



Coating of steel wires with Zn-Al-Mg alloy and investigation of coating characterization

Teslime Ayman^{1*}, Ayhan Orhan²

¹Güney Çelik Hasır ve Demir Mam. San. Tic. A. Ş., 01310, Adana, Türkiye

²Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty Technology, Fırat University, 23000, Elazığ, Türkiye

Highlights:

- Significantly increase the corrosion resistance of magnesium metal
- Zn-Al-Mg alloy coating on steel wire surfaces properly
- Determination of the increase in corrosion resistance with salt spray and potentiostat tests

Keywords:

- Corrosion
- Steel Wire
- Zn-Al-Mg Coating

Article Info:

Research Article

Received: 08.04.2022

Accepted: 10.12.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1100351

Correspondence:

Author: Teslime Ayman

e-mail:

teslime@guneycelik.com.tr

phone: +90 507 310 3068

Graphical/Tabular Abstract

In order to reduce the amount of iron and steel lost as a result of corrosion, the galvanized bath is alloyed with Al (Figure A) and Mg. In order to prolong the limited corrosion life of steel wires even under severe environmental conditions, Zn-Al-Mg alloy coating trials have been carried out.

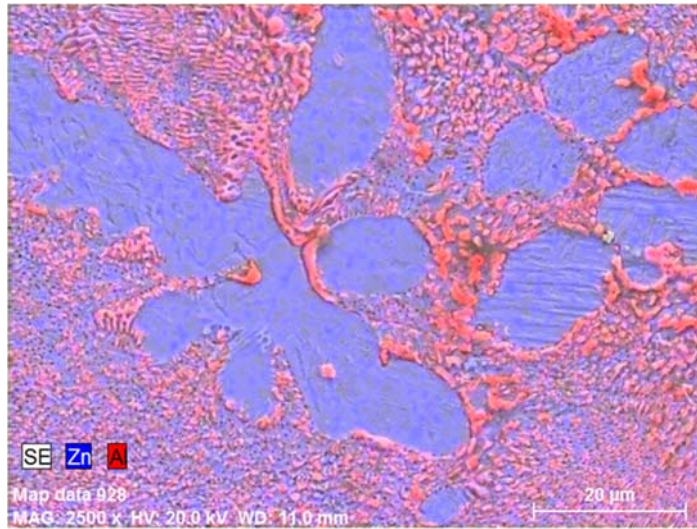


Figure A. Zn-%5Al Alloy Coating Microstructure

Purpose: To increase the corrosion resistance of steel wire with Zn-Al-Mg alloy coating and characterization of it.

Theory and Methods: In this study; research and testing have been carried out for the development of Zn-Al-Mg alloys which will exhibit high corrosion resistance even under severe environmental conditions and for the prolongation of the limited corrosion life of steel wires by coating them on cold drawn steel wire surfaces with no problems. Microstructure analysis, salt spray test and potentiostat analysis were carried out for Zn, Zn-Al and Zn-Al-Mg alloy coated specimens to determine the coating quality, winding test was carried out for plastic formability and the results were compared with each other.

Results: Zn-Al-Mg alloy coating layers are homogeneous and grain density ratios on the surface are denser than Zn-5% Al alloy coatings and thinner grain sizes are observed. Compared to Zn-% 5Al Alloy Coating The oxygen diffusion from coating to steel surface is prevented thanks to more dense grain distribution of Zn-% 5Al-% 1Mg alloy coating. In salt spray test, while the Zn %100 coating has the lowest corrosion resistance, Zn-% 5Al-% 1Mg coating has the highest corrosion resistance with 3000 hours. The open circuit potential value of the 100% Zn containing coating sample after the potentiostat test has the highest corrosion rate compared to the other samples. When the obtained corrosion rate values are compared, the lowest corrosion rate, is the highest corrosion resistance value, belongs to the coating sample containing Zn - 5Al - 1% Mg. No cracking in the coating layer was observed in any of the samples after the winding test in order to determine suitability of the coating to plastic shape.

Conclusion: The limited corrosion life of steel wires can be extended with galvanized alloy baths which are made with different element additives as a result of research and trial works. In this context, Mg metal significantly increases the corrosion resistance compared to conventional coatings.



Zn-Al-Mg alaşım ile çelik tellerin kaplanması ve kaplama karakterizasyonunun incelenmesi

Teslime Ayman^{1*}, Ayhan Orhan²

¹Güney Çelik Hasır ve Demir Mam. San. Tic. A. Ş., 01310, Adana, Türkiye

²Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23000, Elazığ, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Mg metalinin korozyon direncini önemli ölçüde artırması
- Çelik tel yüzeylere sorunsuz bir şekilde Zn-Al-Mg alaşım kaplama yapılabilmesi
- Tuz sisi ve potentiostat testleri ile korozyon direncinin belirlenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 08.04.2022

Kabul: 10.12.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1100351

Anahtar Kelimeler:

Korozyon,
çelik tel,
Zn-Al-Mg kaplama,
galvaniz

ÖZ

Gelişen teknolojik dünyada korozyona karşı koruma için kullanılan standart galvaniz ve galfan kaplamalar yerini daha yüksek korozyon direncine sahip kaplamalara bırakacaktır. Dünyada bu bağlamda; farklı element ilaveleri ile oluşturulan sıcak daldırma galvaniz alaşım banyoları ile özellikle çelik sac için çalışmalar yapılmış ve ticari boyuta kazandırılmıştır. Bu çalışmada; ağır çevresel koşullarda dahi yüksek korozyon direnci gösterecek Zn-Al-Mg alaşımlarının geliştirilmesi ve soğuk çekilmiş çelik tel yüzeylerine sorunsuz bir şekilde kaplanarak çelik tellerin sınırlı korozyon ömürlerinin uzatılması için araştırma ve deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalitesinin belirlenmesi için Zn, Zn-Al ve Zn-Al-Mg alaşım kaplamalı numuneler için mikro yapı analizi, tuz sisi testi ve potentiostat analizi gerçekleştirilmiş olup, plastik şekil vermeye uygunluk için sarma testi yapılmıştır ve sonuçlar birbiri ile kıyaslanmıştır. Mg elementinin %1 oranında eklenmesi korozyon direncini önemli derecede arttırmaktadır. ASTM B 117 standardı çerçevesinde en yüksek korozyon direnci Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplamada +3000 saat olarak elde edilmiştir. Potentiostat testi sonrası %100 Zn içeren kaplama numunesinin açık devre potansiyel değerinin diğer numunelere göre en yüksek korozyon hızına sahip olduğu; elde edilen korozyon hızı değerleri karşılaştırıldığında en düşük korozyon hızının (en yüksek korozyon direnci değerinin) Zn-%5Al-%1Mg içeren kaplama numunesine ait olduğu tespit edilmiştir.

Coating of steel wires with Zn-Al-Mg alloy and investigation of coating characterization

HIGHLIGHTS

- Significantly increase the corrosion resistance of magnesium metal
- Zn-Al-Mg alloy coating on steel wire surfaces properly
- Determination of the increase in corrosion resistance with salt spray and potentiostat tests

Article Info

Research Article

Received: 08.04.2022

Accepted: 10.12.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1100351

Keywords:

Corrosion,
steel wire,
Zn-Al-Mg coating,
galvanization

ABSTRACT

The standard galvanized and galfan coatings used to protect against corrosion will leave its place with the coatings with higher corrosion resistance in the developing technological world. In this context, hot dip galvanized alloy baths made with different element additives and especially steel sheet works have been made and commercialized. In this study; research and testing have been carried out for the development of Zn-Al-Mg alloys which will exhibit high corrosion resistance even under severe environmental conditions and for the prolongation of the limited corrosion life of steel wires by coating them on cold drawn steel wire surfaces with no problems. Microstructure analysis, salt spray test and potentiostat analysis were carried out for Zn, Zn-Al and Zn-Al-Mg alloy coated specimens to determine the coating quality, wrapping test was carried out for plastic formability and the results were compared with each other. The addition of 1% of the Mg element significantly increases the corrosion resistance. According to ASTM B 117 standard, the highest corrosion resistance was obtained as +3000 hours in Zn-5%Al-1%Mg alloy coating. After the potentiostat test, the open circuit potential value of the coating sample containing 100% Zn had the highest corrosion rate compared to the other samples; When the corrosion rate values obtained were compared, it was determined that the lowest corrosion rate (the highest corrosion resistance value) belonged to the coating sample containing Zn-5%Al-1%Mg.

1. Giriş (Introduction)

Korozyon; metal ve alaşımların çoğunlukla sulu ve gaz ortamlardan oluşan çevreleri ile girdikleri elektrokimyasal ve kimyasal tepkimeler sonucu uğradıkları hasardır ve yavaş seyreden bir olaydır. Metalik malzemelerin içinde buldukları ortamlara reaksiyona girmeleri sonucu, dışardan enerji vermeye gerek olmadan, doğal olarak meydana gelmektedir. Sanayide kullanım bulan metallerin büyük çoğunluğu atmosferik hava ve zeminin de kapsandığı çok farklı ortamlarda kararlılıklarını kaybederler ve böylece yatırım ve üretim maliyetlerinin artmasına neden olur [1].

Korozyon sonucu kaybedilen metal, kendi maliyetinin çok üstünde ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Diğer taraftan korozyon kayıpları yalnız demir ve çelik endüstrisini değil [2], yapılmakta olan bütün yatırımların verimini etkilemekte ve ülke ekonomilerini ilgilendiren bir konu olmaktadır [3]. Korozyon sonucu oluşan kayıpların önüne geçebilmek, üretim ve yatırım maliyetlerinin artmasını önlemek amacıyla; metalik malzemeler yüzeylerine korozyona karşı direnç gösterecek kaplamalar yapılmaktadır.

Sıcak daldırma yöntemiyle kaplama, yüzey kaplama yöntemlerinden en yaygın olanlardan bir tanesidir. Erimiş metal banyosuna daldırılan demir ve çelik malzemelerin yüzeyine farklı metal ve bileşikler koruyucu olarak kaplanmaktadır. Metalik malzemeler içerisinde özellikle çeliklerin çalışma ortamına bağlı olarak kimyasal yapılarında ve mekanik özelliklerinde değişim olmaması istenir. Metalik malzemelerin ömrünü ve kalitesini arttırmak, çalışma ortamının olumsuz etkilerini azaltmak ve en önemlisi korozyon direncini arttırmak için çelik yüzeylere Zn ve alaşımları ile kaplama işlemi yapılmaktadır [4]. Ülkemizde ve dünyada çelik tellerde korozyon direncini arttırmak için yüzeylere uzun yıllardır Zn kaplama yapılmıştır. Zn kaplama zamanla Al ile alaşımlandırılarak korozyon direnci artırılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla iki kez yapılan sıcak daldırma yöntemi ile Zn-%5Al kaplama, Zn-%10Al alaşım kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalarda kullanılan flux kimyasalı [5] Zn kaplama prosesinde kullanılan flux ile aynıdır; çünkü Zn-Al alaşım kaplamalar için uygun flux henüz belirlenememiştir. Zn-Al alaşım kaplamalarının korozyon direncinin yetersiz geldiği durumlar meydana geldiği için bilim adamları Zn-Al alaşımına Mg ilave ederek kaplama işlemi gerçekleştirmişlerdir ve korozyon direncinde önemli ölçüde artışlar elde edildiği görülmüştür. Sugimaru vd. [6] Zn-%11Al alaşım içerisine %1-3 Mg ekleyerek çelik tel yüzeylere kaplama işlemi yapmışlardır. Zn-Al-Mg kaplama mikro yapısı ve korozyon direnci, Zn-%10Al alaşım kaplama ile karşılaştırılmıştır. Mg'nin korozyon direncini önemli derecede arttırdığı tuz sisi testi sonrası gözlemlenmiş olup, yapılan faz analizleri sonucunda %1 ve %3 Mg içeren alaşımlarda kaba MgZn₂ fazlar oluşurken %2 Mg içeren alaşımlarda kaba MgZn₂ faz oluşumu daha azdır. Kaba MgZn₂ fazlar hem korozyon direnci açısından hem de şekillendirilebilirlik açısından değerlendirildiğinde olumsuz etki gösterdiği tespit edilmiştir. Kaplama korozyon direncine etki eden parametrelerden bir diğeri ise soğutma hızıdır. Kaplama işlemi gerçekleştirilen numuneler havada ve suda soğutma işlemlerine tabi tutularak korozyon dirençleri ölçülmüştür. Havada soğumaya tabi tutulan numunelerde korozyon kaybı (g/m²); suda soğutulan numunelere göre daha azdır [7]. Salgo vd. [8], çelik yüzeylerin Zn-5Al-0,5Mg alaşım kaplama sonrası farklı soğuma hızlarına bağlı olarak oluşan mikro yapıların dendritik, kolon şeklinde ve karışık mikro yapı şeklinde oluştuğu sonucuna varmışlardır. Kolon şeklindeki mikro yapılar, soğuma sırasında hızlı ısı çıkışından dolayı tek yönde büyüme göstermişlerdir. Galvanizlemede olduğu gibi Zn-Al-Mg alaşım kaplamada banyo sıcaklığı genel olarak 450°C'dir [8]. Çalışılacak alaşım Zn-Al:%6-8 - Mg:%3 olarak belirlenmiştir. Nitrojen sistemi kullanılarak sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir. %5

NaCl içeren ortamda yapılan tuz sisi testi sonrası oluşan korozyon ürünü XRD analizi ile Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O olarak belirlenmiştir [9]. Tanaka vd. [10] Zn-6Al alaşım içerisine % 0,5 Mg ve % 0,1 Si ekleyerek düşük karbonlu çelik tel yüzeylere kaplama yapmışlardır. Mg ve Si'nin Zn-Al alaşım içerisine eklenmesi ile birlikte yüzey morfolojisi, mikro yapı ve korozyon özelliklerinin belirlenmesi üzerine araştırma ve deneme çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Zn-6Al alaşım kaplamada çatlak ve gözenekler mevcut iken Zn-6Al-0,5Mg-0,1Si alaşım kaplamada çatlak ve gözenek miktarının daha az olduğu tespit edilmiştir. Morimoto vd. [11] ise, Zn-%5Al alaşım kaplamalı çelik saclarda korozyon direncini arttırmak için Zn-Al-Mg-Si alaşım üzerine çalışma yapmışlardır. Al ve Mg ilavesiyle önemli derecede artan korozyon direnci Si metalinin eklenmesi ile daha da artmıştır. Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si alaşım kaplamada Zn-%5Al kaplamaya kıyasla kesik kenar direnci daha yüksektir. %5NaCl içeren ortamda polarizasyon testleri yapılmış olup, Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si alaşım kaplamada hem anot akımı hem de katot akımı daha düşüktür. Bu da korozyon direncinin daha yüksek olması anlamına gelmektedir. Schuerz vd. [12], geleneksel çinko kaplama ve Zn-Al-Mg alaşım kaplama korozyon direncini karşılaştırmak için çelik sac yüzeylere 7µm kalınlığında kaplama yapmışlar ve bu kaplamaları tuz sisi testine tabi tutmuşlardır. Test sonucu çinko kaplama 100 saat sonrasında paslanmaya başlarken; Zn-Al-Mg kaplamada paslanma süresinin daha uzun olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedenini ise; Zn-Al-Mg alaşım kaplama tabakasında alüminyumca zengin oksit tabakasının oluşması, korozif ataklara karşı direnç göstermesi olarak açıklamışlardır. Yao vd. [13], yumuşak çelikleri Zn-5 wt.% Al- (0.5-2.0) wt.% Mg alaşım kaplanması üzerine deneme çalışmaları yapmışlardır. Zn-Al içerisine Mg metalinin eklenmesi ile birlikte Zn tane boyutu küçülmüştür ve çinko tane sınırdaki ötektik alan artmaktadır.

Bu çalışmada; korozyon sonucu kaybedilen demir-çelik miktarının azaltılması amacıyla galvaniz banyosu Al ve Mg ile alaşımlandırılmıştır. Oluşturulan alaşım banyosu kompozisyonu Zn-%5Al, Zn-%5Al-%1Mg, Zn-%10Al-%1Mg şeklindedir. Mg miktarına bağlı olarak korozyon direncindeki artış hem tuz sisi testi ile test edilmiş hem de potentiostat testine tabi tutulmuştur. Plastik şekil vermeye uygunluk için sarma testi sonrası kaplama yapışkanlığı kontrol edilmiş olup; mikro yapıdaki değişimler ayrıca ele alınmıştır. Ve sonuçlar birbiri ile kıyaslanmıştır.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Bu çalışmada, altlık malzeme olarak Güney Çelik Hasır Ve Demir Mam. San. Tic. A. Ş.' den temin edilen 6mm SAE 1006 filmaşınlar; tel çekme yöntemi ile soğuk deformasyona uğratarak çapları 3mm'e düşürülmüştür. TS EN 10204 [14] standartına göre kullanılan hammadde için analiz Oxford marka spektral analiz cihazı ile yapılmıştır ve analiz sonucu Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. SAE 1006 çeliğin kimyasal bileşimi (Ağırlıkça %) (Chemical Composition of SAE 1006 Steel)(wt.)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
0,058	0,17	0,31	0,018	0,0154	0,0502	0,0313

Kaplama işlemi sıcak daldırma yöntemi ile yapılmış, kaplama malzemesi olarak Zn Külçe, Zn-%5Al Külçe, Zn-%5Al-%1Mg külçe ve Zn-%10Al-%1Mg külçeler kullanılmıştır. Külçelerin kimyasal analizi Oxford marka cihaz ile yapılmış ve Tablo 2'de verilmiştir.

Kaplama işlemi Güney Çelik Hasır Pilot hattında gerçekleştirilmiş olup; kaplama işlemi öncesi kaplama kalitesinin artırılabilmesi için; kaplanacak çelik tel yüzeyler kimyasal (HCl) yöntem ile

Tablo 2. Kaplama malzemesi kimyasal bileşimi (Chemical compositions of coating materials)

Zn	Al	Cd	Cu	Fe	Sn	Pb	Mg
99,9960	0,0002	0,0001	0,0001	0,0015	0,0001	0,002	-
95,0725	4,92	0,0003	0,0017	0,0021	0,0011	0,0023	-
93,8962	5,03	0,0007	0,033	0,0037	0,0010	0,0054	1,03
89,4447	9,45	0,0005	0,0013	0,0048	0,0013	0,0029	1,09

temizlendikten sonra flux diye adlandırılan $ZnCl_2.NH_4Cl$ kimyasalından geçirilmiştir. Böylece kaplama yapışkanlığının artırılması için yüzeyde ince bir film oksit tabakası oluşturulmuş olup yüzeyin galvaniz banyosuna kadar korunması bu şekilde sağlanmıştır. 4 farklı kaplama işleminde de banyo sıcaklığı $450^\circ C$ ve tel çekme hızı 20 m/dk. olarak ayarlanmıştır. Çelik tel yüzeylere yaklaşık $100 g/m^2$ Zn, Zn-%5Al, Zn-%5Al-%1Mg ve Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplama yapılmıştır. Zn, Zn-Al ve Zn-Al-Mg alaşım kaplamalı tellerin yüzeyindeki kaplama miktarı EN 10244-1 [15] standartına göre ölçülmüş ve Tablo 3'te verilmiştir. EN 10244-1 [15] standart kapsamında; kaplamanın kütlesi çıplak telin birim yüzey alanı başına kaplama kütlesi (g/m^2) olarak ifade edilmektedir. Kaplamanın kalınlığı, kaplama malzemesinin özgül kütlesi esas alınarak, çıplak tel yüzeyinin birim başına eşdeğer bir kütleye dönüştürülebilmektedir (Zn kaplama kütlesi: $7,14 g/m^2$). Kaplama miktarının doğru sonuç vermesi için; kaplama makul ölçüde pürüzsüz olmalı ve cüfur kirliliği vb. gibi süreksizlikler göstermemelidir. Kaplama miktarının belirlenmesi aşamasında gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde metalik kaplama, çelik telin yüzeyine saldırımadan kaplamayı tamamen çıkarmak için uygun bir çözelti içinde çözülür. Gerekirse çözeltiye uygun bir inhibitör eklenir. Elde edilen kütle kaybı, test parçasının kaplama çözünmeden önce ve sonra tartılmasıyla belirlenir.

Tablo 3. Kaplama Miktarı (Coating Weight)

Malzeme	Kaplama Miktarı (g/m^2)
Zn Kaplama	104 g/m^2
Zn-%5Al Kaplama	98 g/m^2
Zn-%5Al-%1Mg Kaplama	101 g/m^2
Zn-%10Al-%1Mg Kaplama	97 g/m^2

Sıcak daldırma yöntemi ile çelik tel yüzeylerin kaplanması sonucu kaplama yapışkanlık kalitesinin belirlenmesi amacıyla EN 10244-1 [15] standartında yer alan esaslara göre sarma testi yapılmıştır. Kaplama yapışkanlığı kaplama şeritlerinin sadece parmaklarla ovuşturularak çıkarılabileceği ölçüde çatlamamalı veya ayrılmalıdır. Standarta göre tel çapı $\leq 7,5$ mm ise kaplamanın yapışkanlığı telin silindirik bir mandrel etrafında altı sıkı sarğı(en az) ile sarılmasıyla test edilmektedir. Tel çapı <4 mm ise; kullanılacak mandrel çapı 4xd olmalıdır. Tel çapı ≥ 4 mm ise kullanılacak mandrel çapı 5xd olmalıdır. Çelik tel yüzeylerdeki koruyucu kaplamaların performansının belirlenmesi amacıyla; ASTM B 117 [16] standardının önerdiği kurallar çerçevesinde (%5'lik NaCl, $35^\circ C$ kabin sıcaklığı, pH:6,5-7,2) Cw Specialist Equipment marka SF/450 model cihazda tuz püskürtme testi yapılmıştır. Numuneler 15 cm olacak şekilde kesilerek uç kısımları bantla kapatılmıştır. Her numune için ayrı ayrı etiketlendirme yapılmıştır.

Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri, ZEISS SUPRA 55 model cihaz ile yapılmış ve elde edilen veriler kayıt altına alınmıştır.

Zn, Zn-%5Al, Zn-%5Al-%1Mg ve Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplamalı çelik tel numunelerin elektrokimyasal yöntem prensibi kullanılarak açık devre potansiyeli, korozyon potansiyel ölçümü ve tafel ekstrapolarizasyon yöntemi ile korozyon hız tayini Bursa Teknik

Üniversitesi'nde yapılmıştır. Numuneler oda sıcaklığında ($23^\circ C$) ağırlıkça %3,5 NaCl içeren sulu çözelti içerisinde ASTM G 102 standardının önerdiği kurallar çerçevesinde elektrokimyasal yöntemler kullanılarak korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Numunelerin yüzeyleri, korozyon testleri gerçekleştirilmeden önce temizlik maksatlı olarak saf su ile hafif bir şekilde ovalama işlemi yapılarak yağ, kir vb. yüzey kirliliklerinden arındırılmıştır. Çözeltinin pH:7 olarak standart pH ölçüm kartları kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan elektrokimyasal test sistemi, CH Instruments marka cihaz, CHI608E Electrochemical Analyzer isimli program ve üçlü elektrot vasıtasıyla korozyon ölçüm tekniği oluşturularak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde, korozyon testine tabi tutulan numune (çalışma elektrodu), Saturated Calomel Electrode (referans elektrot) ve grafit (yardımcı) elektrot olarak kullanılmıştır. Ölçümler 2700 saniye(45 dakika) süreyle, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülerek tespit edilmiştir. Hemen ardından potansiyodinamik testler $1mV/s$ tarama hızıyla $1 cm^2$ 'lik yüzey alanına uygulanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin eldesi için yardımcı elektrot vasıtasıyla test düzeneğine akım uygulanmaktadır ve bu şekilde çalışma elektrodunun yüzeyinde meydana gelen akım yoğunluğu değişiminin ölçümü gerçekleştirilmektedir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Sarma Testi (Wrapping Test)

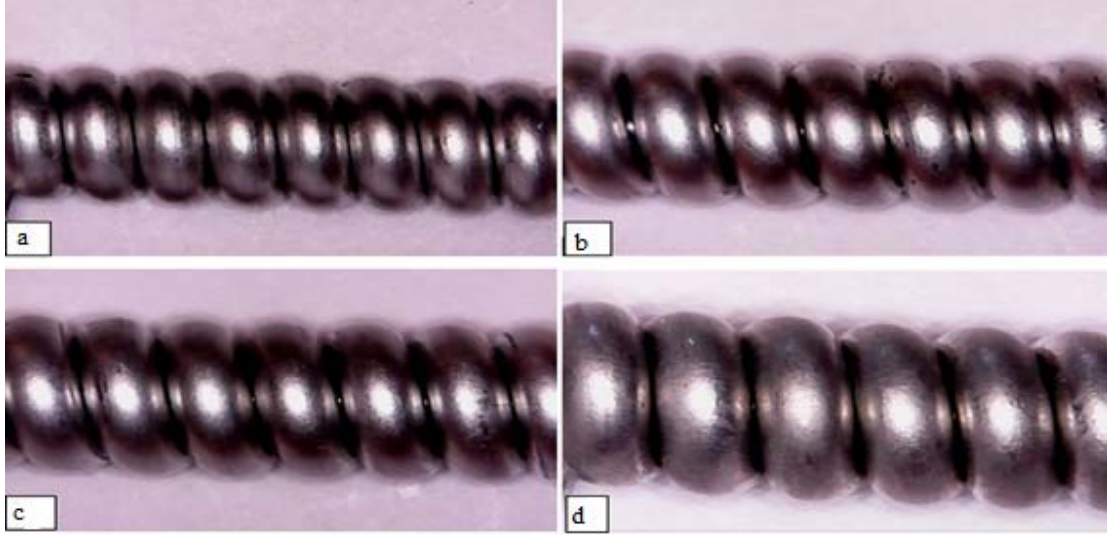
Kaplama kalitesinin plastik şekil vermeye uygunluğunun tespiti amacıyla yapılan test sonrası kaplamaya çıplak el basitçe sürüldüğünde kaplama parçacıkları yüzeyden ayrılacak kadar çatlama meydana gelmediği 4 farklı kaplama numunesi içinde gözlemlenmiş olup; kaplamaların düzgün ve homojen bir yapıda olduğu, kaplama yüzeyinde tabakalaşma gibi durumların mevcut olmadığı yapılan görsel inceleme sonucu elde edilmiştir. Yapılan bu incelemeler sonrası numuneler makro incelemeye tabi tutulduğunda, 50x büyütmede kaplama yüzeylerinde herhangi bir çatlama gözlemlenmemiştir.

3.2. Mikro yapı Çalışmaları (Microstructure Studies)

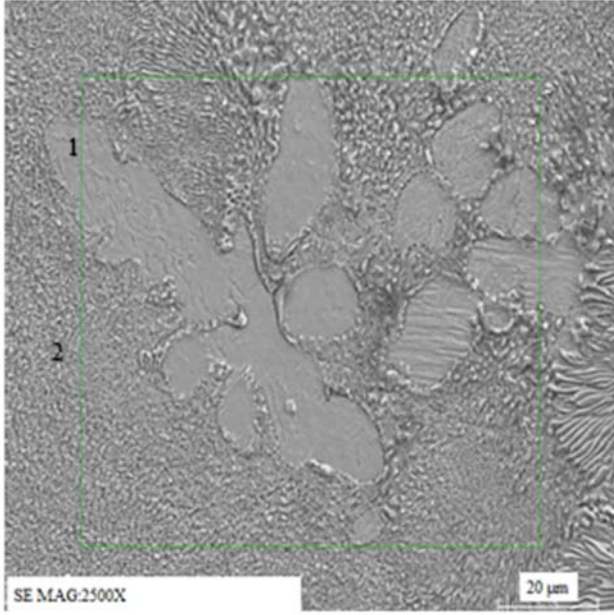
Sıcak daldırma yöntemi ile Zn, Zn-%5Al, Zn-%5Al-%1Mg ve Zn-%10Al-%1Mg alaşım ile kaplanan SAE 1006 çeliğinden alınan numuneler SEM öncesi bakalite alma, zımparalama, parlatma ve sonrasında CrO_3 ile dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Sıcak daldırma yöntemi ile farklı kompozisyona sahip alaşımlarla elde edilmiş kaplamalara ait numuneler için taramalı elektron mikroskobu ile analizler gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda çelik tel yüzeylere uygulanan kaplamanın homojen dağılım gösterip göstermediği ve Zn-Al içerisine ilave edilen Mg miktarının mikro yapıda nasıl bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

3.2.1. Çelik telin Zn-%5Al alaşım kaplama mikro yapısı (Microstructure of Zn-%5Al alloy coating steel wire)

Zn-%5Al alaşım kaplama mikro yapısı (Şekil 2) 2 farklı bölgeden oluşmuştur. 1. bölge çinkoca (Zn) zengin faz, 2. bölge ise ikili ötektik olan Alüminyumca zengin (Al) (lamelli) faz +Zn fazından oluşmaktadır.



Şekil 1. Sarma testi sonrası kaplama yüzeylerinin makro olarak incelenmesi a) Zn b) Zn-%5Al c) Zn-%5Al-%1Mg d) Zn-%10Al-%1Mg (Macro examination of coating surfaces after wrapping test)



Şekil 2. Zn-%5Al Alaşım Kaplama Mikro Yapısı (Zn-%5Al Alloy Coating Microstructure)

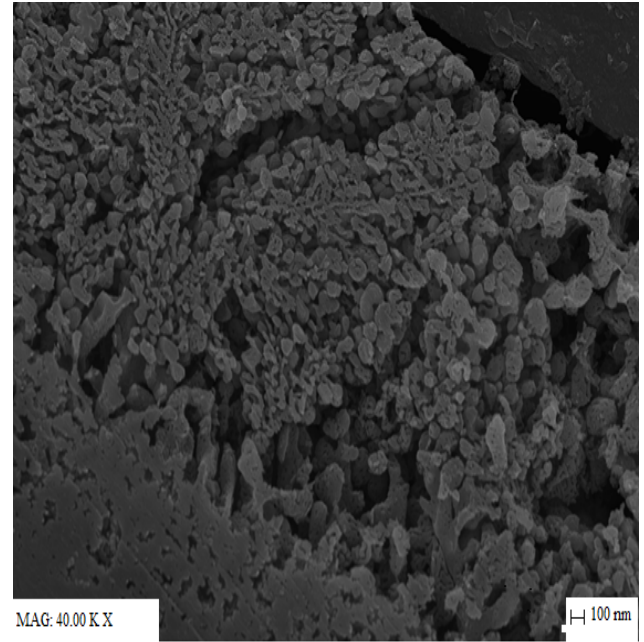
3.2.2. Çelik telin Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplama mikro yapısı (Microstructure of Zn-%5Al-%1Mg alloy coated steel wire)

Şekil 3'teki SEM görüntülerinden kaplama tabakalarının homojen bir yapıda olduğu ve yüzeydeki tane yoğunluk oranlarının Zn-5%Al alaşım kaplamaya kıyasla daha yoğun olduğu ve daha ince tane boyutları gözlemlenmiştir. Bu nedenle oksijen; Zn-5%Al alaşım kaplamada kaplama tabakasından çelik yüzeye daha kolay difüze olurken, Zn-5%Al-1%Mg alaşım kaplamada oksijenin kaplama tabakasından çelik yüzeye difüze olması engellenmiş olur.

3.2.3. Çelik telin Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplama mikro yapısı (Microstructure of Zn-%10Al-%1Mg alloy coated steel wire)

Zn-Al-Mg alaşım kaplamalarda kaplama mikro yapısı (şekil 4) 3 farklı bölgeden meydana gelmektedir. Alüminyumca zengin birincil

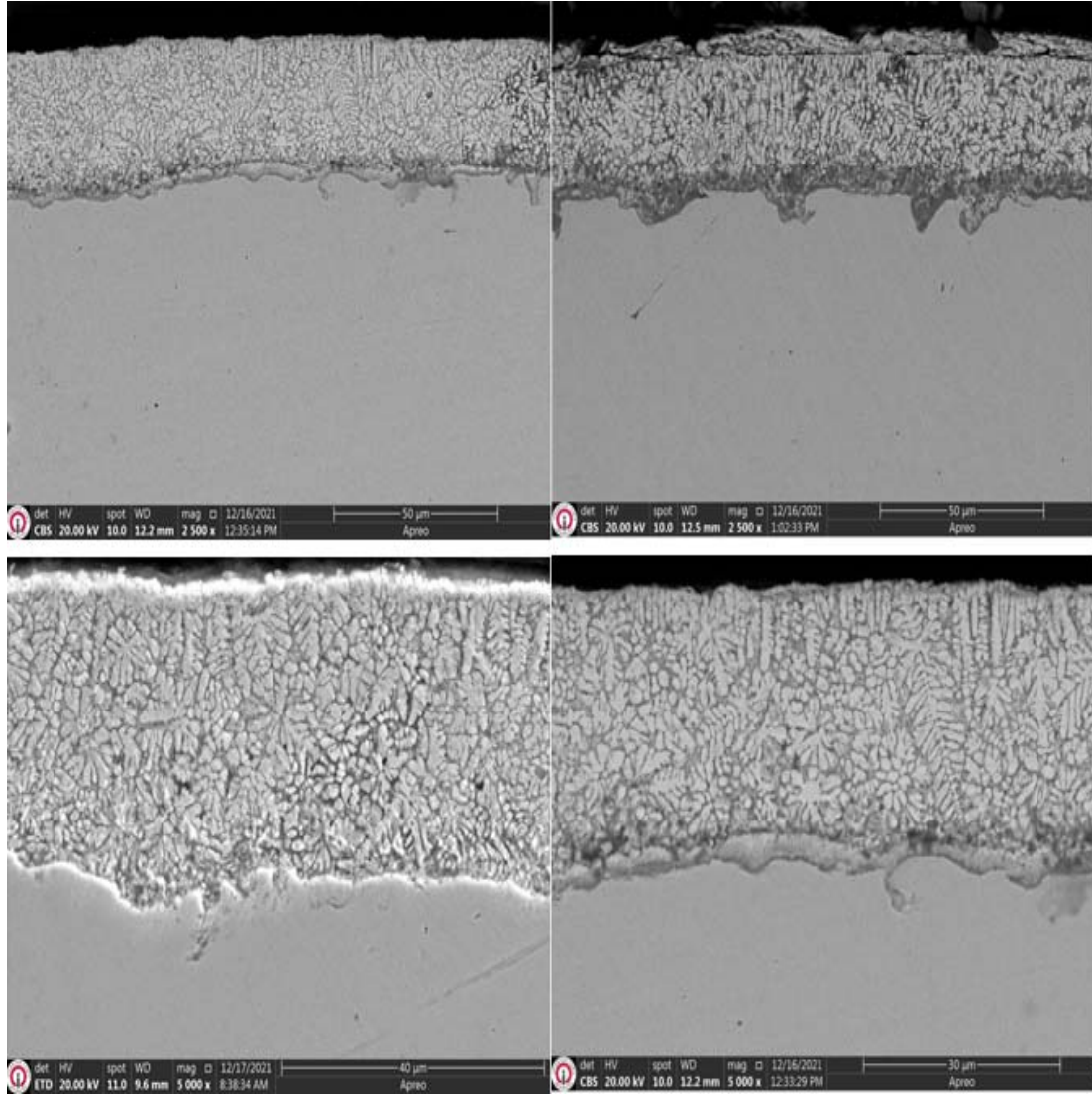
kristal a fazı, ikincil kristalleşen beta fazı ve 3'lü ötektik olan Zn/Al/MgZn₂ fazından oluştuğu, yapılan literatür çalışmaları sonucu düşünülmektedir [6].



Şekil 3. Zn-%5Al-%1Mg Alaşım Kaplama Mikro Yapısı (Zn-%5Al-%1Mg Alloy Coating Microstructure)

3.3. Açık Devre Potansiyeli ve Tafel Ekstrapolarizasyon Ölçümü (Open Circuit Potential and Tafel Extrapolation Measurement)

Elektrokimyasal polarizasyon yöntemleri (Tafel Ekstrapolarizasyonu, Polarizasyon Direnci, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi vb.) her ne kadar malzemelerin uzun süreli korozyon davranışı hakkında net bir öngörde bulunamaz bir teknik olsa da bu yöntemler kullanılarak elde edilen korozyon davranışı sonuçları, bizlere bir yılda mili-inç (mpy) biriminde malzemenin hangi korozyon hızında malzeme kaybına uğradığı hakkında karşılaştırmalı bir bilgi sunabilmektedir. "mpy" biriminde korozyon hızı, ASTM G 102



Şekil 4. Zn-%10Al-%1Mg Alaşım Kaplama Mikro Yapısı (Zn-%10Al-%1Mg Alloy Coating Microstructure)

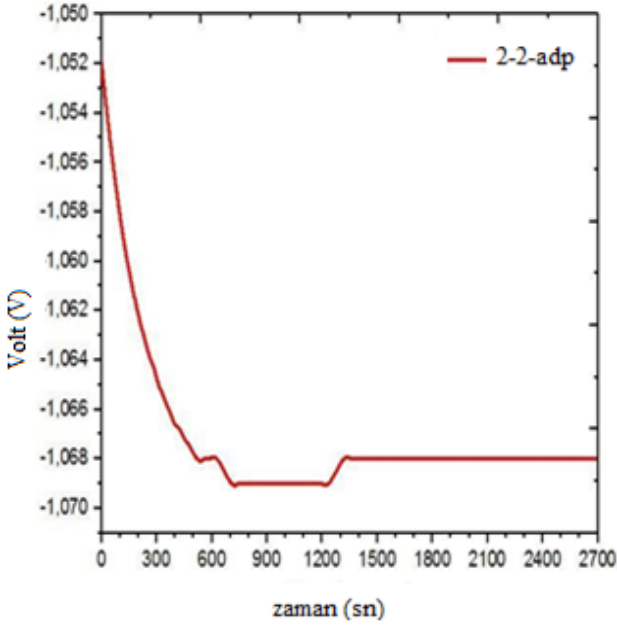
standartınca tanımlanmakta olan ölçüm sonucu elde edilen Tafel eğrilerinden tespit edilen Ekor ve Ikor değerleri ile tanımlanmaktadır. Şekiller üzerindeki adp ifadesi, açık devre potansiyelini ifade etmektedir.

3.3.1. Açık devre potansiyeli ölçümü (Open circuit potential measurement)

3.3.1.1. Zn kaplamalı numune açık devre potansiyel ölçümü (Open circuit potential measurement of Zn coated sample)

Metallerin korozyon davranışını niteliksel olarak anlamayı sağlayan yöntemlerden en basit olanı, elektrokimyasal bir korozyon ölçme tekniği olan, açık devre potansiyeli ölçüm tekniğidir. Bu yöntem kullanılarak çinko kaplamalı numuneye uygulanan açık devre potansiyeli ölçüm sonucu, Şekil 5'te gösterilmektedir. Şekil 5'te görüldüğü üzere, açık devre potansiyeli ölçüm işleminin ilk sürecinde potansiyel değeri negatif yönde hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Bu ilerleme malzemenin Zn tabakasının üzerindeki doğal ZnO tabakasının çözünmesi sonucu meydana gelmiş olabilmekle birlikte [17], yaklaşık 1300 sn sonra -1,068 (Volt vs SCE) değerinde kararlı

bir (steady state) yüzey potansiyel değeri oluşmaktadır. Elde edilen bu potansiyel değeri (yaklaşık olarak korozyon potansiyeli değerini temsil etmektedir) numunenin yüzeyine korozyon hızı tayini için Tafel Ekstrapolarizasyonu Yönteminin uygulanmasına imkân sağlamaktadır ve bir diğer elektrokimyasal ölçüm tekniği olan bu yöntem numunenin yüzeyine uygulanmıştır. Bir metalin ölçülen açık devre potansiyeli değeri, o metalin çevresindeki çözelti ortamı ile meydana gelebilecek elektrokimyasal korozyon reaksiyonlara ne kadar meyilli olup olmadığı hakkında bilgi sağlayan bir termodinamik parametredir. Açık devre potansiyeli ölçümü gerçekleştirilirken, elde edilen sonuçlarda pozitif voltaj değeri yönüne doğru bir yükselme var ise, bu malzemenin yüzeyinde pasif bir film tabakası oluşumu başladığı anlamına gelmektedir. Pasif tabaka oluşuktan sonra denge potansiyel değerinde süreklilik gözlenmesi ile beraber, pasif film tabakasının kalıcı olduğu ve koruyucu bir görev sağladığı anlamı yorumlanmaktadır. Öte yandan, elde edilen sonuçlarda negatif voltaj değeri yönüne doğru bir süreklilik var ise, bu durumda malzemenin yüzeyinde film tabakasının henüz oluşmaması, bir tabaka var ise o tabakanın çözündüğü veya çatlama veya kırılmaya maruz kaldığı veyahut yüzeydeki metallerin çözündüğü şeklinde yorumu literatürde belirtilmektedir [17].



Şekil 5. %100 Zn Kaplamalı numuneye ait açık devre potansiyeli ölçüm sonucu
(Open-circuit potential measurement result of the 100% Zn coated sample)

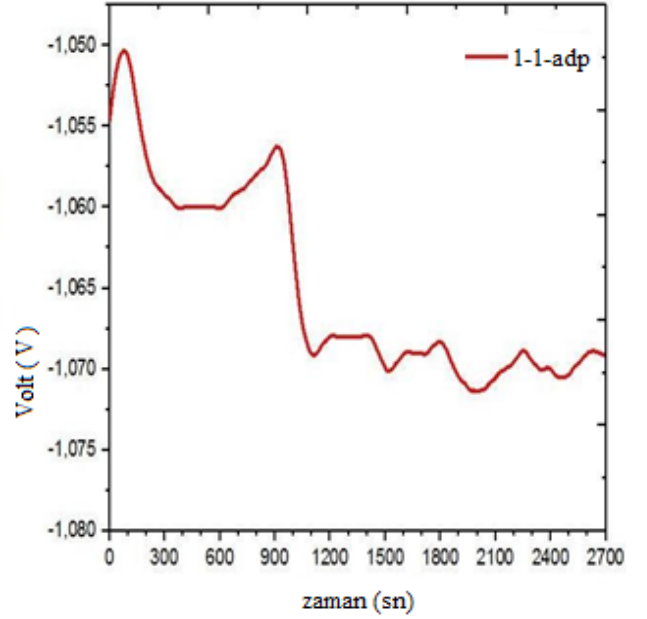
3.3.1.2. Zn-%5Al alaşım kaplamalı numune açık devre potansiyeli ölçümü (Open circuit potential measurement of Zn-%5Al alloy coated sample)

Açık devre potansiyeli ölçüm tekniği kullanılarak Zn-%5Al Alaşım kaplamalı numuneye uygulanan açık devre potansiyeli ölçüm sonucu, Şekil 6'da gösterilmektedir. Şekil 6'da açık devre potansiyeli ölçümünün ilk 100 saniyesinde pozitif yönde bir yükselme gözlemlenmektedir. Bu durum, yüzeyde koruyucu ancak fazla dirençli olmayan bir tabakanın var olduğu anlamına gelmektedir. Daha sonra yaklaşık 300 sn süresince sabit bir açık devre potansiyeli değeri oluşum bölgesi gözlemlenmekle birlikte burada koruyucu bir tabakanın oluştuğu potansiyel değerinin yükselmesi ile tanımlanabilmektedir. Yaklaşık -1.057 (V vs SCE) civarında açık devre potansiyeli değerinin ani ve önemli bir miktarda negatif yönde düştüğünü ve ardından -1.070 (V vs SCE) değeri civarında aşağı ve yukarı yönde dalgalandığı tespit edilmiştir. Buradaki dalgalanma aralığı çok dar bir bölge olması sebebiyle, numune yüzeyinin kararlı bir potansiyel değerine ulaştığı değerlendirilebilir. Zn-%5Al alaşım kaplamalı numune yüzeyinde meydana gelen açık devre potansiyeli değerindeki bu değişimler yüzey kaplama malzemesinde bulunan korozyona uğrama eğilimi daha fazla olan (-1.662 V vs SHE-standart hidrojen elektrodu) alüminyum elementinin varlığı sebebiyle olabileceği ihtimaline sahip iken, yüzeyde kaplama işleminin tam anlamıyla homojen bir kalınlıkta yapılamaması gibi sebeplerle de meydana gelebilmektedir.

3.3.1.3. Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplamalı numune açık devre potansiyeli ölçümü (Open circuit potential measurement of Zn-%5Al-%1Mg alloy coated sample)

Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplamalı numuneye, açık devre potansiyeli ölçüm tekniğinin uygulanması sonucu elde edilen potansiyel değişim grafiği, Şekil 7'de gösterilmektedir. Bu numune de Zn-%5Al alaşım kaplamalı numune gibi benzer bir şekilde ölçüm işleminin yaklaşık ilk 200 saniyesi süresince, açık devre potansiyeli değerinde pozitif yönde bir eğilim göstermektedir. Bu durumun sebebi, yüzey kaplama malzemesinin içerisinde bulunan Al ve Mg gibi elementlerin varlığı

ve kaplama yüzeyinde doğal olarak oluşan ancak fazla dirençli olmayan koruyucu bir tabakanın varlığı olabilmektedir. 300. saniyeden sonra açık devre potansiyel değerinde negatif yönde hızlı bir değişim 1000. saniyeye kadar gözlemlenmektedir. Bu şekilde bir değişimin meydana gelme sebebi, yüzeyde bulunan ve korozyona uğrama eğilimi yüksek olan Mg ve Al gibi elementlerin oluşturduğu kararlı olmayan oksit tabakaların çözümlenmesi olabilmektedir. 1000. saniyeden sonra açık devre potansiyeli değerinde pozitif yöne doğru bir değişim olduğu ve bu değişimin yaklaşık 1000 saniye süresince devam ettiği tespit edilmiştir.



Şekil 6. Zn-%5Al Alaşım kaplamalı numuneye ait açık devre potansiyeli ölçüm sonucu
(Open-circuit potential measurement result of the Zn-%5Al coated sample)

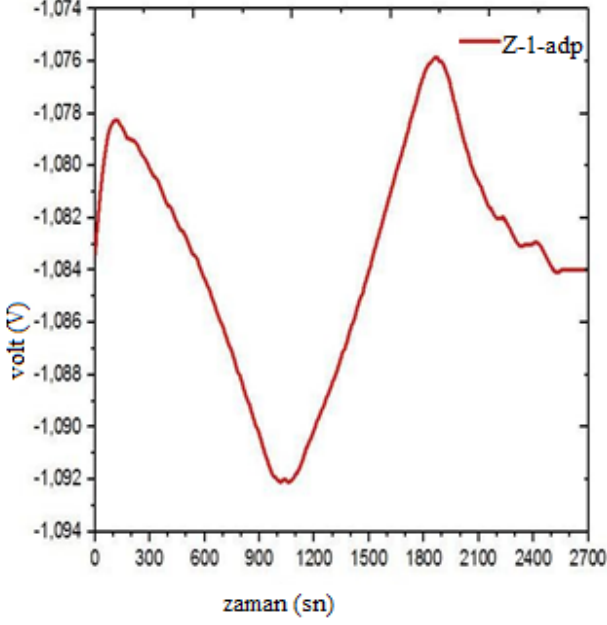
Burada gözlemlenen değişimin meydana gelmesinin sebebi, kaplama yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakanın oluşmaya başlaması olarak değerlendirilebilir. Ancak, bu tabakanın fazla dirençli bir yapı olmadığı, 2100. saniyeden sonra açık devre potansiyelinde meydana gelen negatif yöndeki değişim ile söylenebilir. Açık devre potansiyeli ölçümünün 2500. saniyesinden sonra ise yaklaşık 1.082 (V vs SCE) değerinde kararlı bir potansiyel değeri oluşumu meydana geldiği gözlemlenmiştir.

3.3.1.4. Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplamalı numunenin açık devre potansiyeli ölçümü (Open circuit potential measurement of Zn-%10Al-%1Mg alloy coated sample)

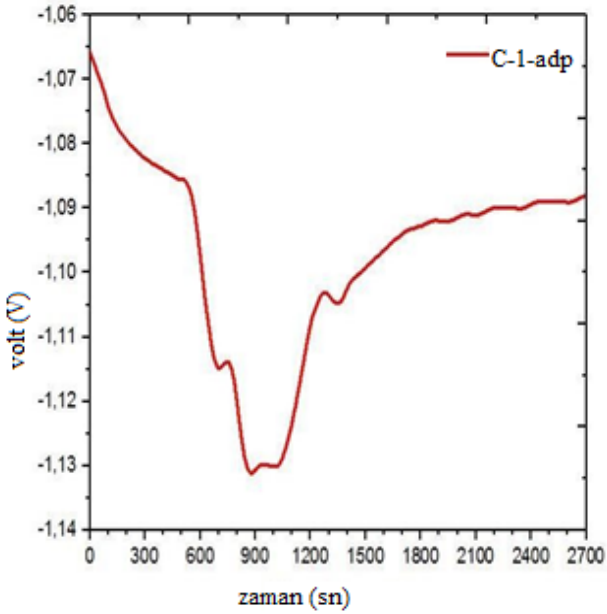
Şekil 8'de Zn-%10Al-%1Mg numaralı numuneye uygulanan, açık devre potansiyeli ölçüm tekniği vasıtasıyla elde edilen potansiyel değişim değerleri gösterilmektedir. Zn-%10Al-%1Mg kaplamalı numune, Zn kaplamalı numunenin sahip olduğu başlangıç açık devre potansiyeli eğilimi gibi, negatif yönde hızlı bir şekilde değişim göstermektedir. Bu yöndeki değişim, yaklaşık 900 saniye boyunca devam etmekle birlikte, ardından kısa bir süre -1.13 (V vs SCE) değeri civarında sabit kalıp, daha sonra pozitif yönde bir değişim meydana geldiği gözlemlenmektedir.

Yaklaşık 1900 saniyeden sonra açık devre potansiyel değerinin 1.09 (V vs. SCE) civarında sabitlendiği tespit edilmekle birlikte, bu değer in Tafel ekstrapolarizasyon ölçümü işlemi için yeterli sabitlikte kaldığı

belirlenmiştir. Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplamalı numunenin açık devre potansiyeli değeri ölçüm işleminin ilk zaman diliminde meydana gelen negatif yöndeki değişimin sebebi, kaplama içerisinde bulunan ve korozyon eğilimi yüksek olan Mg ve Al gibi elementlerden alüminyum miktarının fazla olması olabilirken, potansiyel ölçüm yüzeyinde elde edilen kaplama tabakasının her bölgede eşdeğer kalınlığa ve yüzey pürüzlülüğüne sahip olmaması da olabilmektedir.



Şekil 7. Zn-%5Al-%1Mg Alaşım kaplamalı numuneye ait açık devre potansiyeli ölçüm sonucu
(Open-circuit potential measurement result of the Zn-%5Al-%1Mg coated sample)



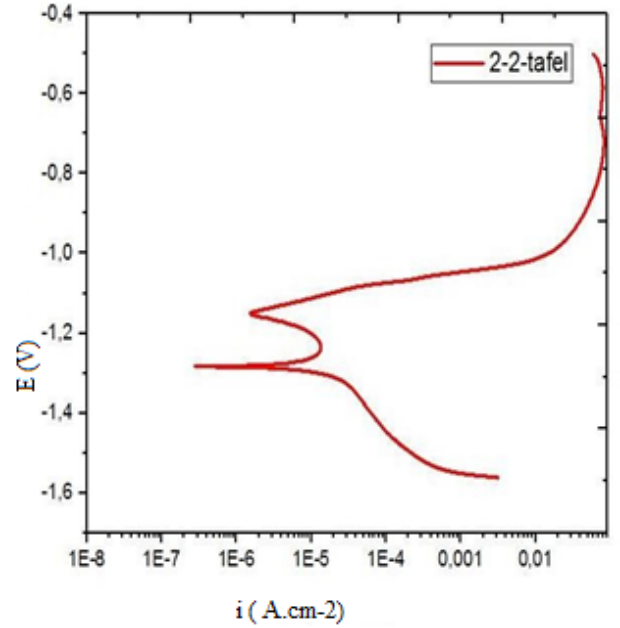
Şekil 8. Zn-%10Al-%1Mg Alaşım kaplamalı numuneye ait açık devre potansiyeli ölçüm sonucu
(Open-circuit potential measurement result of the Zn-%10Al-%1Mg coated sample)

3.3.2. Tafel ekstrapolarizasyon ölçümü (Tafel extrapolarization measurement)

3.3.2.1. Zn kaplamalı numunenin tafel ekstrapolarizasyon ölçümü (Tafel extrapolarization measurement of Zn coated sample)

Saf çinko (Zn) ile Zn alaşımlarının % 3,5 NaCl içeren çözeltideki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi görünümü farklılık göstermektedir [18]. Saf Zn elementinin korozyon potansiyel değeri Zn alaşımlarına göre daha pozitif yönde bir değer içermektedir. Dolayısıyla, Saf Zn elementi Zn alaşımlarına göre korozyona daha fazla direnç göstermektedir. Şekil 9'da elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrisi (Tafel ekstrapolarizasyon eğrisi) Zn kaplamalı numunede meydana getirilen %100 Zn kaplamanın saf bir çinkodan ziyade bir Zn alaşımı olarak meydana getirdiğini göstermektedir. Çünkü şekil 9'da elde edilen grafikte görüldüğü üzere, Zn kaplamalı numune üzerinde meydana gelen pasif film tabakasının oluşum ve kırılma polarizasyon karakteristiği bir Zn alaşımının sahip olduğu grafiğe benzerlik göstermektedir. Şekil 9'a göre, Zn kaplamalı malzemede, akım yoğunluğundaki düşüş ile birlikte pasif tabaka oluşumu gözlemlenmektedir. Dahası, diğer bir pasif tabaka oluşum bölgesi, anodik eğim bölgesinde trans pasif bölgenin tam olarak oluşumundan hemen önce gözlemlenmiştir. Bu bölge, pasif tabakanın kalınlık ve büyümesini gösteren bir yerdir. Burada tespit edilen pasif tabakanın kırılması ve hızlıca akım yoğunluğu değerinin yükselmesi daha kararlı potansiyel oluşumlarına fırsat tanımaktadır.

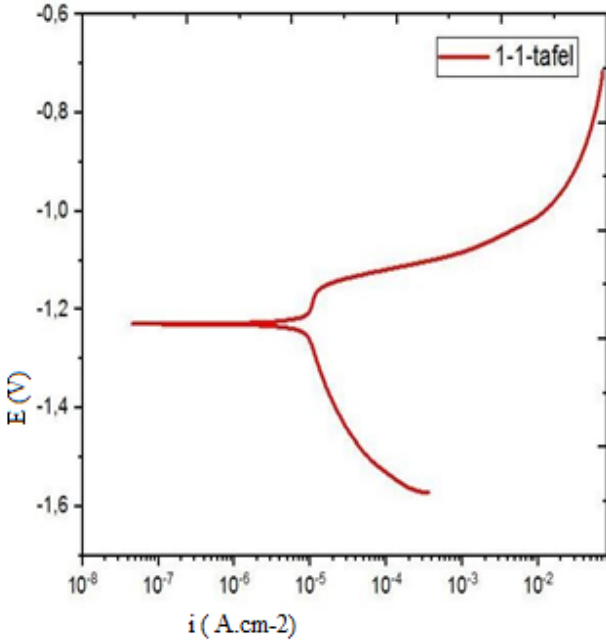
Diğer bir bakış açısıyla Şekil 9 değerlendirildiğinde, bu ve benzeri polarizasyon eğrileri farklı bölgelerden meydana gelmektedir. Bu bölgeler sırasıyla, (1) -1,240 V(SCE) değerinin altında kalan ve akım değerinin çözeltideki su ve kısmi olarak oksijenin çözünmesi ile tanımlandığı katodik polarizasyon bölgesi; (2) -1,240 V(SCE) ve -1,1 V(SCE) arasında kalan katodik polarizasyondan anodik polarizasyona geçiş bölgesi (Korozyon potansiyeli bölgesi) ve (3) -1,1 V(SCE) üzerindeki anodik polarizasyon ve pasiflik bölgesidir. Ayrıca, çinko kaplamalı numunenin korozyon potansiyeli değeri -1,240 V(SCE) olarak tespit edilmiştir ve bu değer literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [18].



Şekil 9. %100 Zn Kaplamalı numuneye ait tafel ekstrapolarizasyon ölçüm sonucu
(Tafel extrapolarization measurement result of 100% Zn coated sample)

3.3.2.2. Zn-%5Al alaşım kaplamalı numunenin tafel ekstrapolarizasyon ölçümü
(Tafel Extrapolation Measurement of Zn%5Al Coated Sample)

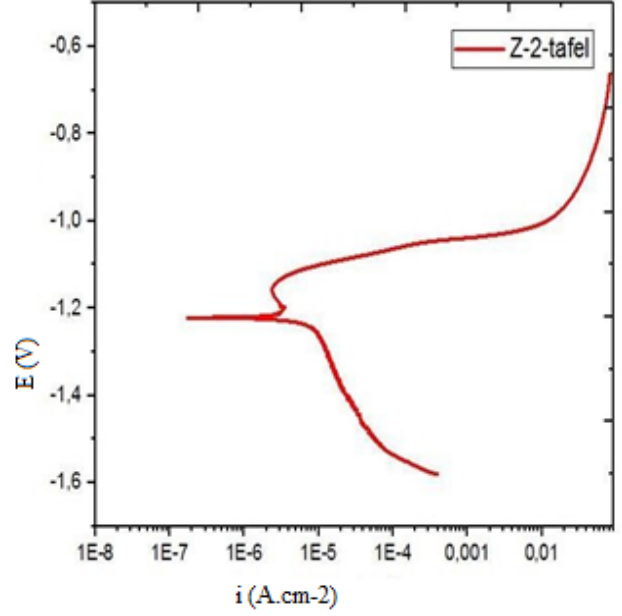
Şekil 10, Zn-%5Al alaşım kaplamalı numunenin %3,5 NaCl içeren tuzlu su çözeltisinde uygulanan Tafel ekstrapolarizasyon yöntemi sonucu elde edilen tanımlayıcı polarizasyon eğrisini göstermektedir. Bu ve benzeri polarizasyon eğrileri farklı bölgelerden meydana gelmektedir. Bu bölgeler sırasıyla, (1) -1,230 V(SCE) değerinin altında kalan ve akım değerinin çözeltideki su ve kısmi olarak oksijenin çözünmesi ile tanımlandığı katodik polarizasyon bölgesi; (2) -1,230 V(SCE) ve -1,13 V(SCE) arasında kalan katodik polarizasyondan anodik polarizasyona geçiş bölgesi (Korozyon potansiyeli bölgesi) ve (3) -1,13 V(SCE) üzerindeki anodik polarizasyon ve pasiflik bölgesidir (Şekil 7). Ayrıca, Zn-%5Al alaşım kaplamalı numunenin korozyon potansiyeli değeri -1,230 V(SCE) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 10. % 5Al + %95 Zn Kaplamalı numuneye ait tafel ekstrapolarizasyon ölçüm sonucu
(Tafel extrapolation measurement result of Zn-5%Al coated sample)

3.3.2.3. Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplamalı numunenin tafel ekstrapolarizasyon ölçümü
(Tafel Extrapolation Measurement of Zn-%5Al-%1Mg Coated Sample)

Şekil 11, Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplamalı numunenin %3,5 NaCl içeren tuzlu su çözeltisinde uygulanan Tafel ekstrapolarizasyon yöntemi sonucu elde edilen tanımlayıcı polarizasyon eğrisini göstermektedir. Bu ve benzeri polarizasyon eğrileri farklı bölgelerden meydana gelmektedir. Bu bölgeler sırasıyla, (1) -1,230 V(SCE) değerinin altında kalan ve akım değerinin çözeltideki su ve kısmi olarak oksijenin çözünmesi ile tanımlandığı katodik polarizasyon bölgesi; (2) -1,230 V(SCE) ve -1,15 V(SCE) arasında kalan katodik polarizasyondan anodik polarizasyona geçiş bölgesi (Korozyon potansiyeli bölgesi) ve (3) -1,15 V(SCE) üzerindeki anodik polarizasyon ve pasiflik bölgesidir (Şekil 8). Ayrıca, Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplamalı numunenin korozyon potansiyeli değeri -1,230 V(SCE) olarak tespit edilmiştir.



Şekil 11. Zn-%5Al-%1Mg Kaplamalı numuneye ait tafel ekstrapolarizasyon ölçüm sonucu
(Tafel extrapolation measurement result of Zn-%5Al-%1Mg coated sample)

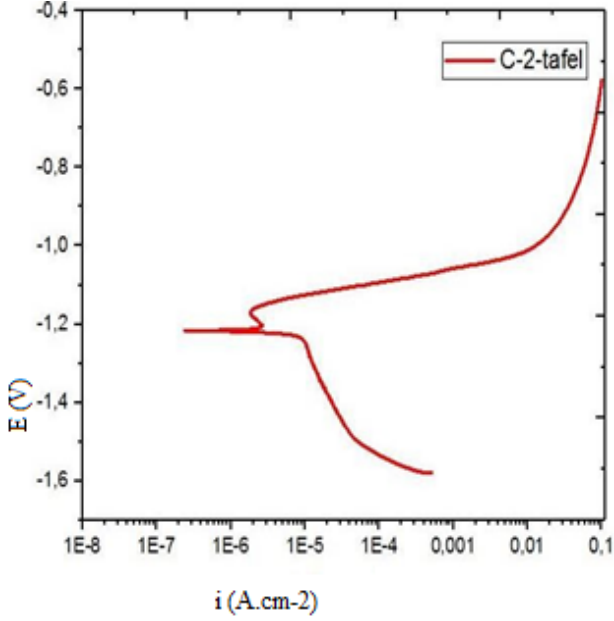
3.3.2.4. Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplamalı numunenin tafel ekstrapolarizasyon ölçümü
(Tafel Extrapolation Measurement of Zn-%10Al-%1Mg Coated Sample)

Şekil 12, Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplamalı numunenin %3,5 NaCl içeren tuzlu su çözeltisinde uygulanan Tafel ekstrapolarizasyon yöntemi sonucu elde edilen tanımlayıcı polarizasyon eğrisini göstermektedir. Bu ve benzeri polarizasyon eğrileri farklı bölgelerden meydana gelmektedir. Bu bölgeler sırasıyla, (1) -1,210 V(SCE) değerinin altında kalan ve akım değerinin çözeltideki su ve kısmi olarak oksijenin çözünmesi ile tanımlandığı katodik polarizasyon bölgesi; (2) -1,210 V(SCE) ve -1,18 V(SCE) arasında kalan katodik polarizasyondan anodik polarizasyona geçiş bölgesi (Korozyon potansiyeli bölgesi) ve (3) -1,18 V(SCE) üzerindeki anodik polarizasyon ve pasiflik bölgesidir.

3.4. Tafel Ekstrapolarizasyon Ölçümü Sonuçlarının Karşılaştırılması
(Comparison of Tafel Extrapolation Measurement Results)

Gerçekleştirilen deneysel çalışma ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde (Tablo 4), %1 Mg ilavesinin korozyon direncini artırdığı tespit edilmiştir. Magnezyum ilavesinin gerçekleştirdiği kaplama malzemeleri için korozyon direncindeki artışın mekanizması ile izah edilebilmektedir. Bunlar, çözülmüş Mg kationlarının varlığı (başlangıç korozyon atağının gerçekleştiği Mg_2Zn_{11} veya $MgZn_2$ gibi Mg içeren fazlara doğru gerçekleşmesi ve koruyucu bir tabaka meydana getirmesi) ve Mg içeren fazlarda daha fazla koruyucu özellikte olan bir tabakanın meydana gelmesidir. Mg içeren oksit tabaka, Zn içeren oksit tabakaya göre daha az iletken ve daha fazla koruyucu özelliğe sahiptir. Dahası, pasif özellik gösteren MgO film tabakası, yarıiletken bir karakter içermekte olup, önemli ölçüde korozyon hızını azaltırken, katodik reaksiyonların etkisini de azaltmaktadır. Tusujimura vd. [19] gerçekleştirdiği çalışmalar sonucunda, Zn'nun Al ve Mg ile koruyucu korozyon ürünleri meydana getirdiği bilinmektedir. Ayrıca, Tanaka vd. [20] en yüksek korozyon direnci davranışı değerlerinin Zn-Al-Mg üçlü element havuzunun olduğu bir sistemde elde edildiğini, elde edilen bu yüksek değerlerin,

tane sınırlarında Al ve Mg' un birikmesi (segregasyon) sonucu meydana getirdiği Zn-Mg-Al üçlü ötektik fazından kaynaklandığını belirtilmişlerdir.



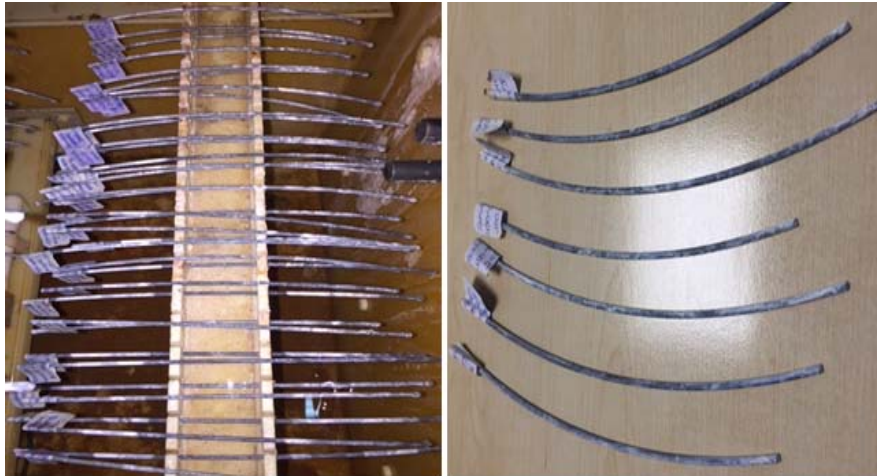
Şekil 12. Zn-%10Al-%1Mg alaşım kaplamalı numuneye ait Tafel ekstrapolarizasyon ölçüm sonucu
(Tafel extrapolation measurement result of Zn-%10Al-%1Mg coated sample)

3.5. Tuz Püskürtme Testi (Salt Spray Test)

Korozyon direncinin belirlenmesi için denemeler sonucu alınan numuneler ASTM B 117 tuz püskürtme standartındaki kurallar çerçevesinde korozyon testine tabi tutulmuştur. ASTM B117 tuz püskürtme testi, metaller ve kaplanmış metaller üzerinde korozyon direnci bilgisi sağlamak için tasarlanmış bir korozyon testidir. Kendi başına bir test spesifikasyonu değildir. Tuz püskürtme (sis) aparatının çalıştırılması için standart uygulamayı özetlemektedir. Bir tuz püskürtme test odasını çalıştırmak için parametreleri ve gereksinimleri belirlemektedir. Sonuçların laboratuvaradan laboratuvara ve odadan odaya tutarlı bir şekilde elde edilebilmesi için tuz sis test ortamının nasıl oluşturulacağını ve korunacağını belirtmektedir. Deney numuneleri için kabin içi parametrelerin; 35°C , %5'lik NaCl ve pH:6,5-7,2 olması gerekmektedir. Deney süresi boyunca kesintisiz olarak numuneler üzerine püskürtülmelidir. Test numunelerinin kabin içerisine yerleştirilmeden yağ ve kirden arındırılması gerekmektedir. Test kabini içerisine yerleştirilen numuneler birbirine temas etmemelidir ve tuz sisinin her noktaya eşit uygulanması sağlanmalıdır. Tuz çözeltisini atomize etmek için nozullara verilen basınçlı hava, yağ ve kir içermemeli ve 69 ve 172 kN/m² (10 ve 25 psi) arasında tutulmalıdır. ASTM B117 korozyonuna maruz kalmanın ardından görsel inceleme ile kaplamaların, boyaların ve metallerin korozyona veya deniz ortamlarına maruz kalmaya karşı uygunluğu belirlenmektedir. Yapılan test sonrası Zn kaplama 120 saat, Zn-%5Al 336 saat, Zn-%5Al-%1Mg 3000 saat , Zn-%10Al-%1Mg 2040 saat dayanım göstermiştir. Tuz püskürtme sonucu alınan değerlerde göstermektedir ki Zn-Al alaşım içerisine ilave edilen Mg, korozyon direncini önemli derecede arttırmaktadır.

Tablo 4. Farklı kaplama kompozisyonuna sahip numunelerin Tafel ekstrapolarizasyon yöntemi ile elde edilen korozyon hızı, korozyon potansiyeli, akım yoğunluğu, anodik ve katodik Tafel eğim katsayıları
(Corrosion rate, corrosion potential, current density, anodic and cathodic Tafel slope coefficients obtained by Tafel extrapolation method of samples with different coating composition)

Numune İçeriği	I_{kor} (nA)	E_{kor} vs. SCE(V)	β_a vs.SCE ($\times 10^{-3}$ V/decade)	β_c vs.SCE ($\times 10^{-3}$ V/decade)	Korozyon Hızı (mili-inç/Yıl)($\times 10^{-3}$)
100%Zn	2470	-1240	34,7	21,9	1456
Zn +5%Al	507	-1230	47,3	14,2	273,2
Zn+10%Al+1%Mg	63,4	-1210	37,5	9,3	31,11
Zn+5%Al+1%Mg	40,7	-1230	48,7	10,9	21,92



Şekil 13. Tuz sisi testi (Salt Sprey Test)

4. Simgeler (Symbols)

E_{korr}	: Korozyon potansiyeli
I_{korr}	: Korozyon akım yoğunluğu
Mpy	: Mili-inc/year

5. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, atmosferik korozyona daha fazla direnç gösterecek alternatif kaplama kompozisyonları belirlenmiştir. Alternatif kaplamalar, geleneksel kaplamalar olan galvaniz ve galfan (Zn-%5Al) kaplamalar ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla numuneler için mikro yapı analizi, sarma testi, tuz sisi testi ve potentiostat testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler aşağıdadır:

- Oluşturulmak istenilen koruyucu kaplamanın iki özelliği bir arada taşınması gereklidir. Bunlar; oksijenin metale (çelik) erişiminde difüzyon bariyeri oluşturması bir diğeri ise; kaplamanın çizilmesi (açılması) durumunda galvanik çift oluşturarak kendisini feda eden 'anod' olarak davranmasıdır. Bu özellikler doğrultusunda tuz testinden alınmış olan sonuçlara bakıldığında denemiş olduğumuz banyo bileşimlerinde; en düşük korozyon direnci %100 Zn kaplamada elde edilirken; en yüksek korozyon direnci Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplamada elde edilmiştir. Zn-%5Al-%1Mg alaşım kaplama tuz sisi testinde +3000 saat dayanım göstermiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda değerlendirme yapıldığında; yüzeyde demir ile intermetalik bileşik oluşturarak tutunabilen bir element gereklidir. Zn, demir ile intermetalik oluşturur ve yüzeye iyi tutunur. Galvaniz kaplama kalınlığı ile iyi bir bariyer oluşturur ve çinko oksijen karşısında kendini feda eden anot olarak davranır. Ancak kaplamanın fiziksel dayanımı düşüktür. Korozyon direnci ve fiziksel dayanımı (sertlik/mukavemet) daha fazla arttırılmak istenirse başka kaplamalara geçilmek zorundadır. Bu durumda da demire kıyasla oksijen afinitesi daha yüksek bir element(ler) ile daha yüksek korozyon dirençleri elde edilebilmektedir. Ancak, bu ifade açıkça belirtmese de bu element(ler)den istenilen çok önemli bir özellik daha vardır. Oksitleri koruyucu olmamalı, yani kendi koruyucu oksit tabakasını oluşturarak pasifize olmamalıdır.
- Potentiostat testi sonrası %100 Zn içeren kaplama numunesinin açık devre potansiyel değerinin diğer numunelere göre en yüksek korozyon hızına sahip olduğu; elde edilen korozyon hızı değerleri karşılaştırıldığında en düşük korozyon hızı yani (değerler verilmeli) , en yüksek korozyon direnci değerinin Zn-%5Al-%1Mg içeren kaplama numunesine ait olduğu tespit edilmiştir. Çinko elementi, demirle intermetalik oluşturur. Fakat; alternatif kaplama istemimizde yüzeyde oluşacak intermetaliklik artık basit Fe-Zn intermetalikleri haricinde intermetalik bileşikler olmasını istemekteyiz. Bu bağlamda seçilen Mg, demir ile intermetalik oluşturmaz. Ancak hem Al ve hem de Zn ile intermetalik oluşturur. Magnezyum bir anlamda intermetalikli olmayan Al ve Zn ikilisini birbirine bağlayan ajandır. Ayrıca, çinko ile beraber en dış kaplamanın, kendini feda eden "Sacrificial Anod" olarak davranmasını sağlamaktadır.
- Yüksek Al miktarına bağlı olarak kaplama banyosunda ve dolayısıyla tel yüzeyinde dros miktarı istenmeyen oranda artış göstermiş olup kaplama kalitesini de olumsuz yönde etkilemektedir.
- Kaplama mekanik özelliğinin belirlenmesinde kullanılan sarma testi sonrası hiçbir numunede kaplama tabakasında çatlama gözlemlenmemiştir. Belirlenen banyo sıcaklığı, banyoda telin kalış süresi, banyo çıkışındaki soğuma hızı ve tel bileşimi de dahil olmak üzere seçilen parametreler kaplama kalitesini önemli derecede etkilemektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışmamı destekleyen Güney Çelik Hasır ve Demir Mam. San. Tic. A.Ş.'ye, 1501 Sanayi Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında tamamlanan 3160655 numaralı proje için TÜBİTAK'a ve doktora tezim için yapılan çalışmalar sırasında teknik bilgi ve laboratuvar altyapısı için Fırat Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Kaynaklar (References)

1. Korozyon Derneği. Korozyon ve Önlenmesi. <http://www.korozyonderneği.org.tr/tr/html/109/Yayınlar>. Yayın tarihi 2009. Erişim tarihi Mart 10, 2016.
2. Bilgili E. Z., Salıncı E., Asan A., Ünal R., Valov R., Investigation of corrosion behaviour of porous powder metallurgy parts electrochemically coated with diamond nano particles modified chromium, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (3), 579-587, 2016.
3. Yaluk D., Çelik sistemlerin yüzey özelliklerinin sıcak daldırma galvaniz kaplamalara etkisi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2009.
4. Marder A.R., The metallurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science, 45 (3), 191-271, 2000.
5. Xie Y., Du A., Zhao X., Ma R., Fan Y., Cao X., Effect of Mg on Fe-Al interface structure of hot-dip galvanized Zn-Al-Mg alloy coatings, 337, 313-320, 2018.
6. Sugimaru S., Nishikawa Y., Tanaka S., Nishida S., Yoshimura K., Yoshimura Y.A., Development of Zn-11%Al-2%Mg coated steel wire with excellent corrosion resistance and formability, Wire Journal International, 60-64, 2004.
7. Sugimaru S., Tanaka S., Hikita N., Ohba H., Yoshie A., Nishida S., Zinc alloy coated steel wire with high corrosion resistance, Nippon Steel Technical Report, 96, 2007.
8. Šalgó K., Kusý M., Structure analysis of Zn-Al-Mg coating on steel wire, Slovak University of Technology in Bratislava, 21, 2013.
9. Shimoda N., Ueda K., Kubo Y., Corrosion resistance of several Zn-Al-Mg alloy coated steels, Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report, 108, 2015.
10. Tanaka J., Hayashi S., Narita T., Ono K., Ohsasa K., Effect of Mg and Si on the Microstructure and Corrosion Behavior of Zn-Al Hot Dip Coatings on Low Carbon Steel, ISIJ International, 42 (1), 80-85, 2002.
11. Morimoto Y., Honda K., Nishimura K., Excellent corrosion-resistant Zn-Al-Mg-Si alloy hot-dip galvanized steel sheet "Super Dyma", Nippon Steel Technical Report, 87 (1), 24-26, 2003.
12. Schuerz S., Fleischanderl M., Luckeneder G.H., Preis K., Haunschmid T., Mori G., Kneissl A.C., Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment, 51 (10), 2355-2363, 2009.
13. Yao C., Lv H., Zhu T., Zheng W., Yuan X., Gao W., Effect of Mg content on microstructure and corrosion behavior of hot dipped Zn-Al-Mg coatings, Journal of Alloys and Compounds, 670 (2016), 239-248, 2016.
14. TS EN 10204, Metalik mamuller - Muayene dokümanlarının tipleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2007.
15. BS EN 10244-1, Steel wire and wire products — Nonferrous metallic coatings on steel wire, British Standard, 2009.
16. ASTM B117, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, American Society for Testing and Materials, 2011.
17. Mouanga M., Berçot P., Rauch J.Y., Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions Part I: Corrosion layer characterization, Corrosion Science, 52 (12), 3984-3992, 2010.
18. Wang C., Yang H.T., Li X., Zheng Y.F., In vitro evaluation of the feasibility of commercial Zn alloys as biodegradable metals, Journal of Materials Science & Technology, 32 (9), 909-918, 2016.
19. Tsujimura T., Komatsu A., Andoh A., Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Brussels, Belgium, 145-152, 2001.
20. Tanaka S., Honda K., Takahashi A., Morimoto Y., Kurosaki M., Shindou H., Nishimura K., Sugiyama M., The performance of a Zn-Al-Mg-Si hot-dip galvanized steel sheet, International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Brussels, Belgium, 153-160, 2001.

