

FOSFATLAMA İŞLEMİNDE TOPLAM ASİT MİKTARININ KAPLAMA MORFOLOJİSİNE ETKİSİ

Minel GÜL

minelgul@uzmankataforez.com, 0009-0004-5791-4222
Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya, Bursa, Türkiye

Oğuz YILMAZ

oguzyilmaz@uzmankataforez.com, 0009-0002-7300-8823
Uzman Kataforez Yüzey Kaplama Sanayi, Bursa, Türkiye

İbrahim USTA

ibrahimusta@uzmankataforez.com, 0000-0001-7557-9617
Uzman Kataforez Yüzey Kaplama Sanayi, Bursa, Türkiye

Yunus KAYA

yunus.kaya@btu.edu.tr, 0000-0001-7228-2340
Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya, Bursa, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, metal altlık yüzeyine uygulanan fosfat kaplama özellikleri incelenmiştir. Fosfat kaplamalar, çinko, demir ve manganez gibi farklı işlem prosesleriyle oluşturulan ince kristal katmanlardan oluşur. Bu katmanlar gözenekli ve pürüzlü bir yüzey oluşturarak sonradan yapılmak istenen uygulamalar için uygun hale gelirler. Genellikle karbon çeliği, düşük alaşımlı çelik ve dökme demir gibi malzemelere uygulanırken, yüksek alaşımlı malzemelerde bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Çinko fosfat kaplamalar hem korozyon direncini artırmak için hem de sonraki boyama işlemleri için ideal bir işlemdir. Mangan fosfat kaplamalar ise aşınma direnci ve yağ tutma özellikleri sağlayarak özellikle belirli uygulamalarda tercih edilir. Ancak, fosfat kaplamaların hasar görmesi durumunda korozyon riski artabilir, çünkü bu kaplamalar kendini iyileştiremezler. Bu çalışmada, çinko fosfatlama işlemi üzerinde odaklanılarak farklı toplam asit konsantrasyonlarının kaplama özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, fosfat kaplamaların optimize edilmesi ve çelik yüzeylerin korozyona karşı daha iyi korunması için önemli bir katkı sağlayabilir.

ANAHTAR KELİMELEER: Fosfatlama, Toplam Asit, Fosfat Kristali, SEM

EFFECT OF TOTAL ACID CONTENT ON COATING MORPHOLOGY IN THE PHOSPHATING PROCESS

ABSTRACT: In this study, the properties of phosphate coating applied to the surface of a metal substrate were investigated. Phosphate coatings consist of thin crystalline layers formed by different processing processes, such as zinc, iron and manganese. These layers form a porous and rough surface, making them suitable for various applications. While they are generally applied to materials such as carbon steel, low-alloy steel, and cast iron, some difficulties may be encountered in high-alloy materials. Zinc phosphate coatings are ideal for improving corrosion resistance and subsequent painting processes. Manganese phosphate coatings are particularly popular in certain applications, providing wear resistance and oil retention properties. However, the risk of corrosion may increase if phosphate coatings are damaged because these coatings are not self-healing. This study will investigate the effect of different acid concentrations on coating properties, focusing on the zinc phosphating process. The results of this study can make an important contribution to optimise phosphate coatings and better protect steel surfaces.

KEYWORDS: Phosphating, Total Acid, Phosphate Crystal, SEM

Date of Submission: 31.05.2024
<https://doi.org/10.5281/zenodo.13133904>

Date of acceptance: 24.07.2024

1. GİRİŞ

Fosfat kaplamalar, metal altlıkların yüzeyine tutunan ince kristal katmanlardan oluşmaktadır. Oluşan kristaller gözenekli ve pürüzlü bir yüzey oluşturur. Her biri farklı özelliklere sahip üç farklı (çinko, mangan ve demir) fosfat kaplama prosesi mevcuttur, bu da farklı tür uygulamalar için farklı seçenek

sunmaktadır. Genellikle fosfat reaksiyonu karbon çeliği, düşük alaşımlı çelik ve dökme demir gibi malzemelere uygulanır. Kaplama işlemi, hedef numunenin seyreltilmiş bir fosforik asit çözeltisine daldırılmasıyla gerçekleştirilmektedir (Flis et al., 1997; Im et al., 1994).

Fosfat kaplamalar ayrıca çinko, kadmiyum, alüminyum, kalay ve galvanizli çelik gibi malzemelere de uygulanabilir, ancak yüksek alaşımlı malzemelerde fosforik aside karşı bağışıklık zor olabilir. Fosfatlama çözeltisinin ana bileşenleri fosforik asit (H_3PO_4), çinko, demir veya mangan iyonları (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}) ve hızlandırıcılar. Hızlandırıcılar, kaplama hızını artıran ve tortunun tane boyutunu azaltan oksitleyici reaktiflerdir (nitrat, nitrit, peroksit) (Ferreira et al., 2012).

Örneğin, çelik bir sac malzemesi çinko fosfat çözeltisine sokulduğunda, banyodaki serbest fosforik asit, substrat üzerindeki mikro anotlarda demir çözünmesini başlatır. Bu topokimyasal reaksiyon, mikrokotodik bölgelerde hidrojen evrimine neden olur. Reaksiyon sırasında fosforik asit tüketimi, metal yüzeye bitişik katmandaki çözeltinin asitliğini azaltır. Bu da çözünürlüğü azalan çinko fosfatın çökmesine ve substrat yüzeyinde birikmesine yol açar (Sankara Narayanan, 2005).

Çinko fosfat kaplama, korozyon direncinin artırılması gerektiğinde uygulanır. Demir fosfat kaplamalar, sonraki bir boyanın güçlü bir şekilde yapışması gerektiğinde uygulanır. Metal iyonlarının bileşimin bir bileşeni olduğu çinko fosfat ve mangan fosfat kaplama çözeltilerinin aksine, demir fosfat çözeltilerinde demir iyonları çözünen substrat tarafından sağlanır (USTA et al., 2024).

Mangan fosfat kaplamalar, aşınma direnci ve antigalling özellikleri gerektiğinde uygulanır. Mangan fosfat ayrıca yağ tutma özelliğine sahiptir, bu da sürtünme önleyici özellikleri daha da geliştirir ve kaplanmış parçalara korozyon direnci kazandırır (Khaleghi et al., 1979).

Fosfat kaplamalar iyi yapışma ve bir miktar bariyer koruması sağlamasına rağmen, kaplama hasar gördüğünde korozyon ilerlemesi açık metal yüzeyde hızla başlar çünkü düşük çözünürlüklü fosfatlar kromatlara kıyasla yeterli inhibisyon gücüne sahip değildir ve bu nedenle hasarlı bölgenin kendi kendini iyileştirmesini sağlayamaz (Weng et al., 1997).

Reaksiyon için fosforik asit tüketimi, metal yüzeye bitişik katmandaki çözeltinin asitliğinin azalmasına neden olur. Nötralle edilmiş çözeltideki çinko fosfatın çözünürlüğü azalır, bu da tuzun çökmesine ve substrat yüzeyinde birikmesine neden olur.

Bu çalışmada, farklı toplam asit konsantrasyonları kullanılarak çinko fosfatlama işlemiyle karbon çeliği üzerinde oluşan kaplamalar incelenmiştir. Toplam asit konsantrasyonunun kristal boyutu, kaplama ağırlığı ve yüzey morfolojisi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışma kapsamında altlık olarak karbon çeliği (S275) kullanılmıştır. Kaplama öncesi numuneler farklı boyuttaki zımpara kağıtları ile zımparalanmış ve parlatılmıştır. Fosfat banyosu içindeki farklı toplam asit konsantrasyonları çalışılarak kaplama kristal yapısına ve kaplama ağırlığına etkileri gözlemlenmiştir. Kullanılan yağ alma, aktivasyon ve fosfat banyo parametreleri Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1: Yağ Alma, Aktivasyon ve Fosfat banyosu parametreleri ve konsantrasyonları

Prosesler	Parametreler			
Yağ Alma (<i>Degreasing Cleanox</i>)	Konsantrasyon	65 mL/L		
	Süre	10 dk		
	Sıcaklık	80-85 °C		
Aktivasyon (<i>Activation Gardolene</i>)	Konsantrasyon	30 mL/L		
	Süre	1 dk		
	Sıcaklık	Oda sıc.		
	Toplam Asit Kons.	18 mL	21 mL	25 mL
	Serbest Asit Kons.	1.46 mL	1.90 mL	2.56 mL

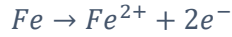
Fosfat kaplama banyosundaki tüm asidik bileşenlerin toplam konsantrasyonu toplam asidi ifade eder. Bu bileşenler arasında fosforik asit ve diğer yardımcı asitler (örneğin nitrik asit, sülfürik asit) bulunur. Fosfat kaplama banyosunda sadece serbest halde bulunan asidik bileşenlerin konsantrasyonu ise serbest asidi ifade eder. Bu genellikle fosforik asit gibi asidik bileşenlerin iyonize olmamış halidir. Her iki asit miktarının ölçümü titrasyon yöntemi ile yapılır. Toplam asit ve serbest asit değerlerinin belirli aralıklarda tutulması, kaplamanın kalitesini ve tutarlılığını sağlamak için önemlidir. Uygun değerler, kullanılan kaplama çözeltisinin tipine, kaplama işleminin amacına ve diğer işlem parametrelerine bağlı olarak değişebilir (Satoru Ando et al., 2011).

Fosfatlama ve pasivasyon işlemlerinden önce uygun kaplama oluşumunu desteklemek için altlık bazı yüzey işlemlerinden geçirilmiştir. Şekil 1’de tüm fosfatlama süreci açık bir şekilde sunulmuştur. İlk olarak yağ, gres, korozyon ürünleri ve kirlilikleri numune yüzeyinden arındırmak için numuneye 10 dakika boyunca sıcak yağ işlemi uygulanmıştır. Yağ alma işlemi sonrası durulama işlemine geçilmiş olup, bu işlem sonraki aşamaları kirletebilecek kimyasalların sürüklenmesini önlemek için yapılmıştır. Daha sonra fosfatlama öncesi uygulanan aktivasyon işlemine geçilmiştir. Aktivasyon banyosu koloidal titanyum fosfattan oluşmaktadır. Fosfatlama sırasında aktivasyon oluşan ilk çekirdeklenme bölgelerini artırarak tane oluşumuna yardımcı olur. Aktivasyon işlemi ile ortaya çıkan fosfat kristal boyutu daha ince olmaktadır.



Şekil 1: Fosfatlama işlem basamakları

Hopeit, Fosfolit ve Trikatonik fosfat reaksiyonları daha iyi anlaşılması için açıklamalarla birlikte şekil 2’de sunulmuştur.



•Demir, elektron kaybederek oksitlenir ve Fe^{+2} iyonuna dönüşür. (Anot- oksidasyon)



•Hidrojen iyonları, elektron alarak indirgenir ve H_2 gazı oluşturur. (Katot-indirgeme)

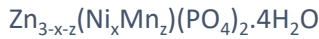
FOSFAT REAKSİYONLARI



• Zn^{+2} iyonları, dihidrojen fosfat iyonları $H_2PO_4^{-}$, ve su (H_2O) ile reaksiyona girerek çinko fosfat $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ çöktürür. (Hopeit reaksiyonu)



•Demir (Fe^{2+}) ve çinko (Zn^{2+}) iyonları, dihidrojen fosfat $2H_2PO_4^{-}$ ve su (H_2O) ile reaksiyona girerek demir-çinko fosfat $FeZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ çöktürür. (Fosfolit reaksiyonu)



•Ni, Mn, ve Zn iyonlarının karışımından oluşan trikatyonik bir fosfat bileşiğini gösterir. Burada xxx ve zzz Ni ve Mn'in oranlarını belirtir. Bu bileşik, Zn-Ni-Mn fosfat olarak bilinir ve kaplamanın özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. (Tri-katyonik Ni-Mn-Zn)

Şekil 2: Hopeit, Fosfolit, Tri-katyonik fosfat reaksiyonları

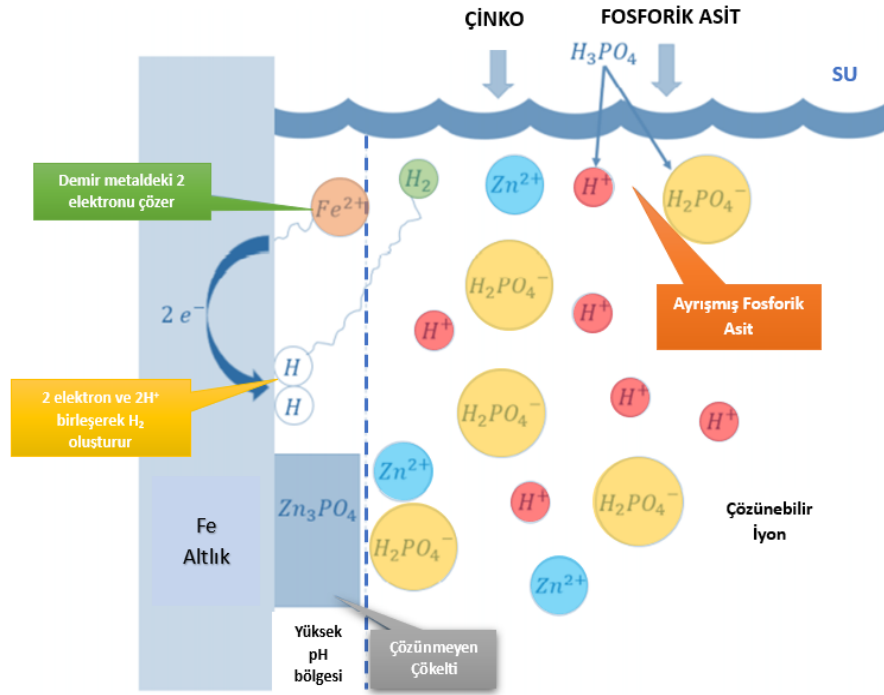
Hızlandırıcılar, H^{+} iyonları ile reaksiyona girerek altlık yüzeyin pH'ını artırır ve Fosfat çöktürmelerinin metal yüzeyle temasını engelleyen H_2 gaz kabarcıklarının büyümesini önlemektedir.

Zirkonyum esaslı pasivasyon, fosfat kristallerini ve kristaller arasındaki boşlukları pasivize (mühürleyerek) edilerek korozyon dayanımında artışa sebep olur. Pasivasyonun zirkonyum esaslı olmasının ana amacı Cr^{+3} zararlı ağır metaller yerine tercih edilmesidir. Ayrıca pasivasyon fosfat kristalleri arasındaki boşlukları azaltarak korozyon dayanımını artırır.

Pasivasyon sonrası son olarak durulama yapılarak fosfatlanmış numune hazır hale getirilmiştir. Fosfatlama işlemine tabii tutulan yüzey, asit kalıntısı, çözünabilir tuzlar ve yapışkan olmayan parçacıkların uzaklaştırılması için deiyonize su ile iyice durulanmalıdır. Fosfatlama sonrasında yüzeyde oluşan asit kalıntısı ve tuzlar bir sonraki kaplama aşamasında yapışma kalitesini olumsuz etkiler ve korozyon direncinin düşük olmasına neden olur.

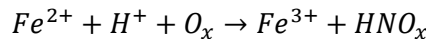
Şekil 3'de fosfatlama reaksiyonun mekanizması model üzerinde gösterilmiştir. Fosfatlama prosedürü için, fosforik Asit (H_3PO_4), Zn^{2+} iyonu içeren ve son olarak kaplama hızını arttıran ve tane

boyutunu azaltan oksitleyici bir reaktif hidroksilamin içeren bir banyo kullanıldı. Ayrıca hızlandırıcı olarak eklenen hidroksilamin çamur oluşumunu engelleyerek banyonun stabil kalmasını sağlar. Fosfatlama işleminin kimyasal reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

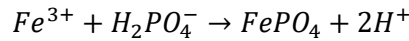


Şekil 3: Fosfatlama reaksiyonu mekanizması (Doerre et al., 2018)

Demir ve çinko fosfat prosesinde istenmeyen atık yan ürün göz ardı edilirse fosfat çamuru birikecek ve fosfat banyosunun kimyasal verimliliği azalacaktır. Oluşan çamur periyodik olarak temizlenmelidir.



Bu reaksiyonda, demir iyonları (Fe^{2+}), hidrojen iyonları (H^+) ve bir oksidan (örneğin oksijen gazı veya nitrik asit) ile reaksiyona girerek demir iyonlarını (Fe^{3+}) ve bir azot oksit (örneğin NO_x) oluşturur. İlk adımda, demir (II) iyonları oksitlenerek demir (III) iyonlarına dönüşür. Bu süreç genellikle fosfat kaplama banyosunda bulunan oksitleyici ajanlar (örneğin nitrik asit) tarafından kolaylaştırılır.



O_x : Oksidasyon maddeleri (hızlandırıcı olarak kullanılır)

Bu adımda, oluşan Fe^{3+} iyonları fosfat iyonları ($H_2PO_4^-$) ile reaksiyona girerek demir (III) fosfat ($FePO_4$) ve hidrojen iyonlarını (H^+) oluşturur. İkinci adımda, oluşan demir (III) iyonları fosfat iyonları ile birleşerek çözünmeyen demir (III) fosfat ($FePO_4$) oluşturur. Bu çökelti, fosfat çamuru olarak adlandırılmaktadır.

Fosfatlama banyosundaki konsantrasyon optimum seviyede tutulmalı ve banyo belirli aralıklarla çamurdan arındırılmalıdır. Hızlandırıcı konsantrasyonundaki artış daha iyi kaplama oluşumuna yardımcı olurken, çok yüksek konsantrasyonda metal yüzeyin pasifleşmesine neden olabilir. İşlem süresinin doyma noktasının ötesine arttırılmasının kaplamanın performansı üzerinde herhangi bir etkisi yoktur.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

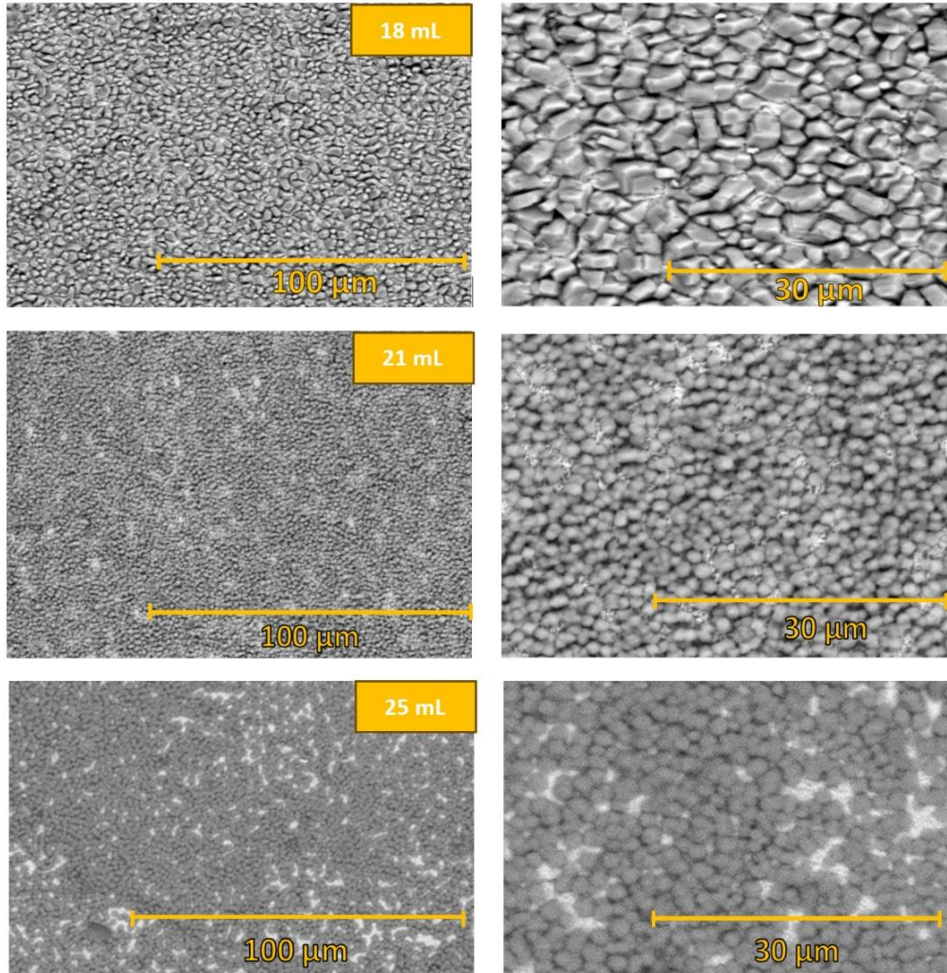
Fosfatlama banyosundaki toplam asit konsantrasyonunun kaplama kristal yapısına ve kaplama ağırlığına etkileri incelenmiştir. Fosfat banyo analizi Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4: Fosfat banyo analizi

Toplam asit, serbest asit ve hızlandırıcı konsantrasyonları farklı yöntemlerle ölçülür. Toplam asit konsantrasyonunun 20-26 mL aralığında olmalıdır. Toplam asit, banyo içerisinde nötralize olmuş asitlerin toplamıdır. Serbest asit konsantrasyonu 1,5-2,0 aralığında olmalıdır. Serbest asit fosfat reaksiyonunu başlatmak için orijinal ve aktif durumda bulunan asit miktarıdır. Hızlandırıcının, etkisi banyoda çamur birikimi engeller.

Şekil 5'te, farklı toplam asit miktarlarında üretilen kaplamaların SEM yüzey görüntüleri sunulmuştur. 18 mL ve 21 mL toplam asit içeren kaplamalarda, kristal dağılımının homojen olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bununla birlikte, 18 mL toplam asit miktarında kristallerin boyutunun, 21 mL toplam asit miktarına göre daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Kristal boyutundaki azalma, tane sınırlarını azaltarak korozyon özelliklerinde iyileşme sağlar ve daha pürüzsüz bir yüzey oluşumuna katkıda bulunur. Ancak, en yüksek konsantrasyon olan 25 mL toplam asit miktarında kristal boyutunda tekrar bir artış meydana gelmiş ve homojen dağılım azalırken yüzeyde boşluklar oluşmuştur.



Şekil 5: Farklı toplam asit miktarlarında oluşan fosfat kristalleri

Tablo 2'de, fosfatlama sonrası kaplama kalınlığının net olarak belirlenemediği için kaplamaların ağırlıkları g/m^2 cinsinden gardometre cihazıyla ölçülmüştür. Toplam asit konsantrasyonuna göre değişen yüzeylerde oluşan kaplama ağırlıkları incelendiğinde, en düşük kaplama ağırlığının 18 mL toplam asit konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. En yüksek kaplama ağırlığı ise 21 mL toplam asit konsantrasyonunda belirlenmiştir. Bu durum, yapıdaki küresel fosfat kristallerinin daha küçük boyutlu ve homojen olarak dağıldığına işaret etmektedir. Ancak, 25 mL toplam asit konsantrasyonunda kaplama ağırlığının 2.3 g/m^2 'e düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda, kristal boyutundaki düşüşün nedeni, fosfat kristallerinin homojen olarak yüzeyde dağılmaması ve tane boyutlarının yüksek olmasıdır.

Tablo 2: Toplam asit konsantrasyonunun yüzeyde oluşan kaplama ağırlığına etkisi

Toplam Asit Konsantrasyonu	Yüzeyde Oluşan Kaplama Ağırlığı
18 mL	1.8 g/m^2
21 mL	2.8 g/m^2
25 mL	2.3 g/m^2

4. SONUÇLAR

Öncelikle, 18 mL toplam asit içeren banyoda gözlenen yüksek boyuttaki hafif lamel yapı, sabit asit miktarındaki düşüklük nedeniyle kristal oluşumunun sınırlı kaldığını göstermiştir. Diğer yandan, 21 mL ve 25 mL toplam asit içeren banyolarda elde edilen küresel yapıdaki fosfat kristalleri, istenen tipik yapıya uygun olarak oluşmuştur. Her iki konsantrasyon için yapılan incelemeler, 21 mL toplam asit miktarında kristal boyutunun daha düşük ve homojen bir dağılıma sahip olduğunu göstermiştir.

Kaplama ağırlıkları incelendiğinde, en düşük kaplama ağırlığının 18 mL toplam asit içeren banyoda elde edildiği ve en yüksek kaplama ağırlığının ise 21 mL toplam asit miktarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum, yapıdaki küresel fosfat kristallerinin daha küçük boyutlu ve homojen olarak dağıldığına işaret etmektedir. Ayrıca, 25 mL toplam asit konsantrasyonunda kaplama ağırlığının düşmesi, fosfat kristallerinin homojen olarak yüzeyde dağılmaması ve tane boyutunun yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak, tüm yüksek ve düşük büyütme taramaları incelendiğinde, en homojen dağılıma, en düşük fosfat kristal boyutuna ve en yüksek kaplama ağırlığına sahip optimum toplam asit miktarının 21 mL olduğu tespit edilmiştir. Bu bulgular, fosfatlama işlemi için optimum asit konsantrasyonunun belirlenmesi açısından önemli bir bilgi sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Doerre, M., Hibbitts, L., Patrick, G., & Akafuah, N. K. (2018). Advances in Automotive Conversion Coatings during Pretreatment of the Body Structure: A Review. *Coatings* 2018, Vol. 8, Page 405, 8(11), 405. <https://doi.org/10.3390/COATINGS8110405>
- Ferreira, M. G. S., Zheludkevich, M. L., Tedim, J., & Yasakau, K. A. (2012). Self-healing nanocoatings for corrosion control. *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, 213–263. <https://doi.org/10.1533/9780857095800.2.213>
- Flis, J., Tobiyama, Y., Mochizuki, K., & Shiga, C. (1997). Characterisation of phosphate coatings on zinc, zinc-nickel and mild steel by impedance measurements in dilute sodium phosphate solutions. *Corrosion Science*, 39(10–11), 1757–1770. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00033-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00033-4)
- Im, B. M., Akiyama, E., Habazaki, H., Kawashima, A., Asami, K., & Hashimoto, K. (1994). The corrosion behavior of amorphous Fe-8Cr-13P-7C and Fe-8Cr-20P alloys in concentrated sulfuric acid. *Corrosion Science*, 36(9), 1537–1541,1543-1550. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90051-5)
- Khaleghi, M., Gabe, D. R., & Richardson, M. O. W. (1979). Characteristics of manganese phosphate coatings for wear-resistance applications. *Wear*, 55(2), 277–287. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(79\)90159-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(79)90159-5)
- Satoru, A., Chiyoko, T., Hiroki, N., Kenichi, S., Nobue, F., Akira, M. (2011) Method for making a phoshate-treated galvanized steel sheet. <https://patents.google.com/patent/US20110287186A1/en>

- Sankara Narayanan, T. S. N. (2005). *Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review*. <http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/>
- USTA, İ., YILMAZ, O., GÜL, M., CAN, A., & GÜL, H. (2024). Effect of Adhesion and Corrosion Performance of Geomet Basecoat (321)- Topcoat (ML Black) Applications on Cathoretic Coating. *Sakarya University Journal of Science*, 28(1), 220–236. <https://doi.org/10.16984/SAUFENBILDER.1345904>
- Weng, D., Jokiel, P., Uebleis, A., & Boehni, H. (1997). Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 88(1–3), 147–156. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02860-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02860-5)