

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SICAK DALDIRMA GALVANİZLİ ÇELİK TEL
ÜRETİMİNDE ÜRÜN KALİTESİNİN ARTTIRILMASI**

Metalürji ve Malzeme Mühendisi Ramazan Yaşar

FBE Metalürji Ve Malzeme Mühendisliği Üretim Ana Bilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU, Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ahmet EKERİM, Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN, Yıldız Teknik Üniversitesi

İstanbul, 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. SICAK DALDIRMA YÖNTEMİYLE YAPILAN GALVANİZLİ KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ VE FAYDALARI	4
2.1 Sıcak Daldırma Yöntemiyle Yapılan Galvanizli Kaplamaların Özellikleri	4
2.1.1 Yüzey Görünümü	4
2.1.2 Kaplama Kalınlığı	6
2.1.3 Mekanik özellikler	8
2.1.4 Galvaniz Kaplamaların Korozyon Davranışı Ve Atmosferik Korozyon Direnci..	11
2.1.4.1 Galvaniz Kaplamaların Atmosferik Korozyon Direnci	14
2.2 Sıcak Daldırma Galvanizlemenin Faydaları	16
2.2.1 İlk Maliyeti Düşük	16
2.2.2 Daha Az Bakım İster	16
2.2.3 Uzun Ömürlü	16
2.2.4 Güvenebilir	16
2.2.5 Uygulaması Hızlı	16
2.2.6 Servis Hatalarına Karşı Dayanıklı	17
2.2.7 Tamamlanmış Bir Koruma Sağlar	17
2.2.8 Farklı Koruma Özellikleri İçerir	17
2.2.9 Denetim Hızlı ve Basit	17
2.2.10 Montajı Hızlı	17
2.2.11 Uygun Malzeme	17
3. SICAK DALDIRMA GALVANİZLEME YÖNTEMİ İLE ÇELİK TEL GALVANİZLEME İŞLEM AŞAMALARI	18
3.1 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşlemine Hazırlama	18
3.1.2 Yağ Giderme İşlemleri, Kimyasal Temizleme	20
3.1.2.1 Yüzey Temizleme Çözeltilerinde İnhibitör Kullanmak	23
3.1.3 Yıkama	24
3.1.4 Flakslama İşlemi	24
3.1.4.1 Çinko Banyosu İçin Kullanılan Flakslar	25
3.1.4.2 Flaks Yıkayıcılar	29
3.1.4 Kurutma	30
3.2 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşlemi	30

3.3	Sıcak Daldırma Galvanizleme Sonrası İşlemler	33
3.3.1	Banyodan Çıkarma Ve Durulama	33
3.3.2	Sıyırma	34
3.3.3	Su verme	34
3.3.4	İstifleme ve Depolama	35
4	SICAK DALDIRMA GALVANİZLİ ÇELİK YÜZEY KALİTESİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER	36
4.1	Çeliğin İçyapısındaki Elementlerin Galvanizli Çeliğin Yüzey Kalitesine Etkileri	36
4.1.1.	Karbon	36
4.1.2.	Silisyum	37
4.1.3.	Manganez	38
4.1.4.	Fosfor	39
4.1.5.	Krom	40
4.1.6.	Nikel	40
4.1.7.	Hidrojen	40
4.2	Çinko Banyosunun Bileşimi Ve Alaşım Elementlerinin Yüzey Kalitesine Etkileri	41
4.2.1	Alüminyum	41
4.2.2	Kalay	43
4.2.3	Nikel	44
4.2.4	Bizmut	46
4.2.5	Vanadyum Ve Titanyum	46
4.2.6.	Bakır	47
4.2.7.	Mangan	49
4.2.8.	Kadmiyum	50
4.2.9.	Kurşun	50
4.2.10.	Krom	51
4.3	Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Daldırma / Çekme Sürelerinin ve Hızlarının Yüzey Kalitesine Etkileri	52
4.4	Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Banyo Sıcaklığının Yüzey Kalitesine Etkileri	55
4.5	Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Flakslamanın Yüzey Kalitesine Etkileri	57
4.6	Sıcak Daldırma Galvanizlenen Tellere Uygulanan İncelemeler Ve Testler	58
4.6.1	Gözle İnceleme	58
4.6.1.1	Hatalar ve Sebepleri	59
4.6.2	Testler	59
4.6.3	Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Kullanılan Çinkonun Özellikleri	60
4.6.3.1	Kimyasal bileşim	60
4.6.3.2	Külçe Yüzeylerin Durumu	61
4.6.3.3	Numune Alma Ve Analiz	61
4.6.4	Gravimetrik Yöntemle Kaplama Kütlesinin Tayini	62
4.6.5	Yapışma Deneyi	62
4.6.5.1	Yapışmanın değerlendirilmesi	63
5.	SICAK DALDIRMA GALVANİZ BANYOLARINDA LAPA VE KÜL OLUŞUMU VE BU ATIKLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	64
6	YAPILAN DENEMELER VE DENEME SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	67
6.1	Sıcak Daldırma Galvaniz Banyosunun Bileşimi ile İlgili Deneme Çalışmalarının Sonuçları	67

6.2	Çinko Tüketiminin Azaltılması İle İlgili Deneme Çalışmaların Sonuçları	71
6.3	Endüstriyel Deneme Çalışmalarının Değerlendirilmesi	72
6.4	Laboratuarda Yapılan Testler Ve Sonuçları	75
7	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	80
8	GENEL SONUÇLAR.....	86
KAYNAKLAR.....		88
İNTERNET KAYNAKLARI		94
ÖZGEÇMİŞ.....		95

SİMGE LİSTESİ

η	Eta
ζ	Zeta
δ	Delta
δ_1	Delta ₁
Γ	Gamma
Γ_1	Gamma ₁
Γ_2	Gamma ₂
ε	Epsilon
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
%	Yüzde
$^{\circ}\text{F}$	Fahrenheit Derece
θ	Theta
μm	Mikrometre

KISALTMA LİSTESİ

SDG	Sıcak Daldırma Galvanizleme
USD	United States Dollar
TÇK	Toplam Çinko Kullanımı
SE	Silisyum Eşdeğeri
AKN	Amonyum Klorür Numarası
EN	European Norm

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2-1	Üç farklı kaplamanın yüzey karakteristikliği; a) Parlak ve düz b) Parlak ve kaba c) Mat ve Benekli.....	5
Şekil 2-2.	Geleneksek yöntemle galvanizlenmiş % 0,08 Si içeren çeliğin mikroskop altında görüntüsü.....	6
Şekil 2-3	Polygalva yöntemiyle galvanizlenmiş silisli çeliğin mikroskop altındaki görüntüsü.....	6
Şekil 2-4	Galvanizli Çelik Malzeme Kesiti.....	7
Şekil 2-5	Demir içeriğine bağlı olarak kaplama kalınlığı	8
Şekil 2-6	Geleneksel ve Polygalva galvanizleme işlemleri için silis içeriğine göre kaplama kalınlığındaki değişim	8
Şekil 2-7	% 0,40 silisyum içeren çelik üzerine galvaniz kaplamanın mikroskop altında görüntüsü.....	10
Şekil 2-8	Çelik malzeme üzerindeki korozyon	11
Şekil 2-9	Zn ve Sn kaplamalarda korozyon prosesleri.....	12
Şekil 2-10	Çeşitli Ortamlarda Galvaniz Ömrünün Kaplama Kalınlığıyla Yıllar Göre Değişimi.....	15
Şekil 3-1	Düşük karbonlu malzemeye değişik oranlarda soğuk deformasyon uygulanmasıyla yapıda oluşan değişiklikler ve tane yapıları (500 büyütme) a) %30 soğuk şekillendirme, b) %50 soğuk şekillendirme, c)%70 soğuk şekillendirme, d)%90 soğuk şekillendirme	18
Şekil 3-2	Fe - C denge diyagramı.....	19
Şekil 3-3	Çelik tel yüzeyindeki oksit tabakaları.....	20
Şekil 3-4	Asit FeO tabakasını çözer, Fe ₃ O ₄ ve Fe ₂ O ₃ tabakaları kırılarak dökülür. Asidin çelik ile reaksiyonu sonucunda H ₂ gazı çıkar ve oksit tabakasını kırarak döker.	21
Şekil 3-5	Amonyum klorür - Çinko klorür Faz Diyagramı.....	28
Şekil 3-6	Fe - Zn faz diyagramı.....	30
Şekil 3-7	Alaşım içermeyen sıcak galvaniz banyosuna daldırılmış çelik üzerinde gelişen tabakaların zamana göre oluşumu, $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$	32
Şekil 3-8	450 °C sıcaklıkta 300 saniye galvanizlenmiş çelik üzerinde oluşan mikro yapılar (1) gamma , (2) delta , (3) zeta fazları.....	32
Şekil 4-1	450 °C'de Zn-Fe-Si üçlü faz diyagramı.....	38

Şekil 4-2	% 0,35 Si içeren çelik yüzeyinde reaktif kaplamanın ve kaplama /alt tabaka ara yüzeyinde dağılmış delta ceplerinin gelişimi görülmektedir.	38
Şekil 4-3	450 °C' de Zn-Fe-P üçlü faz diyagramı.....	40
Şekil 4-4	% 2 alüminyum içeren galvaniz banyosunda engelleyici arayüzey tabakanın oluşumunun şematik gösterimi.....	42
Şekil 4-5	Fe -Zn-Al faz diyagramı	42
Şekil 4-6	Zn-Fe-Al üçlü faz diyagramının Zn zengin köşesi	43
Şekil 4-7	Çinkoca zengin Zn-Fe-Sn üçlü faz diyagramı	44
Şekil 4-8	450 °C'de Zn-Fe-Ni üçlü faz diyagramının zengin çinko içeren köşesi. Banyo içerisinde nikel içeriği % 0,06 aştığı zaman zeta fazı uzun süreli olarak sabit değildir.....	45
Şekil 4-9	450 °C' de Zn-Fe-Bi üçlü faz diyagramı	46
Şekil 4-10	450 °C' de Zn-Fe-Ti üçlü faz diyagramı	47
Şekil 4-11	450 °C' de Zn-Fe-Cu üçlü faz diyagramı	48
Şekil 4-12	% 3 bakır ilave edilmiş galvaniz banyosuna daldırılan çelik malzeme yüzey yapısından bir kesit	49
Şekil 4-13	Silisyum içeren çeliğin galvanizlenmesinde banyo alaşım elementlerinin kaplama kalınlığına etkisi	50
Şekil 4-14	Galvaniz banyosuna kurşun ilave edildiğinde oluşan yüzey morfolojileri a) Çukur küresel morfoloji, b) Kabarık morfoloji, c) Dikey morfoloji, d) Parlak morfoloji, e) Tüylü morfoloji	52
Şekil 4-15	Sakinleşmiş ve sakinleşmemiş çeliklerde banyoya daldırma süresinin kaplama kalınlığına etkisi	54
Şekil 4-16	Banyodan çıkarma hızının kaplama kalınlığına etkisi	55
Şekil 4-17	% 0,22 demir içeren galvaniz banyosunda zaman ve sıcaklığın kaplama ağırlığına etkisi	57
Şekil 4-18	Kaplama yapışmasının değerlendirilmesi	63
Şekil 6-1	Tel çapına bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi	68
Şekil 6-2	Zn banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamanın görüntüsü	75
Şekil 6-3	Zn banyosuna daldırılan galvaniz çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 1. noktanın elementel analiz spektrumu.....	75
Şekil 6-4	Zn banyosuna daldırılan galvaniz çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 2. noktanın elementel analiz spektrumu.....	76

Şekil 6-5	Zn banyosuna daldırılan galvaniz çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 3. noktanın elementel analiz spektrumu.....	76
Şekil 6-6	Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamanın görüntüsü	77
Şekil 6-7	Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 1. noktanın elementel analiz spektrumu.....	77
Şekil 6-8	Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 2. noktanın elementel analiz spektrumu.....	78
Şekil 6-9	Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 3. noktanın elementel analiz spektrumu.....	78
Şekil 6-10	Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 4. noktanın elementel analiz spektrumu.....	79
Şekil 6-11	Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik telin yapışma testi sonuçları.....	79

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3-1	Flaks Çeşitleri ve Kullanım Alanları	26
Çizelge 3-2	1000 lt flaks banyosu hazırlamak için gerekli toz flaks ve su miktarları.....	27
Çizelge 3-3	Sıcak Daldırma Galvanizleme Sonucu Oluşan Alaşım Tabakalarının Özellikleri ve Bileşimleri	31
Çizelge 4-1	Galvaniz banyosuna bakır ilave edildiğinde oluşan fazlar ve bileşimi.....	48
Çizelge 4-2	Birincil çinkonun kimyasal bileşimi	61
Çizelge 4-3	Sarma deneyi için mandrel çapı	62
Çizelge 5-1	Çinkonun geri dönüşüm ana kaynakları	64
Çizelge 6-1	Tel Çapı ve Banyo Bileşimine Bağlı Olarak Kaplama Miktarındaki Değişim	67
Çizelge 6-2	G30-1 nolu galvanizleme hattı Aralık 2007 ve Ocak 2008 ayları üretim ve kaplama miktarlarının değerlendirilmesi	68
Çizelge 6-3	Aralık 2007 (Alaşımsız), Ocak 2008 (Alaşımlı) banyolardan üretilmiş galvanizli tel üzerindeki kaplama ağırlıklarının grafiksel gösterimi	69
Çizelge 6-4	G30-1 nolu galvanizleme hattı Aralık 2007, Ocak ve Şubat 2008 ayları üretim ve kaplama miktarlarının değerlendirilmesi.....	70
Çizelge 6-5	Nikelsiz, Nikelli ve Bizmut-Nikelli banyolardan çıkan galvanizli tellerdeki kaplama ağırlıklarının grafiksel gösterimi	70
Çizelge 6-6	G30-1 nolu galvaniz hattı çinko tüketimlerinin kıyaslanması	71
Çizelge 6-7	Nikelsiz ve Nikelli Banyolardaki çinko tüketiminin grafiksel gösterimi	71
Çizelge 6-8	Kül ve lapa miktarlarının kıyaslanması	71
Çizelge 6-9	Nikelsiz ve Nikelli banyolarda kül ve lapa oluşumundaki değişimin grafiksel gösterimi	72
Çizelge 6-10	Çinkonun tüketiminden, ürün kalitesinin yükseltilmesinden sağlanan tasarruflar	73
Çizelge 6-11	Çinkonun tüketiminden, ürün kalitesinin yükseltilmesinden ve çinkonun geri kazanılmasından sağlanan kazançlar	74
Çizelge 6-12	Zn banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan elementel mikro analiz spektrum sonuçları	75
Çizelge 6-13	Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamanın elementel mikro analiz spektrum sonuçları	77
Çizelge 6-14	Mikro sertlik, kaplama ve çekme testi sonuçları	79

ÖNSÖZ

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya – Metalürji Fakültesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Üretim Anabilim Dalında yapılmıştır. Çalışma Sıcak Daldırma Galvanizli Çelik Telin Yüzey Kalitesinin Arttırılmasına yönelik araştırma ve deneme çalışmalarını kapsamaktadır.

Bu çalışmayı yapmamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU' na ve tüm çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen çok değerli aileme ve dostlarıma teşekkür ederim...

Metalürji ve Malzeme Müh.

Ramazan Yaşar

ÖZET

Sıcak daldırma galvanizleme işlemi, çelik ürünlerini korozyona karşı korumak için kullanılan temel katodik koruma yöntemlerinden biridir.

Bu çalışmada, sıcak daldırma galvanizleme yöntemi ile kaplanan çelik telin ürün kalitesinin artırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda; galvanizli kaplamaların özellikleri, çelik tel galvanizleme aşamaları, çelik tel yapısında bulunan elementlerin, galvaniz banyosuna katılan alaşım elementlerinin, galvaniz işleminden önce uygulanan flakslama işleminin, galvaniz banyosuna daldırma ve galvaniz banyosundan çekme sürelerinin ve hızlarının ürün kalitesine etkileri araştırılıp incelenmiştir. Aynı zamanda galvaniz banyosunda oluşan lapa ve kül gibi atıkların bileşikleri ile ilgili araştırmalarda yapılmıştır.

Sıcak daldırma galvanizleme yöntemi ile galvanizli tel üretimi yapan bir firmada galvaniz banyosuna yaklaşık % 0,058 – 0,07 Ni , % 0,064 Bi ve % 0,15 Al gibi alaşım elementleri ayrı ayrı veya ikili olarak ilave edilerek etkileri incelenmiştir. Nikel, bizmut ve alüminyum ilavesi ile kaplama kalınlığının yaklaşık % 10–18 oranında azaldığı; çinko tüketiminin % 10, lapa oluşumunun da yaklaşık % 20 ve kül oluşumunun da yaklaşık % 11 oranında azaldığı görülmüştür.

Sonuç olarak sıcak daldırma galvaniz yöntemiyle kaplanacak tel için banyo içeriğine katılan Ni, Bi ve Al gibi elementlerin hem çinko tüketimini hem de kaplama kalınlığını, lapa ve kül gibi atık oluşumunu azalttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Sıcak daldırma galvanizleme, çelik tel, nikel, bizmut, lapa, çinko kül, kalite

ABSTRACT

Hot- dip galvanizing process is one of the basic cathodic protection methods. It is used to protect the steel from corrosion.

In this study, improve product quality of hot dip galvanizing wire was researched. According to this, characteristics of the hot dip galvanizing; production processes of the hot dip galvanizing wire; effect of the chemical composition of the steel; influence of bath alloying elements; effect of the fluxing, bath immersion time and bath withdrawal rate were researched and investigated. At the same time on the galvanizing wastes such as bottom dross and zinc ash compounds were analyzed.

In a galvanizing wire company, it is experimented on the galvanizing wire. 0.058-0.07 % Nickel, 0.064 % Bismuth and 0.15 % Aluminum are added in the galvanizing bath. After that the coating thickness of the wire, zinc consumption, formation of bottom dross and zinc ash are analyzed. After nickel, bismuth and aluminum elements are added in the galvanizing bath, the coating thickness minimize as 10-18 %, zinc consumption decrease as 10 % formation of the bottom dross decrease as 20 % and formation of zinc ash decrease as 11 % approximately.

Consequently, adding alloy elements such as nickel, bismuth and aluminum minimize the coating thickness on the galvanizing wire surface. In addition zinc consumption, formations of bottom dross and zinc ash are decreased in the hot-dip galvanizing wire process.

Keywords: Hot-dip galvanizing, steel wire, nickel, bismuth, bottom dross, zinc ash, quality

1. GİRİŞ

Sanayileşme 20.yüzyılın başlarında demir-çelik mamullerinin üretim teknolojisinin ilerlemesi ve tüketiminin artmasıyla başlamıştır. Günümüzde gelişmişlik düzeyi, o ülkenin kişi başına tükettiği demir-çelik mamulleri ile belirlendiği düşünülürse metallerin önemi daha iyi anlaşılmaktadır.

Demir tabiatta oksit halinde bulunmakta ve demir-çelik fabrikalarında malzeme oksitten arındırılarak kullanıma sunulmaktadır. Bu işlem zahmetli ve maliyeti yüksektir. Eğer malzeme korozyon ortamda oksitlenmeye karşı korunmazsa, paslanmakta ve oluşan tahribat malzemesinin yaşam süresini kısaltmaktadır. Bu olayın ülke ekonomisine büyük zararlar verdiği düşünülürse, kaplama yöntemlerinin önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Yapılan araştırmalar dünyada her 90 saniyede 1 ton çeliğin paslandığını, 1 ton çeliği üretmek içinde ortalama bir ailenin 3 ay boyunca tükettiği enerjiye eşdeğer bir enerjinin kullanılması gerektiğini ortaya koymaktadır. (Akbaş, 1998)

Çok çeşitli maksatlarla üretilen, şekil verilen demir çelik ürünlerinin korozyona karşı korunması için bilinen en ekonomik ve uzun ömürlü kaplama yöntemi galvanizlemedir. Çeliğin pek çok üstün özelliklerinin yanında doğaya dönmeye meyilli korozyon bir yapısı vardır. Demir çelik korozyonunu geciktirmenin en etkili yolu ise galvanik esaslı çinko kaplama ya da diğer adıyla sıcak daldırma galvanizlemedir. SDG (Sıcak Daldırma Galvaniz) yöntemiyle demir – çelik’ ten daha yumuşak yapıda olan çinko madeni, uygun sıcaklıkta ergitilerek, ürün haline getirilmiş çeliğin bu eriyiğe uygun şartlar sağlanarak daldırılmasıyla oluşur. Bu esnada meydana gelen reaksiyon sonucu çinko çeliğin yüzeyine derine doğru azalan şekilde nüfuz eder. En üst katman saf çinko tabakasıdır ve parlaklığı sağlar. Bu tabaka zamanla doğaya kendisini feda eder. Parlaklık kaybolur. İşte bu aşamadan sonra ikinci katman (zeta katmanı) asıl korumayı sağlar. Bu koruma korozyonu 15 yıldan 80–100 yıla kadar geciktirir. Böylesi bir koruma hiçbir biyolojik esaslı kaplamada (boya vs) yoktur. (Seyalioğlu, 1996)

Malzemelerin çinko ile kaplanması hem korozyona direnç, hem de ekonomik açıdan günümüz koşullarında uygulanabilir durumdadır. Özellikle galvanizlenmiş çelik malzemelerin plastik şekillendirmeye, düşük maliyetli kaplamalara göre daha elverişli olması, çeliği katodik koruması galvanizlemeyi teşvik etmiştir. Çinko örtüsünün çelik malzemeye metaller arası bağ yaparak bağlanması seramik (emaye, sır) ve organik (boya) kaplamalardan daha iyi yapışma göstermesine neden olmaktadır.

Galvanizleme, çeliği Katodik Koruma yöntemidir. Çinkonun doğal direncinin yüksek oluşu ve demire nazaran elektronegatif olması nedeniyle kaplamanın aşınması halinde çinko harcanarak demir korunmaktadır. Kaplama yapılmadan önce diğer kaplamalarda da olduğu gibi yüzey temizliği yapılır. Çelik yüzeyindeki yağ, pas, kir gibi pislikler giderilerek çinkonun çelik yüzeyine daha iyi yapışması sağlanır. Malzeme sıcak çinko banyosuna daldırılırken sıçramaya engel olması, demir-çelik reaksiyonunu hızlandırması için flakslama yapılır. Daha sonra malzeme çinko banyosuna daldırılarak yüzeyinin çinko ile kaplanması sağlanır. Bu işlemde başarılı olmak, çinko örtüsünün ince, kolay soyulmayan ve parlak olmasıyla mümkündür. Farklı çelik malzemelere aynı ön işlemler, aynı sürede banyoda tutma ve aynı galvanizleme sonrası işlemleri uygulanacak olursa alınacak sonuçlar aynı olmaz. Her malzeme galvanizlemede farklı şekilde tepki gösterir. Bu yüzden malzeme cinsi göz önüne alınıp, en olumlu davranışı gösterdiği koşullar sağlanarak galvanizleme yapılırsa sonuç memnuniyet verici olur.

Korozyon dolayısıyla ekonomik değerini yitiren çelik ürünlerin Türkiye ekonomisine zararı ise çok yüksek boyutlardadır. Çelik kullanımı ve galvanizleme artık dünya ölçeğinde gelişmişlik göstergesi olarak da kabul edilmektedir. İleri teknolojiye sahip modern ve gelişmiş ülkelerde çelik kullanımı oldukça yüksektir. Türkiye'nin kişi başına çelik tüketimi, son beş yıllık dönemde, 200 kg.'dan, %38 oranında artışla, 275 kg seviyesine yükselmiştir. Türk demir-çelik sektörünün, üretim- tüketim dengesindeki gelişmelere de paralel olarak, önümüzdeki yıllarda, özellikle ürün çeşitliliği bakımından gelişme göstereceğini, katma değeri yüksek vasıflı ve yassı demir çelik ürünlerindeki üretim kapasitesinin artacağını düşünülmektedir. Ayrıca çelik tüketiminin de artarak, 2010 yılına kadar, kişi başına çelik tüketiminin 350 kg seviyesini geride bırakacağını ve gelişmiş ülkelerdeki kişi başına tüketim seviyesine, önemli ölçüde yaklaşacağını söyleyebiliriz. [1]

Özellikle çeliğin yoğun kullanıldığı endüstriyel bölgelerde kullanımı tam olması gerektiği kadar olmasa da oldukça artmıştır. Avrupa' da ki pek çok galvanizli mamul talebi artık Türkiye' den karşılanmaktadır. Bunda işçilik maliyetlerinin düşüklüğü ve bölgesel avantaj ön sıradadır. Türkiye' de küçük ölçekli ya da daha çok gündelik hayatta sürekli kullanılan ve sık tüketilen çelik mamuller son derece kaliteli bir şekilde imal ediliyor. SDG' nin ülkemiz ekonomisine faydalarının rakamsal boyutu incelendiğinde karşımıza çok ürkütücü sonuçlar çıkmaktadır. Galvanizlenmediği için hurdaya çıkan malzemelerin ülkemize yıllık kaybı 15 milyar USD dolayındadır. Japonya, Almanya ve İtalya gibi ülkeler galvanizlenen malzeme miktarı sıralamasında üst sıraları paylaşırken, Türkiye henüz bu sıralamada yer

alamamaktadır. Ancak sanayinin bu sektörde hızla ilerlemesi ve tüketicilerin kısa zamanda paslanan ve hurdaya çıkarılan çelik malzemenin bütçelerinde yarattığı tahribatı anlayarak galvanizlenmiş malzemeye talepte bulunmaları bu sektörün gelişmesine büyük katkıda bulunmaktadır. [2]

Sanayileşmeye bağla olarak çelik tüketiminin artması sıcak daldırmalı galvanizli telin kullanım alanlarını da arttırmıştır. Sıcak daldırma galvanizli teller; plastik kovalar, yeraltı kabloları, zırh telleri, otoyol telleri, dikiş telleri, zımba, ataş, spiral defter telleri, dikenli tel, kova sapı, askı ve diğer mamullerinin üretiminde kullanılır. Aynı zamanda inşaat, sanayi, madencilik sektöründe, çevre güvenlik pano çit, kafes ve kümes uygulamalarında, hobi amaçlı alanlarda, havalandırma, soğutma, klima, muhafaza, elek teli(ince ve kaba kum eleği olarak), yedek parça, sepet teli, , sıva altı, gözenekler yardımıyla eleme ve ayırma gibi genel ve özel amaçlı alanlarda kullanılmaktadır.

2. SICAK DALDIRMA YÖNTEMİYLE YAPILAN GALVANİZLİ KAPLAMALARIN ÖZELLİKLERİ VE FAYDALARI

2.1 Sıcak Daldırma Yöntemiyle Yapılan Galvanizli Kaplamaların Özellikleri

Sıcak daldırma galvanizleme, erimiş çinko banyosuna daldırılan demir ve çelik malzemelerin yüzeyine çinko ve çinko bileşikleri içeren koruyucu bir kaplama yapma işlemidir. Koruyucu kaplama genellikle birkaç tabakadan meydana gelir. Temel metale yakın olanlar, demir-çinko bileşiklerinden meydana gelmiştir. Üst üste yer alan bu tabakaların en dışında tamamen çinkodan meydana gelen bir tabaka yer alır. Galvaniz kaplamayı oluşturan tabakaların bu karmaşık yapısı, kimyasal kompozisyonu, fiziksel ve mekanik özellikleri büyük ölçüde değiştirerek kimyasal aktivite, difüzyon ve sonradan soğuma gibi özelliklerini etkiler. Kaplama kompozisyonu, banyo sıcaklığı, daldırma süresi, soğutma veya sonradan ısıtmada yapılacak ufak değişiklikler, kaplamanın görünümü ve özelliklerinde önemli değişikliklere yol açar. Çelik malzemeler üzerine yapılan çinko kaplamaların dört ana özelliği bulunmaktadır. Bunlar; yüzey görünümü, kaplama kalınlığı, mekanik özellikler ve korozyon davranışdır.

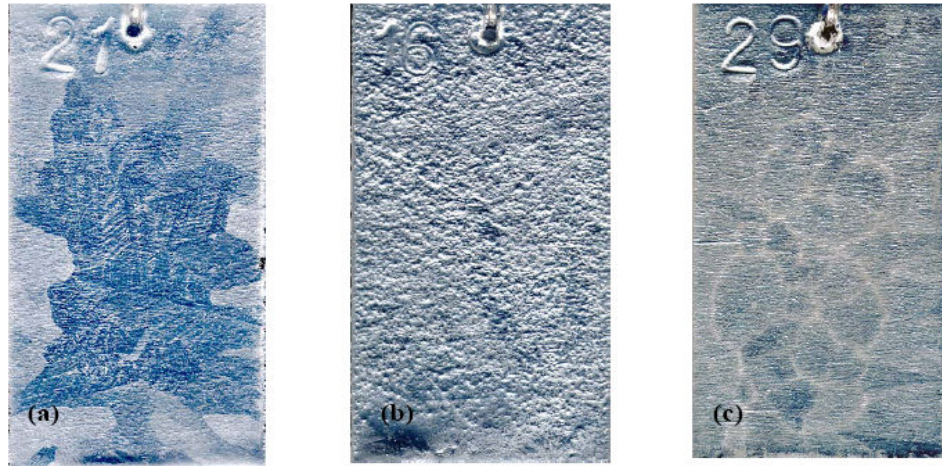
2.1.1 Yüzey Görünümü

Demir ve çelik ve malzemenin yapısında bulunan karbon, silisyum benzeri bazı elementlerin kimyasal kompozisyonu, demir içeren metallerin sıcak daldırma galvanizlemeye uygunluğunu belirler ve kaplamanın görünümü ile özelliklerini etkiler. % 0,25' ten daha az karbon, % 0,05' ten daha az fosfor, % 1,35' ten daha az mangan ve % 0,05' ten daha az silisyum içermesi özelliklerinden birine veya birkaçına sahip çelikler geleneksel galvanizleme teknikleri için genellikle uygundur.

Galvaniz kaplamalar genellikle makroskopik olarak fark edilebilir yüzey kristal yapıları (çiçekler) oluşturmaktadırlar. Klasik bir çiçek, tek bir çekirdeklenme noktasından dışa doğru birçok gözeneklerden oluşur. Bu gözeneklerden bazıları tek bir kristaldır ve parlak bir görünümü vardır. Çiçeklerin boyları uçtan uca 1 inç'i bulabilmektedir. Bununla beraber bazı diğer kristaller buzlu bir görüntüye yol açan alt kristallenmeler gösterebilmektedirler. Görsel özelliklerin yanı sıra çiçekler; boyanabilirlik, deformasyon sonucu adezyon kuvveti, yüzey düzgünlüğü gibi parametreleri etkilemekte, bu yüzden de bazen minimum çiçeklenme ya da çiçeksiz yüzey istenebilmektedir. (Radeker, 1962)

Çiçek oluşumu, genel olarak çinko içinde sınırlı çözünürlüğe sahip alaşım katkıları sonucu kaplama alaşımlarının dendritik katılaşma göstermesinden kaynaklanmaktadır. Saf çinko kaplamalar, tipik olarak gözeneksiz, düzgün kristalli bir yüzey yapısı göstermektedir. Spesifik alaşım katkıları, çekirdeklenme ve büyüme kinetiği yoluyla çiçek boyutuna etki etmektedir. Çiçeklerin oluşumu genellikle termal şartlara kritik olarak bağlıdır ve düşük soğuma hızları kristal boyutunun büyümesine yol açmaktadır. (Radeker, 1962)

Yüzey karakteristikleri, galvanizlenen çeliğin yüzeyinin düzgünlük ve düzenliliği ve yüzey kusurlarının yokluğunu kapsar. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kaplamalar, parlak-düz, parlak-kaba ve mat-benekli olabilir. (Zervoudis, 2005)



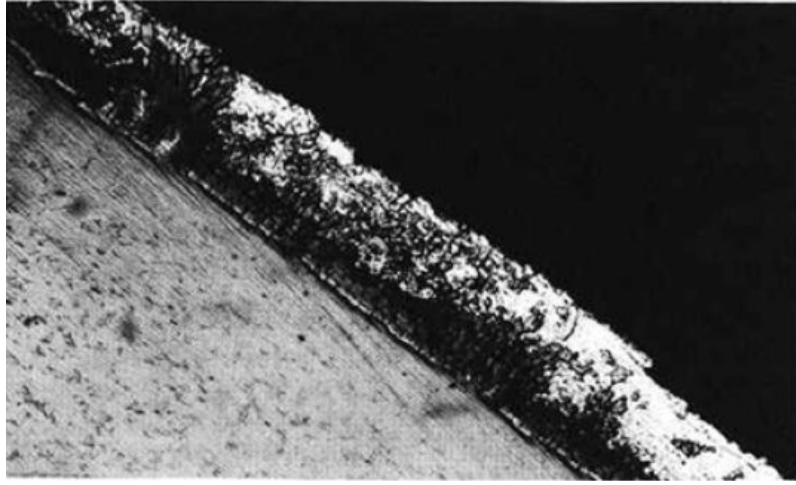
Şekil 2-1 Üç farklı kaplamanın yüzey karakteristikliği; a) Parlak ve düz b) Parlak ve kaba c) Mat ve Benekli

Tele uygulanan kaplama, olabildiğince düzgün, endüstriyel teknolojinin elverdiği ölçülerde homojen dağılmış olmalı ve kaplanmamış bölge, lapa kirliliği gibi kusurlar ihtiva etmemelidir.

% 0,08 silisyum içeren bir çeliğe uygulanan geleneksel ve Polygalva tekniklerinin karşılaştırmalı mikroskop görüntüleri Şekil 2-2 ve Şekil 2-3’ de verilmiştir. % 0,20’ nin üzerinde silisyum olması durumunda Polygalva alaşımının etkisinin bir bölümünü kaybettiği söylenmektedir. (Zervoudis, 2005)



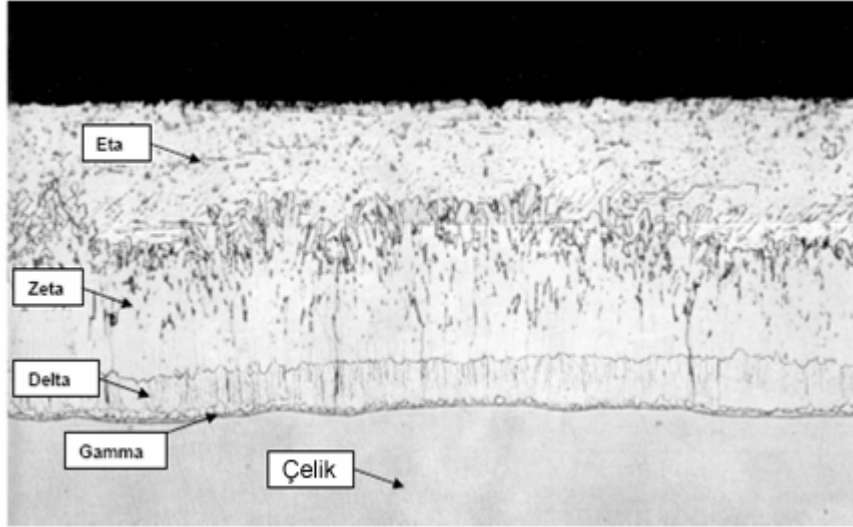
Şekil 2-2. Geleneksek yöntemle galvanizlenmiş % 0,08 Si içeren çeliğin mikroskop altında görüntüsü



Şekil 2-3 Polygalva yöntemiyle galvanizlenmiş silisli çeliğin mikroskop altındaki görüntüsü

2.1.2 Kaplama Kalınlığı

Alaşım ilavelerinin kaplama kalınlığı üzerinde iki ana etkisi vardır. Birincisi çelik -kaplama ara yüzeyinde intermetalik oluşumları engellemek ya da hızlandırmak, ikincisi ise ergiyeğin parça üzerinden akma eğilimini değiştirmektir. Bu ikinci etki, kaplama üzerindeki saf çinko tabakası kalınlığını tayin etmektedir. Şekil 2-4'de gösterilen tüm fazlar bir anda oluşmamaktadır. 450 °C' ta önce Eta (η) fazı oluşur, bunu Zeta (ζ) ve Delta (δ) fazları izlemektedir. Alaşım ilavesi, bu ara fazların oluşumunu etkiler, hatta tamamen engelleyebilmektedir. Banyo metal kompozisyonu, kaplama alaşımı tabakası kalınlığını da etkiler. Metal yüzeyine kaplanarak terk eden kaplamanın miktarı, sıvının çelik üzerine yapışma kuvveti ve ergimiş metalin ağırlığı arasındaki kuvvet dengesiyle banyo bileşimi belirlenir. Bununla birlikte sürekli galvaniz sistemlerinde sıvı üzerindeki yerçekiminin yanı sıra yüzeye püskürtülen havanın etkisi de vardır. (Radeker, 1962, Galvinfo Center, 2007)



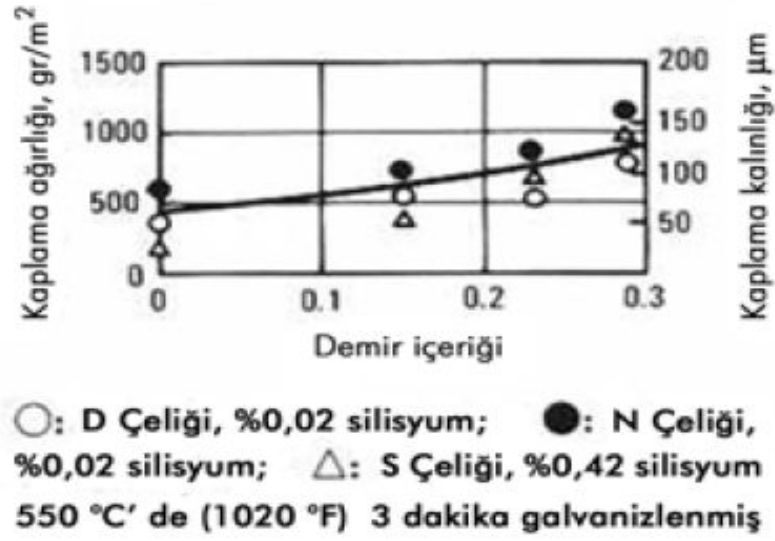
Şekil 2-4 Galvanizli Çelik Malzeme Kesiti

Esas metalin kimyasal ve yüzey özelliklerine bağlı olarak, sıcak daldırma işlemi ile elde edilen kaplamaların kalınlığı esas olarak şunlara bağlıdır:

- a) Daldırma süresine (Alaşım tabakasının kalınlığına etki eder.)
- b) Banyodan çıkarma hızına (Alaşım katılmayan çinkonun yapışmasına etki eder.)
- c) Banyonun sıcaklığına (Hem alaşım, hem de serbest çinko tabakalarına etki eder.)

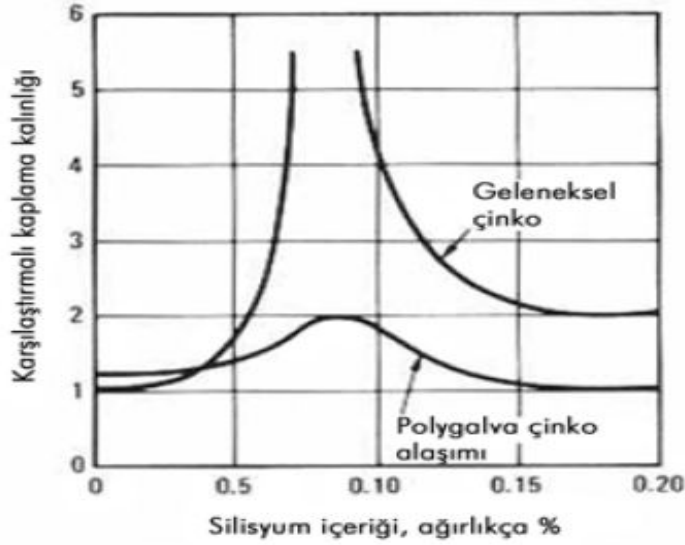
Kaplamanın kalınlığı ayrıca daldırma işleminden sonra silme, çalkalama veya santrifüj ile sökülen çinko miktarına da bağlıdır. Çinko kaplama ile sağlanan korozyona karşı koruma, esas olarak kaplamanın kalınlığı ile belirlenir.

Banyodaki demirin 450 °C' de (840 °F) % 0,03 olan çözünürlüğü, 550 °C' de (1020 °F) % 0,3' e yükselir. Demir içeriği kontrol edilmek suretiyle kaplamanın kalınlığı belirlenebilir. Şekil 2.5' de gösterildiği üzere, demir içeriği sıfırdan % 0,3' e yani 550 °C' deki çözünürlük sınırına kadar yükselirken, kaplama kalınlığı iki katına çıkar. Demir içeriği % 0,1 – 0,2 aralığında tutularak, istenen özelliklerde ve fazla kalın olmayan kaplama elde edilir.



Şekil 2-5 Demir içeriğine bağlı olarak kaplama kalınlığı

Farklı galvanizleme işlemlerinin kaplanma kalınlığına etkisi şekil 2.6'de görülmektedir.



Şekil 2-6 Geleneksel ve Polygalva galvanizleme işlemleri için silis içeriğine göre kaplama kalınlığındaki değişim

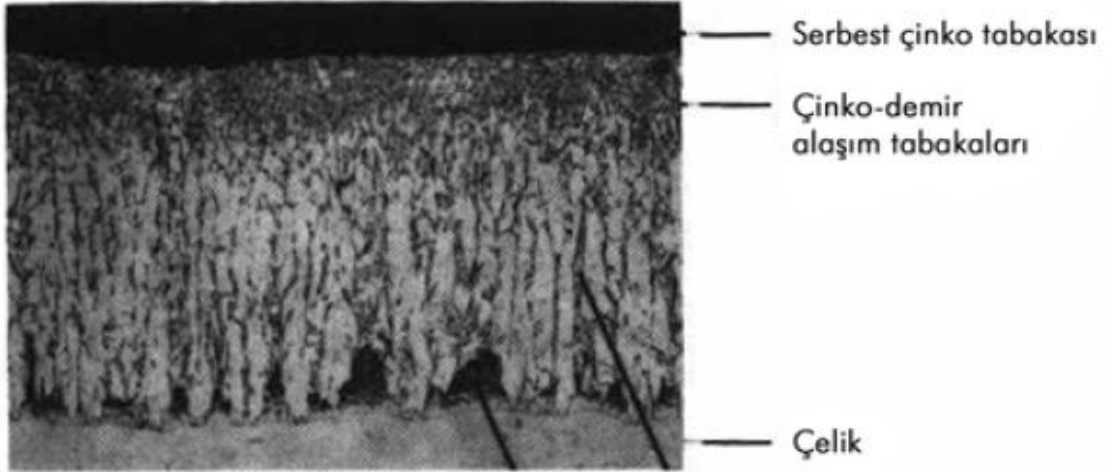
2.1.3 Mekanik özellikler

Galvanizli kaplamaların uygulanan gerilime tepkisi, alaşım içeriğiyle yakından ilgilidir. Galvanizli çelikler konusunda en önemli nokta yapışma, yani kaplamanın bükme sonrası kalkmama özelliğidir. Yapışmanın zayıflığı genellikle çelik - kaplama ara yüzeyindeki demir - çinko alaşımlarının varlığı ile ilgilidir. Bu fazlar karmaşık kristal yapılan nedeniyle kırılmandır. (Radeker, 1962)

Haddelenebilirlik, deformasyon karşısında kaplamanın çatlamaya karşı direncidir. Alaşım kompozisyonuna bağlı bir parametredir. Katı ergiyik mukavemeti ve çökeltme sertleşmesi, kaplamanın toplam uzama kabiliyetini sınırlayarak şekillendirilebilirliği etkiler. Tavlanmış galvaniz kaplamalar, yapısı sert olan ara fazların varlığı nedeniyle zayıf haddelenebilirlik gösterir. Tanecik sınırlarında oluşan faz, çatlamaya yol açmaktadır. (Radeker, 1962)

Galvanizleme prosesi, çelik alt tabakasının mekanik özelliklerini de değiştirebilir. Bununla beraber bu değişim, termal etkilerden ve bir miktar da flaks aşamasında çelik yapışma hidrojen geçişinden kaynaklanmakta olup direkt olarak alaşım kimyası ile ilgili değildir. Bazı alaşımlar (yüksek oranda Al içeren) daha yüksek sıcaklıkta kaplama yapılmasını gerektirir ve bu da çeliğin mekanik özelliklerinin değişmesine yol açabilir. Çift fazlı çeliklerin geliştirilmesiyle, alt tabaka özelliklerinin sıcak daldırma ile galvanizleme sonucu değişebilmesi, bu tip malzemeler için önemli bir noktadır. (Radeker, 1962)

Sıcak haddelenmiş sıcak daldırma galvaniz çeliğin, gerilme kuvveti, esneme (sünme) kuvveti, çekmede kopma noktası ve indirgenme hemen hemen değişmez. Sıcak daldırma galvaniz kaynak yerlerindeki gerilme kuvvetini %50–60 kadar azaltır. Soğuk çalışma veya ısıtma işlemi ile elde edilen yüksek kuvvet değerleri sıcak galvanizleme ile genellikle azalır. Kuvvetteki indirgenme derecesi çalışmada kullanılan miktar, ısıtma işlemi ve temel metalin kimyasına bağlı olarak değişir. Sıkıştırma dayanıklılığı biraz azalır ama uygulamada çelik bu durumdan fazla etkilenmez. Çeliğin şekil verilebilme özelliği etkilenmez. Yine de, eğer çelik sert şekilde bükülürse, gerilmiş taraftaki kaplama kalınlığına ve bükülme yarıçapına bağlı olarak çinko kaplama çatlayabilir. Değişik tipte çelikler sıcak daldırma işlemi sonucunda değişik şekillerde etkilenirler. Sıcak daldırma galvanizlemede, çerçevesel ve alüminyum azaltılmış çeliklerin yorulma kuvveti daha az indirgenirken, silisyumu azaltılmış çeliklerinki ise önemli miktarda indirgenebilir. Silisyumu azaltılmış çeliklerin yorulma kuvvetindeki bu farklılığın sebebi kaplamanın yapısındaki değişikliğe atfedilebilir (bkz. Şekil 2.7). Yorulma kuvvetinin etkisiyle demir-çinko tabakasında çatlaklar oluşabilir ve çeliğin yüzeyinde çatlak oluşumunu başlatabilir.



Şekil 2-7 % 0,40 silisyum içeren çelik üzerine galvaniz kaplamanın mikroskop altında görüntüsü

Yorulma kuvveti, genellikle işlenmemiş ham çelikler ile sıcak daldırma galvaniz işlemi görmüş malzemenin laboratuvar testleri yapılarak karşılaştırılması suretiyle tespit edilir. Eğer işlem görmemiş çelik dış ortama maruz bırakılırsa paslanır. Korozyon çukurları oluşarak yorulma kuvvetinde kayba neden olur. Buna bağlı olarak dış ortama maruz kalan galvanizsiz çelikte, hızla paslanmaya bağlı olarak bozulmuş noktalar oluşur. Sıcak daldırma galvanizli çelikte ise, çelik yüzeyindeki çinko tabakası mevcut kaldıkça yorulma kuvvetinde fazla bir değişiklik olmaz.

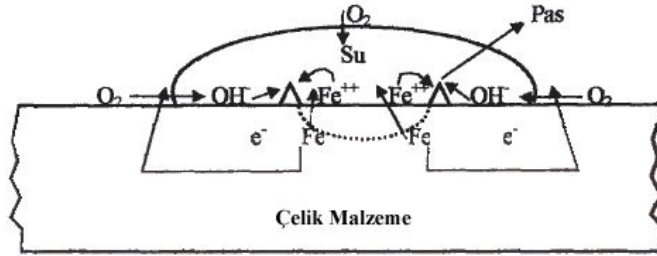
Dağlama esnasında meydana gelebilecek hidrojen absorpsiyonu, çinko banyosunun 460°C'lik (860 °F) nispeten yüksek sıcaklığından dolayı etkili bir şekilde yok edilir. Sertleştirilmiş çelikler, çeliğin içine hidrojen difüzyonu olması sebebiyle kırılgan hale gelebilirler. Bu çeşit malzemeden eğer çok miktarda sıcak daldırma galvaniz yapılıyorsa, dağlamadan sonra ve galvanizden önce gevreklik bakımından mutlaka test edilmelidir.

Sıcak daldırma galvanizlemeye bağlı olarak, çelikte bazen tanecik sınırlarına çinko nüfuz etmesi nedeniyle kristaller arası çatlaklar oluşabilir fakat bu durum sadece kaynak ve sertleştirmeden kaynaklanan büyük gerilmeler olması durumunda meydana gelir. Kristaller arası çatlaklar ve çinko nüfuzundan kaynaklanan gevreklik meydana gelmesi tehlikesi, düşük karbonlu yapıdaki çeliklerin sıcak daldırma galvanizlenmesinde önemsizdir. Bununla birlikte sertleştirilmiş malzemeler bu duruma karşı hassas olabilir ve büyük miktarlarda sıcak daldırma galvaniz yapılmadan önce çinko nüfuzu ve çatlak bakımından test edilmelidir.

2.1.4 Galvaniz Kaplamaların Korozyon Davranışı Ve Atmosferik Korozyon Direnci

Galvanizli kaplamanın koruyucu özelliği iki etkiden doğmaktadır. Kaplama, alt metali, korozif çevrenin etkisinden fiziksel bir engel oluşturarak ayırır. İkinci olarak da galvanik etkinin kesim yüzeyleri gibi açık çelik yüzeylerde korozyonu engellemesidir. Ortamda çinko bulunduğunda, izole noktacıklar şeklinde oluşmakta olan korozyonun, kaplama ile çelik arasında genişlemesi engellenmiş olur. Hem engelleme etkisi hem de elektrokimyasal etki, alaşım kompozisyonuna bağlıdır. (Radeker, 1962)

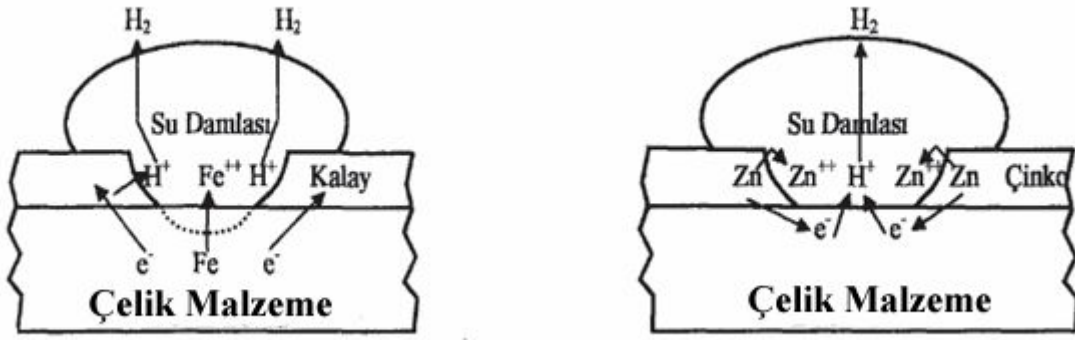
Galvaniz kaplamaların korozyonunu daha iyi bir şekilde analiz edebilmek için ilk önce çelik malzemenin korozyonunun oluşumunu incelemek gerekmektedir. Şekil 2.8 'de bir çelik malzemenin korozyonun oluşumu görülmektedir.



Şekil 2-8 Çelik malzeme üzerindeki korozyon

Şekil 2.8' de, üzerinde su bulunan bir çelik malzeme görülmektedir. Normal şartlarda havada bulunan oksijen su damlaları içinde çözünür. Ancak bu çözünmenin miktarı, su damlasının içinde az, yüzeyinde ise daha çoktur. Yani yüzeydeki oksijen derişimi içerideki derişimden büyüktür. Böylece, aynı metale değen değışik derişimli iki çözelti, bir derişim pili oluşturur. Bu pilin elektrotları, metalik demir ile O_2 çözeltisinden oluşmuştur.

Şekil 2.9'da da yalnızca engelleme etkisi ile koruma sağlayan Sn kaplama ile hem elektrokimyasal hem de engelleme etkisiyle koruma sağlayan çinko kaplama üzerinde çizik olduğunda başlayan korozyon süreçleri görülmektedir.

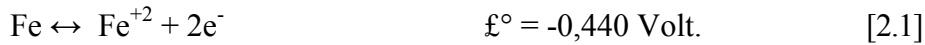


Şekil 2-9 Zn ve Sn kaplamalarda korozyon prosesleri

Şekil 2.9'da kalayla kaplanmış demir levhada iyonlar içeren faz ile elektronlar içeren faz birbirine temas halindedir. Yani iki arayüz ile bu arayüzlerden oluşmuş bir pil söz konusudur.



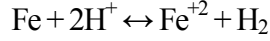
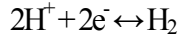
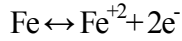
Bu pildeki elektrot metalleri şu tepkimelere girebilirler:



Kalayın indirgenme potansiyeli daha büyük olduğuna göre, kalay için indirgenme, demir için yükseltgenme söz konusu olacaktır. Çünkü ortamda bol miktarda Fe bulunmaktadır. Fakat kalayın indirgenmesi için ortamda Sn^{+2} iyonlarının bulunması gereklidir. Oysa demir levhanın üzerinde oluşan çözelti katmanında bir kalay tuzunun bulunması olanaksız değildir. Öyleyse, demir atomlarının çözeltiye geçerken bıraktıkları elektronların başka bir yere harcanması gerekir, bu elektronlar, kalay üzerinden, çözeltideki H^+ iyonlarına geçerek şu tepkimeyi oluşturur:

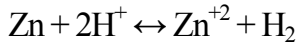
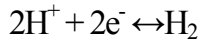
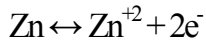


Böylece anot görevi yapan $\text{Fe} | \text{Çözelti}$ ara yüzeyinde Fe iyonları çözeltiye geçerken, katot görevi yapan $\text{Sn} | \text{Çözelti}$ ara yüzeyinde H^+ iyonları çözeltiden ayrılırlar:



[2.4]

Bu tepkime sürüp gittikçe demir levha, kalay katmanındaki çizik altından başlayarak giderek aşınıp kaybolur. Şekil 2.9' a göre indirgenme potansiyeli demirden daha küçük olan çinko ile kaplanmış demir levhada durum kalayınkinden daha farklı şekilde gelişir. Demirin indirgenme potansiyeli daha büyük olduğu için demir elektrotta indirgenme, çinko elektrotta yükseltgenme olacaktır. Zn yükseltgenerek Zn^{+2} halinde çözeltiye geçecek, öte yandan çözeltide Fe^{+2} iyonu bulunmadığına göre, çözeltideki H^+ iyonları indirgenecek ve H_2 çıkacaktır:



[2.5]

Böylece, demiri korumak için kaplanan çinko katmanı, çinko üzerinde meydana gelen çizik çevresinden başlayıp giderek kaybolacak, ancak alttaki demir korozyona uğramayacaktır. Sonuç olarak demiri korozyondan korumak için kalayla değil de çinkoyle kaplamak daha uygun olacaktır. (Zeren, 1980)

Çinko ile kaplanmış demir türü malzemelerin korozyon davranışı incelenirken, çeliğe göre anot durumunda olan çinkonun yükseltgendiği, dolayısıyla da katot durumunda olan demirin de indirgendiği görülmektedir. Bu tür yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarında bir pil oluşumu söz konusudur.

2.1.4.1 Galvaniz Kaplamaların Atmosferik Korozyon Direnci

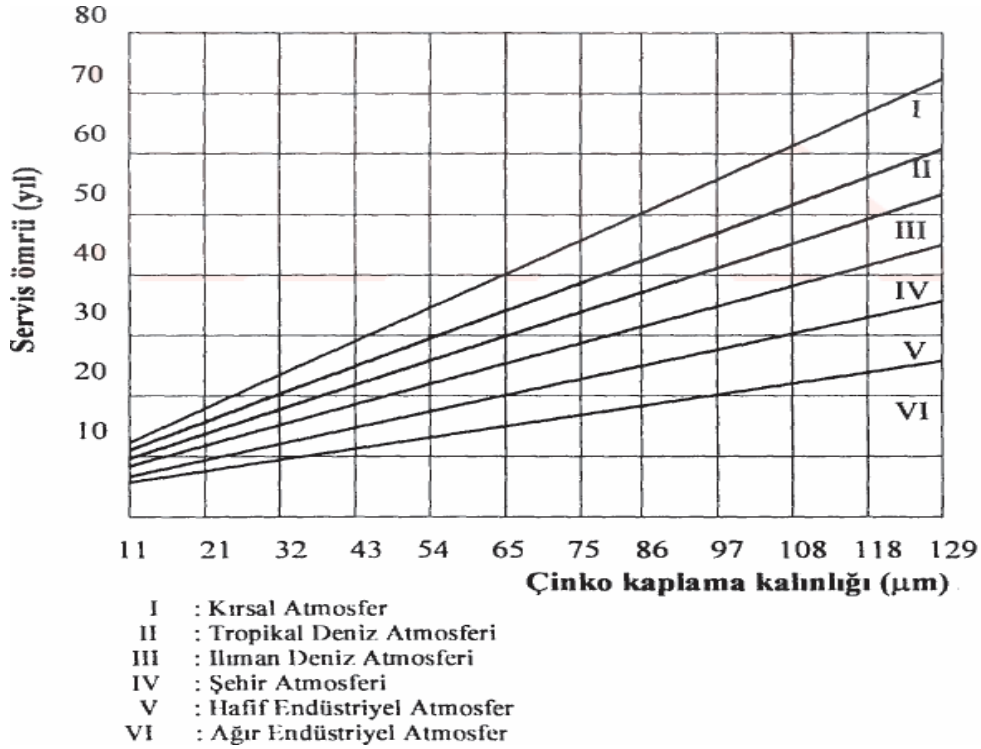
Galvaniz kaplamaların pek çok çevre koşulları altında kanıtlanmış bir ticari geçmişi vardır. Galvaniz kaplamaların korozyon direnci kullandıkları çevreye göre büyük değişimler gösterir. Genellikle en çok bilinen çevresel koşulları altında galvanizli çelikler; galvanizlenmemiş çeliklere oranla, 1/10 ila 1/30 arasında değişen oranlarda korozyona dayanıklılık bakımından daha çok direnç gösterirler.

Galvanizlenmiş demir ve çelik malzemeler; kullandıkları gerek açık gerekse kapalı atmosferik ortamlarda, yüzlerce farklı kimyasal madde, tatlı su, deniz suyu, toprak, beton ve diğer atmosferik kirlenmelerle temas halindedirler. Bu yüzden yıllardır korozyondan koruma amacıyla kullanıldığından, çinko kaplamaların üstünlükleri konusunda çok çeşitli veriler zaten mevcuttur. Bununla birlikte çinko kaplamaların kullanım ömürlerinin tahmin edilebilirliği planlama, maliyet ve bakım açısından oldukça önemlidir. Galvaniz kaplamaların birkaç yıl içerisindeki korozyon ölçüm sonuçları, ilk bakıma alınmasına kadar geçecek sürenin tahmin edilebilmesi açısından sağlıklı bilgi edinmesini sağlar. Çinkonun yüzeyinin tahrip olması sonucu oluşan korozyon ürünlerinden dolayı zaman arttıkça tahrip derecesi azalır ve çevre koşullarının birçoğu da bunu destekler. Bu nedenle ilk birkaç yıllık ölçümler temel alındığında, ilk galvaniz kaplama bakımının yapılacağı zamanın hesaplanabilmesi için bu ölçümlerin önemli olduğu görülür.

Çinko oksit, çinkonun kuru hava ile temasındaki ilk ürünüdür. Bu çinkonun kuru havadaki oksijen ile reaksiyonu sonucu meydana gelir. Nemin varlığında çinko oksit, su ile birleşerek çinko hidroksite dönüşür. Çinko oksit ve çinko hidroksit de havadaki karbondioksit ile reaksiyon vererek çinko karbonatı oluşturur. Çinko karbonat filmi ise bir hayli yapışkan ve nispeten de çözünmeyen bir maddedir. Bu sayede birçok atmosferik ortamda mükemmel ve uzun süreli korozyona karşı koruma, galvaniz kaplamalar ile gerçekleştirilir. (Spence, J. vd, 1992)

Galvaniz kaplamaların farklı atmosferik ortamlardaki korozyon davranışlarının belirlenmesinde birçok faktör rol oynar. Bu faktörler; rüzgârın yönü başta olmak üzere, farklı yoğunlukta koroziyon duman ve kirlenmeler, deniz suyu zerrecikleri, ard arda birçok ıslanma ve kuruma çemberi ve neme maruz kalma süresidir. Yapılan araştırmalara göre tahmin edilen ile gerçek gözlemlenen korozyon dereceleri arasındaki fark yılda 8 µm' yi nadiren aşmasına rağmen açık ortamlardaki korozyon, kapalı ortamlardaki korozyonun beklenenden 2 – 3 kat fazla olması dikkate değerdir. Galvaniz kaplamanın korozyon olayına karşı davranışları,

bulundukları ortamın etkisine bağlıdır. Şekil 2.10'da dış ortamda korozif bileşenlerin olumsuz etkilerine maruz kalmış galvaniz kaplamaların tahmini servis ömrünü göstermektedir. Bu veriler 1920'lerden bu yana çinko kaplanmış çeliğin birçok servis ömrü testlerinden oluşan bir derlemedir. (Spence, vd.,1992; Şalgam, 1993)



Şekil 2-10 Çeşitli Ortamlarda Galvaniz Ömrünün Kaplama Kalınlığıyla Yıllar Göre Değişimi

Beklenen servis ömrü; kaplama yüzeyinde %5'e kadar demir oksidin (pas) görüldüğü zaman olarak tanımlanır. Yani yüzeyde %5 oranında pas görüldüğünde servis bakım zamanı gelmiş demektir. Bu aşamadan itibaren çinko kaplı demir veya çelik malzeme korozyona maruz kalma sonucu zayıflar ve elde edilen veriler güvenilirliğini yitirir. Bu durum ise galvaniz kaplamanın güvenilirliğine gölge düşürür. Bu konuda kullanılacak en akıllıca yöntem çinkonun malzeme yüzeyine en iyi şekilde yapışmasını sağlamak olacaktır. Ancak bu şekilde atmosferik korozyona karşı maksimum bir koruma sağlanmış olur. Bu nedenledir ki sıcak daldırma yoluyla çinko kaplama yöntemi bu alanda en fazla kabul gören yöntem olagelmıştır. (Spence, J. vd, 1992)

2.2 Sıcak Daldırma Galvanizlemenin Faydaları

Sıcak daldırma galvanizleme, çinko metali kaplaması uygulanarak demir ve çeliğin havada suda veya toprakta çok değişik korozyona yol açan elemanlara karşı korunmasında kullanılan bir kaplama metodudur. Galvanizlenmiş çeliğin ömrünü galvanizlenmemişse oranla atmosferik şartlara bağlı olarak 50 yılı aşkın süre uzatır. Çinkonun, çeliği korozyona karşı korumadaki bu özelliği kanıtlanmıştır. (Sebisty, J.J., 1958)

2.2.1 İlk Maliyeti Düşük

Büyük partiler halindeki birçok parçanın aynı anda kısa zamanda kaplanması mümkün olduğundan sıcak daldırma galvanizin ilk maliyeti diğer yaygın çelik koruma yöntemlerinden çok daha düşüktür. [3]

2.2.2 Daha Az Bakım İster

Uzun yıllar bakım ve onarım gerektirmeyen özellikleri sayesinde, ulaşılması zor birbiriyle iç içe geçmiş yapılarda, üretimin durması mümkün olmayan tesislerde bakım servis maliyetleri kullanım süresince neredeyse ortadan kalkmaktadır. Oysa boya v.b. diğer kaplamalar defalarca yenilenmelidir. [3]

2.2.3 Uzun Ömürlü

Dayanma ömrü tahmin edilebildiği için sıcak daldırma galvanizin ömrü atmosferik şartlarda 20–25 yıl, kırsal kesimlerde 50 yıldan fazla olmaktadır. [3]

2.2.4 Güvenebilir

Kaplama tüm yüzeylerde eşdeğer koruma sağlayacak şekilde düzenlidir. Kaplama kalınlığı tam olarak ölçülebilir. Kaplama ömrü ve performansı önceden tahmin edilebildiği için güvenilirliği kanıtlanmıştır. [3]

2.2.5 Uygulaması Hızlı

Sıcak daldırma galvaniz kaplamada tam bir koruma birkaç dakikada elde edilirken çok iyi bir boya işlemi için 1 haftadan fazla süreye ihtiyaç olmaktadır. [3]

2.2.6 Servis Hatalarına Karşı Dayanıklı

Demir çelik ile metalik bağ kuran tek kaplama işlemi sıcak daldırma galvanizdir. Bu özelliği dolayısı ile taşıma, depolama, sevkiyat ve montaj sırasında mekanik servis hatalarına karşı en iyi direnci gösteren bir metalürjik yapıya sahiptir. [3]

2.2.7 Tamamlanmış Bir Koruma Sağlar

Sıcak daldırma galvaniz yöntemi ile galvanizleme, çeliğin erimiş çinkoya daldırılarak kaplanması olduğundan malzemenin dışı içi, girinti çıkıntı ve en ulaşılabilir bölgeleri dâhil kaplama olmayan kısımlar kalmadan tam bir koruma gerçekleştirilir. Fırça, spre ve diğer yöntemlerle yapılan koruyucu kaplamalarda bu özelliklerin gerçekleştirilmesi mümkün değildir. [3]

2.2.8 Farklı Koruma Özellikleri İçerir

Öncelikle aşınma hızının yavaş olması kaplamaya uzun ve önceden tahmin edilebilir dayanım ömrü verir. Bir diğeri, kaplamanın katodik koruma özelliğidir. Malzeme hasara uğradığında yüzeyde oluşan çeşitli olumsuzluklar çinko tarafından oluşturulan korozyon ürünleri tarafından kapatılarak korunur. Ayrıca hasar gören bölge büyük olduğunda çinko kaplama çeliğe göre daha elektronegatif olduğundan çelikten önce korozyona uğrayarak çeliği korumaya devam eder. [3]

2.2.9 Denetim Hızlı ve Basit

Sıcak daldırma galvaniz kaplamalar göz ile kolayca değerlendirilebilir. Ayrıca tahribatsız basit test metotları uygulanarak standartlara uygunluğu saptanabilir. [3]

2.2.10 Montajı Hızlı

Galvanizlenen malzemeler kullanıma hazırdır. Yüzey hazırlığı için yer, boya ve denetim için zaman harcanmaz. [3]

2.2.11 Uygun Malzeme

Sıcak daldırma galvaniz metodu ile kaplanmış malzemelerin korozyonsuz uzun bir ömrü olur. Birçok tip demir çelik ürünü sıcak daldırma galvaniz yöntemi ile galvanizlenebilir. Ancak kullanılan demir çelik ürünlerinin kimyasal kompozisyonlarındaki farklılıklar galvanizleme sonrası istenmeyen farklı görüntüler ve kalın kaplamalara neden olurlar. [3]

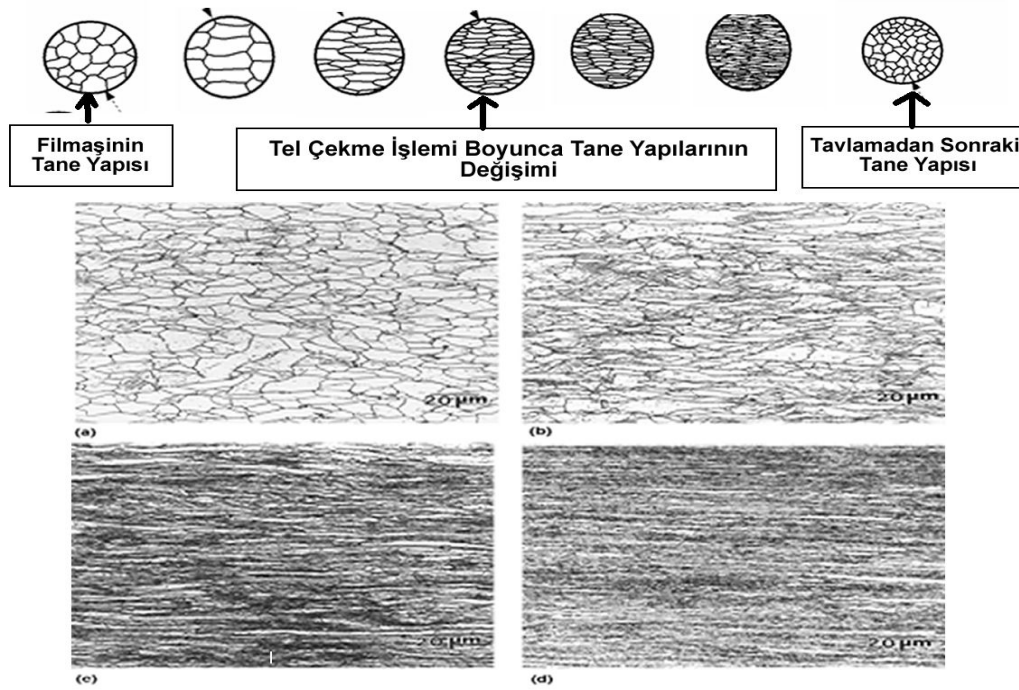
3. SICAK DALDIRMA GALVANİZLEME YÖNTEMİ İLE ÇELİK TEL GALVANİZLEME İŞLEM AŞAMALARI

3.1 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşlemine Hazırlama

Çelik teller flakslama ve ergimiş çinko banyosuna daldırılma işlemlerinden önce tavlama, çekme yağları, hadde artıkları ve diğer yüzey birikintileri parça yüzeylerinden temizlenmelidir. Galvaniz kaplama işlemleri öncesi yetersiz ve uygunsuz yüzey hazırlanması, çoğunlukla zayıf yapışma ve bunun gibi birçok hatalara sebep olmaktadır.

3.1.1 Tavlama

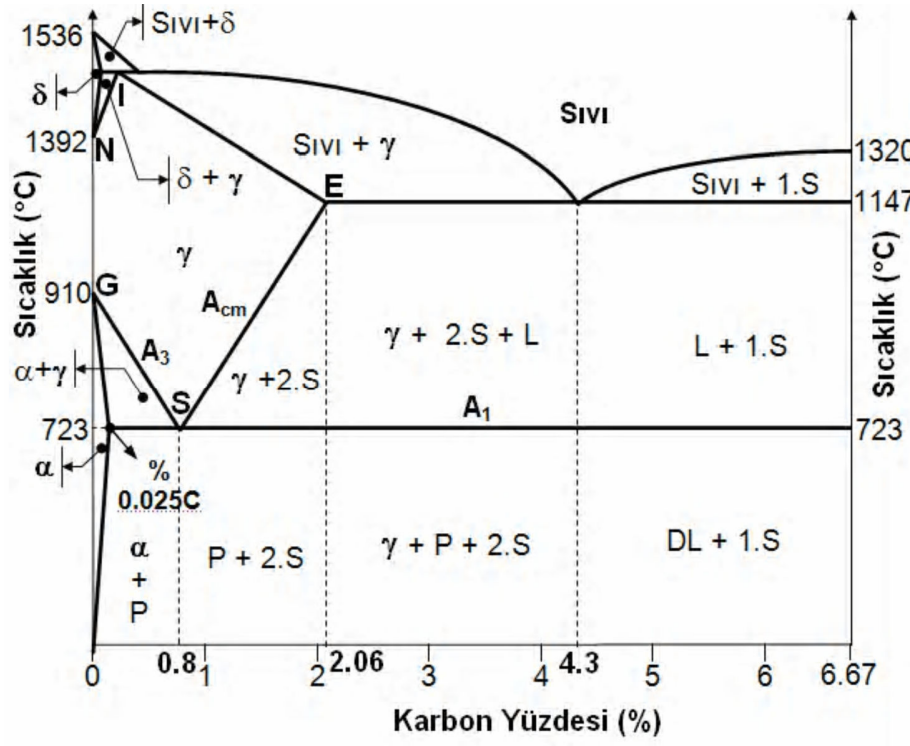
Çeliklerin ısıtılıp, soğutulma işlemine tavlama denilmektedir. Tel çekme işlemi ile (soğuk deformasyon) telin tane yapısı değişir ve taneler deformasyon (ezme) yönünde uzamakta ve içerisinde iç gerilmeler artmaktadır. Tavlama işlemiyle bu gerilmeler giderilmekte ve taneler küçülmektedir. Şekil 3.1’de bir çelik tel tavlama esnasında yapıda oluşan tane yapıları görülmektedir. (Çelebi, 2008)



Şekil 3-1 Düşük karbonlu malzemeye değişik oranlarda soğuk deformasyon uygulanmasıyla yapıda oluşan değişiklikler ve tane yapıları (500 büyütme) a) %30 soğuk şekillendirme, b) %50 soğuk şekillendirme, c) %70 soğuk şekillendirme, d) %90 soğuk şekillendirme

Galvaniz hatlarında yapılan tavlama işlemi “Yeniden Kristalleşme” işlemidir. Bozulan tane yapısı eski haline getirilmektedir. Bu işlem genellikle düşük karbonlu çeliklere uygulanır. Yeniden kristalleşme tavlama yaklaşık 650 °C civarında yapılır. Tav fırınlarında yapılan tavlama ise “tam tavlama” Çelik karbon oranına uygun bir sıcaklığa ısıtılması ve belirli bir sıcaklığa kadar kontrollü soğutulmasıyla gerçekleştirilir. Tam tavlama işlemi ile daha ince taneli bir yapı elde edilir. Malzeme yumuşar, elektrik ve mekanik özellikleri iyileşir ve daha iyi işlenebilir hale gelir. Özellikle çok ince çaplara çekilemeyen tellere ara tav yapılmasının nedeni bu işlemin getirdiği avantajlardır. (Çelebi, 2008)

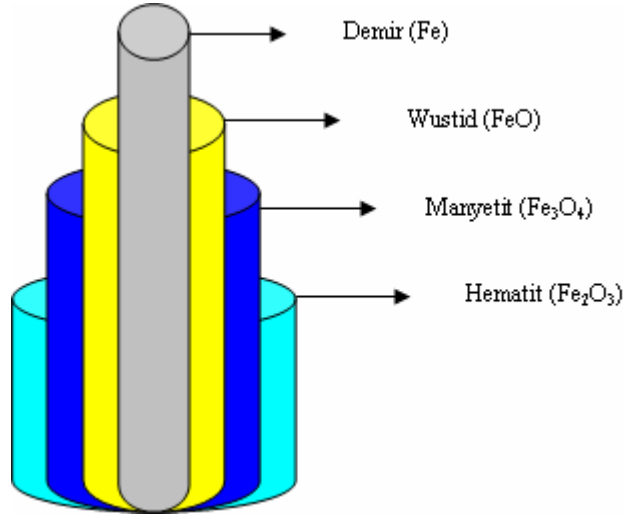
Çeliklere uygulanacak ısıtıl işlem çeşitleri çeliğin karbon oranına ve yapılacak işlemle elde edilecek özelliklere bağlı olarak değişik sıcaklıklarda yapılır. Çelik cinsi değişik sıcaklıklarda yapıda meydana gelen değişimleri gösteren demir karbon denge diyagramı Şekil 3.2’de verilmiştir. (Çelebi, 2008)



Şekil 3-2 Fe - C denge diyagramı

Tavlandıktan sonra sıcak bir şekilde tav fırınından çıkan teller havadaki oksijen ile reaksiyona girerek pas (tufal) tabası oluşur. Pas tabakası demir ve oksijen in değişik oranlarındaki bileşiminden oluşur.

Tel yüzeyinin en üstündeki (havaya temas eden yüzeyi) oksit tabakası hematit (Fe_2O_3) olarak adlandırılır ve % 30,1 oksijen içerir. Demir tabakasının hemen üzerindeki oksit tabakası Wustid (FeO) olarak adlandırılır ve % 22,3 oksijen içerir. Bu iki oksit tabakasının arasındaki oksit tabakası ise Manyetit (Fe_3O_4) olarak adlandırılır ve % 27,6 oksijen içerir. Bu durum Şekil 3.3’de görülmektedir. (Çelebi, 2008)



Şekil 3-3 Çelik tel yüzeyindeki oksit tabakaları

566 °C nin üstündeki sıcaklıklarda Wustid baskın olan oksit formudur. 566 °C nin altındaki sıcaklıklara doğru inildikçe wustid demir ve manyetite dönüşür. Soğutma hızlı yapılırsa tel yüzeyindeki oksit tabakası wustid formunda olur. Soğutma yavaş yapılırsa tel yüzeyindeki oksit tabakası manyetit formunda olur. (Çelebi, 2008)

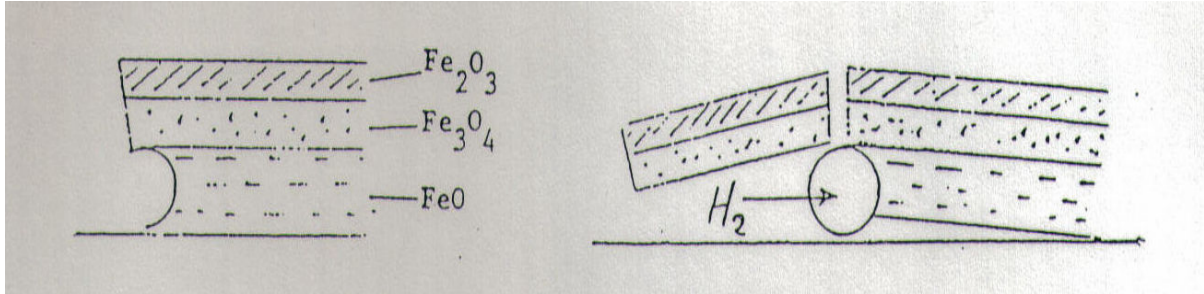
3.1.2 Yağ Giderme İşlemleri, Kimyasal Temizleme

Malzemenin yüzeyi derin çekme, hadde ya da başka bir işlem sırasında yağlardan dolayı kirlenebilir. Bu yağ lekeleri bulundukları bölgenin kaplanmasına engel olurlar. Tel çekme ve şekillendirmede kullanılan; yağlar, gresler, çekme sabunları ve diğer yağlayıcılar bir veya birkaç yöntem bir arada kullanılarak uzaklaştırılırlar. Bunlar buharla yağ giderme, solventle temizleme, alkali ile temizleme ve emülsiyon ile temizleme işlemleridir.

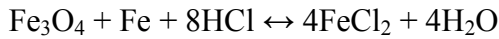
Bu yağları ve yağ lekelerini temizlemek için en fazla kullanılan yöntem sıcak alkali çözeltilerle temizlemedir. Ağır yağlar, boyalar ve cilaların temizlenmesinde ise kostik soda çözeltileri kullanılır. Bu tür temizleyiciler oldukça kuvvetli olduklarından malzeme üzerinde yapacakları zararlı etkiler göz önüne alınarak önlenmelidirler.

Tav fırınından çıkan tel soğutulduktan sonra kimyasal temizleme bölümüne geçer. Tel yeterince soğutulmadan kimyasal temizleme ünitesine gelirse asit sıcaklığını yükseltir, eğer asit sıcaklığı 60 °C yi aşarsa polipropilenden üretilmiş tankın deforme olmasına neden olabilir. Bu nedenle soğutma ünitesinin etkin çalışması ve asit sıcaklığının kontrol altında tutulması galvanizleme hattının düzenli çalışabilmesi açısından hayati öneme sahiptir. Soğutulan tel, kimyasal temizleme bölümünde yüzey temizleme işlemine tabi tutulur. Yüzey temizleme; tavlama esnasında oluşan oksit tabakalarının asit yardımıyla tel yüzeyinden uzaklaştırılması işlemidir. (Çelebi, 2008)

Asitle yüzey temizleme işlemi 1700'lü yıllarda çelik şeritlerin yüzeyindeki oksitlerin sirke ile temizlenmesiyle keşfedilmiştir. Özellikle demir esaslı malzemelerin kimyasal temizlenmesinde sülfürik asit (H_2SO_4) yaygın olarak kullanılırdı ancak 1994 yılından itibaren yerini hidroklorik asit (HCl) aldı. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi hidroklorik asit wustid ve manyetit ile reaksiyona girer ve oksit tabakasının demir yüzeyinden ayrılmasına neden olur. Wustidin asitte çözünürlüğü oldukça yüksektir, manyetit (Fe_3O_4) in çözünürlüğü daha düşüktür. Hematit (Fe_2O_3) ise asitte çözünmez. (Çelebi, 2008)



Şekil 3-4 Asit FeO tabakasını çözer, Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 tabakaları kırılarak dökülür. Asidin çelik ile reaksiyonu sonucunda H_2 gazı çıkar ve oksit tabakasını kırarak döker.



Sürekli kimyasal temizlik işlemlerinde HCl tercih edilmesinin nedenleri;

- Hidroklorik asit homojen temizlenmiş tel yüzeyi elde edilmesini sağlar.
- Operasyon süresi kısa olduğu için metalin aşırı çözünmesini minimize ederek demir kaybını azaltır.
- Eğer tel kurşun banyosundan geçmişse yüzeyinde oluşan kurşun oksit tabakalarını çözer.

- Sürekli temizlik işlemlerinde Sülfürik asitte çalışma sınırı demir konsantrasyonu max.80 gr/ltr iken, Hidroklorik asitte 130 gr/ltr' dir.
- Yıkama kolaylığı vardır. Çünkü klorürler suda kolay çözünebilir.
- Sülfürik asitteki ısıtma işlemi hidroklorik asitte olmadığından dolayı ısıtma maliyetinden tasarruf sağlanır.

Hidroklorik asidin en büyük dezavantajı iyi bir buhar kontrol/havalandırma sistemine ihtiyaç duymasıdır. Hidroklorik asit buharı hidrojen ve klor içerdiğinden dolayı eğer iyi bir buhar kontrol/havalandırma sistemi yoksa çalışma ortamında makine ve metal aksamaların paslanmasına neden olur. Hidroklorik asit çözeltisinde demir klorür konsantrasyonu hesaplanan demir konsantrasyonun 2,27 katsayısı ile çarpımıyla bulunur. Yüzey temizleme çözeltisindeki asit ve demir konsantrasyonları otomatik titrasyon ekipmanları yardımıyla tespit edilebilir. İletkenlik ve yoğunluğun ölçülmesiyle de asit ve demir konsantrasyonu tahmin edilebilir. (Çelebi, 2008)

Asitle yüzey temizliği ile çelik yüzeyinde oluşmuş oksitli tabaka temizlenir. Sıcak daldırma yoluyla galvanizleme; saf demir ile çinkonun difüzyonu sonucu gerçekleşir. Bu amaçla, demir ve çinkonun difüzyonuna engel oluşturacak pas mutlaka çelik yüzeyinden temizlenmelidir.

Malzeme yüzeyine yapışan hadde tufallarının, tavlama oksitlerinin ve pasın temizlenmesi için iki tür asit kullanılır. Bunlardan birincisi sülfürik asit, diğeri ise hidroklorik asittir. Yüzey temizleme banyolarında sülfürik asit veya hidroklorik asit konsantrasyonları normal olarak suda 48 – 68 ila 101,1 gr/ltr H_2SO_4 veya HCl arasında değişim göstermektedir. Etkilerini artırmak amacıyla genellikle sülfürik asit çözeltileri sıcak olarak kullanılır (60 °C ile 80 °C arası); buna karşın hidroklorik asit çözeltileri, tehlikeli gaz çıkışını önlemek amacıyla düzenli olarak oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda kullanılırlar. (Çelebi, 2008)

Asit banyolarında dikkat edilmesi gereken malzemenin asit tarafından aşınmaya uğramasının engellenmesidir. Bu amaçla asit banyolarına, inhibitör olarak adlandırılan yardımcı katkı maddeleri ilave edilir.

Hidroklorik asitle çalışıldığında derişim fazla önemli değildir. Ancak düşük derişimlerde malzemenin temizlenmesi daha uzun zaman aldığından belli derişim yüzdelerinin altına düşen asit banyoları değiştirilir. Banyolar % 14 – 18 asit derişimlerinden çalışmaya başlar ve % 4'ün altına düştüğünde ekonomik kullanımı bitmiş demektir. Bu durumda yeni banyonun yapılması gerekir. Aslında banyonun değiştirilmesindeki ölçüt, birim hacmindeki demir miktarıdır. Eğer bu değer 80–100 gr/ltr Fe olmuşsa havuzun boşaltılması şarttır. (Çelebi, 2008)

Hidroklorik asitle temizleme oldukça yavaştır. Çalışma sıcaklığının 18–21 °C arasında olması gerekir. 15 °C'tan aşağı düşüldüğünde asidin temizleme özelliği azalır. Bunun için asit banyolarında ısıtma ünitesinin olması yararlıdır. Ülkemizde ve Avrupa'daki birçok ülkede hidroklorik asit kullanılmaktadır. (Çelebi, 2008)

Sülfürik asidin yaygın olarak kullanıldığı yer Kuzey Amerika'dır. En ekonomik sülfürik asit derişik, %95 – 97 H₂SO₄ içerendir. Buna alternatif olan da %75 - 78'lik H₂SO₄'tür. İlk kullanım derişimi %10 – 14 H₂SO₄ olmasına rağmen bazen bunun altındaki oranlarda da çalışma olmaktadır. Sülfürik asit yüksek sıcaklıklarda görev yapmaktadır. Bu ek ısıtma maliyeti, sülfürik asidin tercih edilmeme nedenidir.

Kimyasal temizleme süresini kısaltmak gerektiğinde, elektrolitik yöntemlerde kullanılan sülfürik asit çözeltileriyle yüzey temizliği yapılabilir. Düşük voltaj değerlerinde çalışan bu tür banyolarda, kurşun anotlar ve yüksek akım yoğunluklarına gereksinim vardır. Elektrolitik bir banyo kullanılması, çoğunlukla asit tüketiminde büyük tasarruf sağlarken yüzey temizleme süresini de % 10 – 20 arası kısaltmaktadır. Bu iki asidin dışında hidroflorik asit ve karışık asit (hidroklorik+hidroflorik) de kullanılmaktadır. Bu karışım da bir miktar su da bulunmaktadır.

3.1.2.1 Yüzey Temizleme Çözeltilerinde İnhibitör Kullanmak

Kimyasal ile temizlemenin amacı esas malzemeyi aşındırmadan üstteki pas, pullu artık vb. maddeleri temizlemedir. Fazla asit malzemesi yüzeyi kabalaştırır ve başarısız bir galvaniz kaplamaya neden olur. Bu yüzden asitte mutlaka inhibitör kullanılmalıdır. Aside az miktarda ilave edilen inhibitör; pul, pas vs.'nin giderilmesi hızını etkilemeden temiz döküm parçalarına asidin etkisini azaltır. Bu sayede düzgün yüzey ve düzgün galvaniz kaplama elde edilir. Aynı zamanda çinko israfı önlenmiş olur. Ayrıca demirin asit içerisinde birikme hızı azalır ve asit daha uzun süre kullanılır. Hem HCl hem de H₂SO₄ için çok sayıda uygun koruyucu mevcuttur. Özellikle atmosferdeki nem fazla olduğu zaman HCl banyosundan bir miktar gaz çıkar, asit konsantrasyonunu düzgün seviyede tutmakla ve fazla asit kullanmakla bu olay minimuma iner. Eğer temizlenen malzeme biraz reaksiyona giriyorsa aside koruyucu eklendiğinde yüzeyde bir köpük teşekkül eder ki çıkan gazı bastırmada bu köpük çok etkilidir. (Radeker, 1962)

Yüzey temizleme çözeltilerinde inhibitör kullanmanın avantajları;

- Aşırı çözünmeyi ve oyuklanmayı engelleyecek düzgün yüzey kalitesinin elde edilmesine yardımcı olur.

- Çözeltideki hidrojenin oksit tabakasıyla reaksiyonu esnasında asidin sıçramasını azaltır.
- Düşük asit sarfiyatı sağlar.
- Hidrojen kırılabilirliği riskini minimize eder.
- Hidroklorik asit çözeltilerinde güçlü inhibitörler kullanılır. Genellikle ham asidin hacimce % 0,125 ile % 0,25 konsantrasyonlarında kullanılır.

3.1.3 Yıkama

Malzemeler asitten çıktıktan sonra mutlaka su banyosunda çalkalanmalıdır. Bunun amacı asit banyolarında çıkarken malzemenin yüzeyine yapışan demir tuzlarını yıkamaktır. Çünkü bu tuzlar flaks banyosunun bozulmasına neden olurlar. Burada dikkat edilecek nokta çalkalama suyunun durağan değil akıcı olmasıdır. Böylelikle demir tuzlarının su banyosu içinde birikmesi engellenir. Bu işlem için iki yıkama tankı tercih edilir. Su ikinci tanktan birinciye doğru akmalıdır. Temiz su ikinci tanka verilirken asitten çıkarılmış malzeme ilk önce kirli su içeren tanka batırılır. Bu çift yıkama işleminde, tek yıkamada kullanılan miktar kadar su tüketilir ve yıkama işlemi çok daha etkindir. Su hattının hemen altındaki bir borudan tanka giren su, tankın üzerinden akmaya çalışır ve temiz su malzemeyi hem girerken hem de çıkarken yıkar. Kimyasal temizleme ünitesinde asit yardımıyla temizlenen tel yıkama bölümüne gelir. Yıkama işleminin uygulanması;

- Tel ile fazla asidin taşınmasını engeller,
- Asitle temizleme esnasında tel yüzeyinde oluşan demir klorür bileşiklerinin temizlenmesini sağlar,
- Asitle temizleme bölümünden flakslama işlemine asit taşınmasını engeller.

3.1.4 Flakslama İşlemi

Yağ giderme, asitle temizleme, durulama ve diğer temizleme işlemlerinin uygulanması, yüzey kirleri ve demir - çeliğin tufalını uzaklaştırmasına karşın, az miktarda safsızlıklar; oksit, klorür, sülfat ve sülfürler halinde mevcut kalmaktadırlar. Bunların yüzeyden uzaklaştırılmadığı durumların sonucunda, demir - çelik parçalar ergimiş çinko banyosuna daldırıldığında bu safsızlıklar demir - çinko reaksiyonuna karışırlar.

Flakslama işlemi, bu safsızlıkları yüzeyden uzaklaştırmak ve çinko banyosuna batırılan yüzeyin oksitlerden arınması amacıyla uygulanır. Bunlara ilaveten, galvanizleme işlem sıcaklığında kimyasal aktif köpüğün oluşması ve yüksek hızlarda temizleme işlevini yerine

getirmesi için yeterli kimyasal kararlılığa da sahip olması beklenir. Flaks banyosu amonyum klorür ve çinko klorür kimyasallarından oluşur. Flaks, malzeme yüzeyinde kalmış küçük artıkların temizlenmesi ile çinko banyosu arasında geçen sürede paslanmamasını sağlar. Flakslama sırasında malzeme yüzeyinde ince bir film tabakası şeklinde ön bir kaplama oluşur. Bu kaplama parçanın yeniden oksitlenmesini engeller. Flaks çözeltisi periyodik olarak test edilmelidir. Toplam çinko kullanım yüzdesi en önemli ölçüm metodudur. Toplam çinko kullanım yüzdesi:

$$\% \text{ TÇK} = (\text{Kullanılmış Çinko} / \text{Galvanizlenmiş çelik}) \times 100\%$$

olarak hesaplanır. (Cook, 2003)

Flaks, malzemelere çeşitli şekilde uygulanır. Örneğin en yaygın kullanımı, sıvı bir banyo hazırlanarak parçaların bu banyoya daldırılması şeklindedir. Diğer bir uygulama ise toz halde bulunan flaksın banyo yüzeyine serpilerek, malzemenin çinko banyosuna daldırılması sırasında parça ile ilk teması sağlaması şeklindedir ki buna ıslak yöntem denir. Islak ve kuru galvanizleme işlemlerinde esasen aynı flaks malzemeleri kullanılmasına karşın, flaksın bileşimi kısmen uygulanacak galvanizleme yöntemine göre değişiklik gösterebilir. Islak galvanizlemede flaks, ergimiş çinko banyo yüzeyine uygulanır. Flaks, banyo yüzeyinde batmadan yüzer şekilde durur. İş parçası ergimiş çinko banyosuna daldırılırken, parça yüzeyleri ergimiş çinko banyosunun üst tabakasında bulunan flaks ile ıslanarak yüzeye flaksın sıvanması sağlanır. Kuru galvanizlemede flaks, iş parçasının yüzeyine, ergimiş çinko banyosuna daldırılmadan uygulanır ve kuruması sağlandıktan sonra banyoya daldırılır. Bu iki yöntemden ıslak galvanizleme sürekli olmayan normal daldırma işlemlerinde daha yaygın olarak kullanılır.

3.1.4.1 Çinko Banyosu İçin Kullanılan Flakslar

Asit banyolarından çıkan malzemelerin yüzeyindeki demir tuzları flaks olarak kullanılır. Kurutmadan hemen sonra malzeme çinko banyosuna daldırılır. Bazı malzemeler için geçerli olan bu tip çalışmalar, meydana getirdikleri büyük orandaki artıklar yüzünden günümüzde pek fazla geçerli olmamaktadır. Yüzeydeki demir tuzları, çinkoyle tepkimeye girdiklerinde sonuçta % 4 – 5 Fe içeren sert çinko (lapa) adıyla bilinen artıkların oluşmasına neden olmaktadır. Modern galvanizlemede ise asit ve demir tuzlarının yüzeyden kaldırılması öngörülmektedir. Bu amaçla asitten çıkan malzeme suda çalkalandıktan sonra çinko amonyum klorür çözeltisi olarak bilinen flaks yıkanır. Böylece sert çinko oluşumu azalır.

Flaks çözeltisi ya hazır flakslardan ya da $ZnCl_2 \cdot XNH_4Cl$ formülüne göre yapılır. Çizelge 3.1’de bazı flaks çeşitleri ve kullanım alanları verilmiştir. Amonyum klorür numarası ikiden büyük olduğunda termal olarak uygun değildir. Sıcak daldırma galvaniz banyosuna daldırıldığında kimyasal olarak büyük patlamalara neden olabilir. AKN numarası birden küçük ya da ikiden büyük olan flakslar galvaniz banyosuna yavaş daldırılmalıdır. Çünkü çelik yüzeyinde kalın kaplamalara neden olabilir. (Cook, 2003)

Çizelge 3-1 Flaks Çeşitleri ve Kullanım Alanları

İsim	Kimyasal Formül $ZnCl_2 \cdot XNH_4Cl$	Amonyum Klorür Numarası $AKN = \% NH_4Cl / \% ZnCl_2$	Genel Kullanım
Mono Salt	$ZnCl_2 \cdot NH_4Cl$	0,39	Sac Galvanizlemede
Double salt	$ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$	0,79	Genel Galvanizleme(Kuru)
Triple Salt	$ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$	1,18	Genel Galvanizleme USA
Quadraflux	$ZnCl_2 \cdot 4NH_4Cl$	1,57	Genel Galvanizleme USA
Pentaflux	$ZnCl_2 \cdot 5NH_4Cl$	1,96	Bazı Boru Ve Teller
Top Fluxes	X= 6, 7, 8 vb.	2+	Üst flakslar
Amonyum Klorür	NH_4Cl		Flaks çözeltisinde AKN’sı Yükseltilmiş üst flaks ilavelerinde

Teller çinko banyosuna girmeden önce flaks banyosuna daldırılır. Flaks çinko klorür ve amonyum klorür tuzlarının değişik oranlarda karışımından oluşur.

En yaygın kullanılan tipleri;

- Double salt yaklaşık % 56 Çinko klorür ($ZnCl_2$) ve % 44 Amonyum klorür (NH_4Cl)
- Triple salt % 46 Çinko klorür ($ZnCl_2$) ve %54 Amonyum klorür (NH_4Cl) karışımından oluşur.

Çizelge 3.2’de 1000 lt flaks banyosu hazırlama için gerekli toz flaks ve su miktarları verilmiştir. (Çelebi, 2008)

Çizelge 3-2 1000 lt flaks banyosu hazırlamak için gerekli toz flaks ve su miktarları

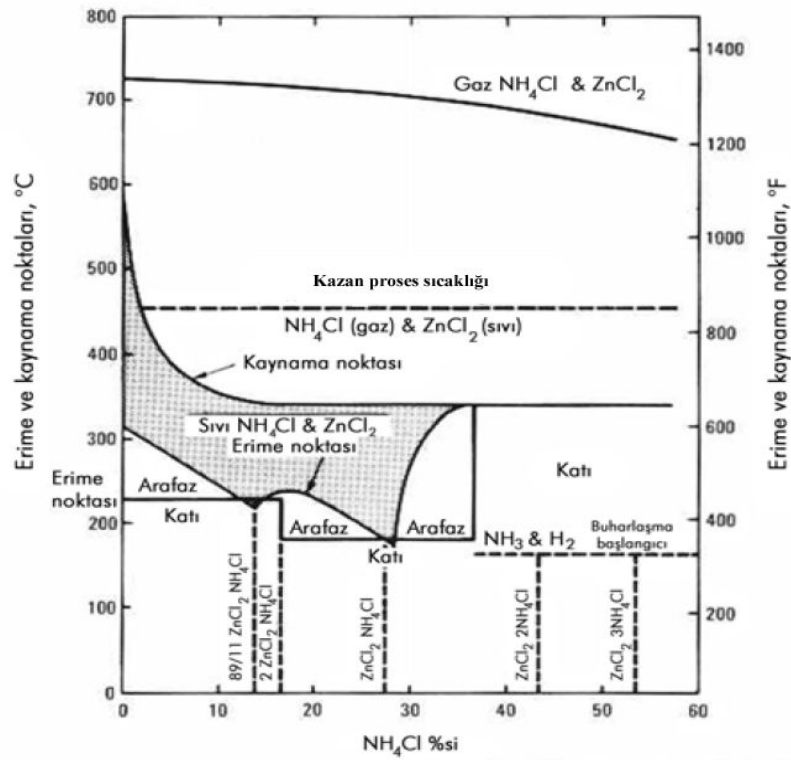
Banyo Yoğunluğu (Bé)	Flaks Miktarı	Su Miktarı
7	90	970
10	137	90
2	175	920
15	227	890
20	325	835
22	370	815
25	432	775
26	455	765
28	500	740
30	547	715
32	595	690
34	645	660
35	670	645

Islak galvaniz işleminde, erimiş çinko banyosunun yüzeyindeki flaks katmanı bu kirleticilerin giderilmesi ve çeliğin daldırıldığı, çinko banyosunun yüzeyindeki bu bölgenin oksitsiz halde tutulması için kullanılır. Flaks katmanı yüzeyde yüzer ve banyoya bir parça daldırıldığı zaman yüzeyinin erimiş flaksla ısıtılmasını sağlar. Flaks, galvaniz işleminin sıcaklığında kimyasal aktif köpüğün temizleme işlemini yüksek hızla yerine getirebilmesi için gerekli kimyasal dengeye sahip olmalıdır.

Erimiş çinko banyosunun yüzeyinde bir flaks katmanı sağlamak için genellikle çinko amonyum klorür kullanılır. Flaks katmanı hazırlamak için değişik yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden kapsamlı bir tanesi, çinko klorür monoamini teşkil ettirmek için amonyum klorür (sal amonyak) ile çinko oksit karıştırmayı içerir. Meydana gelen reaksiyonda hidrojen ve azot açığa çıkar ve flaks köpüklü bir hal alır. Tam etkili olması ve galvaniz işleminin yapıldığı koşullarda gaz oluşumunun en aza indirgenmesi için, flaks fazla amonyum klorür içermemelidir. Flaksın anormal şekilde hızla kimyasal yıkıma uğramasını engellemek için, flaksa hacimce % 1–2 gibi az miktarlarda gliserin ve diğer organik maddeler ilave edilir. Bu maddeler köpüklenme etkisini artırır, amonyak kaybını önemli derecede azaltır ve izolatör olarak iş görür. Çinko klorür – amonyum klorür karışımında mevcut olan amonyum klorür miktarı arttıkça kaynama noktası düşeceğinden (bkz. Şekil 3.5), 455 °C (850 °F) sıcaklıktaki erimiş tuz çözeltisinde bulunan amonyum klorür miktarı % 2–3’ ü geçmemelidir. Fakat etkili

işlev görmesi için çinko klorür – amonyum klorür üst flaksı normal olarak % 5–10 çözünmüş amonyum klorür içerir. Gaz çıkışını azaltmak için üstteki flaksın yüzey sıcaklığını düşürmek, çözünmüş amonyum klorür seviyesini en uygun değerde tutmak ve bu dengeyi mümkün olduğunca sabit şekilde tutmak gereklidir. [4]

Flaks banyosu amonyum klorür ve çinko klorür kimyasallarından oluşur. Kullanılacak flaksın hazırlanması için birçok yöntem mevcuttur. Yöntemlerden biri, amonyum klorür ve çinko asidi karıştırarak çinko klorürün monoamin formuna getirilmesi sağlanır. Bu reaksiyon sonucunda, hidrojen ve azot serbest kalırken flaks da köpük haline dönüşür. [4]



Şekil 3-5 Amonyum klorür - Çinko klorür Faz Diyagramı

Flaksın tamamen etkili olması için, hacmin % 9'dan az olmamak koşuluyla kullanılması gerekmektedir. Flaksın çok yüksek hızlarda kimyasal bozunması için, gliserin ve diğer organik maddeler genellikle hacmin % 12 kadar flaksa ilave edilirler. Bu maddeler köpürme işlemini artırırken dikkate değer amonyak kaybını da düşürürler ve ayırıcı görevini de üstlenirler. Çinko klorür ve amonyum klorür karışımının buharlaşma noktası amonyum klorür içeriği arttıkça ani düşüşler gösterir.

3.1.4.2 Flaks Yıkayıcılar

Kimyasal temizleme ve durulamanın ardından genellikle demir - çelik iş parçaları, pas oluşumunu önlemek ve metali galvaniz banyosuna hazırlamak amacıyla flaks yıkayıcılarla örtülürler. Bu sayede daldırma işlemi sırasında oluşan lapa (sert çinko) miktarı azalır. Bir flaks yıkayıcı, sulu bir çözeltinin içinde % 40 – 50 çinko klorür içermektedir. Ağır parçalarda çözeltinin 40 °C, hafif parçalarda 25 – 30 °C olması tavsiye edilir. Oda sıcaklığında ya da hafif ısıtılan çözelti bir miktar amonyum klorür veya gliserin, yağ ve karbonhidratlar içeren, % 12 civarında ıslatıcı yardımcıları içerebilirler. (Noble, 1994)

Flaks yıkayıcılar uygulandıktan sonra, iş parçaları 120 – 205 °C arasında sıcaklıklara ısıtılarak kurutma işlemi yapılır. Kurutma işlemi sırasında, yüzeyde mevcut klorürler ve oksitler flaksın bir kısmı ile reaksiyona girerler, geriye kalan flaks parçasının çinko banyosuna batırıldığında ıslatma işlemine yardımcı olmaya devam ederler. (Noble, 1994)

Tel yüzeyinin flaksla işlem görmesi çinko tüketim miktarı ve kül oluşumu üzerinde oldukça büyük öneme ve etkiye sahiptir. Bununla ilgili yapılan bir çalışmada elde edilen sonuçlar kısaca özetlenmiştir. Değişik konsantrasyonlarda, pH değeri 1,7–4,5 arasındaki flaks çözeltileri ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar:

- En düşük kül oluşumu ve çinko tüketimi PH değerinden bağımsız olarak Fe^{+2} iyonlarının bulunmadığı banyolarda gerçekleşmiştir.
- Flaks konsantrasyonunun yükseltilmesiyle kül oluşumu azaltılmıştır. Kül oluşumu ve çinko tüketimiyle ilgili optimum sonuç 400–500 gr/l flaks konsantrasyonlarında elde edilmiştir.
- 200 gr/l flaks konsantrasyonu ve maksimum 20 gr/l Fe^{+2} konsantrasyonunda kül oluşumunda düşük değerler elde edilmiş ancak çinko tüketiminde yaklaşık %5 artış olmuştur.
- Fe^{+2} konsantrasyonu 60–100 gr/l düzeyindeki flux çözeltisi ile Fe^{+2} içermeyen flaks çözeltisi arasında kül oluşumu 1,5–2,5 kez fazla ve çinko tüketimi %10-%17 yüksek gerçekleşmiştir.
- En kötü sonuçlar buharsız solüsyonlarda gerçekleşmiş ve kül oluşumu 3-5 kez fazla ve çinko tüketimi yaklaşık %12 gerçekleşmiştir.
- Kalite ve ekonomik etkinlik anlamında en uygun çözümün, flaks çözeltisinde pH değerinin 4-4,2; flaks sıcaklığının 70-80°C arasında olduğu ve Fe^{+2} değerinin maksimum 20 gr/l olduğu çözeltilerde yakalanmıştır. (Çelebi, 2008)

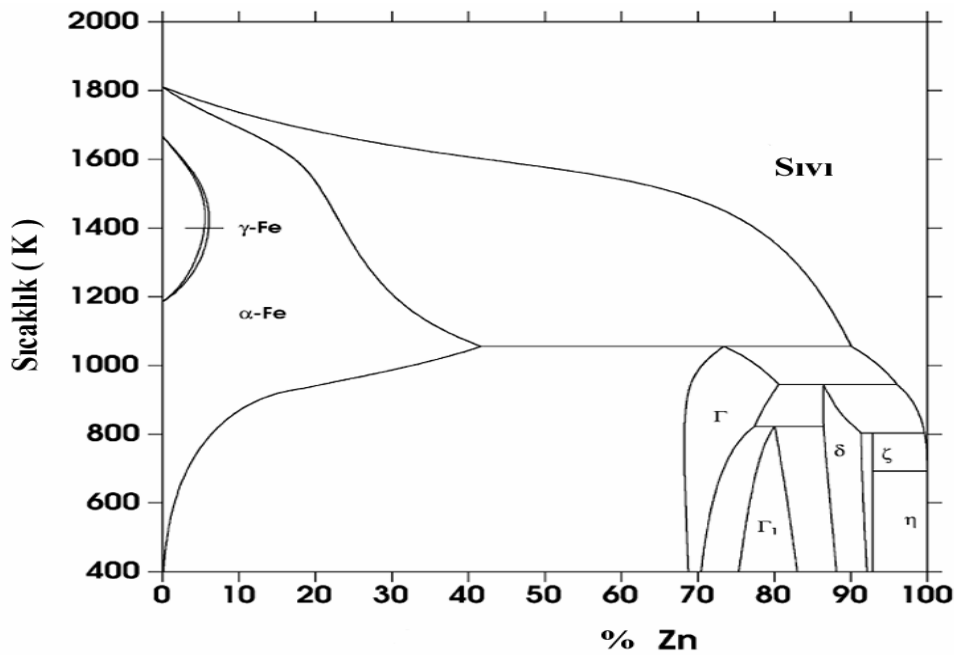
3.1.4 Kurutma

Flakslamadan sonra parçalar kurutma fırınında tutulur. Bu süre içerisinde malzeme yüzeyindeki flaks solüsyonu buharlaştırılır ve yüzeyde sadece kuru, ince flaks tabakası kalır. Bu işlem yapılmazsa malzemeler ocağa daldırıldığında patlamalar oluşur. Bu patlamalar çinko kaybının yanı sıra çevre kirliliğine neden olur. Ayrıca bu durum çalışanlara da tehlikeli bir ortam yaratmış olur. Galvaniz kaplama yapan kuruluşlar genellikle banyolarını ısıtırken dışarı çıkan egzoz gazlarını, kurutma fırınının ısıtılmasında kullanırlar. (Akçam, 2000)

Flakslanmış malzemelere kapalı bir haznede uygulanan kurutma işleminde ortam sıcaklığı 120 – 150 °C arasında olmalıdır. Bundan daha yüksek sıcaklıklarda flaks, ayrışma uğrar ve işlevini yitirir.

3.2 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşlemi

Galvanizleme; temizlenmiş, yağı giderilmiş çeliğin ergimiş haldeki çinko banyosuna daldırılarak yüzeyin çinko tabakası ile kaplanması işlemidir. Çinko, normal koşullarda 419,4 °C' ta ergir. Çinko banyosu sıcaklığı ise 450 °C civarındadır. 450 – 465 °C sıcaklıkları arasında galvanizleme işlemi yapılır. Daha yüksek sıcaklıklar hem çinko banyosu tankına zarar verir, hem de kötü galvanizlemeye neden olur. Banyoda artan sıcaklıkla oksidasyon hızlanacağı için çinko kaybı artar, banyo yüzeyi sürekli kirlenir. (Radeker, 1962)

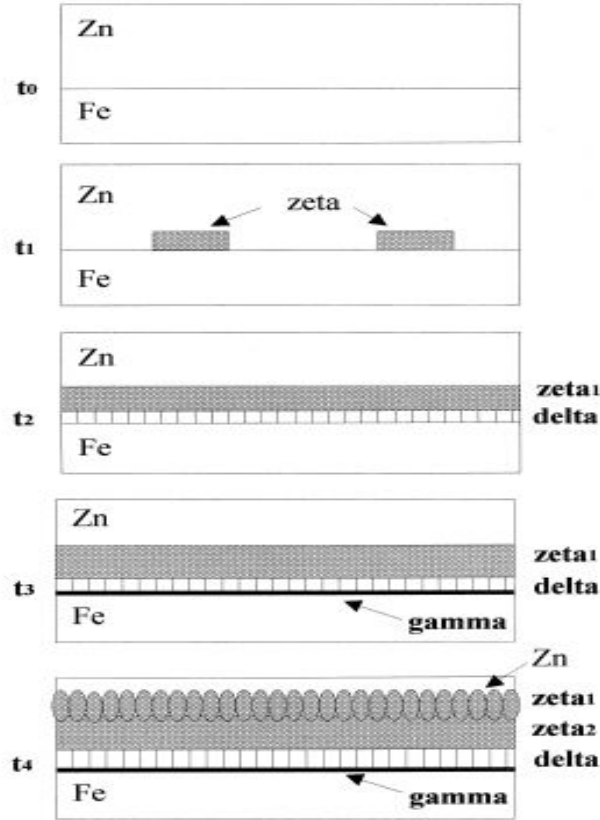


Şekil 3-6 Fe - Zn faz diyagramı

Şekil 3.6' de görüldüğü gibi alaşım içermeyen bir galvaniz banyosunda 450 ° C sıcaklıkta önce zeta fazı oluşmaktadır. Çizelge 3-3'de de görüldüğü gibi Zeta fazı (FeZn_{13}) ağırlıkça yaklaşık % 5- 6 demir içeriğine sahiptir. Bu faz 530 $\pm$ 10 °C sıcaklıkta sıvı çinko ve delta fazı arasında gerçekleşen peritektik reaksiyon sonucu oluşur. Zeta fazının kristal kafes yapısı monokliniktir. Mikro sertlik değeri 208 vickers'dir. Daha sonra delta fazı oluşur. Delta fazı (FeZn_{10}) ağırlıkça % 7–11,5 oranında demir içerir ve hekzagonal birim kafes yapısına sahiptir. Delta fazı 665 °C sıcaklıkta sıvı çinko ve gamma fazı arasında gerçekleşen peritektik reaksiyon sonucu oluşur. Mikro sertlik değeri 358 vickers'dir. Delta fazından sonra gamma₁ fazı çekirdeklenir. Gamma₁ fazı ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) kübik yüzey merkezli kafes yapısındadır. Bu faz 450 °C sıcaklıkta ağırlıkça % 17 – 19,5 demir içeriğine sahiptir. 550 $\pm$ 10 °C sıcaklıkta delta fazı ve gamma fazı arasında gerçekleşen peritektoid reaksiyon sonucu oluşur. Gamma₁ fazı delta tabakası ve gamma tabakası arasında sürekli bir tabaka olarak görülür. Uzun periyotlu alçak sıcaklıklarda da gamma₁ fazı oluşabilir. Gamma₁ fazının oluşmasından sonra gamma fazı teşekkül eder. Gamma fazı ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) kübik hacim merkezli kafes yapısına sahiptir. 450 °C sıcaklıkta ağırlıkça % 23,5 – 28 demir kompozisyonuna sahiptir. Bu faz sıvı çinko ve alfa demiri arasında 782 °C sıcaklıkta peritektik reaksiyon sonucu olarak oluşur. 665 °C, peritektik sıcaklık olup delta fazında çinko içerisinde maksimum demir çözünürlüğünü göstermektedir. Bu tabakaların daldırma süresine göre değişimi Şekil 3.7'da gösterilmiştir. (Marder, 2000; Galvinfo Center, 2007)

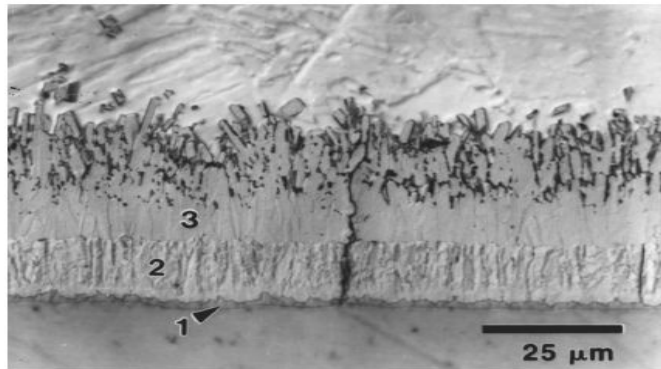
Çizelge 3-3 Sıcak Daldırma Galvanizleme Sonucu Oluşan Alaşım Tabakalarının Özellikleri ve Bileşimleri

Tabaka	Alaşım	% Demir	Ergime Noktası		Kristal Yapısı	Alaşım Karakteristikleri	Sertlik (Vickers)
			°C	°F			
Eta (η)	Zn(Fe)	0,03	419	787	Hekzagonal	Yumuşak, Sünek	52
Zeta (ζ)	FeZn_{13}	5,7–6,3	530	986	Mono klinik	Sert, Sünek	208
Delta (δ)	FeZn_{10}	7,0–11,0	530–670	986–1238	Hekzagonal	Gevrek	358
Gamma ₁ (Γ_1)	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	18,0–20,0	550	1238–1436	Kübik Yüzey Merkez	Sert, Kırılgan	505
Gamma (Γ)	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	20,0–27,0	670–780	1238–1436	Kübik Hacim Merkez	İnce, Sert, Kırılgan	326
Çelik	Fe(Zn)	99+	1510	2750	Kübik Hacim Merkez	---	104



Şekil 3-7 Alaşım içermeyen sıcak galvaniz banyosuna daldırılmış çelik üzerinde gelişen tabakaların zamana göre oluşumu, $t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$

Reaksiyonun başında zeta fazı yüksek büyüme hızı gösterir. Bir süre sonra delta fazı çok hızlı büyümeye başlar. Gamma fazı en düşük büyüme karakteristiği gösterir. Delta fazının gevrek olması, soğuk şekillendirme sırasında alaşım tabakasının çatlamasına neden olur; kaplamanın çekilebilirliğini azaltır ve sorun çıkarır. Şekil 3.8’de alaşımsız banyo içerisine daldırılmış bir çelik malzemenin kesiti görülmektedir. (Marder, 2000)



Şekil 3-8 450 °C sıcaklıkta 300 saniye galvanizlenmiş çelik üzerinde oluşan mikro yapılar (1) gamma , (2) delta , (3) zeta fazları

Galvanizleme işleminde parça üzerinde teşekkül eden kaplamanın ağırlığı bazı proses değişkenlerine bağlıdır. Bunlar; çinko kalitesi ve banyo bileşimi, banyo sıcaklığı, daldırma süresi ve çekme hızıdır. (Marder, 2000)

3.3 Sıcak Daldırma Galvanizleme Sonrası İşlemler

Malzemeler çinko banyosuna daldırıldıktan sonra şu işlemlerden geçirilir: Banyodan çıkarma ve durulama, sıyırma, su verme, istifleme ve depolama işlemleridir.

3.3.1 Banyodan Çıkarma Ve Durulama

Malzemenin banyoya daldırılışı kadar banyodan çıkışı da önemlidir. Çünkü Zn - Fe alaşım tabakası üzerinde saf Zn tabakası kaplanması malzemenin banyodan çıkarılışı sırasında oluşur. Malzeme banyodan çıkmadan önce banyo yüzeyi üzerindeki küller iyice temizlenir. Daha sonra daldırmanın tersine malzeme, çinko banyosundan yavaş çıkarılır. Ortalama çekiş hızının yaklaşık 4–5 m/dak. olması gerekir. Uzun malzemeler burada da sorun yaratabilir. Üretim akışının engellenmemesi için bu tür malzemeleri banyodan daha hızlı çıkarılmaları gerekebilir. Malzeme banyodan yavaş çıkarılarak, malzemenin üzerinde biriken kaplama fazlası çinkonun dökülmesi sağlanır. Aksi halde malzeme yüzeyinde kalan fazla çinko soğutma suyunda donar ve dolayısıyla biçimli olmayan bir kaplama elde edilir. Minimum kalınlıkta düzenli bir kaplama elde edebilmek için, banyodan parçayı yavaşça çıkardıktan sonra santrifüj kontrollü bir hızla yapılmalıdır. Bu sayede maksimum durulama yapılabilir. Genellikle iki hızlı kaldırma, hızlı daldırma ve yavaşça çıkarmaya olanak sağladığı için daha çok tercih edilir. Banyodan çıkarma hızı, alaşımlanmamış çinko tabakasının kalınlığını belirler ve işlemin türüne göre değişiklik gösterir. Çoğu parça için optimum çıkarma hızı 1,5 m/dak'dır. (Noble ve Lee, 1994)

Uzun parçaların çıkarılma işleminde, çıkarma işlem zamanım üretim hızına yaklaştırmak için daha yüksek hızlara gereksinim duyulur. Eğer mümkünse bu olayın üstesinden gelmek için banyoya daldırma ve çıkarma işleminde özel jig elekler ve taşıyıcılar kullanılması istenir. Banyodan çıkarma işlemi, yüzeyde kalan fazla çinkonun rahatça durulanması ve alaşımlanmamış çinko tabakasının düzgün dağılım göstermesi için bunları sağlayan hızın üstüne çıkılması arzu edilmez. Daha hızlı banyodan çıkarma işlemlerinde, fazlalık olan çinko katılaşmaya kadar yüzeyden banyoya doğru akacak ve kaplamanın süreksiz ve pütürlü, topaklanmış olmasına yol açacaktır. Fazlalık olan çinko parçanın ömrünü kesinlikle uzatmaz; önemli olan kaplamanın en ince yerinde dahi koruma yapmasıdır. (Noble ve Lee, 1994)

3.3.2 Sıyırma

Malzemelerin birçoğu flaks tarafından kirletilmesin diye temiz bir çinkodan çekilir. Hâlbuki bir flaks tabakası içinden çekmek, çinkoyu siler ve daha yüksek çekme hızlarında daha düzgün kaplama sağlanmış olur. Bu durum sadece parçalardan flaks kalıntılarının giderilebileceği yerlerde uygulanabilir. Bunun örnekleri; dökümler, içi boş malzemeler, teller vb. ürünlerdir. Bunlar suya hızlı batırıldıktan sonra dahi kurumalarını sağlayacak kadar ısıya sahiptirler. Sürekli tel ve elek galvanizlemede olduğu gibi, kuru ön flakslama işleminin kullanıldığı özel işlemlerde sıyırma, çinko yüzeyi üzerindeki özel bir odun kömürü tabakasıyla gerçekleştirilir. Tel, düşey olarak bu tabaka içinden geçerek banyodan çıkar ve tabakanın sıyırma etkisi düzgün bir kaplamanın elde edilmesine yardım eder. (Decker, 1991)

3.3.3 Su verme

Galvanizleme işlemi tamamlanıp malzeme çinko banyosundan çıkarıldıktan hemen sonra hızla ortam sıcaklığına inerek yüzeydeki çinko örtüsü katılaşır. Katılaşma ya da soğutma hızı kaplama yüzeyine etki eder. Suda, havada veya yağda soğutma; farklı soğutma hızı gösteren soğutma yöntemleridir. Parça soğuk suda soğutulursa, soğutma çok çabuk olur ve parça yüzeyi pürüzlü bir görünüş alır. Yüzey düzgünlüğünün önemli olduğu malzemelerin galvanizleme işleminde suda soğutma uygulanmamalıdır. Havada soğutma daha düzgün yüzey sağlamasına rağmen, tozlu ortamda uygulanması iyi sonuç vermez. Parça iç ve dış yüzeyinin parlak olması istenen hallerde kısmi suda soğutmadan iyi sonuç alınır.

Bu durumda parça iç kısmına soğuk su doldurulursa dış yüzey parlak, dış kısım suya daldırılırsa iç yüzey parlak olur. Bu yöntem sayesinde havada soğutma ile suda soğutma arasında bir soğutma hızı elde edilir. (Decker, 1991)

Su verme işlemi aynı zamanda flaks artıklarını giderip korozyon tehlikesini önlemek ve kaplamayı yerleştirmek için uygulanır. Kaplamanın düzgünlüğünü sağlamak için suya az miktarda sabun ve yağ ilave edilir, malzemenin flaks tabakasından çekildiği ve flaksın parça ile taşındığı durumlarda daldırma suyu aşındırıcı tuzların birikmesini önlemek için sık sık değiştirilmelidir. (Decker, 1991)

3.3.4 İstifleme ve Depolama

Şekillendirilmiş parçalar, levhalar, köşebentler vb, parçalar galvanizlemeden hemen sonra istiflenir. Burada parçaların yakın teması nedeniyle soğuma yavaş olursa kaplamanın lekelenmesi (bozulması) tehlikesi vardır. Yapılacak iş çok büyük istifler yapmamak veya parçalar arasında boşluklar bırakmamaktır. Depolamada en önemli konu ıslak koşullardan kaçınmaktır. Ürün, uygunsuz koşullarda depolanır ve taşınırsa henüz müşteriye ulaşmadan ıslak depolama lekesi veya pas lekesi denen bir tür korozyon hücumuna uğrar. Islak depolama lekeleri, sıkı paketlenmiş galvanizli yüzeylerin arasında su filmi ya da damlası nedeniyle meydana gelir. Bir kez hücum başladı mı hızla ilerler. Çirkin beyaz lekeler malzeme üzerinde birkaç gün içerisinde görülebilir ve devamında birkaç hafta içerisinde de kaplama tamamen kırılır ve çelik paslanır. (Decker, 1991)

4 SICAK DALDIRMA GALVANİZLİ ÇELİK YÜZEY KALİTESİNE ETKİ EDEN PARAMETRELER

Son birkaç yıl içerisinde sıcak daldırma galvanizlemede kalite – maliyet oranını geliştirmek için birçok araştırma yapılmıştır. Sıcak daldırma galvanizlemede kalitenin anlamı çelik içerisindeki fosfor ve silisyum tarafından etkilenen Fe-Zn reaksiyonlarına bağlı olarak uygun kalınlık, iyi mekanik özellikler, iyi korozyon direnci ve iyi görünen yüzey akla gelmektedir. Banyo akışkanlığından etkilenen, çekme esnasında çinkonun toplanmasına bağlı olarak gerçekleşen çinko tüketimi ve Fe-Zn reaksiyonlarının gerçekleşme biçimine göre harcanan çinko maliyeti ifade etmektedir. (Li, vd., 2008)

Çelik telin yüzey kalitesine; çeliğin içyapısının, flakslama işleminin, çinko banyosu bileşiminin, galvanizleme süresinin, galvanizleme sıcaklığının, galvanizleme daldırma/çekme hızlarının ve galvanizleme sonrası yapılan işlemlerin etki ettiği görülmektedir.

4.1 Çeliğin İçyapısındaki Elementlerin Galvanizli Çeliğin Yüzey Kalitesine Etkileri

Esas metalde bulunan alaşım elementleri ve safsızlıklar, galvaniz kaplamanın yapısından ve ağırlığından bağımsızdırlar. Ancak çalışma sıcaklığı ve daldırma süresi ile alaşımsız çinko tabakası kalınlık oranlarını belirlerler. Böylece tüm galvaniz kaplamanın görünümünü ve kırılmasını etkilemektedir.

4.1.1. Karbon

Çelikte bulunan C miktarının % 0,20'ye kadar olması normal galvanizleme sıcaklığında çalışıldığında çinko kaplama üzerinde görsel bir özellik değişikliğine yol açmamaktadır. C miktarının %0,20'nin üzerinde olması durumunda, özellikle %30'un üzerinde C miktarının olması ergimiş çinko ile çelik arasındaki reaksiyonun ivmelenerek artmasına yol açmaktadır. Karbonun çelik içinde bulunma şekli önemlidir. Perlit, martenzitik ve diğer homojen yapılardan daha büyük reaksiyonlar olmasını sağlar. Çözülebilir karbon miktarının azalmasıyla çelik üzerinde patlak yapı miktarı artar. Çelik içerisinde karbon, patlak yapının oluşmasını engeller. Çelik içerisindeki karbon azaldığı zaman kaplama sertliği oranı artar. Böylece çelik içerisindeki karbon Fe-Zn birleşimlerinin büyüme karakteristiklerini etkiler. (Noble, 1994)

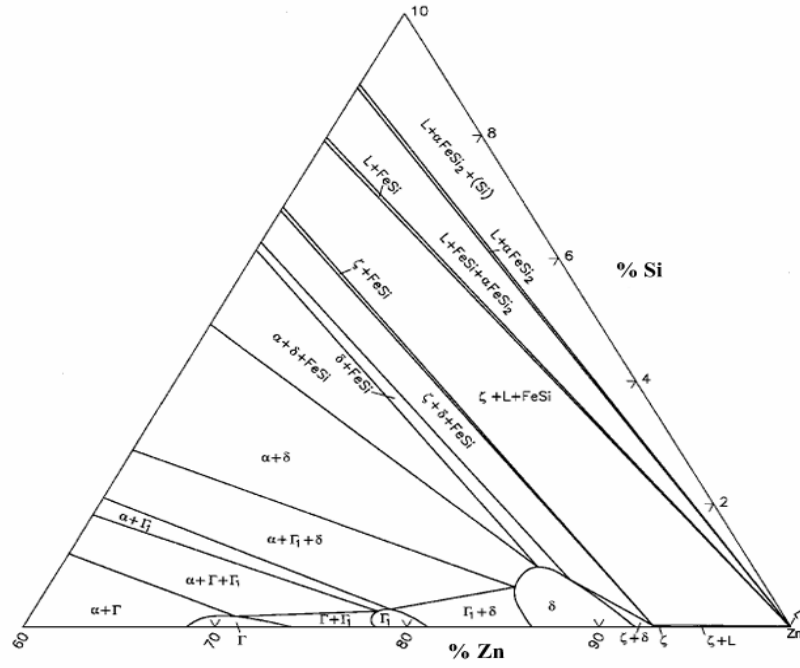
4.1.2. Silisyum

Çelikte normal bulunan elementler arasında çinko - demir reaksiyonuna en güçlü etkiyen elementtir. %0,02 Si'nin altındaki miktarları çok az bir etki gösterir. Ancak miktar %0,09'a ulaştığında çok hızla artan bir şekilde çinko demir üzerine saldırır ve bu noktadan %0,25'e kadar aynı hızlarda devam eder. Dengeli bir galvaniz kaplama, esas metal olan çelikteki Si miktarı % 0,15 – 0,25 arasında elde edilir. Bazen % 0,25 Si miktarına kadar normal kaplamalar elde edileceği düşünülürken özellikle % 0,09 Si civarında aşırı alaşım tabakası oluşur ve mat, gri bir görünüm elde edilir. Silisyum miktarı % 0,25 den büyük olduğu zaman kaplama kalın ve düzensiz olur. Çelikler yüksek miktarlarda silisyum içerdiği zaman gamma tabakası oluşmaz. (Şekil 4.2) Kaplama gri renkli ve aşırı kırılımandır. Kaplamanın çelik yüzeyine yapışkanlığı düşüktür ve kaplama çelik yüzeyinden kolayca kalkabilir. Silisyumun tepkiselliğini kontrol etmek için çelik içerisine çok az miktarlarda nikel, bizmut, titanyum, mangan, krom, vanadyum ve kobalt gibi elementler ilave edilmektedir. (Tang, 2008).

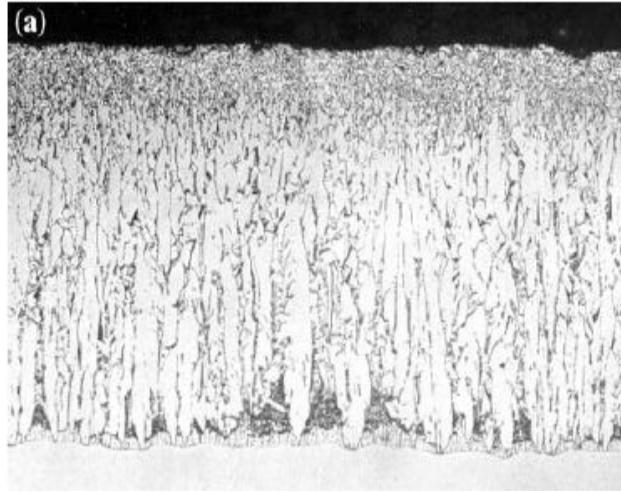
Çelik yapısında bulunan silisyumun çözünmesi ile kaplama tabakası içinde bulunana gamma ve γ_1 fazları karışır. Kaplama tabakasında bulunan zeta kristallerinin morfolojisini değiştirerek delta tabakasının sıvı içine maruz bırakır. Delta fazın ve sıvı fazın uyumsuzluğu sonraki fazın dağılmasına sebep olur. (Tang, 2008).

Çelik içerisindeki silisyumu kontrol edilemeyen kaplama, zayıf korozyon direnci ve delaminasyon (tabakalar halinde dizilim) gibi istenmeyen zararlı kaplama özellikleri üzerinde etkileri vardır. Bu etkiler sandelin etkisi olarak bilinir.

Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi üçlü faz diyagramında FeSi fazı ile beraber zeta fazı bir arada bulunabilir. Ancak sıvı çinko ile delta fazının bulunması mümkün değildir. Silisyum gamma ve zeta fazları içerisinde çözünmez. γ_1 ve delta fazlarında silisyumun çözünürlüğü tahmini olarak % 0,3 ile % 1 arasındadır. Sıvı içerisinde silisyum içeriğinin artmasıyla çinko sıvısı içinde Fe çözünürlüğü azalmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda %0,4 üzerinde silisyum içeren çelikler üzerinde, zeta, delta ve gamma fazlarının oluşturduğu ve bu fazların büyüttüğü kalın bir kaplama yapısının meydana geldiği ispatlanmıştır. 60 saniye ve daha az sürelerde yapılan daldırma sonucunda normal bir yapının ancak 2 dakika ve üzerinde yapılan daldırma sürelerinde ise delta kristalleri üzerinde zeta kristalleri iri yapılı olarak oluşmaktadır. Böylece delta fazı sıvı çinkoya maruz kalmaktadır. Delta fazı dağılmaya başlamakta ve dağılan delta kristalleri ile birlikte sıvı ve zeta, FeSi karışımına dönüşmektedir. (Tang, 2008)



Şekil 4-1 450 °C'de Zn-Fe-Si üçlü faz diyagramı



Şekil 4-2 % 0,35 Si içeren çelik yüzeyinde reaktif kaplamanın ve kaplama /alt tabaka ara yüzeyinde dağılmış delta ceplerinin gelişimi görülmektedir.

4.1.3. Manganez

Normalden yüksek Mn içeriği, normal galvanizleme sıcaklıklarında demire çinkonun saldırısı artış gösterir. Ancak, aynı zamanda Si içeriğinin de yüksek olması istenmeyen aşırı reaksiyon hızlarına neden olur. Böyle çeliklerde hem Si miktarının hem de Mn miktarının yüksek olması arzu edilmez. (Noble, 1994)

4.1.4. Fosfor

Bu element normalde demir ve çelikte mekanik özellikleri arttırmak için bulunmalarına karşın, çok az miktarda bulunmaları sonucu demir - çinko reaksiyonuna dikkate değer bir etki yapmazlar. Ancak çelik içerisinde bulunan fosforda silisyumla benzer özellikler göstererek yüksek miktarlarda bulunması sonucu ayrışmalara ve dolayısıyla da yüzeye yakın kısımlarda ergimiş çinkoya saldırarak, koyu ve kaba bir kaplama yapısının galvaniz yüzeyinde oluşmasına neden olur. Karbon, Ti ve Nb gibi elementler ile karbür oluşturduğunda çelik içerisindeki fosfor patlak yapının oluşmasını engeller. (Li, vd., 2007)

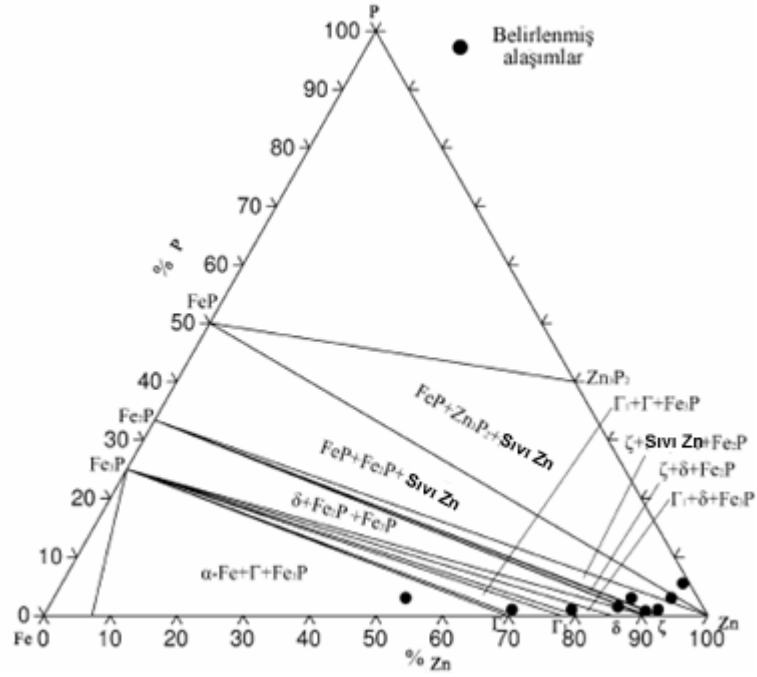
Çelik içindeki fosforunda kaplama kalınlığı üzerinde çok önemli bir etkisi vardır. Silisyum eşdeğeri;

$$SE=Si+2,5P$$

olarak formüle edilmiş olup fosfor değeri yaklaşık olarak % 0,04 üzerine çıktığı zaman 2,5 olan değer 5 veya 10 olabilir. Böylece fosfor bazı düşük alaşımlı çeliklerin yüksek silisyumlu çelik gibi davranmasına sebep olarak kalın kaplama oluşmasına neden olur. (Zervoudis, vd., 2005)

Fosforun çelik yapısı içerisinde tane sınırlarına yayılarak Fe - Zn ara yer difüzyonunu engellediği ve galvaniz kaplamasının içerisinde düşük miktarlarda demir bulunmasına sebep olduğu bulunmuştur. Böylece fosfor Fe-Zn alaşımlarının oluşmasına engel olmaktadır. (Li ,vd., 2007)

Şekil 4.3'de de görüldüğü gibi yapılan araştırmalar sonucunda Fe-Zn bileşimleri (zeta, delta, γ_1 ve γ) ve sıvı çinko içerisinde fosforun çözünürlüğü 450 °C'de sınırlıdır. Fe_2P bileşiği zeta ve delta fazında, Fe_3P bileşiği zeta, γ_1 , γ ve ϵ fazında bulunmuştur. Sıvı çinko Fe_2P ve FeP fazları ile dengededir. 450 °C'de Zn-Fe-P üçlü faz diyagramında bulunan zeta, delta, γ_1 ve γ fazlarının Fe-Zn, Fe-P ve Zn-P ikili alaşımlarından önemli bir farkı yoktur. (Li, vd., 2007)



Şekil 4-3 450 °C' de Zn-Fe-P üçlü faz diyagramı

4.1.5. Krom

Krom; çelikte ya da demirde bulunma miktarına bağlı olarak, çözünme saldırısını artırır veya azaltır. Dökme demire %0,60 Cr ilavesi, demir içermeyen krom ile destekleyerek saldırısının iki kat daha fazla olmasını sağlamaktadır. Buna karşın Cr miktarının % 4 – 9 olması saldırının azalmasına yol açar. Kromca zengin olan paslanmaz ve ısıya dayanıklı çeliklerin esasen az karbonlu çeliğin davranışı ile aynı özellikleri gösterir.

4.1.6. Nikel

%5 – 6 Ni bulunması çinko saldırısını azaltır veya tamamen engeller. Çelik yapısındaki mevcut Ni alaşım tabakalarının oluşum sıcaklık aralığını genişletir. Örneğin %5 Ni varsa 440–550°C aralığında alaşım tabakaları oluşurlar.

4.1.7. Hidrojen

Galvanizleme işleminde kullanılan demir ya da çelikte hidrojen mevcudiyeti zararlıdır. Galvaniz sıcaklıklarında, çıkan gazlar, galvaniz tabakaları boyunca çıkarlar ve pulların düzgün oluşmasını bozarak alaşım tabakalarının yırtılmasına yol açarlar. Hidrojen, ayrıca yüzeydeki çinko tabakasının koyulaşmasına ve gri renk almasına yol açar.

4.2 Çinko Banyosunun Bileşimi Ve Alaşım Elementlerinin Yüzey Kalitesine Etkileri

Sıcak daldırma galvaniz kaplamasının gelişiminde fosfor ve silisyumun kritik değerlerinin negatif etkisini yok etmek için birçok metot geliştirilmiştir. Bu negatif etkileri kontrol etmek için çelik yüzey pürüzlülüğü, daldırma zamanı, banyo sıcaklığı, banyoya alaşım elementlerinin etkileri incelenmiştir. Sıcak daldırma galvaniz banyosuna nikel, bizmut, alüminyum, kalay, titanyum, vanadyum, mangan, kobalt, kadmiyum ve krom gibi alaşım elementi ilave etmenin silisyum ve fosforun neden olduğu reaktifite üzerinde çok büyük etkisinin olduğu görülmüştür. Aşağıda alaşım elementlerinin etkileri anlatılmaktadır. (Zervoudis, vd. 2005; Tang, 2007)

4.2.1 Alüminyum

Alüminyum sürekli galvanizleme banyolarına ilave edilen en etkin alaşım elementlerinden birisidir. Bu element geleneksel flakslarla uyum sağlayamadığından genel galvanizlemedeki kullanımı düşük seviyelerle sınırlı kalmaktadır. Banyodaki alüminyum konsantrasyonun % 0,02 kadar az olması süzülmesini geliştirirken galvaniz kaplamanın parlaklığının da artmasını sağlar. Yüksek miktarlarda (%0,5 – 1,0) alüminyumun varlığı, bir yavaşlatıcı harekete ve düşük miktarda çinko kaplamasına neden olur.

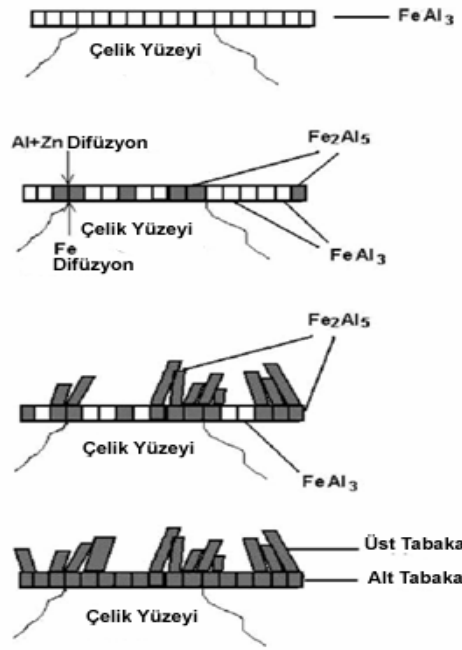
Alüminyum içeren banyoya çelik malzeme daldırıldığı zaman çelik yüzeyi ile çinko arasında gerçekleşen reaksiyonlar üç adıma ayrılabilir.

- 1- Banyoya daldırılan çelik yüzeyinden Fe çözünmesi
- 2- Çelik yüzeyinde Fe-Al arayüzey tabakasının çekirdeklenmesi
- 3- Arayüzey tabakasının büyümesinin kontrolü ve difüzyonu

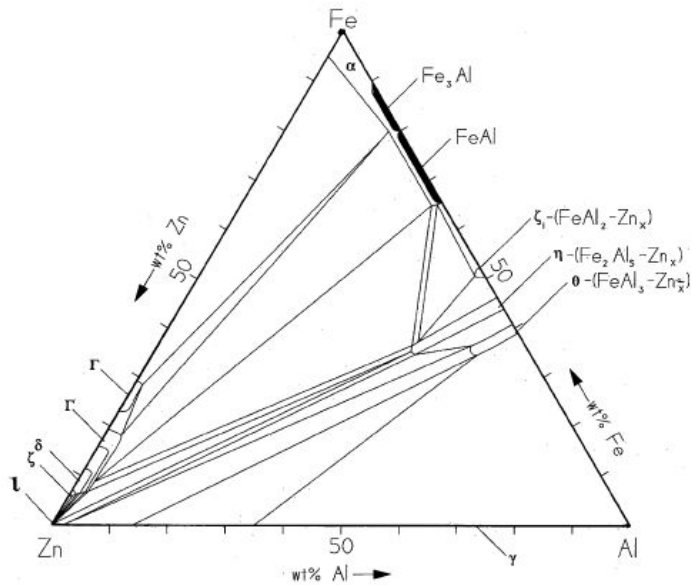
İlk iki adım çelik banyoya daldırıldıktan sonra 1 saniye içinde gerçekleşmektedir. Bu sebepten Fe-Al arayüzeyinin oluşum mekanizması ve kinetiği tam olarak anlaşılamamaktadır. Fe-Al arayüzeyinin oluşumu çinko banyosu içindeki alüminyum içeriğine, reaksiyon zamanına, banyo sıcaklığına ve alüminyumun etkisine bağlıdır. (Kaye, vd., 2005; L.Chen, vd., 2008)

Banyoya çok az miktarlarda % 0,05 alüminyum ilavesi % 0,4 ve üstü silisyum içeren çeliklerde de etkilidir. 450 °C sıcaklıkta alüminyum içeriği %0,14 seviyesini geçtiği zaman kaplama/alt tabaka ara yüzeyinde bir tabaka gelişir. Bu tabaka sıvı çinko ile çelik yüzeyin direkt olarak etkileşimi engeller. Al içeriğine göre Fe-Al ve Fe-Al-Zn ara yüzey tabakaları oluşur. Bu tabakalar $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , $FeAl-Zn_x$, $Fe_2Al_5-Zn_x$, $FeAl_3-Zn_x$ intermetalik bileşikleridir. (Şekil 4.5 ve 4.6) Bu kararlı bileşiklerin var olması nedeniyle kırılğan Fe-Zn

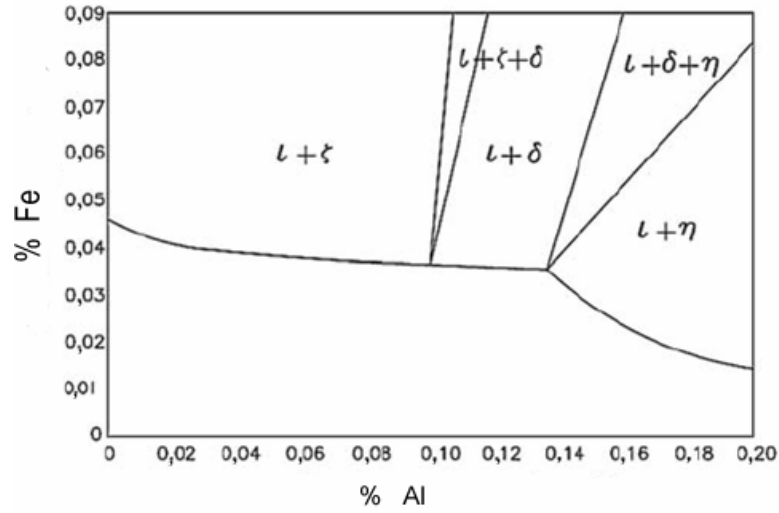
bileşimlerinin oluşması zor veya mümkün değildir. Böylece alüminyum, eta fazının kristalleşmesine yardımcı olur. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da görüldüğü gibi sıvı çinko içerisinde alüminyum seviyesi sıfırdan % 0,136’ya kadar arttığı zaman dengedeki intermetalik bileşik hızlı bir şekilde ζ -FeZn₁₃ fazından δ -FeZn₁₀ fazına ve η -Fe₂Al₅ fazına dönmektedir. Alüminyum içeriği daha da fazlaştığında θ -FeAl₃ fazı meydana gelmektedir. Alüminyum içeren sıvı, çinko banyosu metali ve banyo içerisindeki donanımlar için fazla koroziftir. (Vourlias, vd. 2004, Kaye, vd., 2005; Tai. 2006, Tang, 2008)



Şekil 4-4 % 2 alüminyum içeren galvaniz banyosunda engelleyici arayüzey tabakanın oluşumunun şematik gösterimi



Şekil 4-5 Fe -Zn-Al faz diyagramı



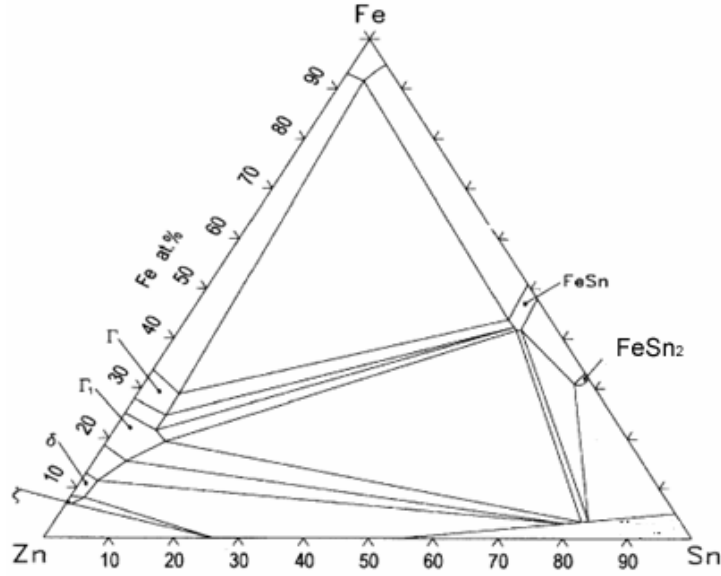
Şekil 4-6 Zn-Fe-Al üçlü faz diyagramının Zn zengin köşesi

Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi % 2 alüminyum içeren bir galvaniz banyosuna çelik malzeme daldırıldığı zaman iki Fe-Al intermetalik fazı oluşmaktadır. İlk önce FeAl_3 fazı oluşur. Daha sonra uzun reaksiyon süresince $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ fazına difüzyon olarak dönüşür. Son oluşan mikroyapı $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ fazı şeklindedir. FeAl_3 ve $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ intermetalik fazları metal yüzeyine göre yönlenmişlerdir. Bu Fe-Al intermetalik fazları 2 saniyelik bir reaksiyon süresinde kuluçlanma ve çekirdeklenmelerini tamamlayarak oluşurlar. Oluşan Fe-Al intermetalik tabakalarda iki tabakadan meydana gelmektedir. Bunlar sıkı, iyi kristalleşmiş alt tabaka ve kaba, sıkı olmayan üst tabakadır. (Mcdermid, vd.,2007; Chen, vd., 2008)

4.2.2 Kalay

Galvanizleme banyosuna kalay ilave edilmesi kaplamanın görünümünü belirgin bir şekilde etkilemektedir. Özellikle kurşunun da mevcut olduğu durumda kaplamanın çiçeksi görünümü gelişmekte ve yüzey parlaklığı oldukça artmaktadır. (Sebisty ve Palmer 1961) Sıcak daldırma galvanizleme banyosuna kalay ilavesinin etkisi sıvı çinko metali ve intermetalik fazlar arasında bir bariyer (FeSn veya FeSn_2) oluşturarak Fe-Zn reaksiyonlarını oluşmasını engeller. % 0,5 Si içeren çeliklerin galvanizlenmesi sırasında çeliğin tepkiselliği banyoya % 5 kalay ilave edilerek kontrol edilebilir. Şekil 4-7' de görüldüğü gibi kalay oranı arttığı zaman delta ve γ_1 fazı içerisinde kalay çözünürlüğü yaklaşık % 2,2 – 7 arsında değişmektedir. Yüksek sıcaklıklarda sıvı ile beraber kalayın katı eriği γ fazı içinde bulunabilir. (Tang, 2003)

Banyoya sadece nikel ilavesi ile sağlanan tepkisellik kontrollüğü nikel ve kalayın beraber ilave edilmesi ile uzatılabilir. Bu ikili alaşım içerisine bizmut ilavesi de gerçekleştirilirse banyo akışkanlığı ve çinko toplanması da etkilenir. Kalay ilavesi banyo akışkanlığını etkiler. Şekil 4-13’de görüldüğü gibi Ni-Sn-Bi ve Sn-V-Bi gibi üçlü alaşım ilaveleri yüksek silisyum içeren çeliklerde de kaplama kalınlığını kontrol ederek düz-pullu yüzeyler elde edilmesini sağlarlar. (Zervoudis, 2005)

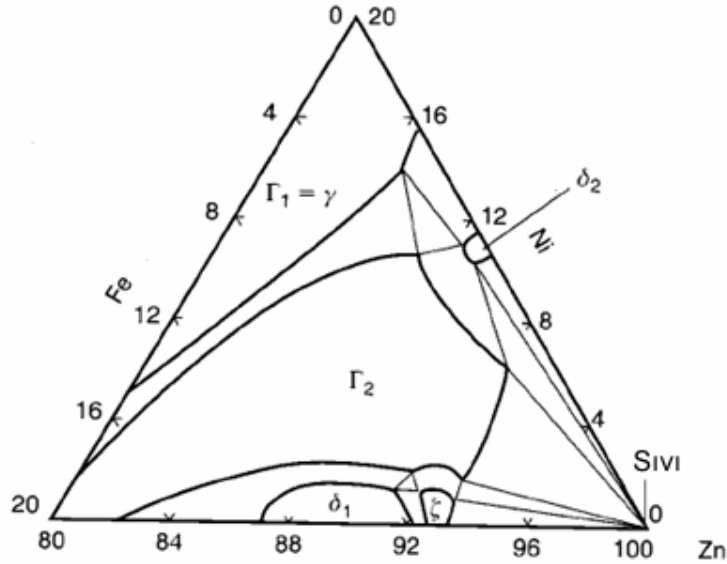


Şekil 4-7 Çinkoca zengin Zn-Fe-Sn üçlü faz diyagramı

4.2.3 Nikel

Galvaniz banyosuna nikel ilavesi 1980’li yıllarda keşfedilmiştir. Nikel ilavesi intermetalik fazların büyümesinin kontrolüne yardım etmektedir. Yaklaşık % 0.25’ye kadar silisyum ve fosfor içeren çeliklerin galvanizlenmesinde genel galvanizleme banyolarına ilave edilen % 0,05–0.06 oranındaki nikelin kaplama kalınlığının düşürülmesinde ve kaplama görünümünün geliştirilmesinde oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Nikel banyo akışkanlığını arttırmakta olup çelik malzemeyi banyodan çıkarma esnasında çelik malzeme üzerinde fazla çinko toplanmasını azaltmaktadır. Nikel çinko kaplamaları uniform saten-metalik bir görünüm sağlamaktadır. Böylece kaplama kalitesi artmaktadır. Düşük nikel ilavelerinde (% 0,02) kaplama kalınlığı, kaplama yapısındaki değişimlerden daha çok banyo akışkanlığından etkilenir. Ancak yüksek nikel ilavelerinde ise kaplama kalınlığı hem banyo akışkanlığından hem de intermetalik fazların büyümesinin kontrolünden etkilenir. 2003 yılında yapılan bir araştırmada Avrupa, Amerika ve Japonya’daki galvanizcilerin % 52 si galvaniz banyosuna nikel ilave etmektedir. (Zervoudis, vd. 2005)

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi banyoya % 0,06 dan az nikel ilave edildiği zaman zeta fazı oluşmaktadır. % 0,06'dan daha fazla ilave edilirse γ_2 fazı oluşmaktadır. % 2 nikel ilave edildiğinde δ_1 - FeZn₉ fazı, % 1 ilave edildiğinde zeta- FeZn₁₃ fazı oluşmaktadır. Bunlara ek olarak % 0,5 den daha az demir çözüldüğü zaman ve nikel ilavesi arttırıldığında δ_2 - NiZn₉ fazı oluşmaktadır. Bu faz galvaniz banyosu içinde denge intermetalik bileşimi olarak zeta fazının yerini almaktadır. Bunun sonucunda uzun olmayan serbest çinko tabakaları içindeki zeta kristallerinin patlaması termodinamik olarak istenen bir işlemdir. Böylece kaplama kalınlığı normal olmakta ve kaplama yüzeyi parlak olmaktadır. Silisyum içeren çeliklerde alaşım tabakalarındaki bozukluğu nikel onarmaktadır. (Reumont, vd.,1997; Tang, 2007)



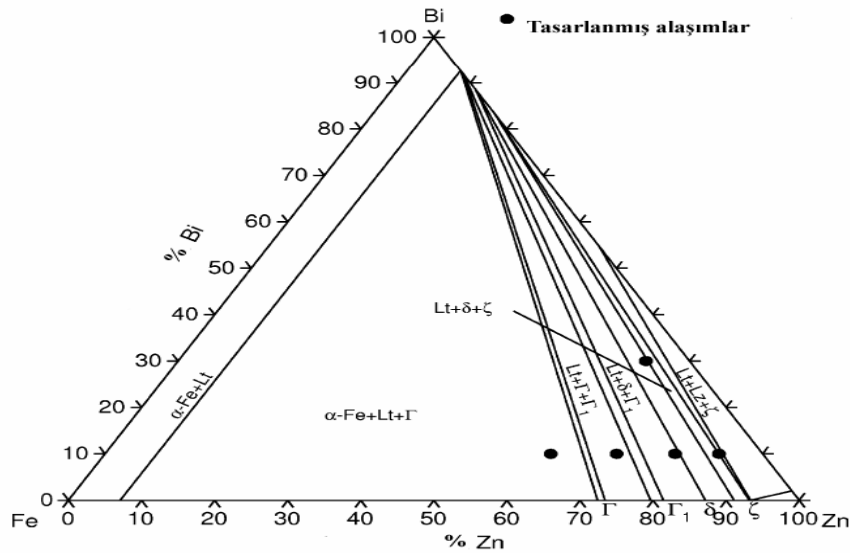
Şekil 4-8 450 °C'de Zn-Fe-Ni üçlü faz diyagramının zengin çinko içeren köşesi. Banyo içerisinde nikel içeriği % 0,06 aştığı zaman zeta fazı uzun süreli olarak sabit değildir.

Nikel banyoya tek başına ilave edildiği gibi , Zn-Ni-Bi-Pb, Zn-Bi-Ni, Ni-Sn-Bi, Zn-Ni-V, Zn-Bi-Sn-Al ve Zn-Bi-Sn-Ni gibi üçlü ve dörtlü olarak diğer elementler ile beraber ilave edilebilir. (R.Fratesi, vd. 2002; Zervoudis , vd., 2005; Tang, 2008)

Nikelin banyoya ilavesi ön alaşım olarak tercih edilmektedir. Böylece nikelin çözünürlüğü daha kolay olmaktadır. Direkt olarak alaşımlamada nikelin verimli kullanılması için nikel tozları daha avantajlıdır. (Lewis, ve Pedersen, 1996)

4.2.4 Bizmut

Sıcak daldırma galvaniz banyosuna bizmut ilavesi yeni keşfedilen bir olgudur. Araştırmacılar bizmut ilavesini kurşunun zararlı etkilerinden dolayı kurşunun yerini alabilecek ve kurşunun sağladığı özellikleri verecek bir element ilavesi gereksinimi sonucu bulmuşlardır. Bizmut çinkonun yüzey gerilimini düşürmektedir. Böylece çelik malzemeyi banyodan çıkarma esnasında çinko toplanmasını azaltmaktadır. Kurşunla beraber kullanıldığında daha etkili olmaktadır. Bizmut kaplama yüzeyinde görünüşün daha iyi yapan pul oluşumunu sağlamaktadır. %0,1-0,5 bizmut ilavesinin etkisi %1 kurşun ilavesi ile aynı etkiyi yapmaktadır. Bizmut kurşuna göre daha pahalıdır. Bu durum maliyeti arttırmasına rağmen daha yüksek kalite, iyi korozyon direnci, iyi görünüş sağladığından ve çinko tüketimini azalttığından dolayı ekonomik olarak tercih edilebilir. Aynı zamanda kurşun gibi çevreye zarar vermemektedir. (Fratesi, 2002; Zervoudis, vd., 2005, Pistofidis, vd., 2007)



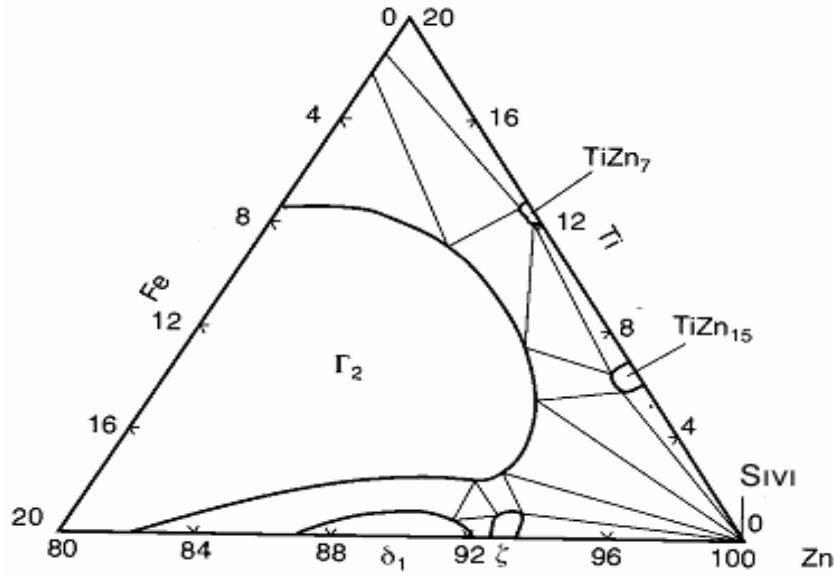
Şekil 4-9 450 °C' de Zn-Fe-Bi üçlü faz diyagramı

Şekil 4.9'da görülen faz diyagramında beş tane üçlü faz bölgesi bulunmaktadır. Dört Fe-Zn intermetalik bileşimi ve alfa demiri sıvı bizmut ile beraber dengededir. Bizmut bu dört intermetalik bileşik ve alfa demiri içinde neredeyse çözünmez. Aynı zamanda demir de bizmut içinde çözünmez. (Vourlias, 2007; Li, vd., 2008)

4.2.5 Vanadyum Ve Titanyum

Vanadyum ve titanyum ilavesi ince kaplamalar elde edilmektedir. Şekil 4.13'de görüldüğü gibi silisyum içeriği % 2,5–4,5 arası olan çeliklerde de ince kaplamalar elde edilmektedir.

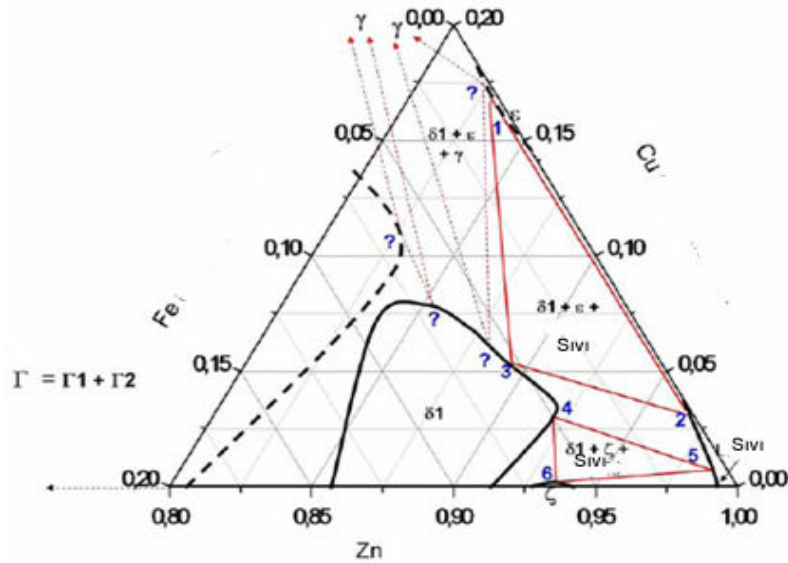
Titanyum çinko banyosuna ilave edildiği zaman demir-çinko arasında oluşan intermetalik faza etki ederek demir için bir katalizör görevi görmektedir. Banyo içeriğine titanyum ilave etmek demirin etkilerini azaltmaktadır. Ancak vanadyum ve titanyum ilavesi maliyeti % 25 arttırmaktadır. Az miktarlarda titanyum ilave edildiği zaman sandelin etkisi azalmaktadır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi titanyum ilavesi arttığı zaman titanyum içeriğine bağlı olarak lapa oluşmaktadır. Delta ve zeta fazları % 1'den daha fazla titanyum çözmemektedir. Titanyum ve nikel galvaniz banyosuna ilave edildiği zaman benzer etkiler yapmaktadır. (Raghavan, 2002; Reumont, vd., 1997; Zervoudis, vd., 2005,[5])



Şekil 4-10 450 °C' de Zn-Fe-Ti üçlü faz diyagramı

4.2.6. Bakır

Bakır sıvı çinko banyosunda düşük miktarda bulunan bir kalıntı elementtir. Alüminyum içeriğini arttırmak için banyoya Zn-Al kalıp hurdası ilave edilirken bakırda galvanizleme banyosuna girmektedir. Bakır kaplı ya da yüksek bakır içerikli parçaların galvanizlenmesi banyodaki bakır seviyesini artırabilmektedir. Literatürde kaplamada mevcut olan %1'den fazla bakırın kaplamanın korozyon direncini artırdığına dair çalışmalar bulunmaktadır. (Radeker ve Roberts, 1962).

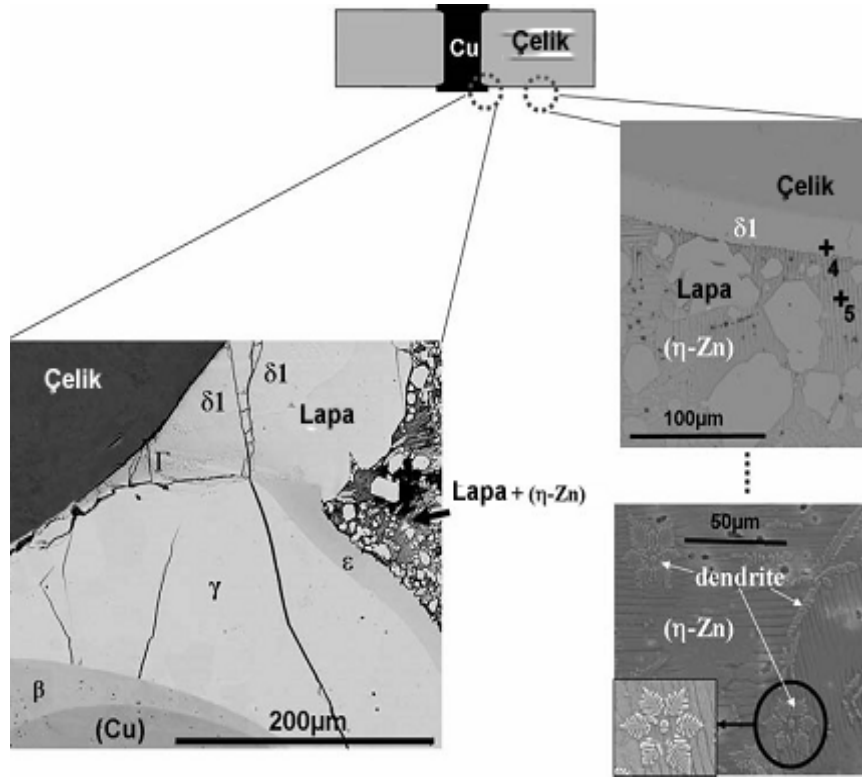


Şekil 4-11 450 °C' de Zn-Fe-Cu üçlü faz diyagramı

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi galvaniz banyosuna Cu ilave edildiği zaman altı tane faz oluşmaktadır. Bunlar Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Galvaniz banyosuna % 1-3 Cu ilave edildiğinde bakırın çözünürlüğü eta fazdan daha çok delta faz içinde gerçekleşir. Çelik malzemenin yüzeyinde bakır içeriği biraz daha fazla olabilir. Sonuç olarak bakır ilavesi eta fazın gelişimini engeller ve gamma fazın oluşumundan daha ziyade delta₁ fazı oluşur. Galvaniz banyosuna % 3 Cu ilave edildiği zaman kaplamanın yapısında Şekil 4.12’de görüldüğü gibi çiçeksi bir yapı ve lapalar oluşmaktadır. (Fenoël, vd., 2008)

Çizelge 4-1 Galvaniz banyosuna bakır ilave edildiğinde oluşan fazlar ve bileşimi

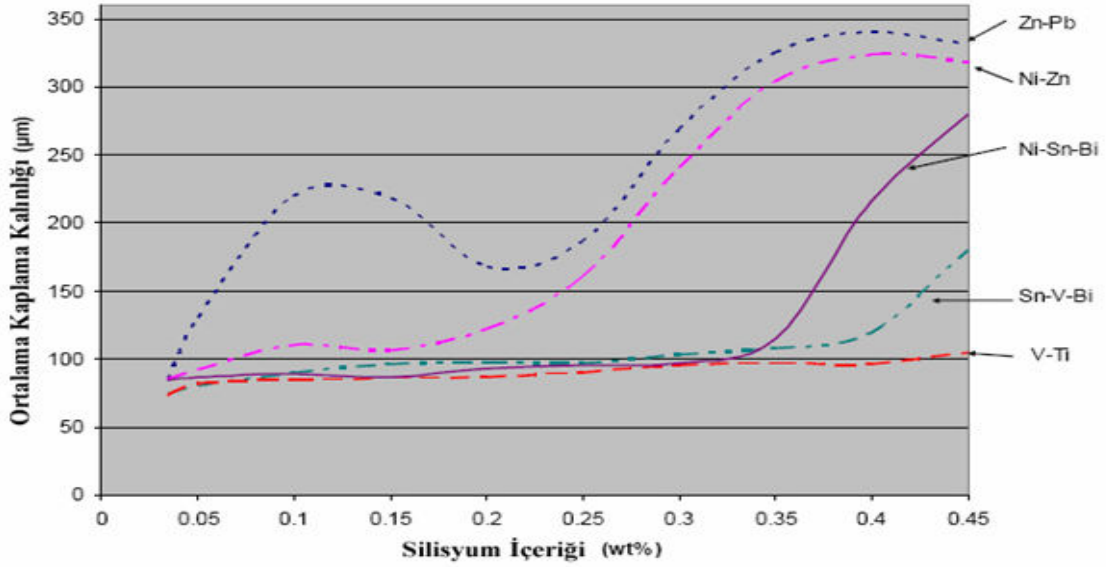
SAYI	FAZ	% Fe	% Zn	% Cu
1	ε	–	81.2 < Zn < 83.2	16.8 < Cu < 18.8
2	SIVI	0.0 < Fe < 0.2	96.0 < Zn < 96.4	3.2 < Cu < 3.9
3	δ_1 Lapa	5.4 < Fe < 5.9	88.6 < Zn < 89.5	5.2 < Cu < 5.7
4	δ_1	4.9 < Fe < 5.0	91.5 < Zn < 91.6	2.5 < Cu < 3.5
5	SIVI	–	~98.7	~1.3
6	ζ (Saptanmamış)			<0.5



Şekil 4-12 % 3 bakır ilave edilmiş galvaniz banyosuna daldırılan çelik malzeme yüzey yapısından bir kesit

4.2.7. Mangan

Genel galvaniz banyolarına % 0.5'ten daha yüksek mangan ilave edildiğinde son derece düşük kalınlıkta kaplamalar elde edilmiştir.. Bu etki Sandelin ya da Sandelin üstü çeliklerde çok belirgindir. Yapılan çalışmalar sırasında Fe-Si ve Mn-Si bileşiklerinin oluşum serbest enerjilerinin hesaplanması neticesinde Mn-Si afinitesinin Fe-Si'ninkinden çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir. (Reumont, 1993) Bu nedenle Sandelin çeliklerinde, çelikten gelen silisyum banyodaki mangan tarafından bağlandığından daldırmanın ilk anlarında çelik yüzeyi civarında silisyumca aşırı doymuş bir tabaka oluşamamaktadır. Manganın bu mekanizmayla Sandelin hatta Sandelin üstü çeliklerde difüzyon kontrollü alaşım tabakalarının oluşmasına imkân yarattığı belirtilmektedir. (Reumont, 1993)



Şekil 4-13 Silisyum içeren çeliğin galvanizlenmesinde banyo alaşım elementlerinin kaplama kalınlığına etkisi

4.2.8. Kadmiyum

Kurşun gibi kadmiyumda standart çinko banyosu içerisinde doğal kalıntı şeklinde bulunmaktadır. Kurşun, antimuan ve kalay gibi çiçeksi görünümü teşvik eden elementlerin mevcudiyeti durumunda kadmiyum ilavesi yüzey görünümünü büyük ölçüde geliştirmektedir (Sebisty ve Palmer 1961). Kadmiyum korozyon direncinde bazı gelişmeler sağlamakla birlikte bu etki çok küçüktür. (Radeker, 1962) %1'den daha yüksek konsantrasyonlarda bulunması durumunda kaplama kalınlığı ve mekanik özellikler üzerinde olumsuz bir etki yaratmaktadır. Bu etki Fe-Zn alaşım tabakalarının hızla büyüyerek kalın ve kırılgan kaplamaların oluşumuna yol açmaktadır. Çok yüksek kadmiyum ilavelerinde kadmiyum ve demir herhangi bir ara bileşik yapmadıklarından reaktivite yeniden düşmektedir. (Burns ve Bradley, 1967).

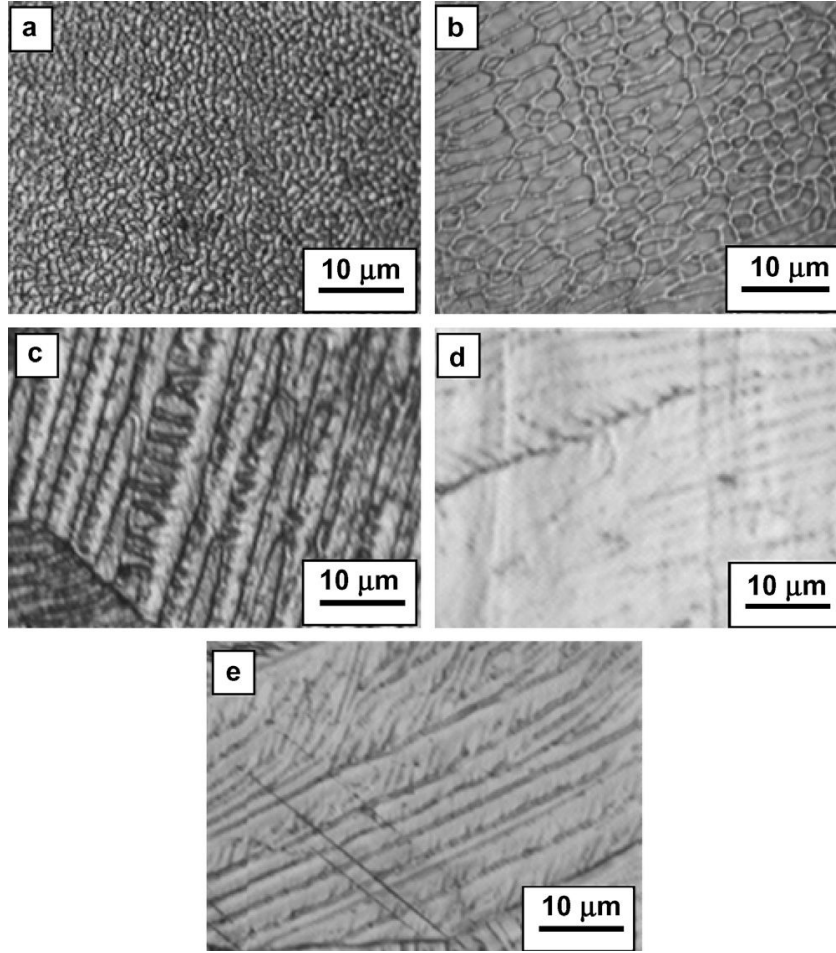
4.2.9. Kurşun

Kurşun galvanizleme banyosundaki önemli alaşım elementlerinden biri olup standart çinko banyosunda doğal olarak bulunabilmektedir. Kurşun sıvı çinkonun yüzey gerilimini önemli ölçüde düşürdüğü için genel galvanizleme işleminde sıvı çinkonun sıyrılmasına kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, kurşun çiçek görünümündeki çinko kristallerinin oluşumu ile sonuçlanan dendritik katılaşmayı teşvik etmek ve banyodaki lapanın sıyrılmasını kolaylaştırmak gibi avantajlar sağlamaktadır. (Sebisty ve Edwards 1958). Aynı zamanda galvaniz banyosuna kurşun ilavesi banyo akışkanlığını artırmaktadır. Sıcak daldırma galvaniz

banyosuna kurşun ilave edildiği zaman kaplama yüzeyi soluk veya parlak bir görünüm alabilmektedir. Soluk görünümler Şekil 4.14’de “a,b ve c” şekillerinde gösterilmiştir. Bu yapıların soluk görünmesinin sebebi ise kurşun tanecikleri küresel olarak çinko yüzeyine karşı dağılmış olabilir, kurşun tanecikleri kesin noktalarda kalabilir veya ikincil dentritik kollar olarak bazı noktalarda kalabilir. Parlak görünüm ise Şekil 4.14’de “d ve e” ‘de gösterilmiştir. Parlak görünümün nedeni ise parlak bölgeler ufak miktarlarda kurşun içermekte olup kurşun tanecikleri ufak boyutdadırlar veya soluk alanlar ve parlak dentritik bölümler aynı kayma düzleminde yer almaktadırlar. (H. Asgari, vd., 2008) Kurşun kullanımı, çevresel zararlara neden olduğu için bazı Avrupa ülkelerinde ve Amerikanın bazı eyaletlerinde yasaklanmıştır. Kurşun kullanımı yerine bizmut kullanımı tavsiye edilmekte böylece daha çevreci bir galvanizleme prosesi olmaktadır. (Fratesi, vd. 2002; Pistofidis, vd., 2007)

4.2.10. Krom

Galvaniz banyosuna krom ilave edildiği zaman $Fe_2(Al_1-Zn_x)_5$ bileşiminin giderilmesinde delta fazın oluşumuna yardımcı olur. Galvaniz banyosunda alüminyum oranı arttığı zaman kromun çözünübilirliği düşer. Banyo içerisinde % 0,1 den fazla krom bulunduğu zaman $Fe_2(Al_1-Zn_x)_5$ lapasının oluşması mümkün değildir. Krom ilavesi ile engelleyici bir tabakanın oluşması önlenir. (Fourmentin, 2008)



Şekil 4-14 Galvaniz banyosuna kurşun ilave edildiğinde oluşan yüzey morfolojileri a) Çukur küresel morfoloji, b) Kabarık morfoloji, c) Dikey morfoloji, d) Parlak morfoloji, e) Tüylü morfoloji

4.3 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Daldırma / Çekme Sürelerinin ve Hızlarının Yüzey Kalitesine Etkileri

Galvanizlenecek parçaların çinko banyosunda kalma süreleri 1 ile 5 dakika arasında değişmektedir. İnce ve düzgün yüzeyli parçalar için kısa daldırma süresi, kalın ve karmaşık şekilli parçalar içinde uzun daldırma süreleri seçilir. Banyoda tüm yüzeylerin homojen kaplanabilmesi için belirli bir süre tutmak gereklidir. Ancak bu süre yeterlilik sınırını aşarsa kaplama kalın ve gevrek olacaktır. Uzun malzemelerin daldırılmasında, ilk daldırılan kısım banyoda daha çok tutulursa kaplama homojen olmaz. İlk daldırılan kısım daha kalın, son daldırılan kısım daha ince olacaktır. Bu yüzden malzeme daha çabuk (hızlı) ve genişliğine daldırılmalıdır. Ayrıca yığın halinde daldırılmış parçalar birbirine temas etmemeli ve teker teker ya da gruplar halinde banyodan dışarı çekilmelidir. Kaplama kalınlığına her bir faktör ayrı ayrı etki etmez. Tüm faktörler daldırma banyosunda etkisini bu kısa daldırma süresinde gösterir. Gerçekte kaplama kalınlığı; malzeme bileşiminin, yüzey durumunun, banyo

kompozisyonunun, daldırma süresinin ve çekme hızının bir fonksiyonudur. Sıcak daldırmayla galvanizlemede kaplama kalınlığı daldırma süresi ile kontrol edilmektedir. Galvanizlenecek parça mümkün olduğunca hızlı bir şekilde daldırılmalıdır. Parça banyoya daldırıldıktan sonra çelik yüzeyi 360°C'ye ulaştığı anda reaksiyonlar başlamaktadır. (General Galvanizing Practice)

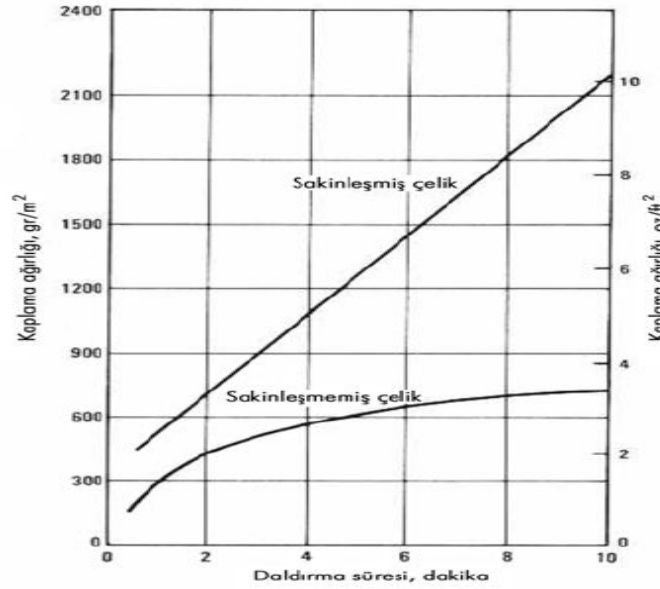
Galvanizleme sırasında amaç, çelik ve çinko arasında bir ısı denge kurulduğunda normal olarak istenilen kaplama kalınlığı değerlerine ulaşılmasıdır. Bu yüzden flaks tuzlarının parçalanması bittiğinde çelik parça banyodan çıkarılmaya hazır olmalıdır. Minimum kalınlıkta homojen bir kaplama elde etmek için parça maksimum çinko sıyrılmasına izin verecek şekilde banyodan çıkarılmalıdır. Eğer çıkarma süresini düşürmek için parça hızlı bir şekilde banyodan çıkarılırsa, parça üzerindeki sıcaklık hızla çinkonun ergime sıcaklığı civarına düşeceğinden çinko yüzeyden yeterince sıyrılamayacaktır. Bu nedenle katılaşmaya kadar olan süre içerisinde aşırı çinkonun sıyrılması için gereken süreyi arttırmak amacıyla mümkün olduğunca en düşük çekme hızlarında çalışılmaktadır.

Mamul parçalara sıcak daldırma galvaniz işlemi uygulanırken kaplama kalınlığı daldırma süresi ile kontrol edilir (Şekil 4.15). Bununla birlikte zamanlama parçanın taşınma kolaylığına bağlı olup, kaplanan değişik parçalar için denemeler yapılarak daldırma süresi tespit edilmelidir, genellikle 1-5 dakika arasındadır. Daldırma hızı kaplamanın uniform olup olmamasına etki eder. Özellikle uzun parçalar için banyoya ilk ve son giren kısımların daldırılma zamanları arasındaki fark göz önünde tutulmalıdır.

Temiz, düşük silisyumlu çelik ile erimiş çinko arasındaki reaksiyon, malzeme daldırıldıktan ilk bir veya iki dakika sonra hızla alaşım tabakası oluşması ile meydana gelir. Parçanın banyoda kalma süresi uzadıkça alaşım oluşma hızı da gittikçe yavaşlar. Bununla birlikte %0,05' ten daha fazla silisyum içeren çelikler için, genellikle ağır kaplamalarda kaplama ağırlığı daldırma süresi ile doğru orantılı (lineer) olarak artar. Bu nedenle silisyum içeren çelikler işlem görürken, alaşımın ve kaplama ağırlığının çok fazla artmaması için daldırma süresinin en azda tutulması önemlidir.

Minimum kalınlıkta uniform kaplamayı sağlamak için, parça banyodan çıkarıldıktan sonra santrifüje verilmemeli, bu işlem yavaş ve kontrollü olarak yapılarak maksimum süzülme sağlanmalıdır. Genellikle parçanın banyodan yavaş veya hızlı çıkarılabilmesini sağlayacak iki hızlı kaldırma asansörleri kullanılır. Banyodan çıkarılma hızı, çıkarılan parçanın üzerindeki

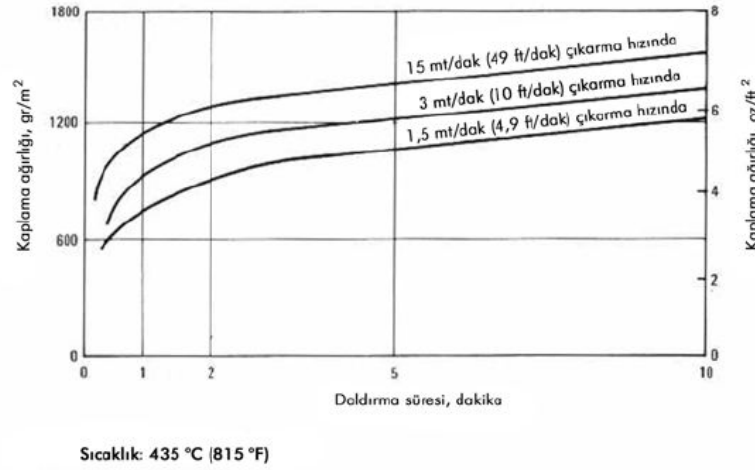
alaşımsız çinko tabakasının kalınlığını tayin eder ve yapılan galvaniz işleminin tipine göre değişir (Şekil 4.16). Çoğu parçalar için banyodan en uygun çıkarılma hızı yaklaşık 1,5 metre/dakika' dır (5 ft/dak).



Silisyum açısından sakınleşmiş ve sakınleşmemiş çeliklerde, 455 °C (850 °F) galvaniz sıcaklığında kaplama kalınlıkları.
 Sakınleşmiş çelik: %0,35 karbon, %0,26 silisyum, %0,46 mangan.
 Sakınleşmemiş çelik: %0,13 karbon, eser miktarda silisyum, %0,40 mangan.

Şekil 4-15 Sakınleşmiş ve sakınleşmemiş çeliklerde banyoya daldırma süresinin kaplama kalınlığına etkisi

Parça üzerindeki alaşımsız çinko tabakasının kalınlığını belirleyen çekme hızı işlemin türüne göre değişir. Çoğu parçalar için optimum yaklaşık 1.5 m/dk.'dır. Bunun için hızlı daldırılıp yavaş çeken iki devirli motor kullanmak gerekir. Parça çinkonun yüzeyden serbestçe aktığı hızdan daha hızlı çekilmemesi halinde kaplamanın alaşımsız çinko tabakası üniform olur. Daha yüksek çıkarma hızlarında banyodan çıkarılan fazla çinko katılaşana kadar kaplama kaba ve düzensizdir. Bu artık çinko parçanın ömrüne katkıda bulunmaz. Çünkü parçanın ömrü çinkonun en ince noktasında sağladığı korumadır. (Akçam, 1997)



Şekil 4-16 Banyodan çıkarma hızının kaplama kalınlığına etkisi

Banyodan çıkarma hızının yavaş ve kontrollü yapılmasının uygulanabilir ve ekonomik olmadığı durumlarda (genellikle küçük parçalarla çalışılırken söz konusudur), çıkarma hızı artırılabilir ve kapalı bir sepete konmuş parçaların üzerindeki süzüntünün sepeti döndürmek suretiyle akması sağlanabilir. Santrifüj kuvvetiyle parçaların üzerinden akan fazla çinko süzüntüsü bir taşıyıcıda veya kapakta toplanabilir. Akışkanlığı arttırmak ve oksidasyonu azaltmak için döndürülmeden önce parçalara az miktarda flaks uygulanabilir. Parçaların üzerindeki fazla çinkoyu bu iş için tasarlanmış gereçlerle mekanik olarak silmek de bir diğer yöntemdir.

4.4 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Banyo Sıcaklığının Yüzey Kalitesine Etkileri

Çinkonun malzemeden serbest olarak süzülebildiği en düşük sıcaklıkta galvaniz yapılmalıdır. Düşük galvanizleme sıcaklığı kül ve lapa oluşumunun minimumda tutulmasına yardımcı olur. Ayrıca banyonun emniyeti artar, yakıt masrafı azalır. Banyo sıcaklığı 450°C den 470°C ye çıkarıldığında 30 sn. daldırılan ve asitte temizlenmiş malzemeden, teşekkül eden lapa miktarı iki misline çıkar. Tecrübeler hemen hemen bütün malzemelerin 445–465 °C arasında iyi galvanizlenebileceğini göstermektedir. 450°C uygun bir çalışma sıcaklığıdır. Artan sıcaklıkla alaşım tabakası daha hızlı büyür, ürünlerin iyi olması ve çinkonun etkin olarak kullanılması isteniyorsa banyo sıcaklığının kontrolü önemlidir. Çelikle çinko arasındaki reaksiyon için kritik sıcaklık 480°C dir. Aynı daldırma ve çıkarma sürelerinde 480°C sıcaklıkta kaplama büyüme hızı en fazladır. Düşük karbonlu çelikler sıcak daldırma galvaniz yapıldığında 530°C’de kaplama kalınlığı maksimuma ulaşır. 480 ° C’de oluşturulan zeta tabakası tutarsızdır

ve gevşektir bundan dolayı galvanizleyen sanayide çelikler, bu sıcaklıkta galvanizlenmemelidir. Zeta tabakası, önemli şekilde sıcaklığın artışıyla değişir. Zeta tabakasının tane sınırlarında alaşım yapan elementlerin segregasyonu tutarlı ve sıkı zeta tabakasının biçimini engelleyen sıvının oluşumu ile sonuçlanır. Sonuç olarak sıvı çinko, direkt delta tabakasıyla temas kurar ve delta tabakasını aşındırır. Hızlı ara yüzey tepkimeleri kaplamanın hızlı büyümesini sağlayan zeta tabakasının oluşumunu hızlandırır. (Bicao, vd., 2008)

480°C nin üstünde alaşım tabakası dağılır ve hücum fazlalaşır. O zaman lapa teşekkülü fazla olur. Galvaniz fırınına korumak için duvar sıcaklığı 480°C ye çıkmamalıdır. Bunun için ısınma bölgesine en yakın yere konulan pirometre ile sıcaklığı daima kontrol etmek gerekir. Malzeme mümkün olduğu kadar hızlı batırılmalıdır. Bilhassa yaş galvanizlemede bu çok önemlidir. Zira teşekkül eden lapa miktarı flaks örtüsüyle olan temas zamanına orantılı olarak artar. Daldırma hızı aynı zamanda kaplamanın düzgünlüğünü artırır. Hızlı daldırma ile deformasyonda azalmış olur.

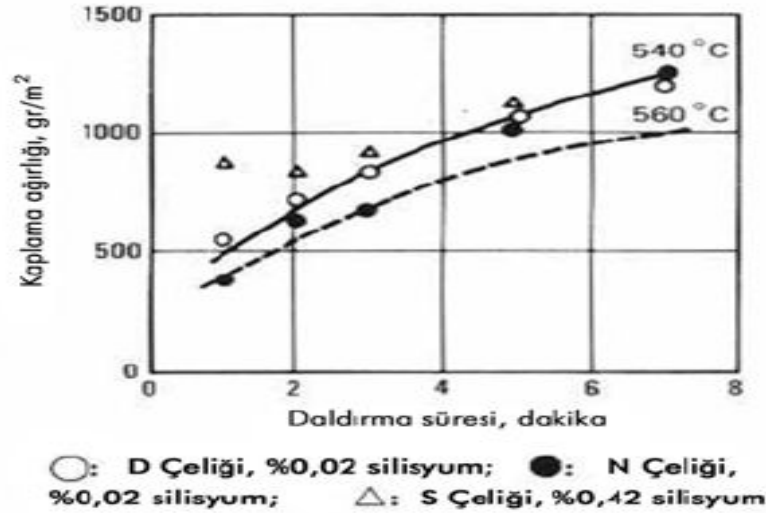
Sıcak daldırma galvanizleme çinko banyosunun sıcaklığı 450°C nin altında olursa çinkonun akışkanlığı azalır. (Viskozitesi artar) Bununda kaplamanın kalın ve heterojen olmasına neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca 419,4°C nin altında çinko kristallenmeye başladığı için banyo sıcaklığının iyi kontrol edilmediği bir ortamda katılaşma tehlikesi meydana çıkabilir. Banyo tankı saçına göre genişmesi üç kat daha fazla olan çinko katılaştığı takdirde tankı kolaylıkla patlatabilir. Buna karşın seramik tanklar içinde 500 °C üzerindeki sıcaklıklarda da başarılı kaplamalar yapılabilmektedir.

Klasik galvanizleme sıcaklık aralığı içinde sıcaklıkta bir artış,

- Eriyik çinkonun akışkanlığını artırır.
- Banyo yüzeyinde oksit oluşumuna ivme kazandırır.
- Parçayı daha yüksek bir sıcaklığa getirir ve böylece parça çıkarıldığında çinkonun sertleşmesi için gereken zamanı uzatır.

Tüm bu oluşumlar belli bir etkiye sahiptir ve galvanizleme işlemini kontrol etmede kullanılabilirler. Banyo sıcaklığındaki bir artış, parça şekline bağlı olarak yüzeyden merkeze doğru büyük bir sıcaklık farkına yol açarak parçanın kırılganlığını arttırabilmektedir.

Çelikle çinko arasındaki tepkimenin en kritik sıcaklığı 480 °C'tır. Bu sıcaklığa kadar çelik üstündeki etkisi yavaştır. 480 °C'ın üstünde Fe - Zn alaşım tabakası farklı kristaller halinde kırılır ve çinko çeliğin içine nüfuz eder ve yüzeyden parçacıklar koparır. Bu da sert çinko (lapa) oluşumunu artırır. Bu yüzden işletmelerde sıcaklığın otomatik olarak kontrol edilmesi gerekir. Banyonun akışkanlığını artırmak için iş parçasına ön ısıtma uygulamak ya da az miktarda alüminyum ilavesi işlemi geliştirmek diğer işlemlerdir.



Şekil 4-17 % 0,22 demir içeren galvaniz banyosunda zaman ve sıcaklığın kaplama ağırlığına etkisi

Yaklaşık 550 °C (1020 °F) sıcaklıkta yapılan galvaniz işleminde elde edilen kaplama kalınlığı ile daldırma süresi arasındaki ilişki, geleneksel galvaniz sıcaklığında, silisyum içeren çeliklere uygulanan galvaniz işlemindekine göre daha az hassastır. Yükseltilmiş sıcaklıklardaki galvaniz işleminde daldırma süresinin etkisi Şekil 4.17'de gösterilmiştir: Zamana bağlı olarak kaplama ağırlığındaki artış doğrusal olmayıp daha yavaştır. Daldırma süresini iki katına çıkarılarak dört dakika yerine sekiz dakika yapılırsa ağırlıktaki artış yaklaşık % 30 civarındadır. [4]

4.5 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Flakslamanın Yüzey Kalitesine Etkileri

Çinko ve çeliğin reaksiyona girebilmeleri ve bir alaşım tabakası oluşturabilmeleri için flakslamaya ihtiyaç vardır. Flaks daldırma sırasında çinkonun parça yüzeyini ıslatmasını sağlar. Islanma olmayan noktalara (özellikle önceki kademelerde yağı iyi giderilmemiş yerler) çinko yapışmaz. Çinko kaplama bu yüzden kolay soyulur. Flakslamanın diğer bir yararı da banyoya galvanizlenecek parça daldırmadan önce bir süre banyo üzerinde tutularak kurutulur.

Amaç sıcak çinko sıçramalarına engel olmaktır. İşte bu bekletme sırasında temizlenmiş korozif ortamın etkilerine tamamen açılmış çelik yüzeyinde hemen bir oksit filmi oluşur. Önceki kademeler bu durumda boşuna uygulanmış olur. Yeniden yüzey temizliğine dönülmek zorunda kalınır. Asitle temizleme ve galvanizleme kademeleri arasına sokulan flakslama kademesiyle asitle temizlenmiş yüzeyde ince ve koruyucu bir tuz tabakası oluşur. Böylece oksitlenmeye engel olunur. (Çelebi, 2008)

Flaks tabakasının görevleri şunlardır:

- Çinko ile parçanın reaksiyona girebilmesi için parça ve eriyik çinko yüzeyini temizlemek,
- Yaş malzeme daldırıldığında sıçrama tehlikesini azaltmak,
- Çekme esnasında parçayı silmek, böylece daha ince kaplama meydana getirmek,
- Çinko oksidasyonunu önlemek ve kül teşekkülüne mani olmak,
- Büyük malzemeleri daldırırken veya çift daldırma esnasında yanmayı ve aşırı ısınmayı önlemek,
- Özellikle ince levhalarda parçanın fazla ısınması ile şekil bozukluğunu önlemek için kalın bir flaks tabakasına ihtiyaç vardır.

Bu görevlerini yerine getirebilmek için flaks örtüsü banyo üzerinde serbest yüzebilmeli ve malzeme daldırılırken, çıkarılırken malzemeye temasta olmalıdır.

4.6 Sıcak Daldırma Galvanizlenen Tellere Uygulanan İncelemeler Ve Testler

İnceleme, gözle inceleme, kalınlık ölçme ve yapışma testinden oluşur. Pahalı ve karışık donanımına ihtiyaç yoktur.

4.6.1 Gözle İnceleme

Yüzeyindeki hataların bulunmasını sağlar ve işlem ürünün kalitesini etkileyen hatalar hakkında bilgi verir. Kaplama düzgün, parlak, sürekli ve flaks, kül ve lapa gibi yabancı maddelerden arınmış olmalıdır. Etkisiz dağlama ve inatçı tufaldan oluşan çıplak yerlere izin verilmemelidir.

4.6.1.1 Hatalar ve Sebepleri

Karşılaşılabilecek hatalardan bazıları kaynakları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

a) Mat kaba boşluklar

Çok yüksek sıcaklıkta veya çok uzun süre daldırmanın etkisiyle alaşım tabakasının fazla büyümesinden görülür. Bu durum parça yavaş soğuduğunda da görülür. Fazla dağlama çelik yüzeyin pürüzlü ve delikli yapar.

b) Düzensiz kaplama

Düşük daldırma sıcaklığından kaynaklanabilir. Çekmeden sonra akmanın yetersiz olması da buna sebep olabilir.

c) Kaplamada kabartılar

Çekme sırasında parçaya yapışan lapa çatlakları ve bazı yapışkan tufallar kolay dağlanmaz. Diğer zamanlarda, tufal görünüşte giderilmiş olsa bile yüzeyde izler kalır ve çinkonun yapışmasına engel olur.

d) Kaplamada sırtlar

Çeliğin yüzeyinde tabakalar halinde hapsedilen lapanın etkisi çelik yüzeyindeki lapalar ve damarlar benzer etki doğururlar. Bunlar doğrudan doğruya hatalı çelikten doğan bozukluklardır ve galvanizci suçlanamaz.

e) Kıymıklar

Her zaman genellikle çeliğin içindeki tabakalaşmaların veya diğer süreksizlerin sonucu, dağlama (asitle temizleme) sırasında hidrojen bu boşluklara absorbe olur ve galvanizleme sırasında gazın genişmesi yüzeyin çatlamasına sebep olur.

4.6.2 Testler

a) Bozucu olmayan testler

Kaplamanın kalınlığını ölçmede kullanılabilecek manyetik alet vardır. Levha gibi düzgün yüzeylerde iyi sonuçlar alınabilir. Fakat yapı çeliği ve dökümlerin kaba yüzeylerinde daha az güvenilir sonuçlar alınır. Periyodik kontrollerde karşılaştırmak için bilinen kalınlık standartları olmalı ve bunlar incelenecek metalle aynı baz metale sahip olmalıdır. Bunların avantajı kaplamadaki bölgesel değişimleri saptamalarıdır.

b) Tartma testi

Büyük parçalarda veya ağırlıkları fazla olan yerlerde galvanizlemeden önce ve sonra tartma işlemi çok kolaydır ve oldukça doğrudur. Dağlamadan önce tartılırsa dağlamadan sonra doğan ağırlık kaybı göz önüne alınmalıdır.

c) Mikroskobik Test

Laboratuvar testi varsa kalınlık, kaplamanın parlatılmış bir bölümünün mikroskobik incelenmesi ile saptanabilir. Bu kaplama kalınlığını saptamada direkt ve kesin bir yöntemdir ve kaplamayı oluşturan alaşım tabakalarının genişlik ve özellikleri hakkında bir ek bilgi verir. Fakat bir üretim testi değildir ve ancak özel durumlarda kullanılabilir.

d) Yapışma

Kaplamanın tabakalaşma eğilimi küçük ve yuvarlak başlı çekişsiz birkaç darbe ile saptanabilir. Kaplama soyulma eğilimi göstermemelidir. Levha veya tel gibi ince malzeme ürünler için uygun İngiliz standartlarında bulunan bükme ve sarsma testleri ile test edilebilirler. Tabakalara ayrılmak, genellikle çeliğin galvanizlemeye iyi hazırlanmamasından doğar. Fakat diğer sebepler kaplamanın düzgün olmaması, alaşım tabakası ile çinko tabakasının kritik kalınlık oranı veya yavaş soğuma sonucunda alaşım tabakasının fazla büyümesidir.

4.6.3 Sıcak Daldırma Galvanizleme İşleminde Kullanılan Çinkonun Özellikleri

4.6.3.1 Kimyasal bileşim

Birincil çinkonun kimyasal bileşimi Çizelge 4.2 'de belirtilen değerlere uygun olmalıdır.

Analiz değerleri ifade edilirken, sonuçlar Çizelge 4.2 'de ki ondalık sayısına eşit sayıda ondalık basamağına kadar yuvarlatılır. Yuvarlatmada aşağıda verilen kurallar uygulanabilir.

- a) Yuvarlatma yapılacak en son rakamdan hemen sonra gelen rakam 5'ten küçükse, yuvarlatma yapılacak son rakam değişmeden korunur
- b) Yuvarlatma yapılacak en son rakamdan hemen sonra gelen rakam 5 veya 5'ten büyükse, yuvarlatma yapılacak son rakam 1 birim artırılır. (TS EN 1179, 2006)

4.6.3.2 Külçelerin şekli

Belli bir külçe şekli üzerine alıcı ile satıcı arasında özel bir anlaşma yapılmadıkça ve istek veya sipariş formunda belirtilmedikçe, külçelerin şekli imalâtçının arzusuna bırakılmalıdır. (TS EN 1179, 2006)

4.6.3.2 Külçe Yüzeylerin Durumu

Külçe yüzeyleri, külçelerin kimyasal bileşimini etkilemeyecek durumda olmalıdır ve külçelerin kullanımına zarar vermemelidir. (TS EN 1179, 2006)

4.6.3.3 Numune Alma Ve Analiz

Birincil çinkonun, bu standardın gerektirdiği kimyasal bileşime uygunluğunun doğrulanması için numune alma EN 12060'a uygun olarak yapılmalıdır. Anlaşmazlık durumunda, başka türlü kararlaştırılmadıysa, Çizelge 4.2'te verilen kimyasal bileşim, EN 12441-3, EN 12441-5 ve EN 12441-6'da belirtilen yaş kimyasal yöntemlerle tayin edilir. (TS EN 1179,2006)

Çizelge 4-2 Birincil çinkonun kimyasal bileşimi

Kısa gösteriliş	Renk kodu	Bileşim % (m / m)							
		Çinko anma miktarı	1	2	3	4	5	6	1'den 6'ya kadar kolonların toplamı
			Pb En çok	Cd En çok	Fe En çok	Sn En çok	Cu En çok	Al En çok	En çok
Z1	beyaz	99,995	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,005
Z2	san	99,99	0,005	0,005	0,003	0,001	0,002	-	0,01
Z3	yeşil	99,95	0,03	0,01	0,02	0,001	0,002	-	0,05
Z4	mavi	99,5	0,45	0,01	0,05	-	-	-	0,5
Z5	siyah	98,5	1,4	0,01	0,05	-	-	-	1,5

4.6.4 Gravimetrik Yöntemle Kaplama Kütlesinin Tayini

Kaplamanın kütlesi, Gravimetrik (ağırlık) metodu kullanılarak tayin edilebilir. Bilinen alanın yüzeyindeki metalik kaplama, çelik telin yüzeyine zarar verilmeden tamamen uzaklaştırılması için bir çözelti içerisinde çözünmesi sağlanır. Gerekli olduğunda uygun bir inhibitör çözelti içine eklenir. Nihai kütle kaybı, kaplama çözündürülmeden önce ve sonra deney parçası tartılarak tayin edilir. Gerektiğinde, deney parçası, kaplamaya zarar vermeyen bir organik çözelti kullanılarak yağlarından arındırılmalı ve sonra kurutulmalıdır. Sıyırma işleminden önce, deney numunesi yüksek bir doğrulukla, örneğin, kaplamanın var sayılan kütlesinin % 1'inden daha iyi tartılmalıdır. Deney numunesi ortam sıcaklığında sıyırma çözeltisine tamamen daldırılmalı ve kaplama çözünene kadar bekletilmelidir. Sıyırma çözeltisinin kimyasal bileşiminde değişiklikleri sınırlamak için yeterli miktarda çözelti kullanılmalıdır. Sıyırma sonrası, deney numunesi musluk suyu ile durulanmalıdır. Gerekliyse, yüzeye yapışık gevşek maddeleri uzaklaştırmak için fırçalama yapılabilir. Sonra numune alkol veya başka uygun bir çözelti içine daldırılıp çabucak kurutulur ve yukarıda belirtilen doğrulukla tekrar tartılır. Etkilenen yüzeyin alanı, deney parçasının boyutları % 1'lik doğrulukla ölçülerek tayin edilmelidir.

4.6.5 Yapışma Deneyi

Telin çapı 7,5 mm 'ye eşit ya da daha küçük olduğunda, kaplamanın yapışması, telin bir mandrel etrafına en az altı dönüşlü olarak sıkıca sarılmasıyla denenmelidir. Çapları 7,5 mm'den daha büyük olan teller, bir mandrel etrafında en az 900'lik bir açı ile eğme deneyine tabi tutulur. Bu standardın diğer bölümlerinde ya da mamul standartlarında aksi belirtilmediğinde, mandrel çapı ve telin çapı arasındaki ilişki Çizelge 2'ye uygun olmalıdır.

Çizelge 4-3 Sarma deneyi için mandrel çapı

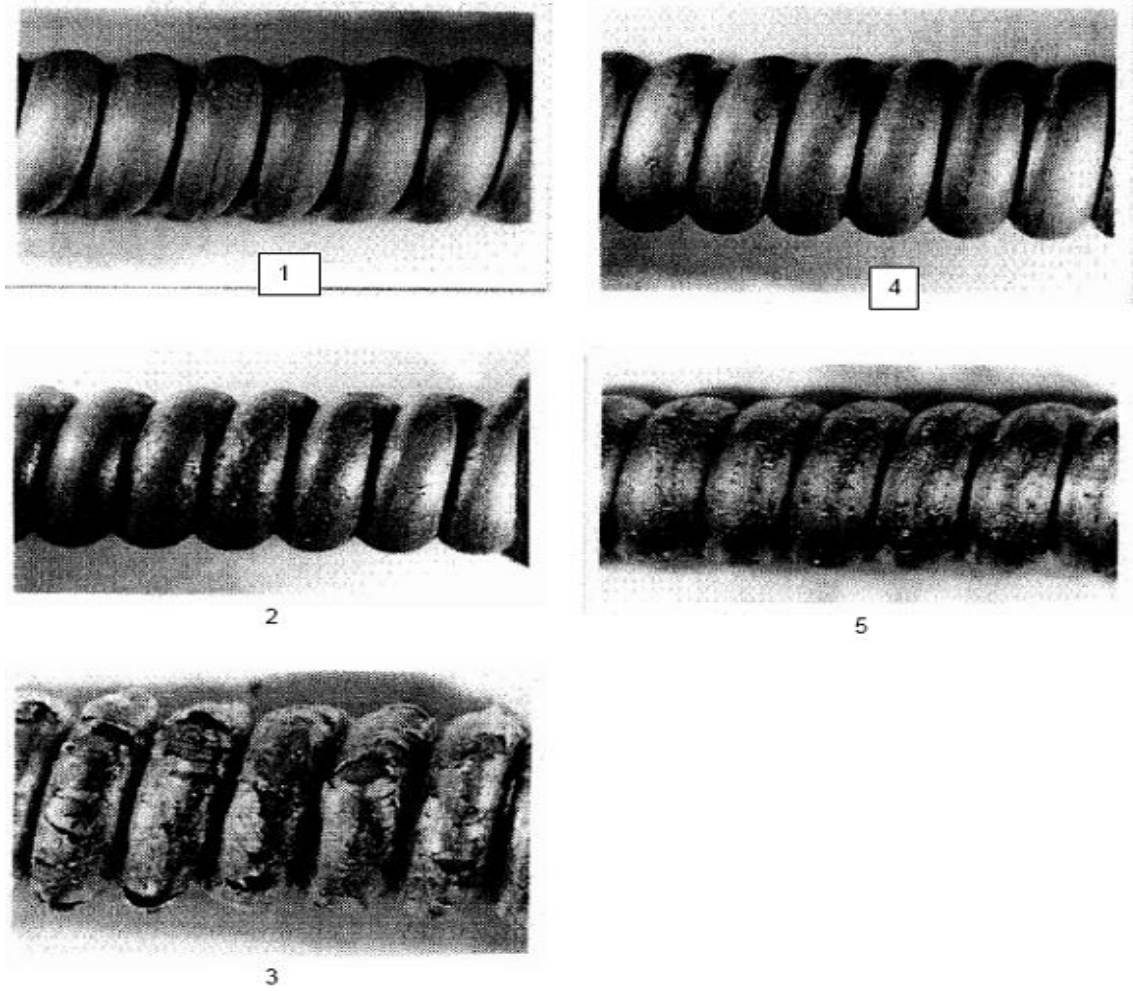
Telin çapı, d	Mandrel çapı
< 4 mm	4d
≥ 4 mm	5d

EN 10218-1 'e uygun yapılan deney sırasında, yapışkanlık için sarma deneyine tâbi tutulan kaplama, çelikten ayrılmamalıdır. Kaplama çıplak elle ovulduğunda kaplama parçacıkları kolayca dökülmemeli ve kaplama çatlamamalıdır. Deney sırasında, çinko ve çinko alaşımı kaplamanın mekanik parlatılmasının sonucu küçük çinko parçacıkların ayrışmaları veya gevşemeleri ret için bir neden sayılmamalıdır. (TS EN 10244-1 ve TS EN 10244-2, 2005)

4.6.5.1 Yapışmanın değerlendirilmesi

Kaplama yapışması ilgili mamul standardında belirtildiği gibi değerlendirilebilir veya farklı imalat şartlarının değerlendirilmesi için aşağıdaki işlem uygulanabilir.

Tel kendi çapı etrafında sarılır ve referans resim (Şekil 4.18) ile karşılaştırılır. Şekil 4.18'deki referans resimlere göre kaplamanın yapışma kalitesi 1 – 5 arası bir değer olarak belirlenir.



Şekil 4-18 Kaplama yapışmasının değerlendirilmesi

Bu değerler sırasıyla,

- 1- Birinci kalite
- 2- İkinci kalite
- 3- Üçüncü kalite
- 4- Dördüncü kalite
- 5- Beşinci kalite

olarak ifade edilmektedir. (TS EN 10244-1 ve TS EN 10244-2, 2005)

5. SICAK DALDIRMA GALVANİZ BANYOLARINDA LAPA VE KÜL OLUŞUMU VE BU ATIKLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

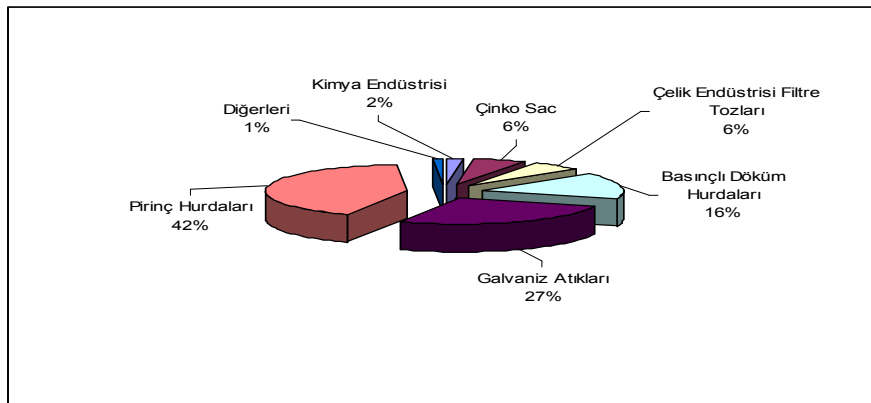
Çinkonun geri dönüştürülebilme yeteneği ile değerli özelliklerinden hiçbir şey kaybetmemesi, bu metalin daima geri dönüştürülmesine olanak sağlamıştır. Çinkonun geri dönüşümü aşağıdaki gerekçelerle hem çevresel hem de ekonomik yararlar ortaya koymaktadır; (Yıldız, 2002)

- Toprağa gömülme şeklinde son bulan malzemenin hacminde azalma,
- Madencilik ve ergitme için gerekli enerjinin azaltılmasıyla enerji tasarrufu,
- Toprak ve su üzerindeki çevresel etkisinin azaltılması ve çinko cevherinin muhafazası.

Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi galvaniz banyosunda oluşan atıkların toplam geri dönüşebilir çinko atıkları içindeki oranı % 27’dir. Kısaca;

- 1- Çinko, fiziksel ya da kimyasal özelliklerinde herhangi bir kayıp olmaksızın tamamen geri dönüştürülebilir.
- 2- Yaklaşık 2,8 milyon ton olan dünya çinko üretiminin % 36’sı geri dönüştürülmüş çinkodan gelmektedir. Geri kalan %64 ise çinko cevherinden üretilmektedir.
- 3- Tek başına pirinç geri dönüşümü, her yıl 600,000 ton çinko geri dönüşümü sağlar
- 4- Çinko kaplı çelik hurdasının gelecek 10 yılda %50 den daha fazla oranda artacağı umulmaktadır.
- 5- Çinko ürünlerinin uzun ömürleri nedeniyle, geçmişte üretilen çinkonun çoğunluğu hala kullanımdadır ve gelecekteki çinko üretimleri için oldukça değerli bir kaynaktır.

Çizelge 5-1 Çinkonun geri dönüşüm ana kaynakları



Çinko sıcak daldırma galvanizlemede ürün fiyatlarının % 25-30'a etki etmektedir. Çinko tüketimi galvanizlemenin maliyetini arttırmaktadır. Sıcak daldırma galvanizlemede oluşan atıklar intermetalik bileşikler olup literatürde lapa (Bottom Dross), çinko külü (Top Dross, Zinc Ash veya Floating Dross) olarak geçmektedir. Lapanın bileşimi banyo içeriğine bağlı olarak;

- 1- Al içeriğine bağlı olarak ζ - FeZn₁₃, δ -FeZn₁₀Al_y, Fe₃Si ve FeAl₃
- 2- Ti içeriğine ağırlık olarak TiZn₁₅ ve TiFeZn₂₂,
- 3- Ni içeriğine bağlı olarak % 0,1 Ni içeren ζ - FeZn₁₃, Γ_2 fazı, % 0,3 Ni içeren Γ_1 (FeZn₄) fazı
- 4- Cu içeriğine bağlı olarak δ_1 -dross fazı

gibi bileşimler şeklinde oluşmaktadır. (Chen,1993; Perrot,1994; Shawki, 2003; Vourlias, 2005; Dong, vd., 2008; HuaJun, vd.,2008)

Lapa ve külün oluşumu; banyo sıcaklığı ve banyo içeriği gibi parametrelerden etkilenmektedir. Galvaniz banyosunda alüminyum, titanyum, nikel ve bakır miktarı arttıkça lapa ve kül oluşumu artmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe Fe çözünürlüğü artmakta böylece lapa oluşumunu hızlandırmaktadır. Çinko banyosuna giren 1 gram Fe, yaklaşık 19 gram Zn ile birleşerek 20 gr lapa oluşturmaktadır. Flaks banyosu içerisindeki Fe içeriği iyi kontrol edilmeli ve sık sık banyodan uzaklaştırılmalıdır. Banyo içerisindeki Fe parçacıkları ve iyonları galvanizlenecek malzeme ile çinko banyosuna taşınması halinde lapa oluşturacaktır. (Vourlias, 2005; Çelebi, 2008)

Oluşan lapadan çinkonun geri kazanılması banyo sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta veya elektro manyetik ayırıcı metoduyla, 1280 °C gibi yüksek sıcaklık kullanarak süblimleşme damıtma metoduyla, termo – mekanik yöntemler kullanılarak geri kazanılmaktadır. (Shawki, 2003; Vourlias, 2005; Shitov, 2005; Fryatt, 2007; Dong, vd., 2008; HuaJun, vd.,2008)

Kül ise sadece Al içeren galvaniz banyolarında olup bileşimi η – Fe₂Al₅Zn_x şeklindedir. Banyo yüzeyinin sık sık temizlenmesi kül oluşumunu hızlandırır. Banyo yüzeyindeki kül temizlendiğinde yeniden kül oluşumu için ortam hazırlanmış olur. Çelik malzemenin çinko banyosuna ıslak girmesi ve çinkonun sıçraması esnasında küçük tanecikler halindeki çinko, hızlı bir biçimde havadaki oksijenle reaksiyona girerek oksitlenir. Çinko sıçratıldığında, sıvı çinko ile havanın temas yüzeyi artırılmış, böylece kül oluşumunu hızlandırmış olur.

Çelik malzemelerin banyoya kuru girmesinin sağlanması, kül oluşumunun azalmasına yardımcı olacaktır. (Çelebi, 2008)

Çinko külünden çinko pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler kullanılarak geri kazanılır. Klorik asit çözeltisiyle eskrakte ederek külden çinko kazanılması, H_2SO_4 ile seyrelterek liç ederek çinko kazanımı hidrometalurjik yöntemlere örnektir. Çamurdan yapılmış fırında veya reverber fırınında $700^{\circ}C$ çinko külünü ısıtmakta pirometalurjik yönteme örnektir. (Barakat,2003; Lupa, vd.,2006)

6 YAPILAN DENEMELER VE DENEME SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1 Sıcak Daldırma Galvaniz Banyosunun Bileşimi ile İlgili Deneme Çalışmalarının Sonuçları

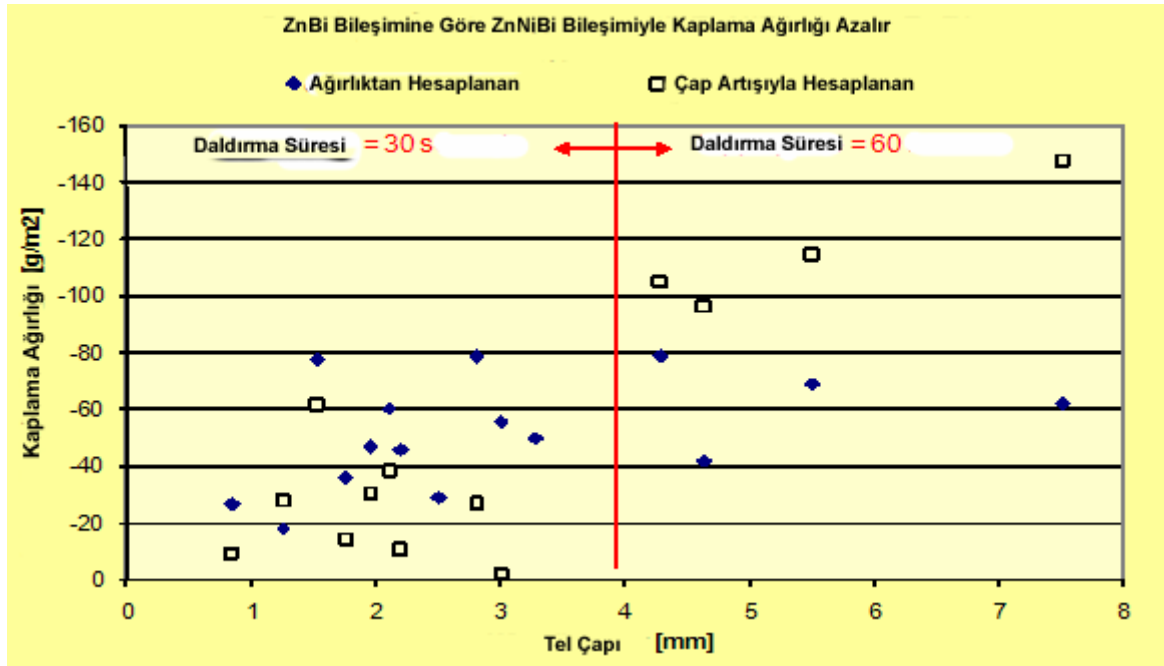
a) Birinci Galvanizleme Hattında Yapılan 30 Günlük Endüstriyel Deneme Çalışması Sonuçları

Kazandaki çinko miktarı	: 36500 kg
İlave edilen çinko miktarı	: 24344 kg
Üretim miktarı	: 1565 ton (25 tonluk miktar Aralık ayında üretilen çaplarla uyuşmadığı için değerlendirilmede dikkate alınmadı)
Kullanılan nikel miktarı	: 43,4 kg
Kül miktarı	: 9800 kg
Lapa miktarı	: 3264 kg
Banyodaki Al konsantrasyonu	: Ortalama % 0,1431

Endüstriyel deneme çalışmalarının sonuçları Çizelge 6-1, 6-2, 6-4 ve 6-6'de görülmektedir. Tel numuneleri Belçika, Nyrstar firmasına gönderilmiş, laboratuardaki testlerde galvaniz banyosuna nikel ve bizmut ilavesi ile aşağıda Çizelge 6-1 ve 6-4'te ve Şekil 6.1' de gösterilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.1-1 Tel Çapı ve Banyo Bileşimine Bağlı Olarak Kaplama Miktarındaki Değişim

	Zn-Bi		Zn-Ni-Bi		Delta [ZnNiBi] - [ZnBi]	
wire diameter mm	measured ⁽¹⁾ [g/m ²]	calculated ⁽²⁾ [g/m ²]	calculated ⁽¹⁾ [g/m ²]	measured ⁽²⁾ [g/m ²]	calculated ⁽¹⁾ [g/m ²]	measured ⁽²⁾ [g/m ²]
0,85	327	333	300	317	-27	-10
1,25	315	285	297	287	-18	-28
1,53	350	361	272	288	-78	-62
1,7	279	255	283	289	4	10
1,75	304	291	268	290	-36	-14
1,95	322	345	275	291	-47	-30
2,1	331	345	270	292	-61	-38
2,2	304	337	258	293	-46	-10
2,5	274	276	245	294	-29	21
2,8	322	295	243	295	-79	-27
3	299	282	243	296	-56	-3
3,28	283	246	233	297	-50	14
4,28	404	355	325	298	-79	-105
4,63	396	369	354	299	-42	-96
5,5	415	386	346	300	-69	-114
7,5	449	451	387	301	-62	-147



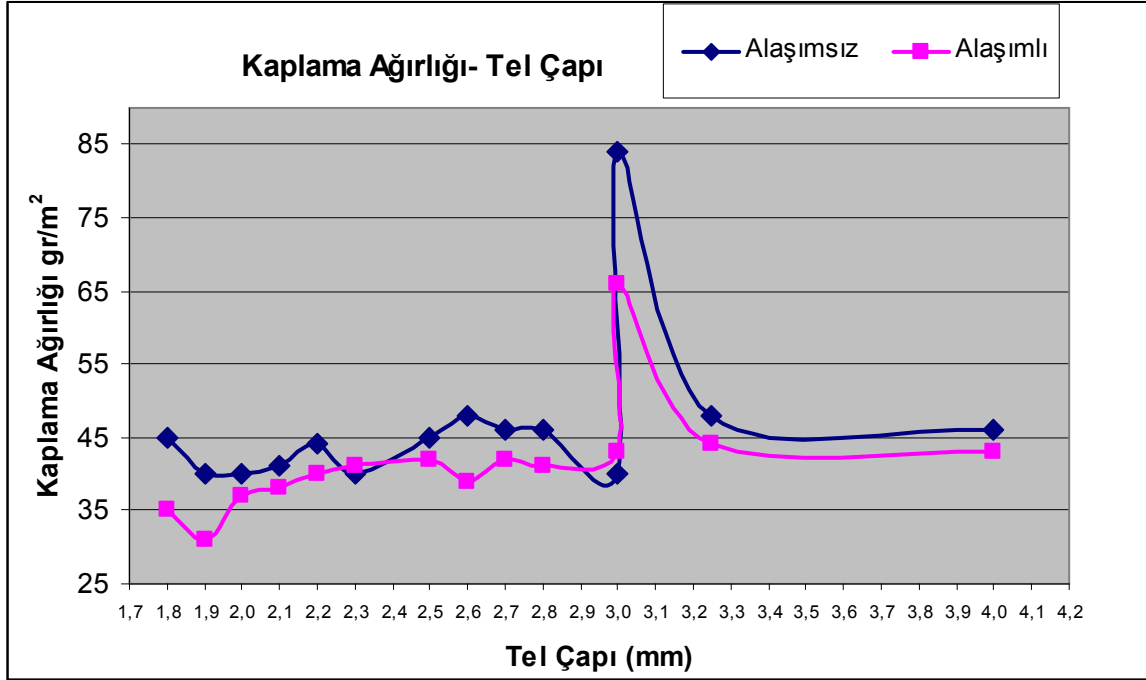
Şekil 6.1-1 Tel çapına bağlı olarak kaplama kalınlığının değişimi

Bu testlerde elde edilen bulgular 30 ve 60 saniyelik daldırma süreleri için hesaplanmış ve ölçülmüş değerler olarak yukarıda Şekil 6.1’de gösterilmektedir. Endüstriyel boyutta yapılan banyoya nikel ve bizmut ilavesi ile yapılan ön denemeler olumlu sonuçlar vermiştir.

Çizelge 6.1-2 G30-1 nolu galvanizleme hattı Aralık 2007 ve Ocak 2008 ayları üretim ve kaplama miktarlarının değerlendirilmesi

	Aralık 2007				Ocak 2008					
Tel Çapı (mm)	Üretim Miktarı		Kaplama gr/m ²	Sarf kg Zn/ton tel	Üretim Miktarı		Kaplama gr/m ²	Sarf kg Zn/ton tel	Fark	
	kg	Adet			kg	Adet			kg	%
1,80	40.303	33	45	12,7	14.360	21	35	9,9	-2,80	-22,05%
1,90	17.177	35	40	10,7	11.371	15	31	8,3	-2,40	-22,43%
2,00	86.839	111	40	10,2	154.453	204	37	9,4	-0,80	-7,84%
2,10	31.571	41	41	9,9	43.055	64	38	9,2	-0,70	-7,07%
2,20	7.421	6	44	10,2	36.511	48	40	9,3	-0,90	-8,82%
2,30	33.812	55	40	8,9	28.613	37	41	9,1	0,20	2,25%
2,50	65.292	82	45	9,2	282.092	375	42	8,6	-0,60	-6,52%
2,60	22.409	26	48	9,4	36.457	44	39	7,6	-1,80	-19,15%
2,70	17.266	20	46	8,7	55.843	65	42	7,9	-0,80	-9,20%
2,80	24.160	34	46	8,4	88.450	104	41	7,5	-0,90	-10,71%
3,00	134.426	99	40	6,8	338.842	381	43	7,3	0,50	7,35%
3*	35.304	26	84	14,3	145.878	158	66	11,2	-3,10	-21,68%
3,25	453.312	516	48	7,5	180.117	203	44	6,9	-0,60	-8,00%
4,00	195.434	260	46	5,9	124.195	167	43	5,5	-0,40	-6,78%
Toplam	1.164.726			Toplam	1.540.237					

Çizelge 6.1-3 Aralık 2007 (Alaşimsız), Ocak 2008 (Alaşımlı) banyolardan üretilmiş galvanizli tel üzerindeki kaplama ağırlıklarının grafiksel gösterimi



b) İkinci Galvanizleme Hattında Yapılan 23 Günlük Endüstriyel Deneme Çalışması Sonuçları

Kazandaki çinko miktarı: 36.500 kg

İlave edilen çinko miktarı: 20.349 kg

Üretim miktarı: 1.281 ton

Kullanılan nikel miktarı: 32,277 kg

Kullanılan Bi miktarı: 36,5 kg

Kül miktarı: 6.235 kg

Lapa miktarı: henüz lapa temizliği yapılmadı

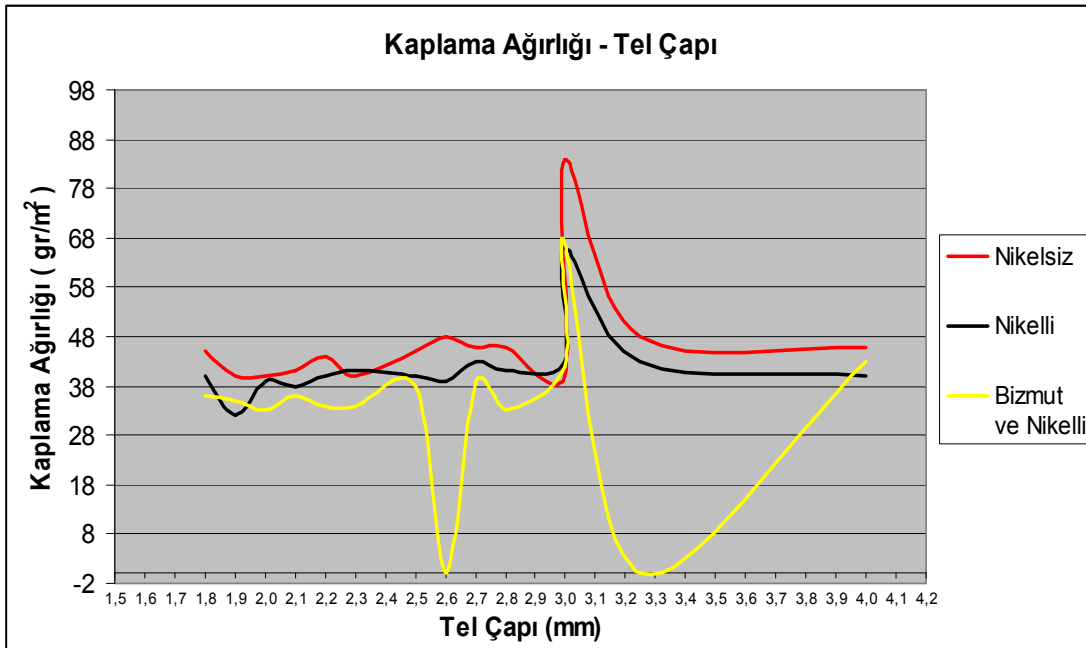
Banyodaki Al konsantrasyonu: ortalama %0,1412

Şubat 2008 endüstriyel deneme çalışmalarının sonuçları Çizelge 6.3’de görülmektedir.

Çizelge 6.1-4 G30-1 nolu galvanizleme hattı Aralık 2007, Ocak ve Şubat 2008 ayları üretim ve kaplama miktarlarının değerlendirilmesi.

Çap (mm)	Kaplama (g/m ²)	Üretim						Kaplama (g/m ²)			Oran	Oran	Oran
		Aralık 07 (Nikelsiz)		Ocak 08 (Nikelli)		Şubat 08 (Nikelli)		Aralık 07 (Nikelsiz)	Ocak 08 (Ni)	Şubat 08 (Bi-Ni)	% (***)	% (***)	% (***)
		Miktar (kg)	Adet (kg)	Miktar (kg)	Adet (kg)	Miktar (kg)	Adet (kg)	Gerçekleşen			Aralık Ocak	Aralık Şubat	Ocak Şubat
1,80	Ticari	40.303	33	14360	18	37.703	53	45	40	36	-11	-20	-10
1,90	Ticari	17.177	35	11.371	15	22.708	35	40	32	35	-20	-13	9
2,00	Ticari	86.839	111	154.453	202	104.356	137	40	39	33	-3	-18	-15
2,10	Ticari	31.571	41	43.055	58	49.713	67	41	38	36	-7	-12	-5
2,20	Ticari	7.421	6	36.511	48	50.591	66	44	40	34	-9	-23	-15
2,30	Ticari	33.812	55	28.613	37	54.775	68	40	41	34	2	-15	-17
2,50	Ticari	65.292	82	282.092	362	87.056	106	45	40	38	-11	-16	-5
2,60	Ticari	22.409	26	36.457	44	0	0	48	39	0	-19	0	0
2,70	Ticari	17.266	20	55.843	65	64.558	69	46	43	39	-7	-15	-9
2,80	Ticari	24.160	34	88.450	104	16.314	19	46	41	33	-11	-28	-20
3,00	Ticari	134.426	99	338.842	367	174.371	200	40	43	42	8	5	-2
3,00	Min. 60 (**)	35.304	26	145.878	158	139.497	160	84	66	67	-21	-20	2
3,25	Ticari	453.312	516	180.117	186	0	0	48	43	0	-10	0	0
4,00	Ticari	195.434	260	124.195	152	72.642	85	46	40	43	-13	-7	8
Lapa (kg)	0	Kül (kg)	6.235					Üretim (ton)			1281		
Çinko sarfıyatı (kg)	20.349							Aralık 07	Ocak 08	Şubat 08			
% Oran LAPA (lapa(kg)/Üretim (ton)*100								3,4000	2,0800				
% Oran KÜL (Kül(kg)/Üretim (ton)*101								7,7000	6,2600	4,8673			
% Oran Ni								0,0000	0,07176	0,09170			
% Oran Al								0,1417	0,14090	0,14120			

Çizelge 6.1-5 Nikelsiz, Nikelli ve Bizmut-Nikelli banyolardan çıkan galvanizli tellerdeki kaplama ağırlıklarının grafiksel gösterimi

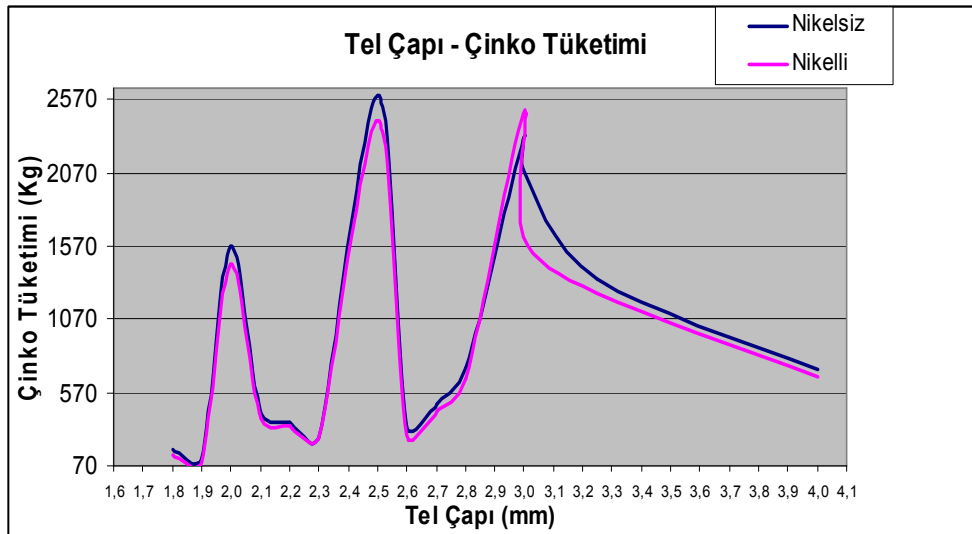


6.2 Çinko Tüketiminin Azaltılması İle İlgili Deneme Çalışmalarının Sonuçları

Çizelge 6.1-6 G30-1 nolu galvaniz hattı çinko tüketimlerinin kıyaslanması

Tel Çapı (mm)	Miktar (Kg)	Zn Sarfiyatı		
		Aralık 07	Ocak 07	
1,80	14.360	182	142	
1,90	11.371	122	94	
2,00	154.453	1.575	1.452	
2,10	43.055	426	396	
2,20	36.511	372	340	
2,30	28.613	255	260	
2,50	282.092	2.595	2.426	
2,60	36.457	343	277	
2,70	55.843	486	441	
2,80	88.450	743	663	
3,00	338.842	2.304	2.474	
3,00	145.878	2.086	1.634	
3,25	180.117	1.351	1.243	
4,00	124.195	733	683	Fark (Kg)
	1.540.237	13.573	12.525	(-)1.048

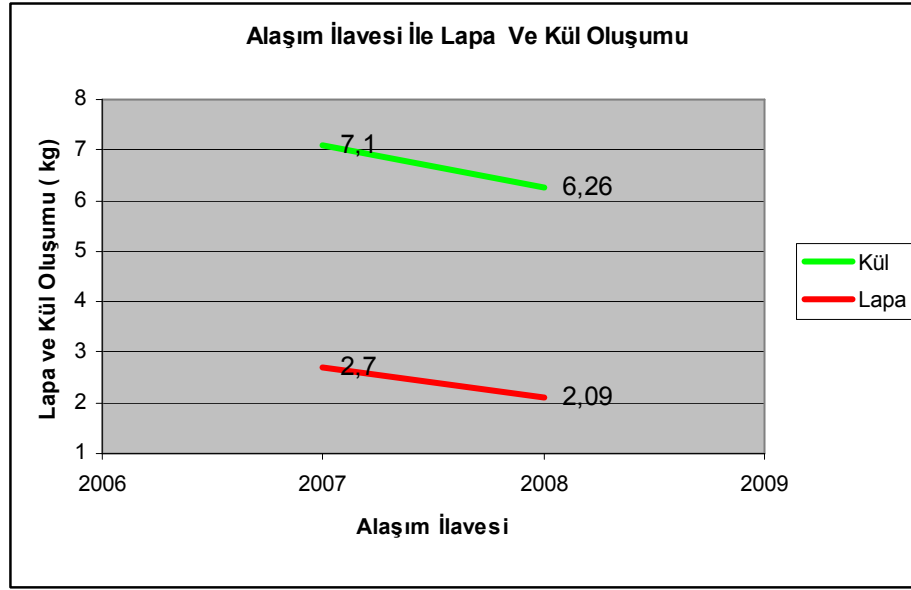
Çizelge 6.1-7 Nikelsiz ve Nikelli Banyolardaki çinko tüketiminin grafiksel gösterimi



Çizelge 6.1-8 Kül ve lapa miktarlarının kıyaslanması

	2005	2006	2007	Ocak 08	
kg kül/ton galv. tel	9,40	10,63	7,10	6,26	
kg lapa/ton galv.tel	2,89	2,70	2,70	2,09	

Çizelge 6.1-9 Nikelsiz ve Nikelli banyolarda kül ve lapa oluşumundaki değişimin grafiksel gösterimi



6.3 Endüstriyel Deneme Çalışmalarının Değerlendirilmesi

- Çizelge 6.2’de Aralık 2007 ayında üretilen 14 farklı çapta 1164,7 ton galvanizli telin ortalama kaplamaları ve Ocak 2008 ayında üretilen yine aynı çapta 1540 ton galvanizli telin ortalama kaplamaları verilmiştir.
- 2 çapta (2,30 mm ve 3,00 mm) Ocak ayı kaplama miktarları Aralık ayı kaplama miktarlarından fazla bulunmuştur.
- 12 çapta ise kaplama miktarı %6,52 ile %22,43 arasında değişen değerlerde düşmüştür.
- Çizelge 6.4’de Ocak 2008 üretiminin Aralık ve Ocak ayı ortalama kaplama miktarlarına göre tel yüzeyinde giden çinko miktarları karşılaştırılmıştır.
- Ocak ayında elde edilen ortalama kaplama miktarıyla yapılan üretimde, Aralık ayı ortalama kaplama miktarıyla yapılacak üretime göre 1048 kg daha az çinko kullanılmıştır.
- Çizelge 6.5’de G30-1 nolu galvanizleme hattında son 3 yılda elde edilen kül ve lapa oranları karşılaştırılmıştır. (2006 ve 2007 yılı lapa oranında 2 yıl birlikte değerlendirilmiştir.)
- Son 3 yılın değerlerine göre kıyaslama yapıldığında en düşük kül ve lapa miktarları Ocak 2008 ayında elde edilmiştir. Kül ve lapa da sağlıklı değerlendirme yapabilmek için 1 aylık veriler yetersiz olsada elde edilen veriler olumlu kabul edilebilir.

- Ocak 2008 de yapılan deneme çalışmalarından tasarruf edilen çinko miktarı : Telin yüzeyinde giden : 1048 kg , külden : 1050 kg ve lapadan : 926 kg olmak üzere toplam 3024 kg dır. 24.344 kg çinko tüketildiği dikkate alınırsa toplam yaklaşık %12 tasarruf elde edilmiştir.
- Şubat 2008 de yapılan deneme çalışmalarında Ni ve Bi nin birlikte ilavesi ile Bi olmaksızın sadece Ni ilaveliye göre daha fazla kaplama kalınlığında azalma tespit edilmiştir.

Çizelge 6.1-10 Çinkonun tüketiminden, ürün kalitesinin yükseltilmesinden sağlanan tasarruflar

KÜLÇE ÇİNKONUN TÜKETİMİNDEN SAĞLANAN TASARRUF	
Galvanizli Çelik Üretimi (ton/yıl)	45.000
Çinko Tüketimi (Kg Çinko/ Ton Çelik)	65
Galvanizlemede Kullanılan Çinko Miktarı (ton/yıl)	2.925
Min. Çinko Tasarruf Oranı (%)	8
Min. Çinko Tasarruf Miktarı (ton/yıl)	234
2008 Yılı Ortalama Çinko Fiyatı (USD/Ton)	1.350
Tasarruf Edilmesi Planlanan Çinko Miktarının Tutarı(USD/Yıl)	315.900
ÜRÜN KALİTESİNİN YÜKSELTİLMESİ İLE SAĞLANAN TASARRUF	
Galvanizli Çeliğin 2008 Yılı Fiyatı (USD/Ton)	950
Galvanizli Çeliğin Fiyatı (USD/Ton)	42.750.000
Bir Yılda Kullanılması Planlanan Çelik Miktarı (ton/yıl)	50.000
Bir Yılda Kullanılması Planlanan Çelik Fiyatı (USD/yıl)	47.500.000
Klasik Galvanizli Çeliğin Ortalama Kullanım Ömrü (yıl)	5
Denemeler Sonucunda Elde Edilen Çeliğin Dayanıklılığındaki Artış Oranı (kat)	6
Korozyon Hasarı İle Kaybedilen Galvanizli Çeliğin Değeri-Amortismanı (USD/Yıl)	4.750.000
Ürün Kalitesinin Gelişmesi İle Kaybedilmesi Beklenen Fiyat (USD/Yıl)	712.500
ÜRÜN KALİTESİNİN GELİŞMESİ İLE TASARRUF EDİLMESİ BEKLENEN FİYAT(USD/Yıl)	3.562.500
TOPLAM TASARRUF (USD/Yıl)	3.878.400

Çizelge 6.1-11 Çinkonun tüketiminden, ürün kalitesinin yükseltilmesinden ve çinkonun geri kazanılmasından sağlanan kazançlar

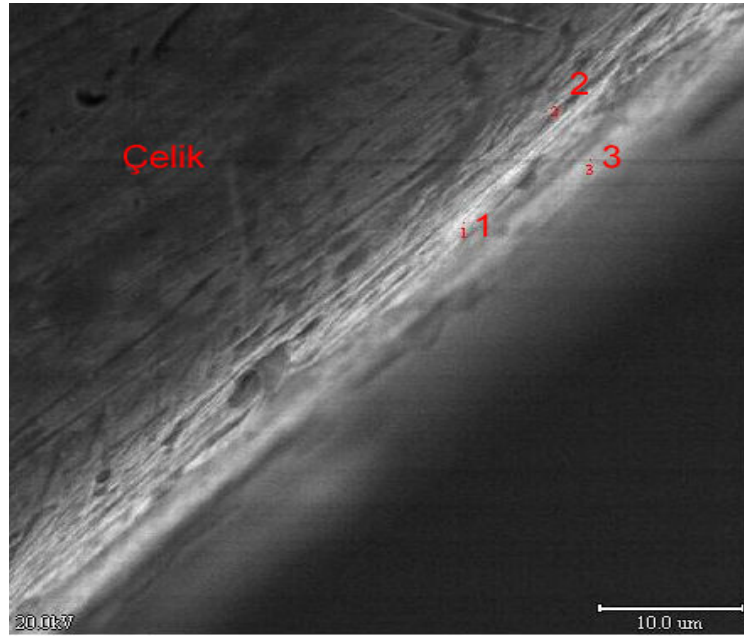
KÜLÇE ÇİNKONUN TÜKETİMİNDEN SAĞLANAN KAZANÇ	
Galvanizli Çelik Üretimi(ton/yıl)	45.000
Çinko Tüketimi(Kg Çinko/ ton Çelik)	65
Galvanizlemede Kullanılan Çinko Miktarı (ton/yıl)	2.925
Min. Çinko Tasarruf Oranı(%)	8
Min. Çinko Tasarruf Miktarı(ton/yıl)	234
2008 Yılı Ortalama Çinko Fiyatı(USD/Ton)	1.350
Tasarruf Edilmesi Planlanan Çinko Miktarının Tutarı(USD/Yıl)*	315.900
KÜLÜN İÇİNDEKİ METALİK ÇİNKONUN GERİ KAZANILMASI İLE ELDE EDİLEN KAZANÇ	
2007 Yılı Kül Miktarı (ton)	469
Külün İçindeki Metalik Çinko Oranı (%)	80
Mevcut Durumda Atıkların Satılmasından Elde Edilecek Geri Kazanım Oranı (%)	45
Denemeler Sonucu Elde Edilmesi Beklenen İlave Geri Kazanım Oranı (%)	35
Denemeler Sonucu Elde Edilmesi Beklenen İlave Geri Kazanılan Çinko Miktarı (ton)	131
Denemeler Sonucu Elde Edilmesi Beklenen İlave Geri Kazanılan Çinko Fiyatı (USD)	177.282
Galvanizli Çeliğin 2008 Yılı Fiyatı (USD/Ton)	950
Denemeler Sonucunda Beklenen Katma Değer (USD/ ton galvanizli tel)	45
Bir Yılda Kullanılması Planlanan Çelik Miktarı (ton/yıl)	45.000
Proje sonucunda Beklenen Toplam Katma Değer(USD/Yıl)	2.025.000
TOPLAM KAZANÇ	2.481.650

Çizelge 6.10 ve 6.11'in incelenmesi sonucu görüleceği üzere proje sonucunda geliştirilecek ürünün pazar araştırmaları açısından ve bir firmaya kazandıracakları aşağıda özetlenmiştir.

- Sıcak daldırma galvaniz kaplı tel ürünlerinde yurtiçi ile birlikte AB bölgesinde toplam 265.000 ton/ay büyüklüğündeki pazara hitap edileceği
- Pazara sunulması düşünülen ürün miktarının yaklaşık 45.000 ton/yıl olacağı
- Üretilecek ürünün korozyon ömrünün muhtemelen 6 kat uzatılması sayesinde rakip firmaların klasik ürünleri karşısında firmanın rekabet gücü artacağı

ön görülmektedir.

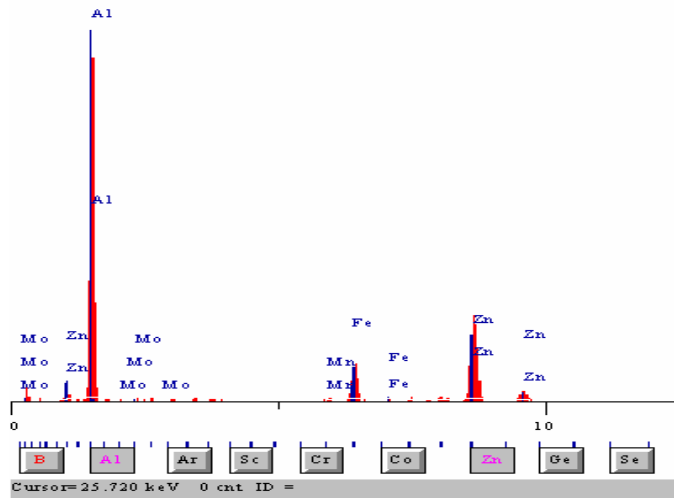
6.4 Laboratuarda Yapılan Testler Ve Sonuçları



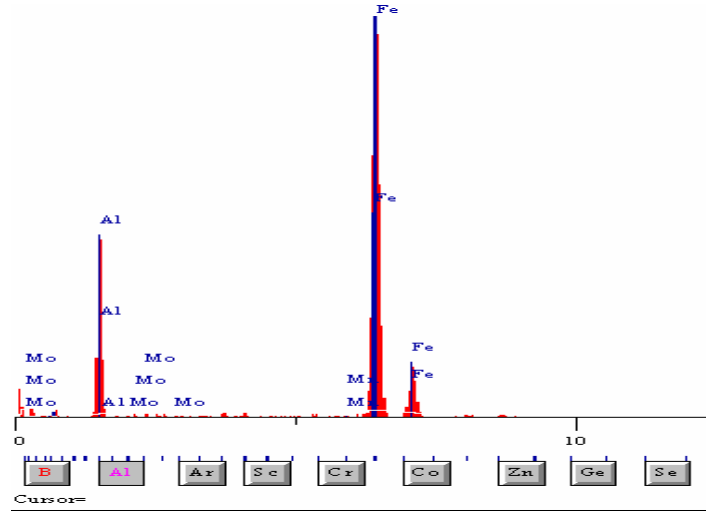
Şekil 6.1-2 Zn banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamanın mikro yapısı

Çizelge 6.1-12 Zn banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan elementel mikro analiz spektrum sonuçları

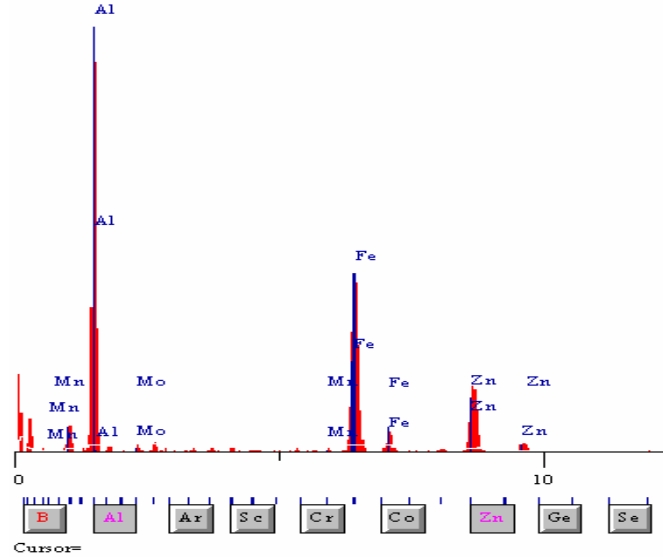
	Alüminyum	Mangan	Demir	Çinko	Molibden
Nokta 1	% 31.031	% 1.191	% 9.775	% 56.451	% 1.551
Nokta 2	% 12.018	% 0.573	% 86.634		% 0.775
Nokta 3	% 25.745	% 0.602	% 34.239	% 37.439	% 1.975



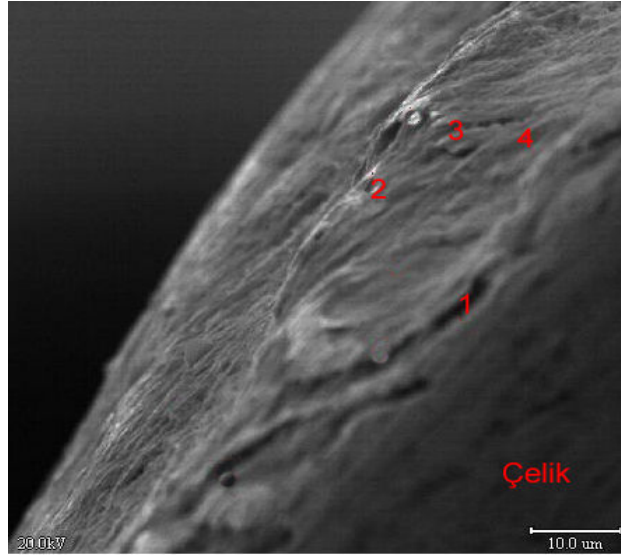
Şekil 6.1-3 Zn banyosuna daldırılan galvaniz çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 1. noktanın elementel analiz spektrumu



Şekil 6.1-4 Zn banyosuna daldırılan galvaniz çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 2. noktanın elementel analiz spektrumu



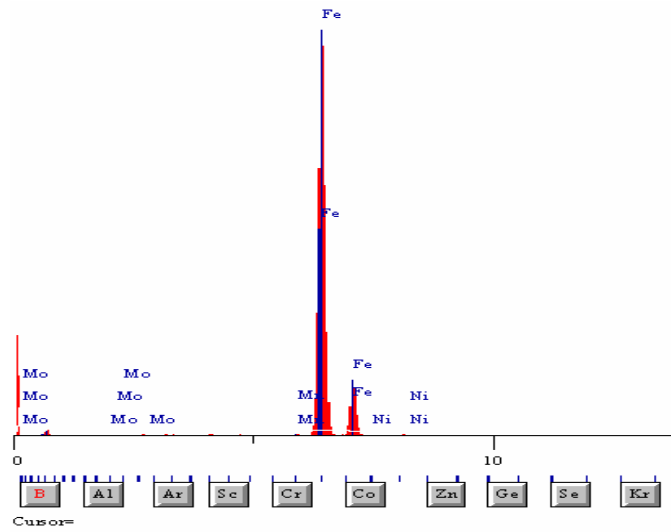
Şekil 6.1-5 Zn banyosuna daldırılan galvaniz çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 3. noktanın elementel analiz spektrumu



Şekil 6.1-6 Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamanın mikro yapısı

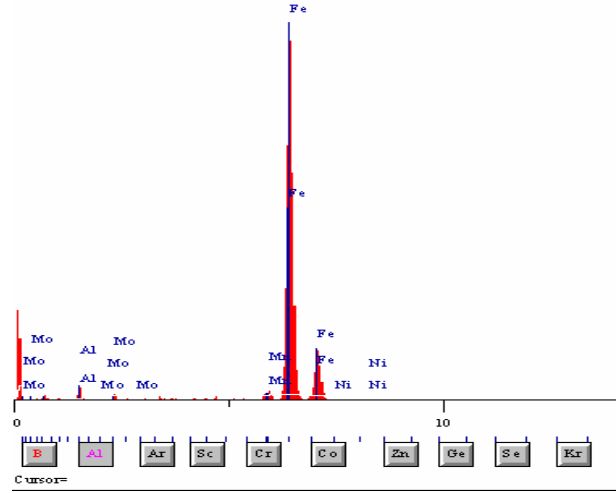
Çizelge 6.1-13 Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamanın elementel mikro analiz spektrum sonuçları

	Alüminyum	Mangan	Demir	Çinko	Molibden	Nikel
Nokta 1		% 0.568	% 98.575		% 0.396	% 0.461
Nokta 2	% 1.470	% 2.045	% 94.852		% 1.438	% 0.195
Nokta 3	% 5.649	% 0.749	% 86.196	% 6.338	% 0.654	% 0.413
Nokta 4		% 0.639	% 97.550		% 0.745	% 1.066

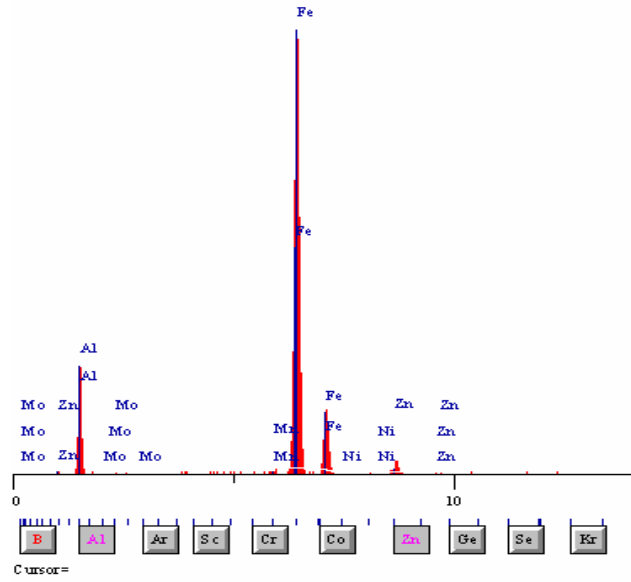


Şekil 6.1-7 Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 1. noktanın elementel

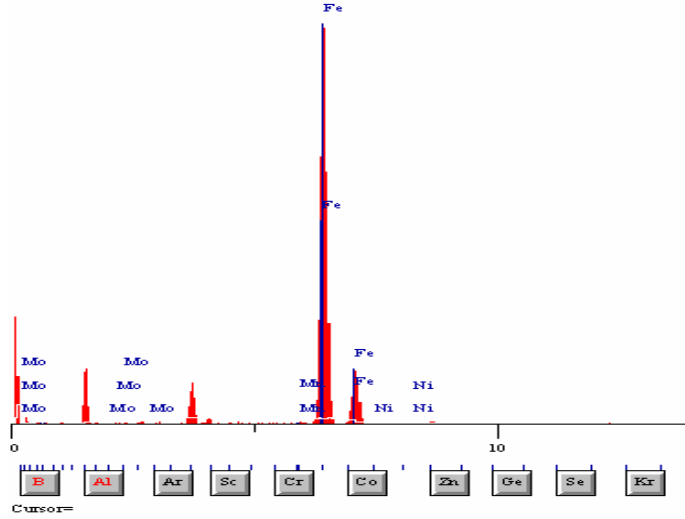
analiz spektrumu



Şekil 6.1-8 Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 2. noktanın elementel analiz spektrumu



Şekil 6.1-9 Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 3. noktanın elementel analiz spektrumu



Şekil 6.1-10 Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerindeki kaplamadan alınan 4. noktanın elementel analiz spektrumu



Şekil 6.1-11 Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik telin yapışma testi sonuçları

Çizelge 6.1-14 Mikro sertlik, kaplama ve çekme testi sonuçları

Malzeme	Sertlik Değeri	Kaplama Miktarı	Çekme Mukavemeti
Zn Banyosuna Daldırılan Çelik Tel	87,41 HV	60 gr/m ²	44 kg/mm ²
Zn-Ni Banyosuna Daldırılan Çelik Tel	67,30 HV	48 gr/m ²	47 kg/mm ²

7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A- Kaynakların incelenmesi ile elde edilen sonuçlar;

- Banyodaki demirin 450 °C’ de % 0,03 olan çözünürlüğü, 550 °C’ de % 0,3’ e yükselmektedir. Demir içeriği % 0,1 – 0,2 aralığında tutularak, istenen özelliklerde ve fazla kalın olmayan kaplama elde edilir.
- Genellikle çok bilinen çevresel koşullar altında galvanizli çelikler; galvanizlenmemiş çeliklere oranla, 1/10 ila 1/30 arasında değişen oranlarda korozyona dayanıklılık bakımından daha çok direnç gösterirler. Sıcak daldırma galvanizleme işlemi çeliğin ömrünü galvanizlenmemişse oranla atmosferik şartlara bağlı olarak 50 yılı aşkın süre uzatmaktadır. Çinkonun, çeliği korozyona karşı korumadaki bu özelliği kanıtlanmıştır.
- Tavlama işleminden sonra teller havadaki oksijen ile reaksiyona girerek pas (tufal) tabası oluşur. Pas tabakası demir ve oksijenin değişik oranlarındaki bileşiminden oluşmaktadır. Tel yüzeyinin en üstündeki (havaya temas eden yüzeyi) oksit tabakası hematit (Fe_2O_3) olarak adlandırılır ve % 30,1 oksijen içerir. Demir tabakasının hemen üzerindeki oksit tabakası Wustid (FeO) olarak adlandırılır ve % 22,3 oksijen içerir. Bu iki oksit tabakasının arasındaki oksit tabakası ise Manyetit (Fe_3O_4) olarak adlandırılır ve % 27,6 oksijen içerir.
- Hidroklorik asitle çalışıldığında derişim fazla önemli olmamaktadır. Ancak düşük derişimlerde malzemenin temizlenmesi daha uzun zaman almakta ve belli derişim yüzdelerinin altına düşen asit banyoları değiştirilmektedir. Banyolar % 14 – 18 asit derişimlerinden çalışmaya başlar ve % 4’ün altına düşüldüğünde ekonomik kullanımı bitmiş demektir. Bu durumda yeni banyonun yapılması gerekmektedir. Aslında banyonun değiştirilmesindeki ölçü, birim hacmindeki demir miktarına bağlıdır. Yani değer 80–100 gr/lt Fe olduğunda havuzun boşaltılması gerekmektedir.
- Hidroklorik asitle kimyasal temizleme işlemi oldukça yavaştır. Çalışma sıcaklığının 18–21 °C arasında olması gerekmektedir. 15 °C’tan aşağı düşüldüğünde asidin temizleme özelliği azalmaktadır. Bunun için asit banyolarında ısıtma ünitesinin olması yararlıdır.

- En ekonomik sülfürik asit derişimi, %95 – 97 H_2SO_4 içermektedir. Buna alternatif olarak da %75 - 78'lik H_2SO_4 'tür. İlk kullanım için derişim %10 – 14 H_2SO_4 olmasına rağmen bazen bunun altındaki oranlarda da çalışılmaktadır.
- Kimyasal temizleme işleminde elektrolitik bir banyo kullanılması, çoğunlukla asit tüketiminde büyük tasarruf sağlarken yüzey temizleme süresini de % 10 – 20 arası kısaltmaktadır. Hidroklorik ve sülfürik asidin dışında hidroflorik asit ve karışık asit (hidroklorik+hidroflorik) de kullanılmaktadır. Bu karışım da bir miktar su da bulunmaktadır.
- Çinko klorür – amonyum klorür karışımında mevcut olan amonyum klorür miktarı arttıkça kaynama noktası düşeceğinden 455 °C sıcaklıkta erimiş tuz çözeltisinde bulunan amonyum klorür miktarı % 2–3' ü geçmemesi gerekir. Ancak flaksın etkili olması için çinko klorür – amonyum klorür üst flaksı normal olarak % 5–10 çözünmüş amonyum klorür içermektedir. Gaz çıkışını azaltmak için üstteki flaksın yüzey sıcaklığını düşürmek, çözünmüş amonyum klorür seviyesini en uygun değerde tutmak ve bu dengeyi mümkün olduğunca sabit şekilde tutmak gereklidir.
- Sıcak daldırma galvaniz işleminde alaşımsız bir banyoda önce zeta fazı oluşmakta, sonra delta fazı zeta fazının oluşumunu izlemekte delta fazından sonra gamma₁ ve en sonda gamma fazı teşekkül etmektedir, demir çözünürlüğünün en fazla gamma fazında olduğu bilinmelidir. Sıcak daldırma galvanizleme işleminde çelik tel banyoya daldırıldığında zeta fazı yüksek büyüme hızı gösterir, bir süre sonra delta fazı çok hızlı büyümeye başlar. Gamma fazı çok düşük büyüme hızı gösterir. Delta fazının gevrek ve kırılgan olması çelik tel üzerine kaplamanın çekilebilirliğini azaltır ve sorun çıkarabilir.
- Zn - Fe alaşım tabakası üzerinde saf Zn tabakası kaplanması malzemenin banyodan çıkarılışı sırasında oluşmaktadır. Malzeme banyodan çıkmadan önce banyo yüzeyi üzerindeki küller iyice temizlenir. Daha sonra daldırmanın tersine malzeme, çinko banyosundan yavaş çıkarılmaktadır. Ortalama çekiş hızının yaklaşık 4–5 m/dak. olması gerekmektedir. Ancak çoğu parça için optimum çıkarma hızı 1,5 m/dak'dır.

- Çelik yapısında bulunan karbon miktarının % 0,20'nin üzerinde özellikle % 30'un üzerinde olması, ergimiş çinko ile çelik arasındaki reaksiyonların ivmelenerek artmasına yol açmaktadır. Çözülebilir karbon miktarının azalmasıyla çelik üzerinde patlak yapı miktarı artar. Çelik içerisinde karbon, patlak yapının oluşmasını engeller. Çelik içerisindeki karbon azaldığı zaman kaplama sertlik oranı artar.
- İyi bir sıcak daldırma galvaniz kaplama, esas metal olan çelikteki Si miktarı % 0,2 – 0,25 arasında elde edilir. Bazen % 0,25 Si miktarına kadar normal kaplamalar elde edileceği düşünülürken özellikle % 0,09 Si civarında aşırı alaşım tabakası oluşur ve mat, gri bir görünüm elde edilir. Silisyum miktarı % 0,25 den büyük olduğu zaman kaplama kalın ve düzensiz olur. Silisyum içeriği % 2,5–4,5 arası olan çeliklerde galvaniz banyosuna Ni, Bi, Sn ve Pb elementleri ikiyeşerli veya üçer şekilde ilave edilerek ya da vanadyum – titanyum ilavesi yapılarak ince kaplamalar elde edilebilir. Ancak vanadyum – titanyum ilavesi maliyeti arttırmaktadır.
- Sıcak daldırma galvanizlemede yüzey kalitesi; çelik içerisindeki fosfor, silisyum, karbon ve nikel tarafından etkilenen Fe-Zn reaksiyonlarına bağlı olarak uygun kalınlık, iyi mekanik özellikler, iyi korozyon direnci ve iyi görünen yüzey olarak ifade edilmektedir. Çelik içerisinde bulunan silisyum ve fosfor miktarı silisyum eşdeğeri olarak ifade edilmektedir. Silisyum eşdeğeri; $SE=Si+2,5P$ olarak formüle edilmekte olup çelik içerisinde fosfor içeriği % 4'ün üzerine çıktığı zaman 2,5 olan değer 5 veya 10 olmaktadır. Bu durumda fosforun bazı düşük alaşımlı çeliklerin yüksek silisyumlu çelik gibi davranmasına ve kalın kaplama oluşmasına neden olmaktadır.
- Sıcak daldırma galvaniz banyosuna alaşım ilavelerinin kaplama kalınlığı üzerinde iki önemli etkisi bulunmaktadır. İlki çelik malzeme - kaplama ara yüzeyinde intermetalik fazların oluşumlarını engellemek ya da hızlandırmak, ikincisi ise ergiyeğin çelik malzeme üzerinden akma eğilimini değiştirmektir. Bu ikinci etki, kaplama üzerindeki saf çinko tabakası kalınlığını tayin etmektedir.
- Sıcak daldırma galvaniz banyosuna alüminyum ilavesi kaplama – çelik malzeme ara yüzeyinde Fe-Al arasında oluşan intermetalik bileşiklerin oluşmasına neden olur. Oluşan bu intermetalik bileşikler sıvı çinko ile çelik malzeme yüzeyinin direkt olarak etkileşimini engeller. Ayrıca alüminyum çinkonun akışkanlığını ve parlaklığını arttırmaktadır.

- Sıcak daldırma galvaniz banyosuna kalay ilave etmek kaplamanın görünümünü belirgin bir şekilde etkilemektedir. Kalay ilavesi sıvı çinko metali ve intermetalik fazlar arasında bir bariyer tabaka oluşturarak Fe-Zn reaksiyonlarını oluşmasını engellemektedir. Yüksek miktarlarda Si içeren çeliklerde banyoya kalay ilave edilerek çeliğin tepkiselliği kontrol edilebilmektedir. Kalay ile beraber nikel ilavesi de nikelin etkisini uzatabilmektedir.
- Galvaniz banyosuna nikel ilave etmek Fe – Zn arasında oluşan intermetalik fazların kontrolüne yardım etmektedir. Nikel ilavesi saten – metalik bir kaplama görünümü sağlamaktadır. Silisyum içeren çeliklerde alaşım tabakalarının bozukluğunu nikel onarmaktadır. Nikel banyo akışkanlığını arttırarak ince bir kaplama oluşmasına yardımcı olmaktadır.
- Galvaniz banyosuna bizmut ilavesi çinkonun yüzey gerilimini düşürmekte, böylelikle çelik malzemeyi banyodan çıkarma esnasında çinko toplanmasını azaltmaktadır. Kurşunla beraber kullanıldığında daha etkili olmaktadır. Bizmut çelik malzeme üzerindeki kaplama yüzeyinde görünüşün daha iyi olmasını sağlayan pul oluşturarak daha iyi yüzey kalitesi, görünümü, korozyon direnci verdiği için ve çevreci olduğundan tercih edilmektedir.
- Çinkonun malzemeden serbest olarak süzülebildiği en düşük sıcaklıkta sıcak daldırma galvaniz işlemi yapıldığı tespit edilmiştir. Düşük galvanizleme sıcaklığı kül ve lapa oluşumunun minimumda tutulmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca banyonun emniyeti artar, yakıt masrafı azalır. Banyo sıcaklığı 450°C den 470°C ye çıkarıldığında 30 sn. daldırılan ve asitte temizlenmiş malzemeden, teşekkül eden lapa miktarı iki misline çıkmaktadır. Araştırmalar ve çalışmalar bütün malzemelerin 445–465 °C arasında iyi galvanizlenebileceğini göstermektedir. 450°C uygun bir çalışma sıcaklığıdır.
- 200 gr/lt flaks konsantrasyonu ve maksimum 20 gr/l Fe^{+2} konsantrasyonunda kül oluşumunda düşük değerler elde edilmiş ancak çinko tüketiminde yaklaşık %5 artış olmuştur. Flaks konsantrasyonunun yükseltilmesiyle kül oluşumu azalmaktadır. Kül oluşumu ve çinko tüketimiyle ilgili optimum sonuç 400–500 gr/lt flaks konsantrasyonlarında elde edilmektedir.

- En düşük kül oluşumu ve çinko tüketimi pH değerinden bağımsız olarak Fe^{+2} iyonlarının bulunmadığı banyolarda gerçekleşmektedir. Fe^{+2} konsantrasyonu 60–100 gr/l düzeyindeki flaks çözeltisi ile Fe^{+2} içermeyen flaks çözeltisi arasında kül oluşumu 1,5–2,5 kez fazla ve çinko tüketimi %10-%17 yüksek gerçekleşmektedir. En kötü sonuçlar buharsız solüsyonlarda gerçekleşmiş ve kül oluşumu 3–5 kez fazla ve çinko tüketimi yaklaşık %12 gerçekleşmiştir. Kalite ve ekonomik etkinlik anlamında en uygun çözüm, flaks çözeltisinde pH değerinin 4 – 4,2 ve Fe^{+2} değerinin maksimum 20 gr/l olduğu çözeltilerde yakalanmıştır.
- Lapa ve külün oluşumu; banyo sıcaklığı ve banyo içeriği gibi parametrelerden etkilenmektedir. Galvaniz banyosunda alüminyum, titanyum, nikel ve bakır miktarı arttıkça lapa ve kül oluşumu artmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe Fe çözünürlüğü artmakta böylece lapa oluşumunu hızlandırmaktadır.
- Lapa ve külden çinkonun geri kazanılması termo – mekanik işlemlerle, elektro manyetik ayırma yöntemiyle, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle, süblimleşme ayırma yöntemleriyle yapılmaktadır.

B- Yapılan endüstriyel denemeler ve laboratuvar testleri ile elde edilen sonuçlar;

- Yapılan deneylerde sıcak daldırma galvaniz banyosuna yaklaşık % 0,05- 0,07 Ni, % 0,064 Bi, % 0,15 Al ilave edilerek kaplama kalınlığında % 6 – 22 oranında azalma tespit edilmiştir. Çizelge 6-3’de kaplama kalınlığında banyoya alaşım ilave edildiğinde kaplamadaki azalma görülmektedir.
- Sadece Ni ilavesine göre nikel ve bizmutun beraber kullanılması sonucu oluşan kaplama miktarındaki kalınlık % 7-10 daha incedir. Yani kaplama kalınlığı daha fazla incelmıştır. Bu sonuç Çizelge 6-5’de nikelli ve nikel-bizmut ilaveli banyo sonucunda kaplama kalınlığındaki azalma grafiksel olarak daha iyi görülmektedir.
- İlaveler sonucunda bir önceki galvanizleme işlemlerine göre çinko tüketiminde % 8 tasarruf sağlanmıştır. Aynı zamanda lapa oluşumunda % 20, kül oluşumunda da % 11 azalma olmuştur. Çizelge 6-7’de çinko tüketimindeki azalma, Çizelge 6-9’da da lapa ve kül oluşumundaki azalma daha net olarak görülmektedir.

- Galvaniz banyosuna Ni, Bi ve Al alaşımlarının ilavelerinden sonra bir firma için sağlanacak çinko tasarrufu toplamda % 12 olarak tespit edilmiştir.
- Galvaniz banyosuna yapılan ilave alaşımların neticesinde lapa ve külden toplam % 35 çinko tasarrufu sağlanmaktadır.
- Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik telin Şekil 6-11’de görülen yapışma testi sonuçları Şekil 4-18’de bulunan referans resimlerle karşılaştırılarak birinci kalite olarak belirlenmiştir.
- Zn –Ni banyosuna daldırılan çelik tel üzerinde oluşan kaplamanın elektron tarama mikroskopunda incelenerek mikro yapısı ve elementel spektrumları çıkarılmış ve Çizelge 6.13 ve Şekil 6–7, 6–8, 6–9 ve 6-10’da gösterilmiştir. Oluşan morfolojinin mat ve düz olduğu görülmüştür.
- Sadece Zn banyosuna daldırılan çelik tel ile Zn-Ni banyosuna daldırılan çelik telin kaplama miktarları, çekme mukavemetleri ve mikro sertlik değerleri Çizelge 6-14’de karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre Zn- Ni banyosuna daldırılan çelik telin kaplama miktarı azalmış, çekme mukavemeti artmış ve sertlik değeri 67,30 HV olarak belirlenmiştir.
- Yıllık 45.000 ton galvanizli çelik tel üretimi yapan bir firmada çinkodan yılda 315.900 USD tasarruf sağlanacaktır. Aynı zamanda ürün kalitesinin gelişmesi sonucunda tasarruf edilmesi beklenen fiyat 3.562.500 USD olup toplam miktar ise 3.878.400 USD olarak ön görülmektedir.
- Sıcak daldırma galvanizleme işleminden çıkan atıklardan kül içindeki çinkonun geri kazanılması sonucunda elde edilen tasarruf 177.282 USD’ dir.

8 GENEL SONUÇLAR

- Sıcak daldırma galvanizlemeden önce uygulanan ön yüzey işlemlerinin kaplama davranışı üzerinde önemli bir etkisinin olduğu bilinerek ve özellikle silisyum içeren çelik tellerde uygulanacak ön yüzey işlem parametreleri dikkatli seçilerek, galvaniz işlemine girecek çelik tel malzeme yüzeyi temiz, pürüzsüz, oksitsiz olacak bir şekilde hazırlanmalıdır.
- Galvaniz işlemi görece çelik tellere uygulanan tavlama işlemi iyi bir şekilde yapılarak çelik tel içerisinde iç gerilmeler tamamen giderilmelidir, tavlama sonunda oluşan oksit tabakaları iyi temizlenmelidir. Çünkü kalan her bir oksit tabakası çinkonun iyi yapışmasını engeller, lapa oluşmasına ve kalın bir kaplamanın oluşmasına neden olarak çinko tüketimini arttırır. Ayrıca tavlamadan sonra yapılacak soğutma işlemi kontrollü ve dikkatli şekilde yapılmalıdır. Çünkü yeterli derecede soğutulmayan çelik teller kimyasal temizleme ünitesinin patlamasına neden olabilir.
- Kimyasal temizleme işlemlerinde asit çözeltisi iyi ayarlanmalı özellikle uygulama kolaylığı, oksit çözme miktarı iyi olan, suda çözünürlüğü kolay olan HCl asit kullanılmalıdır. Ancak bu asit kullanıldığında iyi bir buhar kontrol/havalandırma sistemi kullanılmalıdır. Çünkü HCl asit buharı kullanılan makine ve donanımların korozyona uğratarak paslanmasını hızlandırır. Kimyasal temizleme işleminden sonra mutlaka demir tuzlarını gidermek ve flakslama bölümüne asit taşınmasını engellemek için akıcı iki su banyosunda sırayla yıkanmalıdır.
- Kimyasal ile temizlemedeki amaç esas malzemeyi aşındırmadan malzeme yüzeyindeki pas, pullu artık vb. maddeleri temizlemektir. Fazla asit malzeme yüzeyini kabalaştırır ve başarısız bir galvaniz kaplamaya neden olur. Bu yüzden asitte mutlaka inhibitör kullanılmalıdır. Aside az miktarda ilave edilen inhibitör; pul, pas vs.'nin giderilmesi hızını etkilemeden temiz çelik malzeme yüzeyinde asidin etkisini azaltır. Bu sayede düzgün yüzey ve düzgün galvaniz kaplama elde edilebilir.

- Flakslama işleminin asitle temizleme ile galvanizleme işlemi arasında çelik telin paslanmasını engellediği ve çelik telin üzerinde kalan küçük artıkları temizlediği bilinmeli, buna göre flaks bileşimi ya hazır flakslardan ya da $ZnCl_2 \cdot XNH_4Cl$ formülüne göre çelik tel için uygun flaks bileşimi hazırlanmalı ve sürekli kontrol edilmelidir. En yaygın kullanılan flaks çeşitleri ise double salt, triple salt, quadraflux ve pentaflux çeşitleridir. Kaliteli ve ekonomik anlamda flaks çözeltisinin pH değeri 4 - 4,5 arasında olmalı ve sıcaklığı 70-80°C arasında olmalıdır.
- İyi bir sıcak daldırma galvanizleme işlemi için ilave edilen çinko, banyo sıcaklığı, banyo içeriği, flakslama çözeltisi, kimyasal temizleme çözeltisi, banyo daldırma ve banyodan çıkarma işlemleri sürekli ve düzenli olarak kontrol edilmelidir.

KAYNAKLAR

- 1 - Akbay, L., (1998), Metalde Yaşamı Uzatma Sihirbazı. Galvaniz, Dünya Gazetesi, s. 9.
- 2 - Akçam, A., (1997). "Galvaniz Banyolarında Yeni Uygulamalar ve Yüzey İşlemleri", Endüstriyel Yüzey İşlemleri Dergisi, 9(4): 44-48
- 3 - Akçam, A., (2000), "Çinkonun Kullanım Alanları", Yüzey İşlemler Dergisi, (16):6-7.
- 4 - Asgari H. , Toroghinejad M.R. , M.A. Golozar, (2008) "Effect of coating thickness on modifying the texture and corrosion performance of hot-dip galvanized coatings" Current Applied Physics
- 5 - Barakat, M.A., (2003), "The Pyrometallurgical Processing of Galvanizing Zinc Ash and Flue Dust" JOM
- 6 - Bicao, P., Jianhua W., Su Xuping, Li Zhi, Yin Fucheng, (2008), "Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing" Surface & Coatings Technology 202 1785–1788,
- 7 - Burns, R.M. and Bradley, W.W. , (1967). Protective Coatings for Metals, 3rd Edition, New York, Reinhold.
- 8 - Chen L., Fourmentin, R., And J.R. Mc Dermid (2008) "Morphology and Kinetics of Interfacial Layer Formation during Continuous Hot-Dip Galvanizing and Galvannealing" The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International Volume 39a,
- 9 - Chen, Z. W., J. B. S., (1993), "Dross Phases Formed in Galvanizing Baths Containing (0-0.1) wt% Nickel at 450°C", ISIJ International, Vol. 33 , No. 2, pp. 307-312
- 10 - Culcasi, J.D. , Sere' P.R. , C.I. Elsner, A.R. Di Sarli., (1999), "Control of the growth of zinc-iron phases in the hot-dip galvanizing process" Surface and Coatings Technology 122 21–23,
- 11 - Decker, R. F., (1991), "Surface Cleaning, Finishing and Coating", *Metals Handbook*, 9(5): 405-412.

- 12 - Dong,A.P. , D. Shu, J. Wang and B. D. Sun (2008)"Identification of Fe–Al–Zn dross phase in galvanised zinc bath and its separation by method of alternating magnetic field" ,Ironmaking and Steelmaking, Vol 35 No 8
- 13 - Fenoël, M.N. A., Hadadi A.,G. Reumont,P. Perrot, (2008) "Experimental Zn-rich corner of the Fe–Zn–Cu ternary phase diagram at 460°C", J Mater Sci 43:1740–1744
- 14 - Fenoël, M.N.A., David, N., G. Reumont1, J.-M. Fiorani, M. Vilasi, And P. Perrot (2007) "Assessment Of The Fe–Sn–Zn Phase Diagram At 450°C Application To The Batch Galvanizing" Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry, 90 2, 329–332
- 15 - Fourmentin,R., Noe`lle, M., Avettand-Fe`noe, Guy Reumont , Pierre Perrot,(2008), " The Fe–Zn–Al–Cr system and its impact on the galvanizing process in chromium-added zinc baths" J Mater Sci
- 16 - Fratesi, R., Ruffini, N. , M. Malavolta, T. Bellezze, (2002), "Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing" Surface and Coatings Technology 157 34–39,
- 17 Fryatt, J., Deem, N., Bright, M., (2007), " Applied Waste Management Technology: In-House Recovery Of Metallic Zinc From Continuous Galvanizing Drosses" Galvatech, Pyrotek Incorporated, Metaullics Sytems Division
- 18 - Galvinfo Center, (2007), "Continuous Hot-Dip Galvanizing Versus General (Batch) Galvanizing", Coating Processes and Surface Treatments
- 19 - Gang K., Jin-tang L. , XU Qiao-yu, (2007) "Dissolution mechanism of solid nickel in liquid zinc saturated with Fe" Trans. Nonferrous Met. Soc. China I7564-569,
- 20 - General Galvanizing Practice, Galvanizers Association, pp.1-70
- 21 - Huajun, Z., Zhenghai, G., Zhenghai, Zheng Yunpeng , ((2008)), "Electrorefining zinc dross in ammoniacal ammonium chloride system" Hydrometallurgy 90 8–12
- 22 - Kaye M.H. , Thompson W.T. , and J.R. McDermid, (2005), "The Zn-rich Corner of the Zn-Al-Fe Phase Diagram for Use in Continuous Galvanizing", Materials Science & Technology

- 23 - Lee, H. H., (1994), "Metallic Coated Steels", *ASM Metals Handbook*, 9(3): 526-527
- 24 - Lewis, G. P. , Pedersen, J. (1996) "Optimizing The Nickel-Zinc Process For Hot Dip Galvanizing", Comince Ltd,
- 25 - Li, Z., Su, X., Yuehui He, (2008), "Ternary Phase Equilibria at 450 OC in the Zn-Fe-P System" *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 29 No. 1
- 26 - Lupa, L., Negrea P., Aurel Iovi, Mihaela Ciopec, Giannin Mosoarca, (2006) "Zinc Recover from Zinc Ash by Extraction with Chlorhydric Acid Solutions" *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)* Volume 51(65), 1-2,
- 27 - Marder, A.R. (2000) "The metallurgy of zinc-coated steel", *Progress in Materials Science* 45 191-271
- 28 - Mcdermid, J.R., Kaye M.H. , And W.T. Thompson (2007), "Fe Solubility In The Zn-Rich Corner Of The Zn-Al-Fe System For Use In Continuous Galvanizing And Galvannealing " *The Minerals, Metals & Materials Society And ASM International* Volume 38b, —215
- 29 - Mutluay, H., Demirak, A., (1996), "Malzeme Bilgisi", İstanbul Üniversitesi Yayım, İstanbul, 128-131 .
- 30 - Noble, N., (1994), "Hot Dip Galvanizing", *ASM Metals Handbook*, 9(2): 498-503
- 31 - Özdüler Ü., (1987), "Atmosfer Etkisinde Kalan Metallerin Korozyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-10, 27-30 .
- 32 - Perrot P., Reumont G. (1994), "Thermodynamic Description of Dross Formation when Galvanizing Silicon Steels in Zinc-Nickel Baths" *Journal of Phase Equilibria* Vol. 15 No. 5
- 33 - Pistofidis, N., Vourlias G., S. Konidaris, El. Pavlidou, A. Stergiou, G. Stergioudis, (2007) "The effect of bismuth on the structure of zinc hot-dip galvanized coatings", *Materials Letters* 61 994–997,
- 34 - Radeker. W., Peters, F.K. and Friehe, W. , (1961) *Proc. of 6th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Interlaken, Publ. Zinc Development Association, London, 1962, pp. 238–262.*

- 35 - Raghavan,V, (2002),“Fe-Ti-Zn (Iron-Titanium-Zinc)”, Journal of Phase Equilibria Vol. 23 No. 2
- 36 - Raghavan,V., (2003), “Fe-Si-Zn (Iron-Silicon-Zinc)” Journal of Phase Equilibria Vol. 24 No. 6
- 37 - Reumont G., Gloriant T. , Perrot P. , (2004)“The Zinc-Rich Corner Of The Fe-Zn-Ni-Ti Quaternary System At 450 °C”, Journal Of Materials Science Letters 16 (1997) 62-65
- 38 - Reumont G. , VogtJ.B. (2001), A. Iost, J. Foct, “The effects of an Fe_Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel”, Surface and Coatings Technology ,.265_271
- 39 - Reumont, G., Dupont, G, Foct, J. and Perrot, P. , (1993). La Rev. de Metallurgie-CIT/Science et Genie des Mteriaux-December, 1682-1690
- 40 - Sebisty, J.J. and Palmer, R.H. , (1961), Proc. of 6th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Interlaken, Publ. Zinc Development Association, London, 1962,pp. 215-237.
- 41 - Sebisty, J.J., and Edwards, J.O., (1958), Proc. of 5th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Holland and Belgium, Publ. Zinc Development Association, London, pp. 213-240.
- 42 - Seyalioğlu, C, (1996)"Sac Malzemelere Sıcak Daldırma Yöntemi İle Zn, Al, Cd ve Alaşımlarının Kaplanması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 21–29 .
- 43 - Shawki, S., Hamid, Z. A., (2003) “Effect of aluminium content on the coating structure and dross Formation İn The Hot-Dip Galvanizing Process” Surface And Interface Analysis Surf. Interface Anal. , 35: 943–947
- 44 - Shibli, S.M.A., Manu ,R., V.S. Dilimon,(2005), “Effect of nickel-rich barrier layer on improvement of hot-dip zinc coating” Applied Surface Science 245 179–185
- 45 - Shitov,A.V., Klimushkin, A.N.,Stolyarski, O.A., Agapeev, E.N., Labochev, P.V., (2005), " Recycling of The Dross Formed In Hot Galvanizing", Metallurgist, Vol. 49, Nos. 7-8

- 46 - Sönmez, T., "pH 2-10 Aralığında Çinkonun Korozyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 37-41 (1992).
- 47 - Spence, J. W., Haynie, F. H., Lipfert, F. W., Gramer, S. D., McDonald, L. G., (1992)"Galvanized Coatings' Corrosion Resistance", Corrosion, 48(12): 1009-1019.
- 48 - Şalgam, V.,(1993) "Çelik Borularda Sıcak Daldırma Galvaniz Prosesi", Metal Dünyası Dergisi, (4): 15-18 .
- 49 - Tang, N.Y. Xuping Su, and Xue Bin Yu, (2003), "A Study of the Zn-Rich Corner of the Zn-Fe-Sn System" Journal of Phase Equilibria Vol. 24 No. 6
- 50 - Tang, N.Y., (2008), "Control of Silicon Reactivity in General Galvanizing" Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 29 No. 4
- 51 - Tang, N.Y.,(2006), "Practical Applications of Phase Diagrams in Continuous Galvanizing" Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 27 No. 5
- 52 - Technology Sales (1996)"Cominco's Direct Alloying Process for Ni-Zn Galvanizing", Cominco Ltd.\
- 53 - Thomas H.C. (2003), "Composition, Testing and control of Hot Dip Galvanizing Flux", Metal Finishing
- 54 - TS EN 10244-1, (2005), "Çelik Tel Ve Tel Mamuller - Çelik Tel Üzerine Demir Dışı Metalik Kaplamalar - Bölüm 1: Genel Prensipler", TSE
- 55 - TS EN 10244-2, (2005), "Çelik Tel Ve Tel Mamuller- Çelik Tel Üzerine Demir Dışı Metal Kaplamalar- Bölüm 2: Çinko Veya Çinko Alaşımlı Kaplamalar", TSE
- 56 - TS EN 1179, (2006), "Çinko Ve Çinko Alaşımları – Birincil Çinko", TSE
- 57 - Ueda S., Taguchi, O., Yoshiaki Iijima ,Gou Takahashi ,Katsunori Yamaguchi, (2008), "Growth kinetics of intermediate phase layers in an early stage of hot dip galvanizing at 450 °C " Springer Science+Business Media, LLC
- 58 - Uwakweh O. , Jordan A. , And P. Maziasz, (2000), "Thermal Transformations In Mechanically Alloyed Fe-Zn-Si Materials", Metallurgical And Materials Transactions A Volume 31a,

- 59 - Vourlias G. , Pistofidis N., G. Stergioudis, E. Pavlidou, and D. Tsipas (2004) “Influence of alloying elements on the structure and corrosion resistance of galvanized coatings” *phys. stat. sol. (a)* 201, No. 7, 1518–1527
- 60 - Vourlias G., Pistofidis N, Stergioudis, G., Efstathios K. Polychroniadis, (2005) “A negative effect of the insoluble particles of dross on the quality of the galvanized coatings” *Solid State Sciences* 7 465–474,
- 61 - Vourlias G., Pistofidis N. , G. Stergioudis, D. Tsipas, “The effect of alloying elements on the crystallization behaviour and on the properties of galvanized coatings”, *Cryst. Res. Technol.* 39, No. 1, 23 –29
- 62 - Vourlias,G., Pistofidis, N., S. Konidaris, El. Pavlidou, G. Stergioudis, (2007)“The combined effect of nickel and bismuth on the structure of hot-dip zinc coating”, *Materials Letters* 61 2007-2010
- 63 - Yalçın, H., Koç, T.,(1985), "Atmosferdeki Kirliliğin Metallerin Korozyonu Üzerine Etkisi", *Standart Aylık Ekonomik ve Teknik Dergi*, 24(277): 27-35 .
- 64 - Yıldız, K.,(2002), “Metalurjik Hurda Ve Atıkların Değerlendirilmesi, Çinko Esaslı Hurda Ve Atıklar” 55-65
- 65 - Çelebi, O. (2008), “ Sıcak Daldırma Galvanizli Çelik Tel Üretimi Eğitim Notları”, Özyaşar Tel Ve Galvanizleme Sanayi A.Ş.
- 66 - Zeren, A., (1980), "Elektrokimya - Temel Bilgiler", *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayını*, Ankara, 96-101, 163-165
- 67 - Zervoudis J.,Anderson G. (2005),”A Review of Bath Alloy Additives and their Impact on the Quality of the Galvanized Coating”, 6th Asia Pacific General Galvanizing Conference, May 29 – June 2,Austrilia

İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] <http://www.d cud.org.tr/sektor.htm#rapor>
- [2] <http://www.ekonomiturkiye.net/?haber=oku&id=147>
- [3] <http://www.gerpaas.com>
- [4] http://www.yuzeyislemler.com/galvanoteknik/sicak_daldirma_galvaniz.pdf
- [5] <http://www.hdgasa.org.za/steelProG/w/wire.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 16.06.1983

Doğum yeri Ordu

Lise 1998 – 2002 Ümraniye Nevzat Ayaz Lisesi

Lisans 2002 – 2007 Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak.
Metalürji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2007 -Devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalürji ve Malzeme Müh. Üretim Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2003 Mart - 2003 Mayıs Devlet İstatistik Enstitüsü- Geçici Memur

2007 Ocak - 2007 Haziran Tornado Makine- Üretim/Ar-Ge Mühendisi

2007 Ağustos - 2009 Şubat Tufan Metal Aksesuar San. Tic.Ltd. Şti- Üretim/Ar-Ge
Mühendisi