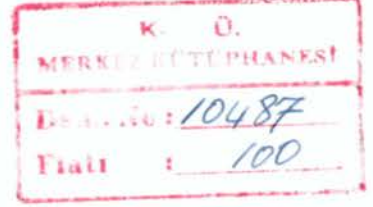


KARADENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
MALZEME DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

TEZ NUMARASI

Genel :
Anabilim Dalı :
Program :



ÇELİK YÜZEYLERİN DALDIRMA YÖNTEMİYLE
ÇİNKO FOSFAT KAPLANMASI

Nilgün TURAN

Yönetici: Doç.Dr.Fazlı ARSLAN

TRABZON
Haziran, 1986

Ö N S Ü Z

Fosfatlama; endüstride uzun seneler önce uygulanmaya başlanmış olan yüzey işlemlerinden biridir. Halen endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

Fosfat kaplama; metal yüzeylerin korozyondan korunması, boyanacak yüzeylerde boya tutucu astar olarak, metallerin şekillendirilmesi ve aşınma direncinin arttırılması gibi amaçlarla uygulanır.

Yurdumuzda da; bazı kuruluşlar tarafından özellikle otomotiv sanayiinde ve askeri fabrikalarda büyük ölçüde uygulanmaktadır.

Yapılan bu fosfatlama işlemlerinde çeşitli firmaların (Henkel, Hoechs vb. patentiyle) ürettikleri kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Yapılan kaynak taramasında, yurdumuzda bu konuda araştırma yapılmadığı görülmüştür. Yeterli bilgi birikimi bulunmaması ve yöntemin sanayi kuruluşlarınca yeterince tanınmaması nedeniyle, uygulanması çok gerekli yerlerde bile uygulanmadığı görülmektedir. Diğer taraftan, dış ülkelerden alınan patentli kimyasal maddelerle çalışılan kuruluşlarda da, zaman zaman değişik sorunlarla karşılaşılmaktadır.

Bu çalışmada çelik yüzeylerin çinko fosfat kaplanması incelenmiştir. Fosfatlama banyolarının hazırlanmasında; Türk Henkel Firmasından temin edilen "Permadine R" adı verilen, hazır çinko fosfatlama çözeltisi kullanılmıştır. Özellikle; kaplama süresi, banyo sıcaklığı ve toplam asit nokta sayısı gibi değişkenlerin, kaplama ağırlığı ve kaplama kalitesine etkisi incelenmiştir.

Bu çalışma K.K.K. 1010. Ordudonatım Anatamir Fabrikası-Adapazarı'nda yapılmıştır. Deneylerin yapılması için gerekli izni veren 1010.Ordudonatım Anatamir Fabrikası Müdürü Ord.Kd.Albay Fikret KAPUCUOĞLU'na ve bu çalışmayı gerçekleştirmede bana her aşamada yardımcı olan Değerli Hocam Sayın Doç.Dr.Fazlı ARSLAN'a ve emeği geçen diğer tüm arkadaşlara teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ	1
2. FOSFATLAMA	4
2.1 TABAKA OLUŞTURMADAN FOSFATLAMA	4
2.2 TABAKA OLUŞUMUYLA FOSFATLAMA	5
2.2.1 Tabaka Oluşum Mekanizması	7
2.3 FOSFAT KAPLAMA TÜRLERİ	12
2.3.1 Çinko Fosfat Kaplamalar	12
2.3.1.1 Oksidan Katkı Maddesi İçermeyen Çinko Fosfat Banyolar	12
2.3.1.2 Oksidan Katkı Maddesi İçeren Çinko Fosfat Banyolar	15
2.3.1.3 Diğer Katkı Maddeleri	17
2.3.2 Mangan Fosfat Kaplamalar	19
2.3.3 Demir Fosfat Kaplamalar	20
3. KAPLAMANIN UYGULANDIĞI DEMİR ESASLI MALZEMELER,ALASHIM TIPLERİ	21
3.1 ÇELİKLER	21
3.1.1 Fosfatlama Öncesi Çeliklere Uygulanacak Isıl İşlemler	22
3.1.2 Fosfatlama Sonrasında Çeliklerdeki Hidrojen Kırılğanlığının Giderilmesi	22
3.1.3 Çinko Kaplı Çelik	23
3.1.4 Dökme Demir	23
3.1.4.1 Dökme Demirler İçin Fosfatlama Banyo Sıcaklığı	24
3.1.4.2 Çinko Fosfat Kaplamalar	24
3.1.4.3 Mangan Fosfat Kaplamalar	24
3.2 FOSFAT KAPLI YÜZEYLERİN ÖZELLİKLERİ	24
4. FOSFAT KAPLAMA YÖNTEMİNİN UYGULAMA DEVRESİ	26
4.1 GEREKSİNİMLER	26
4.2 YÖNTEM KADEMELERİNİN SINIFLANDIRILMASI	26
4.3 PRATİKTEKİ UYGULAMALARDA YÖNTEM KADEMELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	27

	<u>Sayfa</u>
4.3.1 Mekanik Temizleme(Kum Püskürtme)	28
4.3.2 Bazik Yada Alkali Temizleme	28
4.3.3 Buharla Temizleme	28
4.3.4 Asidik Temizleme	29
4.4 TEMİZLEMEDEN SONRAKİ YIKAMA	30
4.5 BEKLETME	32
4.6 BEKLETMEDEN SONRAKİ YIKAMA	33
4.7 TANE AKTİVASYON İŞLEMİ	33
4.8 TANE AKTİVASYON İŞLEMİNDEN SONRAKİ YIKAMA	33
4.9 FOSFATLAMA	33
4.9.1 Fosfatlama Süresi	35
4.9.2 İşlem Sıcaklığı	36
4.10 FOSFAT KAPLAMAYI İZLEYEN YIKAMA	36
4.11 PASİVASYON (Kromik Asit Çalkalaması)	37
4.12 KAPLANMIŞ,YIKANMIŞ YÜZEYLERİN KURUTULMASI	37
4.13 İLAVE KAPLAMALAR VE BOYAMA	37
4.14 FOSFATLAMA İŞLEMİNİN KİMYASAL KONTROLÜ	37
4.14.1 Çinko Fosfatlama Eriyikleri	40
4.14.2 Demir Fosfatlama Eriyikleri	41
4.14.3 Mangan Fosfat Kaplama Eriyikleri	42
4.14.4 Kromik Asit Eriyikleri	42
5. DALDIRMA İŞLEMLERİ	43
5.1 KULLANILAN DONANIM	43
5.1.1 Taşıyıcı Donanım	43
5.1.2 Malzemeye Destek Görevi Yapan Donanım	45
5.1.3 Tanklar ve Yardımcı Donanım	46
6. ÇÖZELTİNİN DEVRİDAİM ETTİĞİ PÜSKÜRTME YÖNTEMİ	51
6.1 KULLANILAN DONANIM	51
6.1.1 Taşıyıcı Donanımı	52

	<u>Sayfa</u>
6.1.2 Malzeme Taşıyıcı Donanım	53
6.1.3 Tanklar ve Yan Servisler	53
6.2 DİZAYN ÖZELLİKLERİ	54
6.2.1 Tüneller ve Yardımcı Ekipman	54
6.2.2 Kurutucu Donanımı	57
6.2.3 Yardımcı Donanım	57
7. FOSFATLAMININ TEKNİKTE UYGULANMASI	59
7.1 BOYA AMAÇLI FOSFATLAMA	59
7.2 KOROZYONDAN KORUNMA AMAÇLI FOSFATLAMA	59
7.2.1 Ek İşlem Olmaksızın Korozyondan Koruma	59
7.2.2 Fosfatlama Sonrası Ek İşlem Uygulanarak Fosfat Kaplama	60
7.2.2.1 Anorganik Tuzlarla İşleme	61
7.2.2.2 Yağlama ve Mumlama	61
7.2.2.3 Boyama	63
7.3 SOĞUK ŞEKİL VERMEYİ KOLAYLAŞTIRMA AMAÇLI FOSFAT KAPLAMA	63
7.3.1 Boruların Çekilmesi	64
7.3.2 Tel Çekme	65
7.3.3 Soğuk Presleme	65
7.3.4 Levhaların Şekillendirilmesi	66
7.4 DİĞER UYGULAMA ALANLARI	67
7.4.1 İçten Yanmalı Motorlar	67
7.4.2 Dişliler	68
7.4.3 İzolasyon İçin Fosfatlama	68
7.4.3.1 Elektro Saçlarının Zımbalanan Kısımları	69
8. FOSFAT TABAKASININ KONTROLÜ	71
8.1 FOSFAT KAPLAMALARIN TABAKA AĞIRLIKLARININ SAPTANMASI	71
8.2 FOSFAT KAPLI TABAKALARIN KALINLIKLARININ ÖLÇÜLMESİ	72
8.3 YÜZEYLERİN ÖZELLİKLERİNİ SAPTAYAN ARAŞTIRMA YÖNTEMLERİ	73
8.4 FOSFATLANMIŞ YÜZEYLERİN GÖZLE GÖRÜNÜŞÜ	74
8.4.1 Özel Durumlar	74

	<u>Sayfa</u>
8.5 FOSFAT KAPLAMADA EN ÇOK KARŞILAŞILAN GÜÇLÜKLER . . .	75
8.5.1 Görünüş Kusurları	75
8.5.2 İstenilen Kaplama Ağırlığının veya Korozyon Direncinin Elde Edilememesi Durumları	77
8.5.3 Çekilmiş veya Preslenmiş Parçalar	78
8.5.4 Düşük Kaplama Ağırlıkları	78
8.5.6 Kromat Lekeleri	79
8.5.7 Kaplamaların Korozyon Direncine Aşırı Isınmanın Etkisi	79
8.6 FOSFAT KAPLAMALARIN KOROZYONA DAYANIKLILIK DENEYLERİ	79
8.6.1 Deney Levhalarının Hazırlanması	80
8.6.2 DIN 50907'ye Göre Tuz Püskürtme Deneyi . . .	80
8.6.3 ASTM(Designation B117-73) Tuz Püskürtme (Buğulandırma) Deneyi	80
8.6.4 Terleme Suyuna Dayanıklılık Deneyleri(DIN 50017)	82
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	83
9.1 DENEYLERİN YAPILIŞI	83
9.1.1 Banyoların Hazırlanışı	83
9.1.1.1 Numunelerin Hazırlanışı ve Mekanik Temizleme	84
9.1.1.2 Yağ Alma Banyosu	84
9.1.1.3 Durulama	84
9.1.1.4 Dağlama-Asit Banyosu(Pickling) . . .	84
9.1.1.5 Durulama	85
9.1.1.6 Fosfat Kaplama Banyosu	85
9.1.1.6.1 Banyo Kontrolleri	86
9.1.1.6.1.1 Toplam Asit Miktarının Saptanması	86
9.1.1.6.1.2 Demir Konsantrasyonunun Saptanması	86
9.1.1.6.1.3 Serbest Asit Miktarının Saptanması	88

	<u>Sayfa</u>
9.1.1.7 Durulama	88
9.1.1.8 Pasivasyon	88
9.1.1.9 Soğuk Durulama	88
9.1.1.10 Sıcak Durulama	88
9.1.1.11 Kurutma	89
9.1.2 Tabaka Kalınlığının Ölçülmesi	89
9.1.3 Tabaka Ağırlığının Ölçülmesi	90
9.2 BANYO KONTROLLERİ	90
9.3 TABAKA KALINLIĞI ÖLÇÜM SONUÇLARI VE İRDELEME	96
9.4 TABAKA AĞIRLIĞI ÖLÇÜM SONUÇLARI VE İRDELEME	117
10.SONUÇLAR	126
KAYNAKÇA	128

1. GİRİŞ

Metal yüzeylerin fosfat kaplanması ilk kez yaklaşık 140 yıl önce düşünülmüştür. 1864 yılında De Bussy tarafından İngiltere'de alınan patente göre kırmızı kor şeklinde kızdırılmış demir, kömür tozu ve kalsiyum dihidrojen fosfat karışımı ile hazırlanıyordu. Bu dönemde diğer araştırmacılar ise çok kızgın demirlerin fosforik asit veya sodyum hidrojen fosfat ve amonyum dihidrojen fosfat çözeltisi ile hazırlanmalarını öneriyorlardı. Fakat bu yöntemler hiçbir zaman teknik değer kazanamamıştır.

Fosfatlama tekniğinin kurucuları T.W.Coslett ve R.G.Richard'dır. 1906'da Coslett'in İngiliz patentine göre, temizlenmiş demir ve çelik parçaları, seyreltilmiş sıcak fosforik asit ile hazırlanıyordu. 1909'da Coslett fosforik asitten başka, çinko hidrojen fosfat kullanımının fosfat tabakalarının koruyucu etkisini önemli derecede arttırdığını saptamıştır.

R.G.Richard 1911 tarihli patentli fosfatlama çözeltilerinde, mangan dihidrojen fosfat kullanımını tarif eder.

1917'den itibaren, özellikle iki Amerikan şirketi, fosfatlama sektöründe önem kazanmıştır.

C.W.Parker ve W.C.Parker, Detroit

(Parker Rust Proof Company)

Bugün the Parker Company

ve

G.D.Feindt ve J.H.Gravell, Philadelphia

(American Chemical Paint Company)

Bugün Amchem Projects Inc.

1934 yılında Singer soğuk şekillendirmeyi kolaylaştırmak için birbirine temas eden metal yüzeyler arasında,kayma direncini azaltmak amacıyla, ana malzeme üzerinde fosfatlar,okzalatlara ve oksitler gibi sıkı bir örtü tabakasının bulunması ile ilgili patent almıştır.

O tarihten, günümüze,fosfatlama,teknikğin en üst seviyelerine erişmiştir.

1940 yılına kadar ön hazırlama sadece daldırma ile yapılır ve fosfatlama bölümündeki hazırlık,yaklaşık bir saat kadar sürerdi. Nitrat, nitrit, hidrojenperoksit gibi oksitleyiciler,akseleratörler(hızlandırıcılar)ve bakır, Ni, Cr gibi ağır metallerin ilavesiyle,hazırlama süresi 5 ÷ 15 dakikaya kadar indirilmiştir[Akseleratörün kullanım amacı kaplama hızını arttırmak ve kristal hacmini küçültmektir]. Böylelikle ilk kez,parçaları püskürtme ile ön hazırlığa tutmak mümkün olmuştur. Hazırlama sürelerinin daha da kısaltılıp, 1÷3 dakikaya inmesi ile büyük yüzeyli parçalar(karoseri, buzdolabı, çamaşır makinası gibi vs.) modern seri imalata girmiştir.

Önceleri korozyondan korunma amacıyla,yağ emme kapasiteleri yüksek ve yüzey ağırlıkları 15 g/m² olan fosfat tabakaları üretilirken, İkinci Dünya Savaşı sırasında 5 g/m² yüzey ağırlıklı fosfat tabakaları başarılı bir şekilde boya altı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Daha ince fosfat tabakalarında, boyanın daha iyi tuttuğu artık anlaşılmıştır.

Sentetik reçinenin gelişmesi ve daha yüksek kaliteli boya tabakalarının kullanılması eğilimi; daha ince ve daha ufak kristalli boya tabakalarını gerektiriyordu. Bunu elde etmek için,tabaka inceltici katkı maddeleri kullanıldı. Örneğin, kalsiyum tuzları, polifosfatlar, yani aktive eden ön durulama banyoları.

Zamanla, farklı tabaka tipleri ve farklı yüzey ağırlıkları elde etmek amacıyla;çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Yüzey ağırlığı, 10 ÷ 15 g/m²,hatta bazen daha da yüksek ağırlıklı,kaba taneli çinko fosfat tabakaları günümüzde antikoroziyon yağlar, emülsiyonlar ve vakslarla beraber

kullanılırlar. Bu tür fosfat tabakaları; gözenekli ve pütürlü olduklarından, çalışılan maddenin yüzeyinde daha büyük miktarda antikorozif madde tutulmasını sağlar. Böylece fosfat tabakası yüzeyi korozyondan koruyucu etkisini daha uzun süre sürdürebilir.

Yüksek yüzey ağırlıklı çinko fosfat tabakaları, parçaların soğuk şekillendirilmelerinde, yağlama maddesini taşıyıcı tabaka olarak kullanılırlar. Örneğin; boru çekme, tel çekme, soğuk preslemede olduğu gibi.

Yüzey ağırlığı $1 \div 3 \text{ g/m}^2$ olan ince ve küçük kristalli fosfat tabakaları bugün özellikle, boyamanın ön işlemi olarak kullanılırlar. Ör; daldırma, elektrodaldırma boya, elle veya otomatik püskürtme makinası ile boyamada mükemmel bir tutucu zemin oluştururlar. En çok otomobil ve ev aletleri sanayiinde kullanılırlar.

Fosfatlamanın bir diğer kullanım alanı, makina konstrüksiyonlarında; hareketli makina parçalarının kaymalarını kolaylaştırmasıdır. Burada söz konusu olan, mangan fosfat tabakalarının genelde yüzey ağırlıkları; $4 \div 60 \text{ g/m}^2$ olup, tercihen $5 \div 20 \text{ g/m}^2$ olmalıdır. Yağ emme kapasiteleri yüksektir. Çinko fosfata kıyasla, daha fazla basınca ve ısıya dayanıklı olurlar. Kullanım yerleri; dişliler, piston, vs.

Başlangıçta işe, fosforikasit ve bir demirfosfat tabakasının oluşması ile başlanmıştır. Bu yöntem geliştirilmiş ve bugün halâ önemini sürdürmektedir. Yüzey ağırlığı, $0.2 \div 1.2 \text{ g/m}^2$ olan demir fosfatlama aynen çinko fosfatlamada olduğu gibi, organik bir tabakanın ön hazırlığı olarak kullanılır. Bu şekilde ön hazırlığı yapılmış ve boyanmış ürünler genellikle kapalı mekanlarda kullanılır (Büro mobilyaları, buzdolabı vs.)

2. FOSFATLAMA

Fosfatlama sözcüğünden,metal yüzeyinin primer alkali fosfat ve ağır metal fosfatları (kalsiyum, stronsiyum, demir, çinko, mangan, kadmiyum ve krom gibi) içeren sulu çözeltilerde,suda zor çözünür metal fosfat tabakasıyla kaplanması anlaşılır.

Tabaka oluşturan metal fosfatlar,metallerin,özellikle çeliğin fosforik asitle dağlanmasında dahi oluşur. Genel olarak metal yüzeyindeki fosfat tabakalarından bahsedildiğinde,bu ince tabakalar kastedilmez.Fosfatlama; tabaka oluşturmada fosfatlama ve tabaka oluşumuyla fosfatlama olmak üzere iki türdür.

2.1 TABAKA OLUŞTURMADAN FOSFATLAMA

Tabaka oluşturmada fosfatlama deyimi,tam doğru olmayıp, aslında anlamı, oluşan fosfat tabakalarının çok ince olduğudur. Tabaka oluşturmada fosfatlama;genel olarak metal yüzeylerinin,özellikle çelik ve çinkonun primer alkali fosfatlarının sulu çözeltileriyle reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu reaksiyon sonucu oluşan tabakaların rengi mavi-yeşildir. Bu tabakaların demir üzerinde; $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, Vivianit, Fe_3O_4 (magnetit),çinko üzerinde ise $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, Hopeit olduğu ve metal yüzeylerini $0.3 \div 8 \text{ g/m}^2$ lik bir tabaka ile kapladığı saptanmıştır.

Tabaka oluşumu metal yüzeyindeki korozyon reaksiyonu ile gerçekleşir. Daha sonraki aşamada, banyoya çok az miktarda metal katyonları geçer. Bu metotta fosfatlama çözeltisi,fosfat tabakasının,yalnız anyonlarını verir[2]. Katyonların çözeltiyle reaksiyonu sonucu,tersiyer fosfatlardan meydana gelen bir çamur oluşur. Çözeltideki fosfat miktarı giderek azaldığından ve bu arada alkali iyonları reaksiyona uğramayıp çözeltide kaldığından,banyonun pH' sı giderek artar[3]. $3.5 \div 6$ pH değerleri arasında çalışılır.

Banyolar genellikle $2 \div 20 \text{ g/l}$ alkalihidrojen fosfat içerirler.Ucuz oluşu nedeniyle sodyum tuzu kullanılır. Banyoda ayrıca serbest fosfat

asidi ve dialkalihidrojen fosfat bulunur. Yukarıda bahsedilen fosfat çamuru oluşumu; kondanse fosfatların veya organik kompleks yapıcıların kullanılmasıyla azaltılabilir.

Çözeltiye katılacak alkali klorat, kromat, nitrat, nitrit gibi oksitleyici maddelerin katılmasıyla, tabaka oluşum hızı artar.

Tabaka oluşturmadan fosfatlanan metaller; kuru ortamda depolandıklarında korozyona uğramazlar ve yüzeyleri lak veya organik tabakalarla kaplandığında, bunların fosfat tabakalarına yapışma özelliği çok iyidir.

Alkali fosfat banyolarında parçaların tutulma süresi, parçaların yağlılığına bağlı olarak değişir. Normal püskürtme süresi 2 ÷ 4 dakika ve banyo sıcaklığı 40 ÷ 70°C arasındadır. Daldırma yöntemiyle, bant halinde sarılmış çelik saçlar; 40 ÷ 60°C sıcaklıkta 10 ÷ 15 dak. içinde istenilen kalınlıkta fosfatla kaplanabilir.

2.2 TABAKA OLUŞUMUYLA FOSFATLAMA

Tabaka oluşumuyla fosfat kaplama yapılan tüm çözeltiler, primer metal fosfat yanında, uygun oranda serbest asit içerirler. Bu yolla çinko fosfat, çinko kalsiyum fosfat veya mangan fosfat tabakalarının oluşturulması sağlanabilir [2].

Fosfatlama çözeltisi anyon yanında, katyonun büyük bir kısmı olarak; çinko, kalsiyum, mangan gibi çözünmüş haldeki fosfatlama bileşenlerini içerir. Bunlardan çinko fosfatlı banyolar çok büyük uygulama alanı bulmuştur. Mangan fosfatlı banyolarsa uygulamadaki zorluklardan ötürü sınırlı olarak kullanılabilmektedir. Bu nedenle tabaka oluşum mekanizması çinko fosfat örneği üzerinde açıklanacaktır. Mangan fosfatlı banyolarda buna özdeştir. Primer çinko fosfat suda ;



reaksiyonu gereği denge oluşturur.

Yapılan araştırmalar sonucunda tabaka oluşturucu olarak; sadece çin-ko fosfat içeren banyolarda; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopeit) ve $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (fosfillit) oluştuğu saptanmıştır. Bunların birbirine oranı, büyük ölçüde zltilinin içerdiği Fe^{++} iyonlarına bağlıdır. Bu iki faz da, atmosfer koşullarında çok stabildir. Çinkofosfat ve kalsiyumfosfat içeren banyo zltilerinde ve çinko üzerinde ince kristalli hopeit ve $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (şolzit) meydana gelir. Çeliğin fosfatlanmasında bu fazlara ilaveten fosfillit oluşur.

Manganfosfat banyolarda, elik yüzeyinde $(Mn,Fe)_5 H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ karışık kristalli hraolit oluşur. Çinko yüzeyinde ise $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ Mn-Hraolit tabakaları meydana gelir. Tablo 1'de farklı banyolarda oluşturulan kaplama tabakalarının fazları görülmektedir[3].

Fosfat Tr	Fosfatlama zltisinin Bileşenleri	
	Demir Yüzey	inko Yüzey
inkofosfat	$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Fosfillit) $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopeit)
inkofosfat/ Kalsiyumfosfat	$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (şolzit) $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
Manganfosfat	$(Mn,Fe)_5 H_2(PO_4)_4$ $4H_2O$ (Hraolit)	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $Mn_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ (Mangan-Hraolit)

Tablo 1: Fosfat tabakalarının fazları

2.2.1 Tabaka Oluşum Mekanizması

Kimyasal dengede bulunan ve az çözünür bir katı faz içeren metal fosfat çözeltisi (Ör.: $H_3PO_4 - Zn(H_2PO_4)_2$), metalik demirle temas ettiğinde; demir, çözeltideki serbest fosfat asidi tarafından dağlanır ve bu nedenle metal-çözelti arayüzeyinde H-iyon konsantrasyonu düşer (korozyon reaksiyonu). Bu bozulan dengenin yeniden kurulabilmesi için, (2) eşitliğinden görüldüğü gibi, primer çinkofosfat, tersier çinkofosfata dönüşür ve hidrojen iyonları meydana gelir. Tersier çinkofosfat metal yüzeyinde kristalleşip bir örtü oluşturur. Çözeltiye geçen Fe^{++} iyonları, çözeltide oksitleyici bulunmaması durumunda çoğalar ve kısmen fosfat tabakasıyla birlikte metal yüzeyinde ayrışır. Banyoda oksidan maddeler bulunduğunda; Fe^{++} iyonları, Fe^{+++} iyonlarına oksitlenir ve bu şekilde oluşan, az çözünür $FePO_4$ çözeltide çöker. Bu tanımlanan reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir.

a) Oksidan maddelerin bulunmaması durumunda,



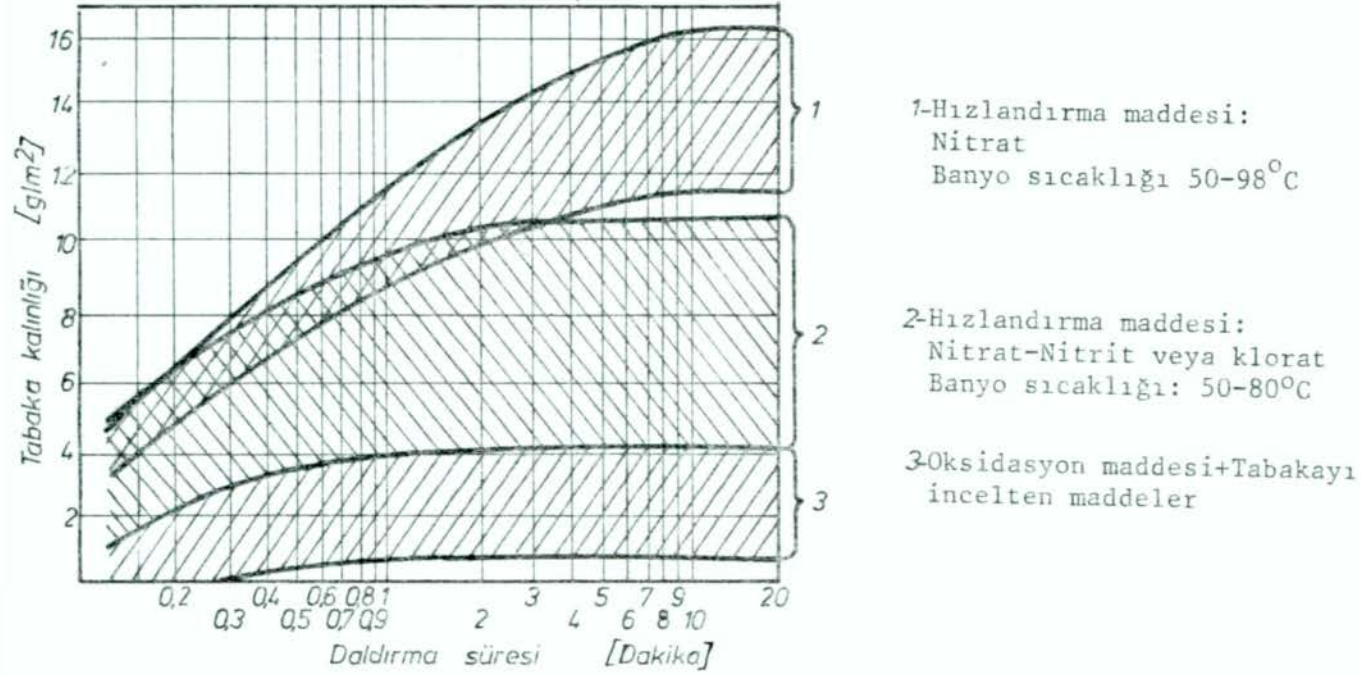
b) Ortamda oksidan madde bulunduğunda,



Fosfatlama tabakasının oluşumu, banyo çözeltisi dengeye yakın olduğu oranda çabuklaşır, ana metal, daha az korozyona uğrar. Dengenin gerektiğinden fazla oranda serbest asit içeren banyolar, metal katyonlarının çözeltiye geçmesinden, metal-çözelti ara yüzeyindeki, fazla asit tabaka oluşumu başlamadan nötralize edilmelidir [3]. Bu nötralizasyon; banyo çözeltisinin veya metalik parçanın hareket ettirilmesiyle sağlanır. Böylece, her seferinde, metal-çözelti ara yüzeyine, taze asit toplanacaktır. Prensip olarak; dengenin gerektirdiğinden az miktarda serbest asit içeren banyolarla fosfatlama yapmak olasıdır. Ancak bu, banyo çözeltisinin sürekli olarak nötralize edilmesiyle sağlanabilir. Aşırı doymuşluk nedeniyle, banyo çözeltisinden fosfat tabakasına katılmayan çinkofosfat kristalleri, çöküp çamura karışır. Tabaka oluşumunu sağlayan korozyon, aşırı doymuş çözeltelerde, dengedeki

çözeltilerdekinden daha azdır.

Son yıllarda fosfat tabakalarının fazları, kristal boyutlarındaki değişimler ve tabakaların metal yüzeylerindeki etkileri detaylı olarak araştırılmıştır.



Şekil 1: Çeşitli oksidasyon maddelerinin tabakaların kalınlaşmasına etkisi[2]

Şekil 1'de farklı oksidasyon maddelerinin tabaka kalınlığı-daldırma süresi değişimine etkisi görülmektedir.

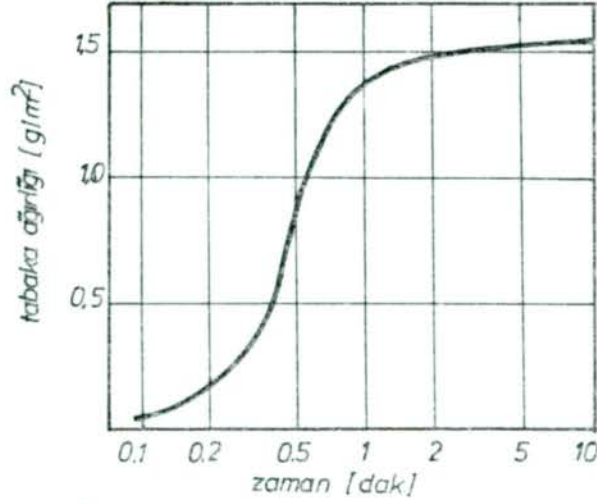
Oksidan madde içeren banyolarda tabaka oluşum mekanizması farklıdır. G.Keller farklı oksidasyon maddeleri içeren banyolarda tabaka ağırlığının zamanla değişimini incelemiştir. Bu araştırma sonucunda aşağıdaki karakteristik fosfatlama zaman bölümleri saptanmıştır[3].

- Çok düşük hızla tabaka oluşum dönemi
- Tabaka ağırlığının zamanla eksponansiyel arttığı zaman aralığı
- Tabakanın lineer geliştiği zaman

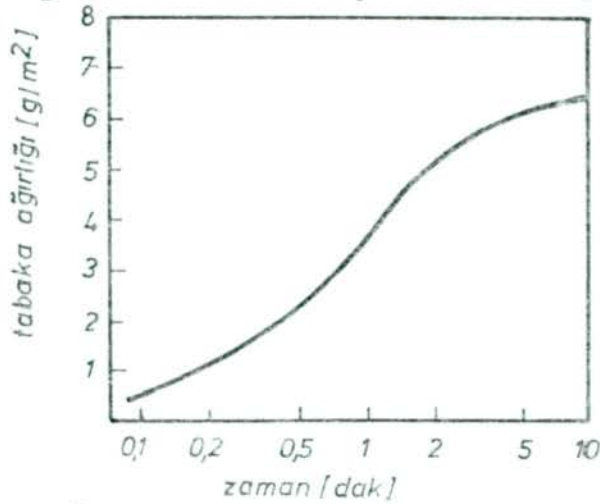
Şekil 2'de 70°C da sodyum klorat içeren bir çinko fosfat banyoda; tabaka ağırlığının, daldırma süresiyle değişimi görülmektedir.

Şekil 3'de 60°C da çinkonitrat, çinkofosfat içeren bir banyoda tabaka ağırlığıyla, daldırma süresinin değişimi görülmektedir.

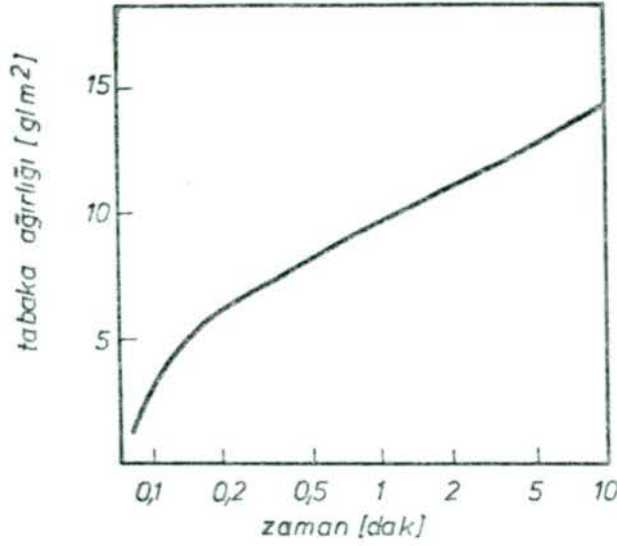
Şekil 4'de 95°C da çinkonitrat içeren bir çinkofosfat banyoda tabaka ağırlığıyla daldırma süresinin değişimi verilmektedir.



Şekil 2: 70°C'da, ClO_3 /fosfat:0.4 olan bir çinko fosfat sodyum klorat banyoda çelik parçalarla yapılan deneyde tabaka ağırlığının zamanın fonksiyonu olarak değişimi [2]



Şekil 3: 60°C'da, NO_3 /fosfat: 2, $NaNO_2$: 200 mg/l içeren bir çinko fosfat, çinko nitrat banyoda çelik parçalarla yapılan deneyde tabaka ağırlığının zamanın fonksiyonu olarak değişimi



Şekil 4: 95°C'da, NO₃/fosfat: 1 olan bir çinko fosfat ve çinko-nitrat banyoda çelik parçalarla yapılan deneyde tabaka ağırlığının zamanın fonksiyonu olarak değişimi

Tablo 2 ile İlgili Açıklamalar :

1) Bu kaplamalara uygulanan ek işlemler korozyon direncini arttırmak amacıyla uygulanır.

2) Çinkofosfat kaplamalar, transformatörlerdeki yapraklar ve diğer elektromanyetik teçhizat arasındaki izolasyonu sağlamak amacıyla da kullanılır.

3) Daldırma, elektrikli püskürtme ve yıkama ile uygulanabilen 0.2 ÷ 0.86 g/m² yüzey ağırlığında kaplanan çinkofosfat kaplamalar özellikle tel çekmeye yardımcı olarak kullanılırlar. Bu kaplamalar, çelik tellerin, boruların imalatında cilalı oto tamponlarının şekillendirilmesinde, otomobil gövdesi gibi preslenerek şekillendirilen objelerde başarıyla uygulanır. Tel çekme işlemi, ıslak ya da kuru olarak yapılabilir. Kuru ve sabun tipi yağlayıcılar fosfat kaplama tabakası üzerinde kullanılabilirler.

4) Bu tür kaplamalar demir esaslı malzemelerin yüzeylerinde aşınma direncini arttırmak amacıyla kullanılan en yaygın fosfat kaplamalardır. Ör.: Piston gövdelerinde, meme tıkaçlarında, dişlilerde, genel birleşik parçalarda, silah kilit mekanizmalarında vs. [5].

Kaplama Tipi	Çinkofosfat (2,3)	Çinkofosfat (2,3)	Manganfosfat(4)	Demirfosfat
Yüzey Tipi	Soğuk haddelenmiş kalıplar	Dökme,dövme,sıcak haddelenmiş	Dökmedemir Dökmeçelik	Soğuk haddelenmiş kalıplar
Genel kullanım şekli ve ürün örnekleri	Otomobil gövdeleri, soğutucular	Sert eşyalar,civata başları, silahlar, fişekler, vs.	Küçük silah parçaları,civatalar, vs.	Dolap ve metal mobilya kalıpları
İlave hazırlıklar	Boyama	Koruyucu yağ,(mum), reçine vs. (1)	Koruyucu yağ, (mum), reçine vs. (1)	Boyama
Uygun uygulama metodları	Elektrikli püskürtme, yıkama,daldırma,fırçalama veya püskürtme	Daldırma, fıçıya koyup karıştırma	Daldırma, fıçıda karıştırma	Elektrikli püskürtme ve yıkama
Kaplama ağırlığı [g/m ²]	1 ÷ 6.5	11 ÷ 43	11 ÷ 43	0.3 ÷ 1
Genel kaplama Zamani [dak]	Elektrikle püskürtme: 1÷2 dak., daldırma: 2÷5 dak., elle fırçalama: 2÷5 dak.	20 ÷ 30	15 ÷ 30	2 ÷ 3

Tablo 2: Çelik ve Dökmedemir'e Uygulanan Fosfat Kaplamalar [5]

Fosfat tabakasının oluşum hızı, uygun banyo bileşimi seçimiyle istenilen kullanılma sınırları içinde değiştirilebilir. Tabaka oluşumunun hızı banyo sıcaklığı ve konsantrasyonun arttırılmasıyla, çözeltinin nötralizasyonu ve oksitleyici maddelerin katkısıyla değiştirilebilir.

2.3 FOSFAT KAPLAMA TÜRLERİ

2.3.1 Çinko fosfat Kaplamalar

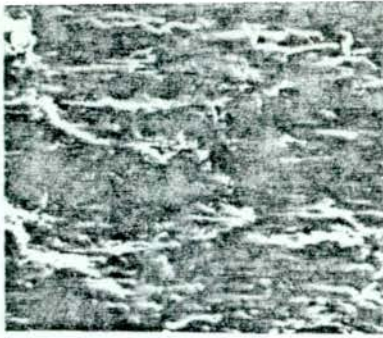
Kaba kristalli kalın tabakalardan, çok ince kristalli tabakalara kadar değişen bir kristal karakteristikleri vardır. Bu da uygulamada geniş bir kullanım alanı sağlar. Kaplamaların rengi açık griden, koyu griye doğru değişir. Kaplama renginin koyuluğu çelik mamullerdeki karbon miktarına bağlıdır. Kaplama yapılacak çelikteki karbon miktarı arttıkça renk koyulaşır. İnce kristalli kaplamalar; aynı yüzey ağırlığına sahip kaba kristalli kaplamalardan daha koyu renklidir.

Çinkofosfat yöntemi uzun ve kısa zamanlarda uygulanan şekilde iki ana gruba ayrılır. Kısa sürede fosfatlama yapan banyolar oksidan madde içerirler, bu katkı maddeleriyle, minimum fosfatlama süresi önemli ölçüde kısaltılır [1].

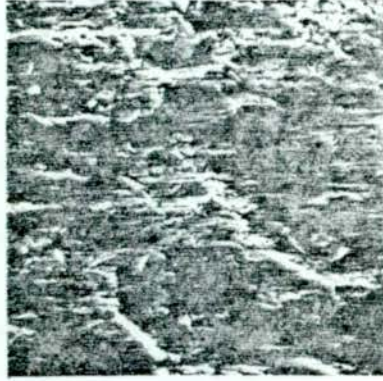
2.3.1.1 Oksidan Katkı Maddesi İçermeyen Çinko fosfat Banyolar

Bu banyolar bilinen en eski banyolardandır. Banyo çözeltisi, çözeltideki kimyasal dengenin gerektirdiği oranda Zn ve fosfat içerir. Banyodaki Zn genellikle 5 ÷ 20 g/l arasındadır. Yeğlenen çalışma sıcaklığı 95 ÷ 99°C arasında değişir. Daha düşük sıcaklıklarda fosfatlama süresi çok uzar. Bu çalışma koşullarında çelik yüzeylere 30÷60 dak. süreyle kaplama yapılabilir[3].

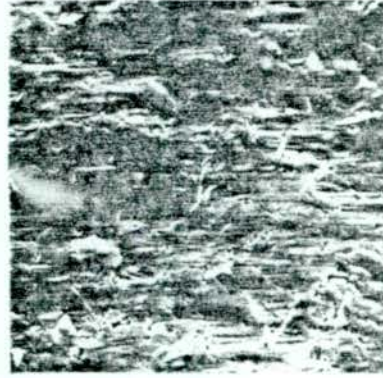
Çeliğin korozyonu sırasında çözünen demirin bir kısmı fosfat tabakasına katılırken, bir kısmı da çözeltide kalır. Bunun sonucu olarak çözeltideki fosfat miktarı sabit tutulduğunda, giderek banyodaki Zn miktarı azalır ve Fe⁺⁺ iyonları artar. Bu nedenle kaplama tabakasının korozyondan koruma özelliği bozulur. Fosfat çözeltileri bundan ötürü zaman zaman tamamen veya kısmen yenilenirler.



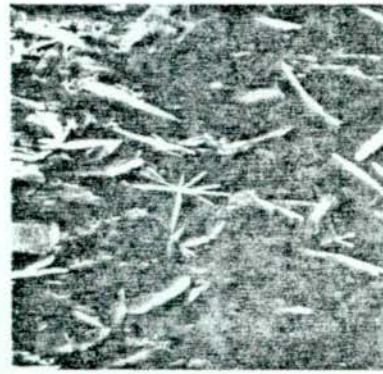
Şekil 2 : 20 µm



Şekil 3 : 20 µm



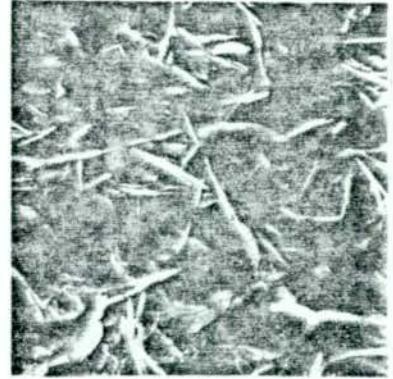
Şekil 4 : 20 µm



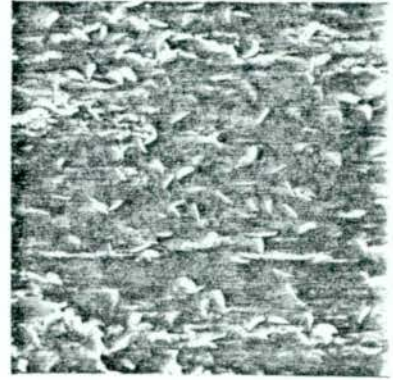
Şekil 5 : 20 µm



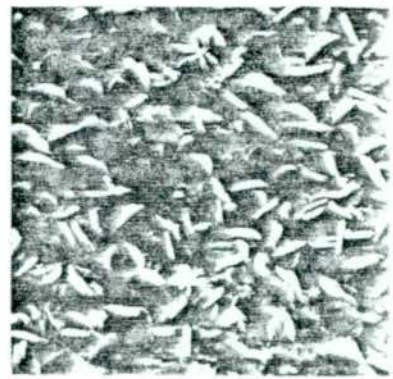
Şekil 7 : 20 µm



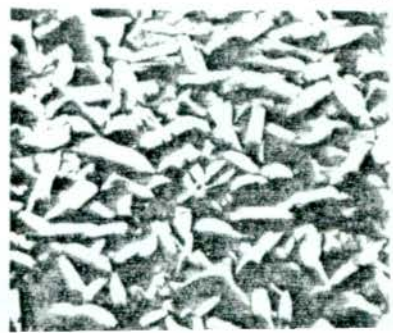
Şekil 8 : 20 µm



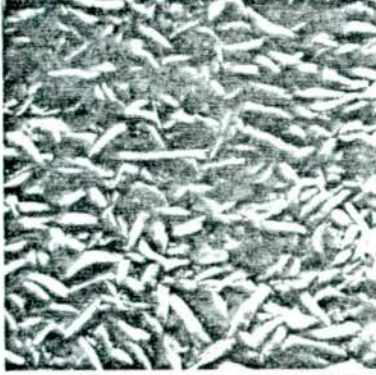
Şekil 9 : 20 µm



Şekil 10 : 20 µm



Şekil 5



Şekil 11:

20 μm



Şekil 12 :

20 μm

Şekil 5: Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) ile İncelenen Çelik Levha

- Şekil 1 : Başlangıç durumu
" 2 : 1 saniye sonunda
" 3 : 3 saniye sonunda
" 4 : 10 saniye sonunda
" 5 : 30 saniye süre ile çinko fosfat püskürtüldükten sonra
" 6 : Şekil 5'deki gibidir. Fakat altın buharıyla kaplanmıştır.
" 7 : 100 saniye sonunda çinko fosfat püskürtüldükten sonra
" 8 : 1 saniye sonra
" 9 : 10 saniye sonra
" 10 : 100 saniye sonra çinko fosfat çözeltisine daldırılmıştır.
" 11 : Aktifleştirici titan fosfat olmaksızın 100 saniyelik daldırma ile fosfat kaplama
" 12 : Çinko fosfatlama çözeltisine 1000 saniye daldırıldıktan sonra çelik levhanın, SEM'deki görünüşü

2.3.1.2 Oksidan Katkı Maddesi İçeren Çinkofosfat Banyolar

Fosfat banyolarında oksitleyici maddelerin katkısıyla F^{++} iyonlarının Fe^{+++} iyonlarına oksitlenip zararsız hale getirilebildiğinin saptanılmasından sonra, bu yöntem büyük gelişme göstermiştir. Fe^{+++} iyonu haline gelen demir (çözünmeyen Fe^{+++}), fosfat oluşturarak çamur halinde ayrılır.

Bilinen en eski oksidan madde nitrattır. Genellikle daldırma banyolarında alkali metal nitratları veya çinkonitrat olarak çözeltideki NO_3 /fosfat mol. oranı $0.3 \div 3$ arasında katılır. Nitratların katkısıyla minimum fosfatlama zamanı ; $5 \div 15$ dak. indirilir [3].

Çelik yüzeylerde kaplama ağırlığı ;

Püskürtme ile $0.1 \div 11.7$ g/m²

Daldırma ile $0.10 \div 43$ g/m² elde edilir.

Daldırma yönteminde $1.8 \div 2.4$ pH arasında çalışır, püskürtme yönteminde bu değer 3 pH'a kadar çıkabilir [1].

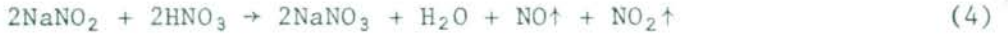
Şekil 5'de Tarama Elektron Mikroskobu ile incelenen çinko fosfat kaplı çelik levhaların çeşitli kaplama süreleri sonundaki yüzey yapıları görülmektedir.

Oksijenin oksidan etkisi, banyo sıcaklığının artmasıyla artar. Sıcak çalışan banyolarda bir miktar Fe^{++} iyonu bulunursa da bu zararlılık sınırının altındadır. $60 \div 70^{\circ}C$ dan daha düşük sıcaklıklarda kullanılan banyolarda oksijenin oksidan etkisi çözeltideki Fe^{++} iyonlarının konsantrasyonunu yeterince düşük tutmaya yetmez. Bu sıcaklık aralığında özellikle uzun süreli fosfatlama yöntemi uygulanmalıdır.

NO_3 /fosfat oranının yüksek olduğu banyolarda fosfatlama sırasında çok miktarda NO_2 oluşur. Bu nitratın redüksiyonu ile oluşur ve çözeltiye geçen Fe^{++} iyonlarını, Fe^{+++} iyonlarına oksitler. Yüksek oranda Fe^{++} ve NO_3 içeren banyolarda NO_2 oluşumu kendiliğinden gelişir ve dıştan belli ol-

maz [3]. Gereken önlemler alınmadığında banyodaki fosfat miktarının azalması ve serbest asit miktarının artması sonucu, çözeltinin dengesi bozulur. Çözeltiye nitrit katılarak Fe^{++} , tamamen Fe^{+++} 'e oksitlenerek (çözünmeyen), demir (Fe^{+++}) fosfat halinde çöktürülür. Gaz halindeki reaksiyon ürünlerinin NO , NH_3 ve az miktarda H_2 ve N_2 nin oluşturduğu saptanmıştır [3].

Nitrit, banyolara 50÷500 mg/l sodyum nitrite karşılık gelen oranda katılır. Nitritin önemli özelliği, asit çözeltide NO , NO_2 vererek parçalanmasıdır. Pratikte bu çinko fosfat ve sodyum nitrit içeren banyolardan $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ çökmesi ve sodyum konsantrasyonunun artması anlamındadır. Bu oluşum ekstrem boyutlara ulaştığında banyoda iyi fosfatlama yapmak olası değildir. Bunu önlemek için banyoya fosforik asidin yanısıra başka bir asit te içeren çözelti ilave edilir. Böylece sodyum nitritin nötrleştirme etkisi, nötr bir tuzun oluşumuyla dengelenir. Bu işlem tercihen aşağıda görüldüğü gibi nitrik asitle yapılır.



Nitritin reaksiyonu hızlandırma etkisi çok büyük olduğundan ve parçalanma sıcaklıkla arttığından; püskürtme yönteminde 30÷65°C, daldırma yönteminde ise oda sıcaklığıyla 80°C arasındaki sıcaklıklarda çalışılır.

Nitrit katılmış çözeltilerle yapılan fosfatlama, nitritsiz banyolara oranla daha ince tabakalı ve küçük kristallerdir. Minimum fosfatlama zamanı banyonun sıcaklığına, konsantrasyonuna ve uygulanan yöntem (daldırma veya püskürtme) göre 0.2 ÷ 2 dak. arasında değişir. Tabaka ağırlığı 2÷8 g/m dir.

Kloratlar da, nitratlar gibi daldırma banyolarına reaksiyon hızlandırıcı olarak katılabilir, bunlar alkaliklorat (özellikle sodyum klorat) veya çinko klorat şeklinde kullanılır.

Kloratların oksidasyon mekanizması aşağıdaki (5) ve (6) nolu eşitliklerde görüldüğü gibidir.



Belirli bir kaplama ağırlığı elde etmek için oksidan olarak klorat kullanıldığında; nitrat ve nitrite oranla daha fazla demir çözünür, bu da fosfatlanacak yüzeyde pürüzlülüğün artmasına neden olur ve dolayısıyla fosfat tabakaları yüzeye çok iyi yapışır.

Patent literatüründe yer alan diğer oksitleyici maddelerden sadece hidrojen peroksit teknik yönden önem taşır. Hidrojen peroksit püskürtme yönteminde oksidan olarak kullanılır. 60÷120 mg/l H_2O_2 konsantrasyonunda 0.5÷2 dakikada 0.8÷2 g/m² yüzey ağırlıklı, ince kristalli fosfat tabakaları elde edilebilir.

Tabaka ağırlığı, çok dar bir H_2O_2 konsantrasyon aralığında sağlıklı olarak yapılabildiğinden ve bu konsantrasyonu sabit tutmak çok zor olduğundan hidrojenperoksit yöntemi geniş uygulama alanı bulamamıştır./ 3/

2.3.1.3 Diğer Katkı Maddeleri

Çok eskiden de bilindiği gibi banyo çözeltisi oksidan madde içersin veya içermesin, banyoya soy metallerin katyonlarının katılması, tabaka oluşum hızını arttırır. Bakır, Nikel, kobalt katyonlarının bu amaçla kullanımı iyi sonuç verir.

Soy metal katyonlarının katılmasıyla lokal element teşkili sonucu banyonun korozif etkisinin arttığı sanılmaktadır.

Tabaka ağırlığının arttırılması için çinkofosfat banyolarda 1 g/l vanadyum kullanılır. Aynı amaçla değişik polikarboksiaminoasitler de kullanılmaktadır. 0.2÷16 g/l oranında çözeltiye katılır.

Çinko banyolarına katılan polifosfat katkıları, tabakaların ince kristalli olmasını sağladıkları gibi tabaka ağırlığını %20÷70 oranında düşürür. Bunun için gerekli polifosfat konsantrasyonu; püskürtme yönteminde max. 0.015 g/l, daldırma yönteminde ise; max. 0.08 g/l dir. Pratikte polifosfat katkısıyla, kimyasal maddelerden %20÷40 oranında tasarruf sağlanır. Oluşan çamur miktarı da aynı oranda azalır.

Banyo sıcaklığı 40÷60°C arasındadır. Nitrit içeren banyolarda kullanılır. Banyoya nitrit ve polifosfat birlikte verilir. Polifosfatlara benzer şekilde hidroksikarbonik asitlerde kullanılır. 50°C sıcaklığında çalışılan nitritli banyolarda kullanılır.

Çinko kalsiyum fosfat yönteminde banyoda bulunan komponentlerin sayısının çok oluşu nedeniyle katkı maddelerinin miktarı titizlikle hazırlanmalıdır.

Tablo 3'de TS 524'e göre; kalınlıklarına göre standartlaştırılmış, bileşimleri farklı fosfat kaplamaların kullanıldıkları yerler gösterilmektedir.

Tip kalınlık	Kaplama Ağırlığı [g/m ²]		Bileşim	Kullanıldığı Yerler
	Alt sınır	Üst sınır		
1A Çok kalın	7,5	-	Mangan ve/veya demir fosfat	Koruma maddeleri ile birlikte aşınma ve karıncalanmaya karşı direnç sağlamada
1B Kalın	7,5	-	Çinko fosfat	Soguma maddeleri ile birlikte soğuk şekillendirmedeki yağlama maddesini iletmede
2 Orta	4,5	7,5	Çinko ve/veya diğer fosfatlar	Boyanın altında şekil değişimi olmayan parçalarda ve küçük soğuk şekillendirmelerde yağlama maddesini iletmede
3 İnce	1,5	4,5	Çinko ve/veya diğer metal fosfatlar	Organik kaplama altında genel amaçlar için
4 Çok ince	0,2	1,5	-	Korozyona direnç gereksiniminin en az olduğu yerlerde veya organik kaplamalardan sonra en fazla şekillendirilebilme için

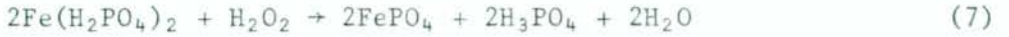
Tablo 3: TS 524'e göre Fosfatlama Tipleri

2.3.2 Mangan Fosfat Kaplamalar

Sürtünmeden doğabilecek hasarları önlemek amacıyla, genellikle demir esaslı malzemelere uygulanır. Bu kaplamaların rengi genellikle siyah veya kahverengi siyahtır. Kahverengilik miktarı çözeltideki mangandioksit miktarına bağlıdır. Büyük ve küçük hacimli üretim miktarları için daldırma yöntemiyle kaplama kullanışlıdır. Metal, çözelti içerisinde 5:30 dak. arasında tutulduğunda, elde edilecek tabaka ağırlığı $0.53 \div 3.22 \text{ g/m}^2$ dir. 5:60 dakikalık daldırma süresiyle $12 \div 43 \text{ g/m}^2$ ağırlığında mangan fosfat tabakaları elde edilebilir [10].

Mangan fosfat yöntemide; oksidan madde içermeyen (uzun süreli fosfatlama yapılan) ve oksidan içeren (kısa süreli fosfatlama yapılan) banyolar olmak üzere iki türdür. Bunlar her zaman, kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda kullanılır.

Oksidasyon maddesi olarak nitrat kullanımı tercih edilir. Ancak nitratın oksitleme özelliği genellikle Fe^{++} iyonlarının konsantrasyonunu istenen düzeye indirecek güçte olmadığından, banyoya zaman zaman hidrojen peroksit katılır. Hidrojen peroksitin katılmasından ötürü ;



(7) reaksiyonunda görüldüğü gibi fosforik asit oluşacağından, bunu önlemek amacıyla banyoya zaman zaman mangan karbonat ta eklenir.

Mangan fosfat banyolarında üniform ağırlıkta tabakalar elde edebilmek için, banyodaki serbest fosforik asit miktarının dengenin gerektirdiğinden fazla olmamasına dikkat edilmelidir. Asit konsantrasyonunun artması durumunda banyo mangan karbonat ile nötralize edilmelidir.

Mangan fosfat kaplamaların sıkı ve ince kristalli bir yapıya sahip olması istenir. Bu da ancak yüzeyin kum püskürtülerek temizlenmesi ve organik çözücülerle muamelesiyle sağlanır [3]. Genellikle $1.8 \div 2.4$ pH arasında çalışılır.

2.3.3 Demir Fosfat Kaplamalar

İlk geliştirilen demir fosfatlama eriyikleri ile yapılan kaplamalar kaba kristalli ve koyu gri renkte idiler. Bugün kullanılan eriyiklerle mavi ve mavi-kahverengi kaplamalar elde edilmektedir. Bu kristaller yarı şeffaf olduklarından kaplandıkları yüzeyin rengine göre değişmektedir. Yeni geliştirilen hafif demir kaplamalar, yüzey üzerindeki boya adhezyonu için son derece uygundur.

Demir fosfat kaplamalarda püskürtme yöntemi daha çok kullanılır. Diğer yöntemlere göre uygulanması daha ekonomiktir.

Tipik üretim örneği olarak bu kaplamalara, hazır halde demir-çelik üniteler, çamaşır makinaları, buzdolapları, kumanda kabinleri verilebilir. Bu kaplamaların tabaka ağırlığı $0.5 \div 11 \text{ g/m}^2$ dir [10]. Banyonun asitlik derecesi $3 \div 6$ pH arasındadır.

3. KAPLAMANIN UYGULANDIĞI DEMİR ESASLI MALZEMELER,ALAŞIM TIPLERİ

Kaplamada kullanılan malzemeler dökme demirler ve çeliklerdir. Genellikle paslanmaz çelikler ve bazı alaşımlı çeliklere, fosfat kaplama uygulaması başarılı sonuç vermez.

Diğer tüm çelikler, bileşimlerindeki alaşım elementlerine göre, uygulamada çıkabilecek zorluklara göre, uygun yöntemin seçimiyle fosfat kaplamayı kabul ederler.

Dökme demirler daha iyi kaplanabilme özelliğine sahiptir. Bileşimlerindeki alaşım elementlerinin, kaplanabilme özelliği üzerindeki etkisi azdır [1].

3.1 ÇELİKLER

Fosfat kaplamanın en yaygın uygulama alanı, ev aletleri ve otomobiller için kullanılan levha halindeki düşük karbonlu yassı haddelenmiş malzemeler olduğundan, fosfatlama yöntemlerinde daha çok bu tür malzemelerin kaplanması düşünülerek tasarım yapılmıştır.

Karbon oranlarına göre, SAE (1025 ten 1060'a) kadar sınıflandırılmış çelikler silisyum oranlarının normal sınırlar içinde tutulması koşuluyla fosfatlanabilirler. SAE (1064 ten 1095'e) kadar sınıflandırılmış karbon miktarı yüksek çeliklerin fosfat kaplanabilmesi için fosfatlama yöntemlerinde bazı değişikliklerin yapılması gerekmektedir (zamanın arttırılması, çözeltinin sıcaklığının veya konsantrasyonunun değiştirilmesi gibi).

Bakır esaslı yatak malzemeleri için normal sınır olan, düşük karbonlu çeliklerde %0.3 üzerindeki Cu bileşeni, fosfat kaplama için engel değildir.

Düşük alaşımlı, yüksek mukavemetli çelikler krom ve nikel yüzdeleri %1'i geçmemek koşuluyla başarıyla fosfatlanabilirler.

Ni-Cr ve Cr'lu paslanmaz çelikler fosfat kaplama için tavsiye edilmezler. Elektrik motoru parçalarında ve transformatörlerde kullanılan elektriksel yassı çelik mamullerin; %1.2 ÷ 4.5 arasında Si ihtiva ettiklerinden, normal fosfatlama yöntemleriyle fosfatlanması tavsiye edilmez.

Uygun bir şekilde kontrol altına alınmış bir atmosferde tavllanmış, düşük karbonlu, yüzeyleri temiz ve oksitsiz çelikler kolayca fosfatlanabilir.

Düşük karbonlu, sıcak haddelenmiş ve normalize edilmiş çelikler iyice durulanırsa, fosfatlanabilir. Dağlamadan sonra yüzeyde kalan sülfat tuzları iyi temizlenmezse fosfatlamayı kötü etkiler.

3.1.1 Fosfatlama Öncesi Çeliklere Uygulanacak Isıl İşlemler

Çekme dayanımları (1000 N/mm² ile 1400 N/mm²) arasında olan ve taşlanmış veya mekanik, metalurjik çok işlem görmüş parçalara 130°C-230°C sıcaklıkları arasında gerilim giderme tavlama uygulanır. Uygulama süresi 1 saatten az olmamalıdır.

Çekme dayanımları 1400 N/mm² nin üzerinde olan çelikler, malzeme dayanımını bozmayacak en yüksek sıcaklıkta (200°C dan az olmamak üzere) ısıl işlemden geçirilir. İşlem süreleri (en az) 200°C da 8 saat, 250°C'da 6 saat, 300°C da 2 saat, 400°C da 1 saat olmalıdır.

Bütün ısıl işlemler, parçaya iç gerilim verilmemiş ise uygulanmalı, aksi durumda bu işlemlerden kaçınılmalıdır (örneğin yüzey haddeme, çelik, kum püskürtme ile yüzey sertleştirme).

3.1.2 Fosfatlama Sonrasında Çeliklerdeki Hidrojen Kırılganlığının Giderilmesi

Aşırı derecede soğuk işlenmiş çeliklere veya 1000 N/mm² den yüksek çekme dayanımına sahip çeliklere, fosfatlama, yıkama ve kurutma işlemlerinden hemen sonra ısıl işlem uygulanmalıdır. İşlem koşulları Tablo 4'de verilmiştir. Ancak çinko bazlı tabakalarda, hidrojen kaybı sonucu korozyon direncinin azalabileceği gözönünde tutulmalıdır [4].

Çekme Dayanımı	Isıl İşlem Sıcaklığı ve Süresi
1000 N/mm ² -1400 N/mm ²	130°C - 200°C en az 1 saat
1401 N/mm ² -1800 N/mm ²	150°C - 200°C en az 4 saat
1801 N/mm ² -den yüksek	170°C - 200°C en az 6 saat

Tablo 4: Fosfatlama sonucunda çeliklerdeki hidrojen kırılğanlığının giderilme sıcaklıkları[4]

3.1.3 Çinko Kaplı Çelik

Korozyondan korunma emniyetini yükseltmek amacıyla, otomobil ve ev aletleri sanayii gittikçe artarak çinko kaplamalı ve/veya çinko tozu ile boyanmış çelik plakalar kullanmaktadır. Bu da özellikle haddehanede çinko ile kaplanan ve beyaz pas oluşumunu önlemek için koruyucu bir yağ ile kaplanarak hazırlanan band veya plaka saçıdır. Yüzeydeki fosfatlamaya engel oluşturacak pasivasyon etkisini ortadan kaldırabilmek için, fosfatlama öncesinde güçlü alkali temizleyicilerle yüzey işleme tabi tutulur.

Elektromikroskopik incelemeler sonucunda, diğer fosfatlama yöntemleri ile kıyaslandığında, çinko kaplı malzemelerde, daha küçük, kristal yapıları daha sık ve düzgün fosfat tabakaları elde edilmektedir [6].

3.1.4 Dökme Demirler

Gri, küresel grafitli veya temper dökme demirlerin tümü fosfatlamaya çok uygundur. Bileşimlerindeki alaşım elementlerinin miktarlarının değiştirilmesiyle yüzeyin kaplanabilirlik özelliği etkilenemez, fakat yüzeyin temizliği ve metal yüzeyinin fosfatlama çözeltisinin sıcaklığı ile hemen hemen eşit sıcaklık değerinde olması, kaplamanın sağlıklı olması bakımından son derece önemlidir.

İşlenmiş yüzeylerde ek bir temizleme işlemine gerek duyulmayıp, temizlenmemiş yüzeyler, basınçlı hava üflenerek veya diğer temizleme metodlarıyla talaş ve kumdan arıtılarak kullanılır.

3.1.4.1 Dökme Demirler İçin Fosfatlama Banyo Sıcaklığı

Banyo sıcaklığının değeri, kritik bir değer olmayıp, 71÷96°C değerleri arasında uygulama yapılır. Genellikle büyük hacimli döküm parçalarının banyo çözeltisinin sıcaklığına erişmesinde sorun çıkmaktadır. Eğer tüm yüzeylerin aynı sıcaklık değerine erişmesi için, parçanın banyo içinde kalmasına izin verilirse, çok zaman harçanmış olacak ve istenenden çok daha kalın bir fosfat tabakası elde edilmiş olacaktır. Fosfatlama öncesinde döküm parçaların ısıtılmasıyla bu sakınca ortadan kaldırılır.

3.1.4.2 Çinko Fosfat Kaplamalar

Dökme demir üzerindeki çinko fosfat kaplamalar, pas önleyici bir yağ ile desteklenirse, açık havada depolanan dökme demir parçaları bir yıl süreyle korozyona karşı korurlar.

3.1.4.3 Mangan Fosfat Kaplamalar

Dökme demir yüzeylerde daldırma yöntemiyle kolayca mangan fosfat tabakaların oluşması mümkündür. İri kristaller arasında, kısa süreli yağlamaya yetecek oranda yağ tutulur.

Mangan fosfat kaplamalarda kısa süreli daldırmalarda, nispeten kalın kaplamalar elde edilir.

3.2 FOSFAT KAPLI YÜZEYLERİN ÖZELLİKLERİ

a) Yüzey Özellikleri : Yüzey metalik değildir, elektriksel olarak yalıtıcıdır, daha plastik, daha gözeneklidir. Adsorbsiyon kabiliyeti fazladır. 400°C'nin üzerinde parçalanmalar görülür.

b) Renk : Açık gri den koyu griye kadar değişen renkler elde edilebilir. Koyulaşmanın nedeni yüzeydeki demir fosfatların artmasıdır.

c) Boyut Değişikliği : Çok küçüktür, boyutlarda çok az artma vardır. Orta kalınlıktaki kaplamalarda, boyut değişikliği 5 µm civarındadır. Buna karşılık tabaka kalınlığı 50 µm civarındadır.

d) Ağırlıkta Değişme : Dağlama sırasında kaplanan metal ağırlık kaybeder, kaplama sırasında kazanır.

e) Kaplanan metalin sertliği, çekme mukavemeti, manyetik özelliği ve elastikiyeti gibi kendi özellikleri değişmez [11].

Bu tür kaplamalar malzemenin görünüşünü, elektrokimyasal potansiyeli, elektrik direncini, yüzey sertliğini, adsorbsiyon kabiliyetini ve diğer yüzeysel özelliklerini etkiler.

4. FOSFAT KAPLAMA YÖNTEMİNİN UYGULAMA DEVRESİ

4.1 GEREKSİNİMLER

Başlangıçta tüm fosfat kaplamalar aşağıdaki operasyonları içerirler :

- 1- Kaplamanın uygulanması için hazırlık
 - a) Genel anlamda temizlik
 - b) Oksitlerin veya korozyon ürünlerinin uzaklaştırılması
 - c) Daha ince yapıdaki kaplamanın eldesi için aktivasyon
- 2- Kaplamaya özgü uygulamalar
- 3- Kaplama yüzeyinin yıkanması
 - a) Su ile yıkama
 - b) Pasivasyon
- 4- Kurutma
- 5- İlave kaplama uygulaması

Her bir operasyon bir veya daha çok kademedен oluşur.

4.2 YÖNTEM KADEMELERİNİN SINIFLANDIRILMASI

- A) Temizleme
 - a) Elle bir organik çözücüyle silme
 - b) Buharla yüzeydeki yağın temizlenmesi
 - c) Alkali temizleme
 - d) Kendi kendine karışan çözücüyle muamele
 - e) Elle ya da diğer bir şekilde çözücü deterjanlarla muamele
 - f) Basıncılı buhar veya yulaf kabuğu gibi kabukların püskürtülmesi ile temizleme
- B) Temizleme sonrası yıkama
- C) Oksitlerin uzaklaştırılması
 - a) Fosforik asit ya da diğer asitlerde bekletme
 - b) Hava basıncıyla veya santrifüj uygulamaları ile kum veya kum taşının yok edilmesi

- d) Kaynak kalıntılarının taşlanması
- e) Kum veya kumtaşının yüzeyde gezdirilmesiyle temizleme
- D) Oksitlerin uzaklaştırmasından sonraki yıkama
- E) Tane aktivasyon ara hazırlıkları: Bu kademe alkali ya da asit olabilen özel bir reaktifle yüzeyin muamelesinden ibarettir.
- F) Oksitlerin uzaklaştırılmasından sonraki yıkama
- G) Fosfat kaplama
- H) Fosfatlama sonrası yıkama: Temiz akan su kullanılır.
- I) Pasivasyon yıkaması: Bu aşağıdakilerden biri olabilir.
 - a) Korozyona karşı korunulacak yüzeyde kullanılması amacıyla, seyreltik kromik asit veya kromik-fosforik asit muamelesi
 - b) Soğuk şekil değiştirme amacıyla alkalileştiren (alkali metal dikromat) pas engelleyici muamelesi
- J) Kurutma
 - a) Fırında kurutma
 - b) Daha ağır malzemeler için havada kurutma
- K) Ek kaplamalar: Bazı hallerde kurutma işlemi gerektirebilen ek işlemler uygulanabilir.
 - a) Bir yağlı veya mumlu korozyon önleyici
 - b) Soğuk şekil değiştirmeye yardımcı olan ve aşınmayı geciktiren bir yağlayıcı
- L) Boyama, vernikleme veya benzerleri: Bu aslında bir ek kaplama olarak kabul edilebilmesine rağmen genellikle K'dan daha mükemmel bir sonuç içindir ve ayrı olarak düşünülür.

4.3 PRATİKTEKİ UYGULAMALARDA YÖNTEM KADEMELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

A) Temizleme: Yukarıdaki metodların tümü yüzeyin ve yüzeyin üzerindeki kirletici maddelerin özelliklerine bağlı olarak, özel koşullarda kullanılması nedeniyle, bu kısımda genelde en çok kullanılan uygulamalar üzerinde durulacaktır.

4.3.1 Mekanik Temizleme (Kum Püskürtme)

Metal yüzeyindeki kiri, boyayı, korozyon tabakasını aşındırmak suretiyle temizleme metodudur. Kayısı çekirdeği tozu, cam tozu, çelik partikülleri gibi aşındırıcı sert maddeler, hava yardımıyla metal yüzeyine püskürtülerek temizlenir. Demir, çelik, alüminyum yüzeylerin temizlenmesinde kayısı çekirdeği, çelik partiküller veya nehir kumu püskürtmesi kullanılır. Çelik partiküller, döner tablalı kumlama makinelerinde mekanik çarptırma- larla kullanılır. Çelik çekirdek standartlarına göre en çok kullanılanlar; SAE(S 330 - S 170) No.lu olanlardır. Cam tozu SAE(D 120) standardı ile bilinir (S 330; 0.84-1.19 mm, S 170; 0.42÷0.71 mm ölçüsündedir).

4.3.2 Bazik ya da Alkali Temizleme

Metaller üzerindeki kir, yağ ve pas artıklarını en güzel temizleme şeklidir. Alkali bir maddenin çözeltisi içinde sıcaklık yardımıyla, bazen basınçla temizleme yapılır. Daldırma ve püskürtme şeklinde de uygulanabilir. Bu işlemlere, sıcak yağ alma da denir. Yöntem 80-100°C da 3-10 dak. temizleme gerektirir. Sıcak yağ almadan sonra parçalar, sıcak suyla yıkanır, kurutulur ve bir pasivasyon maddesiyle yüzey korozyondan korunur.

Bu maddelerin çözeltilerinin pH'sı genellikle 12 den büyüktür. Daldırma tipinde %10÷30 konsantrasyonda, püskürtme tünellerinde %1÷3 konsantrasyonda kullanılır.

4.3.3 Buharla Temizleme

Bir klorlu hidrokarbon maddesini buharlaştırıp metal yüzey üzerindeki yağların alınması işlemidir. Parça çözücü içine daldırılmaz. Çok iyi, fakat pahalı bir temizleme yöntemidir. En fazla trikloretilen ve perkloretilen kullanılır.

Trikloretan, karbontekrakerör ve metilenklorürde bu amaç için uygundur. Trikloretan ve perkloretilenin teknik özellikleri :

	<u>Trikloretillen</u>	<u>Perkloretillen</u>
Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	86.6	121.1
Yanıcılık	Yanmaz	Yanmaz
Özgül Yoğunluk [g/cm^3]		
Buhar (Hava = 1.00)	4.54	5.73
Sıvı (Su = 1.0)	1.464	1.623

Piyasada trikloretillen ve perkloretillen için yapılmış özel yağ alma kazanları mevcuttur. Bu sisteme ek olarak da (su buharı destilasyonu esasına dayanan) bir arıtıcı monte edilmiştir. Böylece kirlenen trikloretillen veya perkloretillen tekrar geri kazanılmaktadır. Bu yolla maliyet düşürülmektedir. Banyoların kontrolü ise çözücünün yoğunluğu veya kaynama noktasına bakılarak yapılır. Trikloretillen için şöyledir :

<u>YOĞUNLUK</u>	<u>% YAĞ(HACİMDE)</u>
1.47	0
1.30	22
1.20	38
1.10	52
1.0	68

% yağ miktarı 38-52 arasında tutulmalıdır. %52'yi geçtiğinde arıtma yapılmalıdır.

Klorlu hidrokarbonlarda köpürmeyi önlemek üzere köpük kesici maddelerde kullanılır. Renksiz, yanıcı bir sıvı olan köpük kesicinin, parlama noktası 51°C dir. Her 100 l klorlu hidrokarbona 20-50 mg ilave edilerek kullanılır.

4.3.4 Asidik Temizleme (Pickling)

Asitle temizleme ya da dağlama işleminde,metallere göre çeşitli asitler veya asit karışımları kullanılır. Bu yolla metaller üzerindeki ince kum taneleri, paslar, oksitler sökülmiş olur. Demir ve çelik için en fazla HCl ve H_2SO_4 kullanılır.

Demir-çelik malzemeler için oda sıcaklığında Ağ. %5÷20 lik H_2SO_4 , veya Ağ. %10÷20'lik HCl kullanılır ya da Ağ. %10÷30'luk H_3PO_4 kullanılır. 15 dakikadan , 4 saate kadar dağlama gerekebilir. Sıcaklığın $60^{\circ}C$ 'a yükseltilmesiyle işlem hızlandırılmış olur.

Normal oda sıcaklığındaki dağlamalarda banyo malzemesi olarak DKP saç kullanılır üzeri plastik-lastik bir maddeyle astarlanır. Oda sıcaklığından, yüksek sıcaklıklarda ise AISI Tip(304,316) malzemeler kullanılır.

Asit temizleme belli amaçlar için aşağıdaki şekilde kullanılır:

- a - Boya tabancası, fırça ve üfleyiciler sayesinde büyük malzemeleri pasdan arındırmak için,
- b - Fosfat kaplama devresine girmeden önce, otomobil ve soğutucu parçaları gibi büyük malzemelerde pas gidermek için,
- c - Bekletme kısmında tanımlandığı gibi, sıcak çözeltinin kullanıldığı bir bekletme temizleyicisi olarak. Bu yöntem büyük ve aside dayanıklı tankların kullanımını gerekli kılar.

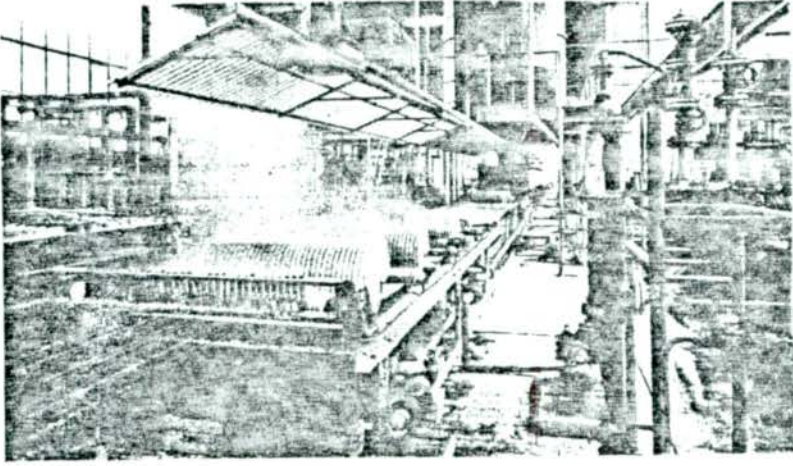
Şekil 6.da çelik tellerin dağlandığı ve fosfatlandığı bir tesisat görülmektedir.

Şekil 7.de boruların demet halinde dağlandığı ve daldırılarak fosfatlandığı bir tesisat görülmektedir.

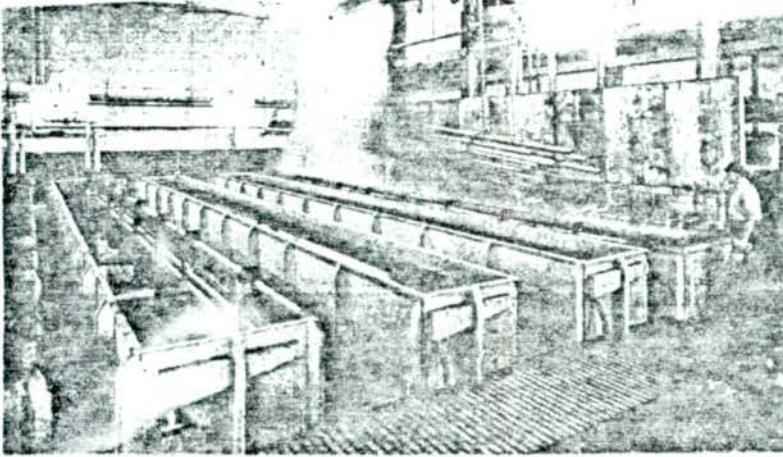
4.4 TEMİZLEMEDEN SONRAKİ YIKAMA

$70-80^{\circ}C$ daki sıcak su, temizlemeye yardımcı olur ve belirli koşullarda işlem değişimi yapılabilir. Daldırma yıkaması 0.5÷1 dakika tercih edilir. Püskürtme yıkamasında 0.5 dak. yeterli olur.

Yıkama işleminde üst akım oranı, kirlenmenin çok düşük tutulmasını sağlamaya yetecek şekilde ayarlanmalıdır. Öyleki, yıkayıcı çözeltinin çekilmesi, fosfat kimyasallarının artık çözeltilerinin karışmasına ve kaplama zorluklarına neden olmamalıdır. Yıkama tankları, aside karşı dayanıklı olmalıdır.



Şekil 6: Çelik tellerin, ısıрма dağlaması ve fosfatlama yapan tesisattan geçirilişı (çıkış tarafı görünümü)



Şekil 7: Boruları demet halinde, ısıрма dağlaması- ve daldırma fosfatlaması yapan tesisat

4.5 BEKLETME

Bekletme, eğer mevcutsa yoğun oksitleri, pası ve korozyon ürünlerini bertaraf eder. H_2SO_4 , HCl vb. gibi seyreltik güçlü mineral asitler bu işlem için kullanılır, bu işlem bekletme havuzlarında yapılır ve sıcakta uygulanabilir.

Kaynak ve benzeri işlemler sırasında oluşan, pas veya kabukların varlığı eğer gerektiriyorsa, fosfat kaplama işlemlerine bir bekletme kademesi işlemi dahil edilir. Bu işlem için genellikle H_3PO_4 kullanılır. Çünkü bu asidin buharı diğer asit buharları gibi korozyona neden olmazlar.

Büyük, üstü açık tanklardaki daldırma işlemleri için bekletme, temizlemeye yardımcı olması amacıyla, ayrıca deterjanda içeren fosforik asitle yapılır. Daldırma işlemlerinde bekletme çözeltisi genellikle $60-80^{\circ}C$ dardır. Süre 2-10 dakika arasında değişmesine rağmen, yaygın olarak 3-5 dakika arasında kullanılır. Bekletme işleminde fosforik asit tankı paslanmaz çelikten (AISI Tip 301 veya 326) veya diğer aside dayanıklı konstrüksiyonlardan olabilir.

Sürekli püskürtme işlemlerinde bekletme H_2SO_4 ile yapılabilir. Bu durumda bekletme bölümü bir su perdesi ile çevrelenmelidir ve konveyör tünelinin havalandırılması öyle ayarlanmalıdır ki, tüm hava akımları bekletme tüneline gidebilsin. H_2SO_4 bekletmesi kullanan sürekli püskürtme makinelerinin taşınabilir hale getirilmesinde aşağıdaki önlemler esastır:

- 1) Bekletme kademesi için kauçuk kaplamalı veya aside dayanıklı konstrüksiyonlara; tanklar, pompalar, borular, nozller dahil edilebilir,
- 2) Bekletme kısmına giren, aside dayanıklı askılı taşıyıcı veya konveyörler,
- 3) Bir sonraki, her bir yıkama işleminin sonunda olduğu gibi, herbir bekletme bölümünün sonunda da, su perdesi kısmı için, aside dayanıklı konstrüksiyon,
- 4) Bekletme bölümündeki tünelin tepesinden idare edilen aside dayanıklı havalandırma fanı ve boru,

5) Eğer zincirli konveyör kullanılıyorsa, zincir, destek parçaları gibi konveyör aksamının asit etkisinden korunması için; konveyör içinden su akan bir bölmeden geçirilmelidir.

6) H_2SO_4 'de yapılan bekletme işlemlerinde konsantrasyonlar (hacimce) %5÷15'e kadar değişebilir. Sıcaklık genel olarak; kauçuk, plastik borular ve pompa ileticileri veya diğer malzemelerin özellikleriyle sınırlanmakla birlikte 50÷70°C dır.

4.6 BEKLETMEDEN SONRAKİ YIKAMA

Yıkama işlemi: Isıtılmamış temiz bir suda, üst akımlı yıkama işlemi gerektirir. Yıkama süresi 1 dakikadır. Püskürtme yöntemlerinde 30 sn. yeterlidir. Bunu izleyen, bir tane aktivasyon işlemi olmadıkça, yıkama çok mükemmel olmalı ve kirlenme çok düşük tutulmalıdır.

4.7 TANE AKTİVASYON İŞLEMİ

Eğer fosfat kaplamada özellikle ince taneyapısı isteniyorsa uygulanır. Genellikle bekletme ya da asitle temizleme işlemi uygulanmadıkça; çelik yüzeyler için gereksizdir.

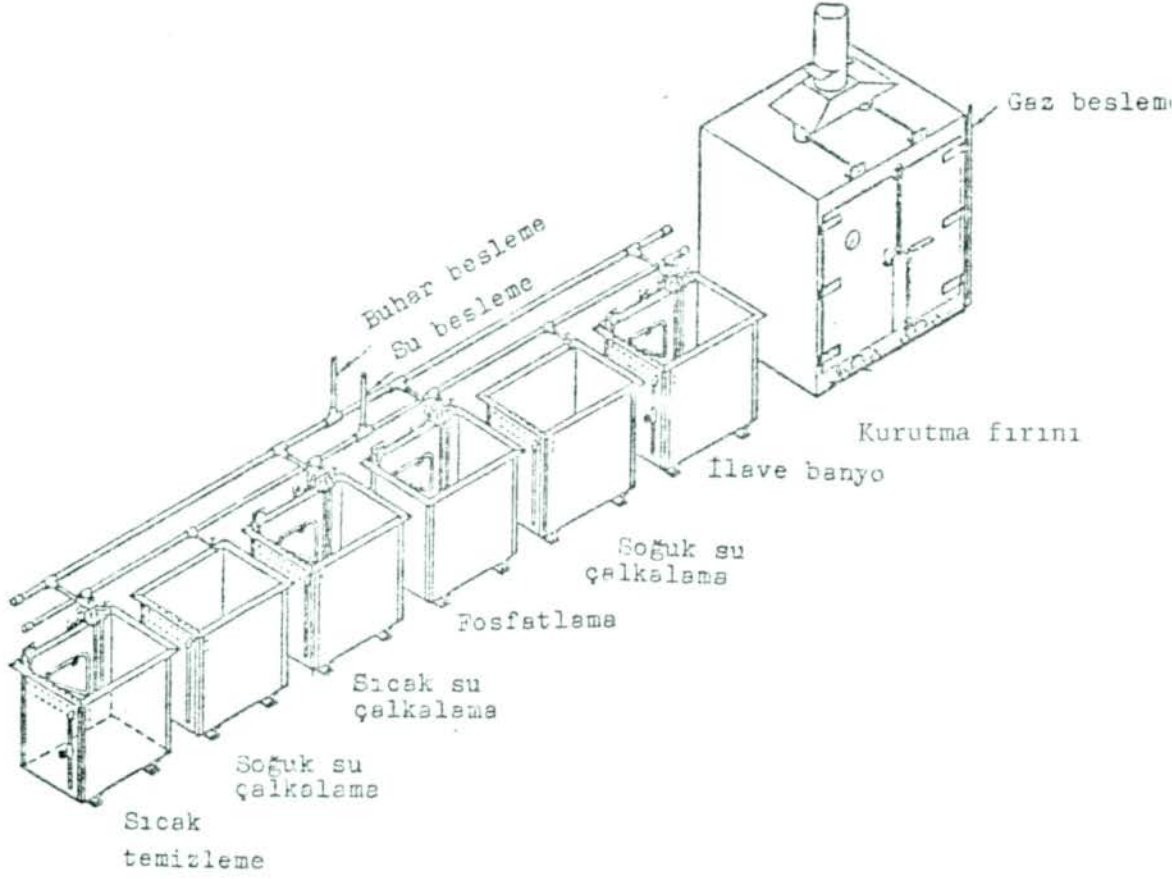
İki tip uygulama söz konusudur. Bunlardan biri; alkalın kullanan (titanium ortofosfat gibi), diğeriyse asidik sölüsyon (oxalik asit gibi) kullanılan işlemlerdir. Her ikisi de oda sıcaklığında uygulanır ve işlem süresi max.30 sn.dir. Asit tipi; soğuk seyreltik oxalik aside dirençli donanım gerektirir.

4.8 TANE AKTİVASYON İŞLEMİNDEN SONRAKİ YIKAMA

Soğuk, üst taşmalı su yıkaması gereklidir. Daldırma işlemi için 0.5÷1 dakikaya gerek duyulur. Püskürtmede 0.5 dak. yeterlidir.

4.9 FOSFATLAMA

Fosfat kaplama yöntemleri Bölüm 5'te açıklanacaktır. Şekil 8'de tipik bir fosfatlama tesisat örneği görölmektedir.



Şekil 8: Tipik bir fosfatlama tesisat örneği [14]

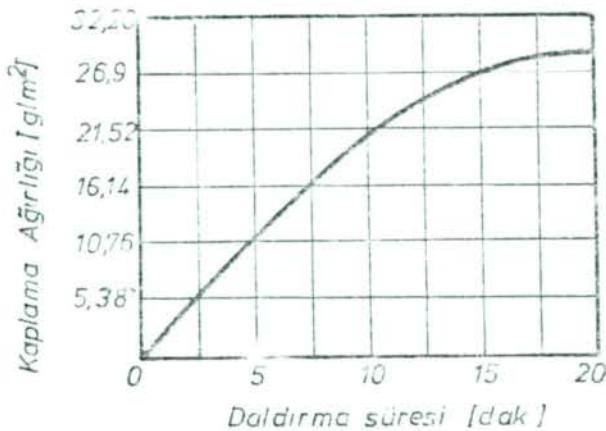
4.9.1 Fosfatlama Süresi

Genellikle belli bir ağırlıktaki kaplama tabakasını püskürtme yöntemiyle oluşturmak, daldırma yöntemiyle oluşturaktan daha hızlıdır. Püskürtme ile yapılan çinkofosfat kaplamada $1.6 \div 2.1 \text{ g/m}^2$ lik bir kaplama 1 dakikada elde edilebilir. Halbuki, daldırma yöntemiyle bu ağırlıkta kaplama elde edebilmek için 2 dakika gereklidir. Püskürtme sistemiyle yapılan demirfosfatlama ile 1 dakikada 0.645 g/m^2 lik bir kaplama yapılır. Görülmektedir ki; püskürtme ile yapılan fosfat kaplama ağırlığının süresi, daldırma ile yapılandan 2÷3 kat daha azdır.

Yüzeyde elde edilmek istenen bir tabaka ağırlığı için süre, kaplanacak malzemenin şekline ve ön hazırlık işlemlerine bağlı olarak değişir. Örneğin; $5.38 \div 32.28 \text{ g/m}^2$ ağırlığında, daldırma yöntemiyle fosfat kaplama için süre 2÷40 dakika arasında değişir.

Tavsiye edilen miktardan, daha kısa zamanda oluşturulan fosfat kaplama tabakası, daha zayıf veya kesikli ya da her iki halde de olabilir. Keza, daha uzun bir zamanda elde edilen kaplamalar, kaba ve genleşme kristalli ve aşırı ağır kaplamaların oluşmasına neden olur.

Şekil 9'da Mangan fosfat tabakalarının ağırlığının kaplama süresiyle değişimi görülmektedir.



Şekil 9: Çelik yüzeylere uygulanan Mangan fosfat kaplama tabaka ağırlığının daldırma zamanıyla değişimi

4.9.2 İşlem Sıcaklığı

Farklı fosfat kaplama tipleri için önerilen belli sıcaklık aralıkları Tablo 5'de verilmiştir.

Bazı özel eriyikler maksimum verimde işlem görebilmeleri için kendilerine has bir sıcaklık sınırı içerisinde tutulmalıdır. Eriyiğin tavsiye edilen minimum sic. altında iş görmesine izin verilirse, fosfat kaplamalar, zayıf veya eksik olacaktır. Eriyik sıcaklığı tavsiye edilen maksimum sıcaklık değerini aşarsa, kaplamada aşırı derecede birikmeler olacak, tozlu ve yapışık olmayan bir yüzey elde edilecektir.

Uygulama		İşlem Sıcaklığı [°C]		
Fosfat Kaplama Türü ve Yöntemi	Malzeme	İşlem Nedeni		
Orta Ağ.demir daldırma	Çelik	Boya sağlamlığı	60 - 83°C	
Ağır çinko	"	Korozyon direnci	88 - 95°C	
Orta ağır çinko	"	Boya sağlamlığı	32 - 83°C	
"	Zn veya Cd kaplı çelik	Boya sağlamlığı	60 - 83°C	
"	püskürtme	Levha çelik	Boya sağlamlığı	38 - 63°C
"	"	Çelik	Soğuk şekil verme	60 - 74°C
"	"	Galvanizli çelik	Boya sağlamlığı	49 - 60°C
Mangan	daldırma	Çelik	Aşınma direnci	93 - 95°C

Tablo 5: Çeşitli uygulamalarda fosfatlama eriyikleri için işlem sıcaklığı aralıkları [5]

4.10 FOSFAT KAPLAMANI İZLEYEN YIKAMA

Üst akımlı, soğuk su ile yıkama, daldırma işlemi için 0.5÷1 dakika sürer, sürekli püskürtme işleminde ise 0.5 dak. yeterlidir.

4.11 PASİVASYON (Kromik Asit Çalkalaması)

Bir çok hallerde fosfat kaplı parçalar, fosfatlamadan sonraki su çalkalamasını izleyen bir kromik asit çalkalamasını gerektirirler. Kromat yıkamasında, kromik asit, alkali metal kromat ya da %50'si kromik asit, %50'si fosforik asitten oluşan çözeltiler kullanılır (Her 100 lt. suya, 30 gr kromik asit katılır).

Çekme ve şekillendirme amaçlı fosfat kaplamalarda bu işlem ihmal edilebilir.

Pasivasyon işlemi genellikle; 20-38°C'da uygulanır. Süre genellikle 1 dakikadır.

4.12 KAPLANMIŞ, YIKANMIŞ YÜZEYLERİN KURUTULMASI

Mekanize yöntemlerde bu işlem genellikle bir sıcak hava fırınında gerçekleştirilir. Isıtılmış buhar veya indirek ısıtmalı fırınlar daha uygundur. Fırın sıcaklığı için 180°C yeterlidir. Yüzeyin 3-5 dakika içinde kuruması istenir.

Su ile yer değiştiren pas önleyiciler, ilave kaplama olarak yeterli olduğunda, kurutma basamağı tamamıyla ihmal edilebilir. Bu durumda toplanan su, suyun yerini alan malzemenin altından çekilir.

4.13 İLAVE KAPLAMALAR VE BOYAMA

Bu kısım fosfat kaplamanın teknik uygulaması ile ilgili bölümde detaylı olarak anlatılacaktır.

4.14 FOSFATLAMA İŞLEMİNİN KİMYASAL KONTROLÜ

Yeterli bir fosfatlama işlemi için, hazırlanan çözeltilerin kimyasal kontrollerinin iyi bir şekilde yapılması önemlidir.

Fosfatlama eriyiklerinde, çelik yüzeyler üzerinde fosfat kaplamalar oluşturabilmek için, çözeltinin belli sınırlar içinde kontrolü gereklidir. Bu sınırlamalar kullanılan özel fosfatlama çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak değiştirilebilir. Bu kontrollerin periyodik olarak yapılması gereklidir.

Kullanma Amacı	Madde ismi	Kullanma şekli	Konsan-trasyon	Sıcaklık	Özellikleri
Fosfatlamada yağ giderme	Ridoline A 52	Daldırma	%5	80°C	Toz halinde kalevi, demir üzerinden yağ giderici bir maddedir. Bilhassa daldırma fosfatlama tesislerinde yağ giderici olarak kullanılır.
Fosfatlamada yağ giderme	Ridoline 70	Püskürtme	%1	60-70°C	Püskürtme şeklinde çalışan tesislerde yağ giderme maddesi olarak kullanılır. Daha ziyade demir için uygun olmakla beraber bütün metaller için de kullanılabilir.
Fosfatlamada yağ giderme	Ridoline TH 1503	Püskürtme	%1	60-70°C	Püskürtme şeklinde çalışan tesislerde demir üzerinden yağ gidermede kullanılır. Püskürtme fosfat tesislerinde kullanılan bir maddedir.
Fosfatlamada yağ ve pas giderme	Ridoline A 32	Püskürtme	%1-3	60-70°C	Püskürtme şeklinde yağ giderme ve hafif pasların temizlenmesinde kullanılır. Toz halinde bir maddedir.
Fosfatlama	Granodine 20	Daldırma	%5-8	70-80°C	Daha ziyade demir satırların boyadan önce fosfatlanmasında kullanılan çinko fosfat esaslı bir maddedir. Daldırma şeklinde çalışan tesislerde kullanılır.
Fosfatlama	Granodine 164	Püskürtme	%2,5	60-70°C	Püskürtme şeklinde çalışılan tesislerde demir satırların fosfatlanmasında kullanılan çinko fosfat esaslı bir maddedir.
Fosfatlama	Granodine A16	Püskürtme	%2,7	50-55°C	Bilhassa oto sanayiinde karoserin boyadan önce püskürtme şeklinde fosfatlanmasında kullanılır.
Fosfatlama	Permadine R-S	Daldırma	%15	90°C	Demir satırlar üzerine kalın bir fosfat tabakası kaplanması isteniyorsa Permadine R ve S kullanılır. Boyanmayacak parçalar için Permadine R ve S tercih edilir.
Fosfatlama	Granodine S65V	Daldırma	%4	70-75°C	Daldırma tesislerinde kullanılan çinko fosfat esaslı bir maddedir.

Kullanma Amacı	Madde ismi	Kullanma şekli	Konsantrasyon	Sıcaklık	Özellikleri
Fosfatlama	Thermoil Granodine A112	Daldırma	%25	95-98°C	Daldırma şeklinde kullanılan mangan fosfat esaslı bir maddedir, daha ziyade hareketli parçaların fosfatlanmasında kullanılır.
Fosfatlama	Thermoil Granodine C5103	Daldırma	%25	95-98°C	Daldırma şeklinde kullanılan mangan fosfat esaslı bir maddedir. Daha ziyade hareketli parçaların fosfatlanmasında kullanılır.
Fosfatlama	Duridine 525M	Daldırma ve Püskürtme	%1	50-60°C	Daha ziyade ufak parçaların temizleme ve fosfatlanmasında kullanılan demir fosfat esaslı bir maddedir. Daldırma veya püskürtme şeklinde çalışabilir.
Fosfatlama	Granodrow 6	Daldırma	%10	80°C	Tel çekme fabrikalarında çekimden önce tellerin fosfatlanmasında kullanılır.
Fosfatlama	Kephos	Daldırma Silme Püskürtme	%100	Normal	Temizlenmiş parçaların soğuk olarak elle daldırma veya püskürtme şeklinde fosfatlanmasında kullanılır. Demir fosfat esaslı bir maddedir.
Kristal inceltici	Fixodine	Daldırma	%0,5	50°C	Fosfatlama tesislerinde fosfattan önce kristal inceltici olarak kullanılır.
Pas giderme	Colasol ACM	Daldırma	%50	Normal	Bilhassa daldırma fosfat tesislerinde parçaların pasını temizlemede kullanılan asidik bir maddedir.
Pas giderme	Deoxidine Super	Daldırma ve Elle	%15-20	20-40°C	Demir üzerinden pas gidermede kullanılır. Ufak parçaların boyadan önce pas ve yağdan temizlenmesinde kullanılır.

Tablo 6: 'nın devamı

Bu bölümde çinko, demir ve mangan fosfatlama eriyiklerinin genel kontrollerinden bahsedilecektir.

4.14.1 Çinko Fosfatlama Eriyikleri

Fosfatlama çözeltileri gelişigüzel hazırlandığında elde edilen kaplamaların zayıf ve kaplama miktarlarının yetersiz ve çamur miktarının aşırı olduğu görülür. Çinko fosfatlama eriyiğinin kaplama için uygunluğuna kadar vermek için; üç kimyasal test yapılır. Bunlar; asit değeri, akseleratör içeriği ve demir konsantrasyonu testidir.

Toplam Asit Değeri :

Çinko fosfatlama çözeltisi, sonuçta istenen özelliklere sahip bir tabakanın oluşumunu sağlayacak şekilde belirlenen bir toplam asit değerine sahip olmalıdır. Genellikle kullanılan eriyiklerin; Toplam asit : 24÷30 nokta arasında olacak şekilde ayarlanması gerekir [1].

Toplam asit değerini belirlemek için fenolftalein indikatör olarak kullanılarak, 10 ml'lik fosfatlama çözeltisi 0.1N'lik NaOH ile titre edilir. Pembe renk elde edilinceye kadar titrasyon'a devam edilir.

Akseleratör Testi :

Bazı fosfatlama çözeltilerinde, NaNO_2 akseleratör (hızlandırıcı) olarak kullanılır. Test sonucu bir ölçüm değeri olarak belirlenir (1 ölçü, 1 ml'ye eşittir). Sodyum nitrit için yapılan testlerde, önce fosfatlama eriyiği içerisinde demirin olup olmadığı kontrol edilir. Bu demir test kağıt şeritlerinin çözeltiliye batırılması şeklinde uygulanır. Kağıdın renginin değişmemesi halinde eriyikte demirin var olmadığı anlaşılır. Kağıt renginin pembeye dönüşmesi halindeyse, eriyiğin içinde demir olduğu ortaya çıkar ve daha sonra demir test kağıdı herhangi bir değişiklik göstermeden az bir miktarda sodyum nitrit ilavesi yapılır.

Sodyum nitrit testi için 25 ml'lik fosfatlama çözeltisi alınır, %50'lik sülfirik asitten 10 ila 20 damla kadar eriyiğe dikkatlice ilave edilir. 0.042 N potasyum permanganat ile titre edilir. Pembe renk elde edilinceye kadar titrasyona devam edilir [1].

Demir Konsantrasyonu :

Çinkofosfatlı parçalardan, demir devamlı olarak çözündüğünden, demir konsantrasyonu çözelti verme özelliği bozuluncaya dek, istenen sınırlarda olabilir. Demir konsantrasyonu 3 ÷ 4 ölçü arasında tutulduğunda fosfatlama çözeltisinden en iyi sonuç alınır. Fakat farklı uygulamalar da demir konsantrasyonu değerlerinin 0.3 ÷ 4 ölçü arasında değiştiği görülmektedir [8].

Demir konsantrasyonunu belirlemek için çözeltilerden alınacak 10 ml lik örnek, %50 sülfirik asit ve fosforik asit miktarı ile asitleştirilir. Asit miktarı 2 ÷ 3 damla olabilir. Çözelti daha sonra 0.2 N potasyum permanganat ile titre edilir. Bu çözelti daldırma yöntemiyle çinko fosfat kaplama uygulamalarında kullanılır. Püskürtme yöntemiyle çinkofosfat kaplamalar, kullanılan oksidasyon maddelerinin etkisiyle demir birikimi bulundurmazlar.

4.14.2 Demir Fosfatlama Eriyikleri

Demir fosfatlama eriyiklerinde gerekli dengeyi sağlamada toplam asit ve harcanan asit değerini saptamak için titrasyon kontrolleri yapılır. Eğer gerekli sınırlar içinde çalışılmazsa, sonuçta düşük kaplamalar, toz gibi görünüşlü kaplamalar elde edilir.

Toplam Asit Değeri :

Çözeltilerden 10 ml örnek alınır. Fenolftalein indikatör kullanılır. 0.1 N NaOH ile titrasyon yapılır. Eriyiğin renginin maviye dönüşmesi istenilen ölçüye varıldığını gösterir. Harcanan 0.1 N NaOH'in göstergesindeki ölçü değeri; toplam asit değeridir.

Harcanan Asit Değeri :

Çözeltilerden 10 ml örnek alınır, bromkrezolün indikatör olarak kullanılır. 0.1 N sülfirik asitle titrasyon yapılır. Eriyik renginin maviden yeşile değişmesi, istenilen ölçüye ulaşıldığını gösterir. 10 ml lik çözelti için harcanan 0.1 N H₂SO₄'ün 0.3÷0.7 ml arasında olması gerekir.

4.14.3 Mangan Fosfat Kaplama Eriyikleri

Aşınma mukavemeti ve korozyon direnci amaçlı kaplamaları meydana getirmek amaçlı, bu fosfatlama çözeltileri, toplam asit, serbest asit, asit oranı ve demir konsantrasyonu değerlerinin kontrolü ile belirli ölçüde korunurlar.

4.14.4 Kromik Asit Eriyikleri

Toplam Asit Değeri :

25 ml örnek çözelti alınır. İndikatör olarak fenolftalein kullanılır. 0.1 N NaOH ile titrasyon yapılır. 15 sn'lik kalıcı kırmızı renk elde edilinceye titrasyon yapılır. Harcanan 0.1 N NaOH, toplam asit değerini verir.

Serbest Asit Değeri :

25 ml'lik örnek çözelti alınır. İndikatör olarak bromkrezolün kullanılır. 0.1 N NaOH ile titrasyon yapılır. Rengin, yeşilden sarıya dönüşümü, istenilen ölçüye varıldığını gösterir. Gerekli olan 0.1 N NaOH'in ml olarak ölçüsü, serbest asit miktarını verir.

5. DALDIRMA İŞLEMLERİ

Daldırma işlemleri, kaplanacak iş parçasının, uygun aralıklarla bir seri tanka daldırılmasıdır.

Uygulamalar : Daldırma işlemi aşağıdaki amaçlarla uygulanır ;

- a) Kalıfosfat kaplamalar elde etmek
- b) Hafif, orta arası boyanan fosfat kaplaması üretmek için,
 - 1) Üretim miktarı nispeten küçük olduğunda
 - 2) Parça yüzeyi püskürtme işlemleri için uygun değilse
 - 3) Parça tek tek işlenemeyecek kadar küçükse.

5.1 KULLANILAN DONANIM

Daldırmayla fosfat kaplamada kullanılan donanım aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir :

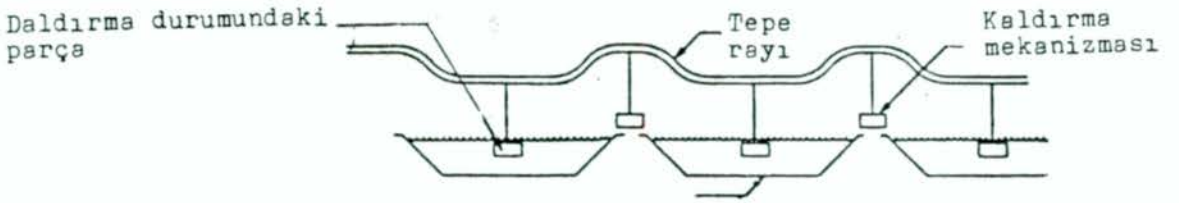
- 1- Taşıyıcı donanım
- 2- İş destek donanımı
 - a) Kancalar
 - b) Askılar
 - c) Sepetler
 - d) Dönen tamburlar
- 3- Tanklar ve aşağıda belirtilen yardımcı elemanlar
 - a) Su kaynağı
 - b) Isıtma kaynağı; Buhar, Elektrik, Gaz veya Yakıt
 - c) Akıntıyı sağlamak için drenaj ve üst akım yolları
 - d) Hava üfleme donanımı
- 4- Kurutma donanımı
 - a) Fırınlara
 - b) Hava ısıtıcıları ve fanlar
 - c) Basıncılı hava emiciler

5.1.1 Taşıyıcı Donanım

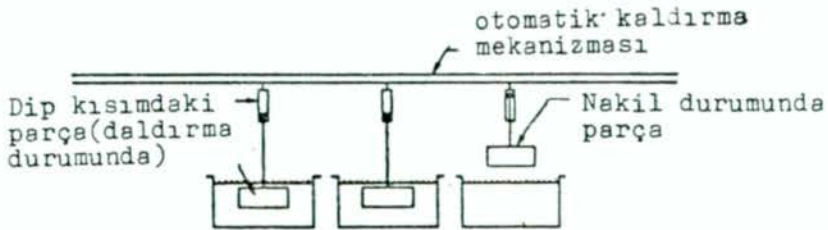
Daldırma ile fosfat kaplama yöntemi için taşıma donanımı, yüklemeye başlamadan önce kademesine kadar malzemeyi taşıyabilecek, uygun herhangi bir sistem

olabilir. Bu donanım; malzemeyi sırayla ve ritmik olarak tanklara daldırıp çıkarılabilecek bir indirme, kaldırma sistemine sahip olmalıdır. Bunun için ;

- Elle, hava veya elektrikle yönetilen tek raylı taşıyıcılar. Küçük üretimler için malzemenin elle itilerek taşınması uygun olur.
- Gondol şeklinli tanklarla birlikte, sürekli indirme kaldırma hareketi yapan konveyörler (Şekil 7).
- Tamamıyla kaplama donanımına benzeyen, özel otomatik donanım (Bunun için ayrı elektrik donanımı kullanılır).



Şekil 7: Gondol şeklindeki tankların ve konveyörün şematik gösterilişi



Şekil 8: Dik kenarlı tanklar ve taşıma teçhizatının şematik gösterilişi

Dik kenarlı tankların kullanıldığı durumlarda daha az yer işgal edilir (Şekil 8).

Malzemeyi, kancaları, sepetleri terkeden fosfatlama çözeltisinin, tekrar tanka boşalma süresi; 5-15 sn olmalıdır.

Konveyörlerin konstrüksiyonunun genellikle aside dayanıklı olması gerekli değildir. Konveyörlerin üzerinde ısıtılmış çözültiden ötürü oluşan nemin yoğunlaşması sağlanmalıdır. Bu, uygun banyo koşulları sağlanmadıkça işin yüzeyine yağ vs. damlamasına neden olacağından, yetersiz kaplama veya kaplamanın kirlenmesine neden olur.

5.1.2 Malzemeye Destek Görevi Yapan Donanım

Kancalar ve sepetler, alkali temizleyicilere, asidik fosfatlama çözeltilerine vs. dayanabilecek malzemedan yapılmalıdır. Bu amaç için, paslanmaz çelik en iyisidir. Bununla birlikte düşük karbonlu çelik kullanılabilir. Taşıyıcıların ömrü, fosfatlama kademesindeki süreye ve sıcaklığa bağlıdır, eğer asitte bekletme söz konusu olursa, düşük karbonlu çelik kullanılmaz. Kanca ve askılarla, malzemenin belirli yüzeylerinin birbirine değmesi istenmez.

Fosfat kaplama yönteminde sepetler ve kancalarla, fosfatlanacak parçaların değmesi yada titreşimli değmeye izin verilir. Çözelti yüzeyler arasına girmeye çalışır. Sepetlerin uygun şekilde dizaynı ile parçaların gevşek bir şekilde yerleştirilmesiyle, sağa, sola veya hafif dönme hareketiyle çözültiyle, parçanın defalarca farklı şekilde teması sağlanır.

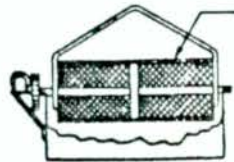
Kaplama işleminde kullanılan dönen tamburlar yeni oluşan kaplamanın aşınmasını önlemek için yaklaşık 4 d/dak ile döndürülürler (Şekil 9). Genellikle hareket mekanizması; dişliler ve taşıyıcı yataklardan ibarettir ve her bir tankın üzerine yerleştirilmiştir.

Kızaklar ve dişli çarklarla desteklenen tamburlar , üzerindeki kulp- lara geçen kancalar sayesinde tanktan tanka taşınırlar.

Tanka bağlı
dişli ve motor



Çekme ile tanktan
tankta hareket eden
varil



Şekil 9: Döner tambur düzeni

5.1.3 Tanklar ve Yardımcı Donanım

Daldırma yöntemiyle fosfat kaplamalarda kullanılan tanklarda, değişik ısıtma tipleri, Şekil 9'da gösterilmiştir.

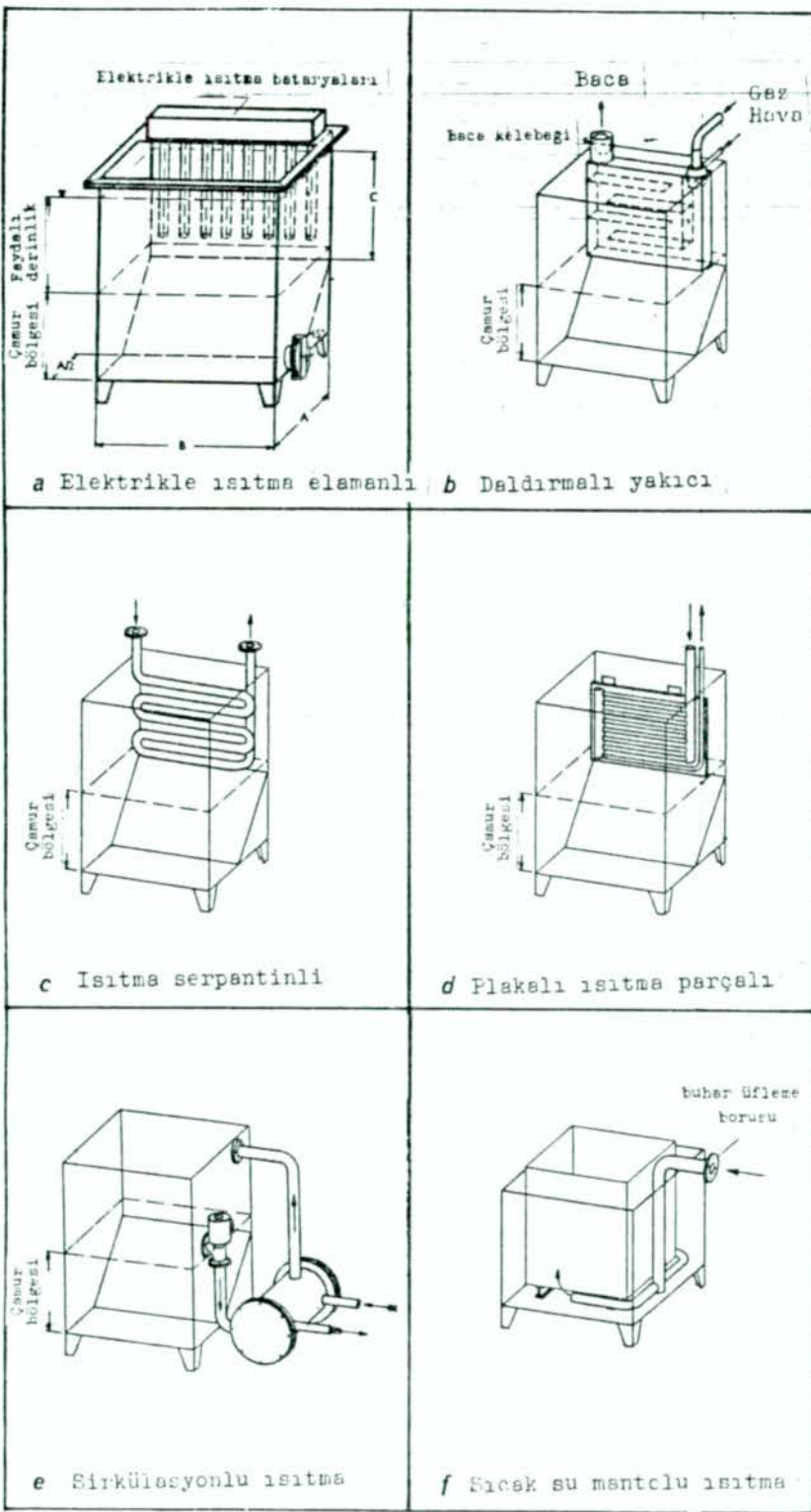
Tank Malzemeleri: Asidik fosfat solüsyonlarına karşı tankların AISI Tip(316, 304, 302, 430 ve 410)malzemedan yapılması önerilir [7]. Herhangi bir astarlama gerekmez. Bizde genellikle AISI Tip 314 ve AISI Tip 316 paslanmaz çelik malzeme kullanılmaktadır [8].

Minimum 10 mm kalınlığında, düşük karbonlu çelikten yapılacak banyo tankları, polyester reçinelerle doyurulan cam elyafıyla astarlanır. Fosfatlama çözeltileri bu malzemelerde etkili değildir ve normal çalışma koşullarında bu tür tanklar uzun ömürlüdür. Fakat çarpmalardan hasar görebilecekleri için hassastırlar. Bu tür tankların ömrü üretici firmalarca 2-3 yıl verilmektedir. Maliyetleri bu tür tanklara göre daha yüksek olmasına rağmen, paslanmaz çelik tankların kullanımı yeğlenir. Bu tür tanklar 10-20 yıl süreyle başarıyla kullanılabilir [1].

Uygulanan yeni fosfatlama yöntemleriyle, daha önce düşük sıcaklıklarda fosfatlamanın yapıldığı yöntemler karşılaştırıldığında, çamur çökeltisinin daha az olduğu görülmektedir. Parçaların daldırıldığı banyolarda, çamur çökeltisi karışmadığı için banyo kabı üzerinde, eğik döşemede bir pas oluşur. Çamur giderme işlemi genellikle filtreleme ile yapılır. Banyo sıvısı sürekli olarak yada zaman zaman, depo tabanından toplanan çamurla birlikte çekilir ve filtre üzerinden, yeniden depoya döndürülür veya hafızlık bakımlarla, banyo çözeltileri bir çamur çökeltme deposuna pompalanır daha sonra, temizlenmiş şeffaf çözelti tesisata geri alınır.

Fosfat banyolarındaki çamur çöküşünden malzemenin etkilenmemesi için pratikte; banyo ile parçanın alt yüzeyi arasında en azından 0.53 m lik bir açıklık olmalıdır.

Isıtma, buhar bobinleri veya düz plaka bobinler tarafından, elektrik, gaz veya sıvı yakıtla yapılabilir. Temizleme, bekletme veya yıkama ısıtmaları özel problem yaratmaz.



Şekil 10: Daldırma banyolarının ısıtılması

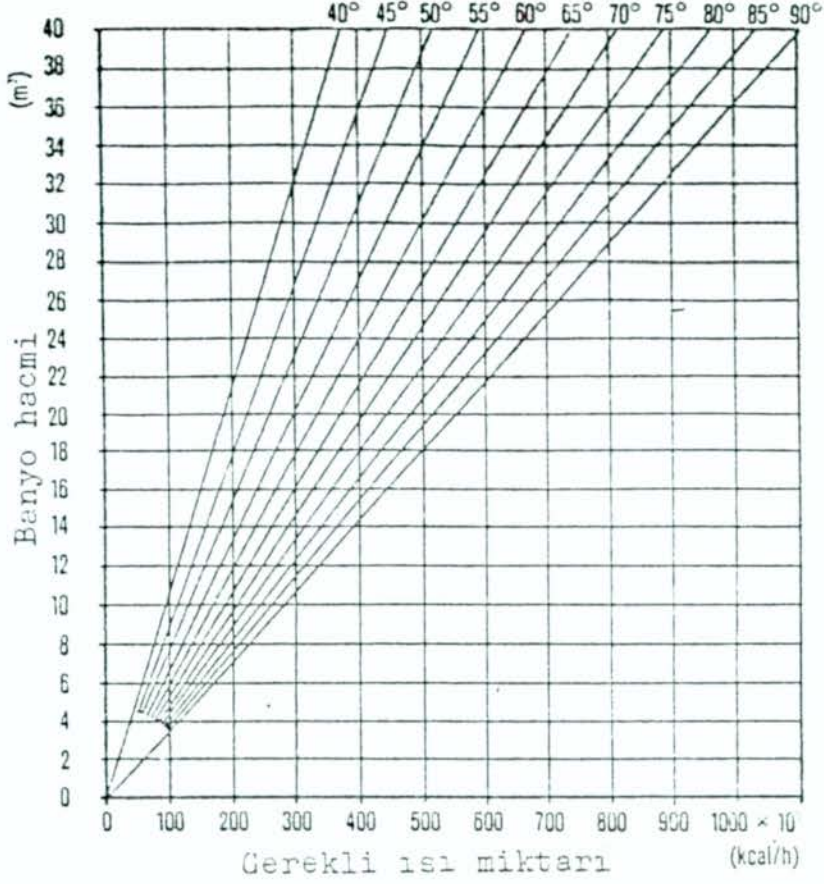
Fosfatlama tanklarındaki ısıtıcıların tüm ısıtma yüzeyleri, tankın tabanından en az 0.1 m yukarıda tutulmalıdır. Buharla ısıtmalarda paslanmaz çelik serpantinler kullanılır. 1.5-2 kW gücünde, cam ısıtıcılar kullanılabilir.

Fosfat kaplama işleminin yapıldığı alanlarda, su buharı veya kondanse buharın, bekletme banyosu serpintisinin (özellikle fosforik asit dışında asitler kullanılıyorsa), fosfat kaplama tankından kaynaklanan serpinti yada buharların, binadaki konsantrasyonlarının azaltılması gereklidir. Aspirasyon sistemi atelye büyüklüğüne göre seçilir. Davlunbaz ve bağlantılar paslanmaz çelikten yapılmalıdır.

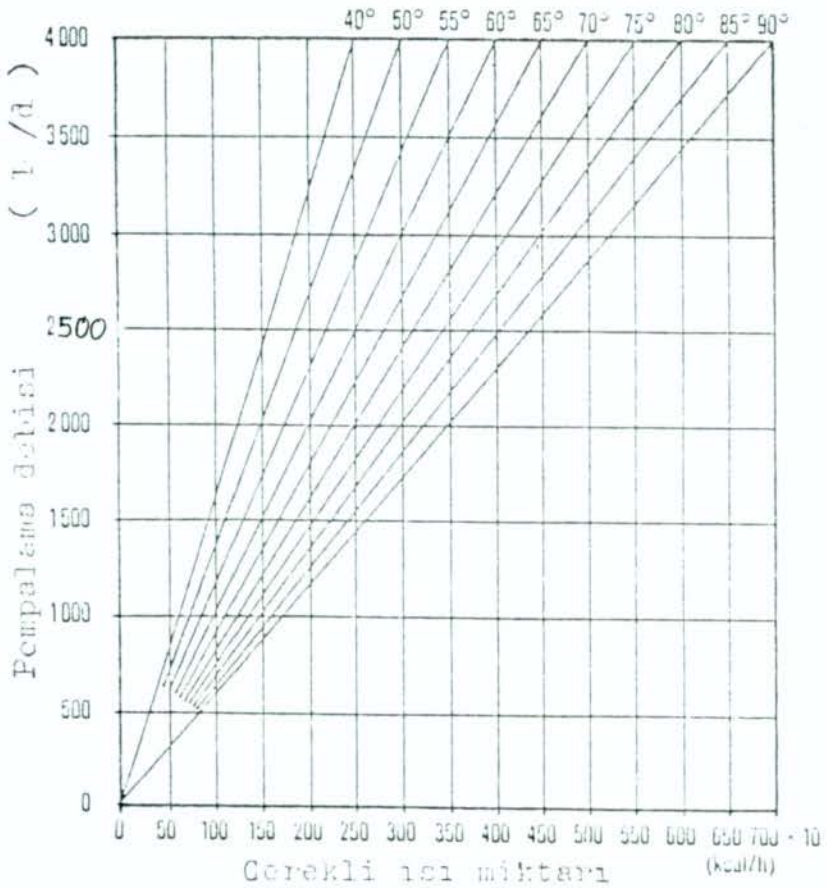
İstenmeyen gaz çıkışı, asit buharı ve serpintilerin giderilmesi için; yarıkli emme kutuları donanımına sahip tankların kullanılması önerilir. Bu cihazlar çözelti yüzeyinden geçen havayı, belirli bir hızla boşaltırlar.

Şekil 11. Daldırma banyolarının yaklaşık ısı ihtiyacını, Şekil 12. Püskürtmeli tesislerdeki banyoların genel ısı ihtiyacını göstermektedir.

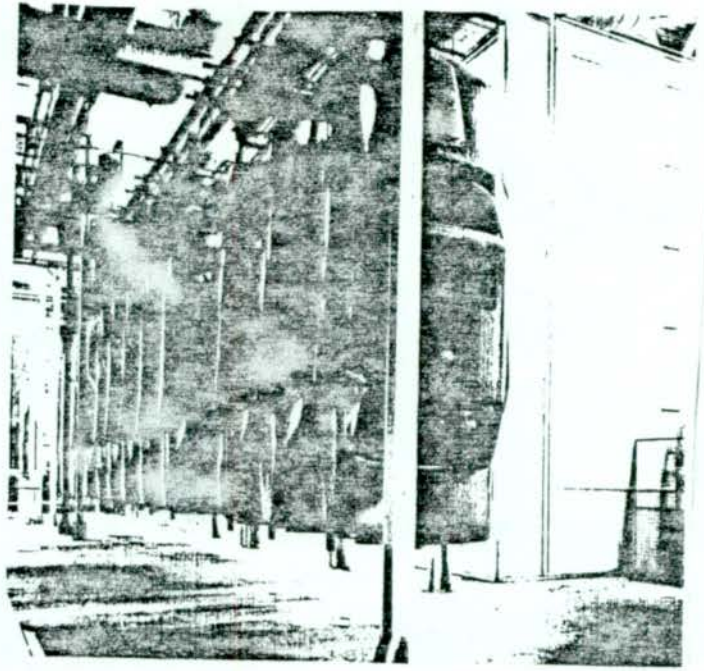
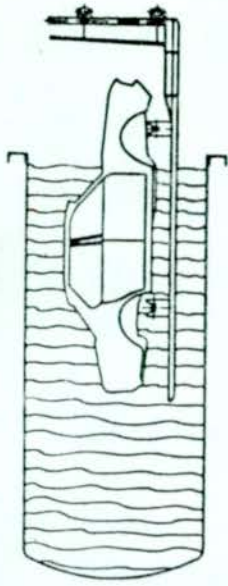
Sıcaklık dalgalanmaları kaplamanın kalitesine olumsuz etki yaptığından, özellikle fosfatlama tanklarında doğru termostatik kontrollere gerek duyulur. $0\pm 100^{\circ}\text{C}$ ve $0\pm 200^{\circ}\text{C}$ arasında çalışan termostatlar kullanılır. Gazlı termostatlar tercih edilir. Şekil 13'de karoserlerin düşey daldırılarak fosfatlandığı bir tesis görülmektedir. Şekil 14. Bir püskürtme odası içinden geçirilen vasıta karoseri görülmektedir. Şekil 15. Püskürtme odasından çıktıktan sonra, daldırma boyamasına girip çıkan araba karoseri görülmektedir.



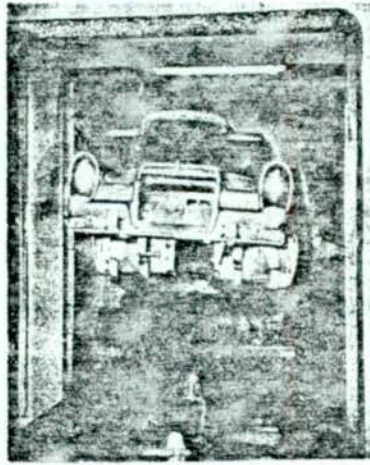
Şekil 11: Daldırma banyolarının yaklaşık ısı ihtiyacı



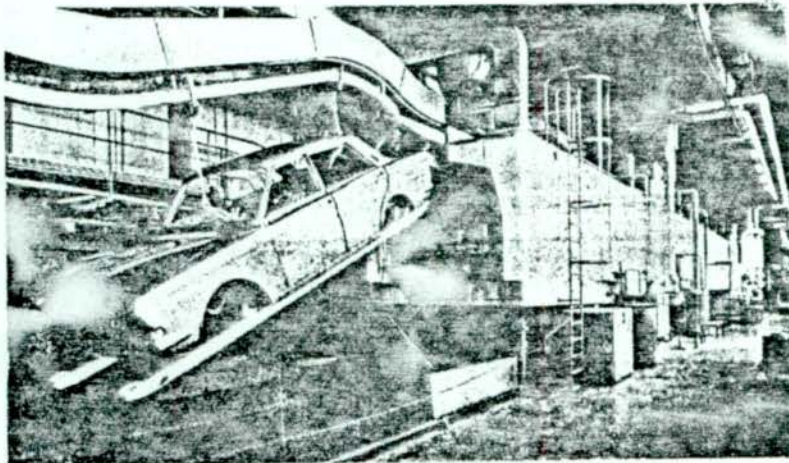
Şekil 12: Püskürmeli tesisatlardaki banyoların, yaklaşık ısı ihtiyacı



Şekil 13: Karoserlerin düşey daldırılarak fosfatlanması yapılan, büyük tesis



Şekil 14: Bir püskürtme odası içinden geçirilen vasıta karoserisinin görünümü



Şekil 15: Bundan sonraki daldırma boyamasından çıkış

6. ÇÖZELTİNİN DEVRİDAİM ETTİĞİ PÜSKÜRTME YÖNTEMİ

Muhtemelen metal yüzeyin en geniş bölgesine, parçanın bir konveyörün üzerinde geçirilmesiyle, fosfat kaplama yapılır ve her kademedede uygun bir süre parça üzerine farklı çözeltiler püskürtülür. Bir tankta depolanan her bir çözelti uygun borularla, nozllere basılır ve bu nozller çözeltiyi malzemenin yüzeyine püskürtür. Malzemedden süzülen çözelti, tanka geri döner.

Uygulamalar : Yukarıda tanımlanan püskürtme yöntemleri aşağıdaki yerlerde kullanılır.

- a) Boyama işleri veya mekanik deformasyona yardım için ince ve kalın kaplamalar üretmek için,
- b) Demir, çelik, çinko ve kadmiyum yüzeylerde,
- c) Üretim kapasitesi nispeten büyük olduğunda (Ör:Saatte en az 185.87 m² yüzeyin kaplandığı yerlerde),
- d) Tüm önemli yüzeylere nozllar vasıtasıyla, çözeltinin ulaşabildiği durumlarda,
- e) Tüm parçalar; uygun askılar ve çengellere asılmaya uygun olduğunda,
- f) Çelik, Alüminyum veya Çinko kaplamalı sonsuz şeritleri kaplamada.

6.1 KULLANILAN DONANIM

- 1- Taşıyıcı teçhizat (konveyörler)
- 2- Malzeme taşıyıcı teçhizat ;
 - a) Kancalar
 - b) Askılar
 - c) Sepetler
- 3- Tanklar ve yardımcı servisleri ;
 - a) Su kaynağı
 - b) Drenaj ve üst akım yolları
 - c) Isı kaynağı, buhar, elektrik, gaz veya sıvı yakıt
 - d) Elekler

- 4- Pompalar, borular ve püskürtme nözlleri
- 5- Tüneller ve yardımcı ekipman ;
 - a) Giriş kapıları ve ışıklandırma
 - b) Drenaj alanı
 - c) Holler
 - d) Havalandırma alanı
 - e) Kurutucu donanımı
 - a) Fırınlr
 - b) Hava emme istasyonları
- 6- Yardımcı donanım ;
 - a) Çamuru atmak için
 - b) Kimyasal besleme ve ölçme

6.1.1 Taşıyıcı Donanımı

Püskürtme ile fosfat kaplama için kullanılan taşıyıcı donanım, farklı işlem ve drenaj kademeleri için uygun olan, herhangi bir nakil sistemi olabilir. En sık kullanılan taşıyıcılar aşağıda verilmiştir:

a) Tepeye monte edilmiş, sürekli hareket edebilen zincirli konveyörler, uygun su perdeleri sayesinde, su veya kimyasal çözeltilerden nispeten daha kolay korunabilirler. Sistem; parçaları düz bir hat üzerinde taşıyabilecek şekilde olabileceği gibi, dairevi bir hat şeklinde de dizayn edilebilir.

b) Çubuk konveyörlerde malzeme paralel çubuklar tarafından desteklenir ve bir çift paralel zincir vasıtasıyla taşınır. Ancak, düz bir hat üzerinde çalışabilecek şekilde dizayn edilebilirler. Zincir ve çubukların kimyasal maddelere dayanıklı seçilmesi gerekir.

c) Sonsuz şeritler, bir seri hareket verici tekerlekler ve destekleyici tekerlekler aracılığıyla çalışırlar.

Hız, drenaj kısmının uzunluğuna ait birkaç kritik özellik aşağıda sıralanmıştır.

a) Nakil zamanı olabildiği kadar kısa tutulmalıdır. Drenaj ihtiyaçları nadir olarak 20 sn.'yi aşar. Daha fazla nakil zamanı, muhtemelen büyük zorluğa neden olur. Aynı zamanda bitişik bir tünelin var olması, özellikle asit temizlemesi, bekletme veya fosfat kaplama kademelerinden oluşan ve korozyona ya da pasa neden olması hemen hemen kesin olan, bir nem katmanı oluşmasına yol açar.

b) Ara drenaj kademesinin uzunluğu, konveyör hızı ile yakından ilgilidir. Son püskürtme nozlunun tünel profil yüksekliğinden daha az olan drenaj kabının üstüne kadar yatay bir uzaklık oluşturulmasına izin verilecektir. Bunun anlamı ilk kademenin son püskürtme nozlünden, son kademenin ilk püskürtme nozluüne kadar olan yatay uzaklığın, tünel profiline oranının genelde 1.5-2.0 katı olmasıdır. Bu uzaklık parçaların yatay uzunluğuyla sınırlanır. Çözeltinin dolaşabildiği yüzeyler veya kanallar boyunca, drenaj kabının en yüksek noktasından, en son, ya da bundan önceki kademedeki bir nozle kadar olan uzaklık ölçülmelidir. Aksi takdirde çözelti bir kademedeki diğerine geçebilir ve bu da farklı çözeltilerin karışmasına neden olur.

Genelde 1.524 m/dak 'dan az olan konveyör hızlarının, sürekli hareket eden konveyörlerle, makinelerde operasyon komplikasyonlarına neden olduğu bilinmektedir.

Her durumda; bir dakikanın üzerindeki transfer zamanı, arakademe temiz su nozelerinin yerleştirilmesinin gerekliliğini gösterir. Bu, özellikle ısıtılmış çözeltilerin kullanıldığı sonraki kademelerin drenaj alanında geçerlidir.

6.1.2 Malzeme Taşıyıcı Donanım : Püskürtme yöntemlerinde malzemeye destek olan donanım, daldırma işlemlerindekiyle aynı olması nedeniyle burada ayrıca anlatılmayacaktır.

6.1.3 Tanklar ve Yan Servisler

Daldırma işlemleri kısmında, daldırma tanklarının genel özellikleri için verilen bilginin yanısıra, püskürtme yöntemlerinde kullanılan tanklar için en önemli noktalar aşağıda belirtilmiştir :

Ana kısım içinde, uygun bölmelerle bölünen tanklar, pompalar için çözeltilinin toplandığı tanktan ayrılır. Ana kısımda toplanan çamuru önlemek için; bu bölümler arasında; 0.30÷0.40 m'lik bir bölme yerleştirilmelidir. Pompa deposu kısmına giren çözelti, temizleme ve yıkama kademesi için 0.157 mm, fosfatlama kademesi için 0.236 mm aralık ebadında olan bir çift, katlı elek serisinden geçirilmelidir. Bu elekler pompaları ve nozlleri, katı zararlı maddelerden korumalıdır. Sistem ihtiyacına göre, ilave elekler yerleştirilebilir.

Fosfat kaplama bölümündeki elekler CrNi 18 8 paslanmaz çelik olmalıdır. Sülfürik asidin kullanıldığı bekletme bölümünde ise kauçuk kaplı olanlar tavsiye edilir.

Her 887.5 l/dak.'lık çözelti debisi için 0.185 m² lik elek alanı gerekir.

Püskürtme yöntemi tankları; 2.5 dan 5 dakika'ya kadar değişebilen bir çözelti tutma süresi sağlayabilecek şekilde dizayn edilmelidir.

Kısa bir alıkoyma zamanı çözeltilinin hızla kirlenmesine ve bozulmasına ve kontrol zorluğuna neden olur.

Tanktaki çözelti derinliği; pompa emme hattının yerleşmesini sağlamak için en az 0.762 m olmalıdır.

Şekil 12. Püskürtme tesisatlı banyolardaki yaklaşık ısı ihtiyacını göstermektedir.

6.2 DİZAYN ÖZELLİKLERİ

6.2.1 Tüneller ve Yardımcı Ekipman

Püskürtme zonları arasındaki, püskürtme zonları ve drenaj alanları, normalde tünel olarak bilinen metal levhadan barınaklar vasıtasıyla, bitişiktir. Tüneller, püskürtülen çözeltiyi sınırlar ve eksoz bacalarına buharların yöneltilmesi için bir kanal görevi yaparlar.

Kademeden kademeye üst serpintiyi azaltmak için; her bir püskürtme zonu nunun giriş ve çıkışında, tünele monte edilmiş koruyucu bölmeler vardır.

Konveyörlerden alınan parçaların tanklara düşmesini önlemek, tank üzerinde bir makinanın çalışmasını sağlamak amacıyla, püskürtme tünelinin dibine bir ızgara yerleştirilir.

Tablo 7: Püskürtme yöntemiyle kaplama makinaları için tipik dizayn sabiteleri

Kademenin Amacı	Alıkoyma Zamanı [dak]	Püskürtme Yoğunluğu [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{dak}$]	Yatay püs. nozlleri merk.ara. boşluk[m]	Düşey püs. nozlleri arasındaki boşluk[m]	Nozlu Tipi	Nozlu Basıncı [Bar]
Temizleme	2.5 - 3.0	101.8 - 122.16	0.3 - 0.5	0.25 - 0.35	Düz püskürtme	1.03 - 1.72
Yıkama	2.0 - 2.5	81.44- 101.8	0.3 - 0.5	0.25 - 0.35	" "	1.03 - 1.72
Bekletme	1.5 - 2.5	61.08- 81.44	0.3 - 0.5	0.25 - 0.35	" "	0.69 - 1.03
Yıkama	2.0 - 2.5	81.44- 101.8	0.3 - 0.5	0.25 - 0.35	" "	0.69 - 1.03
Kaplama	3.0 - 5.0	65.15- 122.16	0.3 - 0.5	0.25 - 0.35	Huni-Koni Püs.	0.69 - 1.03
Kondüsyon- lama yıka- ması	2.0 - 3.0	61.08- 101.8	0.3 - 0.5	0.25 - 0.35	" "	0.69 - 1.03

Tablo 7 ile ilgili açıklamalar

- Alıkoyma zamanı, çalışma seviyesinde tanktaki çözelti içindir.
- Püskürtme yoğunluğu, net çalışma alanına uyabilen, maksimum çalışma alanının her ünitesi için çalışma zonuna yapılan çözelti tahliye oranını anlatmaktadır.
- Yatay püskürtme yıkayıcılar arası uzaklık; $1.52 \div 7.62$ m/dak'dan fazla olan konveyör hızları ile değişmektedir. Daha yüksek konveyör hızları, daha büyük boşluğa imkan verir.
- Düşey püskürtme nozlleri arasındaki uzaklık, konveyörün hareket yönüne doğru, belli bir açıda bulunan nozllar arasındaki uzaklığı açıklamaktadır. Bu uzaklık; nozllar tarafından parça eşit bir şekilde kaplanabileceği kadar seçilmelidir.

e) Nozl tipi verilen püskürtme modelinin tipine bağlıdır. Düz püskürtme, uzun ve atomizasyonun kalın olduğu bir püskürtme şeklidir. Nozldeki püskürtme modeli aracılığıyla oluşturulan açı 30° - 50° arasındadır. Honi-koni püskürtme şekli ise bu şekilde püskürtme sağlayan nozl tarafından oluşturulur ve atomizasyon oldukça incedir.

f) Nozl basıncı, tamamen nozldeki basınçtır, pompadaki basınç anlamına gelmez.

Tablo 7 ile ilgili ilave notlar :

1- Yukarıda verilen veriler, çelik veya çinkonun ince-kalın çinko fosfat kaplamaları içindir.

2- Tüm borular yeterli basınçta ve hacimde, besleme yapabilecek boyutta olmalıdır. Fosfat kaplama çözeltisi için borular, bir iç kabuk oluşturması da hesaba katılarak, belirli bir tolerans sağlayacak şekilde daha geniş yapılmalıdır.

Giriş kapılarına bitişik olan, tünelin dış kısmına monte edilmiş menteşelere, lambalar takılması istenir.

Tüneldeki iki püskürtme zonu arasındaki alan, drenaj alanıdır ve bu alanın uzunluğunun dizayn edilmesi kritik bir öğedir. Drenaj alanının uzunluğu bu alanın sağlamasının gerektiği iki fonksiyona bağlıdır.

a) Bir kademedan, bitişik diğer bir kademeye, çözeltinin üst serpintisini önlemek ya da minimumda tutmak,

b) Bir kademedan, diğer bir kademeye, çözeltinin fiziksel olarak taşınmasını veya kanalizasyon olmasını önlemek veya minimumda tutmak.

Genel olarak drenaj alanları; her 3 m. için 0.076 m. yükseklik sağlayacak kadar olur.

Tünel normal olarak ilk ve son kademeler ötesine de uzanır, nedeni giriş boşluğu ve eksoz bacaları için boşluk sağlanmasıdır. Ayrıca giriş dehlizinin zemini, üst serpintiye bir drenaj düzlemi yaratması için eğimlidir.

Normal olarak giriş dehlizlerinin uzunluğu yaklaşık olarak tünelin yüksekliğine eşittir, fakat genelde 0.9 m'den küçük olamaz.

Normalde girişteki dehlizlere, yıkayıcı çıkışlarına, eksoz fanları konulmalıdır. Fanlar, tünelin sonundan kaçan buhar ve dumanları önleyecek şekilde dizayn edilmelidirler. Genel bir kural olarak; eğer tünel çıkışındaki havanın hızı min. 39 m/dak. ise dumanlar kaçmayacaktır. İşlenmekte olan parça üzerine, yoğunlaşan buharların damlamasını önlemek için eksoz bacaları altına engelleyici plakalar konmalıdır.

6.2.2 Kurutucu Donanımı

İndirek yakmalı bir fırına ve sıcak hava sirkülasyonuna gerek duyulur. Fırın $120\div 180^{\circ}\text{C}$ arasında sıcak hava ile parçayı 3÷5 dak. içerisinde kurutabilecek kapasitede dizayn edilmelidir. Yıkayıcının son kademesinden oluşacak buhar ve püskürtme dumanlarının fırına girmesi önlenmelidir. Bu da fırının püskürtme yıkayıcısından en az 0.9 m uzağa koyulmasıyla sağlanır.

Eğer drenaj hollerine parça, tutulan final yıkama çözeltilisini uzaklaştıracak şekilde yerleştirilmezse, uygun basınçlı hava jetleri, parça fırına girmeden önce bu çözeltiliyi uzaklaştırması için bu alana yöneltilebilir. Bu drenaj problemini çözmenin diğer bir şekli, askıdaki işi yan yatırmak vb. yöntemlerdir.

6.2.3 Yardımcı Donanım

Bir çok püskürtme ile çinko fosfat kaplama sisteminde, zaman zaman fosfat kaplama tankında oluşan çamuru temizlemek gereklidir. Bu işlem ya çöktürme ve (dekantasyonla) tasfiye işlemiyle veya filtrasyonla yapılır. Kaplama çözeltilisinin hacmini yaklaşık $1/3 - 1/2$ olacak şekilde tutabilecek kapasitede konik tipli bir tank, dekantasyon için kullanılabilir. Bu tank çökmüş çamurların uzaklaştırılması için, büyük çaplı bir dip valfine ve temizlenmiş çözeltilinin fosfatlama tankına geri gönderilmesi için yan kısmında bir deliğe sahiptir. Çökmüş çamurların fosfat tankından, çöktürme tankına periyodik olarak nakli için emme kenarında esnek bir hortumla donatılmış 20-40 l/dak. kapasiteli bir pompa kullanılır.

Sürekli ya da kesikli çalıştırılan filitrasyon donanımı da mükemmel bir şekilde kullanılabilir. Bu ekipman biraz pahalı olmasına karşılık, temiz çözeltilerin kazanılmasında, dekantasyon tanklarına göre çok daha etkindir. Eğer fosfatlama tankına kaplama reaktiflerinin doldurulması sürekli yapılıyorsa, fosfatlama yöntemleri olarak çok etkin bir şekilde iş görürler. Bu reaktiflerin 0÷1.32 l/h arasında ayarlanabilir, sayaçlı pompalarla çözelti içinde verilmesiyle konsantrasyon ayarlama işlemi en iyi şekilde gerçekleştirilebilir. Bu durumda çözelti, reaktifleri içerdiğinden, pompalar reaktiflere dayanıklı olmalıdır.

7. FOSFATLAMANIN TEKNİKTE UYGULAMASI

7.1 BOYA AMAÇLI FOSFATLAMA

Fosfat tabakası boya uygulanacak yüzeyler için iyi bir astar görevi yapmaktadır. Genel olarak bir boya tabakası mümkün olabildiğince uzun süre özelliğini koruyarak dayanmalıdır [11]. Genel olarak boyanmış bir yüzeyin faydalı ömrü şunlara bağlıdır.

- 1- Organik kaplamanın sürekliliğine,
- 2- Kaplama tabakasının uygulandığı yüzeye yapışma kabiliyetine,
- 3- Kaplama kalınlığına.

Kullanıcının isteği, uzun ömürlü, atmosfer içindeki maddelerle reaksiyona girmeyen, korozyona karşı korunacak malzeme yüzeyine yapışan bir kaplama tabakasıdır. Bu da fosfatlama maddesi ile ön işlem yapılarak ve böylece boyanın yapışması sağlanarak gerçekleşir.- [11]

Fosfat kaplamalar, boya tabakaları için zemin oluşturduklarında, boya tabakalarının neme olan direnci artmaktadır. İyi yapışmış bir fosfat tabakasının korozyon etkisini en aza indirdiği görülmektedir. Çünkü; bu tabaka, asıl metalin tüm yüzeyinde var olan, aktif anod ve katod merkezlerini izole eden bir tabakadır. Bu izolasyon etkisi sonucu galvanik korozyon durdurulmakta veya minimuma indirilmektedir. Hafif ve orta ağırlıktaki çinko fosfat kaplamalar ile, hafif ağırlıktaki demir fosfat kaplamalar özellikle boya altı olarak kullanılmaktadır [1].

7.2 KOROZYONDAN KORUNMA AMAÇLI FOSFATLAMA

7.2.1 Ek İşlem Olmaksızın Korozyondan Koruma

Burada ek işleme anlatılmak istenen; yağlama muhlama, laklama gibi fosfatlama kademeleri içinde olmayan, organik maddelerin yüzeye sürülmesidir [4].

Fosfat tabakasının kromatlı çözeltilerle işleme sokulması fosfatlama işleminin bir kademesi olarak kabul edilir.

Herhangi bir ek işlem uygulanmayan fosfat tabakaları, çok sayıda küçük porlar içerir. Bu nedenle fosfatlanacak yüzeyin bir kısmı hala korozyon etkisine açıktır.

Ana metalin cinsi, fosfat tabakasının koruyucu özelliğini büyük ölçüde etkiler.

Fosfat tabakalarıyla çelik, kadmiyum ve yüzeyi çinko kaplı çelik, çıplak yüzeylere göre çok daha iyi korozyondan korunurlar.

Çinko yüzeylerdeki $1\frac{1}{4}$ g/m² lik tabakalar gayet iyi koruyucu özellik gösterirken, çıplak çelik yüzeylerde sınırlı olarak korozyondan korunabilmek için bile en az 15 g/m² lik bir fosfat tabakası kaplanmalıdır. Bu tabakalar çinko veya mangan esaslı banyolarda 90°C sıcaklıkta ve en az 10 dakika işlem süresinde, daldırma yöntemi ile elde edilir.

Korozyondan koruma amacıyla fosfatlama genellikle daldırma yöntemiyle oluşturulur. Çinko ve mangan fosfat banyolarında oluşturulan fosfat tabakaları ek bir işlem uygulanarak, korozyondan koruyucu olarak kullanılır. Ek işlem uygulamaksızın oluşturulan fosfat tabakalarının korozyondan koruma özelliği sınırlıdır. Genel olarak üstü kapalı yerlerde depolanan çelik parçalar ve korozif maddelerle doğrudan temas halinde bulunmayan metalik malzemeler bu yöntemle fosfatlanıp, korozyondan korunabilir. Ayrıca kapalı hacimlerdeki makina parçaları içinde, bu yöntemle fosfatlama yeterlidir [3].

7.2.2 Fosfatlama Sonrası Ek İşlem Uygulanarak Fosfat Kaplama

Fosfat tabakalarının korozyon özellikleri, fosfatlama sonrası uygulanacak ek işlemlerle büyük ölçüde iyileştirilebilirler. Bu işlemler ;

- a- Anorganik tuzlarla muamele,
- b- Yağlama, mumlama,
- c - Boyama.

7.2.2.1 Anorganik Tuzlarla İşleme

Birçok anorganik tuz ve tuz karışımı, bu amaçla kullanılabilir. Genellikle bazik karakterde ve çözeltide poliyonlar şeklinde bulunan silikatlar, kromatlar, bromatlar gibi veya oksitleyici özellikte olan, nitritler, kromatlar ve molübdatlar gibi tuzlar kullanılır.

Pratikte bunlardan sadece kromatlı olanlar büyük uygulama alanı bulmuştur. Kalay klorürlü asit çözeltilerde de çok iyi sonuç alınmaktadır. Bu amaçla 15 g/m^2 tabaka ağırlığında kaplama gerekir.

Kalay klorürle, mangan fosfat tabakasının korozyon direnci arttırılabilir. Mangan fosfat kaplama maliyetinin daha yüksek olması, korozyon amacı için de; çinko fosfat kaplamaların kullanılmasına yol açmaktadır.

Yöntem başlıca şu kademelerden oluşur :

- a) Fosfatlama,
- b) Soğuk suyla yıkama,
- c) Sıcak suyla yıkama,
- d) Kalay klorürle muamele,
- e) Soğuk su ile yıkama,
- f) Sıcak suyla yıkama,
- g) Gereğinde boyama veya mumlama.

Fosfat tabakalarının SnCl_2 çözeltisi ile işleme 95°C de ve $5\div 10$ dakika süre ile yapılır. Bu işlem sonrası, fosfat tabakasının rengi, koyu gri-den açık griye dönüşür.

7.2.2.2 Yağlama ve Mumlama

Fosfat tabakalarının kaplanmasında kullanılan yağ ve mumlar şunlardır:

- a) Organik çözücülerde çözülmüş yağ ve mumlar,
- b) Suyu muamele edilmiş yağ ve mumlar,
- c) Seyreltilmeden kullanılan yağlar,
- d) Su salan yağlar.

Korozyondan korunma amacıyla kullanılan yağlar; başlıca mineral yağları, çözücüler, korozyon inhibitörleri, yüzey aktif maddeleri ve oksidasyonu önleyici maddelerden oluşur. Suda ve bir başka çözücüde seyreltilerek kullanılan yağların viskozitesi yüksektir. Organik çözücü olarak genellikle düşük sıcaklıkta kaynayan hidrokarbon ve klorlu hidrokarbon ürünleri kullanılır. Yağ konsantrasyonu %5÷25 arasında değişir. Fosfatlandıktan sonra kurutulan parçalar 0.5 ÷ 2 dak. süre ile yağ banyolarına daldırılır. Yüzeyde kalan yağ filminin kalınlığı, kullanılan yağın cinsine, konsantrasyonuna ve içindeki çözücünün buharlaşmasına bağlı olarak değişir. Küçük parçaların yüzeyindeki fazla yağ santrifüjle alınır. Teknikte büyük ölçüde, sulu korozyondan koruma özelliği olan yağlar kullanılır. Fosfatlanmış parçalar kurutulmadan %10÷30 yağ içeren banyolara daldırılır. Kullanılacak suyun sertliği giderilmiş olmalıdır.

İşlem sıcaklığı genellikle 60÷80°C arasındadır, özel durumlarda 90°C in üstüne çıkılabilir. Daldırma süresi 0.5 ÷ 2 dak. dır. Yağlama sonrası kurutma işleminin, çok yüksek sıcaklıkta yapılması gerekir. Yüksek sıcaklıkta kuruma sırasında, yağ tabakasının kalınlığı azalır. Yağın viskozitesi, istenen yağ filminin kalınlığına ve yağlanacak parçanın kalınlığına göre ayarlanır. Mum ve benzeri, korozyondan koruyucu maddeler genel olarak çözücü maddelerde çözülür veya küçük parçalar halinde karıştırılır. Bunlar yüksek sıcaklıkta kullanılır. Çözücü maddenin buharlaşmasından sonra parça yüzeyinde dokunmayla bozulmayan sert bir tabaka kalır. Bazı ender hallerde; korozyondan koruyucu özellikteki sulu malzeme 60°C' in üstündeki sıcaklıklarda doğrudan parça yüzeyinde ergitilir. Bazı özel durumlarda korozyon açısından koruyucu özelliği bilinen kullanımı yaygın yağlar, hidrokarbonlar ve korozyon inhibitörleri ile karıştırılarak yağlama işlemi yapılır. Banyoya batırılan ıslak parçaların yüzeyinde, su damlacıklar halinde yüzeye çıkar. Kullanılan mineral yağlarının, çözücülerin ve korozyon inhibitörlerinin çeşitli varyasyonlarıyla, parça üzerinde istenilen kalınlıkta ve korozyondan koruma özelliğinde yağ tabakaları oluşturulur. Bu yöntem genellikle oda sıcaklığında uygulanır.

7.2.2.3 Boyama

Bu amaçla kullanılan boyalar genellikle laklara benzer özellikte olup, çok az miktarlarda yapay reçine içerdiklerinden ince film halinde sürülebilirler. Kullanılan maddeler; çözücü, boya maddeleri, akıcılığı sağlayan maddeler ve yapay reçineden oluşur.

Çeşitli renklerde yapılabilen boyama işlemi, mat, gri fosfat tabakaları üzerinde iyi sonuç alındığından genellikle kırmızı, mavi, siyah renktedir.

Uygulama çoğunlukla oda sıcaklığında yapılır. Boyanacak fosfatlanmış parçalar, boyama banyosuna batırılmadan önce iyice kurutulup oda sıcaklığında soğutulurlar. Banyodan alınan parçalar 15-60 sn. içinde kurur.

7.3 SOĞUK ŞEKİL VERMEYİ KOLAYLAŞTIRMA AMAÇLI FOSFAT KAPLAMA

Soğuk şekil verildikten sonra ihtiyaç duyulursa gerilimi giderilen parçalara (Bkz.Bölüm 3.1.1) çinko fosfat, çinko kalsiyum fosfat ve çinko demir fosfat banyolarında, fosfat tabakaları kaplanır. Tabaka ağırlıkları soğuk işlem türüne göre değişir. Şekil verilecek parçanın yüzeyindeki fosfat tabakası, yağ filmini ana metale iyice bağlar. Bu filmin soğuk işlem sırasında herhangi bir şekilde parçalanmasıyla; parça ile soğuk şekil verme sistemi arasında metal-metal kontakını önler.

Sulu sabun çözeltilerinden, fosfat tabakası yüzeyine kaplanan yağlama maddeleri :



(8) eşitliği gereğince, kısmen çinko fosfat tabakalarıyla reaksiyona girdiklerinden yüzeye çok iyi yapışırlar. Yağlama maddeleriyle doymuş fosfat tabakaları, soğuk şekil değiştirmeden sonra malzemeyi korozyondan ko-

rumak için yüzeyde bırakılır. Eğer isteniyorsa;bu tabakalar kuvvetli alkali çözeltilerle veya (Ağ.)%15 sülfirik asit çözeltilisine batırılarak yüzeyden uzaklaştırılabilir [3].

Avantajları :

- a) Soğuk şekil verme sisteminin yıpranmasını önler,
- b) Şekil verilen parçanın yüzeyinin düzgün olmasını sağlar,
- c) Her kademedede mümkün olan maksimum paso verilmesini sağlar,
- d) Çekme hızını arttırır.

7.3.1 Boruların Çekilmesi

Boruların çekilmesi için uygulanan fosfatlama işlemi,normalde korozyon önlemede olduğu gibidir. Yalnız fosfatlamayı izleyen yıkama özel bir çözeltiliyle yapılır. Fosfatlama çözeltilisi banyosunun sirkülasyonu, asit artıkları nötralize edilir ve yağlama banyosuna taşınmaları önlenir. Fosfatlamanın asıl faydası, ara tavlamanın yapılmamasıdır. Asitle dağlama yapılması sonucu,çok az tufallaşma olur. Bu da sonuçta,malzeme kaybını azaltır. Düzgün ve iyi bir yüzey eldesiyle,boruların kalitesi artar ve boru çekme hızı yükselir.

Kusursuz işlenmiş çelik borular fosfatlandığında ara tavlama yapılmaksızın, çekme işlemiyle kesit %90 daraltılabilir. İlk çekme işleminde,kesit %40 oranında daraltılabilir.

Dikişsiz borular için,tabaka kalınlığı 3-10 µm olmalıdır. Dikişsiz boru imalatında aşırı soğuk şekillendirmede,tabaka ağırlığının 20÷40 g/m² olması istenir. Kaynak yapılmış boruların çekilmesi için 1÷3 µm kalınlık gereklidir.Bunun için cidar kalınlığına göre seçilecek,15÷30 g/m² ağırlığında fosfat tabakası uygundur. Banyo sıcaklığı genellikle 60÷75⁰C dir.Kusursuz bir çekme işlemi için,sabunlama banyosunun konsantrasyonunun, minimum pH değerinin sabit tutulması gereklidir. Ayrıca sıcaklık ve işlem süresi, sürekli olarak gözlenmelidir [2].

7.3.2 Tel Çekme

Eğer çekilecek teller, çekme işleminden önce fosfatlanmışsa, çekme işlemi sırasında takımların ömrü artar. Bu amaçla kullanılacak fosfatlama tabakasının, ana malzemenin yüzeyine kusursuz şekilde yapışmış olması ve yağlama maddesi ihtiva etmesi gereklidir. Bu da sonuçta çekme makinasının ömrünü uzatır.

Tel çekme hızının yüksek olması, ara tavlama ve asitle dağlama yapılmasını gereksiz kılar. Böylece imalat hızlanır. Sonuçta elde edilen tellerin, yüzey ölçülerinin hassaslığı daha iyi olur. Fosfatlanarak çekilmiş teller üzerine, özellikle alevle çinkolama veya alevle kalaylama gibi metal kaplamalar, son derece iyi uygulanabilmektedir. Tek çekimi için yüzeydeki fosfat tabakalarının ince kristalli ve ince tabakalar halinde olması istenir. İri kristalli tabakalar yüzeyden yer yer ayrılabilir. Bu nedenle titreşimler oluşacağından, çekme olayı sırasında zorluklar doğar.

Çelik tellerin fosfatlama işlemi; genellikle patentleme bandında yapılır. Patentlenen teller, fırından çıktıktan sonra işleme banyolarına girerler. Sırasıyla; asitle dağlama, su ile yıkama, fosfatlama, su ile yıkama, kireç sabunu banyosu, boraks banyosu, v.b. işlemleri uygulanır. Bu işlemlerin ardından fosfatlanan tel kurutulur, sarılır.

Tellerin banyoların içinden geçirildiği tesisatlarda, asitle dağlama ve fosfatlama süreleri kısalmır. Aralıklı çalışan tesislerde 5÷15 dak. daldırma süreleri gerekirken, içinden geçirmeli tesisatlarda bu süre genellikle 20 sn'dir [2].

7.3.3 Soğuk Presleme

Soğuk preslemede doğan şekillendirme kuvvetleri ve şekil değiştirme tabakaları 3-15 µm arasında değişen kalınlık miktarına bağlıdır. Bu işlem için kullanılan fosfat tabakasının, genellikle daldırma yoluyla, 70÷98°C arasında elde edilen, kalın fosfat tabakaları olması istenir. Fosfatlama

ve bunu izleyen su ile yıkandıktan sonra, parçaları pasivize (nötralize) eden çalkalamadan gelebilecek tuz ve asit artıklarının uzaklaştırılması daha sonraki sabun banyosunun üstünü artırır.

Alkali sabun esaslı çerme veya maddeleri tercih edilir. Parçalar, eğer şekillendirildikten sonra nötr veya redükte edici fırın atmosferinde tavlacaklar ise fosfat yağlama maddesinin giderilmiş olması zorunludur.

7.3.4 Levhaların Şekillendirilmesi

Soğuk şekillendirme sırasında, metallerin birbirine temas eden yüzeylerinin kaynaklanması fosfatlamayla önlenir. Fosfat tabakasının kalınlığı arttıkça bu özelliği iyileşir. Tabaka kalınlığı arttıkça şekil değiştirme işi büyür.

Çeliklerin soğuk şekillendirilmesi için 4 ± 20 g/m² tabaka ağırlığı gereklidir. Genellikle 16 g/m² lik tabaka optimum sonuç vermektedir. Fakat yine de belirli bir işlem için en uygun koşulların belirlenmesi için, deney yapılması önerilir. Tabakanın uygunluğu yüzeye yapışma kabiliyetine bağlıdır ve fosfatlama ön işlemleri ile diğer faktörlerden etkilenir.

Burada uygulanan normal işlem sırası; gerekirse asitle dağlama, yıkama, aktifleştirme, fosfatlama, yıkama, son işlem ve kurulumdur. Parçalar, asitle dağlandıktan sonra sıcak suyla yıkanarak, fosfatlama banyosu sıcaklığına getirilir. Derin çekme sırasında 1:5 µm kalınlığında fosfat tabakaları yeterlidir. Derin çekmeden sonra sürülen yağ tabakası, alkali yağ giderici ile ve ardından asitle dağlanarak giderilir. Derin çekmede cidar kalınlığı inceltilirken, iyi yağlama yapılması gereklidir. Çekme sırasında cidarın dar toleranslarda olması gerektiği ve büyük kıvrımların gerektiği durumlarda, fosfatlama yapılarak ara tavlama sayısı azaltılır. Fosfatlama daldırma ve püskürtmeli tesisatlarda yapılabilir. Şekillendirmenin büyük olduğu hallerde 6-10 µm kalınlıkta çinko fosfat kaplamalar kullanılır.

Fosfat tabakası, başlangıçta birbirleri üzerinde kayan, yeni makina parçalarının sürtünme direncini oldukça azaltır. Böylece parçalar daha az ısınır, dolayısıyla daha az genişir. Metal olmayan ara tabaka, kayma yüzeyinin birbirini yemesini önler. Sürtünmenin azalması ile aşınma ve mekanik gürültüde azalır.

Fosfat tabakası poröz olması nedeniyle, bol miktarda yağlama yağı emer. Ayrıca tabaka, yağlama maddesinde kısmen kimyasal değişikliğe uğrar.

Pratikte elde edilen tecrübelerden, mangan fosfat tabakasının kayma ve basınca dayanabilme özelliğın çok iyi olduğu görülmüştür. Yüklemenin büyüklüğüne göre 3÷8 µm kalınlığındaki fosfat tabakaları kullanılır.

Korozyona dayanıklı olmaları için fosfatlanan civatalar uzun süreli montajdan sonra kolayca çözülebilirler. Vida ağızlarında yenme oluşmaz. Fosfat tabakası mekanik sürtünmeyi önler.

7.4 DİĞER UYGULAMA ALANLARI

7.4.1 İçten Yanmalı Motorlar

Mekanik olarak yüzeyleri çok iyi işlenmiş olsa bile, kayan yüzeyler üzerinde temasın, noktasal temas olması nedeniyle, oluşan basıncın düzgünsüzlüğü engellemez. Eğer özel bir tedbir alınmamışsa, başlangıçta bölgesel olarak etkileyen bu yüksek basınç nedeniyle, kayma yüzeylerinde kolayca kaynaklaşma ve bunun sonucu olarak pitting oluşumu meydana gelir. Fosfat kaplanmış yüzeylerde, yüksek basınç etkisinde kalan bu noktaların birbiriyle metalik teması engellendiğinden, kaynaklaşma olmayı olmayacak ve sonuçta aşınma tehlikesi, oldukça azaltılmış olacaktır. Daha sonraki çalışma sırasında fosfat tabakasının bir kısmı aşınır. Kısmende yüzeyden ayrılır. Yüzeyler arasında metalik temas oluşmadan önce, kayma yüzeylerinde, yük taşıyan temas yüzeyleri büyümektedir. Sonuçta düzgün bir kayma yüzeyinin oluştuğu, kayan yüzeylerin birbirine çok iyi uyum sağladığı daha sonraki aşınma durumunda, güç iletme kabiliyetini ve gürültü oluşumunu olumlu yönde etkilediği görülmektedir [2].

7.4.2 Dişliler

Dişlilerin yenim olayı olmaksızın çalışabilmesi için, gerekli maksimum yüzey basıncı sınırlandırılmıştır. Mangan fosfatlama yapılmış dişlilerde yağlama için madeni yağlar kullanılırsa, iletilen güç 5 misli artar. Dişlilerin yükleme kabiliyeti %40 artmaktadır. Fosfatlanmış dişliler başlangıçta, fazla miktarda aşınırlar. Bunun nedeni temas yüzeylerindeki fosfat tabakasının çalışma koşullarında birbirini aşındırarak, ağırlık kaybına uğratmasından ileri gelmektedir. Sürekli çalışma halinde fosfatlanmış dişlilerin aşınma miktarı, işlem yapılmamış olanlara göre daha azdır. Dişlilerin aşırı yüklenerek yapıldığı deneylerde, fosfatlanmamış olan dişlilerin bariz bir yenime uğradığı görülürken bunun aksine, fosfatlanmış yüzeylerin çalışma yüzeyinde hasar ve çizilmeler görülmektedir.

Fosfatlanmış dişli çiftlerinin sürekli çalışmadaki aşınma miktarı, fosfatlanmamış olan dişlilerin aşınma miktarının %40'ı civarındadır. Hızlı dönen ve aşırı yüklenen dişli çalışma yüzeylerinin tahribinin önlenmesi, sonuçta çalışmada gürültüyü de azaltmaktadır.

Fosfat kristallerin, kendiliğinden yağlama özelliği yoktur. Buna rağmen fosfatlanmış olarak birbiri üzerinde kayan parçaların yağsız çalışmaları, herhangi kimyasal bir yüzey işlem görmemiş parçalara göre daha iyidir.

Fosfat tabakalarının kristallerinin, yağ emme özelliği daha iyidir. Fosfatlandıktan sonra uzun süre çalışan dişlilerde bile, fosfat tabakası artığı geçici olarak yağ filmini tutabilir. Fosfat tabakaları benzer şekilde kuru yağlama maddelerini, örneğin; molibden sülfiteye yüzeye bağlar.

7.4.3 İzolasyon İçin Fosfatlama

Fosfat tabakaları metal yüzeylerden elektrik akımının geçişini engeller. Girdap akımlarını küçük tutabilmek için transformatörlerin magnetik çekirdeklerinde, jeneratörlerde, elektrik motorlarında ve elektrik aletlerinde; birbiri üzerine yerleştirilmiş, araları izole edilmiş levhacık-

lar kullanılır. Fosfatlama tabakasının sıcaklığa dayanıklılığı diğer malzemelere göre daha fazladır. Uygulamada diğer avantajıda kullanılan maddenin yanmaz oluşudur.

7.4.3.1 Elektro Saçlarının Zımbalanan Kısımları

Levha halinde saçlardan imal edilen ve kesilen kenarlarında izole edilmiş olması istenen durumlarda kesilmiş hazır parçalar, fosfatlanmalıdır. Fosfatlama için daha çok daldırma yöntemi kullanılır. Fosfatlamayı izleyen yıkama çözeltilisine pasivasyon maddeleri katılmamalıdır. Çünkü bu maddeler izolasyon etkisini azaltırlar. Daldırma işleminde, levhaların birbirine yapışması önlenmelidir. Fosfatlama tabakasının kalınlığı birim yüzey alanının yüzey direncine göre seçilir.

Elektro saçlarına (transformatör saçlarına) uygulanan fosfat tabaka kalınlığı $1\div 5$ μm olarak ayarlanır. Tabaka kalınlığının çok az olmasına karşılık; izolasyon etkisi çok iyi olup aşınma direncide, bütün pratik isteklere uygundur [2].

Tablo 8'de Çeşitli Amaçlar İçin Geliştirilmiş Granodin Patentli Fosfatlama Maddelerinin Sınıflandırılması görülmektedir [14].

8. FOSFAT TABAKASININ KONTROLÜ

8.1 FOSFAT KAPLAMALARIN TABAKA AĞIRLIKLARININ SAPTANMASI

Fosfat kaplı bir parçanın tabaka ağırlığı hesaplanırken; yüzeyi yağdan arındırılarak temizlendikten sonra, tartılarak ağırlığı saptanır. Tabaka ağırlığı; parçanın fosfat kaplı ağırlığı ve fosfatı çözüldükten sonrakki ağırlığı farkından hesaplanır. Bu amaçla fosfatlanmış parçanın tam yüzey alanı hesaplanır.

Fosfat tabakasının çözülmesi için parça 74°C da %5'lik kromik asit çözeltisine daldırılır. Bu çözelti yalnız bir kez kullanılmalıdır. Yüzeydeki fosfat tabakası çözüldükten sonra parça iki kez damıtık su ile çalkalanmalı ve bundan sonra, yüzeyi alkolle yıkanmalıdır. Parça fırında veya yüzeye hava püskürtülerek kurutulur ve soğuduktan sonra tartılır.

Fosfat Tabakasının Ağırlığının Saptanması :

$$\text{Fosfat Kaplama Tabaka Ağırlığı [g/m}^2\text{]} = \frac{\text{Ağırlık Farkı [g]}}{\text{Parçanın Alanı [m}^2\text{]}}$$

şeklindedir [7].

Bir diğer uygulama %9 NaOH + %4 Na₄EDTA + %4 Trietanolamin çözeltisiyle fosfat tabakasının çözülmesidir. Bu yöntem metal yüzeyindeki fosfat tabakasının ortalama tabaka kalınlığını çok kesin olarak verir. Fakat metal yüzeyinin bir noktadan, diğerine farklılık gösterebildiği hallerde bu yöntemle ortalama tabaka ağırlığı için, kesin bir değer verilemez [2].

8.2 FOSFAT KAPLI TABAKALARIN KALINLIKLARININ ÖLÇÜLMESİ

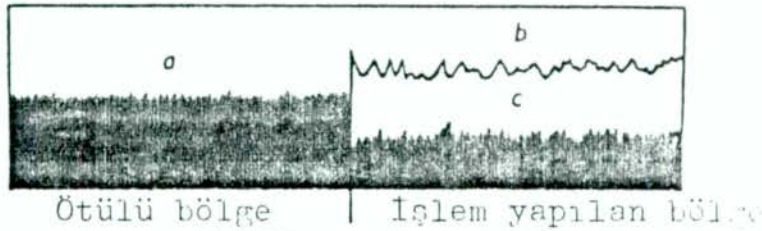
Fosfat tabakasının kalınlığını saptamak için çeşitli tahribatsız kalınlık ölçme yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat bunlar arasında magnetik metod en çok kullanılandır.

Magnetik metotta; sürekli bir mıknatıs, fosfat tabakası üzerine yerleştirilir ve mıknatısı ayırmak için gerekli kuvvet bir yay ile ölçülür. Magnetik kuvvet; çelik üzerinde magnetik olmayan fosfat tabakası kalınlaştıkça, azalmaktadır.

Bir tespit mandalı ile saptanan yay kuvveti, tabaka kalınlığının ölçüsüdür. Mikrotabaka kalınlığı ölçüm cihazları bu prensibe göre çalışır.

Tabaka kalınlığının bir diğer ölçüm şeklide; Endüktif Direnç Yöntemidir. İki endüktif dirençle yapılan bir köprü bağlantısı ile serbest hareket eden bir ölçme sondası yapılır. Aletin direnci magnetik olmayan bir tabakaya temas ettiğinde değişmektedir. Böylece akım, daha önce akımsız hale getirilen ölçme köprüsünden geçer. Bu akım, ölçümü yapılan noktanın altındaki tabaka kalınlığı ile orantılıdır.

Uygulamada kullanılan bir diğer yöntemde; dokunma aletleriyle tabaka kalınlığının ölçülmesidir. Bu yöntemde, düşey hareket eden safir uçlu bir iğne, fosfat kaplı tabaka üzerinde mekanik olarak gezdirilir ve yüzey yapısının profili hassas ölçü aletinde kaydedilir. Bu şekilde kaydedilen profilogram Şekil 16'da şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 16: Leitz-Foster cihazı ile saptanan profilogramdan, tabaka kalınlığının şematik olarak tespiti[2]

Fosfatlamadan önce sac levhanın yüzeyinin yarısına plastik folye yapıştırılır ve fosfatlama işleminden sonra da uzaklaştırılır. Profilogramda iki çıkıntılı eğri (a) ve (b) gösterilmektedir. Bunlardan (a) levha yüzeyinin kapalı kısmını göstermekte (b) ise fosfat tabakasının yüzey yapısını göstermektedir.

Fosfatlanmayan levha, yarısı yeniden kapatılarak fosfat tabakası kimyasal olarak uzaklaştırılır. Bundan sonra çıkarılan profilogramda, (a) dakine benzer değişmemiş metal yüzeyi profili, (c) eğrisi fosfatlama işlemi sırasında ısırma dağlaması yapılan metal yüzeyini verir. Fosfat tabakasının kalınlığı (b) ve (c) eğrileri arasındaki uzaklık olarak belirlenir.

8.3 YÜZEYLERİN ÖZELLİKLERİNİ SAPTAYAN ARAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Fosfat kaplı yüzeylerin morfolojisini incelemek için;

- 1- Işın mikroskobu
- 2- Transmisyon elektron mikroskobu
- 3- Elektronların direkt dağılım yöntemli mikroskobu kullanılır.

Yüzeylerin Analizi içinse;

- 1- Enerji dağılımlı röntgen mikroanaliz yöntemi
- 2- İyon dağıtıcı spektroskopi
- 3- Sekonder-iyon-kütle spektroskopi kullanılır [6]

Bunlara ek olarak fiziksel yapının tahlili için x-ray kırılma araştırmaları yapılır. Ayrıca tamamlayıcı yöntem olarak Auer-Elektron-Mikroskop ve Lazer kütle mikroanaliz yöntemleri uygulanabilir.

Bu yöntemler büyük yatırım giderleri, yüksek vasıflı personel ve tecrübe gerektirmektedir.

8.4 FOSFATLANMIŞ YÜZEYLERİN GÖZLE GÖRÜNÜŞÜ

Fosfatlanmış yüzeyler, çok kristalli olmayıp, mat bir görünüme sahip olmalıdır. Yüzeylerde fosfatlanmamış, yama ve leke şeklinde kısımlar bulunmamalıdır.

Fosfatlanmamış yüzeyleri basit olarak belirleyebilmek için şüphe edilen yüzeyler tırnak ile çizilir. Tırnak ile çizildiğinde fosfatlanmış yüzeyler mat ve donuk, fosfatlanmamış yüzeyler ise parlak bir görünüm alır.

Fosfatlanacak parçaların bazı yerlerinde tufal var ise ve asit ile temizlemede bu kısımlar diğer kısımlara göre daha az temizlenmiş ise, fosfatlamadan sonra o kısımlar farklı görünüşte olurlar. Farklı mekanik işlemden geçmiş parçaların, fosfat tabakaları da, farklı görünüşte olurlar. Bu farklı görünüş fosfatlama tabakasının niteliğini bozamaz.

8.4.1 Özel Durumlar

Birden çok metalden yapılmış çelik parçalar :

Çelikten başka metallerinde bulunduğu çelik parçaların fosfatlanmasında, çelik parçalar, montajdan önce fosfatlanmalıdır. Parçalar yalnız çelik ve çinkodan ibaretse, çinko parçalarının yüzeyinde istenmeyen etkiler görünmemek koşuluyla montaj edilmiş durumda da kaplama yapılabilir. Bakır esaslı parçalar varsa bu gibi ürünlerin fosfatlanmasında, bakır esaslı metalden yapılan parça yüzeylerinin toplam yüzey oranının %10'unu geçmemesi halinde kaplama yapılır. Ancak fosfatlamada; bakır esaslı malzemelerden ötürü fosfat banyosunun bozulup bozulmadığı kontrol edilmelidir. Birden fazla metalden oluşan parçalarda galvanik korozyonun oluşabileceği gözönünde tutulmalıdır [4].

8.5 FOSFAT KAPLAMADA EN ÇOK KARŞILAŞILAN GÜÇLÜKLER

8.5.1 Görünüş Kusurları

Bazı hallerde fosfat kaplamaların dış görünüşleri değişik olabilir. Bu farklılıkların bazıları tabakanın kusurlu olduğunu gösterir.

Renk: Kaplamaların rengi, griden siyaha kadar değişebilir. Renk farklılığı başlı başına red kriteri olarak alınamaz.

Pas Kiri ve Çözülemeyen Bağlantılar : Eğer parçaların ayrı ayrı fosfatlama olanağı varsa, birleştirilmiş durumda fosfatlanmamalıdır. Eğer perçin veya sert lehimleme gibi yöntemlerle birleştirilmiş parçalar fosfatlanacaksa, yüzeyler arasında yağ kalmasını önleyici tedbirler alınmalıdır.

Isıtılan Yada Isıtılan Alanlara Yakın Yerlerdeki Çıplak Alanlar:

Bu çıplak alanlar genel olarak yağlandıktan sonra, tamamen yanmasını sağlayacak kadar ısınmayan yerlerde oluşur. Bu durum parçayı ısıtmadan önce yağın uzaklaştırılmasıyla veya ısıtmadan sonra yüzeyde kalan yağın kum püskürtülerek temizlenmesiyle önlenabilir.

Kaba Kristalli Kaplamalar :

Kaba kristalli kaplamalar eğer diğer şartlara uyuyorsa, red nedeni olarak alınamaz. Fakat bu tür kaplamalar çoğu zaman gerekli korozyon dayanımını sağlamazlar.

Bu tür kaplamalar genellikle kullanılan temizleme yönteminin sonucu olarak ortaya çıkar. Eğer alkali temizleyiciler, fosfatlamadan önce yüzeyden tamamen temizlenmezse, arkasından kum püskürtme yapılsa bile iri taneli kaplama oluşur.

Eğer parçalar fosfatlanmadan önce dağlanmışlarsa iyi durulansa bile kaba kristalli kaplama oluşur.

İyi bir durulamadan sonra bile bazı temizleyiciler, istenenden iri taneler oluşturabilir. Bu tür temizleyiciler kullanıldığı zaman, bu durumlarda özel işlem (aktivasyon maddeleri kullanımı) yapılmalıdır.

Kaplama Üzerinde Beyaz Tozlar :

Bu kusur daldırmayla kaplanan parçalar üzerinde görülür. Bu durum kaplanan parçanın üst kısımlarında, banyodaki çamurun çökmesiyle meydana gelir. Hafif tozlu kaplama, önemli sorun yaratmamakla birlikte kalın çökelti, durulamada güçlük yaratır. Bunun en önemli nedeni; tankın dibine biriken çamurun, kaynama veya iş parçasının hareketi ile karıştırılmasıdır. Bunlardan birincisi, uygun sıcaklık kontrolü ile ikincisi ise aşırı çamurun alınmasıyla önlenabilir.

Boyuna Çizgiler :

Fosfat kaplamalar üzerinde kaplamadan sonra yüzeyden süzülen çözeltilerin neden olduğu boyuna çizgiler oluşabilir. Bu çizikler, pas çizgileri, yüzeyde kum gibi taneli kaplama tabakası, yeşil veya gri beyaz renkte görülebilirler. Bu durum genellikle kötü durulama sonucu oluşur. Eğer durulama suyu fosfatlama maddeleriyle kirlenirse, çizgiler oluşabilir. Diğer taraftan parça üzerindeki girintilerde biriken, fosfatlama tuzları nedeniyle oluşabilir.

Bu durum daldırma yönteminde, iş parçasının durulama suyuna daldırılması sırasında döndürülerek, yüzeyde tutulmuş çözeltilerin uzaklaştırılması şeklinde önlenabilir. Çizgiler, büyük parçaların üzerinde, durulama sonrasında ve fosfat çözeltisine girmeden önce iş parçasının kurumusuyla da oluşur. Bunu; püskürtme yöntemiyle durulama yaparak önlemek mümkündür.

Benekli Çizgiler :

Bu kusur, daldırma yöntemiyle kaplanan parçalar üzerinde görülür. Fosfatlanan parçalar üzerinde, çok ince açık renk benekli çizgiler görülebilir. Çizgiler parçanın asıldığı yöne doğru yönelmişlerdir. Bu problem ge-

nellikle alkali temizleyicilerin kullanıldığı ve temizleyicinin yüzeyinde yağ birikmesine izin verildiği zaman görülür. Eğer yüzeydeki pas önleyici bileşikler, girintilerden, dişlerden veya birleşen yüzeylerden tamamen temizlenmediği zamanlarda oluşabilir. Yağ, gres veya pas önleyici bileşikler, temizlenmediği zaman, sıcak fosfat banyosuna daldırıldığında akarlar.

Çizikler ve Aşınmalar :

Eğer ağır parçalar, dönen tambur içinde kaplanırsa, önemli ölçüde ezilme, çizilme ve aşınma olur. Bu durumlarda, dönme miktarı azaltılmalı, fakat parçaların temas izlerini yok etmek için yeterli hareket verilmelidir.

Kapalı tambur kullanıldığı zaman, parçaların hareketlerini azaltmak için, tambur mümkün olduğu kadar sıkı bir şekilde doldurulmalıdır.

Parmak İzleri :

Kum püskürtme yöntemi ile yüzeyi hazırlanan parçaların fosfatlanmasında, parmak izinden etkilenme eğilimi fazladır. Bunlarda parmak izinde ince açık renk kaplamalar oluşur. Temiz pamuk, hatta, lastik eldiven kullanıldığında bile yüzeyde bu tür etkiler oluşur.

8.5.2 İstenilen Kaplama Ağırlığının veya Korozyon Direncinin Elde Edilememesi Durumları

Eğer kaplama üniform olarak görünüyor ve yukarıda verilen kusurların hiç birisine rastlanmıyor, fakat yinede belirtilen şartlara uymuyorsa aşağıdaki durumlar araştırılmalıdır.

1- Banyo sıcaklığı, toplam asit, serbest asit/toplam asit oranı ve demir iyonu konsantrasyonunun uygun bir şekilde kontrol edilip edilmediği incelenmelidir.

2- Banyonun boşta dururken veya çok düşük kapasiteli çalışılırken, sıcak tutulup tutulmadığı kontrol edilir. Eğer banyo sıcak ise 44°C altına kadar soğutulur, iyice karıştırılır ve çalışma sıcaklığına getirilir. Yeni temizlenmiş parçalar fosfatlanır.

3- Kromik asit çalkalaması çok uzun süremi yapılmıştır? Küçük bir kap içerisine taze kromik asit çözeltisi hazırlanır. Ve elde edilen sonuçlar tankla karşılaştırılır.

4- Silikat içeren temizleyici kullanılmış mıdır? Eğer silikat içeren alkali temizleyiciler kullanılmış ise bu temizleyiciler havadan, bürülör gazlarından veya temizleyiciye giren asitden CO₂ absorbe eder. Bu durumda çözelti yüzeyinde jell gibi malzeme yüzeyi oluşur, bu da sonuçta kaplamayı olumsuz yönde etkiler.

8.5.3 Çekilmiş veya Preslenmiş Parçalar

Bu tür parçaların, yüzeylerinin durumu nedeniyle fosfatlanması güçtür. Mekanik olarak temizlenmelerinden doğan (tercihen kum püskürtme ile), üretim sırasında oluşan yüzey gerilmelerinin giderilmesi gerekir. Kum püskürtmeden sonra, yüksek baziklikte alkali temizleyiciler kullanılmalıdır.

Parçaların fosfatlama çözeltisine daldırılmadan önce temiz olup olmadığı araştırılmalıdır. İş parçasını iyi bir şekilde temizleyebilen temizleme çözeltisi, iki nedenle görevini yapamaz hale gelir.

- 1- Parça üzerinde bulunan kirlerin değişik olması,
- 2- Temizleyici içerisinde kirleticilerin aşırı oranda birikmiş olması.

Parçalar taze temizleme çözeltisi ile denenir. Eğer sonuç başarılı ise eski çözeltiyi atılır. Eğer taze çözelti kirleri temizleyemezse, başka bir temizleme yöntemi araştırılmalıdır.

8.5.4 Düşük Kaplama Ağırlıkları

İstenenden daha az fosfat kaplama ağırlığı elde edilmesinin nedenlerinden bazıları şunlardır :

- 1- Temizleme banyolarında veya temizlemeden sonra durulamada, aşırı ölçüde aktivasyon tuzu kullanılması,
- 2- Fosfatlama banyosunda dağlama inhibitörlerin bulunması,
- 3- Isıtma için buhar kullanıldığında pek çok iş yerinde buhar hatlarını korozyondan korumak için uçucu inhibitörler kullanılır. Bu inhibitörlerin temizleme ve durulama ünitesine veya fosfatlama ünitesine sızması,

kaplamanın istenilen düzeyde olmasını engeller.

Kötü korozyon direncinin ,fosfat kaplatmadan mı, yoksa uygulanan yetersiz son işlemden mi kaynaklandığı araştırılmalıdır.

8.5.6 Kromat Lekeleri

Kromat lekeleri genel olarak pas görüntüsündedir. Bu lekeler çözeltinin parça üzerinde birikmesi ve kurumasıyla oluşur. Kromat durulamasında(pasivasyonda) çözelti içinde çözünmüş tuz bulunmuyorsa, bu durum sorun yaratmaz. Aksi taktirde bu tuzlar, kromat lekesi bölgesinde toplanarak, paslanmayı hızlandırır. Bu problem, kromat çalkalaması çözeltilisine damıtık su ilavesiyle veya çözeltinin yüzeyden bekletilmeden uzaklaştırılmasıyla önlenabilir.

8.5.7 Kaplamaların Korozyon Direncine Aşırı Isınmanın Etkisi

Çinko fosfat kaplamalar 105°C üzerinde 15 dakikadan fazla bekletilmemelidir. Mangan fosfat kaplamalar için ise bu sıcaklık 190°C dır. Bu sıcaklıklarda daha uzun süre veya daha yüksek sıcaklıklarda daha kısa süre bekletilmesi korozyon direncini düşürür.

8.6 FOSFAT KAPLAMALARIN KOROZYONA DAYANIKLILIK DENEYLERİ

Fosfat kaplamaların korozyondan korunma muayenesi DIN 50942 de standartlaştırılmıştır. ASTM(Designation B117-73) ise kaplamanın korozyona dayanıklılığının saptandığı Tuz Püskürtme Testiyle ilgili standarttır.Yine TS 524 de de Kaplamanın Korozyona Dayanıklılık Deneyleri standartlaştırılmıştır.

Bu deneylerde amaç;fosfat kaplı parça yüzeylerinin deniz ikliminde ve deniz suyunda(tuzlu su ortamlarında) dayanımlarının belirlenmesidir.

Bu deneyin bir diğer uygulama amacında boya amaçlı fosfat kaplamalarda, fosfatlama sonrası yıkama işleminden kalabilecek tuz artıklarının, hava rutubetinin yüksek olduğu ortamlarda, boya tabakasının davranışını ne

şekilde etkileyeceğinin araştırılmasıdır. Uygun olmayan hava koşullarında, rutubet boya tabakası altındaki fosfat tabakasına difüzyon yoluyla ulaşabileceğinden, buradaki tuz kristallerini çözüp, boya altında kabarcık oluşumuna neden olur.

8.6.1 Deney Levhalarının Hazırlanması

Malzeme olarak 1 mm kalınlığında(1,25 mm kalınlığa kadar malzemelerde kullanılır) aynı malzemedен çelik levha şerit kullanılır. Levhalar 100x150 mm boyutlarında kesilir. Bu levhalara 5 mm çapında ikişer adet delik açılır. Delikler hafifçe havşalanır. Bütün kesilmiş kenar ve köşeler hafifçe yuvarlatılmalıdır. Üretim parçalarına organik kaplama uygulandığında deney levhalarındaki aynı işlem, aynı koşullarda uygulanmalıdır.

Deney levhalarının ön yüzeyinde TS 524 de belirtildiği şekilde iki adet çizik ve bir adet darbe çukuru oluşturulur. Çizikler yüzeyde 0.6 mm kalınlığında, keskin bir metal uç ile 1.6 kg'lık bir kuvvetle açılır. Darbe çukuru 16 mm çapında, çelikten yapılmış yarı küresel bir parçanın yukarıdan bir defa düşürülmesi ile oluşturulur. Darbe enerjisi 2,1 Nm olmalıdır. Hassarlandırma, deney bitiminden 24 saat sonra yapılmalıdır [4].

8.6.2 DIN 50907'ye Göre Tuz Püskürtme Deneyi

Deniz ikliminde ve deniz suyuna karşı korozyon deneyleri bu norma göre, destile edilmiş suda %3 NaCl eriyiği ve basınçlı hava ile yapılır. Numuneler kapalı bir ortamda, 20°C ta saatte, 1 defa olmak üzere 5 dk. süre ile hertarafa eşit miktarda çözelti püskürtülerek deneye tabi tutulurlar. İlk paslanma izinin fark edilmesi için genelde; gerekli zaman Tablo 9'da gösterilmiştir.

8.6.3 ASTM(Designation B117-73) Tuz Püskürtme(Buğulandırma) Deneyi

Bu püskürtme deneylerinin damıtılmış suda %5'lik NaCl çözeltisi ile 33,3÷36,1°C sıcaklıkları arasında yapılması öngörülmüştür. Çözeltinin maksimum %3 yabancı madde içermesine izin verilir. Çözeltinin pH değeri 6.5÷7.2 arasındadır [9].

Malzeme ve Uygulanan Ön İşlem	Korozyonun Başlamasına Kadar Geçen Zaman (h)
Yağdan arındırılmış çelik	1
Çelik+15 g/m ² lik çinko-fosfat tabakası	3
Çelik+15 g/m ² lik çinko-fosfat korozyondan koruyucu yağ için	300 - 600
Çelik+1-3 g/m ² çinkofosfat ve 40/4m kalınlıktaki iki katlı boya için ≈	100 - 250

Tablo 9: Tuz püskürtme deneyinde çeşitli malzemelerin test sonuçları

Tuz çözeltilerinde nikel ve bakır bulunmamalıdır.

Deney odasının uygun yerlerinde, en az iki adet sis kollektörü bulunmalıdır. Bu kollektörler sadece sis toplamalıdır ve bunların herbirinin toplama yüzeyi 80 cm² dir.

Püskürtülen sis, direkt olarak numuneye gelmemelidir. Numuneler tercihen ana tuz buharı akımına paralel ve yatayla 15-30⁰ arasında açı yapacak şekilde yerleştirilmişlerdir. Kollektörlerde su sisinin toplanma hızı 1÷2 ml/h olmalıdır.

Deney süresi önceden belirtilmek koşuluyla, deney süresi:2-6-24-48-96-240-480 veya 720 saat olabilir.

Tuzlu su püskürtmesi, deney süresince devamlı olarak yapılmalıdır. Ancak parçaların denetimi ve gerekli kayıtların yapılması için püskürtmeye ara verilir.

Deneyden sonra deney parçaları odadan çıkarılıp 0.5-1 h süre ile kurumaya bırakılır. Sonra, 40°C civarında sıcak su ile yıkanan parçalar, bekletilmeden kurutulmalıdır. Kurutma işlemi, olabildiği kadar basınçlı hava ile yapılmalıdır.

Yukarıda belirtilen şekilde yapılan Tuz Püskürtme deneyinde 35°C sıcaklıktaki %5'lik NaCl çözeltisi ile sürekli püskürtme işlemi yapıldığında, daha sonraki muayene sürelerinde, bu çözeltinin deney numuneleri üzerinde çizilen yerin 3 mm altına kadar ilerlemesi için geçen süre; fosfatlanmadan boyanan çelik yüzeyler için 68 saat, fosfatlandıktan sonra boyanan çelik yüzeyler için 500 saat, alev ile çinko kaplanmış, fosfatlanmış ve boyanmış çelik yüzeyleri için 720 saat'tir (Bu deney TS 564'de Tuzlu Su Sis Deneyi adı altında standartlaştırılmıştır).

8.6.4 Terleme Suyuna Dayanıklılık Deneyleri(DIN 50017)

Rutubetli bir ortamda kullanılacak çelik parçaların, klima odalarında dayanıklılığı kontrol edilir. Değişik koşullarda uygulanan klima odası muayenelerinde DIN 50017 de belirtilen koşullara göre deney yapılır.

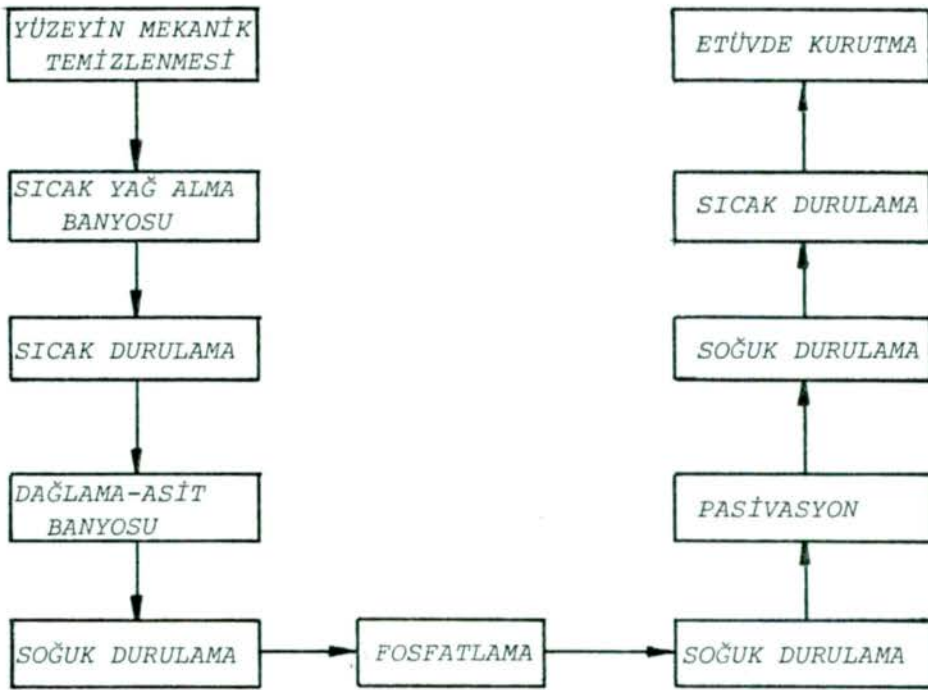
Terleme suyu yapan klima tesislerinde, fosfatlandıktan sonra boyanmış, metal parçaların dayanıklılığı kontrol edilir.

Bu norma göre, terleme suyu yapan değişken klima tesisatı ve terleme sulu sabit klima tesisatı olmak üzere iki cins tesisat kullanılır [2].

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

9.1 DENEYLERİN YAPILIŞI

Bu çalışmada malzeme olarak 70x40 mm boyutunda 1 mm kalınlığında Fe37 levha kullanılmıştır. Fosfatlama daldırma yöntemiyle uygulanmış ve çinko fosfat kaplama yapılmıştır. Kaplamada işlem sırası Şekil 18'de gösterilmiştir.



Şekil 18: Numunelerin Fosfat Kaplanması Deneylerinde İşlem Sırası

9.1.1 Banyoların Hazırlanışı

Deneyler laboratuvar koşullarında 1000 ml'lik cam beherler içinde, yukarıda belirtilen işlem sırasıyla hazırlanan çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Fosfatlama çözeltisi ve sıcak su banyosu rezistanslı ısıtıcıyla, diğer banyolar bunzenbekiyle ısıtılmıştır. Sürekli termometrelerle ölçüm alınarak sıcaklığın max. $\pm 5^{\circ}\text{C}$ oynaması kontrol edilmiştir. Fosfatlama işleminde deney sırasında ısı sabit kalacak şekilde ayarlama yapılmıştır.

9.1.1.1 Numunelerin Hazırlanışı ve Mekanik Temizleme

1 mm kalınlığında Fe37 sac levha, 70x40 mm boyutlarında giyotin makasla kesilerek, numaralanarak hazırlandı ve daha sonra sırasıyla 180, 240, 320, 400 nolu zımparalarla yüzeyin mekanik temizleme işlemi yapıldı.

9.1.1.2 Yağ Alma Banyosu

Banyonun kullanım amacı yüzeydeki, yağ, pas, kir, karbonlaşmış yağ artıklarını gidermektir. Bu çalışmada NaOH esaslı bir temizleme maddesi olan Bonder V-350 -M(GAMTAŞ-LPW) ile yağ alma banyosu hazırlandı. Ürün için verilen çalışma konsantrasyonu ; %1÷5, banyo sıcaklığı; 80÷90°C. Deneylerde %5'lik konsantrasyon ile çalışıldı.

Yağ alma banyosu kontrol çözeltisi: 0.5 N HCl(d = 1.19 gr/cm³)

Banyo Kontrolü :

Banyo çözeltisinden 10 ml örnek alınır, 300 ml'lik erlenmayere konur, üzerine 30 ml H₂O ve 3÷5 damla metil orange indikatör damlatılır, çalkalanır ve 0.5 N HCl ile sarı renk elde edilinceye kadar titre edilir. Harcanan asit miktarı ölçekli buretten okunur, okunan değer faktörle çarpılarak konsantrasyon belirlenir. Faktör: 0.357.

9.1.1.3 Durulama

Yağ alma banyosundan çıkan numuneler devamlı akan su altında yıkandı, 90°C sıcaklıkta saf suyla hazırlanmış durulama banyosunda 10-20 dak. beklendi. Durulama banyosu hergün yeniden hazırlandı.

9.1.1.4 Dağlama - Asit Banyosu (Pickling)

Dağlama banyosunun kullanım amacı yüzeydeki oksit tabakalarını sökmektir. Deneyde konsantre sülfürik asit ile çalışıldı. Çalışma konsantrasyonu; %20, oda sıcaklığında yapılan dağlama işlemi 15 dakika sürdü. 35-40°C da yapılan dağlama işlemi 7 dakika sürdü.

Banyo kontrol çözeltisi : 1N NaOH

Banyo Kontrolü :

Dağlama banyo çözeltisinden 10 ml örnek alınır, 300 ml'lik bir erlenmayere konur ve üzerine 30 ml H₂O ve 3÷5 damla metil oranj indikatör ilave edilir, çalkalanır. 0.1N NaOH çözeltisi ile renk dönüşümü sağlanıncaya kadar titrasyona devam edilir. Renk dönüşümü kırmızıdan sarıyadır. NaOH çözeltisinden harcanan miktar; ölçekli cam buretten okunur, okunan değer faktörle çarpılır. Faktör: 0.49.

9.1.1.5 Durulama

Dağlama banyosundan çıkarılan numuneler,devamlı akan su altında yıkandı ve tekrar saf su ile çalkalandılar.

9.1.1.6 Fosfat Kaplama Banyosu

Deneylerde çinko fosfat esaslı banyo çözeltisi hazırlamak için Henkel patentli bir ürün olan PERMADINE R kullanıldı.

56 ml Permagine R'e 944 ml su ilavesiyle hazırlanan fosfatlama çözeltisinin titrasyon sonucu toplam asit nokta sayısının 65 olduğu belirlendi.Farklı toplam asit nokta sayıları için gereken Permagine R miktarı orantıyla hesaplandı ve sonuç titrasyonla kontrol edildi.

Banyonun uzun süreli kullanıldığı hallerde, toplam asit miktarlarındaki azalma miktarına göre hesaplanacak miktarda çözeltiye Permagine S ilave edilir.

Banyonun ilk hazırlanışı sırasında, banyo çözeltisi 70°C'a kadar ısıtılıp,içine 1 g/l yağdan arındırılmış çelik talaşı ilave edildi. 30 dakika bekletildikten sonra banyodan çıkarıldı ve çözeltinin sıcaklığı, istenilen sıcaklık değerine getirildi.

$$\text{Asit Oranı} : \frac{\text{Serbest Asit}}{\text{Toplam Asit}}$$

olarak tariflenir. Burada serbest asit, banyoda serbest olarak bulunan fosfat asidinin fosfat içeriğini, toplam asit ise; banyodaki toplam fosfatı gösterir. [7]

9.1.1.6.1 Banyo Kontrolleri

Banyo kontrol çözeltisi : 0.1 N NaOH

9.1.1.6.1.1 Toplam Asit Miktarının Saptanması

Banyo çözeltisinden 10 ml örnek alınır, 300 ml'lik behere konur, üzerine 30 ml su ve 3÷5 damla fenolftalein indikatör ilave edilir. 0.1N NaOH^{1/20} sn süreyle kalıcı pembe renk elde edilinceye kadar titrasyona devam edilir. Ölçekli buretten okunan, harcanan NaOH miktarı direkt olarak toplam asit miktarının nokta sayısını verir.

9.1.1.6.1.2 Demir Konsantrasyonunun Saptanması

Banyo çözeltisinden 10 ml örnek alınır, içine 10 ml 6N H₂SO₄ ilave edilir ve 0.18N Potasyum Permanganat ile titre edilir. İlk gelen renk değişimi tespit edilir. Titrasyonda renk dönüşümü pembeyedir.

Titrasyonda elde edilen miktar demir konsantrasyonunun tayini için potasyum permanganat sarfiyatını verir.Çözünen demir miktarını saptamak için:

$$T = S \times N \times \frac{E}{1000}$$

formülü kullanılır.

T : [g] madde miktarı (çözünen demir için)

PERMADINE R için Çalışma Değerleri :

Toplam asit nokta sayısı	: 60÷80
Demir konsantrasyonu	: max. 4 g/l
Banyo sıcaklığı	: 90÷98°C
Daldırma süresi	: 5÷15 dak.

Bu parametrelerle çalışıldığında; dökme demir ve çelik yüzeylerde; 15÷40 ağırlığında çinko fosfat tabakası elde edilir. Korozyondan koruyucu yağ ve emülsiyonlarla birlikte kullanıldığında, korozyona karşı çok iyi bir koruma sağlar.

Çözeltinin konsantrasyonunun düşmesi halinde çözeltiye Permagine S den eklenmesi gereken miktar :

1 Nokta (Harcanan 1 ml 0.1N NaOH) = 0.25 kg/100 l şeklinde belirlenmiştir.

1000 ml banyo çözeltisi için :

	<u>gr</u>	<u>ml</u>
1 Nokta için	2.5	1.8
2 " "	5.0	3.6
4 " "	10.0	7.2
6 " "	15.0	10.8
8 " "	20.0	14.4
10 " "	25.0	18

olacak şekilde Permagine S çözeltiye ilave edilir.

Fosfatlama banyo çözeltisinin konsantrasyonu içerdiği, toplam asit miktarı, serbest asit miktarı ve demir konsantrasyonu miktarı ile belirlenebilir. Çözeltinin :

S : Banyo kontrol çözeltilisinden (0.1 N NaOH'dan) titrasyon için sarfedilen miktar

N : Titrasyon için kullanılan maddenin normalitesi

E : Eşdeğer-g(Fe için E = 55.85)

Sonuçta hesaplanan demir miktarının; 10 ml örnek çözelti için bulunduğu dikkate alınmalıdır.

9.1.1.6.1.3 Serbest Asit Miktarının Saptanması

Banyo çözeltisinden 10 ml örnek alınır. 300 ml'lik erlenmayere konur. 30 ml su ve 3÷5 damla bromfenolblu ilave edilir ve 0.1N NaOH ile titre edilir. Kullanılan NaOH miktarı direkt olarak serbest asit nokta sayısını verir [7].

9.1.1.7 Durulama

Fosfatlama banyosundan çıkan numuneler bol su akışıyla yıkandı. Yıkama işleminde saf su kullanıldı.

9.1.1.8 Pasivasyon

Pasivasyon işlemi için Ankor 1113-(GAMTAŞ-LPW) kimyasal maddesi kullanıldı. Ağ. %3(CaO₃) esaslı Ankor 1113 alınıp, saf su ile 1 l'ye tamamlanarak banyo çözeltisi hazırlandı. Banyo sıcaklığı: 22÷29°C sıcaklık değerleri arasında çalışıldı. Numuneler banyoya 1-2 sn daldırıldıktan hemen sonra, bir sonraki yıkama işlemine geçildi. Pasivasyon banyosunda kullanılan suyun saf su olması, kaplamanın sıhhati bakımından son derece önemlidir.

9.1.1.9 Soğuk Durulama

Pasivasyon işleminin yüzeydeki etkisini kaldırabilmek amacıyla, numuneler bekletilmeden, bol akar suyla yıkandı. Saf su ile tekrar çalkalandı.

9.1.1.10 Sıcak Durulama

Soğuk yıkamanın hemen ardından, 70°C sıcaklıkta saf su ile hazırlanmış sıcak su banyosuna, 1-2 sn. süreyle daldırılan fosfat kaplı numuneler, kurutma işlemi için artık hazır hale geldi.

9.1.1.11 Kurutma

Lekesiz bir kaplama tabakası elde edebilmek için pasivasyonu izleyen soğuk ve sıcak durulamadan hemen sonra numunelerin kısa sürede tamamen kuruması gereklidir. Kurutma işlemi; numuneler etüvde 150°C'da 2 saat bekletilerek yapıldı.

Kurutma işleminden sonra fosfat kaplı tabakaların, tabaka kalınlıkları ölçüldü, daha sonra yüzeydeki fosfat tabakaları sökülerek, tabaka ağırlıkları hesaplandı.

9.1.2 Tabaka Kalınlığının Ölçülmesi

Kullanılan Cihaz: Microtest II Kalınlık ölçüm cihazı

Model : 720 G , Batı Alman Malı

Kalınlık ölçüm sınıfı : 0 - 100 µm

Tolerans: ±0.5 (10 µm ye kadar)

10 µm den sonra; okunan değerin %5'i

Kullanım Amacı: Çelik ve dökmedemir malzemelerde, manyetik olmayan kaplama tabakalarının (Ör:boya, elektrolitik kaplama, emaye, elastik, plastik cila, metal püskürtme, folye ve diğer kaplama türlerinin) kuru film kalınlıklarının ölçümü.

Çalışma Prensipleri : Mikrotest II cihazı, yüzey üzerine düşey olarak yerleştirilir. Demir esaslı malzemeler üzerindeki yukarıda belirtilen kuru kaplama türlerinin kalınlık değişimi, cihazın yüzeye temas eden kısmı olan manyetik probun çekim kuvvetini değiştirir. Değeri bilinmeyen bu kuvvet, cihazın içindeki yaya elle çeki kuvveti uygulanarak /indikatör/ ölçü skalasının çevrilmesi ile bulunur.

Yayın çeki kuvveti, bilinmeyen manyetik kuvveti geçince, manyetik prob kaplanmış yüzeyi bırakır ve otomatik olarak film kalınlığı skaladan okunur.

9.1.3 Tabaka Ağırlığının Ölçülmesi

Fosfat Tabakasını Sökücü Çözeltinin Hazırlanışı :

Ağ. %5'lik(CaO_3) esaslı Ankor 1113 alınıp, banyo çözeltisi hazırlanır. Numuneler 74°C 'da 15 dakika çözelti içinde bekletilir. Bu çözelti her numune için yeniden hazırlanması gereklidir. Banyo kabı olarak, 300 ml'lik cam beherler kullanıldı.

Kaplama Tabakasının Ağırlığının Tespiti :

Kaplanmış numuneler, önce etil alkolle yıkanır, etüvde 80°C 'da 30 dakika kurutulur, açık havada soğumaya bırakılır, sonra ilk tartım alınır. Kaplama sökme çözeltisi içinde 15 dakika bekletildikten sonra, su ile yıkanır, saf su ile yıkama işlemi tekrarlanır. Etüvde 80°C 'da kurutulur, soğutulur ve tartılır. Bu işlem sırasında numunelerin kesinlikle elle teması önlenmelidir.

Tartım Farkı:(Kaplı tabakanın ağırlığı-Kaplama söküldükten sonraki ağırlık)

$$\text{Tabaka Ağırlığı [g/m}^2\text{]} = \frac{\text{Tartım Farkı [g]}}{2 \times \text{Alan [m}^2\text{]}}$$

Alan : 70 x 40 [mm^2]

Alan hesaplanırken, tabakanın iki yüzünün de kaplandığı göz önüne alınmış ve 1 mm kalınlığında Fe37 saç malzeme ile çalışıldığından, yanal yüzeyler hesaplamada ihmal edilmiştir.

9.2 BANYO KONTROLLERİ

Bu çalışmada, farklı sıcaklıklarda yapılan fosfatlama deneylerine ait banyo kontrolleri, Tablo 10'da verilmiştir.

Fosfatlama banyo çözeltilerinin pH değerleri ile çözeltilerin demir konsantrasyonlarının değişimi, Şekil 19'da verilmiştir. Yapılan deneyler

sonucunda, fosfatlama çözeltilerinin pH değerlerinin (1.6÷3.0) değerleri arasında değiştiği, çözünen demir konsantrasyonu miktarının da (0.1005 ÷ 1.105 g/l) değerleri arasında değiştiği saptanmıştır.

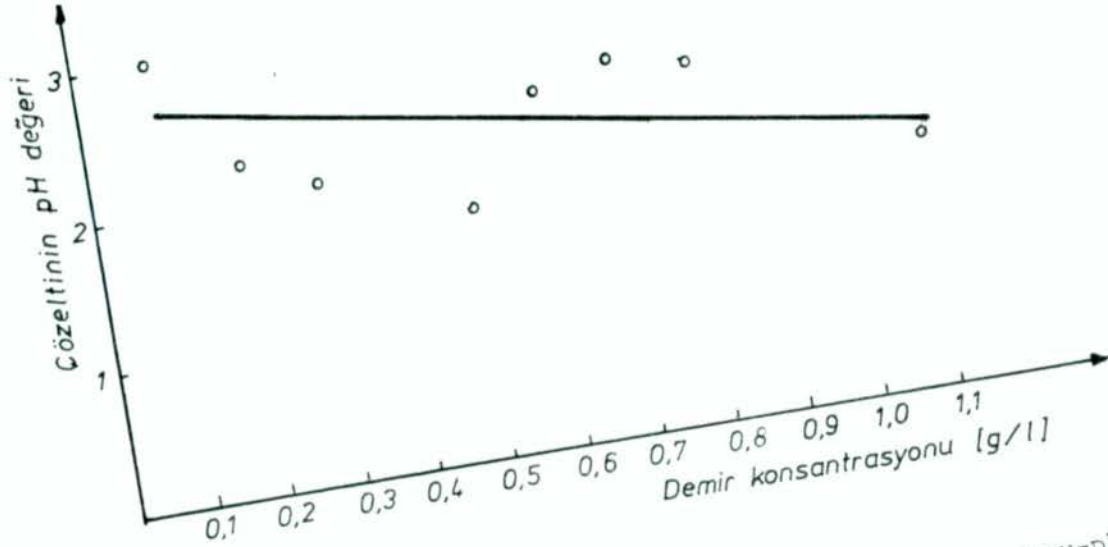
Fosfatlama banyosu serbest asit nokta sayısı ile, çözeltinin pH'ının değişimi, Şekil 20'de incelenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, serbest asit nokta sayısı büyüdükçe çözeltinin asitliği artmaktadır.

Fosfatlama çözeltisinin asit oranıyla, çözünen demir konsantrasyonunun değişimi; Şekil 21'de verilmiştir. Çözeltinin asit oranı büyüdükçe, çözünen demir miktarının arttığı gözlenmiştir.

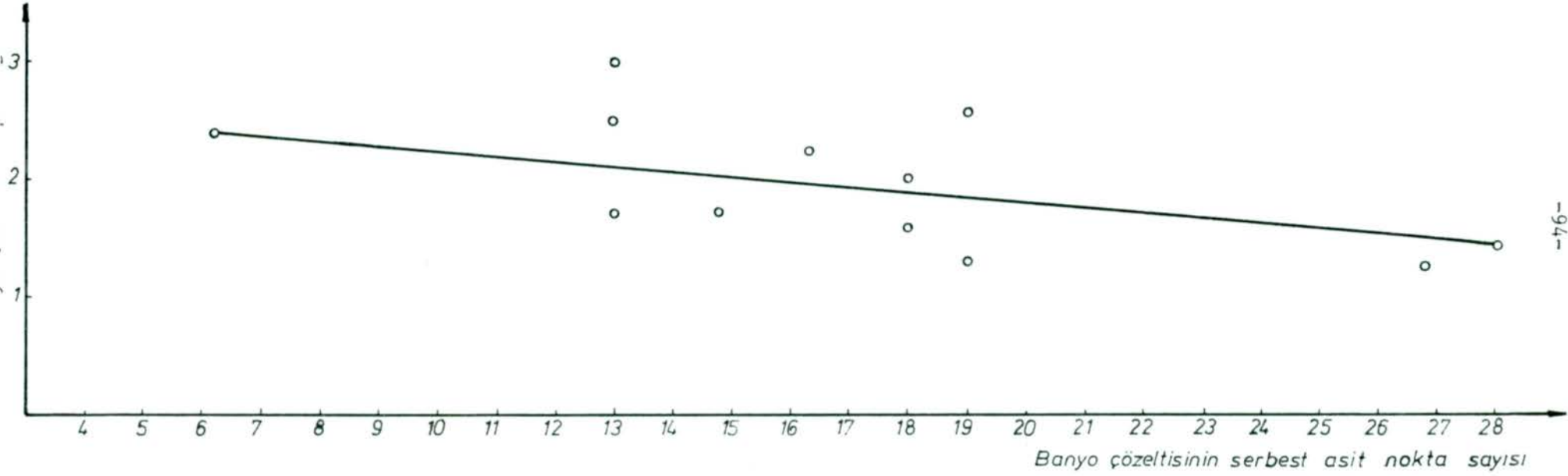
Literatürde (Asit Oranı:Serbest Asit/Toplam Asit = 1/7) olduğunda maksimum kaplama hızına erişildiği belirtilmektedir [14].

Banyo Sıcaklığı [°C]	80	95	65	65	65	95	70	80	60	95	55	70
Toplam Asit Nokta Sayısı	28	28	38	53	65	65	70	70	80	80	119	119
Serbest Asit Nokta Sayısı	6.2	13	13	13	14.8	13	18	19	16.3	18	28	26.8
Demir Konsantrasyonu [g/l]	0.804	0.502	0.100	0.201	0.1	0.502	0.201	0.703	0.703	0.161	0.301	1.105
Asit Oranı: $\frac{\text{Ser.Asit}}{\text{Top.Asit}}$	0.221	0.464	0.342	0.245	0.238	0.2	0.257	0.271	0.203	0.225	0.235	0.225
Fosfat Banyosu pH'sı	2.4	1.7	3.0	2.5	1.7	1.7	2.5	2.6	2.5	1.6	2.0	1.7
Pasivasyon Sıcaklığı [°C]	28	29	29	28	29	29	28	28	22	26	28	28
Pasivasyon Banyosu pH'sı	5.2	5.2	5.1	5.2	5.2	5.2	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1

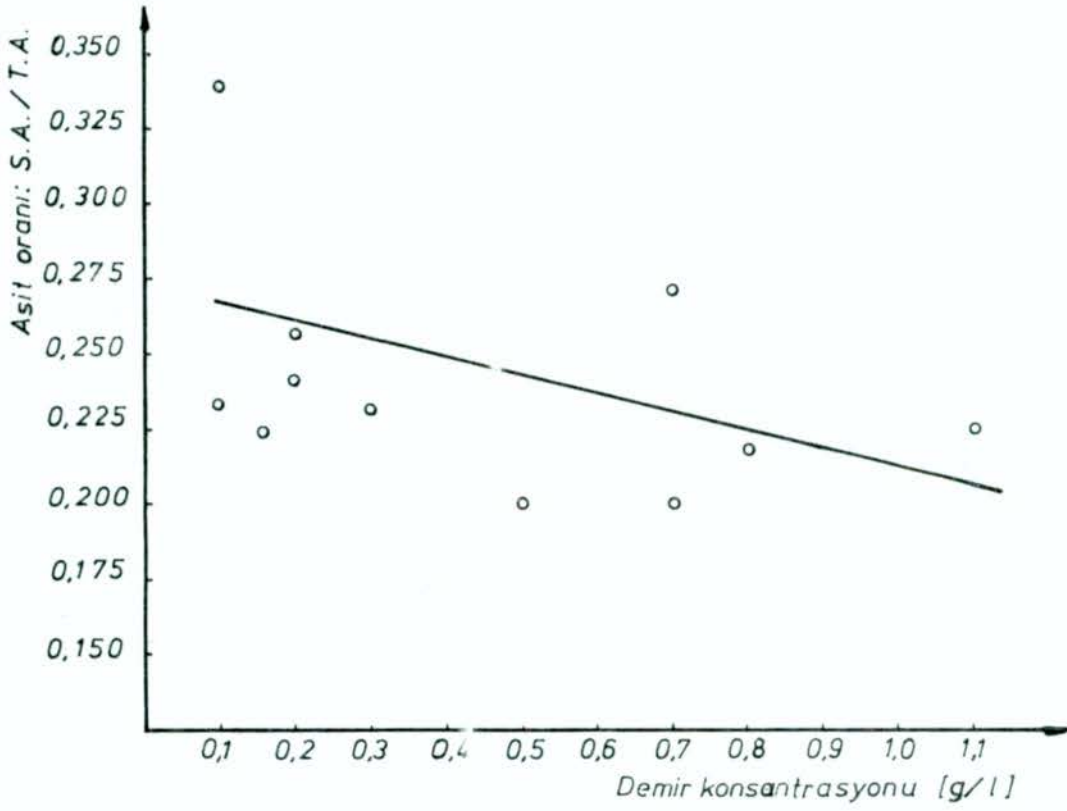
Tablo 10: Yapılan Deneylerde Fosfatlama Çözeltilerinde Farklı Sıcaklık Değerlerinde Banyo Kontrolleri



Şekil 19: Fosfatlama Çözeltisinde Demir Konsantrasyonu-pH Değişimi



Şekil 20: Fosfatlama Banyosu Serbest Asit Nokta Sayısıyla, Çözeltilinin pH'ının Değişimi



Şekil 21: Fosfatlama Çözeltisinde Asit Oranı - Demir Konsantrasyonu Değişimi

9.3 TABAKA KALINLIĞI ÖLÇÜM SONUÇLARI VE İRDELEME

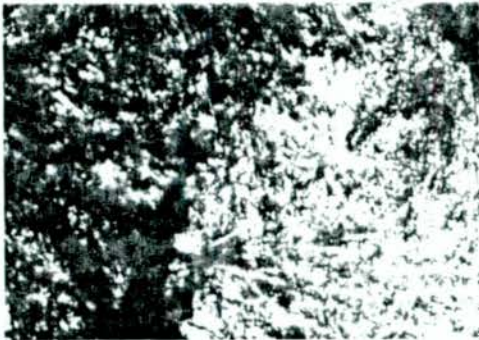
Tabaka kalınlığı ölçümleri; Bölüm 9.1.2'de anlatıldığı gibi yapılmış olup, deney sonuçları bu kısımda tablo değerleri halinde verilecektir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [μ m]	Ortalama Kalınlık [μ m]
28	80°	5	(3.5 5.5)	4.5
		10	(4 4.5)	4.25
		15	(3 3.5)	3.25
		20	(3, 4.5, 5)	4.16

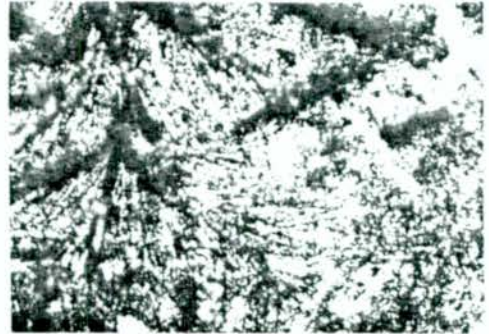
Tablo 11:1.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

1.Grupa Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo sıcaklığı : 80°C
Toplam Asit : 28 Nokta
Serbest Asit : 6.2 Nokta
Demir Konsantrasyonu : 0.804 g/l
Fosfatlama Çözeltisinin pH'sı : 2.4
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.2214
Pasivasyon Çözelti Sıcaklığı : 28°C
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu: %26.46
Sıcak Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu: %5.14
Fosfatlama Çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı 0.5 h bekletildi.

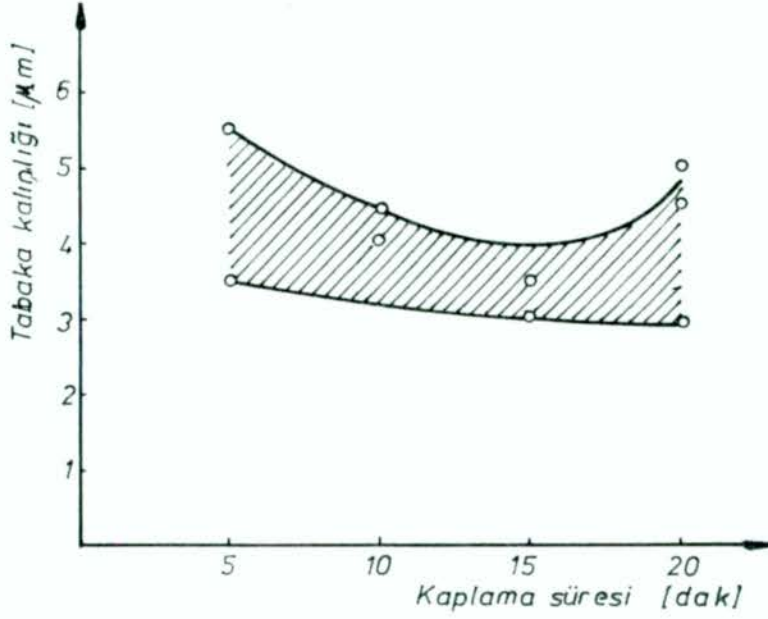


(a)



(b)

Şekil 22: 80°C'da, Toplam Asit 28 Nokta'da Yapılan Çinko Fosfat Kaplamanın Görünüşü: (a) 15 dak., (b) 20 dak., 160 x



Şekil 23: 80°C'da, Toplam Asit 28 Noktada Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

1.Gurup: 80°C'da, Toplam Asit 28 noktada yapılan deneylerden alınan sonuçlar, Tablo 11, Şekil 23'de görülmektedir.

Bu deneyde Şekil 23'de görüldüğü gibi elde edilen tabaka kalınlıkları (3÷5) µm arasında değişmekte olup,15 dakikalık kaplama süresinde minimum kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Üretici firma tarafından bu çalışmada kullanılan Permagine R için önerilen toplam asit miktarı 65 nokta olup, bu çalışmada kullanılan çözeltinin konsantrasyonu,buna göre çok düşük olduğundan, sonuçta elde edilen kaplama kalınlığı, iyi bir korozyon direnci için yetersizdir. Metal yüzeyinde elde edilen kaplamanın; düzensiz, süreksiz ve açık gri renkli olduğu gözlenmiştir.

Şekil 22(a)'da 15 dakikalık daldırma süresi sonunda, Şekil 22(b)'de 20 dakikalık daldırma süresi sonunda kaplama tabakasının durumu görülmektedir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [μm]	Ortalama Kalınlık [μm]
28	95	5	(3 ÷ 5)	4
		10	(1.5 , 3.5)	3.16
		15	(1.5 ÷ 3)	2.25
		20	(2.5, 3, 4, 5)	3.62

Tablo 12: 2.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

2.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 95°C

Toplam Asit : 28 Nokta

Serbest Asit : 13 Nokta

Demir Konsantrasyonu : 0.502 g/l

Fosfatlama Çözeltisinin pH'sı : 1.7

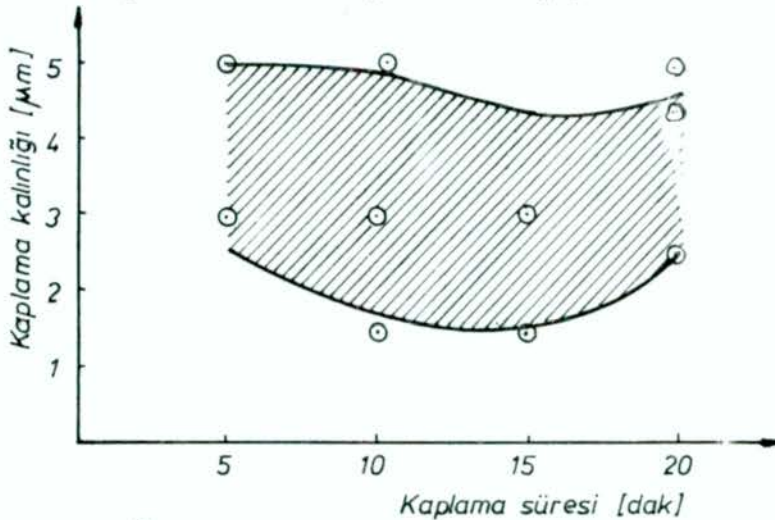
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.464

Pasivasyon Çözeltisinin Sıcaklığı: 29°C

Dağlama Banyosu Konsantrasyonu: %26.46

Sıcak Yağ Alma Konsantrasyonu: %5.14

Fosfatlama Çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



Şekil 24: 95°C'da Toplam Asit: 28 Noktada Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

2.Gurup: 95°C'da, 28 nokta da yapılan deneylerden alınan sonuçlardan elde edilen sonuçlar, Tablo 12, Şekil 24'de görülmektedir. Bu koşullarda yapılan çalışmada da konsantrasyon çok düşük olduğu için,yeterli tabaka kalınlığı elde edilememiştir. Elde edilen kaplama tabakası sürekli olmayıp,Şekil 24'de görüldüğü gibi kalınlık geniş sınırlar içerisinde değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla, tabaka kalınlığının düştüğü gözlenmektedir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [µm]	Ort. Kalınlık [µm]
38	65	5	(4 ÷ 5)	4.5
		10	(1.5 ÷ 4)	2.75
		15	(6 ÷ 6.5)	6.25
		20	(5.5 ÷ 7)	6.25

Tablo 13: 3.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

3.Guruba Ait Banyo Kontrolleri

Banyo Sıcaklığı : 65°C

Toplam Asit : 38 Nokta

Serbest Asit : 13 Nokta

Demir Konsantrasyonu : 0.1005 g/l

Fosfatlama Çözeltisi pH'sı: 3.0

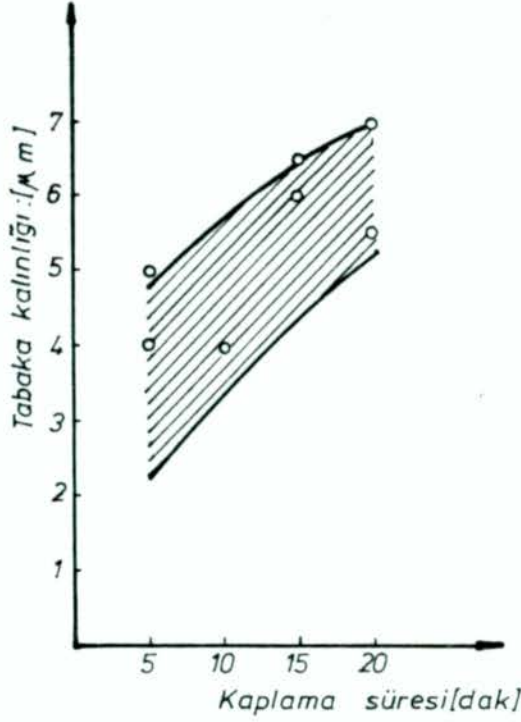
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.342

Pasivasyon Çözeltisinin Sıcaklığı: 29°C

Dağlama Banyosu Konsantrasyonu : %26.73

Sıcak Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu: %5.31

Fosfatlama çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



Şekil 25: 65°C'da, Toplam Asit: 38 Noktada, Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

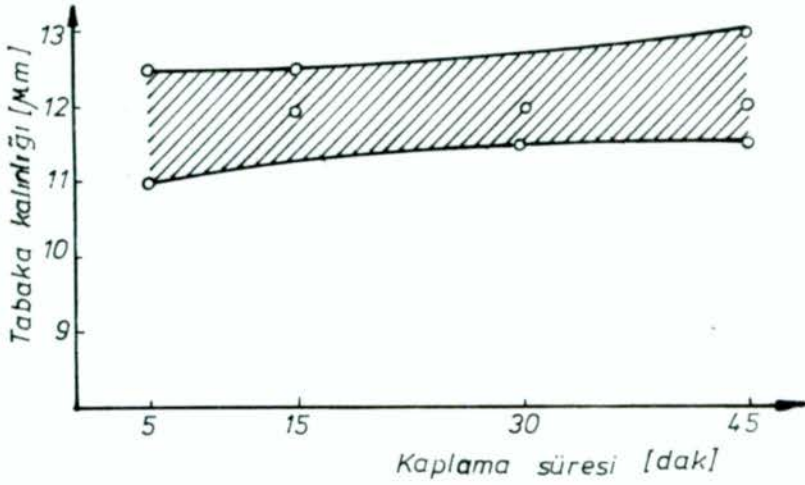
3.Gurup: 65°C'da, Toplam Asit: 38 nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, Tablo 13, Şekil 25'de görülmektedir. Bu gurup deneylerde kullanılan çözeltinin, toplam asit nokta sayısından da anlaşılacağı gibi, konsantrasyonu düşük olduğundan sonuçta elde edilen, kaplama kalınlığının yetersiz olduğu görülmektedir. Ayrıca elde edilen kaplama; çok açık gri renkli olup, yüzeyde yer yer kaplama tabakasında süreksizlikler görülmektedir. Bu çalışmada tabaka kalınlığının, kaplama süresiyle arttığı görülmektedir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [µm]	Ortalama Kalınlık [µm]
53	65	5	(11 ÷ 12.5)	11.75
		15	(12 ÷ 12.5)	12.25
		30	(11.5 ÷ 12)	11.75
		45	(9.5, 11.5, 12, 13)	11.5

Tablo 14: 4.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

4.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı	: 65°C
Toplam Asit	: 53 Nokta
Serbest Asit	: 13 Nokta
Demir Konsantrasyonu	: 0.201 g/l
Fosfatlama Çözeltisi pH'sı:	2.5
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit:	0.245
Pasivasyon Çözeltisinin Sıcaklığı:	28°C
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu:	%26.73
Sıcak Yağ Alma Konsantrasyonu :	%5.08



Şekil 26: 65°C'da, Toplam Asit: 53 Nokta'da, Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

4.Gurup: 65°C'da, Toplam asit 53 nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar; Tablo 14, Şekil 26'da görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kaplama kalınlığı, kaplama süresiyle pek fazla değişmemektedir. Elde edilen kaplama kalınlığı, istenen üst sınıra yakın olup, kaplama sırasında aşırı madde tüketimine neden olur. Diğer taraftan, oluşan fosfat tabakasının, sıcaklığın düşük olması nedeniyle, kaba kristalli ve pütürlü olduğu gözlenmiştir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [μm]	Ortalama Kalınlık [μm]
65	65	5	(5.25 ÷ 7.25)	6.25
		10	(12 ÷ 13.5)	12.75
		15	(10,13,14)	12.33
		30	(12.5,13.25,14)	13.25

Tablo 15: 5.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

5.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 65°C

Toplam Asit : 65 Nokta

Serbest Asit : 14.8 Nokta

Demir Konsantrasyonu : 0.1005 g/l

Fosfatlama Çözeltisi pH'sı: 1.7

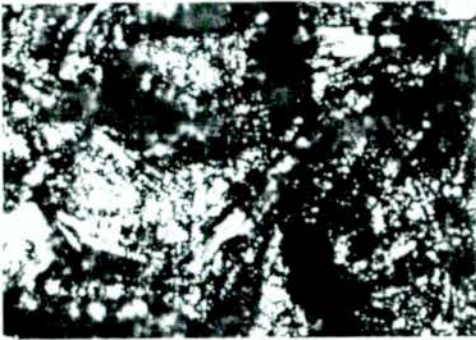
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.238

Pasivasyon Çözeltisi Sıcaklığı: 29°C

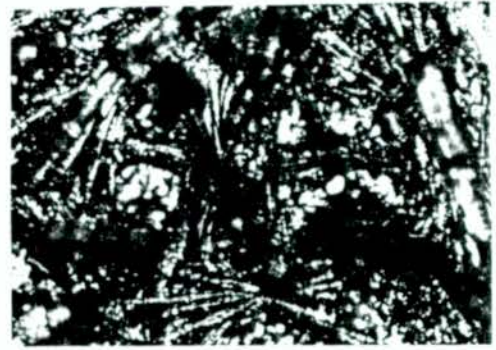
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu: %26.73

Sıcak Yağ Alma Konsantrasyonu : %4.9

Fosfatlama Çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.

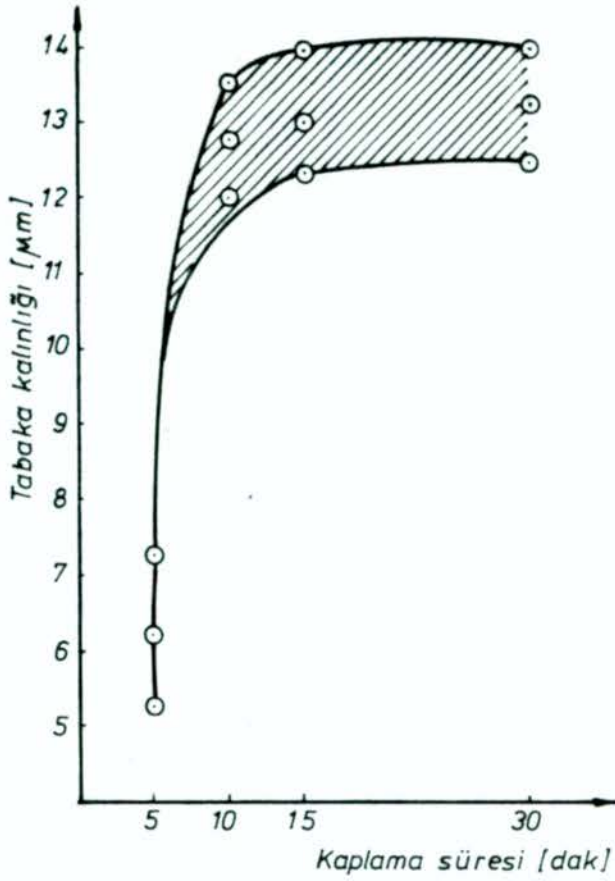


(a)



(b)

Şekil 27: 65°C'da, Toplam Asit 65 Nokta'da Yapılan Çinko Fosfat Kaplamanın Görünüşü. (a)10 dak., (b)15 dak., 160x



Şekil 28: 65°C'da, Toplam Asit 65 Nokta'da Tabaka Kalınlığının Kaplama Süresiyle Değişimi

5.Gurup: 65°C'da, toplam asit 65 nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, Tablo 15, Şekil 28'de görülmektedir. Bu deney gurubunda; toplam asit nokta sayısı istenilen değerler arasında (60-80 Nokta) olmakla birlikte, banyo sıcaklığı düşüktür.

Şekil 28'den de görüldüğü gibi, normal kaplama süresinde (5-15 dakika da) elde edilen tabaka kalınlığı fazladır, kaplama kalınlığında; 15 dakikanın üzerinde kalınlıkta artış olmadığı gözlenmiştir.

Bu koşullarda çalışıldığında; kimyasal madde tüketiminin fazla olacağı anlaşılmaktadır.

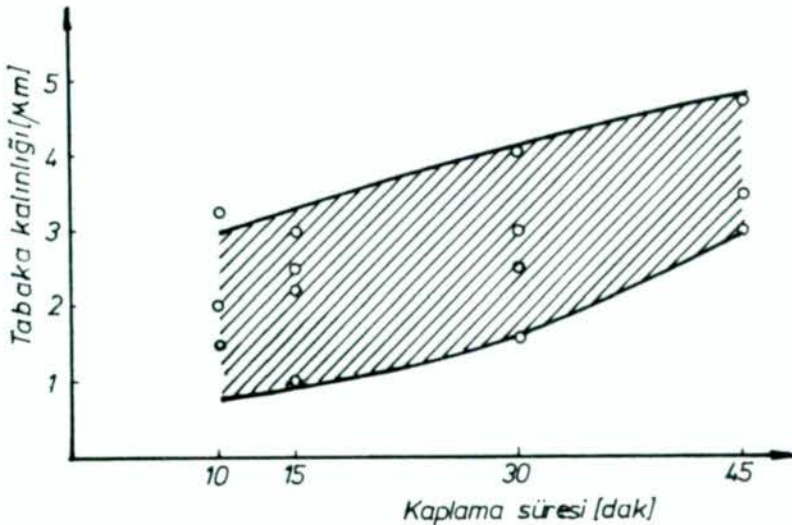
Şekil 27 (a)'da 10 dakikalık daldırma süresi sonunda, Şekil 27 (b)'de 15 dakikalık daldırma süresi sonunda kaplama tabakasının durumu görülmektedir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı[μm]	Ortalama Kalınlık [μm]
65	80	10	(1.5,2,3.25,4.25)	2.75
		15	(1,2.25,2.5,3)	2.18
		30	(1.5,2.5,3,4)	2.75
		45	(3,3.5,4.75)	3.31

Tablo 16: 6.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

6.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 80°C
Toplam Asit : 65 Nokta
Serbest Asit : 13 Nokta
Demir Konsantrasyonu : 0.502 g/l
Fosfatlama Çözeltisi pH'sı: 1.7
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.2
Pasivasyon Çözeltisinin Sıcaklığı: 46°C
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu: %23.38
Sıcak Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu: %4.9
Fosfatlama çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



Şekil 29: 80°C'da, Toplam Asit 65 Nokta'da Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

6.Gurup: 80°C'da, Toplam Asit: 65 nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar; Tablo 16, Şekil 29'da görülmektedir. Bu gurup deneylerde elde edilen tabaka kalınlığının, çok düşük olduğu görülmektedir. Pasivasyon sıcaklığının diğerlerinden farklı olarak (20-38°C)'ın üzerinde, 46°C da olması, pasivasyon sırasında kaplama tabakasının çözünmesine neden olmuştur. Buradan pasivasyon sıcaklığının, çok iyi bir şekilde kontrol edilmesinin gerektiği anlaşılmaktadır.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [μm]	Ortalama Kalınlık [μm]
65	95	5	(5 ÷ 7)	6
		10	(5.5 ÷ 6.5)	6
		15	(5 ÷ 6.5)	5.75
		20	(6 ÷ 8)	7
		30	(6.5 ÷ 8)	7.25

Tablo 17: 7.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

7.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 95°C

Toplam Asit : 65 Nokta

Serbest Asit : 13 Nokta

Demir Konsantrasyonu : 0.502 g/l

Fosfatlama Çözeltisi pH'sı: 1.7

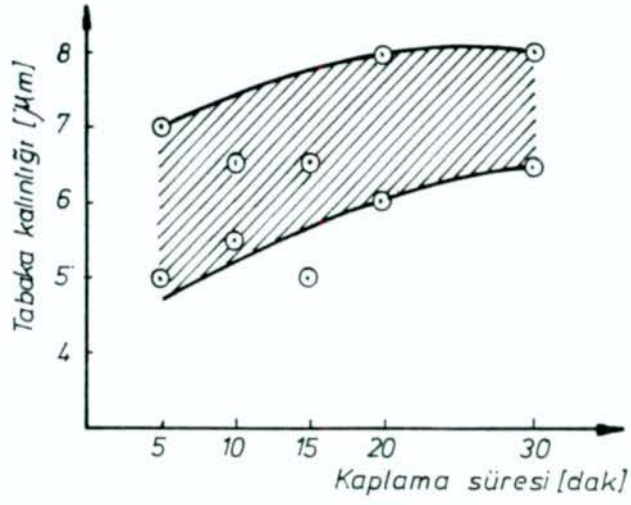
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.2

Pasivasyon Çözeltisi Sıcaklığı : 29°C

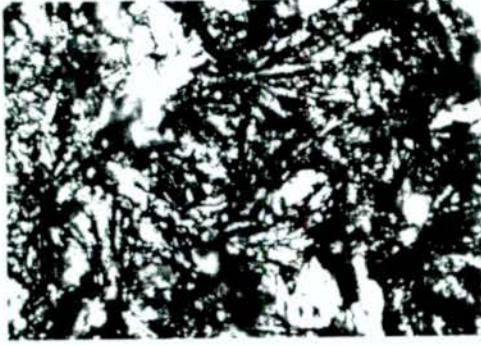
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu : %23.36

Sıcak Yağ Alma Konsantrasyonu : %4.9

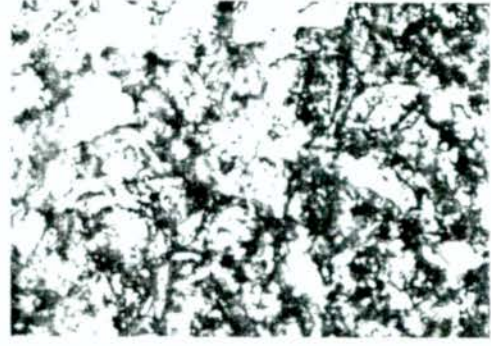
Fosfatlama Çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



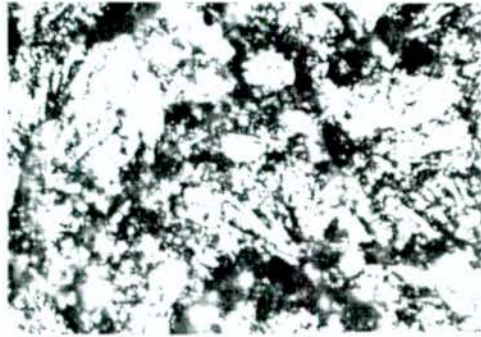
Şekil 30: 95°C'da, Toplam Asit: 65 Nokta'da Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi



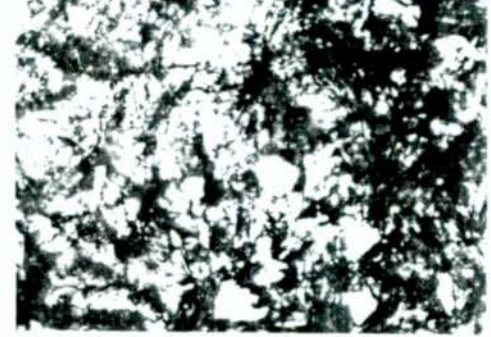
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 31: 95°C'da, Toplam Asit 65 Nokta'da Yapılan Çinko Fosfat Kaplamanın Görünüşü. (a)5 dak., (b)10 dak., (c)15 dak., (d)30 dak., 160x

7.Gurup: 95°C'da, Toplam Asit: 65 nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar;Tablo 17, Şekil 30'da görülmektedir. Bu gurup deneylerde, fosfatlama çözeltisini üreten firmanın önerdiği koşullarda çalışılmıştır. Şekil 30'da da görüldüğü gibi,elde edilen tabaka kalınlıkları istenilen sınırlar içerisinde kalmakta olup, elde edilen kaplamanın düzgün ve ince taneli olduğu Şekil 31'de de görülmüştür. Elde edilen tabaka kalınlığı; optimum değerde ve tabakanın rengi istenen koyu gri renktedir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [μm]	Ortalama Kalınlık [μm]
70	70	5	(4.5,6.5,3.25,5.5)	4.93
		10	(3,4,7,3.5)	4.37
		15	(4,2.5,4,5)	3.875
		30	(4,6,4.5,5)	4.875

Tablo 18: 8.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

8.Guruba Ait Banyo Kontrolleri

Banyo Sıcaklığı : 70°C

Toplam Asit : 70 Nokta

Serbest Asit : 18 Nokta

Demir Konsantrasyonu : 0.201 g/l

Fosfatlama Çözeltisi pH'sı: 2.5

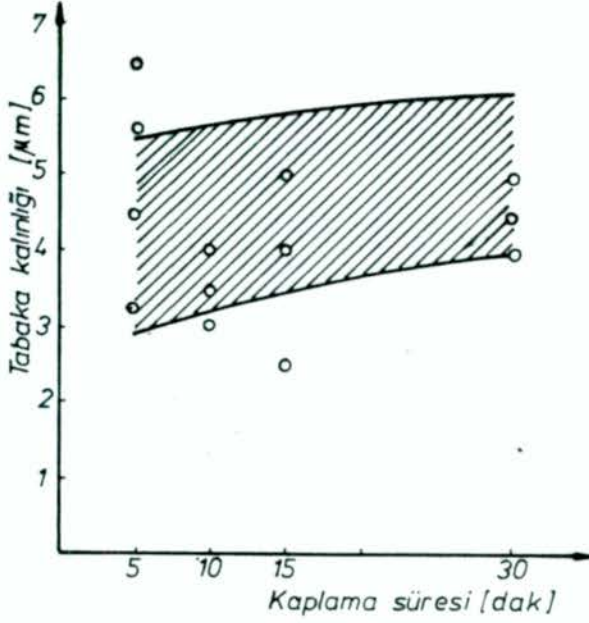
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.257

Pasivasyon Çözeltisi Sıcaklığı: 28°C

Dağlama Banyosu Konsantrasyonu: %21.86

Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu : %5.22

Fosfatlama çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



Şekil 32: 70°C'da, Toplam Asit 70 Nokta'da Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

8.Gurup: 70°C'da, Toplam Asit 70 Nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, Tablo 18, Şekil 32'de görülmektedir.

Bu deney gurubunda Toplam Asit nokta sayısı yüksek, sıcaklık istenen değerlerden (90-98°C'dan) düşük alınmıştır. Şekil 32'den de görüldüğü gibi, daldırma süresinin artışıyla, kaplama tabakasının kalınlığının artışı düzensizdir. Konsantrasyonun yükselmesiyle birlikte, banyo tabakasının dibinde beyaz renkli çamur oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık düşük olduğundan, fosfat tabakasının görünümü düzensiz, açık gri renkli ve istenilen nitelikte değildir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [µm]	Ort. Kalınlık [µm]
80	60	5	(8.5,9,11.5)	9.66
		10	(8.5,10,11.5)	10
		15	(8.5,9,10,11)	9.5
		20	(9.5,11,11.5)	10.66

Tablo 19: 9.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

9.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 60°C

Toplam Asit : 80 Nokta

Serbest Asit : 16.3 Nokta

Demir Konsantrasyonu : 0.703 g/l

Fosfatlama Çözeltisi pH'sı: 2.5

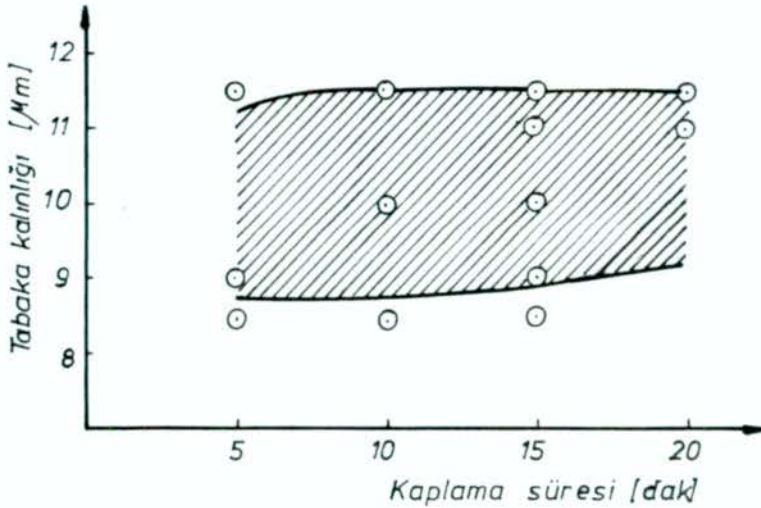
Asit Oranı:Serbest Asit/Toplam Asit: 0.203

Pasivasyon Çözeltisi Sıcaklığı : 22°C

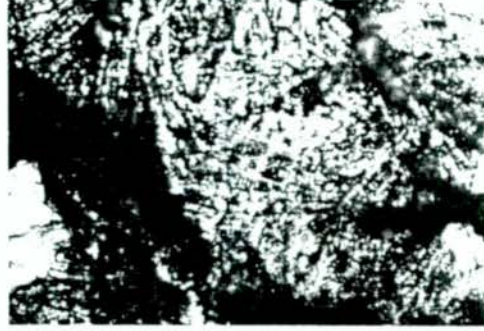
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu : %24.75

Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu: %5.13

Fosfatlama çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



Şekil 33: 60°C'da, Toplam Asit 80 Nokta'da Tabaka Kalınlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi



Şekil 34: 60°C'da, Toplam Asit 80 Nokta'da 10 Dakikalık Kaplama Süresinde Yapılan Çinko Fosfat Kaplamanın Görünümü,160x

9.Gurup: 60°C, Toplam Asit 80 Nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar; Tablo 19, Şekil 33'de görülmektedir. Kullanılan çözeltide toplam asit nokta sayısı için üst limit olan 80 nokta ile çalışılmış, fakat sıcaklık düşük tutulmuştur. Sonuçta; elde edilen kaplamanın kalın ve kaba taneli olduğu ve renginin açık olduğu gözlenmiştir. Banyo kabının tabanında konsantrasyonun yüksek oluşundan kaynaklanan bir çamur oluşumu gözlenmiştir. Şekil 33'den görüldüğü gibi tabaka kalınlığı, kaplama süresinin artışıyla büyük bir değişim göstermemiştir.

Oluşan tabaka kalınlığının; Çinko Fosfat kaplamalar için verilen üst sınırdaki olduğu gözlenmiştir (2.54-12.7 µm). Bununla birlikte konsantrasyonun (toplam asit nokta sayısının) yüksek oluşunun, aşırı fosfatlama maddesi sarfiyatına neden olduğudur.

Şekil 34'de, 60°C'da, Toplam Asit 80 Nokta'da, 10 dakikalık daldırma süresi sonunda elde edilen çinko fosfat kaplama tabakası görülmektedir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [µm]	Ortalama Kalınlık [µm]
80	95	5	(4,5,2,3)	3.5
		10	(1.5,3.5,3,3.5,5)	3.3
		15	(3.5,4.5,4,4.5)	4.125
		20	(5.5 ÷ 6)	5.25

Tablo 20: 10.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

10.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 95°C
Toplam Asit : 80 Nokta
Serbest Asit : 18 Nokta
Demir Konsantrasyonu : 0.161 g/l

Fosfatlama Çözeltisi pH'sı : 1.6

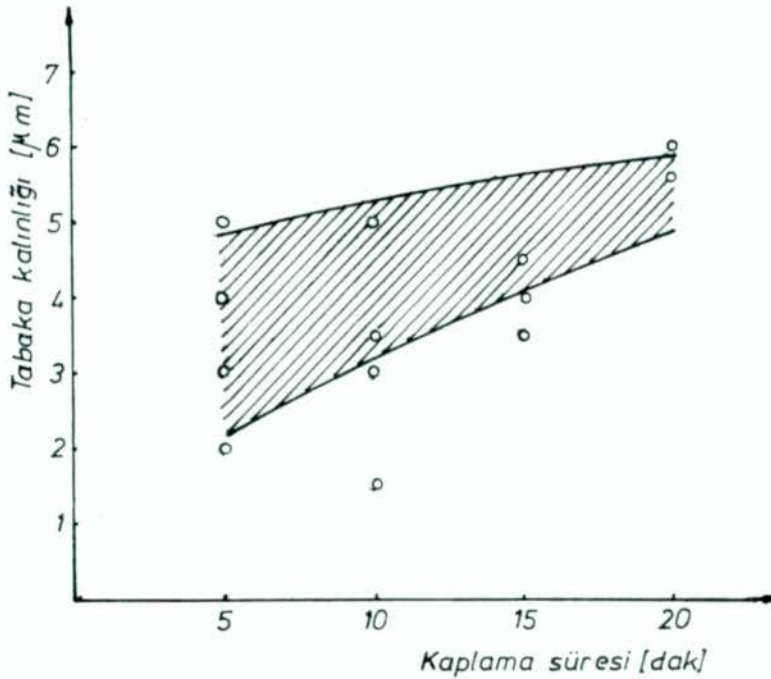
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.225

Pasivasyon Çözeltisi Sıcaklığı : 26°C

Dağlama Banyosu Konsantrasyonu : %24.75

Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu: % 5.13

Fosfatlama çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



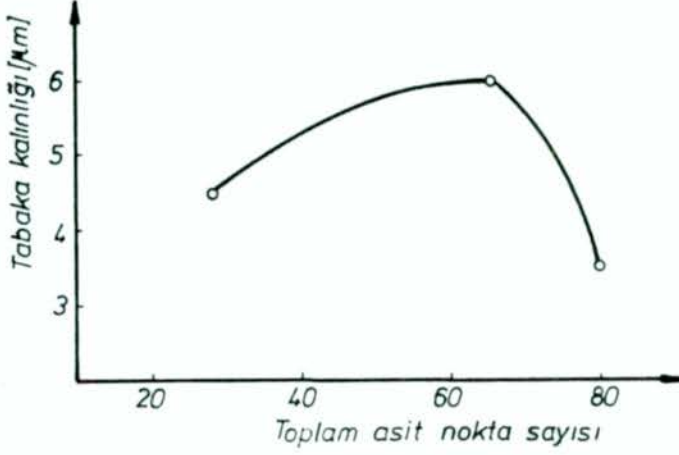
Şekil 35: 95°C'da, Toplam Asit 80 Nokta'da;Tabaka Kalınlığının,Kaplama Süresiyle Değişimi

10.Gurup: 95°C'da, Toplam Asit 80 Nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar; Tablo 20, Şekil 35'de görülmektedir. Bu deneylerde toplam asit nokta sayısı yüksek tutulmuş, çözelti için uygun görülen sıcaklık değerinde (95°C'da) çalışılmıştır. Şekil 35'den de görüldüğü gibi kaplama işleminin başında;tabaka kalınlığı oldukça geniş bir aralıkta değişmektedir. Kaplama süresinin artışıyla birlikte,kalınlık değişim aralığı giderek daralmaktadır. Kaplama nispeten açık renkli olup, yüzeyde üniform bir dağılım göstermemiştir. Ayrıca banyo çözeltisinde çamur oluşumu gözlenmiştir.

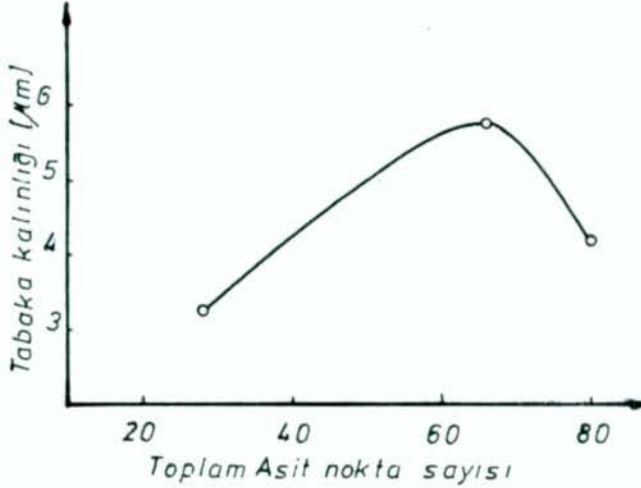
Sıcaklık [°C]	Toplam Asit Nokta Sayısı	Süre [dak]	Ortalama Tabaka Kalınlığı [µm]
95	28	5	4.5
		10	4.25
		15	3.25
		30	4.16
	65	5	6
		10	6
		15	5.75
		30	7.25
	80	5	3.5
		10	3.3
		15	4.12
		30	5.25

Tablo 21: 95°C'da, Toplam Asit Nokta Sayısı:(28, 65, 80)
Olan Fosfatlama Çözeltilerinde; Tabaka Kalınlığı
Kaplama Süresi Değişimi

Tablo 36'da; 95°C Banyo sıcaklığında, değişik konsantrasyonlardaki banyo çözeltileriyle yapılan çinko fosfat kaplamaların, Toplam Asit Nokta sayısının, kaplama karakteristikleri üzerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 36: 95°C Banyo Sıcaklığında, 5 Dakikalık Kaplama Süresinde, Tabaka Kalınlığının, Toplam Asit Nokta Sayısıyla Değişimi



Şekil 37: 95°C Banyo Sıcaklığında, 15 Dakikalık Kaplama Süresinde, Tabaka Kalınlığının, Toplam Asit Nokta Sayısıyla Değişimi

Tablo 21'de Farklı Toplam Asit Nokta sayısında elde edilen kaplama karakteristikleri hakkında daha önce bilgi verilmişti.

Şekil 36'da; 5 dakikalık sabit kaplama süresinde elde edilen kaplama kalınlıklarıyla, Şekil 37'de de; 15 dakikalık sabit kaplama süresinde elde edilen kaplama kalınlıklarıyla, Toplam Asit Nokta sayısının değişimi görülmektedir.

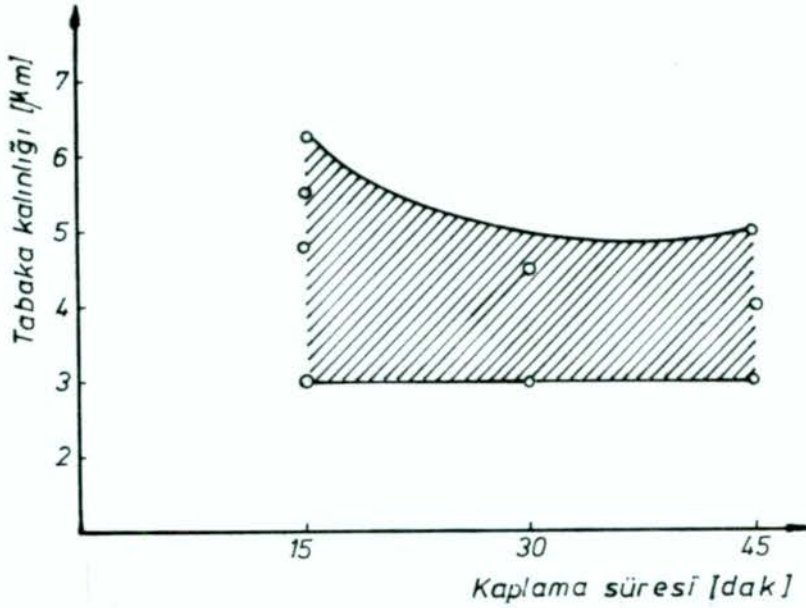
Buna göre; sabit kaplama süresinde elde edilen tabaka kalınlıkları Toplam Asit: 65 Nokta'da maksimum olmaktadır. Bu nedenle kısa sürede istenilen kaplama kalınlığını elde edebilmek için ideal Toplam Asit Nokta sayısı: 65'dir. Bu çalışmada kullanılan Permagine R'i üreten firmanın önerdiği Toplam Asit Nokta sayısı: (60÷80)dir. Fakat üst sınır olan 80 nokta ile çalışıldığında elde edilen kaplama kalınlığı 65 noktaya göre, önemli ölçüde düşmektedir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [μ m]	Ortalama Kalınlık [μ m]
119	55	15	(5.5,6.25,3,4.75)	4.8125
		30	(3 ÷ 4.5)	3.75
		45	(3,4,5)	4

Tablo 22: 11.Gurup Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

11.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 55°C
Toplam Asit : 119 Nokta
Serbest Asit : 28 Nokta
Demir Konsantrasyonu : 0.301 g/l
Fosfatlama Çözeltilisi pH'ı : 2.0
Asit Oranı:Serbest Asit/Toplam Asit: 0.235
Pasivasyon Çözeltilisi Sıcaklığı : 28°C
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu : %26.32
Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu: %5.28
Fosfatlama çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



Şekil 38: 55°C'da, Toplam Asit: 119 Nokta'da Kaplama Süresinin, Tabaka Kalınlığıyla Değişimi

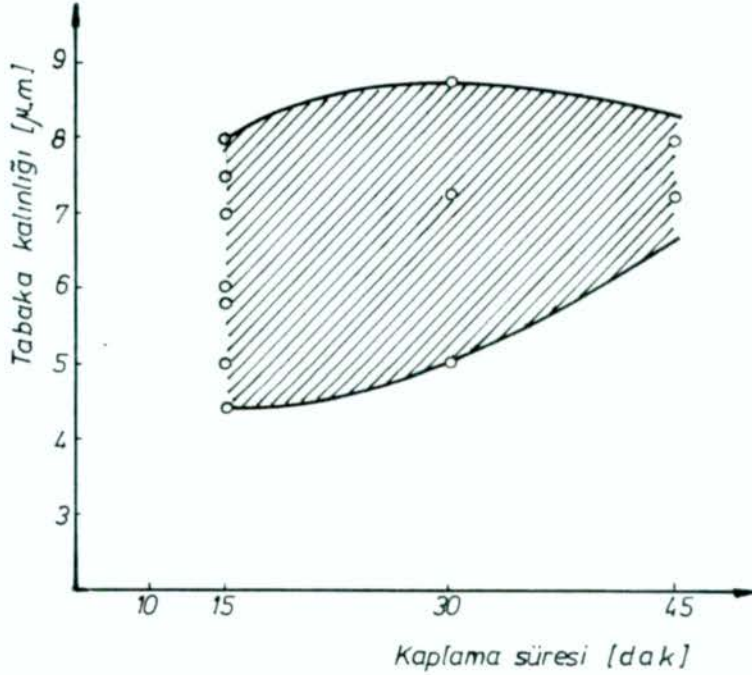
11.Gurup: 55°C'da, Toplam Asit:119 Nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar; Tablo 22, Şekil 38'de görülmektedir.

Bu deneyde Toplam Asit Nokta sayısı çok yüksek bir çözeltiyle, düşük sıcaklıkta çalışılmış, sonuçta oluşan tabakanın üzerinde, kumsu taneler bulundurduğu gözlenmiştir. Tabaka kalınlığının zamanla, küçüğe olsa bir miktar düştüğü saptanmıştır. Kaplama tabakası koyu gri renktedir. Kaplama çözeltisinde yoğun şekilde, beyaz çökelti oluştuğu gözlenmiştir.

Toplam Asit Nokta Sayısı	Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Kalınlığı [µm]	Ortalama Kalınlık [µm]
119	70	15	(5,7,7.5,8), (4.4,5,5.75,6,7)	6.33
		30	(5,7.25,8.75)	7
		45	(7.25 ÷ 8)	7.6

12.Guruba Ait Banyo Kontrolleri :

Banyo Sıcaklığı : 70°C
Toplam Asit : 119 Nokta
Serbest Asit : 26.8 Nokta
Demir Konsantrasyonu : 1.105 g/l
Fosfatlama Çözeltisi pH'ı : 1.7
Asit Oranı: Serbest Asit/Toplam Asit: 0.225
Pasivasyon Çözeltisi Sıcaklığı : 28°C
Dağlama Banyosu Konsantrasyonu : %26.32
Yağ Alma Banyosu Konsantrasyonu: % 5.28
Fosfatlama çözeltisinde 1 g/l Fe talaşı, 0.5 h bekletildi.



Şekil 39: 70°C'da, Toplam Asit 119 Nokta'da Kaplama Süresinin Tabaka Kalınlığıyla Değişimi

12.Gurup: 70°C'da, Toplam Asit: 119 Nokta'da yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar, Tablo 23, Şekil 39'da görülmektedir. Bu deney gurubunda da toplam asit nokta sayısı (60-80 Nokta'ya göre) çok yüksek bir çözeltiy- le , 11.Guruba göre daha yüksek bir sıcaklık değerinde çalışılmış, sıcak- lığın artışıyla tabaka kalınlığınınında arttığı ve hatta optimum değerler arasında kalınlık değerleri elde edildiği gözlenmiştir. Kaplamanın rengi koyu gridir ve yüzeyde kumumsu bir tabaka oluşmuştur. Kaplama çözeltisin- de fazla miktarda beyaz çökelti oluşumu saptanmıştır.

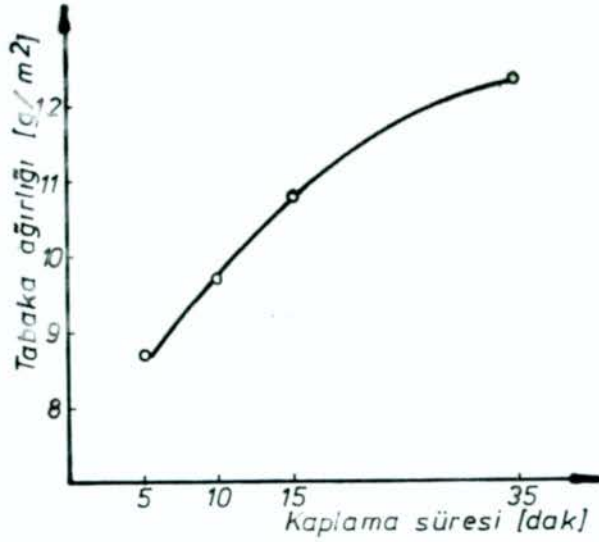
9.4 TABAKA AĞIRLIĞI ÖLÇÜM SONUÇLARI VE İRDELEME

Tabaka ağırlığı ölçüm değerleri Bölüm 9.1.3'de anlatıldığı gibi he- saplanmış olup, deney sonuçları bu kısımda tablo değerleri halinde veri- lecektir.

Sıcaklık [°C]	Kaplama Sü- resi [dak]	Tabaka Ağırlığı [g/m ²]
70	5	8.70
	10	9.70
	15	10.79
	30	12.38

Tablo 24: 70°C'da,Toplam Asit: 65 Nokta,Serbest Asit:14.8 Nokta, Demir Konsantrasyonu 0.1 g/l pH:3.0 Olan Çözeltiye Ait Tabaka Ağırlığı Ölçüm Değerleri

70°C'da, Toplam Asit: 65 Nokta'da yapılan tabaka ağırlığı tayini de- neyleri, Tablo 24, Şekil 40'da görülmektedir. Şekil 40'dan da gözlendiği gibi, tabaka ağırlığı, daldırma süresinin uzamasıyla birlikte artmaktadır. Tabaka ağırlığı artışının daldırma süresiyle değişimi incelenip; Bölüm 2., Şekil 1'le karşılaştırma yapıldığında Şekil 40'da görülen eğrinin formun- dan çözeltinin nitrat tipi hızlandırıcı içerdiği anlaşılmaktadır [2]. So- nuç literatürdeki diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında da doğrulanmakta- dır[13].

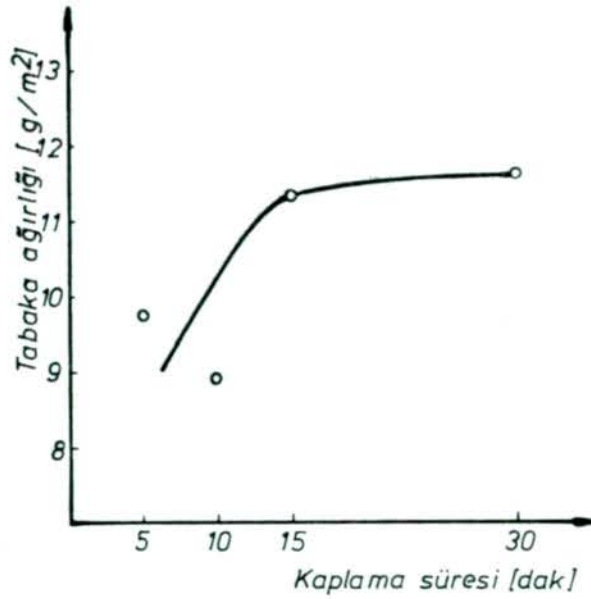


Şekil 40: 70°C'da, Toplam Asit: 65 Nokta, Serbest Asit 14.8 Nokta'da Tabaka Ağırlığıyla, Daldırma Süresinin Değişimi

Bu koşullarda elde edilen kaplama ağırlığı Permadine R'e elde edilecek çinko fosfat kaplama tabakalarının ağırlığı için verilen (15 ÷ 40 g/m²) sınırının alt limitinde olup, banyo sıcaklığı düşük olduğundan, elde edilen kaplamalar kaba kristalli ve açık renklidir.

Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Ağırlığı [g/m]
80	5	9.78
	10	8.89
	15	11.36
	30	11.60

Tablo 25: 80°C'da, Toplam Asit:65 Nokta, Serbest Asit:14.8 Nokta, Demir Konsantrasyonu 0.1 g/l , pH:3.0 Olan Çözeltiye Ait Tabaka Kalınlığı Ölçüm Değerleri

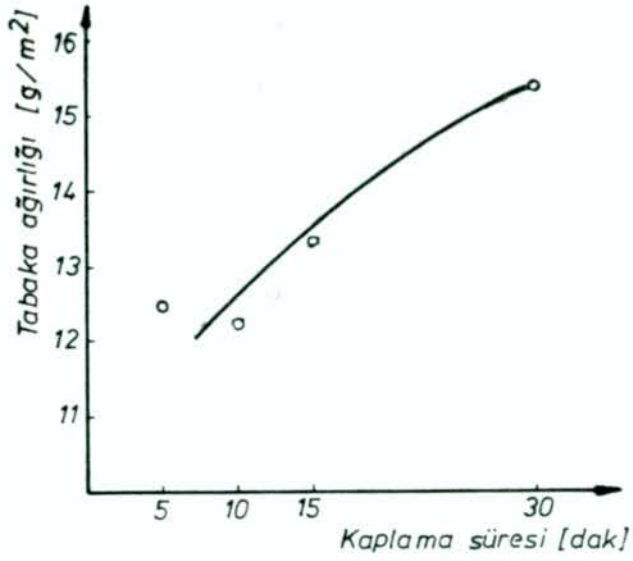


Şekil 41: 80°C'da, Toplam Asit:65 Nokta, Serbest Asit: 14.8 Nokta, Tabaka Ağırlığı-Daldırma Süresi Değişimi

80°C'da, Toplam Asit 65 Nokta'da yapılan tabaka ağırlığı tayini deneylerinin sonucu; Tablo 25, Şekil 41'de görülmektedir. Şekil 40 ile karşılaştırıldığında, sıcaklığın artmasıyla birlikte, tabaka kalınlığının başlangıçta eksponansiyel; daha sonra lineer olarak arttığı ve sonuçta ağırlık artış hızının çok yavaşladığı görülmektedir.

Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Ağırlığı [g/m ²]
90	5	12.43
	10	12.27
	15	13.30
	30	15.44

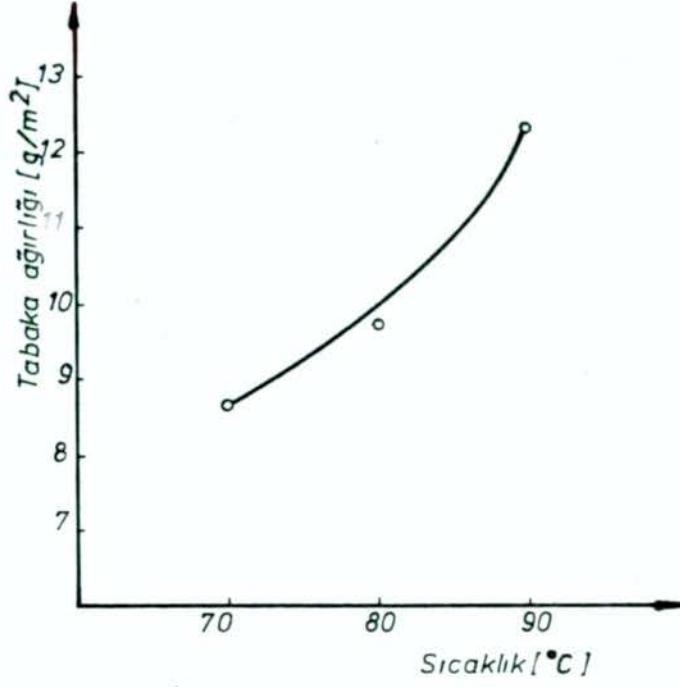
Tablo 26: 90°C'da, Toplam Asit 65 Nokta, Serbest Asit:14.8 Nokta, Demir Konsantrasyonu: 0.1 g/l, pH:3.0 Olan Fosfatlama Çözeltisiyle Oluşturulmuş Tabaka Ağırlıkları Ölçüm Değerleri



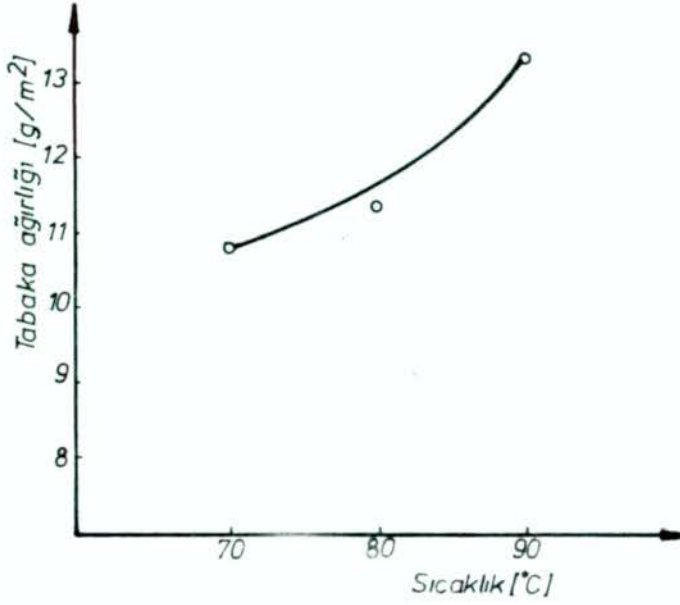
Şekil 42: 90°C'da, Toplam Asit 65 Nokta, Serbest Asit: 14.8 Nokta'da; Tabaka Ağırlığıyla, Daldırma Süresi Değişimi

90°C'da, Toplam Asit 65 Nokta'da yapılan Tabaka Ağırlığı Tayini deneylerinin sonucu; Tablo 26, Şekil 42'de görülmektedir.

Şekil 42'de; bu konsantrasyon ve sıcaklıkla çalışıldığında, ağırlığın düşük sıcaklıklara oranla, daldırma süresiyle daha hızlı şekilde arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla oluşan tabaka ağırlığının artması, literatürde verilen değerlere uymaktadır [13].



Şekil 43: Toplam Asit:65 Nokta'da, 5 Dakikalık Daldırma Süresinde; Tabaka Ağırlığının, Banyo Sıcaklığının Etkisiyle Değişimi

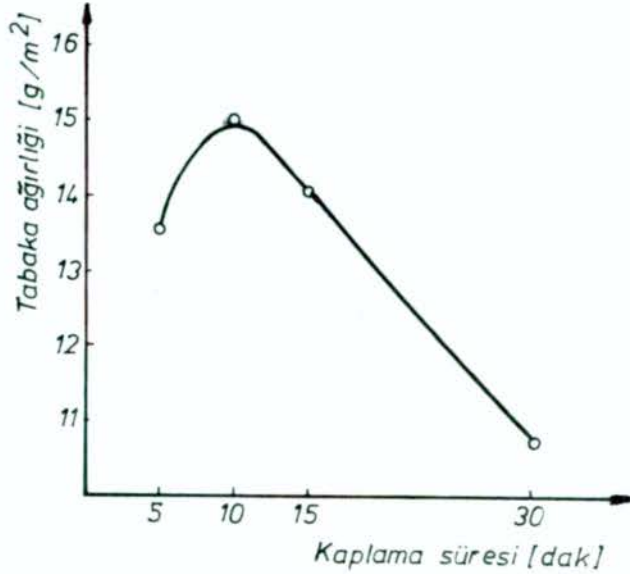


Şekil 44: Toplam Asit:65 Nokta'da, 15 Dakikalık Daldırma Süresinde; Tabaka Ağırlığının, Banyo Sıcaklığının Etkisiyle Değişimi

Şekil 43' ve Şekil 44' de; 5 ve 15 dakikalık sabit daldırma sürelerinde fosfat tabakalarının ağırlığının, banyo sıcaklığının artışıyla birlikte arttığı görülmektedir.

Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Ağırlığı [g/m ²]
70	5	13.59
	10	15.19
	15	14.15
	30	9.86

Tablo 27: 70°C'da, Toplam Asit:73 Nokta, Serbest Asit:19 Nokta, Demir Konsantrasyonu: 0.7 g/l, pH:2.8 Olan Fosfatlama Çözeltisiyle Oluşturulmuş Tabaka Ağırlıkları Ölçüm Değerleri

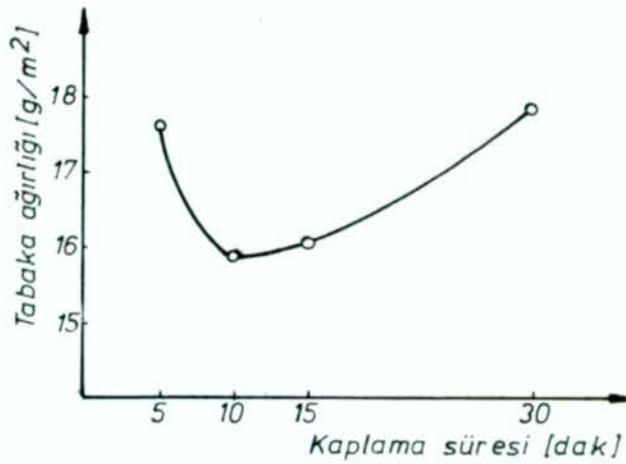


Şekil 45: 70°C'da, Toplam Asit:73 Nokta, Serbest Asit:19 Nokta'da; Tabaka Ağırlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

70°C'da, Toplam Asit 73 Nokta'da yapılan tabaka ağırlığı tayini deneylerinin sonucu;Tablo 27 ve Şekil 45'de görülmektedir.Şekil 45'de de görüldüğü gibi;daldırma süresinin artışıyla,tabaka ağırlığının önce arttığı, daha sonra zamanla azaldığı gözlenmektedir. Bu da,çözeltinin bu çalışma koşullarında dengede olmadığını gösterir.

Sıcaklık °C [C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Ağırlığı [g/m ²]
80	5	17.62
	10	15.87
	15	16.09
	30	17.89

Tablo 28: 80°C'da, Toplam Asit 73 Nokta, Serbest Asit:19 Nokta, Demir Konsantrasyonu : 0.7 g/l, pH:2.8 Olan Fosfatlama Çözeltisiyle Oluşturulmuş Tabaka Ağırlıkları Ölçüm Değerleri

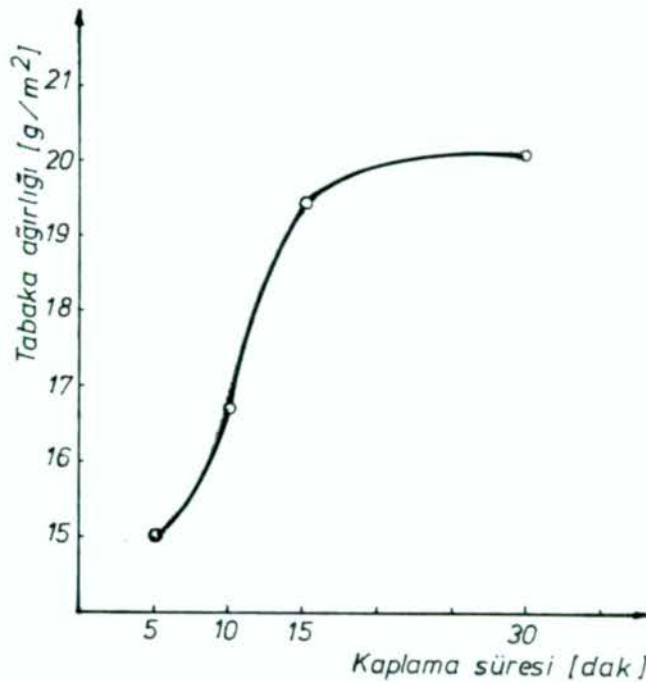


Şekil 46: 80°C'da, Toplam Asit 73 Nokta, Serbest Asit:19 Nokta'da; Tabaka Ağırlığının, Kaplama Süresiyle Değişimi

80°C'da, Toplam Asit 73 Nokta'da yapılan tabaka ağırlığı tayini deneylerinin sonuçları; Tablo 28 , Şekil 46'de görülmektedir. Şekil 46'de görüldüğü gibi; konsantrasyonun yükselmesi ile birlikte, kaplama süresinin artmasıyla, tabaka ağırlığında önce bir düşüş, sonra yükseliş gözlenmiştir. Bu sonuçlardan, banyonun konsantrasyonunun dengede olmadığı, büyük bir olasılıkla, belli süreden sonra, tabakanın çözünmesinden anlaşılmaktadır.

Sıcaklık [°C]	Kaplama Süresi [dak]	Tabaka Ağırlığı [g/m ²]
90	5	15.06
	10	16.75
	15	19.48
	30	20.13

Tablo 29: 90°C'da, Toplam Asit:73 Nokta, Serbest Asit:19 Nokta, Demir Konsantrasyonu : 0.7 g/l, pH:2.8 Olan Fosfatlama Çözeltileriyle Oluşturulmuş Tabaka Ağırlıkları Ölçüm Değerleri



Şekil 47: 90°C'da, Toplam Asit:73 Nokta, Serbest Asit:19 Nokta'da

90°C'da, Toplam Asit: 73 Nokta'da yapılan, tabaka ağırlığı tayini deneylerinin sonuçları; Tablo 29, Şekil 47'de görülmektedir. Şekil 47. den de görüldüğü gibi; tabaka ağırlığının daldırma süresinin artışıyla önce eksponansiyel olarak hızlı bir şekilde arttığı, sürenin uzamasıyla birlikte artış hızının yavaşladığı görülmektedir. Bu deney gurubunda yapılan deneyde, sıcaklık ve toplam asit nokta sayısı; fosfatlama maddesi Permadine R'i üreten firma tarafından verilen değerler (60÷80 nokta, 90÷98°C) arasında kalmaktadır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan anlaşıldığına göre Toplam Asit için verilen alt ve üst sınır değerleri arasında önemli farklar vardır. Ön görülen tabaka ağırlığının (15-40 g/m²) verilen 5÷15 dakikalık kaplama süresinde 65 noktada elde edilemediği görülmektedir.

10. SONUÇLAR

Bu çalışmada; Henkel firmasının üretilen Permadine R çözeltisi kullanılarak Daldırma Yöntemiyle Çinko Fosfatlama yapılmıştır. Patentli çözeltinin bileşiminde bulunan kimyasal maddeleri değiştirme olanağı olmadığından, kimyasal bileşimle ilgili değişkenlerin etkileri incelenememiştir.

Yapılan deneylerde, banyo sıcaklığı, daldırma süresi, fosfatlama çözeltisi konsantrasyonu değiştirilerek, kaplama kalitesi ve kaplama ağırlığı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

İlgili kaynaklarda; korozyondan koruma amaçlı fosfat kaplamalar için banyo sıcaklığı ($90\div 98^{\circ}\text{C}$) arasında verilmektedir[1]. Bu çalışmada değişik şartlarda ($55\div 95^{\circ}\text{C}$) sıcaklıkları arasında, fosfatlama denemeleri yapılmıştır. Düşük sıcaklıklarda yapılan kaplamalar, genel olarak; kalite ve kaplama kalınlığı bakımından yetersiz olmaktadır. Ayrıca kaplama süresiyle, kaplama kalınlığı düzensiz değişimler göstermektedir. Ancak 90°C 'da, uygun kaplama süresinde; yeterli ağırlıkta ve istenilen nitelikte kaplama elde edilebilmektedir. Fosfatlama banyosunun sıcaklığı ($70\div 90^{\circ}\text{C}$ arasında) arttıkça, sabit kaplama süresinde elde edilen, kaplama kalınlığı artmaktadır.

Farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda, konsantrasyonun fazla düşük olması durumunda; istenilen nitelikte bir tabakanın oluşması için, daha uzun bir kaplama süresi gerekmektedir. Konsantrasyonun yüksek olması durumunda ise banyo tabanında çamur oluştuğu gözlenmiştir. Üretici firma tarafından tavsiye edilen, fosfatlama çözeltisi konsantrasyonunu sağlamak için; Toplam Asit Nokta sayısının ($60\div 80$) arasında tutulması gerekmektedir. Fakat literatürde Toplam Asit Nokta Sayısı için verilen değer ($20\div 28$) nokta arasındadır [7].

Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda başarılı bir kaplama için, toplam asit nokta sayısının firmaca verilen sınırlar arasında tutulması gerektiğini doğrulamaktadır.

Banyo sıcaklığı, toplam asit nokta sayısı ve kaplama süresi uygun seçilerek, yüzeyde istenilen ağırlıkta tabaka eldesi mümkündür. Gereğinden fazla kalınlıktaki kaplamalar, kimyasal madde sarfiyatını arttırarak, maliyeti yükseltecektir.

KAYNAKÇA

- [1] Nonmetallic Coating Processes, Phosphate Coating, Metals Handbook, American Society For Metals, Volume 2, Ohio 1964, pp.531-547.
- [2] Phosphatieren, Oxalatieren, Merkblatt 166, Düsseldorf; Auflage,1974.
- [3] Tatlıcı,C., "Fosfatlama", İTÜ Metalurji Fakültesi, M.M.L. Tezi, İstanbul, 1980.
- [4] Çelik Parçaların Fosfatlanması
TS 524, 1.Baskı, Mart,1978.
- [5] Graham,A.K., "Surface Protection and Finishing Treatments-Phosphate Coating Processes", Electroplating Engineering Handbook, Van Nostrand Reinhold Company, Litton Educational Publishing, New York, 1971.
- [6] "Fosfatlama Semineri Notları", Türk-Henkel, Bolu, 1985.
- [7] "Phosphate and Black Oxide Coating of Ferrous Metals", Military Handbook-205 A, July, 1985.
- [8] Parmak,A.I., "Çinko Fosfat ve Siyah Oksit Kaplamalar", Endüstride Pratik Bilgiler, 1020.Ordudonatım Anatamir Fabrika Müdürlüğü,Kayseri, 1984.
- [9] Standart Method of Salt Spray (FOG) Testing ASTM Designation:B 117-73 (Reapproved 1979).
- [10] Gentieu,N.P., "Phosphate Coating for Military Products", Product Engineering, February, 1952.
- [11] Parmak,A.I., "Fosfat Kaplama ve Tekniği Bildirisi", I.Ulusal Üniversite, Sanayii İşbirliği Sempozyumu, Kayseri, 1985.

- [12] "Metal Sanayiinde Kullanılan Satih Hazırlama Maddeleri",
Henkel-Collardine Serisi, Broşür.
- [13] Gabe,D.M., "Phosphating", Principle of Metall Surface Treatment
and Protection, Materials Science and Technology, Volume 28,
Second Edition, London,1978.
- [14] Simons,E.N., "The Phosphate Coating of Steel", The Surface
Treatments of Steel, Sir Isaac Pitman and Sons Ltd., London,
pp.109-134