

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROLİTİK PARLATMA YÖNTEMİNİN 430
KALİTE PASLANMAZ ÇELİK MALZEMENİN
KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Şebnem AYDOĞAN**

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEMEMÜHENDİSLİĞİ

Programı : SERAMİK

TEMMUZ 2003

**ELEKTROLİTİK PARLATMA YÖNTEMİNİN 430
KALİTE PASLANMAZ ÇELİK MALZEMENİN
KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Şebnem AYDOĞAN
(506991135)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Eylül 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 5 Ağustos 2003**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN
Doç.Dr. Nurhan CANSEVER (Y.T.Ü.)**

Temmuz 2003

ÖNSÖZ

Elektrolitik parlatma işlemi paslanmaz çeliklere dekoratif amaçlı olarak yaygın olarak uygulanmakta ve özellikle ostenitik paslanmaz çelik grubunda yer alan malzemeler için başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Ancak ferritik paslanmaz çeliklerde yöntemin uygulama şartları tam olarak bilinmemektedir. Bu yöntemin uygulandığı malzemenin korozyon direncinde artış sağladığı bilinmesine rağmen literatürde, ferritik paslanmaz çelik grubunda yer alan 430 kalite paslanmaz çeliklerin korozyon direncine elektrolitik parlatma yönteminin etkisi hakkında bir çalışma bulunmamaktadır.

Paslanmaz çelikler arasında en düşük maliyetle elde edilebilen 430 kalite paslanmaz çeliklere, uygulaması ve maliyeti düşük olan bir yöntem olan elektrolitik parlatma işlemi uygulanması ile, 430 kalite paslanmaz çeliklere dekoratifliğin yanısıra yüksek korozyon direnci sağlanması, bu malzemenin yüksek korozyon direnci gerektiren alanlarda kullanımını gündeme getirebilecektir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan, en zor şartlar altında dahi devam etmesi için destek olan ve bana inanan hocam sayın Prof.Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a ve Dr. Feriha Sertçelik BİROL'a, deneylerimin yapılmasına katkıda bulunan Arçelik A.Ş. ATGM Malzeme Laboratuvarı Uzmanı Müge AKAY' a teşekkür ederim. Ayrıca hayatı çekilebilir kılan ATGM 'nin güzel insanları'na, aileme, bulunduğum noktaya gelmeme her yönden katkıda bulunan herkese teşekkürler.

Temmuz, 2003

Şebnem AYDOĞAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. ELEKTROLİTİK PARLATMA	3
2.1. Yöntem ve Mekanizma	7
2.2. Paslanmaz Çeliklerin Elektrolitik Parlatılması	9
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	13
3.1. Hull Hücresi Deneyleri	13
3.2. Elektrolitik Parlatma Deneyleri	14
3.3. Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri	17
4. DENEY SONUÇLARI	19
4.1. Pasivasyon Eğrileri	19
4.2. Oyuklanma Grafikleri	29
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	38
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	42

KISALTMALAR

i_{kr}	: Kritik Akım Yoğunluğu
i_{kor}	: Korozyon Hızı
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
i_p	: Pasivasyon Bölgesi Akım Yoğunluğu
E_{op}	: Oyuklanma Potansiyeli
E_{yp}	: Yeniden Pasifleşme Potansiyeli
EP	: Elektrolitik Parlatma

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Paslanmaz Çelikler için Kullanılan Elektrolitik Parlatma Koşulları	11
Tablo 3.1. Uygulanan Elektrolitik Parlatma İşlem Şartları.....	16
Tablo 4.1. 304 ve 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması.....	24
Tablo 4.2. 304 ve 430 EP Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması.....	25
Tablo 4.3. 430 ve 430 EP Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması.....	26
Tablo 4.4. 304, 430 ve 430 EP Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması	27
Tablo 4.5. 304 ve 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırılması.....	32
Tablo 4.6. 304 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırılması.....	33
Tablo 4.7. 430 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırılması.....	34
Tablo 4.8. 304, 430 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırılması.....	35

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Elektrolitik Parlatma Düzenegi.....	3
Şekil 3.1 : Hull Hücresi	14
Şekil 3.2 : Parlatma Deney Düzeneyi.....	15
Şekil 4.1 : 430 Paslanmaz Çeliğin Tipik Pasivasyon Eğrisi.....	19
Şekil 4.2 : 304 Kalite Paslanmaz Çeliğin Pasivasyon Eğrisi.....	21
Şekil 4.3 : 430 Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Eğrileri.....	22
Şekil 4.4 : Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Eğrileri.....	23
Şekil 4.5 : 304 Kalite Paslanmaz Çelik ile 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Pasivasyon Eğrileri.....	24
Şekil 4.6 : 304 Kalite Paslanmaz Çelik ile Elektrolitik Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Pasivasyon Eğrileri.....	25
Şekil 4.7 : 430 ve Elektrolitik Parlatma Uygulanmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Pasivasyon Eğrileri.....	27
Şekil 4.8 : 430 Kalite, 304 Kalite ve Elektrolitik Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Eğrileri.....	28
Şekil 4.9 : 304 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi.....	30
Şekil 4.10 : 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi.....	31
Şekil 4.11 : Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi.....	32
Şekil 4.12 : 304 ve 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrileri.....	33
Şekil 4.13 : 304 Kalite Paslanmaz Çelik ve Elektrolitik Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrileri.....	34
Şekil 4.14 : 430 kalite ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi.....	35
Şekil 4.15 : 304, 430 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Eğrileri..	36

ELEKTROLİTİK PARLATMA YÖNTEMİNİN 430 KALİTE PASLANMAZ ÇELİK MALZEMENİN KOROZYON DİRENCİNE ETKİSİ

ÖZET

Elektrolitik parlatma, yüzeyleri kısmen pürüzlü metallerden elektrolitik bir banyo içerisinde pürüzlülüğü düşük, parlak ve korozyon direnci yüksek yüzeyler elde etmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Paslanmaz çelikler elektrolitik parlatmanın yaygın uygulandığı metallerin en önemlilerindendir. Endüstride 304 kalite ostenitik paslanmaz çeliklere rahatlıkla uygulanabilmesine rağmen, 430 kalite ferritik paslanmaz çeliklerin elektrolitik yöntemle parlatılmasında tam anlamıyla bir başarı elde edilememiştir. Bu çalışmada uygulama açısından kolay ve düşük maliyetli bir proses olan elektrolitik parlatma işlemi 430 kalite paslanmaz çelik malzemelere uygulanmış, proses şartları ile işlem sonucunun malzemenin korozyon direncine etkisi elektrokimyasal korozyon deneyleriyle araştırılmıştır. Amaç, 430 kalite paslanmaz çeliklere elektrolitik parlatma yöntemi uygulayarak, dekoratif özelliğinin artırılmasının yanısıra yöntemin 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon direncine etkisini ve elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çeliğin korozyona dayanımı daha yüksek olan 304 kalite paslanmaz çelik malzeme yerine kullanılıp kullanılamıyacağını araştırmaktır.

Bu amaçla 430 kalite paslanmaz çelik malzeme için, dekoratiflik özellik sağlayan optimum elektrolitik parlatma koşulları belirlenerek, istenen dekoratifliğin sağlandığı numunelere elektrokimyasal korozyon deneyleri uygulanmış, işlem sonrası 430 kalite

ferritik paslanmazın korozyon direncinde oluşan değişim, paslanmaz çelikler içerisinde korozyona direnç özelliği sebebiyle endüstride kullanılan 304 kalite ostenitik paslanmaz çelik ile anodik polarizasyon ve oyuklanma deneyleri yardımı ile

karşılaştırılmıştır. Uygun elektrokimyasal korozyon deney düzenekleri oluşturularak 304, 430 ve elektrolitik parlatılmış 430 paslanmaz için anodik polarizasyon ve oyuklanma deneyleri yapılmıştır.

Pasivasyon eğrileri değerlendirilmesinde en önemli kriterlerden birisi, kritik akım yoğunluğu değeridir. Bu değerin daha düşük değerlere azalması malzemenin kolay pasifleşebildiğini gösterdiğinden korozyon direncinin de arttığını belirtir. Yapılan deney sonuçlarına göre $600\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mertebesinde olan 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin kritik akım yoğunluğu değeri, elektrolitik parlatma uygulandıktan sonra $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ değerine kadar azalmıştır. Yani, 430 paslanmaz çelik malzemelerin pasivasyon eğrilerinde görülen kritik akım yoğunluğu değerleri, mikro amper mertebesinde nano amper seviyesine azalmıştır.

Elektrolitik parlatma uygulanmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin kritik akım yoğunluğu değeri 304 malzemenin kritik akım yoğunluğu değerine ($5\mu\text{A}/\text{cm}^2$) yakın ve karşılaştırılabilir bir seviyede hesaplanmıştır.

Elektrolitik parlatma öncesinde $600\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olan kritik akım yoğunluğu değeri işlem sonrasında $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pasif akım yoğunluğu işlem öncesinde $2-4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aralığında iken işlem sonrası $0,5-0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aralığında ölçülmüştür. Ayrıca, korozyon potansiyeli $-605,6\text{mV}$ iken işlem sonrasında $-518,3\text{ mV}$, korozyon hızı $-451,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken işlem sonrası $-408,6 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Pasivasyon bölgesinin genişliği parlatma işlemi öncesinde 1692mV iken işlem sonrasında 1900mV değerine yükselmiştir. 304 kalite paslanmaz çelik malzeme için elde edilen kritik akım yoğunluğu $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pasif akım yoğunluğu $0,3-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ aralığında, korozyon potansiyeli -416mV , korozyon hızı $-457,9 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ve pasivasyon bölgesi genişliği değeri 1077mV tur. Değerlerinde ifade ettiği gibi elektrolitik parlatma işlemi 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon direncinde oldukça büyük bir fark meydana getirmektedir. Kritik akım yoğunluğu, korozyon hızı, pasif akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli ve pasivasyon bölgesinin genişliği için elde edilen değerler, 304 kalite paslanmaz çelik malzeme için elde edilen değerlere yakındır.

Üç malzeme için oyuklanma korozyonu değerleri karşılaştırılırsa, elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın oyuklanma potansiyeli, işlem öncesinde 172,7mV işlem sonrasında 263,6mV, yeniden pasifleşme potansiyeli işlem öncesinde -200mV, işlem sonrasında -218,2mV olarak ölçülmüştür. 304 kalite paslanmazın oyuklanma potansiyeli 72,7mV ve yeniden pasifleşme potansiyeli -173mV'tur.

Elektrolitik parlatma uygulanmış 430 malzemenin oyuklanma potansiyeli 304 ve elektrolitik parlatma uygulanmamış 430 malzemeye göre daha pozitif, yeniden pasifleşme potansiyeli ise daha negatiftir. Özetle elektrolitik parlatma uygulanmış 430 kalite paslanmaz çelik malzeme, oyuklanma korozyonuna karşı 304 ve 430 kalite paslanmaz çelik malzemeye göre daha dayanıklı ancak aralık korozyonuna karşı daha az dayanıklıdır.

Elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın 304 kalite paslanmaza alternatif olabilmesi için kullanım alanına da bağlı olarak, elektrokimyasal korozyon deneylerin tuzlu su sisi ve ferriklorür testleri ile de desteklenmesi faydalı olacaktır.

Elektrolitik parlatma işlemi bir yüzey işlemidir. Yüzeyde oluşan kromoksit tabakasının (pasif tabaka) çizilme gibi mekanik hasarlara veya ısı etkisine maruz kalması halinde, aynı korozyon özelliklerini sağlayıp sağlayamayacağı bilinmemektedir. Dolayısıyla, şekilendirme ve/veya kaynak gibi ısı etkisinin söz konusu olduğu işlemler sonrasında da elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın korozyon direncinin elektrokimyasal korozyon deneyleriyle araştırılması gerekir.

THE EFFECT OF ELECTROPOLISHING ON THE CORROSION BEHAVIOUR OF 430 TYPE STAINLESS STEEL

SUMMARY

Electropolishing is a surface finishing method applied to metal surfaces in an electrolytic bath for reducing roughness, giving a decorative appearance and increasing the corrosion resistance. One of the important materials that electropolishing is applied to is the stainless steels. Electropolishing of 304 type stainless steel gives good surface finishing in industry, but 430 type of electropolishing couldn't have been accomplished.

In this study, electropolishing which is an easy to apply and economic process, has been applied to 430 type stainless steel and the effect of electropolishing on both process conditions and the corrosion behavior has been investigated by using electrochemical corrosion tests. The aim of this study is to increase the corrosion resistance of 430 type stainless steel by electropolishing and to define whether electropolished 430 type stainless steel can be used as an alternative material to 304 type stainless steel. For this purpose, the optimum electropolishing conditions have been determined and the corrosion resistance of electropolished 430 type stainless steel samples, which the required decorative appearance have been provided, have been investigated by electrochemical corrosion test. The experiment results evaluated comparative to the corrosion test results of 304 type stainless steel. The passivation and cyclic curves have been obtained for 3 types of stainless steel (430, 304 and electropolished 430 type) and compared with their each other.

The most important criteria in determining the corrosion behavior by using passivation curves is the critical current density. As this value goes through the negative side, the corrosion resistance of the material increases. According to experiment results the critical current density of the 430 stainless steel at $-600\mu\text{A}/\text{cm}^2$, decreased to $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ after electropolishing. That means the value of critical current density in micro ampere degree has been decreased to nanoampere

degree. Also calculated critical current density of the electropolished 430 is competitive with the critical current density of the 304 type stainless steel ($5\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

The other important values that define the corrosion behaviour are; Passive current density value is $2\text{--}4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ before electropolishing and $0,5\text{--}0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ after electropolishing, corrosion potential value is $-605,6\text{mV}$ and $-518,3\text{mV}$ after electropolishing, corrosion rate value is $-451,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $-408,6 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ after electropolishing. Also the passivation region width value is 1692mV before the electropolishing and 1900mV after electropolishing. The critical values calculated for the 304 stainless steel are; Passive current density value is $0,3\text{--}5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, corrosion potential value is -416mV , corrosion rate value is $-457,9 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and finally the passive region width is 1077mV . As it can be seen from the calculated values, electropolishing causes a big difference on the corrosion behavior of 430 stainless steel. Critical current density, corrosion current, passive current density, corrosion potential and passive region width values are also competitive with the values obtained from the passivation curves of 304 stainless.

If these three types of material are compared to their pitting corrosion resistant; The pitting potential of 430 stainless steel is $172,7\text{mV}$ before electropolishing and $263,6\text{mV}$ after electropolishing, while its repassivation potential is -200mV before electropolishing and $-218,2\text{mV}$ after electropolishing. The pitting potential of 304 type stainless steel is $72,7\text{mV}$ and the repassivation potential is -173mV .

The pitting potential value of electropolished 430 stainless is more positive than the pitting potential of 430 and 304 stainless steel while the repassivation potential of electropolished 430 is more negative than the repassivation potential of 430 and 304 stainless. That means, the electropolished 430 stainless is more resistant to pitting corrosion but less resistant to crevice corrosion than 430 and 304 type stainless steel.

It will be useful to support these electrochemical corrosion tests with the experiments like salt fog and ferric chloride tests depending upon the working area, in order to use electropolished 430 stainless as an alternative material to 304 stainless steel.

Electropolishing is a finishing treatment. It is not certain that the corrosion behaviour of the electropolished material is stable in case of mechanical damages like scratch or heat treatments that effects the chromium oxide film layer on surface. Therefore, corrosion behaviour of electropolished 430 stainless should be

investigated by the electrochemical corrosion test after the treatments like welding or shaping.

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Elektrolitik parlatma, yüzeyleri kısmen pürüzlü metallere elektrolitik bir banyo içerisinde pürüzlülüğü düşük, parlak ve korozyon direnci yüksek yüzeyler elde etmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Metal yüzeyinin uygun bir elektrolit içine daldırılarak doğru akım geçirilmesi şeklinde uygulanır. Parlatılacak numune anottur(+), katot olarak paslanmaz çelik, kurşun ya da bakır kullanılır.

Diğer parlatma yöntemlerine kıyasla elektrolitik parlatma metal yüzeyinde gerilmelere ya da deformasyona sebep olmaz. Paslanmaz çelikler elektrolitik parlatmanın yaygın uygulandığı metallerin en önemlilerindendir. Endüstride 304 kalite austenitik paslanmaz çeliklere rahatlıkla uygulanabilmesine rağmen, 430 kalite ferritik paslanmaz çeliklerin elektrolitik yöntemle parlatılmasında tam anlamıyla bir başarı elde edilememiştir.

Elektrolitik parlatmanın sağladığı avantajlar şu şekilde özetlenebilir:

- Temiz ve uniform bir yüzey elde edilir.
- Metal yüzeyine parlak ve dekoratif görünüm verir.
- Metal yüzeyinde oluşan kimyasal bağlı oksit tabakası (pasif film) yüksek korozyon direnci verir.
- Pasif tabakada krom / demir oranı artırılabilir.
- Yüzey üzerinde bakteri oluşmasını önler.

Çok sayıdaki avantajları sayesinde bu yöntem, tıp, yüzey temizleme, bıçak üretimi gibi pek çok alanda uygulamaktadır.

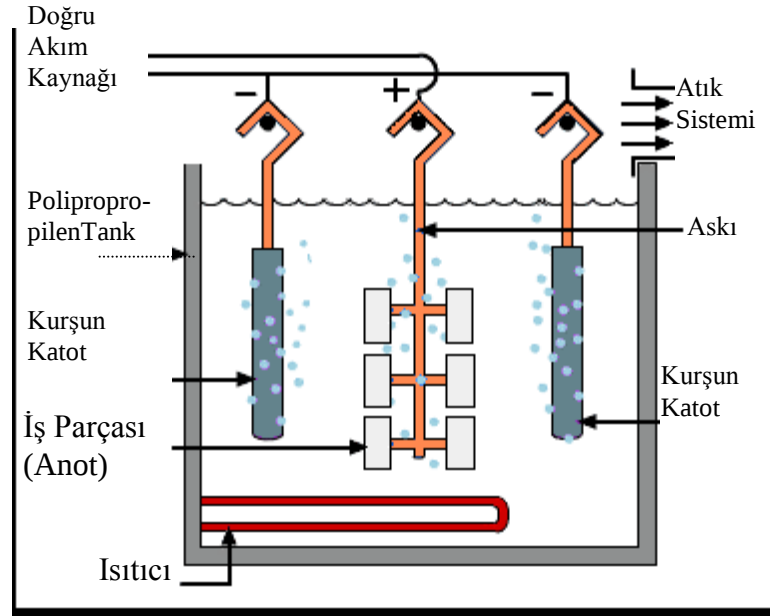
Bu çalışmanın amacı, 430 kalite paslanmaz çeliklere elektrolitik parlatma yöntemi uygulayarak, dekoratif özelliğinin artırılmasının yanısıra yöntemin 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon direncine etkisini ve elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çeliğin korozyona dayanımı daha yüksek olan 304 kalite paslanmaz çelik malzeme yerine kullanılıp kullanılamıyacağını araştırmaktır.

Bu çalışmada uygulama açısından kolay ve dşşk maliyetli bir proses olan elektrolitik parlatma işlemi 430 kalite paslanmaz elik malzemelere uygulanmış, proses şartları ile işlem sonucunun malzemenin korozyon direncine etkisi elektrokimyasal korozyon deneyleriyle araştırılmıştır.

Korozyon deneyleri sonucu elde edilen pasivasyon eğrilerine göre, elektrolitik parlatma işlemi ile 430 kalite paslanmaz elik malzeme, korozyon dayanımı açısından 304 kalite paslanmaz elik malzeme yerine kullanılabilir bir hale gelip gelemeyeceği incelenmiştir.

2. ELEKTROLİTİK PARLATMA

Elektrolitik parlatma iyonik bir çözelti içerisinde elektriksel gerilim ve akım uygulamak suretiyle numune yüzeyinden metal çözme işlemidir. Elektrolitik kaplamanın tersi olarak tanımlanan bu proseste bir kaplama tankı, doğru akım kaynağı, anot ve katot parçalar bulunur. Elektrolitik kaplama işleminin tersine bu proseste çalışılan yüzey doğru akım kaynağının (+) ucuna bağlanarak anot haline getirilir. Eksi uçlar ise katota bağlanmaktadır. Akım ve voltaj değerleri ile sıcaklık numune için uygun olan değerlere sabitlenerek parça tanka yerleştirilir ve akım uygulanır. Yeterli süre işleme devam edildikten sonra parça yüzeyinde kalın bir film tabakası oluşur. Parça tank dışına alınır ve saf su yıkama banyosuna daldırma suretiyle, yüzeyindeki anot filmi yıkanır. Şekil 1 'de tipik bir elektrolitik parlatma prosesi görülmektedir.



Şekil 2.1 Elektrolitik Parlatma Düzenneği

Bu teknoloji ile alüminyum alaşımları, berilyum-bakır alaşımları, pirinç, bronz, bakır, hastelloy alaşımı, altın, monel metali, nikel, çelikler titanyum ve paslanmaz

Çelikler gibi metal malzemeler elektrolitik olarak parlatılabilir. Elektrolitik parlatma yönteminin avantajları sıralanırsa;

- Korozyon Direnci; Süper pasivasyon olarak da adlandırılan elektrolitik parlatma yüzeyde bulunan empüriteleri temizleyerek homojen bir yüzey elde edilmesini sağlar. Ayrıca paslanmaz çeliklerde yüzeydeki krom-demir oksit oranı arttırıldığından korozyon direnci işlem görmemiş parçalara göre dört ya da beş kat artar.
- Düşük Yüzey pürüzlülüğü
- Dekoratif zellik; Yöntemin en çok kullanıldığı alanlardan bir tanesi numuneye parlak görünüm kazandırarak daha dekoratif hale getirmektir. Kaynak bölgelerindeki hatalar ve yüzeydeki çizikler giderilir.
- apak alma (Deburring); Grift parçaların mekanik olarak temizlenmesi zordur. Elektrolitik parlatma bu tür problemlerde en ucuz ve kolay yöntem olarak avantaj sağlar.
- Hijyenik yüzey; Yapıda bulunan hidrojen giderildiğinden bakterilerin yaşamasına imkan verilen ortam giderilerek hijyen sağlanır.
- Dayanım, Yüzeyde bulunan ve gerilim konsantrasyonu oluşturan çatlaklar giderildiğinden numunenin yorulma dayanımı arttırılmış olur.
- Mikroboyutta çalışabilme: 2.5 µm toleransla parçanın mikro düzeyde boyutlandırılmasına imkan verir.

Uygun metal ile uygun çözelti, sıcaklık, akım yoğunluğu değerleri seçildiğinde elektrolitik parlatma kimyasal olarak temiz ve parlak bir yüzey sağlamaktadır. Mekanik parlatmanın tersine, bu işlemde metalin yüzeyinden, metal çözünmesi sağlandığından metal işleme prosesleri sonucu yüzeyde kalan inklüzyonlar giderilir. Elektrolitik olarak parlatılmış bir yüzey, mekanik parlatmanın aksine daha pasif ve korozyona direnci açısından daha üstündür.

Elektrolitik parlatma işlemi ile yüzeyde mikro ve makro düzeyde przllkler tercihli olarak giderilir. Mikro düzeydeki pürüzlülüklerin giderilmesi ile yüzey bir çeşit dzleştirilirken parlaklık kazanır. Yüzeyde bulunan çıkıntılar, düz bölgelere göre daha hızlı bir şekilde giderilir. Bu şekilde gerçekleştirilen apak alma işlemi elektrolitik parlatmanın en çok uygulandığı bir alandır. Yüzey pürüzlülüğünün

yüksek kalitede elde edilmesi bu yöntemi özellikle gıda sektöründe önemli hale getirmektedir.

Elektrolitik parlatma karmaşık şekilli parçaların parlatılması için son derece kullanışlı bir yöntemdir. Çünkü işlem, çözeltinin temas ettiği tüm yüzeylerde gerçekleşir. Mekanik yöntemle parlatılamayan grift şekilli parçalar uygun akım yoğunluğu ile etkili bir şekilde parlatılabilir.

Yöntemin bir diğer avantajı ise düşük maliyet ile yapılabilmesidir. Kullanılan çözelti, katkı maddeleri, akım yoğunluğuna bağlı olarak harcanan enerji miktarı ve işlem süresi yöntemin maliyetine etki eden parametrelerdir. Ayrıca parlatma öncesi yapılması gereken yüzey temizleme işlemlerinin maliyeti de toplam maliyete eklenmelidir.

Bir çok metale elektrolitik parlatma işlemi uygulanabilir. Genel olarak, homojen ve ince tane yapılı metal ve alaşımlar için daha başarılı sonuçlar elde edilir. Örneğin, yapılarında nikel bulunan 300 serisi paslanmaz çelikler elektrolitik parlatma işlemi için son derece uygundur ve ticari uygulamaları vardır.

Yüksek kaliteli alüminyum, pirinç ve bakır alaşımları için de elektrolitik parlatma işlemi aynı şekilde başarıyla uygulanmaktadır. Nikel-gümüş alaşımları ve diğer nikel alaşımları ince taneli yapıya sahip olup, elektrolitik parlatma işlemi için uygundur.

Karbon çelikleri için elektrolitik parlatma sonrası parlak bir yüzey elde edilmektedir. Karbon çelikleri için elektrolitik parlatmanın ticari uygulamaları, kaplama öncesi yüzey hazırlama ve çapak alma ile sınırlıdır. Ayrıca, yüzey gerilimini azaltmak, yüzey sürtünme katsayısını düşürmek, istenen parça boyutlarını sağlamak amaçlı mühendislik uygulamaları yapılmaktadır.

Silisyum, fosfor ve kalay içeren alaşımlarda elektrolitik parlatma işlemi temiz bir yüzey elde edilmesini sağlamasına rağmen, parlaklık açısından başarılı sonuçlar vermemektedir. Kadmiyum, kurşun, kalay ve çinko alaşımlarında bu yöntemin ticari uygulamaları yaygın değildir. Altın ve gümüş alaşımları belirli bir seviyeye kadar mekanik parlatma yerine elektrolitik olarak parlatılabilir. Titanyum ve tungsten alaşımlarında da elektrolitik parlatmanın sınırlı uygulamaları bulunmaktadır.

Elektrolitik parlatma için kullanılan çözeltiler genellikle mineral asit karışımlarıdır ve bu çözeltilerle yüksek sıcaklıklarda çalışılabilir. Kullanılan çözelti tankları,

duruluma tankları, mevcut kaplamalar kullanılan elektrolite dayanıklı olmalıdır. Kurşun astarlı çelik tanklar, sülfürik, fosforik veya kromik asit bazlı elektrolitlerin kullanımında uzun ömürlüdür. Ancak bu tür tankların kullanımında iletken özellikleri sebebiyle kaçak akımların olabileceği unutulmamalıdır. Kaçak akımlar, akım dağılımının homojen gerçekleşmemesine sebep olurlar.

Çelik tanklar polietilen, polipropilen, fiberglas, polivinil klorür malzeme ile astarlandırıldığı takdirde elektrolitik parlatma tankı olarak kullanılabilir. Yinede tank seçiminde kullanılan parlatma çözeltisine uygunluk ile uygulanan sıcaklık değerinde uzun süre kullanım göz önünde bulundurulmalıdır. Öte yandan, kullanılan parlatma çözeltisi kaynaklanmış parçaların kaynak bölgelerinde etkili olarak çatlamalara sebep olabilir. 316 serisi paslanmaz çelik tanklar bazı çözeltilerde üstün servis koşulları sağlayabilir. Ancak kaçak akımların varlığı paslanmaz çelik tankın da parlatılmasına ve kısa sürede çözünmesine sebep olur.

Kurşun bazlı katot kullanımı bir çok elektrolit çözeltisinde uzun süreli servis sağlar. Bakır veya paslanmaz çelik katotlar da bazı sistemlerde kullanılabilir. Bakır katotlar kromik asit içeren elektrolitlerde kullanılmamalıdır. Katot alanının anot alanına oranı 2:1 veya 3:1 olmalıdır.

Isıtıcı ve soğutucu üniteler de parlatma çözeltisine uygun malzemelerden seçilmelidir. Teflon malzeme pahalı olmasına rağmen üstün kullanım özellikleri sağlar. Kuartz elektrikli daldırma ısıtıcıları çözeltinin ısıtılması için kullanılabilir. Daldırılmalı ısıtıcılar termostat ve zaman ayarlı olmalıdır. Böylece enerji tasarrufu sağlanarak maliyette artış önlenir. Termostat kontrolü için kullanılan sensörler teflon kaplı olmalıdır.

İşlem sonrası yüzeyde kalan asitleri temizlemek üzere yapılan yüzey temizleme işlemi tankları için polietilen, polipropilen veya fiberglas malzeme kullanımı uygundur. Yüzey temizleme işlemlerinin 3 aşamada yapılması iş parçalarından elektrolitik parlatma çözeltisinin giderilmesinde daha etkili olacaktır.

Her türlü yüzey işleminde olduğu gibi etkili bir elektrolitik parlatma için iyi bir yüzey hazırlama işlemi gerekmektedir. Buharlaştırma veya alkali temizleme gibi geleneksel yüzey temizleme yöntemleri kullanılabilir.

Elektrolitik parlatma sırasında anot malzeme çözeti içerisinde çözünmektedir. Banyo kullanım süresi arttıkça, çözeltideki öetal miktarında ve çözeltinin elektriksel

direncinde artış meydana gelir. Aynı zamanda elektrolitin asitlik derecesi düşer ve oksitleyiciler veya katkı maddesi miktarları azalır. Elektrolitin cinsine bağlı olarak çözelti içinde metal doymuşluğuna ulaşıldığında, yüzeyin kalitesinde düşüş meydana gelir, banyoda tortular oluşmaya başlar. Banyo çözeltisinin düzenli olarak analiz edilmesi elektrolitik parlatma işleminin istenen kalitede yapılması için gereklidir. Banyo asitlik değeri, çözünen metal miktarı, asit oranları periyodik olarak kontrol edilmelidir.

Elektrolitik kaplamanın aksine, elektrolitik parlatma işleminde çözeltiye sürekli olarak metal iyonu verilmektedir. Banyodan iyi sonuçlar elde edilebilmesi için metal konsantrasyonunun belirli bir seviyenin altında olması gerekmektedir. Bu üç şekilde sağlanabilir. Birincisi, çözelti daha önceden belirlenen bir metal konsantrasyonuna ulaştığında çözeltinin bir kısmının boşaltılarak yenisiyle değiştirilmesidir. İkincisi, düşük kalitede yüzeyler elde edilene kadar banyo çalıştırılır ve tamamı değiştirilir. Üçüncü yöntem ise mümkünse banyo çamurlarının periyodik olarak alınmasıdır. Birinci yöntem kolay olmasına rağmen kimyasal maliyetleri yüksektir. Kesin sonuçlar verir ve diğer yöntemlere göre daha az laboratuvar çalışması gerektirir.

Elektrolitik parlatma yönteminin bir çok avantajına rağmen dezavantajları da bulunmaktadır. Yöntemin dezavantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Tüm metallere uygulanamaz
- Yüksek akım yoğunluğu gerektirir.
- Yüzeyden metal çözüme gerçekleştiği için çalışılan parçanın boyutlarında değişim meydana gelebilir, malzeme kaybı gözönünde bulundurulmalıdır.
- Atık çözeltiler için arıtma tesisi gereklidir, bu prosese ek maliyet getirir.

2.1. Yöntem ve Mekanizma

Yüksek maliyetli prosesler gerektirmeyen bu yöntem doğru şartlar altında gerçekleştirildiğinde üstün yüzey özellikleri sağlamaktadır. Bu özelliklerden öncelikli olanı düşük yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzey pürüzlülüğünün minimuma indirilmesi (smoothing) metalin tane sınırlarında gerçekleşen “Teorik olarak, makro düzgünleştirme kinetik açıdan homojen bir yüzeyde oluşan “düzleme (levelling)” tabir edilen reaksiyon sonucu sağlanır. Tane sınırlarında gerçekleşen bu reaksiyonla gerilme çatlamalarının olduğu bölgeler giderilir.

Yüzey parlaklığı, yüzey pürüzlülüğünün ortadan kaldırılması sağlanır. Landolt [1] anodik düzleme (yüzeydeki yükselti bölgelerinin elektrik akımıyla bir çeşit törpülenerek giderilmesi ve yüzeyin düzleştirilmesi) ve anodik parlaklık terimlerini, “makrodüzgünleştirme (makrosmoothing)” ve “mikrodüzgünleştirme (microsmoothing)” olarak tanımlamıştır. Makrodüzgünleştirme, yüzey profilindeki piklerde akım doğrularının yoğunlaşması ile sonuçlanır ve bölgesel olarak yüksek oranda bir çözünmeyi ifade eder. Mikrodüzgünleştirme ise çözünme işlemi sırasında, kristal düzlemlerinin yönlenmesinden ve yüzey hatalarından kaynaklanır. Bu yüzden teorik olarak tanımlanması, kristal düzlemlerinden atom ayrılmasına sebep olan mekanizmaları ve pasivasyon davranışının yüzey kinetiğinin bilinmesi ile mümkündür. Pratikte mikrodüzgünleştirme olmadan makrodüzgünleştirme elde edilebilmektedir. Makrodüzgünleştirme miktarı, yüzeyin pürüzlülük miktarına ve yüzeydeki piklerin çözünme miktarına bağlıdır. Yüzey profilindeki akım dağılımı ile ifade edildiğinden, hem geometrik hem de hidrodinamik içeren elektrokimyasal parametrelere bağlıdır. Makrodüzgünleştirme oranı ilk olarak Edwards tarafından çalışılmıştır. Landolt’a [1] göre makrodüzgünleştirme, birincil akım dağılımında en üst seviyede gerçekleşir. Ancak geometrik sebepler sonucu çalışılan yüzeyde düzleme (*levelling*) bölgesel akım yoğunluğu uniform olduğunda, geometrik düzleme olarak adlandırılan durumda dahi gerçekleşmektedir.

Konsantrasyon fazla voltajı varlığında iki durum göz önünde bulundurulmalıdır. Limit akım yoğunluğunun altında hem kütle transferi hem de potansiyel dağılımı yüzey profilindeki akım dağılımını dolayısıyla da düzleme hızını etkiler. Limit akım değerinde, akım dağılımı kütle transferi ile gerçekleşir.

Üç adet muhtemel kütle transferi mekanizması vardır. Tuz çökmesi mekanizması, anottan çözeltiye karışan çözünen metal katyonlarının sınırlı difüzyonu şeklinde meydana gelir. Limit akım değerinde anotta ince bir tuz çözeltisi oluşur ve çözeltiye geçen çözünen metal katyon konsantrasyonu yüzey konsantrasyonuna eşittir. Elektronötralizasyonun sağlanması için elektrolit içindeki anyonların anodik difüzyon tabakasında toplanır.

İkinci mekanizma, metal iyonu ile kompleks iyon oluşturan anyonların, reaksiyon hızını sınırlayan yüzeye yayınması ile ilintilidir. Üçüncü ve son mekanizma ise hidrate metal iyon oluşumuna neden olan ve çözeltiden anot yüzeyine taşınması ile reaksiyon hızının kontrollu olduğu suyun yayınmasıdır. İkinci ve üçüncü

mekanizmalarda reaksiyon hızını kontrol eden parçaların yüzey konsantrasyonu limit akım değerinde sıfırdır. Anotta gerçek konsantrasyon profili, çözünme ve birleşme reaksiyonları sonucu oluşan maddelerin varlığı ile viskozite değişimi sebebiyle daha karmaşıktır.

Bir metal kristali, aktif bölgede çözündüğünde, verilen potansiyel değerindeki çözünme hızı yönlenmeye bağlıdır. Örneğin, yüzey merkezli kübik yapıya sahip bakır kristalinde, [100] düzleminde en düşük, [111] düzleminde en yüksek çözünme hızına sahiptir. Çözünme uğrayan küresel tek bakır kristali [111] düzlemine paralel olan düz kenarları ile oktahedron yapıya dönüşür. Buradaki davranış, klasik kristal büyümesi ve çözünmesi teorisi ile açıklanır. Oluşan yüzey morfolojisi çekirdeklenme hızına bağlıdır. [1]

Katodik metal birikiminde parlak bir görünüm uygun inhibitörlerin ilave edilmesi ile sağlanır. Diğer taraftan anodik parlatma genellikle yüzey filmlerinin oluşumuna bağlıdır. Çözünen yüzeyde oluşan filmin “çözeltideki anyonlarla kirlenmiş katı bir film” den mi yoksa “yüksek oranda viskoz bir hidrate ve suda çözünen” film den mi oluştuğu konusunda fikir birliği yoktur. Elektrolitik parlatma koşullarında oluşan yüzey filmlerinin özellikleri potansiyele bağlıdır. Bu tuz filminin mikrodüzgünleştirmede kesin bir rol oynayıp oynamadığı hala açık değildir.

Özetle, günümüzde elektrolitik parlatmanın nasıl geliştiği ve ona etki eden faktörlerle ilgili bilgilerimiz her geçen gün artmakta ise de daha teorik temellerden giderek bir elektrokimyasal parlatma çözelti tasarlama aşamasına gelinmemiştir.

2.2. Paslanmaz Çeliklerin Elektrolitik Parlatılması

Ferritik kromlu paslanmaz çelikler endüstride yaygın bir kullanım alanına sahiptir. İçeriğindeki alaşım elementlerinin özellikle karbonun miktarına bağlı olarak %16-30 krom içerirler, manyetikler, tokluk/süneklik değerleri yüksektir. Bu tür çelikler pahalı ve stratejik bir element olan nikel içermemeleri sebebiyle krom-nikelli ostenitik 300 serisi paslanmaz çeliklerden daha ekonomiktir. Ayrıca, gerilmeli korozyon çatlamlarında ostenitik paslanmazlara göre daha dirençlidir. Daha yüksek akma mukavemeti göstermeleri ostenitik paslanmazlara karşı diğer bir avantajlarıdır.

Ferritik paslanmaz çelikler üstün özellikleri ve ekonomik olmaları sebebiyle otomotiv endüstrisi, cihaz yapımı, mutfak ve ev aletleri, kimya ve petro-kimya endüstrisi, buhar kazanları, iç ve dış mimari gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Ferritik paslanmaz çelikler bileşimlerinde, korozyon direncini sağlayan yeterli miktarda krom ve kromla birlikte yüksek sıcaklıklarda ostenit oluşumunu önleyici alüminyum, niyobyum, molibden ve titanyum gibi ferrit dengeleyici elementler içerir. En yaygın kullanılan ferritik paslanmaz çelik tipi 430 kalite paslanmaz çeliktir.

Ostenitik paslanmaz çelikler, bileşiminde korozyona karşı krom ve ostenitik bir yapı sağlamak amacıyla nikel bulunan, oda sıcaklığında manyetik olmayan paslanmaz çelik türüdür. 304 kalite paslanmaz çelik korozyon direnci ve iyi şekillendirilme kabiliyeti bakımından ostenitik paslanmazlar içerisinde en çok kullanılan türdür. Genellikle nemli ortamlarda kullanılırlar. Artan krom ve molibden içerikleri koroziv çözeltilere karşı korozyon dirençlerini artırır. Yüksek nikel içeriği gerilmeli korozyon çatlamasına karşı riski azaltır. Krom ve molibden ilavesi, genel korozyona, oyuklanma ve aralık korozyonuna direnci artırır.

Paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatılması endüstride geniş şekilde uygulanan bir prosestir. Burada amaç, genellikle dekoratif görünüm, parça boyutlarını ayarlamak ve çapak almaktır. Bu malzemelerin elektrolitik parlatılmasında genel olarak fosforik asit bazlı elektrolitler kullanılır ancak optimum koşullar tanımlanmamıştır. Elektrolitik parlatma koşullarında demir ve alaşımlarının anodik davranışıyla ilgili olarak literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır. Datta ve Vercruysse [2] fosforik asit ve fosforik asit-sülfürik asit çözeltisi içinde çelik malzeme için anodik polarizasyon eğrilerini elde etmiştir. Anodik pasivasyon bu çözeltiler içerisinde incelenmiş ve pasivasyon akımının elektrolitin bileşimine bağlı olduğu görülmüştür. Sülfürik asit ilave edilmiş fosforik asit çözeltisi, tek başına fosforik asit kullanımından daha başarılı sonuçlar vermiştir.

Endüstride paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatılmasında fosforik asit - sülfürik asit karışımı çözeltiler kullanılır. Ancak paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatma mekanizması hakkında çok az bilgi mevcuttur. Paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatılmasının transpasif bölgede gerçekleştiği ve kütle transferi kontrollü olduğu düşünülmektedir. [2]

Bütün kütle transferi kontrollü mekanizmaların tüm parlatma sistemlerinde etkin olmasına rağmen, transfer olan parçalar sistemden sisteme değişebilir. Burada üç farklı maddenin transferi söz konusudur; Anodik olarak oluşan metal iyonları, anyonlar ve su molekülleri.

Elektrolitik parlatma işleminin en başarılı sonuç verdiği paslanmaz çelik malzeme 300 grubudur. 400 serisi ferritik paslanmaz çeliklerde elektrolitik parlatma, çapak alma, yüzey temizleme ve pasivasyon amaçlı gerçekleştirilir. Elektrolitik parlatma paslanmaz çelik yüzeyinde kromoksit filmi oluşmasını sağlamaktadır. Tablo 1.1’de paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatmasında en çok bilinen şartlar verilmiştir.

Tablo 1.1 Paslanmaz Çelikler için Kullanılan Elektrolitik Parlatma Koşulları [3]

Çözelti	Bileşim	Sıcaklık
Fosforik Asit Sülfürik Asit	%40-65 %15-45	45-80°C 10-18 volt 5-50 A/dm ²
Fosforik Asit Sülfürik Asit Organik Katkı Maddesi	%30-65 %15-55 %2,5-15	45-80°C 6-18 volt 5-50 A/dm ²
Fosforik Asit Sülfürik Asit Glikolik Asit	%0-40 %15-55 %10-30	45-85°C 6-18 volt 5-50 A/dm ²

Paslanmaz eliklerin elektrolitik parlatılması sırasında yüzeyden demir ve nikel (304 için) işlem süresine bağlı olarak 20-30 angstrom mertebesinde giderilmektedir. Sonuç metal yüzeyinde oluşan krom oksihidroksit film tabakasıdır. Oluşan bu film sayesinde yüzey pasif hale getirilmektedir. 304 paslanmazın elektrolitik parlatmasında 430 ve 400 serisine göre daha başarılı olmasının sebebi, 304 yapısında nikelin varlığıdır. Çözeltide nikel ve demir iyonlarının varlığı limit akım yoğunluğunu dşurmektedir [4].

Elektrolitik parlatma paslanmaz çeliklerde, elde edilebilecek en yoğun ve kararlı pasif film tabakasının oluşmasını sağlar. Bu sebeple, paslanmaz elik yüzeyinde koruyuculuk sağlayan kromoksit filminin sürekliliğini sağlayan bir yöntemdir.

Paslanmaz eliklerin elektrolitik yöntemle parlatılması için parlatma şartları ASTM ASTM B 912-00 `Standart Specification for Passivation of Stainless Steels Using ElectroPolishing` standardında %50 fosforik, %50 sülfürik asit çözeltisi, 15 amp/dm² akım yoğunluğu, 75°C ve 2-4 dakika süre olarak belirtilmiştir [5].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

430 kalite paslanmaz çelik numuneler ile 304 kalite paslanmaz çelik numuneler iki farklı katkı maddesi (glikolik asit ve potasyumbikromat) içeren elektrolitik parlatma çözeltileri kullanılarak parlatılmış ve parlatılan ve parlatılmayan numunelerin, potansiyostat ile pasivasyon eğrileri elde edilmiş ve korozyon özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kullanılan 304 ve 430 kalite paslanmaz çelik malzemelerin bileşimleri şöyledir;

304 kalite paslanmaz çelik bileşimi; % 0,07 C, %17-19 Cr, % 5-10,5 Ni

430 kalite paslanmaz çelik bileşimi ; % 0,08C, % 15,5-17,5 Cr

Elektrolitik parlatma işlemi öncesinde, katkı maddesi ilavesiz, fosforik asit/ sülfürik asit karışımı kullanılarak, paslanmaz çeliklerde tipik Hull hücresi panelleri elde edilmiştir [6].

Hull hücresi deneylerinde, paslanmaz çelik malzemenin elektrolitik parlatma çözeltisi içindeki davranışı, literatür ve standartlarda belirtilen fosforik asit/ sülfürik asit karışımı çözeltinin paslanmaz çelik malzemelerin elektrolitik parlatmasında etkili olup olmadığını görmek amaçlanmıştır. Bu yüzden Hull Hücresi deneylerinde katkı maddesi ilavesi yapılmamıştır.

Paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatılmasının fosforik ve sülfürik asit karışımı çözeltiler içerisinde gerçekleştiği yapılan literatür araştırmalarından tesbit edilmiştir. Elektrolitik parlatma sırasında kullanılan katkı maddeleri literatürden yola çıkılarak tesbit edilmiş ve temin edilmesi en kolay ekonomik olan katkı maddeleri deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir [1,5, 7-10].

3.1. Hull Hücresi Deneyleri

Hull hücresi testi, kaplama banyolarında analitik kontroller ile tespit edilmesi zor ve masraflı parlaticı, düzleyici, gerilim giderici, ıslatıcı gibi organik katkı maddelerinin banyo içindeki durumunu belirlemek üzere yapılmaktadır.

Bu test, DIN 957 standartıyla belirlenmiş olup, yamuk tabanlı polipropilen veya cam malzemeden yapılan bir hücre içerisinde yapılmaktadır. Şekil 3.1’ de görülen Hull hücresi, polipropilen malzemeden yapılmış ve 500ml hacme sahiptir. Test plakaları 38° ‘lik bir açıyla yüzeye yerleştirilmiştir.

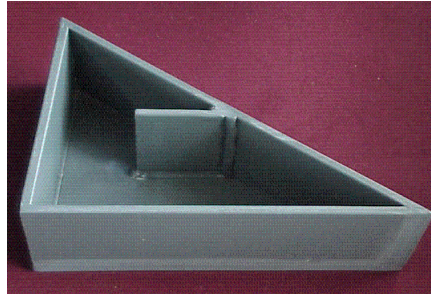
Hull hücresi tetsleri ile,

- Banyonun çalışması gereken akım yoğunluğu aralığı,
- Banyo çalışma sıcaklığı tespit edilmiştir.

Hull hücresi testlerinde 2:1 oranında H_3PO_4 ve H_2SO_4 karışımı kullanılmıştır.

Bu bileşimde ki çözelti ile elektrolitik parlatma işleminin gerçekleşmesi için, başlangıçta çözelti içinde ağırlıkça min.%0.5 oranında demir bulunması ile çözeltiye iki ana bileşenin haricinde organik asit ilavesi gerekmektedir.

Paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatması yüksek akım yoğunluğu ve sıcaklık değerlerinde gerçekleşir.



Şekil 3.1 Hull Hücresi

3.2. Elektrolitik Parlatma Deneyleri

Hull hücresi testleriyle elde edilen değerlere göre elektrolitik parlatma işlemi denemelerine bir litre hacimli beherde devam edilmiştir. Elektrolitik parlatma çözeltisinin ısı kontrolü, ısıtma-sogutma işlemini beraber yürütebilen, termostat kontrollü Şekil 3.2’ de görülen cihaz kullanılarak yapılmıştır. Doğru akım, 0-50 amper aralığında akım uygulayabilen bir doğru akım cihazı ile sağlanmıştır.



Şekil 3.2 Parlatma Deney Düzeneği

Kullanılan elektrolitik parlatma çözeltisi, fosforik ve sülfirik asit karışımı bazlıdır. Fosforik ve sülfirik asit karışım oranları, ilave edilecek organik asit türü ve miktarı, akım yoğunluğu ve sıcaklık parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenmesi için farklı organik asit, akım yoğunluğu ve sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır.

Katkı maddesi olarak glikolik asit ve potasyum bikromat litrede 10, 50 ve 100 gram olarak farklı oranlarda denenmiştir. Katkı maddesi ilavesi olmadan ve Glikolik asit katkılı çözeltilerle yapılan parlatma sonucu, 430 kalite paslanmaz çelik numunelerde istenilen şekilde yüzey parlaklığı sağlanamamıştır. Aynı zamanda glikolik asidin pahalı bir kimyasal olması nedeniyle çalışmalara potasyumbikromat kullanılarak devam edilmiştir.

Potasyumbikromat katkılı çözeltide elde edilen elektrolitik parlatma sonucu dekoratif olarak, potasyumbikromat'ın düşük (litrede 10-50 gram) oranlarında dahi olumlu sonuç vermektedir. Ancak düşük oranlarda kullanılması halinde 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon direncinde aynı artış gözlenmemiştir.

Elektrolitik parlatma işlemi yüksek akım yoğunluğu ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Elektrolitik parlatma deneylerinde literatür araştırması ve Hull hücresi deneyleri ile 430 kalite ferritik paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatmasının yüksek akım yoğunluğu ve yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleştiği tesbit edilmiştir. Hull hücresi testleriyle 50 ila 100 amper/dm² olarak tesbit edilen akım yoğunluğu aralığında çalışılmıştır

Deneylere yine literatür bilgilerine dayanarak 90°C çalışma sıcaklığı ile başlanmıştır. Deneyler sırasında da bu sıcaklık değerinin altındaki sıcaklık değerlerinde, numunede metal çözünme işleminin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

Elektrolitik parlatma süresince, çözelti sıcaklığı, uygulanan akım yoğunluğu ve süreye bağlı olarak numune yüzeyinde 120°C ye ulaşmaktadır. Sürenin 5 dakikadan uzun tutulması durumunda, yüzeyde ulaşılan sıcaklık değeri hızlı bir artış göstermekte ve aşırı malzeme kaybına sebep olmaktadır. Bu etki çözelti içinde karıştırma yapmak yoluyla aşılmıştır. Karıştırma ile çözelti sıcaklığı istenen dekoratiflik ve korozyon dayanımını optimumda tutacak değerde sabit tutulabilmektedir.

Enerji, zaman ve malzeme kaybını minimuma indirmek üzere elektrolitik parlatma işlem süresi üzerinde çalışılmış, başlangıçta 5 dakika olarak belirlenen parlatma süresinin 3 dakikaya indirilmesi halinde de beklenen korozyon direnci sağlanmış ve parlak bir yüzey elde edilmiştir. 2 dakika süreyle yapılan elektrolitik parlatma işleminde ise yüzey oldukça mat bir görünüm kazanmıştır.

Tablo 3.1 Uygulanan Elektrolitik Parlatma İşlem Şartları [1,5, 7-10]

ÇÖZELTİ	PARLATMA ŞARTLARI
2:1 H ₃ PO ₄ + H ₂ SO ₄	90°C, 50- 100 A/dm ² , 2-3-5 dakika
2:1 H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄ +10gram/litre glikolik asit	90°C, 50- 100 A/dm ² , 2-3-5 dakika
%80 fosforik asit+%20 sülfirik asit+ 10gram/litre glikolik asit	90°C, 50- 100 A/dm ² , 2-3-5 dakika
%80 fosforik asit+%20 sülfirik asit+ 10 gram/litre potasyumbikromat	90°C, 50- 100 A/dm ² , 2-3-5 dakika
%80 fosforik asit+%20 sülfirik asit+ 50gram/litre potasyumbikromat	90°C, 50- 100 A/dm ² , 2-3-5 dakika
%80 fosforik asit+%20 sülfirik asit+ 100gram/litre potasyumbikromat	90°C, 50- 100 A/dm ² , 2-3-5 dakika

Elektrolitik parlatma deneylerinde literatür araştırması ve Hull hücresi deneyleri ile 430 kalite ferritik paslanmaz çeliklerin elektrolitik parlatmasının yüksek akım yoğunluğu ve yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleştiği tesbit edilmiştir. 100A/dm²

akım yoğunluğu değerine yapılan patent araştırmaları sonucu ulaşılmıştır [7]. Deneylerde kullanılan çözeltiler ve parlatma koşulları Tablo 3.1’ de verilmiştir.

Çözelti içindeki başlangıçta olması gereken minimum demir miktarını sağlamak üzere, deneyler öncesi çözelti içinde yukarıda belirtilen akım yoğunluğu ve sıcaklık değerlerinde 5 dakika süreyle paslanmaz çelik çözündürölmüştür.

Numuneler elektrolitik parlatma öncesinde asetonla temizleme, saf su ile durulama ve kurutma aşamalarından oluşan yüzey temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerde elektrolitik parlatma işlemi öncesi ve sonrasında numune kalınlıkları ölçölmüştür. Elektrolitik parlatma sırasında malzeme kaybı yaklaşık olarak 50µ mertebesinde dir.

3.3. Elektrokimyasal Korozyon Deneyleri

Potansiyodinamik polarizasyon deneyi, belirli bir çözelti içerisinde malzemenin sayısal parmak izini veren bir tekniktir. Bir metal koroziv bir ortamda bulunduğu takdirde, yüzeyde oksidasyon ve redöksiyon reaksiyonları meydana gelir. Dolayısıyla bir metalin korozyonu elektrokimyasal olarak oksitlenme ve redöklenme reaksiyonlarıyla meydana geldiğinden, kontrollö şartlar altında yapılan akım-potansiyel ölçömleri korozyon hızı, pasifleşme yeteneğ i gibi önemli bilgiler vermektedir.

Potansiyodinamik polarizasyon deneyi, enströmental ve deneysel olarak korozyon hızı ölçömlerinde kullanılır. Bu teknikle hacımsal korozyon özellikleri karşılaştırıldığı gibi pasif film özellikleri de karşılaştırılabilir.

Bir numune koroziv bir sıvı içerisinde daldırıldığında, potansiyel değeri bilinen bir referans elektroda göre “korozyon potansiyeli, E_{kor}” değeri ölçölr. E_{kor} potansiyeli bir numune yüzeyindeki anodik ve katodik reaksiyonların, diğ er bir ifadeyle oksidasyon ve redöksiyon reaksiyonlarının birbirine eşit olduğu potansiyel değ eridir.

Elektrokimyasal korozyon deneyleri potansiyodinamik ve çevrimsel (oyuklanma korozyonu) yöntem kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde EG&G Potansiyostat/Galvanostat cihazı kullanılmıştır. Tüm potansiyodinamik deneyleri 0.1N H₂SO₄ çözeltisi içinde ve oksijensiz ortamda, oyuklanma deneyleri ise 0,1N

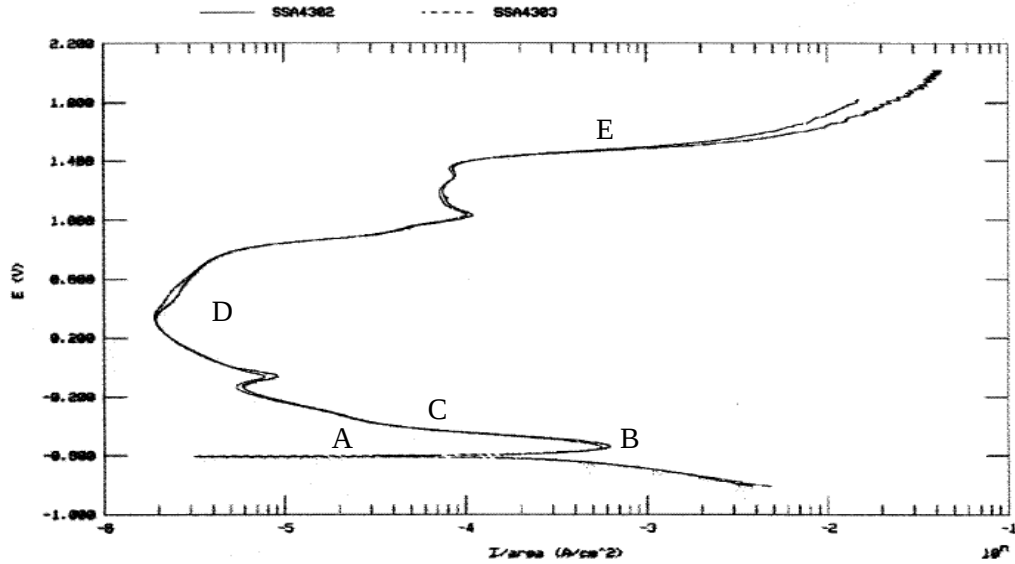
NaCl çözeltisi içinde ve oksijensiz ortamda gerçekleştirilmiştir. Deney öncesi çözeltiden 45 dakika süreyle saf azot geçirmek yoluyla oksijen gazı ortamdaki uzaklaştırılmıştır.

İlk aşamada elektrolitik parlatma yapılmamış 304 ve 430 kalite paslanmaz çelik malzemeler, trikloretilen içinde 5 dakika ultrasonik yöntemle yüzey hazırlama işleminden geçirilerek deneye alınmıştır. Malzemelerin söz konusu proses öncesindeki korozyon davranışlarının pasivasyon eğrileri ile belirlenmesinin ardından, elektrolitik parlatma uygulanmış 430 tip malzemelerin korozyon davranışları uygun deney düzenekleri kurularak tesbit edilmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1.Pasivasyon Grafikleri

Şekil 4.1’ de 430 paslanmaz çelik malzemenin tipik pasivasyon eğrisi verilmiştir. A bölgesi uygulanan potansiyelin pozitif yöne kayarak metalin korozyona uğradığı aktif (anodik) bölgedir. B noktasın pasifleşmenin başladığı noktadır. Pasifleşme metal yüzeyde ince bir film tabakasının oluşmasıyla anodik çözünmenin yavaşlaması anlamına gelir. Bu nokta “birincil pasifleşme potansiyeli-Epp” veya “kritik akım yoğunluğu – İkr” olarak adlandırılır. C bölgesinde, yüzeyde pasif film oluşumu başladığından akım değeri hızlı bir şekilde düşüş gösterir. D bölgesinde, potansiyel değeri yükseldiğinden ikincil bir pik oluşumu gözlenmektedir. E bölgesi ise pasif film tabakasının parçalandığı transpasif bölgedir



Şekil 4.1 430 Paslanmaz Çeliğin Tipik Pasivasyon Eğrisi

Bu deneylerde elde edilen polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesinde önemli olan dört kriter vardır;

1. Aktif bölgedeki korozyon hızı (İkor) azaldıkça malzemenin korozyon direnci artar.
2. Kritik akım yoğunluğu (İkr) değeri düştükçe malzemenin pasifleşme kabiliyeti arttığından korozyon direnci artar.
3. Pasif bölgedeki düşük akım yoğunlukları pasivasyon derecesinin yüksek olduğunu gösterir ve bu malzemenin korozyon direncinin yüksek olduğu anlamına gelir. Diğer bir açıdan pasif bölgede daha pozitif potansiyel değerleri, pasif filmin daha yüksek düzeyde kararlı, dolayısıyla da korozyon direncinin daha yüksek olduğunu gösterir.
4. Pasivasyon bölgesinin genişliği malzemenin pasif kalma süresini belirlediğinden, geniş pasivasyon bölgesi korozyon direncinin yüksek olduğunu belirtir.

430 ve 304 malzemeler için deney şartları;

Başlangıç Potansiyeli (Korozyon Potansiyeline Göre): -200mV v oc

En Yüksek Potansiyel (Korozyon Potansiyeline Göre): 1,600V

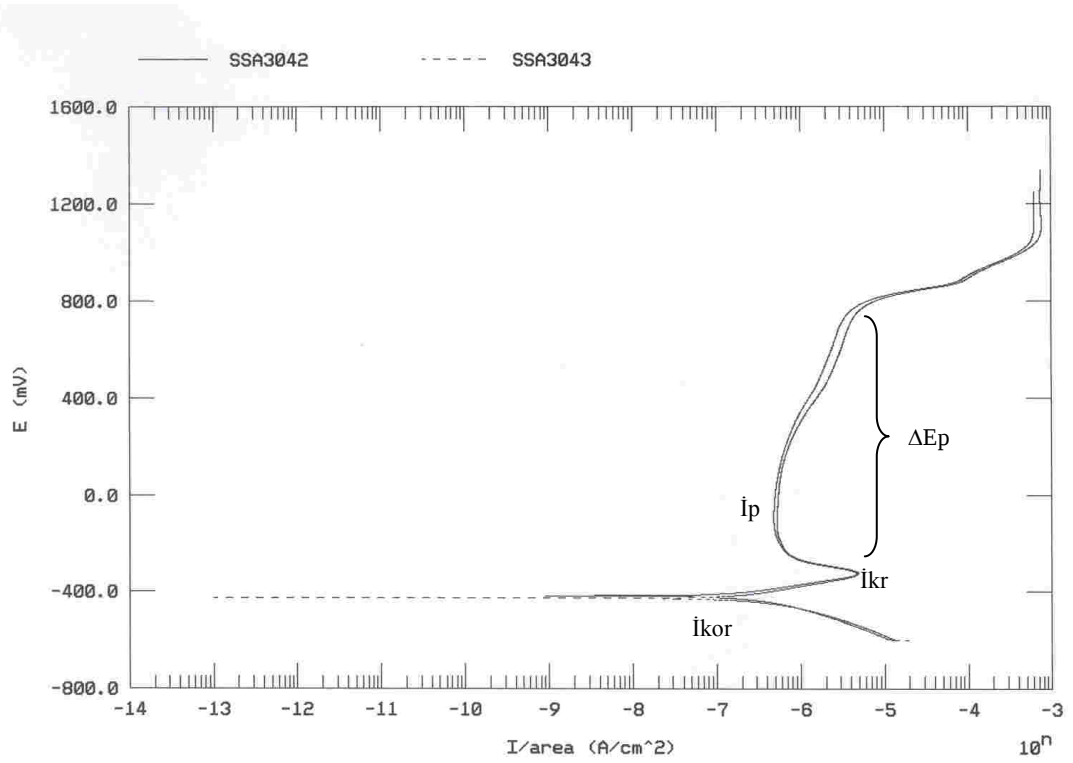
Eşik Akım Yoğunluğu: 1,000 mA/cm²

Bitiş Potansiyeli: 1,600V

Tarama Hızı: 0,005mV/s

Numune Alanı: 1 cm²

Elektrolitik parlatma uygulanmış 430 kalite paslanmaz çelik numunelerin polarizasyon eğrileri için başlangıç potansiyeli değeri -800mV olarak alınmıştır.



Şekil 4.2 304 Kalite Paslanmaz Çeliğin Pasivasyon Eğrisi

304 kalite 1paslanmaz çelik malzeme için elde edilen polarizasyon eğrisi Şekil 4.2’ de görüldüğü gibidir. 304 kalite paslanmazın korozyon akımı, kritik akım yoğunluğu ve pasifleşme akım yoğunluğu değerleri belirtilmiştir. Elde edilen eğri 304 paslanmaz çeliğin tipik polarizasyon eğrisidir. Söz konusu parametrelerin hesaplanan değerleri aşağıda belirtilmiştir;

Kritik Akım Yoğunluğu (I_{kr})= $5\mu A/cm^2$

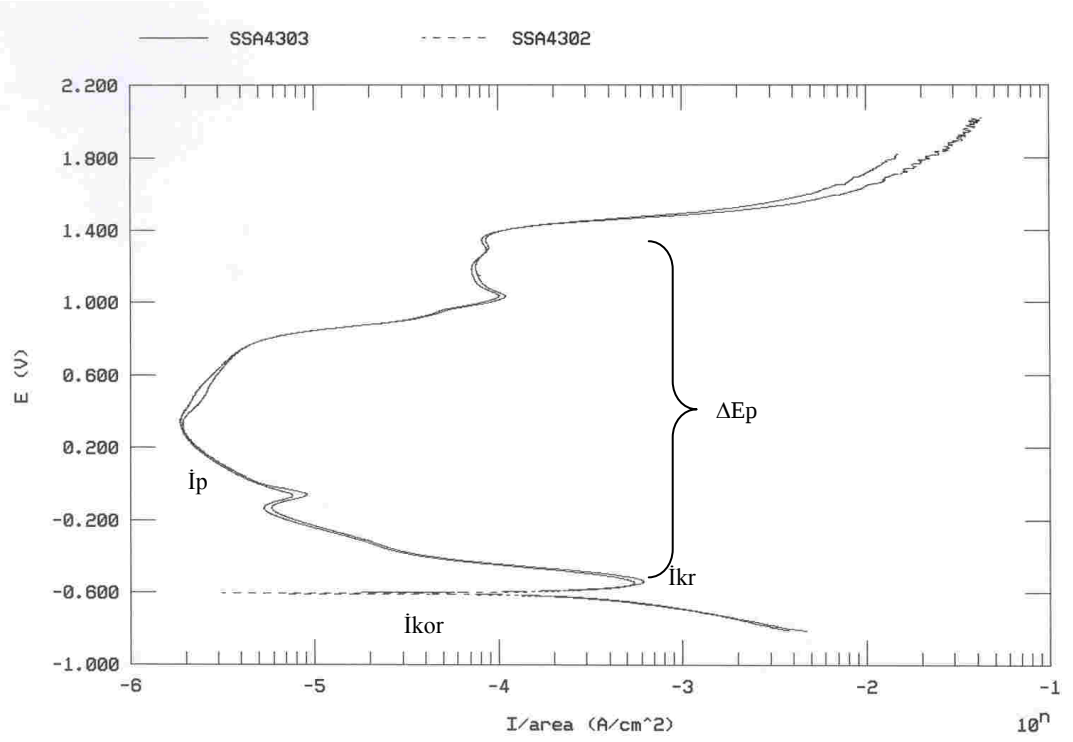
Korozyon hızı (I_{kor}) = $-457,9 \times 10^{-3}\mu A/cm^2$

Pasifleşme potansiyeli (E_p) = $0,3-5\mu A/cm^2$

Korozyon Potansiyeli (E_{kor}) = - 416mV

Pasif Bölgenin Genişliği ΔE_p = 1077mV

304 için yapılan deneylerde tekrarlanabilirlik elde edilmiş ve Şekil 5’te gösterilmiştir.



Şekil 4.3 430 Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Eğrileri

430 kalite paslanmaz çelik malzemeler için daha önce belirtilen şartlarda polarizasyon eğrileri ve tekrarlanabilirliği elde edilmiş ve Şekil 4.3' de gösterilmiştir. Burada hesaplanan değerler şöyledir;

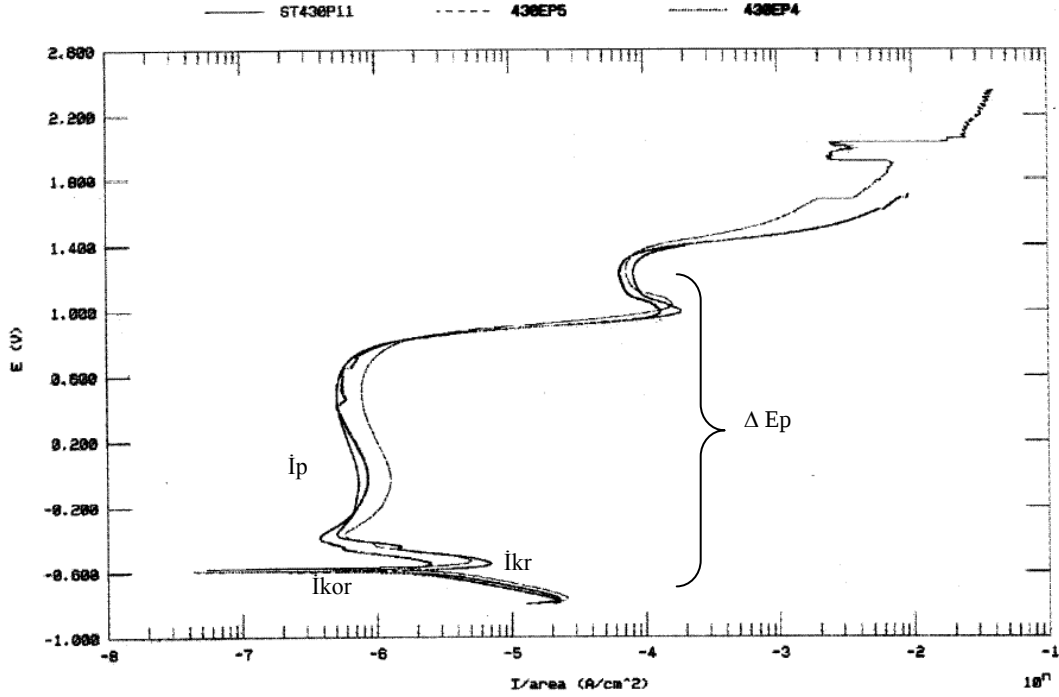
Kritik Akım Yoğunluğu (I_{kr}) = $600 \mu A/cm^2$

Korozyon hızı (I_{kor}) = $-451,7 \mu A/cm^2$

Pasifleşme potansiyeli (E_p) = $2-4 \mu A/cm^2$

Korozyon Potansiyeli (E_{kor}) = $-605,6 mV$

Pasif Bölgenin Genişliği ΔE_p = $1692 mV$



Şekil 4.4 Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik
Malzemelerin Pasivasyon Eğrileri

Daha önce belirtilen optimum elektrolitik parlatma koşullarında elektrolitik olarak parlatılan 430 kalite paslanmaz çelik numuneler için aynı şartlarda polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 4.4' de görülen grafikler aynı bileşimde ancak yeni ve kullanılmış çözeltilerde elektrolitik olarak parlatılan numunelere aittir. Farklı numuneler için aynı şartlarda yapılan elektrolitik parlatma ve elektrokimyasal korozyon deneylerinde tekrarlanabilirlik elde edilmiştir. Diğer bir deyişle, aynı şartlarda yapılan elektrolitik parlatma koşullarında 430 kalite paslanmaz çelik malzeme aynı korozyon davranışını vermektedir. Şekil üzerinden hesaplanan değerler şöyledir;

Kritik Akım Yoğunluğu (I_{kr}) = $7 \mu A/cm^2$

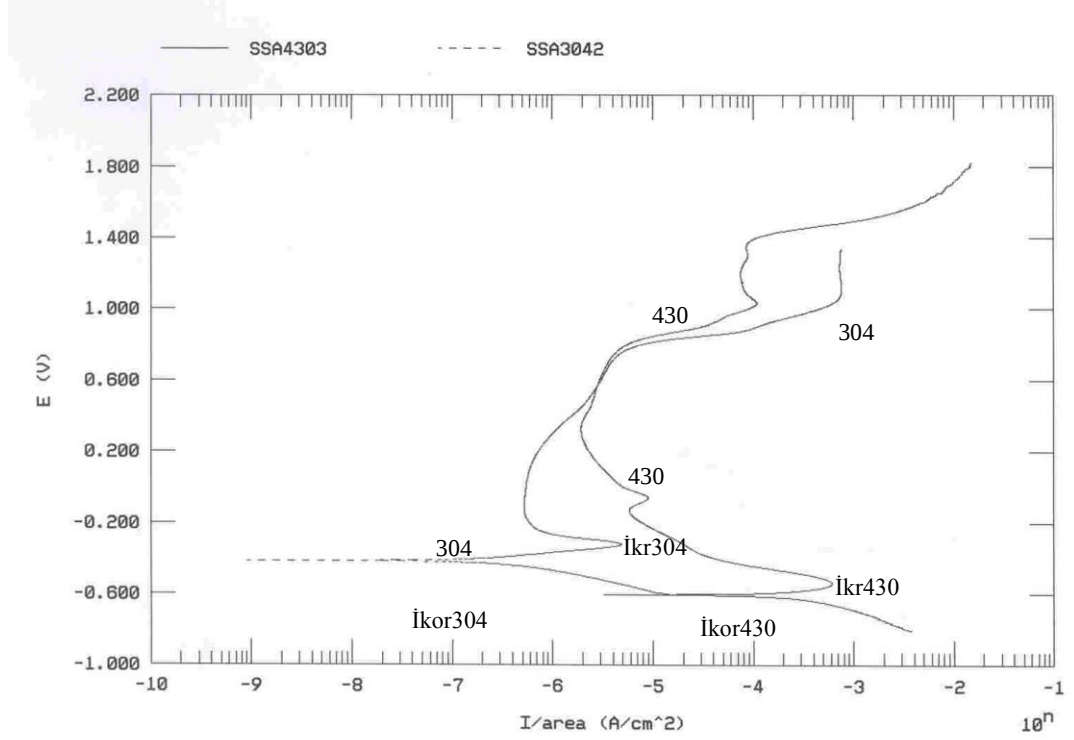
Korozyon hızı (I_{kor}) = $-408,6 \times 10^{-3} \mu A/cm^2$

Pasifleşme potansiyeli (E_p) = $0,5-0,7 \mu A/cm^2$

Korozyon Potansiyeli (E_{kor}) = $-518,3mV$

Pasif Bölgenin Genişliği ΔE_p = $1900mV$

Elektrokimyasal korozyon deneylerine alınan 304, 430 ve elektrolitik olarak parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemeler için pasivasyon eğrileri verilerek, elde edilen değerler verilmiştir. Her üç malzemenin korozyon davranışını irdelemek amacıyla elde edilen değerler ve grafikler karşılaştırılmıştır.



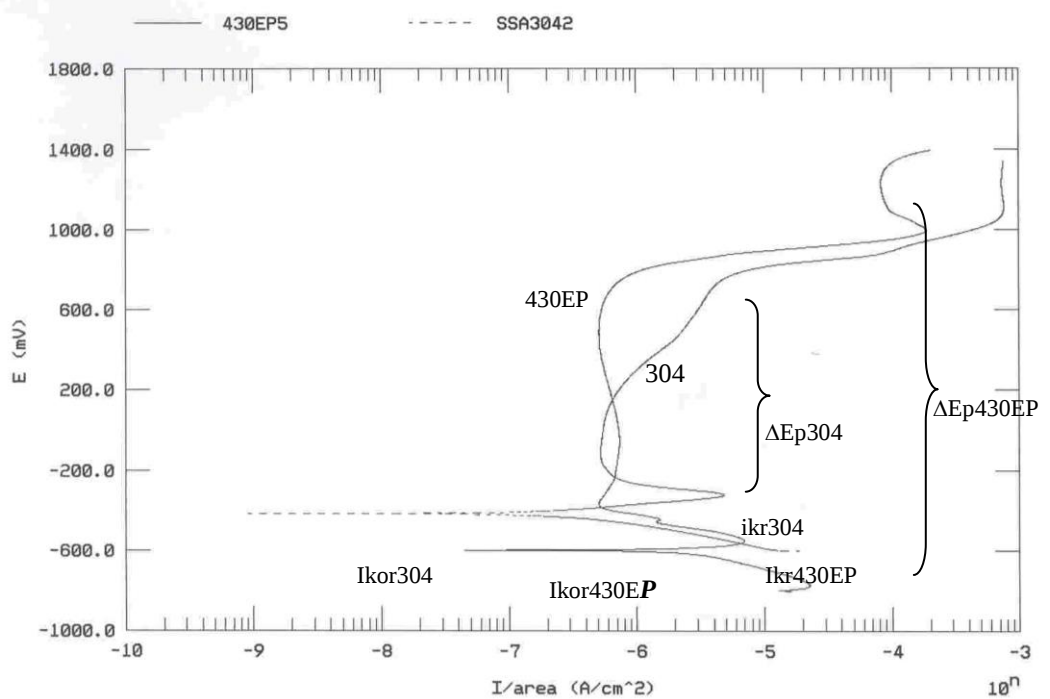
Şekil 4.5 304 Kalite Paslanmaz Çelik ile 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Pasivasyon Eğrileri

Elektrolitik parlatma sonrası 430 malzemenin korozyon davranışında meydana gelen değişimi irdelemek amacıyla, parlatma uygulanmamış 430 paslanmaz çelik ile korozyon direnci açısından hedef alınan malzeme konumundaki 304 paslanmaz çelik malzemenin polarizasyon eğrileri Şekil 4.5'te görüldüğü gibi karşılaştırılmıştır. Şekilde yer alan polarizasyon eğrilerinde, 304 kalite paslanmaz çelik ile 430 kalite paslanmaz çeliğin korozyona dayanımları arasında ki fark görülmektedir. İki malzemenin kritik akım yoğunlukları, korozyon akımı, pasifleşme potansiyeli, korozyon potansiyeli ve pasivasyon bölgesi genişliği için elde edilen sayısal değerler Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1 304 ve 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması

Malzeme	i_{kr} ($\mu A/cm^2$)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	ΔE_p (mV)
304	5	$-457,9 \times 10^{-3}$	0,3-5	- 416	1077
430	600	-451,7	2-4	- 605,6	1692

Elde edilen değerlerden de görüldüğü gibi 304 kalite paslanmaz çelik malzemenin kritik akım yoğunluğu, korozyon hızı ve korozyon potansiyeli değerleri 430 kalite paslanmaz çeliğe göre daha negatif dolayısıyla da korozyon direnci açısından daha dayanıklıdır. Pasivasyon bölgesine bakılırsa 430 kalite paslanmaz çeliğin ΔE_p değerinin 304 kalite paslanmaz çeliğin ΔE_p değerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu fark 1000mV değerinde 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin yüzeyinde oluşan pasif film tabakasının kırıldıktan sonra 1200mV potansiyel değerinde yeniden oluşmasından kaynaklanmaktadır.



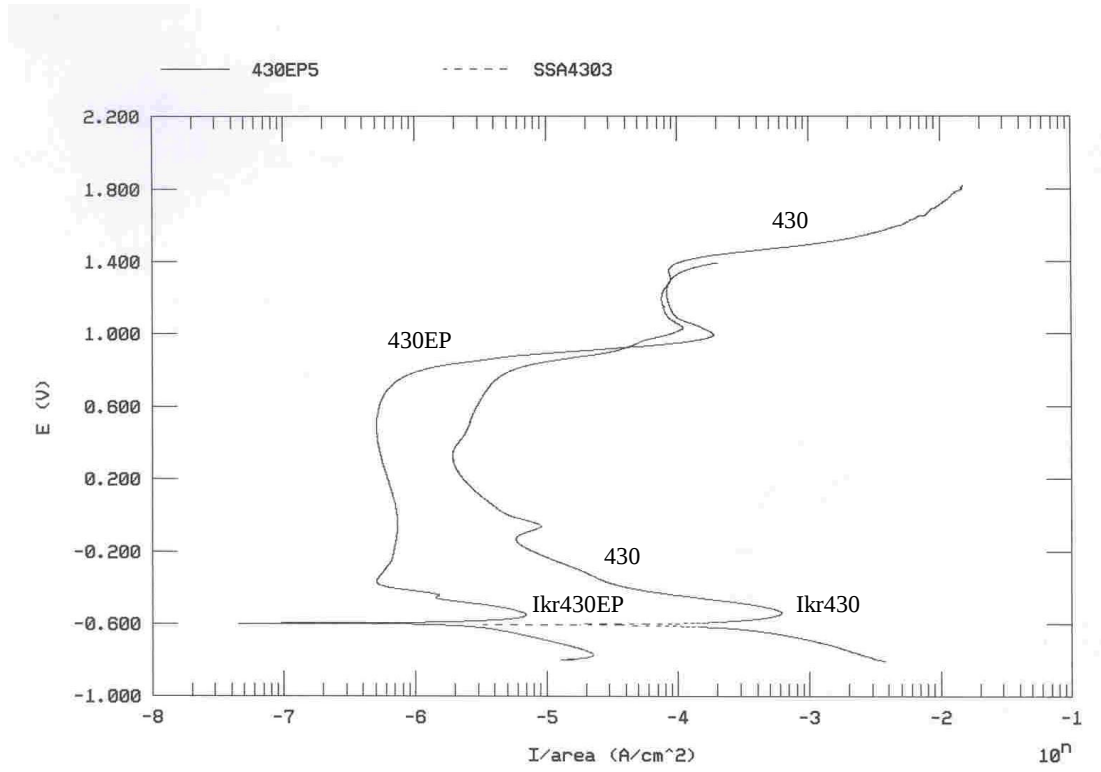
Şekil 4.6 304-Kalite Paslanmaz Çelik ile Elektrolitik Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Pasivasyon Eğrileri

Yüksek korozyona dayanımı bilinen 304 kalite paslanmazın polarizasyon eğrisi, elektrolitik parlatma uygulanmış 430 kalite paslanmazın polarizasyon eğrisi ile karşılaştırıldığında bu yöntemin, 430 paslanmazın korozyon direncine olan etkisi daha iyi irdelenebilecektir. Şekil 4.6’da elektrolitik parlatma sonrasında 430 kalite paslanmazın korozyon davranışında meydana gelen değişim, 304 kalite paslanmazın polarizasyon eğrisi ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4.2’ de belirtilmiştir. Değerlerden görüldüğü gibi, elektrolitik olarak parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin kritik akım yoğunluğu, korozyon hızı ve pasivasyon bölgesi akım yoğunluğu değerleri 304 kalite paslanmaz çelik ile karşılaştırılabilir. Pasif bölge 430 kalite paslanmaz çelikde daha geniş fakat korozyon potansiyeli daha negatif bölgededir. Özetle elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzeme için elde edilen değerlerin, 304 kalite paslanmaz çelik malzeme için elde edilen değerlere oldukça yakın olduğu görülecektir.

Tablo 4.2 304 ve 430 EP Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması

Malzeme	i_{kr} ($\mu A/cm^2$)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	i_p ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	ΔE_p (mV)
304	5	$-457,9 \times 10^{-3}$	0,3-5	- 416	1077
430 EP	7	$-408,6 \times 10^{-3}$	0,5-0,7	- 518,3	1900

Korozyon potansiyeli değerlerine bakıldığında elektrolitik olarak parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon potansiyeli, 304 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon potansiyeli göre daha negatif bir değerdedir. Fakat elektrolitik parlatma 430 kalite paslanmaz çeliğin korozyon potansiyelini daha pozitif yöne kaydırmıştır. Bu da elektrolitik parlatmanın malzemenin korozyon direncini arttırdığını gösterir. Pasivasyon bölgesine bakılırsa, elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin pasivasyon bölgesinin ($\Delta E_p = 1900mV$) 304 kalite paslanmaz çelik malzemenin pasivasyon bölgesine ($\Delta E_p = 1077mV$) göre daha geniş olduğu görülmektedir. Bu da elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin 304 kalite paslanmaz çelik malzemeye göre yüzeyde daha kararlı bir pasif film tabakasına sahip olduğu anlamına gelmektedir.

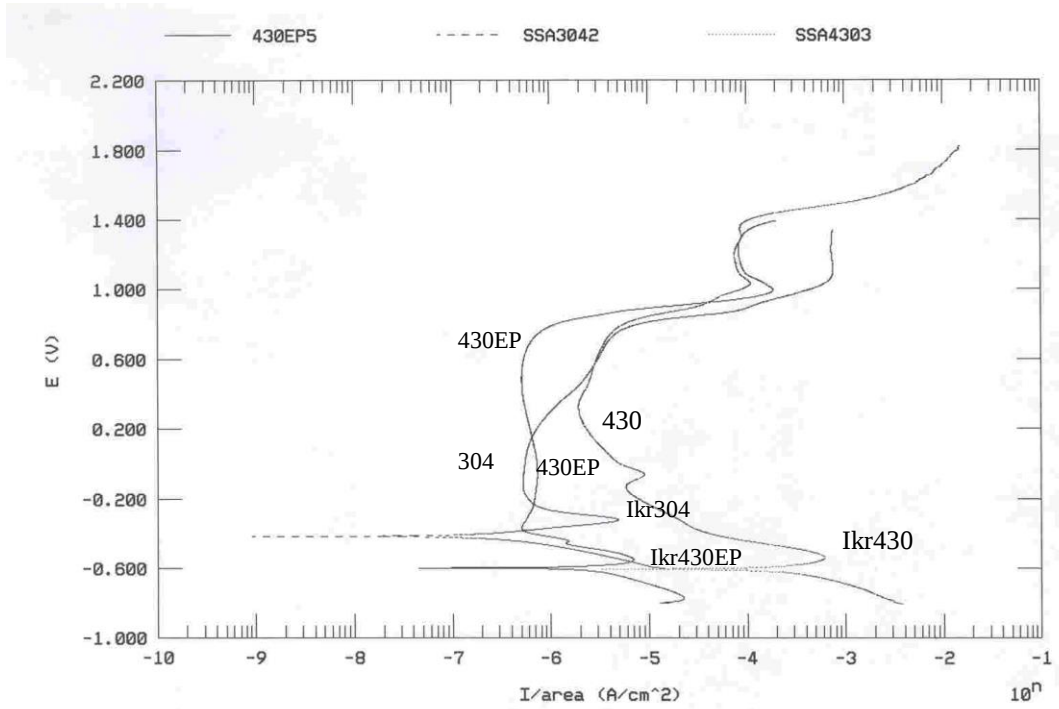


Şekil 4.7 430 ve Elektrolitik Parlatma Uygulanmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Pasivasyon Eğrileri

Tablo 4.3 430 ve 430 EP Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması

Malzeme	İkr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	İkor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	İp ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ekor (mV)	ΔE_p (mV)
430	600	-451,7	2-4	- 605,6	1692
430 EP	7	$-408,6 \times 10^{-3}$	0,5-0,7	- 518,3	1900

430 kalite paslanmaz çeliğin elektrolitik parlatma öncesi ve sonrası korozyon davranışı arasındaki fark Şekil 4.7’de karşılaştırılmıştır. Grafikten de anlaşılabileceği gibi, elektrolitik parlatma sonrası 430 kalite paslanmazın logaritmik skala üzerinde gösterilen kritik akım yoğunluğu değeri, yaklaşık olarak 100 kat düşüş göstermiştir. Elektrolitik parlatma sonrası 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon direncinde meydana gelen artış diğer parametreler için elde edilen ve Tablo 4.3 ’te verilen değerlerden görülmektedir.



Şekil 4.8 430 Kalite, 304 Kalite ve Elektrolitik Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Eğrileri

Karşılaştırma yapılan üç malzeme için aynı deney şartlarında elde edilen polarizasyon eğrileri aynı grafikte birbirleriyle Şekil 4.8’ de karşılaştırılmıştır. Böylece elektrolitik parlatma işleminin 430 kalite paslanmazın korozyon direncinde meydana getirdiği değişim izlenebilmektedir. Üç malzeme için elde edilen değerler Tablo 4.4’ te verilmiştir.

Tablo 4.4 304, 430 ve 430 EP Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Pasivasyon Değerlerinin Karşılaştırılması

Malzeme	İkr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	İkor ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	İp ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Ekor (mV)	ΔEp (mV)
304	5	$-457,9 \times 10^{-3}$	0,3-5	- 416	1077
430	600	-451,7	2-4	- 605,6	1692
430EP	7	$-408,6 \times 10^{-3}$	0,5-0,7	- 518,3	1900

Tablo 4.4' de her üç malzeme için elde edilen kritik akım yoğunluğu, korozyon hızı, pasif akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli ve pasivasyon bölgesi genişliği değerleri karşılaştırılmıştır.

Değerlerinde ifade ettiği gibi elektrolitik parlatma işlemi 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon direncinde oldukça büyük bir fark meydana getirmektedir. Kritik akım yoğunluğu, korozyon hızı, pasif akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli ve pasivasyon bölgesinin genişliği için elde edilen değerler, 304 kalite paslanmaz çelik malzeme için elde edilen değerlere yakındır.

Pasivasyon bölgesinin genişliği için elde edilen değer ise ($\Delta E_p = 1900\text{mV}$), 304 kalite paslanmaz çelik malzeme için elde edilen değerden daha büyüktür ($\Delta E_p = 1077\text{mV}$). Bu sonuç, elektrolitik olarak parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin yüzeyinde oluşan koruyucu pasif film tabakasının, 304 kalite paslanmaz çelik malzemenin yüzeyinde oluşan koruyucu pasif film tabakasına göre daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir.

4.2. Oyuklanma Deneyleri

Oyuklanma deneyleri malzemenin oyuklanma korozyonuna karşı direncini gösterir. Oyuklanma deneylerinde, malzeme belirlenen potansiyele kadar polarize edildikten sonra ters yönde potansiyel tarama yapılır ve yeniden pasifleşme değerine ulaşan histerisizler elde edilir. Histerisizin büyüklüğü oyuklanma eğilimi hakkında bilgi verir. Bu eğrilerde korozyon potansiyeli oyuklanma potansiyeline eşit veya çok az negatif ise ve histerisis geniş ise malzemenin oyuklanma ve aralık korozyonuna karşı eğilimi yüksektir. Eğer korozyon potansiyeli oyuklanma potansiyelinden çok daha pozitif ise ve histerisis yok veya çok dar ise oyuklanma ve aralık korozyonu oluşumu zordur. Yeniden pasifleşme potansiyeli korozyon potansiyelinden pozitif ise malzemenin aralık korozyonuna karşı direnci düşüktür [8].

Aşağıda verilen grafiklerde, 304, 430 ve elektrolitik parlatma işlemi uygulanmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemeler için elde edilen oyuklanma deney sonuçları verilmiştir. Oyuklanma deneylerinde meydana gelen aralık korozyonu numunenin, numune tutucusuna yerleştirildiği konumda, tutucu ile iyi örtüşmeyen kısımların yüzeye tam temasının sağlanması ile aşılmaya çalışılmıştır.

Deney şartları;

Başlangıç Potansiyeli (Korozyon Potansiyeline Göre): -100mV v oc

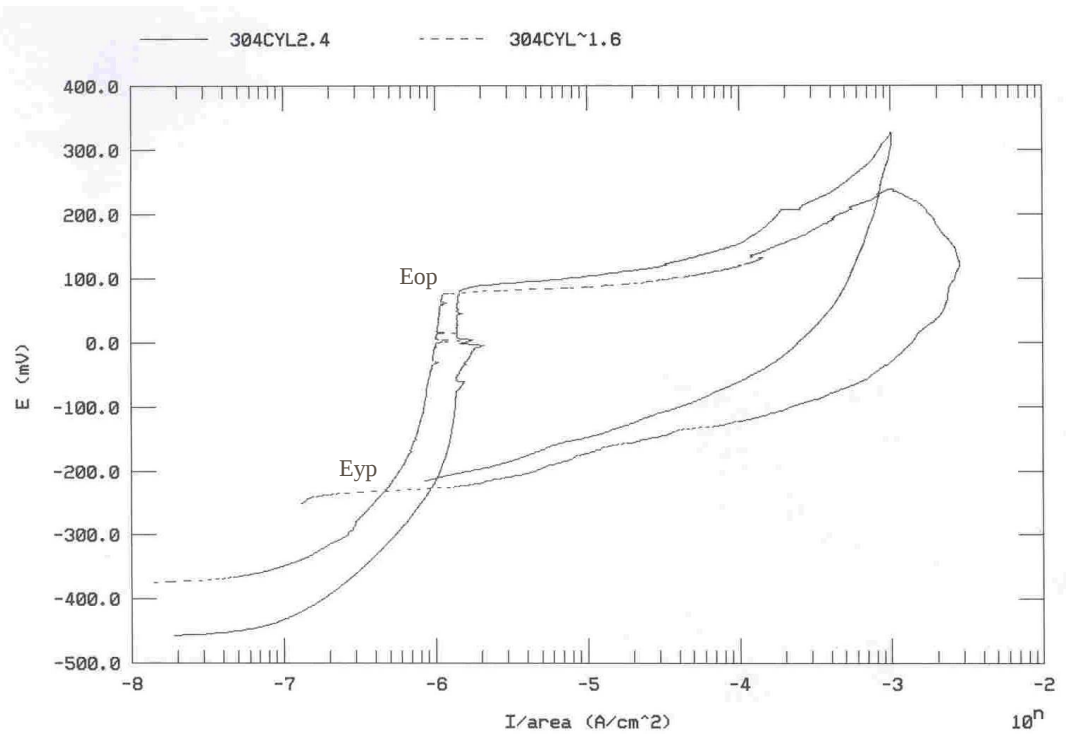
En Yüksek Potansiyel (Korozyon Potansiyeline Göre): 100mV v oc

Eşik Akım Yoğunluğu : 4 mA/cm²

Bitiş Potansiyeli: 0 v oc

Numune Alanı: 1 cm²

Tarama Hızı: 5 mV/s



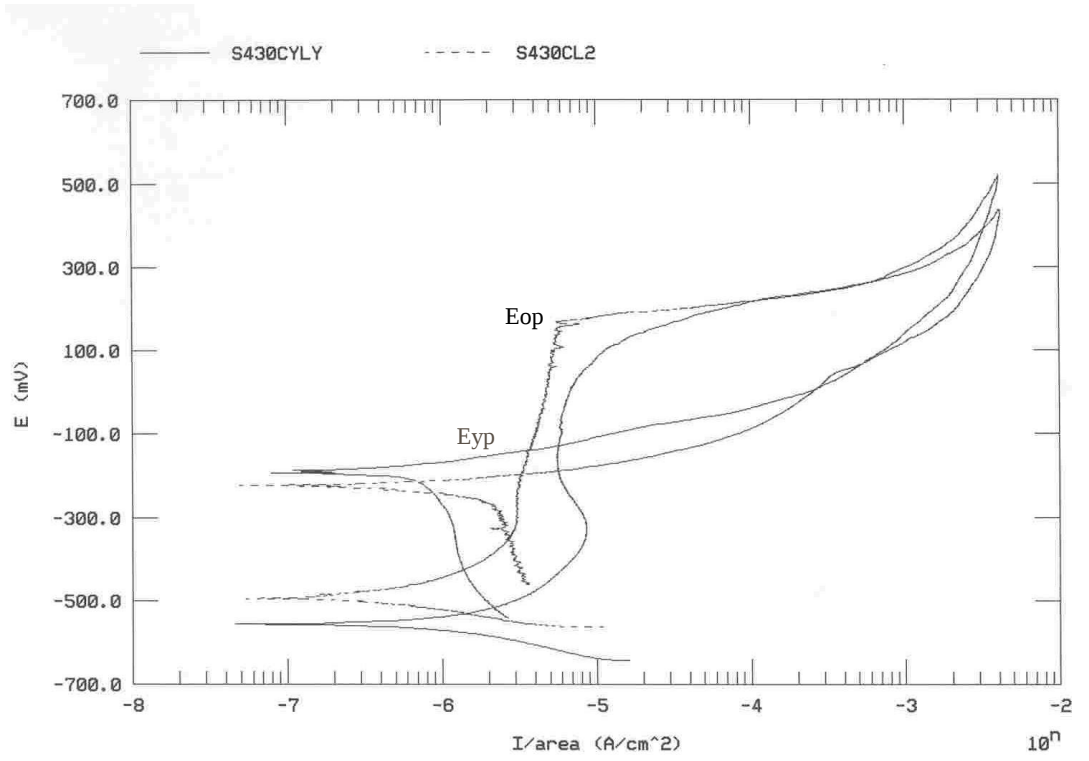
Şekil 4.9 304 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi

Şekil 4.9’ da, 304 kalite paslanmaz çelik için oyuklanma ve yeniden pasifleşme potansiyel dereceleri ile oluşturduğu histerisiz görülmektedir. 304 paslanmazın oyuklanma davranışında yeterli tekrarlanabilirlik elde edilmiştir. Elde edilen oyuklanma ve yeniden pasifleşme potansiyel değerleri şöyledir,

304 malzeme için;

Oyuklanma Potansiyeli (Eop) = 72,7mV

Yeniden Pasifleşme Potanseli (Eyp)= -173mV



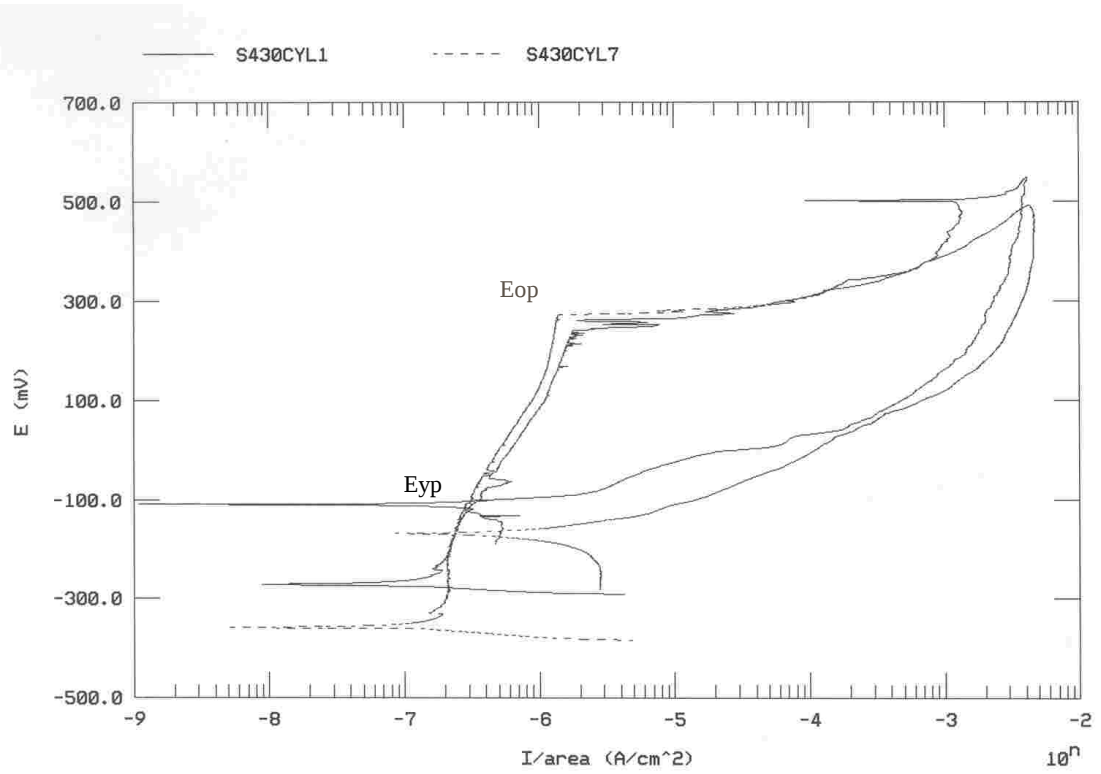
Şekil 4.10 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi

Şekil 4.10 'da, 430 kalite paslanmaz çelik için daha önce verilen deney şartlarında elde edilen çevrimsel polarizasyon eğrileri görülmektedir. Bu tip korozyon deneylerinde kabul edilen tekrarlanabilirlik ölçülerinde söz konusu malzemenin oyuklanma davranışında tekrarlanabilirlik elde edilmiştir. Şekilde 430 kalite paslanmazın oyuklanma ve yeniden pasifleşme potansiyel dereceleri aşağıda verilmiştir;

430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzeme İçin;

Oyuklanma Potansiyeli (E_{op}) = 172,7mV

Yeniden Pasifleşme Potanseli (E_{yp})= -200mV



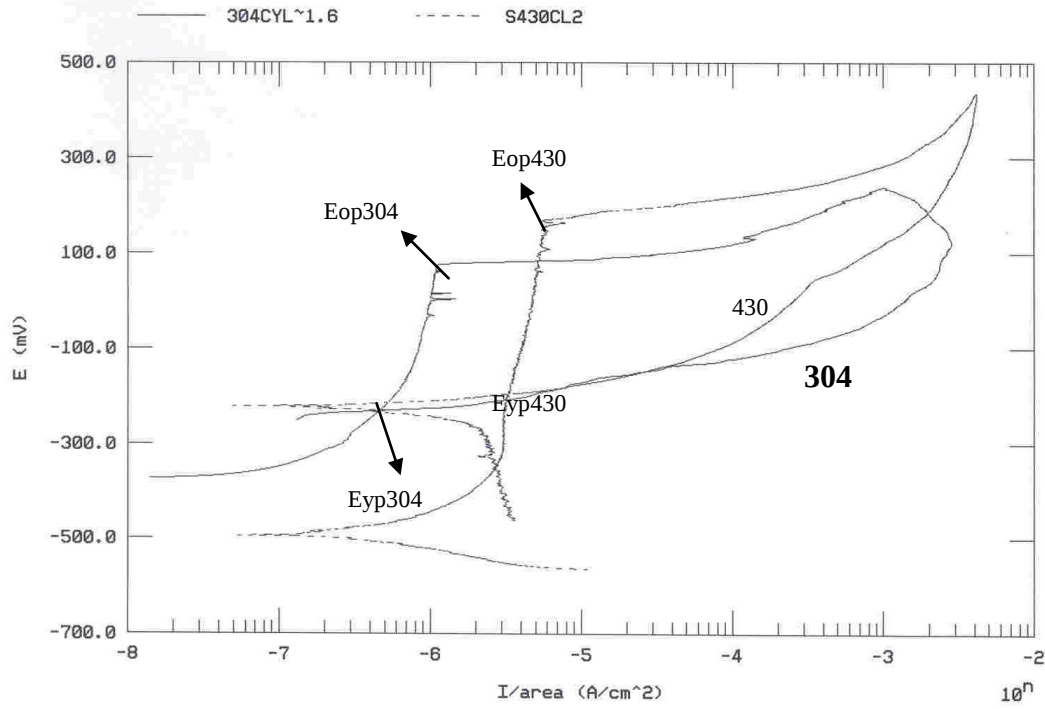
Şekil 4.11; Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi

Aynı oyuklanma deneyi ve belirlenen optimum eletrolitik parlatma koşullarında parlatılan 430 kalite paslanmazın çevrimsel polarizasyon eğrileri Şekil 4.11’ de görüldüğü gibi kabul edilebilir tekrarlanabilirlikte elde edilmiştir. Malzemenin oyuklanma ve yeniden pasifleşme potansiyeli değerleri aşağıda verilmiştir;

Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzeme İçin;

Oyuklanma Potansiyeli (Eop) = 263,6mV

Yeniden Pasifleşme Potanseli (Eyp)= -218,2mV



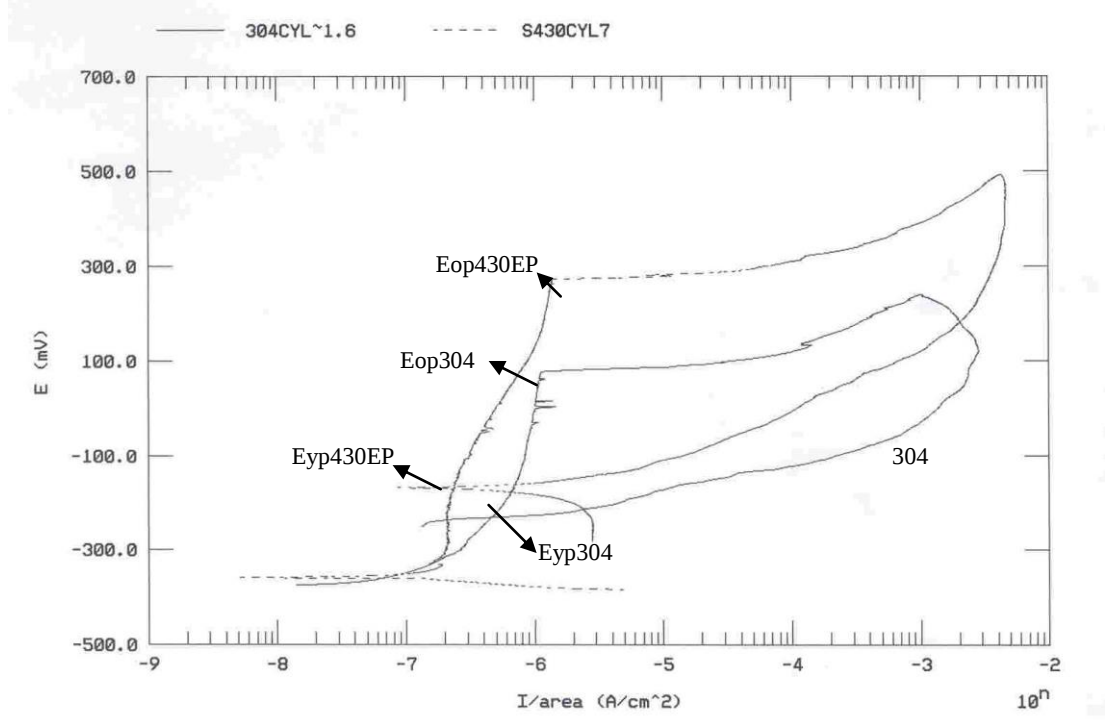
Şekil 4.12 304 ve 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrileri

Daha önce belirtilen belirtilen şartlarında oyuklanma deneyleri yapılan ve deney sonuçlarında tekrarlanabilirliği elde edilen, 304 ve 430 malzemelerin çevrimsel polarizasyon eğrileri Şekil 4.12’ de verilen grafikte karşılaştırılmıştır. Elde edilen oyuklanma ve yeniden pasifleşme potansiyeli değerleri Tablo 4.5’ de verilmiştir. Daha pozitif oyuklanma potansiyeline sahip malzemenin korozyon direnci daha yüksektir. Ayrıca yeniden pasifleşme potansiyel değerinin daha negatif olması yani “pasifleşme potansiyeli – yeniden pasifleşme potansiyeli” farkı büyüklüğü malzemenin aralık korozyonuna karşı daha hassas olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.5 304 ve 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırması

Malzeme	Eop (mV)	Eyp (mV)
304	72,7	-173
430	172,7	-200

Bu kriterlere ve Tablo 4.5’ de verilen değerlere göre 430 kalite paslanmaz çelik malzeme, 304 kalite paslanmaz çelik malzemeye göre oyuklanmaya daha dayanıklı fakat aralık korozyonuna daha az dayanıklıdır.



Şekil 4.13 304 Kalite Paslanmaz Çelik ve Elektrolitik Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrileri

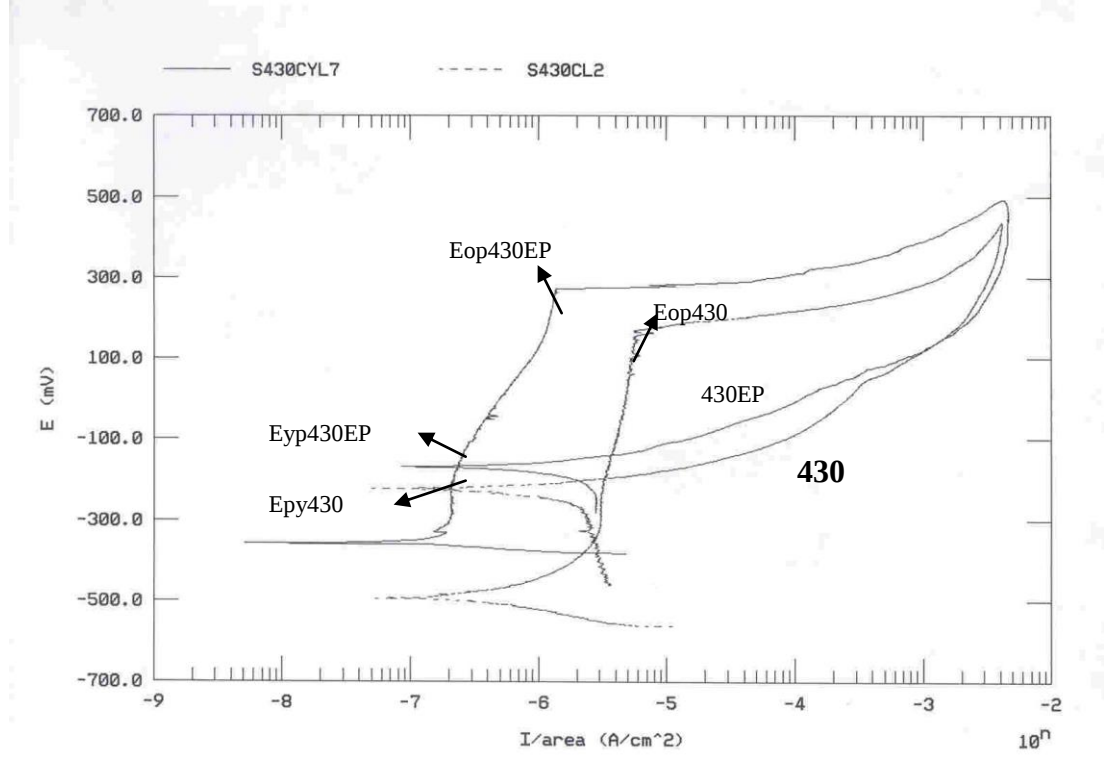
Şekil 4.13’ te, elektrolitik parlatma uygulanmış 430 kalite paslanmaz çelik ile 304 kalite paslanmaz çeliğin çevrimsel polarizasyon eğrileri karşılaştırılmış, oyuklanma ve yeniden pasifleşme potansiyeli değerleri Tablo 4.6’ da verilmiştir.

Tablo 4.6 304 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırması

Malzeme	Eop (mV)	Eyp (mV)
304	72,7	-173
430 EP	263,6	-218,2

Tablo 4.6’ da verilen değerlere göre, elektrolitik olarak parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin oyuklanma potansiyeli 304 kalite paslanmaz çelik malzemenin oyuklanma potansiyeli göre daha pozitifdir. Her iki malzemenin yeniden

pasifleşme değerlerine bakıldığında 304 kalite paslanmaz çelik malzemenin yeniden pasifleşme potansiyelinin daha pozitif bir değere sahip olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik 304 kalite paslanmaz çeliğe göre oyuklanma açısından daha fazla, aralık korozyonu açısından daha az dayanıklıdır.



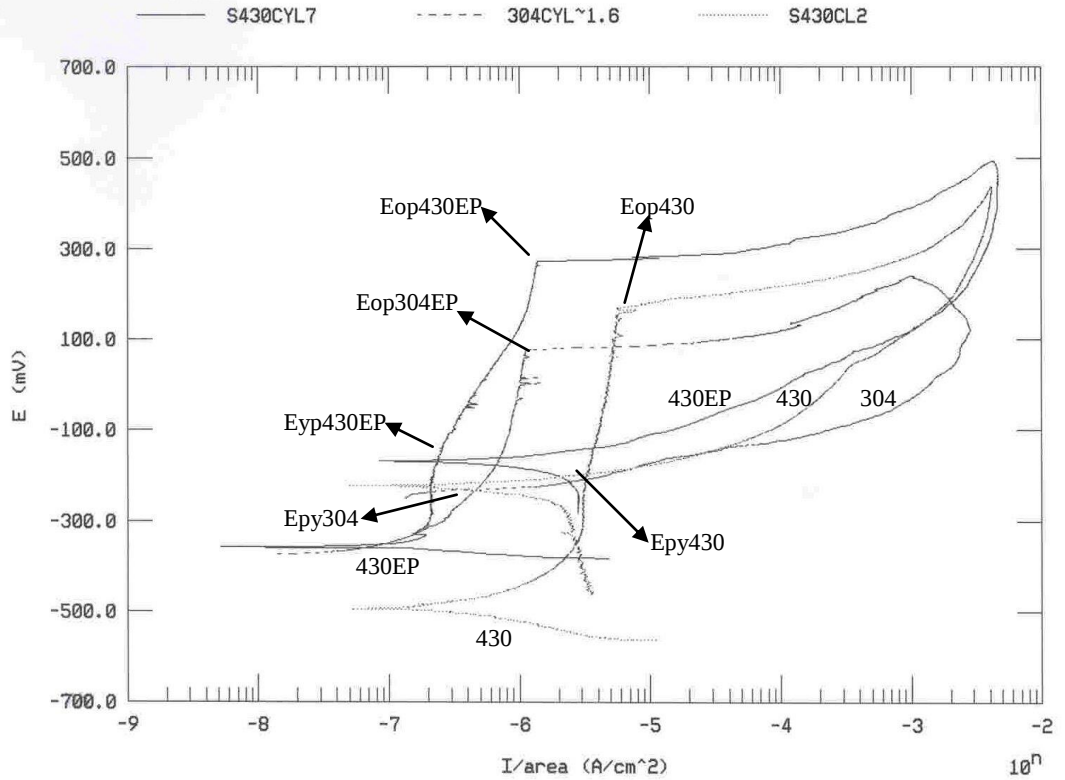
Şekil 4.14 430 Kalite ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemenin Çevrimsel Polarizasyon Eğrisi

430 paslanmazın elektrolitik parlatma sonrası oyuklanma davranışı, elektrolitik parlatma yapılmamış 430 paslanmazın çevrimsel polarizasyon eğrisi ile karşılaştırılarak Şekil 4.14’ de verilmiştir. Her iki malzeme için elde edilen oyuklanma ve yeniden pasifleşme potansiyeli değerleri Tablo 4.7’ de görülmektedir.

Tablo 4.7 430 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırması

Malzeme	Eop (mV)	Eyp (mV)
430	172,7	-200
430 EP	263,6	-218,2

Elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin oyuklanma potansiyeli 430 kalite paslanmaz çeliğe göre daha pozitif, yeniden pasifleşme değeri daha negatiftir. Dolayısıyla elektrolitik parlatma işlemi sonrasında 430 kalite paslanmaz çeliğin oyuklanma direnci artmış fakat aralık korozyonuna karşı direnci azalmıştır.



Şekil 4.15 304, 430 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Eğrileri

Elektrolitik parlatma uygulamasının 430 kalite paslanmazın korozyon direncine etkisi, parlatma uygulanmamış 430 ve korozyon direnci yüksek 304 kalite paslanmaz ile aynı grafik üzerinde görülebilmektedir. Şekil 4.15’de üç eğrinin birbirlerine göre durumu karşılaştırılmıştır. Grafik üzerinden elde edilen değerler Tablo 4.8’ de karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.8 304, 430 ve Elektrolitik Olarak Parlatılmış 430 Kalite Paslanmaz Çelik Malzemelerin Çevrimsel Polarizasyon Değerlerinin Karşılaştırması

Malzeme	Eop (mV)	Eyp (mV)
304	72,7	-173
430	172,7	-200
430 EP	263,6	-218,2

Elektrolitik parlatma uygulanmış 430 malzemenin oyuklanma potansiyeli 304 ve elektrolitik parlatma uygulanmamış 430 malzemeye göre daha pozitif, yeniden pasifleşme potansiyeli ise daha negatiftir. Özetle elektrolitik parlatma uygulanmış 430 kalite paslanmaz çelik malzeme, oyuklanma korozyonuna karşı 304 ve 430 kalite paslanmaz çelik malzemeye göre daha dayanıklı ancak aralık korozyonuna karşı daha az dayanıklıdır.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

430 kalite paslanmaz çelik malzeme için, dekoratiflik özellik sağlayan optimum elektrolitik parlatma koşulları belirlenerek, istenen dekoratifliğin sağlandığı numunelere elektrokimyasal korozyon deneyleri uygulanmıştır.

430 kalite ferritik paslanmazın elektrolitik parlatma sonrası korozyon direncinde oluşan değişim, paslanmaz çelikler içerisinde korozyon özelliği sebebiyle endüstride kullanılan 304 kalite ostenitik paslanmaz çelik ile karşılaştırılmıştır.

Bu karşılaştırma anodik polarizyon ve oyuklanma deneyleri ile gerçekleştirilmiştir.

Uygun elektrokimyasal korozyon deney düzenekleri sağlanarak 304, 430 ve elektrolitik parlatılmış 430 paslanmaz için pasivasyon eğrileri ile oyuklanma deneyleri yapılmıştır.

$600\mu\text{A}/\text{cm}^2$ mertebesinde olan 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin kritik akım yoğunluğu değeri, elektrolitik parlatma uygulandıktan sonra $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ değerine kadar azalmıştır. Yani, 430 paslanmaz çelik malzemelerin pasivasyon eğrilerinde görülen kritik akım yoğunluğu değerleri, mikro amper mertebesinde nano amper seviyesine azalmıştır.

Elektrolitik parlatma uygulanmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin kritik akım yoğunluğu değeri 304 malzemenin kritik akım yoğunluğu değerine ($5\mu\text{A}/\text{cm}^2$) yakın ve karşılaştırılabilir bir seviyede hesaplanmıştır.

Pasivasyon grafiklerinden hesaplanan diğer parametreler kıyaslandığında, elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzeme için elde edilen, korozyon hızı, pasif akım yoğunluğu, korozyon potansiyeli değerlerinin de 430 kalite paslanmaz çelik için elektrolitik parlatma öncesinde elde edilen değerlere göre oldukça düşük ve pasivasyon bölgesinin daha geniş olduğunu görülebilir. Bu değerler 304 kalite paslanmaz çelik malzeme ile karşılaştırıldığında ise, 304 kalite paslanmaz için pasivasyon grafiklerinde elde edilen değerlere oldukça yakın ve karşılaştırılabilir olduğu görülecektir. Ayrıca elektrolitik parlatılmış paslanmaz çelik malzemenin pasivasyon bölgesinin genişliği (ΔE_p 1900mV), 304 kalite paslanmaz çelik

malzemenin pasivasyon bölgesine (ΔE_p 1077mV) göre daha geniştir. Bu, elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın korozyon ortamında pasif kalabilme yeteneğinin 304 kalite paslanmazla göre daha yüksek olduğu anlamına gelir.

Oyuklanma deney sonuçlarına göre ise elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin oyuklanma potansiyeli, 430 ve 304 kalite paslanmaz çeliklere göre daha pozitifdir. Dolayısıyla oyuklanma korozyonuna karşı direnci daha yüksektir. Yeniden pasifleşme potansiyeli değerleri karşılaştırıldığında ise elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın yeniden pasifleşme potansiyelinin 430 ve 304 kalite paslanmazlara göre daha negatif bir değer olduğu görülmektedir. Bu da elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın aralık korozyonuna karşı direncinin 430 ve 304 kalite paslanmazlara göre daha düşük olduğunu göstermektedir.

304 kalite paslanmaz çelik, yüksek korozyon dayanımı sebebiyle endüstride yaygın olarak kullanılan, maliyeti yüksek bir malzemedir. Paslanmaz çelikler arasında en düşük maliyetle elde edilen 430 kalite paslanmaz çeliklerin uygulaması kolay ve tesis maliyeti düşük olan bir yöntem olan elektrolitik parlatma ile korozyon direncinin iyileştirilmesine çalışılmış, bu yöntemin malzemenin korozyon direncine olan etkisi araştırılmıştır.

Yapılan elektrokimyasal deneyler elektrolitik parlatma işlemi 430 kalite paslanmaz çelik malzemenin korozyon direncini 304 kalite düzeyine arttırdığını göstermiştir. Korozyon direnci açısından üstün özellikleri bilinen ve yüksek korozyona dayanım gerektiren bir çok alanda kullanılan 304 kalite paslanmaz yerine 430 malzemenin kullanımını düşündürmek tabiki mümkün değildir. Ancak, elektrolitik parlatma bir yüzey işlemidir ve korozyon direnci gerekiren bazı kullanım alanlarında gerektiğinde 430 kalite paslanmaz çelik malzeme elektrolitik parlatma uygulanarak 304 kalite malzeme ile birlikte kullanılabilir. Her ne kadar deney sonuçları elektrolitik parlatmanın 430'un korozyon direncini 304 ile kıyaslanabilir bir seviyeye getirdiğini gösterse de, 304 yerine tamamen 430 kullanımı söz konusu değildir.

Yüksek korozyon direncini yüzeyde oluşan kromoksit tabakasının sağladığı bilinmesine rağmen, yüzeyde oluşan bu filmin yapısının tesbiti yüksek teknoloji gerektiren yüzey analiz yöntemleri ile mümkündür.

Elektrolitik parlatma işleminin sağladığı pek çok avantaja ve maliyetinin düşük olmasına rağmen, yöntemde kullanılan asidik çözelti çevre açısından zararlıdır.

Ayrıca, yüksek akım yoğunluğu ve sıcaklık değerlerinde çalışıldığında malzeme kaybı oluşmaktadır. Bu kayıp yaklaşık olarak 50 mikrondur.

Elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın 304 kalite paslanmaza alternatif olabilmesi için kullanım alanına da bağlı olarak, elektrokimyasal korozyon deneylerin tuzlu su sisi ve ferrikklorür testleri ile de desteklenmesi faydalı olacaktır. Elektrolitik parlatma işlemi bir yüzey işlemidir. Yüzeyde oluşan kromoksit tabakasının çizilme gibi mekanik hasarlara veya ısı etkisine maruz kalması halinde, aynı korozyon özelliklerini sağlayıp sağlayamayacağı bilinmemektedir. Dolayısıyla, şekilendirme ve/veya kaynak gibi ısı etkisinin söz konusu olduğu işlemle sonrasında da elektrolitik parlatılmış 430 kalite paslanmazın korozyon direncinin elektrokimyasal korozyon deneyleriyle araştırılması gerekir.

KAYNAKLAR

- [1] **Landolt, D.**, Fundamental Aspects of Electropolishing”, Electrochimica Acta, **32**. 1-11., 1987
- [2] **Datta, M.**, Vercruysse, D. Transpassive Dissolution of 420 Stainless Steel in Concentrated Acids under Electropolishing Conditions, J. Electrochem. Soc., **137**. 3016-3021., 1990
- [3] **Schwartz, W.**, Electropolishing, Plating and Surface Finishing, 42-45., 1981
- [4] **Datta, M., Vega, L.T., Romankiw L.T. and Duby P.**, Mass Transport Effects During Electropolishing of Iron in Phosphoric-Sulfuric Acids, Electrochimica Acta, **37**. 2469-2475., 1992
- [5] **ASTM B 912-00**, 2000. Standard Specification for Passivation of Stainless Steel Using Electropolishing, West Conshohocken
- [6] **Akkaya, M., Ayan İ.**, Hull Hücresi Testi ve Asidik Kalay Kaplama Banyolarında Uygulanması, Yüzey İşlemler, 262-265., 2000
- [7] **Michiro, K., Seisaburo, A.**, 1996. Electropolishing ferritic stainless steel at high speed, No: JP1995000104234 dated 12.11.1996
- [8] **ASTM G 46-76**, 1986. Standard Practice for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, West Conshohocken.
- [9] **Magaino, S., Matlosz, M., Landolt, D.**, An Impedance Study of Stainless Steel Electropolishing, J. Electrochem. Soc., **140**. 1365-1373., 1993
- [10] **Vignal, V., Roux, J.C., Flandrois, S., Fevrier, A.**, Nonoscopic Studies of Stainless Steel Electropolishing, Corrosion Science, **42**. 1041-1053., 2000

ÖZGEÇMİŞ

1976 Eskişehir doğumludur. Lisans öğrenimini 1999 yılında İTÜ Kimya- Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde tamamlayarak aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Seramik Programında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.

Yüksek lisans tez çalışmalarını Arçelik A.Ş. ATGM Malzeme Laboratuvarı bünyesinde gerçekleştirmiştir.