

# **Çinko-Alüminyum Alaşımından Üretilmiş Döküm Parçalarının Korozyon Direncine Bakır Kaplama Proseslerinin Etkisi**

B. Deniz POLAT<sup>1,\*</sup>, I. Servet TIMUR<sup>1</sup>, Özgül KELES<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İSTANBUL*

*Başvuru: 06.08.2013 Kabul: 02.09.2013*

## **ÖZET**

Çinko-Alüminyum alaşımlarından üretilen parçaların daha uzun süre, daha verimli kullanımları için farklı yüzey işlemlerine tabi tutulmaktadır. Elektrokimyasal yüzey işlem prosesleri işletim kolaylıkları ve seri üretime uygunlukları sebebiyle bu amaç için kullanılan alternatif uygulamalar arasında dikkat çekici konuma sahiplerdir. Çinko-Alüminyum alaşımlarından üretilen döküm parçalarının yüzeyine yapılan elektrokimyasal kaplamaların, parça yüzeyine iyi yapışması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ara katman olarak elektrolitik bakır kaplama bu amaçla sıkça tercih edilmektedir. Bu çalışmada ara katman uygulamalarında en sık kullanılan asidik ve siyanürsüz alkali bakır filmlerinin özellikleri incelenmiş; Çinko-Alüminyum alaşımlarından üretilen döküm parçalarının üzerine bakır ara katmanı atıldıktan sonra farklı kaplamalar (krom, nikel, lak) uygulanarak elde edilen sekiz adet ürünün (kapı kolu) korozyon davranışı, ASTM B117 standartlarına uygun olarak test edilmiştir. İncelemeler sonucunda, ürün sadece bakır ile kaplandığında malzemenin korozyon direncinin gelişmediği gösterilmiştir. Bakır filminin ara katman olarak uygulandığı durumda ise, bakır kaplama çözeltisinin özelliklerine bağlı olarak filmin yapısında değişiklikler olduğu ve buna bağlı olarak korozyon özelliklerinin de değiştiği ortaya konmuştur. En yüksek korozyon direncinin lak kaplı numuneden elde edildiği, ilk film olarak siyanürlü bakır filmi uygulandığı takdirde ise korozyon direncinin daha da arttığı görsel sonuçların yanı sıra Raman ve EDS analizleriyle de çalışma kapsamında doğrulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Çinko-Alüminyum alaşımları, korozyon direnci, beyaz tuz testi, elektrolitik kaplamalar.

## **ABSTRACT**

Different surface treatment processes are applied on cast piece made of zinc-aluminum alloys in order to increase their service life and improve their effective use. Among the alternatives, electrochemical coating process becomes remarkable due to its practical use and its suitability for mass production. Different processes are used in order to increase the adhesion of the electrochemically deposited film to the cast piece made of zinc-aluminum alloys. Electrochemical deposition of copper as "inter-layer" is mostly used for this purpose. In this

\*Gönderen yazar, e-posta: b.denizpolat@gmail.com

study, the properties of acidic and cyanide electrolytic copper coating process which can be applied both as bond/barrier/intermediate coat are deeply investigated; then 8 samples (door handles) made of zinc aluminum alloys subjected to various coatings (chrome, nickel, lacquer) with copper intermediate layer were tested according to ASTM B117. The evaluation of the samples' salt spray test results proves that when the Cu film is on top the corrosion resistance of the sample is very low and when the Cu film is deposited as intermediate layer, depending on the electrolyte composition, the film properties change as well as its corrosion resistance. The results show that the lacquer-coated piece has the highest corrosion resistance, and the existence of the cyanide copper coating as intermediate layer improves the corrosion resistance of the piece; which is justified by visual inspections as well as the EDS and RAMAN analyses within the text.

**Key words:** Zinc-aluminum alloy, corrosion resistance, salt spray test, electrolytic coatings.

## 1. GİRİŞ

Saf çinkoya alüminyum ve bakır ilavesi ile elde edilen çinko-alüminyum alaşımları seri üretime uygunlukları, düşük boyutsal toleransları, yüksek korozyon dirençleri, düşük döküm sıcaklıklarında yüksek metalik akışkanlıkları, proseslerde sağladıkları uzun kalıp ömürleri ve nihai ürün eldesinde gösterdikleri üstün şekil alabilme özellikleri nedeniyle başta otomotiv, beyaz eşya ve yapı sektörleri olmak üzere spor aletleri, oyuncaklar, hırdavat, dekoratif parçalar, ara bağlantı elemanları gibi farklı ürünler için üstün özellikler taşımaktadırlar ve bu nedenle yaygın olarak kullanılmaktadır [1-2].

Günümüzde çinko-alüminyum alaşımlarından üretilen ürünlerin performanslarını arttırmak ve kullanım alanlarında daha uzun süre servis vermelerini sağlamak amacıyla, farklı yüzey işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemler içerisinde elektrokimyasal prosesler, yatırım maliyetlerinin ve enerji tüketimlerinin düşük olması, seri üretime uygunlukları ve "kısmen" kolay kontrol edilebilir olmaları sebebiyle sıkça tercih edilmektedirler [3]. Temelde çinko-alüminyum alaşımlarından üretilen döküm parçalarına ön kaplama katmanı olarak elektrolitik yöntemle bakır kaplanması yaygın olarak uygulanmaktadır. Bakır kaplama banyoları sahip oldukları yüksek kaplama verimliliklerine bağlı olarak çok karmaşık yüzey özelliklerine sahip parçaları bile homojen kalınlıkta kaplayabildiklerinden, endüstriyel anlamda önemli bir kullanım payına sahiptirler. Bakır ince filmler yüksek elektrik/ısı iletkenlikleri, üstün yapışma ve korozyon dirençlerinin yanı sıra dekoratif olmaları nedeniyle de sıkça tercih edilmekte olup, sahip oldukları düşük termal genleşme katsayıları sayesinde özellikle çinko-alüminyum alaşımlarından döküm yöntemi ile üretilmiş malzemelerin kaplamasında ara film tabakası olarak da kullanılmaktadırlar. Kaplanan ana malzeme ile üst film arasında oluşabilecek termal çatlamaları engelleyen bakır filmi, kaplanan metalde bulunan basit hataları da kapatarak kendinden sonraki kaplamanın verimliliğini de arttırmaktadır [3-5].

### 1.1. Çinko-Alüminyum Alaşımları Üzerine Elektrolitik Bakır Kaplama

Bakır, çinko-alüminyum alaşımlarından üretilmiş parçalar üzerine asidik veya alkali ortamda kaplanabilir. Kaplama proseslerinden alkali siyanürlü ve asitli bakır kaplama prosesleri, uygulama avantajları nedeniyle

endüstriyel anlamda diğer proseslere nazaran ön plana çıkmaktadırlar.

Tablo1'de farklı tip kaplama proseslerine ait temel parametreler verilmiştir.

Siyanürlü bakır kaplama prosesi, 1970'lerden önce çok sık kullanılmış olmasına rağmen, çevre koruma yasalarındaki düzenlemelerden sonra kullanımı azalmıştır. Temelde ara kat olarak kullanılan bu uygulama, kendinden sonra gelecek kaplama filminin yapışma özelliğini geliştirirken, altlık metale de ekstra bir koruma sağlamaktadır. Malzemenin lehmlenebilirliğini arttırmasının yanı sıra işlenebilirliğini de arttırmaktadır [7]. Kaplama sırasında serbest siyanür bulunması filmin yapışma özelliğini arttırdığı, bakır anodun daha düzenli çözünmesini sağladığı için çok önemlidir. Pratikte verim arttırmak için serbest siyanür yerine bazı banyolarda kompleks yapıcı olarak tartarat da eklenmektedir [7].

Asitli bakır kaplama prosesinin ilk uygulamalarında ise sülfürik asitli çözeltilerden ( $Cu^{+2}$ ) altlık yüzeyine bakır biriktirme tercih edilirken, ilerleyen zamanlarda nitratlı, oksalatlı, asetatlı, florosilikatlı ve klorürlü ( $Cu^{+1}$ ) bir çok farklı asidik elektrolitten de kaplama yapılmıştır. Son zamanlarda ise sülfat-oksalat-borikasit, sülfat-oksalat, klorür ( $Cu^{+1}$ ), klorür sodyum tiyosülfat gibi organik asitli çözeltiler ( $Cu^{+1}$ ) denenmekte olup, günümüzde sektörel anlamda sülfatlı ve floroboratl çözeltiler sıkça tercih edilmektedir [8].

Asitli bakır kaplama nikel, krom kaplamalarında bağlayıcı film (altlık) olarak kullanılmaktadır. Çinko-alüminyum alaşımından üretilmiş parçalar içinse asitli bakır filminden önce siyanürlü bakır kaplama uygulanmalıdır.

Geçmişte yapılan çalışmalar incelendiğinde, çinko-alüminyum alaşımı üzerine uygulanan bakır kaplamanın tek başına yüksek korozyon direnci sağlamadığı görülmüştür [8]. Bu yüzden uygulanan elektrolitik bakır ara filminden sonra genelde numune üzerine nikel ve krom kaplama, gerekli görüldüğü durumlarda da elektroforetik dönüşüm kaplamaları uygulanarak nihai ürünün korozyon direncinin ASTM B117 standartlarına uygun olması sağlanmaktadır [9].

Tablo.1 Farklı elektrolitik bakır kaplama proseslerinin kaplama parametrelerinin kıyaslanması [3].

	<b>Asitli Bakır</b>	<b>Siyanürlü Bakır</b>	<b>Alkali Bakır</b>	<b>Pirofosfat Bakır</b>
<b>Anot</b>	En az elektrolitik bakır kalitesinde olmalı	En az elektrolitik bakır kalitesinde olmalı	OFHC veya EPT 110	OFHC
<b>A/K yüzey alan oranı</b>	3:1	3:2	1.5:1	1:1-2:1
<b>Sıcaklık</b>	32-43°C	60-80°C	38-65°C	50-60°C
<b>Karıştırma</b>	Hava ile	Mekanik ve/veya hava	Çözelti formülasyonuna bağlı (genelde hava ile)	Hava ile (1-1.5m <sup>3</sup> /dak)
<b>Elektrolit Bileşenleri</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 45-90g/lit CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O , 200-250g/lit Organik katkıları	CuCN 75 g/lit NaCN 102 g/lit KCN 136 g/lit NaOH 15 g/lit Organik katkıları	5-14g/lit Cu <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup> 22-38 g/lit P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-1</sup> 150-250 g/lit NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 5-10 g/lit NH <sub>3</sub> 1-3 g/lit (HPO <sub>4</sub> ) <sup>-2</sup> azami 113 g/lit Organik katkıları
<b>Voltaj</b>	0,2V	0,75-4V	2-12V	
<b>Katot akım yoğunluğu</b>	16-22A/dm <sup>2</sup>	1-11A/dm <sup>2</sup>	0,5-3,0A/dm <sup>2</sup>	1-8A/dm <sup>2</sup>

Tablo 2. Çinko-Alüminyum alaşımının kimyasal analiz sonuçları (%ağ).

Al	Cu	Fe	Pb	Cd	Mg	Mn	Ni	Sn	Zn
1,5155	0,4602	0,0011	0,0044	0,009	0,0191	0,0012	0,0069	<0,0005	97,9816

### 1.2. Bakır Kaplanmış Çinko-Alüminyum Alaşımından Üretilmiş Parça Üzerine Nikel-Krom Kaplamalar

Bu kaplamalar özellikle ev eşyalarında sıkça tercih edilirler [10]. İlk aşamada bir sonraki banyonun yüksek asitlik oranından kaynaklanan çözünme riskinden korunmak için döküm parçası üzerine son derece hızlı olarak siyanürlü bakır kaplama uygulanır. Kalın bakır kaplama ise asitli banyolarda uygulanarak yüzeyin daha homojen kaplanması ve parçanın yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması sağlanır. Bu işlemin hemen ardından parça bir veya birden çok nikel katmanı ile kaplanır. Son olarak da nikel kaplama üzerine krom kaplama uygulanarak, yüzeye gümüş gibi parlak görüntü verilmesi sağlanır [11]. Krom filmi sayesinde parçanın sadece korozif özellikleri geliştirilmez, mekanik özellikleri açısından da (aşınma ve erozyon direnci) üstünlük sağlanır [12].

### 1.3. Elektroforetik Kaplama

Solvent bazlı organik kaplamalar daldırma/spreyleme yoluyla parça üzerine uygulanırken, suda homojen olarak çözülebilen özellikteki organik kaplamalar ise elektroforetik kaplama adı verilen yöntemle metal yüzeyine biriktirilebilirler. Bu yöntemde akım ile negatif yüklü metal üzerine, çözelti içerisinde bulunan yüklü iyonlar çekilerek kaplamanın oluşması sağlanır [13-14]. Bu yöntem, genelde son kaplama katmanı için uygulanır ve nihai ürünün korozyon direncini artırır.

## 2. YÖNTEM

Çalışmada izlenen ön hazırlık işlem adımları Şekil 1’de verilmiştir. Bu çalışma kapsamında endüstriyel olarak aynı basınçlı döküm parametreleri ile çinko-alüminyum alaşımı kullanılarak üretilmiş sekiz adet kapı kolu numunesi kullanılmıştır. Kapı kollarının üretildiği alaşıma ait optik emisyon spektrometresi ile yapılan kimyasal analiz sonucu Tablo2’de verilmiştir.

Çalışmada izlenen ön yüzey hazırlama işlemleri Şekil 1’de ve deney akışı ise Şekil 2’de verilmiştir.

Zımparalama, cilalama, sıcak yağ alma işlemleri sonrasında numunelere ultrasonik yıkamanın gerçekleştirildiği banyoda (50-60°C sıcaklıkta) 2 dakika süre ile kaba yağ alma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemle döküm parçasının kalıptan kolay çıkması için uygulanan yağ esaslı kalıntılar numunelerin yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra numunelere 7V doğru akım kaynaklı gerilim altında ve 20s süre ile elektrikli yağ alma işlemi uygulanmıştır. Yağ alma işlemlerinden sonra durulanan numuneler, hacimce %20 sülfürik asit içeren banyodan geçirilerek yüzeylerinde bulunan ince oksit filmi giderilmiştir.

Yüzey temizleme işlemleri sonrası iyice durulanan numuneler, daha önce planlanan tasarıma uygun olarak (bakınız Tablo 3) siyanürlü bakır, asitli bakır, nikel, krom ve lak kaplama proseslerinden biri veya bir kaçını kullanarak kaplanmışlardır.

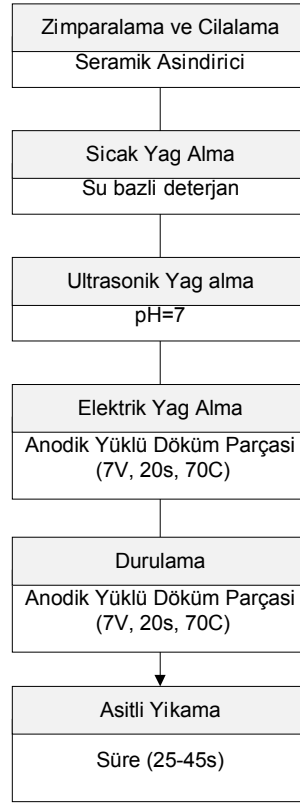
Siyanürlü bakır, asitli bakır ve nikel kaplama proseslerine ait proses parametreleri Tablo 4’de özetlenmiştir.

Krom dönüşümlü kaplama prosesi ise 35°C kromik asit (% 20 hacimce) ve sülfirik (% 8 hacimce) asitten oluşan banyo içerisine numunenin 8 saniye daldırılmasıyla elde edilmiştir.

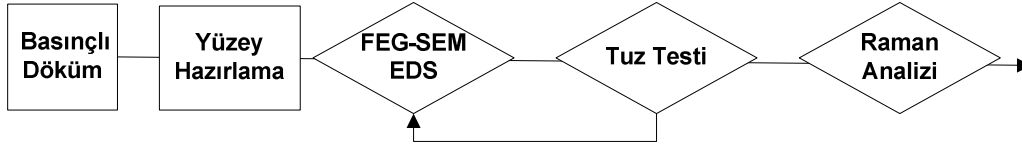
Son olarak katodik yüklenerek gerçekleştirilen elektroforetik kaplama ise 3 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğu altında 1,5 dakika yapılan kaplama sonrası fırında 150°C de 30 dakika pişirilerek elde edilmiştir.

Kaplamalar yapıldıktan sonra 8 adet numuneye ASTM B117 standartlarına uygun olarak tuz testi yapılmıştır (B117-03). Her numunenin tuz testi sonrasındaki yüzey kalitesi 24 saatte bir fotoğraflanmış ve deneyler 223 saat boyunca sürdürülmüştür.

Tuz testinden önce ve sonra numunelerden bir parça hassas kesici elmas diskle kesilip 320, 600, 800, 1200 ve 2500 numaralı zımpara kağıtları ile zımparalanıp 1µm’luk alümina ile parlatılmışlardır. Parlatılmış yüzeyler %6’lık nital çözeltisinde 5 saniye dağlandıktan sonra numunelerin test öncesi ve sonrası kesit görüntüleri FEG-SEM (JEOL 7000) ile incelenmiştir (Şekil 3).



Şekil 1. Deney numunesine uygulanan ön temizleme işlemleri



Şekil 2. Deney akışı.

Tablo 3. Çinko-alüminyum alaşımdan dökülmüş parçalarına uygulanan kaplamalar.

Numune	Siyanürlü Bakır	Asitli Bakır	Nikel	Krom	Lak
1	1 Katman 2 Katman				
2	1 Katman 2 Katman		3 Katman		
3	1 Katman 2 Katman		3 Katman	4 Katman	
4	1 Katman 2 Katman		3 Katman	4 Katman	5 Katman
5	1 Katman	2 Katman			
6	1 Katman	2 Katman	3 Katman		
7	1 Katman	2 Katman	3 Katman	4 Katman	
8	1 Katman	2 Katman	3 Katman		4 Katman

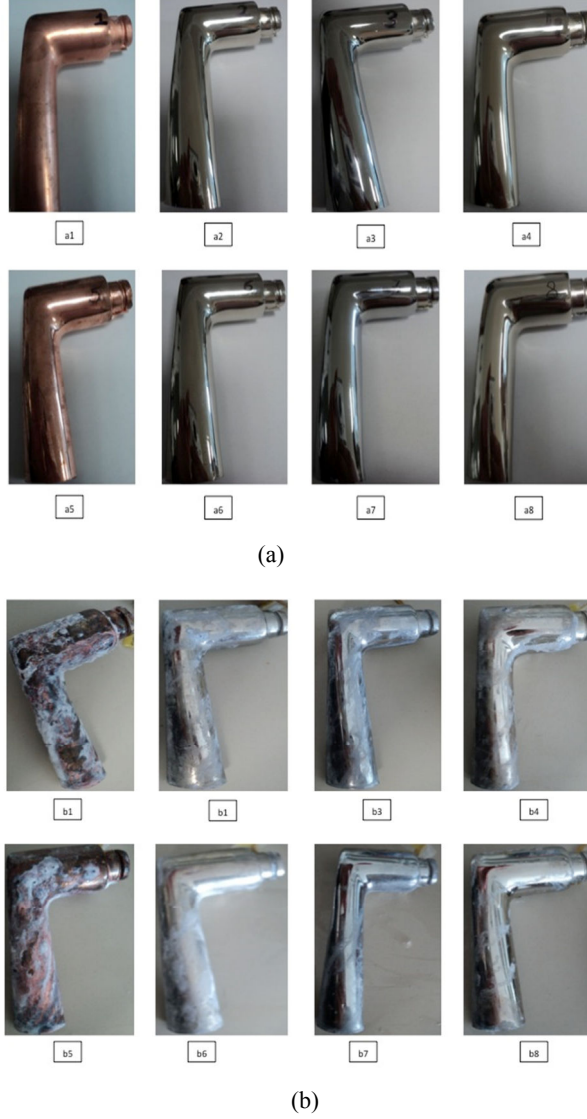
Tablo 4. Kaplama proseslerine ait işletme parametreleri.

	Siyanürlü Bakır Kaplama Prosesi	Asitli Bakır Kaplama Prosesi	Nikel Kaplama Prosesi
Sıcaklık (°C)	60	25	60
Akım yoğunluğu (A/dm <sup>2</sup> )	3	3	3
Karıştırma	Mekanik	Hareketsiz	Çok yavaş mekanik
Anot	Elektrolitik bakır	Elektrolitik bakır	Elektrolitik nikel
Süre (dk)	10	15	10

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çinko-alüminyum alaşımından üretilmiş ve Tablo 3'te belirlenen deney tasarımı uygun olarak kaplanmış 8 adet kapı

kolonun tuz testi öncesinde (a) ve sonrasında (b) alınan görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. (a)Numunelerin tuz testi öncesi ve, (b)Numunelerin tuz testi sonrası görüntüleri

Test sonrasında yüzeydeki filmin analizi için (micro-Raman spectroscopy (LabRam 800, Horiba Scientific, JobinYvon, France)) ve EDS (Oxford) analizleri uygulanmıştır. Aynı voltaj ve sürede numunelere uygulanan EDS analizleri yarı kantitatif bir yöntem olup, filmdeki elementlerin atomik konsantrasyonunu belirtirken, oluşan muhtemel oksit bileşimleri Raman analizinden elde edilen pikler ile doğrulanmış, test öncesi ve sonrasında alınan kesit görüntüleri ile yapılan analizler desteklenmiştir [13].

Şekil 4 de kaplanmış 8 adet kapı kolunun tuz testi öncesi ve sonrası boyuna kesitlerinden elektron mikroskobu ile alınan mikro yapı görüntüleri verilmiştir. (Hazırlanan 8 adet numuneye uygulanan kaplamaların kalınlıkları aynı olmadığından, detaylı incelemeler ancak farklı büyütme oranları ile alınan görüntüler üzerinden yapılmıştır. Olabilecek muhtemel karışıklığın önlenmesi için bu yüzden kesit görüntülerinde kalınlıklar belirtilmiştir.)

Tuz testi öncesi ve sonrasında numunelerin kaplama kalınlıklarında gerçekleşen değişimler incelendiğinde; 1 no'lu siyanürlü bakır kaplanmış numune üzerindeki tuz testi öncesi bakır filminin kalınlığı 11,53  $\mu\text{m}$  iken kaplama sonrası kalınlığının 13,97  $\mu\text{m}$  olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin oksitlenen bakır kaplamanın hacimce artışı olarak açıklanabilir. Siyanürlü bakır üzerine nikel kaplanmış 2 no'lu numunenin üzerindeki filmin değişimi incelendiğinde ise tuz testi sonrası bakır filminin kalınlığının azaldığı nikel filminin kalınlığının ise arttığı gözükmemektedir. Bu beklenmedik sonuç numune üzerine işletme şartlarında uygulanan kaplama işlemleri sonrası elde edilen filmin kalınlığının bütün numune yüzeyi boyunca homojen olmamasına bağlı olarak açıklanabilir. Bu kaplama kalınlığının düzensizliğine bağlı olarak test öncesi ve sonrası elde edilen kalınlıklarda uyumsuzluk gözlenmiştir. İncelemelerde karşılaşılan bu durum diğer numunelerde de (3, 4, 5, 6, 7 ve 8 no'lu) gözlenmiştir.

Tuz testi öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri (Şekil 3a-3b) yanı sıra yüzeylerden alınan EDS (Tablo 5) ve Raman (Şekil 4) analizleri ile tuz testi sonrası, oksit filmlerinin içeriklerindeki değişimlerin korozyonu nasıl etkilediği incelenmiştir.

Siyanürlü bakır banyosunda kaplanmış (1 no'lu) numunenin test öncesi görüntüsü kısmen daha mattır (Şekil 3a1). Tuz testi sonrası (223 saat) numune yüzeyinin görüntüsü incelendiğinde ortamdaki nem ve  $Cl^-$  iyonlarının etkisiyle bakır yüzeyinde korozyonun gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 3b1).

Elde edilen kaplamanın özellikleri siyanürlü bakır kaplama üstüne asitli bakır ile kaplanan 5 no'lu numuneye ait test öncesi (Şekil 3a5) görüntüleri ile kıyaslandığında asitli bakır kaplamanın çekirdeklenme - büyüme mekanizmasının farklı olması sebebiyle test öncesi parlak görünüm sergilediği görülmüştür. Test sonrasında da (Şekil3b5) 5 no'lu numune yüzeyindeki oksit filmin (beyaz-yeşil) siyanürlü bakır kaplı (1 nolu) kapı kolu numunesine göre daha kalın olduğu açıkça görülmektedir (Şekil3b2).

Bu çıkarım, test sonrası numunelere uygulanan EDS analizinden (Tablo 5) elde edilen verilerle de uyumludur. Siyanürlü bakır yüzeye daha iyi yapıştığından 1 no'lu numunenin oksit filmi içerisindeki Zn miktarı (%0,001) 5 no'lu numunenin test sonrası oksit filmi içerisindeki Zn miktarından (%0,03) daha azdır. Ayrıca yine EDS analizleri göstermektedir ki, 5 numaralı kapı kolunun oksit filmine nazaran 1 numaralı numuneye ait oksit filminde daha az bakır (%66,49 Cu) ve daha yüksek oksijen (%33,50 O) varlığı tespit edilmiştir. Bu da oksit filminin içeriğindeki bakırın  $Cu_2O$  ve  $CuO$  formunda bulunabileceğini göstermektedir [3].

Test sonrası 1 ve 5 no'lu numunelere uygulanan Raman analizinde, yüzeylerde  $Cu^{+1}$  ve  $Cu^{+2}$  varlığını görülmüştür.

Siyanürlü bakır kaplama üzerine nikel kaplı 2 no'lu numune ile önce siyanürlü bakır kaplama sonra asitli bakır kaplama uygulanıp üzerine nikel kaplı 6 no'lu numunenin korozyon davranışı incelendiğinde, 2 no'lu numunenin test öncesi oluşmuş filminin 6 no'lu numunenin filminden daha koyu renkte olduğu görülmektedir. Test sonrası oksit filmleri incelendiğinde (Şekil 3b2, 3b6) ise her iki numune için de nikel kaplamanın, parça üzerinde gerçekleşen korozyonun hızını oldukça yavaşlattığı görülmektedir. Bu örneklerin EDS analizlerinde (Tablo 5) sırasıyla %4,56 ve %3,40 oksijen bulunması ve elde edilen sonuçlar sadece bakır kaplı numunelerle (1 ve 5 no'lu) ile kıyaslandığında ise korozyon hızının nikel kaplama ile yavaşladığı açıkça doğrulanmaktadır.

Diğer taraftan iki kaplama arasında, oksijen miktarının 6 no'lu numunede (Şekil 4) daha az olması, siyanürlü bakır kaplamanın çinko-alüminyum alaşımı üzerine uygulanan filmin yapışma özelliğini de arttırdığı söylenebilir. Genelde ikinci kat olarak

uygulanan asitli bakır kaplamanın ise çekirdeklenme ve büyüme mekanizmasının siyanürlüden farklı olması sebebiyle daha sonradan uygulanacak olan nikel filmi için daha çok çekirdeklenme noktası meydana getirerek nikel filmin yüzeyinde korozyona karşı daha iyi koruma sağladığı için korozyon hızını yavaşlattığı yorumu yapılabilir. 2004 yılında Mishra ve arkadaşları da yaptıkları çalışmada kaplamaya ait tane boyutunun, numunenin korozyon direncine direk etki ettiğini belirtmişlerdir [15].

Dönüşüm kaplamalarının korozyon direncine etkisini daha iyi anlamak için siyanürlü bakır üzerine nikel, daha sonrada krom ile kaplanmış 3 nolu ve siyanürlü bakır kaplama üzerine asitli bakır ve ardından nikel ve son aşamada krom ile kaplanmış 7 no'lu numunelere ait görüntüleri incelendiğinde; test öncesi numunelerin yüzey kalitelerinde görsel olarak fark edilir bir ayrıcalık olmadığı görülmektedir (Şekil 3a3, 3a7). Test öncesi numunelerin görüntülerinde fark edilir bir ayrıcalık olmamasına rağmen, test sonrası 7 no'lu numunenin korozyon direncinin 3 no'lu numuneye kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 3b3, 3b7).

Bu sonuç 7 no'lu numune üzerinde oksijen miktarını (%10,37) 3 no'lu numune üzerindeki oksijen miktarından (%14,48) daha az olduğunu gösteren EDS analizleri ile de desteklenmektedir.

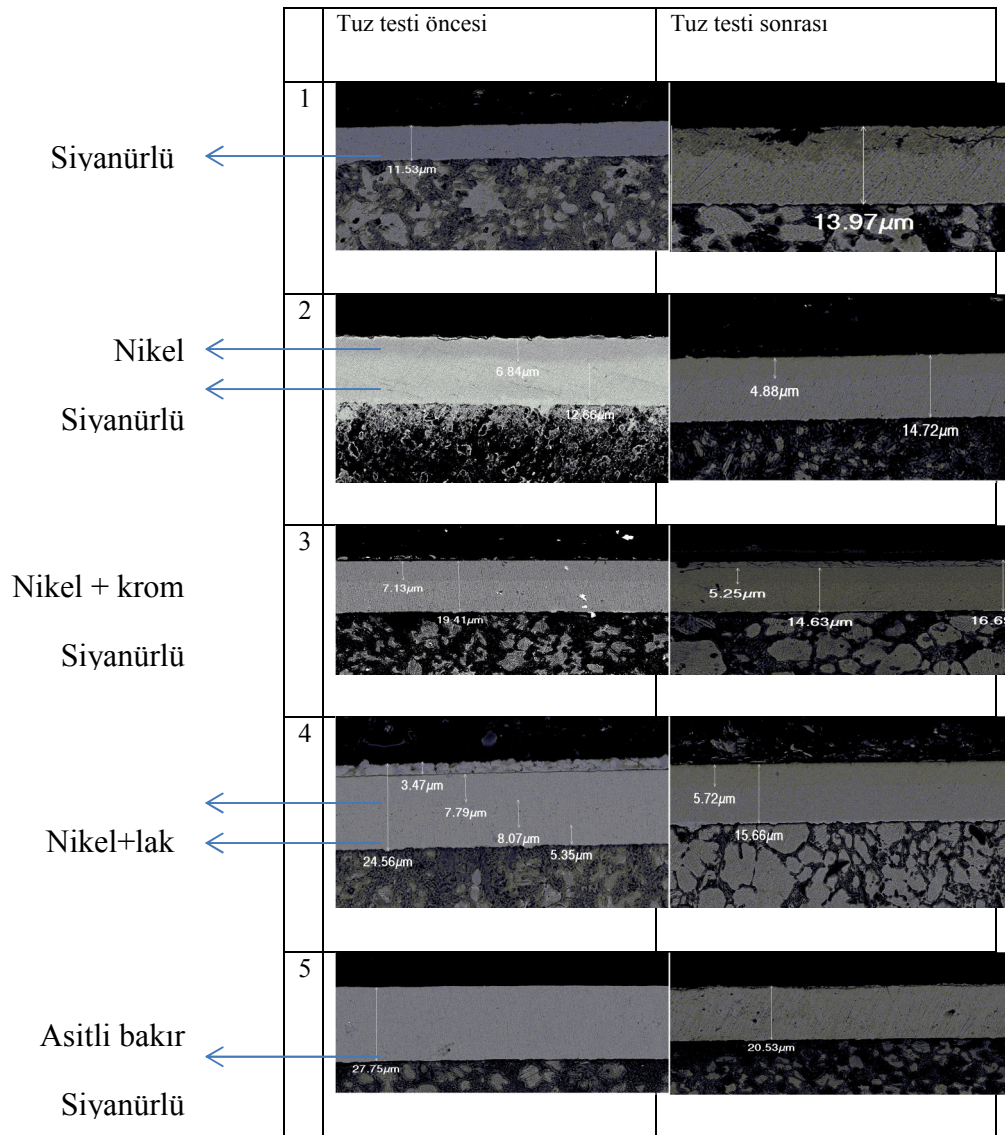
3 ve 7 no'lu numunelerin test sonrası oksit filmlerinin içeriğindeki oksijen miktarının 2, 4, 6 ve 8 no'lu numunelere nazaran daha yüksek olmasının nedeni, yüzeyde bulunan kromun, tuz testinde korozyona uğrayarak yüzeyde suda çözünmez oksit ( $Cr_2O_3$ ) formuna dönüşmesidir. Zhao ve arkadaşları da krom kaplama prosesinin korozyon direncine etkisi incelemek için alüminyum alaşımları üzerine farklı kaplamalar yapmıştır. İnceleme sonucu elde edilen bulgular yaptığımız açıklamaları desteklemiş, geri dönüşümsüz  $Cr_2O_3$  oluşumunun korozyon hızını azalttığını kanıtlamıştır [16].

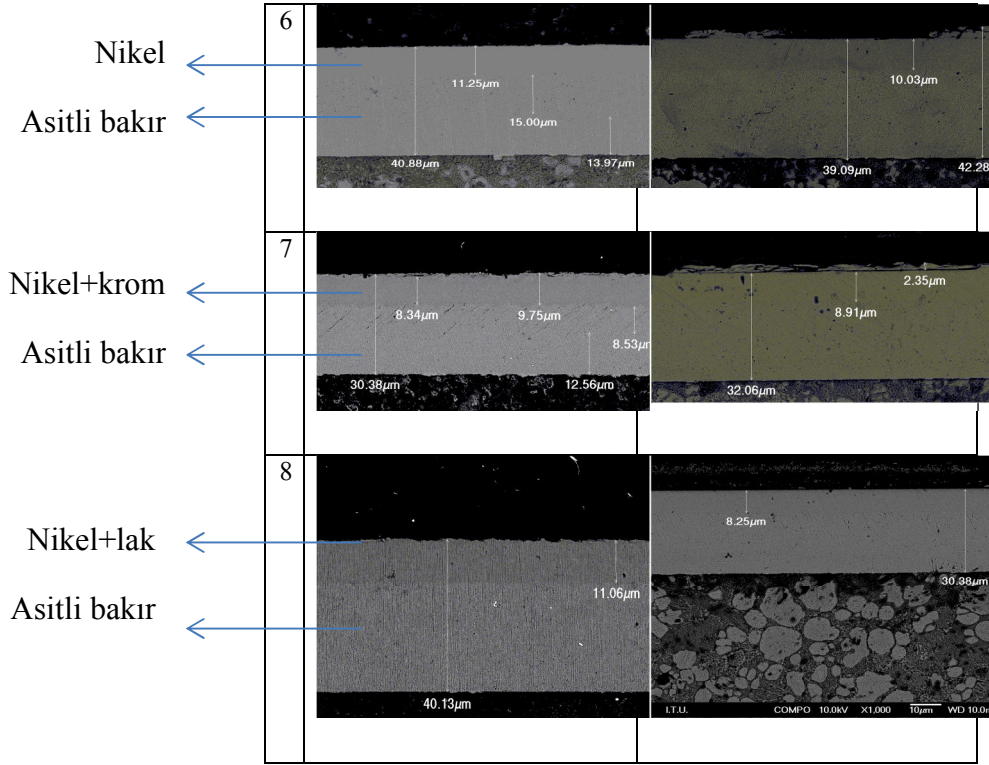
Son olarak, siyanürlü bakır, nikel, krom ve lak ile kaplı çok katmanlı 4 nolu örnek ile siyanürlü bakır, asitli bakır, nikel ve son olarak lak kaplı 8 no'lu numunelere ait oksit filmleri incelendiğinde; en yüksek korozyon direncinin bu numunelerde elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar son kat olarak uygulanan lak işleminin korozyon direncini arttırdığını kanıtlamaktadır. Fakat 8 no'lu numunenin tuz testi sonrası analizi ile 4 no'lu numuneye ait test sonrası filmin EDS analizleri incelendiğinde 8 numaralı filmde oksijen miktarının oldukça az olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuç, 4 ve 8 numaralı numunelere uygulanan kaplama işlemleri göz önüne alındığında ise, korozyon direnci açısından lak öncesi krom kaplamanın çok büyük bir önem taşımadığı, korozyon direncinde en önemli katmanın ilk katman olarak uygulanan filmin altlık malzemeye iyi yapışmasına daha fazla bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.



Tablo 5. Tuz testi sonrası numune yüzeyinde bulunan oksit filmin EDS ile elde edilen atomik bileşimi. (%)

No	O	Cr	Ni	Cu	Zn
1	33,50	-	-	66,49	0,01
2	4,56	-	90,59	4,85	-
3	14,58	0,87	75,47	9,09	-
4	6,96	-	89,63	3,41	-
5	25,07	-	-	74,71	0,03
6	3,40	-	90,80	4,90	-
7	10,37	0,97	82,40	6,26	-
8	1,39	1,93	96,67	-	-





Şekil 4. Kaplanmış 8 adet kapı kolunun tuz testi öncesi ve sonrası boyuna kesitlerinden elektron mikroskobu ile alınan mikro yapı görüntüleri verilmiştir.

## SONUÇLAR

Bakır filmlerin korozyon dirençleriyle ilgili geçmişte yapılan çalışmalardan elde edilen verilerle uyumlu olarak, yapılan bu çalışma farklı ortamlardan elde edilen bakır ince filmin malzemenin korozyon direncine katkı yapmadığını ortaya koymuştur. Ancak bakır kaplamanın ara katman olarak kullanarak üstüne korozyon direnci sağlayacak nikel/krom/elektroforetik lak gibi katmanların daha sonraki aşamada numuneye uygulanmasının korozyon direncini artırdığı tespit edilmiştir.

ASTM B117 standartlarına uygun olarak 8 adet ticari kaplama banyolarından farklı filmlerle yüzeyleri kaplanan 8 adet kapı kolu numunelerine tuz testi sonrası FEG\_SEM ve oksit filmlerine EDS ve Raman analizleri uygulanmıştır. Gerek görsel sonuçlar gerek ise bu karakterizasyon sonuçları, asitli bakır filmin siyanürlü bakır filme nazaran daha porlu yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu yüzden siyanürlü bakır kaplamaları ana malzemenin üzerine uygulanırken asitli bakır siyanürlü bakır üzerine uygulanmaktadır.

8 adet kapı kolunun korozyon dirençleri incelendiğinde elde edilen bir başka sonuç ise nikel katmanının kalın ve kompakt yapıda olmasının malzemeye avantaj kazandırmasıdır.

Yapılan incelemeler sonucunda, en yüksek korozyon direncinin son katmanda elektroforetik lak uygulanmış malzemelerden elde edildiği görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- [1] Polat, B.D., "Zamak Alaşımı Nedir? Zamaktan Nasıl Para kazanılır?", *Metallurjisi Dergisi*, 159: 34-45 (2011).
- [2] Polat, B.D., "Zamak Dökümde Sıkça Karşılaşılan Hatalar", *Metallurjisi Dergisi*, 159: 46-54 (2011).
- [3] Kanani, N., "Electroplating and Electroless Plating of Copper and Its Alloys", *Finishing Pubns Ltd*, 30-65 (2003).
- [4] Kanani, N., "Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice", *Atotech Deutschland GmbH*, Berlin, Germany, 5-20 (2005).
- [5] Paunovic, M., Schlesinger, M., "Fundamentals of Electrodeposition", A John Wiley and Sons Inc and Publications, New jersey, 25-35(2006).
- [6] Swalheim, D.A., "Problems and Parameters in Custom-Selecting a Bath for Your Decorative Zn Plating Operation", *Plating and Surface Finishing*, 64(5): 60-64 (1977).
- [7] Parthasaradhy, N.V., "Hydrogen Embrittlement in Cu and Ni Plating-Influence as Undercoats for Cr", *Metal Finishing*, 72(8): 36-41(1974).
- [8] 3716462, "Copper Plating on Zinc and Its Alloys", *United States Patent*, USA, (1970).
- [9] B117-03, Standard Practice for Operating Salt Spray, *ASTM*, USA (2003).
- [10] Brugger, R., "Nickel Plating", Academic Press, International Publ. 4, Draper, (1970).
- [11] Dennis, J.K., Such, T.E., "Nickel and Chromium Plating", 14, *Woodhead Publishing*, UK, (1993).
- [12] Freeman, B., "Electroplating with Chromium, Copper and Nickel", *Lindsay Publication Inc*, Chapter 10 (2006).
- [13] 0286399A1, Metal Pieces and Articles Having Improved Corrosion Resistance, *United States Patent*, USA (2006).
- [14] Aktergott, W., Henneke, E., "Characterization of Advanced Materials", *Plenum Press*, NY, 145, (1990).
- [15] Mishra, R., Balasubramaniam, R., "Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel", *Corrosion Science*, 46: 3019-3029 (2004).
- [16] Zhao, J., Xia, L., Sehgal, A., Lu, D., McCreery, R.L., Franker G.S., "Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloys 2024-T3", *Surface and Coating Technology*, 140: 51-57 (2001).