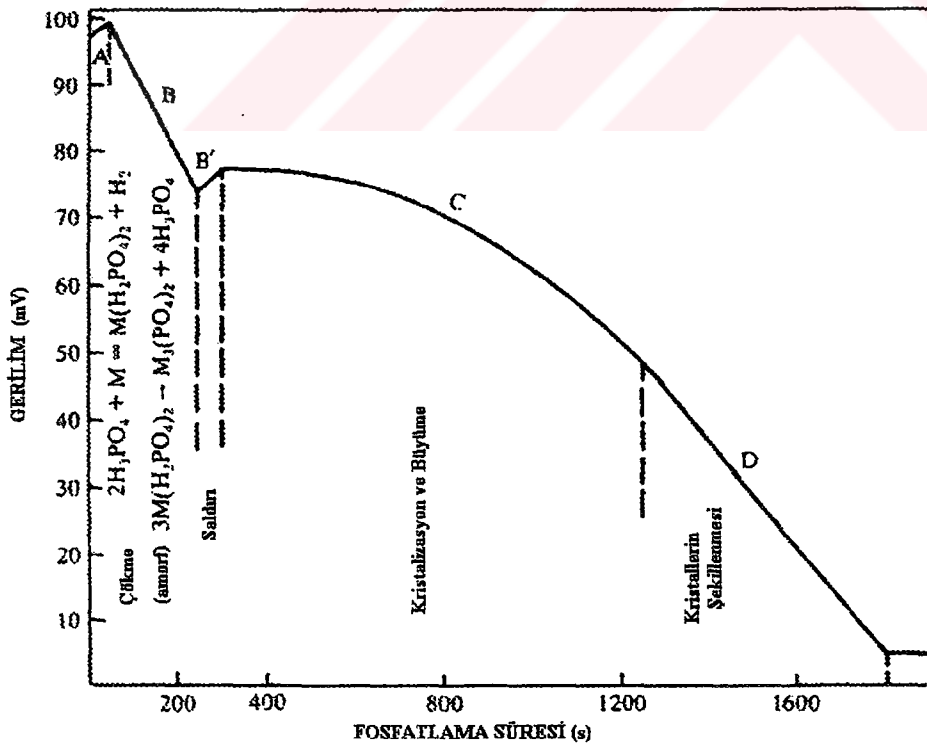


Demirin anodik çözünmesi ilerledikçe , çinko fosfat tabakasından geçebilir ve ilave film tabakası oluşumuna katılabilir. Mikro- katodik bölgelerde ise,  $ZnPO_4^-$  konsantrasyonunun artışı ile asidite azalır ve  $Zn_3(PO_4)_2$  'ün çözünürlüğü , daha sonraki aşamalarda  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  (hopeit) olarak çöktürülerek aşılır.

Çok sayıda araştırmacı tarafından , çinko demir fosfatın ,  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  (fosfollit) , çinko fosfat tabakalarında bulunduğu belirtilmiştir. Bunlardan biri olan, Cheever (1967), hopeit ve fosfollit arasındaki ilişkinin karıştırma derecesinden etkileneceğini savunmuştur. Minimum karışma olduğu durumlarda, yüksek konsantrasyonlu  $Fe^{+2}$ , metal – çözelti ara yüzeyinde birikerek çinko-demir fosfat içinde yeniden çoğalabilir.

Ghali ve Potvin (1972), gerilim- zaman ilişkisi ile kaplama özellikleri arasında bir bağlantı kurarak , kaplamanın dört aşamada oluştuğunu belirtmişlerdir.

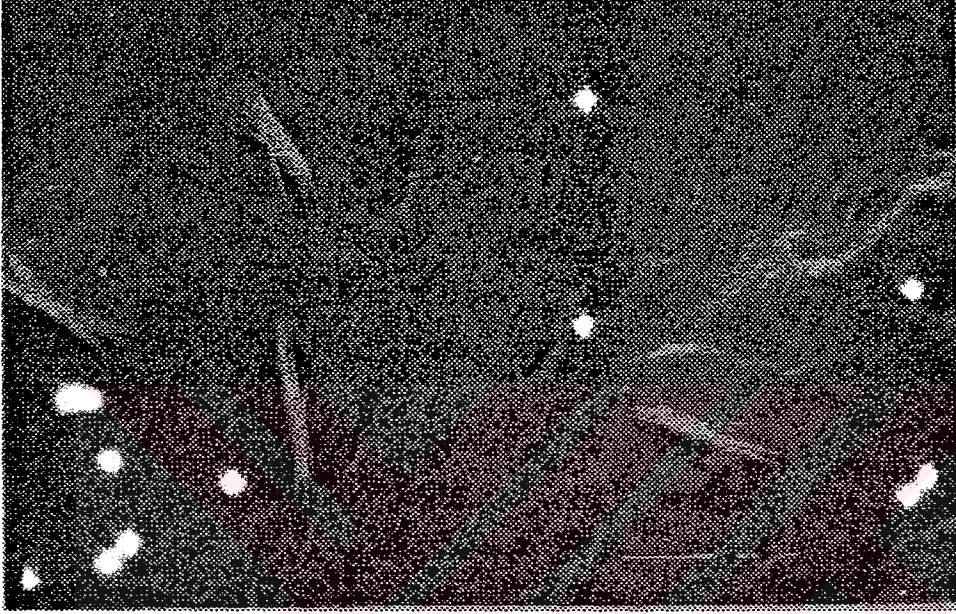
1. Metal (çelik ) üzerine elektrokimyasal saldırı
2. Amorf çökme
3. Kristalizasyon ve büyüme
4. Kristallerin şekillenmesi( yeniden organize olması)



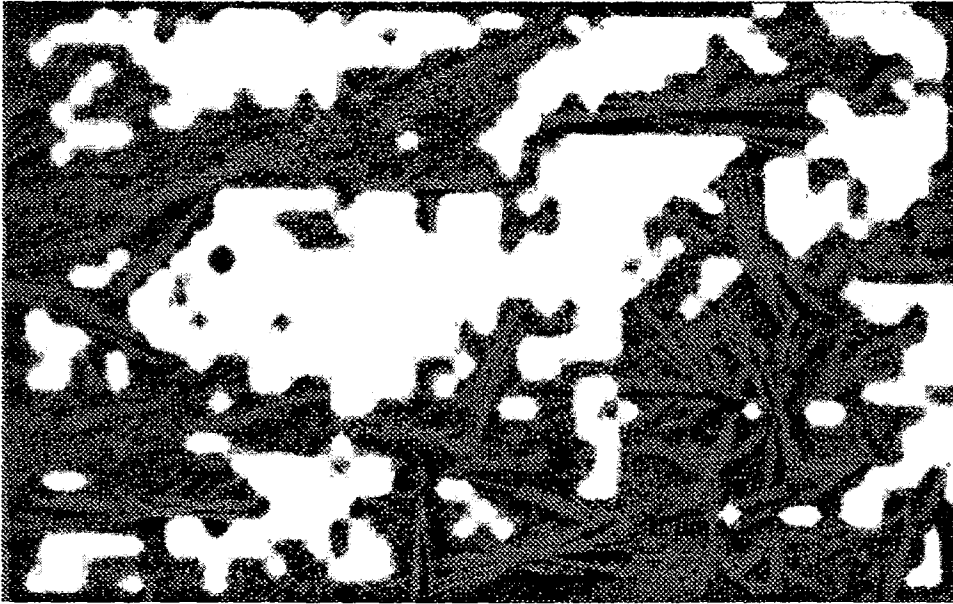
Şekil 2.2 Fosfat kaplamaların oluşum aşamaları (Ghali ve Potvin, 1972)

Lakeman vd. (1977) yaptıkları gerilim – zaman çalışmaları sonucunda, Ghali ve Potvin'in (1972) bazı yönlerine katılmayarak; çözünme ve yeniden çökme proseslerinin, fosfofillitin hopeite dönüştüğü , çözelti – kaplama ara yüzeyinde meydana geldiğini öne sürmüşlerdir.

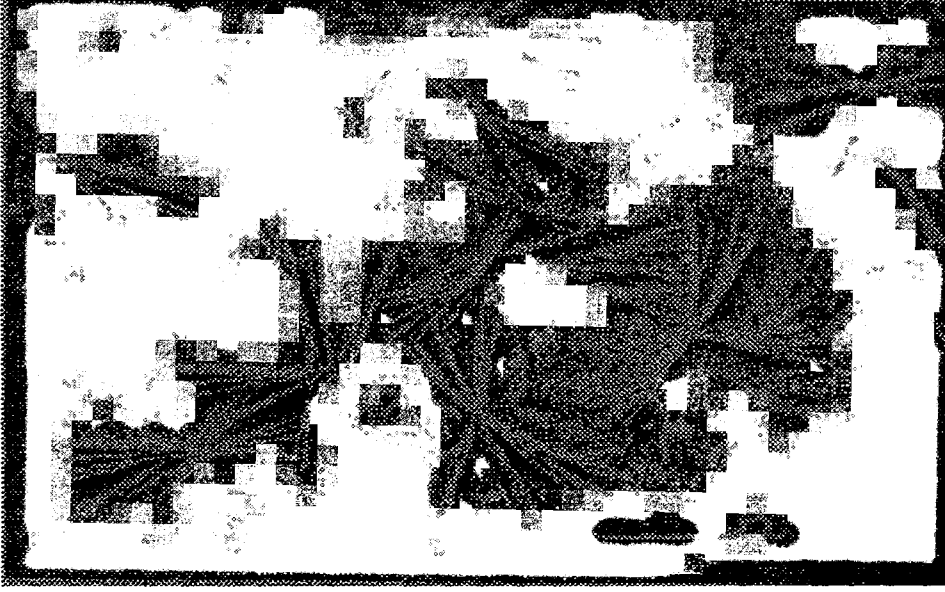
Fosfat kaplamalarının oluşum aşamaları , taramalı elektron mikroskobunda incelenerek Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



a) 5 saniyelik çinko fosfat prosesi sonundaki yüzey



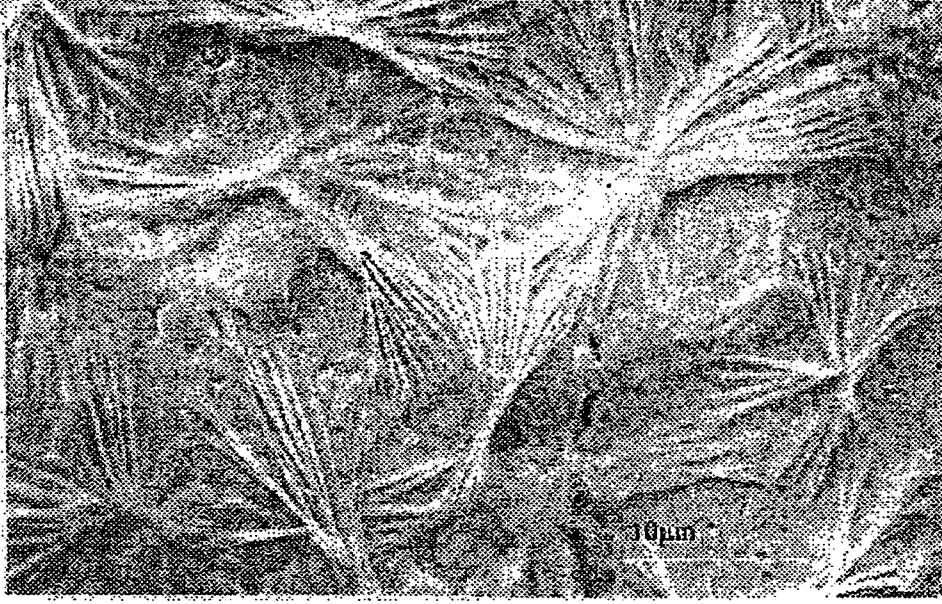
b) 10 saniyelik çinko fosfat spreyi sonundaki yüzey



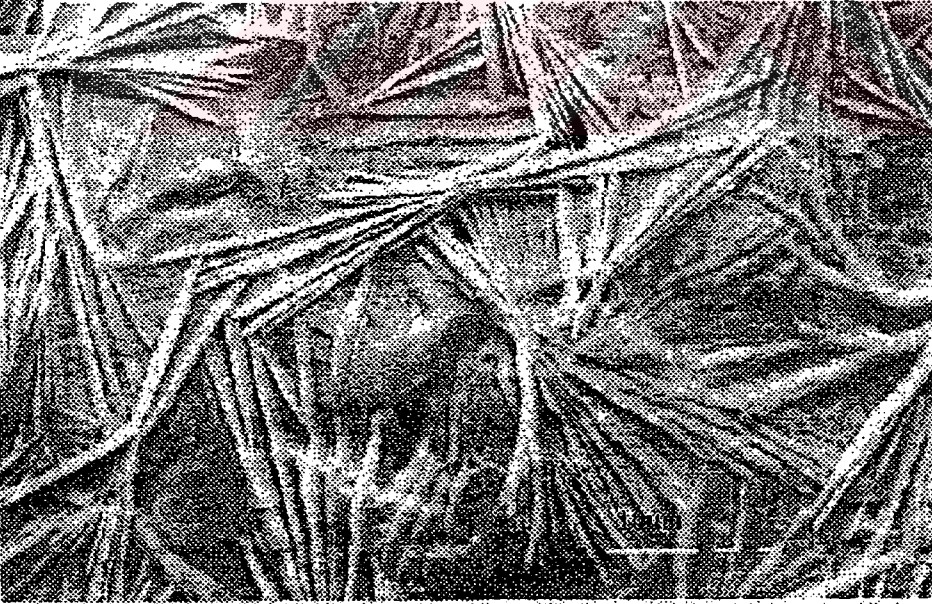
c) 15 saniyelik çinko fosfat spreyi sonundaki yüzey



d) 20 saniyelik çinko fosfat spreyi sonundaki yüzey



e) 30 saniyelik çinko fosfat spreyi sonundaki yüzey



e) 60 saniyelik çinko fosfat spreyi sonundaki yüzey

Şekil 2.3 5, 10,15, 20, 30, 60 saniyelik çinko fosfat spreyi sonundaki kristal yapıları  
(Freeman, 1986)

### 2.3 Hızlandırıcılar

Reaksiyonun katodik bölümünde hidrojen polarizasyonu olduğundan dolayı fosfatlama reaksiyonu yavaş ilerler. Bu nedenle, uygun bir sürede kaplama oluşturmak için hızlandırıcılar kullanılmalıdır. Reaksiyonlar başlıca üç yöntemle hızlandırılabilir;

1. Bakır ve nikel gibi ağır tuzların ilavesiyle
2. Yükseltgen maddelerin ilavesiyle
3. Fiziksel yöntemlerle

#### 2.3.1 Bakır ve Nikel Hızlandırıcılar

Menke'ye (1996) göre, fosfat kaplaması lokal anotlarda metal çözünmesi sırasında, metal yüzeyinde bulunan lokal katotlarda meydana gelir. Anotların katotlara oranı kaplama metale bağlıdır ve tanecik sınırları ile metalin işlenişinin fonksiyonudur. 0.002 – 0.0004 % Cu, gibi az miktarlarda bakırın, çözünen tuz olarak ilave edilmesi reaksiyonu hızlandırarak, kaplamanın oluşum hızını altı kat artırır. Bakır, metalik bakır üzerinde izler oluşturarak ilave katodik bölgeler meydana getirir. Fakat aşırı miktarda bakır ilavesinden kaçınılmalıdır, aksi takdirde metalik bakır tabakası yerine elde edilmek istenen fosfat tabakası etkilenmeye başlar.

Nikel tuzlarının ise farklı bir mekanizmayla, benzer etkileri vardır. Nikel , nascent koloidal formdaki çökmüş , çözünmez fosfatlara etki eder. Fazla miktarlarda nikel ilave edilmesinin olumsuz etkisi olmadığı gibi , nikelin korozyon direncini arttırdığı da söylenmektedir (Freeman, 1986).

#### 2.3.2 Oksitleyici (Yükseltgen ) Hızlandırıcılar

Oksitleyici veya depolarize edici hızlandırıcıların bu alanda önemli yerleri vardır. Bunlar (2.4) , (2.6) , (2.7) ve (2.8) numaralı reaksiyonlardaki, hidrojen ile reaksiyona girerler ve işlenen metaldeki polarizasyonu önlerler.

Depolarize edici hızlandırıcılar da kendi içlerinde iki gruba ayrılırlar. Bir grup, çözeltilerdeki  $Fe^{-2}$  'yi tamamen okside ederlerken , diğerleri ya kısmen yada hiç okside etmezler. Buradan da anlaşılacağı gibi, bu tip hızlandırıcıların ikincil işlevleri ise ; çözeltideki demir miktarını kontrol altında tutmaktır.

Kaplama oluşumunun hızlandırılması ve çözeltideki demir miktarının kontrol altında tutulmasına ilaveten ; oksitleyici hızlandırıcıların kullanılmasının bir diğer avantajı ise; nasnet hidrojenle derhal reaksiyona girerek hidrojenin geciktirici etkisini ortadan kaldırmasıdır (Freeman, 1983).

Bu tipteki başlıca hızlandırıcılar ; nitratlar, nitritler , kloratlar , peroksitler ve organik nitro bileşiklerdir. Bunlar tek başlarına veya birkaçı bir arada olacak şekilde kullanılabilir. Nitritler, kloratlar ve peroksitler, çözeltilerdeki  $Fe^{+2}$  ' yi okside ederler.  $Fe^{+2}$  fosfat banyolarında, güçlü yükseltgenler ( oksitleyiciler) kullanılmaz. Uygulamalarda bu tipteki banyolarda ya hiç hızlandırıcı ilave edilmez ya da hızlandırıcı olarak, ağır metal tuzları kullanılır. Bazı güçlü yükseltgenler ise ; mangan fosfat banyolarında yan etkiler meydana getirirler ve bunların , çinko fosfat sistemlerinde kullanımları da genellikle sınırlandırılmıştır. Yukarıda sözü geçen oksitleyici hızlandırıcılar dışında da bu gruba dahil pek çok hızlandırıcı vardır ama kullanımları yaygınlaşmamıştır.

### 2.3.3 Nitrat Hızlandırıcılar:

Nitrat tek başına veya diğer hızlandırıcılarla birlikte , çinko ve mangan fosfat banyolarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlıca ; demir içeren ve demir içermeyen olmak üzere iki tip çinko fosfat- nitrat banyosu vardır. Metalden çözünen demir, çamurla uzaklaştırma , kaplama bünyesine katılma ve sürüklenme aşamalarıyla dengelenerek ; orta miktarda demir içeren çinko fosfat – nitrat çözeltisindeki demir bileşimi denge konumuna getirilir. Bu tip çözeltilere de “ demir yönlü (yanlı) çözeltiler “ denir.

Yüksek nitrat konsantrasyonu ve yüksek sıcaklığın olduğu durumlarda; yeterli miktarda nitrat oto-katalitiksel olarak nitrite indirgenir ve çözeltinin demir içermeyen özelliğini korumak için demiri okside ederek  $Fe^{+3}$  fosfata dönüştürür. Bu tip banyolara “ nitrit yönlü banyolar “ denir ve Nitrit / Nitrat ile en iyi şekilde hızlandırılmış banyolar olarak kabul edilir.

Çinko fosfat – nitrat çözeltisinin hızlanma derecesi  $NO_3:PO_4$  oranı ile ifade edilir. Bu oran yükseldikçe , maksimum kaplama ağırlığı oluşması için geçerli zaman kısalmış fakat gerçek kaplama ağırlığı düşer. Çizelge 2.1'den de anlaşılacağı gibi , yüksek nitrat:fosfat oranı kaplama başına düşen çamur miktarını azaltır.

Çizelge 2.1 Çeşitli oranlarda  $\text{NO}_3:\text{PO}_4$  içeren çözeltilerden oluşan çamur (Freeman, 1983)

Çözelti	$\text{NO}_3 : \text{PO}_4$	Çamur ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	Kaplama ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	Kaplama/ Çamur
1	0.28	7.4	8.6	1.10
2	0.78	4.2	6.1	1.5
3	1.16	2.7	5.1	1.9
4	1.55	2.4	4.9	2.0

Chamberlain ve Eisler (1988), ortamda nitratın bulunmasıyla  $\text{Fe}^{+3}$  fosfatın çözünürlüğünün arttığını göstermişlerdir. Ara yüzeyde ,  $\text{Fe}^{+3}$  fosfat nascent hidrojenle indirgenerek, çamura geçmesi önlenir ve kaplama bünyesine katılır.

Nitrat hızlandırıcılar, çinko ve mangan fosfatlama proseslerinde kullanılırlar ve nitrat , konsantre likit kimyasallara eklenebilir. Nitrat ; çinko oksit ve mangan metaliyle fosforik ve nitrik asitlerin reaksiyonlarıyla hazırlanan likit konsantrelere , sodyum nitrat şeklinde eklenirler.

Nitrat ve fosfat ayrı oranlarda tükendiklerinden dolayı banyoda bileşimlerini sabit tutmak için; banyoya yüksek oranda  $\text{NO}_3:\text{PO}_4$  yenileyicisi ilave edilmelidir. Nitrat hızlandırıcıların operasyon sıcaklığı genellikle  $65 - 95$  °C arasındadır.

### 2.3.4 Organik Nitro Bileşiklerle Hızlandırma

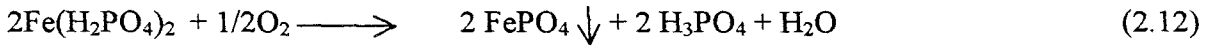
Organik nitro bileşikler ilk kez 1930 yılında kullanılmaya başlanmıştır. En yaygın kullanılan çeşitleri ; nitroguanidin ve sodyum metanitrobenzen sülfonattır. Nitroguanidinin en önemli avantajı , iyi durulamanın olmadığı hallerde dahi , metal yüzeyinde ve kullanılan ekipmanlar üzerinde korozif etkisinin olmamasıdır. Bununla beraber birtakım olumsuz özelliklerinden dolayı kullanımlarına sınırlamalar getirilmiştir (Keping ve Jingli, 1996). Bunlar ;

1. Kısmen çözüldüğünden likit kimyasallarla beraber kullanılamaz.
2. Banyoda  $\text{Fe}^{+2}$  oluşmasını engelleyemediği için , beraberinde daha güçlü yükseltgenlerinde kullanılması gerekmektedir.
3. Nitroguanidinin seyreltilmemiş katı formu , patlayıcı olduğundan nakliyesi oldukça zordur.

Sodyum metanitrobenzen sülfonat ; nitroguanidine göre daha iyi çözünür ama daha zayıf bir hızlandırıcıdır. Bu nedenle klorat gibi diğer hızlandırıcılarla beraber kullanılır.

### 2.3.5 Fe<sup>+2</sup> Kontrolü

Daha öncede belirtildiği üzere ; demir-oksitleyici hızlandırıcıların bulunmadığı , çinko ve mangan banyolarında çelik veya demirin muamelesi sırasında Fe<sup>+2</sup> oluşur. Fazla miktarda oluşması , banyonun özelliklerini bozduğu ve kontrol zorlukları çıkardığı için zararlıdır. Bu nedenle , sodyum nitrit ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenler yardımıyla Fe<sup>+2</sup> çözülden uzaklaştırılmalıdır.



Fe<sup>+2</sup> yükseltgenerek , Fe<sup>+3</sup> çamuruna dönüştürülerek çözülden uzaklaştırılır. Bu sırada , oluşan serbest fosforik asit de nötralize edilmelidir (Yosuda vd., 1996).

### 2.3.6 Klorat Hızlandırıcılar

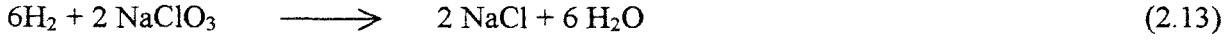
Klorat hızlandırıcılı fosfat kaplama banyosunun patenti ; fosforik asite, klorat ilave eden Schmidting'e aittir. Banyonun ilk halinde , aşırı miktarda Fe<sup>+3</sup> fosfat çamuru meydana geldiğinden , klorat hızlandırıcıların yaygın olarak kullanımı 1940 yılında klorat hızlandırıcıları çinko fosfatlama prosesinde denemesiyle başlamıştır. Kloratın, likit konsantrasyonlar içinde karalı kalması büyük bir avantajdır. Uygun formülasyonla, aynı konsantre hem banyo hazırlayıcısı hem de yeniliyecisi olarak kullanılabilir .

Klorat , Fe<sup>+2</sup> okside etmesine rağmen 65 –70 °C , normal çalışma koşullarında banyodaki asidite değişmez. Muhtemelen bunun nedeni ; (2.10) numaralı eşitlikte oluşan fosforik asidin , çamurla reaksiyona girerek nötralize olmasıdır. Klorat hızlandırıcılara; korozif özelliklerinden dolayı şüpheyle bakılsa dahi , iyi bir durulamayla bu etkisi ciddi bir problem oluşturmaz.

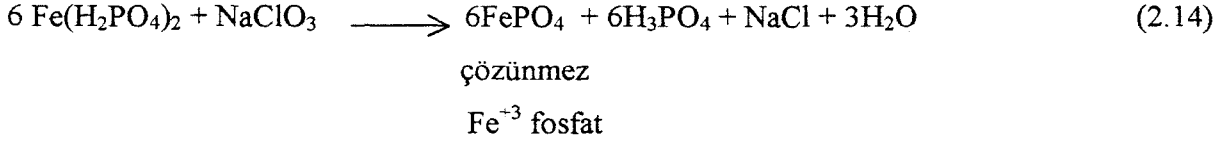
Kloratın ; nitritle beraber hızlandırıcı olarak kullanılabileceğini ilk kez 1940 yılında önerilmiştir. Bu tipteki kombinasyon , sprey fosfatlama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Klorat hızlandırıcının kimyası şu şekildedir :

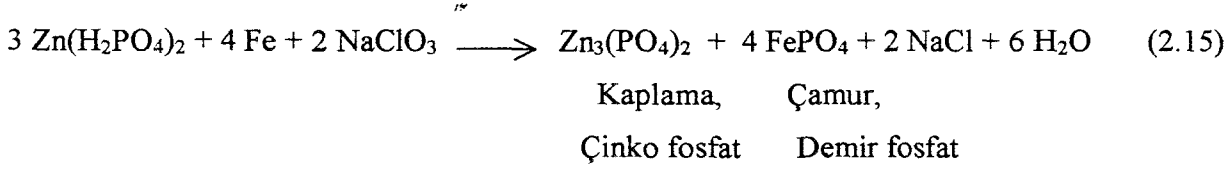
(2.8) numaralı reaksiyondan açığa çıkan hidrojen , sodyum kloratla reaksiyona girerek sodyum klorür ve su verir.



Ortamda bulunan sodyum klorat ; (2.8) numaralı eşitlikte oluşan  $\text{Fe}^{+2}$  fosfatı , çözünmeyen  $\text{Fe}^{+3}$  fosfata yükseltger (Freeman, 1986).



Toplam reaksiyon eşitliği ise ;



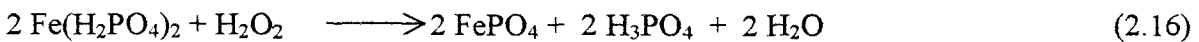
Nitrit ve klorat / nitritin kombinasyonu , fosfat tabakasının oluşum hızını artırır ve nitritin dezavantajları olan ; karasızlık ve zehirli nitrik gazlarının oluşumu engellenebilir. Bununla beraber , klorat ve sodyum metanitrosülfonatin kombinasyonu da mümkündür.

### 2.3.7 Peroksit Hızlandırıcılar

Hidrojen peroksit, en güçlü hızlandırıcılardan biridir. İndirgemiş olduğu ürünlerin zararsızlığından dolayı ( örneğin ; su ) ticari alanda büyük yankı uyandırmıştır.

Güçlü bir yükseltgen olmasına rağmen ; efektif olabilmesi için , banyo koşullarına ve banyodaki konsantrasyonuna dikkat edilmelidir. Hidrojen peroksidin , fosfat asit çözeltilerinde karalılığı sınırlıdır. Bu yüzden , banyodaki efektif konsantrasyonu olan 0.5 g/l 'yi korumak için sık sık banyoya  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklemek gerekir.

Hidrojen peroksidin ,  $\text{Fe}^{+2}$  fosfatı yükseltgemesi sonucu fosforik asit açığa çıkar.



Bu nedenle , banyodaki dengeyi sağlamak için sürekli olarak baz eklenmesine ihtiyaç vardır . Bu amaçla ; ilk başlarda kostik soda kullanılsada , osmotik olarak aktif sodyum iyonları olduğundan ve kontrol zorluklarından dolayı ; çinko oksit veya çinko karbonatın katı toz

olarak ilave edilmesi önerilmiştir. Çözeltide , kararsız perokside katılmayan iyonlar sadece çinko ve fosfat olduğundan , çinko karbonat ve oksidin kullanıldığı sistemler oldukça caziptir.

Peroksit hızlandırıcıların sadece çinko fosfat çözeltilerinde kullanımı uygundur ve genellikle düşük sıcaklıklı ( 50 – 60 °C ) sprey sistemlerinde kullanılır. Fakat kontrolü zor ve çamur oluşumu fazla olduğundan , mevcut koşullarda diğer hızlandırıcıların kullanılması önerilir.

Peroksit hızlandırıcılı prosesler ; özel dizayn edilmiş kapalı çevrim içinde , durulama suyunun yeniden kullanılacağı dışa akış işlemleri sistemlerde gerçekleştirilmelidir (Rothkegel, 1977).

### 2.3.8 Nitrit Hızlandırıcılar

Banyoya sodyum nitrit halinde ilave edilen nitrit , 0.1 – 0.2 g/l gibi düşük konsantrasyonlarda etkili olabilen kuvvetli bir hızlandırıcıdır. Peroksitte olduğu gibi ,ana hızlandırıcı olarak kullanıldığı durumlarda ; karasızlığından dolayı sık sık ve sürekli banyoya ilave edilmelidir.

Bununla birlikte hidrojen peroksidin tersine ;  $Fe^{+2}$  yi oksitlediği halde nötralizasyon özelliğinden dolayı, banyonun kontrolü zor değildir.Bazı koşullarda özellikle statik durumlarda , nitrit ve  $Fe^{+2}$  ;  $Fe(NO)^{+2}$  kompleksi halinde bulunabilir. Nitrit ; genellikle nitratla beraber kullanılır. Başlangıçta ortamda nitrat bulunmasa dahi , nitritin atmosferik oksidasyonu sonucu oluşur.

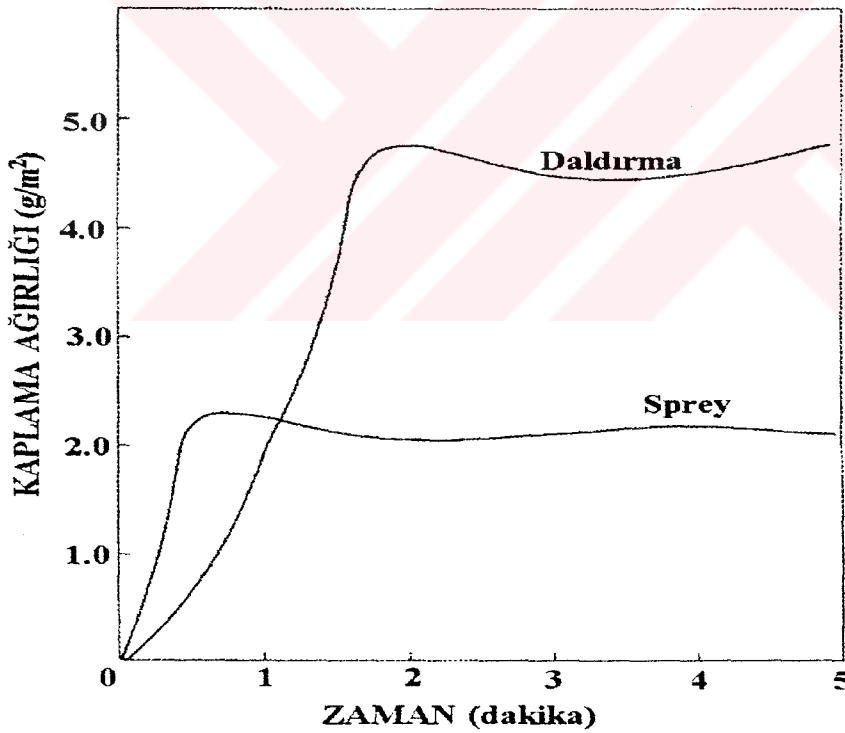
Nitrit , sprey ve daldırmalı proseslerde çinko fosfat çözeltisi hızlandırıcısı olarak geniş kabul görmüştür. Sprey prosesleri esnasında, istenilen konsantrasyonu sağlamak için sürekli nitrit beslemesi yapılmalıdır. Özellikle düşük sıcaklıkta çalışıldığı durumlarda , nitrit iyi bir hızlandırıcıdır. Nitritin banyoyu sürekli nötralize etmesiyle , banyo aşırı doygunluğa ulaşır. Böylelikle düşük sıcaklıklarda prosesi başarıyla hızlandırır.

Nitritin dezavantajı ; proses çözeltisinin ürettiği gazların korozif etkileridir. Özellikle sprey sistemlerinde , çalışmanın proses tankları civarında durdurulmasıyla oluşan bu durum , çalışma aşamalarının geliştirilmesi ve operasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesiyle aşılabılır (Freeman, 1983).

### 2.3.9 Fiziksel Hızlandırıcılar

Fosfatlama solüsyonu , metal yüzeyine bir kuvvetle sprej edildiğinde kaplamanın oluşma süresi ; aynı çözeltinin kullanıldığı daldırmalı yöntemle göre daha kısadır. Öngörülen uygulama süresinde, düşük sıcaklıklarda dahi sprej yöntemiyle fosfat tabakası elde edilebilir. Laukonis (1968) , tarafından sprej ve daldırmalı fosfatlama prosesinin kinetiği Şekil 2.4 'de gösterilmiştir.

Demir içeren çözeltilerde sprejleme sırasında havada bulunan oksijen ,  $Fe^{+2}$  ' yi okside edeceğinden dolayı ,  $Fe^{+2}$  fosfat çözeltileri sprejleme proseslerinde kullanılmaz. Sprejlemenin avantajı , her zaman taze çözeltinin metal yüzeyi ile temas etmesidir. Daldırmalı proseslerde ise , metal yüzeyiyle temas halinde olan çözeltinin kaplama iyonları tükenebilir. Fakat mekanik karıştırmanın , daldırmalı banyodaki hızlandırıcı etkisi de göz ardı edilmemelidir.



Şekil 2.4 Sprej ve daldırmalı sistemlerde nitrit hızlandırıcılı çinko fosfat prosesinin kinetiği ( 60 °C) (Laukonis, 1968)

Belli bir kuvvetle sprej uygulamasının diğer bir avantajı ; yağlama prosesinden sonra yüzeyde kalabilecek kirliliklerin uzaklaştırabilmesi ve kaplamada iğne deliği görüntüsü etkisi yaratabilecek kabarcıkların önlenmesidir.

Proses sırasında , yüzeyin fırça ve merdanelerle muamelesi de fiziksel hızlandırmanın bir metodudur. Fakat yaygın kullanım alanı yoktur.

### 2.3.10 Elektriksel Hızlandırma

İlk elektrik akımıyla hızlandırılan Coslett –tipi , demir fosfat banyosunun patentinin alınması 1909 yılındadır. 0.75 – 2.0 voltluk düşük voltaj uygulanmıştır. Daha sonra geliştirilen proseslerde ise ; 80 °C’ deki çinko fosfat çözeltisine 230 –460 amps/dm<sup>2</sup> alternatif akım tatbik edilmiştir. Bu koşullar altında , dört dakikada tam bir tabaka oluşumunun gerçekleştiği öne sürülmüştür. Kimyasal hızlandırıcılarla elde edilen sonuçlar ; elektriksel metotlarla elde edilenlerden daha iyi olduğu için “bu prosesin geçerliliği kalmamıştır. Bunun yanı sıra , Zantout ve Gabe (1983) , son çalışmalarında , düşük akımla daha kısa sürede , daha az gözenekli ve daha yüksek kaplama ağırlığına sahip tabakaların meydana geldiğini iddia etmişlerdir.

## 2.4 Alkali Metal ( Bazik Metal) Fosfat Kaplamalı Sistemler

Fosfat kaplama, ağır metal veya “kaplama” metal iyonu içermeyen, sadece sodyum, potasyum veya amonyumun fosfat asitlerini içeren çözeltilerle elde edilebilir. Alkali metaller, kaplama bünyesine girmedikleri için bu tip sistemler bazen karmaşık başlıkla “kaplamasız fosfat prosesi” olarak adlandırılır. Fakat bunun yerine “alkali metal fosfat prosesi” demek daha iyi olacaktır.

Alkali metal primer fosfat çözeltisiyle , çelik üzerinde oluşturulan kaplama , ağır metal fosfat çözeltileriyle oluşanlardan farklıdır. Kaplamaların renkleri yanar-döner; mavi-yeşildir. Bazı durumlarda elektron mikroskobu altında incelendiğinde oldukça iyi mikro –kristal yapısı gözlemlendiği halde , genellikle amorf olarak tanımlanırlar. Kaplama oluşumundaki optimum pH aralığı ; ağır metal fosfat sistemlerinde 1.5 – 3.5 arasında iken , bu değer alkali metal fosfat sistemlerinde 4.0 – 6.0 arasındadır. Tüm araştırmacılar , kaplamaların demir fosfat ve demir oksitten oluştuğuna hem fikirdir. Ancak bu bileşiklerin kaplamalardaki oranları konusunda görüş farklılıkları vardır.

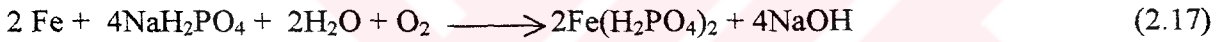
Eisler ve Doss (1957) ; radyometrik metotlar kullanarak , kaplamalarda maksimum % 36.5 FePO<sub>4</sub> bulunduğunu rapor etmişlerdir. Ancak Lorin (1974), bu oranın %60 FePO<sub>4</sub> olduğunu öne sürmüştür. Eisler ve Doss , ile Lorin aynı yöntemlerle farklı oranları bulmaları ilginçtir.

Alkali metal primer fosfat sisteminin kaplama oluşturma mekanizması , ağır metal fosfat sistemlerinden tamamen farklıdır. Alkali metal ortofosfatların hepsi suda çözünür ve aralarında hidroliz dengesi yoktur.

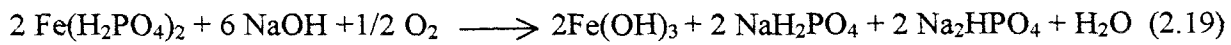
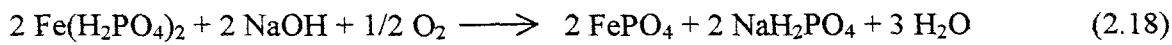
Oksitleyici hızlandırıcılar ; özellikle kloratlar, bromatlar , nitratlar ve organik – nitro bileşikler alkali fosfat proseslerinde sıkça kullanılsa dahi , çok önemli rolleri yoktur. Sprey uygulamalarında , havada bulunan oksijen de hızlandırıcı görevini görebilir.

Ağır metal fosfat çözeltileri ve alkali fosfat tabaka sistemleri üzerine , hızlandırıcıların etkisinin en belirgin farkı ; kaplama ağırlığında görülür. Ağır fosfat çözeltilerinde hızlandırıcılar , kristal çekirdeklenmeyi ve küçük boyutlu kristal sayısını artırıp kaplama ağırlığını azaltırken ; alkali fosfat kaplama sistemlerinde ise , amorf tabakanın kalınlığını artırır. Şekil 2.5 'de ilgili grafiklerde kaplama kinetiğine , hızlandırıcının etkisi gösterilmiştir.

Lorin (1974), reaksiyonun üç aşamada gerçekleştiğini ileri sürmüştür. İlk aşama , ağır metal fosfat sistemlerinde olduğu gibi korozyon reaksiyonudur



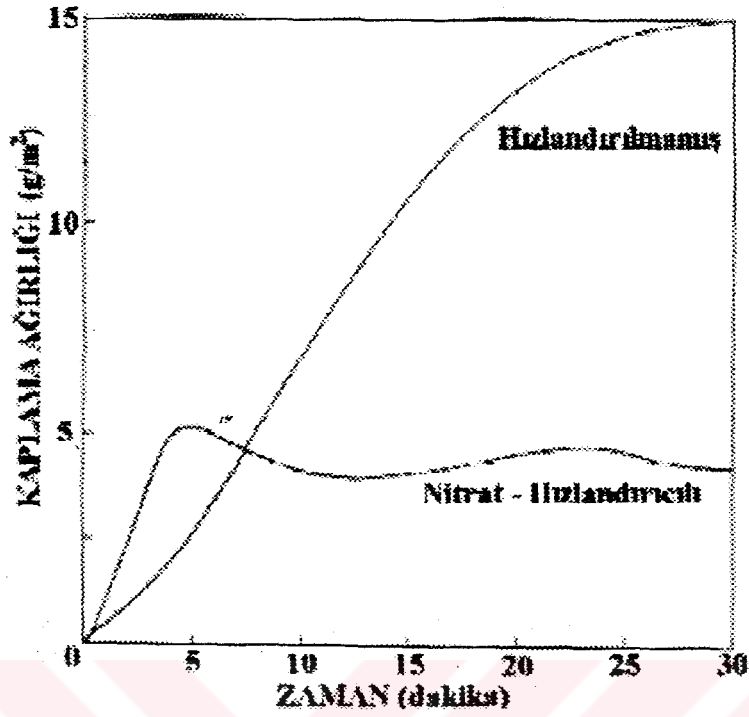
Reaksiyon esasında oluşan hidrojen , nascent halindeyken yükseltgenir.  $\text{Fe}^{+2}$  fosfat ise kısmen (2.18) numaralı reaksiyonda olduğu  $\text{Fe}^{+3}$  fosfata , kısmense (2.19) numaralı reaksiyonda belirtildiği gibi  $\text{Fe}^{+3}$  hidroksite yükseltgenir.



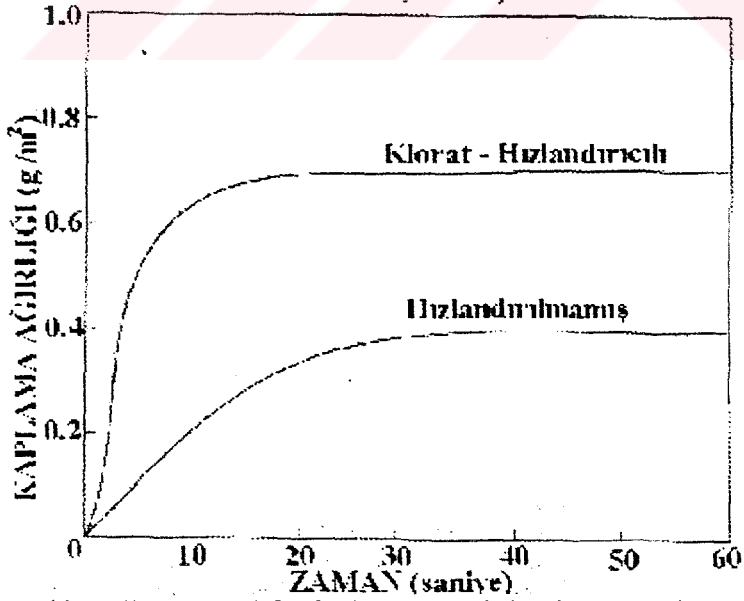
En sonunda  $\text{Fe}^{+3}$  hidroksit bozunarak , çözünmez  $\text{Fe}^{+3}$  oksit verir;



Bütün çözünmeyen ürünler , kaplama bünyesine girdiğinden dolayı çözelti çamur oluşturmaz. Reaksiyonun tek çözünür ürünü , sodyum sekonder fosfattır. Amonyum ve potasyum primer fosfatların reaksiyon mekanizmaları da aynı şekildedir fakat pahalı olduklarından pek tercih edilmezler.



a) Çinko fosfat kaplamaya ait kaplama ağırlığı-zaman grafiği



b) Alkali metal fosfat kaplama ait kaplama ağırlığı-zaman grafiği

Şekil 2.5 Kaplama kinetiği üzerine hızlandırıcının etkisi (Freeman, 1986)

Freeman'e (1983) göre kaplama mekanizmasını en iyi açıklanması ; aşağıda belirtilen reaksiyonların kombinasyonu şeklindedir.



Bu görüşe göre kaplama oluşumunda iki tip mekanizma vardır ; metalin direkt oksidasyonu ve fosfat bozunmasıdır. Oksit ve fosfatın , kaplama içerisindeki oranları ve hatta özellikleri , sadece çözeltinin bileşimi tarafından değil operasyon koşulları (özellikle havada bulunan oksijen miktarı) ve metal üzerindeki yükseltgenler tarafından da etkilenir. Diğer yandan, Boulos ve Petschel (1997) ; kaplamanın gelişme (oluşma) prosesinden hemen sonra yaptığı, faz analizinde sadece  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (vivanit) bulmuştur. Ayrıca , açık hava kurutmasının ; ek magnetit ,  $\text{Fe}_3\text{PO}_4$ , oluşması için yeterli olduğunu öne sürmüştür.

## 2.5 Fosfat ve Diğer Dönüşüm Kaplamalarının Özellikleri

### 2.5.1 Kaplama Bileşimi

Fosfat kaplamalarının bileşimini açıklamak için pek çok kimyasal ve enstrümantal teknik kullanılsa dahi , bunlar sadece olayı genel hatlarıyla açıklayabilmişlerdir. Hala çözülmesi gereken çok sayıda detay vardır. Daha öncede belirtildiği gibi ; çinko üzerinde çinko fosfat kaplamanın oluşum reaksiyonunu açıklamak kolaydır. Fakat birden fazla kaplama metal çözeltide bulunursa durum çok daha karmaşıklaşır. Çizelge 2.2 'de Roesner vd.(1941), tarafından saptanan birçok sekonder ve tersiyer fosfatın  $98^\circ\text{C}$ 'deki disasiyasyon sabitleri (K) verilmiştir.

Çizelge 2.2 Sekonder ve tersiyer fosfatların disasiyasyon sabitleri (Roesner vd., 1941)

METAL	FOSFAT	K
$\text{Zn}^{-2}$	Tersiyer	0.71
$\text{Mn}^{-2}$	Sekonder	0.67
$\text{Mn}^{-2}$	Tersiyer	0.04
$\text{Fe}^{-2}$	Sekonder	0.39
$\text{Fe}^{-2}$	Tersiyer	0.0013
$\text{Fe}^{-3}$	Tersiyer	290

Fosfatın , metal fosfat / fosforik asitten oluşan çözeltilerde aşağıda verilen sırayla çökmesi beklenir.

- Tersiyer ferrik
- Tersiyer çinko
- Sekonder mangan
- Sekonder ferro
- Tersiyer mangan
- Tersiyer ferro

Çinko fosfat söz konusu olduğunda , çökelti büyük oranda tersiyer çinko fosfattan oluşur. Mangan ve ferro demirde – konsantrasyona bağlı olarak- çökelti , sekonder ve tersiyer fosfatların değişik karışımlarından oluşur. Ferro fosfatlarda , tersiyer fosfatların yüzdesi seyrelmenin derecesiyle orantılı olarak artar. Mangan ve fosfatlarda ise kısmen , di- ve trimangan fosfatlarının homojen çökeltileri oluşur. Araştırmacılar , fosfat kaplamalarında bulunan birçok bileşeni ortaya çıkarmışlardır. Machu (1943) , fosfat kaplamalarında bulunan otuz adet fosfat bileşenini tanımlamıştır. Neuhaus ve Gebhardt (1966) , çeşitli fosfat banyolarında , metaller üzerinde bulunan fosfat tabakalarındaki ana fazları belirlemişleridir. Çizelge 2.3 'de bu fazlar gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 Fe,Zn ve Al üzerindeki fosfat kaplamaların faz bileşenleri (Neuhaus ve Gebhardt, 1966)

BANYODAKİ METAL	SUBSTART		
	Fe	Zn	Al
Alkali	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$AlPO_4$
Fe	$Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ ( Fe hureaulit) $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (sterngit)	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	
Mn	$Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (Mn hurealit)	$Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$
Zn	$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (fosfofillit) $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (hopeit)	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	

## 2.5.2 Çinko Fosfat Kaplamalar

En basit hal ; çinko üzerine çinko fosfat kaplamadır. Çünkü kaplamalar büyük oranda hopeit ,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  , içerir. Çinko fosfatın, çelik üzerine kaplanması daha karmaşıktır. Çinko tersiyer fosfatını spreyle püskürtüldüğü hızlandırılmış çinko fosfat banyolarından elde edilen kaplamalarda , az miktarda demir fosfat, demirin ferro sekonder ve tersiyer fosfat bulunur. Sonraki aşamada ise, metal – çözelti ara yüzeyinde sekonder fosfat ile ferro demir arasında reaksiyon oluştuğu ileri sürülür.

Doss (1957) , proses süresi,kullanılan hızlandırıcı ve operasyon koşulları ne olursa olsun; hızlandırılmış çinko fosfat çözeltileriyle elde edilen kaplamaların bileşimlerinin aynı olduğunu iddia etmiştir. 93 °C ‘de nitrat hızlandırıcılı banyoda , 82 °C ve oda sıcaklığında bulunan nitrat / nitrit hızlandırıcılı banyolarda ve 65 °C ‘deki klorat / nitrat hızlandırıcılı banyoda yaptığı çalışmalar sonucu elde ettiği kaplamaların bileşiminde ; % 40.8 fosfat ( $PO_4$ ), % 12.3 demir (Fe) ve % 32.3 çinko bulmuştur. Geri kalan kaplamanın % 14.6 ‘ sının su olduğu kabul etmiştir.

Di Giampaola vd. (1997) ,X-ışını ve elektro difraksiyon teknikleriyle yaptıkları çalışmalarda ; 25 °C , 65 °C ve 85 °C ‘ de bulunan nitrat , nitrit / klorat ile hızlandırılmış çinko fosfat çözeltileriyle elde edilen kaplamaların bileşimlerini incelemiştir. Çinko üzerindeki kaplamanın daima hopeitten meydana geldiğini , $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ve kristallerinin metal yüzeyine dik olarak oluştuğunu bulmuşlardır. Demir üzerinde oluşan film tabakaları , hopeitten ve demir – çinko fosfat ( $Zn^{+2}$  ,  $Fe^{+2}$ ) $_3 (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  karışımlarından oluşan fosfillitten meydana gelir. Bununla birlikte fosfillitin stokiometrik formülasyonu tam olarak bilinmemektedir. Laukonis (1968), demirin, metal yüzeyinde yükseltgenmesinin (oksitlenmesinin) fosfatlama prosesini olumlu yönde etkilediğini öne sürmüştür. Weng vd. (1997) banyonun , karıştırma derecesinin kaplamadaki hopeit ve fosfillit oranını etkilediğini bulmuştur.

Çizelge 2.4 Karıştırma derecesinin kaplamalardaki hopeit ve fosfillit oranına etkisi (Weng vd., 1997)

Karıştırma	% $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	% $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Yok	95	5
Ultrasonik	50	50
Sprey Uygulama	100	0
Çeşitli Karıştırıcılı Hızlı Sistemler ..... Karıştırıcı Hızına Bağlı Olarak Değişir		

Sonuç olarak çinko fosfat kaplamanın bileşimini , başlıca aşağıda belirtilen etkenler olmak üzere pek çok faktör etkiler (Freeman, 1986).

1. Uygulama Tipi: Sprey veya Daldırma
2. Karıştırma Derecesi
3. Banyonun Kimyasal Özellikleri: Başta Zn:PO<sub>4</sub> oranı , hızlandırıcıların cinsi ve derecesi, diğer metal iyonların varlığı

Tüm bu anlatılanların yanında ; kaplamanın performansını etkileyecek , kaplamanın bileşimi ve yapısı hakkında oldukça fazla sayıda detayın incelenmesi ve çözülmesi gerekmektedir.

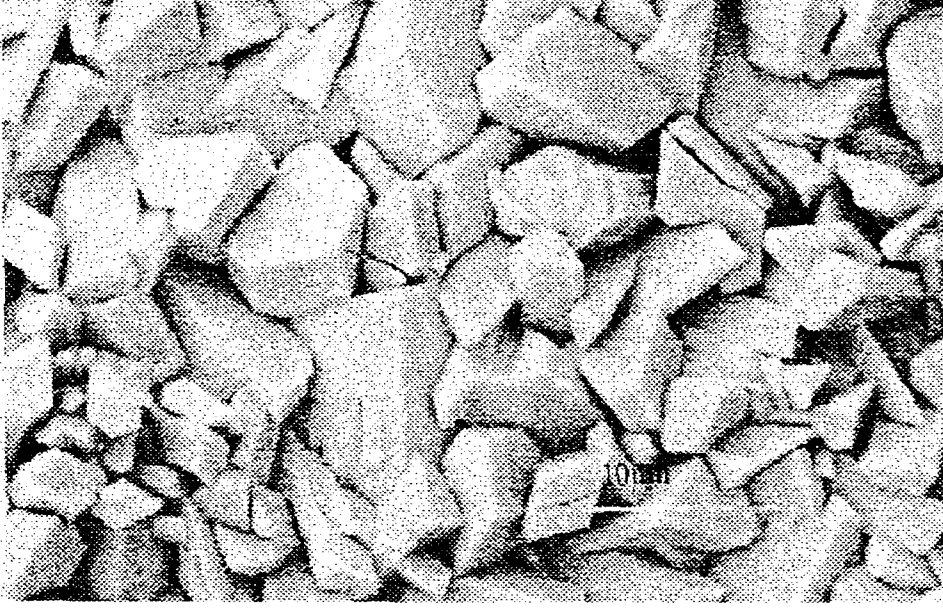
### 2.5.3 Mangan Fosfat Kaplamalar

Taze hazırlanmış , mangan fosfat kaplama elde edilen banyolar sekonder ve tersiyer fosfat içerirler. Banyo çözeltisi esk iyince ve zamanla ferro demir oluşur , ferro demir miktarı artıkça  $(Mn, Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$  şeklinde kaplama bünyesine dahil olur. Çok yüksek miktarda demir bulunursa , kaplama saf demir hurealit  $Fe_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$  da içerebilir.

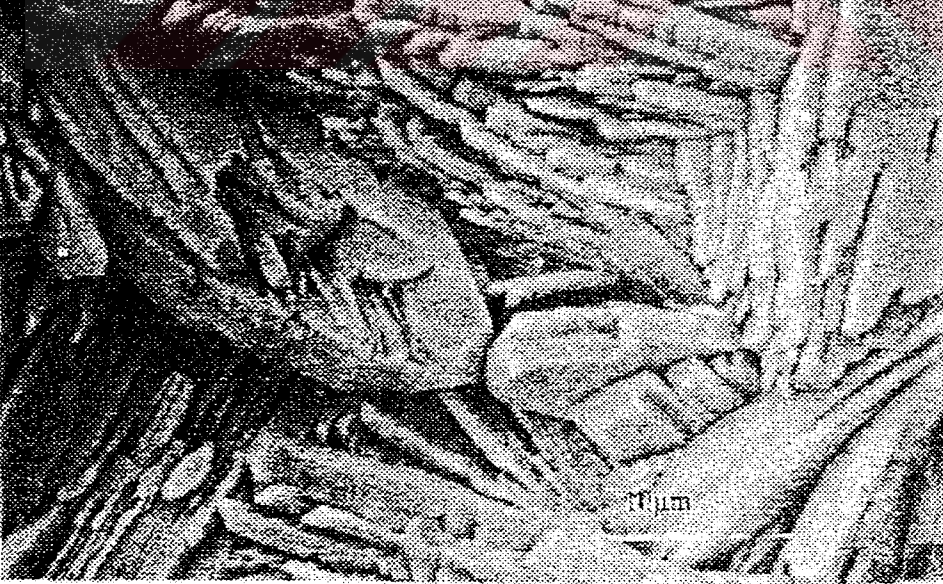
Şimdiye kadar anlatılan çeşitli fosfat kaplamaların taramalı elektron mikroskopuyla çekilmiş kristal fotoğrafları Şekil 2.6 'da verilmiştir.



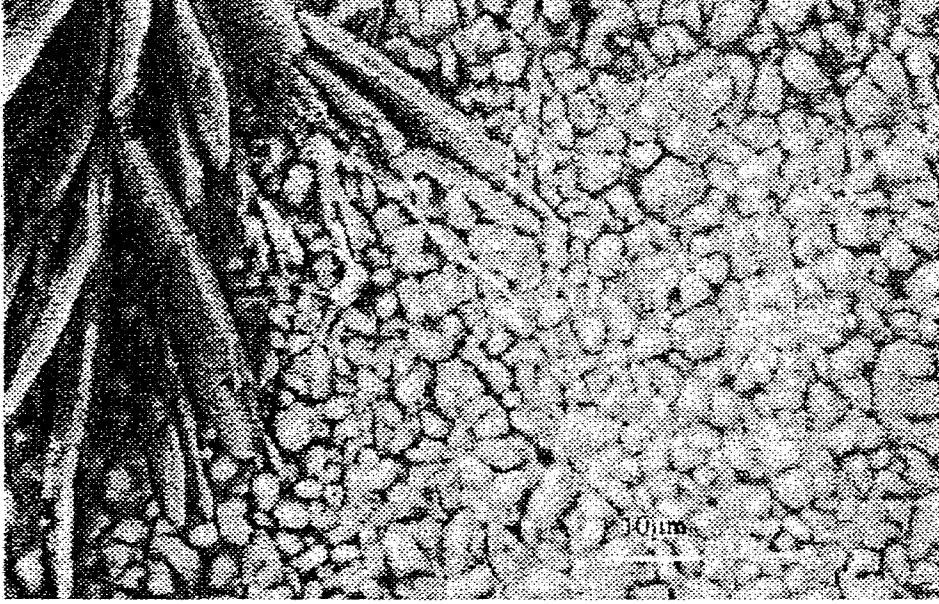
a) Ağır demir fosfat kaplama



b) Ağır mangan fosfat kaplama



c) Ağır çinko fosfat kaplama



d) Kalsiyum çinko fosfat kaplama



e) Sprey çinko fosfat kaplama



f) Alkali metal spreysel demir fosfat kaplama

Şekil 2.6 SEM ile çekilmiş çeşitli fosfat kaplamaların fotoğrafları (Freeman, 1986)

## 2.6 Kaplamanın Tamamlanması

Fosfat kaplama , ağırlığında değişme olmayınca kadar metal yüzeyinde oluşmaya devam eder. Geline bu aşamaya “kaplamanın tamamlanması” denir ve bu aşamaya ulaşip ulaşmadığı aşağıda belirtilen yollarla anlaşılır.

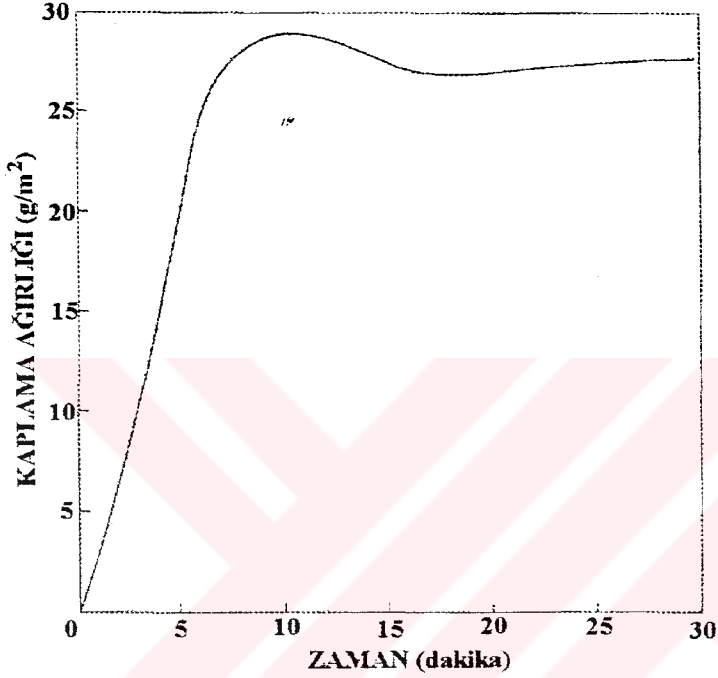
- Gaz çıkışının durmasından
- Kaplama Ağırlığı – Zaman eğrisinden
- Gerilim ölçümlerinden
- Mikroskopik incelemeyle

### 2.6.1 Gaz Çıkışının Durması

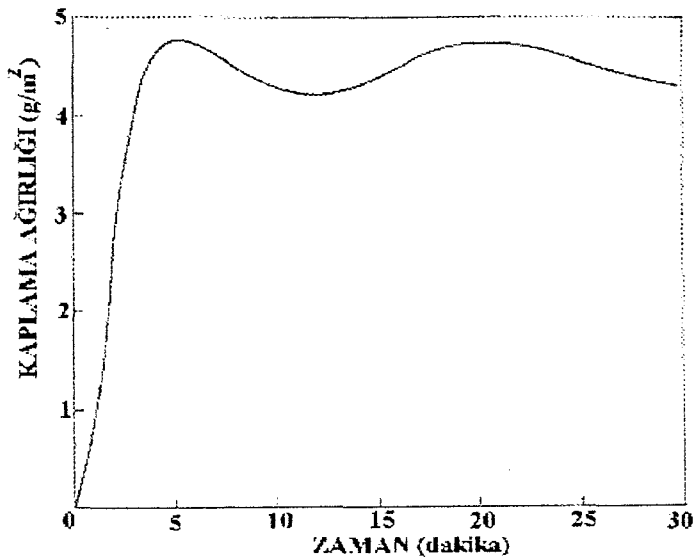
Hızlandırılmamış veya düşük dereceli hızlandırılmış banyoda , kaplama oluşumu sırasında hidrojen gazı kabarcıkları da oluşur. Eğer gaz çıkışı durmuşsa , kaplama oluşumunun da yaklaşık olarak tamamlandığı anlaşılabilir. Bu metot sadece daldırma proselere uygulanabilir (Freeman, 1983).

## 2.6.2 Kaplama Ağırlığı – Zaman Eğrileri

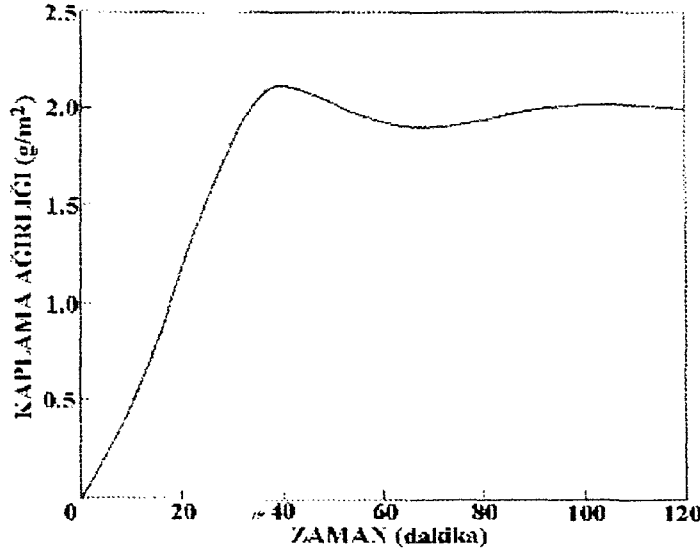
Daha başvurulan bu metotta ise; değişik reaksiyon süreleri uygulanmış test panellerinin , kaplama ağırlığı – zaman eğrileri çizilerek kaplama ağırlığı tayin edilir. Eğri üzerindeki ilk maksimum nokta , kaplamanın tamamlanmasını temsil eder. Çeşitli tipteki proseslerin kaplama ağırlığı – zaman eğrileri Şekil 2. 7 ‘de gösterilmiştir.



a) 98 °C 'de nitrat hızlandırıcılı mangan prosesi



b) 70 °C 'de nitrat hızlandırıcılı daldırmalı çinko prosesi

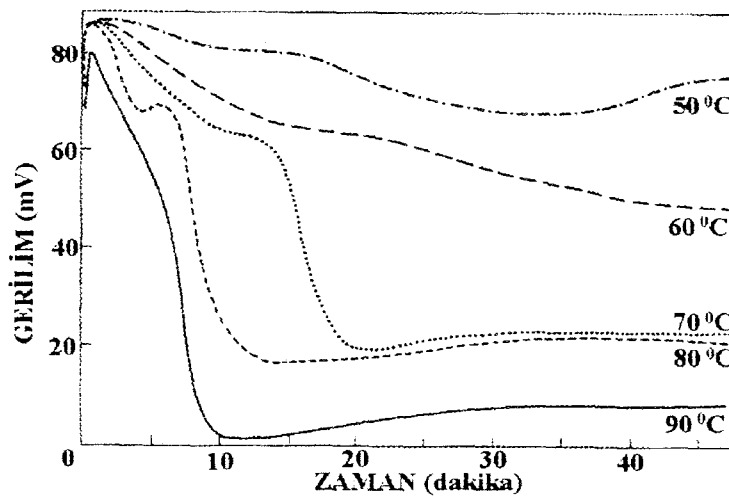


c) 60 °C 'de nitrat hızlandırıcılı spray prosesi

Şekil 2.7 Kaplama Ağırlığı – Zaman Eğrileri

### 2.6.3 Gerilimin Ölçülmesi:

Ghali ve Potvin (1972) ve Lakeman vd. (1977), gerilim – zaman eğrileriyle fosfat kaplamanın oluşumunu izlenebileceğini belirtmişlerdir. Fakat ölçümlerin yapılması ve sonuçların yorumlanması için tecrübe gerekmektedir. Şekil 2.8 incelenirse kısa sürede ilk maksimum değere yükseliş, ardından da birdenbire minimum değere düşüş görülür. Lakeman vd. (1972) bu olayı, kaplamanın tamamlandığı, maksimum kaplama ağırlığına ve minimum gözenekliliğe ulaşıldığı şeklinde yorumlamaktadırlar.



Şekil 2.8 6.4 g/l ZnO, 14.9 g/l H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3 g/l HNO<sub>3</sub> ve 11.03 g/l Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> içeren çözeltinin gerilim zaman eğrisine sıcaklığın etkisi (Lakeman vd., 1977)

### 3. ÇİNKO FOSFATLAMA METOTLARI ve PROSES ÇALIŞMA PARAMETRELERİ

#### 3.1 Sprey Uygulamalı Çinko Fosfatlama Prosesi

Sprey uygulamalı çinko fosfat prosesi otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Daldırmalı metoda göre yatırım maliyetinin düşük, proses süresinin kısa olması nedeniyle en önemli avantajlarıdır. Ayrıca sprey ekipmanları, daldırmalı metot ekipmanlarına nazaran daha ucuzdur ve daha az yer kaplarlar. Banyolardaki spreyleme süresi 2 – 3 dakika arasındadır. Banyo hacimleri ise 9500 ile 95000 litre arasında değişir.

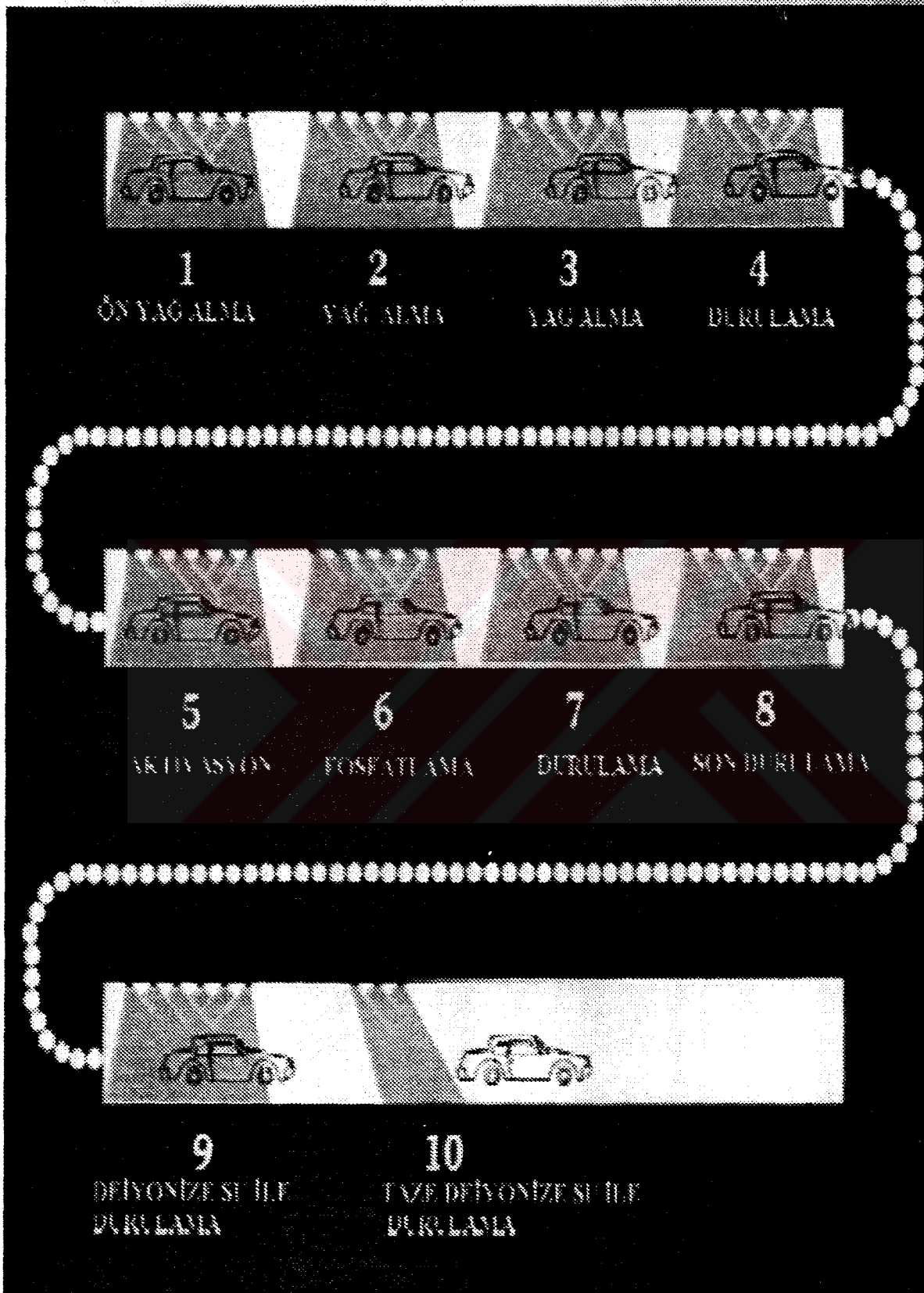
Solüsyonun çok iyi transferi sonucunda sprey uygulamanın proses süresi daldırmalı sistemlere göre daha kısadır. Banyo çözeltisinin daha hızlı değiştirilebilmesi ve yenilebilmesi reaksiyon hızını artırır. Her ne kadar spreyleme prosesinin avantajlarında olsa otomotiv sanayinde hızla artan rekabet ortamında yetersiz kalmaya başlamıştır. Enerji sarfiyatının ve bakım masraflarının fazla olması, tıkalı nozüllerin kaplama yapısını olumsuz yönde etkilemesi en büyük dezavantajlarıdır. Sprey uygulamalı çinko fosfatlama prosesinin şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir (Zens, 1998).

#### 3.2 Daldırmalı Çinko Fosfatlama Prosesi

Daldırmalı çinko fosfat sistemlerinde, banyolarda orta şiddette bir karıştırma ve daldırma havuzu çıkışlarında parçalara birkaç nozül ile sprej durulama uygulanır. Bu sistemde nozül sayısı oldukça az olduğundan bakım masrafları ve bakım için gerekli sürelerde azdır.

Sprey uygulamaları proseslerde araç kapılarının iç ile dış yüzey arasında kalan kısım yeterince kaplanamaz ve araçlarda korozyon genellikle bu bölgelerden başlar. Daldırmalı sistemlerde ise, aracın tüm gövdesi banyo solüsyonuna daldırıldığından kaplanmadık bölge kalmaz. Daldırma sırasında hava boşluklarını önlemek için araçlar Şekil 3.2 ‘de gösterildiği gibi belli açılarda havuza daldırılır ve çıkartılır.

Daldırmalı proseslerin dizaynında dikkat edilmesi gelen en önemli husus karıştırıcılarıdır. Banyolarda karışım havuz girişlerindeki lamellar akış nozülleriyle sağlanır. Bu sayede daldırma sırasında araç gövdelerinde solüsyonun sebep olacağı dalga izleri önlenmiş olur ve daha iyi, homojen kaplamalar elde edilir (Zens, 1994).

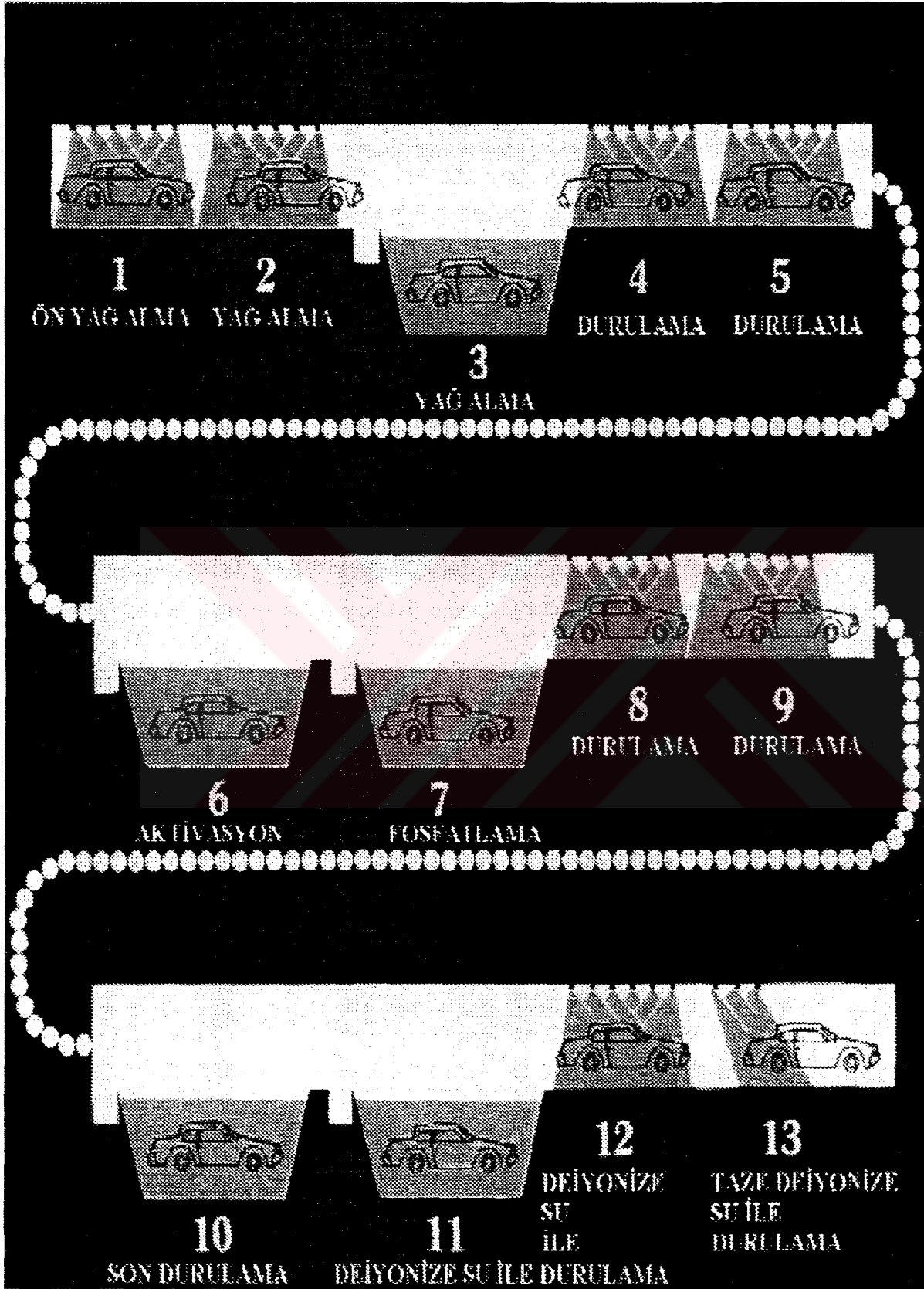


Şekil 3.1 Sprey uygulamalı çinko fosfat prosesinin akım şeması (Zens, 1998)

Daldırmalı sistemlerin, spreysel uygulamalı çinko fosfatlama prosesinden bir farkı oluşan kristal yapılarıdır. Asit saldırısı reaksiyonu esnasında sac yüzeyinden çözünen ferro demir çözelti/metal ara yüzeyinde toplanarak fosfat kristallerine dahil olur ve bu olay kristal morfolojisini etkileyerek yumru şeklide kristaller oluşur. Kaplamalarda yüksek oranda fosföfillit,  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , bulunur. Spreysel uygulamalarda kristaller sivri ve iğneli yapıdadır ve kaplamada yüksek oranda hopeitten,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , meydana gelir. Fosföfillit kristallerinin alkali ortamda kararlılıkları hopeit kristallerine göre daha fazladır. Şekil 3.3’de daldırmalı çinko fosfat prosesinin akış şemasını gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Daldırmalı çinko fosfat proseslerinde fosfatlama havuzu (Zens, 1998)



Şekil 3.3 Daldırmalı çinko fosfatlama prosesinin akış şeması (Zens, 1998)

### 3.3 Çinko Fosfatlama Prosesi Aşamaları

Fosfatlanmış yüzeylerde maksimumu korozyon direncini ve optimum görünümü elde etmek için fosfatlama prosesinin aşamaları sürekli olarak tümüyle kontrol altında tutulması ve çalışma parametrelerinin istenilen limitler arasında olması gerekmektedir. Sistemin kalite performansını korumak için, banyo çözeltilerinin rutin titrasyonları yapılmalıdır. Bu bölümde çinko fosfatlama prosesinin aşamaları ve bu aşamalara ait çalışma parametreleri açıklanmıştır.

#### 3.3.1 Yağ Alma Prosesi

Yağ alma prosesinde hedeflenen amaç; metal yüzeyinde mevcut koruyucu yağ ve safsızlıkların uygun mekanizmalar ile temizlenmesidir. Yağ alma prosesinde kullanılan mekanizmalar ise; sabunlaşma, emülsiyon, dispersiyon ve solvent mekanizmalarıdır.

Yeterli yağ alma; yoğun, hatasız, homojen ve düzgün bir fosfat tabakası için gereklidir. Yağ alma formülasyonları ve diğer tesis parametreleri “yağdan arınmış-temiz” bir yüzey elde etmek için tasarlanır ve sonuçta istenilen fosfat tabakası elde edilir. Üzerinde koruyucu - çekme yağı kalıntıları ve kaynak tozları bulunan yüzeyler yeterli yağ alma operasyonuna tabi tutulmazlarsa; fosfat tabakasında istenilmeyen açılmalara, büyük kristallere ve izlere neden olur ki ,bunun ardından zayıf boya yapışması ve zayıf korozyon dirençleriyle karşılaşılır. Bu tür problemler önlenmediği takdir de ise elektrokot prosesi sonrası krater oluşumuna neden olabilir (Newell vd., 1996).

Fosfatlama sistemlerinde yağ alma uygulamaları üçe ayrılır: Silme, daldırma ve püskürtmedir. Yeterli efekti sağlamak için sağlamak için yağ alma maddeleri aşağıdaki özellikleri göstermelidirler.

1.Çok Fonksiyonluluk: Yağ alma maddesi, yüzeyde bulunabilecek çekme yağı, toz, çapak, koruyucu yağ ve kaynak macunu gibi çeşitli tipdeki artıkları temizleyebilmelidir.

2.Dayanıklılık: Yağ alma maddesi yukarıda sözü edilen artıkları çözeltilisine aldığı zaman bile temizleme – yağ alma özeliğini kaybetmemeli ve bu şartlarda köpürmemelidir. Bu özellik püskürtme sistemlerde son derece önem kazanır.

3.Durulanabilirlik: Yağ alma maddesi (çözeltisi) suyla kolay durulanabilmeli ve daha ve daha ilerideki bölgelerde problem yaratabilecek bir kalıntı yüzeyde bırakmamalıdır.

Yağ alma çeşitleri olarak alkali, elektrolitik, asidik, solvent ve emülsiyon oluşumları kullanılır. Bugün en çok kullanılan yağ alma maddesi alkali yağ alma maddeleridir. Alkali komponentler, katkıları ve yüzey aktif maddeler içeren bu tip maddeler hem püskürtme hem de daldırma sistemlerinde kullanılabilir. Kimyasal olarak, yağ alma maddesi metal yüzeyindeki artıkları alarak çözeltide tutar ve tekrar yüzeye çökmesi engeller.

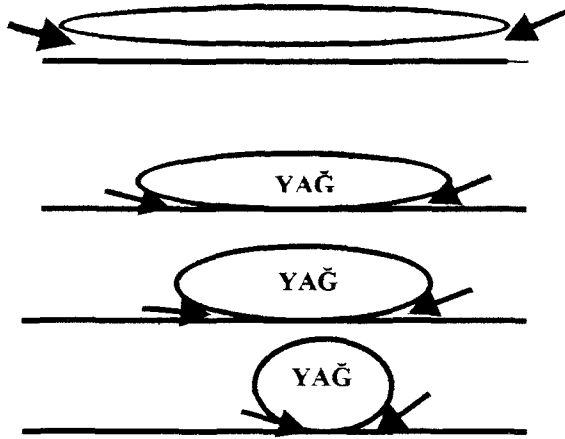
Yağ alma mekanizmalarını; sabunlaşma , emülsiyon oluşumu ve dispersiyon ana başlıkları altında toplayabiliriz.

Sabunlaşma; bitkisel ve hayvani yağların temizlenmesinde uygulanarak, yüksek alkalite ve sıcaklık gerektirir. Özetle, suda çözünmeyen yağlar suda çözünebilir sabunlara dönüşür.

Emülsiyon oluşumu, sabunlaşma reaksiyonundan etkilenmeyen yağların temizlenmesine yöneliktir ve özellikle mineral veya sentetik yağların temizliğinde kullanılır.

Dispersiyon ise aşırı yağ ve kirlerin metal yüzeyinden kopartılarak uzaklaştırılması ve bu safsızlıkların çözelti fazında tutulması prosesi olarak tanımlanır.

Yüzey aktifler ise, metal yüzeyindeki kirlilikler ile banyo çözeltisi arasındaki yüzey gerilimini azaltarak ve bu iki faktör arasındaki etkileşimi artırarak alkali yağ alma maddesinin aktivitesini artırır (Alacalıoğlu, 1994).



Şekil 3.4 Islatıcıların yüzeydeki yağı çözmesi (Alacalıoğlu, 1994)

Temiz ve yağdan arınmış bir yüzey hatasız fosfat yüzeyi ve görünümü için vazgeçilmez koşuldur. Fosfat- elektrot ve diğer işlemler yapılmadan önce metal yüzeyinden yağ ve diğer kirliliklerin uzaklaştırılacağı son nokta yağ alma bölgesidir. Bu nedenle yağ alma

maddesinin formulasyonu kadar yağ alma banyo parametrelerinin kontrolü, metal yüzeyinin kalitesi ve korozyon direnci bakımından önemlidir. Yağ alma banyosu için altı ana parametre vardır. Bunlar;

### 3.3.1.1 Serbest Alkalite Değeri

Yağ alma maddesinin banyodaki konsantrasyonunu gösteren parametre serbest alkalitedir. Proses parametresi tesise bağlı olarak belirlenir. Bunun nedeni; tesisten ge-len özellikler, metal yüzeyindeki yağların ve kirliliklerin cinsleri ve miktarları, kimya-sal maddenin karakteristikleri her tesis için farklılık gösterir. Konsantrasyon, “Optimum Maliyet – Optimum Efekt” bazında belirlenir. Serbest alkalitenin alt sınır değeri-inin altında çalışılması durumunda yetersiz yağ alma problemi oluşur. Üst sınır değerinin üzerindeki SA, madde sarfiyatını ve proses maliyetini arttırır, performansta da hiçbir iyileşme sağlamaz. Çok yüksek serbest alkalite kimyasal maddenin durulanması güçleştirdiği gibi diğer bölgelere bulaşma ve taşınma problemini birlikte getirir. Bunun sonucunda metal yüzeyinde çubuk şeklinde izler-şeritlere neden olur, büyük kristalli fosfat tabakası oluşur. Serbest alkalite düzenli şekilde titrasyon metoduyla kontrol edilme ve değeri optimum çalışma aralığında tutulmalıdır.

### 3.3.1.2 Sıcaklık

Yağ alma efekti ve buna bağlı korozyon performansı sıcaklık seçimine bağlıdır. Düşük sıcaklık maddenin efektini tamamıyla etkilerken, gereğinden yüksek sıcaklık prosesin maliyetini arttırır. Sıcaklığın üst kontrol sınırından yüksek olursa; ara bölgelerde metal yüzeylerinin kurummasına bağlı olarak çubuk şeklinde izlere (şeritlere) ve uygun olmayan fosfat tabakası oluşumuna neden olur. Sıcaklığın üst sınır değerini aşılırsa, yağ alma banyosunda bulunan yüzeyaktif maddeler parçalanır ve banyo ömrünü olumsuz yönde etkiler.

### 3.3.1.3 Basınç

Sprey uygulamalarında basıncın, yağ alma banyolarına getirdiği avantaj vurma-çarpma etkisiyle metal yüzeylerinden yağ alınmasıdır. Genellikle yağ alma prosesinde püskürtme basıncı 1-2 bardır. Püskürtme basıncının düşmesi yağ alma efektinin düşmesine ve uygun olmayan fosfat tabakasının oluşmasına neden olur. Normalden yüksek basınçlar ise; tesiste yüksek debili pompaların kullanılmasını gerektirerek maliyeti yükseltir. Tesis şartlarına ve fosfatlanacak parçaların yapısına bağlı olarak basınç değeri ayarlanır (Ay, 2000).

### 3.3.1.4 Zaman

Yağ alma bölgelerinde zaman konveyör hızıyla kontrol edilir. Tavsiye edilen minimum süre genellikle altmış saniyedir. Yağ alma efekti zamanın uzamasıyla artar. Tıpkı basınç parametresinde olduğu gibi zaman parametresinde de belirli bir değer aşıldıktan sonra çok az veya "0" iyileşme gözlenir. Bu yüzden, iyi bir yağ alma efektinin sağlanabileceği minimumlar (yer,zaman vb..) tasarlanarak ve minimum hesabından gidilerek ilk yatırım ve operasyon maliyetlerinin en aza indirilmesine çalışılır. Fakat yetersiz yağ alma zamanı, yetersiz yağ alma efektine buda standart altı fosfat tabakası oluşumuna ve düşük korozyon direncine neden olur (Newell vd., 1996).

### 3.3.1.5 Banyo Ömrü

Yağ alma banyosundaki yüzey aktif maddeler banyoya giren yağ ve diğer kirlilikleri bağlarlar. Bu bağlanmalar ile birlikte yağ alma banyosunun efekti bozulmaya başlar. Bu korozyon performansı açısından , standart altı fosfat tabakası oluşumuna neden olacağından tehlikelidir. Bu sebepten banyo limit değerine ulaşıncaya dökülmeli ve yeniden hazırlanmalıdır.

### 3.3.2 I. Durulama Prosesi

Yağ alma sonrası durulama prosesinin temel amacı; yağ alma prosesinde yüzeyde bulunan bileşiklerin ve yağ alma çözeltilisinin uzaklaştırılmasıdır. Ayrıca bu işlem, yağ alma çözeltilisinin fosfat banyosuna taşınmasını da önler. Prosesin temel prensibi metal yüzeyinde taşınmakta olan çözeltilerin seyreltilerek yüzeyden alınması, durulama banyosunda bulaşmaların ve taşınmakta olan yağ alma çözeltilisinin konsantrasyonunun yükselmemesi için, sisteme taze girişinin yapılmasıdır (Suzuki vd., 1989).

Yağ alma sonrası durulama prosesi iki yöntemle yapılır; daldırma ve/veya püskürtme. Mekanik etki için ise, yüksek basınç ve türbülans gereklidir. Proses esnasında; işlem gören yüzey ile orantılı taze suyun ilave edilmesi ( 3-5 l/m<sup>2</sup>), maksimum iletkenlik değerinin aşılması ve taze su ilavesinin banyo tabanına , taşmanın yüzden gerçekleştirilmesi dikkat edilecek unsurlardır. Bu bölgeyle ilgili başlıca kontrol parametreleri; sıcaklık , sprey uygulamalı sistemler için basınç ve zamandır (Alacalıoğlu, 1994).

### 3.3.2.1 Sıcaklık

Durulama banyosunda sıcaklığın yüksek olması, fosfatlama öncesi istenmeyen bir olay olan metal yüzeylerinde kurumaya yol açar. Diğer yandan alkali çözeltiyi belirli bir sıcaklığın altında çözmek zor olduğundan sıcaklık önerilen minimum sıcaklık değerinin altında olmaması gerekir. Aynı şekilde fosfatlama banyolarına giren ünitelerin çok soğuk olması durumunda ise banyodaki sıcaklık kaybı fosfat ısıtma sisteminin daha çok çalışmasıyla telafi edilir ama bu sırada da çamur miktarı çok yükselir (Albaha, 1999).

### 3.3.2.2 Basınç

Tesiste basınç belirlenen sınır değerinin altında olduğu durumda; metal yüzeylerinde yetersiz seyrelme, durulama ve yağlama çözeltisinin büyük ölçüde diğer banyolara taşınması problemini doğurur.

### 3.3.2.3 Zaman

Bölgede zamanın kısalığı yetersiz durulanma, diğer bölgelere taşınma problemini ve dolayısıyla istenmeyen fosfat tabakası oluşumuna neden olur (Zens, 1994).

### 3.3.3 Aktivasyon Prosesi

Aktivasyon prosesi; fosfat kristalinin çekirdeklenmesini ve birim yüzey başına daha fazla, daha küçük kristal oluşmasını sağlar. Fosfatlama süresini kısaltır ve yapışma efektini artırır. Aktivasyon veya yüzey şartlandırıcı madde olarak adlandırılan bu kimyasalın temelini Titanyum tuzu oluşturur ve fosfatlama banyosu öncesi son durulama bölgesine ilave edilir. Titanyum partiküllerinin suda çözünmemesinden ve süspansiyon oluşturmasından dolayı banyoda bulanık çözelti görünümü oluşur. Bu partiküller, metal yüzeyinde aktif noktacıklar oluşturarak fosfat kristalinin çekirdeklenmesine ve büyümesine yardımcı olurlar. Aktif noktacıkların fazlalığı istenilen büyüklükte ve çok miktarda fosfat kristali elde edilmesini sağlar.

Aktivasyon bölgelerinin tasarımı sırasında dikkat edilecek noktalar ise; yüzeylerde yeterli ve gerekli çözelti filminin oluşturulması için yüksek debili nozüllerin seçilerek iç yüzeylerinde kaplanabilmesi , banyo süspansiyonunun çökmesinin veya parçalanmasının önlemek için uygun pompa debilerinin seçilmesidir.

Aktivasyon çıkış bölgesinde nozüller dikkatli yönlendirilerek fosfatlama bölgesine taşınmanın önüne geçilmelidir. Ayrıca özellikle püskürtme sistemlerinde iç yüzeylerin kaplanabilmesi için özel tip nozüller kullanılmalıdır (Ying vd., 1996).

Aktivasyon prosesi için altı tane önemli kontrol parametresi bulunmaktadır. Bu prosesdeki her parametre korozyon performansı ile ilişkilidir.

### **3.3.3.1 Toplam Alkalite Değeri**

Alt ve üst spesifikasyon limitleri aktivasyon bölgesinde optimum performans elde edilecek şekilde imalatçı tarafından belirlenir. Toplam alkalite değeri spesifikasyon değerinin altına düşerse bölgesel ve parçalı fosfat tabakası , büyük kristal yapısı elde edilir. Bu da yapışma ve korozyon testlerinde standart altı performanslara neden olur, spesifikasyon değerinin üstünde olduğu durumda ise , maliyet arttığı gibi fosfat tabakasında da zıt etki görülür. İnce, amorf bir tabakaya, yetersiz kaplama kalınlığına ve zayıf korozyon direncine sebep olur (Ay, 2000).

### **3.3.3.2 Sıcaklık**

Aktivasyon prosesinin sıcaklığı, metal yüzeylerinde speklere uygun bir aktivasyon efekti ve fosfat tabakası formasyonu oluşturacak şekilde imalatçı tarafından belirlenir. Proses esnasında limit değerinden daha düşük sıcaklıklarda çalışıldığı zaman da titanyum tuzları yüzeyleri efektif şekilde aktive ederek limit büyüklüğü uygun fosfat tabakası oluştururlar.

Çok düşük sıcaklıklarla çalışılması durumunda fosfatlama bölgesinde kullanılması gerekli ısı miktarında artış olur. Bu artış ısı eşanjörleriyle telefi edilebilse de bu hem işletme maliyetini hem de fosfat banyosundaki çamur miktarını artırır.

Yüksek sıcaklıklarda çalışılması halinde ise fosfatlama prosesinden önce metal yüzeyinde istenilmeyen kurumalarla karşılaşılır bu da uygun fosfat tabakası oluşumunu engelleyerek korozyon performansında düşüş getirir.

### 3.3.3.3 Banyo / Suspansiyon Ömrü

Ufak Titanyum partiküllerinin zamanla birleşerek daha büyük ve geniş, ama daha az aktif partiküller oluşturmaları nedeniyle, çözeltinin aktivasyon efekti azalır. Yüzeysel şartlandırma banyosu aktivasyon özelliğini kaybettikçe, fosfat kristallerini inceltme özelliklerini de yitirmeye başlar. Kristal büyüklükleri artarak fosfat tabakasına homojen olmayan bir görünüm verir ki bunun sonucunda korozyon performansı açısından kayıplar getirir. Bu sebepten dolayı imalatçı firma tarafından verilen banyo ömrü limitinin aşılmaması gerekmektedir.

### 3.3.3.4 pH Etkisi

Aktivasyon banyosunda bulunan Titanyum tuzları sadece dar bir pH aralığında aktifliklerini korurlar. Belirlenen limit değerinden düşük pH 'da aktivasyon çözeltisi stabil değildir ve fonksiyonunu yerine getiremez. Bu fosfat kristalinin oluşumunu etkiler ve bölgesel parçalı, lekeli fosfat tabakasına neden olur. Limitten daha yüksek pH değerinde ise aktivasyon maddesi metal yüzeylerinin aktive etmekten çok pasivize ederler. Bu da, bölgesel-parçalı homojen olmayan fosfat tabakasına neden olarak korozyon direncini düşürür.

### 3.3.3.5 Su Sertliği

Fosfatlama hattı işletilmeye başlanılmadan önce, uygun aktivasyon maddesini belirlemek için bu proseste kullanılacak su analiz edilmelidir. Çünkü su sertliğinin ; titanyumun partiküllerininin stabilitesi, fosfat kristallerinin büyüklüğü ve yoğunluğu, fosfat tabakasının görünümü, aktivasyon banyosunun ömrü ve tüm bunların sonucunda korozyon direnci açısından önemi vardır (Newell vd., 1996).

## 3.3.4 Çinko Fosfatlama Prosesi

### 3.3.4.1 Serbest Asit Değeri

Çinko fosfat, asit çözeltisinde çözünmüş halde bulunur ama çözeltinin pH değeri 7 üstüne çıkarsa çöker. Analiz sonucu bulunan serbest asit miktarı; çinko fosfat bileşiğinin çözünmesini sağlayan serbest fosforik asit miktarıdır. Bu miktar, çinko fosfat konsantrasyonunu çözeltide çözünmüş halde tutacak kadar yüksek fakat çözelti, metal yüzeyi ile temasa ettiği zamanda çinko fosfat tabakası oluşumuna izin verecek kadar da düşük

tutulmalıdır. Bundan dolayı, serbest asidin optimum çalışma aralığı imalatçı tarafından belirlenir. Fosfat banyosunda yüksek asit serbest değeri ile çalışıldığı zaman çinko fosfat çözünürlüğü arttığı için, çinko fosfat tabakası oluşumu engellenerek istenmeyen demir fosfat tabakası ortaya çıkar. Bu da ince, yumuşak, mavi renkli tabakaların oluşumuna neden olarak korozyon direncini düşürür. Banyoda çok düşük serbest asit değeriyle çalışıldığı zaman ise; çinko fosfat çöker ,yüksek miktarda çamur oluşur, kimyasal madde kaybı ve sarfiyatı artar ve tüm bunların sonucunda da gevşek,tozlu,zayıf yapışma ve düşük korozyon direnci sağlayan fosfat tabakası elde edilir (Yoshihara ve Okita, 1993).

### 3.3.4.2 Toplam Asit Değeri

Toplam asit banyoda bulunan çinko fosfat konsantrasyonunun ölçümüdür. İmalatçı tarafından belirlenen miktarın altında çalışıldığı takdirde; yavaş ince fosfat tabakası oluşumu ve bölgesel lekeli kaplama meydana gelir. Ayrıca fosfat tabakasının ağırlığı azalarak korozyon direnci düşer. Limitten yüksek çalışılması durumunda ise, düşük korozyon direncine ve zayıf yapışma performansına neden olan ağır-tozlu fosfat tabakası oluşur

### 3.3.4.3 Hızlandırıcı Konsantrasyonu

Fosfatlama banyoları genellikle hızlandırıcı olarak bilinen bir ilave maddesi içerirler. Hızlandırıcı kimyasalı bir oksidasyon bileşiğidir. Hızlandırıcıların iki görevi vardır. Birincisi; metal yüzeyindeki demiri aktif hale getirerek , fosfatlama kimyasalında aşındırma etkisi sağlayarak demiri çözer ve çamur oluşturur. Eğer hızlandırıcı kullanılmazsa; yüzeyden çözünen demir tekrar metal yüzeyinde istenmeyen demirfosfat şeklinde çöker.Hızlandırıcının ikinci görevi; metal yüzeyinde oluşan ve çinko fosfat tabakasının oluşmasını ve çökmesini önleyen hidrojeni yükseltgemektir. Hızlandırıcı hidrojeni depolarizasyona uğratarak su haline dönüştürür. İmalatçı tarafından belirlenen banyodaki hızlandırıcının optimum çalışma aralığı son derece önemlidir.

Öngörülenden düşük miktarlarda hızlandırıcılarla çalışılırsa ince ,gevşek mavi-yeşil renkli fosfat tabakaları elde edilir. Bu tip fosfat tabakalarının çok zayıf korozyon direnci vardır. Eğer yüksek hızlandırıcı konsantrasyonu ile çalışılırsa; yumuşak ,tozlu ve yüksek ağırlıklı fosfat tabakası oluşur. Zayıf yapışma ve düşük korozyon performansı elde edilir.

#### 3.3.4.4 Sıcaklık

Çoğu kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi çinko fosfatlama reaksiyonu da sıcaklığa bağlıdır. Uygun fosfat tabakası elde etmek için belirlenen limitler arasında sıcaklık muhafaza edilmelidir. Sıcaklık arttıkça, çinko fosfat bileşiğinin çözünürlüğü azalarak çinko fosfat çamuru şeklinde çökmesi hızlanır. Bundan dolayı, fosfatlama banyosunda sıcaklığın optimum sıcaklık aralığında tutulması gerekmektedir. Banyo üst sıcaklık limitinden daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırsa; zayıf yapışma, düşük korozyon direncine neden olan yüksek fosfat tabaka ağırlıklı, gevşek ve yumuşak bir yapı meydana gelir. Bunun sonucunda da fazla miktarda çamur oluşması ,yüksek fosfat kimyasalı sarfiyatı ve tesis bakım masrafı gibi problemlerle karşılaşılır. Düşük sıcaklıklarda ise; ince,lekeli-benekli kaplama elde edilerek fosfat tabakası oluşmayabilir ve sonuçta korozyon direnci düşer.

#### 3.3.4.5 Zaman

Püskürtme çinko fosfat reaksiyonlarının genellikle oluşma süresi 1-3 dakika olarak tanımlanır. Daha kısa süreler yetersiz veya tam oluşmamış fosfat tabakası formasyonu verir ki, bu da korozyon performansında düşüğe neden olur. Daha uzun süreler ise fosfat tabakası yapısına zarar vermez ama fizibilite açısından olumlu değildir. Çünkü banyonun uzun olması ve boyutları, ısı enerjisi harcanması ek maliyet unsurlarıdır (Zens, 1994).

#### 3.3.4.6 Banyodaki Elementlerin Konsantrasyonları

Banyoda bulunan demir, çinko, nikel (varsa), mangan ve fosfat konsantrasyonları takip edilerek düzgün ve yüksek korozyon direncine sahip kaplamalar edilir. Bu elementlerin ve fosfatın banyo içinde bulunması gereken maksimum ve minimum değerler banyo kimyasalı imalatçısı tarafından belirlenir (Albaha, 2000).

#### 3.3.5 II. Durulama Prosesi

Fosfatlama sonrası durulama prosesinin amacı; yüzeyden fosfatlama kimyasallarının kalıntılarını uzaklaştırarak fosfatlama reaksiyonunun sürmesini önlemektir. Ayrıca bu processte yapılan etkili bir durulamayla fosfatlama kimyasallarının diğer banyolara taşınması önlenir. Böylelikle banyoşarın çalışma ömürleri uzatılmış olur. Durulama süresi her tesise göre değişiklik gösterir.

### 3.3.6 Pasivasyon Prosesi

Fosfatlama sonrası durulama prosesini izleyen proses, kromik pasivasyondur. Bu proseste amaç; fosfatlama prosesinde fosfat kristalleriyle birlikte çöken, istenmeyen iyonların uzaklaştırılması ve fosfat tabakasını yalıtarak metal yüzey kalitesine bağlı olarak fosfat tabakasıyla örtülmeyen bazı noktaların korunmasıdır. Pasivasyon prosesi; metal yüzeyi kalitesine bağlı olarak , pasivize edilmemiş fosfat tabakasına göre iki ile on katı daha yüksek korozyon performansı verebilir. Bu işlem özellikle, metal yüzey kalitesinin ve buna bağlı olarak fosfat tabakasının optimum kalitede oluşmadığı koşullarda sağladığı pozitif etki açısından çok önemlidir ( Trumble ve Lawless, 1997).

Pasivasyon kimyasalları üç çeşittir.

- a) Kromik asit
- b) Reaktif, kompleks organik bileşikler (kromsuz)
- c) Anorganik (kromsuz)

Pasivasyon maddelerinin etkisi aşağıdaki mekanizmaya dayanır.

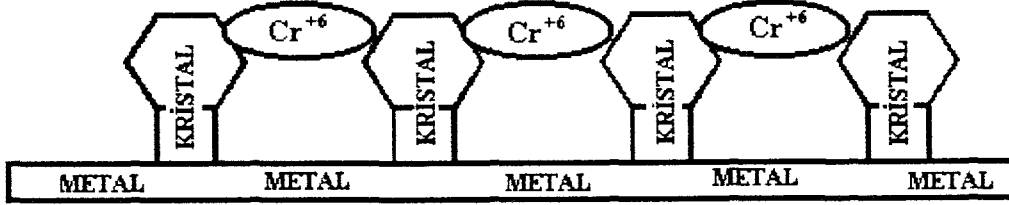
- Çinko fosfat kristallerinin arasında ,hala boşlukları olan metal yüzeyinin pasivasyonu,
  - Fosfat kristallerinin yüzeyleri olan reaksiyonu sonucunda gözeneklerin kapanması
- Şekil 3.5 'de pasivasyon maddesinin etki mekanizması gösterilmiştir.

#### 3.3.6.1 pH Değeri

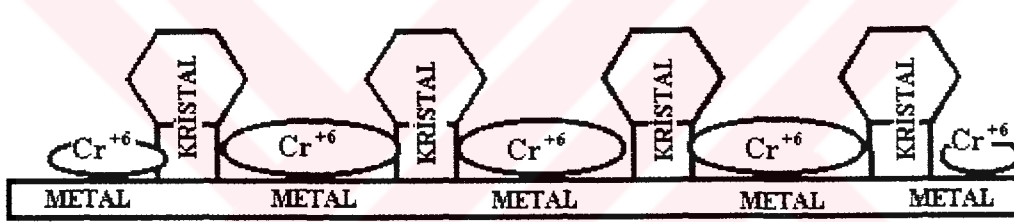
pH, pasivasyon prosesinin en kritik parametresidir. Eğer pH belirlenen minimum değerinden daha düşük ise ; çözelti fosfat tabakasını çözerek korozyon direncini zayıflatır. Bu olay ayrıca yüzeyde çizgi ve şeritlerin oluşmasına yol açarak katoforez sonrası görünümde hatalar yaratır. pH maksimum değerinden yüksek ise pasivasyon banyosunda krom çöker ve proses etkinliğini kaybeder.

#### 3.3.6.2 Toplam Asit Değeri

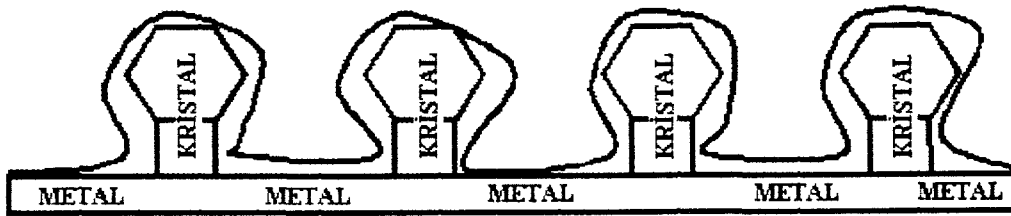
Banyo kimyasalı imalatçısının spesifikasyon değerleri arasında çalışılmalıdır. Aksi takdirde yetersiz pasivasyon işlemi elektrokot, astar ve son kat boya proseslerinde sorunlara neden olur. Limit değerinden yüksek çalışılması durumunda düşük korozyon direncine ve zayıf yapışma performansına neden olan ağır,tozlu fosfat tabakası oluşur. Limitten düşük değerlerde ise korozyon direnci düşük, ince bir kaplama elde edilir (Zens, 1994).



a) Pasivasyon maddesinin fosfat kristalleri arasındaki boşlukları kapaması



b) Pasivasyon maddesinin metal yüzeyindeki boşlukları kapaması



c) Pasivasyon maddesinin kristal ve metal yüzeyini örtmesi

Şekil 3.5 Pasivasyon maddesinin ( $Cr^{+6}$ ) etki mekanizması

### 3.3.6.3 Sıcaklık

Pasivasyon prosesinde, sıcaklık minimum spekt değerinden daha düşük ise yetersiz pasivasyon efekti elde edilir ki bu da korozyon performansına negatif bir etki getirir. Eğer sıcaklık değeri maksimum spekt değerinden daha yüksek ise yüzeylerde fosfat tabakasının çözünmesi ve yüzeylerde korozyon direncinin düşmesine neden olur.

### 3.3.6.4 Krom Miktarı

Krom içeren pasivasyon proseslerinde, krom miktarı alt spekt değerinden daha düşük ise pasivasyon işlemi yetersiz olur, bu da korozyon performansını negatif şekilde etkiler. Eğer proses üst spekt değerinden daha yüksek krom miktarında çalıştırırsa, işletme maliyeti ve kimyasal madde sarfiyatı yükselir, atık su işlemi maliyeti artar.

### 3.3.7 Deiyonize Su İle Durulama Prosesi

Deiyonize su ile durulama prosesi fosfatlama işleminin son basamağıdır. Bu işlemin amacı, fosfatlanmış metal yüzeylerindeki çözünmüş tuzları, varsa krom artığını ve bu yüzeylerdeki diğer kalıntıları uzaklaştırmaktır. Fosfatlanmış metal yüzeylerin, bu proses yoluyla safsızlıklarından arındırılmaları elektrokot işlemi açısından önem taşır.

En önemli proses kontrol parametreleri pH ve iletkenliktir.

#### 3.3.7.1 pH Değeri

Bu banyoda kullanılan suyun pH 'ı nötr olup, genellikle 6 ile 8 arasındadır. Bu aralık, kataforez görünümüne ve dayanımına avantaj getirir.

#### 3.3.7.2 İletkenlik

Eğer yüksek iletkenlik değerlerinde çalışılırsa yüksek miktarda iyon kalıntılarının fosfatlanmış metal yüzeyinde bulunmasına ve kapalı kesitlerde birikmesine izin verilmiş olur. Biriken iyonlar elektrokot prosesini olumsuz yönde etkilerler. Uygun yenileme oranıyla banyoda yenileme yapılarak iyon birikimleri ve kalıntıları uzaklaştırılarak iletkenlik olması gereken değerde tutulur (Rabbah, 1999).

#### 4. ELEKTROKOT PROSESİ

Fosfatlama prosesinden çıkan üniteler elektrokot işlemine girer. Bu, korozyon direncini ve boya yapışma performansını arttırmak için uygulanan bir prosestir. Elektrokot işlemine giren araçlar aşağıda belirtilen aşamaları izlerler.

Araç, elektrokot daldırma tankına daldırılır. Tank, suya-dayalı,elektriksel olarak aktif eriyik olan elektrokot boyayı içerir. Araç negatif elektrikle yüklüyken, elektrokot eriğine pozitif elektrik şarjı verilerek aracın bütün iç ve dış yüzeylerinin kaplanması sağlanır. Elektrokot eriyiği %5 pigment, %15 reçine ve %80 deiyonize sudan oluşur. Araç üzerinde oluşan elektrokot filminde çok az su kalır.

İlk durulama aşaması sırasında, elektrokot daldırma tankından elde edilen filtrelenmiş permat sıvı araca püskürtülür. Permat sıvı, kullanılmış elektrokot eriyiğinin filtre edilmesinin sonucu olduğundan çoğunlukla su içerir. Araçtan, aşırı boya için kullanılan permat sıvı daha sonra sistem içinden elektrokot daldırma tankına gider ve şelale sistemi olarak adlandırılır (Yılmaz, 1996).

Durulama aşamasını takip eden ilk dönüşümlü durulamada, elektrokotun fazla birikimleri giderilir ve tekrar fazlalık önceki aşamaya geri transfer edilir. Her durulama işleminde sıvı önceki aşamaya geri aktarılır.

İlk dönüşümlü durulamadan çıkan araçlar permat sıvısı içeren tanka daldırılarak iç kısımlardaki fazlalıkların temizlenmesi sağlanır. Tekrar yerçekimine dayalı akma yollarıyla permat sıvı bir önceki durulama aşamasına akar.

İkinci dönüşümlü durulamada, göreceli olarak daha temiz permat sıvı kullanılarak iç, dış ve kaporta altı panellerinin daha fazla durulanması sağlanır. Fazla sıvı bir önceki aşamaya akar.

En son aşamada ultrafiltreleme sisteminden gelen taze deiyonize su ile durulama yapılır. Durulama suyu bir kez daha bir önceki aşamaya akar. İşlem boyunca bu olay sudan tasarruf etmek amacıyla yapılır. Daha sonra araçlar yaklaşık on dakika boyunca elektrokot fırında şartlandırılır (Jones vd., 1997).

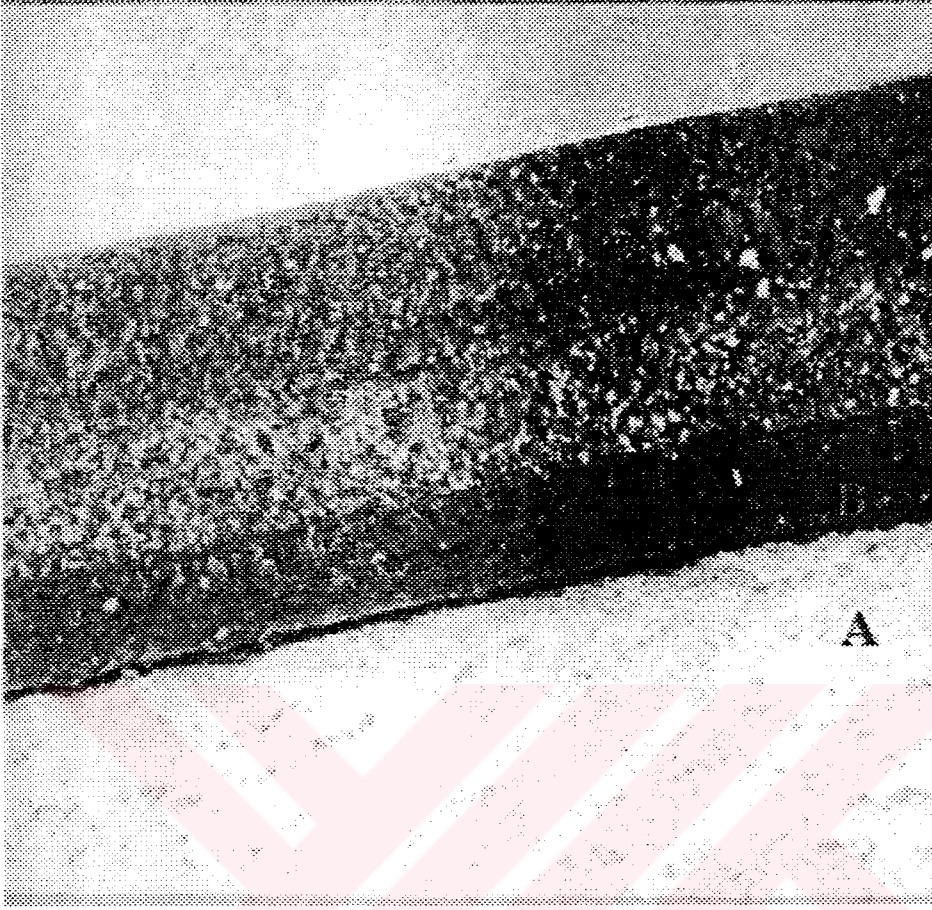
## 5. ASTARLAMA ve SON KAT BOYA PROSELERİ

Astarlama ve son kat boyama prosesleri araçların korozyon dirençlerini etkileyen önemli bölümlerdir. Astar ve son kat boya ilave bir tabaka olarak, araçların yapıldığı çeliğin, demirin havadaki oksijenle reaksiyona girerek demir oksit oluşmasını engeller görünmesini sağlar. aracın iyi görünmesini sağlar.

Astar, çözücü-dayalı bir boya olup elektrokot sonrasında kullanılır. Astarlama prosesiyle, küçük hataların kapatılması, son kat boya için düzgün bir yüzey sağlanması ve yüzey yapışkanlığının geliştirilmesi sağlanır. Böylelikle korozyona karşı ek bir koruma oluşturulur. Astar çeşitleri iki ana grupta toplanır. Renk-eşli astarlar, son kat boya ile aynı renktedir. Örneğin, kırmızı son kat için kırmızı astar kullanılır. Renk-uyumlu astarlar ise, son kat boya ile aynı renkte değil ama benzer renk yoğunluğundadır. Yol pisliklerinin oluşturacağı hasarlara dayanıksız olan düşük panellere ise taş çarpma astarı püskürtülür. Astarlama iki yöntemle uygulanabilir; bazı tesislerde kısmi olarak otomatik iken bazı tesislerde tamamen manuel olabilir. Araçlar, astar fırınından geçtikten sonra son kat boya için hazır hale gelirler.

Araçlar son kat boya prosesine girmeden önce, astarlanmış yüzeyleri incelenir ve varsa hatalar detay zımparalama ile yok edilir. Son kat boya, en son rengi sağlar, oksijen ve nemin girişini önlemeye yardım ettiğinden korozyona karşı belli oranda koruma sağlar. Son kat, ya tek kat bir boyadır yada baz kat ve vernik katı içeren iki-kat boyadır. Tek-kat boyama prosesinde, araca renk ve parlaklığın her ikisini de sağlayan tek-kat boya uygulanır. Diğer yandan, iki-kat işleminde rengi sağlayan baz katı ve parlaklığı sağlayan vernik katı uygulanır. İki-kat işlemi otomotiv sanayinde daha yaygındır.

İki-kat boyama prosesinde, renk-eşli astar kullanıldığından aracın motor gibi belirli bölümlerinin son kat ile boyanmaz. Bunun nedeni renklerin aynı olması ve bu gibi yerlerin görünüş olarak fazla göze çarpmamasıdır. Astarlama prosesinde olduğu gibi son-kat boyama işleminde de iki yöntem vardır. Bazı tesisler kısmi olarak otomatik iken, diğerleri tamamen maneldir (Ford Kurs Notları, 1998).



- a) Fosfat tabakasının görünümü
- b) Elektrokot tabakasının görünümü
- c) Astar tabakasının görünümü
- d) Son kat boyanın görünümü

Şekil 5.1 Sac üzerine yapılan kaplamaların kesiti (Zens, 1998)

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Deney Programı

Otomotiv sektöründe , üretilen araçların korozyon direncini arttırmak için uygulanan çinko fosfatlama prosesinde fosfatlama esnasındaki nikel miktarını ve pasivasyon sırasındaki krom miktarını azaltarak daha çevreci bir üretimi gerçekleştirmek, daldırmalı ve sprej uygulamalı çinko fosfatlama prosesleriyle elde edilen kaplama özelliklerinin karşılaştırılması bu çalışmanın ana amacını oluşturmaktadır.

Deneyisel çalışmada, daldırma yöntemiyle 0 ppm. , 100 ppm. , 200 ppm. , 300 ppm. nikel içeren kromsuz pasivasyonlu, 700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu ve A otomobil üreticisi firmasına ait sprej yöntemi ile 700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesleriyle kaplanan test panelleri sırasıyla elektrokot, astar ve son kat boya uygulamalarına tabi tutulmuş. Bu yöntemlerle kaplanan test panellerinin kaplama bileşimleri, kaplama ağırlıkları ve tuzlu sis deneyiyle korozyon dirençleri incelenmiştir. Farklı konsantrasyondaki nikel miktarının, kromsuz pasivasyon işleminin kaplamadaki kristal büyüklüğüne ve dağılımına etkisi tarama elektron mikroskopuyla belirlenmiş ve her deneyel çalışmada birbirine paralel üç numune kullanılmıştır.

### 6.2 Çalışmada Kullanılan Malzemeler

#### 6.2.1 Test Panelleri

Bu çalışmada kullanılan test panelleri, SIDMAR N.V. (Belçika) tarafından üretilen soğuk haddelenmiş, tavllanmış, yağlı, kaplamasız sacdan 10\*20 cm. boyutlarında kesilerek hazırlanmış ve bağlantı noktası oluşturmak amacıyla kısa kenarının ortasına delik açılmıştır. Aynı malzeme "A" otomobil üreticisi firma tarafından araçların arka yan panellerinde kullanılmaktadır (Parça Kodu: 95VB.V.200K22-BF).

Test panellerinin kesildiği sac rulo; 4110 kg. ağırlığında, 477 m. uzunluğunda, 1370 mm. eninde ve 0.8 mm. kalınlığındadır. Sacın, üretici firma tarafından yapılan kimyasal analizi Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Sacın fiziksel analizi sonucunda ise; akma mukavemeti 164 MPa, çekme mukavemeti 302 Mpa ve %uzama değeri 43 bulunmuştur (Sidmar Analiz Raporu, 1999).

Çizelge 6.1 Kullanılan sacın kimyasal analizi (Sidmar Analiz Raporu, 1999)

	C %10 <sup>-3</sup>	Mn %10 <sup>-2</sup>	Si %10 <sup>-3</sup>	P %10 <sup>-3</sup>	S %10 <sup>-3</sup>	N %10 <sup>-4</sup>	Al %10 <sup>-3</sup>
Sac Malzeme	42	21	24	6	3	39	54

### 6.2.2 Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Gerek "A" otomobil üreticisi firmasında gerekse deneysel çalışmalarda değişik konsantrasyonda nikel içeren çinko fosfat , aktivasyon ve pasivasyon banyolarında TÜRK HENKEL Yüzey Teknolojisi Departmanı'ndan sağlanan kimyasal maddeler kullanılmıştır. Bunların özellikleri ve kullanım alanları sırasıyla şu şekildedir.

0 ppm., 100 ppm., 200 ppm., 300 ppm. nikel içeren kromsuz pasivasyonlu ve 700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu daldırılmalı çinko fosfatlama proseslerinin yağ alma banyolarında Ridoline A 52 kullanılmıştır. Ridoline A 52, demir ve çelik malzemelerin yüzey işlem öncesi daldırma yöntemi ile temizleyen toz, bazik bir mamuldür. "A" otomobil üreticisi firmasına ait çinko fosfatlama hattında ise, ön yağ alma ve yağ alma prosesleri Ridoline TH 1500 ile gerçekleştirilmektedir. Ridoline TH 1500, sprey uygulamalarda kullanılan bir temizleyicidir.

Yağ alma banyosunu takip eden birinci durulama banyolarında endüstriyel su kullanılır.

Yağ alma prosesinden bir sonraki adım olan aktivasyon banyoları Fixodine CF/2 ile kurulmuştur. Fixodine CF/2, püskürtme yada daldırma fosfat sistemlerinde fosfat kaplanacak yüzeylerin oluşacak fosfat tabakasının homojen ve ince kristalli olmasını sağlayan , toz aktivasyon maddesidir. "A" otomobil üreticisi firmasına ait aktivasyon banyosunda ise sprey uygulamalarına uygun Fixodine TH 50 kullanılmaktadır.

Aktivasyon banyosunu çinko fosfatlama banyosu izler. 0 ppm., 100 ppm., 200 ppm. ve 300 ppm. nikel içeren fosfat banyoları Granodine 2748 ile kurulmuştur. Granodine 2748, sac ve galvanizli sacların düzgün çinko fosfat kaplanmasını sağlayan ; nikel ve nitrit içermeyen bir mamuldür.

Banyo kurulmasında Granodine 2748 ile beraber kullanılan diğer banyo bileşenleri ise; Granodine 2748 E (yenileyici) ve Grano Starter 65'dir. Bu banyolara nikel ilavesi ise toz bir mamul olan Henkel-RX547 ile yapılmıştır. 700 ppm nikel içeren çinko fosfat banyosu ise Granodine 958 ile kurulur. Granodine 958, çelik, demir ve galvaniz yüzeylerde homojen, ince kristalli yapı oluşmasını sağlayan, daldırma yöntemiyle uygulanan, korozyon direncine sahip, boya performansını arttıran bir fosfat tabakası veren nitrit hızlandırıcılı bir üründür. Granodine 2748'de olduğu gibi oluşturan kristal tabakası; korozyon karşı iyi bir koruyucu olarak organik kaplama ve boyamadan önce mükemmel bir temel meydana getirir. Kabuklanma özelliği oldukça düşüktür ve elektrokot prosesinden önce rahatlıkla uygulanabilir. Banyo kurulmasında Granodine 958 ile beraber kullanılan diğer banyo bileşenleri ise; Grano Starter 952, Grano Starter 65, Compansateur 900 CF / 2'dir. "A" otomobil üreticisi firmasına ait çinko fosfatlama prosesinde ise banyo Granodine 952 ile kurulur. Granodine 952 spreysel prosesine uygun, çelik, demir ve galvaniz yüzeylerde homojen, ince tabakalı yapı oluşmasına neden olur. Banyonun kurulmasında Granodine 952 Yenileyici, Grano Starter 65, Grano Starter 952 yardımcı bileşen olarak kullanılır.

Çinko fosfatlama banyolarından çıkan parçaların daha sonra girdiği ikinci durulama banyolarında ise endüstriyel su kullanılır (Henkel Teknik Bülteni, 1999).

İkinci durulama banyosundan sonraki basamak pasivasyon banyosudur. 0 ppm, 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm nikel içeren çinko fosfatlama proseslerinin pasivasyon banyoları Deoxylite 55 NC ile kurulmuştur. Deoxylite 55 NC, daldırmalı ve spreysel proseslerde pasivasyon banyosuna eklenerek film-altı korozyonu minimize eden ve boya yapışmasını arttıran krom içermeyen, asidik likit bir pasivasyon maddesidir. Bu banyoların yardımcı bileşenleri ise; Deoxylite Toner 80 ve bakır ilavesinde kullanılan toz mamul Henkel-SC45'dir. 700 ppm nikel içeren çinko fosfatlama prosesinin ve "A" otomobil üreticisi firmasına ait pasivasyon banyolarında ise Deoxylite 41 kullanılmıştır. Deoxylite 41, fosfat prosesinden sonra kullanılan,  $Cr^{-6}$  içeren, anorganik bir son pasivasyon maddesidir.

Çinko fosfatlama prosesinin en son adımı olan deiyonize su ile durulamadır. Daha sonra test panelleri elektrokot, astar ve son kat boya aplikasyonlarına tabi tutulur. Elektrokot prosesinde PPG firmasına ait BE1502/543 kod numaralı reçine ve BE1502/550 kod numaralı pigment pasta kullanıldı. Astarlama –Son Kat Polyester Boyama işlemleri ise Yaşar –BASF firmasına ait sırasıyla 574-147 ve 368-5278 kod numaralı ürünlerle gerçekleştirildi.

### 6.3 Banyoların Kurulması

Deneysel çalışmaları gerçekleştirmek için TÜRK HENKEL' e ait Ar-Ge Laboratuvarlarındaki paslanmaz çelikten yapılmış, otomatik ısıtıcılı 40 litre hacmindeki banyolar kullanılmıştır. Banyolar Henkel'in kimyasal maddelere ait teknik bültenlerde belirtildiği şekilde kurulmuştur.

#### 6.3.1 Yağ Alma Banyolarının Kurulması

0 ppm., 100 ppm., 200 ppm., 300 ppm. nikel içeren kromsuz pasivasyonlu ve 700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu çinko fosfatlama proseslerinin yağ alma banyolarına 40 litre su alınarak 40 °C ' ye ısıtıldı ve daha sonra 2 kg. Ridoline A 52 ilave edildi.

Sprey uygulamalı "A" otomobil üreticisi firmasına ait çinko fosfatlama hattının ön yağ alma ve yağ alma banyoları ise Ridoline TH 1500 ile kuruludur (Henkel Teknik Bülteni, 1999).

#### 6.3.2 Birinci Durulama Banyolarının Kurulması

Deneysel çalışmalarda kurulan birinci durulama banyolarında ve "A" otomobil üreticisine ait birinci durulama banyosunda endüstriyel su kullanıldı.

#### 6.3.3 Aktivasyon Banyolarının Kurulması

0 ppm., 100 ppm., 200 ppm., 300 ppm. nikel içeren kromsuz pasivasyonlu ve 700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu çinko fosfatlama proseslerinin aktivasyon banyolarına 40 litre saf su alınarak 0.04 kg. Fixodine 50 CF/2 ilave edildi ve sürekli karışım sağlandı.

"A" otomobil üreticisi firmasına ait çinko fosfatlama hattının aktivasyon banyosu Fixodine TH 50 ile kuruludur (Henkel Teknik Bülteni, 1999).

#### 6.3.4 Çinko Fosfatlama Banyolarının Kurulması

0 ppm. nikel içeren çinko fosfatlama banyosu, nikel içermeyen bir ürün olan Granodine 2748 ile kullanıldı. Banyo için gerekli suyun ¾ 'ü değerine karşılık gelen 30 litre su banyoya alındı ve banyo karıştırılırken 2.08 kg. Granodine 2748 0.64 kg. Grano Starter banyoya ilave

edilip su ile 40 litreye tamamlandı. 100, 200 ve 300 ppm. nikel içeren çinko fosfat banyoları da aynı işlemler uygulanarak kuruldu. Bu işlemlere ek olarak istenilen nikel konsantrasyonları banyolarda sağlamak için sırasıyla 20 g. , 40 g. , 80 g. Henkel-RX547 ilave edildi.

700 ppm. nikel içeren çinko fosfatlama banyosunun kurulmasında Granodine 958 kullanıldı. Banyo için gerekli suyun  $\frac{3}{4}$  'üne karşılık gelen 30 litre su banyoya alındı ve banyo karılırken 2 kg. Granodine 958, 0.4 kg. Grano Starter 952, 1.16 kg. Grano Starter 65, 0.024 kg. Compansateur 900 CF/2 banyoya ilave edilerek su ile 40 litreye tamamlandı.

“A” otomobil üreticisine ait çinko fosfatlama banyosu Granodine952, Granodine 952 yenileyici, Grano Starter 65 ve Grano Starter 952 ile kuruludur(Henkel Teknik Bülteni,1999).

### **6.3.5 İkinci Durulama Banyolarının Kurulması**

Deneysel çalışmalarda kurulan ikinci durulama banyolarında ve “A” otomobil üreticisine ait birinci durulama banyosunda endüstriyel su kullanıldı.

### **6.3.6 Pasivasyon Banyolarının Kurulması**

0 ppm., 100 ppm., 200 ppm. ve 300 ppm. nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama proseslerinin pasivasyon banyolarında Deoxylite 55 NC ve Henkel-SC45 kullanıldı. Banyolara 40 litre deiyonize su alındı ve karıştırılmaya başlandı, bu esnada banyoya sırasıyla 0.102 kg. Deoxlyte 55 NC, 0.028 kg. Deoxlyte Toner 80 ve banyoların 50 ppm. bakır içermesi Henkel-SC45 maddesinden 0.002 kg. eklendi.

700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesinin pasivasyon banyosuna 40 litre deiyonize su alındı, karıştırılmaya başlandı ve bu esnada banyoya 0.056 kg. Deoxylyte 41 eklendi (Henkel Teknik Bülteni, 1999).

“A” otomobil üreticisi firmasına ait pasivasyon banyosu Deoxylite 41 ile kuruludur.

### **6.3.7 Deiyonize Su İle Durulama Banyolarının Kurulması**

Bu banyolar deiyonize su ile hazırlanır ve proses sonucu kaplanan parçalar durulanır.

## 6.4 Banyoların Çalışma Parametrelerinin Kontrolü

Fosfatlama sisteminin kalite performansını korumak ve kaliteli üretim sağlamak için tüm banyo çözeltileri ve proses parametreleri kontrol edildi. Prosesin her aşamanın kontrol değerlerinin optimum çalışma aralıkları kullanılan kimyasal maddelerin üreticisi olan Henkel tarafından belirlendi.

### 6.4.1 Yağ Alma Banyolarının Çalışma Parametreleri

#### 6.4.1.1 Serbest Alkalite Değeri

Yağ alma banyolarının serbest alkalite değerini bulmak için ; 1 ml. banyo numunesi alındı. 50 ml. deiyonize su ile seyreltildi ve birkaç damla fenolftalein damlatıldı. Renk pembeden renksiz hale dönünceye kadar 0.1 N HCl (faktör=1) ile titre edildi. Sarfiyat banyoların serbest alkalite değerine eşittir (Henkel Teknik Bülteni, 1999). Banyoların serbest alkalite değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 Yağ alma banyolarının serbest alkalite değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Aralığı (ml)	Banyonun Serbest Alkalite Değeri (ml)
Daldırmalı	0	Ridoline A 52	4.5 – 7.5	6
Daldırmalı	100	Ridoline A 52	4.5 – 7.5	6.2
Daldırmalı	200	Ridoline A 52	4.5 – 7.5	5.9
Daldırmalı	300	Ridoline A 52	4.5 – 7.5	6.7
Daldırmalı	700	Ridoline A 52	4.5 – 7.5	6.5
Sprey“ A”Firması Ön Yağ Alma Banyosu	700	RidolineTH 1500	7 – 10	8.4
Sprey“ A”Firması Yağ Alma Banyosu	700	RidolineTH 1500	7 – 9	7.9

### 6.4.1.2 Sıcaklık

Yağ alma banyolarının sıcaklığının da kontrol altında tutulması gerekmektedir. Banyoların optimum çalışma değerleri Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) tarafından belirtilmiştir. Yağ alma banyolarının sıcaklık değerleri Çizelge 6.3 'de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Yağ alma banyolarının sıcaklık değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	Banyonun Çalışma Sıcaklığı (°C)
Daldırmalı	0	Ridoline A 52	75 – 95	85
Daldırmalı	100	Ridoline A 52	75 – 95	85
Daldırmalı	200	Ridoline A 52	75 – 95	85
Daldırmalı	300	Ridoline A 52	75 – 95	85
Daldırmalı	700	Ridoline A 52	75 – 95	85
Sprey“ A”Firması Ön Yağ Alma Banyosu	700	RidolineTH 1500	60 – 65	60
Sprey“ A”Firması Yağ Alma Banyosu	700	RidolineTH 1500	50 – 55	50

### 6.4.1.3 Zaman

Yetersiz yağ alma zamanı, yetersiz yağ alma efektine bu da standart altı fosfat tabakası oluşumuna ve düşük korozyon direncine neden olduğundan yağ alma zamanı kontrol altında tutulmalıdır. Banyolara ait yağ alma zamanları Çizelge 6.4 'de verilmiştir.

### 6.4.2 Birinci Durulama Banyolarının Çalışma Parametreleri

Birinci durulama banyosunun çalışması sırasında kontrol altında tutulması gereken parametreler; sıcaklık, zaman ve sprej uygulamalı prosesler için basınçtır. Banyolara ait çalışma parametre Çizelge 6.5 'de verilmiştir. “A” otomobil üreticisine ait banyonun sprej basıncı 2 bar'dır.

Çizelge 6.4 Yağ alma banyolarının çalışma zamanları

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Zamanı (dakika)	Banyonun Çalışma Zamanı (dakika)
Daldırmalı	0	Ridoline A 52	5 - 15	10
Daldırmalı	100	Ridoline A 52	5 - 15	10
Daldırmalı	200	Ridoline A 52	5 - 15	10
Daldırmalı	300	Ridoline A 52	5 - 15	10
Daldırmalı	700	Ridoline A 52	5 - 15	10
Sprey "A" Firması Ön Yağ Alma Banyosu	700	RidolineTH 1500	3 - 6	4
Sprey "A" Firması Yağ Alma Banyosu	700	RidolineTH 1500	3 - 6	4

Çizelge 6.5 Birinci durulama banyolarının çalışma parametreleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu ( ppm )	Banyoda Kullanılan Madde	Banyonun Çalışma Sıcaklığı ( °C )	Banyonun Çalışma Zamanı ( dakika )
Daldırmalı	0	Endüstriyel Su	22	1
Daldırmalı	100	Endüstriyel Su	24	1
Daldırmalı	200	Endüstriyel Su	22	1
Daldırmalı	300	Endüstriyel su	24	1
Daldırmalı	700	Endüstriyel Su	26	1
Sprey "A" Firması	700	Endüstriyel Su	20	2

### 6.4.3 Aktivasyon Banyolarının Çalışma Parametreleri

#### 6.4.3.1 Toplam Alkalite Değeri

Toplam alkalite değerini tayin etmek için, 10 ml banyo numunesi alınarak 50 ml deiyonize

su ile seyreltildi. Birkaç damla bromkresol damlatılarak renk maviden sarıya dönünceye kadar 0.1 N HCl ( faktör =1) ile titre edildi. 0.1 N HCl sarfiyatı banyonun toplam alkalite değerine eşittir (Henkel Teknik Bülteni, 1999). Bu yöntemle bulunan banyoların toplam alkalite değerleri Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.6 Aktivasyon banyolarının toplam alkalite değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu ( ppm )	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Aralığı ( ml )	Banyonun Toplam Alkalite Değeri ( ml )
Daldırmalı	0	Fixodine 50 CF/2	5.2 – 10.4	6.5
Daldırmalı	100	Fixodine 50 CF/2	5.2 – 10.4	6.7
Daldırmalı	200	Fixodine 50 CF/2	5.2 – 10.4	7.1
Daldırmalı	300	Fixodine 50 CF/2	5.2 – 10.4	7.8
Daldırmalı	700	Fixodine 50 CF/2	5.2 – 10.4	7.6
Sprey “A” Firması	700	Fixodine TH 50	1 – 2	1.3

#### 6.4.3.2 Sıcaklık

Banyoların sıcaklık değerleri Çizelge 6.7’de verilmiştir. Banyolar otomatik ısıtıcı olduğundan sıcaklık belirlenen optimum sıcaklık aralığında 30 °C ‘ye ayarlandı.

Çizelge 6.7 Aktivasyon banyolarının sıcaklık değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Sıcaklığı ( °C )	Banyonun Çalışma Sıcaklığı ( °C )
Daldırmalı	0	Fixodine 50 CF/2	20 – 40	30
Daldırmalı	100	Fixodine 50 CF/2	20 – 40	30
Daldırmalı	200	Fixodine 50 CF/2	20 – 40	30
Daldırmalı	300	Fixodine 50 CF/2	20 – 40	30
Daldırmalı	700	Fixodine 50 CF/2	20 – 40	30
Sprey “A” Firması	700	Fixodine TH 50	20 – 35	25

### 6.4.3.3 Zaman

Aktivasyon banyosunun optimum çalışma zamanı Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) tarafından belirtilmiştir. Banyoların çalışma zamanları Çizelge 6.8 ' de verilmiştir.

Çizelge 6.8 Aktivasyon banyolarının çalışma zamanları

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Zamanı (saniye)	Banyonun Çalışma Zamanı (saniye)
Daldırmalı	0	Fixodine 50 CF/2	15 – 60	60
Daldırmalı	100	Fixodine 50 CF/2	15 – 60	60
Daldırmalı	200	Fixodine 50 CF/2	15 – 60	60
Daldırmalı	300	Fixodine 50 CF/2	15 – 60	60
Daldırmalı	700	Fixodine 50 CF/2	15 – 60	60
Sprey "A" Firması	700	Fixodine TH 50	15 – 60	45

### 6.4.3.4 pH Değeri

Banyoların optimum çalışma aralığı Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilmiştir. Banyoların ölçümleri METROHM 713 pH-metre ile yapılarak bulunan pH değerleri Çizelge 6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.9 Aktivasyon banyolarının pH değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Aralığı	Banyonun pH Değeri
Daldırmalı	0	Fixodine 50 CF/2	8.0 – 10.0	8.4
Daldırmalı	100	Fixodine 50 CF/2	8.0 – 10.0	8.7
Daldırmalı	200	Fixodine 50 CF/2	8.0 – 10.0	9.1
Daldırmalı	300	Fixodine 50 CF/2	8.0 – 10.0	8.8
Daldırmalı	700	Fixodine 50 CF/2	8.0 – 10.0	8.2
Sprey "A" Firması	700	Fixodine TH 50	8.5 – 9.5	8.6

#### 6.4.4 Çinko Fosfat Banyolarının Çalışma Parametreleri

##### 6.4.4.1 Toplam Asit Değeri

Çinko fosfat banyolarının toplam asit değerini bulmak için, 10 ml alınan banyo numunesi 300 ml'lik erlene koyularak 50 ml deiyonize su ile seyreltildi. Beş damla fenol ftalein indikatörü ilave edilerek kalıcı pembe rengi oluşuncaya kadar 0.1 N NaOH ( faktör =1 ) ile titre edildi. Sarfiyat banyonun toplam asit değerine eşittir Henkel Teknik Bülteni, 1999). Banyoların toplam asit değerleri Çizelge 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.10 Çinko fosfat banyolarının toplam asit değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Aralığı (ml )	Banyonun Toplam Asit Değeri (ml)
Daldırmalı	0	Granodine 2748	23 - 30	25.6
Daldırmalı	100	Granodine 2748	23 - 30	26.5
Daldırmalı	200	Granodine 2748	23 - 30	26.1
Daldırmalı	300	Granodine 2748	23 - 30	26.7
Daldırmalı	700	Granodine 958	20 – 25	22
Sprey "A" Firması	700	Granodine 952	18 – 21	19.5

##### 6.4.4.2 Serbest Asit Değeri

Banyolarda serbest asit tayin etmek için; 10 ml alınan banyo numunesi 300 ml'lik erlene koyularak 50 ml deiyonize su ile seyreltildi. Dört – beş damla bromofenol mavi indikatörü damlatıldı. Solüsyonun rengi sarıdan maviye dönünceye kadar 0.1 N NaOH (faktör = 1) ile titre edildi. Sarf edilen 0.1 N NaOH miktarı serbest asit değerine eşittir (Henkel Teknik Bülteni, 1999). Proseslerin serbest asit değerleri Çizelge 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.11 Çinko fosfat banyolarının serbest asit değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Aralığı (ml)	Banyonun Serbest Asit Değeri (ml)
Daldırmalı	0	Granodine 2748	0.8 – 1.4	0.86
Daldırmalı	100	Granodine 2748	0.8 – 1.4	0.94
Daldırmalı	200	Granodine 2748	0.8 – 1.4	0.97
Daldırmalı	300	Granodine 2748	0.8 – 1.4	0.9
Daldırmalı	700	Granodine 958	0.6 – 1.0	0.84
Sprey "A" Firması	700	Granodine 952	0.9 – 1.1	0.95

#### 6.4.4.3 Hızlandırıcı Konsantrasyonu

Banyolarda kullanılan çinko fosfatlama ürünlerine göre hızlandırıcı cinsi değişmektedir. Hızlandırıcılar mamulün içinde bulunur. Granodine 2748 ürünü hidroksil amonyum sülfat, HAS hızlandırıcıdır. Banyolarda HAS tayini yapmak için; 50 ml banyo çözeltisi alınarak 150 ml deiyonize su ile seyreltildi. 0.1 N NaOH ( faktör =1) ile solüsyonun pH değeri METROHM 713 pH-metre ile ölçülerek 3.8'e ayarlandı. Daha sonra 10 ml aseton solüsyona eklendi ve pH 3.8 'in altında düştü. pH değerine tekrar 3.8 değerine yükseltmek için ortama tekrar 0.1 N NaOH ilave edildi. Bu sıradaki sarfiyat değeri 0.18 katsayısı ile çarpılarak hızlandırıcı konsantrasyonu bulundu.

$$c_H = S * 0.18 \quad (6.1)$$

$c_H$  : Hızlandırıcı konsantrasyonu (g / l )

S : 0.1 N NaOH sarfiyatı (ml)

Granodine 952 ve 958 nitrit hızlandırıcılı mamullerdir. Banyolardaki nitrit miktarını bulmak için gazometre cihazı kullanılır. Gazometre banyo numunesi ile dolduruldu. Cihaz yan yatırılarak kalibre edilmiş kapalı uçtaki sıkışmış havanın çıkması sağlandı ve daha sonra yeterli miktarda Granodine solüsyonu tüpe dolduruldu. Tüpe 2 g Sülfamik asit kristalleri ilave edildi. Açık ucu baş parmakla kapatılarak hemen tüp ters çevrildi ve sülfamik asit kristallerinin kapalı uca ulaşması sağlandı. Bir iki saniye bu pozisyon muhafaza edildi. Tüp

birden eski dik konumuna getirilerek bir dakika beklendi. Toplanan gaz hacminden hızlandırıcı miktarı hesaplandı (Henkel Teknik Bülteni, 1999).

Hızlandırıcı miktarlarının banyolardaki alt – üst çalışma limitleri Henkel Teknik Bülteni’nde (1999) tarafından belirtilmiştir. Banyolardaki hızlandırıcı miktarları Çizelge 6.12a ve Çizelge 6.12b ‘de verilmiştir.

Çizelge 6.12a Granodine 2748 kullanılan banyolardaki hızlandırıcı konsantrasyonları

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Hızlandırıcı Cinsi	Optimum Çalışma Aralığı (g/l)	Banyonun Hızlandırıcı Miktarı (g/l)
Daldırmalı	0	HAS	1.0 – 2.0	1.8
Daldırmalı	100	HAS	1.0 – 2.0	1.85
Daldırmalı	200	HAS	1.0 – 2.0	1.89
Daldırmalı	300	HAS	1.0 – 2.0	1.94

Çizelge 6.12b Granodine 952 ve 958 kullanan banyolardaki hızlandırıcı miktarı

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Hızlandırıcı Cinsi	Optimum Çalışma Aralığı (ml)	Banyonun Hızlandırıcı Miktarı (ml)
Daldırmalı	700	Nitrit	1.0 – 2.5	2
Sprey “A” Firması	700	Nitrit	2.3 – 2.7	2.4

#### 6.4.4.4 Sıcaklık

Uygun fosfat tabakası elde etmek için belirlenen limitler arasında sıcaklığın korunması gerekir.. Banyolardaki sıcaklık limitleri Henkel Teknik Bülteni’nde (1999) belirtilmiş ve banyolara ait sıcaklık değerleri Çizelge 6.13 ‘de gösterilmiştir.

#### 6.4.4.5 Zaman

Banyolarda optimum zaman aralıkları Henkel Teknik Bülteni’nde (1999) belirtilmiş ve bu değerler Çizelge 6.14 ‘de verilmiştir.

Çizelge 6.13 Çinko fosfat banyolarının sıcaklık değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	Banyonun Çalışma Sıcaklığı (°C)
Daldırmalı	0	Granodine 2748	45 – 55	50
Daldırmalı	100	Granodine 2748	45 – 55	50
Daldırmalı	200	Granodine 2748	45 – 55	50
Daldırmalı	300	Granodine 2748	45 – 55	50
Daldırmalı	700	Granodine 958	45 - 50	50
Sprey “A”Firması	700	Granodine 952	50 – 55	52

Çizelge 6.14 Çinko fosfat banyolarının çalışma zamanları

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Çalışma Zamanı (dakika)	Banyonun Çalışma Zamanı (dakika)
Daldırmalı	0	Granodine 2748	2 – 5	4
Daldırmalı	100	Granodine 2748	2 – 5	4
Daldırmalı	200	Granodine 2748	2 – 5	4
Daldırmalı	300	Granodine 2748	2 – 5	4
Daldırmalı	700	Granodine 958	2 – 5	4
Sprey “A”Firması	700	Granodine 952	2 – 5	4

#### 6.4.4.6 Çinko Fosfat Banyolarındaki Elementlerin Analizi

Banyoların uygun fosfat kaplaması yapabilmesi için banyoda bulunan Zn,Mn,Ni,Fe elementlerinin ve PO<sub>4</sub> bileşiğinin konsantrasyonları belli limitler arasında olmalıdır. Bu amaçla banyodaki elementlerin konsantrasyonlarını hesaplamak için Pelkin – Elmer ICP AES cihazı kullanıldı. Analizde kullanılan standardı hazırlamak için; 100 ml’lik balonjojeye N-Zn01127 parti numaralı Inorganic Ventures firmasına ait çinko, N-Ni102008 parti numaralı Inorganic Ventures firmasına ait nikel, N-Mn02021 parti numaralı Inorganic Ventures firmasına ait mangan, N-P01108 parti numaralı Inorganic Ventures firmasına ait fosfor

standartlarından 1 ml ve N-Fe03302 parti numaralı demir standardından 0.1 ml alındı. Üzerine oksidasyonu önlemek amacıyla 1 ml HNO<sub>3</sub> (MERCK-1.0043.2500) ilave edildi. Daha sonra deiyonize su ile hacme tamamlandı. Şahit çözelti hazırlamak için 100 ml.lik balonjojeye 1ml HNO<sub>3</sub> (MERCK-1.0043.2500) alındı ve deiyonize su ile hacme tamamlandı. Numune hazırlamak için ise; 2 ml alınan banyo numunesi 100 ml. lik balonjojeye koyulur, üzerine 1 ml HNO<sub>3</sub> (MERCK-1.0043.2500) ilave edilerek deiyonize su ile hacme tamamlandı. Standart ve şahit çözelti cihaza verilerek kalibrasyon işlemi yapıldı ve daha sonra numuneler okutuldu. Her element için farklı dalga boylarında okuma yapıldı. Bu dalga boyları sırasıyla; çinko için 213.856 nm, fosfor için 214.914 nm, nikel için 231.604 nm, demir için 238.204 nm ve mangan için 257.610 nm'dir (ICP-AES Kullanım Kılavuzu, 1991). Cihaz elementlerin konsantrasyonlarını ppm cinsinden verir ve aşağıdaki formülle banyo içerisindeki konsantrasyon değerine geçilir.

$$c_E = \delta * S_0 * 10^{-3} \quad (6.2)$$

$c_E$  : Elementin banyo içindeki konsantrasyonu (g/l)

$\delta$  : Elementin cihaz tarafından okunan konsantrasyonu (ppm.)

$S_0$  : Seyreltme oranı ( numune çözeltisinin hacmi/ alınan banyo numunesinin hacmi)

Cihaz banyodaki fosfor miktarını verir, fosfat konsantrasyonuna geçmek şu formül kullanıldı;

$$c_{P04} = c_F * 3.0645 \quad (6.3)$$

$c_{P04}$  : Banyodaki fosfat konsantrasyonu (g/l)

$c_F$  : Banyodaki fosfor konsantrasyonu (g/l)

Banyodaki elementlerin optimum konsantrasyon aralığı Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilmiştir. ICP – AES cihazından alınan standart, şahit çözelti ve numune raporları Ek-1 'de verilmiş ve çinko fosfat banyolarının element analizleri Çizelge 6.15'de gösterilmiştir.

#### 6.4.5 İkinci Durulama Banyolarının Çalışma Parametreleri

Birinci durulama banyosunun çalışması sırasında kontrol altında tutulması gereken parametreler; sıcaklık, zaman ve sprey uygulamalı prosesler için basınçtır. Banyolara ait çalışma parametre Çizelge 6.16 'de verilmiştir.

Çizelge 6.15 Çinko fosfat banyolarındaki elementlerin analizi

Proses Tipi	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Zn Miktarı (g/l)	Banyodaki Zn Miktarı (g/l)	Optimum PO <sub>4</sub> Miktarı (g/l)	Banyodaki PO <sub>4</sub> Miktarı (g/l)	Optimum Ni Miktarı (ppm)	Banyodaki Ni Miktarı (ppm)	Optimum Fe Miktarı (ppm)	Banyodaki Fe Miktarı (ppm)	Optimum Mn Miktarı (g/l)	Banyodaki Mn Miktarı (g/l)
0 ppm Ni Daldırma	Granodine 2748	0.8 – 1.2	1.00	10.0 – 14.0	12.8	0	0	50 - 250	128	0.5 – 0.8	0.62
100 ppm Ni Daldırma	Granodine 2748 +20 g Henkel-RX547	0.8 – 1.2	1.13	10.0 – 14.0	11.84	100-115	108	50 - 250	179	0.5 – 0.8	0.71
200 ppm Ni Daldırma	Granodine 2748 +40 g Henkel-RX547	0.8 – 1.2	1.09	10.0 – 14.0	12.05	200-215	214	50 - 250	156	0.5 – 0.8	0.59
300 ppm Ni Daldırma	Granodine 2748 +80 g Henkel-RX547	0.8 – 1.2	0.99	10.0 – 14.0	12.6	300-315	305	50 - 250	118	0.5 – 0.8	0.61
700 pp. Ni Daldırma	Granodine 958	0.8 – 1.2	1.15	10.0 – 14.0	13.18	500-800	729	50 - 250	182	0.5 – 0.8	0.74
700 ppm Ni Sprey "A" Firması	Granodine 952	0.8 – 1.2	1.11	10.0 – 14.0	13.43	500-800	685	50 - 250	173	0.5 - 08	0.62

Çizelge 6.16 İkinci durulama banyolarının çalışma parametreleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu ( ppm )	Banyoda Kullanılan Madde	Banyonun Çalışma Sıcaklığı ( °C )	Banyonun Çalışma Zamanı ( dakika )
Daldırmalı	0	Endüstriyel Su	24	1
Daldırmalı	100	Endüstriyel Su	21	1
Daldırmalı	200	Endüstriyel Su	24	1
Daldırmalı	300	Endüstriyel su	21	1
Daldırmalı	700	Endüstriyel Su	21	1
Sprey "A" Firması	700	Endüstriyel Su	22	2

#### 6.4.6 Kromsuz ve Kromlu Pasivasyon Banyolarının Çalışma Parametreleri

Deneysel çalışmalarda kromlu ve kromsuz olmak üzere iki farklı tipte pasivasyon banyosu kuruldu. Kromsuz pasivasyonda banyolara konsantrasyonu 50 ppm. olacak şekilde bakır eklendi. Banyoların çalışma parametreleri aşağıda verilmiştir.

##### 6.4.6.1 pH Değeri

Banyoların METROHM 713 pH-metre yardımıyla ölçülen pH değerleri Çizelge 1.17 'de verilmiştir. Optimum çalışma aralıkları Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilmiştir.

##### 6.4.6.2 Sıcaklık

Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilen sıcaklık limitleri arasında pasivasyon işlemi yapılmıştır. Tüm banyolardaki çalışma sıcaklığı 30 °C 'dir.

##### 6.4.6.3 Zaman

Banyolardaki pasivasyon zamanı Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilmiştir. Deneysel çalışmalar da bu zaman limitleri arasında gerçekleştirilmiştir. Bu süre tüm banyolarda 45 saniyedir.

Çizelge 6.17 Pasivasyon banyolarının pH değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Maddeler	Optimum Çalışma Aralığı	Banyonun pH Değeri
Daldırmalı	0	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	4.0 – 4.5	4.2
Daldırmalı	100	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	4.0 – 4.5	4.1
Daldırmalı	200	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	4.0 – 4.5	4.2
Daldırmalı	300	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	4.0 – 4.5	4.2
Daldırmalı	700	Deoxylite 41	4.0 – 5.0	4.7
Sprey “A”Firması	700	Deoxylite 41	4.0 – 5.0	4.5

#### 6.4.6.4 Bakır Miktarı

Kromsuz pasivasyon banyolarına eklenen bakır miktarının da kontrol edildi. Deneyler Pelkin – Elmer ICP AES cihazı ile yapıldı. 1000 ppm N-Cu12624 parti numaralı Inorganic Ventures firmasına ait standart çözeltisinden 0.1 ml 100 ml.lik balonjojeye alındı ve üzerine 1ml. HNO<sub>3</sub> (MERCK-1.0043.2500) ilave edildi. Daha sonra deiyonize su ile hacme tamamlandı. Şahit çözelti hazırlamak için 100 ml.lik balonjojeye 1ml. HNO<sub>3</sub> (MERCK-1.0043.2500) alındı ve deiyonize su ile hacme tamamlandı. Numune hazırlamak için ise; 2 ml alınan banyo numunesi 100 ml. lik balonjojeye koyularak, üzerine 1 ml HNO<sub>3</sub> (MERCK-1.0043.2500) ilave edilerek deiyonize su ile hacme tamamlandı. Standart ve şahit çözelti cihaza verilerek kalibrasyon işlemi yapıldı ve daha sonra numuneler okutuldu. Banyolardaki aşağıdaki formülle bulunur.

$$c_{Cu} = \delta_{Cu} * S_0 \quad (6.5)$$

$c_{Cu}$  : Bakırın banyo içindeki konsantrasyonu (ppm)

$\delta_{Cu}$  : Bakırın cihaz tarafından okunan konsantrasyonu (ppm)

$S_0$  : Seyreltme oranı ( numune çözeltisinin hacmi/ alınan banyo numunesinin hacmi)

Standart, şahit ve numune çözeltilerine ait ICP-AES raporları ayrıntılı olarak Ek 2 'de verilmiştir. (6.5) eşitliği yardımıyla hesaplanan banyolardaki bakır konsantrasyonları Çizelge 6.18 'de gösterilmiştir (ICP-AES Kullanım Kılavuzu, 1991).

Çizelge 6.18 Kromsuz pasivasyon,banyolardaki bakır miktarları

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Maddeler	Optimum Cu Konsantrasyonu (ppm)	Banyonun Cu Konsantrasyonu (ppm)
Daldırmalı	0	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	40 – 60	52
Daldırmalı	100	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	40 – 60	53
Daldırmalı	200	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	40 – 60	52
Daldırmalı	300	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	40 – 60	55

#### 6.4.6.5 Toplam Asit Değeri

Kromsuz pasivasyon banyolarının kontrol parametrelerinden biride toplam asit değeridir. Banyoların toplam asit hesaplamak için; 100 ml. banyo numunesi 300 ml. erlene alındı. Beş – altı damla fenolftalein indikatörü damlatıldı. Solüsyon pembe renge dönünceye kadar 0.1 N NaOH ( faktör =1 ) ile titre edildi, sarfiyat toplam asit değerine eşittir ( Henkel Teknik Bülteni, 1999)

Banyoların optimum toplam asit değerleri Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilmiştir. Deneysel çalışmalar bu limit değerleri arasında yapılmıştır. 0, 100, 200 ve 300 ppm. nikel içeren proseslerin pasivasyon banyosu toplam asit değerleri Çizelge 6.19a 'da verilmiştir.

Çizelge 6.19a Kromsuz Pasivasyon Banyolarının Toplam Asit Değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Maddeler	Optimum Çalışma Aralığı (ml)	Banyonun Toplam Asit Değeri (ml)
Daldırmalı	0	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	4.0 – 6.0	4.4
Daldırmalı	100	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	4.0 – 6.0	5.2
Daldırmalı	200	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	40 – 60	4.7
Daldırmalı	300	Deoxylite55 NC +9.5 g. Henkel-SC45	4.0 – 6.0	5.1

#### 6.4.6.6 Krom Miktarı

Krom içeren pasivasyon banyolarında krom miktarı da çalışma parametrelerinden biridir. Banyolarda krom miktarını hesaplamak için, banyo numunelerinden 100 ml alındı ve 150 ml. behere kondu. Üzerine %10 KI çözeltisinden 10 ml. ve %50 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinden ilave edildi. Çözelti kahverengi – kırmızı bir aldıktan sonra 1 dakika kapalı ve karanlık bir yerde bekletildi. Numune rengi sarı – saman rengine dönüncüye kadar 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titre edildi. Daha sonra %1 çözünür nişasta çözeltisi ilave edildi ve titrasyona numune renksiz hale dönene kadar devam edildi. Sarfiyat krom miktarını verir. Banyolara ait krom miktarları Çizelge 6.19b'de verilmiştir. Optimum değer aralıkları Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilmiştir ve deneysel çalışmalar bu aralıklarda yapılmıştır.

Çizelge 6.19b Kromlu pasivasyon banyolarında krom miktarları

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsantrasyonu (ppm)	Kullanılan Kimyasal Madde	Optimum Cr <sup>-6</sup> Miktarı (ml)	Banyonun Cr <sup>-6</sup> Miktarı (ml)
Daldırmalı	700	Deoxylite 41	5 – 7	5.5
Sprey "A" Firma	700	Deoxylite 41	5 – 7	5.1

#### 6.4.7 Deiyonize Su İle Durulama Banyolarının Çalışma Parametreleri

Fosfatlama prosesinin son basamağı olan deiyonize su ile durulama banyolarında; pH ve iletkenlik kontrol altına tutulması gereken iki ana parametredir. Bu parametrelerin optimum çalışma aralıkları Henkel Teknik Bülteni'nde (1999) belirtilmiş ve METROHM 713 pH-metre ile ölçülen pH değerleri, METROHM Model 660 kodaktometre yardımıyla tespit edilen iletkenlik değerleri Çizelge 6.20 'de verilmiştir.

Çizelge 6.20 Deiyonize su ile durulama banyolarına ait pH ve iletkenlik değerleri

Proses Tipi	Prosesin Nikel Konsan. (ppm)	Kullanılan Madde	Optimum pH Değerleri	Banyonun pH Değeri	Maksimum İletkenlik Değeri (ms/cm)	Banyonun İletkenlik Değeri (ms/cm)
Daldırmalı	0	Deiyonize Su	6 – 8	6.2	20	12.88
Daldırmalı	100	Deiyonize Su	6 – 8	6.6	20	12.91
Daldırmalı	200	Deiyonize Su	6 – 8	7.1	20	13.41
Daldırmalı	300	Deiyonize Su	6 – 8	6.3	20	12.56
Daldırmalı	700	Deiyonize Su	6 – 8	6.6	20	12.95
Sprey "A" Firması	700	Deiyonize Su	6 – 8	6.1	20	12.11

## 6.5 Test Panellerine Uygulanan Testler

Farklı konsantrasyon nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan test panellerinin korozyon dirençlerini incelemek için; çinko fosfatlama prosesinden hemen sonra ve fosfatlama prosesinin takip eden elektrokot,astar ve son kat boya aplikasyonlarından sonra panellere birtakım test uygulandı. Bu deneyler esnasında her farklı konsantrasyon için üç adet panel birbirine paralel olarak çalışıldı.

### 6.5.1 Kaplama Ağırlığı

Fosfatlama banyosunda elde edilen kaplama ağırlığının, tabakanın korozyon performansı göstermesi açısından çok önemli rolü vardır. Fosfat banyosunda hedeflenenden daha düşük fosfat tabakası ağırlığı elde ediliyorsa; sonuçta ince,lekeli,gevşek,boşluklu bir yapısı olan bir kaplama elde edilir ki bunun sonucunda korozyon direnci düşer. Kaplama ağırlığı, önerilen maksimum değerden daha yüksekse; zayıf yapışma testi ve düşük korozyon performansı veren yumuşak ve tozlu bir tabaka oluşur.

Bu amaçla; üçer adet nikelsiz (0 ppm.) çinko fosfatlama, düşük nikelli (100., 200., 300 ppm) çinko fosfatlama, 700 ppm. nikel içeren daldırmalı çinko fosfatlama ve "A" otomobil üreticisine ait 700 ppm. nikel içeren spreyci uygulamalı çinko fosfatlama prosesleriyle kaplanan test panellerinin kaplama ağırlıkları hesaplanarak farklı nikel miktarlarının etkisi incelendi.

İlk aşamada 50 g tartılan 1 litre deiyonize su ile tamamlanarak %5 krom (VI) oksit çözeltisi hazırlandı. İlk tartımları alınan çinko fosfat kaplı paneller, 70 °C 'ye ısıtılmış krom (VI) çözeltisi içinde 15 dakika bekletilerek kaplamanın çözünmesi sağlandı. Daha sonra kurutularak ikinci tartımları alındı ve (6.6) eşitliği yardımıyla kaplama ağırlıkları hesaplandı (Henkel Teknik Bülteni, 1999).Test panellerinin kaplama ağırlıkları Çizelge 6.21'de verilmiştir

$$KA = \frac{M_i - M_s}{A_{TP} * 2} \quad (6.6)$$

KA : Kaplama ağırlığı ( g/m<sup>2</sup>)

M<sub>i</sub> : Çinko fosfatlama sonrası test panelinin ağırlığı (g)

M<sub>s</sub> : Krom (VI) oksit çözeltisinde bekletildikten sonraki test panelinin ağırlığı (g)

A<sub>TP</sub> : Test panelinin alanı (m<sup>2</sup>)

Çizelge 6.21 Çinko Fosfatlama Prosesleri Sonunda Test Panellerinin Kaplama Ağırlıkları

Proses Tipi	Prosesdeki Ni Miktarı (ppm)	Test Paneli Numarası	M <sub>I</sub> (g)	M <sub>S</sub> (g)	A <sub>TP</sub> (m <sup>2</sup> )	Optimum Kaplama Ağırlığı (g/m <sup>2</sup> )	Panelinin Kaplama Ağırlığı (g/m <sup>2</sup> )
Daldırmalı	0	1	105,457	105,342	0,02	2,0 - 3,5	2,875
Daldırmalı	0	2	106,792	106,683	0,02	2,0 - 3,5	2,725
Daldırmalı	0	3	108,274	108,161	0,02	2,0 - 3,5	2,825
Daldırmalı	100	1	109,815	109,712	0,02	2,0 - 3,5	2,575
Daldırmalı	100	2	112,386	112,279	0,02	2,0 - 3,5	2,675
Daldırmalı	100	3	110,647	110,545	0,02	2,0 - 3,5	2,550
Daldırmalı	200	1	108,633	108,524	0,02	2,0 - 3,5	2,825
Daldırmalı	200	2	112,674	112,564	0,02	2,0 - 3,5	2,750
Daldırmalı	200	3	113,273	113,156	0,02	2,0 - 3,5	2,925
Daldırmalı	300	1	107,891	107,772	0,02	2,0 - 3,5	2,975
Daldırmalı	300	2	109,691	109,570	0,02	2,0 - 3,5	3,025
Daldırmalı	300	3	109,714	109,598	0,02	2,0 - 3,5	2,900
Daldırmalı	700	1	113,865	113,742	0,02	2,0 - 3,5	3,075
Daldırmalı	700	2	114,605	114,478	0,02	2,0 - 3,5	3,175
Daldırmalı	700	3	116,125	115,994	0,02	2,0 - 3,5	3,275
Sprey /A.F*	700	1	121,148	121,046	0,02	2,0 - 3,5	2,550
Sprey/A . F*	700	2	119,621	119,528	0,02	2,0 - 3,5	2,325
Sprey /A.F*	700	3	118,794	118,705	0,02	2,0 - 3,5	2,225

\*A.F : "A" otomobil üreticisi firması

### 6.5.2 Kaplama Bileşiminin Analizi

Farklı konsantrasyonlarda nikel içeren çinko fosfatlama prosesi sonucu yüzeyler üzerinde oluşturan kaplama tabakası içindeki Zn, PO<sub>4</sub>, Ni, Fe ve Mn belli oranlarda olması gerekir. Bu olay bize çinko fosfat prosesinde başarılı olduğumuzu ispatladığı gibi meydana getirilen tabaka yüzeyleri korozyona karşı etkin olarak koruyacaktır (Albaha, 2000).

Bu nedenle çinko fosfatlama prosesi sonunda test panellerinin kaplama analizleri yapılarak farklı konsantrasyonlardaki nikelin kaplama bileşimine etkisi araştırıldı. Deneyleri gerçekleştirmek için kaplama ağırlığı tayininde kullanılan, kaplamaların çözüldüğü krom (VI) oksit çözeltileri kullanıldı. Standart çözelti hazırlamak için, 0.5 g krom (VI) oksit tartılarak 100 ml balonjojeye kondu. Üzerine Inorganic Ventures firmasına ait N-Zn01127 parti numaralı çinko, N-Ni102008 parti numaralı nikel, N-Mn02021 parti numaralı mangan, N-P01108 parti numaralı fosfor ve N-Fe03302 parti numaralı demir standartlarından 1'er ml alındı. Deiyonize su ile hacme tamamlandı. Şahit çözeltisi için 0.5 g krom (VI) oksit tartılarak 100 ml.lik balonjojeye kondu ve deiyonize su ile hacme tamamlandı. Numuneler içindeki elementlerin konsantrasyon değerleri PELKIN – ELMER ICP-AES cihazı ile hesaplandı. Okumaları gerçekleştirmek için her elementin spesifik dalga boyunda standart ve şahit çözeltilerle kalibrasyon yapıldı. Daha sonra numuneler verilerek elementlerin konsantrasyonları ppm cinsinden bulundu ve kaplamadaki yüzdeleri (6.7) eşitliği yardımıyla hesaplandı (Henkel Teknik Bülteni, 1999).

$$\% \text{KEY} = \frac{\beta * V_{\text{KÇ}}}{(M_I - M_S) * 10^3} * 100 \quad (6.7)$$

KEY : Kaplama içindeki elementin yüzdesi

$\beta$  : Elementin cihaz tarafından okunan konsantrasyonu (ppm)

$V_{\text{KÇ}}$  : Kaplamanın çözüldüğü krom (VI) oksit çözeltisinin hacmi (l)

$M_I$  : Çinko fosfatlama sonrası test panelinin ağırlığı (g)

$M_S$  : Krom (VI) oksit çözeltisinde bekletildikten sonraki test panelinin ağırlığı (g)

Standart, şahit ve numune çözeltilerine ait ICP-AES raporlarının örneği Ek 3 'de verilmiş ve (6.7) eşitliği yardımıyla hesaplanan elementlerin kaplamadaki bileşimleri Çizelge 6.22 'de gösterilmiştir. Kaplamadaki PO<sub>4</sub> yüzdesini bulmak için P miktarı 3.0645 katsayısıyla çarpıldı.

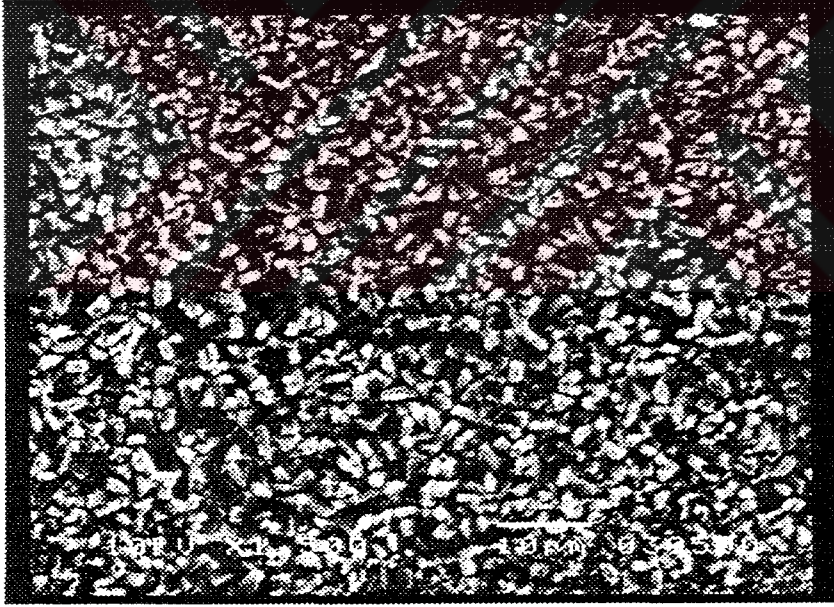
Çizelge 6.22 Çinko fosfat kaplı test panellerinin kaplama bileşimleri

Proses Tipi	Prosteki Ni Miktarı (ppm)	Test Panel No	Optimum % Zn	Kaplamadaki % Zn	Optimum % PO <sub>4</sub>	Kaplamadaki % PO <sub>4</sub>	Optimum % Ni	Kaplamadaki % Ni	Optimum % Fe	Kaplamadaki % Fe	Optimum % Mn	Kaplamadaki % Mn
Daldırmalı	0	1	25 - 35	34.2	40 - 50	47.4	0	0	7 - 15	14.8	2 - 4	3.6
Daldırmalı	0	2	25 - 35	34.2	40 - 50	47.9	0	0	7 - 15	14.7	2 - 4	3.2
Daldırmalı	0	3	25 - 35	33.9	40 - 50	44.1	0	0	7 - 15	14.4	2 - 4	3.8
Daldırmalı	100	1	25 - 35	33.6	40 - 50	49.2	0.14-0.43	0.29	7 - 15	13.5	2 - 4	3.4
Daldırmalı	100	2	25 - 35	32.9	40 - 50	49.1	0.14-0.43	0.33	7 - 15	14.1	2 - 4	3.5
Daldırmalı	100	3	25 - 35	32.8	40 - 50	48.4	0.14-0.43	0.31	7 - 15	14.5	2 - 4	3.9
Daldırmalı	200	1	25 - 35	34.8	40 - 50	46.5	0.29-0.85	0.62	7 - 15	14.2	2 - 4	3.8
Daldırmalı	200	2	25 - 35	33.9	40 - 50	47.4	0.29-0.85	0.59	7 - 15	14.7	2 - 4	3.4
Daldırmalı	200	3	25 - 35	34.6	40 - 50	47.3	0.29-0.85	0.64	7 - 15	13.7	2 - 4	3.7
Daldırmalı	300	1	25 - 35	34.8	40 - 50	47.1	0.42-1.28	0.83	7 - 15	14.1	2 - 4	3.1
Daldırmalı	300	2	25 - 35	33.7	40 - 50	47.2	0.42-1.28	0.87	7 - 15	14.8	2 - 4	3.5
Daldırmalı	300	3	25 - 35	34.6	40 - 50	46.7	0.42-1.28	0.86	7 - 15	14.5	2 - 4	3.3
Daldırmalı	700	1	25-35	34.6	40-50	45.4	1 - 3	2.3	7 - 15	14.5	2 - 4	3.2
Daldırmalı	700	2	25 - 35	34.3	40 - 50	45.3	1 - 3	2.7	7 - 15	13.9	2 - 4	3.8
Daldırmalı	700	3	25 - 35	34.8	40 - 50	44.8	1 - 3	2.6	7 - 15	14.5	2 - 4	3.3
Sprey/A.F.	700	1	30 - 40	37.2	40 - 50	48.4	1 - 2	1.6	5 - 12	9.6	2 - 4	3.2
Sprey/A.F.	700	2	30 - 40	38.8	40 - 50	46.2	1 - 2	1.9	5 - 12	10.4	2 - 4	2.7
Sprey/A.F.	700	3	30 - 40	39.1	40 - 50	44.4	1 - 2	1.4	5 - 12	11.6	2 - 4	3.5

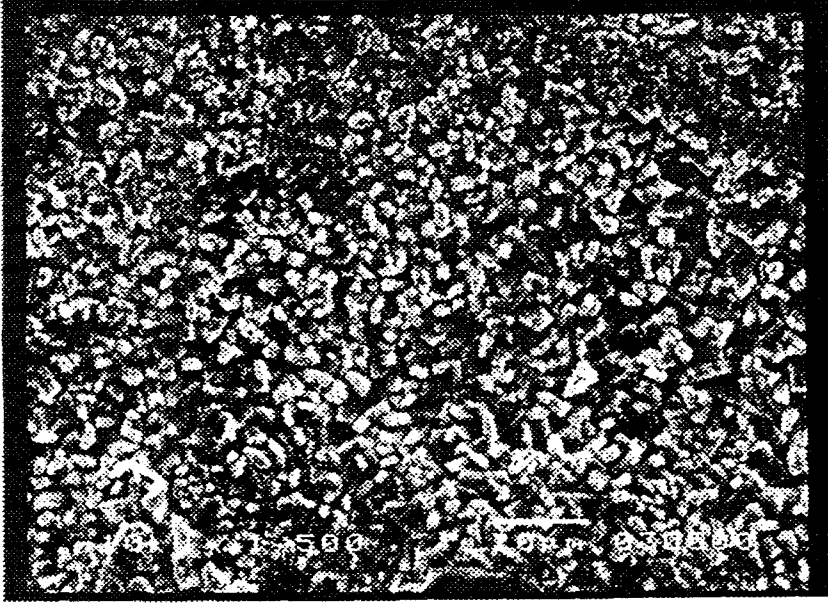
### 6.5.3 Kristal Büyüklüğü ve Yoğunluğunun İncelenmesi

Yüksek korozyon direncine ulaşmak için yoğun fosfat tabakası oluşturabilen küçük kristal boyutları tercih edilir. Büyük ve geniş kristal boyutları ise; zayıf yapışma ve düşük korozyon performansına neden olan gevşek fosfat tabakasının bir işaretidir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda nikel içeren çinko fosfatlama prosesleri sonucunda test panelleri üzerinde meydana getirilen kaplamaların kristal yapılarını incelemek için Y.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesindeki tarama elektron mikroskobundan (SEM) faydalanılmıştır.

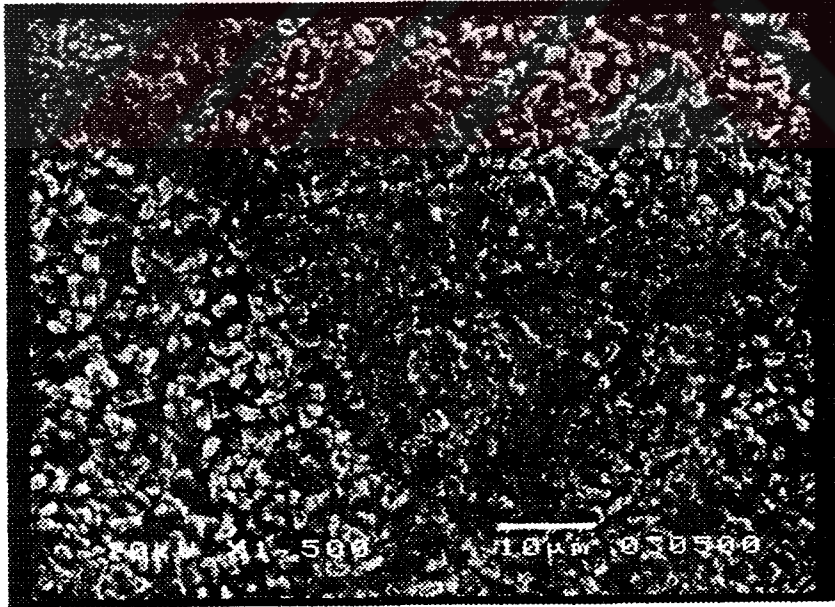
Nikelsiz (0 ppm.), düşük nikelli (100, 200, 300 ppm) kromsuz pasivasyonlu , 700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu ve "A" otomobil üreticisi firmasına ait 700 ppm. nikel içeren krom pasivasyonlu spreyci çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamalardaki kristal büyüklüğü ve yoğunluğu Şekil 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 ve 6.6'da verilmiştir. Her farklı konsantrasyon için üç ayrı test panelinin kristal fotoğrafları çekilmiştir.



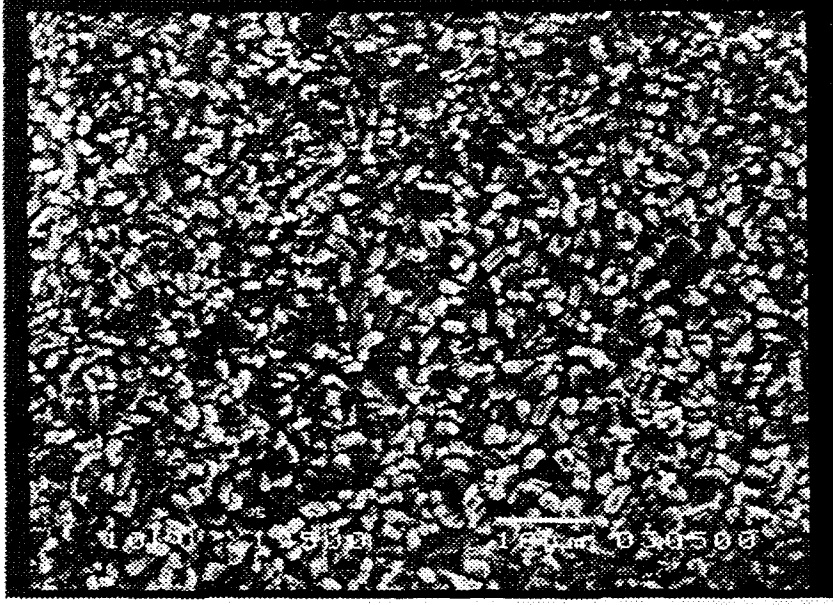
Şekil 6.1 Nikelsiz kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı



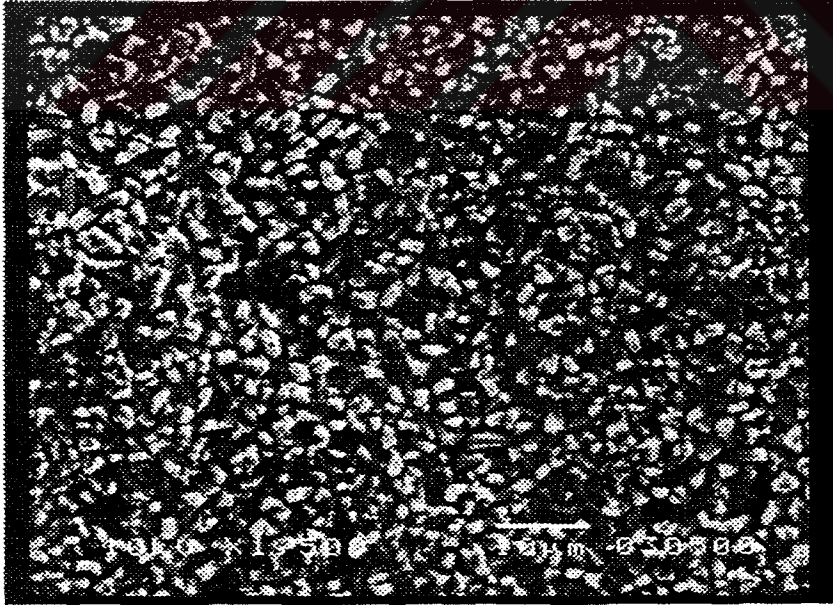
Şekil 6.2 100 ppm Nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı



Şekil 6.3 200 ppm Nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı



Şekil 6.4 300 ppm Nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı



Şekil 6.5 700 ppm Nikel içeren kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı



Şekil 6.6 “A” otomobil üreticisi firmasına ait sprey uygulamalı 700 ppm Nikel içeren krom pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesiyle elde edilen kaplamanın kristal yapısı

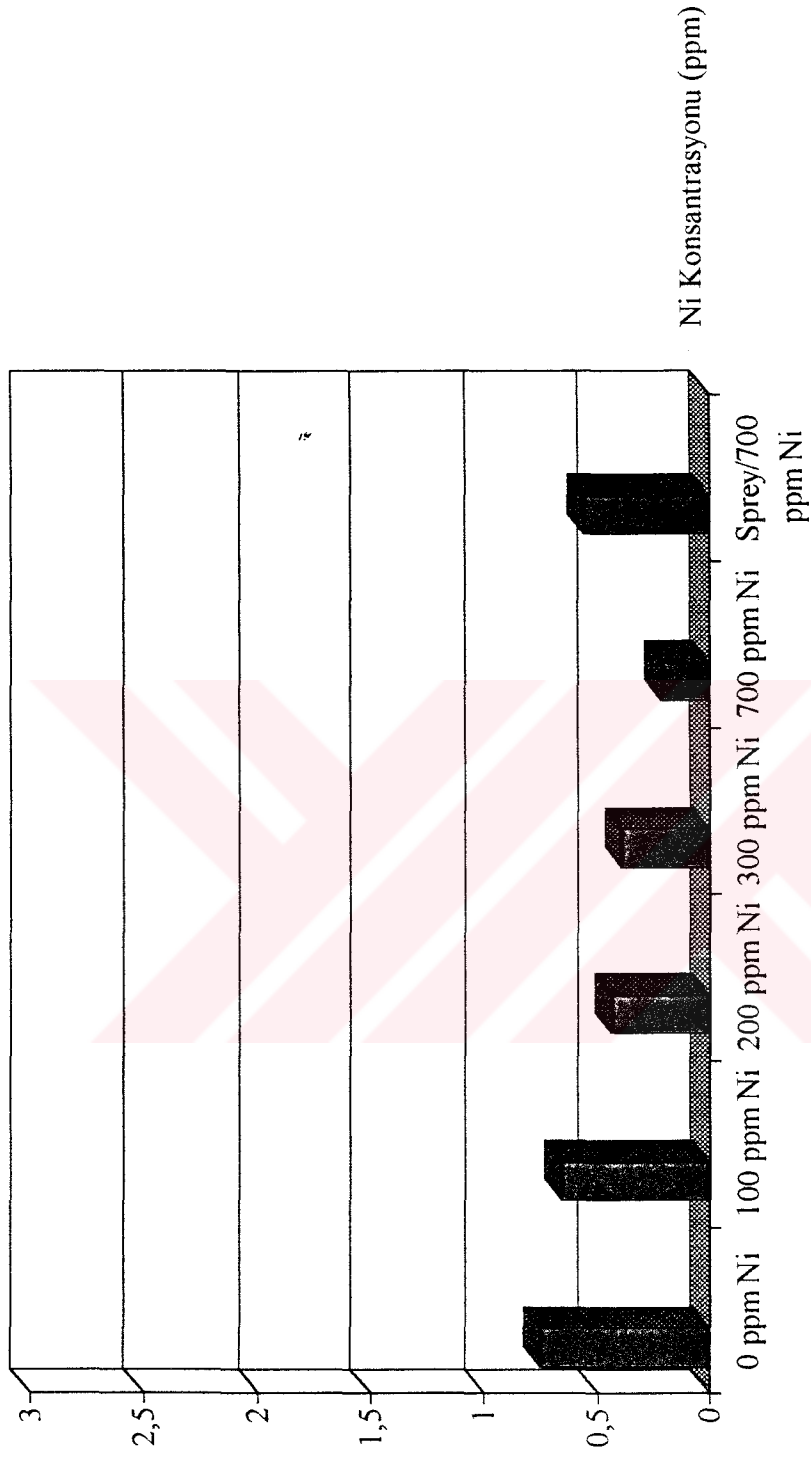
#### 6.5.4 Çinko Fosfat Kaplı Test Panellerinin Tuzlu Sis Dayanım Testi

Farklı nikel konsantrasyonlarında çinko fosfatlama prosesine tabi tutulan test panelleri daha sonra sırasıyla “A” otomobil üreticisi firmasına ait elektrokot, astar ve son kat polyester boya işlemlerinden geçirildi ve tuzlu sis dayanımları test edildi. Toplam 36 adet test paneli iki grubu ayrıldı, her farklı nikel konsantrasyonu için üç adet panel kullanıldı.

Tuzlu sis testi, % 95 distile su %5 saf NaCl çözeltisini 35 °C ( $\pm 1$ ) 'de piruvize şekilde püskürten kapalı kabin içinde gerçekleştirildi (ASTM B117, 1994). Test panellerinin bir yüzü köşeden köşeye iki çizgi olacak şekilde 1 mm. eninde ERICHSEN D-58675 Model 463 korozyon kalemiyle metale kadar çizildi. Daha sonra çizik yüzleri üste bakacak, yatayla 30° yapacak konumda kabine yerleştirildi (ASTM B117, 1994). 480 saat sonunda her farklı nikel konsantrasyonundan üç tane olmak üzere 18 adet test paneli çıkartıldı. Su ile yıkandı. Test panellerinin üzerindeki çizik boyunca No 898 Model 25 mm eninde 3M bant iyice yapıştırılarak bir anda geri çekildi. Çizik boyunca boya kalkması ve korozyon ilerlemesi incelendi ve 480 saat sonunda bulunan değerler Çizelge 6.23'de verilmiştir. Geri kalan panellerin, testin iki katı süresi boyunca kabinde kalmasına karar verildi. 960. saatte paneller çıkarıldı ve 480 saat sonunda uygulanan test tekrarlandı. Cetvel yardımıyla çizğin her iki yanını kapsayacak şekilde 1 cm aralıklarla ölçüm alındı ve bulunan değer çizik eninden çıkartılarak korozyon ilerlemesi hesaplandı. Bu değerler Çizelge 6.24'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.23 480 Saat sonunda tuzlu sis dayanım testi sonuncunda test panellerindeki korozyon ilerlemesi

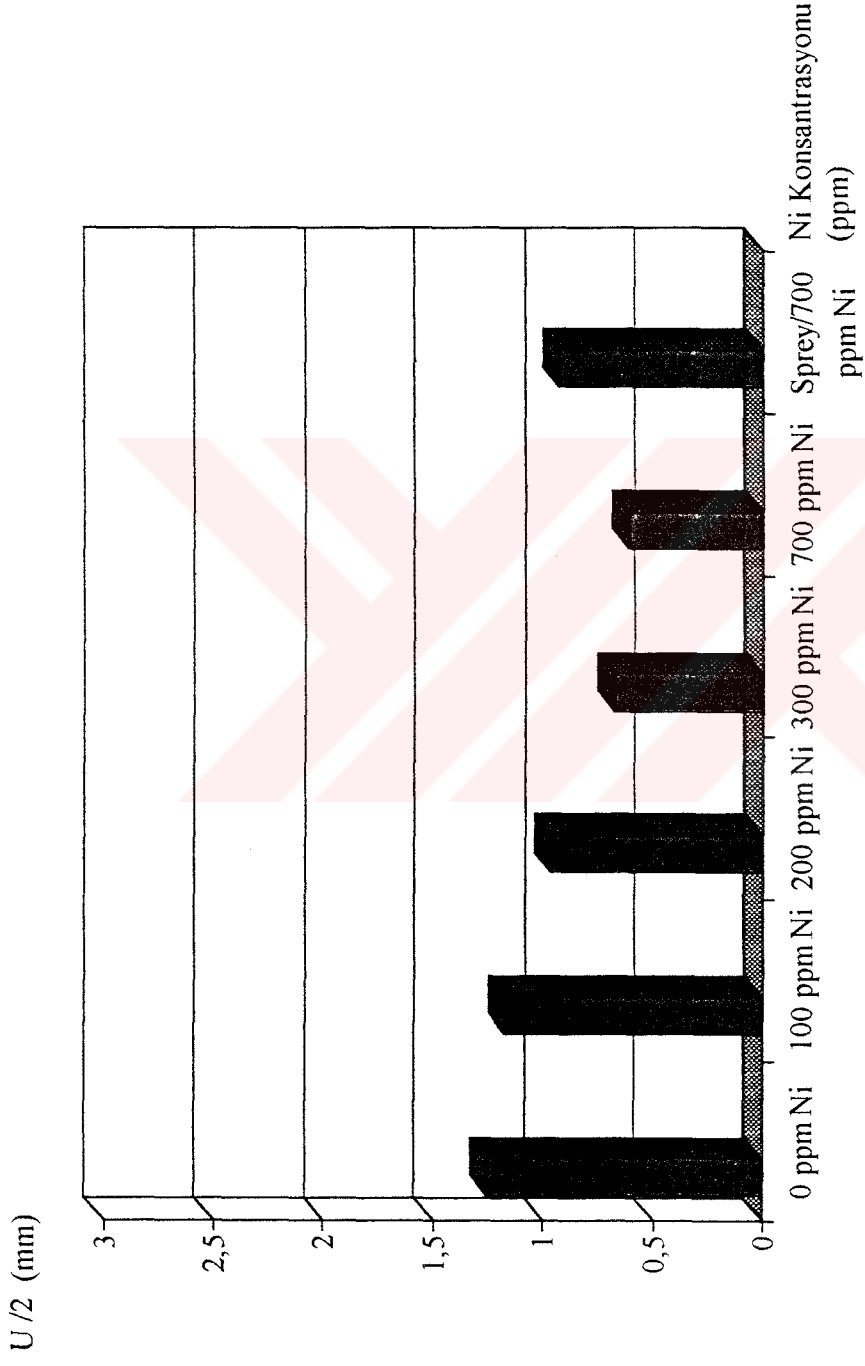
U/2 (mm)



\* U/2 : Çizginin bir tarafını ifade eder.

\*\* 700 ppm nikel içeren çinko fosfatlama prosedürleri krom pasivasyonludur.

Çizelge 6.24 960 Saat sonunda tuzlu sis dayanım testi sonucunda test panellerindeki korozyon ilerlemesi



\* U/2 : Çizilin bir tarafını ifade eder.

\*\* 700 ppm nikel içeren çinko fosfatlama prosesleri krom pasivasyonludur.

## 7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde otomotiv sanayinde, korozyonu önlemek için uygulanan gerek spreylere gerekse daldırılmalı çinko fosfatlama proseslerinde 500 - 700 ppm nikel ve pasivasyon banyolarında ise krom yaygın olarak kullanılmaktadır. Ishii ve Miyawaki (1997) , çinko fosfatlama banyosunda kullanılan nikelin  $4Zn(OH)_2ZnCl_2$  bileşimini oluşturarak kaplama bünyesine dahil olduğunu ve bu bileşiğin korozyon direncini arttırdığını ileri sürmüşlerdir.

Yoshihara ve Okita (1989) ise daldırılmalı çinko fosfatlama yöntemiyle elde edilen kaplamaların korozyon dirençlerinin, kristal yapılarından dolayı spreylere uygulanan yöntemle elde edilen kaplamalardan daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

Bu çalışmada, ilk kez daldırılmalı, nikelsiz ve düşük nikelli çinko fosfatlama prosesleriyle kaplanan araç dış yüzeylerindeki korozyon dirençleri incelenmiş ve pasivasyon banyolarında ise krom içermeyen kimyasal mamul kullanılmıştır. Nikel içeren uygulamalarda, atık sularda bulunan nikel konsantrasyonunun ve pasivasyon banyolarında kullanılan kromun çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri bilinmektedir. Ayrıca nikel içeren (500-700 ppm) prosesler nitrit hızlandırıcıdır. Bu nedenle proses esnasında son derece zehirli olan nitroze gazlar oluşmaktadır. Nikelsiz ve düşük nikelli işlemlerde kullanılan mamul ise hidroksil amonyum sülfat hızlandırıcıdır. Hidroksil amonyum sülfat, hidrojen ile reaksiyonu sonucu amonyum iyonlarının oluşur ve zehirli gaz çıkışı olmaz (Albaha, 1999).

Deneyel çalışmalar sonucu, nikelsiz ve düşük nikelli çinko fosfatlama prosesleri ile test panelleri üzerinde elde edilen kaplamaların bileşimi incelendiğinde bulunan sonuçlar Henkel Teknik Bülteni'ndeki (1999) değerleri arasında olduğu görülmüştür.

Test panelleri 480 saatlik tuzlu sis deneyi sonucunda (ASTM B117, 1994) , nikelsiz prosesle kaplanan test panellerindeki korozyon ilerlemesinin 0.71 mm, 100, 200,300,700 ve spreylere uygulanan 700 ppm nikel içeren proseslerle kaplanan test panellerindeki korozyon ilerlemesinin sırasıyla 0.65 mm, 0.43 mm, 0.39 mm , 0.21 mm ve 0.55 mm olduğu bulunmuştur. Tüm panellerdeki korozyon ilerlemesi Henkel Teknik Bülteni'ndeki (1999) belirtilen maksimum 3 mm limitinden düşük olduğu görülmüştür. 960 saatlik tuzlu sis testi sonunda dahi nikelsiz ve düşük nikelli proseslerle kaplanan test panellerindeki korozyon ilerlemesinin limit değerinden düşük olması (bkz. Çizelge 6.24) oldukça ilginçtir.

Sprey uygulamalı çinko fosfatlama prosesiyle kaplanana test panellerindeki korozyon ilerlemesinin aynı konsantrasyonda ( 700 ppm ) nikel içeren daldırmalı çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan test panellerindeki korozyon ilerlemesinden fazla olması Yoshihara ve Okita 'nın (1989) sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

Test panellerinin 480 ve 960 saat sonunda kabarcıklanması (blister) incelendiğinde, hiçbir panelde kabarcıklaşma gözlenmemiştir (ASTM D714, 1994).

Kaplamaların taramalı elektron mikroskop ile kristal yapıları incelendiğinde pasivasyon banyolarında krom içermeyen nikelsiz ve düşük nikelli çinko fosfatlama prosesleriyle elde edilen kaplamaların kristallerinin büyüklüklerinin ve yoğunluklarının nikel içeren prosesle elde edilen kaplamadan farklı olmadığı bulunmuştur. Sprey uygulamalı prosesle elde edilen kristalleri yapısının ve yoğunluğunun, daldırmalı metotla elde edilen kristaller yapılarından farklı olduğu görülmüştür. Sprey uygulamalarla elde edilen kristaller daha büyük ve iğnemsî yapıda ve kristal yoğunluğu ise daldırmalı yöntemlerle elde edilenlere göre azdır. Bu kristal morfolojisi korozyon direncini düşürmektedir.

Tüm bu sonuçların ışığında, nikelsiz ve düşük nikelli kromsuz pasivasyonlu çinko fosfatlama prosesleri otomotiv sektöründe uygulanabilir. Bir sonraki çalışmalarda ise atık sulardaki nikel miktarı araştırılarak en uygun nikel konsantrasyonunu tespit edilmeli, nikel ve krom kullanımını azaltarak daha çevreci ve doğa dostu bir üretime geçilmelidir.

**KAYNAKLAR**

Alacalıoğlu, C., (1994), Fosfatlama Prosesinde Parametre İlişkileri, Türk Henkel Metal Kimyasalları Yayınları, İstanbul.

ASTM, (1994), Annual Book of American Society for Testing and Materials, Philadelphia.

Albaha, U., (1998), Fosfatlama Prosesinde Yeni Teknolojiler, Türk Henkel Metal Kimyasalları Yayınları, İstanbul.

Albaha, U., (2000), Özel Görüşme.

Ay, C., (2000), Özel Görüşme.

Boulos, M.S. ve Petschel, M., (1997), "Coating for Rubber Bonding and Paint Adhesion", Journal of Material Engineering and Performance, 6:421-425.

Chamberlain, P. ve Eisler, S.E., (1988), Rock Island Arsenal Report No:54, 5-14.

Cheever, G., (1967), "Characteristic Properties of Zinc Phosphate Coatings", Journal of Paint Technology, 39:504-511.

Di Giampaola, A.R., Mediha, M., Reyes, R. ve Yelez, M., (1997), "Zinc Phosphate Interlayer for Sol-gel Derived Aluminosilicate Coating on AISI-1010 Carbon Steel", Surface & Coating Technology, 89:31-37.

Doss, J., (1957), Rock Island Arsenal Report No:57, 12-17.

Drysdale, R., (1954), "Analyzing Iron-Manganese Phosphate Coatings", Trans. Inst. Met. Fin., 30:128-136.

Eisler, P. ve Doss, J., (1957), "Examining Phosphate Coating Compositions", Industrial Finishing, 34:1008-1014.

Freeman, D.B., (1983), Modern Phosphate Coating Processes, Bulter & Tanner Ltd., London.

Freeman, D.B., (1986), Phosphating and Metal Pre-Treatment, Woodhead-Faulkner Ltd., London.

Ford Motor Company, (1998), İnteraktif Multimedya Kurs Kitabı, Ford Yayınları, İstanbul.

Ghali, E.L. ve Potvin, J.R., (1972), "Techniques of Phosphate Coatings", Corrosion Science, 12:583-586.

Guenbour, A., Benbachir, A. ve Kacemi, A. (1999), "Evaluation of The Corrosion Performance of Zinc Phosphate -Painted Carbon Steel", Surface & Coating Technology, 113:36-43.

Henkel Teknik Bülteni, (1999), Türk Henkel Metal Kimyasalları Yayınları, İstanbul.

Ishii, H. ve Miyawaki, T., (1997), "Characteristic of The Phosphate Coating Zinc Coated Steel Sheets", 3-15 Sept. 1997, Tokyo.

- ICP-AES, (1991), Hand Book of PELKIN-ELMER ICP-AES, U.S.
- Jones, T.C. ve Fristad, W.E., (1997), "Applications and Advances in Auto-deposition Coatings", International Congress and Exposition, 24-27 Feb. 1997, Detroit.
- Keping, H. ve Jingli, F., (1996), "Phosphate Coating on Zinc", Transactions of The Institute of Metal Finishing, 74:36-38.
- Krauss, G. ve Matlock, D.K., (1990), Zinc-based Steel Coating Systems, Warnenable Publisher, New York.
- Lakeman, J.B., Gabe, D.R. ve Richardson, M.O.W., (1997), "Zinc -Phosphate Coatings", Trans. Inst. Metal Finishing, 75:21-26.
- Laukonis, J.V., (1968), "Corrosion Testings of Painted-Phosphate Substrates", Interfacial Conversion for Polymer Coatings, 10:182-187.
- Lorin, G., (1974), Phosphating of Metals, Finishing Publications, London.
- Machu, W., (1943), "Phosphatieren", Metallwirtschaft, 22:481-486
- Menke, J.T., (1996), "Zinc Phosphate Coating on Non-Ferrous Subtrates", Products Finishing Congress, 12 Sept. 1996, Rock Island U.S. Army, U.S.A.
- Neuhaus, A. ve Gebhardt, M., (1966), Handbuch der Galvotechnik, Carl Hansen Verlog, Munchen.
- Newell, J., McGill, R. ve Gill, C.A., (1996), "Statical Process Control of A Phosphate Coating Line", 6<sup>th</sup> Annual Conference of The Wire Association International, 10-12 June 1996, Charlottle.
- Rabbah, S., (1999), "Refining Automative Pre-Treatment Processes", Industrial Paint nad Powder, 75:5-9.
- Roesner,G., Schuster,L. ve Krause R., (1941), "Korrosion", Korrosion und Metallschutz, 17:179-181.
- Rothkegel, J., (1997), "Metal Treatmnets and Applications", Industrial and Production Eng., 33:43-46.
- Salmon, J.E. ve Terrey, H., (1950), "Phosphate Compounds and Coatings", Journal Of Chem. Society.
- Sidmar Company, (1999), Coil Inspection Certificate, Belgium.
- Suzuki, M., Hayashi, H. ve Sako J., (1989), "A Study on The Hopeit Crystal Deposited on Galvanized Steel", Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 12-14 Sept. 1989, Tokyo.

Trumble, B. ve Lawless, P., (1997), "Alternatives to Chromate Conversion Coating for Corrosion Protection of Zinc Plated Electronic Shelves", 5<sup>th</sup> IEEE International Symposium on Electronics and Environment, 5-7 May 1997, San Francisco.

Van Wazer, J.R., (1958), An Approach to Zinc Phosphate Coatings, Interscience Publishers, Amsterdam.

Vega, L.F., Colvin, E.L., Morron, J., Egbert, M., Nakayoma, T., Ikeda, K., Shinge, H. ve Ueda, T., (1997), "Influence of Surface Treatments on Durability of Painted Aluminum Alloys", Proceedings of The 1997 International Congress and Exposition Conference, 24-27 Feb. 1997, Detroit.

Weng, D., Jakiel, P., Uebles, A. ve Boehni, H., (1997), "Corrosion and Protection Characteristics of Zinc and Manganese Phosphate Coatings", Surface & Coatings Technology, 88:147-156.

Yılmaz, Ş.E., (1996), "Elektrokot Prosesinin Avantajları ve Dezavantajları", PPG Boya Semineri, 19-23 Mart 1996, İstanbul.

Ying, J.F., Zhou, M.Y., Flinn, B.J., Wong, P.C. ve Mitchell, K.A.R., (1996), "Effect of Ti-Colloid Surface Conditioning on The Phosphating of 7075-T6 Alloy", Journal of Material Science, 31:565-571.

Yoshihara, T. ve Okita, H., (1983), "Phosphate Coating Techniques for Car Bodies", Transactions of The Iron and Steel Institute of Japan, 23:987-997.

Zantout, B. ve Gabe, D.R., (1983), "Accelerators in Phosphate Coatings", Trans. Inst. Metal Finishing, 61:88-93.

Zens, T.J., (1994), Parametres in Phosphating Processes, Parker+ Amchem Publications, New York.

Zens, T.J., (1998), Automotive Phosphating Practices, Parker+ Amchem Publications, New York.

**EKLER**

- Ek 1 Çinko fosfat banyolarındaki elementlerin analiz raporları
- Ek 2 Nikelsiz ve düşük nikelli çinko fosfatlama proseslerinin pasivasyon banyolarındaki bakır konsantrasyonunu hesaplamak için kullanılan raporlar
- Ek 3 Kaplama bileşimlerinin hesaplanmasında kullanılan raporlara bir örnek

19



## Ek 1 Çinko fosfat banyolarındaki elementlerin analiz raporları

## ELEMENT MODE

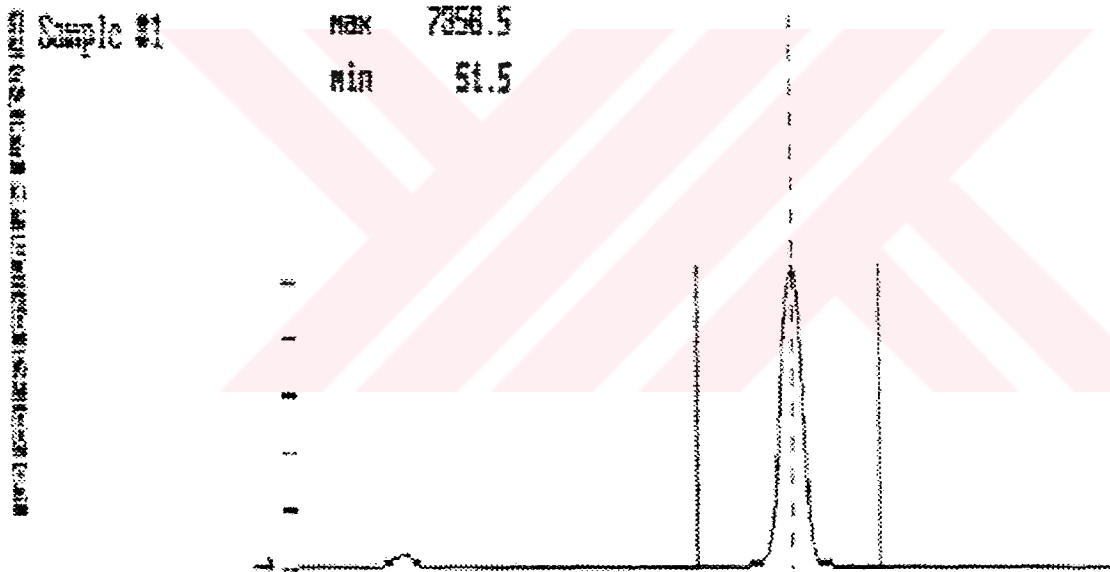
Element File Name **an10** Wavelength **213.853** LBGC **0.050** UBGC **0.050** PWT **NDZ**

Remarks **fosfat banyosu analizi**

Element Time\* **500** S1 **110.000** S2 **110.000** S3 **110.000** S4 **110.000** S5 **110.000**

Spectrum File: **W1** Range **0.00** Spec Time **0.00** Read Delay **0.00**

Current Wavelength **213.853** Intensity **7857**



**01** **02** **03** **04** **05** **06** **07** **08** **09** **10** **11** **12** **13** **14** **15** **16** **17** **18** **19** **20** **21** **22** **23** **24** **25** **26** **27** **28** **29** **30** **31** **32** **33** **34** **35** **36** **37** **38** **39** **40** **41** **42** **43** **44** **45** **46** **47** **48** **49** **50** **51** **52** **53** **54** **55** **56** **57** **58** **59** **60** **61** **62** **63** **64** **65** **66** **67** **68** **69** **70** **71** **72** **73** **74** **75** **76** **77** **78** **79** **80** **81** **82** **83** **84** **85** **86** **87** **88** **89** **90** **91** **92** **93** **94** **95** **96** **97** **98** **99** **00**

**01** **02** **03** **04** **05** **06** **07** **08** **09** **10** **11** **12** **13** **14** **15** **16** **17** **18** **19** **20** **21** **22** **23** **24** **25** **26** **27** **28** **29** **30** **31** **32** **33** **34** **35** **36** **37** **38** **39** **40** **41** **42** **43** **44** **45** **46** **47** **48** **49** **50** **51** **52** **53** **54** **55** **56** **57** **58** **59** **60** **61** **62** **63** **64** **65** **66** **67** **68** **69** **70** **71** **72** **73** **74** **75** **76** **77** **78** **79** **80** **81** **82** **83** **84** **85** **86** **87** **88** **89** **90** **91** **92** **93** **94** **95** **96** **97** **98** **99** **00**

**01** **02** **03** **04** **05** **06** **07** **08** **09** **10** **11** **12** **13** **14** **15** **16** **17** **18** **19** **20** **21** **22** **23** **24** **25** **26** **27** **28** **29** **30** **31** **32** **33** **34** **35** **36** **37** **38** **39** **40** **41** **42** **43** **44** **45** **46** **47** **48** **49** **50** **51** **52** **53** **54** **55** **56** **57** **58** **59** **60** **61** **62** **63** **64** **65** **66** **67** **68** **69** **70** **71** **72** **73** **74** **75** **76** **77** **78** **79** **80** **81** **82** **83** **84** **85** **86** **87** **88** **89** **90** **91** **92** **93** **94** **95** **96** **97** **98** **99** **00**

**01** **02** **03** **04** **05** **06** **07** **08** **09** **10** **11** **12** **13** **14** **15** **16** **17** **18** **19** **20** **21** **22** **23** **24** **25** **26** **27** **28** **29** **30** **31** **32** **33** **34** **35** **36** **37** **38** **39** **40** **41** **42** **43** **44** **45** **46** **47** **48** **49** **50** **51** **52** **53** **54** **55** **56** **57** **58** **59** **60** **61** **62** **63** **64** **65** **66** **67** **68** **69** **70** **71** **72** **73** **74** **75** **76** **77** **78** **79** **80** **81** **82** **83** **84** **85** **86** **87** **88** **89** **90** **91** **92** **93** **94** **95** **96** **97** **98** **99** **00**

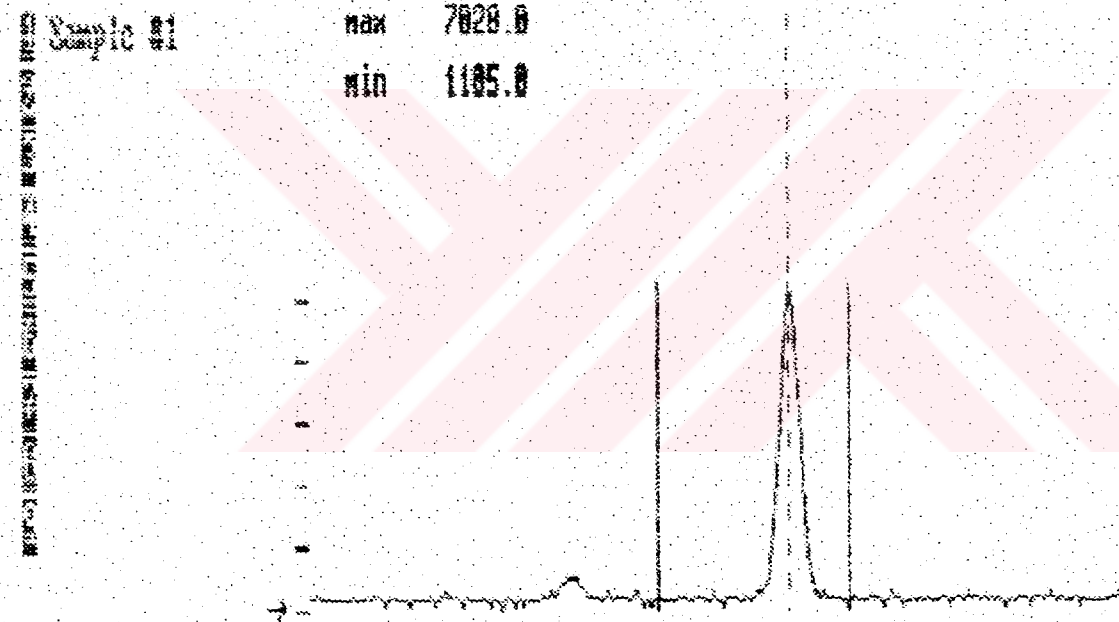
Şekil E1.1 Çinko elementi için kalibrasyon raporu

Wavelength Range  
Wavelength Range

Element File Name **PHOS** Wavelength **614.914** LBCC **70.031** UBCC **70.031** PWT **500**  
 Remarks **PHOS - LAWSON-302171**  
 Element Time **500** **31** **32** **33** **34** **35**

Spectrum File: W1 Range **1000** Spec Time **10** Read Delay **5**

Current Wavelength **614.914** Intensity **100%**



System: **PHOS** W1 Range: **1000** Spec Time: **10** Read Delay: **5**

Şekil E1.2 Fosfor elementi için kalibrasyon raporu

## ELEMENT MODE

Element File Name n10 Wavelength 231.604 LRGC 10.000 URGC 10.000 PWT 1.50  
 Remarks: ~~Sample #1~~  
 Element Time 0.00 S1 10.000 S2 S3 S4 S5

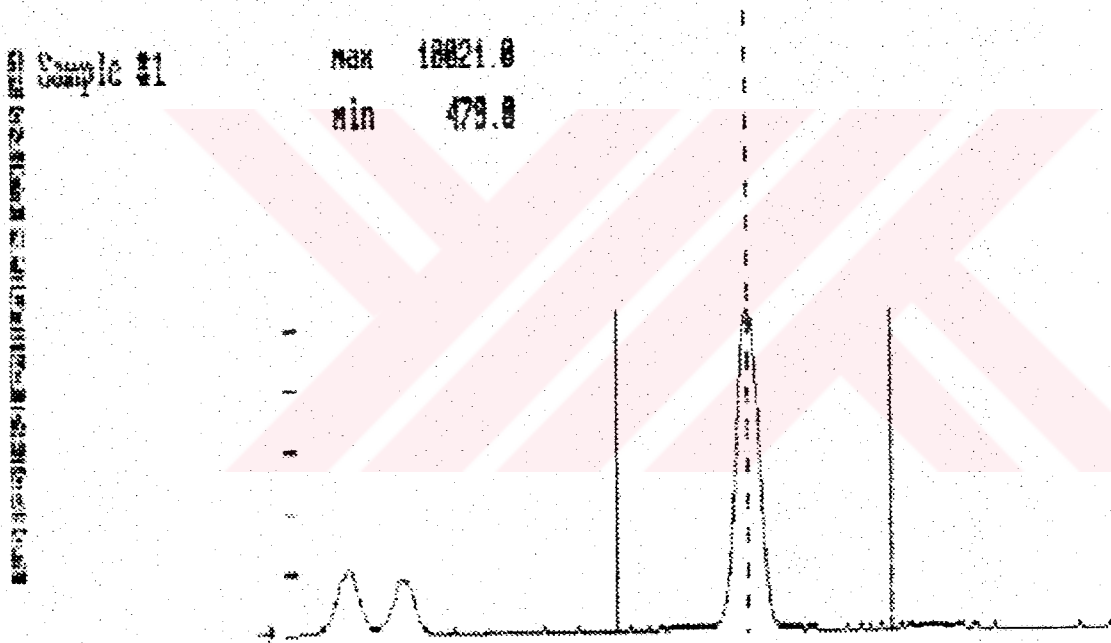
Spectrum File: W1 Range 10.00 Spec Time 0.00 Read Delay 0.00

Current Wavelength 231.604 Intensity 10021.0

Sample #1

max 10021.0

min 479.0



~~10.000000~~

~~10.000000~~

~~1.500000~~

~~10.000000~~

Şekil E1. 3 Nikel elementine ait kalibrasyon raporu



BY ELEMENT NAME  
 ELEMENT NAME

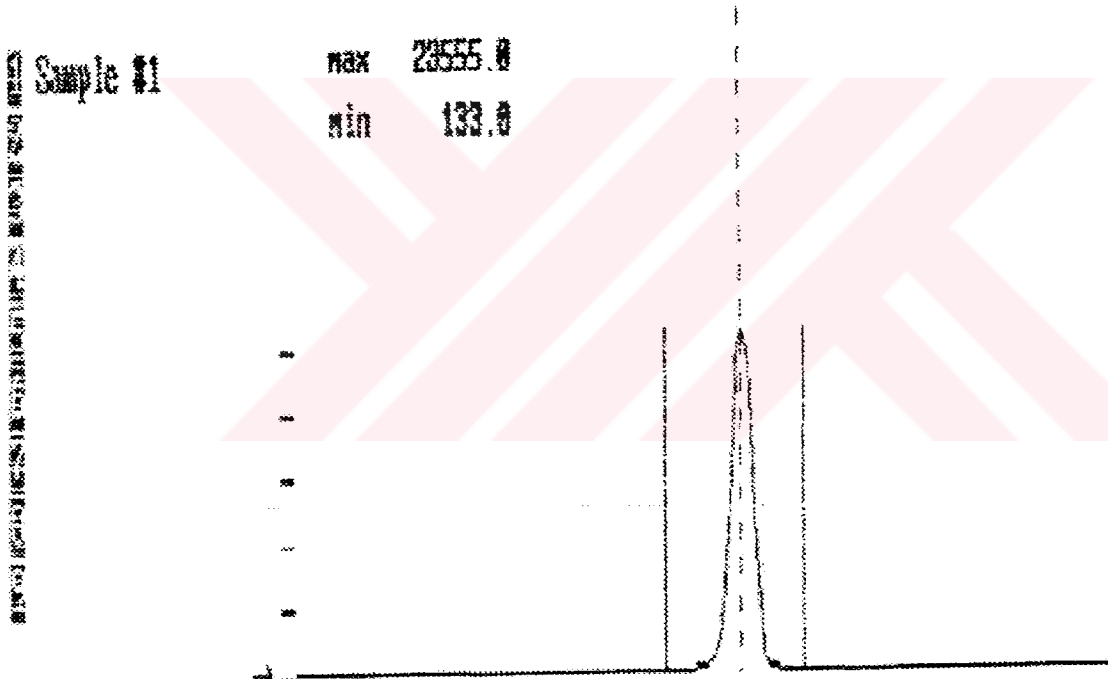
Element File Name **M10** Wavelength **257.610** LBSC **20.000** LBSC **0.000** PWT **0.00**

Remarks **257.610 - Mangan analizi**

Element Time **300** S1 **10.000** S2 **10.000** S3 **10.000** S4 **10.000** S5 **10.000**

Spectrum File: W1 Range **0.00** Spec Time **45** Read Delay **0.0**

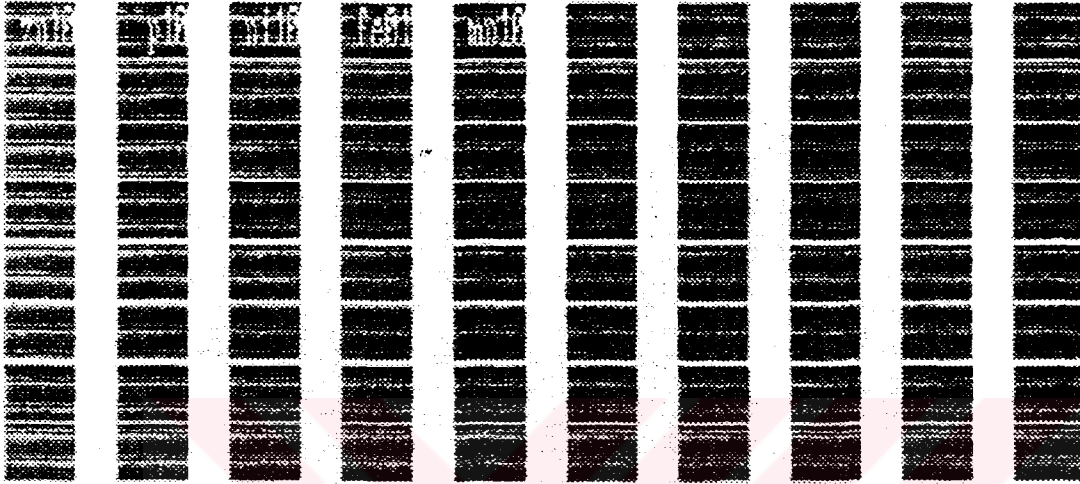
Current Wavelength **257.610** Intensity **20335**



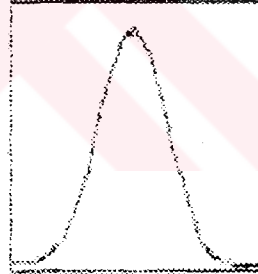
Şekil E1. 5 Mangan elementine ait kalibrasyon raporu

TEST MANUAL MODE

Method File Name **TEST** Replicates **3** Read Delay **1** Data File Name  
 Remarks **TEST - ANULUS - 100121** Output Format **2**



element: zn10  
 window: 0.044  
 intens: 9755

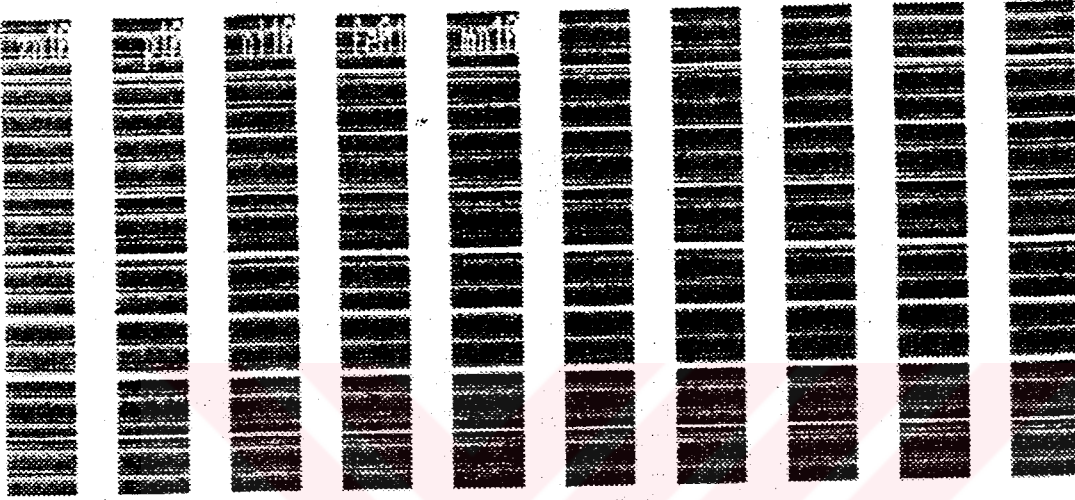


TEST - ANULUS - 100121

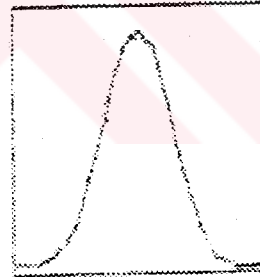
Şekil E1. 6 Çinko elementinin şiddetini ( intensity) gösteren rapor

IBM MAINFRM  
 TEST PROGRAM INTR

Input File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Head Delay: 0\* Data File Name: [REDACTED]  
 Remarks: [REDACTED] Output Format: [REDACTED]



element: p10  
 window: 0.044  
 intens: 5356

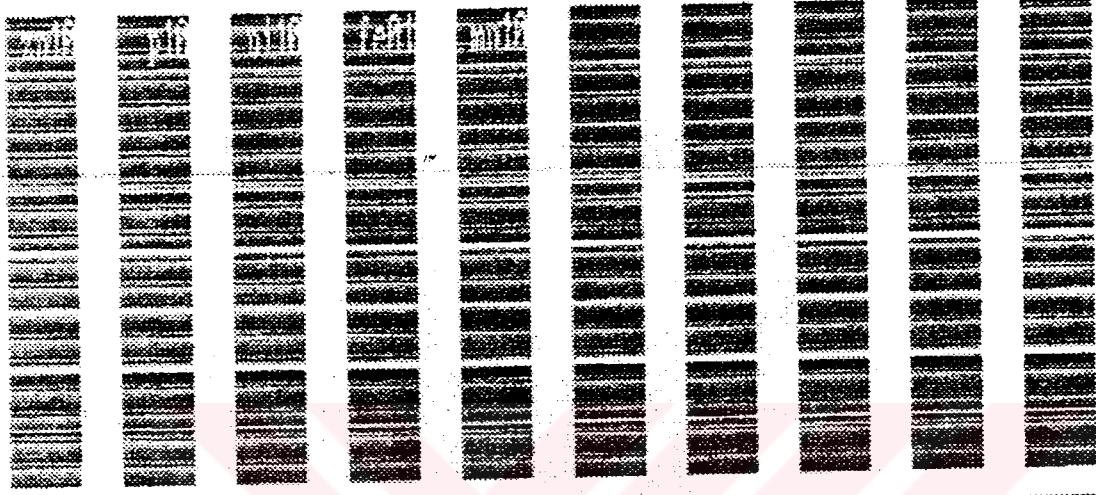


[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

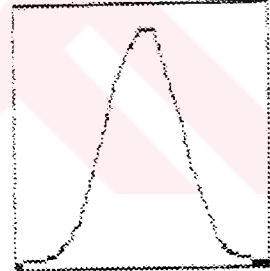
Şekil E1. 7 Fosfor elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

QUANTAL MODE  
 QUANTAL MODE

Method File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Read Delay: [REDACTED] Data File Name: [REDACTED]  
 Remarks: [REDACTED] Output Format: [REDACTED]



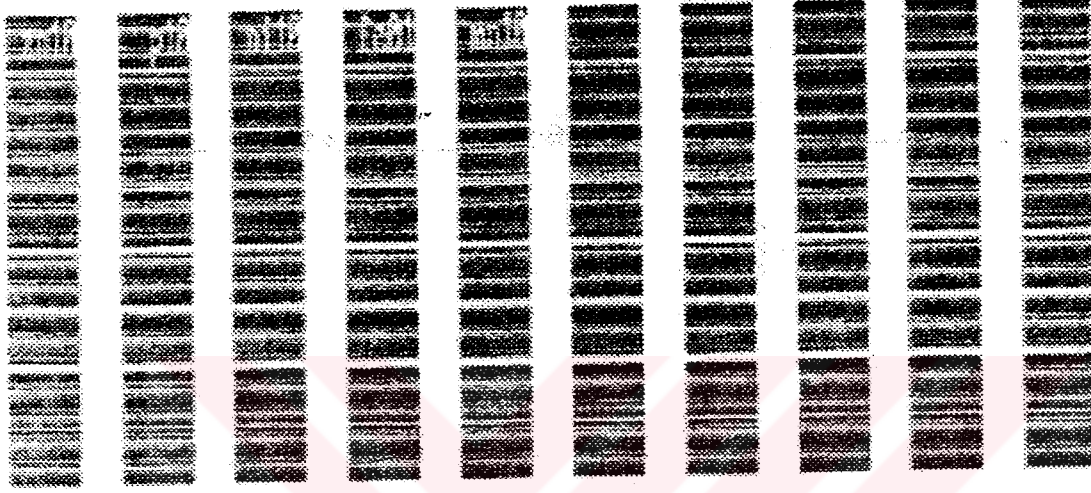
element: ni10  
 window: 0.044  
 intens: 11627



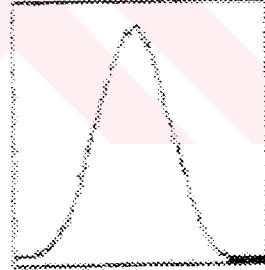
Şekil E1. 8 Nikel elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

EDS ANALYSIS REPORT

Original File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Read Delay #: [REDACTED] Data File Name: [REDACTED]  
 Remarks: [REDACTED] Output Format: [REDACTED]



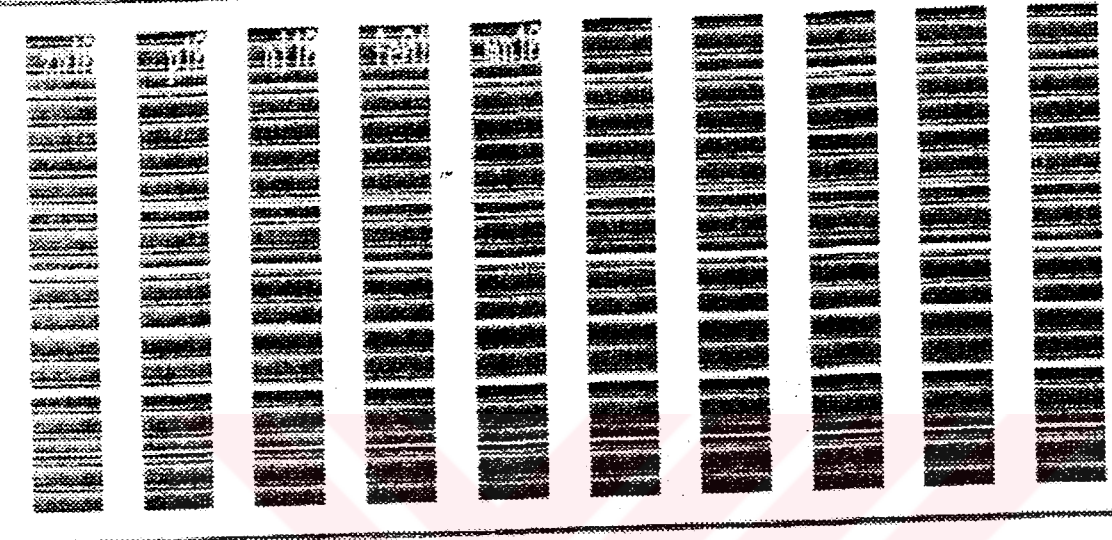
element: Fe01  
 window: 8.944  
 intens: 3051



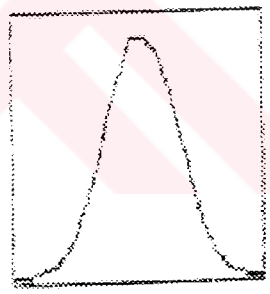
Şekil E1. 9 Demir elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

USE MANUAL MODE

Pattern File Name: [ ] Replicates: [ ] Head Delay: [ ] Data File Name: [ ]  
Remarks: [ ] Output Format: [ ]



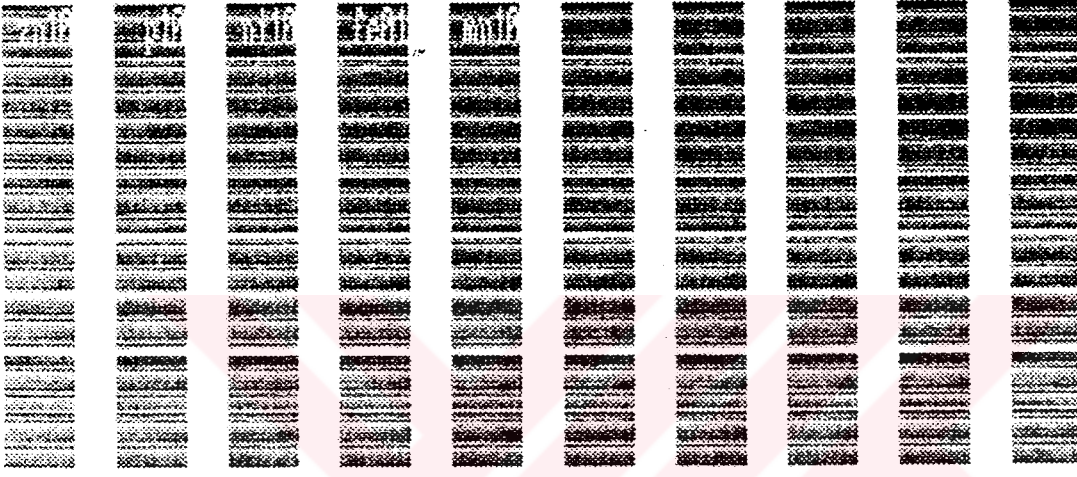
element: mn10  
window: 0.844  
intens: 30684



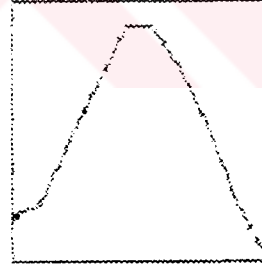
Şekil E1. 10 Mangane elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

FILE SOURCE NAME  
FILE NUMBER

Original File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name   
 Remarks  Output Format



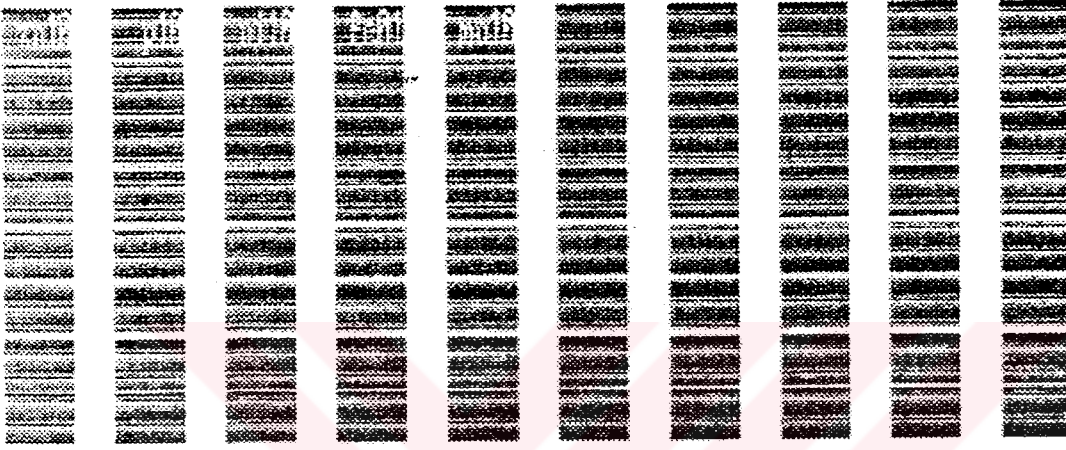
element: zn16  
 window: 8.822  
 intens: 9056  
 conc: 10.334



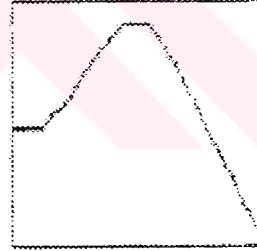
Şekil E1. 11 Standart çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

NON STANDARD MODE

Method File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:  
 Name:  Output Format:



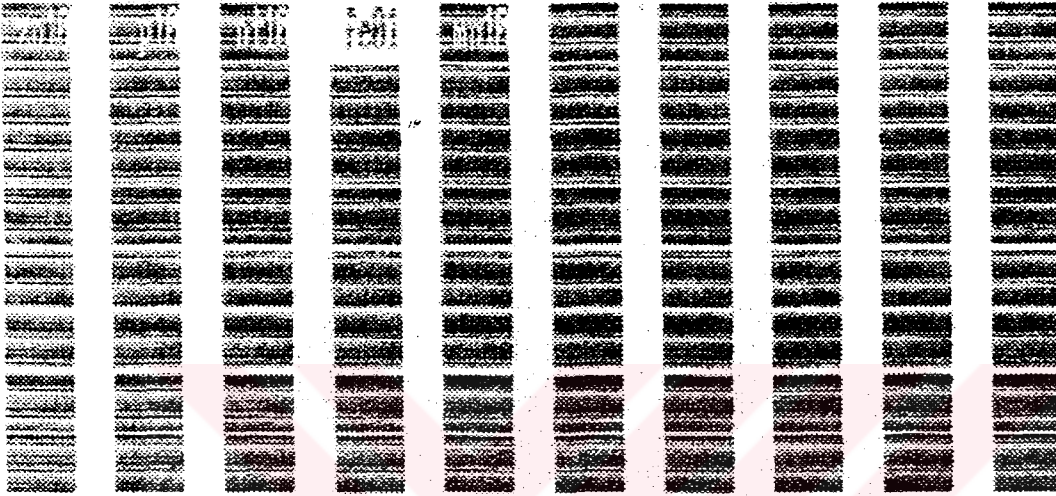
element: p18  
 window: 0.822  
 intens: 5680  
 conc: 10.110



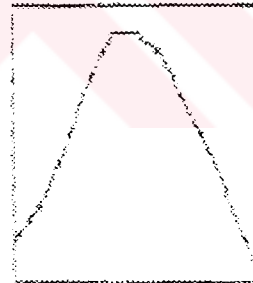
Şekil E1. 12 Standart çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

001 0000000 00000000  
0001 00000000 00000000

-----  
Input File Name: [ ] Replicate: [ ] Read Delay: [ ] Data File Name: [ ]  
Output: [ ] Output Format: [ ]



element: ni16  
window: 0.022  
intens: 11053  
conc: 00.065



-----

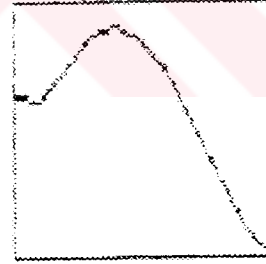
Şekil E1. 13 Standart çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

E1.14

Method File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name  
Output Format

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentration										
Intensity										
Window										
Element										
Conc.										

element: fe01  
window: 0.822  
intens: 2076  
conc: 0.9979

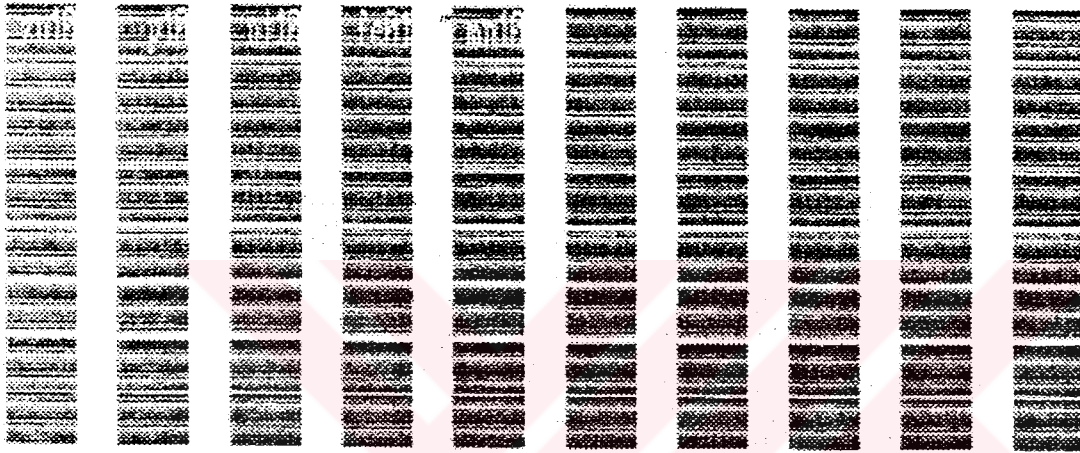


Method File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name  
Output Format

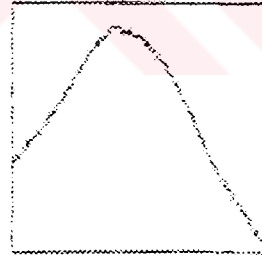
Şekil E1. 14 Standart çözelti içindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

001 000001 000001  
001 000001 000001

Sample File Name: 000001 Replicates: 0001 Read Delay: 00 Data File Name: 000001  
Sample: fosfat kaynagi analizi \* Output Format: 00



element: mn10  
window: 0.822  
intens: 31630  
conc: 10.330

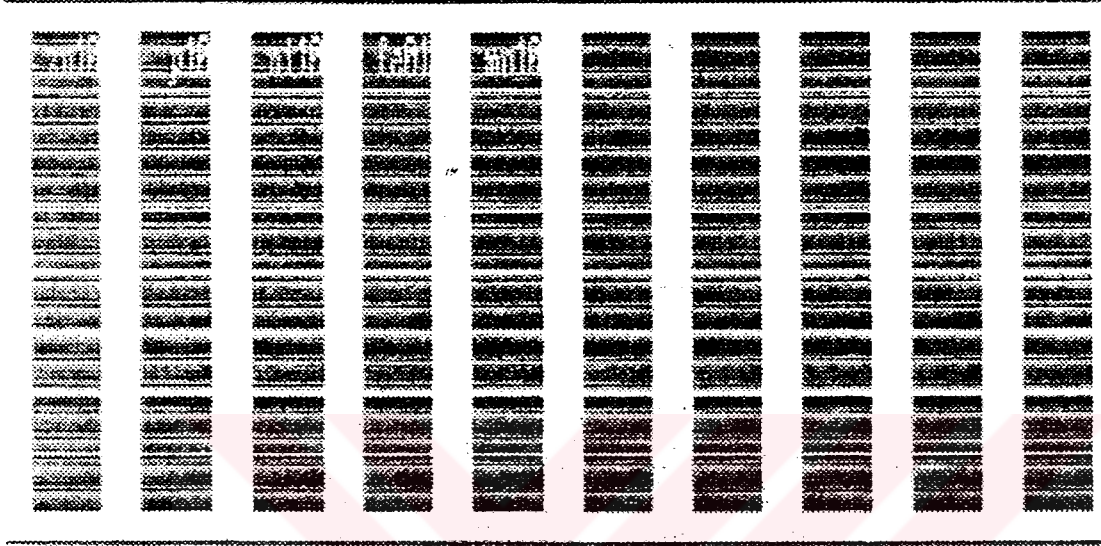


001 000001 000001 000001 000001

Şekil E1. 15 Standart çözelti içindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

0000 000000 000000  
0000 000000 000000

Method File Name: [ ] Replicates: [ ] Read Delay: [ ] Data File Name: [ ]  
Output Format: [ ]



element: zn10  
window: 0.822  
intens: 19

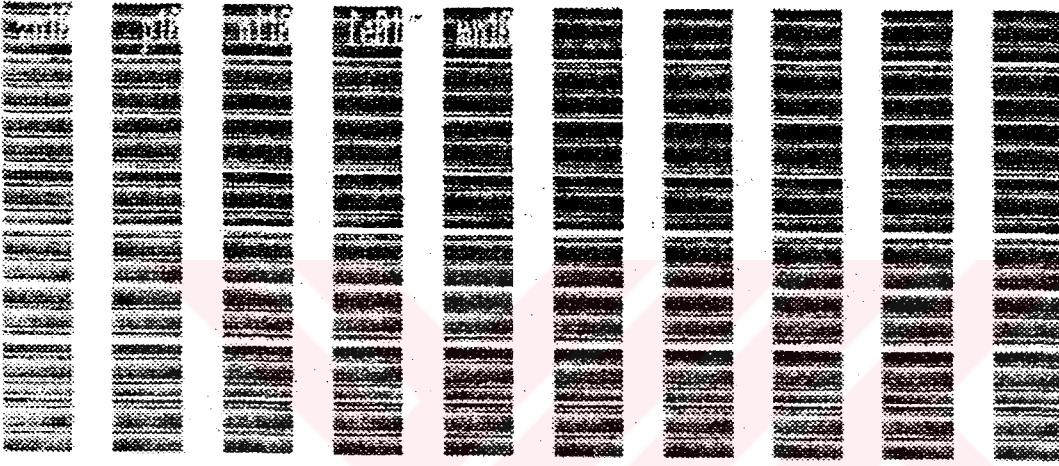


[ ] [ ] [ ] [ ]

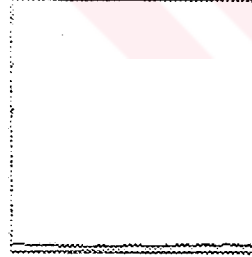
Şekil E1. 16 Şahit çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

1998 MAR 21 11:07  
1998 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Method File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:  
Remarks:  Output Format:



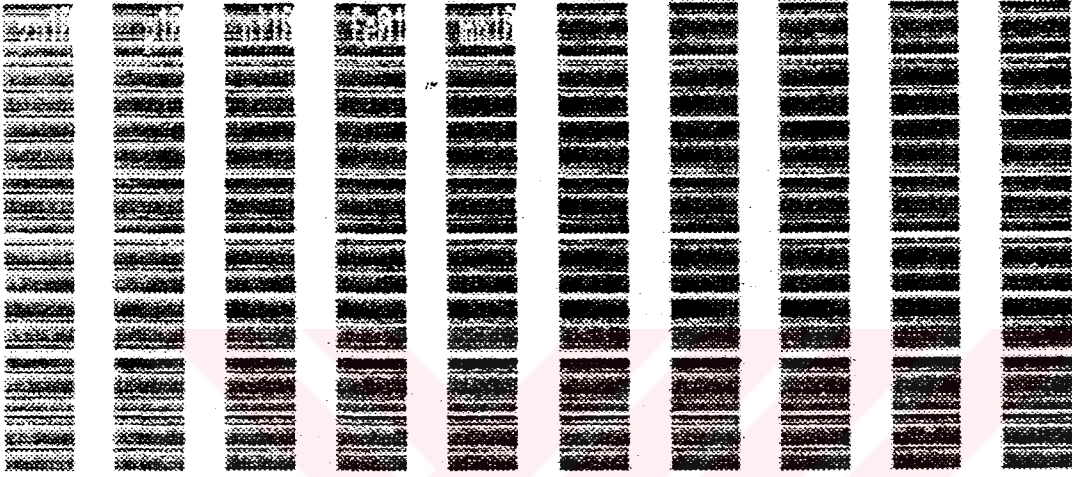
element: p18  
window: 0.022  
intens: 19



Şekil E1. 17 Şahit çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

0000 000000 000000  
0000 000000 000000

Element File Name: 000000 Amplifier: 000000 Read Delay: 0000 Data File Name: 000000  
Output Format: 0000



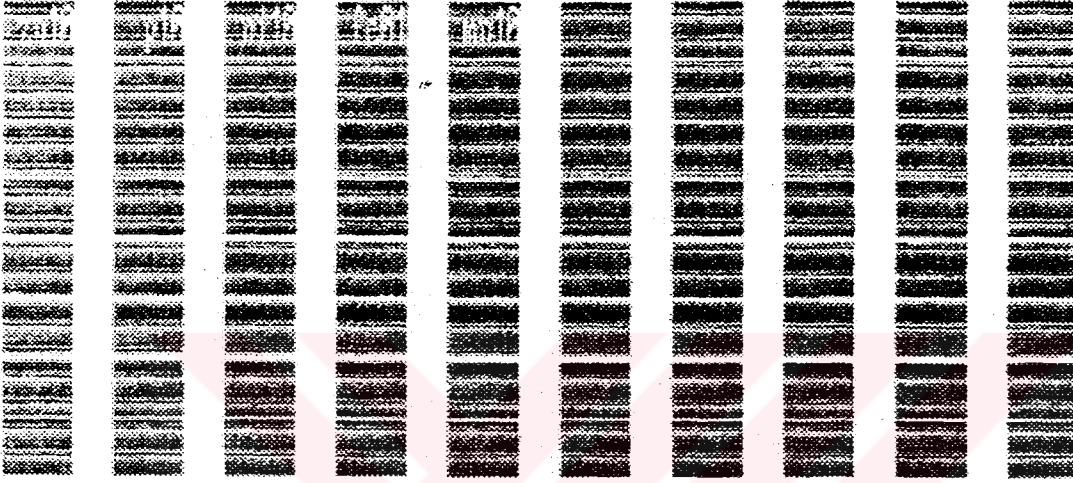
element: n18  
width: 0.022  
intens: 25



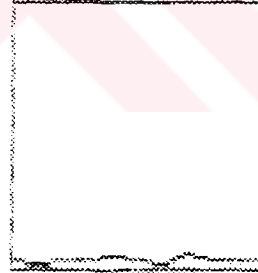
Şekil E1. 18 Şahit çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

IBM MAINS MOND  
 0001 000000 0000

File Name: 0001 000000 0000 Replicates: 0001 Read Delay: 0001 Data File Name:  
 Remarks: 0001 000000 0000 Output Format: 0001



element: Fe  
 window: 8.822  
 intens: 1

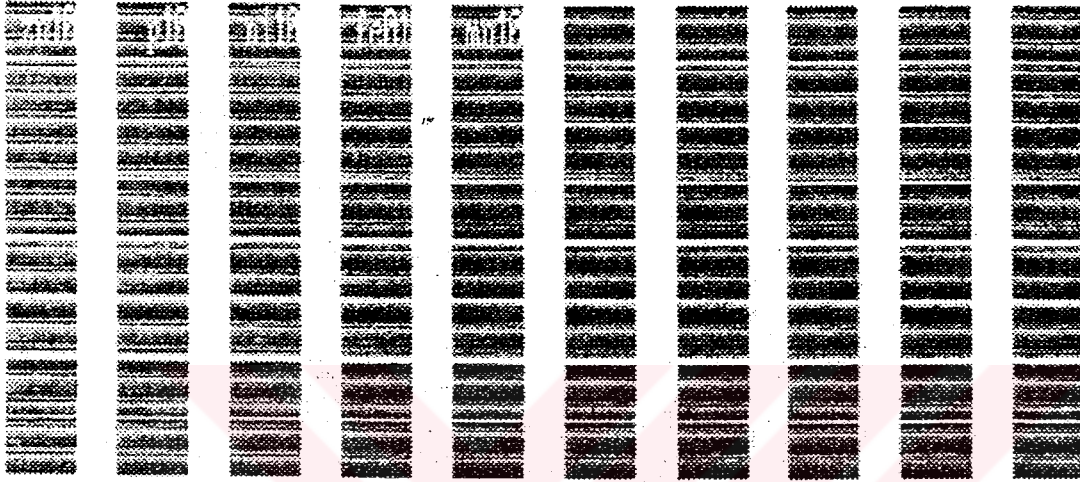


0001 000000 0000 0001 000000 0000 0001 000000 0000 0001 000000 0000

Şekil E1. 19 Şahit çözelti içindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

DATE: 01/01/2011 10:00  
 TIME: 10:00:00

Method: File Name: Application: Load Delay: Data File Name:  
 Sample: Output Format:



element: mn18  
 window: 8.822  
 intensity: 0

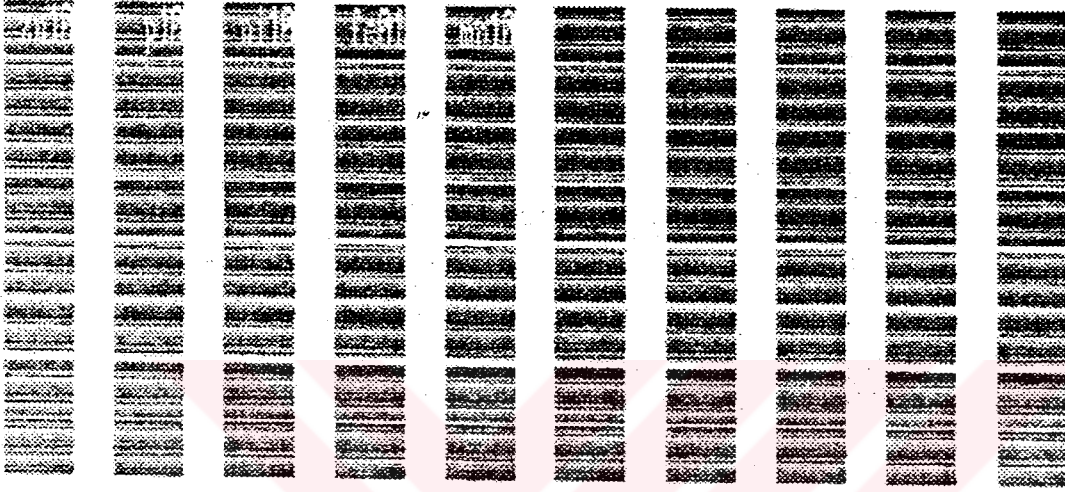


Method: File Name: Application: Load Delay: Data File Name:  
 Sample: Output Format:

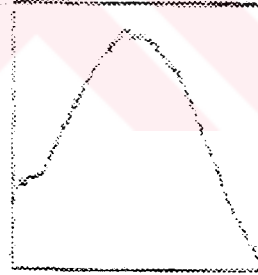
Şekil E1. 20 Şahit çözelti içindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

0000 0000 0000  
0000 0000 0000

File Name: 0000 Replicates: 0000 Read Delay: 0000 Data File Name: 0000  
 Remarke: testat banyou analizi \* Output Format: 0000



element: zn  
 wintor: 0.022  
 intens: 19099  
 omr: 28.847

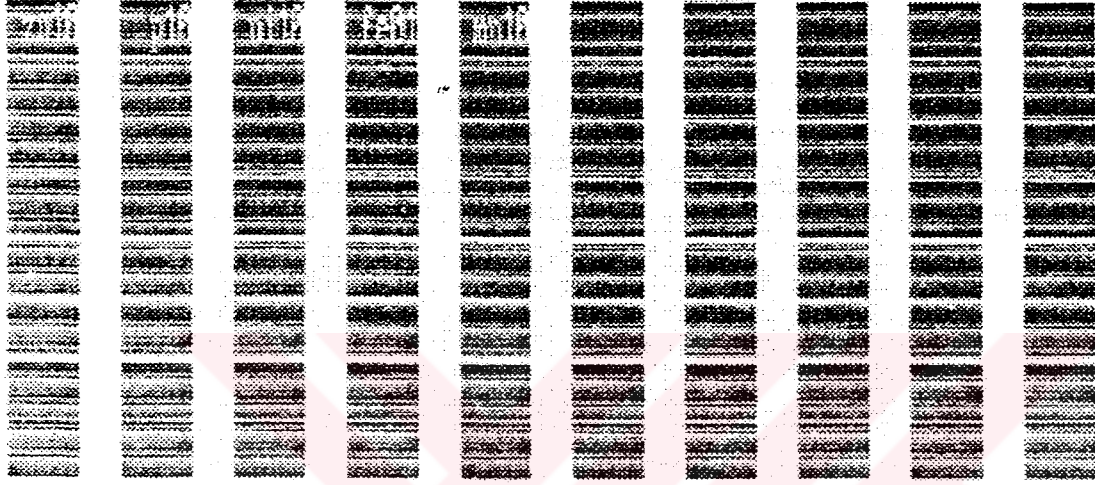


0000 0000 0000 0000  
 0000 0000 0000 0000  
 0000 0000 0000 0000  
 0000 0000 0000 0000

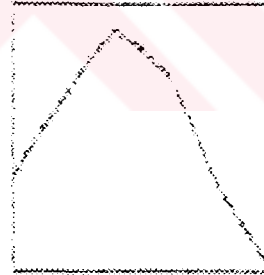
Şekil E1.21 0 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

100 HANCIAL HANCI  
101 HANCIAL HANCI

Element File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Read Delay: [REDACTED] Data File Name: [REDACTED]  
Sample fosfat kaynagi analizi Output Format: [REDACTED]



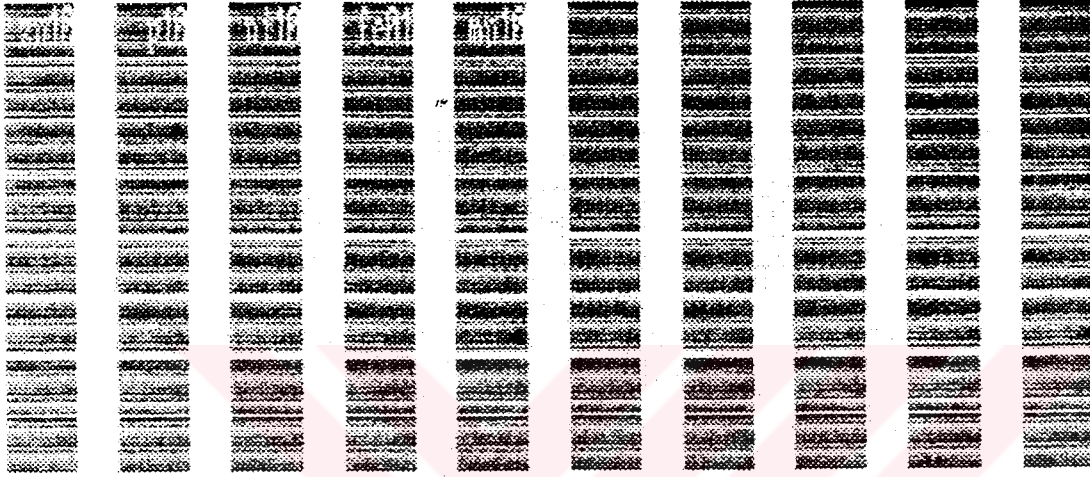
element: p16  
window: 11.822  
intens: 47010  
count: 83.531



Şekil E1. 22 0 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

2017/01/10 10:02

Element File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Read Delay: [REDACTED] Data File Name: [REDACTED]  
 Element: [REDACTED] Output Format: [REDACTED]



element: ni10  
 window: 0.822  
 intens: 12  
 conc: 0.007



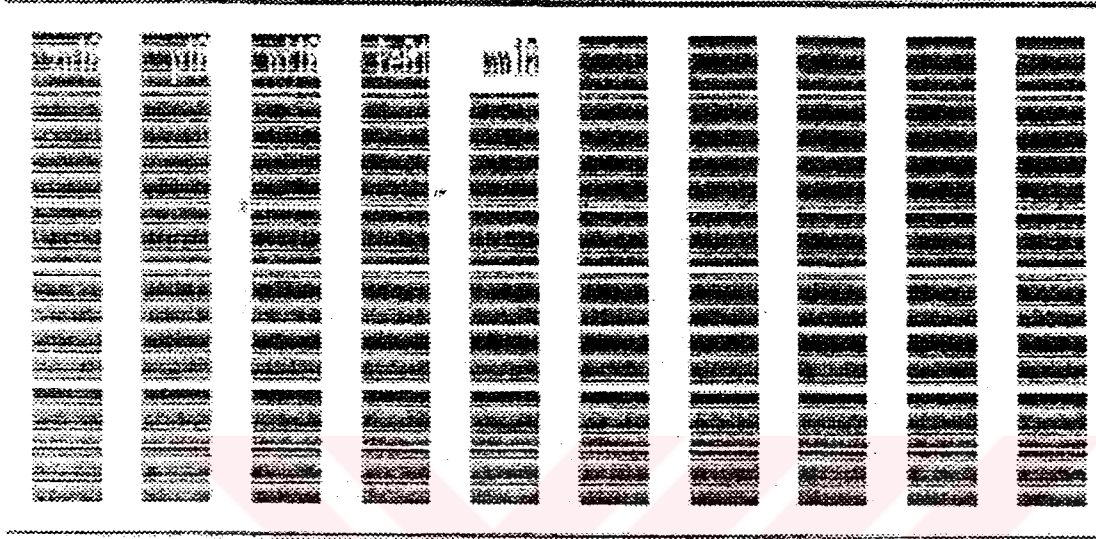
[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

Şekil E1. 23 0 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

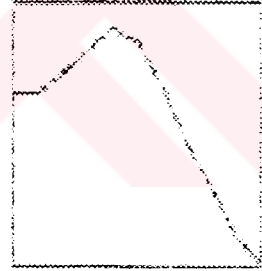
0000 000000 00000  
0000 000000 00000

=====

Method File Name: 052001 Replicates: 1 Read Delay: 0 Data File Name: 052001  
 Sample: 052001 Output Format: 0



element: Fe  
 window: 8.832  
 intens: 7357  
 conc: 2.553

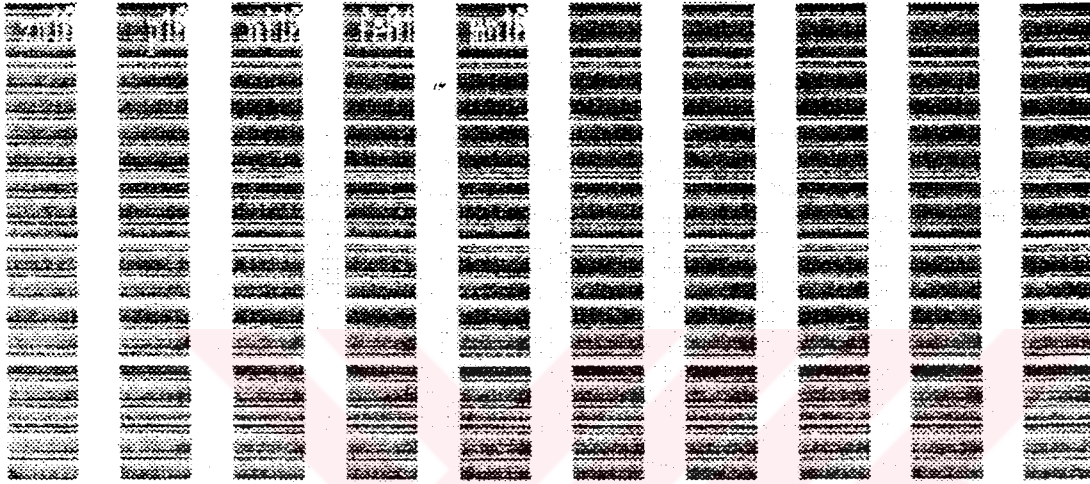


=====

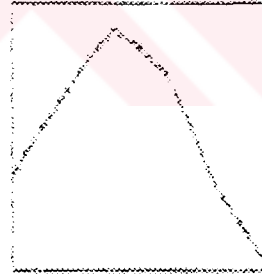
Şekil E1. 24 0 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

04 MAR 2010 10:00  
04 MAR 2010 10:00

Element File Name: 041011 Replicates: 3 Read Delay: 10 Data File Name: 041011  
Sample Label: 041011 Output Format: 1



element: mn10  
window: 8.802  
intensity: 37721  
count: 12.325

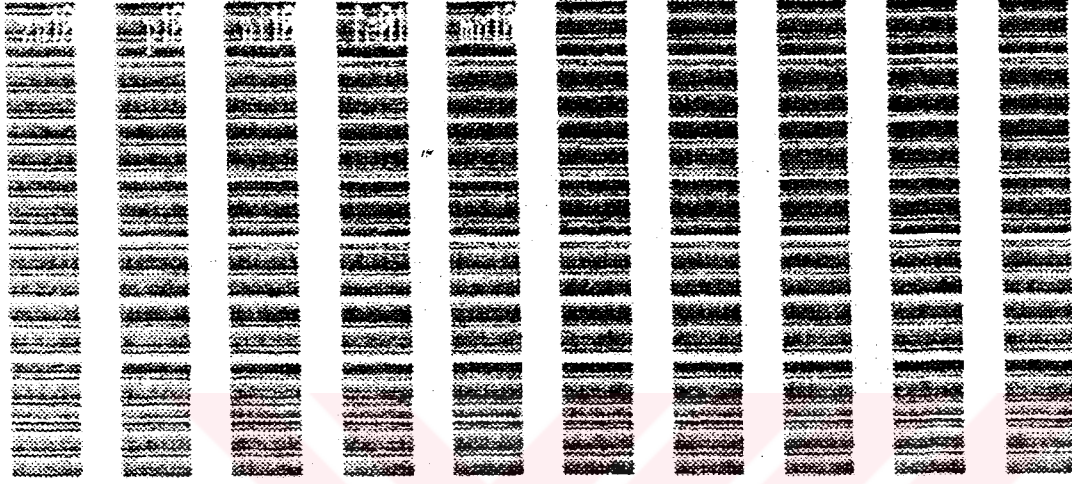


041011 041011 041011 041011 041011 041011 041011 041011 041011 041011

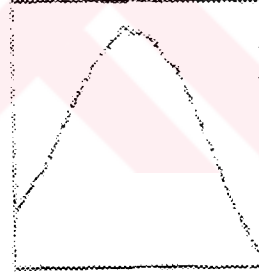
Şekil E1. 250 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

08 04 2010 10:00  
08 04 2010 10:00

Element File Name [Zn] Replicates [3] Read Delay [1] Data File Name [Zn]  
Remarks [fosfat banyosu analizi] \* Output Format [2]



element: zn  
window: 0.822  
intens: 21557  
conc: 22.824

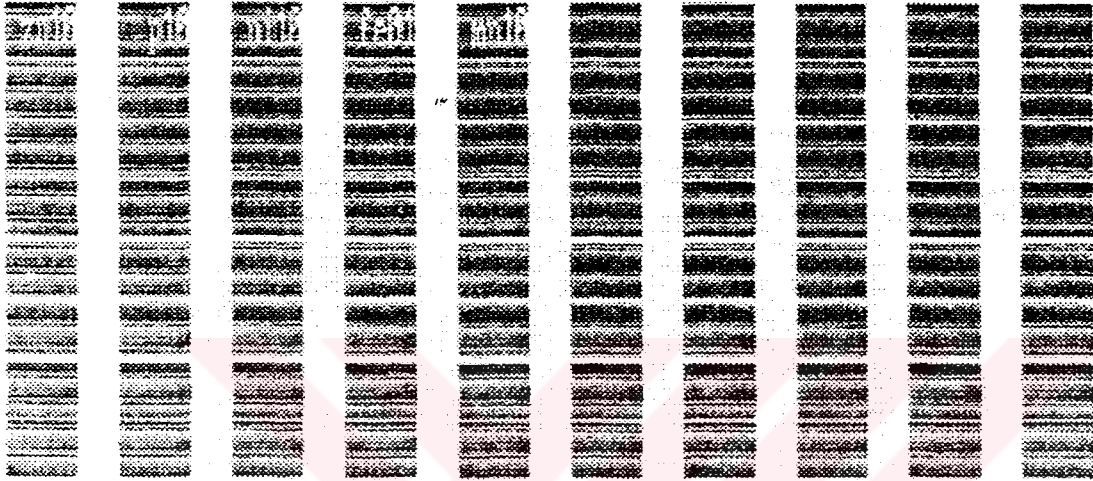


08 04 2010 10:00 08 04 2010 10:00 08 04 2010 10:00 08 04 2010 10:00

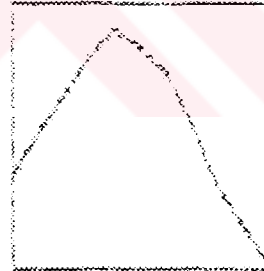
Şekil E1. 26 100 ppm. Nikel içeren banyo numunesinde çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

104 PPM001.P001

Element File Name: 104P001 Replicates: 3 Read Delay: 5 Data File Name: 104P001  
 Sample Name: 104P001 Output Format: 1



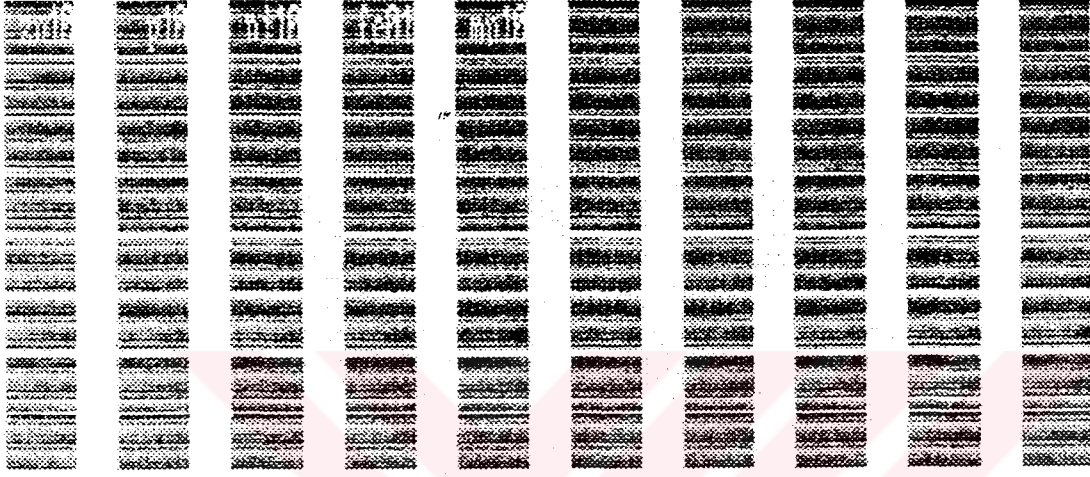
element: p10  
 window: 8.002  
 intens: 43481  
 conc: 77.258



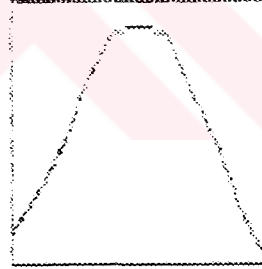
Şekil E1. 27 100 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

100 ppm Ni  
100 ppm Ni

Element File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:   
 Element:  \* Output Format:



element: ni18  
 window: 0.822  
 intens: 2571  
 conc: 2.176



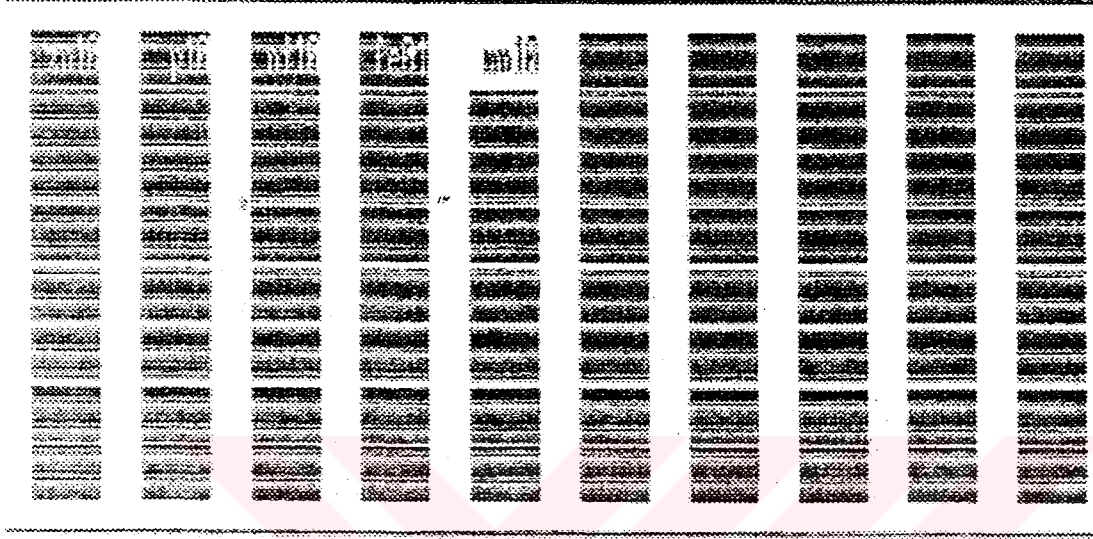
100 ppm Ni  
100 ppm Ni  
100 ppm Ni  
100 ppm Ni

Şekil E1. 28 100 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

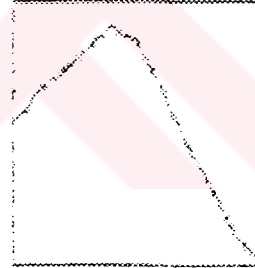
\*\*\* REPORT FROM \*\*\*  
 \*\*\* ANALYSIS FROM \*\*\*

=====

Method File Name: **051211** Replicates: **1** Read Delay: **0** Data File Name: **051211**  
 Name: **051211** Output Format: **1**



element: **Fe01**  
 window: **8.822**  
 intens: **10305**  
 conc: **3.586**

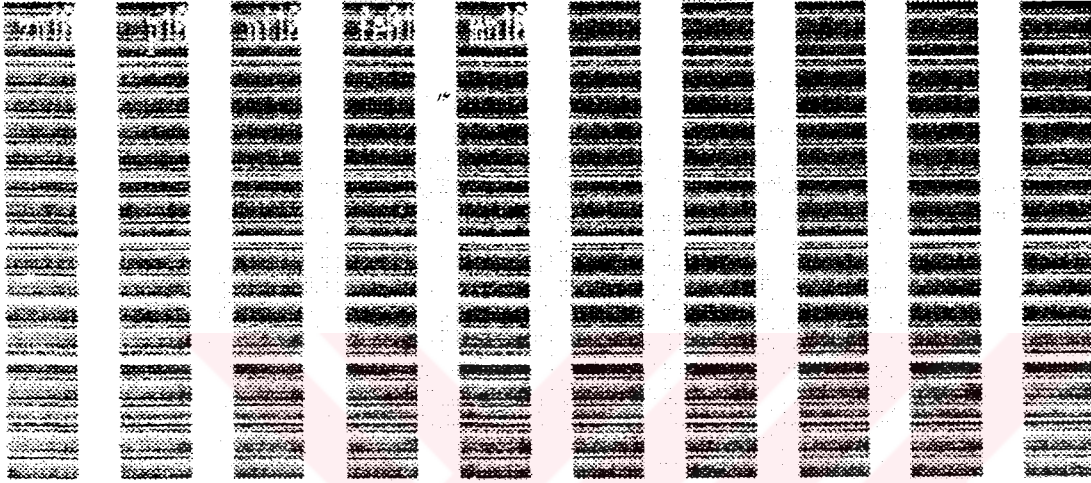


=====

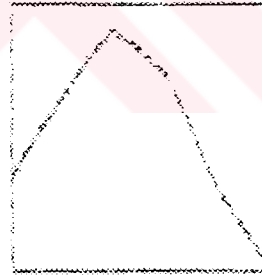
Şekil E1. 29 100 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

100 ppm Ni  
100 ppm Ni

Element File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:   
 Element:  Output Format:



element: mn  
 window: 8.822  
 intens: 43345  
 conc: 14.163

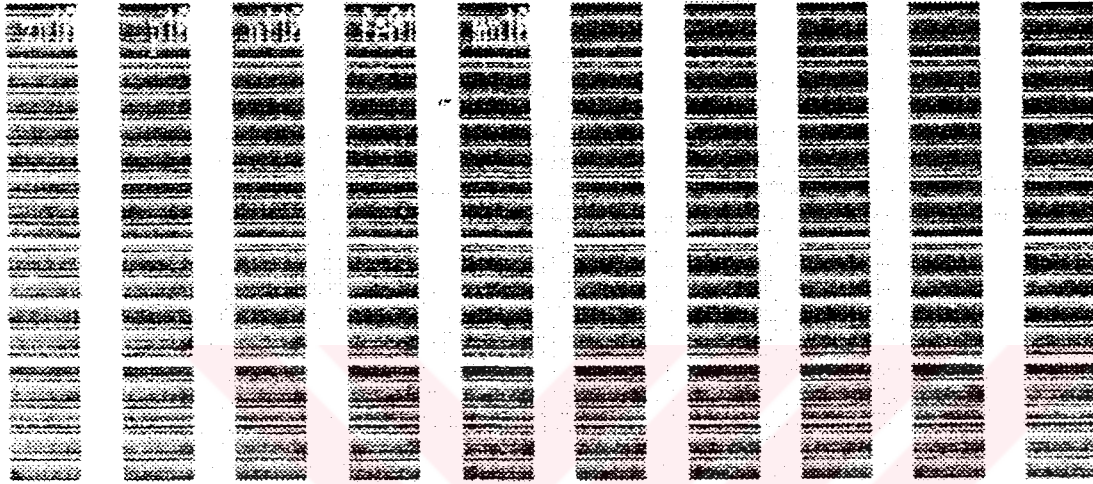


Şekil E1. 30 100 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

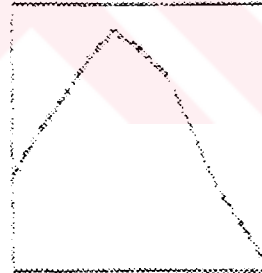


199 MAR 11 10:00  
 199 MAR 11 10:00

element File Name: [redacted] Replicates: [redacted] Read Delay: [redacted] Data File Name: [redacted]  
 marka fosfat banyo analizi Output Format: [redacted]



element: p18  
 window: 8.002  
 intens: 44258  
 count: 78.842



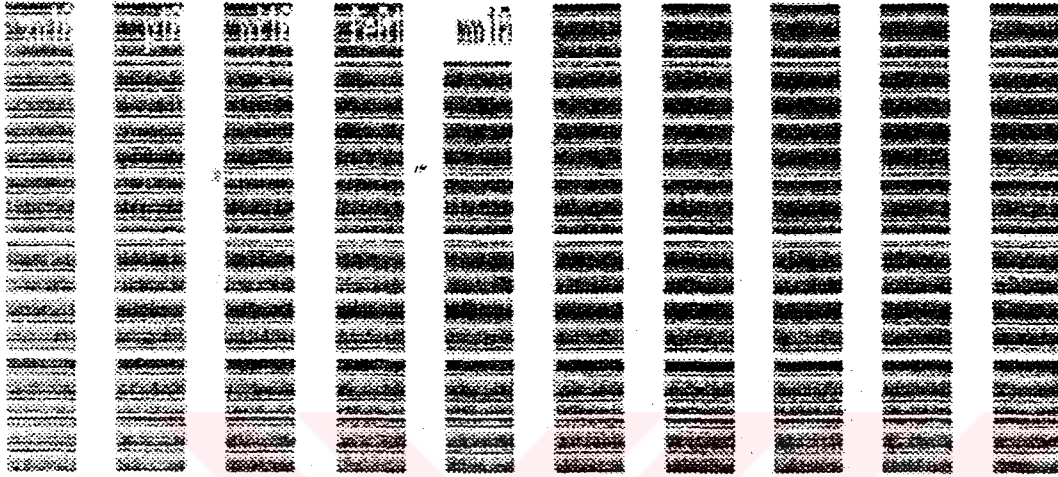
[redacted] [redacted] [redacted] [redacted]

Şekil E1. 32 200 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

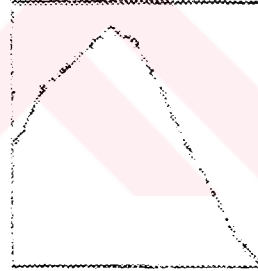


\*\*\* ORIGINAL REPORT \*\*\*  
 REPORT GENERATED FROM

Report File Name: **012001** Replicates: **10** Read Delay: **0** Data File Name: **012001**  
 Description: **34200 ppm Nickel in bath** Output Format: **1**



element: **Fe01**  
 window: **8.822**  
 intens: **9016**  
 time: **3.128**

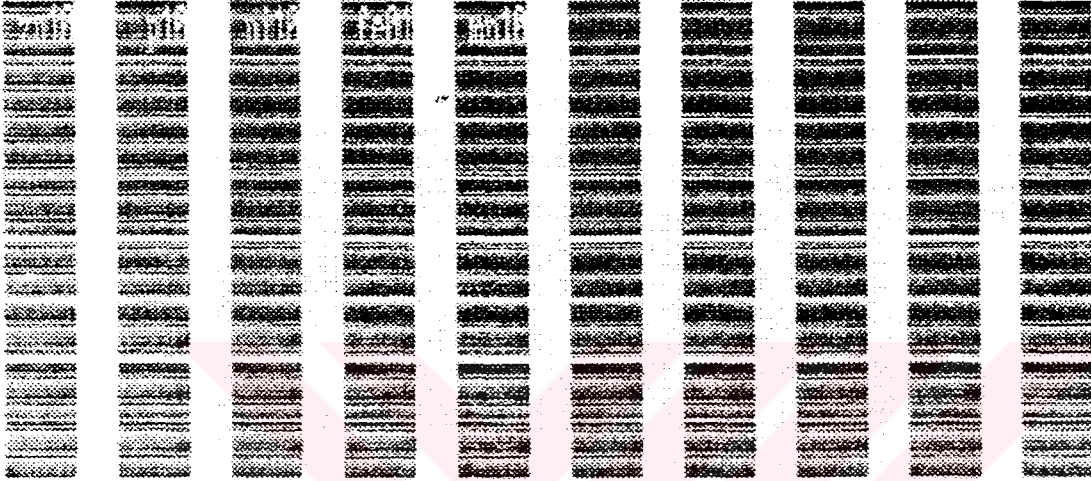


\*\*\* END OF REPORT \*\*\*

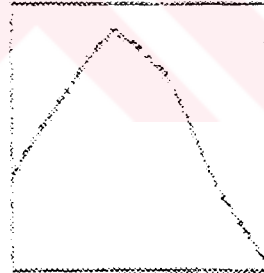
Şekil E1. 34 200 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

101 1010101 10101  
 011 1010101 10101

Element File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name   
 Sample List at Sample Analysis Output Format



element: mn18  
 window: 8.822  
 intens: 36647  
 conc: 11.974

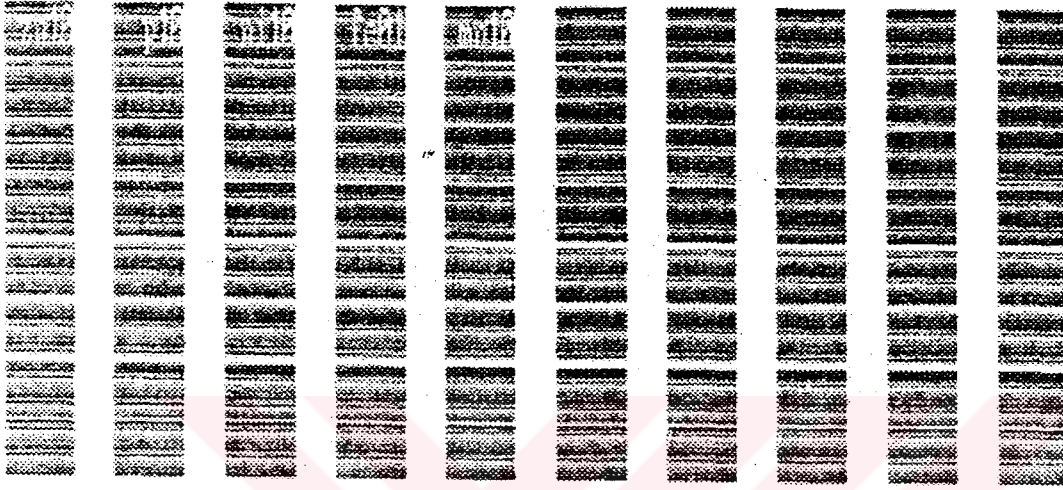


101 1010101 10101 1010101 10101

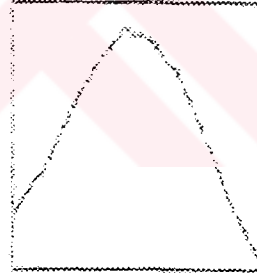
Şekil E1. 35 200 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

08.04.2023 10:10  
 10.10.2023 10:10

File Name: 10.10.2023 Replicates: 3 Read Delay: 0 Data File Name: 10.10.2023  
 Remarks: fosfat banyosu analizi \* Output Format: 1



element: zn18  
 window: 0.422  
 intens: 18922  
 peak: 19.881

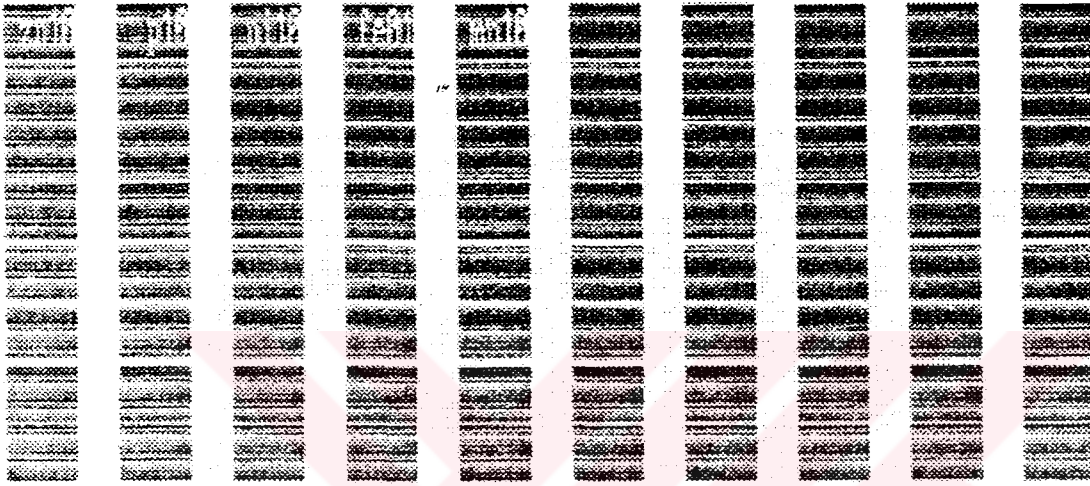


10.10.2023 10:10 10.10.2023 10:10 10.10.2023 10:10 10.10.2023 10:10

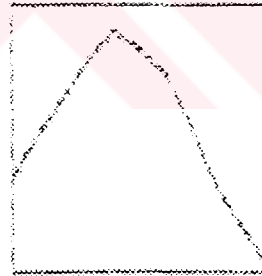
Şekil E1. 36 300 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

100 HAZIRLIK HAZIR  
100 HAZIRLIK HAZIR

Element File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:   
 Element: fosfat kaynağı analizi Output Format:



element: p10  
 window: 8.022  
 intens: 45296  
 conc: 32.263

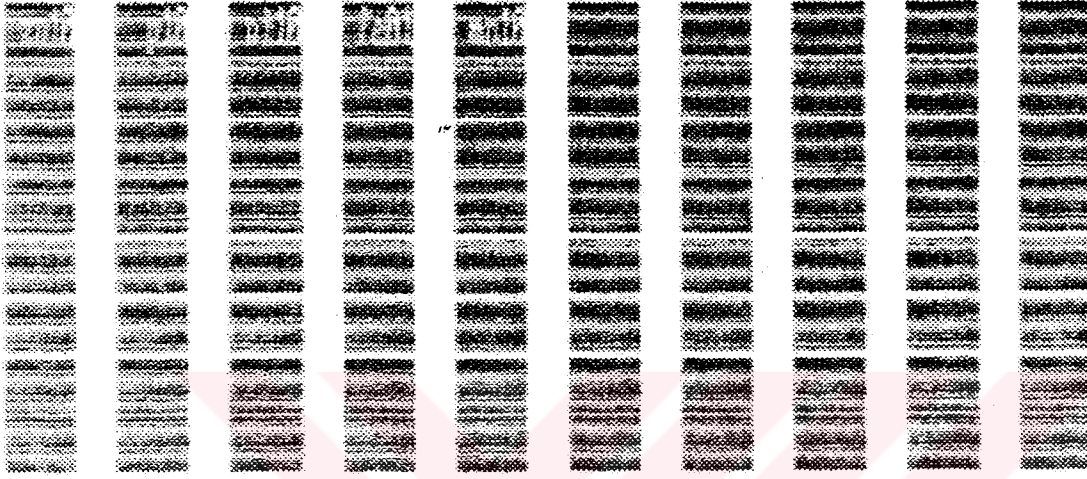


100 HAZIRLIK HAZIR 100 HAZIRLIK HAZIR 100 HAZIRLIK HAZIR 100 HAZIRLIK HAZIR

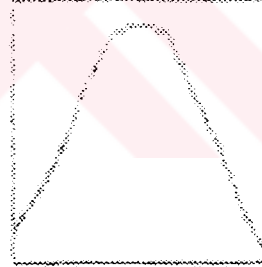
Şekil E1. 37 300 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

300 ppm. NIKEL

Job File Name: [redacted] Replicates: [redacted] Read Delay: [redacted] Data File Name: [redacted]  
 Sample: [redacted] \* Output Format: [redacted]



element: NIKEL  
 wintest: 8.822  
 inttest: 717  
 conc: 6.857

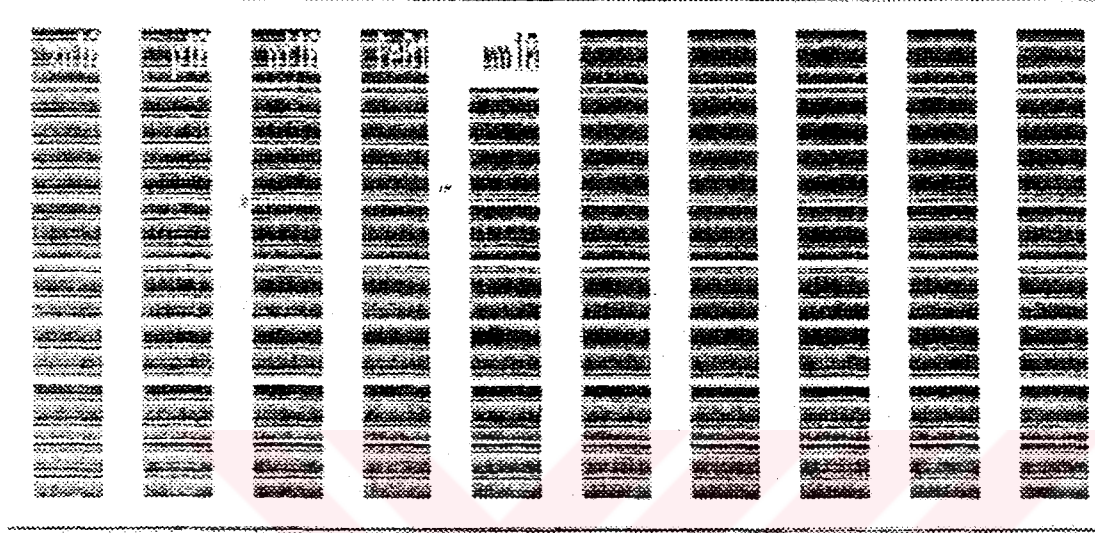


Şekil E1. 38 300 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

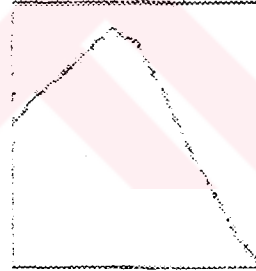
0000 000000 00000  
0000 000000 00000

=====

Method File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:   
 Sample:  Output Format:



element: Fe  
 window: 8.822  
 intens: 6788  
 conc: 2.354

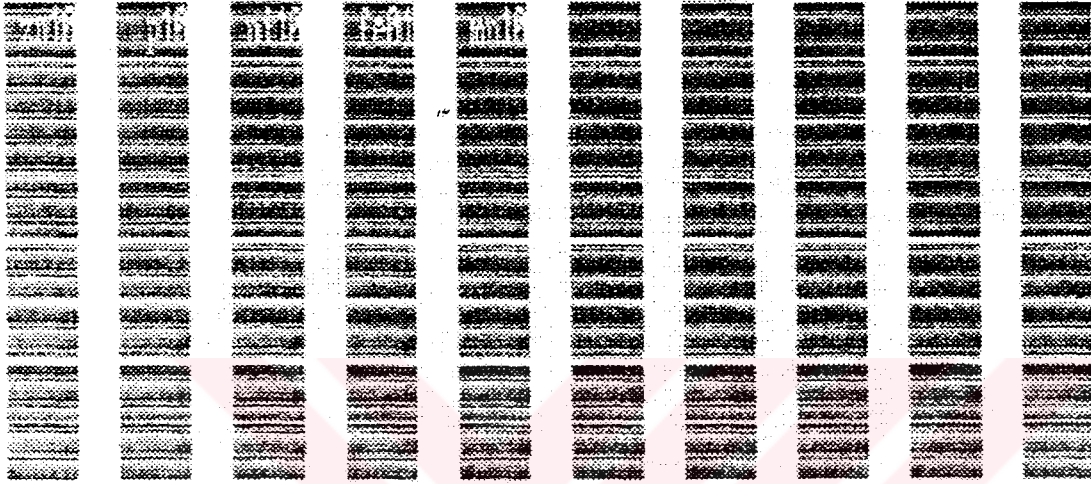


=====

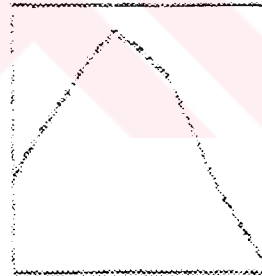
Şekil E1. 39 300 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonu gösteren rapor

104 PASARAL M004  
104 PASARAL M004

element File Name Replicates Read Delay Data File Name  
manga fosfat kampon analizi Output Format



element: mn18  
window: 8.802  
intens: 37259  
conc: 12.174

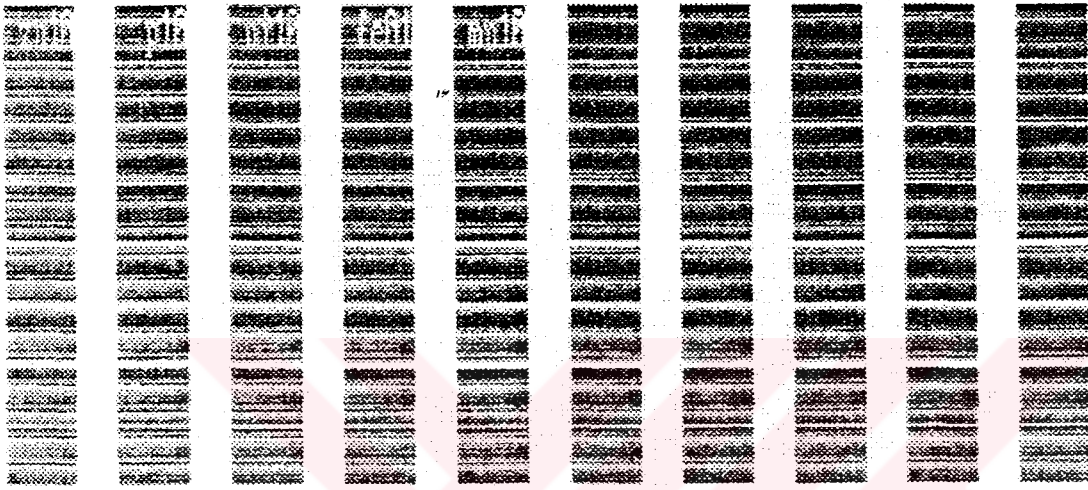


Şekil E1. 40 300 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

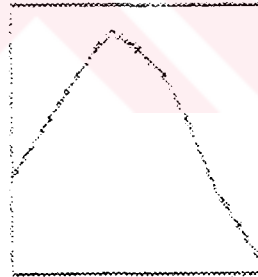


PHOSPHORUM  
CONCENTRATION

Element File Name:  Replicates:  Head Delay:  Data File Name:   
Sample Description: fosfat banyon analizi Output Format:



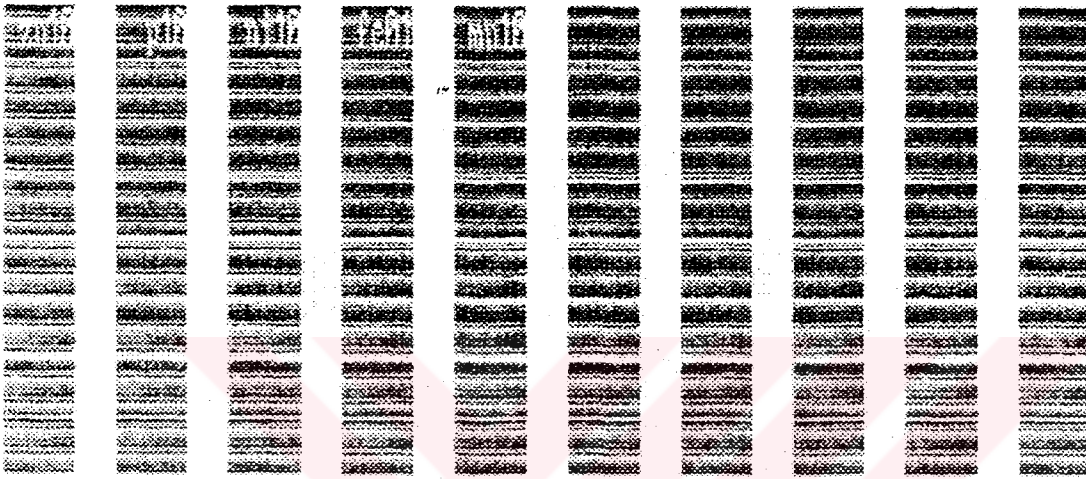
element: p10  
window: 0.822  
intens: 48437  
conc: 86.067



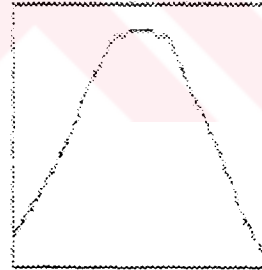
Şekil E1. 42 700 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

437 43700 ppm  
437 43700 ppm

Sample File Name: 43700 Replicates: 1 Read Delay: 1 Data File Name: 43700  
Sample\*locat banyu analizi Output Format: 1



element: ni18  
window: 0.402  
intens: 17176  
rms: 14.588

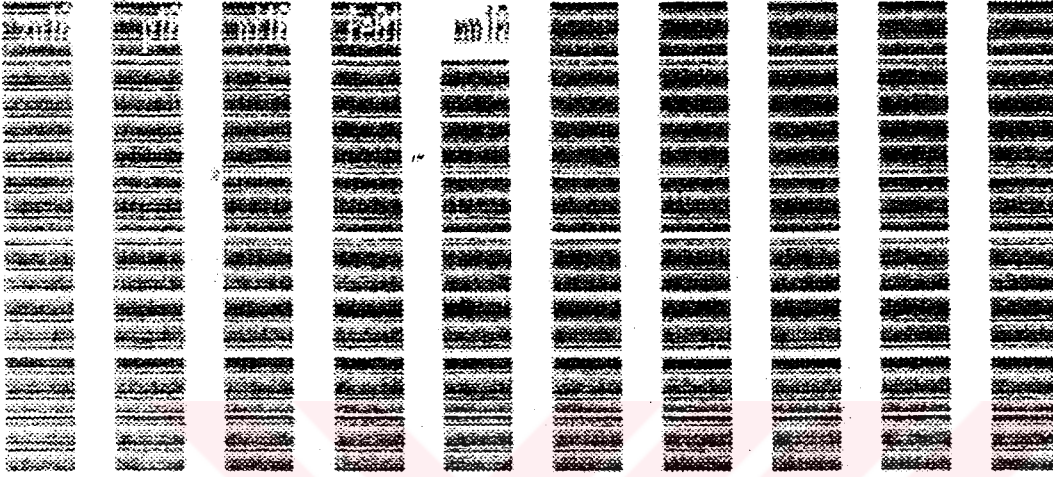


437 43700 ppm 437 43700 ppm 437 43700 ppm 437 43700 ppm

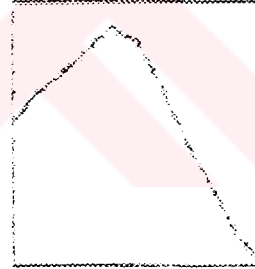
Şekil E1. 43 700 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

0000 00000000 000000  
 0000 00000000 000000

Element File Name:  Duplicates:  Acq. Delay:  Data File Name:   
 Description:  Output Format:



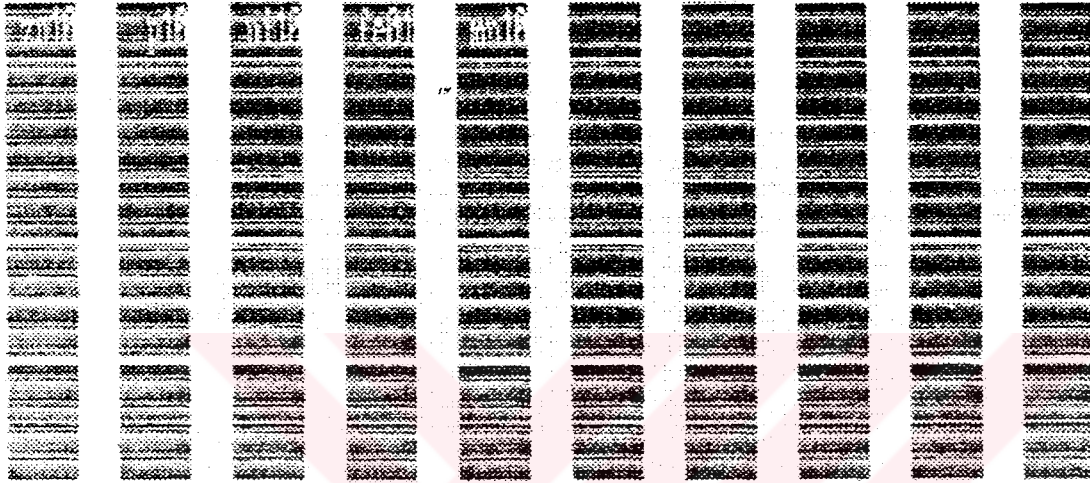
element: Fe  
 window: 8.822  
 intensity: 91498  
 conc: 3.842



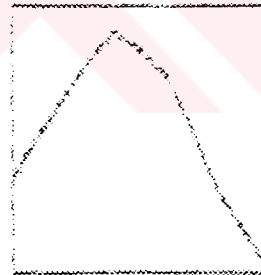
Şekil E1. 44 700 ppm. Nikel içeren banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

100 HANSAI HANU  
101 HANSAI HANU

=====  
element File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name   
elemente koefat hawpon analizi Output Format



element: mni0  
window: 8.852  
intens: 45457  
oms: 14.853

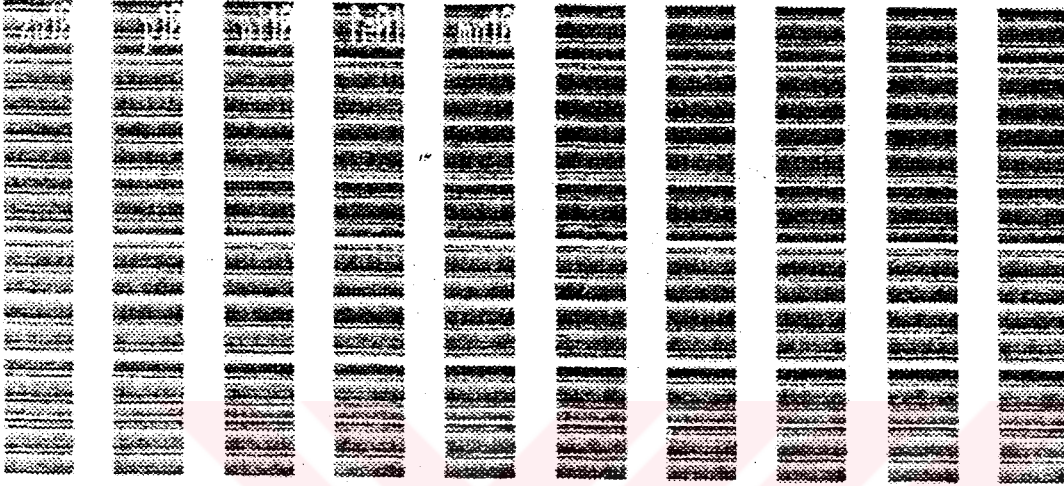


=====  
102 HANSAI HANU  
103 HANSAI HANU  
104 HANSAI HANU  
105 HANSAI HANU

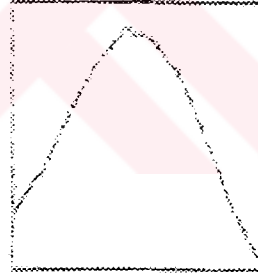
Şekil E1. 45 700 ppm Nikel içeren banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

2004 04/20/2004 09:00  
 0001 000000 00000

Method File Name: 000001 Replicates: 0001 Read Delay: 0001 Data File Name: 000001  
 Remarks: fosfat banyosu analizi \* Output Format: 0001



element: zn08  
 window: 0.8002  
 intens: 21111  
 cone: 22.156

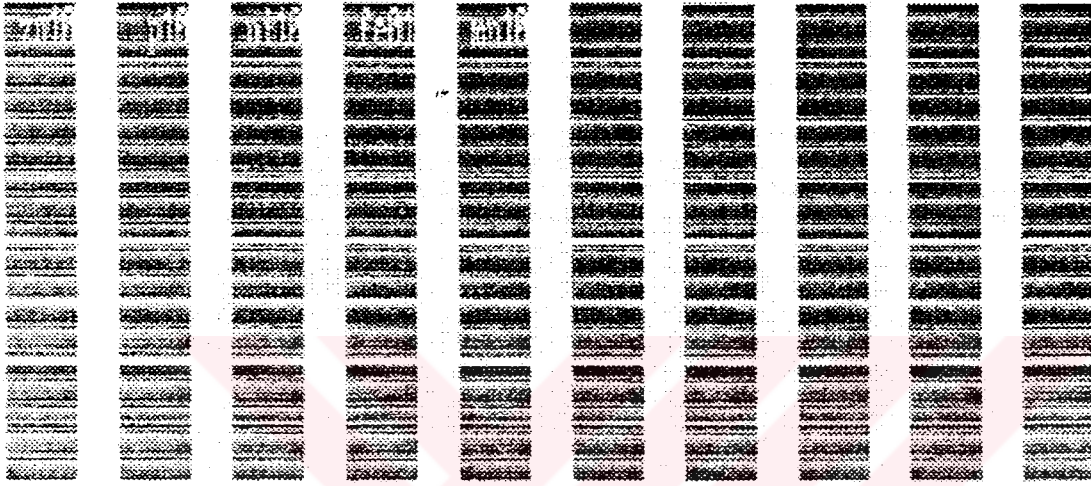


000001 000001 000001 000001

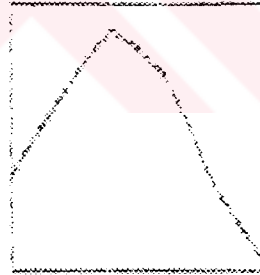
Şekil E1. 46 "A" otomobil üreticisinin banyo numunesindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

1997 MAR 21 10:00  
1997 MAR 21 10:00

Element File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:   
 Sample Description: fosfor banyonu analizi Output Format:



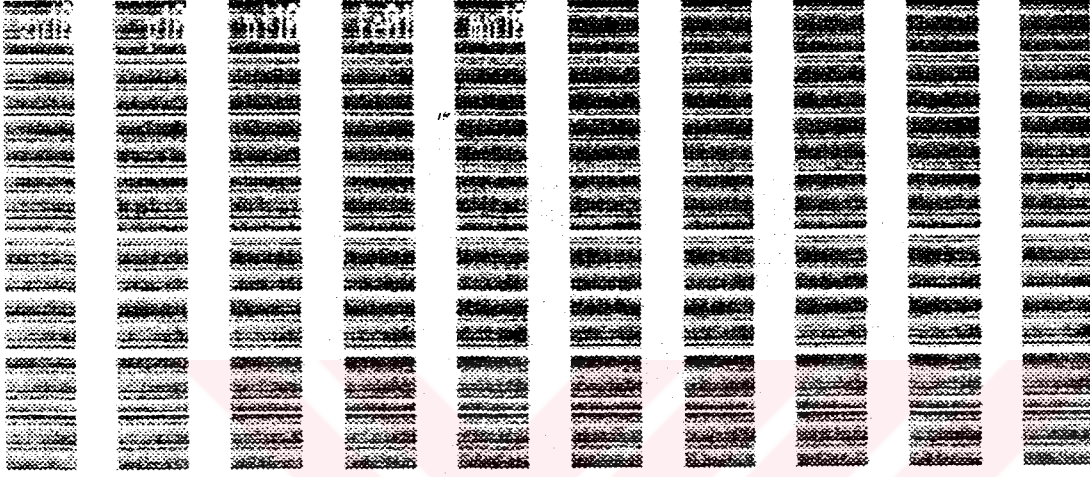
element: p10  
 window: 0.022  
 intens: 49341  
 count: 87.895



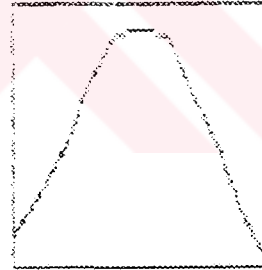
Şekil E1. 47 "A" otomobil üreticisinin bnyo numunesindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

ENI MANUAL P00E

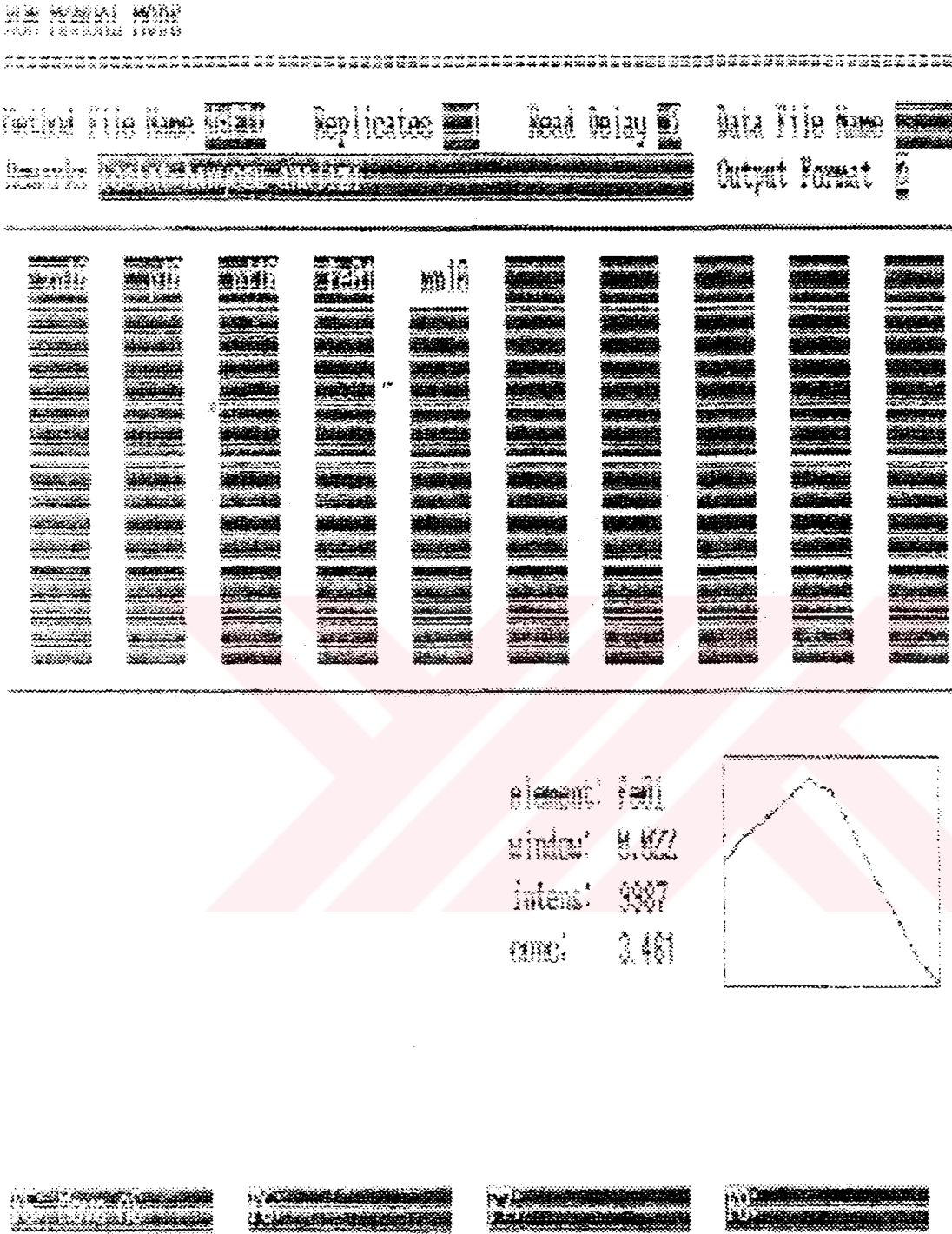
Input File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name   
 Output Format



element: n110  
 window: 0.022  
 intens: 16121  
 cone: 13.691



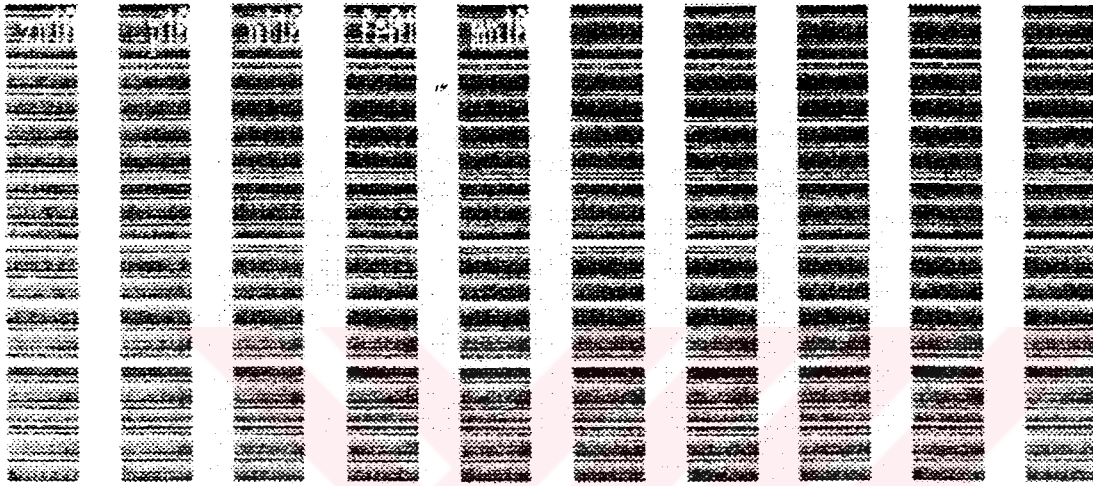
Şekil E1. 48 “A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor



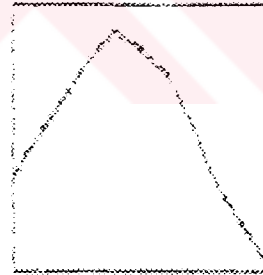
Şekil E1. 49 “A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

104 MANUAL MODE  
001 MANUAL MODE

Element File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name   
 Sample Location  Output Format



element: m10  
 window: 9.822  
 intens: 38009  
 count: 12.429



104 MANUAL MODE 104 MANUAL MODE 104 MANUAL MODE 104 MANUAL MODE

Şekil E1. 50 “A” otomobil üreticisinin banyo numunesindeki mangan konsantrasyonunu gösteren rapor

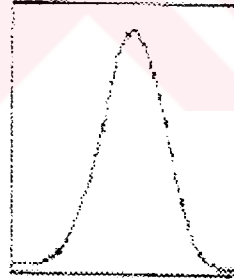


MANUAL MODE

Method File Name def.ic Replicates 3 Read Delay 0 Data File Name  
 Name of Element: Cu01 Output Format



element: cu01  
 window: 0.014  
 intens: 18002

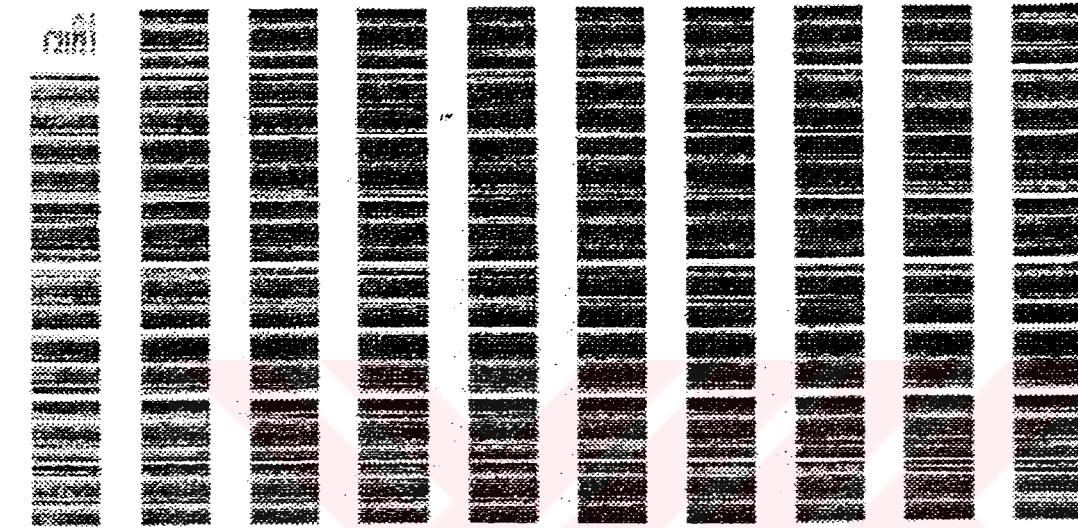


15: 16: 17: 18:

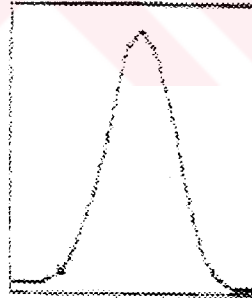
Şekil E2.2 Bakır elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

1999-01-14 14:30  
1999-01-14 14:30

Element File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:   
 Name:  Output Format:



element: CuI  
 window: 0.822  
 intens: 11050  
 conc: 1.8223

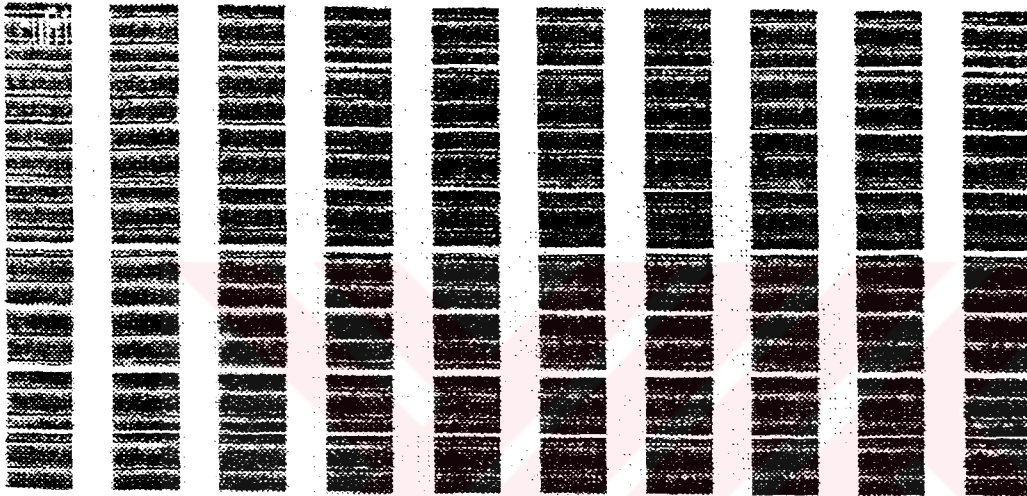


1999-01-14 14:30  
1999-01-14 14:30  
1999-01-14 14:30  
1999-01-14 14:30

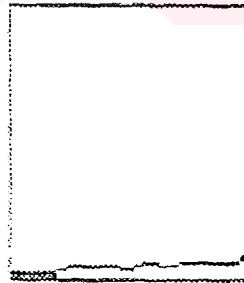
Şekil E2.3 Standart çözeltinin konsantrasyonunu gösteren rapor

IN MANUAL MODE

Method File Name: default    Replicates: 10    Read Delay: 10    Data File Name:   
 Sample:   
 Output Format: 1



element: cu61  
 window: 0.022  
 intens: 7

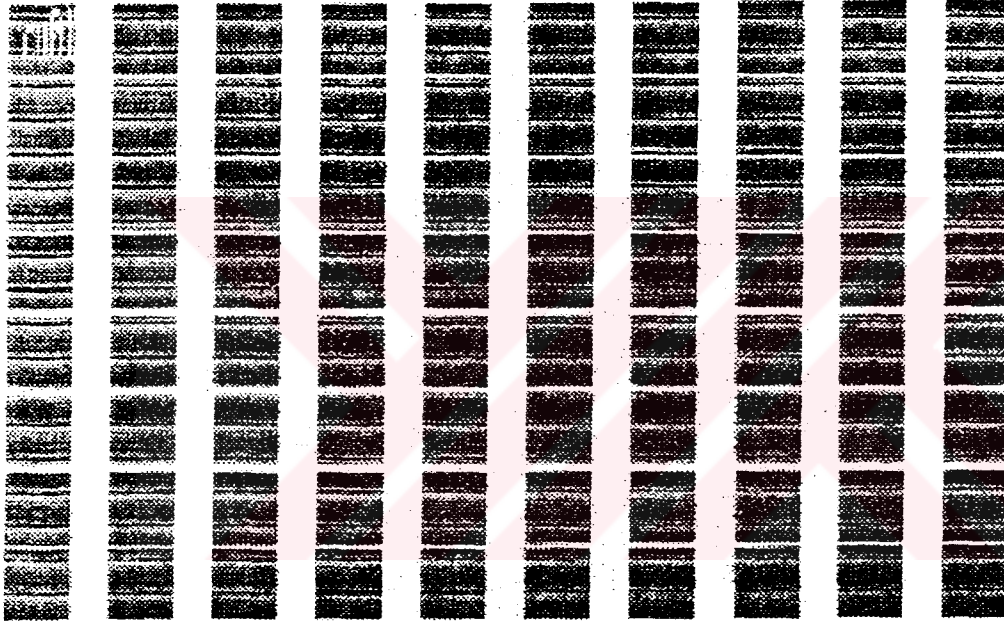


Şekil E2.4 Şahit çözeltinin konsantrasyonunu gösteren rapor

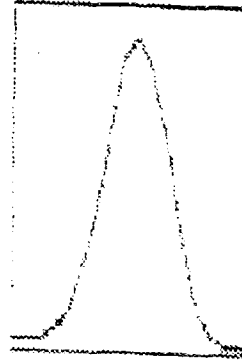


0000 000000 000000  
0000 000000 000000

Original File Name: [redacted] Replicates: [redacted] Read Delay: [redacted] Data File Name: [redacted]  
 Sample Name: [redacted] Output Format: [redacted]



element: Cu  
 window: 0.822  
 intens: 11434  
 conc: 1.8512

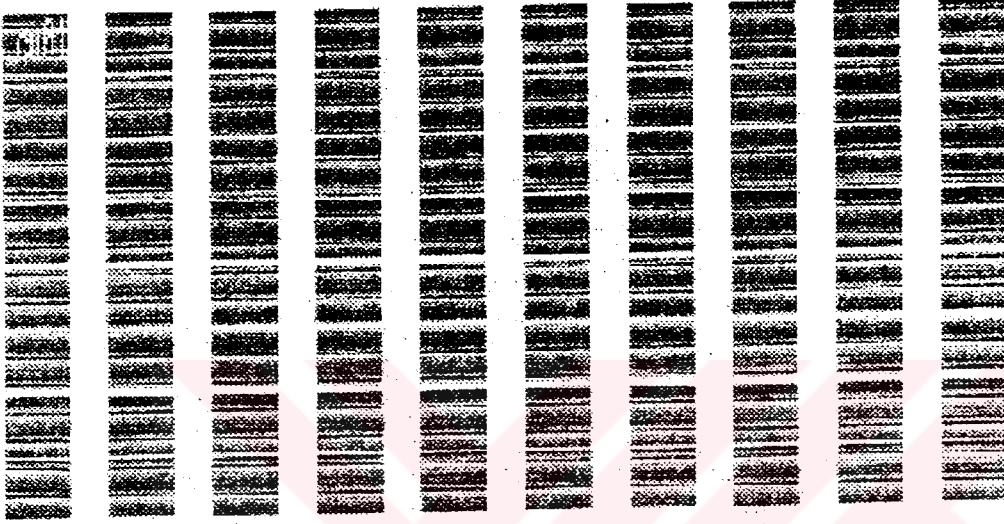


Şekil E2. 6 100 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesinin pasivasyon banyosundan alınan numune içindeki bakır miktarını gösteren rapor

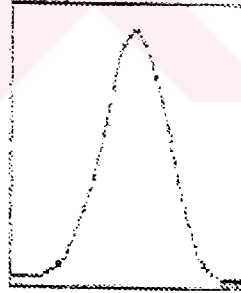


ISSI MARSHAL MINDI  
 0001 000000 00000

Initial File Name: [Blank] Replicates: 3 Head Delay: [Blank] Data File Name: [Blank]  
 Sample: [Blank] Output Format: [Blank]



element: Cu  
 window: 4.022  
 intens: 1100  
 conc: 1.074



0.000000  
 0.000000

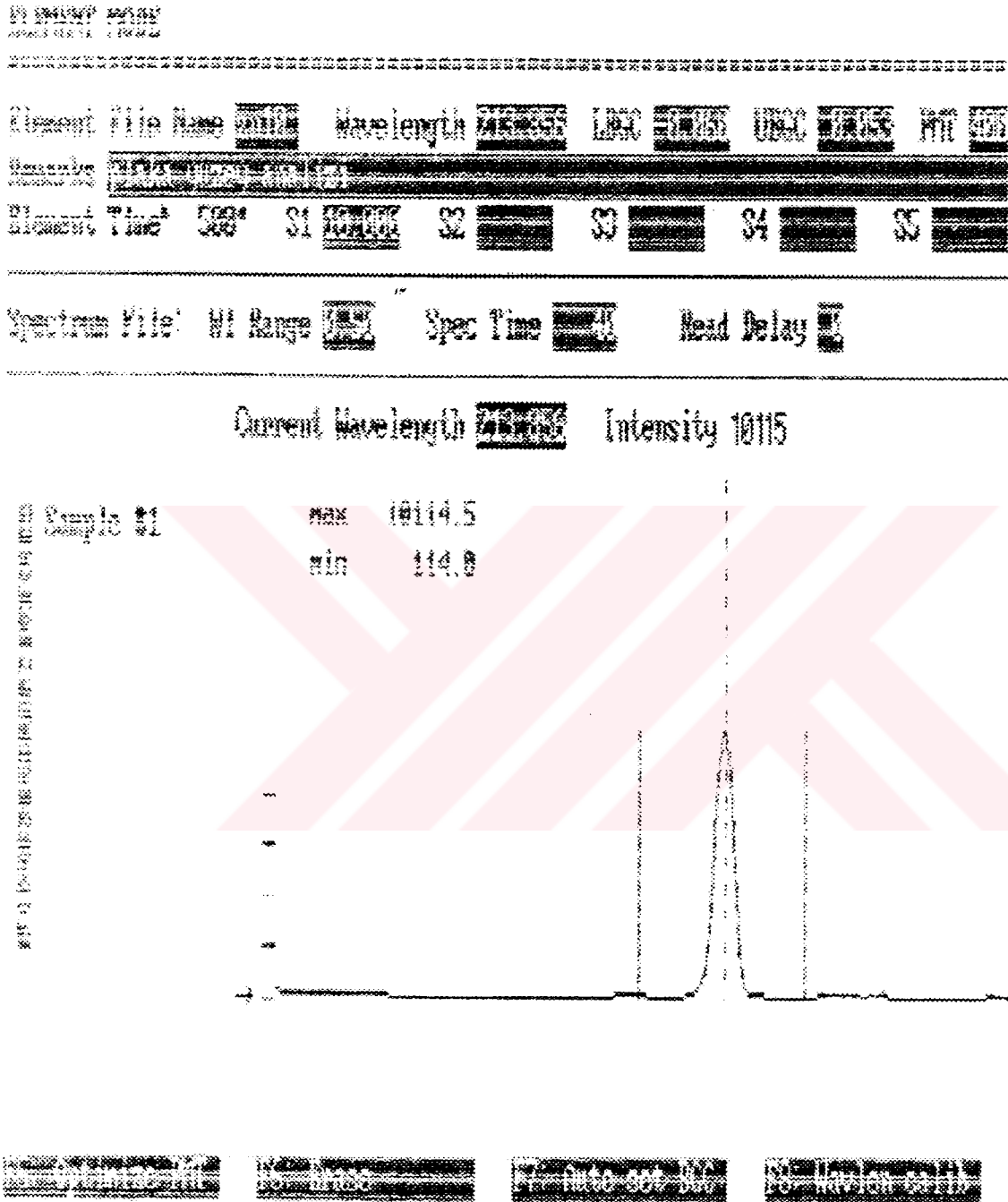
0.000000  
 0.000000

0.000000  
 0.000000

0.000000  
 0.000000

Şekil E2.8 300 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesinin pasivasyon banyosundan alınan numune içindeki bakır miktarını gösteren rapor

## Ek 3 Kaplama bileşimlerin hesaplanmasında kullanılan raporlara bir örnek



Şekil E3. 1 Çinko elementinin kalibrasyon raporu

## ELEMENT MODE

Element File Name **PHI** Wavelength **247.861** LBGC **0.0001** UBGC **0.0001** PWT **0.500**

Remarks **PHOSPHORUS**

Element Time **0.00** S1 **0.0000** S2 **0.0000** S3 **0.0000** S4 **0.0000** S5 **0.0000**

Spectrum File: W1 Range **0.000** Spec Time **0.00** Read Delay **0.0**

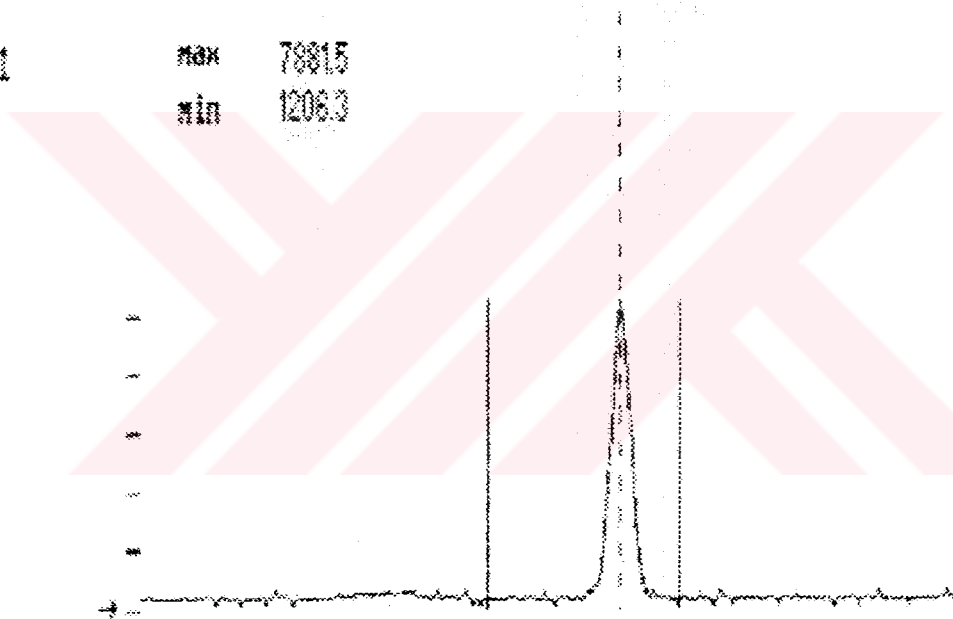
Current Wavelength **247.861** Intensity **7881**

Sample #1

max 7881.5

min 1206.3

PHOSPHORUS



**Optimize W1**

**Trace**

**Auto set W1**

**Wavelength calib**

Şekil E3. 2 Fosfor elementinin kalibrasyon raporu

ELEMENT MODE

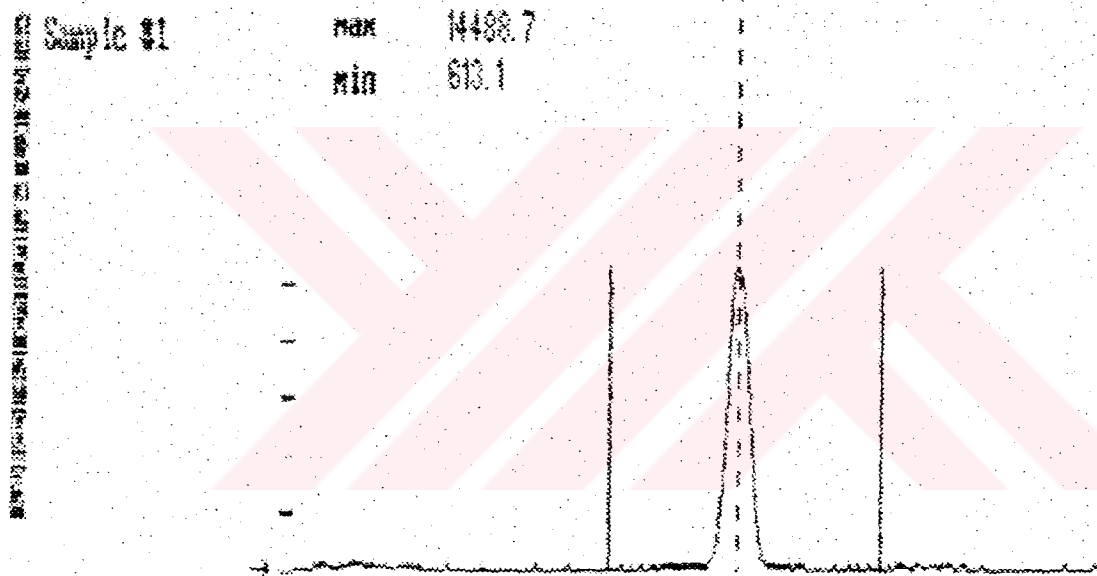
Element File Name: ni10 Wavelength: 241.604 LBSC: 0.000 UBSC: 0.000 PWT: 0.000

Remarks:

Element Time: 2.00 S1: 10.000 S2: S3: S4: S5:

Spectrum File: NI Range: LBSC: Spec Time: 45 Read Delay: 5

Current Wavelength: 241.604 Intensity: 14489



241.604

0.000

0.000

0.000

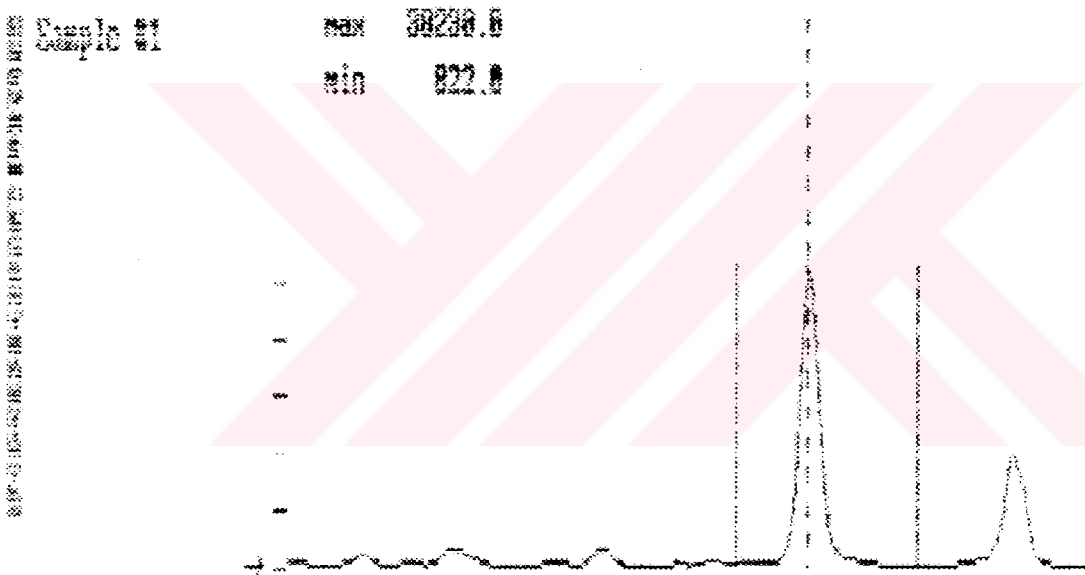
Şekil E3. 3 Nikel elementinin kalibrasyon raporu

01 0341927 MP10P  
 01/02/2003 11:00:00

Element	File Name	Fe00	Wavelength	248.205	248.205	248.205	248.205	248.205	248.205		
Element	Time	0001	S1	000005	02	000005	03	000005	04	000005	05

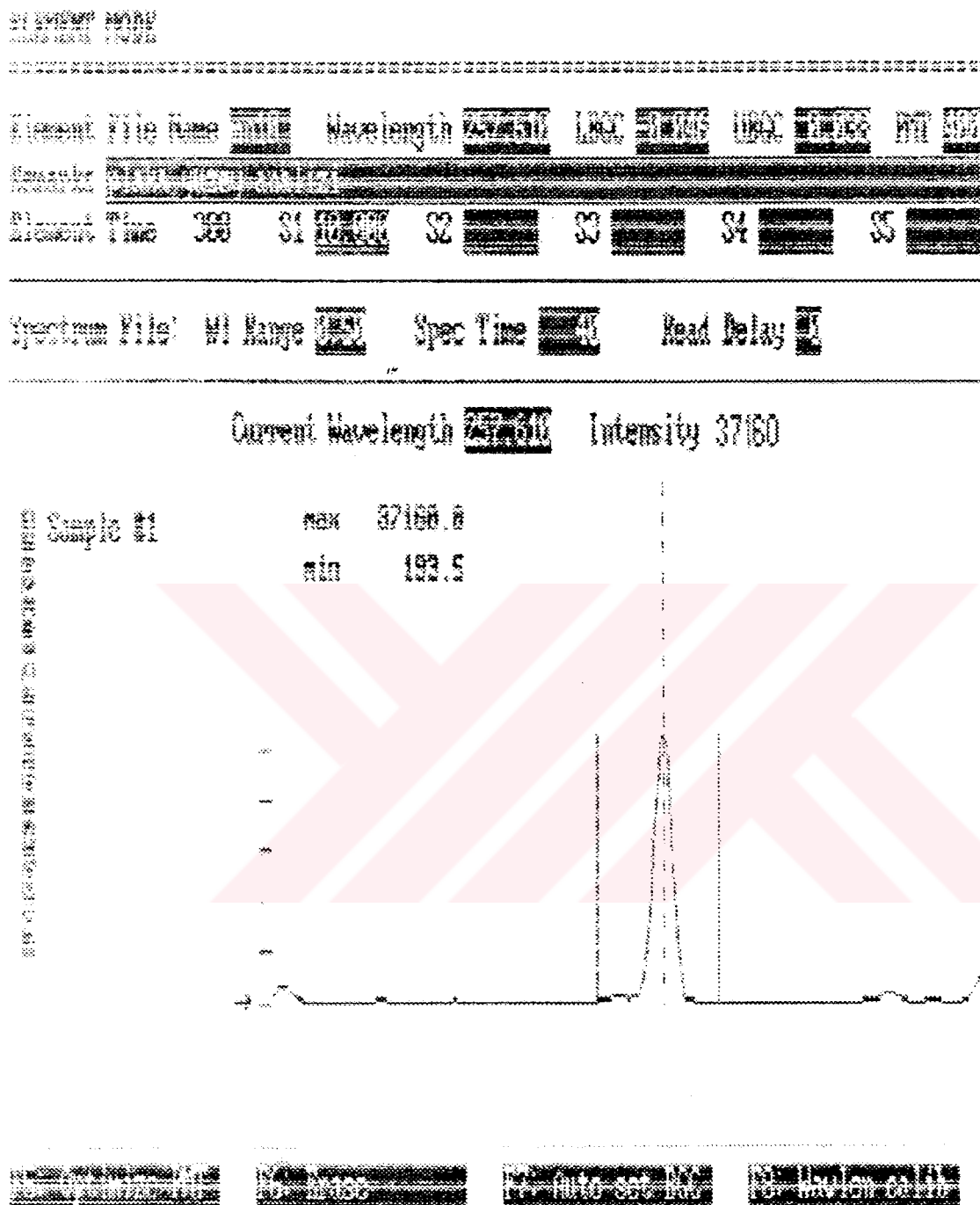
Spectrum File: NI Range 0.5 Spec Time 0.05 Read Delay 0.05

Current Wavelength 248.205 Intensity 38200



01 0341927 MP10P 01/02/2003 11:00:00 01 0341927 MP10P 01/02/2003 11:00:00

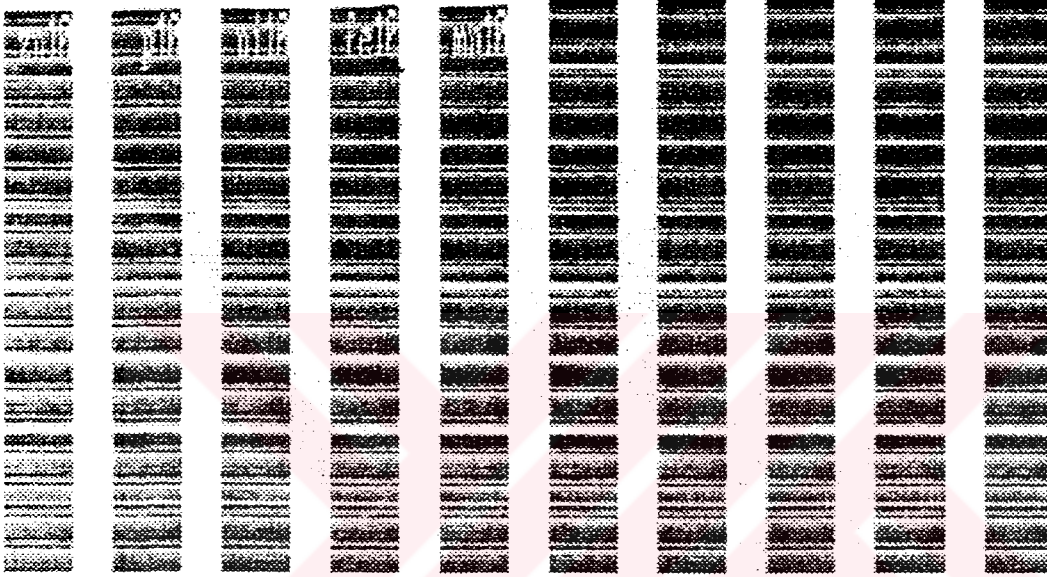
Şekil E3. 4 Demir elementinin kalibrasyon raporu



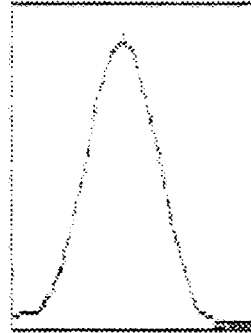
Şekil E3. 5 Mangane elementinin kalibrasyon raporu

DESI ANALYSIS REPORT  
 DATE: 10/08/2014 11:52:21

-----  
 Method: File Name: def16 Replicates: 3 Read Delay: 10 Data File Name:   
 Data File: C:\ProgramData\Agilent\ChemStation\1100\110001\110001.D Output Format:   
 Report File: C:\ProgramData\Agilent\ChemStation\1100\110001\110001.RPT



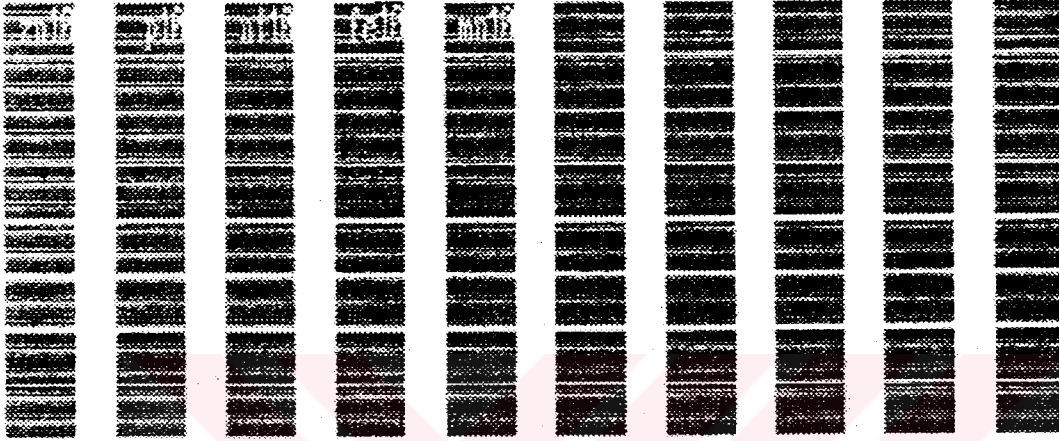
element: zn10  
 window: 0.044  
 intens: 10545



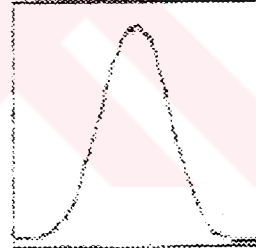
Şekil E3. 6 Çinko elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

DETAILED REPORT  
 REPORT INFORMATION

Method File Name:  Replicates:  Read Delay:  Data File Name:   
 Remarks:  Output Format:



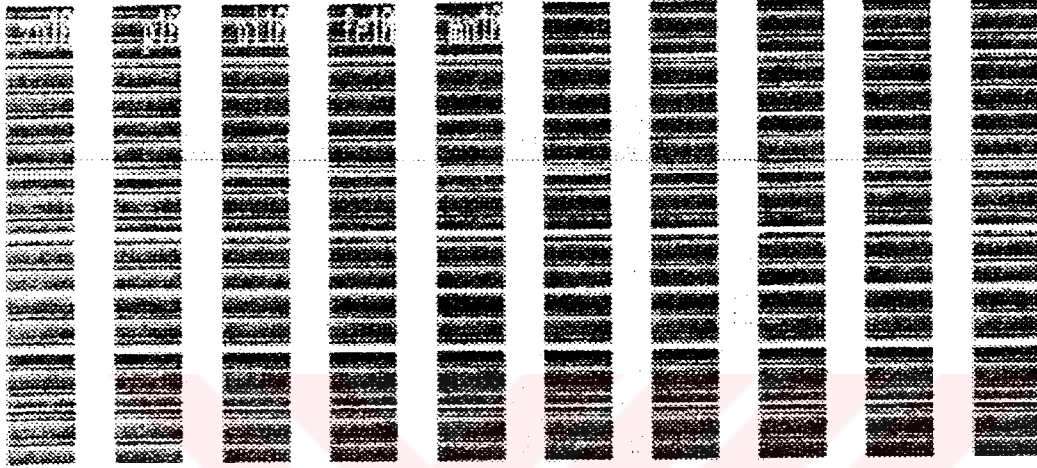
element: p18  
 window: 0.044  
 intens: 5156



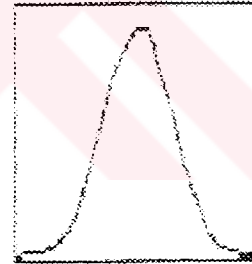
Şekil E3. 7 Fosfor elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

DEMI MANUAL MODE

Retired File Name  Replicates  Read Delay 0\* Data File Name   
 Remarks  Output Format



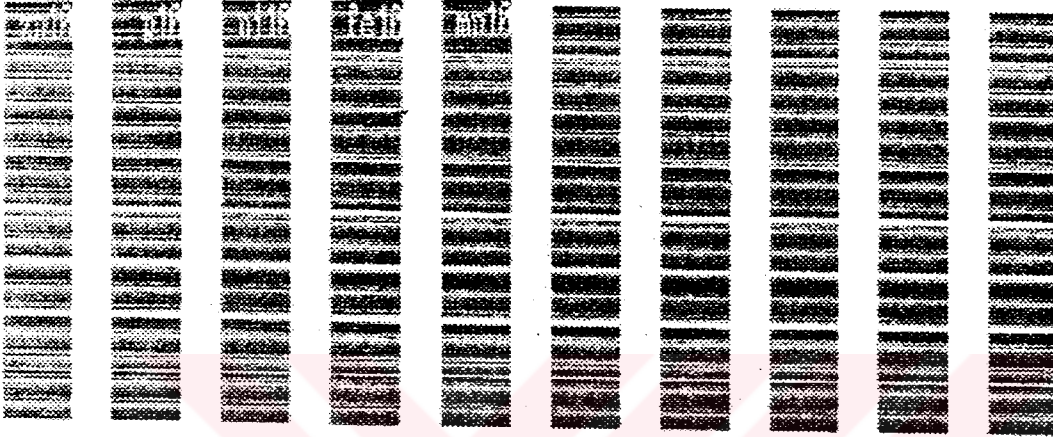
element: n10  
 window: 0.044  
 intens: 13129



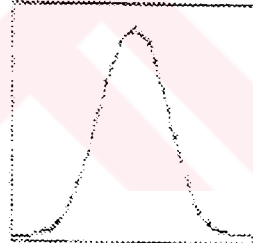
Şekil E3. 8 Nikel elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

DEĞERLERİNİ GÖSTERİR  
KAYIT VERİLERİNİ GÖSTERİR

Testim File Name: [ ] Application: [ ] Read Delay: [ ] Data File Name: [ ]  
Resource: [ ] Output Format: #2



element: fe18  
window: 8.944  
intens: 37269

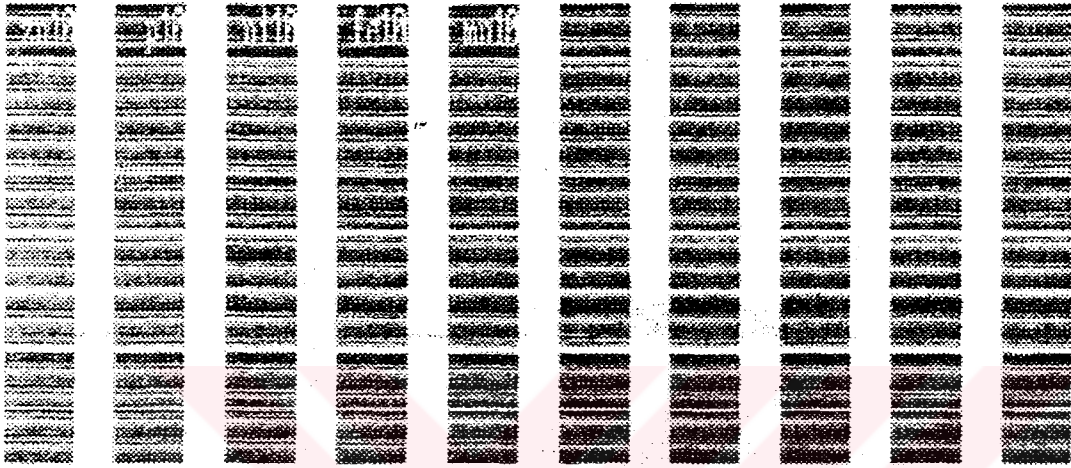


[ ] [ ] [ ] [ ]

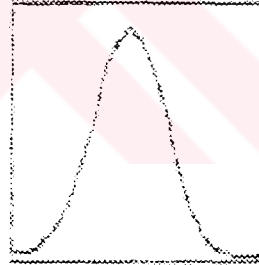
Şekil E3. 9 Demir elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

EDS ANALYSIS REPORT  
DATE: 11/01/2010 11:00

Original File Name: 10121011001 Applies: 1 Read Delay: 0.1 Data File Name: 10121011001  
Sample: 10121011001 Output Format: 2



element: Mn10  
window: 0.844  
intens: 30373

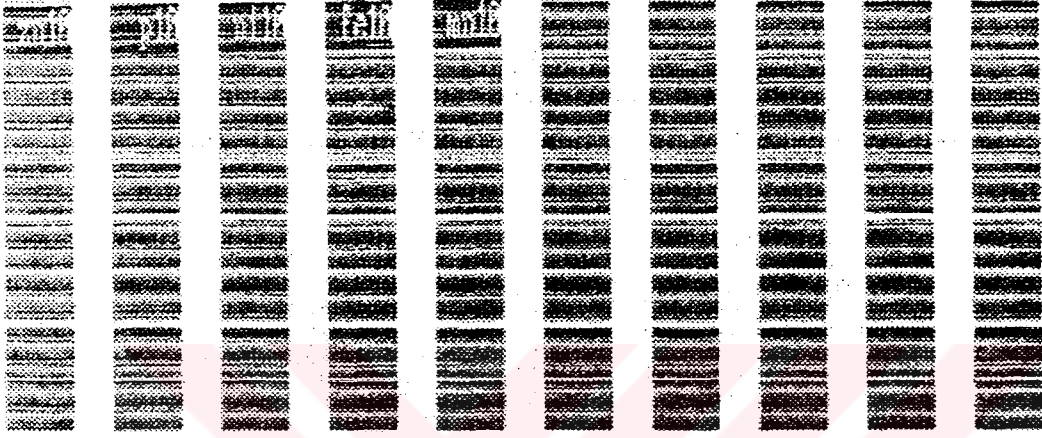


-----  
-----  
-----  
-----

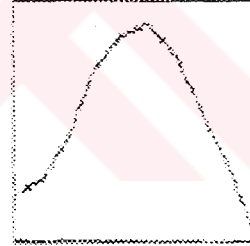
Şekil E3. 10 Mangan elementinin şiddetini (intensity) gösteren rapor

IBM PC/XT/AT MODE  
IBM PC/XT/AT MODE

Method File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Read Delay: [REDACTED] Data File Name: [REDACTED]  
Header: [REDACTED] Output Format: 2



element: zn10  
window: 0.922  
intens: 10320  
conc: 10.016

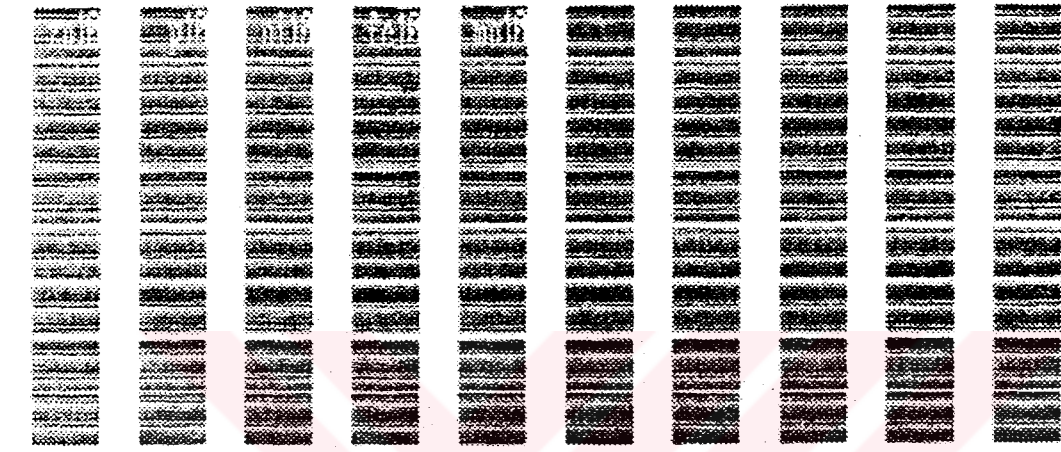


[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

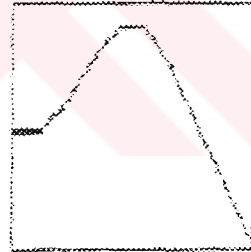
Şekil E3. 11 Standart çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

MANUAL MODE

Method File Name: [REDACTED]    Replicates: [REDACTED]    Read Delay: [REDACTED]    Data File Name: [REDACTED]  
 Basefile: [REDACTED]    Output Format: [REDACTED]



element: p10  
 window: 0.822  
 intens: 6783  
 conc: 10.061

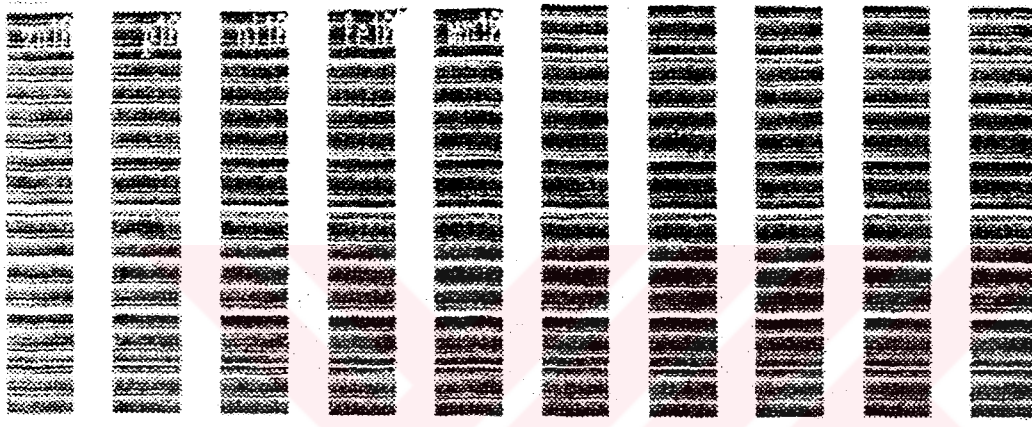


[REDACTED]

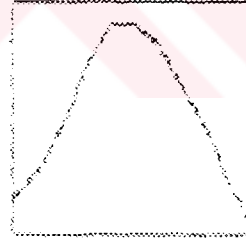
Şekil E3. 12 Standart çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

0.04 0.000000 0.0000

Original File Name: 013044 Replicates: 3 Read Delay: 0 Data File Name: 013044  
 Source: 013044\_013044\_013044 Output Format: 0



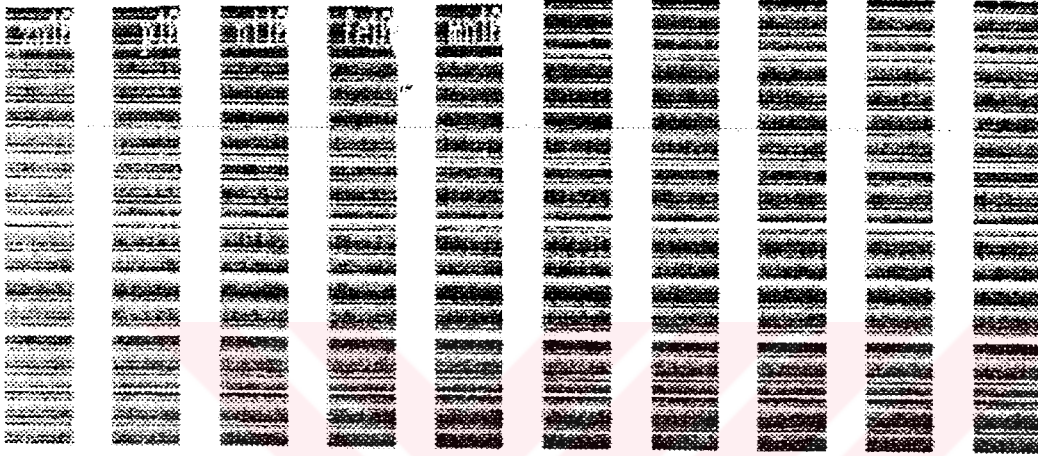
element: n110  
 window: 0.822  
 intens: 13811  
 cmc: 10.031



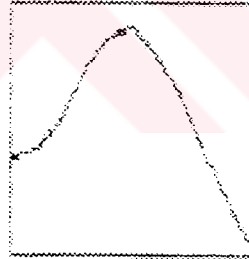
Şekil E3. 13 Standart çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

DEM MAMULI MAM  
KAT: 1000000 1700

Parent File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Read Delay: [REDACTED] Data File Name: [REDACTED]  
Sample: [REDACTED] Output Format: \*2\*



element: Fe10  
windex: 8.822  
intens: 37676  
conc: 9.986



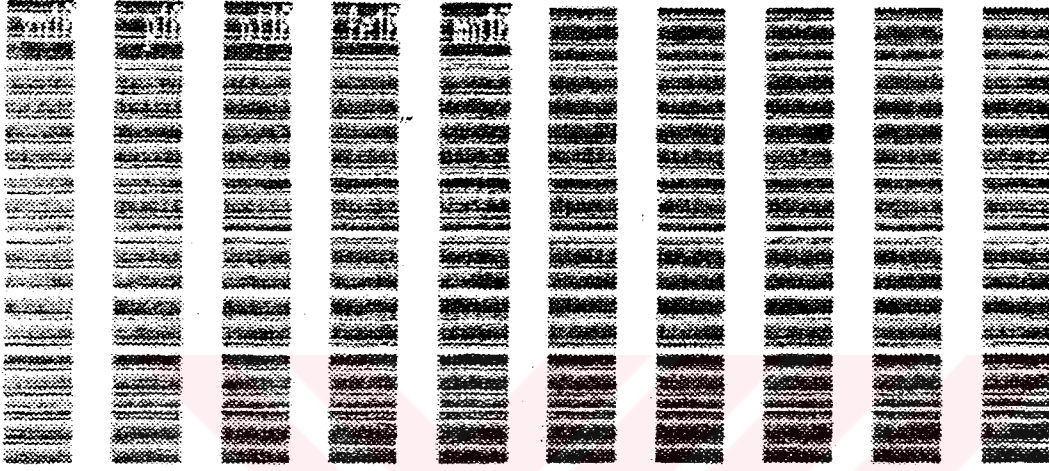
[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

Şekil E3. 14 Standart çözelti içindeki demir konsantrasyonunu gösteren rapor

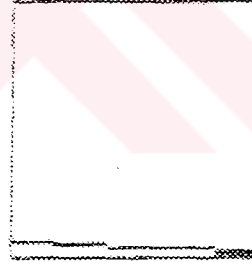


EMERALD MODE

Optical File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name   
 Remarks  Output Format 2



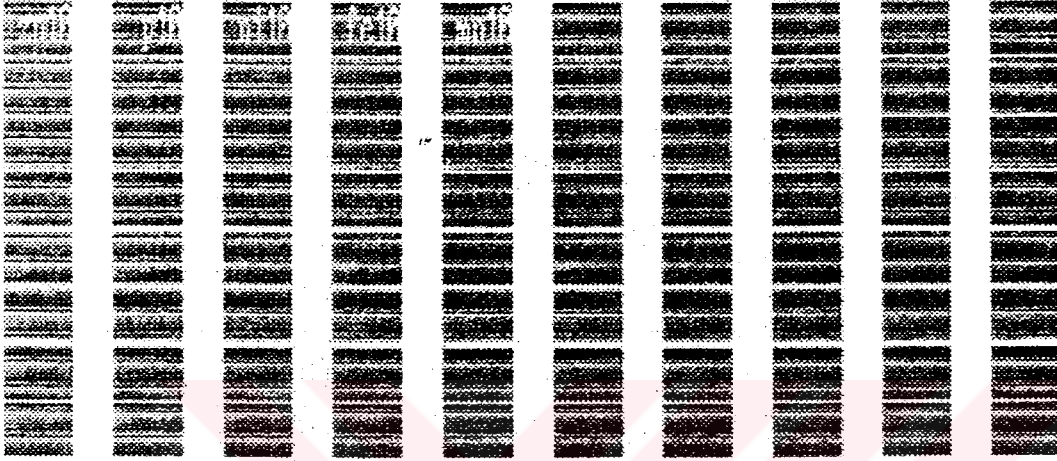
element: zn  
 window: 8.022  
 intens: 17



Şekil E3. 16 Şahit çözelti içindeki çinko konsantrasyonunu gösteren rapor

00000000000000000000  
00000000000000000000

Input File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name  
 Location  Output Format



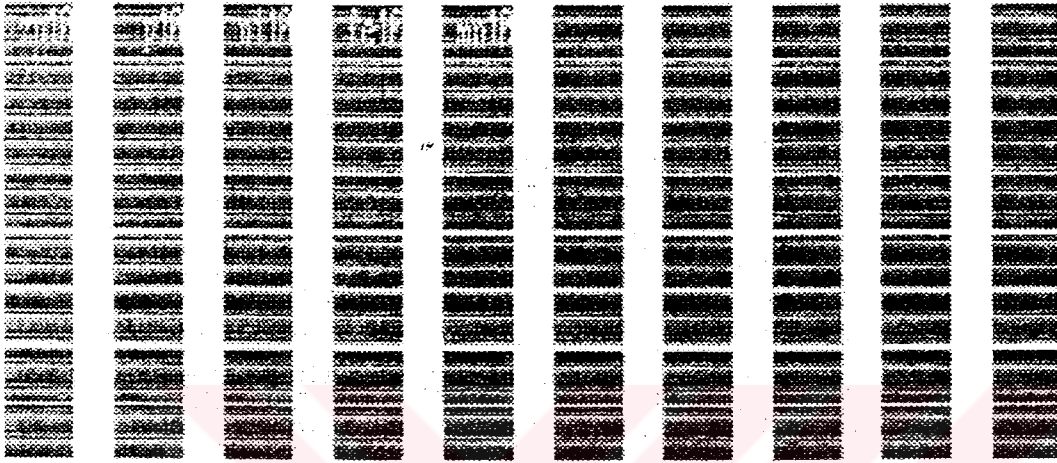
element: P18  
 w/instr: 8.022  
 intens: 12



Şekil E3. 17 Şahit çözelti içindeki fosfor konsantrasyonunu gösteren rapor

USE MANUAL PAGE  
 USE MANUAL PAGE

Source File Name  Replicates  Read Delay  Data File Name  
 Name  Output Format



element: ni18  
 window: 8.822  
 intens: 3



Şekil E3. 18 Şahit çözelti içindeki nikel konsantrasyonunu gösteren rapor

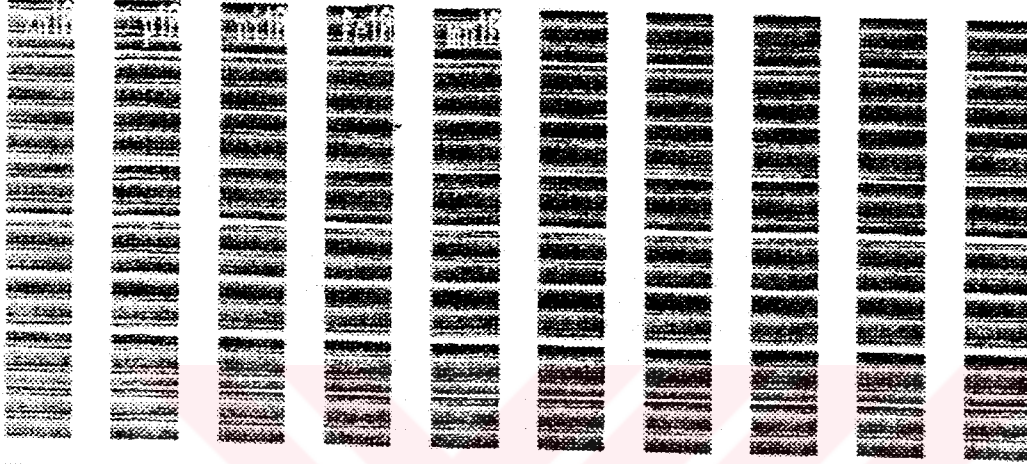




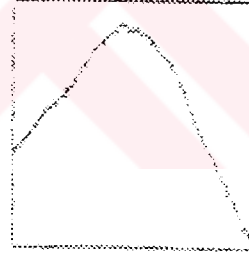


001 PANEL 1001

Test File Name: [REDACTED] Replicates: [REDACTED] Load Delay: [REDACTED] Data File Name: [REDACTED]  
 Remarks: fosfat kaplama analizi Output Format: [REDACTED]



element: p18  
 windat: 8.822  
 intens: 11898  
 time: 17.767



[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

Şekil E3. 22 0 ppm Nikel içeren çinko fosfatlama prosesiyle kaplanan 1 no.lu test panelinin kaplama bileşimindeki fosfor miktarını gösteren rapor







**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum Tarihi	14.04.1976	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1987-1994	Kadıköy Anadolu Lisesi
Lisans	1994-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1998- "	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Çalıştığı Kurum**

Ekim 1998 – Ocak 1999	TOPKİM İlaç ve Premiks A.Ş. Kalite Kontrol Mühendisi
Ocak1999 – Haziran 1999	TOPKİM İlaç ve Premiks A.Ş. Steril Saha Üretim Şefi