



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

79224

SICAK DALDIRMAYLA GALVANİZLEMEDE
ÇELİK YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN
KAPLAMA DAVRANIŞINA ETKİSİ

Met.Yük.Müh. Oktay ELKOCA

F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında

hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 17 Temmuz 1998

Tez danışmanı : Prof.Dr. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ (Y.T.Ü.)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Fuat ÇAKIR (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. İbrahim YUSUFOĞLU (İ.Ü.)

İSTANBUL, TEMMUZ 1998

79224

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
TEŞEKKÜR	IV
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
1.0. GİRİŞ	1
2.0. TEORİ	3
2.1. Galvanizleme Reaksiyonları	5
2.1.1. Saf Demir ve Saf Çinko Arasındaki Reaksiyonlar	7
2.2. Çelik İle Çinko Banyosu Arasındaki Reaksiyonlar	14
2.2.1. Silisyumla Durgunlaştırılmış Çelikler	14
2.2.2.1. Reaktivite Olgusu	19
2.3. Diğer Alaşım Elementlerinin Etkisi	25
2.3.1. Karbon	25
2.3.2. Mangan	26
2.3.3. Krom	26
2.3.4. Nikel	26
2.3.5. Niobyum, Titanyum ve Vanadyum	26
2.3.6. Kükürt ve Fosfor	26
2.4. İşlem Parametrelerinin Etkisi	27
2.4.1. Banyo Sıcaklığı	27
2.4.2. Daldırma ve Çıkarma Süresi	28
2.4.3. Yüzey Koşulları	30

2.4.3.1. Yüzeydeki Tane Yönlenmesi	30
2.4.3.2. Yüzeyaltı Oksidasyonu	30
2.4.3.3. Yüzey Deformasyonu	32
2.4.3.4. Yüzey Topografisi	33
2.4.4. Çinko Banyosunun Bileşimi	37
2.4.4.1. Alüminyum	37
2.4.4.2. Kurşun	38
2.4.4.3. Antimuan	38
2.4.4.4. Magnezyum	38
2.4.4.5. Kalay	39
2.4.4.6. Kadmiyum	39
2.4.4.7. Bakır	40
2.4.4.8. Nikel	40
2.4.4.9. Mangan	40
3.0. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI	41
4.0. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
4.1. Deneysel Yöntem	42
4.2. Deney Düzenliği	42
4.3. Kullanılan Malzemeler	42
4.3.1. Galvanizlenecek Numuneler	42
4.3.2. Galvaniz Banyosu	44
4.4. Deney Tekniği	44
4.4.1. Galvanizleme Öncesi İşlemler	44

4.4.1.1.Yağ Giderme	44
4.4.1.2.İlk Durulama	45
4.4.1.3.Asitleme	45
4.4.1.4.İkinci Durulama	45
4.4.1.5.Mekanik Yüzey İşlemleri	45
4.4.1.5.1. Zımparalama	46
4.4.1.5.2. Parlatma	46
4.4.1.5.3. Ultrasonik Temizleme	46
4.4.1.6.Flakslama	48
4.4.1.7.Kurutma	48
4.4.2. Galvanizleme işlemi	48
4.5. Galvanizleme Sonrası İşlemler	48
4.5.1. Metallografik Numune Hazırlama	49
4.5.2. Optik Mikroskop İncelemeleri	51
4.5.3. Elektron Mikroskobu İncelemeleri	53
5.0. DENEYSEL BULGULAR	54
6.0. TARTIŞMA	68
7.0. SONUÇ	84
8.0. ÖNERİLER	85
EKLER	86
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	

TEŞEKKÜR

Bugüne kadar yalnızca doktora çalışmamda değil, hemen her konuda arkadaşça yaklaşımlarıyla bana yardımcı olan Sevgili Hocam Prof. Dr. Serdar KÜÇÜKKARAGÖZ'e teşekkürlerimi bir borç biliyorum. Okuldaki çalışmalarında benden desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU'na teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a tez çalışmamla ilgili yönlendirmeleri ve İ.T.Ü. Metalurji Mühendisliği Bölümündeki elektron mikroskobu çalışmalarında sağlamış olduğu imkanlar için teşekkür etmek istiyorum. Gerek malzeme konusunda gerekse literatür konusunda bana yardımcı olan ve işletme konusundaki engin tecrübeleriyle beni bilgilendiren Birlik Galvaniz A.Ş.'den İşletme Müdürü Mehmet CESUR'a buradan teşekkürlerimi iletmek istiyorum. ERDEMİR'deki çalışmalarında bana yardımcı olan AR-GE Müdürü Erol BAŞ'a ve bölümdeki diğer çalışma arkadaşlarıma tezimde teşekkür etmek istiyorum. Ve tezim süresince bana yaptığı moral desteği ile tezi bitirmemde büyük rol oynayan Sevgili Eşim Hülya GÜLLER ELKOCA'ya sevgilerimi sunuyorum.

ÖZET

Çelik ürünlerin atmosferik korozyondan korunmasında sıcak daldırmayla galvanizleme önemli bir yer tutmaktadır. Galvanizleme işlemi sonrasında oluşan kaplamanın fiziksel ve mekanik özelliklerini kaplama içerisinde gelişen Fe-Zn ara alaşım tabakaları belirlemektedir. Bu tabakaların şekli ve kalınlığı ise özellikle çinko banyosunda demir ve çinko arasındaki reaksiyonların gelişimiyle kontrol edilmektedir.

Banyodaki reaksiyonların gelişimi, kaplanacak çeliğin kimyasal bileşimi, şekli ve yüzey özellikleri, çinko banyosunun kimyasal bileşimi ve sıcaklığı ve daldırma süresi gibi bir çok parametreden etkilenmektedir.

Bu çalışmada, kimyasal ve mekanik yöntemlerle bilinçli olarak oluşturulan yüzey özelliklerinin galvanizlemeye etkilerini incelemek amacıyla kaplama özelliklerinde büyük farklılıklara yolaçan belirli silisyum içeriklerine sahip örnekler kullanılmış ve her bir bileşimdeki numunede oluşturulan yüzey özelliklerinin kaplama davranışına etkisi araştırılmıştır.

Çelik yüzey özelliklerini değiştirmek için seçilen yöntemler asitleme, zımparalama ve parlatmadır. Uygulanan yüzey işlemleri sonucu numune yüzeyleri farklı yüzey geometrilerine ve deformasyon enerjilerine sahip olmuştur.

Optik mikroskoba dayalı olarak yapılan kesit incelemeleri sonrasında asitlenmiş, zımparalanmış ve parlatılmış numunelerde farklı kaplama karakteristikleri gözlenmiştir. Ayrıca, galvanizleme sonrasında mikroskop altında ölçülen ara alaşım tabakası kalınlıklarının galvanizleme işlemi süresince değişimi belirlenmiştir.

Normalde reaktif bir tutumun gözlenmediği % 0.010 Si gibi son derece düşük silisyum içerikli çeliklerde dahi yüzeyin parlatılması reaksiyon hızını arttırmıştır. Zımparalama işlemi tüm numunelerde de en ince kaplama kalınlığını vermiştir. Asitlenmiş numuneler ise klasik Sandelin eğrisine benzer kaplamalar ortaya çıkarmıştır.

Farklı yüzey pürüzlülüklerine ve deformasyon enerjilerine sahip yüzeyler karşılaştırıldığında, ortaya çıkan kaplama karakteristiklerini belirleyen temel etkenin oluşturulan yüzey geometrisi olduğu görülmüştür.

Sandelin bölgesindeki çeliklerde ise oluşturulan keskin yüzey pürüzlülüğünün bu bölgedeki silisyum içeriği nedeniyle ζ ara alaşım tabakasında ortaya çıkan aşırı büyümeyi engellediği belirlenmiştir.

ABSTRACT

Hot dip galvanizing takes an important place on the protection of steel products against atmospheric corrosion. The thickness and appearance of the coating achieved after galvanizing process are controlled through the progress of the reactions between Fe and Zn in zinc.

Especially the development of the reactions depends on the composition, shape and surface characteristics of the steel substrate, the composition and temperature of the zinc bath and immersion time.

In this study, the effect of the surface characteristics purposely produced by chemical and mechanical methods on the galvanizing behaviour has been examined. For these purposes, the samples with predetermined silicon contents that cause significant changes in coating characteristics have been used. The methods to change the surface characteristics are pickling, grinding and polishing.

In the examinations performed under optical microscope, different coating characteristics have been observed for pickled, ground and polished samples. Additionally, the change of the thickness of the alloy layers against immersion time has been defined by measuring the their thickness under optical microscope.

After experiments, it has been determined that the polished surfaces of the steel samples containing low silicon such as 0.010% increase reaction rate. Ground samples give the thinnest coatings among the others. Pickled samples lead to the coatings as in the Sandelin curve.

As a result, it is determined that surface geometry is the main factor which results in various coating characteristics between the surfaces having the different surface roughness and deformation energy.

In the Sandelin steels, the surfaces having sharp edges prevented the over formation of ζ alloy layer formed due to silicon content.

1.0. GİRİŞ

Sıcak daldırma ile galvanizleme, dökme demir ve çelik esaslı ürünleri atmosferik, toprakaltı ve sualtı korozyonuna karşı korumak için uygulanan standart ve başarılı bir koruma yöntemidir. Bunu sağlayan nedenler ise çinkonun demire göre çok daha düşük bir korozyon hızına sahip olması ve galvaniz kaplamalarda çinkonun demiri elektrolitik olarak korumasıdır. Elektrolitik koruma galvaniz kaplamada görülebilecek sıyrık ve kesik gibi küçük süreksizliklerde demirin korozyona uğramasını engellemektedir.

Sıcak daldırmayla galvanizleme işlemi demir esaslı malzemelerin sıvı çinko banyosu içerisine daldırılarak yüzeylerinin koruyucu bir çinko tabakasıyla kaplanması ile gerçekleştirilmektedir. İşlem süresince demir ve çinko arasında ortaya çıkan reaksiyonlar sonucunda kaplama içerisinde Γ , δ_{1k} , δ_{1p} , ζ ve η ara alaşım tabakaları oluşmaktadır.

Galvaniz kaplamanın özelliklerini değiştiren ara alaşım tabakaları galvanizlenecek parçanın kimyasal bileşimi, şekli, yüzey özellikleri, çinko banyosunun kimyasal bileşimi, sıcaklığı, daldırma süresi ve banyodan çıktıktan sonraki soğutma hızı gibi çok sayıda parametreden etkilenmektedir.

Çelikte mevcut olup, Fe-Zn reaksiyonları üzerinde en büyük etkiyi yaratan element silisyumdur. Sandelin etkisi olarak adlandırılan bu davranışa göre, %0.10 civarında silisyum içeren çelikler galvanizlendiklerinde kaplama kalınlığında anormal artışlar ortaya çıkmaktadır.

Aşırı kalın olup bir çok dezavantajda beraberinde getiren bu tür kaplamaların oluşumunu engellemek için kaplanacak çeliğin özelliklerinde ve kaplama banyosunda değişiklikler yapılmasını öngören farklı yaklaşımlar mevcuttur.

Kaplanacak çeliğin yüzey özelliklerinin kimyasal ya da mekanik yollarla değiştirilmesi sonucu ortaya çıkan yüzey deformasyonu ve yüzey geometrisi reaktif olarak adlandırılan

bu tür kaplamaların engellenmesinde bir potansiyel oluşturmaktadır. Ancak çeşitli araştırmacıların bu konuda elde ettiği sonuçlar arasında karşıtlıklar vardır. Ayrıca uygulanan yüzey işlemleri ile ortaya çıkan kaplama davranışını açıklayan net bir mekanizma henüz ortaya konmamıştır



2.0. TEORİ

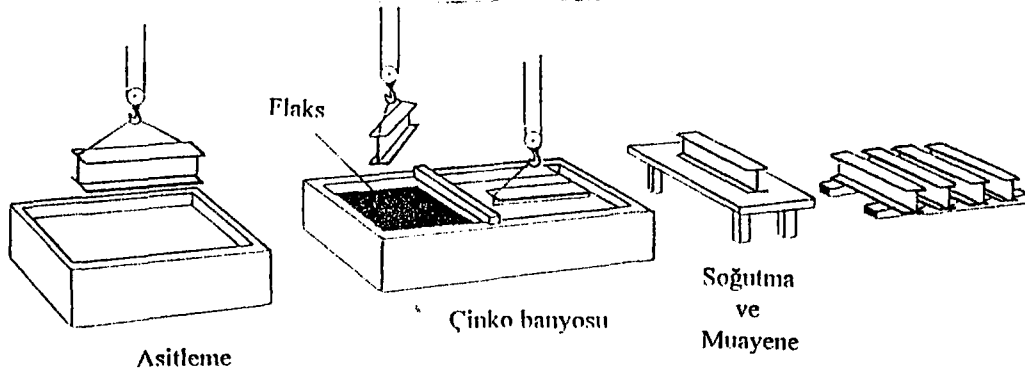
Sıcak daldırmayla galvanizleme, genel olarak şekillendirilmiş çelik veya dökme demir parçaların kaplanmasında uygulanan yöntemdir. Bu yöntemde kaplanacak parçalar tek tek ya da gruplar halinde çinko banyosuna daldırılmakta ve istenilen kaplama kalınlığına göre belirli bir süre sonra banyodan çıkarılmaktadır. Elektrik direkleri, çiviler, civatalar, boru ve fittingler, otoyol kenar korkulukları, tel örgüler vb. genel galvanizlemenin uygulama alanlarıdır.

Genel galvanizleme işleminde kaplanacak parça şekillendirme işlemlerinden kalan yağ, gres gibi artıklar ya da boya kalıntıları içeriyorsa önce alkali ya da solvent ile temizleme işlemlerinden geçirilmektedir. Epoksi esaslı boya kalıntıları yakılarak, kaynak cürufu gibi kalıntılar ise kumlama ya da zımparalama gibi yöntemlerle giderilmektedir. Parça yüzeyindeki tufal ya da pas tabakaları sulandırılmış hidroklorik asit ya da sülfürik asit kullanılarak giderilmektedir.

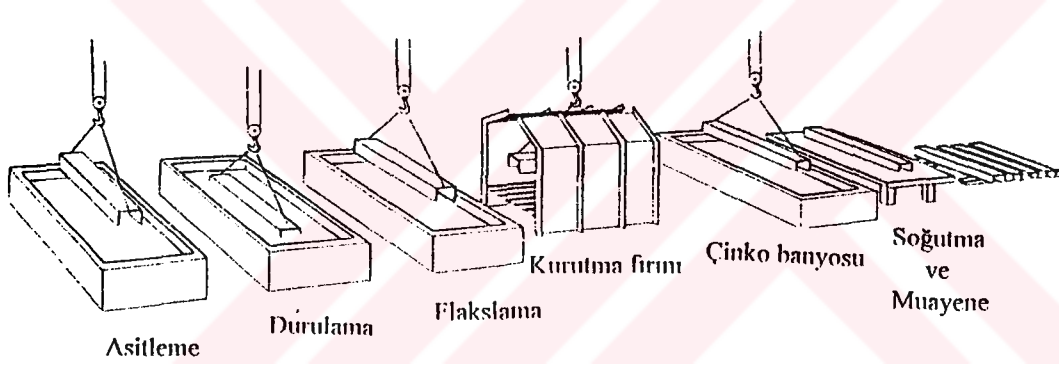
Çinko banyosuna daldırma öncesi yüzeyde kalabilecek oksit, sülfat ve klorür şeklindeki kalıntıları uzaklaştırmak ve daldırma işlemine kadar yüzeyin yeniden oksitlenmesini engellemek için parça son olarak flakslanmaktadır. Flaksın uygulanış şekline göre galvanizleme işlemi yaş ve kuru galvanizleme olarak ikiye ayrılmaktadır.

Yaş galvanizleme işleminde çinko amonyum klorürden oluşan bir flaks çinko banyosunun bariyerle ayrılmış başka bir bölümünde yüzeyde bulunmaktadır (Şekil 2.1). Asitlemeden geçirilerek durulanmış ıslak çelik parçaları bu flaks tabakasından geçirilerek çinko banyosuna daldırılmakta ve diğer taraftan çıkarılmaktadır.

Kuru galvanizlemede, çelik parçalar yağ giderme ve asitleme işlemlerinden geçirildikten sonra çinko amonyum klorürden oluşan bir flaks çözeltisine daldırılmaktadır (Şekil 2.2). Flakslanan parçalar kurutulmakta ve başka bir işlemde geçirilmeden çinko banyosuna daldırılmaktadır. Daldırma ve çıkarma öncesinde banyo yüzeyindeki kül sıyırılmaktadır.



Şekil 2.1. Yaş galvanizlemenin şematik görünümü (Kirkbride 1987)



Şekil 2.2. Kuru galvanizlemenin şematik görünümü (Kirkbride 1987)

Banyodan çıkan parçalar havada ya da suda soğutulmaktadır. Her iki yöntemde de banyodan çıkan parçalar kaplamanın homojen dağılması ve aşırı çinkonun uzaklaştırılması amacıyla titreşimden ya da santrifüjden geçirilmektedir.

Çelik saclar önceleri istenilen boyutlarda kesilip çinko banyosuna daldırılırken, 1931 yılında T. Sendzimir çelik sacların sürekli bir şekilde galvanizlenebildiği yeni bir yöntem

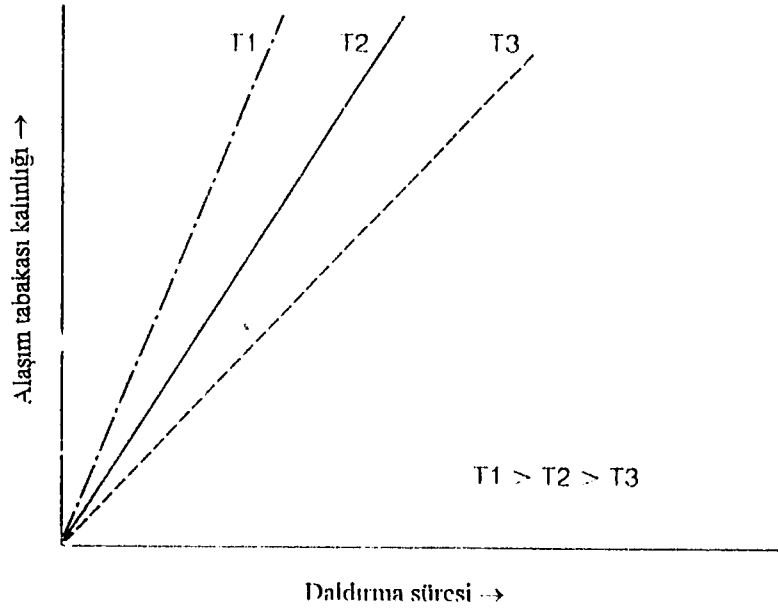
geliştirmiştir. Kendi adıyla anılan bu işlemde, rulo şeklinde sarılmış olan soğuk haddelenmiş sac açıldıktan sonra üzerindeki yağ ve ince oksit filmini gidermek için önce 400-450°C'de oksitleyici atmosfer içeren bir fırından geçirilmektedir. Bunu daha yüksek bir sıcaklıktaki (730-950°C) ve amonyağın parçalanması ile elde edilen redükleyici atmosfere sahip bir başka fırın izlemektedir. İkinci fırında sac yüzeyindeki oksit filmi redüklenmekte ve sac tüm kesiti boyunca tavlanmaktadır. Sac çinko banyosuna girmeden önce ikinci fırının devamında 480-500°C'ye soğutulmaktadır. Bu işlemler süresince dış ortamdaki tamamen yalıtılmış olan çelik sac yüzeyi banyoya girdiğinde çinko ile kolayca ıslanıp reaksiyona girmektedir. İstenilen kaplama kalınlığını elde etmek için banyo çıkışındaki hava jetleri kullanılmaktadır. Burada sacın her iki yüzeyine üflenen basınçlı hava ile yüzeydeki aşırı çinko sıyırılmaktadır.

2.1. Galvanizleme Reaksiyonları

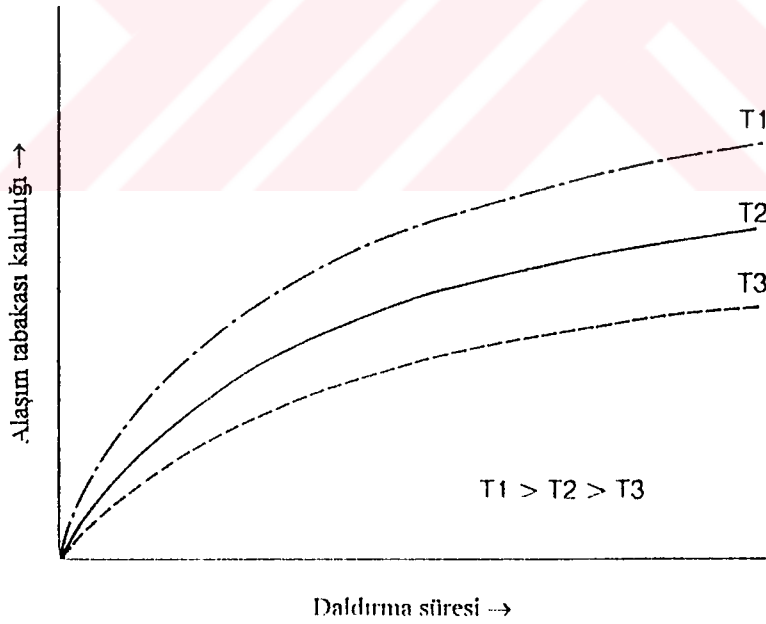
Ara alaşım tabakalarının kalınlığı ve buna bağlı olarak kaplama tabakasının toplam kalınlığı ve kaplama yüzeyinin görünümü büyük ölçüde demir ve çinko arasındaki reaksiyonların gelişimiyle ilgili olup bir çok parametreye bağlıdır. Parametrelerin çokluğu reaksiyon mekanizmasının açıklanmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle bugüne kadar demir ile çinko arasındaki reaksiyonların gelişimi tam olarak açıklanamamıştır. Ancak alaşım tabakalarının gelişiminin, Şekil 2.3 ve 2.4'te görüldüğü gibi doğrusal ya da parabolik olarak ilerleyen belirli yasalara uyduğu belirlenmiştir.

Doğrusal olarak büyüyen tabakalar oldukça kalın olup korozyona karşı daha büyük bir direnç sağlamalarına karşın istenmeyen çok sayıda özelliğin de ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

Endüstriyel galvanizleme reaksiyonlarına girmeden önce ideal koşullar altında saf demir ile saf çinko arasında ortaya çıkan reaksiyonlar incelenmeli ve pratikteki uygulamalar gözden geçirilmelidir.



Şekil 2.3. Fe-Zn alaşım tabakalarının doğrusal büyümesini gösteren şematik diyagram
(Kirkbride 1987)



Şekil 2.4. Fe-Zn alaşım tabakalarının parabolik büyümesini gösteren şematik diyagram
(Kirkbride 1987)

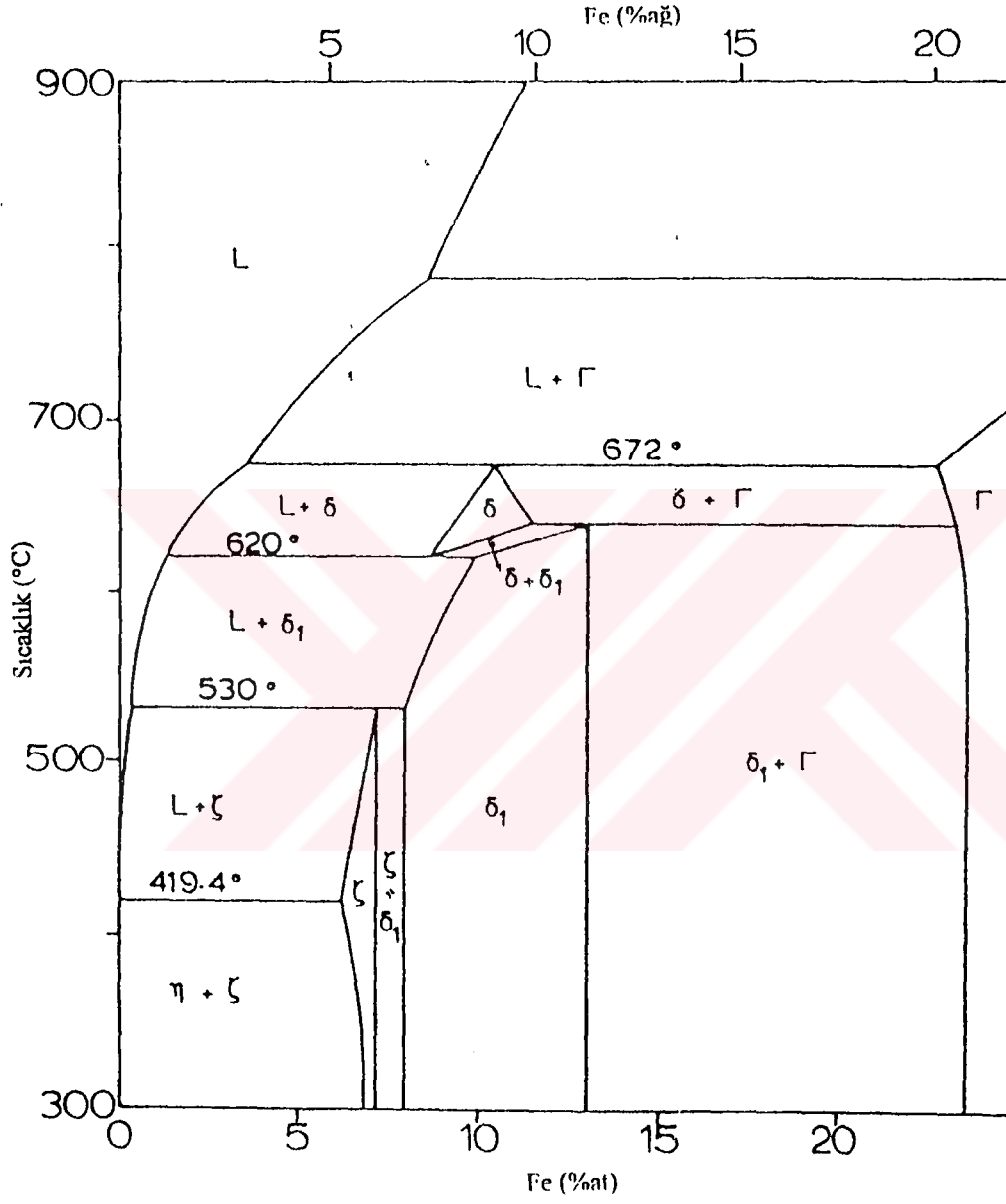
2.1.1. Saf Demir ve Saf Çinko Arasındaki Reaksiyonlar

Fe-Zn denge diyagramı normal koşullar altında beklenen dengeyi görmek açısından bir temel oluşturmaktadır. Kompakt Fe-Zn alaşımları oluşturmada güçlükler yüzünden Fe-Zn denge diyagramı birçok kez revizyondan geçirilmiştir. Denge diyagramının galvanizleme açısından önemli olan çinkoca zengin köşesi Γ_1 , Γ_2 , δ_{1k} , δ_{1p} , ζ ve η fazlarını içermektedir.

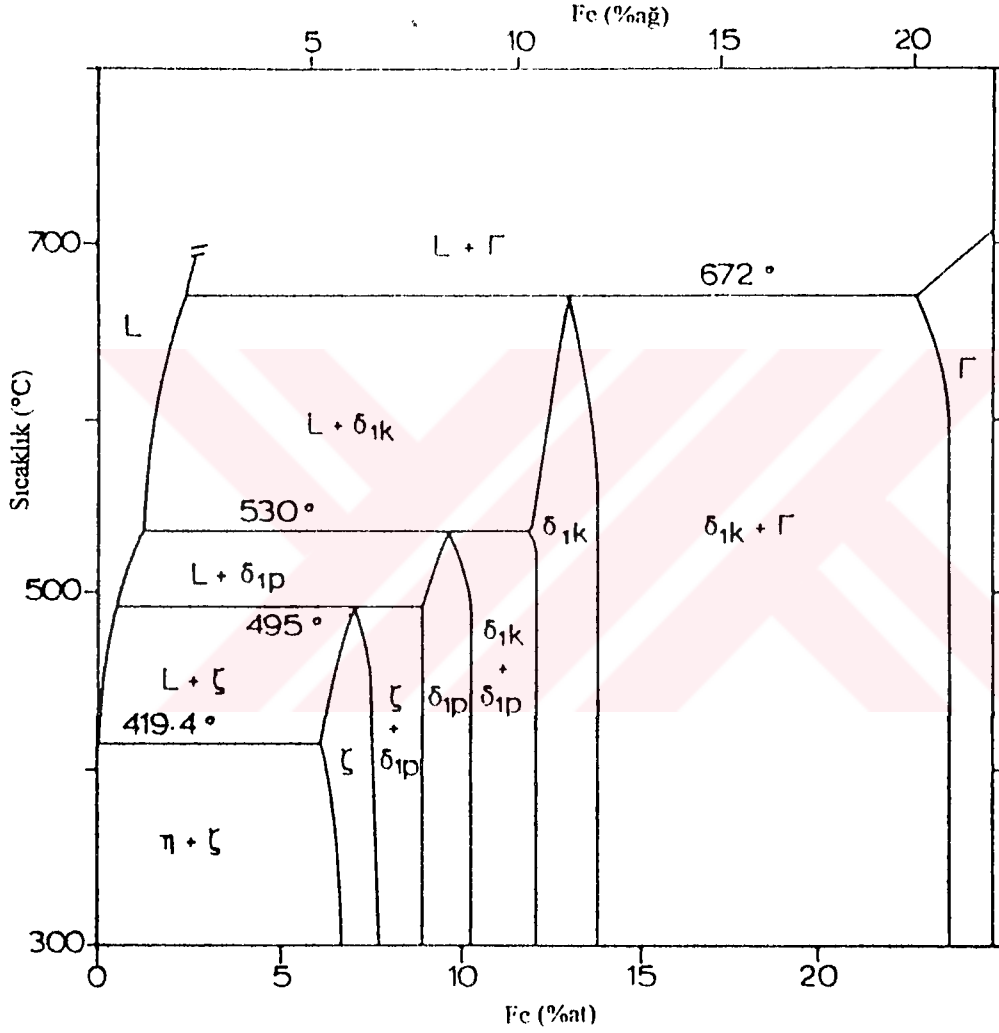
Schramm (1936 ve 1937) tarafından belirlenen ilk denge diyagramının çinkoca zengin köşesi Şekil 2.5'te gösterildiği gibidir. Diyagramın 1972 yılında Ghoniem ve Löhberg (1972) tarafından revize edilmiş şekli ise Şekil 2.6'daki gibidir. Bu değişikliğe göre, ζ fazı 530°C yerine 495°C 'ye kadar kararlıdır ve δ_1 fazı farklı morfolojilere sahip olan δ_{1k} ve δ_{1p} gibi iki ayrı fazdan oluşmaktadır. δ_{1p} fazı 530°C 'ye kadar kararlı olup bu sıcaklığın üstünde yalnızca δ_{1k} ve Γ fazları bulunmaktadır.

Hershman (1964) mevcut Γ fazının yanında ikinci bir Γ fazının varlığını öne sürmüştü ancak Γ_1 olarak adlandırılan bu fazın mevcudiyeti, yapısı ve kimyasal bileşimi Bastin et al, (1974) tarafından belirlendikten sonra doğrulanmıştır. Reutner ve Engell (1980) demir-çinko sisteminin elektrokimyasal denge koşullarına ilişkin yaptığı ölçümler sonrasında Γ fazının Γ_1 ve Γ_2 fazları olarak gösterildiği Şekil 2.7'deki denge diyagramını geliştirmiştir.

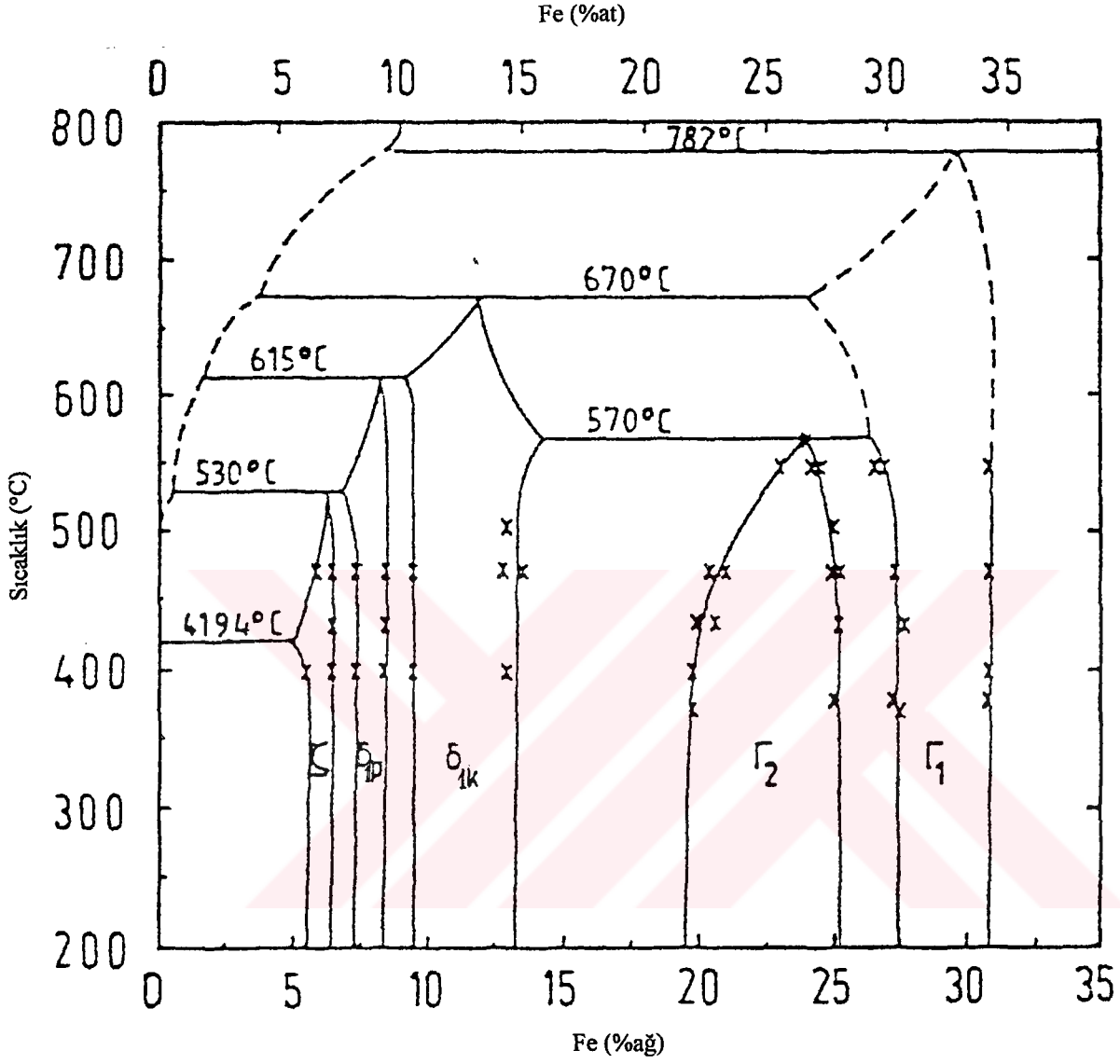
Bastin et al, (1976, 1977) x-ışını araştırmalarına dayanarak, daha önce Ghoniem ve Löhberg'in (1972) demirce zengin δ_{1k} ve çinkoca zengin δ_{1p} fazlarından oluştuğunu öne sürdüğü ettiği δ_1 fazının aslında tek bir faz olduğunu belirtmiştir. Ancak Reutner ve Engell'in (1980) elektropotansiyel ölçümleri Ghoniem ve Löhberg (1972) ile aynı sonuca vermiştir. Bu sonuç, iki fazın mikrosertlik değerlerindeki (Ghoniem ve Löhberg 1972), yayınma katsayılarındaki (Hershman 1964), dağlanma davranışlarındaki (Ghoniem ve Löhberg 1972) ve elektrokimyasal potansiyellerindeki (Reutner ve Engell 1980) farklılıklara ve arayüzeylerindeki ani konsantrasyon değişimlerine (Reutner ve Engell 1980, Ghoniem ve Löhberg 1972) dayanmaktadır.



Şekil 2.5. Schramm'ın belirlediği Fe-Zn denge diyagramının çinkoca zengin köşesi (Schramm 1937)



Şekil 2.6. Ghoniem ve Löhberg tarafından revize edilmiş Fe-Zn denge diyagramının çinkoca zengin köşesi (Ghoniem ve Löhberg 1972)



Şekil 2.7. Reutner ve Engell tarafından revize edilmiş Fe-Zn denge diyagramının çinkoca zengin köşesi (Reutner ve Engell 1980)

ζ fazı da araştırmacılar arasında benzeri tartışmalara neden olmuştur. Ghoniem ve Löhberg (1972) ζ fazının 495°C'nin üzerinde kararsız olduğunu öne sürerken, Mackowiak ve Short (1977) basınç altındaki ζ fazının 500°C'de de kararlı olduğunu ve 520°C'ye kadar olan reaksiyonlarda da bir ara alaşım tabakası olarak mevcut olduğunu göstermiştir.

495 ve 520°C sıcaklıkları arasında demir ve çinko arasında gerçekteşen reaksiyonlar farklı bir durum sergilemektedir. Yaklaşık olarak 495°C sıcaklığına kadar saf Fe-Zn sisteminde alaşım tabakalarının büyümesi paraboliktir. Bu bölge literatürde "alt parabolik bölge" olarak adlandırılmaktadır. 520°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Fe-Zn arasındaki reaksiyon kinetiği yine paraboliktir ve bu bölge "üst parabolik bölge" olarak adlandırılmaktadır.

"Doğrusal bölge" olarak adlandırılan bu iki sıcaklığın arasındaki büyüme hızı son derece yüksektir. Aubell et al, (1972) ve Mackowiak ve Short (1976) 490-520°C sıcaklık aralığındaki reaksiyon hızının gerçekte hem parabolik hemde doğrusal bir özellik taşıdığını göstermiştir.

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi aşağıdaki gibi Arrhenius denklemiyle verilebilmektedir.

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (2.1)$$

Burada, K reaksiyon hız sabitini göstermektedir. K_0 reaksiyonu karakterize eden bir sabit, Q aktivasyon enerjisi, R gas sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Herbir sıcaklıklartaki K değerini hesaplamak için aşağıdaki eşitlikten yararlanılmaktadır.

$$d = K t^n \quad (2.2)$$

Burada, d belirli bir t zamanından sonra oluşan tabaka kalınlığıdır. K ve n sabit sayılardır. K hıza bağlı olup sıcaklıkla değişmektedir. n üssel bir sayı olduğu için hızın zamanla değişimini göstermektedir.

$n = 1$ değeri doğrusal bir büyüme hızını, $n = 0.5$ ise parabolik bir büyüme hızını göstermektedir. 0.5'ten büyük değerler daha hızlı 0.5'ten küçük değerler ise daha yavaş büyüme hızlarını karakterize etmektedir. Bazı araştırmacıların galvaniz kaplamalarda görülen fazlar ve oluşan toplam kaplama kalınlığı için belirledikleri n değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 2.1'de görüldüğü gibi n değerleri zamanla değişmektedir.

Tablo 2.1. Galvaniz kaplamalarda görülen fazlar ve oluşan toplam kaplama kalınlığı için belirlenen n değerleri

Bölge	Γ	δ_{1k}	δ_{1p}	δ_{1top}	ζ	Topl. tabaka	Referans
Alt parabol	0.25	0.45	0.75	0.65	0.35	0.55	Allen(1963)
Lineer	-	-	-	-	-	1.00	Allen(1963)
Üst parabol	0.42	0.45-0.80	0.50-0.65	-	-	0.48	Allen(1963)
Alt parabol	0.23	-	-	0.58	0.26	-	Sjoukes (1971)
Alt parab 1*	0.35	0.68	0.43	0.55	0.42	0.52	Kirkbridge (1987)
Alt parab 2*	0.33	0.47	0.44	0.45	0.15	0.32	Kirkbridge (1987)
Lineer	-	-	-	-	-	1.00	Kirkbridge (1987)
Üst parabol	-	-	-	-	-	0.47	Kirkbridge (1987)

1* Kısa daldırma süreleri için

2* Uzun daldırma süreleri için

Reaksiyon hızının sıcaklıkla parabolikten doğrusala ve sonra tekrar parabolige dönüşmesini açıklamak için değişik görüşler ortaya atılmıştır. Görüşlerden birisi, doğrusal bölgede Γ tabakasının kaybolarak demir ve çinko arasında direkt bir reaksiyonun ortaya çıkmasıdır (Scheil ve Wurst 1937). Ancak Harvey (1962) çalışmalarında doğrusal reaksiyon kinetiği ortaya çıktığında dahi Γ fazının stabil kaldığını göstermiştir.

Başka bir teori sürekli ζ tabakasının mevcudiyetine dayanmaktadır. 495°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ζ fazının oluşmaması δ_{1p} fazını direkt sıvı çinko fazı ile karşı karşıya getirmektedir. Bu durum sıvı çinkonun δ_{1p} 'nin sütunsal tane sınırları boyunca sızmasına ve Hershmann (1964) tarafından önerildiği gibi sıvı çinkonun direkt temasta olduğu δ_{1p} fazını daha hızlı çözmesiyle δ_{1p} ve δ_{1k} arasında hacim değişikliklerine yolaçmasından dolayı δ_{1p} içerisinde çatlaklar oluşmaktadır. δ_{1p} ve δ_{1k} arasındaki iyi yapışma ve δ_{1k} tabakasının düşük sünekliğinden dolayı oluşan çatlaklar δ_{1k} boyunca ilerlemektedir. Bu durum sıvı çinkonun Γ ya da demirin kendisi ile direkt temasa geçmesine ve bu şekilde doğrusal bir reaksiyon kinetiğinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu teori, δ_1 fazının galvanizleme sırasında mevcut olmayıp yalnızca soğuma sırasında ortaya çıktığını öne süren Borhan-Tavakoli (1984a) tarafından kabul edilmemiştir. Daha sonraki çalışmalarında, Borhan-Tavakoli (1984b) δ_1 tabakasındaki çatlamanın soğuma sırasında ζ 'nin δ_1 'e dönüşümü ile ortaya çıkan hacim değişimlerinin yarattığı gerilimlerden kaynaklandığını öne sürmüştür.

520°C'nin üzerinde doğrusal büyüme şeklinden yeniden parabolige dönüşüm için mekanizma henüz tümüyle açıklanamamıştır. Gellings'e (1974) göre 530°C'nin üzerinde δ_{1p} tabakası artık mevcut olmadığından çatlak oluşumuna yolaçan neden kendiliğinden ortadan kalkmakta ve kompakt bir δ_{1k} tabakası oluşmaktadır. Bu durum yeniden parabolik reaksiyon kinetiğine dönüşümü açıklamaktadır.

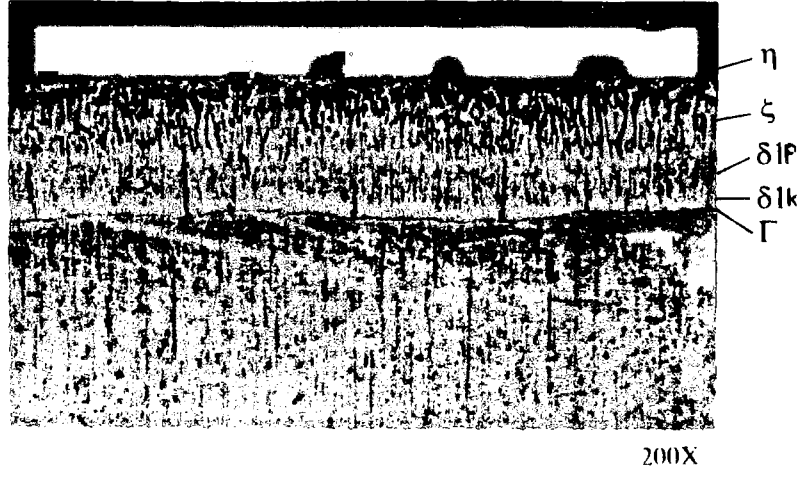
2.1.2. Çelik İle Çinko Banyosu Arasındaki Reaksiyonlar

Reaksiyon hızı ve kaplama yapısı çelik içerisindeki mevcut alaşım elementlerinden etkilenmektedir. Saf demir ve çinko diğer elementlerle alaşımlandığında galvanizleme sistemine artık basit bir ikili sistem olarak bakılamaz. Bu durum, sistemdeki fazların çok hassas bir şekilde belirlenebilmesi için üçlü ya da dördü denge diyagramlarının kullanılmasını gerektirmektedir. Ancak bir çok durumda, çelik içerisinde bulunan küçük orandaki alaşım elementleri demir ve çinko arasındaki reaksiyonları çok az etkilemektedir. Kaynar ya da alüminyum ile durgunlaştırılmış çelikler buna örnek olarak verilebilir. Normal galvanizleme sıcaklıklarında (450-460°C) bu çeliklerin üzerinde oluşan ara alaşım tabakaları (Şekil 2.8) tümüyle Fe-Zn ikili denge diyagramındakilere benzer ve bunlar parabolik reaksiyon kinetiğine göre büyürler.

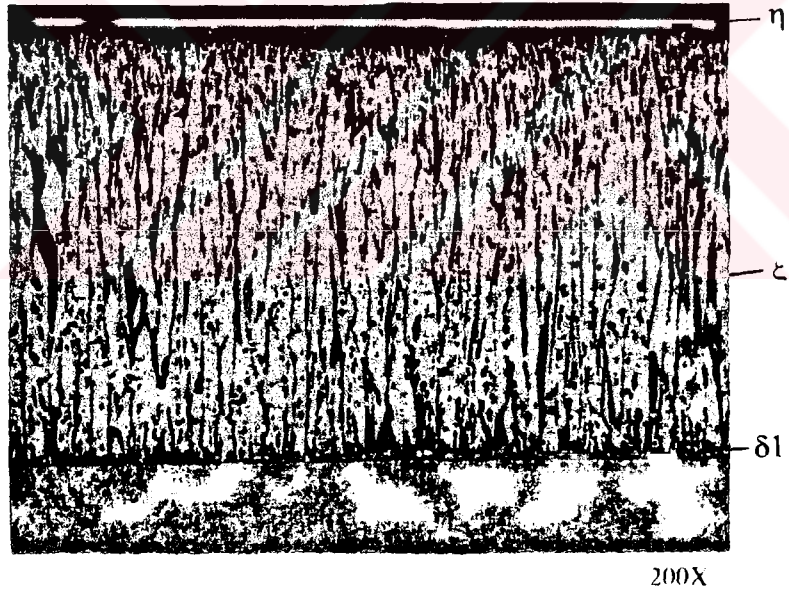
2.1.2.1. Silisyumla Durgunlaştırılmış Çelikler

Çelikte mevcut olup, Fe-Zn reaksiyonları üzerinde en büyük etkiyi yaratan element silisyumdur. 1940'lı yılların başında Sandelin belirli silisyum içeriklerine sahip çeliklerin galvanizlendiklerinde anormal ölçüde kalın kaplamalar oluştuğunu gözlemiştir (Sandelin 1940). Sandelin'in bulgularına göre %0.10 civarında silisyum içeren bu çelikler galvanizlendiklerinde beklenmeyen bir reaktivite ortaya çıkmakta ve bu durum diğer çeliklerde elde edilenlerin 3-4 katı kadar daha kalın kaplamaların oluşumuna neden olmaktadır (Şekil 2.9). Bu davranış daha sonra bu konuda çalışmış olan diğer araştırmacıların verileriyle birlikte Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Ortaya çıkan reaktif tutum literatüre "Sandelin Etkisi" olarak geçmiştir.

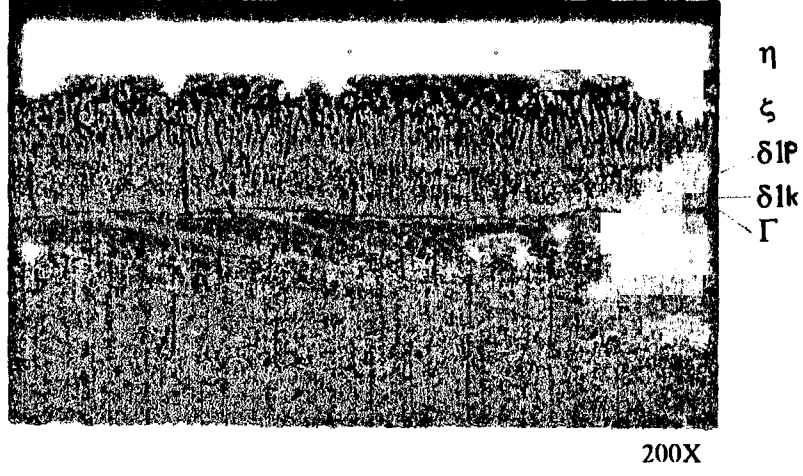
Şekil 2.10'dan görülebileceği gibi çelik üzerinde oluşan kaplama kalınlığı silisyum içeriğinin artışıyla birlikte %0.02 Si değerinden itibaren artmaya başlayıp yaklaşık %0.09Si değerinde bir maksimum sergilemektedir. %0.09 Si 'dan sonra reaksiyon hızı bu kez tersine dönüp %0.25 Si içeriğine kadar azalmakta ve bu noktadan sonra yeniden artmaktadır.



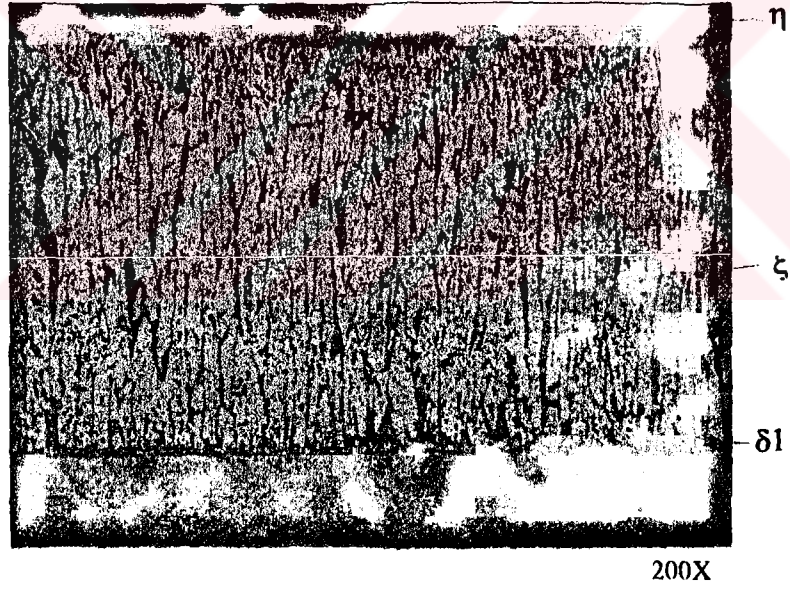
Şekil 2 8 Kaynar çelikte ortaya çıkan kaplama yapısı



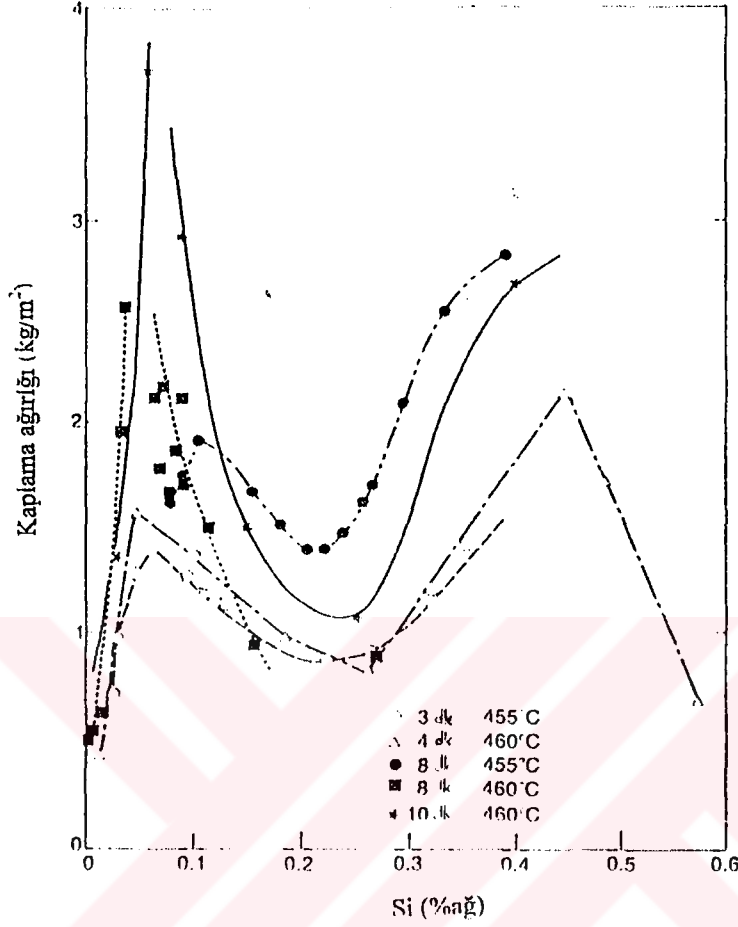
Şekil 2 9 Silisyumla durgunlaştırılmış bir çelikte ortaya çıkan kaplama yapısı



Şekil 2.8. Kaynar çelikte ortaya çıkan kaplama yapısı



Şekil 2.9. Silisyumla durgunlaştırılmış bir çelikte ortaya çıkan kaplama yapısı



Şekil 2.10. Çelikteki silisyum içeriğiyle kaplama kalınlığının değişimi(Leroy et al,1975)

Özellikle Sandelin pikinin olduğu bölgede beklenmedik bir şekilde ortaya çıkan anormal kaplamalar bir çok dezavantajı beraberinde getirmektedir. Son derece kalın olan bu tür kaplamalar galvanizleme sırasında aşırı çinko tüketimine yolaçmaktadır. Hızlı bir şekilde büyüyen alaşım tabakalarının malzeme yüzeyine ulaşması sonucunda bu tür kaplamalar geleneksel ticari kaplamaların parlak görüntüsünden uzak mat-gri bir görünüm almaktadır. Bu renk değişimi bir çok uygulamada (aydınlatma direkleri, köprü ve balkon parmaklıkları, kapı çerçeveleri vd.) istenmeyen bir özelliktir. Reaktif tutumun başka bir özelliği olarak ortaya çıkan heterojen kalınlıktaki kaplamalar boyutsal toleransların hassas

olduğu uygulamalarda malzemeyi kullanım dışı bırakmaktadır. Ayrıca kırılğan olan yapısı nedeniyle bu tür kaplamalar darbeye ve titreşimlere karşı son derece dirençsizdir.

Kaplama kalınlığı ve görünümü yönünden dezavantaj yaratan yüksek reaktiviteli bu tür çelikler, daha kalın kaplamaların istendiği bazı uygulamalarda tercih edilmektedir. Estetiğin ikinci planda kalıp, yüksek korozyon direncinin ön plana çıktığı ve mümkün olduğunca az bakımın istendiği petrol rafinerileri ve elektrik dağıtım istasyonları yüksek reaktiviteli çelikler için ideal kullanım alanları olmaktadır.

Çelik üretiminde sürekli döküm yönteminin devreye girmesiyle silisyumun deoksidant olarak önemi artmıştır. Diğer bir deoksidant olan alüminyum ile karşılaştırıldığında silisyum bazı avantajlar sunmaktadır:

Alüminyumla durgunlaştırılmış çeliklerde, oluşan AlN'lerin homojen bir şekilde dağılması nedeniyle darbe direncinde gelişme görülmesine karşı, silisyum çeliğe daha yüksek çekme mukavemeti özelliği kazandırmaktadır. Yalnızca deoksidan olarak düşünöldüğünde silisyum daha ucuz olma avantajına sahiptir. Ayrıca, silisyumla durgunlaştırılmış çelikler için gereken silika esaslı potalar alüminyumla durgunlaştırmada gereken daha yüksek kalite ve maliyetteki alumina potaların kullanılmasını gereksiz kılmaktadır.

Yeniden oksidasyon olgusu yüzünden alüminyumla durgunlaştırmının kontrolü daha karmaşık olup daha pahalı tesis yatırımlarını gerekli kılmaktadır. Bunun yanında, küçük kesitli daldırma nozullarının tıkanma riski yüzünden alüminyumla durgunlaştırılmış çeliklerin sürekli dökümünde bir minimum kesit ile sınırlama getirilmiştir. Daha büyük kesitli yarı ürünlerden elde edilecek çelik ürünler alüminyum, silisyum ya da her ikisinin kullanımıyla durgunlaştırılabilirken daha küçük kesitli yarı işlenmiş ürünlerden elde edilecek olanlar bu yüzden yalnızca silisyum ile durgunlaştırılmaktadır. Yüzeyinde alüminyum oksit gibi kalıntılar içermemesi nedeniyle sıkı yüzey kontrolüne gereksinim duyulmaması silisyumla durgunlaştırılmış çeliklerin başka bir avantajı olmaktadır.

Sjoukes (1977) alüminyum ya da silisyumla durgunlaştırma arasındaki tercihi her iki elementin sağladığı bazı temel özellikleri vererek özetlemiştir: "...silisyumla durgunlaştırma, alüminyumla durgunlaştırmadan daha iyi yüzey özellikleri verir ve özellikle izotropik mekanik özellikler geliştirmiştir. Diğer taraftan alüminyumla durgunlaştırma anizotropik mekanik özellikler sunmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü silisyumla durgunlaştırılmış çelikler konstrüksiyon çeliği olarak kullanılırken alüminyumla durgunlaştırılmış çelikler sac üretiminde kullanılmaktadır."

Sıcak daldırma ile galvanizme sırasındaki davranışına göre silisyum içerikli çelikler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

1- Kaynar çelikler: Bu tür çeliklerin Si içeriği %0.03'ten küçüktür. Çok iyi galvanizlenmektedirler. Ancak sürekli döküm yöntemiyle üretilemedikleri için dünya çapında üretimleri düşmektedir.

2- Yarı durgun çelikler: Bunların Si içeriği %0.03 ila %0.11 arasındadır. Bu çelikler tamamıyla Sandelin aralığında bulunmaktadır ve bu nedenle çok kalın kaplamaların oluşumuna yolaçmaktadırlar. Ancak sürekli döküm yöntemiyle üretilibildiklerinden üretimleri artmaktadır.

3- Tam durgun çelikler: Si içerikleri %0.12 ila %0.60 arasındadır Bu tür çelikler yüksek mukavemetli yapı çeliklerinin üretiminde kullanılmaktadırlar. Hafif olduklarından ve bu yüzden daha ucuz konstrüksiyonlara izin verdiklerinden yüksek binaların yapımında kullanım oranları artmaktadır. Galvanizleme sonrası oluşan kaplama kalınlığı yine yüksektir.

Silisyum içeren çeliklerin galvanizlenmesinde karşılaşılan reaktivite problemini çözmek için pratikte çeşitli önlemler alınmıştır. 550°C gibi yüksek galvanizleme sıcaklıklarında çalışmak kompakt ve estetik açıdan iyi bir yüzey görünümü veren kaplamaların elde edilmesi için bir yöntem olmaktadır (Pearce 1975). Ancak bu yöntem, yüksek çalışma

sıcaklığı nedeniyle banyo potası ve flaks kullanımında ortaya çıkan problemleri ve artan demir kayıplarını gündeme getirmektedir. Ayrıca banyoyu bu sıcaklığa çıkarmak için gereken enerji büyük bir maliyet yaratmaktadır.

Reaksiyonun gidişi çinko banyosuna yapılacak alaşım elementi ilaveleri ile değiştirilebilmektedir. Standart çinko banyosu içerisinde mevcut olan ya da sonradan ilave edilen tüm alaşım elementleri gözönüne alındığında, reaksiyonun gidişini en çok etkileyen element alüminyumdur. Çinko banyosundaki düşük seviyelerdeki alüminyum Fe-Zn alaşım tabakalarının büyümesini engellemektedir (Horstmann 1978ab). Pearce (1975), Guttman ve Niessen (1975) banyoya alüminyum ilavesinin silisyumlu çeliklerde de etkin olacağını göstermiştir.

Diğer öneriler çinko banyosuna daldırmadan önce parçanın vakumda tavllanması (Sebisty ve Ruddle 1975), elektrolitik demir ile ön kaplanması (Gotzl ve Hausleitner 1971), bir tuz banyosuna daldırılması (Sistiaga ve Vazquez 1975, Goodwin 1983) ve çelikteki silisyumun cürufa geçirilmesidir (Horstmann 1973).

2.2. Reaktivite Olgusu

Bugüne kadar reaktivite mekanizmasını açıklamaya yönelik çok sayıda çalışma yapılmış ve çeşitli modeller oluşturulmuştur. Daha sonra bunlardan yararlanılarak silisyumlu çelikler için oluşturulan standart galvanizleme işleminde bazı değişiklikler yapılmıştır.

Guttman ve Niessen (1972) yüksek silisyum içerikli çeliklerde görülen reaktivite için bir model geliştirmiş ve Pearce (1975) Fe-Zn-Si üçlü ötektik reaksiyonunu baz alarak mikroyapı içerisinde gözlenen arayüzey düzensizlikleri için bu modele bir ekleme yapmıştır. Ancak bu modeller silisyum ile yarı durgunlaştırılmış çeliklerde gözlenen yüksek reaktiviteyi açıklayamadıklarından etkin olamamışlardır.

Silisyum ile yarı durgunlaştırılmış çeliklerde karşılaşılan reaktivite ile ilgili olarak sıklıkla irdelenen bir faktör haddeleme sonrasında çelik yüzeyinin alt tabakalarında görülen silisyum zenginleşmesi olmuştur. Bu konuda ilk analitik çalışma Leroy et al, (1975) tarafından yapılmıştır. İyon prob analizi ve X-ışınları foto elektron spektroskopisi kullanılarak yapılan çalışmalarda silisyum içeriği %0.010 ile % 0.370 arasında değişen 5 adet çelik incelemiş ve yüzeyin 200Å^o altında yoğun silisyum zenginleşmesi tespit edilmiştir. Leroy et al, (1975) tespit edilen silisyumun çoğunlukla oksit şeklinde olduğunu ve zenginleşmenin genel olarak çeliğin silisyum içeriğiyle orantılı olduğunu ileri sürmüştür.

Yüzeyaltı zenginleşmesi ve mevcut reaktif tutum arasında doğrusal bir ilişki olmamasına karşın, Sebisty et al, (1975) ve Vazquez-Sistiaga (1972) galvanizleme öncesi vakumda tavlınmış silisyumlu çeliklerin galvanizlenmesi sırasında geciken reaktiviteyi elementel silisyumun tavlama sonrasında yüzey konsantrasyonundaki azalması ile açıklamışlardır.

Richards (1991) yüzeyaltı silisyum zenginleşmesiyle artan reaktivite arasındaki ilişkiyi açıklamak için yaptığı detaylı X-ışınları foto elektron spektroskopisi çalışmalarında bunu doğrulayamamıştır. Richards reaktivite olgusunu açıklayabilmek için çeşitli asitleme işlemlerinin çeliğin yüzeyaltı kimyasına etkilerini de içine alan Auger ve mass spectroscopy yöntemleriyle daha detaylı bir yüzey analizi çalışmasının gerekliliğini savunmuştur.

Urednicek ve Kirkaldy (1973) galvanizlemenin esas olarak bir izotermal katılma prosesi olduğuna dikkat çekmiş ve katı demir ve sıvı çinko metalleri arasındaki reaksiyon mekanizmasını ortaya çıkarmak için inert-marker tekniğini kullanmıştır. Allen ve Mackowiak (1963) markerin çinko arayüzeyine doğru ilerlediğini ve demirin dışarı doğru herhangi bir difüzyonunun olmayıp $D_{\text{çinko}} \gg D_{\text{demir}}$ olduğunu vurgulamıştır.

Urednicek ve Kirkaldy (1973), sistemde silisyum gibi bir üçüncü elementin bulunması durumunda kompozisyonda ortaya çıkan ek serbestlik derecesi yüzünden galvaniz

kaplamada izotermal difüzyon düzensizliklerini yansıtan düzensiz mikroyapıların gözlemlenebileceğini belirtmiştir.

Perrot ve Dauphin (1988) galvanizleme reaksiyonunda silisyumun rolünü daha iyi anlayabilmek için Fe-Zn-Si üçlü diyagramını 450°C ve 900°C sıcaklıkları arasında yeniden belirlemiş ve bunu FeSi alaşımlarının galvanizlenmesinde ortaya çıkan difüzyon şeklini saptamada kullanmıştır.

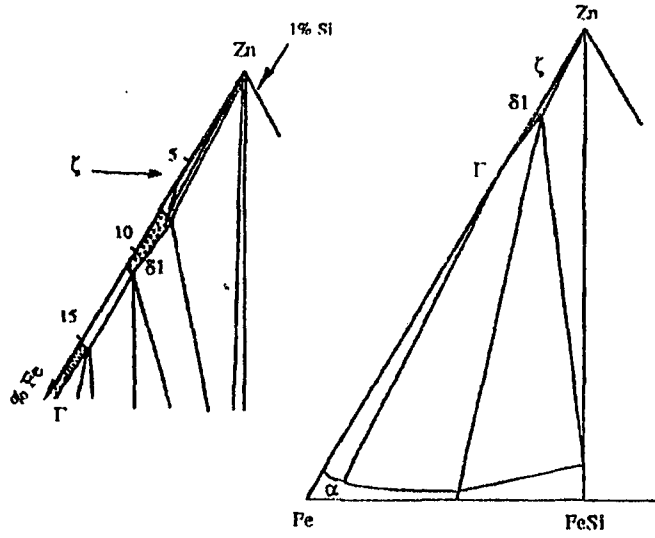
Reaktivite olgusunu açıklamada başka bir bileşen olan galvaniz kaplamalarındaki FeSi polihedral partikülleri Pelerin et al.'nın (1985) transmisyon elektron mikroskobu çalışmalarında tanımlanmıştır.

Foet et al, (1993) çinko banyosundaki Fe-Zn reaksiyonları sırasında oluşan ilk fazın sanıldığı gibi ζ olmadığını ve demire doymuş olarak tanımlanan çinko banyosunun aslında ζ ile doymuş olduğunu ileri sürmüştür. Endüstriyel çinko banyolarındaki demir konsantrasyonu kısa bir süre sonra doyumluk düzeyine ulaştığından ζ çökmesi için yeterli itici kuvvet kendiliğinden ortaya çıkmaktadır.

Bu bulgudan sonra ζ fazının çekirdeklenmesi ve büyümesinde silisyumun rolü araştırılmıştır. Elektron mikroskobu analizleri silisyumun ζ fazında çözünmediğini göstermiştir. Buna karşılık δ_1 fazı 450°C'de yaklaşık %1Si(atomik) çözmekte ve FeSi yaklaşık olarak %1Zn(atomik)'yu bünyesinde barındırabilmektedir. Bu deneysel veriler ve termodinamik hesaplamalardan (Perrot 1988) yararlanılarak 450°C'deki Fe-Zn-Si üçlü denge diyagramı çizilmiştir (Şekil 2.11)(Foet et al, 1993). Bu diyagramdan görülebileceği gibi ζ fazı FeSi ile herhangi bir ikili denge oluşturmamaktadır.

Çelik yüzeyi civarındaki sıvı çinko içerisinde mevcut silisyum fazlası iki şekilde düşürülmektedir:

- 1- FeSi partikülleri şeklinde çökme
- 2- δ_1 fazının çekirdeklenmesi ve büyümesi



Şekil 2.11. 450°C'deki Fe-Zn-Si üçlü denge diyagramı(Foet et al, 1993)

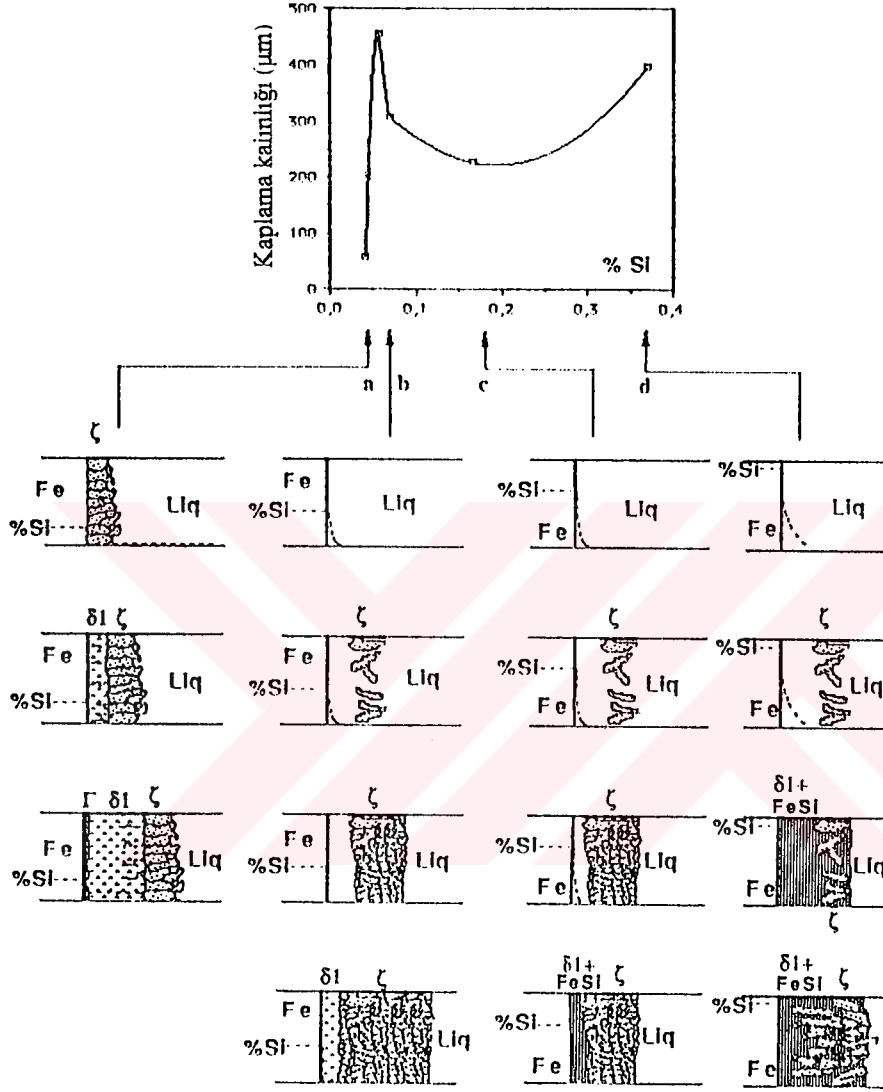
Bu belirlemelerden sonra Foet et al, (1993) farklı silisyum içeriğine sahip çeliklerde ortaya çıkan galvanizleme reaksiyonları için Şekil 2.12'deki modelleri geliştirmişlerdir. Bu modellere göre:

1- Sandelin altı çelikler ve saf demir gibi düşük silisyum içerikli malzemelerde ara alaşım tabakalarının gelişimi ve kaplamanın mikrokeseiti Şekil 2.12-a'daki gibi gösterilmiştir. Buradaki silisyum konsantrasyonu ζ fazının çelik yüzeyinde erkenden heterojen bir şekilde çekirdeklenmesine yolaçacak kadar güçlü bir ivme oluşturamamaktadır. Çelik yüzeyi ile temas halindeki ζ fazındaki demir konsantrasyonu arttığında δ_1 'in oluşumu için gerekli koşullar tamamlanmıştır. Daha sonra α -Fe ve δ_1 arasında ince bir Γ tabakası gözlenecektir. Ancak Γ tabakasının büyümesi demir tarafındaki oluşum hızı ve δ_1 tarafındaki bozunma hızıyla dengeleneceğinden sınırlı kalmaktadır. Burada gözlemlenen mekanizmalar katı haldeki difüzyon ile gerçekleşmekte ve ortaya çıkan reaksiyon kinetiği " $t^{1/2}$ " ile ifade edilmektedir.

2- Çelikteki yüksek (% 0.07'ye yakın) silisyum konsantrasyonlarında, silisyum çelik arayüzeyine komşu çinko ergiyiği içerisinde zenginleşmektedir. Şekil 2.11'deki denge diyagramında ergiyik artık ζ ile dengede olmamasına karşın δ_1 ile bir denge kurulmuştur (Perrot ve Dauphin 1988). Bununla birlikte silisyum içeriğinin tümüyle kaybolduğu bölgede ζ kristallerinin oluşmaya başladığı gözlenir (Şekil 2.12-b). Arada kalan sıvıda demirin taşınımı büyük olasılıkla kitle taşınımı ile gerçekleştiğinden reaksiyon kinetiği çok hızlıdır ve bu reaksiyon sıvı mevcut olduğu sürece " t " ile doğrusal olarak değişmektedir. Ergiyikten heterojen çekirdeklenme ile ortaya çıkan ζ kompakt bir tabaka haline geldiğinde sıvı ile dengedeki δ_1 çelik taban ve ζ tabakası arasında büyümektedir. Bu şekilde reaksiyon yavaşlamakta ve aşırı silisyum δ_1 fazında çözünmektedir.

3- Silisyum konsantrasyonun % 1'den büyük olduğu Sandelin üstü çeliklerde polihedral bir şekle sahip ζ ve ince FeSi partikülleri çok düzgün arayüzeyler sergilmektedir (Pelerin et al, 1985). Genellikle ζ polihedraları oldukça gelişmiş olup $\delta_1+\zeta$ karışımı ile birbirinden ayrılmış görünmektedirler. Sandelin üstü bölgede reaksiyonun ilk kademesi Sandelin bölgesindeki oluşuma çok benzemektedir. Sıvı faz α -Fe ve sürekli bir ζ tabakası ile çevrelendiğinde FeSi 'nin çekirdeklenmesi için daha yüksek oranda bir silisyum aşırı doymuşluğu ortaya çıkmakta ve arta kalan sıvı bu aşamadan sonra iki fazlı bir δ_1 +FeSi karışımı şeklinde katılaşmaktadır (Şekil 2.12-c). Bu kısımdaki doğrusal büyüme süresi kısa olup baştan sona büyüme hızı ise yavaştır.

4- Silisyum konsantrasyonu artmaya devam ederse, ζ fazının çekideklenmesi ve büyümesi çelik yüzeyinden çok daha ileride gerçekleşebilmektedir. Bu durum ζ kristallerinin Fe-Zn arayüzeyine paralel bir şekilde büyüüp birbirine kaynamasını geciktirirken dik yöndeki büyümesini kolaylaştırmaktadır. Kaplamanın son kalınlığı Şekil 2.12-c ile karşılaştırıldığında Şekil 2.12-d'de daha fazladır. Ortaya çıkan mikroyapı Fe-Zn arayüzeyine dik yönde kolaylıkla büyümüş olan ζ fazı ve δ_1 +FeSi karışımından oluşmaktadır. Difüze Δ olarak adlandırılan δ_1 +FeSi karışımı bir yanda arayüzeye paralel ζ fazı büyümesiyle sınırlanırken diğer yanda da büyük bir konsantrasyon gradyentine ve bu yüzden de kaplamanın çok daha kalın olmasına yolaçan sıvı çinko ile temas halindedir.



Şekil 2.12. Silisyumun galvanizleme reaksiyonları üzerindeki etkisini gösteren modeller

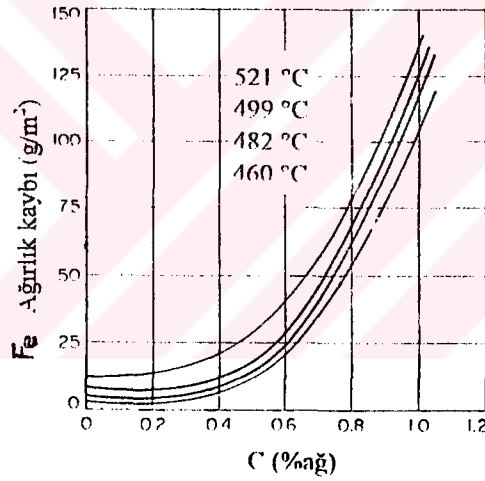
a) Sandelin altı çeliği, b) Sandelin çeliği, c ve d) Sandelin üstü çeliği)

(Foct et al, 1993)

2.3. Diğer Alaşım Elementlerinin Etkisi

2.3.1. Karbon

Normal galvanizleme sıcaklıklarında çelikte mevcut %0.20'ye kadar karbonun kaplama üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. %0.20 karbonun üstünde ise demir ve çinko arasındaki reaksiyonun arttığı görülmüştür. Bu artışın etkisi özellikle %0.30 C'dan sonra çok belirginleşmektedir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Çelikteki karbon içeriğiyle Fe-Zn reaksiyon hızının değişimi (Metals Handbook Vol. 2).

C'nun çelik içerisinde bulunduğu form Fe-Zn reaksiyonun hızını etkilemektedir (Price ve Charles 1973). Aynı karbon içeriğinde kaba sementit partiküllerinden meydana gelen perlit, temperlenmiş martensite göre daha hızlı bir reaksiyon ortaya çıkarmaktadır.

2.3.2. Mangan

Çelikteki normal konsantrasyonundan yüksek Mn içeriği Fe-Zn reaksiyon hızını arttırmaktadır. Ancak bu etki düşük alaşımlı çeliklerde görülen Mn konsantrasyonlarında ihmal edilebilmektedir (Horstmann 1960).

2.3.3. Krom

Krom çelikteki ya da dökme demirdeki miktarına bağlı olarak reaksiyon hızını etkilemektedir (Metals Handbook Vol. 2). Dökme demire yapılan %0.60 Cr ilavesinin reaksiyon hızını kromsuz dökme demire göre iki kez arttırdığı ileri sürülmüştür. Bununla beraber % 4 ve % 9 oranındaki Cr içerikleri reaksiyon hızını düşürmektedir. Krom konsantrasyonu yüksek olan korozyona ve ısıya dirençli çelikler ise düşük karbonlu çelikler gibi davranmaktadır.

2.3.4. Nikel

Sınırlı verilere göre yüksek nikel konsantrasyonları (%5-6) reaksiyon hızını büyük ölçüde düşürmekte ya da tümüyle elimine etmektedir (Metals Handbook Vol. 2).

2.3.5. Niobyum, Titanyum ve Vanadyum

Silisyum içeren çeliklerde tane küçültücü olarak bulunan niobyum, titanyum ve vanadyumun Fe-Zn reaksiyonları üzerinde herhangi bir etkisi tespit edilmemiştir (Horstmann 1975).

2.3.6. Kükürt ve Fosfor

Kükürt ve fosfor çelik içerisinde genellikle çok düşük konsantrasyonlarda bulduklarından Fe-Zn reaksiyonları üzerinde çok küçük bir etkiye sahiptirler. Bununla

beraber çeliğin belirli bölgelerinde zenginleşen kükürt ve fosforun bu bölgelerdeki konsantrasyonları aynı çeliğin pota analizinde bulunan değerlerinden daha yüksek olabilir. Bu bölgeler özellikle çeliğin yüzeyinde ya da yüzeyine yakın bölgelerde ise Fe-Zn reaksiyonları bu kısımlarda bölgesel artış göstermektedir.

Bazı otomat çeliklerinde olduğu gibi %0.2'nin üzerinde kükürt içeren çeliklerin galvanizlenmesinde ortaya çıkan şiddetli Fe-Zn reaksiyonları yüzünden bu tür çeliklerin galvanizlenmesine izin verilmemektedir.

Pelerin et al, (1981) yalnızca çelikteki silisyum içeriği ile ortaya çıkan reaktivite arasındaki ilişkiyi gösteren mevcut Sandelin eğrisini fosforun da etkisini ilave ederek modifiye etmiştir (Şekil 2.14). Ayrıca galvanizleme sırasında reaktif bir kaplama oluşumundan kaçınmak için çelikteki silisyum ve fosfor konsantrasyonlarının aşağıdaki eşitliği sağlaması gerektiğini ileri sürmüştür.

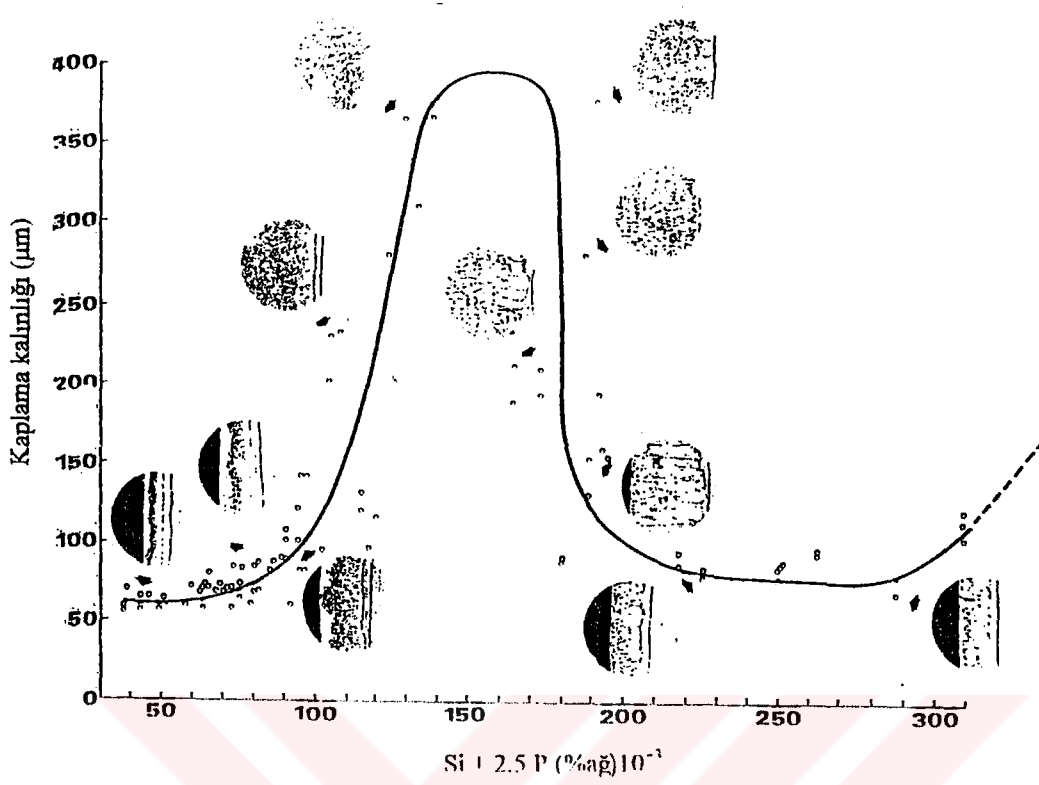
$$\% \text{Si(ağ)} + 2.5 \times \% \text{P(ağ)} < \% 0.09 \quad (2.3)$$

2.4. İşlem Parametrelerinin Etkisi

2.4.1. Banyo Sıcaklığı

Alt parabolik bölge olarak adlandırılan 495°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kompakt Fe-Zn alaşım tabakaları oluşmaktadır. Bu bölgede demir ve ergiyik çinko arasındaki reaksiyon difüzyon ile kontrol edilen parabolik büyüme hızına göre oluşmaktadır.

495°C ve 520°C arasında, kompakt alaşım tabakaları büyük ölçüde kırılmakta ve içine çinko sızmış olan poröz tabakalar gelişmektedir. Bu sıcaklık aralığında gelişen kaplamalar, demirin hemen üstünde ince bir δ_1 tabakası ile birlikte içerisine çinkonun sızmış olduğu kırık δ_1 ve keskin köşeli ζ kristalleri karışımından oluşmaktadır. Doğrusal



Şekil 2.9. Si + 2.5 P parametresinin kaplama kalınlığı ve mikroyapısı üzerindeki etkisi (Pelerin et al, 1981)

bölge olarak adlandırılan bu aralıkta kompakt alaşım tabakaları oluşmadığından büyüme kinetiği doğrusaldır. Bu bölgede oluşan kaplamalar son derece kalın olup gerilim altında kolayca kırılmaya eğilimli olduklarından bu tür kaplamaların oluşması istenmemektedir. Üst parabolik bölge olarak adlandırılan 520°C 'nin üzerindeki bölgede kompakt ζ ve δ_1 fazlarının mevcut olduğu ara alaşım tabakaları yeniden oluşmaktadır. Bu bölgede oluşan alaşım tabakalarının kalınlığı zamanla yine parabolik olarak artmaktadır.

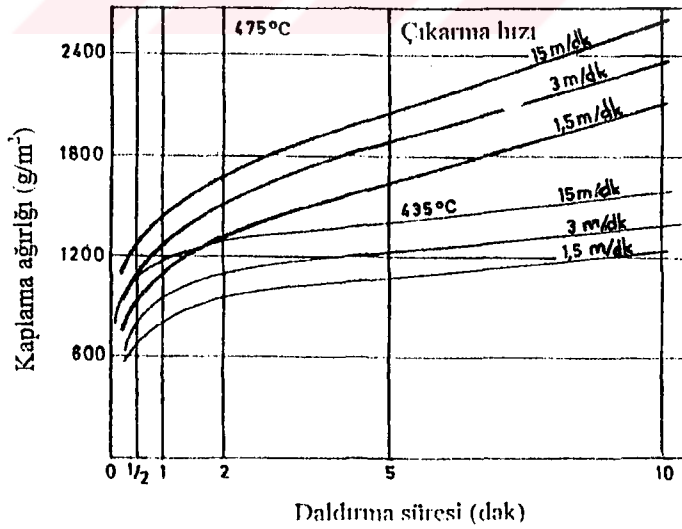
2.4.2. Daldırma ve Çıkarma Süresi

Sıcak daldırma ile galvanizlemede kaplama kalınlığı daldırma süresi ile kontrol edilmektedir. Şekillendirilmiş parçaların daldırılmasında bu süre 1 ile 5 dakika arasında

değişmektedir. Galvanizlenecek parça mümkün olduğunca hızlı bir şekilde daldırılmalıdır (Metals Handbook Vol. 2).

Parça banyoya daldırıldıktan sonra çelik yüzeyi 360°C'ye ulaştığı anda reaksiyonlar başlamaktadır. Ancak kuru galvanizleme yöntemi kullanıldığında çelik yüzeyindeki flaks tuzlarının parçalanması reaksiyonların daha geç başlamasına neden olmaktadır. Galvanizleme sırasında amaç, çelik ve çinko arasında bir ısıl denge kurulduğunda normal olarak istenilen kaplama kalınlığı değerlerine ulaşılmasıdır. Bu yüzden flaks tuzlarının parçalanması bittiğinde çelik parça banyodan çıkarılmaya hazır olmalıdır.

Minimum kalınlıkta homojen bir kaplama elde etmek için parça maksimum çinko sıyrılmasına izin verecek şekilde banyodan çıkarılmalıdır. Eğer çıkarma süresini düşürmek için parça hızlı bir şekilde banyodan çıkarılırsa, parça üzerindeki sıcaklık hızla çinkonun ergime sıcaklığı civarına düşeceğinden çinko yüzeyden yeterince sıyrılamayacaktır. Bu nedenle katılaşmaya kadar olan süre içerisinde aşırı çinkonun sıyrılması için gereken süreyi arttırmak amacıyla mümkün olduğunca en düşük çıkarma hızlarında çalışılmaktadır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Çıkarma hızının kaplama kalınlığına etkisi (Vazquez et al, 1991)

2.4.3. Yüzey Koşulları

Çeliğin kimyasal bileşiminin demir ve çelik arasındaki reaksiyonları belirgin bir şekilde değiştirdiği bilinmektedir. Kimyasal bileşimin yanında çelik yüzeyi kimyasal ya da mekanik yollarla değiştirildiğinde kaplama yapısında yine farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bu etki silisyum içerikli çeliklerde daha belirgindir. Kaplama yapısında değişimlere yolaçan çelik yüzey özellikleri birbirleriyle olduğu kadar çelik kompozisyonuyla da bir ilişki içerisinde. Bu nedenle bu özellikleri birbirinden yalıtarak tek başına incelemek zordur.

Aşağıda bu özellikler birbiriyle olan ilişkileri gözönüne alınarak incelenmiştir.

2.4.3.1. Yüzeydeki Tane Yönlenmesi

Ruddle ve Sebisty (1972) ve (1973) galvanizleme reaksiyonları üzerinde tane yönlenmesinin etkilerini belirlemek için bir seri deney gerçekleştirmiştir. Önce tek kristaller üzerinde yapılan çalışmalarda, tüm numuneler yüzeydeki deformasyon tabakalarını gidermek için zımparalanmış, parlatılmış ve ardından pürüzsüz bir yüzey elde etmek için kimyasal ve elektrolitik parlatma işlemlerinden geçirilmiştir. Deneyler sonrasında çok düşük silisyum içerikli çeliklerde yöne bağlı herhangi bir değişim tespit edilememiştir. Bir emaye çeliğinde, düşük silisyum içeriğinin yalnızca yüzeye dik (111) kristalleri üzerindeki kaplamaları etkilediği belirlenmiştir. Ancak aynı malzemenin çok kristalli bir örneği üzerinde hiç bir değişim görülmemiştir. Silisyum içeriği Sandelin bölgesine ulaştığında tane yönlenmesinden bağımsız olarak tümüyle reaktif tabakalar oluşmuştur.

2.4.3.2. Yüzeyaltı Oksidasyonu

Yüzeyaltı oksidasyonunun etkisi kendini özellikle silisyum içerikli çeliklerde göstermektedir. Bu tür çeliklerde silisyum çelik içerisinde çözülmüş şekilde

bulduğundan galvanizleme sonrası reaktif davranış ortaya çıkmaktadır. Çelik üretimindeki durgunlaştırma işlemi sırasında ise silisyumun önemli bir kısmı oksit şeklinde bağlanmaktadır. Yine sıcak haddeme sırasında, çözültide bulunan silisyumun bir kısmı yüzeyaltında oksitlenmektedir. Silisyumun bu şekilde çözültiden çıkarılması, bu bölgelerde silisyumun çelik yüzeyine doğru yayınmasına ve bir konsantrasyon gradyantinin oluşmasına yolaçmaktadır. Galvanizleme öncesi yüzey tabakalarının giderilmesi silisyumca daha zengin yüzey altı tabakalarını açığa çıkarmaktadır. Bu ise kompakt ara alaşım tabakalarının oluşumunu engelleyecek şekilde silisyumun Fe-Zn reaksiyonuna katılmasına neden olmaktadır.

Leroy et al, (1975) asitleme sonrasında sıcak haddelenmiş çeliklerin yüzeye yakın kısımlarında silisyumun belirgin bir artış gösterdiğini saptamıştır. Pota analizinde %0.01Si içeren bir çelik numunenin yüzeyinde iyon prob analizleriyle %1 civarında bir silisyum zenginleşmesi tespit edilmiştir.

Galvanizleme öncesi yüzeyaltı oksit tabakalarının giderilmesi ya da sıyırılması yeniden reaktif tutum oluşumunu başlatmaktadır. Hansel (1983) %0.023 ila %0.06 arasında silisyum içeren ve değişik reaktif tutumlar sergileyen dört farklı çeliği galvanizlemiştir. Düşük silisyum içeren örnekler galvanizleme öncesi reaktif tutum kazanmaları için birkaç kez galvanizleme ardından asitleme işlemine tabi tutulmuştur. Aynı numuneler bu işlemler sonrasında bir $N_2-O_2-H_2O$ atmosferinde tavlendiğinde daha önce ortaya çıkan reaktif yapı ortadan kalkmıştır. Yüksek silisyum içerikli numunelerde reaktiviteyi ortadan kaldırmak için daha yüksek O_2 ve H_2O seviyeleri ve/veya daha uzun ısıtma süreleri gerekmiştir. Tavlama işlemi yüksek saflıktaki H_2 içinde yapıldığında numunelerin mevcut reaktif yapılarını koruduğu görülmüştür.

2.4.3.3. Yüzey Deformasyonu

Galvanizlenecek parçalara uygulanan mekanik yüzey işlemleri, kullanılan aşındırıcı boyutu ve uygulanan yöntemle bağlı olarak çelikte farklı etkiler bırakmaktadır. Bunlar, üst yüzeyden itibaren belirli derinliklere kadar inen yüzeyaltı oksit tabakalarının yüzeyden uzaklaştırılması, deforme olmuş ve bunun sonucu enerji yüklenmiş bölgeler ve son olarak ortaya çıkan yüzey geometrisidir. Bu yüzey özelliklerinden hangisinin galvanizleme yapılarını etkin bir şekilde değiştirdiği konusunda farklı görüşler ortaya atılmıştır.

Hansel (1983) aynı miktarda silisyum içeren sıcak ve soğuk haddelenmiş şeritlerin galvanizlenmesi sonrasında yüzeylerinde benzer reaktif yapıların oluştuğunu belirtmiştir. Bu yüzden galvanizleme öncesi uygulanan mekanik işlemlerden kaynaklanan gerilimlerin ivmelenmiş reaktif davranışın tek nedeni olmadığı ileri sürülmüştür. Ancak artan gerilimin galvanizleme davranışını etkilemediğini söylemekte çok zordur. Çünkü yüzeyaltı oksidasyonu ve bunun ne ölçüde giderilmiş olduğu, numuneden numuneye değişebilen silisyum içeriği ve ortaya çıkan yüzey geometrisi gibi faktörler yüzünden yalnızca işlem sonrası ortaya çıkan gerilimin olaydaki etkinliğini belirlemek zorlaşmaktadır. Hortsman (1985) kritik oranda silisyum içeren soğuk haddelenmiş malzemelerde, yüzeyde oluşan deformasyon enerjisinin galvanizleme sonrasında haddeleme yönünde şeritler oluşturduğunu ileri sürmüştür. Hansel (1984) yaptığı çalışmalarda benzeri bulgulara dikkati çekmiştir.

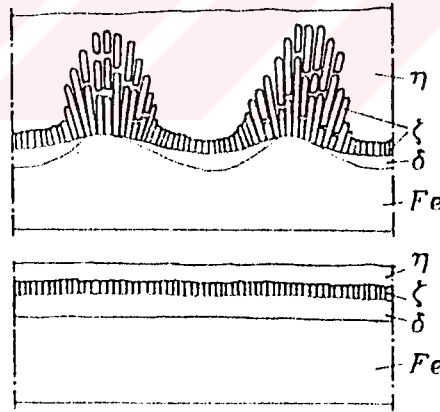
Hansel (1983) daha önce soğuk haddelenmiş bir saca uygulanan yaklaşık %55'lik bir ek deformasyonun bazı numunelerde reaktiviteyi arttırdığını göstermiştir. Burada yüksek silisyum içerikli numuneler daha yüksek reaktif davranış sergilemişlerdir. Buradan oluşturulan deformasyon ve depolanan enerjinin etkin olduğu sonucuna gidilebilir. Ancak unutulmamalıdır ki haddelenen yüzeyde yüzey geometrisi de değişmiştir. Ayrıca haddeleme ile kalınlıkta elde edilen %55'lik bir redüksiyona bağlı olarak çelik yüzeyinde de bir genişleme olmuştur. Bu şekilde, malzemenin incilmesi yüzeyaltı oksit tabakalarının incelmeye ve reaktif alanların ortaya çıkmasına neden olmuş olabilir.

2.4.3.4. Yüzey Topografisi

Soğuk haddelenmiş numuneler parlatıldıklarında ikinci bir reaktivite artışıyla karşılaşmıştır (Hansel 1983). Soğuk haddeleme ile karşılaştırıldığında parlatma ile oluşturulan deformasyon çok küçük kalmaktadır.

Yukardaki sonuçtan galvanizleme işleminde deformasyonun etkisinin ihmal edilebileceği ve ortaya çıkan reaktif tutumun yüzey geometrisindeki değişime ya da oksit tabakalarının giderilmesine bağlanabileceği söylenebilir. Buna göre mekanik ön işlemlerden geçmiş malzemeler üzerinde gözlemlenen etkiler baştan yüzeyaltı oksit tabakalarının uzaklaştırılmış olması koşuluyla, yüzey geometrisinde ortaya çıkan modifikasyonların bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır.

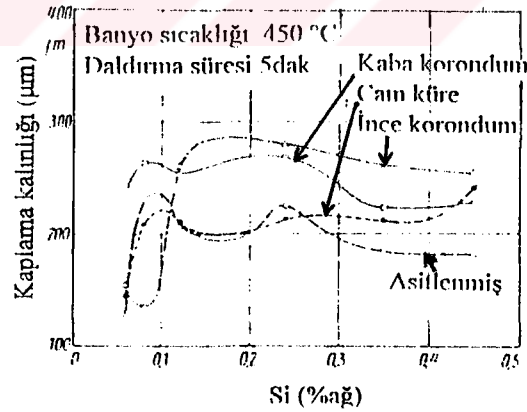
Bablik et al, (1961) silisyum içermeyen çeliklerde, düzgün olmayan yüzeyler üzerinde ara alaşım tabakalarının büyümesini şematik olarak Şekil 2.16'teki gibi göstermiştir.



Şekil 2.16. Yüzey geometrisinin ara alaşım tabakalarının büyümesine etkisi
(Bablik et al, 1961)

Bu modele göre, içbükey alanlarda demirce daha zengin fazların büyümesi yönünde bir eğilim varken dışbükey alanlarda bozulmuş ve saçılmış bir durum ortaya çıkmaktadır. Dışbükey alanlarda birbirlerinden ayrılan ζ kristalleri sıvı çinkonun ζ / δ_1 arayüzeyine doğru sızmasına izin vermekte ve ζ 'nin bir demet şeklinde hızla büyümesine yolaçmaktadır. İçbükey bölgelerde ise kompakt ve kararlı yapılar gelişmektedir. Reaktif şekilde gibi görünmelerine karşın demet şeklindeki büyümeler difüzyon kontrollü olduklarından bu tür yapılar hala kararlıdır. Nitekim ζ / δ_1 arayüzeyi stabilize olduğunda reaksiyon düz bir yüzeyin üzerindeymiş gibi devam edecektir.

Yüzey geometrisinin etkisi üzerinde silisyum içeriği de devreye girdiğinde sonuçların yorumlanması oldukça zorlaşmaktadır. Petter (1976) üzerlerine 1-2 mm boyutundaki kaba korundum, 0.1-0.2 mm boyutundaki ince korundum, 0.1-0.2 mm boyutundaki cam küreler püskürtülen ve asitleme işlemlerinden geçirilen değişik silisyum içeriklerine sahip bazı çelik saclarla galvanizleme deneyleri yapmıştır. Kaba korundum ile yaptığı deneylerin tümünde silisyum içeriğine bakmaksızın kalın kaplamalar elde etmiştir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Silisyum içeriğine bağlı olarak çeşitli yüzey işlemlerinden geçirilmiş çeliklerde ortaya çıkan kaplama kalınlıkları (Petter 1976)

Kritik silisyum içeriklerine (%0.08-0.12) sahip asitlenmiş ve cam küreler püskürtülmüş numunelerde reaktif kaplamalar oluşmuştur. İnce korundum püskürtülmüş numunelerde özellikle Sandelin eğrisinin pik noktasına karşılık gelen %0.08 Si içerikli numunede kaplama kalınlığında arzu edilen bir düşüş görülmüştür. Ancak silisyum içeriği %0.12'ye çıktığında, elde edilen son derece yüksek kaplama kalınlığı ve buna doğru yeniden ortaya çıkan hızlı değişim için bir açıklama getirilememiştir.

İnce korundum ve cam kürelerle işlenmiş numuneler benzeri yüzey pürüzlülüğü parametrelerine sahip olmalarına karşın ince korundum ile işlenmiş numunelerin galvanizlenmesi sonrasında elde edilen kalınlık düşüşü daha fazla olmuştur. Gerçektende ince korundumla işlenmiş %0.08 Si içerikli numuneler oldukça düz bir ζ/δ_1 arayüzeyi ile birlikte sürekli ve kompakt bir δ_1 tabakası ortaya çıkarmıştır. Bir yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazıyla belirlenen benzeri yüzey parametreleri oluşturmalarına karşın, keskin köşeli korundum ve yuvarlak cam kürelerin yolaçtığı farklı formlardaki yüzey geometrilerinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Hansel (1980) kritik silisyum içeriğine sahip numuneleri parlattığında oldukça reaktif yapılar elde etmiştir. Oysa aynı numuneleri 0.125-0.250 mm boyutlarındaki korundum püskürterek pürüzlülendirdiğinde ince ve sıkı bir kaplama oluşmuştur. Bu sonuçlar Peter'inkilerle (1976) benzerlik göstermektedir. Daha sonraki bir çalışmasında Hansel (1984) reaktif kaplama oluşumuna eğilimli çeşitli boru ve sac numunelerini incelemiştir. Numunelerin birisi endüstriyel çaptaki galvanizleme sonrasında uzunlamasına yönde (borunun çekme yönünde) damarimsı kabarıklıkların ortaya çıktığı soğuk çekilmiş bir borudur. Boru ince korundum püskürtme ile Ra değerinin 2.7 μm ve Rt değerinin 14 μm ölçüldüğü yüzeye benzer bir şekilde yüzey oluşturacak şekilde işlendiğinde stabil bir kaplama elde edilmiştir. Boru yüzeyi Ra değeri 0.1 μm ve Rt değeri 1.41 μm 'ye düşecek şekilde 1000 gridlik bir zımpara kağıdıyla zımparalandığında kaplamada bu kez çevresel damarimsı kabarıklıklar ortaya çıkmıştır. Daha önce reaktif kaplama oluşturan yüzeyler, partikül boyutu 0.25 mm'den daha az olan korundum püskürterek işlendiğinde reaktif

tutum ortadan kalkmıştır. Bu örnekler yüzey geometrisi karakteristiklerinin kaplama yapısının stabilizasyonunda etkili olan en önemli faktörler olduğunu göstermiştir.

Kaba bir yüzeyin içbükey bölgelerinde stabil yapıların oluştuğu daha önce belirtilmişti. İçbükey bölgelerde, hacimdeki küçülmenin bir sonucu olarak ara alaşım tabakaları daha sonra oluşan Fe-Zn fazlarını stabilize edebilecek şekilde yeterli bir basınç oluşturabilmektedir. Bununla ilgili olarak Mackowiak ve Short (1976) dışarıdan uygulanan basıncın Sandelin eğrisinin pik bölgesine karşılık gelen alaşımlarda reaktif olmayan yapıların gelişimine yolaçtığını göstermiştir. Mackowiak ve Short'un çalışmalarına göre, 5.1kg/cm^2 lik bir basınç uygulaması 501°C 'de ζ fazı içeren bir kaplamayı stabilize etmeye yeterli olmuştur.

İçbükey bir bölgede demirce zengin tabakaların gelişimini destekleyecek koşullar mevcuttur. Çünkü burası düz ya da dışbükey bir yüzeye göre çok daha fazla demir atomu sağlayan bir bölgedir. Bunun yanında sıvı çinkonun çukur bölgeye girişi sınırlandırıldığından bu bölge daha az çinko ile beslenmektedir. Demirce daha zengin tabakaların gelişimi çinkonun içeri doğru ilerlemesi sırasında bir difüzyon bariyeri oluşturmaktadır. Ancak buradaki koşullar bu tabakaların oluşumuna izin veren çelikteki silisyum içeriğinin yeterince düşük olup olmamasına bağlıdır.

Yüzeyi pürüzlüleştirilmiş reaktif çeliklerde yanıtlanması gereken soru dışbükey bölgelerde stabil yapıların gelişmesi için oluşturulması gereken formla ilgilidir. Daha önce Şekil 2.16'da gösterildiği gibi, silisyumlu çeliklerde, büyük tepe-tepe mesafelerine sahip yuvarlak çukur ve tepelerden oluşan yüzeylerde özellikle tepeler reaktif davranış ortaya çıkarmaktadır. Daha önce yüzeyi pürüzlüleştirilmiş bazı örneklerde, çukur bölgelerle reaktif olmayan davranış arasında sıkı bir ilişki yakalandığına göre, bu ilişki tüm kaplamanın stabilitesi için de yaratılmalıdır. Bu konuda ince korundum püskürtme ile elde edilen sonuçlar oldukça tatmin edici olmuştur. Yani geniş ölçüde demir sağlayan bir yüzey ve bunun sonucu çinko atağına karşı demirce zengin alaşım tabakasından oluşan bir difüzyon bariyeri. Burada yüzeyin geometrisi önemli bir faktördür. İnce korundumun

yolaçtığı keskin bir pürüzlülük ilk Fe-Zn etkileşimi sırasında çok hızlı bir reaksiyonun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Oldukça geniş ölçüdeki demir desteği dar bir alanda yoğunlaştığından, eğilim demirce zengin tabakaların oluşumu yönündedir. Çukur bölgelerdeki büyüme demirce daha zengin δ_1 tabakaları yönünde olduğundan bu durum çinkonun hızlı bir şekilde ilerlemesinin önünü tıkamaktadır. Galvanizleme işlemi sırasında pürüzlü yüzeydeki yükseklikler azalırken sürekli bir δ_1 tabakası da oluşturulabiliyorsa baştan sona tüm kaplama boyunca stabilite sağlanabilmektedir. Ayrıca kaplamada teşekkül etmiş olan Γ tabakalarının varlığı sürekli ve stabil bir davranışın kanıtıdır. Yalnız bu durum çeliğin silisyum içeriği termodinamik olarak gama tabakasının ortaya çıkmasına izin verecek ölçüde düşük olması durumunda görülmektedir.

2.4.4 Çinko Banyosunun Bileşimi

2.4.4.1. Alüminyum

Alüminyum sürekli galvanizleme banyolarına ilave edilen en etkin alaşım elementlerinden birisidir. Bu element geleneksel flakslarla uyum sağlayamadığından genel galvanizlemedeki kullanımı düşük seviyelerle sınırlı kalmaktadır. Sürekli galvanizleme prosesi ise alüminyum içeriği geniş bir aralıkta değişen çinko banyolarının kullanımına izin vermektedir. Bu nedenle günümüzde ticari kullanım alanı bulan %55 alüminyumlu Galvalume kaplamalar sürekli galvanizleme prosesi ile üretilebilmektedir.

Kaplanmış üründe belirli özellikler elde etmek için banyolara farklı alüminyum ilaveleri yapılmaktadır. %0.02'lik alüminyum seviyesi kaplama yüzeyini parlatmak için yeterli olmaktadır. %0.2-0.3'lük alüminyum konsantrasyonları ise gerek ana alaşım

2.4.4.2. Kurşun

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

2.4.4.3. Antimuan

Antimuanın genel galvanizlemedeki başlıca etkisi kaplamanın yüzey görünümü üzerinedir. Düşük miktardaki ilaveleri çiçeksi görünümün oluşumunu teşvik etmekte ve estetik olarak daha güzel görünen kaplamalar oluşturmaktadır. Ancak yüksek orandaki antimuan ilavesi gevrek ve çoğunlukla sarımsı renkte olan kaplamalar ortaya çıkarmaktadır (Radeker et al, 1961).

Antimuan arzu edilen yüzey özellikleri kazandırmasına karşın galvanizleme sonrası görülen taneler arası korozyon içinde bir neden olarak gösterilmektedir. Bu problem banyonun Al içeriği %4'ü geçerse şiddetlenmektedir (Radeker et al, 1961).

2.4.4.4. Magnezyum

Bu konuda yapılan araştırmaların çoğu, belirgin miktardaki alüminyum (%0.05) ile alaşımlandığında magnezyumun galvaniz kaplamaların korozyon direncini geliştirdiği noktasında toplanmıştır. Magnezyumun korozyon direncinde önemli artışlar sağladığı iddiası ilk olarak Vaught ve Schrieber (1964) tarafından ortaya atılmıştır. Ancak bu konuda tartışmaya yolaçan bazı sonuçlar vardır (Horstmann 1978b). Alüminyum içeren banyoya magnezyum ilavesi aynı zamanda görünümü ve boyanabilirliği geliştirdiği için uygulama alanı bulmuştur (Sebisty ve Palmer 1961).

Ancak magnezyumun genel (düşük alüminyumlu) galvaniz banyolarına ilavesi birçok probleme yolaçmaktadır. Alüminyum gibi magnezyumda bu banyolarda flaks ile reaksiyona girmektedir. Banyo oksidasyonunu teşvik ettiği için banyodaki magnezyum seviyesini korumak zordur (Bablik 1950) ve alüminyumun bulunmadığı durumlarda banyodaki magnezyum seviyesi %0.1'i aşarsa oluşan kaplamanın sünekliği kötüleşmektedir.

2.4.4.5. Kalay

Galvanizleme banyosuna kalay ilave edilmesi kaplamanın görünümünü belirgin bir şekilde etkilemektedir. Özellikle kurşunun da mevcut olduğu durumda kaplamanın çiçeksi görünümü gelişmekte ve yüzey parlaklığı oldukça artmaktadır (Sebisty ve Palmer 1961). Nadiren %1'i aşan miktarlarda kullanılmasına karşın %1 ya da bunu aşan kalay ilavelerinin galvaniz kaplamaların sünekliğini düşürdüğü, korozyon direncini ters yönde etkileyerek galvanizlenmiş bazı parçaların servis ömrünü çok kısalttığı tespit edilmiştir.

2.4.4.6. Kadmiyum

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

2.4.4.7. Bakır

Bakır sıvı çinko banyosunda düşük miktarda bulunan bir kalıntı elementtir. Alüminyum içeriğini arttırmak için banyoya Zn-Al kalıp hurdası ilave edilirken bakırda galvanizleme banyosuna girmektedir. Bakır kaplı ya da yüksek bakır içerikli parçaların galvanizlenmesi banyodaki bakır seviyesini artırabilmektedir. Literatürde kaplamada mevcut olan %1'den fazla bakırın kaplamanın korozyon direncini artırdığına dair çalışmalar bulunmaktadır (Radeker et al, 1961, Roberts 1961).

2.4.4.8. Nikel

Galvaniz banyolarına nikel ilave edilmesi konusunda çalışan araştırmacıların başlıca hedefi reaktif çeliklerde ara alaşım tabakalarının büyümesinin denetlenmesiyle ilgilidir. %0.2'ye kadar silisyum ve fosfor içeren çeliklerin galvanizlenmesinde genel galvanizleme banyolarına ilave edilen yaklaşık %0.06 oranındaki nikelin kaplama kalınlığının düşürülmesinde ve kaplama görünümünün geliştirilmesinde oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir (Barnett 1987).

2.4.4.9. Mangan

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

3.0. TEZ ÇALIŞMASININ AMACI

Bu tez çalışmasında kimyasal ve mekanik yollarla bilinçli olarak oluşturulan yüzey özelliklerinin galvanizleme reaksiyonları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Özellikle oluşturulan yüzey geometrisinin Sandelin çeliklerinde ortaya çıkan reaktif kaplamalara etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonrasında elde edilen sonuçlar önceki çalışmalar ile karşılaştırılmış ve oluşturulan yüzey özellikleri ile ortaya çıkan reaksiyon mekanizmaları tartışılmıştır.



4.0. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deneysel Yöntem

Galvanizleme deneyleri için kolay ve hassas bir şekilde kontrol edilebilme özelliklerinden dolayı dünya çapında yaygın olarak kullanılmakta olan "kuru galvanizleme" yöntemi seçilmiştir. Ek olarak uygulanan mekanik yüzey işlemleri dışında galvanizlenecek numuneler kuru galvanizleme öncesi uygulanan standart ön işlemlerden geçirilmişlerdir.

4.2. Deney Düzenegi

Deneylerde kullanılan deney düzenegi Şekil 4.1'de görülmektedir. Çinko kütüklerin ergitilmesi ve çinko banyosunun istenilen sıcaklığa çıkarılması amacıyla elektrik dirençli bir pota fırını imal edilmiştir. Ergitme ve galvanizleme deneyleri yaklaşık olarak 15 kg çinko alabilen silisyum karbür pota içerisinde yapılmıştır. Pota içerisindeki çinko banyosunun sıcaklığı önceden kalibre edilmiş ve çinko banyosundan etkilenmemesi için paslanmaz çelik zırh geçirilmiş direnç tipi bir termoelement ile ölçülmüştür. Sıcaklık ölçümlerinin mümkün olduğunca galvanizlenen numunenin sıcaklığını temsil edebilmesi için, termoelementin ucu daldırılan numunenin ortasına gelecek şekilde potanın ortasında ve banyo yüzeyinin 5cm altında tutulmuştur. Deneyler sırasında sıcaklık kontrolü termoelementin bağlı olduğu bir sıcaklık kontrol cihazı ile yapılmıştır. Galvanizleme öncesi standart ön işlemlerde kullanılan çözeltiler +1°C hassasiyetle sıcaklığı kontrol edebilen Herous marka ısıtıcı+manyetik karıştırıcı ile ısıtılıp karıştırılmışlardır.

4.3. Kullanılan Malzemeler

4.3.1. Galvanizlenecek Numuneler

Deneylerde Sandelin eğrisinde belirli dönüşüm noktalarına karşılık gelen ve galvanizleme sırasında normal ya da reaktif davranış sergileyen Tablo4.1'de verildiği gibi belirli silisyum



Şekil 4.1. Deneylerin gerçekleştirildiği galvanizleme düzeneğinin görünümü

Tablo 4.1 Galvanizlenecek numunelerin kimyasal kompozisyonu

Numune No	Kimyasal Bileşim (%)						Uygulanan İşlem
	C	Si	Mn	P	S	Al	
1	0.050	0.010	0.28	0.018	0.013	0.049	Sıcak Haddeme
2	0.055	0.115	0.34	0.018	0.035	0.074	
3	0.050	0.210	0.37	0.017	0.017	0.041	
4	0.160	0.320	1.31	0.014	0.013	0.034	

içeriklerine sahip çelik numuneler kullanılmıştır. Numuneler Ereğli Demir ve Çelik Fabrikalarında rutin olarak üretilmekte olan, alüminyumla durgunlaştırılmış ya da alüminyumla durgunlaştırmanın yanında silisyum katkısının yapılmış olduğu sürekli döküm yöntemi ile dökülmüş ve sıcak haddelenmiş çelik kalitelerinden alınmıştır. 1-3 no'lu numunelerden farklı olarak 4 no'lu numunenin C ve Mn değerleri yüksek görünmekle birlikte 2.3.1 ve 2.3.2'de açıklandığı gibi galvanizleme reaksiyonlarında etkin olabilecek bir bileşim aralığı içerisinde değildir. Deneylerde kullanılan numune boyutları 3x30x70mm'dir.

4.3.2. Galvaniz Banyosu

Galvanizleme işlemleri için %99.95 safiyetteki çinko kütükler kullanılmıştır. Endüstriyel koşullarla benzerlik kurmak ve banyo bileşiminin kararlılığını korumak amacıyla öncelikle banyo demire doyurulmuştur (450°C'de %0.03 Fe). Çinkonun akıcılığını artırıp banyodan çıkış sırasında aşırı çinkonun sıyırılmasını kolaylaştırmak için banyoya %1 oranında kurşun ilave edilmiştir. Ayrıca banyo yüzeyinde oluşacak oksidasyonun önüne geçmek amacıyla banyoya %0.01 oranında alüminyum ilave edilmiştir.

4.4. Deney Tekniği

Deneylerde endüstride izlenen prosedüre uygun deney düzeneği ve işlem sırası kullanılmıştır. Galvanizleme öncesi alkali temizleme, asitleme, flakslama ve kurutma gibi işlemlerin ve galvanizleme işleminin yer aldığı bu prosedürde gerçekleştirilen işlemlerin ayrıntıları aşağıdaki gibidir.

4.4.1. Galvanizleme Öncesi İşlemler

4.4.1.1. Yağ Giderme

Yağ giderme işlemi sıcak bir alkali banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde parçaların

yüzeyinde mevcut olabilecek yağ ve kir gibi artıklar uzaklaştırılmıştır. Hazırlanan alkali banyonun konsantrasyonu 100 g/l NaOH'ten oluşmaktadır. Banyo deneyler süresince 70°C'de tutulmuş ve sürekli karıştırılmıştır. Çelik numuneleri alkali banyosunda tutma süresi 10 dakikadır.

4.4.1.2. İlk Durulama

Yağ gidermeden hemen sonra numuneler oda sıcaklığında sürekli sirküle edilen su ile durulanmıştır. Bu şekilde asit banyosuna taşınan alkali artıklarının asit çözeltisi ile reaksiyona girmesi ve gereksiz asit tüketimine yolaçması engellenmiştir.

4.4.1.3. Asitleme

Çelik yüzeyindeki haddehane tufalini ve pas kalıntılarını giderebilmek için inhibitör (Rodine 50) ilave edilmiş hacimce %25 HCl içeren oda sıcaklığındaki asit çözeltisi kullanılmıştır. Asitleme işlemi tüm numunelerde 10 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.4. İkinci Durulama

Asitlemeden hemen sonra numuneler asit artıklarının uzaklaştırılması için yine oda sıcaklığında sürekli sirküle edilen su ile durulanmıştır

4.4.1.5. Mekanik Yüzey İşlemleri

Galvanizleme öncesi geleneksel olarak uygulanan asitleme işlemi parça yüzeyinde hiç bir enerji yüklemeksizin kendine özgü bir yüzey geometrisi oluşturmaktadır. Bunun dışında farklı yüzey karakteristiği oluşturmak için asitlenmiş numunelere ayrıca zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır.

4.4.1.5.1. Zımparalama

Zımparalama işlemi için numuneler döner disk üzerine yapıştırılmış 60 gridlik SiC zımpara kağıdı üzerinde zımparalanmıştır. Uygulanan zımparalama işlemi sırasında sürtünmenin yarattığı ısı etkisini gidermek ve bu amaçla kullanılan soğutma suyunun ortaya çıkaracağı elektrokimyasal korozyonu önlemek için 1 kısım saf su ve 2 kısım etilglükolden oluşan bir soğutma solüsyonu kullanılmıştır. Zımparalama ile çelik yüzeyinde asitlenmiş yüzeye göre daha düşük bir yüzey pürüzlülüğü oluşturulurken, yüksek bir deformasyon ve enerji yüklü bir yüzey ortaya çıkarılmıştır.

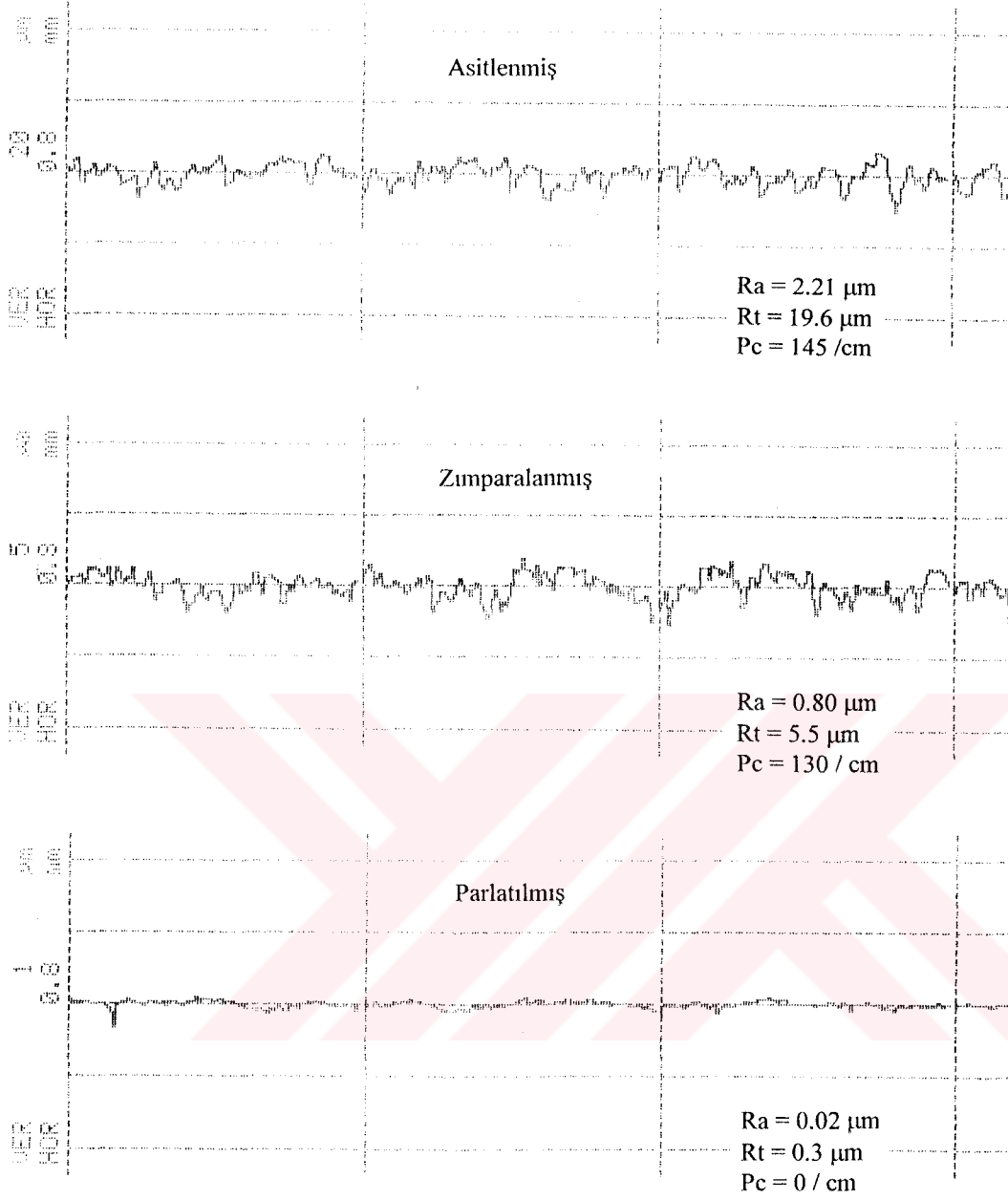
4.4.1.5.2. Parlatma

Parlatma işleminde 180, 240, 320, 400, 600, 1000 gridlik SiC zımparalama ve ardından 3 ve 1 µm'lik elmas biten parlatma yöntemi kullanılmıştır. Zımparalama işleminde yine ısı ve elektrokimyasal etkileri önlemek için 1 kısım saf su ve 2 kısım etilglükolden oluşan soğutma solüsyonu kullanılmıştır. Parlatma işlemleri sonrasında diğer yöntemlere göre son derece düşük bir yüzey pürüzlülüğü ve yüzey deformasyonu elde edilmiştir.

4.4.1.5.3. Ultrasonik Temizleme

Gerek zımparalamadan gerekse parlatmadan çıkan numuneler flakslama öncesi saf etil alkol dolu bir beher içersine daldırılarak 2 dakika süre ile ultrasonik temizleyicide temizlenmişlerdir.

Oluşturulan yüzeylerin geometrik özelliklerini belirlemek için asitleme, zımpalama, parlatma işlemlerinden çıkan ve ultrasonik temizleme sonunda kurutulan numunelerin Ra*, Rt** ve Pc*** değerleri Mitutoyo SurfTest 301 yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazıyla ölçülmüştür (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Uygulanan işlemlerle oluşturulan yüzeylerin yüzey pürüzlülüğü profili

-
- * R_a : Pürüzlülük profilinin tüm profil değerlerinin oluşturduğu alanların aritmetik ortalamasıdır.
 - ** R_t : Tepe ile çukur arasındaki en büyük mesafedir.
 - *** P_c : Önceden belirlenmiş üst profil ve daha sonra alt profil seviyelerinden geçen profil karakteristiklerinin cm başına düşen sayısıdır.

4.4.1.6. Flakslama

Flakslama için numuneler banyo konsantrasyonu 300gr/lt $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ 'ten oluşan solüsyona 2 dakika süre ile daldırılmıştır. Deneyler süresince banyo sıcaklığı $60^\circ C$ 'de tutulmuştur.

4.4.1.7. Kurutma

Flakslanan parçalar $125^\circ C$ 'deki sıcak hava akımında 3dakika süre ile tutularak yüzeylerinde hiç nem kalmayınca kadar kurutulmuşlardır. Bu şekilde galvanizleme öncesi parçaların yeniden oksitlenmeleri engellenmiştir.

4.4.2. Galvanizleme işlemi

Galvanizleme deneyleri, ön işlemlerden geçirilen numunelerin $450^\circ C + 2^\circ C$ 'deki çinko banyosuna paslanmaz çelikten bir tel ile daldırılıp öngörülen sürelerde tutulduktan sonra dışarı çekilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler banyo yüzeyinin 2cm kadar altına dik bir şekilde daldırılmış ve yine dik bir şekilde çıkarılmıştır. Numuneleri çinko banyosuna daldırmadan ve banyodan çıkarmadan hemen önce banyo yüzeyindeki kül tabakası kenara sıyrılmıştır. Numuneleri banyoya daldırma ve çıkarma süreleri yaklaşık 2 saniyedir. Numunelerin banyo içindeki bekleme süreleri 1/2, 1, 2, 5, ve 10 dakikadır. Banyoda gerçekleşen Fe-Zn reaksiyonlarını belirleyebilmek amacıyla banyodan çıkarılan numuneler suda soğutulmuşlardır.

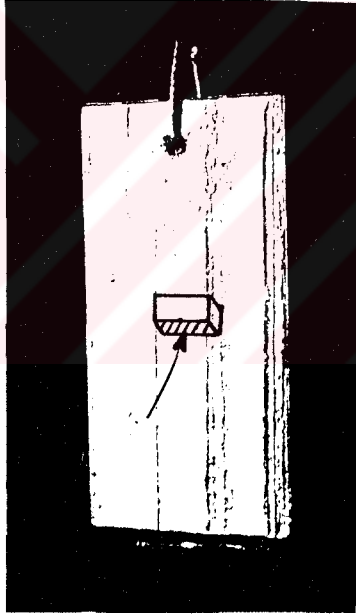
4.5. Galvanizleme Sonrası İşlemler

Öngörülen sürelerde yapılan galvanizleme işlemleri sonrasında farklı kimyasal bileşime ve farklı yüzey özelliklerine sahip numunelerde ortaya çıkan fazları belirlemek ve bunların kalınlıklarını ölçüp reaksiyon kinetiklerini tespit etmek için optik ve elektron mikroskopisi

yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla galvanizlenmiş numuneler önce metallografik yöntemle hazırlanmışlardır.

4.5.1. Metallografik Numune Hazırlama

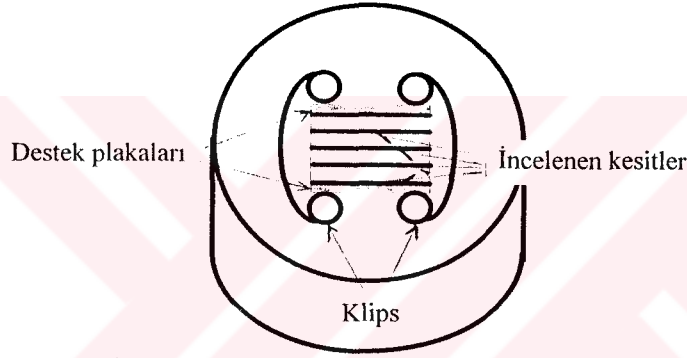
Galvanizleme işlemleri sonrasında ortaya çıkan fazları ve bunların büyüklüklerini belirleyebilmek amacıyla Şekil 4.3'te gösterildiği gibi çinko kaplanmış numunelerin orta kısımlarından kesit numuneleri çıkarılmıştır. Burada özellikle kenar etkisinden dolayı aşırı kalın kaplamaların olduğu kenar bölgelerinden kaçınılmıştır. Optik mikroskop ve elektron mikroskopunda inceleyebilmek için çıkarılan kesit numuneleri metallografik yöntemlerle hazırlanmışlardır.



Şekil 4.3. Mikro kesit incelemeleri için metallografi numunelerinin çıkarıldığı bölge

Metallografik numune hazırlama işlemlerinde Jordan et al.'nın (1993) çalışmalarından yararlanılmıştır. Çeliğe göre oldukça yumuşak olan çinko ve gevrek Fe-Zn alaşımı

tabakalarının zımparalama ve parlatma kademelerindeki bozunumundan kaçınmak için kalıplama sırasında Şekil 4.4'teki dizayn kullanılmıştır. Bu dizaynda zımparalama ve parlatma işlemleri sırasında yumuşak çinko tabakasının hızla aşınıp köşelerinin yuvarlaklaşmasını engellemek için çelik saçtan kesilen destek plakaları incelenecek numunelere bir çift klips ile tutturulmuştur. Ayrıca vakumda uygulanan emdirme işlemi ile numune paketi son derece düşük çekme katsayılı sıvı epoksi reçine içine gömülmüştür. Bu şekildeki bir kalıplama işlemi ile son derece kompakt bir blok oluşturulmuştur.



Şekil 4.4. Numunelerin kalıplama şekli

Zımparalama işlemlerinde 180, 240, 320, 400, 600 ve 1000 grid no'lu SiC esaslı zımpara kağıtları kullanılmıştır. 200dev/dakika hızla dönen bir döner tabla üzerinde gerçekleştirilen zımparalama işlemleri sırasında deforme olan kaplama tabakasının aşırı miktarda bozunmasını engellenmek için her yeni kademe numuneler döner tabla yönüne 45° açıyla tutulmuştur. Ayrıca zımparalama işlemleri incelenecek en dış çinko tabakasının bulunduğu yönden başlatıldığı için kaplama tabakalarının arkasındaki çelik tabandan destek alması sağlanmıştır. Uygulanan zımparalama işlemlerinin son kademesinde sürtünmenin yarattığı ısıdan kaçınmak ve elektrokimyasal korozyonu

engellemek için 1 kısım saf su ve 2 kısım etilglikolden oluşan bir soğutma solüsyonu kullanılmıştır. Zımparalama işlemleri sonrasında numuneler etil alkol dolu bir kaptaki ultrasonik yöntemle temizlenmiştir.

Parlatma kademesinde kullanılan parlatıcılar 3 ve 1 µm'lik elmas pastalardır. Parlatmanın her aşamasında zımparalama işlemlerine benzer bir çevirme işlemi uygulanmıştır. Parlatma işlemleri sırasında soğutma görevini bu pastalara uygun yağlayıcılar üslenmiştir. Son parlatma işlemi etil glikol içerisinde süspansiyon edilmiş olan 0.05 µm'lik alumina ile gerçekleştirilmiştir.

Parlatma işlemleri sonrasında numuneler etil alkol dolu bir kaptaki ultrasonik yöntemle temizlenmiş ve ardından kurutulmuştur.

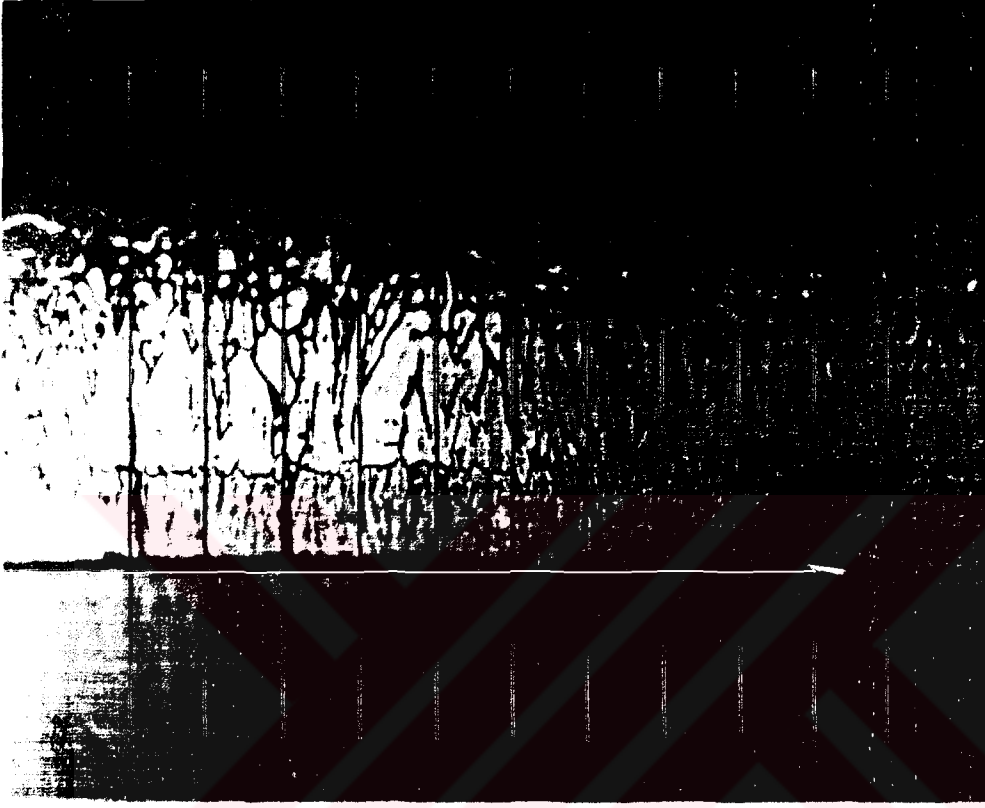
Galvanizleme banyosunda gelişen Fe-Zn fazlarını görünür kılmak için parlatılan numuneler %1'lik nitrik asit içeren etil alkol çözeltisinde 3 saat dağlanmış ve ardından etil alkol ile durulanıp kurutulmuştur.

4.5.2. Optik Mikroskop İncelemeleri

Optik mikroskopta yapılan gözlemlerde mevcut fazlar, bu fazların büyüme karakteristiği ve oluşan kaplama kalınlığı belirlenmiştir.

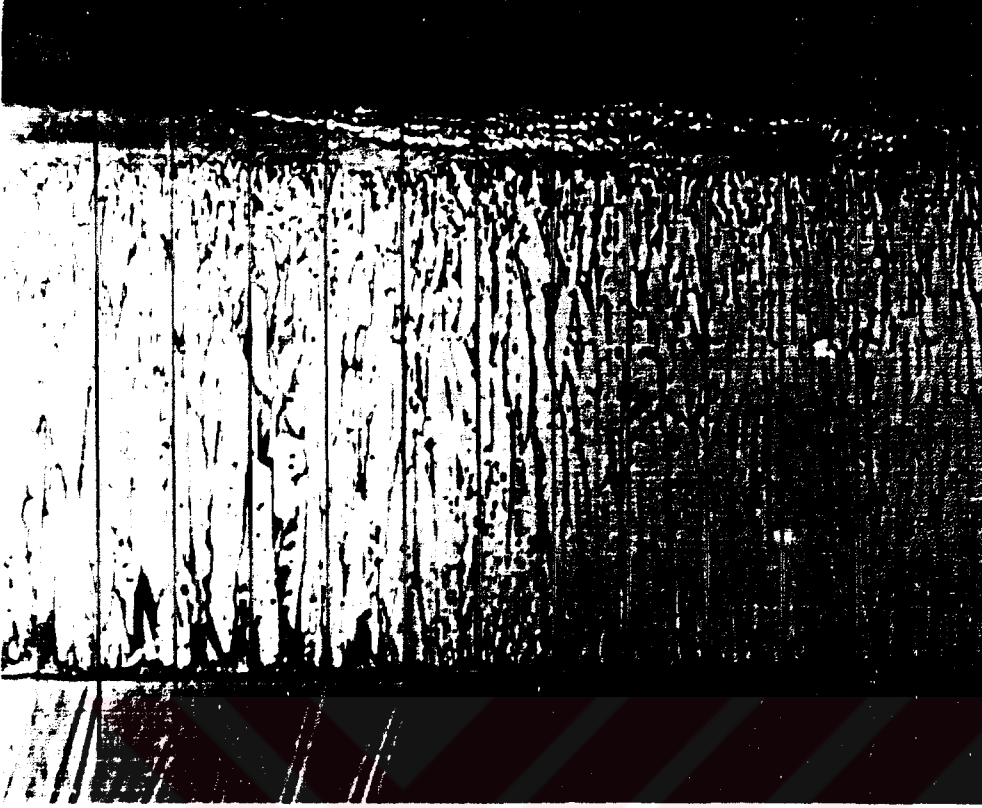
Mevcut fazların büyüme karakteristiğini ortaya çıkarmak amacıyla bu fazların optik mikroskopla bağlantılı çalışan Leco 2001 görüntü analiz cihazında kalınlıkları ölçülmüştür. Galvaniz kaplama kesitlerinde mevcut fazlar her zaman kompakt ve sürekli bir görünüm oluşturmadıklarından ve mevcut fazların reflektans değerleri birbirine çok yakın olduğundan her bir faz otomatik olarak tek tek belirlenememiştir. Bu nedenle optik mikroskoptan görüntü analiz cihazının görüntü ekranına aktarılan kesitler üzerine Şekil 4.5 ve 4.6'da görüldüğü gibi sistem belleğinden 10'luk bir dikey grid bindirilmiş ve

griddeki herbir dikmenin fazları kestiği mesafeler direkt ölçüm yöntemiyle ölçülerek faz kalınlıkları belirlenmiştir



Şekil 4.5. Parabolik büyüme davranışı gösteren kaplama kesitinde görülen fazların kalınlık ölçümleri

Kalınlık ölçümlerinde galvanizleme kinetiğinde etkin olan ζ ve δ_1 fazları ele alınmıştır. Faz sınırlarını belirlemekteki güçlükten dolayı Γ fazı hiç ölçülmezken δ_{1k} ve δ_{1p} fazları tek bir δ_1 fazı olarak dikkate alınmıştır. Toplam kaplama kalınlığı olarak η/ζ arayüzeyinin çelik tabana uzaklığı alınmıştır. Bu şekilde özellikle sıyırmadan ve sıyırma sırasında yüzeye yapışabilecek dros artıklarından etkilenebilen en dıştaki η fazı gözardı edilerek kaplama kalınlığının belirlenmesi konusunda daha doğru sonuçlar alınmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.6 Lineer büyüme davranışı gösteren kaplamada toplam kalınlık ölçümü

4.5.3. Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Tarama elektron mikroskobu incelemelerinde taranan noktaların kimyasal analizlerinin belirlenmesi için X-ışınları analizinin de yapılabildiği JEOL JSM-T330 model elektron mikroskobu kullanılmıştır. İncelemeler öncesi parlatılmış ve faz sınırlarının belirlenmesi için dağlanmış olan numuneler bir altın filmiyle kaplanmıştır. Elektron mikroskobu incelemelerinde her bir numune kesitinde belirlenen hat boyunca çakışan fazların kimyasal analizleri yapılarak mevcut galvaniz kaplamadaki fazlar ortaya konmuştur.

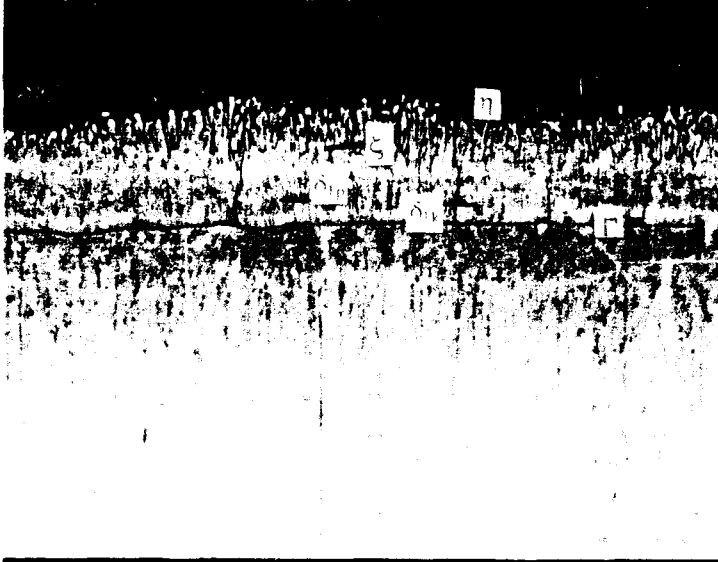
5.0. DENEYSEL BULGULAR

Farklı silisyum içeriklerine sahip ve farklı ön yüzey işleminden geçmiş olan çelik numunelerin 450°C'de 10 dakika süren galvanizleme işlemleri sonrasında optik mikroskopta gözlemlenen mikrokesitleri Şekil 5.1-5.4'te verilmektedir.

Görüntü analiz cihazında belirlenen toplam kalınlık ve ζ , δ_1 fazlarına ait kalınlık ölçümleri Tablo E 1-12'de gösterilmiş olup toplanan veriler Şekil 5.5-5.16'da grafik haline getirilmiştir.

Asitleme, zımparalama ve parlatma işlemleri sonrasında elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerleri ile kaplama kalınlıklarının değişimi Şekil 5.17-5.19'da verilen diyagramlarda gösterilmiştir.

Silisyum içeriğine ve geçirdiği ön işleme göre oluşan kaplamanın tarama elektron mikroskobu görüntüsü yanında bu görüntü üzerinde çizilen hat boyunca çakışan fazların X-ışınları analizleri Şekil E 1-25'te verilmiştir.



Şekil 5.1. 0.10 S içeren çelikte uygulanan yüzey işleme bağlı olarak elde edilen mikrokesitler. 200X

a) Asitlenmiş

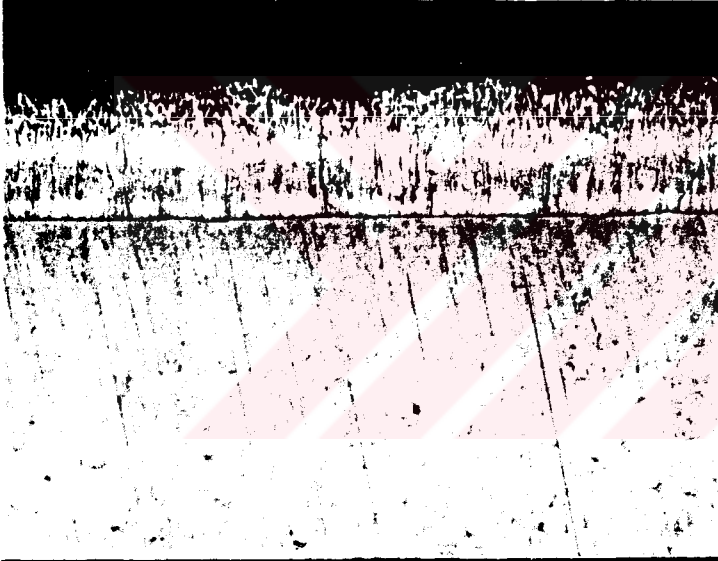
b) Zımparalanmış

c) Parlatılmış

Banyo sıcaklığı 450°C

Daldırma süresi 10 dakika

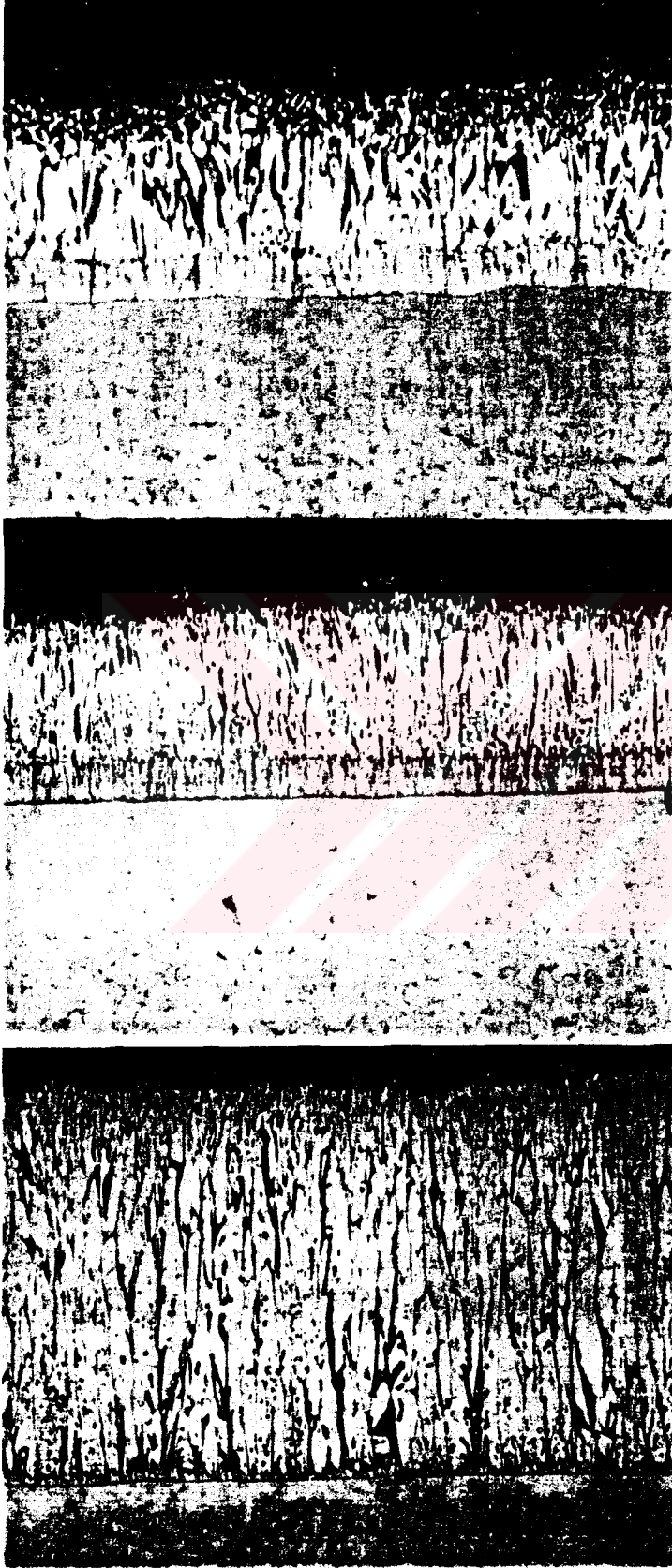
a)



b)



c)



Şekil 5.2 0.115 Si
içeren çelikte uygulanan
yüzey işlemine bağlı
olarak elde edilen
mikrokresitler, 200X

a) Asitlenmiş

b) Zımparalanmış

c) Parlatılmış

Banyo sıcaklığı 450°C

Daldırma süresi 10 dakika

a)

b)

c)

Şekil 5.3. %0.210 Si
içeren çelikte uygulanan
yüzey işleme bağlı
olarak elde edilen
mikrokresitler, 200X

a) Asitlenmiş

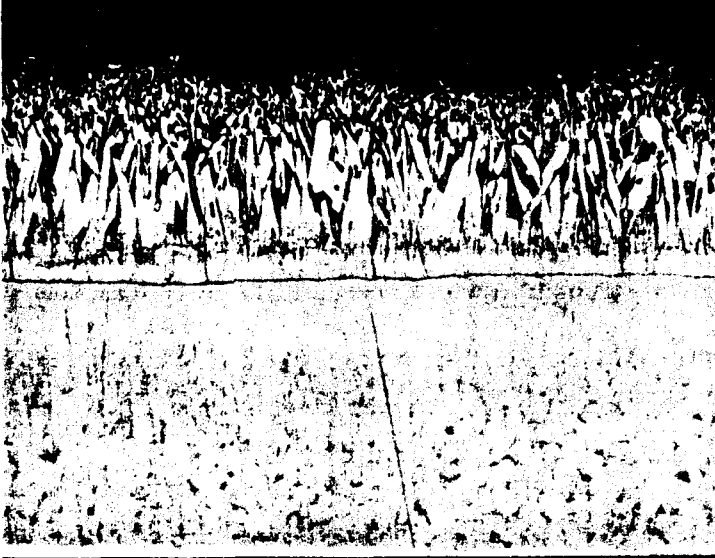
b) Zımparalanmış

c) Parlatılmış

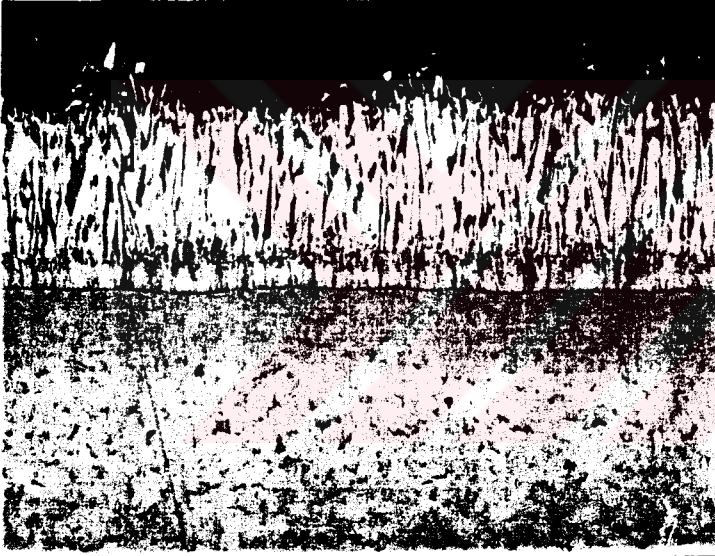
Banyo sıcaklığı : 450°C

Daldırma süresi : 10 dakika

a)

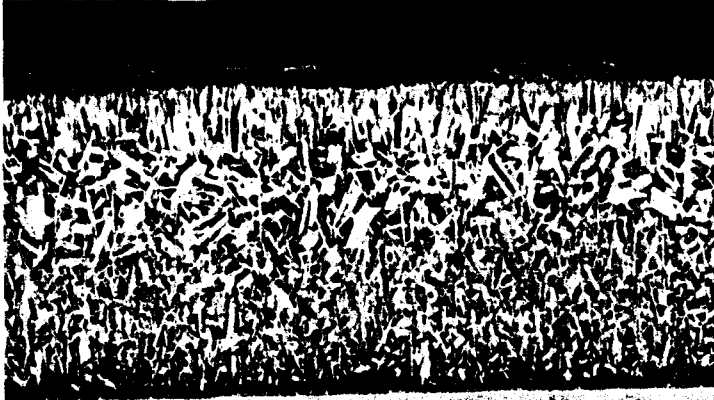
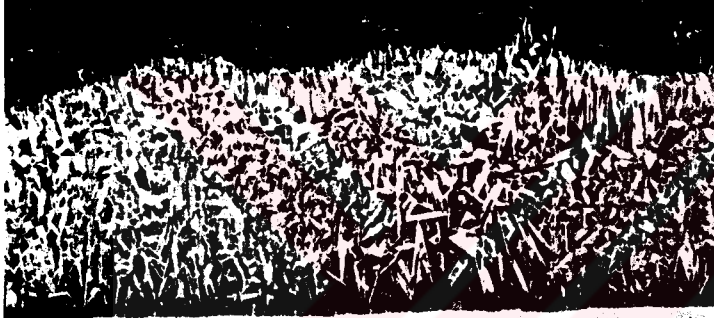


b)



c)





Şekil 5.4. %0.320 Si içeren çelikte uygulanan yüzey işlemine bağlı olarak elde edilen mikrokresitler, 100X

a) Asitlenmiş

b) Zımparalanmış

c) Parlatılmış

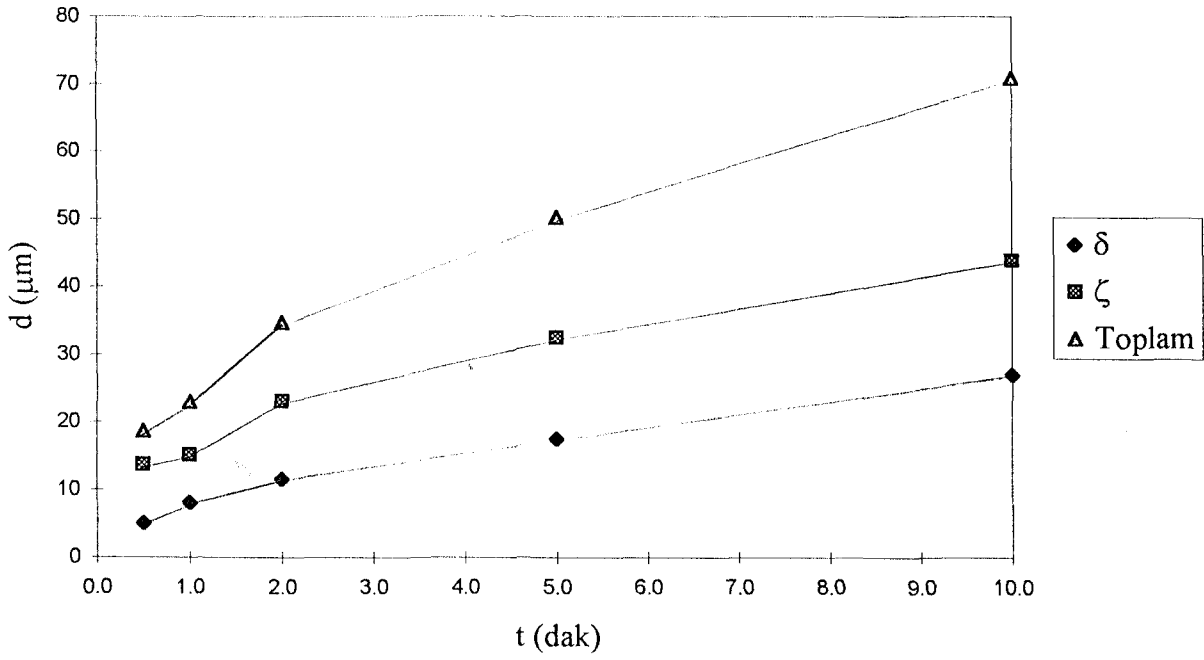
Banyo sıcaklığı : 450°C

Daldırma süresi : 10 dakika

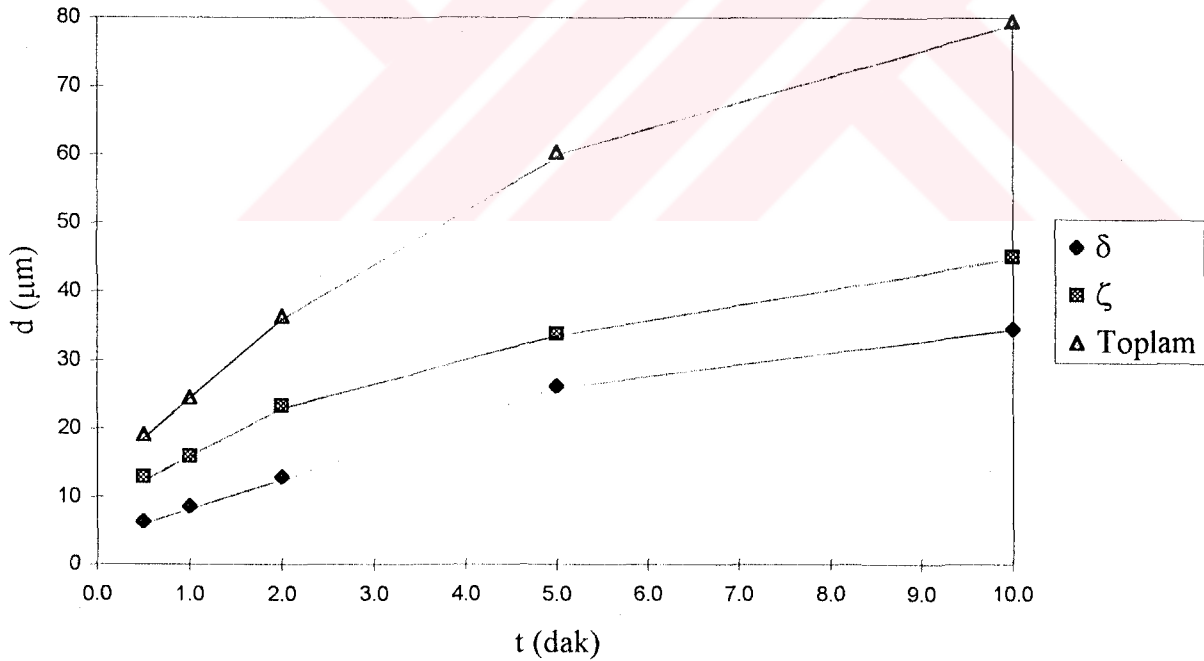
a)

b)

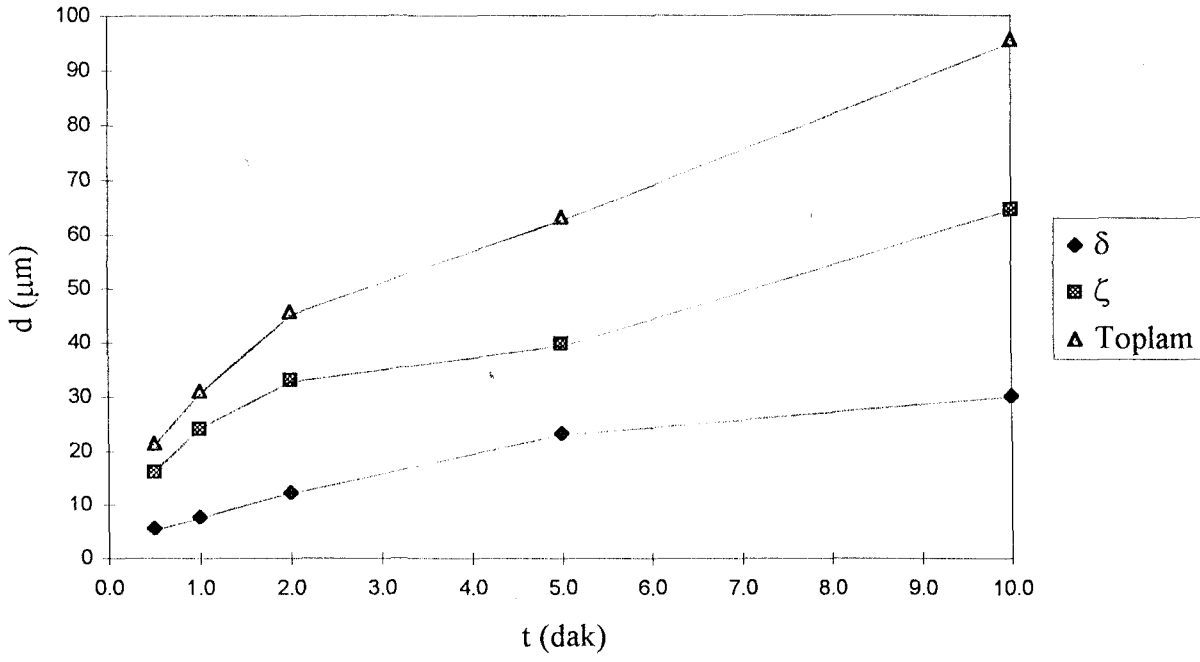
c)



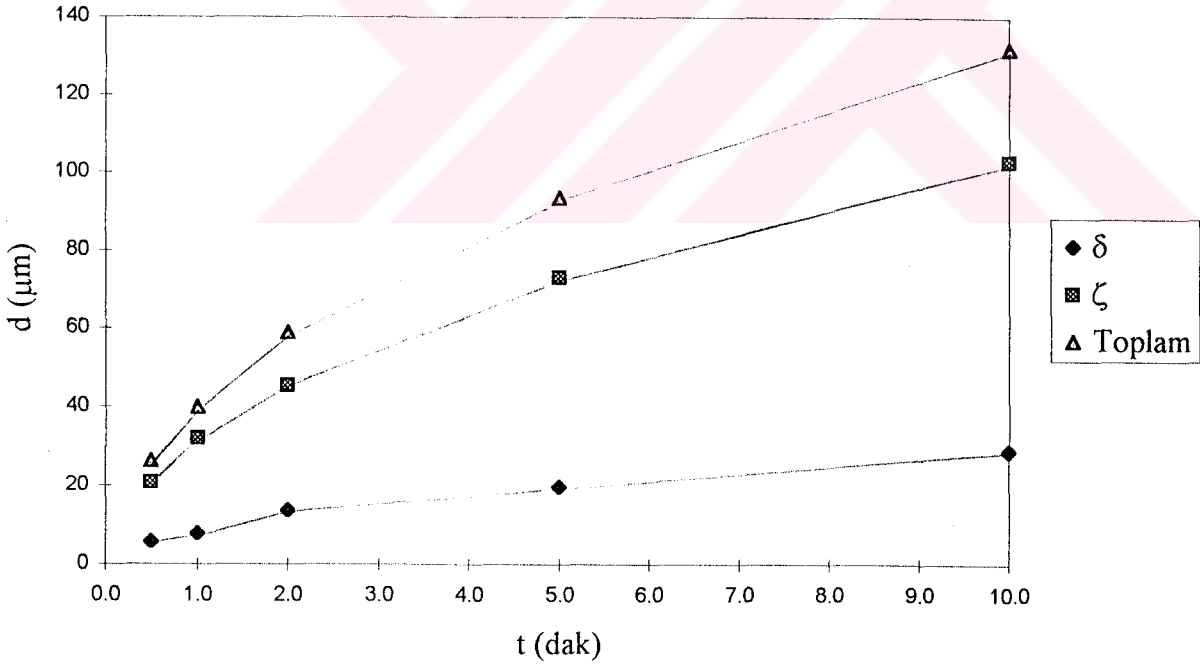
Şekil 5.5. %0.010 Si içeren asitleme ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresin bağlı olarak δ_1 , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi



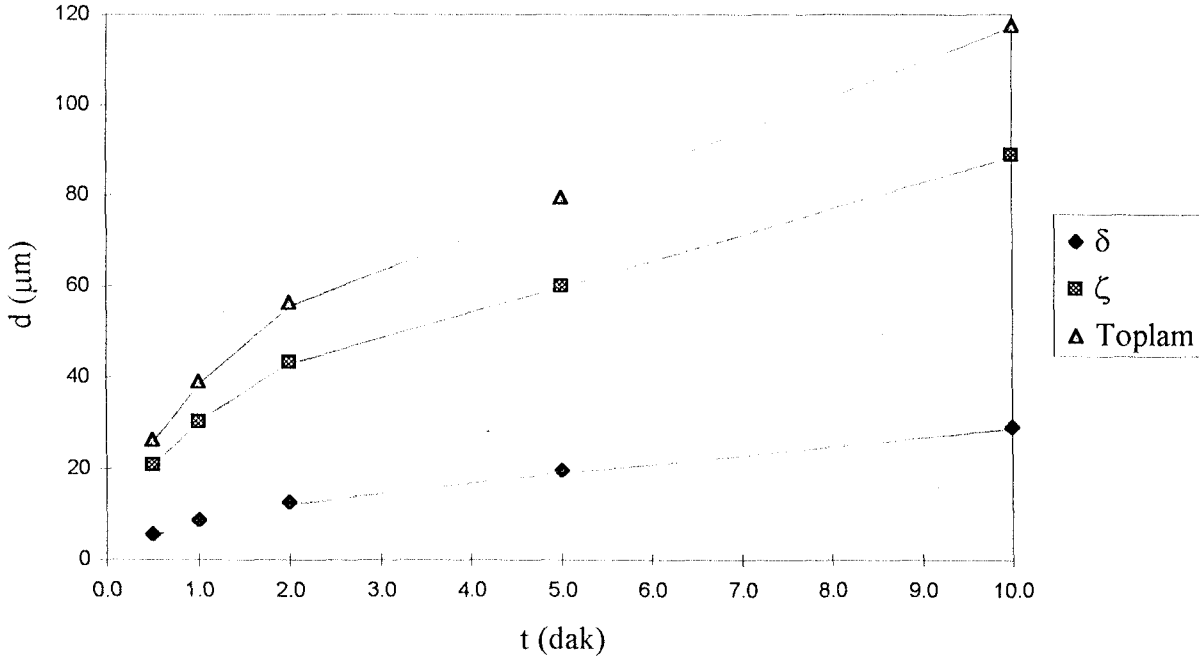
Şekil 5.6. %0.010 Si içeren zımparalama ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ_1 , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi



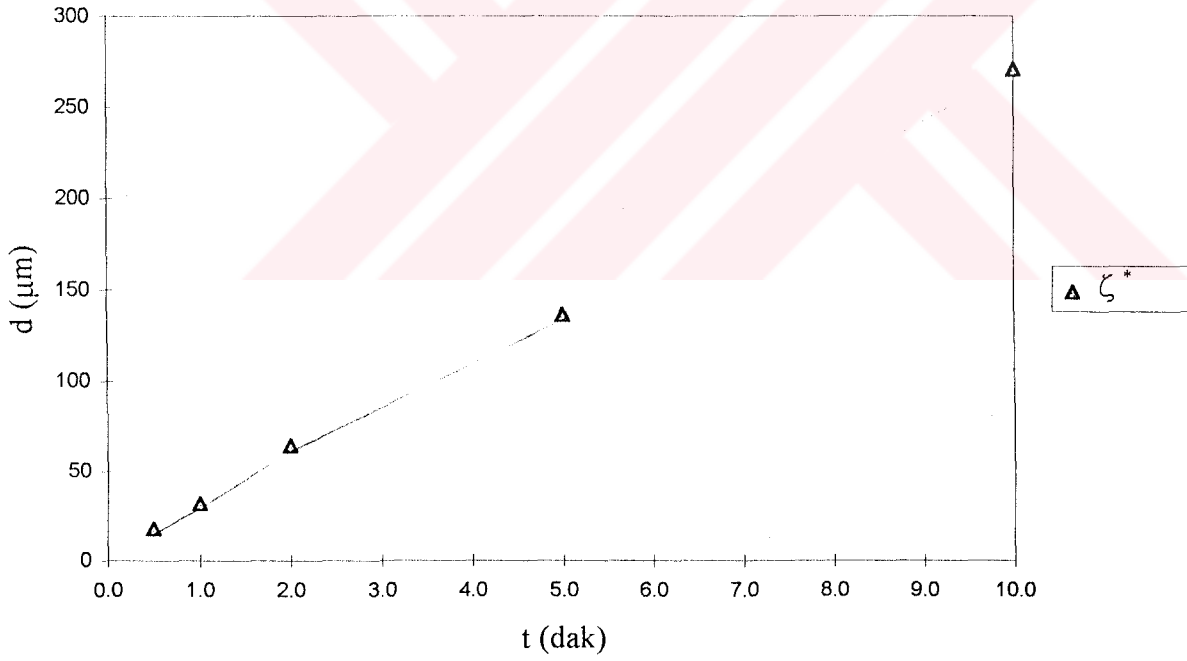
Şekil 5.7. %0.010 Si içeren parlatma ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi



Şekil 5.8. %0.115 Si içeren asitleme ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

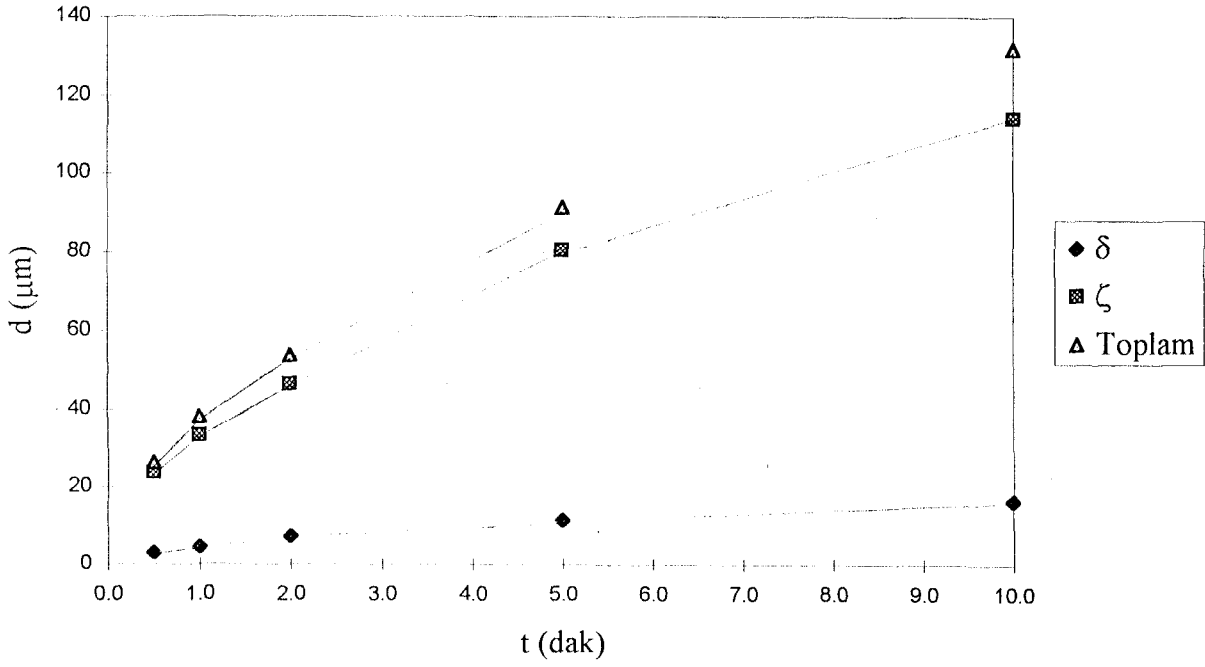


Şekil 5.9. %0.115 Si içeren zımparalama ön işleminden geçmiş numunedeki daldırma süresine bağlı olarak δ , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

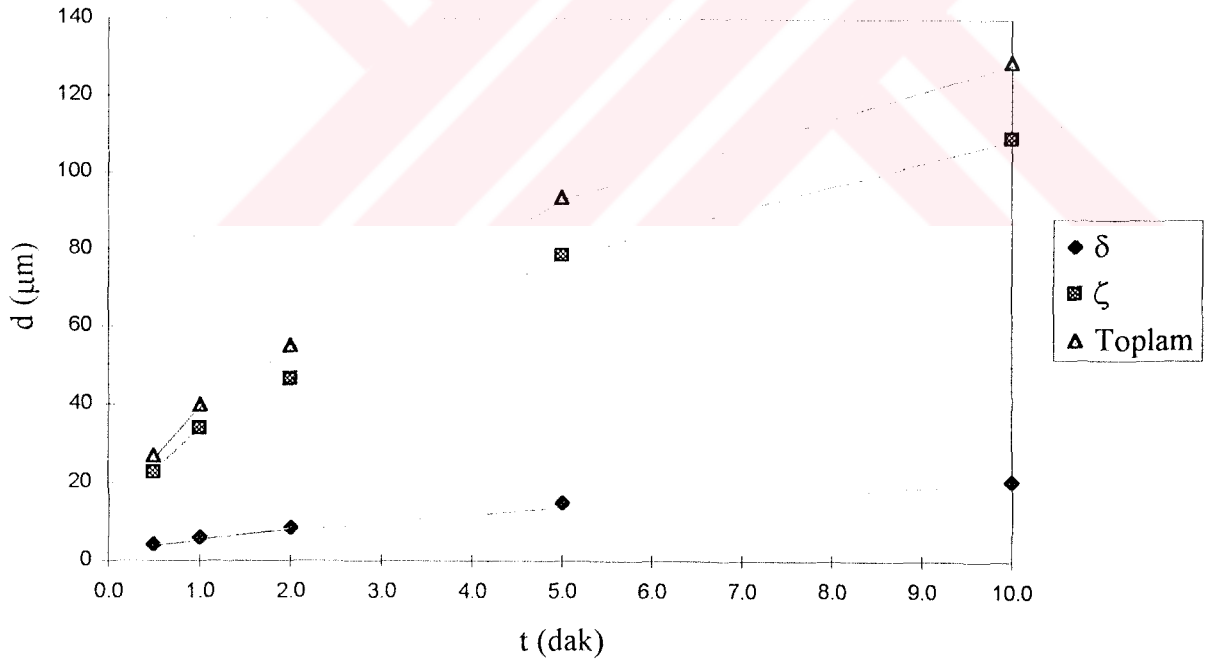


Şekil 5.10. %0.115 Si içeren parlatma ön işleminden geçmiş numunedeki daldırma süresine bağlı olarak δ , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

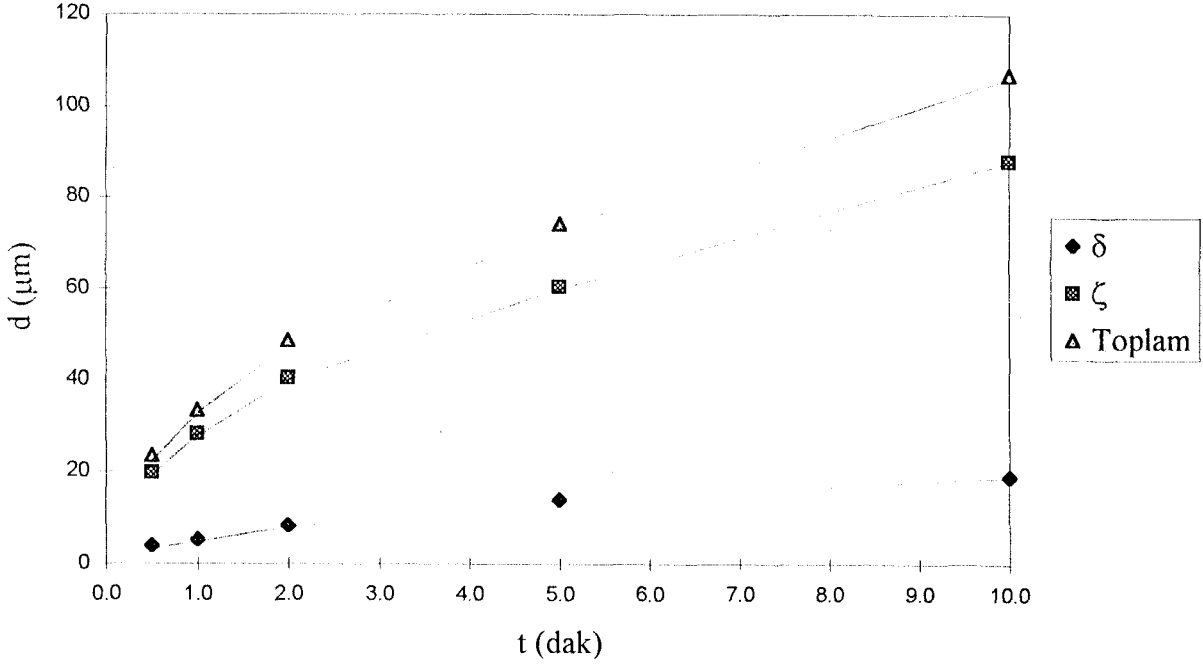
* δ fazı çok ince olduğundan yalnız ζ fazı ölçülmüştür.



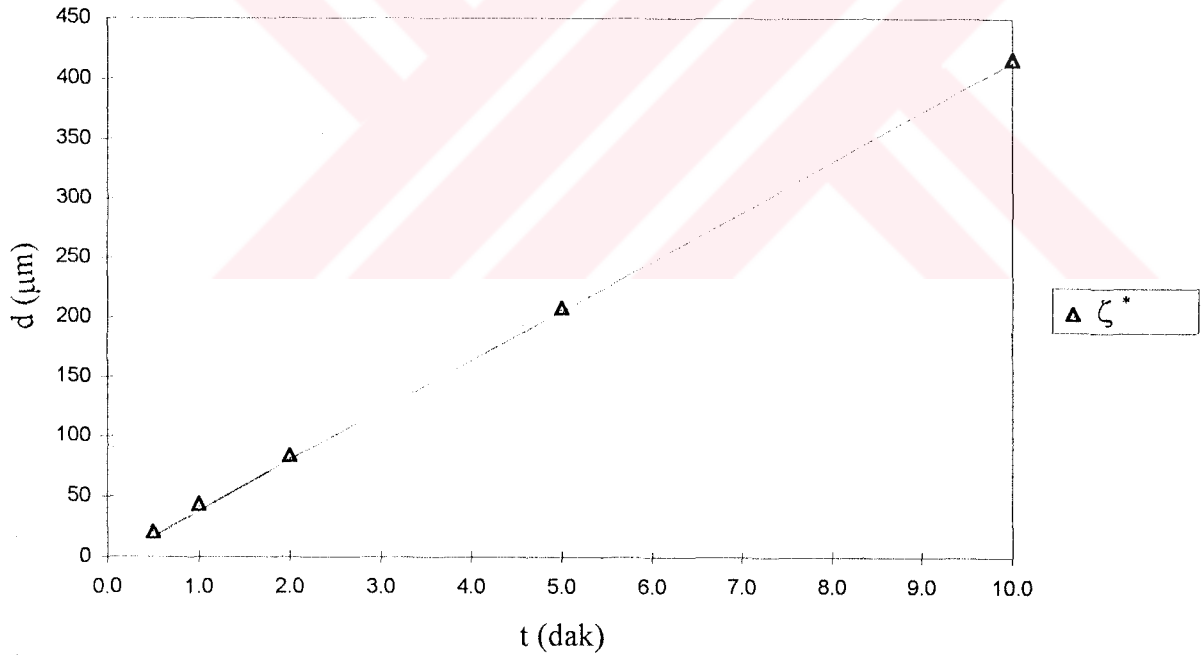
Şekil 5.11. %0.210 Si içeren asitleme ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi



Şekil 5.12. %0.210 Si içeren zımparalama ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

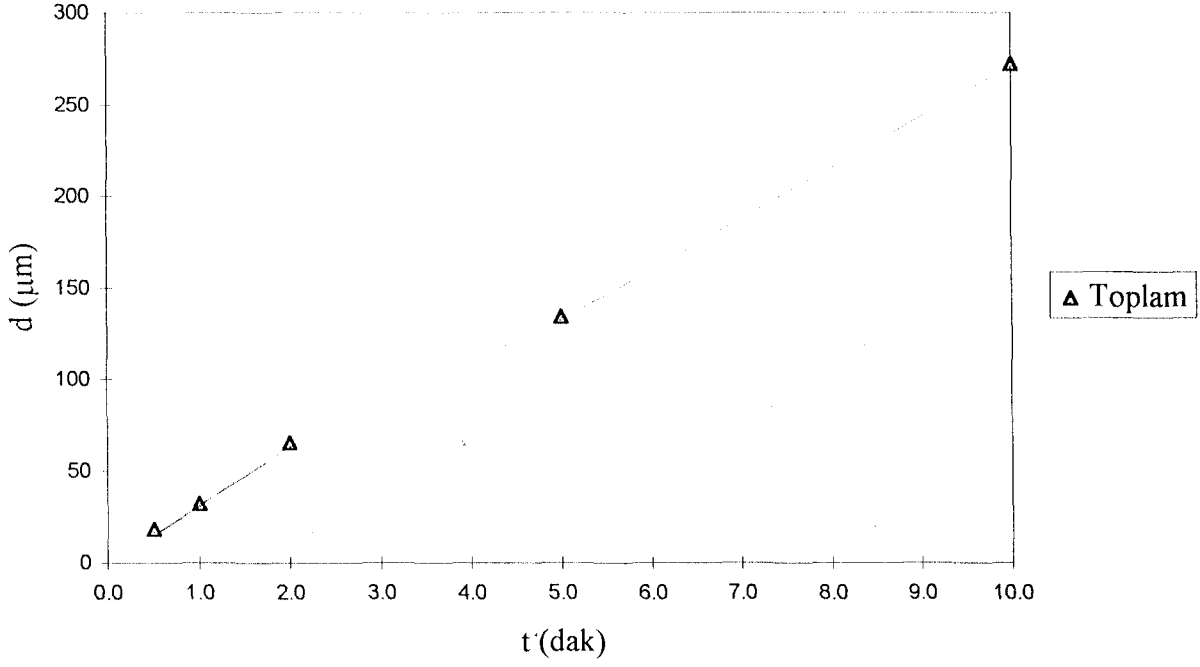


Şekil 5.13. %0.210 Si içeren parlatma ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ_1 , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

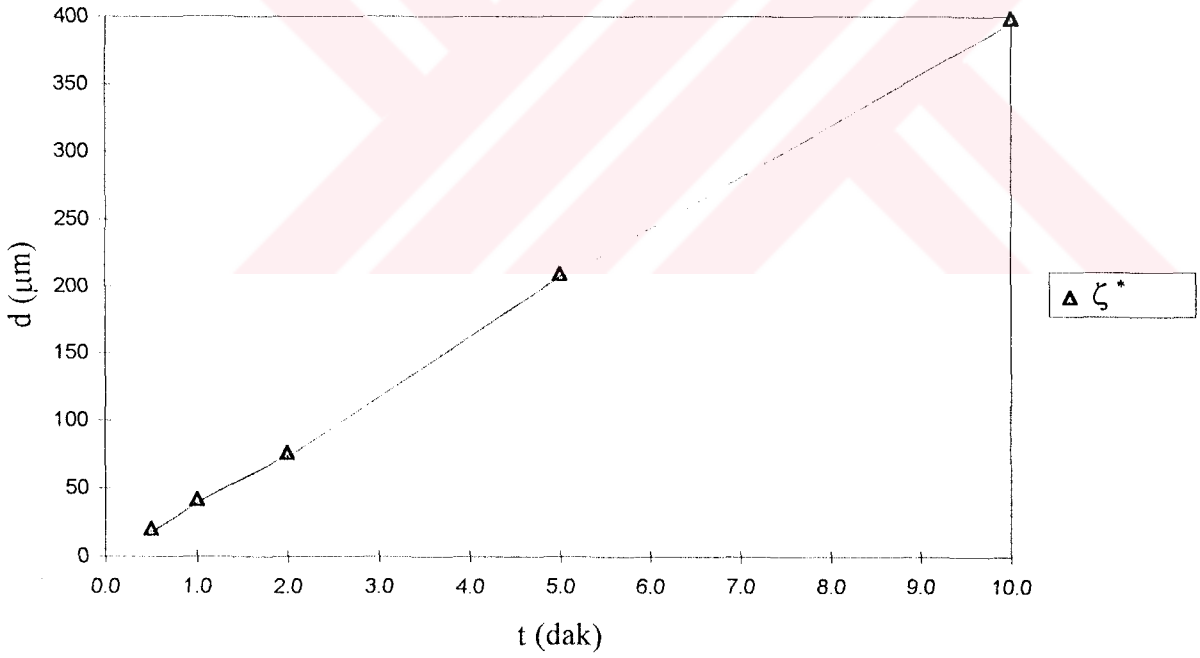


Şekil 5.14. %0.320 Si içeren asitleme ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ_1 , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

* δ_1 fazı çok ince olduğundan yalnız ζ fazı ölçülmüştür.

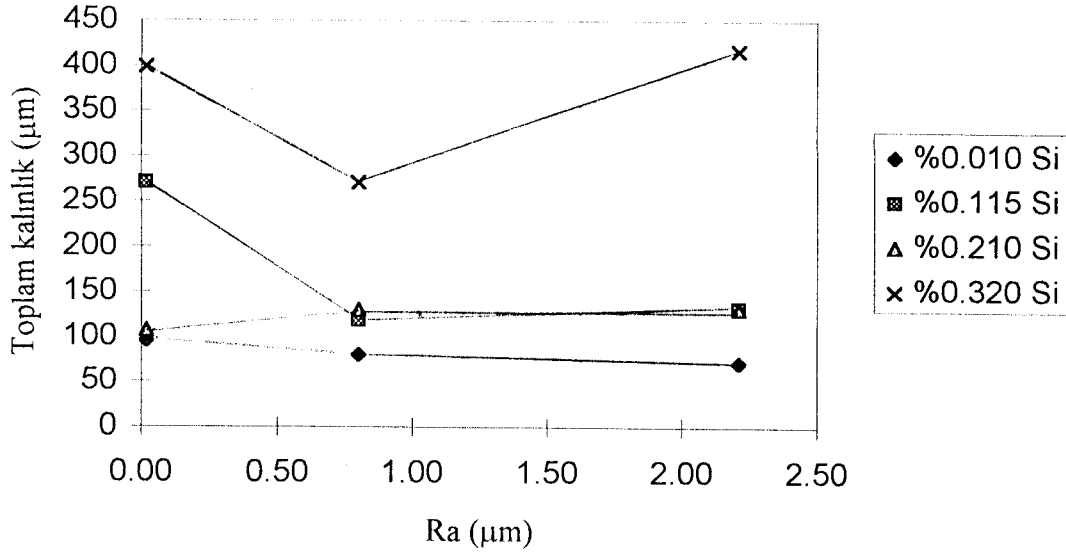


Şekil 5.15. %0.320 Si içeren zımparalama ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ_1 , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

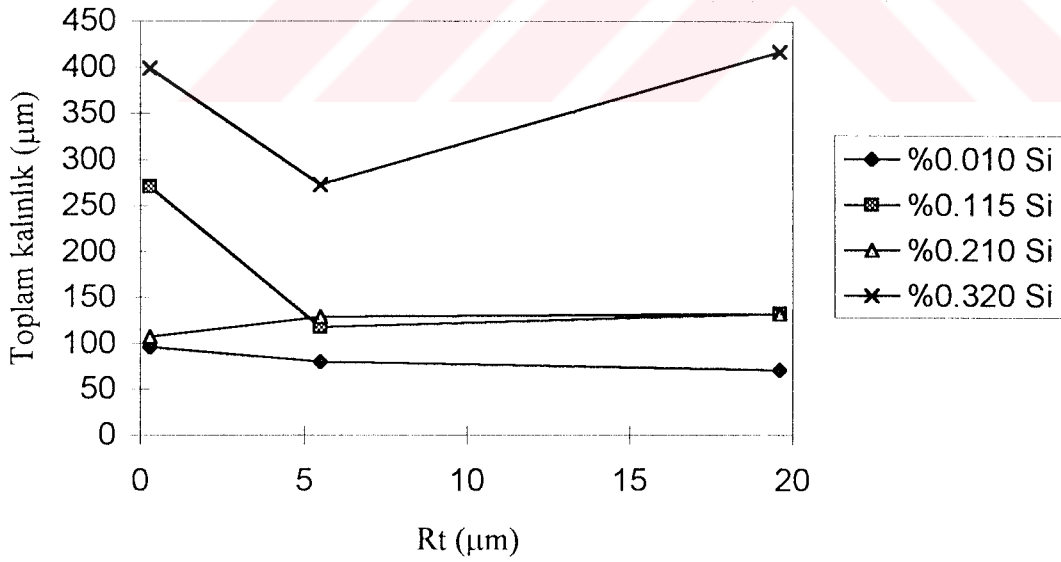


Şekil 5.16. %0.320 Si içeren parlatma ön işleminden geçmiş numunede daldırma süresine bağlı olarak δ_1 , ζ ve toplam kaplama kalınlığının değişimi

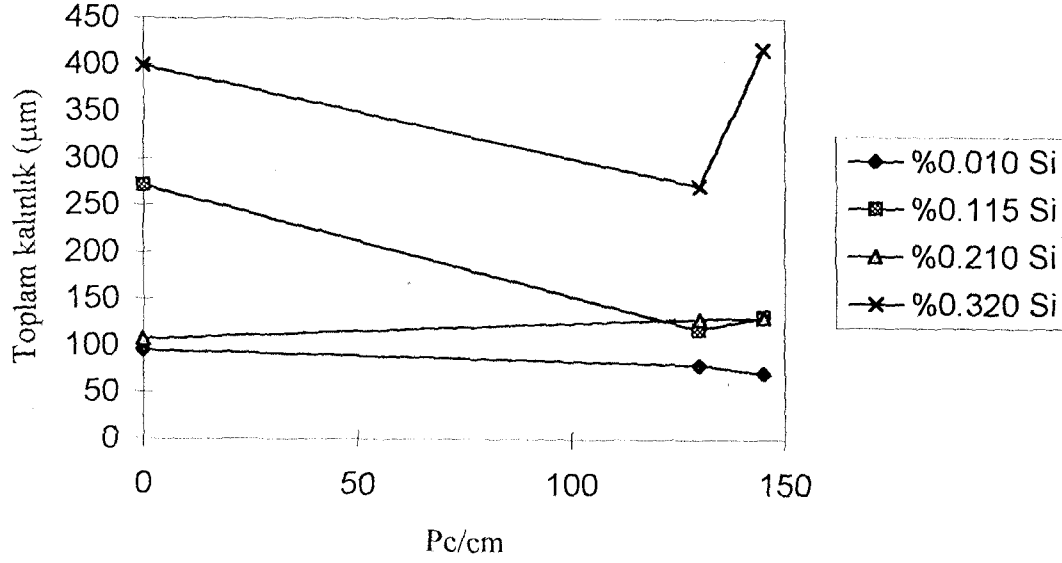
* δ_1 fazı çok ince olduğundan yalnız ζ fazı ölçülmüştür.



Şekil 5.17. Si içeriğine bağlı olarak Ra yüzey pürüzlülüğü parametresi ile toplam kaplama kalınlığının değişimi



Şekil 5.18. Si içeriğine bağlı olarak Rt yüzey pürüzlülüğü parametresi ile toplam kaplama kalınlığının değişimi



Şekil 5.19. Si içeriğine bağlı olarak Pc yüzey pürüzlülüğü parametresi ile toplam kaplama kalınlığının değişimi

Şekil 5.1'den 5.4'e kadar olan mikrokresitlerde görülen ara alaşım tabakalarının EDAX ile yapılan analizler sonunda Şekil 2.6'daki Fe-Zn ikili denge diyagramındaki fazlarla uyumlu olarak Γ , δ_{1k} , δ_{1p} , ζ ve η fazlarından oluştuğu görülmüştür. Kaplama yapıları silisyum içeriğine ve uygulanan yüzey işlemlerine bağlı olarak değişim göstermektedir.

%0.010 Si içeren asitlenmiş numunede 450°C'de 10 dakikalık daldırma süresi sonunda ortaya çıkan kaplama yapısında görüldüğü gibi yayınma kontrollü kaplamalarda oluşan ara alaşım tabakaları çelik yüzeyinden dışa doğru Γ , δ_{1k} , δ_{1p} , ζ ve η fazlarından oluşmaktadır. Ancak sınırlı optik mikroskop büyütmelerinden dolayı Γ_1 ve Γ_2 fazları ayıt edilememiştir.

Tüm numunelerde silisyum içeriğinin artışıyla birlikte ζ ara alaşım tabakasının kompaktlığı bozulmakta, daha fazla uzamış ve saçınmış ζ kristallerinden oluşan bir yapı sergilemektedir.

Sandelin piki bölgesine giren %0.115 Si içeren parlatılmış çelikte ve %0.320 Si içeren Sandelin üstü çeliklerde yapı başlıca ζ ve η fazlarından oluşmaktadır.

Şekil 5.5'ten 5.16'ya kadar olan kinetik eğrilerinde görüldüğü gibi silisyum içeriği artışıyla birlikte ζ 'nin δ_1 'e göre kalınlığı artmaktadır. δ_1 ara alaşım tabakasının mevcut olduğu kaplamalarda, ζ 'nin büyümesi δ_1 ara alaşım tabakası boyunca gerçekleşen yayınmaya bağlı olduğundan δ_1 ara alaşım tabakasının kalınlığı reaksiyon hızında etkin bir rol oynamaktadır.

Uygulanan yüzey işlemleri sonucunda elde edilen yüzey karakteristikleri ile galvanizleme sonunda oluşan toplam kaplama kalınlığının gösterildiği Şekil 5.17-19'daki diyagramlarda son derece düşük yüzey pürüzlülüğü değerlerinin Fe-Zn reaksiyonlarında genel bir artışa yol açtığı söylenebilir. Bu etki son derece düşük bir silisyum içeriğine sahip olan %0.010 Si içerikli çelikte dahi kendini hissettirmektedir. Zımparalama işleminin etkisi belirgin olmamakla birlikte %0.115 ve %0.320 Si içeren çeliklerdeki etkisi gözönüne alınacak olursa tüm silisyum içeriklerinde de reaktiviteyi azaltıcı bir rol oynadığı söylenebilir.

6.0. TARTIŞMA

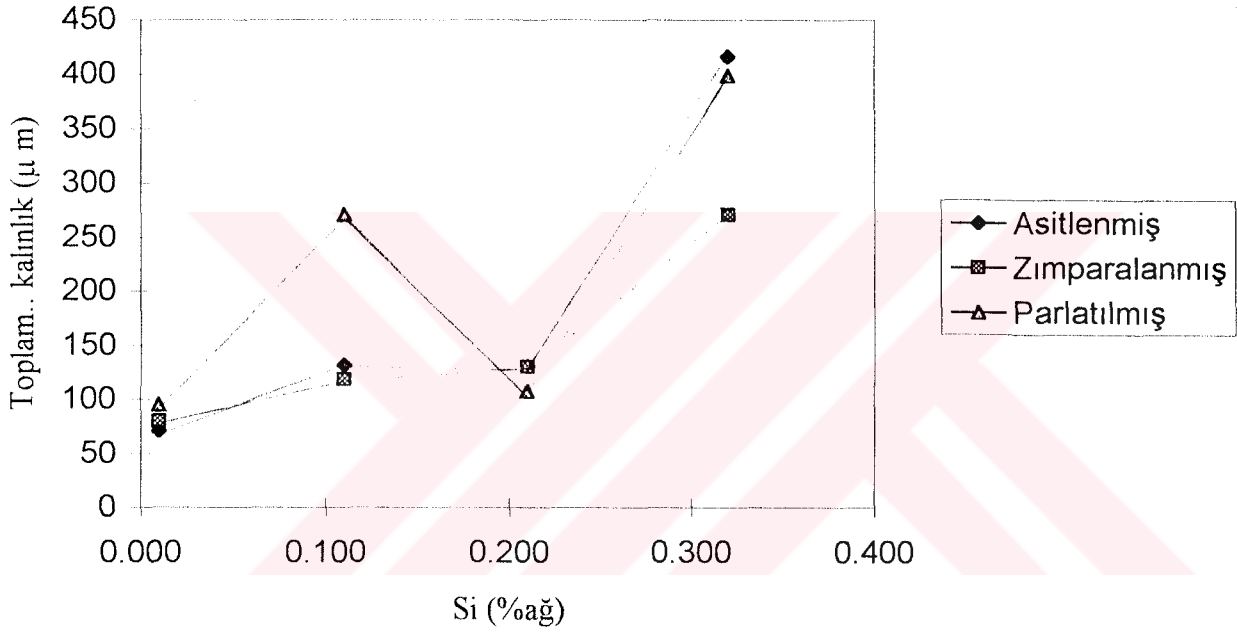
Silisyum içeriğine bağlı olarak galvanizleme öncesi çelik yüzeyinde oluşturulan yüzey işlemlerinin kaplama davranışındaki etkilerini ortaya çıkarmaya yönelik çalışmalar sonucunda asitleme, zımparalama ve parlatma işlemlerinden geçmiş numune yüzeylerinde farklı kaplama karakteristikleri gözlenmiştir. Uygulanan yüzey işlemleri sonucunda çelik numuneler bir yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı ile belirlenen parametrelere sahip farklı yüzey geometrilerine ve göreceli olarak farklı deformasyon enerjilerine sahip olmuşlardır.

Uygulanan yüzey işlemleri sırasında ortaya çıkan deformasyon enerjisinin etkinliği konusunda zımparalanmış ve parlatılmış numunelerin ortaya çıkardığı kaplamalar belirleyici olmuştur. Daha büyük bir deformasyonun olduğu zımparalanmış numunelerde elde edilen kaplamalar, önemsiz bir deformasyonun olduğu parlatılmış numunelerle karşılaştırıldığında, parlatılmış olanlarda elde edilen reaktivite deformasyon enerjisinin galvanizlemedeki etkisini ortadan kaldırmakta ya da en aza indirmektedir. Elde edilen bu sonuç Hansel'in (1980) bulgularıyla çakışmaktadır.

Deneyler sırasında dikkati çeken bir diğer nokta, normalde reaktif bir yapının rastlanmadığı çok düşük silisyum içeriğinde dahi (% 0.010 Si) parlatma işlemi sonrasında reaksiyon hızında bir artış görülmesidir. Tespit edilen bu değer Hansel'in (1980) %0.035Si ile sınırladığı değer çok altındadır. Buradaki artışına, parlatmayla kazandırılan geometrik özelliğin dışında parlatma işlemi öncesi numuneye uygulanan asitleme ve zımparalama işlemleriyle galvanizleme reaksiyonlarını engelleyen yüzeyaltı oksit tabakalarının tümüyle ortadan kaldırılması ve silisyumca zengin yüzeyaltı bölgelerin açığa çıkması gösterilebilir.

Silisyum içeriğine ve uygulanan yüzey işlemlerine bağlı olarak oluşan toplam kaplama kalınlıkları Şekil 6.1'de gösterilmektedir. Bu diyagramda görülebileceği gibi farklı yüzey işlemleri Fe-Zn reaksiyonlarının hızını etkilemekte ve bunun sonucu olarak toplam kaplama kalınlığı değişmektedir. Tüm silisyum içeriklerinde de kararlı bir kaplama

yapısının elde edilmesi açısından kaba bir yüzey pürüzlülüğü oluşturan asitleme ile oldukça düz bir yüzey oluşturan parlatma arasında kalan 60 gritlik zımparalama işlemi istenilen yüzey özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Literatür bilgileriyle karşılaştırılacak olursa 270 μm boyutundakikai SiC partiküllerinden oluşan 60 gridlik kaba zımparanın engellediği reaktif büyüme davranışı, Hansel'in (1980) 125 - 250 μm boyutlarındakikai korund ile elde ettiği sonuçlara yakınlık göstermektedir.



Şekil 6.1. Uygulanan yüzey işlemlerine ve silisyum içeriğine bağlı olarak elde edilen toplam kaplama kalınlıkları

Şekil 2.16'daki gibi pürüzlü bir yüzeyin iç bükey (çukur) bölgeleri dış bükey (tepe) bölgelere göre çok daha fazla demir atomu sağladığından bu bölgelerde demirce zengin Fe-Zn ara alaşım tabakalarının gelişimi desteklenmektedir. Demirce zengin tabakaların gelişimi çinkonun içeriye doğru ilerlemesi sırasında bir difüzyon bariyeri oluşturmaktadır.

Ancak bu koşullar demirce zengin tabakaların oluşumunu engelleyen çelikteki silisyum içeriği ile sınırlanmaktadır.

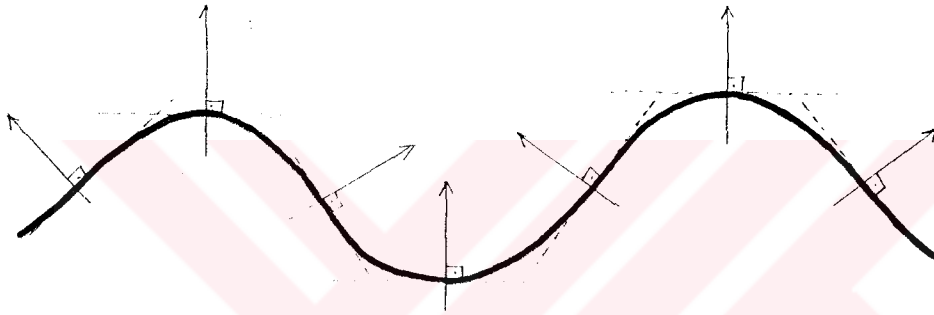
Mackowiak ve Short (1976) galvanizleme sırasında dışardan uygulanan basıncın Sandelin eğrisinin pik bölgesine karşılık gelen çeliklerde reaktif olmayan yapılar ortaya çıkardığını göstermiştir. Bu yaklaşım, belirli bir yüzey pürüzlülüğüne sahip silisyum içerikli çeliklerde iç bükey bölgelerdeki hacim daralmasından ötürü ara alaşım tabakalarının Fe-Zn fazlarını kararlı kılabilecek yeterli basıncı oluşturabildiğini göstermektedir.

Bu açıklamalardan sonra galvanizleme öncesi yüzey işlemlerinden geçecek silisyum içerikli çeliklerde yanıtlanması gereken soru dış bükey bölgelerde de stabil yapıların gelişmesi için oluşturulması gereken yüzey geometrisi ile ilgilidir. Hansel'in (1984) yaptığı çalışmalarda ince korundum püskürtme ve bu tez çalışmasında 60 gridlik zımpara ile elde edilen sonuçlar aranan yüzey geometrisine uygun yanıtı vermektedir. Yani, ince korundum ya da deneylerimizde 60 gridlik zımparanın yolaçtığı keskin pürüzlülük özellikle Sandelin çeliklerinde ilk andaki Fe-Zn reaksiyonları için büyük bir demir desteği sağlarken çukur bölgelerde oluşan ara alaşım tabakaları yeterli bir basınç oluşturarak silisyum mevcudiyetinin yarattığı reaktif yapı oluşumunun önüne geçmektedir. Oluşturulan yüzey geometrisinin sağladığı büyük demir desteği demirce zengin kompakt ara alaşım tabakalarının yüzeyin keskin tepe noktalarında da sürekliliğini sağlarken çinkonun bu bölgelerden içeri sızmasını engellemektedir. İlk anlarda oluşturulan demirce zengin bir δ_1 tabakasının varlığı daha sonraki reaksiyonlarda bir yayınma bariyeri oluşturmakta ve galvanizlemenin bundan sonraki aşamalarında kaplamanın kararlılığını sağlamaktadır.

Bu konuya diğer bir yaklaşımda yüzey pürüzlülüğünün oluşturduğu geometriyle ilgili olarak ara alaşım tabakalarının yönsel büyümeleridir. Daha önce Şekil 2.16'da gösterildiği gibi ara alaşım tabakalarının yönsel büyümeleri çukur, tepe ve bunların arasında kalan bölgelerdeki yüzey eğimlerine dik yönlerde olmaktadır. Şekil 2.16'deki

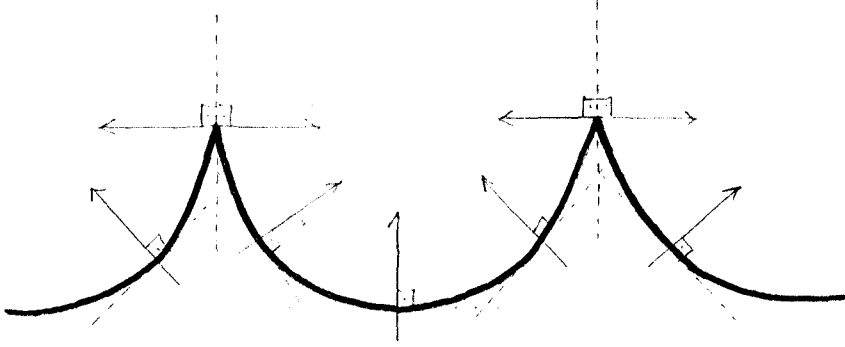
düz yüzeyde daha iyi görülebileceği gibi oluşan ara alayım tabakalarının yönsel gelişimleri düz yüzey sathına dik olacak şekilde gerçekleşmektedir.

Şekil 6.2’de şematik olarak gösterildiği gibi tepe noktalarına karşılık gelen ara alayım tabakaları bu bölgelerdeki yüzey hatlarına çizilebilecek teğetlere dik doğrultuda büyüdükleri için saçılma göstermektedir. Buna zıt olarak iç bükey bölgelerde ise bu tabakalar birbirlerini engelleyecek yönlerde büyüme göstermekte ve belirli bir kalınlığa ulaştıktan sonra birbirlerinin büyümelerini durdurmaktadırlar.



Şekil 6.2. Dış bükey ve iç bükey bölgelerde ara alayım tabakalarının büyüme yönleri

Şekil 6.3’te ise öncekinden farklı olarak oluşturulan keskin uçlu yüzeylerin şematik görünümü verilmektedir. Şekil 6.2’deki dış bükey tepe noktalarına göre buradaki tepe noktaları birbirlerine açı yaparak gelen iki iç bükey yüzey tarafından oluşturulmaktadır. Her bir yüzeyin üzerinde oluşan ara alayım tabakaları tepe noktasına yaklaştıkça yüzey eğiminden ötürü yaklaşık olarak yüzey boyunca paralel büyüme göstermektedir. Dolayısıyla bu bölgelerde yukarıya doğru saçılma şeklinde bir büyüme oluşmamaktadır. Kaplamada kararlı bir yapı oluşumuna yardımcı olan bu mekanizma keskin tepe noktalarında da toplam kaplamanın ince oluşmasına neden olmaktadır. Bu tür bir yüzey şeklinin ince korundum ve 60 gridlik zımparalama ile oluşturulması büyük olasılıkla yukarıdaki mekanizmanın gerçekleşmesini sağlamıştır.



Şekil 6.3. Keskin pürüzlülük yüzeylerinde ara alaşım tabakalarının büyüme yönleri

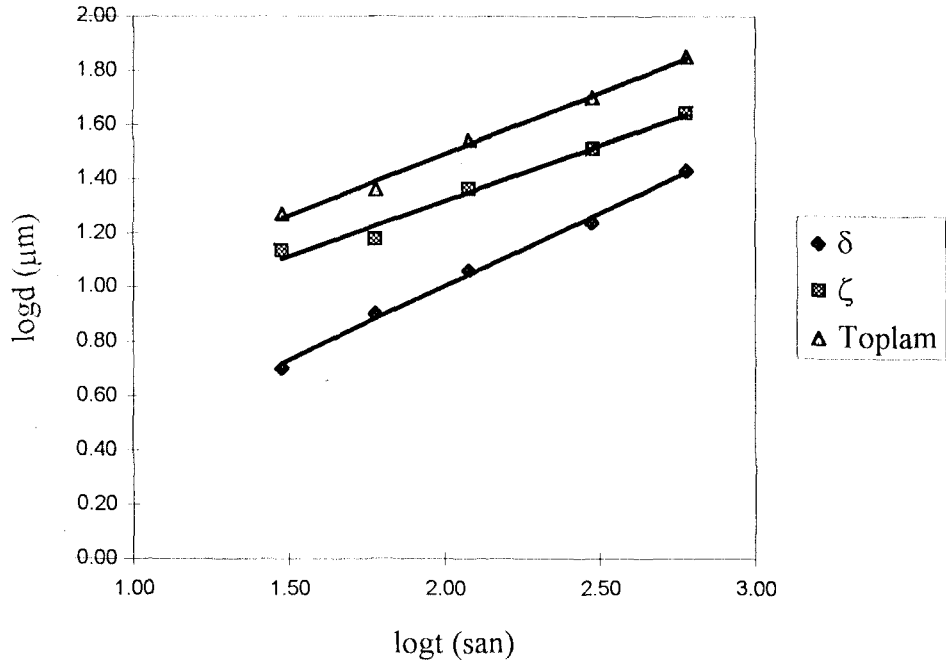
Tablo E. 1-11'deki verilerin grafiksel olarak gösterildiği Şekil 5.5-5.16'daki kinetik eğriler incelendiğinde %0.115 Si içeren parlatılmış ve yüksek silisyum (%0.320 Si) içeren tüm numunelere ait kinetik eğrileri doğrusal karakter gösterirken bunların dışındakiler parabolik d (μm) - t (dakika) eğrileri göstermektedir..

Galvanizleme reaksiyonları için öngörülen genel reaksiyon modeli, 2.2 eşitliğiyle ($d=kt^n$) ifade edilmektedir. Burada, d , t anındaki kaplama kalınlığını vermektedir. k ve n ise reaksiyon sabitleridir.

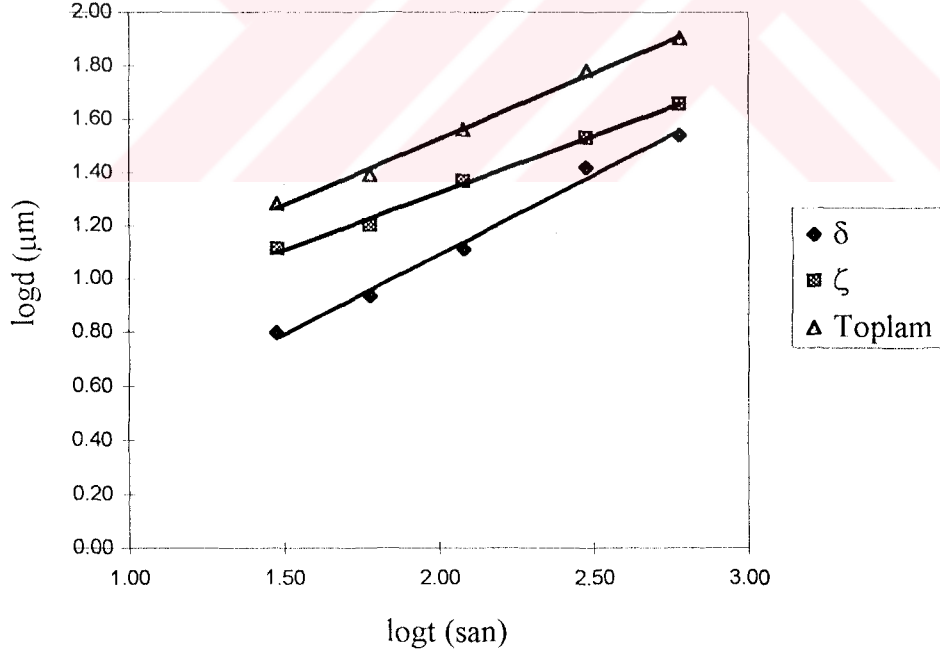
Deneysel olarak elde edilen verilerin yukardaki formüle uygunluğunu araştırmak için Tablo E 1-12'deki veriler aşağıdaki formüle uygulanmıştır.

$$\log d = \log k + n \log t \quad (6.1)$$

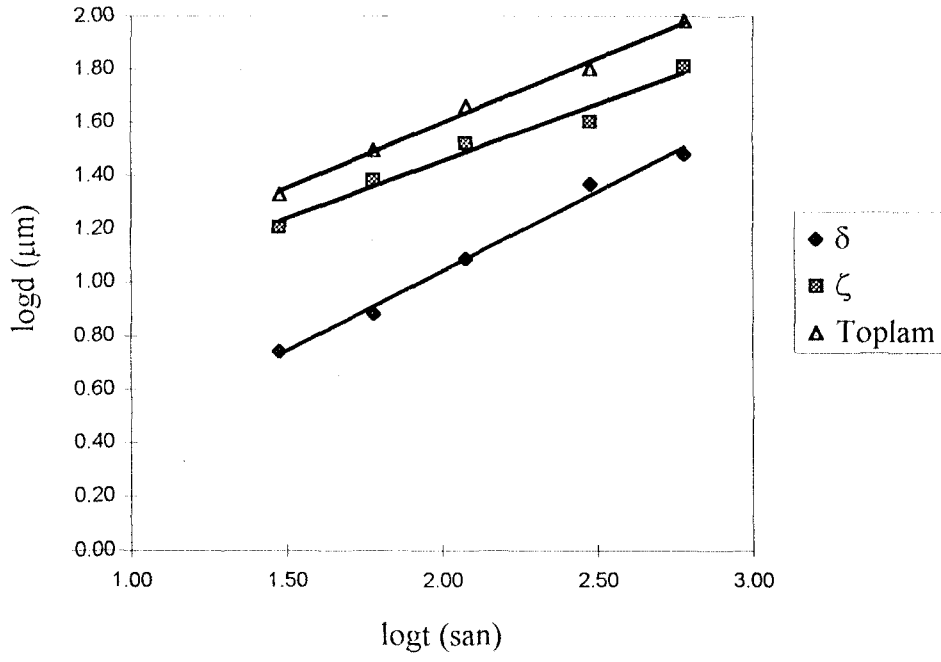
Bu formül $\log d$ ve $\log t$ arasında doğrusal bir grafiği göstermektedir. Bu uygulamaya ait olan ve $\log d$ ve $\log t$ arasındaki ilişkiyi gösteren diyagramlar Şekil 6.4-6.15'te verilmiştir.



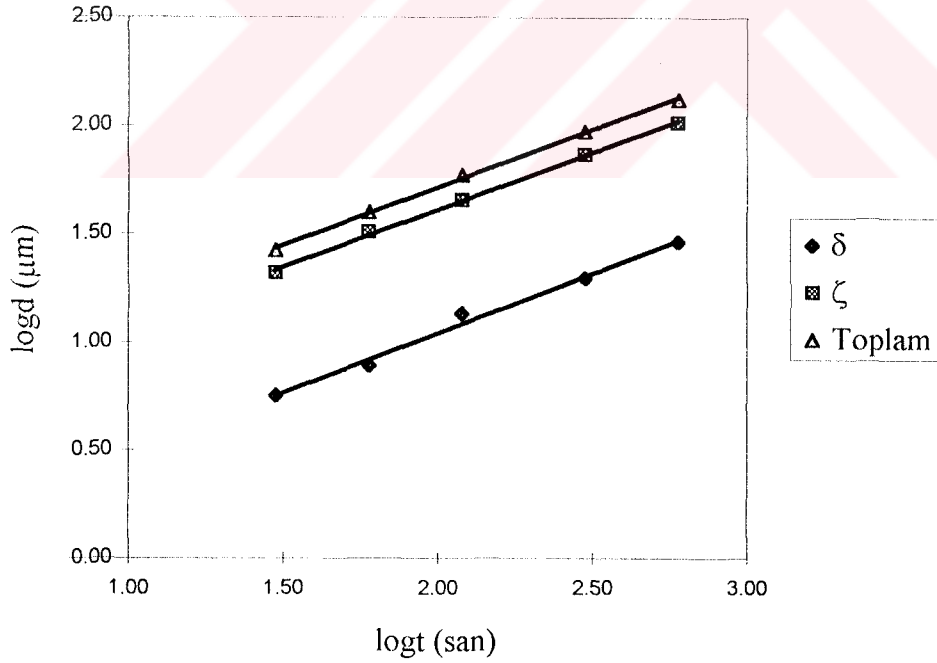
Şekil 6.4. %0.010 Si içeren asitlenmiş bir numunede $\log d$ - $\log t$ ilişkisi



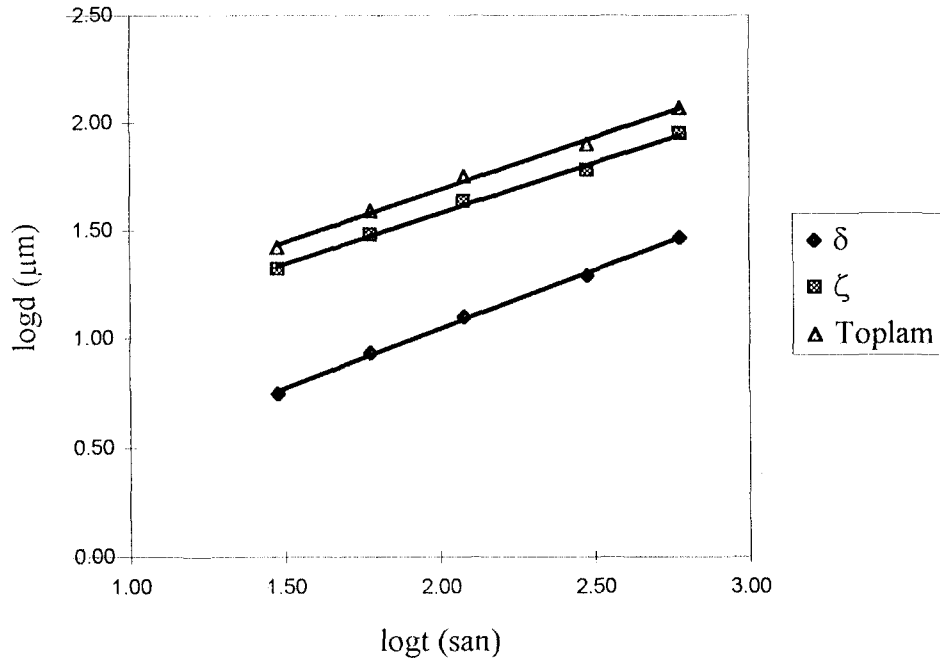
Şekil 6.5. %0.010 Si içeren zımparalanmış numunede $\log d$ - $\log t$ ilişkisi



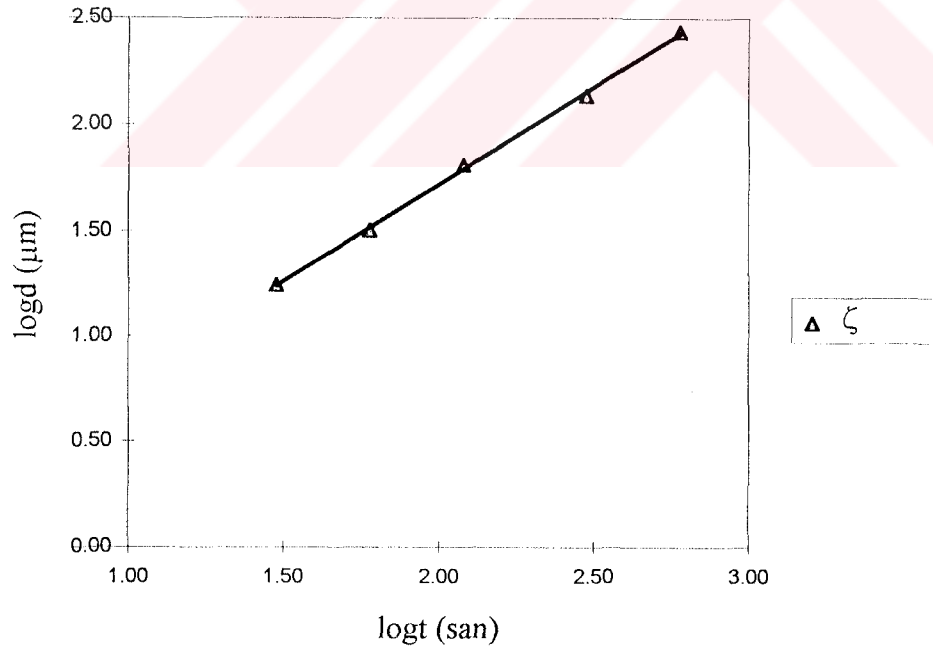
Şekil 6.6. %0.010 Si içeren parlatılmış numunede logd-logt ilişkisi



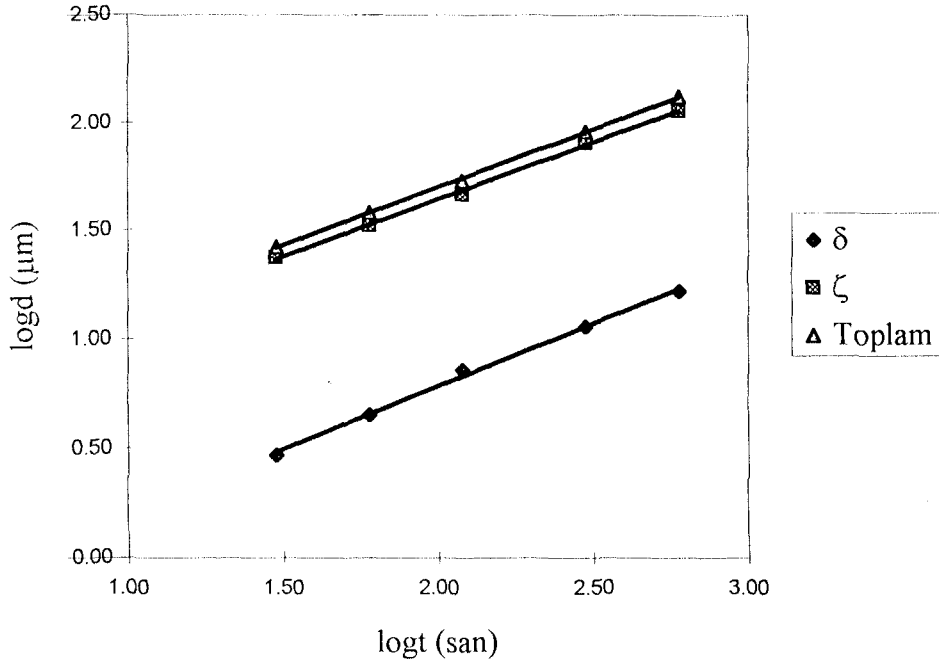
Şekil 6.7. %0.115 Si içeren asitlenmiş numunede logd-logt ilişkisi



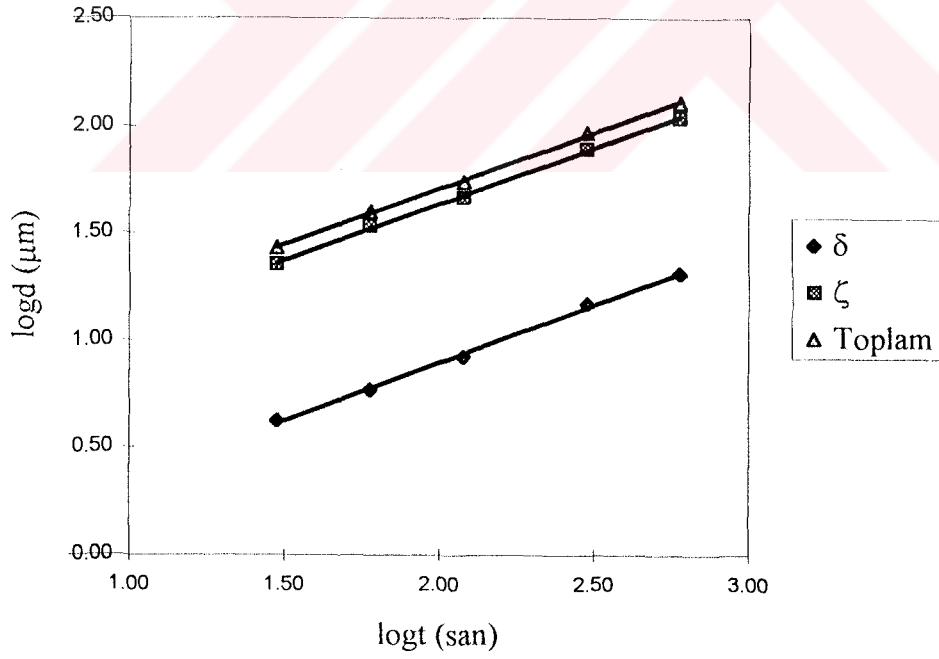
Şekil 6.8. %0.115 Si içeren zımparalanmış numunede logd-logt ilişkisi



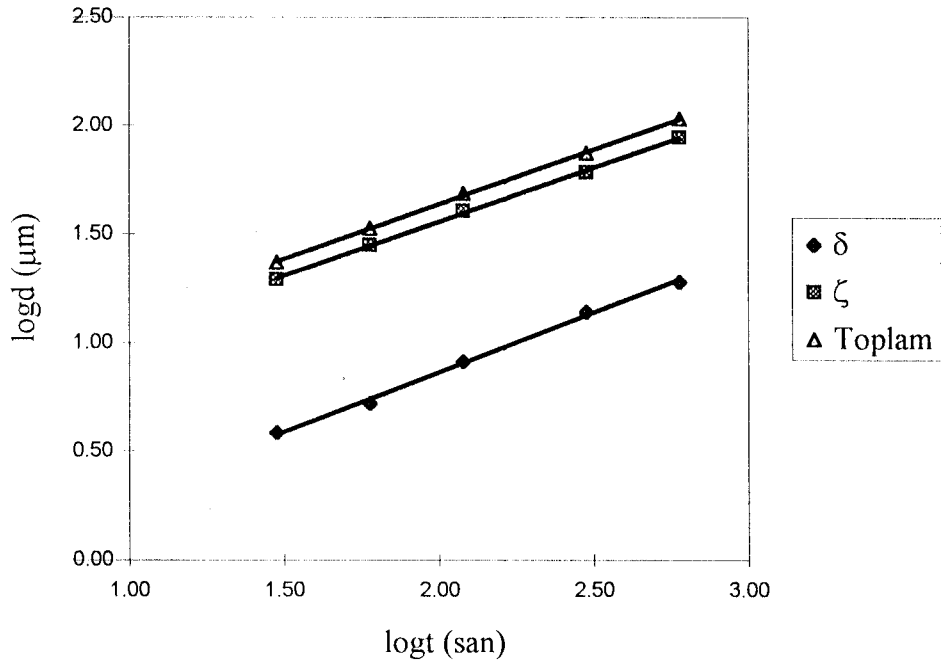
Şekil 6.9. %0.115 Si içeren parlatılmış numunede logd-logt ilişkisi



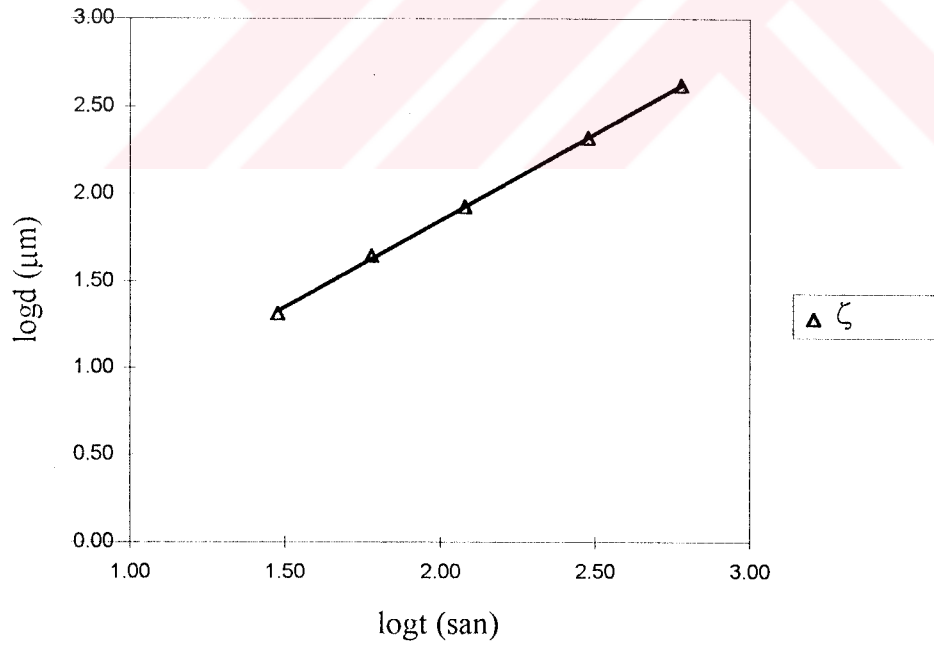
Şekil 6.10. %0.210 Si içeren asitlenmiş numunede logd-logt ilişkisi



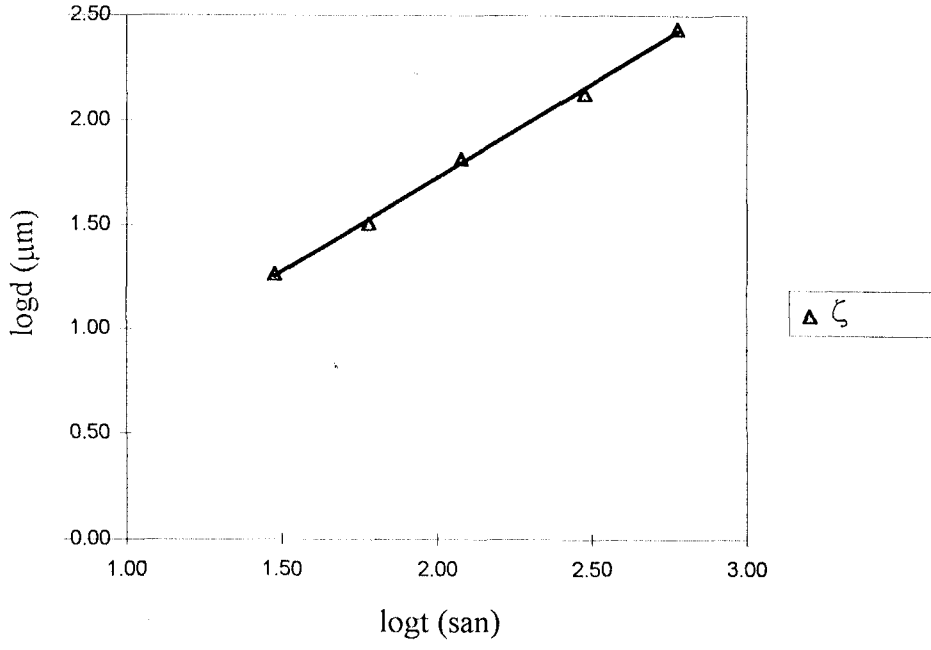
Şekil 6.11. %0.210 Si içeren zımparalanmış numunede logd-logt ilişkisi



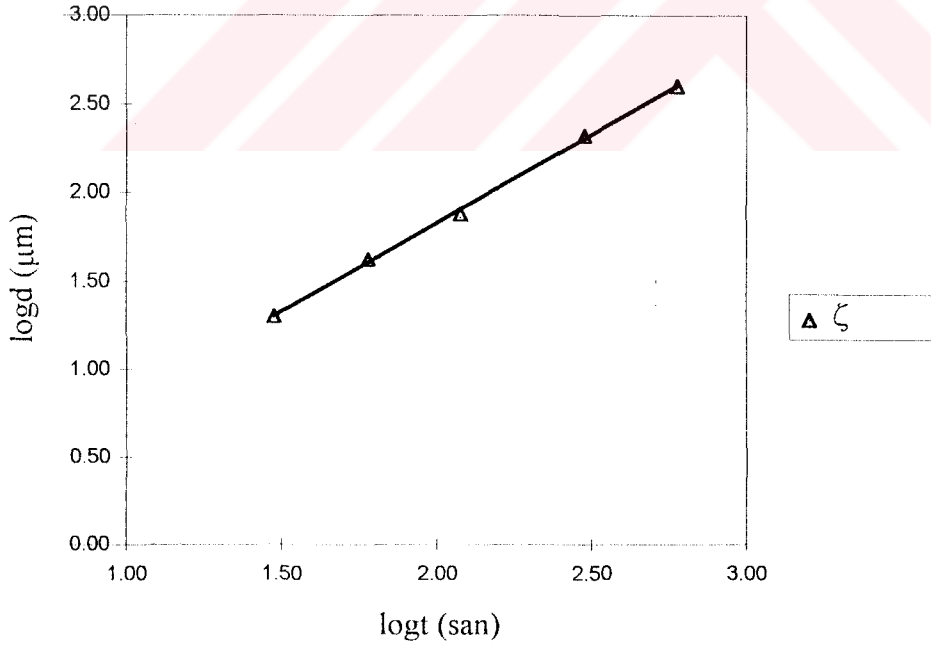
Şekil 6.12. %0.210 Si içeren parlatılmış numunede logd-logt ilişkisi



Şekil 6.13. %0.320 Si içeren asitlenmiş numunede logd-logt ilişkisi



Şekil 6.14. %0.320 Si içeren zımparalanmış numunede logd-logt ilişkisi



Şekil 6.15. %0.320 Si içeren parlatılmış numunede logd-logt ilişkisi

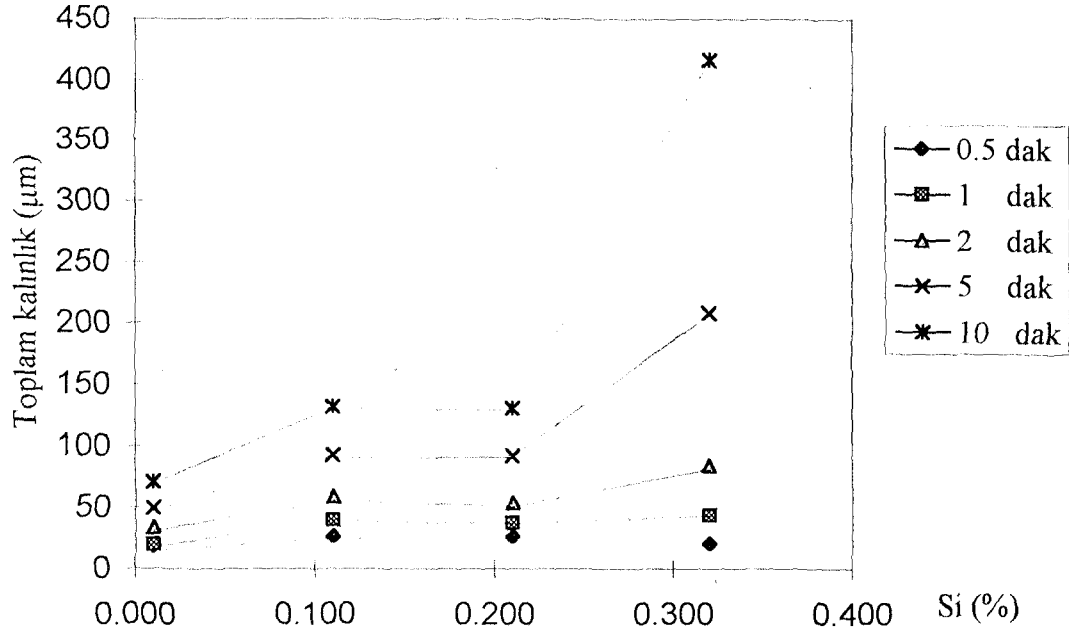
Elde edilen doğrusal grafiklerin eğimini veren n reaksiyon sabiti değerleri Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1 450°C’deki banyo sıcaklığında galvanizleme sırasında oluşan ara alaşım tabakalarının n değerlerinin karşılaştırılması

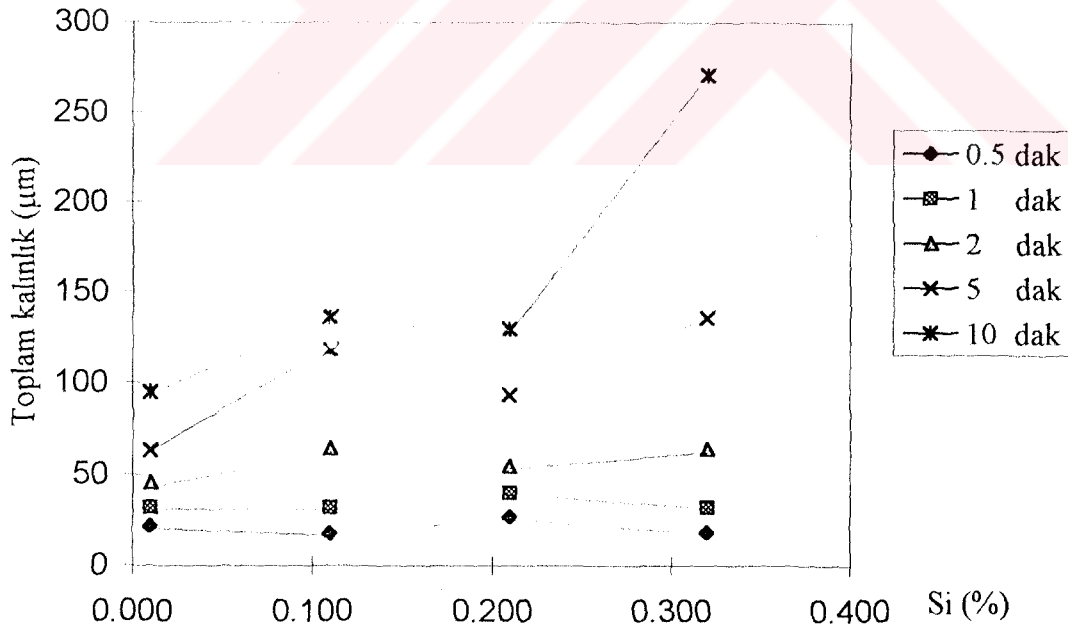
%Si	Yüzey işlemi	n _{δ1}	n _ζ	n _{Toplam}
0.010	Asitlenmiş	0.54	0.41	0.45
	Zımparalanmış	0.60	0.43	0.49
	Parlatılmış	0.59	0.43	0.48
0.115	Asitlenmiş	0.55	0.53	0.54
	Zımparalanmış	0.54	0.47	0.49
	Parlatılmış	-	0.91	-
0.210	Asitlenmiş	0.57	0.53	0.54
	Zımparalanmış	0.54	0.52	0.52
	Parlatılmış	0.55	0.50	0.51
0.320	Asitlenmiş	-	1.00	-
	Zımparalanmış	-	0.90	-
	Parlatılmış	-	1.00	-

Silisyum içeriğine ve uygulanan ön işlemlere bağlı olarak oluşan toplam kaplama kalınlıklarının zamanla değişimini gösteren Şekil 6.16-6.18’deki diyagramlar incelenecek olursa parabolik büyüme gösteren reaksiyonlarda ara alaşım tabakalarının büyümesini galvanizlemenin ilk 2 dakikası ve sonrası olarak iki bölüm halinde incelemek mümkün görünmektedir.

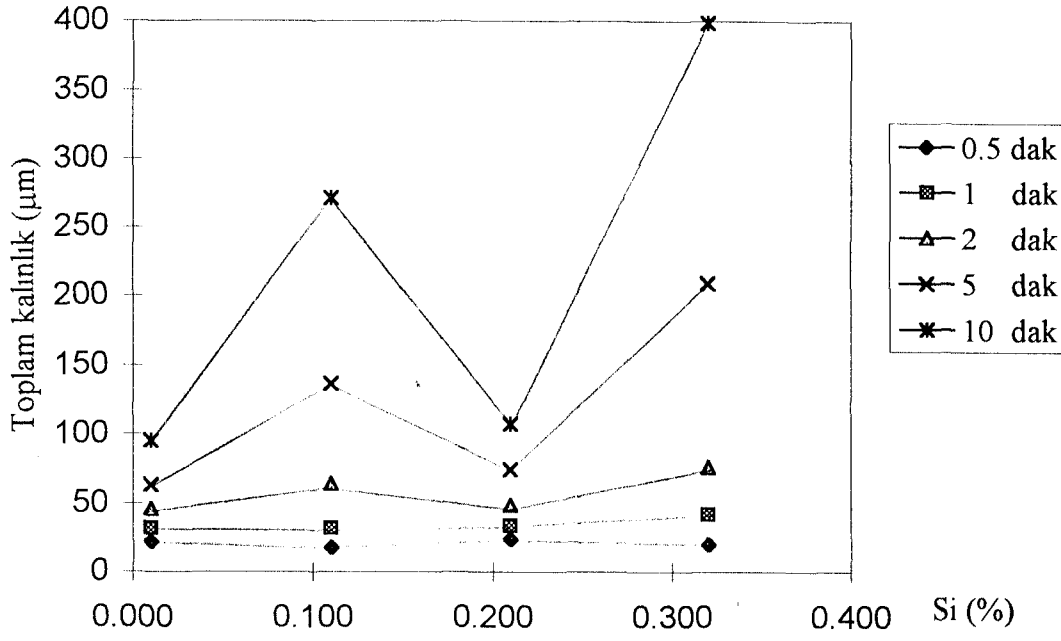
Buna göre parabolik büyüme gösteren galvanizleme reaksiyonlarında Fe-Zn reaksiyonlarının daha büyük hızda tamamlandığı 1. bölüm toplam daldırma süresinin yaklaşık ilk 2 dakikalık bölümünü oluşturmaktadır. 2. bölüm ilk 2 dakikadan sonra başlamakta ve hızı daha yavaş olmaktadır. Bu durum endüstride uygulanan 2 dakikanın altındaki kısa daldırma süreleri ile de uygunluk göstermektedir. Çünkü bu kısım



Şekil 6.16. Silisyum içeriğine bağlı olarak asitleme işleminden geçmiş numunelerin galvanizlenmesi sırasında toplam kaplama kalınlığının zamanla değişimi



Şekil 6.17. Silisyum içeriğine bağlı olarak zımparalama işleminden geçmiş numunelerin galvanizlenmesi sırasında toplam kaplama kalınlığının zamanla değişimi



Şekil 6.18. Silisyum içeriğine bağlı olarak parlatma işleminden geçmiş numunelerin galvanizlenmesi sırasında toplam kaplama kalınlığının zamanla değişimi

reaksiyonun tamamlanmış olduğu bölüm anlamına gelmektedir. Buna göre ilk 2 dakikadan sonraki galvanizleme reaksiyonları yavaş seyredecek ve endüstriyel açıdan ekonomik olmayacaktır.

Daha hızlı gelişen 1. bölümdeki galvanizleme reaksiyonları büyük oranda kitle transferi ve Fe-Zn arasındaki faz oluşum reaksiyon hızı ile kontrol edilmektedir. Burada kitle transferinin anlamı sıvı çinkonun ilk olarak demir yüzeyi ile temas ederek ζ fazı kristallerini oluşturması, sonrada oluşan ζ fazı kristalleri arasından sızarak alttaki demirce zengin bölgeye kitlesel olarak ulaşmasıdır. Fe-Zn reaksiyonları bu kitlesel transfer sonucu Fe ve Zn atomlarının ara alaşım tabakalarını oluşturması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu iki oluşum ilk 2 dakikadaki toplam reaksiyon hızını kontrol etmektedir.

2. bölümde reaksiyonun yavaş olması tümüyle yayınma kontrollü olduğunu göstermektedir. 1. bölümde tamamlanan ara alaşım katmanları reaksiyonun devamı için

gerekli olan Fe ve Zn atomlarının kolayca biraraya gelmelerine engel teşkil etmekte ve bunların ara katmanların içinden yayımlarını gerektirmektedir. Bu bölümde reaksiyon hızı Fe ve Zn atomlarının ara alaşım tabakalarındaki yayıma hızları ile kontrol edilmektedir. Bu yüzden kaplama hızı Fe ve Zn atomlarının bu fazlardaki yayıma katsayılarına bağlı olmaktadır.

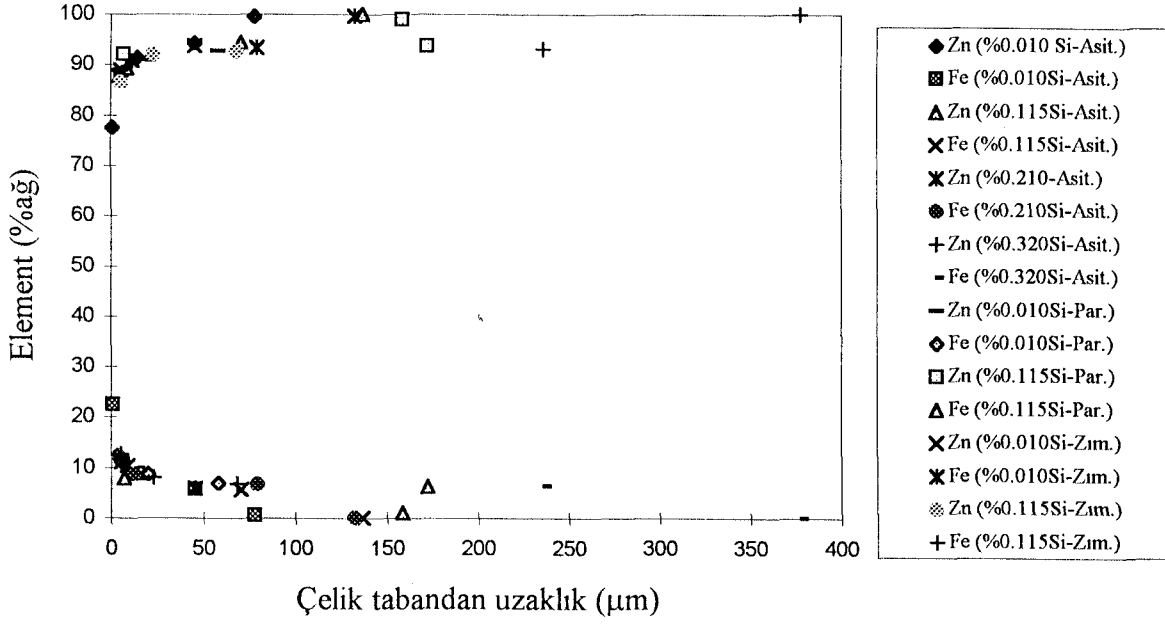
Yüksek silisyum içerikli (%0.320 Si) numunelerde ve parlatılmış %0.115 Si içerikli numunede d toplam kaplama kalınlığı ve t daldırma süresi grafikleri doğrusal karakter göstermektedir. 6.1 eşitliğinde $n \approx 1$ alındığında bu doğruların genel denklemi

$$d = kt \quad (6.2)$$

olarak ifade edilmektedir.

Bu eşitlikte görüldüğü gibi bu tür reaksiyonlarda hız sabit olmaktadır. Parlatılmış numunelerde ardarda uygulanan mekanik işlemler sonucunda galvanizleme reaksiyonlarını engelleyen yüzeyaltı oksit tabakalarının tümüyle ortadan kaldırılması ve silisyumca zengin yüzeyaltı bölgelerin açığa çıkması Fe-Zn reaksiyon hızını arttırmıştır. Zaten yüksek silisyum içeriğine sahip %0.320 Si içerikli numunelerde ve parlatılmış %0.115 Si içerikli numunede silisyumun çelik yüzeyine komşu çinko eriyiği içerisinde zenginleşmesi içerisinde hiç silisyum çözündürmeyen ζ fazının silisyum gradyentinin kaybolduğu bölgede kristalleşmeye başlamasına neden olmaktadır. Arada kalan sıvı bölgede demir göçünün taşınım ile gerçekleşmesi reaksiyon kinetiğinin doğrusal bir şekil almasına ve reaksiyonlar süresince de hızın sabit kalmasına neden olmaktadır.

Numuneler üzerinde tarama elektron mikroskobu ile yapılan x-ışınları analizi sonuçları Şekil 6.19'da kaplama kalınlığı boyunca Fe ve Zn elementlerinin dağılımı şeklinde gösterilmiştir. Buna göre çinkoca zengin dış tabakadan içeriye doğru bir Zn gradyenti ve çelik tabandan dışarıya doğru Fe gradyentinin mevcut olduğu görülmektedir. Bu durum konsantrasyonların azaldığı doğrultularda Zn ve Fe yayınımlarının olabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.19. Kaplama kalınlığı boyunca Fe ve Zn elementlerinin dağılımı

7.0. SONUÇ

Galvanizleme öncesi uygulanan yüzey işlemlerinin galvanizleme sırasında oluşan ara alaşım tabakalarının büyüme karakteristiklerine etkileri aşağıda gibi özetlenebilir:

- 1- Asitleme işlemi Sandelin eğrisine benzer bir tutum göstermektedir.
- 2- Parlatma işlemi Sandelin ve Sandelin altı çeliklerde Fe-Zn reaksiyonunun artmasına neden olmaktadır.
- 3- Zımparalama işlemi tüm silisyum içeriklerinde de Fe-Zn reaksiyon hızını yavaşlatan bir etkiye sahiptir.
- 4- Fe-Zn reaksiyonlarının gelişimi konusunda deformasyon enerjisinden ziyade yüzey pürüzlülüğünün etkin olduğu görülmüştür. Oluşturulan yüzey pürüzlülüğü parametrelerinin kaplama kalınlığı ile değişimi yüzey geometrisindeki farklılıkların önemini ortaya koymuştur. Yüzeylerin keskin kenarlı veya dış bükey olması kaplama karakteristiklerini etkilemektedir. Özellikle Sandelin bölgesindeki galvaniz kaplamalarda kompakt fazlar oluşturulması ve kaplamanın sürekliliğinin sağlanması açısından keskin yüzey pürüzlülüğü şeklinin oluşturulması gerektiği sonucuna varılabilir.
- 5- Galvanizleme öncesi uygulanacak zorunlu ya da zorunlu olmayan ön yüzey işlemlerinin kaplama davranışı üzerinde belirgin bir değişim yaptığı bilinmeli ve özellikle kritik silisyum içerikli çeliklerde uygulanacak yüzey işlem parametreleri dikkatli seçilmelidir.

8.0. ÖNERİLER

1- Numuneler Ereğli Demir ve Çelik Fabrikalarında rutin olarak üretilen çelik kalitelerinin uygun olanlarından seçilerek hazırlanmıştır. Bu tezin amacına daha uygun olacak şekilde istenilen silisyum içeriklerinde özel olarak üretilmiş ve haddelenmiş numunelerin kullanılması daha doğru sonuçlar alınması açısından yararlı olacaktır.

2- Çalışmalar sırasında Auger elektron mikroskobu ya da iyon prob analiz cihazı gibi olanaklar mevcut olmadığından yüzeyaltında olabilecek oksit tabakaları ve silisyum zenginleşmesinin mevcudiyeti deneyler sonunda göreceli olarak belirlenmeye çalışılmıştır. Özellikle yüzeyaltı oksit tabakalarının ve silisyum konsantrasyonu gradyentinin belirlenmesi açısından bu tür cihazların kullanılması kaplama sonrasında ortaya çıkan reaktif tutumun aydınlatılmasında yararlı olacaktır.

3- Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların endüstriyel alanda kullanılabilmesi için galvaniz kaplamaya etki eden yüzey pürüzlülüğü parametrelerinin pratikte kullanılabilir şekilde somut olarak belirlenmesi ve kontrol edilebilmesi gereklidir. Bu amaçla bu yönde detaylı çalışmalar yapılması uygun olacaktır.

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen		Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
0.5	δ_1	5.12	4.55	5.23	5.30	4.98	5.45	5.02	4.55	5.17	4.75	5.01	0.31	
	ζ	12.86	13.59	14.00	14.35	13.40	12.45	13.53	14.56	14.08	13.32	13.61	0.66	
	Toplam	17.98	18.14	19.23	19.65	18.38	17.90	18.55	19.11	19.25	18.07	18.63	0.63	
1	δ_1	8.45	7.23	6.98	7.77	8.65	9.12	7.58	7.25	7.54	8.86	7.94	0.76	
	ζ	14.22	14.14	16.91	15.17	13.19	15.39	14.78	14.20	17.64	13.94	14.96	1.38	
	Toplam	22.67	21.37	23.89	22.94	21.84	24.51	22.36	21.45	25.18	22.80	22.90	1.28	
2	δ_1	10.87	11.54	13.10	11.55	8.85	11.10	11.96	12.34	12.85	10.59	11.48	1.23	
	ζ	27.85	19.69	17.57	24.23	22.02	26.83	19.35	24.61	22.97	26.81	23.19	3.51	
	Toplam	38.72	31.23	30.67	35.78	30.87	37.93	31.31	36.95	35.82	37.40	34.67	3.26	
5	δ_1	19.91	15.72	17.32	11.75	13.75	18.74	18.54	21.35	16.93	19.65	17.37	2.95	
	ζ	33.30	28.14	34.03	42.57	40.14	22.57	31.67	28.19	36.84	29.90	32.74	6.01	
	Toplam	53.21	43.86	51.35	54.32	53.89	41.31	50.21	49.54	53.77	49.55	50.10	4.39	
10	δ_1	34.38	29.32	24.27	18.29	16.20	24.33	28.31	33.30	32.33	32.33	27.31	6.36	
	ζ	35.37	41.44	54.57	56.03	51.53	34.32	37.39	28.38	43.07	52.77	43.49	9.72	
	Toplam	69.75	70.76	78.84	74.32	67.73	58.65	65.70	61.68	75.40	85.10	70.79	7.96	

Tablo E 1. %0.010Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen		Ölçüm (μm)										Ortalama		Std. sapma (μm)
	δ_1	ζ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	(μm)	(μm)	
0.5	δ_1		6.11	6.32	6.23	6.35	6.15	6.25	6.09	6.30	6.40	6.27	6.25	0.10	
	ζ		12.72	12.22	12.88	13.19	13.30	12.81	12.56	12.68	12.98	12.75	12.81	0.31	
	Toplam		18.83	18.54	19.11	19.54	19.45	19.06	18.65	18.98	19.38	19.02	19.06	0.33	
1	δ_1		8.55	8.83	9.05	8.87	8.41	8.60	8.02	8.41	8.50	8.13	8.54	0.32	
	ζ		14.86	16.34	15.58	14.78	15.94	16.48	16.83	16.55	16.72	15.85	15.99	0.73	
	Toplam		23.41	25.17	24.63	23.65	24.35	25.08	24.85	24.96	25.22	23.98	24.53	0.65	
2	δ_1		13.45	12.32	12.84	13.55	13.65	12.77	11.75	11.84	12.96	13.65	12.88	0.72	
	ζ		25.06	22.94	24.03	20.56	21.89	24.57	27.39	24.27	21.30	22.15	23.42	2.05	
	Toplam		38.51	35.26	36.87	34.11	35.54	37.34	39.14	36.11	34.26	35.80	36.29	1.68	
5	δ_1		28.10	27.05	24.54	24.88	26.13	25.96	27.74	26.75	25.90	24.98	26.20	1.21	
	ζ		31.53	35.09	39.33	35.59	30.08	28.36	31.78	34.84	38.97	34.89	34.05	3.60	
	Toplam		59.63	62.14	63.87	60.47	56.21	54.32	59.52	61.59	64.87	59.87	60.25	3.20	
10	δ_1		26.62	32.32	37.35	31.73	37.91	39.90	36.88	32.24	37.40	31.19	34.35	4.13	
	ζ		60.36	41.87	45.02	44.01	38.87	36.84	40.90	43.52	41.39	57.96	45.07	7.82	
	Toplam		86.98	74.19	82.37	75.74	76.78	76.74	77.78	75.76	78.79	89.15	79.43	5.08	

Tablo E 2. %0.010Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	δ_1	5.2	5.3	5.8	5.6	5.6	5.9	5.4	5.4	5.4	5.3	5.5	0.2
	ζ	14.3	19.1	15.1	16.0	13.0	17.8	15.5	13.6	19.5	14.9	15.9	2.2
	Toplam	19.5	24.4	20.8	21.6	18.6	23.7	21.0	19.0	24.9	20.2	21.4	2.3
1	δ_1	8.0	7.8	8.3	7.7	7.2	6.9	7.7	6.5	6.8	9.0	7.6	0.8
	ζ	22.3	20.7	20.3	24.1	28.6	31.1	26.4	21.0	21.8	19.2	23.5	3.9
	Toplam	30.3	28.5	28.7	31.8	35.8	37.9	34.0	27.5	28.6	28.2	31.1	3.6
2	δ_1	12.2	13.5	10.1	15.7	9.6	12.0	11.9	13.8	10.8	12.5	12.2	1.8
	ζ	33.1	36.2	31.3	29.7	28.6	39.1	32.9	31.3	39.7	33.2	33.5	3.7
	Toplam	45.3	49.7	41.3	45.5	38.2	51.1	44.8	45.1	50.4	45.7	45.7	4.0
5	δ_1	26.9	25.7	19.7	24.8	25.9	20.1	25.8	19.2	21.8	22.9	23.3	2.9
	ζ	44.4	42.2	41.6	34.9	47.5	38.4	37.4	34.0	45.0	32.9	39.8	5.0
	Toplam	71.2	67.9	61.2	59.7	73.4	58.5	63.2	53.2	66.8	55.8	63.1	6.6
10	δ_1	27.4	29.4	28.4	25.4	33.5	38.5	30.4	29.5	31.4	28.4	30.2	3.6
	ζ	82.9	65.7	63.7	63.5	66.0	61.2	59.0	55.2	60.0	74.8	64.6	8.1
	Toplam	110.2	95.0	92.1	89.0	99.4	99.6	89.4	84.7	91.4	104.2	95.5	7.8

Tablo E 3. %0.010Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen		Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
0.5	δ_1	5.3	5.0	5.8	6.0	5.5	5.9	5.4	5.7	6.0	5.7	5.6	0.3	
	ζ	22.6	23.8	21.0	19.6	19.4	21.1	20.2	22.9	17.6	18.6	20.7	2.0	
	Toplam	27.9	28.8	26.8	25.6	24.8	27.0	25.7	28.6	23.6	24.3	26.3	1.8	
1	δ_1	6.8	5.8	6.9	8.5	6.5	9.7	9.0	6.5	8.8	9.2	7.8	1.4	
	ζ	33.4	31.9	32.5	32.8	32.3	34.0	30.9	34.3	27.6	31.1	32.1	1.9	
	Toplam	40.1	37.7	39.4	41.2	38.8	43.7	39.8	40.7	36.4	40.3	39.8	2.0	
2	δ_1	12.2	14.3	15.4	11.7	14.4	15.6	14.9	10.6	12.9	13.5	13.6	1.7	
	ζ	42.2	45.6	46.9	47.3	47.8	41.0	44.0	46.5	42.7	49.0	45.3	2.7	
	Toplam	54.5	59.9	62.3	59.0	62.3	56.6	58.9	57.1	55.6	62.5	58.9	2.9	
5	δ_1	16.7	18.9	22.7	24.8	17.7	19.0	16.9	21.1	20.0	19.0	19.6	2.6	
	ζ	84.6	71.1	76.0	64.0	73.6	68.4	72.9	74.6	83.2	68.5	73.7	6.4	
	Toplam	101.2	89.9	98.7	88.8	91.2	87.4	89.8	95.7	103.2	87.5	93.3	5.9	
10	δ_1	31.7	25.6	29.7	29.6	26.7	29.2	31.7	32.2	28.2	28.1	29.3	2.2	
	ζ	91.6	107.0	101.3	106.0	108.4	101.8	100.3	98.2	99.8	110.0	102.4	5.5	
	Toplam	123.3	132.5	131.0	135.6	135.1	131.0	132.1	130.5	127.9	138.1	131.7	4.2	

Tablo E 4. %0.115Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	δ_1	5.7	6.1	5.9	5.0	5.5	6.2	5.2	4.8	5.2	5.9	5.6	0.5
	ζ	22.2	20.3	18.6	20.9	20.6	21.2	20.6	19.3	21.6	21.9	20.7	1.1
	Toplam	27.9	26.4	24.6	25.9	26.1	27.5	25.8	24.1	26.8	27.8	26.3	1.3
1	δ_1	7.4	8.5	8.0	9.9	8.4	7.2	7.6	8.6	10.0	9.9	8.5	1.1
	ζ	30.0	34.8	29.8	23.3	30.6	38.3	30.9	25.0	27.0	33.9	30.4	4.5
	Toplam	37.4	43.3	37.8	33.2	39.0	45.4	38.5	33.6	37.0	43.8	38.9	4.1
2	δ_1	13.8	12.3	10.9	9.8	11.8	9.5	14.5	16.5	13.7	12.4	12.5	2.2
	ζ	34.1	45.6	45.9	46.6	52.1	46.2	34.4	47.0	34.9	50.4	43.7	6.7
	Toplam	47.9	57.9	56.8	56.4	63.9	55.6	48.9	63.4	48.6	62.8	56.2	6.1
5	δ_1	18.6	23.5	21.8	17.7	21.0	17.9	19.7	21.7	15.3	17.8	19.5	2.5
	ζ	68.6	42.0	56.5	63.9	63.0	53.1	56.1	66.8	57.2	72.2	59.9	8.8
	Toplam	87.2	65.5	78.3	81.6	84.0	71.0	75.8	88.5	72.5	89.9	79.4	8.2
10	δ_1	28.2	24.6	30.7	29.7	28.7	28.7	33.3	28.2	29.7	29.7	29.1	2.2
	ζ	106.9	108.4	96.2	83.4	74.7	63.9	74.7	94.7	91.0	91.1	88.5	14.4
	Toplam	135.1	133.0	126.9	113.1	103.3	92.6	108.0	122.8	120.7	120.8	117.6	13.4

Tablo E 5. %0.115Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	Toplam	18.5	17.3	16.6	16.8	17.7	17.0	18.1	16.4	17.5	18.5	17.5	0.8
1	Toplam	30.2	32.7	32.6	30.2	31.6	33.2	30.9	32.7	31.0	32.0	31.7	1.1
2	Toplam	67.9	63.5	64.4	61.9	66.7	60.2	66.4	61.3	60.2	67.3	64.0	3.0
5	Toplam	131.3	139.0	125.8	139.6	144.6	133.5	140.2	135.5	141.9	129.6	136.1	6.0
10	Toplam	278.0	254.6	270.2	255.1	275.7	270.2	285.5	275.5	263.3	280.2	270.8	10.4

Tablo E 6. %0.115Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama		Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	(μm)	(μm)	
0.5	δ_1	3.0	3.0	2.8	3.2	3.2	3.5	2.9	2.7	2.3	2.9	2.9	2.9	0.3
	ζ	24.1	23.4	23.8	22.4	23.2	22.4	23.1	23.4	23.8	24.2	23.4	23.4	0.6
	Toplam	27.2	26.3	26.6	25.6	26.4	25.9	26.0	26.0	26.1	27.0	26.3	26.3	0.5
1	δ_1	4.7	4.1	4.8	4.5	4.8	4.1	3.9	4.7	4.9	4.4	4.5	4.5	0.3
	ζ	33.1	33.4	33.1	35.1	33.5	33.1	33.1	32.8	33.7	34.4	33.5	33.5	0.7
	Toplam	37.7	37.5	37.9	39.6	38.3	37.3	37.0	37.5	38.6	38.9	38.0	38.0	0.8
2	δ_1	6.9	7.2	7.4	7.0	6.5	7.1	7.9	8.0	7.6	6.8	7.2	7.2	0.5
	ζ	47.4	47.5	46.3	47.0	46.5	45.1	44.7	45.2	47.1	47.8	46.5	46.5	1.1
	Toplam	54.2	54.7	53.7	54.0	53.0	52.2	52.5	53.2	54.7	54.7	53.7	53.7	0.9
5	δ_1	12.6	11.4	11.7	11.0	10.1	12.0	12.0	10.6	11.7	10.6	11.4	11.4	0.8
	ζ	77.5	81.0	81.3	79.7	79.3	79.7	78.2	81.8	79.9	79.9	79.8	79.8	1.3
	Toplam	90.1	92.4	93.0	90.7	89.4	91.7	90.2	92.3	91.7	90.5	91.2	91.2	1.2
10	δ_1	17.4	11.8	19.4	16.9	16.4	19.5	19.5	13.8	14.8	15.4	16.5	16.5	2.6
	ζ	114.1	116.6	110.0	115.6	109.0	110.9	109.4	120.7	118.2	117.1	114.2	114.2	4.1
	Toplam	131.5	128.4	129.4	132.5	125.4	130.5	128.9	134.6	133.0	132.5	130.7	130.7	2.7

Tablo E 7. %0.210Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	δ_1	4.1	4.4	4.5	4.4	3.9	3.9	4.2	4.6	3.9	4.2	4.2	0.3
	ζ	20.9	21.2	21.5	23.1	24.1	25.0	23.7	22.5	20.9	24.5	22.7	1.6
	Toplam	25.0	25.7	26.0	27.5	28.0	28.9	27.6	26.7	25.5	28.4	26.9	1.3
1	δ_1	6.2	5.9	5.8	5.8	5.2	5.9	6.6	5.8	5.6	5.6	5.8	0.4
	ζ	34.3	35.7	33.8	32.6	32.7	34.0	36.2	32.1	33.0	35.4	34.0	1.4
	Toplam	40.6	41.6	39.6	38.4	37.9	39.9	42.8	37.9	38.7	41.0	39.8	1.7
2	δ_1	8.4	9.0	9.6	9.2	8.7	8.4	6.8	7.0	7.5	9.0	8.3	1.0
	ζ	45.7	43.4	42.6	41.9	45.1	47.4	50.7	51.2	49.9	48.3	46.6	3.4
	Toplam	54.2	52.4	52.1	51.1	53.8	55.7	57.4	58.2	57.4	57.3	55.0	2.6
5	δ_1	12.9	13.5	13.3	14.7	15.6	16.4	16.8	15.9	14.5	14.0	14.8	1.4
	ζ	78.4	73.7	75.2	76.7	79.2	78.9	81.1	82.6	81.1	78.9	78.6	2.7
	Toplam	91.2	87.2	88.5	91.4	94.8	95.3	97.8	98.4	95.6	92.9	93.3	3.8
10	δ_1	21.5	17.9	21.5	18.9	20.5	21.0	19.0	22.0	17.4	25.1	20.5	2.3
	ζ	108.0	104.9	101.8	104.4	116.1	111.5	102.8	104.9	126.3	109.5	109.0	7.5
	Toplam	129.4	122.8	123.3	123.3	136.6	132.5	121.8	126.9	143.8	134.6	129.5	7.3

Tablo E 8. %0.210Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	δ_1	3.6	3.9	4.0	4.3	3.6	3.2	3.6	3.9	4.1	4.0	3.8	0.3
	ζ	18.2	18.7	19.4	19.8	21.0	19.9	19.2	19.4	19.8	19.7	19.5	0.8
	Toplam	21.8	22.5	23.4	24.1	24.7	23.1	22.8	23.2	23.9	23.7	23.3	0.8
1	δ_1	5.0	5.1	5.3	5.8	5.7	5.5	5.2	4.8	5.1	5.0	5.2	0.3
	ζ	27.1	28.2	29.1	27.3	26.9	26.8	28.3	28.9	28.8	29.8	28.1	1.1
	Toplam	32.1	33.3	34.5	33.0	32.6	32.3	33.5	33.6	33.9	34.9	33.4	0.9
2	δ_1	8.0	8.2	8.7	8.5	7.5	8.0	8.1	8.9	8.1	7.5	8.1	0.5
	ζ	38.7	40.1	40.7	41.2	41.9	41.0	39.5	38.0	39.7	41.5	40.2	1.3
	Toplam	46.7	48.3	49.3	49.7	49.4	48.9	47.7	46.8	47.8	49.0	48.4	1.1
5	δ_1	12.9	12.5	13.5	13.8	15.1	14.2	14.9	14.0	13.5	13.1	13.8	0.8
	ζ	58.5	60.7	61.4	61.0	60.2	60.1	56.8	60.8	61.8	62.0	60.3	1.6
	Toplam	71.5	73.2	74.9	74.8	75.3	74.3	71.7	74.8	75.4	75.1	74.1	1.5
10	δ_1	16.7	22.8	23.3	17.2	19.7	16.7	16.7	19.2	20.2	16.2	18.9	2.6
	ζ	93.0	80.3	84.4	94.5	87.9	85.9	84.9	84.9	91.0	94.0	88.1	4.8
	Toplam	109.7	103.1	107.7	111.7	107.7	102.6	101.6	104.1	111.2	110.2	107.0	3.8

Tablo E.9. %0.210Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	Toplam	18.7	20.3	19.7	21.1	23.1	21.5	22.4	20.4	18.9	18.0	20.4	1.7
1	Toplam	39.9	43.5	41.4	44.7	47.7	46.7	47.9	42.9	41.1	40.0	43.6	3.1
2	Toplam	80.6	79.5	78.7	84.9	85.8	87.3	84.6	89.8	85.1	81.7	83.8	3.6
5	Toplam	211.3	198.5	213.6	210.8	200.7	219.5	195.5	205.7	215.6	204.3	207.6	7.9
10	Toplam	430.8	412.0	407.8	432.9	420.3	416.2	407.8	412.0	407.8	414.1	416.2	9.2

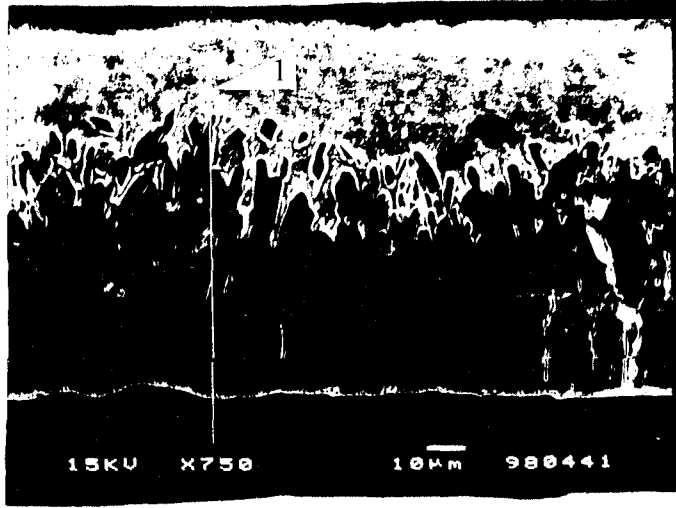
Tablo E 10. %0.320Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	Toplam	19.0	17.4	18.7	16.7	18.9	17.5	17.9	18.6	17.9	19.1	18.2	0.8
1	Toplam	33.2	30.4	31.2	33.6	31.0	34.6	33.8	30.0	31.8	29.8	31.9	1.7
2	Toplam	69.7	65.3	68.2	67.9	61.3	64.3	63.6	61.2	62.5	66.3	65.0	3.0
5	Toplam	131.4	136.0	133.8	143.6	137.6	135.9	130.0	133.7	130.5	126.7	133.9	4.7
10	Toplam	183.0	194.1	188.0	183.0	191.1	194.1	209.2	189.0	199.2	180.1	191.1	8.7

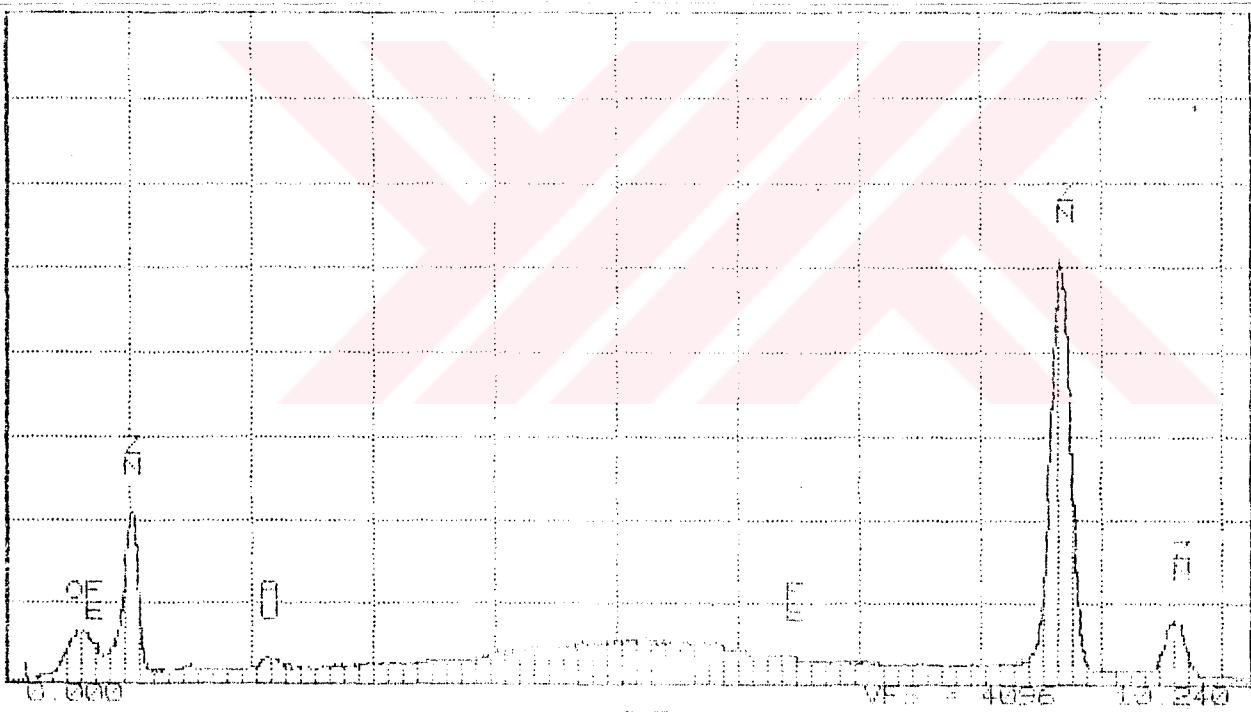
Tablo E 11. %0.320Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri

Daldırma süresi(dak)	Ölçülen kalınlık	Ölçüm (μm)										Ortalama (μm)	Std. sapma (μm)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
0.5	Toplam	21.5	18.5	20.2	20.2	19.5	21.0	18.5	19.0	21.0	20.0	19.9	1.1
1	Toplam	39.6	42.2	40.3	43.2	42.5	43.9	40.6	41.8	39.7	43.0	41.7	1.5
2	Toplam	77.5	73.2	76.0	76.3	72.4	78.8	74.2	77.3	73.1	79.5	75.8	2.5
5	Toplam	208.7	200.0	207.1	213.7	209.3	217.8	213.9	198.6	209.7	210.2	208.9	5.9
10	Toplam	416.2	397.3	412.0	393.2	401.5	393.3	393.2	406.9	376.4	393.3	398.3	11.4

Tablo E 12. %0.3205Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunelerde galvanizleme sonrası ölçülen δ_1 , ζ ve toplam kalınlık değerleri



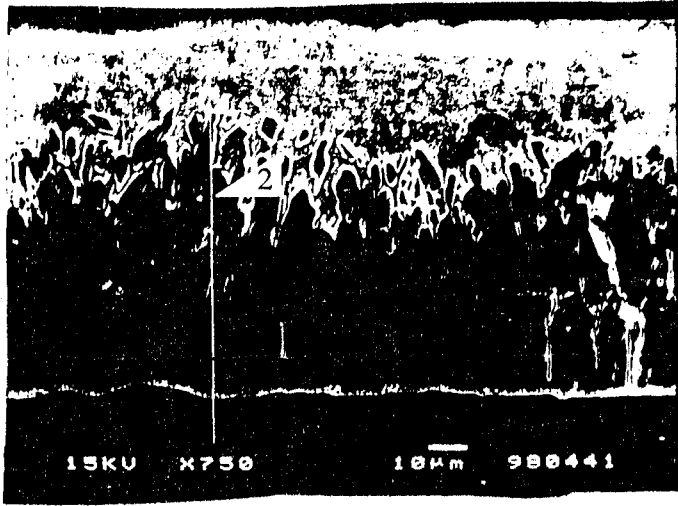
(a)



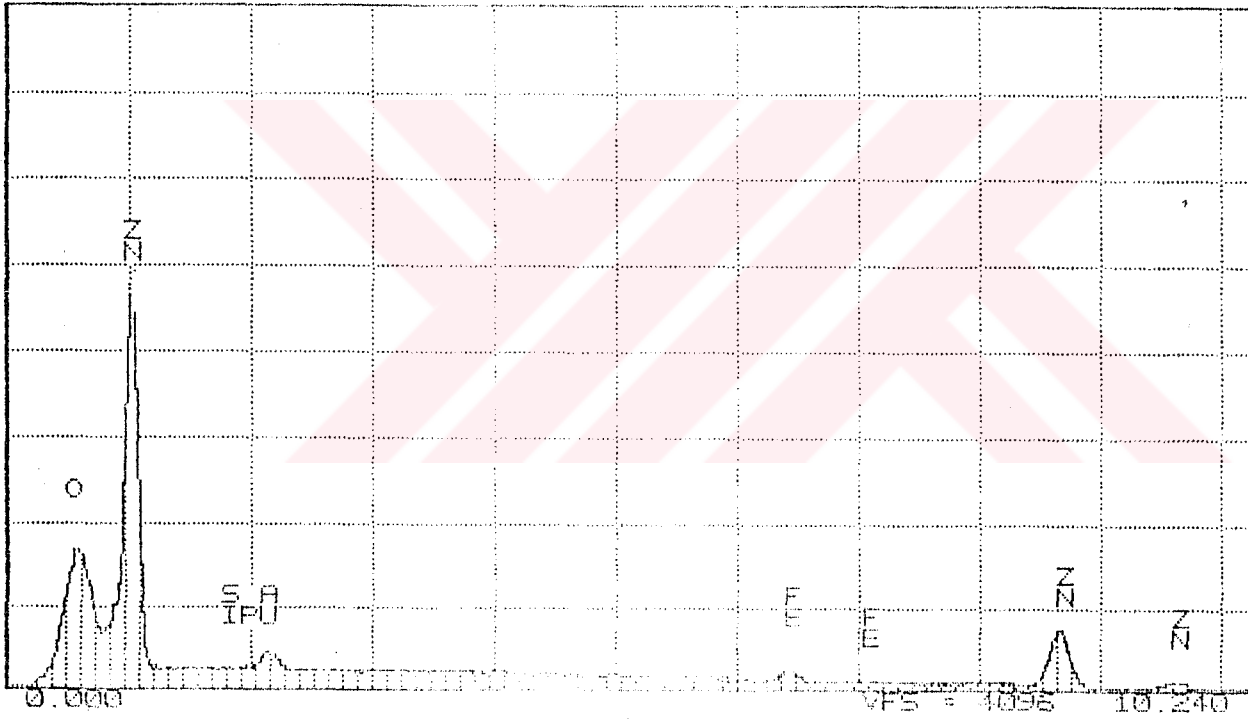
(b)

Element	K-ratio	Z	A	Z	Wt%	Atom%	Wt%	
Zn-L	0.094	1.000	1.000	1.000	0.00	99.99	99.99	
Fe-K	0.006	0.003	1.000	0.003	0.00	0.00	0.00	
							Total=	100.00%

Şekil E.1. %0.010 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın η olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



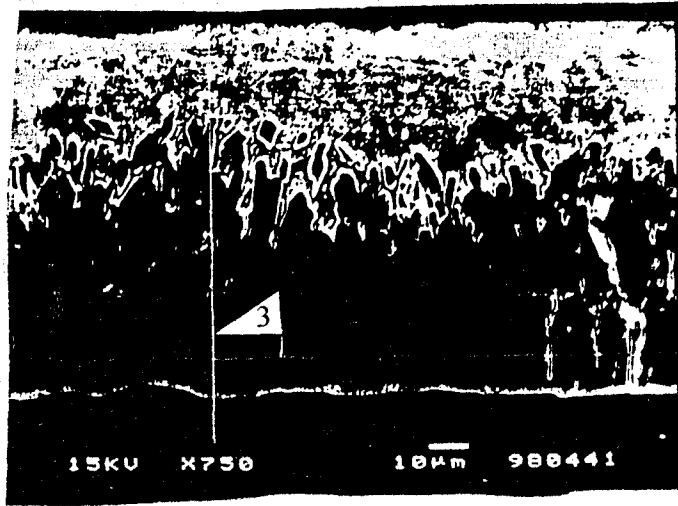
(a)



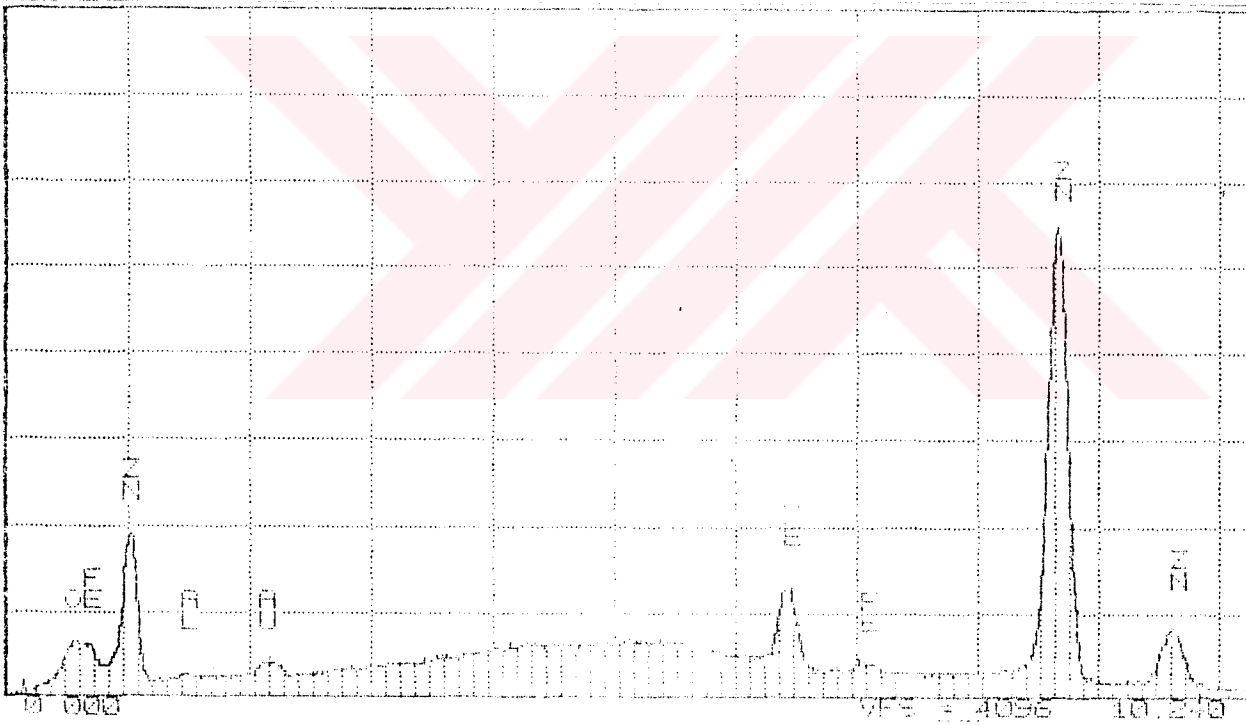
(b)

Element	K-ratio	Z	A	P	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.938	1.002	1.002	1.000	1.004	93.32	94.24
Fe-K	0.065	0.973	1.010	0.007	0.891	6.68	5.76
Si-K	0.000	0.978	2.135	1.000	1.575	0.00	0.00
P-K	0.000	0.908	1.759	1.000	1.596	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.2. %0.010 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



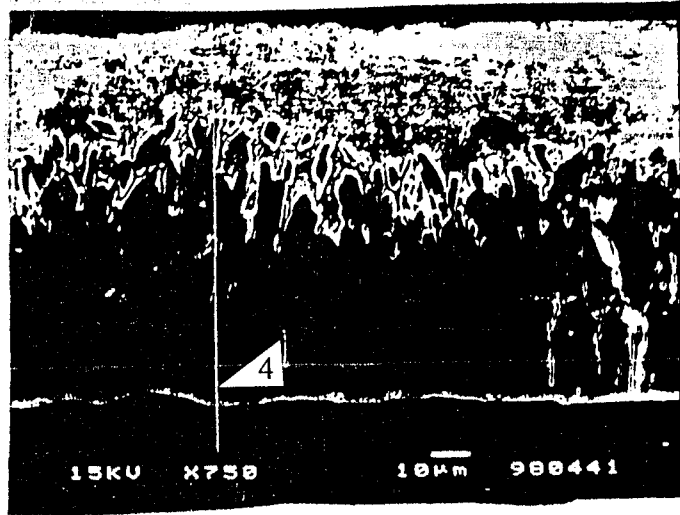
(a)



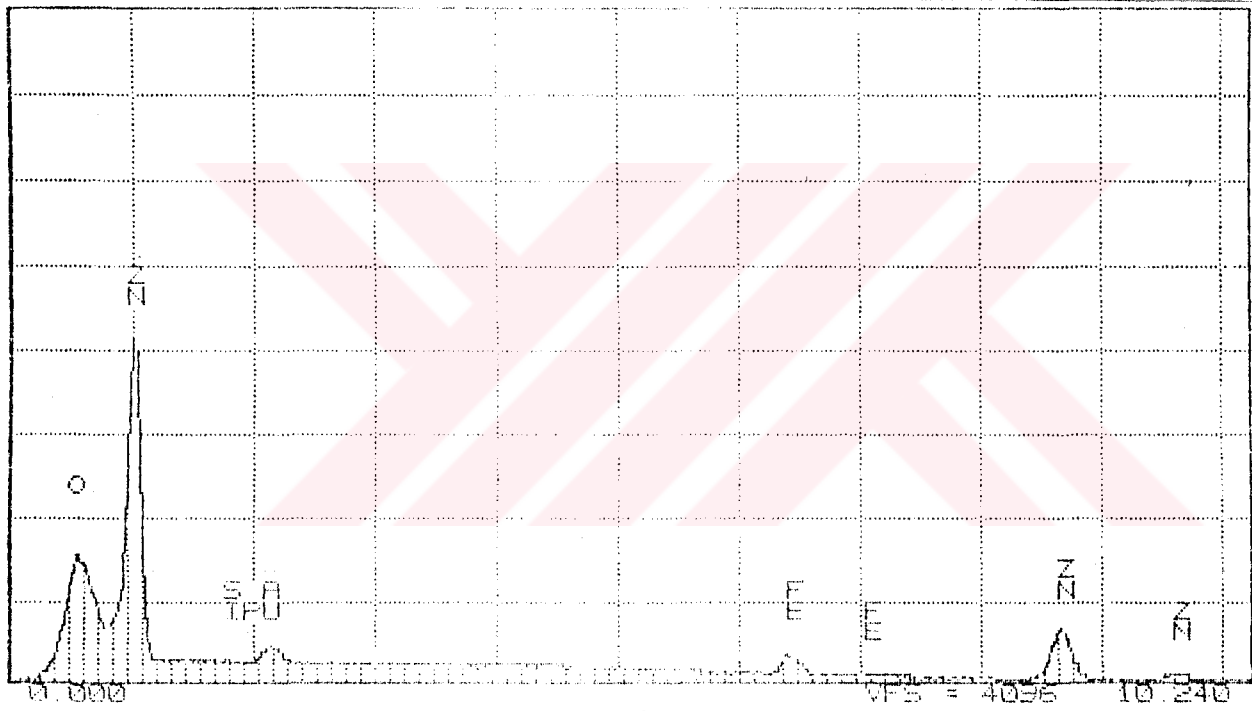
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	T	Atom%	WT%
Zn-K	0.898	1.002	1.014	1.026	1.038	37.93	91.27
Fe-K	0.106	0.984	1.037	0.537	0.270	16.07	8.73
						Total:	100.00%

Şekil E.3. %0.010 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 3 no'lu noktadaki fazın δ_{1p} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



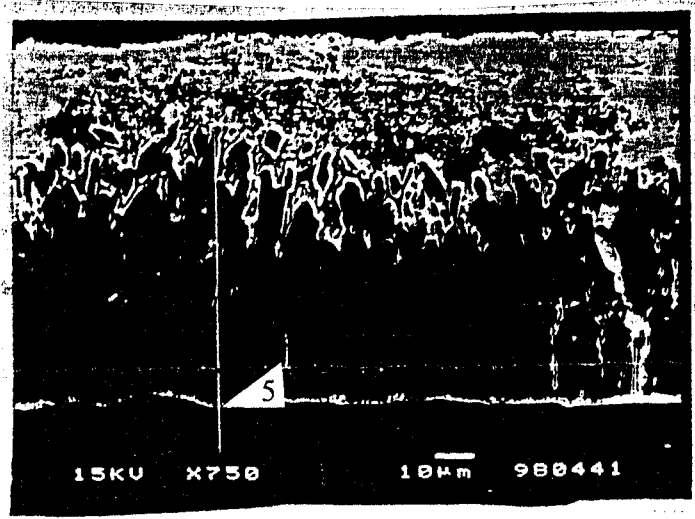
(a)



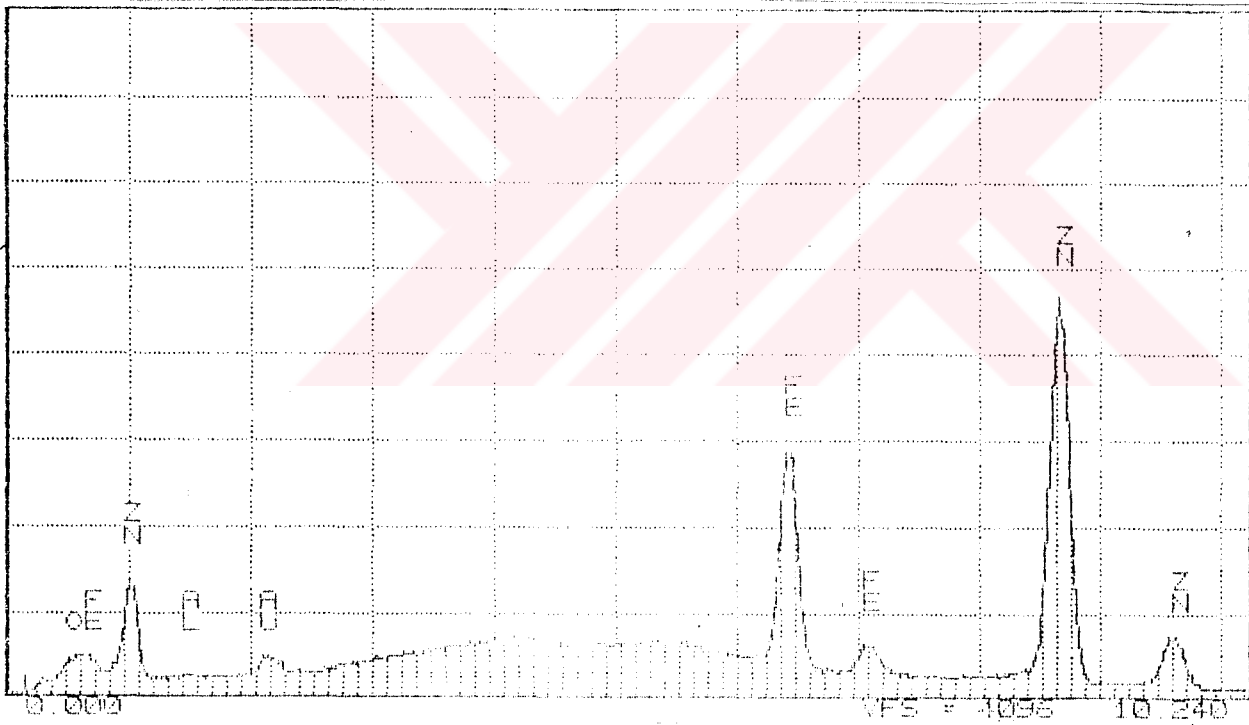
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.876	1.005	1.005	1.000	1.009	86.45	89.44
Fe-K	0.125	0.975	1.009	0.913	0.904	12.89	11.27
Si-K	0.002	0.880	2.112	1.000	1.857	0.66	0.29
P -K	0.000	0.909	1.742	1.000	1.583	0.00	0.00
						Total =	100.00%

Şekil E.4. %0.010 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 4 no'lu noktadaki fazın δ_{1k} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



(a)



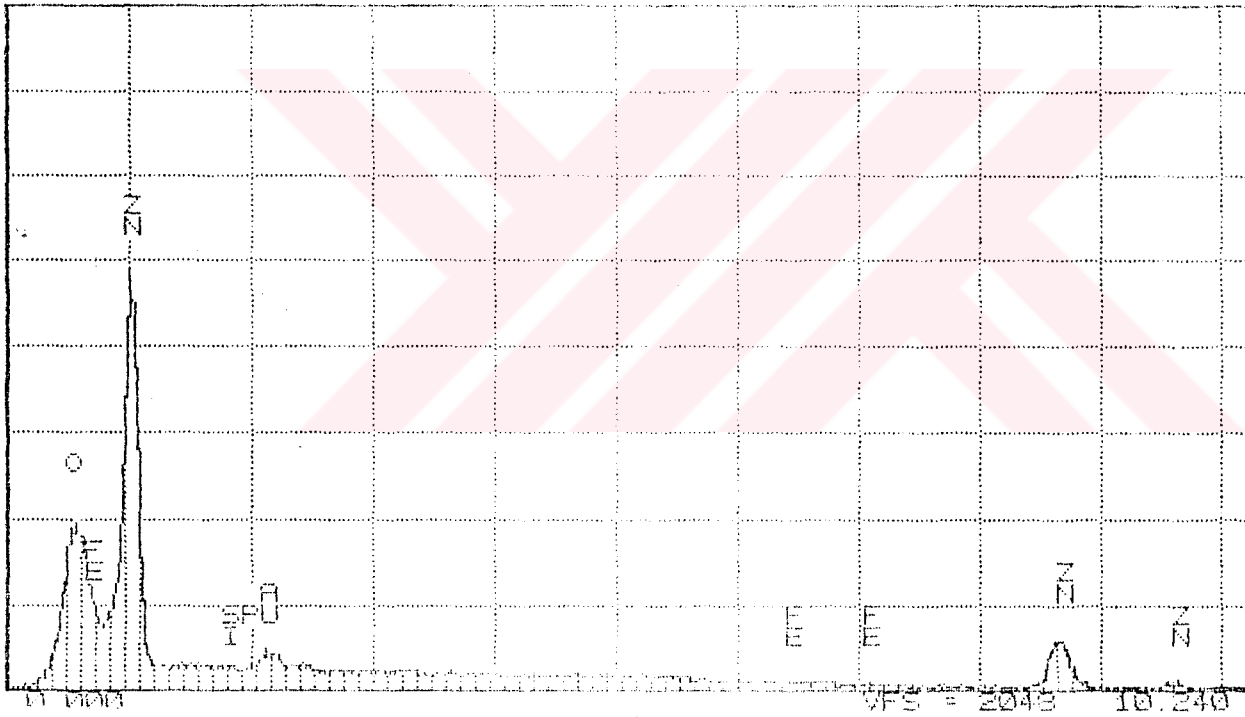
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	wt%
Zn-K	0.738	1.005	1.000	1.000	1.001	74.76	77.56
Fe-K	0.248	0.987	1.031	0.989	0.905	25.20	22.44
						Total=	100.00%

Şekil E.5. %0.010 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 5 no'lu noktadaki fazın Γ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



(a)



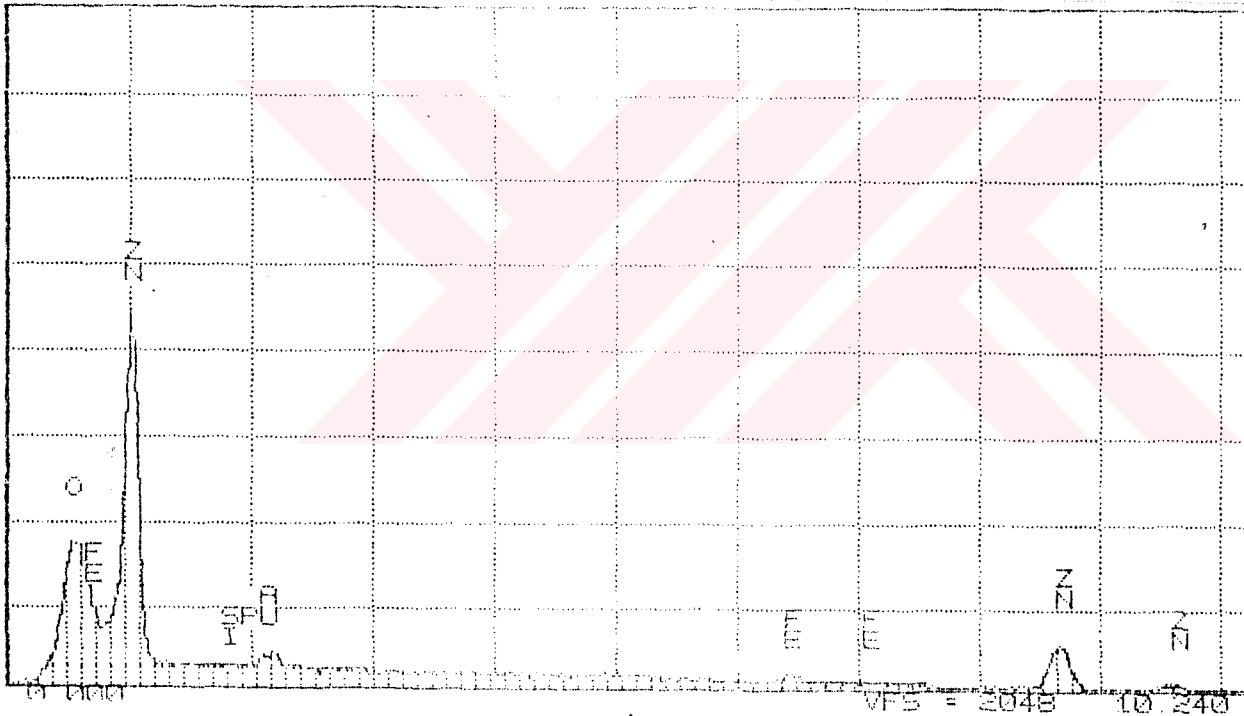
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	100.00	100.00
Fe-K	0.000	0.972	1.010	0.899	0.877	0.00	0.00
Si-K	0.000	0.877	2.162	1.000	1.895	0.00	0.00
P-K	0.000	0.905	1.777	1.000	1.610	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.6. %0.115 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın η olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



(a)



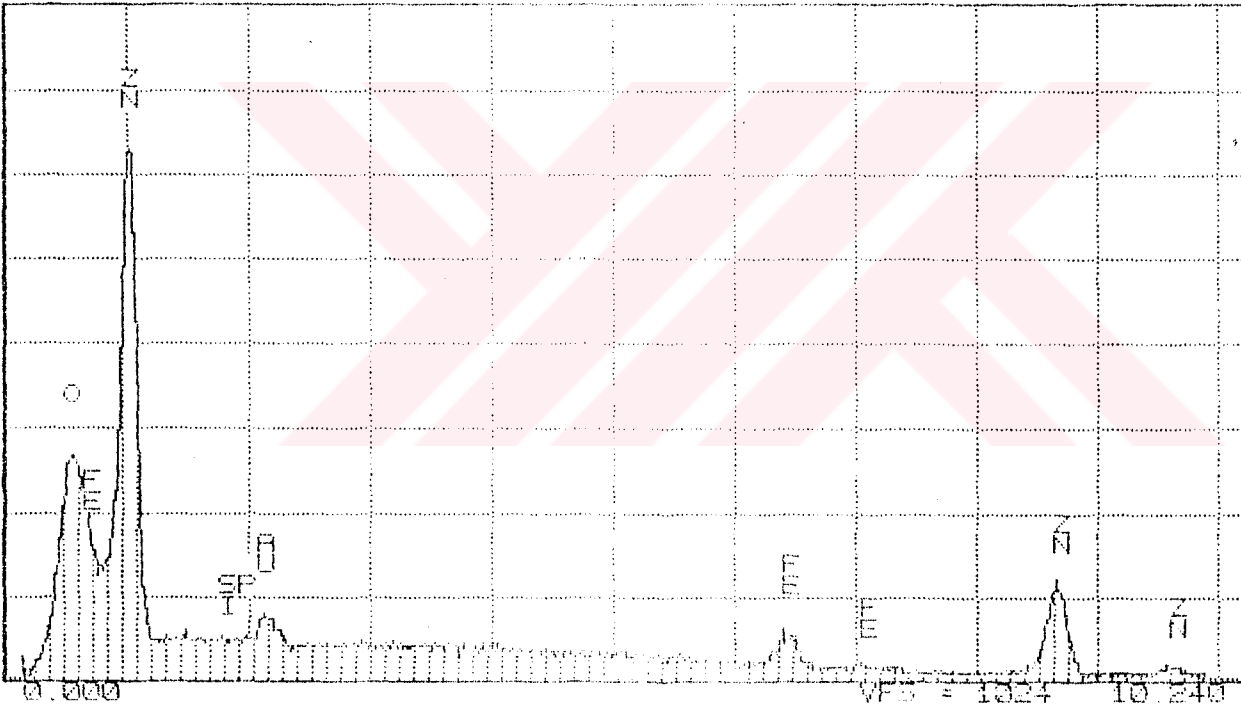
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.940	1.002	1.002	1.000	1.004	93.48	94.38
Fe-K	0.063	0.973	1.010	0.907	0.891	5.52	5.62
Si-K	0.000	0.878	2.134	1.000	1.875	0.00	0.00
P-K	0.000	0.908	1.759	1.000	1.096	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.7. %0.115 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamamın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



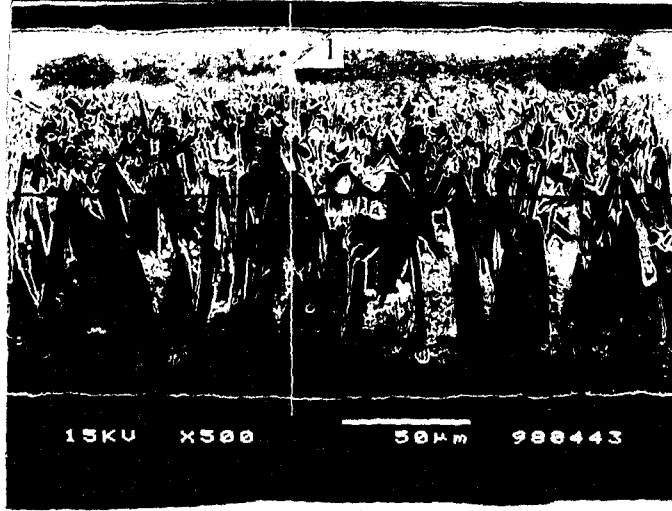
(a)



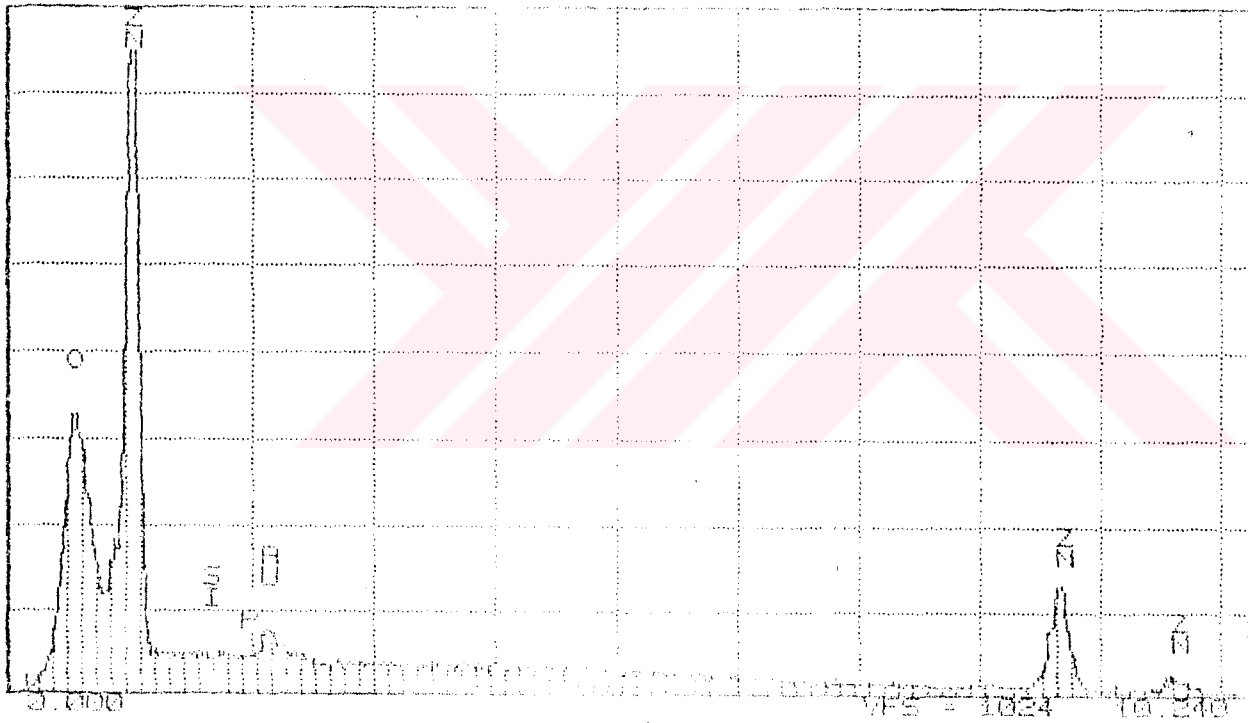
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.886	1.004	1.004	1.000	1.009	87.44	89.33
Fe-K	0.115	0.975	1.005	0.917	0.907	11.88	10.37
Si-K	0.002	0.879	2.115	1.000	1.860	0.68	0.30
P -K	0.000	0.909	1.745	1.000	1.585	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.8. %0.115 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 4 no'lu noktadaki fazın δ_{IK} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



(a)



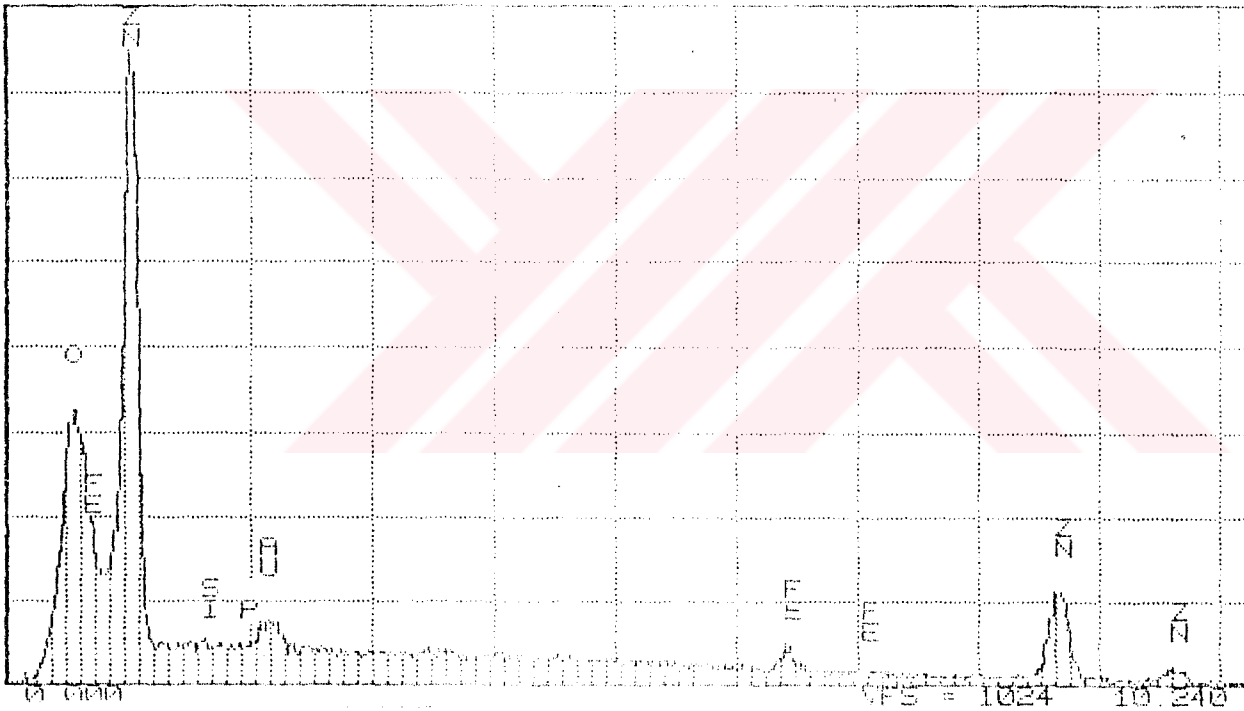
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	wt%
Zn-K	0.995	1.000	1.000	1.000	1.000	99.20	99.66
Fe-K	0.000	0.932	1.010	0.993	1.000	0.00	0.00
Si-K	0.002	0.877	2.153	1.000	1.000	0.80	0.34
P-K	0.000	0.907	1.778	1.000	1.000	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.9. %0.210 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın η olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



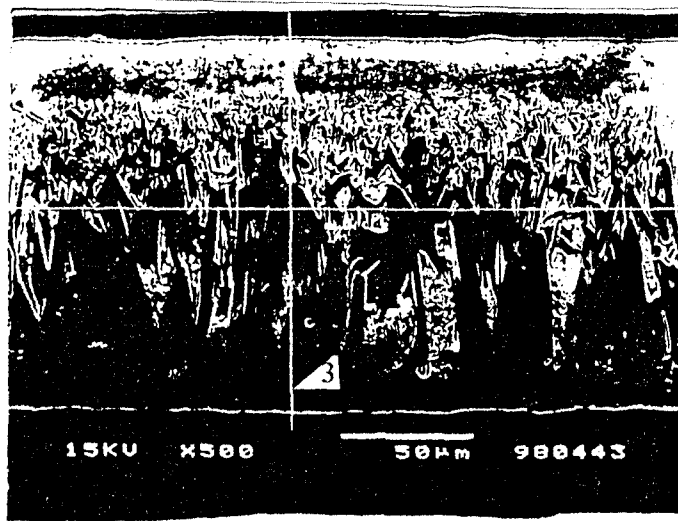
(a)



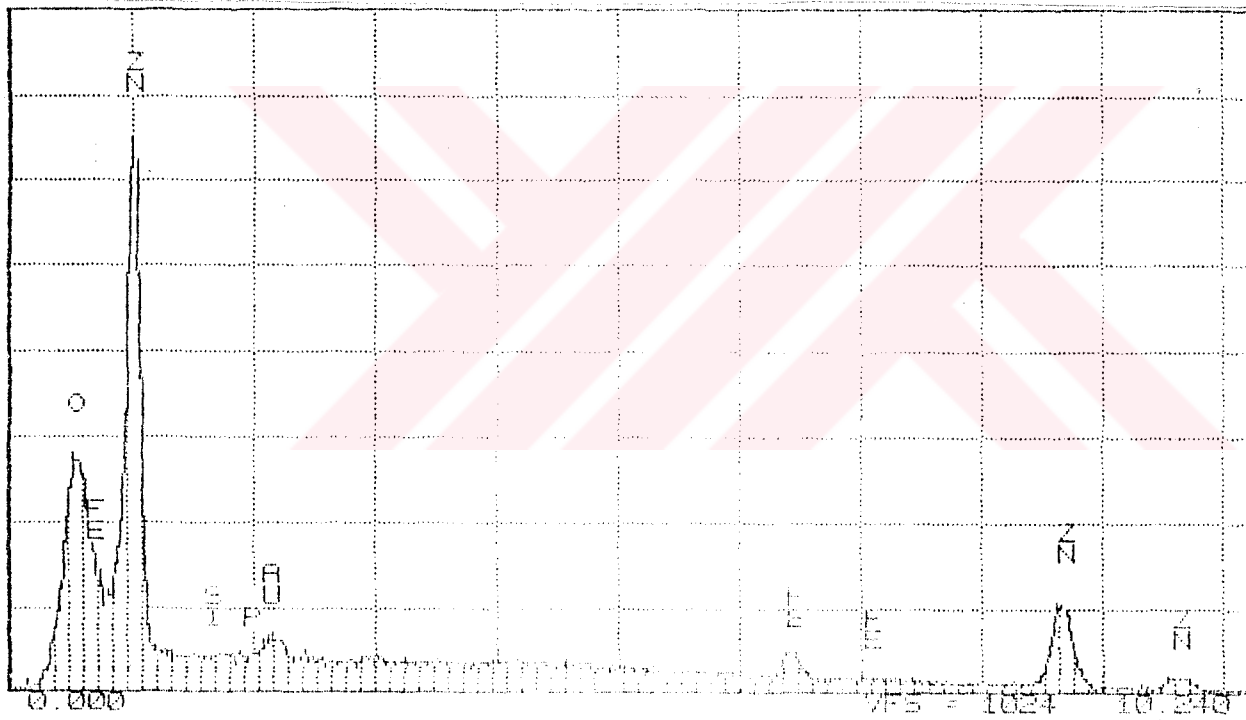
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZOF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.929	1.002	1.003	1.000	1.005	93.27	93.32
Fe-K	0.075	0.974	1.010	0.909	0.894	7.73	6.68
Si-K	0.000	0.878	2.131	1.000	1.371	0.00	0.00
P-K	0.000	0.908	1.756	1.000	1.594	0.00	0.00
						Total =	100.00%

Şekil E.10 %0.210 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



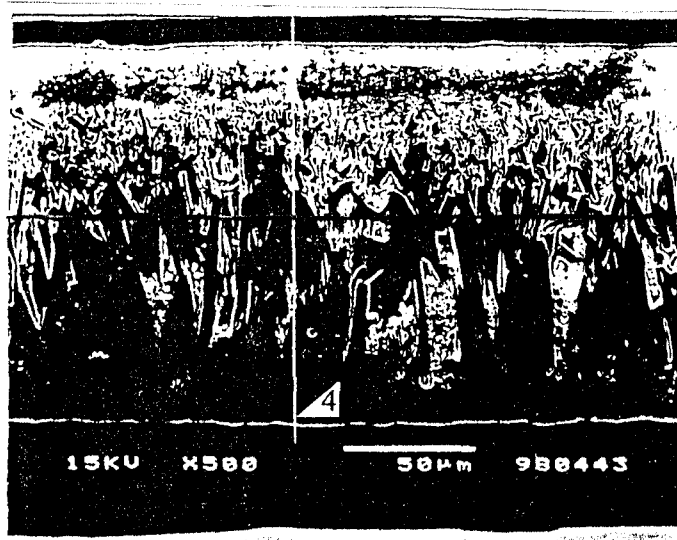
(a)



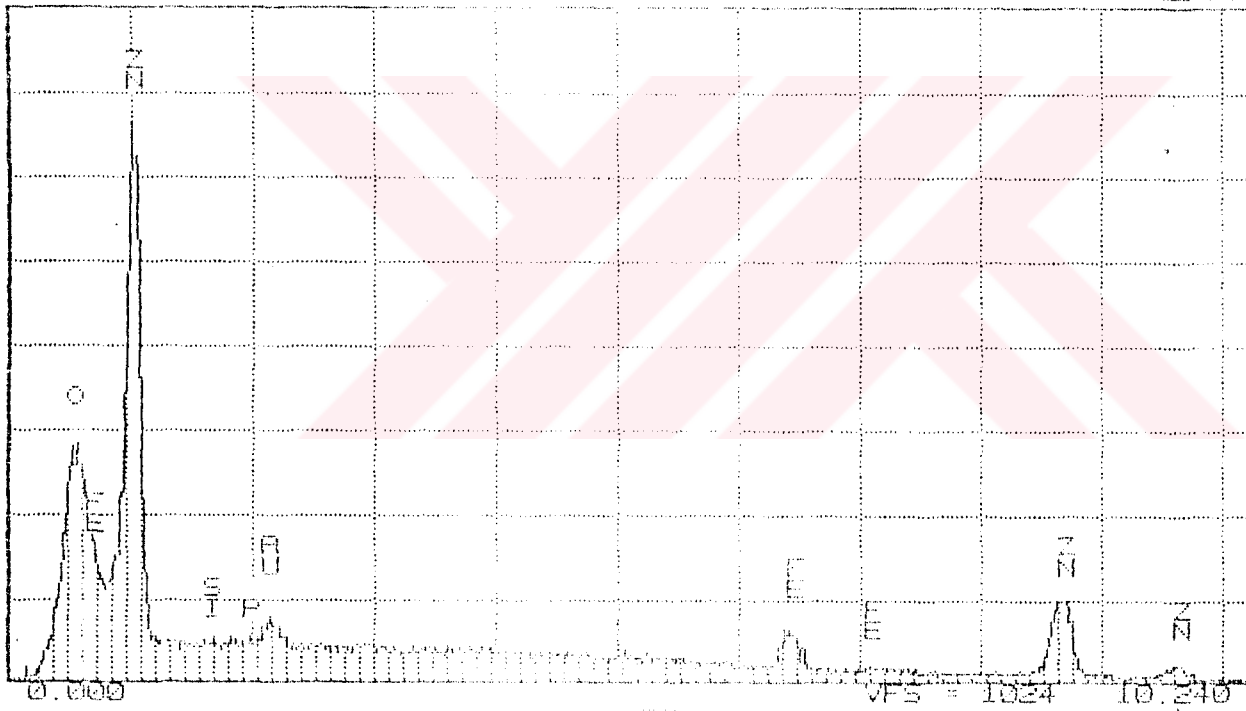
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	CAF	Atom%	WT%
Zn-K	0.899	1.004	1.004	1.000	1.008	88.58	90.66
Fe-K	0.097	0.975	1.010	0.914	0.900	9.93	8.69
Si-K	0.004	0.880	2.119	1.000	1.883	1.49	0.65
P-K	0.000	0.909	1.750	1.000	1.890	0.00	0.00
Total=							100.00%

Şekil E.11 %0.210 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 3 no'lu noktadaki fazın δ_{1p} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



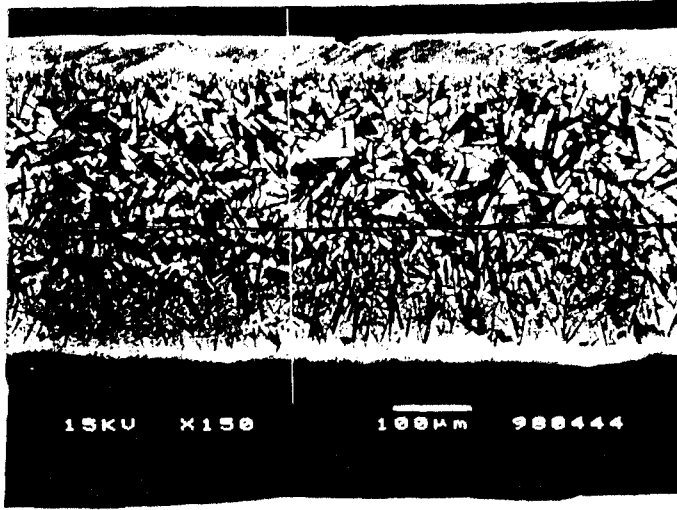
(a)



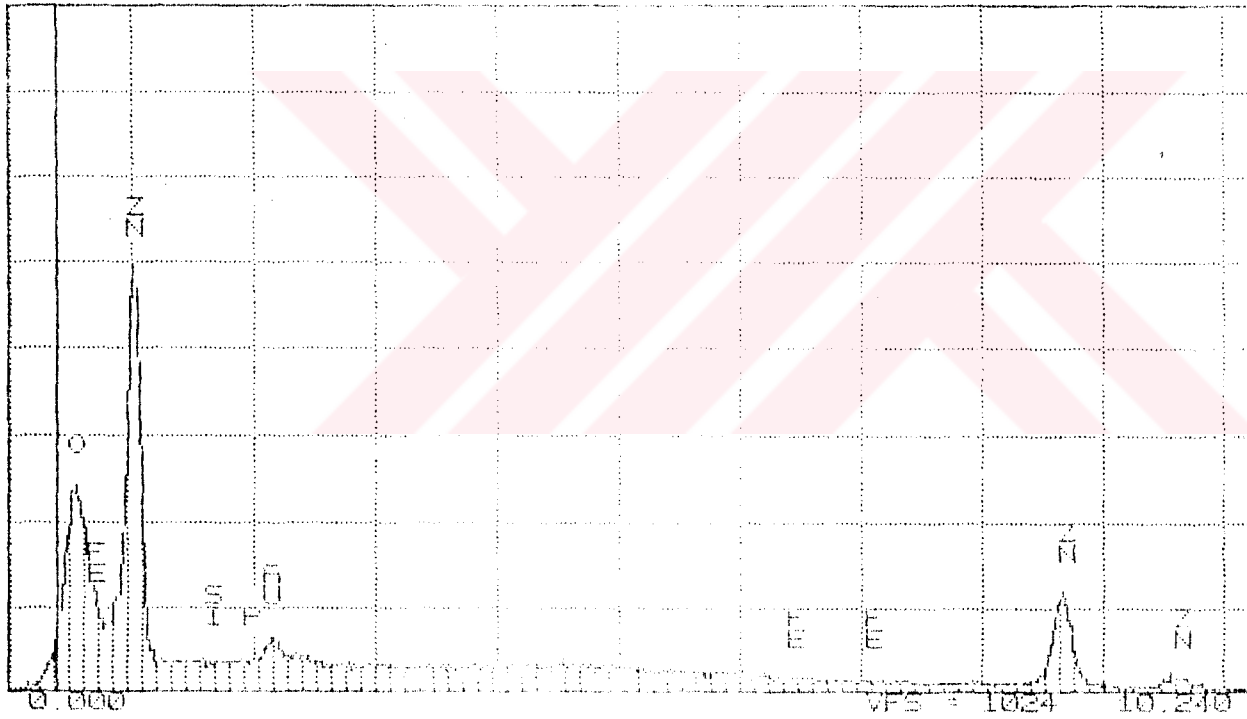
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.870	1.004	1.005	1.000	1.009	86.01	87.80
Fe-K	0.135	0.975	1.009	0.926	0.903	13.99	12.20
Si-K	0.000	0.380	2.100	1.000	1.850	0.00	0.00
P-K	0.000	0.909	1.739	1.000	1.580	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.12 %0.210 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 4 no'lu noktadaki fazın δ_{1k} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



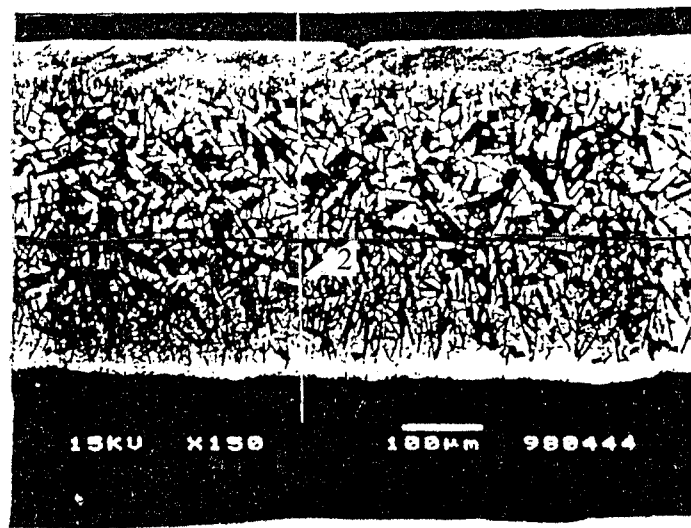
(a)



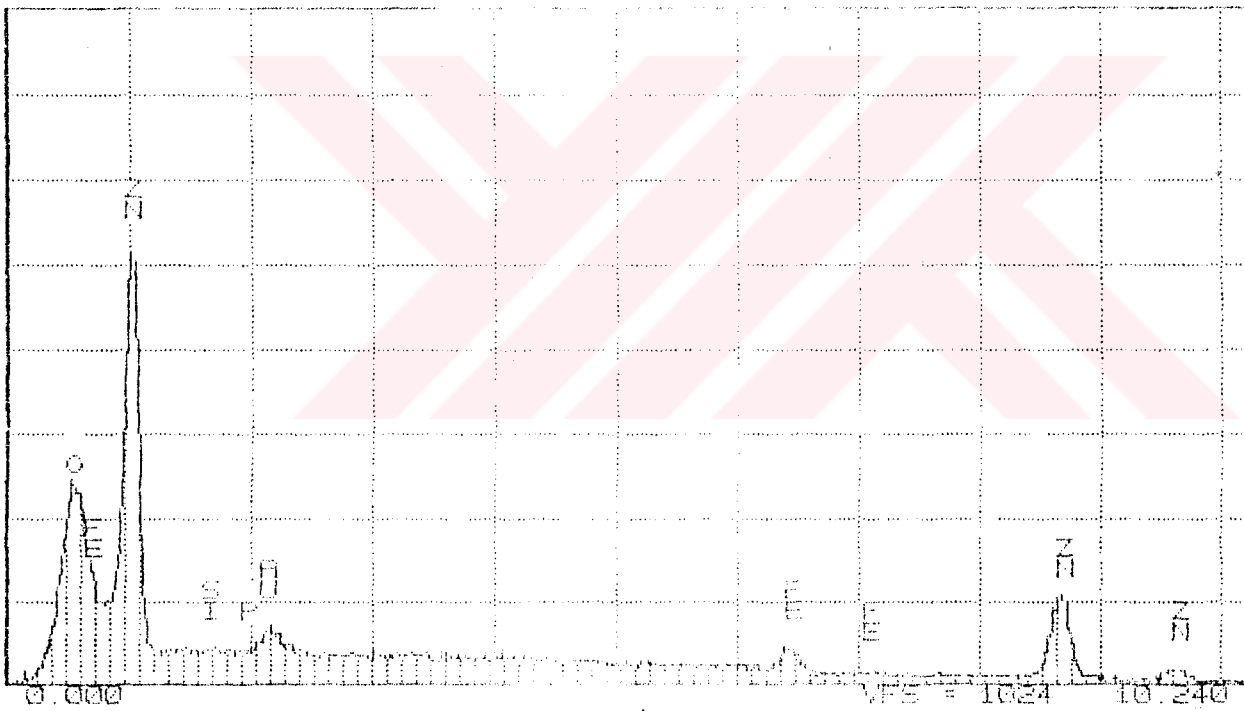
(b)

Element	K-ratio	Z	A	P	ZAF	Atom%	Wt%	
Zn-K	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	100.00	100.00	
Fe-K	0.000	0.972	1.010	0.328	0.877	0.00	0.00	
Si-K	0.000	0.877	2.145	1.000	1.895	0.00	0.00	
P-K	0.000	0.906	1.777	1.000	1.610	0.00	0.00	
Total=							100.00%	

Şekil E.13 %0.320 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın η olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



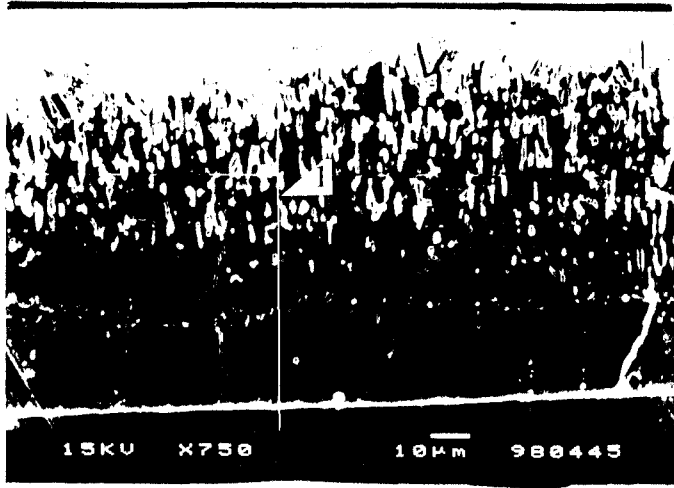
(a)



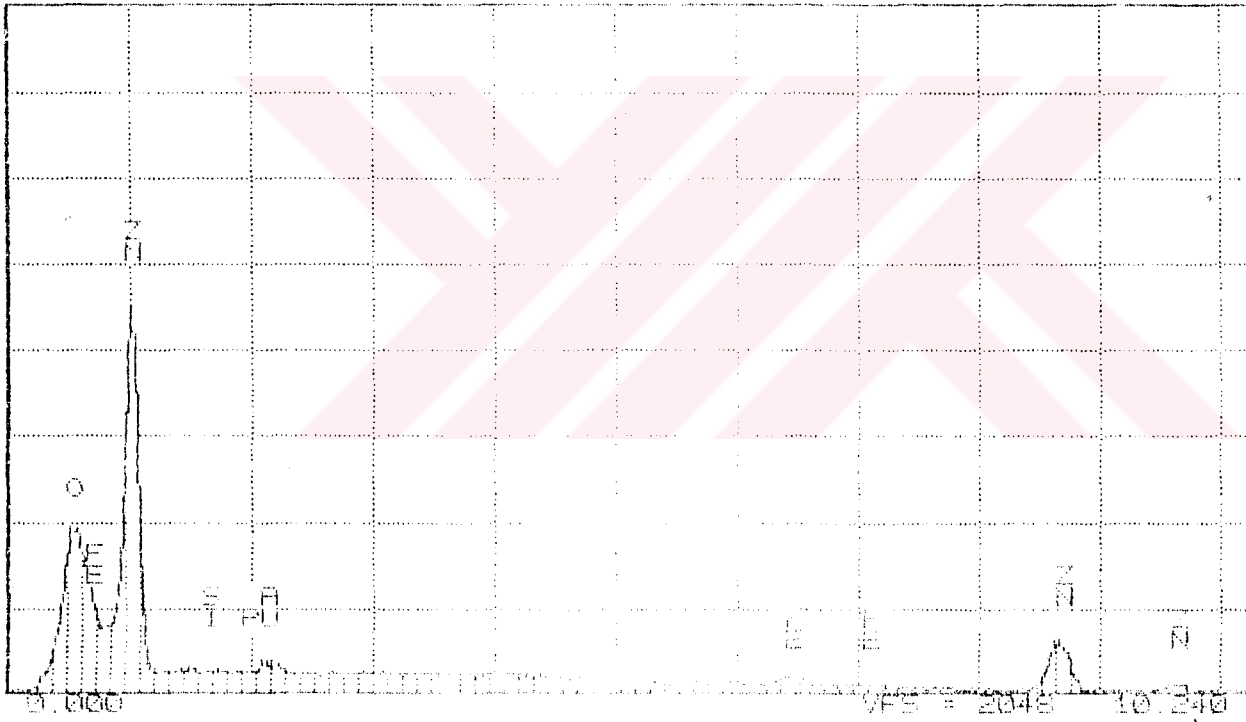
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	Zn	Atom%	Wt%
Zn-K	0.925	1.003	1.003	1.000	1.000	91.37	93.05
Fe-K	0.071	0.975	1.010	0.905	0.189	7.33	6.38
Si-K	0.005	0.379	2.129	1.000	1.000	1.30	0.57
P-K	0.000	0.908	1.757	1.000	1.000	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.14 %0.320 Si içeren asitleme işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



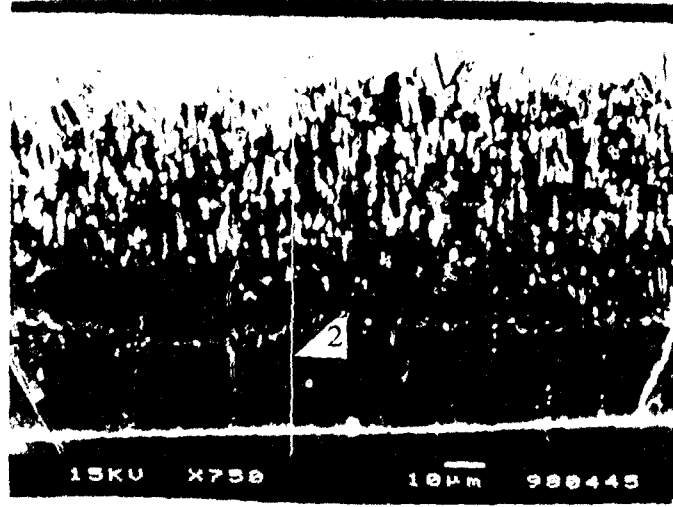
(a)



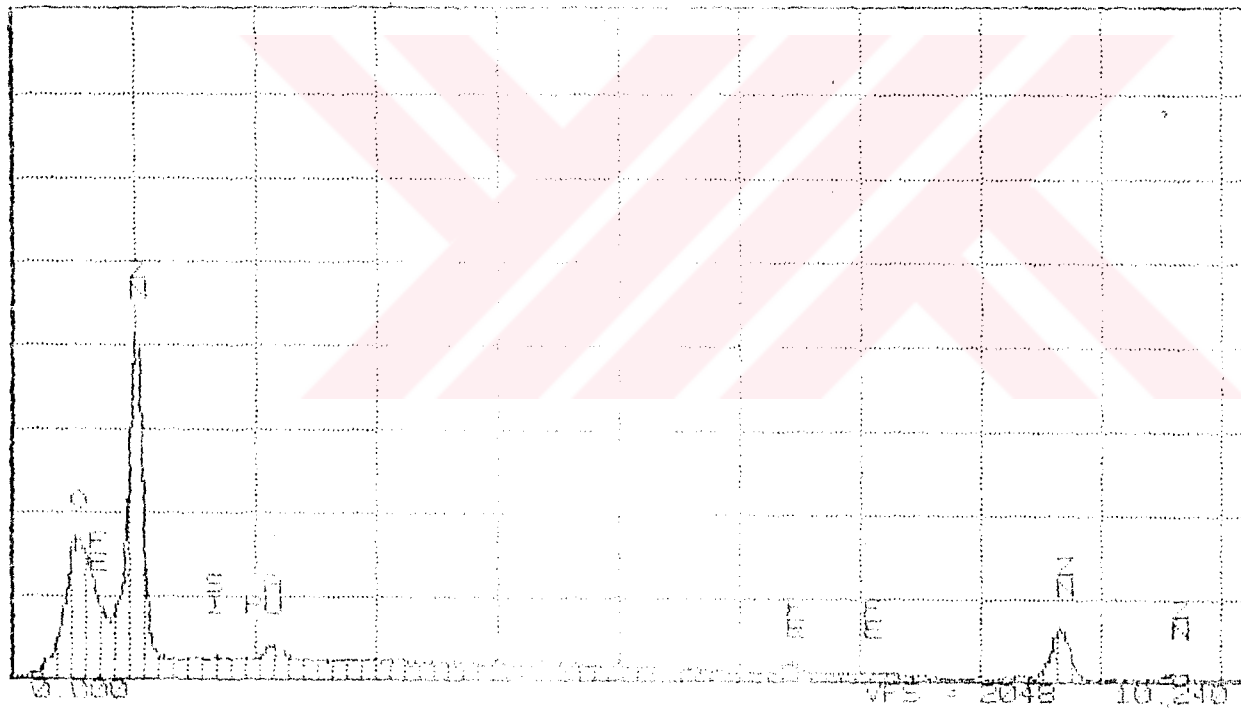
(b)

Element	K-ratio	Z	A	P	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.921	1.000	1.000	1.000	1.000	91.03	92.66
Fe-K	0.077	0.974	1.010	0.991	0.995	7.87	6.87
Si-K	0.063	0.879	2.125	1.000	1.870	1.08	0.47
P-K	0.000	0.968	1.755	1.000	1.574	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.15 %0.010 Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



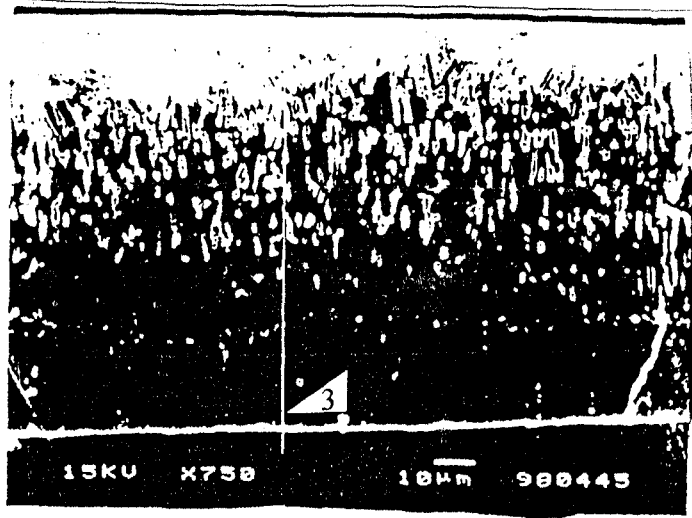
(a)



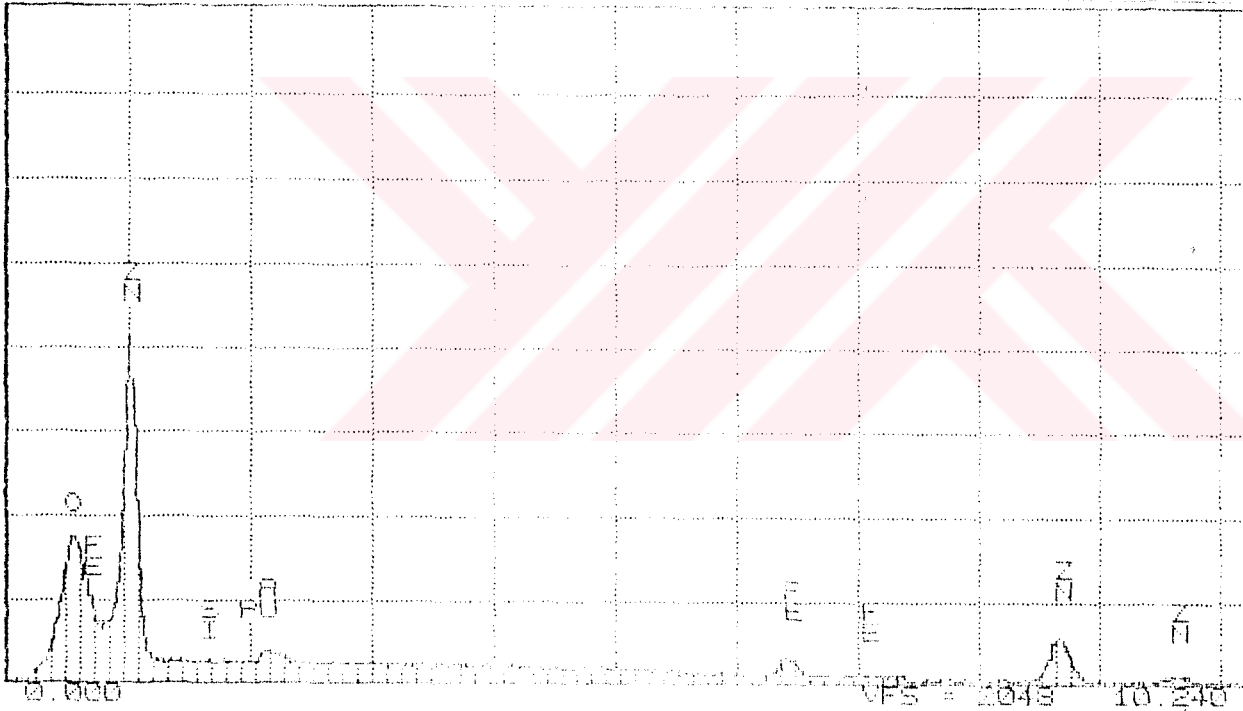
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	AP	Atom%	Wt%
Zn-K	0.901	1.004	1.009	1.000	1.038	88.87	90.82
Fe-K	0.076	0.975	1.017	0.914	0.895	9.89	8.64
Si-K	0.003	0.975	2.137	1.000	1.264	1.24	0.54
F-K	0.000	0.907	1.737	1.000	1.590	0.00	0.00
						Total =	100.00%

Şekil E.16 %0.010 Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın δ_{1p} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



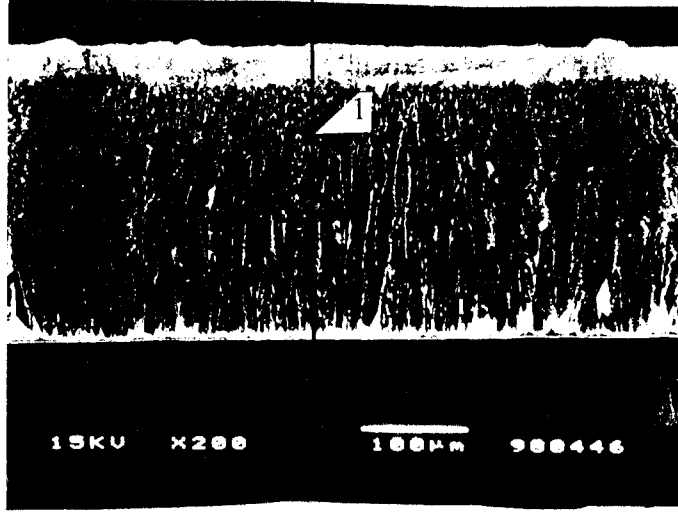
(a)



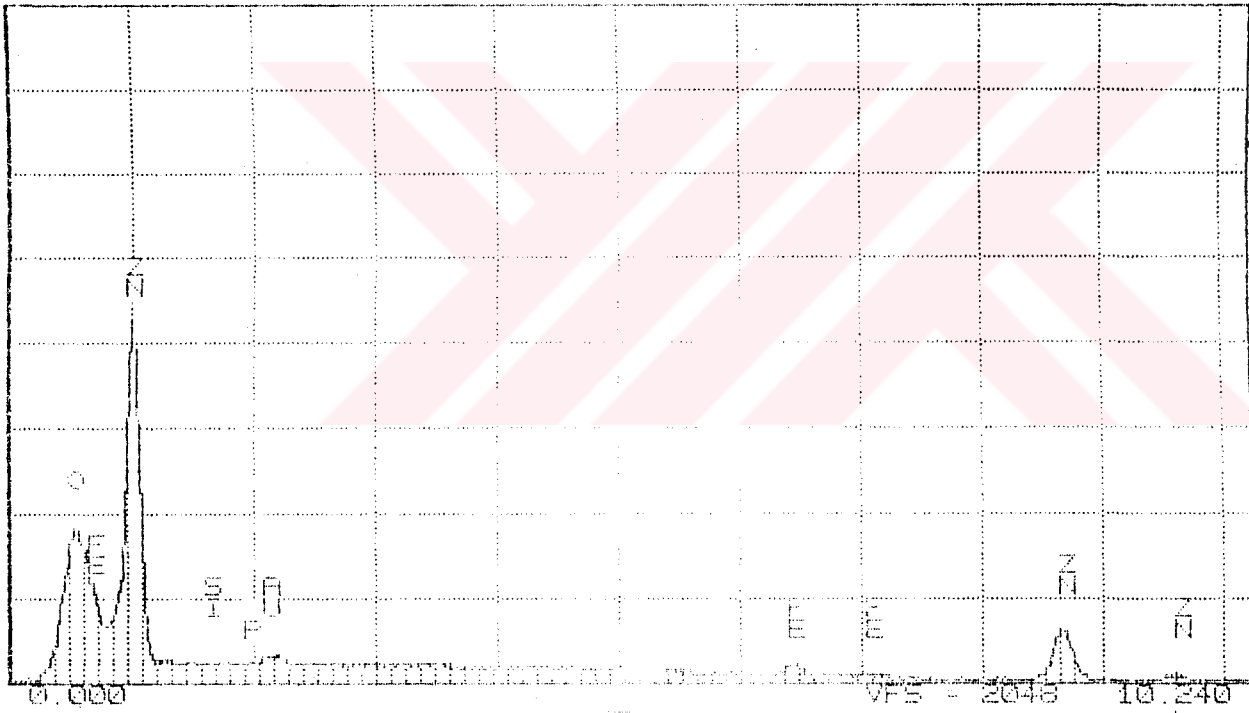
(b)

Element	K-ratio	Z	A	P	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.881	1.004	1.005	1.000	1.005	57.12	98.85
Fe-K	0.123	0.975	1.009	1.000	0.993	12.81	11.15
Si-K	0.000	0.879	2.111	1.000	1.802	0.00	0.00
P-K	0.000	0.999	1.742	1.000	1.587	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.17 %0.010 Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 3 no'lu noktadaki fazın δ_{1k} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



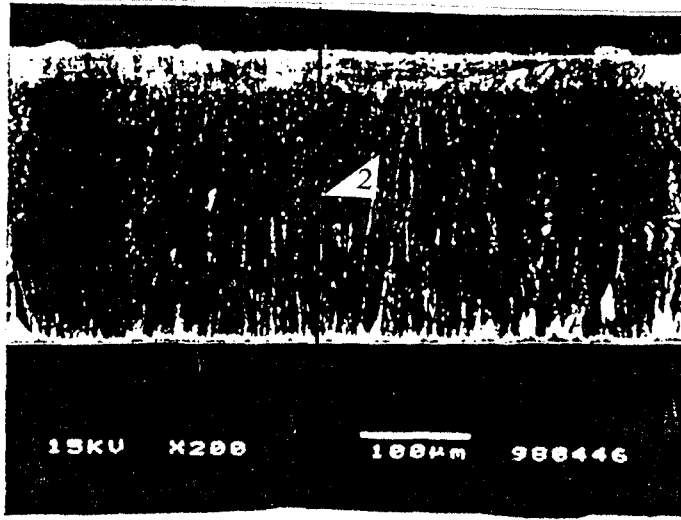
(a)



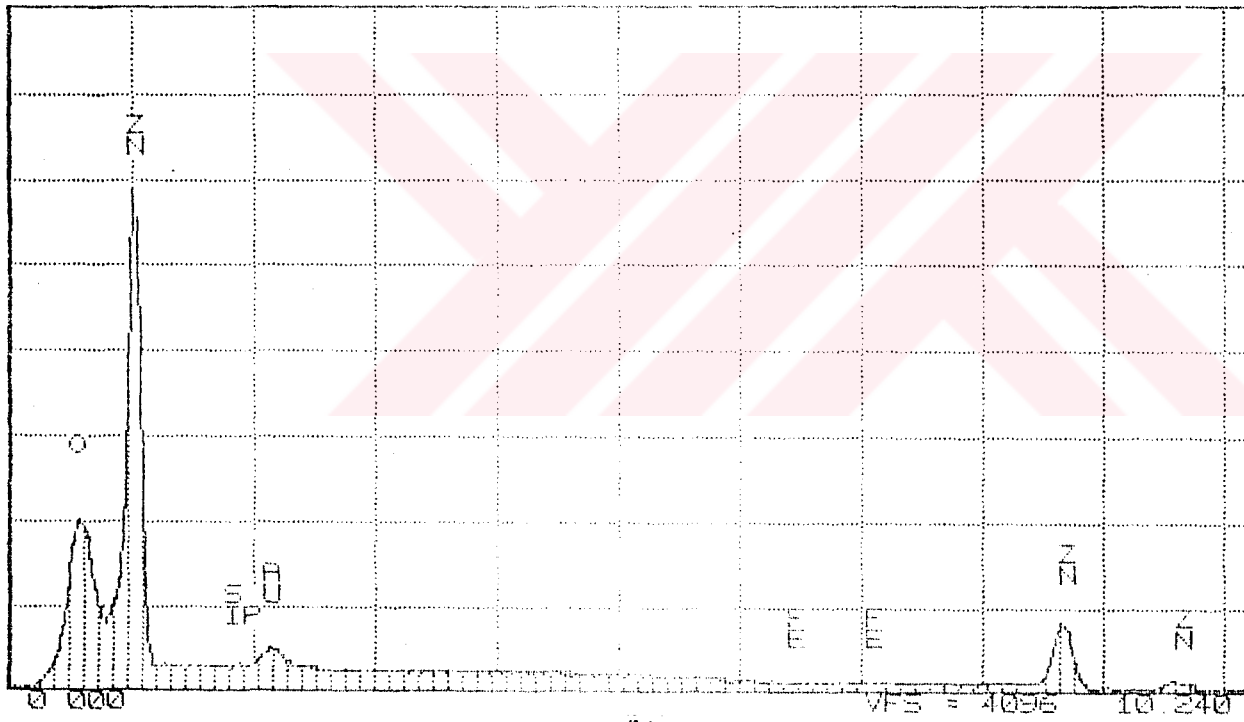
(b)

Element	K-ratio	Z	A	S	W	Atom%	Wt%
Zn-K	0.933	1.002	1.003	1.000	1.000	93.50	93.79
Fe-K	0.070	0.973	1.010	0.990	0.092	7.20	6.22
Si-K	0.000	0.875	2.133	1.000	1.875	0.00	0.00
P-K	0.000	0.908	1.757	1.000	1.590	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.18 %0.115 Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



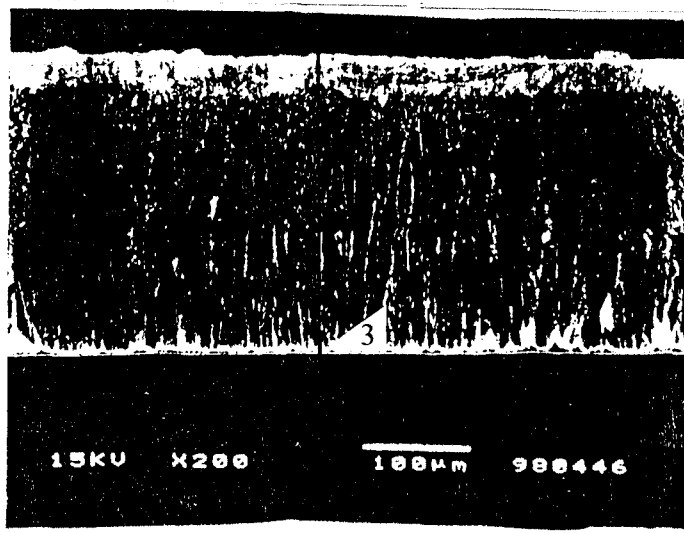
(a)



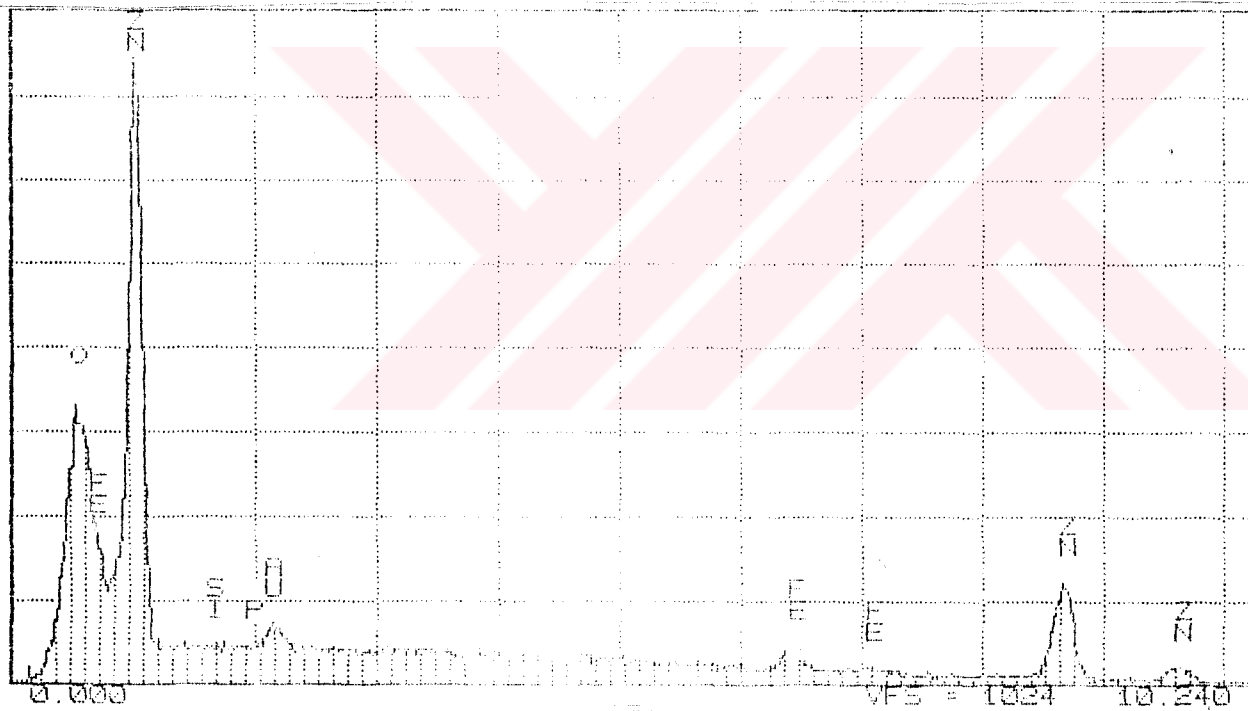
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%	
Zn-K	0.989	1.000	1.000	1.000	1.001	98.86	99.03	
Fe-K	0.011	0.972	1.010	0.893	0.879	1.14	0.97	
Si-K	0.000	0.877	2.157	1.000	1.892	0.00	0.00	
P-K	0.000	0.907	1.774	1.000	1.609	0.00	0.00	
Total=							100.00%	

Şekil E.19 %0.115 Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın η olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



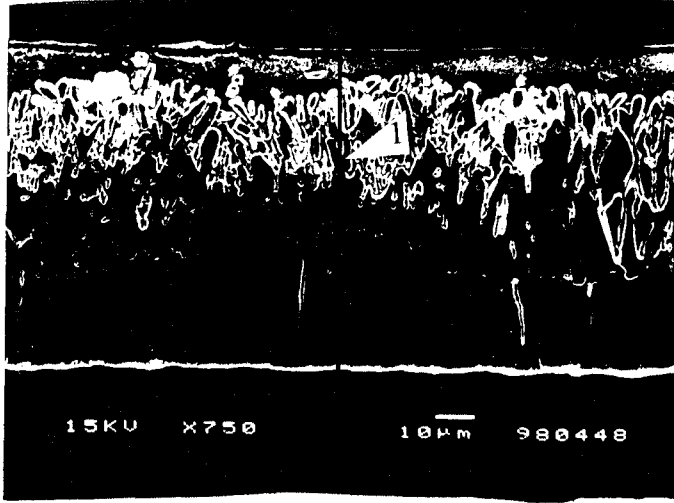
(a)



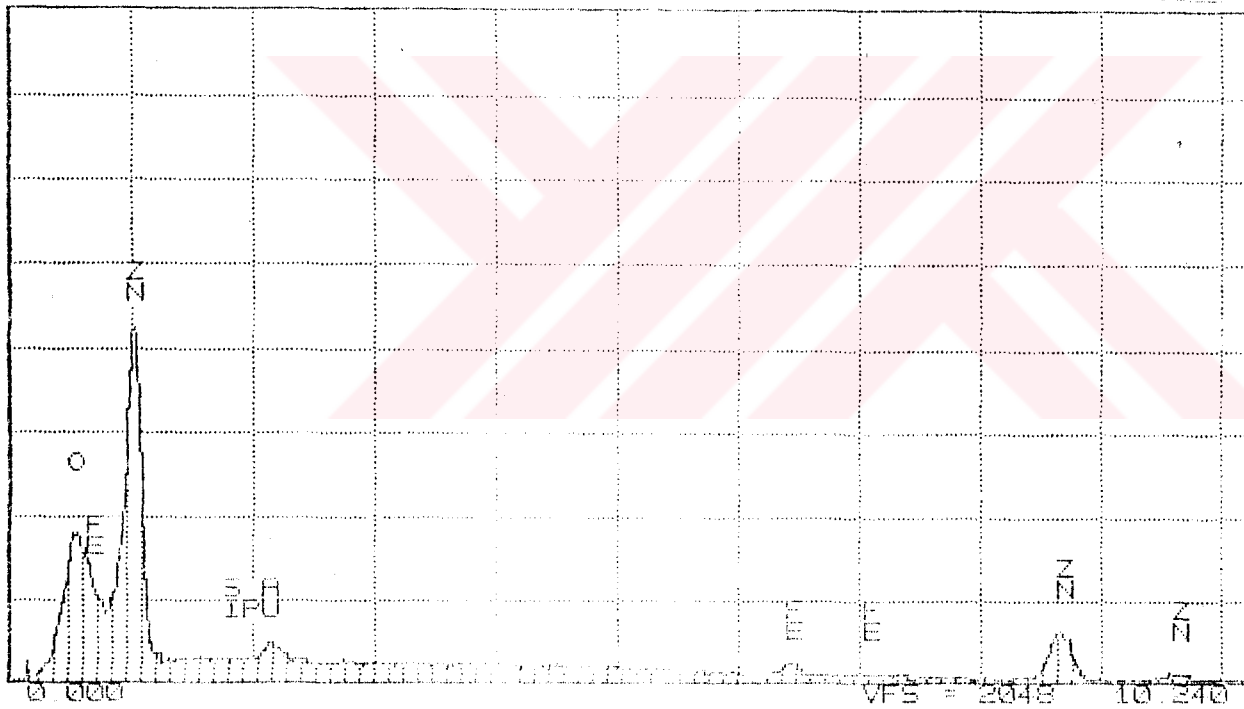
(b)

Element	Ratio	Z	A	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.916	1.003	2.003	1.000	1.001	92.13
Fe-K	0.088	0.974	1.011	0.211	0.088	7.87
Si-K	0.000	0.877	2.135	1.033	1.007	0.00
P-K	0.000	0.903	1.753	1.000	1.001	0.00
Total=						100.00%

Şekil E.20 %0.115 Si içeren parlatma işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 3 no'lu noktadaki fazın δ_{1p} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



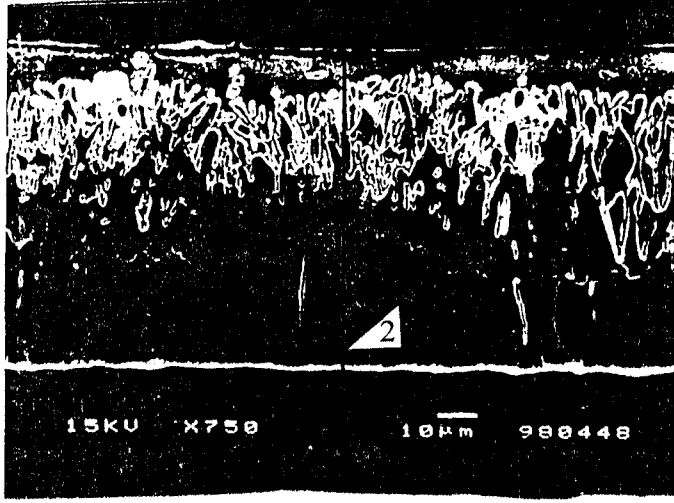
(a)



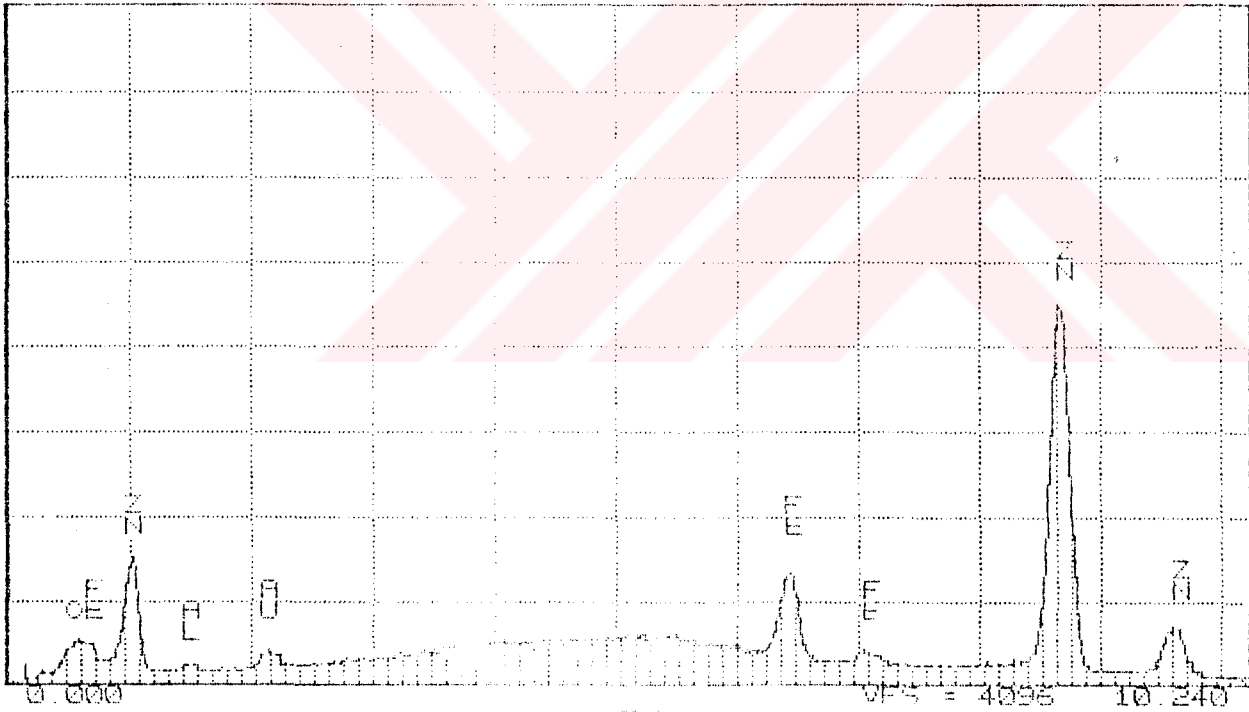
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%	
Zn-K	0.932	1.003	1.002	1.000	1.005	92.34	93.74	
Fe-K	0.066	0.974	1.010	0.908	0.893	6.78	5.88	
Si-K	0.002	0.879	2.133	1.000	1.874	0.88	0.38	
P -K	0.000	0.968	1.759	1.000	1.596	0.00	0.00	
Total=							100.00%	

Şekil E.21 %0.010 Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



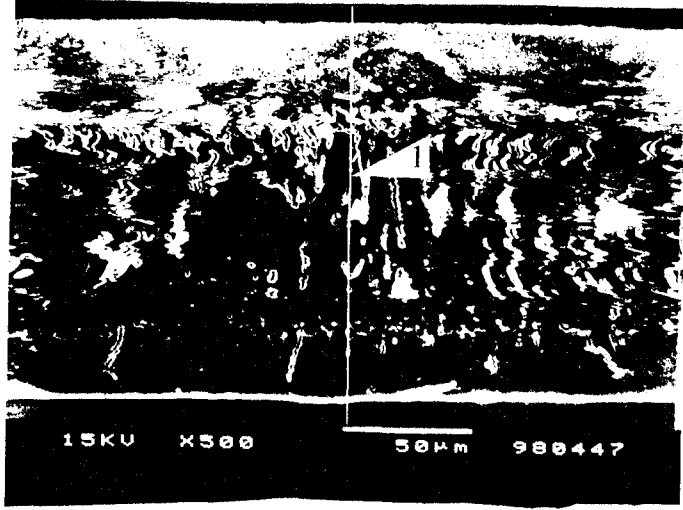
(a)



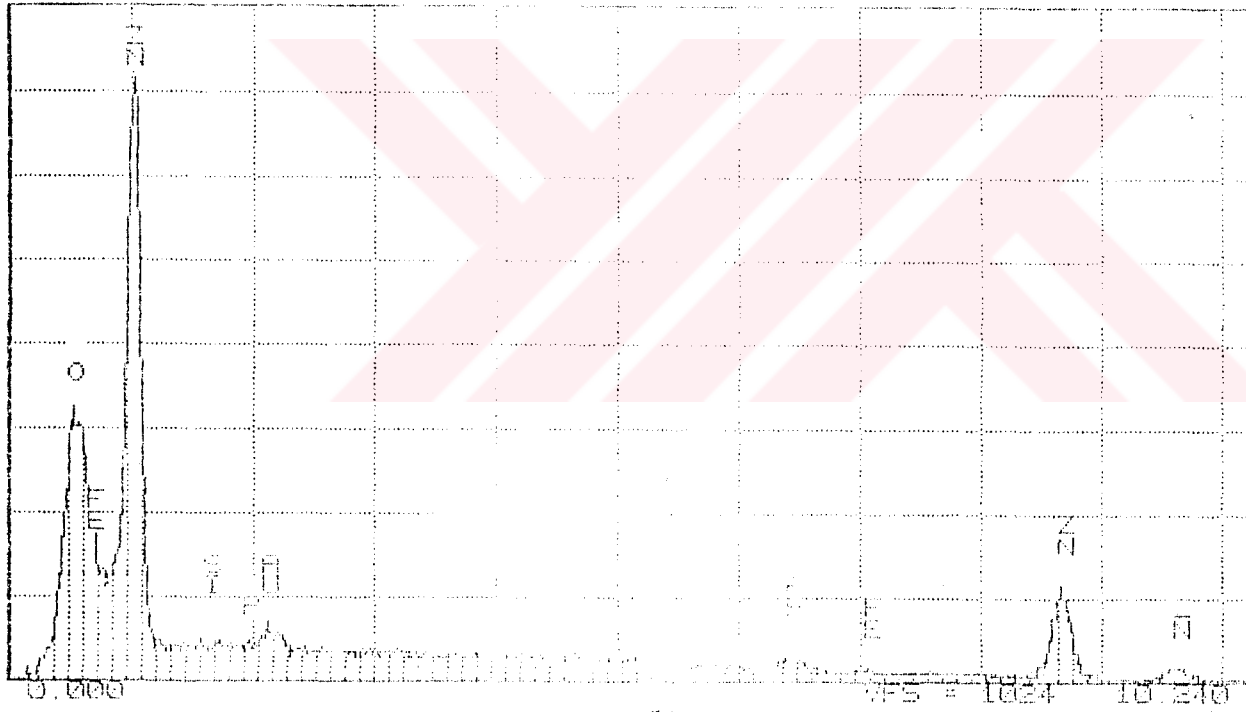
(b)

Element	K-ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Wt%
Zn-K	0.867	1.002	1.023	1.000	1.025	87.26	88.91
Fe-K	0.127	0.984	1.000	0.860	0.874	12.74	11.09
						Total=	100.00%

Şekil E.22 %0.010 Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın δ_{1k} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



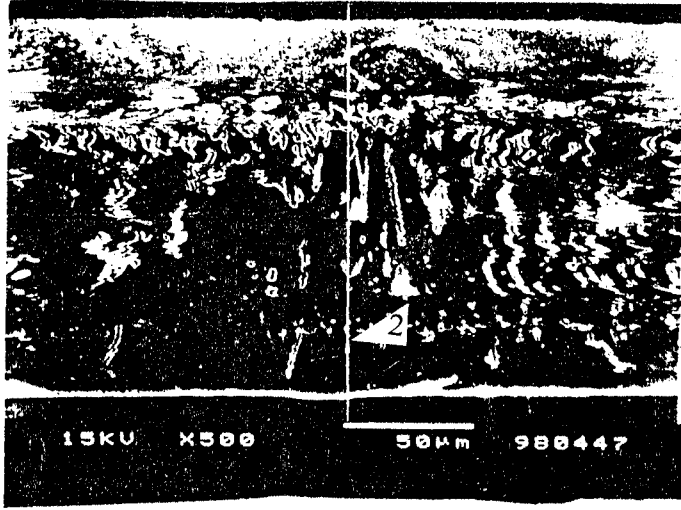
(a)



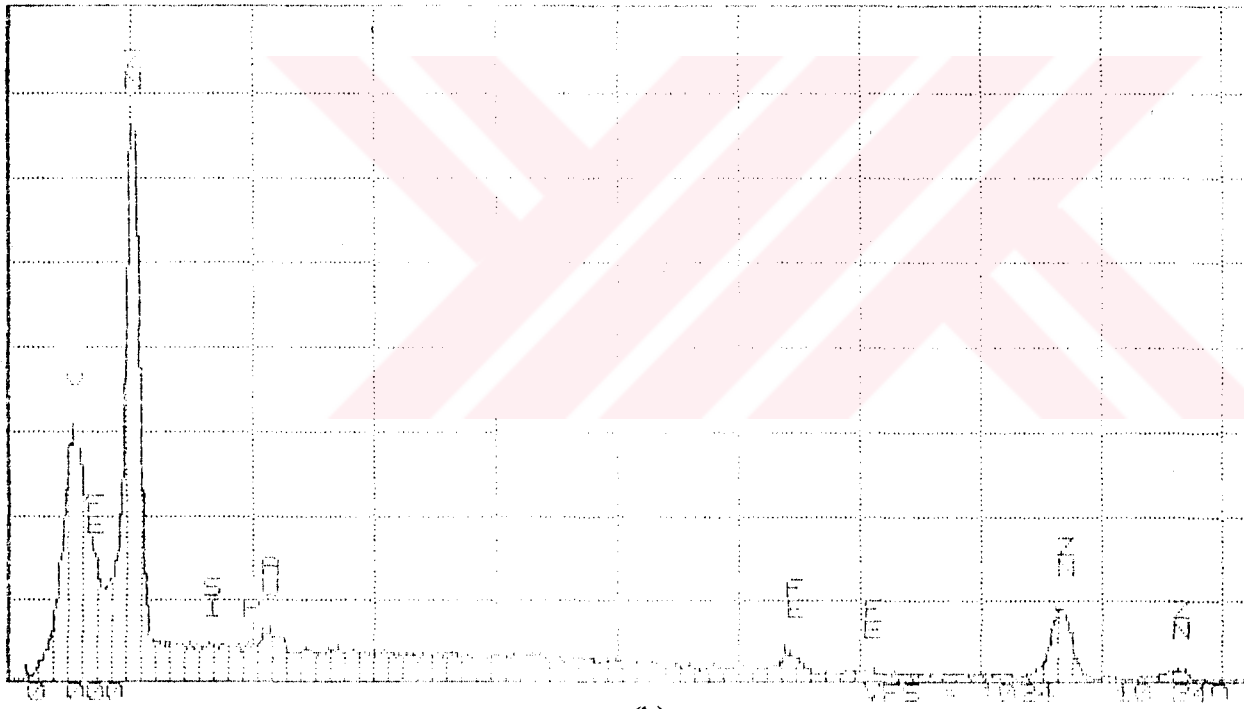
(b)

Element	K-ratio	Z	A	Wt%	Atom%	Mo%
Zn-K	0.921	1.004	1.003	1.000	50.95	92.65
Fe-K	0.076	0.976	1.010	0.030	0.025	0.81
Si-K	0.000	0.377	2.178	1.000	0.000	0.04
P	0.000	2.900	1.755	0.000	0.000	0.00
					Total	100.00%

Şekil E.23 %0.115 Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 1 no'lu noktadaki fazın ζ olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



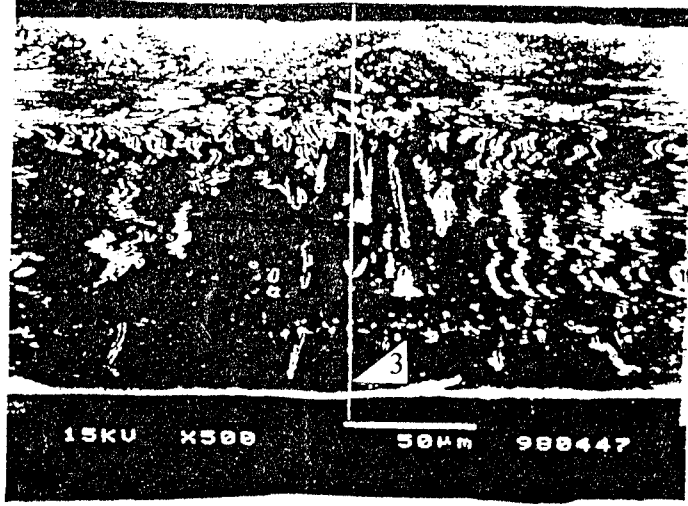
(a)



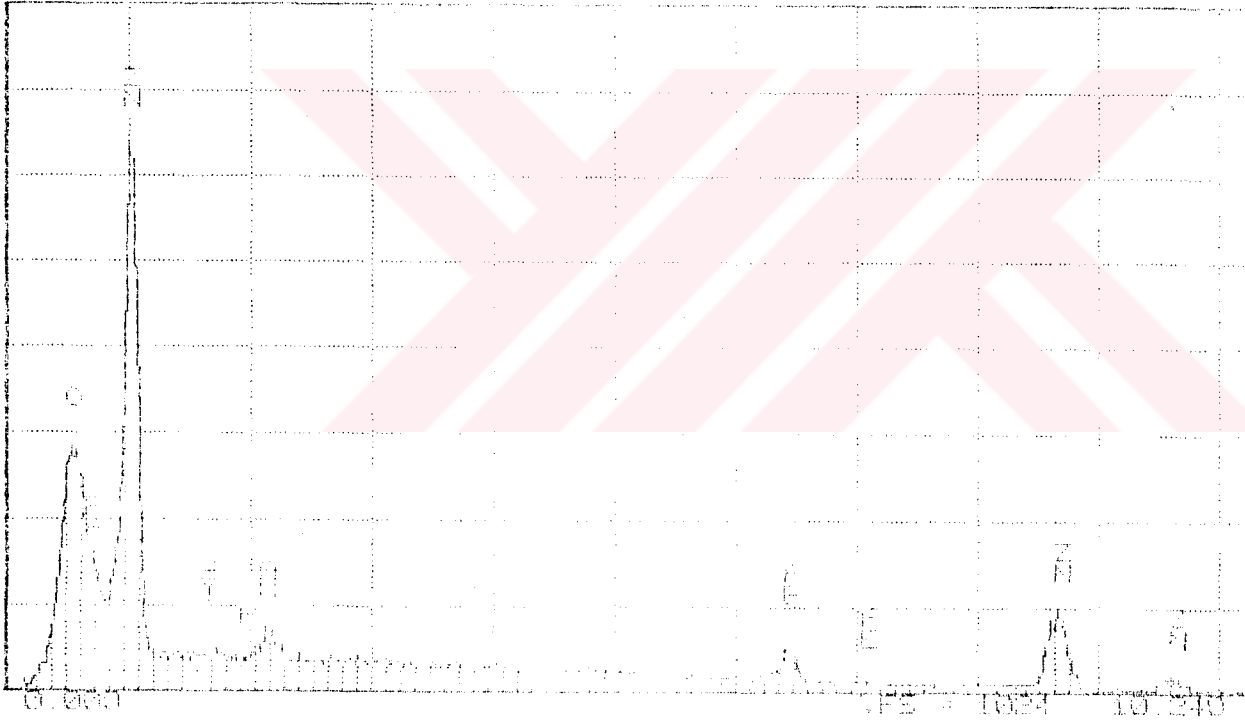
(b)

Element	Ratio	Z	A	F	ZAF	Atom%	Net%
Zn-L	0.013	1.000	1.000	1.000	1.000	90.74	91.98
Fe-K	0.009	0.771	0.771	0.911	0.827	0.26	8.02
Si-K	0.000	0.875	0.875	1.000	1.000	0.00	0.00
P-L	0.000	0.906	0.906	1.000	1.000	0.00	0.00
						Total=	100.00%

Şekil E.24 %0.115 Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 2 no'lu noktadaki fazın δ_{1p} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)



(a)



(b)

Element	IC (At%)	Z	A (g/mol)	Wt%	Atom%	Wt%
Zn-K	0.0003	30	65.38	0.0003	0.0003	66.149
Fe-K	0.0001	26	55.85	0.0001	0.0001	10.67
Si-L	0.0005	14	28.09	0.0005	0.0005	0.94
P-L	0.0001	15	30.97	0.0001	0.0001	0.100
					Total	100.00%

Şekil E.25 %0.115 Si içeren zımparalama işleminden geçmiş numunenin 450°C'de 10 dakika galvanizlenmesi sonunda oluşan kaplamanın elektron mikrofotografı (a) ve taranan hat üzerindeki 3 no'lu noktadaki fazın δ_{1K} olduğunu gösteren nokta analizi sonuçları (b)

KAYNAKLAR

- 1- Allen, C. and Mackowiak, J. , 1963. Corrosion Sci., 3(2), 87-97.
- 2- Aubell, R., Ghoniem, M.A. and Löhberg, K., 1972. Metall, 26(9), 898-901.
- 3- Bablik, H. , 1950. Galvanizing (Hot-Dip), 3rd Edition, New York, Wiley, pp. 502.
- 4- Bablik, H., Gotzl, F. and Nell, E. , 1961. Arch. Eisenhüttenwes, 31, 331-336.
- 5- Bastin, G.F., van Loo, F.J.J. and Rieck, G.D., 1974 Z. Metalkde., 65(10), 656-659.
- 6- Bastin, G.F., van Loo, F.J.J. and Rieck, G.D., 1976 Z. Metalkde., 67(10), 694-698.
- 7- Bastin, G.F., van Loo, F.J.J. and Rieck, G.D., 1977. Z. Metalkde., 68(5), 359-361.
- 8- Borhan-Tavakoli, A., 1984a. Z. Metalkde., 75(5), 350-355.
- 9- Borhan-Tavakoli, A., 1984b. Z. Metalkde., 75(6), 436-439.
- 10-Burns, R.M. and Bradley, W.W. , 1967. Protective Coatings for Metals, 3rd Edition, New York, Reinhold.
- 11-Foet, J., Reumont, G., Perrot P., Bouffette-Aryani, J. and Iost, A. , 1992. Proc. Of Galvatech'92, Amsterdam, Edited CRM Stahlund Eissen, 1992, 468-474.
- 12-Foet, J. , 1993. Scripta Metallurgica et Materialia, 28(1), 127-132.
- 13-Foet, J., Reumont, G. and Perrot P. , 1993. The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, Edited by A.R. Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, U.S.A., 1-9
- 14-Gellings, P.J., 1974, Corrosion Sci., 14(8), 507-509.
- 15-Ghoniem, M.A. and Löhberg, K. , 1972. Metall, 26(10), 1026-1030.
- 16-Goodwin, F.E., 1983. A.s.M. Metals Congress, 83-05, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A., pp.1-4.
- 17-Gotzl,F. and Hausleitner, L., 1971. Metall, 25(6), 655-659.
- 18-Guttman, H. and Niessen, P., 1972. Can. Met. Q., 11(4), 609-615.

- 19-Guttman, H. and Niessen, P., 1975. Proc. Seminar on Galvanizing of Silicon Containing Steels, Belgium, International Lead and Zinc Research Organization, New York. pp. 198-216.
- 20-Hansel, G. , 1980. Metall, 34, 828-833.
- 21-Hansel, G. , 1983. Metall, 37,883-890.
- 22-Hansel, G. , 1984. Metalloberflache,38, 347-351.
- 23-Harvey, G.J., 1962. J. Austr. Inst. Metals, 7(1), 17-26.
- 24-Hershman, A.A. , 1964. Proc. of 7th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Publ. Oxford, Pergamon Press, pp. 189-203.
- 25-Horstmann, D. , 1960. Stahl und Eisen, 80(22), 1531-1540.
- 26-Horstmann, D., 1973. . Proc. of 10th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Stressa, Italy, Publ. Zinc Development Association, London, pp. 3-28
- 27-Horstmann, D., 1978a. Reactions Between Iron and Molten Zinc, Publ. Zinc Development Association, London, pp. 3-19.
- 28-Horstmann, D., 1978b. Reactions Between Iron and Molten Zinc, Publ. Zinc Development Association, London, pp. 20-30.
- 29-Horstmann, D. , 1985. Proc. 14th Int. Galvanizing Conf., Munich, Zinc Development Association.
- 30-Kirkbride, A.G. , 1987. Master Thesis, University of Witwatersrand, Johannesburg, South Africa.
- 31-Leroy, V., Emond, C., Cosse, P. and Habraken, L. , 1975. Proc. Seminar on Galvanizing of Silicon Containing Steels, Belgium, International Lead and Zinc Research Organization, New York. pp. 97-119.
- 32-Mackowiak, J. and Short, N.R., 1977. Met.Sci., 11(11), 517-522.
- 33-Mackowiak, J. and Short, N.R., 1976. Corrosion Sci., 16(8), 519-528.
- 34-Metals Handbook, 8th Edition, Vol. 2, American Society For Metals, Metals Park, Ohio, U.S.A., 1967, pp. 498-503.

- 35-Pearce, D.C., 1975, Proc. Seminar on Galvanizing of Silicon Containing Steels, Belgium, International Lead and Zinc Research Organization, New York. pp.32-45
- 36-Pelerin, J., Hoffmann, J. and Leroy, V., 1981. Metall, 35(9), 870-873.
- 37-Pelerin, J., Coustouradis, D. and Foct. J. , 1985. 82(4), 191-198.
- 38-Petter, F. , 1976. Metall, 30, 339-342.
- 39-Perrot, P. and Dauphin, J.Y., 1988. Calphad, 12(1), 33-40.
- 40-Price, G.D.S. and Charles, J.A. , 1973. Journal of The Iron and Steel Institute, (12), 871-874.
- 41-Radeker. W., Peters, F.K. and Friehe, W. , 1961. Proc. of 6th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Interlaken, Publ. Zinc Development Association, London, 1962, pp. 238-262.
- 42-Reumont, G., Dupont, G., Foct, J. and Perrot, P. , 1993. La Rev. de Metallurgie-CIT/Science et Genie des Mteriaux-December, 1682-1690
- 43-Reutner, P.D. and Engell, H.J., 1980. Arch. Eisenhüttenwes., 51(11), 457-462.
- 44-Richard, R.W., 1991. Proc. of 16th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Barcelona, Spain.
- 45-Roberts, C.W. , 1961. Metallurgia, 64(8), 57-66.
- 46-Ruddle, G.E. and Sebisty, J.J. , 1972. Report R 247, Department of Energy, Mines and Resources, Mines Brach, Ottawa, ON, Canada.
- 47-Ruddle, G.E. and Sebisty, J.J. , 1973. Report R 271, Department of Energy, Mines and Resources, Mines Brach, Ottawa, ON, Canada.
- 48-Sandelin, R.W., 1940. Wire and Wire Products, 15(11), 655-676.
- 49-Scheil, E. and Wurst, H., 1937. Z. Metalkde., 29(7), 224-229.
- 50-Schramm, J. , 1936. Z. Metalkde., 28(7), 203-207.
- 51-Schramm, J. , 1937. Z. Metalkde., 29(7), 222-224.
- 52-Sebisty, J.J., and Edwards, J.O. , 1958. Proc. of 5th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Holland and Belgium, Publ. Zinc Development Association, London, pp. 213-240.

- 53-Sebisty, J.J. and Palmer, R.H. , 1961. Proc. of 6th International Conference on Hot-Dip Galvanizing, Interlaken, Publ. Zinc Development Association, London, 1962, pp. 215-237.
- 54-Sebisty, J.J. and Ruddle, G.E., 1975. Proc. Seminar on Galvanizing of Silicon Containing Steels, Belgium, International Lead and Zinc Research Organization, New York. pp. 219-241.
- 54-Sistiaga, J.M. and Vazquez, A.J., 1972. Ann. Gen. Meet., Oslo.
- 55-Sistiaga, J.M. and Vazquez, A.J., 1975. Met.Sci., 9(9), 496-503.
- 56-Sjoukes, F., 1971. Met. Finishing J., 17(10), 238-242.
- 57-Sjoukes, F., 1977. Rep. Gen. Meet. EGGA, Rotterdam.
- 58-Urednicek, M. and Kirkaldy, J.S., 1973. Z. Metalkde., 64(6), 429-427.
- 59-Vaught, L.M. and Schrieber, C.R. , 1964. Mat. Protect., March, 48.
- 60-Vazquez, A.J. and Gonzales, J.J. , 1991. Int. J. of Materials and Product Technology, 6(3), 175-216.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 11 Temmuz 1964

Doğum Yeri Ceyhan

Aldığı Diplomalar:

Lisans 1985, İ.T.Ü., Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği
Bölümü

Yüksek Lisans 1988, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği
Ana Bilim Dalı

Çalıştığı Kurumlar:

Y.T.Ü. 1986-1990, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Mühendisliği
Bölümü, Araştırma Görevlisi

ERDEMİR 1990-devam ediyor, Araştırma ve Geliştirme Müdürlüğü,
Haddehaneler ve Teknik Koordinasyon Baş Mühendisi