



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞİN ÇEVRECİ $ZnNi$ /POLİANİLİN İLETKEN
POLİMER İLE KAPLANMASI VE KAPLANAN ÇELİĞİN KOROZYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

ALİ TOZAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY
TEMMUZ-2012

**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞİN ÇEVRECİ ZnNi/POLİANİLİN İLETKEN
POLİMER İLE KAPLANMASI VE KAPLANAN ÇELİĞİN KOROZYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

ALİ TOZAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Doç. Dr. İ. Hakkı KARAHAN danışmanlığında hazırlanan bu tez 17.07.2012 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. İ. Hakkı KARAHAN
Başkan

Yrd. Doç. Dr. Hatice Zehra
AKBAŞ
Üye

Yrd.Doç. Dr. Erdoğan
KANCA
Üye

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhan ÜREMİŞ

Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir.

Proje No: 1103 Y 0101

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1 Korozyonun Toplumsal Yönleri	1
1.1.1 Metallerin Önemi ve Korozyonun Metaller Üzerindeki Olumsuz Etkisi	1
1.1.2 Korozyon Üzerine Çalışma Yapılmasının Nedeni?	1
1.1.3 Korozyon ve insan yaşamı ve güvenliği	2
1.1.4 Korozyon ekonomisi (maliyetleri)	2
1.1.5 Korozyon ve metallerin korunması	3
1.2 Korozyon çalışmalarının kapsamı	3
1.2.1 Bugünün korozyon bilimcilerin aşması gereken zorluklar	5
1.3 Korozyon Türleri	5
1.3.1 Genel korozyon	5
1.3.2 Oyuklanma (Pitting) korozyonu	6
1.3.3 Aralık korozyonu	8
1.3.4 İpliğimsi Korozyon	9
1.3.5 Galvanik Korozyon	10
1.3.6 Erozyon korozyon	12
1.3.7 Tanecikler arası korozyon	13
1.3.8 Seçmeli korozyon (Dealloying)	13
1.3.9 Stres korozyon ve çatlamlar	14
1.3.10 Hidrojen saldırısı	16
1.3.11 Mikrobiyolojik korozyon	16
1.4 Korozyondan korunma	17
1.4.1 Katodik koruma	17
1.4.1.1 Kurban anot kullanarak katodik koruma	18
1.4.2 Anodik Koruma	18
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	20
2.1 Çalışmanın Özgün Değeri	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1 Materyal	31
3.1.1 Metallerin, Çeliğin ve Polimerlerin Özellikleri	31

3.1.1.1	Nikel.....	31
3.1.1.2	Çinko.....	31
3.1.1.3	Çinko-Nikel alaşımı	31
3.1.1.4	Yumuşak çelik	32
3.1.1.5	St 37 çeliği	33
3.1.2	Polimerler.....	33
3.1.2.1	İletken polimerler.....	34
3.1.3	Anilinin elektropolimerizasyonu.....	37
3.2	YÖNTEM	38
3.2.1	Elektrokimyasal depolama.....	38
3.3	Elektrodepolanmış alaşımların yapı çeşitleri	40
3.3.1	Katı çözelti tipi alaşımlar (asal veya arayer).....	41
3.3.1.1	Asal katı çözelti tipi alaşım.....	41
3.3.1.2	Arayer katı çözelti tipi alaşım.....	41
3.3.2	İntermetalik bileşim içeren metal alaşımlar	41
3.3.3	Mekanik karışım tipi alaşımlar	42
3.3.4	Katı çözeltilerinin amorf yapıda olduğu alaşımlar	42
3.4	Elektrodepolamayı etkileyen faktörler.....	42
3.5	Elektrokimyasal depolamada kullanılan araç ve gereçler (Enstrümantasyon)	43
3.5.1	Patansiyostat/Galvanostat/FRA	43
3.5.2	Elektrokimyasal hücre	44
3.6	Dönüşümlü voltametri (cyclic voltametry).....	46
3.7	Kronopotansiyometri (Chronopotentiometry)	48
3.8	Tafel ekstrapolasyon yöntemi	48
3.9	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	50
3.9.1	EIS’de kullanılan bazı eşdeğer devre elemanları	56
3.9.1.1	Çözelti direnci	56
3.9.1.2	Çift katman kapasitansı	56
3.9.1.3	Polarizasyon direnci.....	56
3.10	Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	59
3.11	X-Işını kırınımı (difraksiyon) yöntemi (XRD)	60
3.12	X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF).....	61
3.13	Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi (ICP).....	62
3.14	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR)	63
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	65
4.1	ZnNi alaşımlarının depolanması ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi65	
4.1.1	St-37 çelik altlık üzerine çinko nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı..	65
4.1.2	St-37 çelik altlık üzerine çinkonun elektrokimyasal davranışı	67
4.1.3	St-37 çelik altlık üzerine nikelin elektrokimyasal davranışı	68

4.1.4	St-37 çelik altlık üzerine çinko-nikelin additive kullanılmadan elektrokimyasal davranışı	69
4.1.5	St-37 çelik altlık üzerine Na ₂ SO ₄ katkılı çinko-nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı	70
4.1.6	St-37 çelik altlık üzerine Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (TSC, trisodyumsitrat) katkılı çinko-nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı	71
4.1.7	St-37 çelik altlık üzerine H ₃ BO ₃ (Borik Asit) katkılı çinko-nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı	72
4.2	St-37 çelik altlık üzerine ZnNi alaşımlarının depolanması.....	73
4.3	Platin ve St-37 yumuşak çelik altlık üzerine polianilin (PANİ)'nin elektrokimyasal davranışı	75
4.4	St-37 yumuşak çelik altlık üzerine polianilin (PANİ)'nin elektrokimyasal sentezi ..	77
4.5	Üretilen filmlerin morfolojik incelemeleri.....	78
4.5.1	Çinko (Zn) filmlerin yüzey morfolojileri.....	78
4.5.2	Nikel (Ni) filmlerin yüzey morfolojileri	80
4.5.3	Çinko-Nikel (ZnNi) filmlerin yüzey morfolojileri.....	82
4.5.4	Polianilin filmlerin morfolojik özellikleri.....	84
4.5.5	Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin morfolojik özellikleri	85
4.5.6	Çelik/ZnNi/PANİ sisteminin morfolojik özellikleri	86
4.6	Üretilen ZnNi Filmlerin Bileşimlerinin Elemental Yüzdeleri (ICP ve XRF Analizleri)	87
4.7	Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri (XRD)	88
4.7.1	10mA'de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri	89
4.7.2	15mA'de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri	90
4.7.3	20mA'de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri	91
4.7.4	25mA'de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri	92
4.7.5	30mA'de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri	93
4.7.6	Kırınım desenlerine ve XRD sonuçlarından elde edilen ortalama tanecik boyutu, mikro zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu verilerine genel bir bakış	94
4.8	Üretilen PANİ Filmlerden Elde Edilen FT-IR Analizleri.....	96
4.9	KOROZYON TESTLERİ.....	98
4.9.1	Açık Devre Potansiyeli (Serbest Korozyon Potansiyeli) Testleri	98
4.9.1.1	Çelik/ZnNi sistemi için Açık devre potansiyeli testleri	98
4.9.1.2	Çelik/PANİ sistemi için Açık devre potansiyeli testleri	100
4.9.1.3	Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için Açık devre potansiyeli testleri.....	101
4.9.1.4	Çelik/ PANİ/ ZnNi sistemi için Açık devre potansiyeli testleri	102
4.9.2	Potansiyodinamik polarizasyon testleri	103
4.9.2.1	Çelik/ZnNi sistemi için polarizasyon testleri.....	104
4.9.2.2	Çelik/PANİ sistemi için polarizasyon testleri	105
4.9.2.3	Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için polarizasyon testleri	106
4.9.2.4	Çelik/PANİ/ZnNi sistemi için polarizasyon testleri	107
4.10	Elektrokimyasal Empedans Testleri.....	109
4.10.1	Çelik/ZnNi sistemi için elektrokimyasal empedans testleri.....	111
4.10.2	Çelik/PANİ sistemi için elektrokimyasal empedans testleri.....	114

4.10.3	Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için elektrokimyasal empedans testleri	117
4.10.4	Çelik/PANİ /ZnNi sistemi için elektrokimyasal empedans testleri	120
4.11	Uzun Süreli Daldırma Testleri	122
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		127
KAYNAKLAR		129
TEŞEKKÜRLER		137
ÖZGEÇMİŞ.....		138

ÖZET**DÜŞÜK KARBONLU ÇELİĞİN ÇEVRECİ ZnNi/POLİANİLİN İLETKEN
POLİMER İLE KAPLANMASI VE KAPLANAN ÇELİĞİN KOROZYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Bu çalışmada endüstride çokça kullanılan bir yumuşak (düşük karbonlu) çelik çeşidi olan st-37 altlıklar üzerine Zn, Ni, ZnNi, Polianilin (PANİ) filmler galvanostatik olarak değişik akım yoğunluklarında depolandı. Ayrıca çelik altlıklar üzerine çok katmanlı alaşım ve iletken polimer filmler değişik sıralamarda ve değişik akım yoğunluklarında depolanarak alaşım kaplamaların katodik koruma özellikleriyle, iletken polimer kaplamaların anodik koruma özellikleri kombine edilmeye çalışıldı.

Üretilen filmlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniğiyle, yüzey morfolojileri SEM ile, kristal yapıları XRD ile, kompozisyonları ICP ve XRF ile incelendi. Ayrıca korozyon performansları kütlece %3,5'luk NaCl çözeltisinde açık devre potansiyeli, tafel ekstrapolasyon metodu ile ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle incelendi. Yapılan incelemeler sonrasında ZnNi filmleri için akım yoğunluğu arttıkça Ni oranının arttığı ve tanecik boyutunun küçüldüğü, korozyon performansının ise arttığı gözlemlendi. İletken polimer PANİ filmler için ise artan akım yoğunluklarıyla korozyon performansının arttığı gözlemlendi.

Tek katmanlı Çelik/ZnNi ve Çelik/PANİ, filmlerin üzerine sırasıyla PANİ ve ZnNi depolanması ile elde edilen çok katmanlı Çelik/ZnNi/PANİ ve Çelik/PANİ/ZnNi sistemler arasında çeliği en iyi Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin koruduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Korozyon, elektrokimyasal depolama, elektropolimerizasyon, tafel, açık devre potansiyeli, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, XRD, SEM, ICP, iletken polimer, polianilin (PANİ), yumuşak çelik, st-37, ZnNi, alaşım kaplama.

ABSTRACT
COATING OF LOW CARBON STEEL WITH ECOFRIENDLY ZnNi/PANI
CONDUCTING POLYMER AND CORROSION BEHAVIOUR INVESTIGATION OF
COATED STEEL

In this study Zn, Ni, ZnNi and PANI films deposited galvanostatically on st-37 which is a kind of low carbon steel frequently used in industry. Additionally it was tried to combine cathodic protection properties of alloy coatings and anodic protection properties of conducting polymer coatings by depositing multilayered alloys and conducting polymer films with different current densities and different layer orders.

Electrochemical behaviors, surface morphologies, crystal structures, and compositions of produced films was investigated with cyclic voltametry technique, SEM, XRD, and ICP and XRF, respectively. Additionally corrosion performances were investigated by open circuit potential method, tafel extrapolation method and electrochemical impedance method in 3.5 wt % NaCl solution. After these investigation increase on Ni content, decrease on grain size and increase on corrosion performance with increasing current densities were observed for ZnNi films. For PANI conducting polymer coatings corrosion performance increase were observed with increasing current densities.

Among the systems of Steel/ZnNi/PANI and Steel/PANI/ZnNi which were obtained by depositing PANI and ZnNi on single layered Steel/ZnNi and Steel/PANI, it was seen that Steel/PANI/ZnNi system protected steel better.

Key Words: corrosion, electrochemical deposition, electropolymerization, tafel, open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy, XRD, SEM, ICP, conducting polymer, polyaniline (PANI), mild steel, st-37, ZnNi, Alloy coating.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E _{corr}	Denge korozyon potansiyeli
η	Asırı gerilim
R _p	Polarizasyon Direnci
R _{ct}	Yük transfer direnci
ZnNi	Çinko-Nikel alaşımı
Zn	Çinko
Ni	Nikel
PANİ	Polianilin
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
°C	Santigrat derece
V	Volt
mA	Mili amper
g	Gram
KCl	Potasyum klorür
NaCl	Sodyum Klorür
Pt	Platin
β_a	Anodik tafel sabiti
β_c	Katodik tafel sabiti
I _{corr}	Korozyon akımı
M	Molar
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
H ₃ BO ₃	Borik asit
TSC	Trisodyum sitrat (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)
FeC ₂ O ₄	Demir(II)Okzalat

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 4.1 Alaşım depolamanın gerçekleştirildiği baz banyo bileşimleri ve depolama şartları	65
Tablo 4.2 Kaplanan ZnNi filmlerin ICP ve XRF kullanılarak elde edilmiş kütlece yüzde değerlerini gösterir tablo	87
Tablo 4.3 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde elde edilmiş ZnNi filmlerin XRD verilerinden hesaplanmış; ortalama tanecik boyutu, mikro zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu değerlerini gösteren tablo.....	95
Tablo 4.4 Çelik üzerine 10 mA, 15 mA, 20 mA, 25 mA, 30mA akımlarda kaplanmış ZnNi alaşımlarına ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş korozyon verileri.....	105
Tablo 4.5 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda kaplanmış PANİ filmlerine ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş korozyon verileri.....	106
Tablo 4.6 Çelik üzerine 30mA akımda kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA de kaplanmış PANİ filmlere ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için korozyon verileri	107
Tablo 4.7 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA de kaplanmış PANİ filmlerin üzerine 30mA'de ZnNi kaplanılarak elde edilen ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş Çelik/PANİ/ZnNi sistemlerinin korozyon verileri.....	108
Tablo 4.8 Çelik üzerine 10, 15, 20, 25, 30mA akımlarda depolanmış ZnNi filmleri için eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler.....	112
Tablo 4.9 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda depolanmış PANİ filmleri için eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler.....	115
Tablo 4.10 Çelik üzerine 30mA'de kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA'de PANİ kaplanarak elde edilmiş filmlerden eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler	118
Tablo 4.11 Çelik üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA'de PANİ kaplanmış filmler üzerine 30mA'de ZnNi kaplanarak elde edilmiş filmlerden eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Disiplinler arası bir bilim olarak korozyon bilimi	4
Şekil 1.2 CaCl_2 ortamında pitting korozyona uğramış parçalar.....	8
Şekil 1.3 Deniz suyunda Metal-Metal aralık korozyonuna uğramış 304 çeliği.....	9
Şekil 1.4 Atmosferik ortamda ipliğimsi korozyonuna uğramış organik boyayla boyanmış parçalar.....	10
Şekil 1.5 Çelik-Pirinç galvanik korozyonu (solda) boyalı otomobil gövdesi-paslanmaz çelik galvanik korozyonu (sağda).....	12
Şekil 1.6 Erozyon korozyona uğramış parçalar (Nalco Chemical Company)	13
Şekil 1.7 Dezinfikasyonun açıkça gözlemlenebildiği pirinç pompa parçası (Nalco Chemical Company).....	14
Şekil 1.8 120ppm klorit iyonu içeren ortamda stres çatlakları görülen ısı popması parçası (Nalco Chemical Company).....	15
Şekil 1.9 Mikrobiyolojik korozyona uğramış bir parça	17
Şekil 3.1 Polianilin oksidasyon basamakları	36
Şekil 3.2 Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama düzeneği.....	39
Şekil 3.3 Depolanan filmin yapısının akım yoğunluğu ve potansiyele bağlılığı	40
Şekil 3.4 Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği sistem	43
Şekil 3.5 Doymuş kalomel referans elektrot (KKBMO,2004)	45
Şekil 3.6 Platin karşıt elektrotlar.....	46
Şekil 3.7 Dönüşümlü voltametri de potansiyelin zamanla değişimi.....	47
Şekil 3.8 Tersinir bir sistem için dönüşümlü voltametri grafiği. (cyclic voltamogram).....	47
Şekil 3.9 Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve tafel sabitleri (yakar, 2006).....	50
Şekil 3.10 Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı	52
Şekil 3.11 Lissajous eğrisi	53
Şekil 3.12 Şematik bir nyquist grafiği	54
Şekil 3.13 Organik bir kaplama için NaCl ortamında alınmış bir Nyquist grafiği	55
Şekil 3.14 Organik bir sistemde NaCl ortamında alınmış bir Bode grafiği (BodeZ, Bode Phase)...	55
Şekil 3.15 NaCl ortamında çelik elektrotun polarizasyon eğrisi	59
Şekil 3.16 Numune yüzeyine gönderilen monokromatik X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansıması (Kahraman, 2010).	61
Şekil 3.17 X-Met 5100 marka Portatif XRF cihazı	62
Şekil 3.18 Varian marka Liberty serisi ICP-AES cihazı.....	63
Şekil 4.1 St-37 altlık için çinko-nikel banyosunda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği .	65
Şekil 4.2 St-37 altlık için sadece çinko ve additivelere bulundugu banyoda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği.....	67
Şekil 4.3 St-37 altlık için sadece nikel ve additivelere bulundugu banyoda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği.....	68
Şekil 4.4 St-37 altlık için sadece çinko-nikel içeren ve additivelere bulunmadığı banyoda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği	69
Şekil 4.5 St-37 çelik altlık üzerine additive olarak sadece Na_2SO_4 bulunan çinko-nikel banyosuna ait dönüşümlü voltametri grafiği.....	70
Şekil 4.6 St-37 çelik altlık üzerine additive olarak sadece $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (TSC, trisodyumsitrat) bulunan çinko-nikel banyosuna ait dönüşümlü voltametri grafiği.....	71

Şekil 4.7 St-37 çelik altlık üzerine additive olarak sadece H_3BO_3 (Borik Asit) bulunan çinko-nikel banyosuna ait dönüşümlü voltametri grafiği.....	72
Şekil 4.8 Baz banyodan 10,15,20,25,30mA akım değerlerinde 600s süreyle ZnNi depolanmasına ait potansiyelin zamanla değişim grafiği	74
Şekil 4.9 St-37 elektrotlar için oxalik asit ortamında monomerli ve monomersiz banyoya ait dönüşümlü voltametri grafikleri	75
Şekil 4.10 Platin elektrot üzerine monomerli ve monomersiz banyo için dönüşümlü voltametri grafiği	76
Şekil 4.11 St-37 elektrot üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akım değerlerinde polimer sentezine ait potansiyelin zamanla değişim grafiği	77
Şekil 4.12 yukardan aşağı sırasıyla 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde üretilen Çinko filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir).....	79
Şekil 4.13 yukardan aşağı sırasıyla 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde üretilen Nikel filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir).....	81
Şekil 4.14 yukardan aşağı sırasıyla 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde üretilen Çinko-Nikel filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir).....	83
Şekil 4.15 yukardan aşağı sırasıyla 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akım değerlerinde üretilen PANİ filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir).....	85
Şekil 4.16 Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri (ZnNi 30mA'de, PANİ 0,4mA'de depolanmıştır).....	85
Şekil 4.17 Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri (ZnNi 30mA'de, PANİ 0,4mA'de depolanmıştır).....	86
Şekil 4.18 10mA akımda üretilen ZnNi filmine ait kırınım deseni grafiği	89
Şekil 4.19 15mA'de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği	90
Şekil 4.20 20mA'de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği	91
Şekil 4.21 25mA'de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği	92
Şekil 4.22 25mA'de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği	93
Şekil 4.23 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım depolanmış ZnNi filmlere ait kırınım deseni grafikleri.....	94
Şekil 4.24 a) Sıvı haldeki anilin monomeri için, b) 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akımlarda elde edilmiş Polimer filmler için elde edilen FT-IR spektrumları.....	96
Şekil 4.25 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde depolanmış ZnNi filmlerin %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri	98
Şekil 4.26 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akım değerlerinde depolanmış PANİ filmlerin %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri	100
Şekil 4.27 Çelik üzerine 30mA'de depolanmış ZnNi filmlerin üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akım değerlerinde depolanmış PANİ filmler için %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyelleri	101
Şekil 4.28 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akımlarda depolanmış PANİ filmler üzerine 30mA sabit akımla ZnNi depolanarak elde edilmiş filmler için %3,5'luk NaCl çözeltisinde 3000s süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyelleri.....	102
Şekil 4.29 Çelik üzerine 10 mA, 15 mA, 20 mA, 25 mA, 30mA akımlarda kaplanmış ZnNi alaşımlarına ait tafel eğrileri	104

Şekil 4.30 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda kaplanmış PANİ filmlerine ait Tafel eğrileri	105
Şekil 4.31 çelik üzerine 30mA’de kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA’de PANİ kaplanarak elde edilmiş çok katmanlı filmlere ait tafel eğrileri	106
Şekil 4.32 Çelik üzerine 0,1mA ,L 0,2mA, M 0,3mA, N 0,4mA’de kaplanmış PANİ filmler üzerine 30mA’de ZnNi kaplanarak elde edilmiş çok katmanlı filmlere ait tafel eğrileri ..	107
Şekil 4.33 Çelik/ZnNi, Çelik/PANİ, Çelik/ZnNi/PANİ, Çelik/PANİ/ZnNi sistemleri arasından en iyi korozyon performansını gösteren filmlere ait Tafel eğrileri.....	108
Şekil 4.34 Empedans sonuçlarının fitlenildiği eşdeğer devre modelleri.....	109
Şekil 4.35 Çelik üzerine 10, 15, 20, 25, 30mA akımlarda depolanmış ZnNi filmleri için elde edilen Nyquist ve Bode grafikleri	111
Şekil 4.36 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda depolanmış PANİ filmleri için elde edilen Nyquist ve Bode grafikleri	114
Şekil 4.37 Çelik üzerine 30mA’de kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA’de PANİ kaplanarak elde edilmiş çok katmanlı filmlere ait Nyquist ve Bode grafikleri.....	117
Şekil 4.38 Çelik üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA’de PANİ kaplanmış filmler üzerine 30mA’de ZnNi kaplanarak elde edilmiş filmlere ait Nyquist ve Bode grafikleri.....	120
Şekil 4.39 Çelik üzerine 0,4mA’de PANİ kaplanmış film üzerine 30mA’de ZnNi kaplanarak elde edilmiş Çelik/PANİ/ZnNi sistemine ait %3,5’luk NaCl çözeltisi içerisinde 72saat süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyeliğin zamanla değişimi grafiği.....	122
Şekil 4.40 Çelik üzerine 0,4mA’de PANİ kaplanmış film üzerine 30mA’de ZnNi kaplanarak elde edilmiş Çelik/PANİ/ZnNi sistemine ait %3,5’luk NaCl çözeltisi içerisinde 1., 2., 4., 8., 16., 32., 64., 72. Saatlerde alınmış Nyquist ve Bode grafikleri	124

1. GİRİŞ

1.1 Korozyonun Toplumsal Yönleri

1.1.1 Metallerin Önemi ve Korozyonun Metaller Üzerindeki Olumsuz Etkisi

Endüstrileşmiş Devletlerin halkları Metal Üzerine bina edilmiş bir medeniyette yaşamaktadırlar. Bu medeniyetlerde köprüler, çatılar, otomobiller, trenler, gemiler, iskeleler, limanlar, petrol-doğalgaz boruları, binalar, motorlar gibi endüstriyel ve konaklama amaçlı yapılarda çeliğin birçok çeşidi kullanılmaktadır. Alüminyum ve alaşımları uçak iskeletlerinden teneke konserve kutularına kadar çok çeşitli alanda yer bulmuş durumdadır. Bakır ve bakır alaşımlarının ise su borularından, elektriksel devre bağlantılarına kadar çok geniş kullanım alanı mevcuttur. Krom, Nikel ve bu metallerin alaşımları ise paslanmaz çelik yapımında ve birçok korozyon dayanımı yüksek alaşımların üretiminde oldukça büyük öneme sahip durumdadır.

Metal medeniyetinde yaşamaktayız, metallerin kullanılmadığı bir alan düşünmek bile zor hale gelmiş durumdadır. Bilişim sektöründen, tarıma, endüstriden, mimariye kadar metalin kullanılmadığı yerin neredeyse kalmadığı bir medeniyetin insanlarıyız. İçinde barındığımız binalardan cebimizden bulunan bozuk paralara kadar metalle iç içe yaşamak durumundayız.

Periyodik cetvel elementlerinin 85 tanesi metaldir. Bu metallerin ömürleri ne olursa olsun, çoğu yaygın metal, bir şekilde farklı mahiyette ve hızda çevreleriyle etkileşime girmektedirler. Korozyon ise bu doğal etkileşim süreçlerinin doğal bir sonucu olarak metalin çevresiyle yıkıcı etkileşimi sonucu metal özelliklerini kaybetmesidir diye tanımlanabilir. (McCafferty, 2010)

1.1.2 Korozyon Üzerine Çalışma Yapılmasının Nedeni?

Üçü toplumsal olan dört temel sebepten ötürü korozyon üzerine çalışmak oldukça önemlidir.

- i) insan yaşamı ve güvenliği
- ii) korozyonun maliyeti
- iii) metallerin korunması (doğal kaynakların)
- iiii) anlaşılması ve kavranılması zor bir konu olması nedeniyle cazibesinin yüksek olması.

1.1.3 Korozyon ve insan yaşamı ve güvenliği

15 Aralık 1967 tarihinde 46 kişinin ölümüyle sonuçlanan bir kazada, Ohio nehri üzerindeki “Silver Bridge” adı verilen bir köprü üzerinde insanlar varken çökmüştür. Çok uzağa gitmeye gerek olmadan ülkemizde de buna benzer birçok olayda (2012 yılında Zonguldak’ta çöken köprüde olduğu gibi) binlerce insanın hayatı kararmıştır. Bu felaketlerin en temel sebebi yapılardaki stress ve korozyonun karma etkisidir. Küçük çaplı denebilecek bu olayların birde Nükleer reaktörler, stadyumlar gibi birçok insanın kitlesel olarak yaşamını yitireceği yapılarda gerçekleşebileceğini düşünürsek bu olayların temel sebebi olan korozyonun anlaşılması ve çalışılmasının önemi, gereği gibi kavranılmış olacaktır. Bu örnekler arttırılabilir mesela, enerji, petrol ve doğalgaz iletim hatları, yakıt tankları, buhar kazanları, basınç vanaları, uçak motorları gibi metal yapılardaki korozyonların ne gibi felaketlere neden olabileceğini düşünmek hiç de zor değildir. Nükleer atıkların depolandığı nikel bazlı variller ele alınırsa her ne kadar bunlar dağlara gömülse de uzun vadeler de bunların da yüksek sıcaklık ve bunlara ek olarak yağmur sularının sızması nedeniyle korozyona uğraması ve doğal yaşamı olumsuz etkilemesi hiç de uzak bir ihtimal değildir. Bizzat korozyondan korunmak için yapılan çalışmaların insan sağlığı üzerindeki bazı olumsuz etkileri de örnek olarak verilebilir mesela paslanmaz çeliklerde kullanılan kromun korozyonu sonucu ortama salınan Cr^{+6} iyonun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisi veya gene korozyondan korunmak için yüzey işlemede kullanılan kromatların insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri bilinmektedir. Su iletim hatlarındaki kadmiyumlu alaşımların korozyon ürünlerinin içme sularına karışma riski de kaygı vermektedir. Bunun gibi korozyondan kaynaklanan olumsuz örnekler daha da arttırılabilir. (McCafferty, 2010)

1.1.4 Korozyon ekonomisi (maliyetleri)

1978 yılında ABD’de yapılan çok kapsamlı ve temel kabul edilebilecek bir çalışmada korozyonun 1 yılda ülkeye ekonomik etkisinin 70 milyar doların üzerinde olduğunu ve bu rakamın ülkenin yıllık gayri safi milli hasılasının %5’ine tekabül ettiği ortaya konulmuştur. Bu öncül çalışmadaki 70 milyar rakamı korozyonun direk ekonomiye zararının 276 milyar dolar olarak ortaya konulduğu 1999 ve 2001 de yapılan çalışmalardaki rakamlara göre çok küçük kalmaktadır. Korozyonun değişik ülkelere ekonomik zararlarını inceleyen birçok birbiriyle tutarlı sonuçlar veren çalışma yapılmıştır. 1978 yılındaki

çalışmada 70 milyar dolarlık maliyet engellenebilir ve engellenemez şeklinde iki kaleme ayrılmıştır. Engellenebilir maliyetler mevcut korozyon koruma teknik ve malzemeleri kullanılarak düşürülebilir veya engellenebilir olarak, engellenemez maliyetler ise mevcut malzemeler kullanılarak engellenemez maliyetler olarak tanımlanmıştır. Engellenebilir olarak tanımlanan maliyetler ise %15'lik bir kısma tekabül etmektedir, geri kalan %85'lik kısma mevcut malzeme ve mühendislikle engellenemez cinsten olarak ortaya konulmuştur. Buna göre korozyondan korunmak için yeni malzeme ve teknolojilerin gerektiği gerçeği daha açık olarak ortaya çıkmıştır. Uhlig tarafından 1978'de yapılan bu çalışmada maliyetler sermaye maliyetleri, kontrol maliyetleri ve dizayn maliyetleri gibi alt alanlara ayrılmıştır. Bunlar korozyonun direkt maliyetleri olarak değerlendirilebilir. Bir de güç istasyonları, enerji iletim hatları veya fabrikalar gibi üretim yapan yerlerin faaliyetlerinin durması, akaryakıt iletim hatlarındaki ürün sızıntılarından doğan zararlar, veya korozyon ürünlerinin karışmasıyla oluşan olumsuz etkilerden doğan dolaylı maliyetleri düşünülürse; korozyonun yıkıcı etkisi daha da iyi anlaşılmış olur. (McCafferty, 2010)

1.1.5 Korozyon ve metallerin korunması

Korozyon metalleri kendilerinin oksitlerine ve diğer korozyon ürünlerine dönüştürerek yok eder. Bu yok olma küresel metal rezervlerinin de harcanmasına ve git gide azalmasına neden olur. Çevrecilerin önemli kaygılarından birisi de bu rezervlerin tükenmesi ve korozyon ürünlerinin çevreye olumsuz etkileridir. Bu bağlamda metal bir ürünün, yapının servis ömrünü uzatmak ve etkili bir geri dönüşüm mekanizması metal rezervlerinin ekonomik kullanılması açısından önem arz etmektedir. Krom, kobalt, molibden gibi metallerin servis ömrünü uzatmak için yapılan alaşımlama işlemlerinin vazgeçilmez kritik metallerinin rezervlerinin korunması oldukça önemli bir konudur ve bunu gerçekleştirebilmek için bu metallere alternatifler geliştirilmek için çalışmalar genişletilmektedir. Bu hedeflerin gerçekleştirilmesinin zorluğu nedeniyle korozyon bilim adamları ve mühendisleri hummalı bir çalışma içindedirler. (McCafferty, 2010)

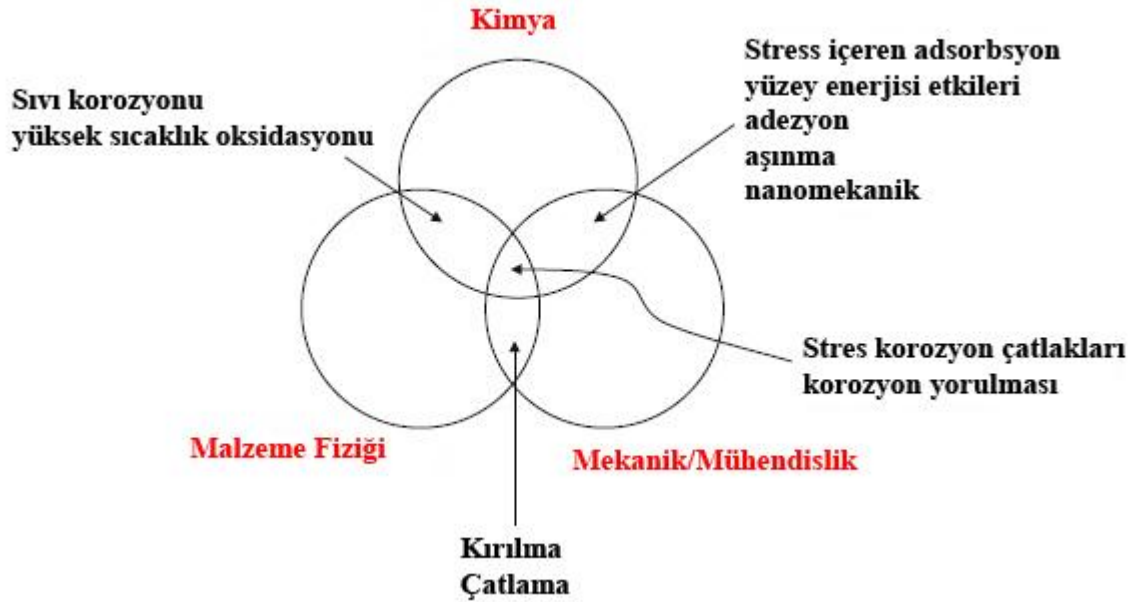
1.2 Korozyon çalışmalarının kapsamı

Yukarda bahsedilen nedenlerden dolayı korozyon çalışmalarının önemi giderek artmakta ve bu çalışmalar üzerine yoğunlaşan bilim adamları ve mühendislerin sayısı

giderek artmaktadır. Korozyon çalışmalarının öneminin, metallerin hayatımızdaki yeri bu şekilde devam ettikçe, artarak devam etmesi gayet normal bir durumdur.

Korozyon bilimi kimya, mühendislik ve malzeme bilimini de kapsayan disiplinler arası bir bilimdir. Örneğin sulu korozyon süreci kimya ve malzeme biliminin kesişiminde yer alan bir yerdedir ancak mekanik mühendisliği de stress korozyonu çatlaması ve metal yorgunluğu gibi mekaniksel nedenli korozyonun katkısının da anlaşılması açısından dikkate alınmalıdır.

Korozyon bilimi korozyon mekanizmaları hakkında bilimsel bilgi sahibi olmaya yönelmiş durumdadır. Korozyon mühendisliği ise metallerin korunması için birikmiş bilimsel bilgi ve uygulamaları kapsamaktadır. İdeal anlamda korozyon bilimi ve mühendisliği birbirini destekler nitelikte olması gereken iki ilgi alanı olmalı ancak genelde çalışma yapanların tek yönlü gözlemleriyle sınırlı kalmaktadır. En etkili korozyonistler korozyon bilimini ve mühendisliğini birleştirebilenler olmuştur. (McCafferty, 2010)



Şekil 1.1 Disiplinler arası bir bilim olarak korozyon bilimi

1.2.1 Bugünün korozyon bilimcilerin aşması gereken zorluklar

Bugün Korozyonla ilgilenenlerin ilk etapta aşması gereken zorluklar sıralanması gerekirse;

- Kromatlar gibi çevreye zararlı yüzey işlemlerinin yerini alabilecek yeni koruyucu yüzey işlemlerinin ve korozyon engelleyicilerinin (inhibitör) geliştirilmesi.
- Korozyon korumada kullanılan ve küresel rezervlerinin hızla tükendiği bilinen kritik metallerin kullanımını azaltmak için konvansiyonel dökme alaşımların yerini alabilecek daha az malzeme gerektiren koruyucu yüzey kaplama alaşımlarının geliştirilmesi.
- Krom gibi kritik metalleri içermeyen veya çok daha az içeren yeni nesil paslanmaz çeliklerin formülasyonu.
- Mevcut alaşımların yerini alabilecek veya bu alaşımların kullanım ömürlerini uzatabilecek yeni alaşımlar üretilmesi için pasivizasyon fenomeninin temel bilgilerimiz kullanılarak daha kapsamlı olarak anlaşılması.
- Metallerde deşikler oluşturmamasını doğuran klor iyonlarının pasif oksit tabakalarını kırması olayının mekanizmasının anlaşılması.
- Kaplamadaki herhangi bir hasarı tespit edebilen ve otomatik olarak o hasarı onarmak için organik bir molekül gönderebilen ve kaplamayı sürekli tamir ederek korozyonu engelleyebilen yeni “akıllı” organik kaplamaların geliştirilmesi.
- Metallerin ve korozyon koruma kaplamalarının uzun vade dayanımlarını ve servis ömürlerini tahmin edebilmek için yapılan kısa süreli deneylerin, simülasyonların verilerini daha isabetli şekilde değerlendirebilecek yazılımlar geliştirilmesi.

Olarak listelenebilir. Her madde bir çalışma alanı olabilecek kapsamdadır. (McCafferty, 2010)

1.3 Korozyon Türleri

1.3.1 Genel korozyon

Genel veya tek düze korozyon olarak adlandırılan bu tip korozyon adından da anlaşılacağı üzere metalin korozif ortama maruz kalan yüzeyinin tek tipte aşınması ve korozyona uğraması sonucu oluşan korozyondur. Bu genel saldırının nedeni metal yüzeyindeki korozyon hücreleri olarak nitelendirilen çok sayıda anot ve katodun faaliyet göstermesidir. Metal yüzeyindeki anodik ve katodik bölgeler tekdüze korozyonu

oluşturacak şekilde homojen olarak dağılmışlardır. Genel korozyon tonaj bazında düşünülecek olursa en büyük metal kaybını gösterse de kullanılan ekipmanın uzun vadedeki ömrü basit daldırma testleriyle çok net bir şekilde öngörülebildiği için teknik açıdan çok kaygı oluşturmamaktadır. Bu basit daldırma testleriyle yıllık kütle kaybı ve kalınlık azalması çok isabetli bir şekilde hesaplamaya imkan vermektedir. Genel korozyon genelde atmosferik (özellikle kirlenmiş endüstriyel çevrelerde) maruziyetler sonucunda ortaya çıkar. Ama tatlı ve tuzlu sulara veya kimyasal ortamlara bırakılan ekipmanlarda da görülmesi oldukça olasıdır.

Gümüşün kararması, bakırın üzerinde yeşil bir tabaka oluşması ve çeliğin renginin tamamen kırmızımsı bir renk alması genel korozyona örnek olarak verilebilir. Çelik gibi bazı metallerde oluşan genel korozyon, yüzeyde porlu (delikli) görünen, kolayca sıyrılabilen bir kaplama gibi duran yüzey oluşturur.

Genel korozyon doğru malzeme seçilerek, uygun kaplamalar kullanılarak, inhibitörler kullanılarak, anodik ve katodik korumayla veya bu yöntemlerin kombinasyonlarıyla engellenebilir. (ASMI, 2000)

1.3.2 Oyuklanma (Pitting) korozyonu

Kesin olarak tanımlanabilir şekildeki tamamen lokalize oyukların olduğu korozyon çeşididir. Oyuklar büyük ya da küçük olabilir ancak genelde oldukça küçük şekilde oluşur. Delikler birbirlerinden ayrı ayrı durabilecekleri gibi pürüzlü bir yüzey gibi görünecek şekilde birbirlerine oldukça yakın da olabilirler. Mühendislikte kullanılan bütün metallerin oyuklanma korozyonuna maruz kalmaları olasıdır. Oyuklanma korozyonu metalin küçük bir kısmı korozif ortamın yoğun saldırısına maruz kalınca kalan kısmına göre anodikleşmesi sonucu ortaya çıkar ve metal hızlandırılmış lokalize (bölgesel) korozyona uğrar.

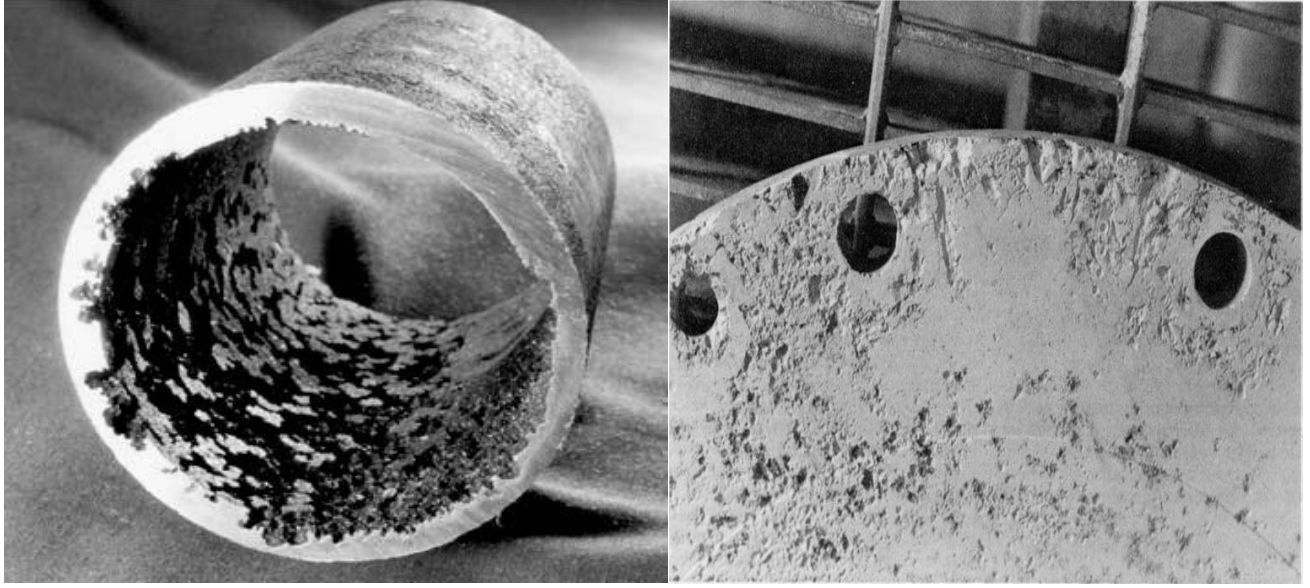
En gizlice meydana gelen korozyon çeşididir. Metal içinde çok az bir kütle kaybına neden olsa da oluşan delikler nedeniyle tamamen geri dönülemez hatalara neden olabilmektedir. Çoğu zaman metal yüzeyinde oluşan bu deliklerin küçüklüğü nedeniyle normal gözlemlerle pek de farkedilemeyebilmektedir veya küçüklüğü nedeniyle önemsenmeyebilir fakat uzun vadede sonuç yıkıcı olabilir. Hatta bazen oyuklanmayla birlikte oluşan genel korozyon ürünleri oyukları maskeleyip tespit edilememesine sebep olabilir.

Oyuklanmanın hızı oyuk etrafındaki korozif ortamın agresifliğiyle ve korozif iyonları taşıyan çözeltinin iletkenliğiyle orantılıdır. Oyuklanma korozyonu metal-ortam kombinasyonuna bağlı olarak genel korozyona oranla on kattan yüz kata kadar daha fazla gerçekleşebilir. Karbon ve yumuşak çelik üzerinde nispeten zayıf korozif ortamlarda oyuklar yüzeye dağılırlar ve dağıldıkça yerlerini değiştirirler. İleriki safhalarda oyuklar birleşerek ayrılamaz hale gelirler ve adeta genel korozyonmuş gibi görünürler.

Karbon çeliklerinde meydana gelen oyuklanma korozyonunun en yaygın nedeni lokal konsantrasyon hücreleri oluşturan yüzey ürünleri ve çözünmüş halidlerin (klor gibi) pasif oksit tabakayı kırarak lokal anotlar oluşturmalarıdır. Kromatlar gibi anodik korozyon engelleyici ürünlerin belirli bir değerden az kullanılması (lokalize anotlar oluşturacak şekilde) ani oyuklanmalara neden olabilir. Veya koruyucu organik tabakaların yırtılması ile korozif ortam içindeki halidlerin lokalize olarak saldırması oyuklanmaya neden olabilir.

Pasivizasyon tabakası oluşturan paslanmaz çelik gibi metaller her ne kadar genel korozyona karşı dayanıklı olsalar da pasivizasyon tabakalarının yırtılmasıyla oyuklanma korozyonuna karşı daha duyarlıdır. Yüksek alaşımlı Nikel, Krom ve Molibden içeren çelikler her ne kadar oyuklanma korozyonuna karşı dayanıklı olsa da her çalışma ortamında tamamen korunaklı değildir.

- Ortamın saldırganlığı azaltılarak, örneğin; klorit iyonları azaltılarak, sıcaklık, asitlik, oksitleyici maddeler azaltılarak,
- Kullanılan malzemenin bileşimi geliştirilerek, örneğin; paslanmaz çeliklerde %4-6 oranında molibden kullanılarak, molibden-tungsten veya nikel bazlı korozyona dayanıklı alaşımlar kullanılarak,
- Sistem tasarımı değiştirilerek, örneğin; çatlak ve yüzey ürünlerinin oluşumu engellenerek, yüzeyde durağan kalan korozif ortam sürekli sirküle edilerek veya karıştırılarak, uygun drenaj sağlanarak engellenebilir. (ASMI, 2000)



Şekil 1.2 CaCl_2 ortamında pitting korozyona uğramış parçalar

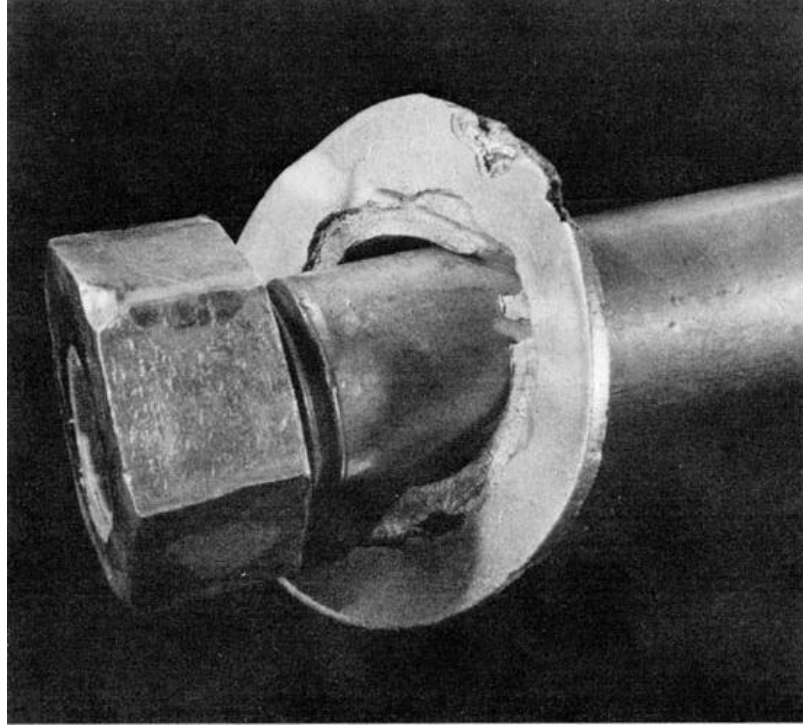
1.3.3 Aralık korozyonu

Metal-metal ya da metal-metal olmayan parçalar arasında saldırıdan dolayı dar aralıklar oluşturacak şekilde oluşan korozyondur. Bu tip saldırılar içerde oksijence fakir dışarda oksijence zengin aralıklarda konsantrasyon hücrelerinin oluşmasından dolayı gerçekleşir. Yarık içindeki madde anot, aralık dışındaki madde ise katot olarak davranmaya başlar. Bu aralıklar kazara ya da tasarımdan dolayı kaynaklanabilir. O-ringlerde, contalarda, kauçuklarda, flanşlarda, contalarda, cıvata deliklerinde, perçinlerde, boruların geçme yerlerinde aralıklar oluşabilir. Ya da kazara oluşan çatlaklarda, çiziklerde veya diğer metalürjik hatalı bölgelerde de aralıklar oluşabilir. Bütün metaller aralık korozyonuna duyarlı olsa da en ciddi tehlike paslanmaz çelik grubunun da içinde bulunduğu pasif alaşımlardır. Çünkü çukurcuk korozyonunda olduğu gibi pasif tabakanın yırtılmasıyla ani kütle kaybı gerçekleşerek konsantrasyon hücrelerinin oluşumuna olanak sağlar.

Aralık korozyonunun yayılması belirli bir bölgede metal çözülmesiyle o bölgede çözünmüş iyonların hidroliz sonucu çözülerek aralıklayıcı yüksek asidik çözeltiler oluşturmasıyla gerçekleşir. Karbon çelikleri ve yumuşak çelikler pasif oksit tabaka oluşturmadığından aralık korozyonuna çok uğramazlar.

Tüberkülozlaşma olarak adlandırılan yüzeye dağılan yumruların (tüberkül) oluştuğu özel bir türü vardır. Genelde su ve akaryakıt borularında oluşup boruları tıkayabilmekte ve pompalama maliyetlerini yükseltmektedir. Tüberküllere biyoorganizmalarda neden olabilmektedir.

Aralık korozyonunu önlemenin en iyi yolu dizayn aşamasında metal-metal ve metal-metal olmayan parçalar arasındaki aralıkları engellemektir. Eğer engellenemiyorsa aralık sürekli ortamın değişebileceği şekilde hafif açık bırakılarak korozyon engellenmeye çalışılabilir. Tabi oyuklanma korozyonunda olduğu gibi korozyona daha dayanıklı alaşımlar kullanılması da etkili bir yöntemdir. Politetrafloroetilen (PTFE) contaların kullanımı doğal ya da sentetik Elestomer kullanımına göre aralık korozyonu oluşturmaya daha elverişlidir. (ASMI, 2000)



Şekil 1.3 Deniz suyunda Metal-Metal aralık korozyonuna uğramış 304 çeliği

1.3.4 İpliğimsi Korozyon

0,1mm kalınlığında organik bir kaplamayla kaplanmış metallerde görülen bu tip korozyon, konsantrasyon hücresi oluşturacak şekilde gerçekleşen korozyonların özel bir çeşididir. Korozif ortamın bir veya birkaç farklı noktadan başlayarak rastgele yönlerde doğru

ipliğimsi şekilde saldırısıyla gerçekleşir. Organik kaplamadaki bir çizik çatlak veya deliğin içinden başlayan saldırı ipliğimsi şekilde tüm kaplamanın altında rastgele yönlerde ilerleyebilir. İpliğimsi bozulmalar gözlemlenebilir boyutlardadır ve örümcek ağı şeklinde yayılır. Yakından incelenecek olursa başlangıç noktası olan bir aktif baş ve bu baştan uzanmış lifsi uzantılar gözlemlenebilir. Bağıl nemin %65-90 arası olduğu durumlarda görülür. Bir lifin ortalama genişliği 0,05-3mm arasında değişebilir. Bu değer bağıl neme, kaplamaya ve korozif ortama bağlıdır. Aktif başı oluşturan sıvı asidiktir ve pH'ı 1 ile 4 arasındadır.

Bağıl nem kurulama fanı veya nem alıcılar kullanılarak %60 ve altına düşürülerek, çeliğin üzeri çinko ve çinko alaşımlarıyla kaplandıktan sonra organik kaplamalar kullanılarak, gene çelik için çinko kromat boyalar kullanılarak, kromik asitle anodize ederek, alüminyum için kromat-fosfat boyalar kullanılarak, çok katmanlı kaplamalar kullanılarak, veya daha az aktif metaller kullanılarak engellenebilir. (ASMI, 2000)



Şekil 1.4 Atmosferik ortamda ipliğimsi korozyonuna uğramış organik boyayla boyanmış parçalar

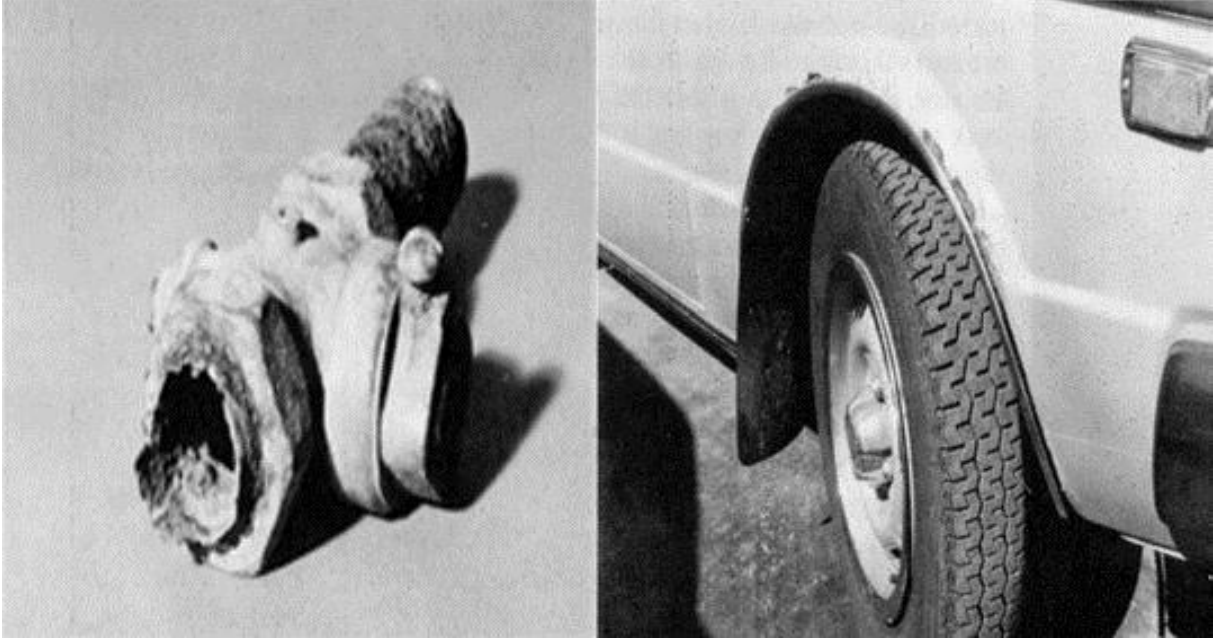
1.3.5 Galvanik Korozyon

Bir metal bir başka metalle veya iletken olup metal olmayan herhangi bir maddeyle aynı çözelti içinde kontak halindeyse galvanik korozyon gerçekleşebilir. Yani farklı yüzey potansiyeline sahip malzemelerin kullanımıyla galvanik bir pil oluşturulmasıyla gerçekleşen bir korozyon türüdür. Galvanik bağlantı esnasında, korozyon direnci yüksek olan metalin korozyonu azalıp yüzeyi katodik hale gelirken, korozyon direnci düşük olan metalin korozyonu artar ve yüzey anodik hale gelir. Bir başka deyişle daha aktif metal veya

alaşım anodik, daha pasif olan metal katodik davranış sergiler. Bu esnada oluşan akımı ve korozyonu oluşturan temel güç potansiyelce birbirinden farklı iki metalin eşleşmesi olmuştur. Bu eşleşmenin sonucunda meydana gelen hızlandırılmış korozyonu etkileyen faktörler; eşleşen metallerin potansiyelleri arasındaki farkın büyüklüğü, eşleşmenin ve kontağın çeşidi, eşleşen metallerin veya alaşımların kutuplanma (polarizasyon) davranışları ve eşleşen metal veya alaşımların geometrisidir.

Bu açıklamalar ışığında; daha negatif potansiyele sahip metal veya alaşım kendinden daha pozitif potansiyele sahip bir metalle eşleştirildiğinde hızlandırılmış galvanik korozyona uğraması çok olasıdır denilebilir. Bu özellikler kullanılarak korunmak isteyen metalle daha az kıymetli ve kurban edilebilir metaller eşleştirilip galvanik seriler oluşturacak şekilde bir korozyon koruması geliştirilerek adına galvanik seri kurma denilmiş, “Katodik Koruma” olarak adlandırılmıştır.

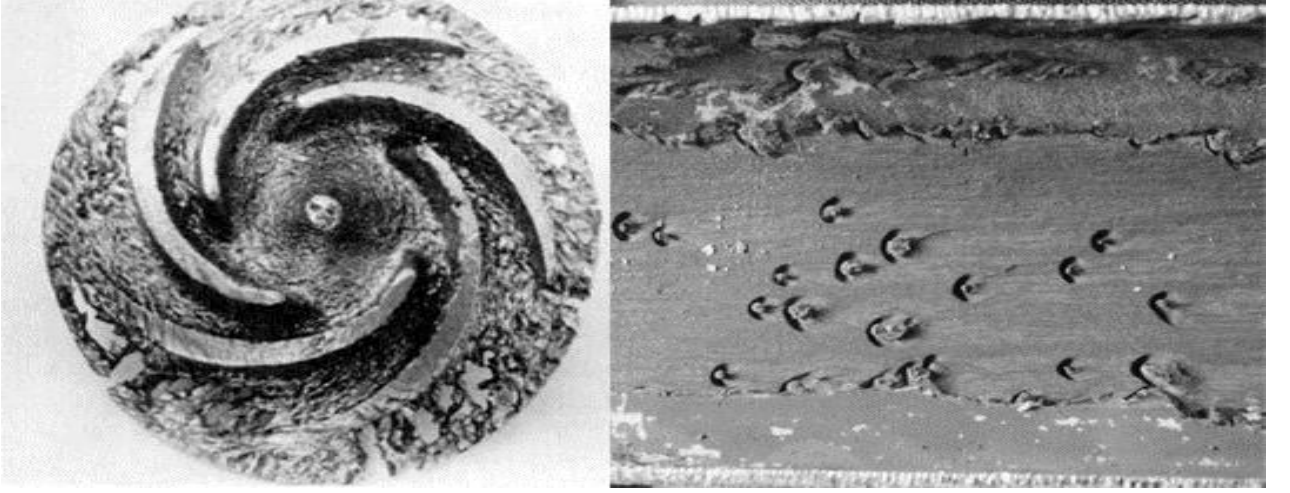
- Galvanik seride birbirine yakın potansiyelli ve ortama en uygun metaller kullanarak,
 - Galvanik olarak eşleştirilmesi gereken metallerde daha az soy olan metallerin alanlarını küçük tutarak, veya metallerin kontağını tamamen yalıtarak,
 - Boyama yapılırken daha soy metalin yüzeylerini boyamak böylece daha az soy tarafın etkilenmesi sağlanarak.
 - Kontak noktalarının dirençleri yükseltilerek,
 - İnhibitör kullanılarak,
 - Kontaklarda pirinç lehim kullanılarak, hatta mümkünse kaynak noktasında aynı tip alaşımlar kullanılarak,
 - Katodik koruma malzemeleri (çinko, magnezyum gibi kurban anotlar) kullanılarak,
- Galvanik korozyondan korunulabilir. (ASMI, 2000)



Şekil 1.5 Çelik-Pirinç galvanik korozyonu (solda) boyalı otomobil gövdesi-paslanmaz çelik galvanik korozyonu (sağda)

1.3.6 Erozyon korozyon

Ortamla metal arasında korozyon ve aşınmanın kombine hali olarak adlandırılabilir. Mekanik etkiyle kimyasal etkinin kombinasyonu da demek doğrudur. Metal yüzeyinden korozyona uğrayan ürünlerin bağlı hareketten dolayı sürekli olarak silinmesiyle kütle kaybı gerçekleşir. Metal yüzeyinden akışkan akması, toprakla taşlama olması gibi birçok mekanik etkiyle birlikte korozif ortamın sürekli değişmesi ile gerçekleşir. Doğru dizaynlar ve kaplamalarla erozyon korozyon engellenebilir. Bilhassa akış rejimini düzenleyecek çap genişletmeleri oldukça etkili olacaktır. (ASMI, 2000)



Şekil 1.6 Erozyon korozyona uğramış parçalar (Nalco Chemical Company)

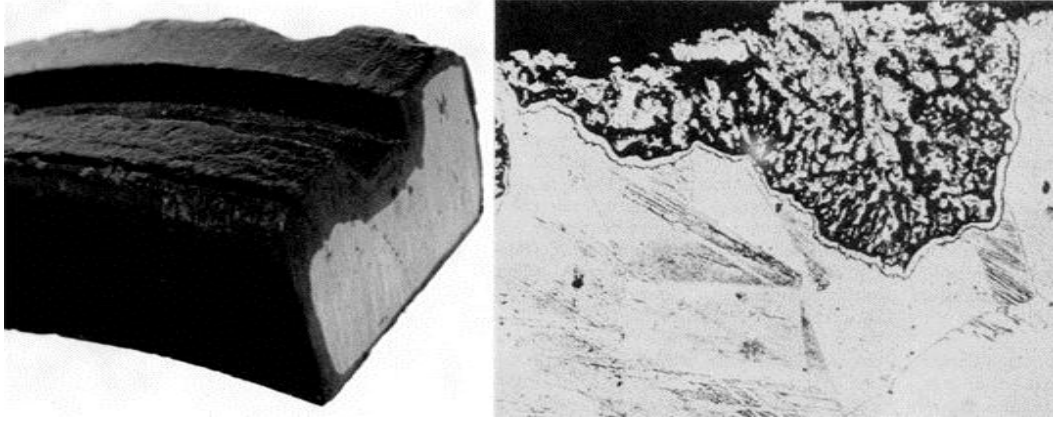
1.3.7 Tanecikler arası korozyon

Tane sınırlarında seçmeli olarak meydana gelen bozulmalar olarak tanımlanabilir. Bu bozulmanın sebebi tane sınırlarındaki fazların, çökelmelerin, safsızlıkların veya intermetalik fazların oluşturduğu potansiyel farklılığından dolayı oluşan mikro galvanik hücrelerdir. Örneğin AISI 304 tipi östenit çelikte kromca zengin karbitlerin $((Cr, Fe)_{23}C_6)$ taneler arasına konuşlanmasıyla, taneler arası saldırı gerçekleşir. Safsızlıkların konuşlandığı taneler arasına çok küçük olan klor iyonlarının girmesiyle galvanik eşleşmeler meydana gelir ve taneler arasında galvanik korozyon meydana gelebilir. Taneler arası korozyon, üretim süreçlerindeki faz oluşumlarına, korozif ortamdaki iyonların büyüklüğüne ve konsantrasyonuna, alaşım kompozisyonuna ve üretim esnasındaki ısı işlemler gibi birçok farklı etkene bağlıdır. (ASMI, 2000)

1.3.8 Seçmeli korozyon (Dealloying)

Alaşım içerisindeki daha aktif metalin korozyona uğrayarak bozulmasıyla oluşan korozyondur. Örneğin çinko ve bakırdan oluşan pirinç alaşımında çinkonun bakırdan daha önce korozyona uğraması örnek olarak verilebilir. Bu tip korozyon özel olarak önce bozulan metalin adıyla anılır. Örnekte olduğu gibi çinkonun öncelikli bozulmasıyla oluşan seçimli korozyon, dezinfikasyon (dezincification) olarak isimlendirilir. Seçimli korozyonun gerçekleşmesiyle metal delikli, süngerimsi bir hal alarak sertliğinin, mukavemetinin ve esnekliğinin büyük kısmını kaybeder.

%1 civarında kalay katkısı seçmeli korozyonu bilhassa dökümle elde edilen alaşımlarda engelleyebilmeye olanak sağlamaktadır. Bu yöntemle elde edilen malzemeler özellikle denizcilik ekipmanlarında kullanılarak dezinfikasyonu engelleyebilmektedir. Küçük miktarlardaki fosfor, antimon, arsenik katkısı da dezinfikasyonu engelleyebilmektedir. Düşük çinko miktarlı alaşımların seçilmesi de mümkündür ancak bu seçim ekonomik olumsuzlukları doğurmaktadır. Çünkü düşük çinko miktarlı alaşımların özellikle pirincin dökümünü ancak kum kalıplarda gerçekleştirilebilmektedir. Ekonomik olarak daha hızlı ve avantajlı olan pres dökümde ise düşük çinko miktarlı pirinç dökümü çok efektif olmamaktadır. (ASMI, 2000)



Şekil 1.7 Dezinfikasyonun açıkça gözlemlenebildiği pirinç pompa parçası (Nalco Chemical Company)

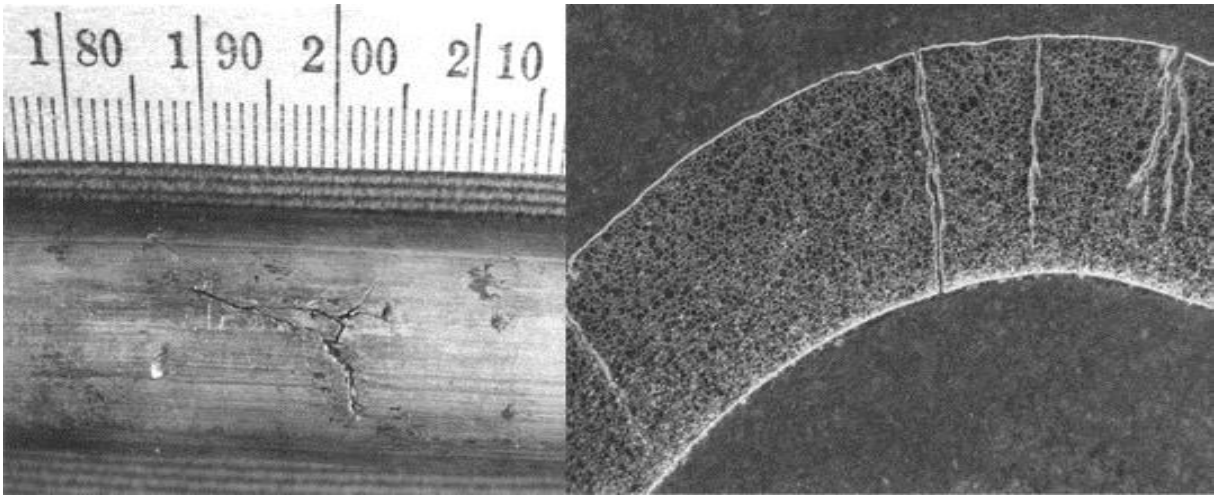
1.3.9 Stres korozyon ve çatlamlar

Stres korozyonuna bağlı çatlamlar, metal yüzeyindeki gerilime bağlı stresin ve korozif ortamın birlikte oluşturduğu bir durumdur. Özellikle demir-krom, yüksek nikelli alaşımlar, pirinç alaşımları gibi pasif tabaka meydana getirebilen alaşım metallerde alaşım kompozisyonuna bağlı olarak stres altında pasif tabaka meydana getirememesi nedeniyle gerçekleşebilir. Kompozisyona bağlı faz oluşumu metalin stres dayanımında oldukça etkilidir. Rezüdal stres, stres korozyon çatlamlarını meydana getiren asıl etkindir. Metaldeki fazların meydana gelişi, safsızlıklar, tane sınırları ve birbirinden ayrılmaları, tanecik boyutları ve dizilimi gibi birçok metalürjik etken stres korozyonunu etkiler. Endüstriyel bir parçanın çalışma esnasında stres korozyonuna uğraması oldukça olasıdır. Ve stres korozyonu sonucu oluşacak etkiler felaketlere yol açabilir. Bir buhar kazanının patlaması, bir lunaparktaki herhangi bir aletin kırılması gibi felaketle sonuçlanabilecek

kazalara yol açabileceği için dikkat edilmesi gereken bir konudur. Konuyla ilgili olarak uluslararası NACE ve Kimyasal Süreç Endüstrileri Malzeme Teknolojileri Enstitüsü gibi birçok kuruluş çalışmalar yapmışlardır.

Stres korozyonuna bağlı çatlaklar, çatlak çekirdeklenmesi ve yayılma fazından oluşur. Çatlak çekirdeklenmesi oluşumu hakkında elimizdeki bilgiler henüz çok kısıtlıdır. Bu çekirdeklenmenin meydana gelişi aşamaları ve nedenleri iyice anlaşılabilirse engellemek için önlemlerde alınabilir. Ama mevcut bilgiler dahilinde stres korozyonunu engelleyebilmek için;

- Uygun çalışma ortamı için uygun malzeme seçilmesi gerekir. Düşük dayanım düzeyli metallerin rezüdal stres oluşum miktarları daha düşük olduğundan stres korozyonuna bağlı çatlaklara uğraması daha az olasıdır.
- Çalışma ortamındaki agresif iyonların azaltılması da stres korozyonunu engellemede etkili bir yöntemdir.
- Anodik veya katodik korumayla yüzeyin yükseltgenme potansiyelinin değiştirilmesi de oldukça etkili bir yöntemdir.
- Koruyucu kaplamalar yapılarak koroziye ortama maruz kalmayı azaltmak.
- Uygulanan stres ve rezüdal stres düzeylerinin azaltılması da oldukça etkilidir.
- Doğru çalışma koşullarını belirlemek, parça üretilirken hangi doğrultuda daha az strese uğradığının belirlenmesi ve çalışma koşullarına uygun olarak işlenilmesi çatlak oluşumunu engelleyecektir. (ASMI, 2000)



Şekil 1.8 120ppm klorit iyonu içeren ortamda stres çatlakları görülen ısı popması parçası (Nalco Chemical Company)

1.3.10 Hidrojen saldırısı

Çelik yüksek basınç ve sıcaklık altında aylarca hidrojen saldırısı altında korozyona dayanabilir ancak sonra aniden sertliğini ve esnekliğini kaybetmeye başlar. Hidrojen saldırısıyla hidrojen kırılganlığı birbirine karıştırılmamalıdır. Hidrojen saldırısı yüksek sıcaklıklarda meydana geri döndürülemez bir hasarken, hidrojen kırılganlığı çoğunlukla geri döndürülebilir ve 200⁰C'nin altında meydana gelir. Hidrojen saldırısında çeliğin yapısındaki hidrojen tanecik sınırlarında, karbitlerle metan kabarcıkları oluşturarak reaksiyona girer. Bu kabarcıklar giderek birleşirler ve büyüyerek yarıklardan çıkarlar. Hidrojen saldırısı tanecik sınırlarında dekarburizasyon (karbonsuzlaşma), metal matriksindeki kabarcıklarla ve çatlaklarla karakterize edilebilir. (ASMI, 2000)

1.3.11 Mikrobiyolojik korozyon

Mikro organizmaların çoğu sıvı ortamlara maruz bırakılmış metal yüzeylerinde biyofilm oluşturarak çoğalırlar ve yayılırlar. Ve üzerinde biyofilm oluşan bu metaller ve alaşımlar her zaman biyolojik korozyona uğramaya yatkındırlar. Mikro organizmaların korozyona uğratma yeteneği biyolojik faaliyetleri nedeniyle ortam koşullarını değiştirebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Biyofilm altındaki sıcaklık, konsantrasyon, hız, yükseltgenme potansiyeli gibi ortam koşullarının değişmesi korozyonu tetikleyebilmektedir. Örneğin “Desülfatomakulum, desülfovibro ve desülfomona” adı verilen bakteriler, çok sık rastlanan, kolay kültür oluşturabilen, **anayrobik** (oksijensiz solunum yapan) bakterilerdir ve çoğu tip mikrobiyolojik korozyonun en önemli aktörleridir. Bunlar sülfid (H_2S) oluşturarak enerji sağlarlar ve bu sülfid birçok metalle kolaylıkla reaksiyona girerek korozyona uğratabilir. (ASMI, 2000)



Şekil 1.9 Mikrobiyolojik korozyona uğramış bir parça

1.4 Korozyondan korunma

Korozyondan korunmada kullanılacak yöntemler çok çeşitlidir ve günden güne yenileri de eklenmektedir. Bunlardan bazıları;

- Çalışma koşullarına uygun malzeme seçimi
- İnhibitör kullanımı
- Uygun tasarımda parça kullanımı
- Yüzey pasifleştirici malzeme kullanımı
- Agresif ortamın sürekli olarak uzaklaştırılması
- Katodik koruma
- Anodik koruma

Şeklinde sıralanabilir.

Bizim çalışmamızla ilgili olan anodik ve katodik korumayı biraz detaylandıracağız

1.4.1 Katodik koruma

Katodik korumanın temeli korunacak malzemeye katodik bir akım uygulayarak, anodik çözülmenin minimuma indirilmesi prensibine dayanır. Katodik koruma genelde kaplanmış yapılara uygulanır. Uygulanan katodik akım kaplanmamış metaller için fazla gelebilmektedir. Katodik korumanın geçmişi, teorik temellerinin kurulduğu 1824 yılına

kadar uzanmaktadır. Toprak altındaki akaryakıt borularından açık denizlerdeki platformlara kadar çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır.

Katodik korumanın temel prensibi bu olsa da uygulamaları örneğin kurban anot kullanımında olduğu gibi farklılık gösterebilmektedir.

1.4.1.1 Kurban anot kullanarak katodik koruma

Katodik koruma korunmak istenen yapıya kurban bir anot bağlanarak uygulanabilir. Temelde anodun daha az soy ve galvanik eşleşmede harcanabilecek bir metal olduğu, galvanik bir hücre oluşturulması prensibine dayanmaktadır. İdeal olarak korunan metal galvanik akım akışıyla korunmaktadır. Pratikteyse korumanın düzeyinden emin olmak için korunmak istenen metale birkaç anot bağlanır. Kurban anot kullanarak katodik korumayı avantajlı kılan özellikleri ise;

- Bir dış güç kaynağına ihtiyaç duyulmaması
- Düşük uygulama maliyetleri
- Diğer sistemlerin aksine katodik girişimin olmaması
- Düşük bakım maliyetleri
- Sistemin kendi kendini düzenlemesi (self regulating)
- Aşırı korumaya karşı nispeten düşük risk taşıması
- Nispeten daha düzgün bir potansiyel dağılımına sahip olmasıdır.

Kurban anot sisteme galvanik hücre oluşturacak şekilde bağlanır. Bu bağlama iletken bir tel yardımıyla olabileceği gibi doğrudan kaplamayla da olabilir. Önemli olan kurban edilecek anot metali ve korunacak metalin galvanik hücre oluşturabilmesidir. Bu tipte oluşturulan kaplamalara kurban kaplama adı verilmektedir ve katodik koruma sağlanmaktadır. Sanayide özellikle galvanizleme işlemi bu türden bir kaplamadır. (Roberge, 2000)

1.4.2 Anodik Koruma

Katodik korumanın aksine anodik koruma korozyon korumasında daha yeni bir alandır. Edeleanu 1954 yılında ilk kez anodik korumanın uygulanabilirliğini küçük çaplı paslanmaz çelikleri sülfürik asitte test ederek göstermiştir. Bu yöntem elektrot kinetikleri prensiplerini kullanarak geliştirilmiş ve elektrokimyasal teorisinin ileri düzey kavramlarına girmeden açıklanması oldukça zordur. Basitçe açıklamak gerekirse korunacak metalin yüzeyine dışardan anodik bir akım uygulayarak metal yüzeyinde koruyucu bir film

oluşturulması prensibine dayanır. Anodik koruma eşsiz avantajlar sunmaktadır. Örneğın uygulanan anodik akım genelde korunacak metalin korozyon hızına eşittir. Böylelikle anodik korumada uygulanan akım sadece sistemi korumaya değıl, sistemin korozyon hızının ölçölmesine de yaramaktadır. Ünlü korozyon bilimci Fontana “korozyon bilim tarihinin en önemli gelişmelerinden birinin anodik koruma olduğı söylenilebilir” demiştir. Anodik korumayla çok düşük akımlar uygulanarak 100.000 kata kadar koruma sağlanabilmektedir. Yani korozyon hızı anodik korumayla 100.000 kat düşürölebilmektedir. Örneğın 304 çeliğinin 0,5M NaCl çözeltisinde korumasız olarak ölçölen korozyon hızı $360\mu\text{m.y}^{-1}$ iken $72\mu\text{A.cm}^{-2}$ lik bir anodik akım uygulayarak sağlanan anodik koruma sonrasında $0,64\mu\text{m.y}^{-1}$ olarak ölçölmüştür. Nispeten düşük akımlardaki bu olağın üstü koruma anodik korumayı bu kadar önemli kılmaktadır. (Roberge, 2000)

İletken polimerlerin redoks potansiyellerinin çoğı metale göre daha pozitif olması nedeniyle anodik korumada dış elektrik akım kaynağı olmaksızın kullanabilmelerine olanak sağlamaktadır. İletken polimerle kaplanan metal yükseltgenerek polimer yapısındaki porlara hidroksit formlarıyla difüze olur ve porların kapanmasına neden olur. Bu olay pasifleşemeyen bir metalin bile pasifleşiyormuş gibi davranmasına olanak sağlar.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Zhou ve Keefe (1997) kalay katkılayarak kompozisyon, yapısal ve yüzey morfolojilerini gözlemleyerek ZnNi elektrodepolamasında görülen anomalileri değiştirme ve anlamaya çalışmışlardır. Daha önceki çalışmalarında milyonda bir oranlarında katkılanan antimon ve arseniğin morfolojiyi ve akım verimliliğini kötü etkilese de depolamadaki anomaliyi karşıladığını ve elde edilen alaşımlardaki görelî nikel oranını arttırdığını gözlemlemişlerdi. Bu çalışmalarında da kalay katkılamanın aynı şekilde nikel oranını arttırdığını aynı zamanda antimon ve arseniğin tersine morfolojik özellikleri ve akım verimliliğini kötü etkilemeden daha düzgün ve sıkı yapılar elde edilmesine imkan sağladığını gözlemlemişlerdir.

Ramanauskas ve ark. (1998), Çinko ve çinko alaşımlarıyla elde edilen bariyer tabakanın korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Özellikle nemli tropikal iklimde yaptığı çalışmada yüksek klorür kirlenmesiyle oluşan korozyona karşı çinkonun davranışını incelemiş ve nikelin, çinko alaşım kaplamalarının korozyon direncini artırdığı sonucuna varmışlardır.

Pagotto Jr. ve ark. (1999) asidik klorit banyodan değişik sıcaklıklarda sabit akım ve puls akımlar kullanarak çelik yapraklar üzerine ZnNi filmler depolamışlardır. Puls kullanarak üretilen numunelerin tanecik boyutlarının küçüldüğü ve düşük on-time zamanlarında üretilen numunelerin ise daha düzgün taneciklenme, daha yüksek Ni oranına sahip olduğu ve daha iyi korozyon performansına sahip olduğunu, sıcaklık artışının Ni oranını arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Roventi ve ark. (2000) Çinko ve Nikelin eşzamanlı depolanma çalışmalarını asidik klorid banyo yardımıyla çalışmışlar ve depolanmanın normal ve anormal depolanma şeklinde gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. -700mV ile -900mV potansiyel aralığında çinkonun potansiyel altı indirgenmesine bağlı olarak Nikelce zengin ve yüzey merkezli kübik yapıdaki α faz yapısındaki alaşımlar elde etmişler ve nikel örgüye çinko atomlarının girmesiyle iç stresin arttığını gözlemlemişlerdir. -910mV üzerindeki potansiyellerde ise γ fazındaki çinkoca zengin alaşımların elde edildiğini ve yapıya katılan çinko oranının daha fazla artmasıyla iç stresin azaldığını göstermişlerdir.

Camalet ve ark. (2000) polyanilini (PANİ) nötr sıvı ortamlardan platin ve yumuşak çelik elektrotlar üzerine dönüşümlü voltametrik ve galvanostatik yöntemlerle

elektrokimyasal olarak sentezlemişler ve elde ettikleri filmlerin tıpkı asidik ortamlardan elde edilenler gibi olduğunu gözlemlemişlerdir. Lityumokziklorat (LiClO_4) ortamlarından depoladıkları bu filmlerin sentezi esnasında asidik ortamlarda sentezine nazaran daha az metal çözülmesi olmasına rağmen hemen hemen aynı korozyon koruma özelliklerine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Bajat ve arkadaşları (2000) değişik koşullarda elektrokimyasal olarak depolanan ZnNi alaşımlarının kompozisyon ve faz yapısını araştırmışlardır. Çalışmalarında banyo konsantrasyonu ve depolama akım yoğunluğunun film kompozisyonu, faz yapısı, akım verimliliği ve korozyon özelliklerine nasıl etki ettiği incelemişlerdir. Asidik klorit banyo kullanılarak 20mAcm^{-2} akım yoğunluğunda depoladıkları ZnNi alaşımının en iyi korozyon özelliklerini gösterdiğini görmüşlerdir. Daha sonra ZnNi alaşım kaplaması alt tabaka olarak kullanılarak modifiye edilmiş çelik altlık üzerine epoxy kaplaması yapılmış ve korozyon özellikleri incelenmiştir, ve ZnNi ile modifiye edilmiş çeliklerin epoxy ile kaplanması daha iyi korozyon performansı göstermiştir.

Müller ve arkadaşları (2001) amonyum klorit katkılı banyolardan değişik akım yoğunluklarında ZnNi alaşımları elde etmişler ve depolama esnasında ve üretilen numunelerin oksidasyonu sırasında bir takım anomaliler gözlemlemişlerdir. Depolanan alaşımlarda baskın olarak α fazı ve nikelimsi kristaller şeklinde yapıların olduğunu belirtmişlerdir.

Bobrikova ve arkadaşları (2002) ZnNi alaşımlarının sülfat-klorit banyolardan elektrodepolanmasında katod difüzyon tabakasında oluşan baskın öncül çinko depolanmasının yüksek dağılımdaki çinko kolloid bileşiklerden kaynaklanabileceğini öne sürmüşlerdir.

İvanov ve Krilova (2003) değişik kompozisyonlarda ZnNi alaşımlarını asidik sülfat banyodan potansiyodinamik metodla üretmişler, film kalınlığı ve Ni oranına bağlı olarak korozyon direncinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Tan ve Blackwood (2003) yumuşak karbon çelik elektrotlar üzerine polianilin ve polipirol filmleri galvanostatik yöntemlerle hem kopolimer olarak hemde tabaka tabaka sentezlemişler ve tabaka tabaka sentezlemenin daha iyi korozyon direnci vadettiğini öne sürmüşlerdir. En üstte polianilin olacak şekilde sentezledikleri çelik/polipirol/polianilin kaplamalarının en iyi korozyon direnci özelliklerini gösterdiğini öne sürmüşlerdir. İletken

polimerlerin korozyon koruması davranışlarında kimyasal ve elektrokimyasal bariyer etkilerinin fiziksel bariyer etkilerinden daha belirleyici olduğunu öne sürmüşlerdir.

Popovic ve Grgur (2003) yumuşak çelik elektrotlar üzerine sodyum-benzoat ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$) ortamından polianilin filmleri sentezleyerek ince, yüzeye iyi tutunan, polimer filmler elde etmişlerdir. Elde edilen filmlerin Sülfürik asit ve tuzlu su ortamında korozyon performanslarını inceleyerek sonuçta elde edilen filmlerin bu iki ortamda da korozyon koruma performanslarının iyi olduğunu öne sürmüşlerdir.

Kraljic ve ark. (2003) çelik elektrotlar üzerine polianalin filmleri sülfürik asit ve fosforik asit ortamlardan elektrokimyasal olarak sentezlemişler ve korozyon özelliklerini hidroklorik asitte (HCl) incelemişler. Fosforik asit ortamında sentezlenen polianilin filmlerin daha iyi korozyon koruma performansı sergilediğini bulmuşlardır.

Moraes ve ark. (2004) pilatin elektrotlar üzerine polianilini 0,1M monomer içeren fosfat tampon çözelti içinden elektrokimyasal olarak, yükseltgen madde olarak amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) içeren çözeltilerden kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Sülfürik asit H_2SO_4 ortamından sentezlenenlerle benzerlik gösterse de fosfat ortamı çelik, alüminyum ve alüminyum alaşımları gibi metal yüzeylerin içine Polianilinle beraber nüfuz edebilecek fosfat tabakaları oluşumuna geçit vermesi nedeniyle daha umut vadeditici olduğunu göstermişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2004) Nikel kaplanmış yumuşak çelik elektrotlar üzerine polianilin filmleri 0,1M anilin içeren okzalik asit ortamından dönüşümlü voltametrik olarak sentezlemişler. Nikel kaplamanın çelik elektrotların korozyon oranını efektif bariyer etkisi göstererek şiddetle düşürdüğünü ancak uzun süreler maruziyet neticesinde nikel kaplamanın gözenekli yapısının arttığını gözlemlemişlerdir. Nikel üzerine kaplanan PANİ'nin ise kaplama üzerindeki porları katalitik etkiyle azalttığını ve yüzeyi pasivize ederek verimli bir korozyon koruması sağladığını gözlemlemişlerdir. Sadece PANİ kaplanmış yumuşak çeliklerin de iyi bir korozyon koruması sağlamasına rağmen bu tip kaplamaların uzun vade dayanımlarının düşük olması nedeniyle nikel kaplamanın üzerine PANİ sentezlemenin çok daha uzun süreler efektif korozyon koruması sağlayacağını öne sürmüşlerdir.

Iroh ve ark. (2004) polipirol, polianilin ve bu ikisinin kompozit filmlerini paslanmaz çelik elektrotlar üzerine galvanostatik ve potansiyostatik olarak okzalik asit ortamından sentezleyerek korozyon performanslarını incelemişler, elektrokimyasal sentez

parametrelerinin ürün filmler ve korozyon performansları üzerine ciddi etkisi olduğunu ayrıca kompozit filmlerin polianilin ya da polipirol filmlerin tek başına olduğu filmlerden çok daha iyi korozyon dayanımına sahip olduğunu öne sürmüşlerdir.

Bereket ve ark. (2005) polianilin, poly(2-iyodoanilin) ve poli(anilin-co-iodoanilin) filmleri tetrabütülamonyum perklorat (TBAP) ve perklorik asit (HClO_4) içeren asetonitril ortamından 304 paslanmaz çelik elektrotlar üzerine sentezlemiş, hidroklorik asit (HCl) ortamındaki korozyon performanslarını incelemişler ve sonuçta; PANİ filmlerin en iyi korozyon dayanımını ve 48 saat sonunda %75'in üzerinde koruma verimi gösterdiğini öne sürmüşlerdir.

Grgur ve ark. (2006) yumuşak çelik elektrotlar üzerine sodyum benzoat ortamından polyanilin sentezini elektrokimyasal olarak gerçekleştirmişler, PANİ kaplanmış yumuşak çelik elektrotlar üzerine ise yine elektrokimyasal metodlarla epoxy kaplamışlardır. İlk tuzlu su ortamına daldırma sonucu elde edilen sonuçlarda PANİ/epoxy kaplı çeliklerin daha düşük por direncine yani daha fazla pora sahip olduğu gözlemlensede uzun süreli tuzlu su maruziyetleri sonucunda PANİ kaplamaların anodik ve katodik reaksiyonlar sonucunda saldıgı çözülmüş moleküler oksijen nedeniyle bariyer etkisi gösterdiği ve bu sayede daha iyi bir korozyon performansına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Özyılmaz ve ark. (2006) yumuşak çelik elektrotlar üzerine polianilin-co-polanisidin (PANİ-co-POA) sentezlemek için yeni bir ortam olarak sodyumokzalit (NaOX) p-toluensulfonik asit (p-TSA) kullanmışlardır. Çalışmaları sonucunda sodyum okzalatin demir okzalit oluşumuna neden olması neticesinde iyi bir bariyer etkisi sağlayarak korozyon korumasını gerçekleştirdiğini, p-toluensulfonik asitin ise elektropolimerizasyon oranını arttırarak daha iyi bir koruma sağladığı sonucuna ulaşmışlardır.

Yağan ve ark. (2006) yumuşak çelik elektrotlar üzerine poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) filmleri oksalik asit ortamından sentezlemişler ve elektrolit ve monomer konsantrasyonunun korozyon özellikleri üzerine etkisini incelemişler ve poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) kaplamaların iyi bir korozyon koruması davranışı gösterdiğini ve korozyon koruma performansının sentez ortamının asitliğine sıkıca bağlı olduğunu öne sürmüşlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2006) polianilin (PANİ) filmleri iki farklı tarama hızında (10mVs^{-1} ve 50mVs^{-1}) dönüşümlü voltametrik olarak 0,3M okzalik asit ve 0,1M monomer içeren çözeltilerden paslanmaz çelik elektrotlar üzerine depolamışlardır. İki tarama hızında

da elde edilen filmlerin yüzeye homojen olarak sıkıca bağlandığını ancak düşük tarama hızında sentezlenen filmlerin daha iyi bir bariyer ve katalitik etki göstererek paslanmaz çelikleri uzun vadede daha iyi koruduğunu öne sürmüşlerdir.

Abou-Krishna ve arkadaşları (2006) ZnNi elektrodepolanmasını değişik H_2SO_4 konsantrasyonlarında ve depolama zamanlarında incelemişlerdir. Depolamanın γ ve δ faz yapısında anormal olarak (anomali) gerçekleştiği görülmüştür. Banyodaki Ni iyonlarının artışına bağlı olarak γ fazında artış olduğu, XRD desenlerindeki göreceli artışa bağlı olarak görülmüştür. Ayrıca alaşım kaplamalarının korozyon performansların artan Ni oranlarıyla (γ fazı artışıyla) arttığı gözlemlenmiştir.

Shivakumara ve ark. (2007) ZnNi alaşımlarının elektrodepolanmasında katkı maddelerinin etkisini asidik sülfat baz banyosuna sıkılaştırıcı madde olarak veratraldehide (VRTD) ve p-amino benzoik asit (PABA), kompleks yapıcı ve yüzey aktif madde olarak ethylenediaminetetraaceticacid (EDTA) ve cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) katkılayarak değişik pH ve akım yoğunluklarında depolamışlar, hull-cell çalışmasıyla optimize edilmiş bir banyoyu literatüre kazandırmışlardır.

Hür ve ark. (2007) 0,5M Hidroklorik asit ortamından polianilin, Poly(2-Toluidin) (PT) ve ikisini birden kopolimer olarak poly(anilin-co-toluidin) (co-PT) şeklinde 304 paslanmaz çelik elektrotlar üzerine elektrokimyasal metodla depolamışlar, kütlece %3,5'lik tuzlu su ortamında yapılan korozyon çalışmalarında bütün bu kaplamaların efektif korozyon koruyuculuklarının 48 saat süresince %80'in üzerinde olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yağan ve ark. (2007) oxalik asit ortamından homopolimer ve çift katman olarak polianilin ve polipirol filmleri yumuşak çelik elektrotlar üzerine sentezlemişler. Beklediklerinin aksine çift katmanlı olarak sentezledikleri PANİ/PPY filmlerin düşük korozyon dayanımı gösterirken tek katman olarak sentezledikleri polipirol (PPY) filmlerin ise en iyi korozyon koruma performansını gösterdiğini öne sürmüşlerdir.

Byk ve arkadaşları (2008) ZnNi elektrodepolamasında depolama koşullarının üretilen alaşım filmlerinin kompozisyon, mikroyapı ve korozyon dirençleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Değişik koşullarda ürettikleri filmlerdeki Ni oranının %2-90 arasında geniş bir aralıkta değiştiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca amonyum difosfat katkısının homojen faz (Ni_5Zn_{21} ve Ni_3Zn_{22}) yapısında alaşımlar üretilmesinde etkili

olduğunu gözlemlemişler ve en iyi korozyon performansını gösteren filmin $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ intermetalik fazdaki alaşım olduğunu gözlemlemişlerdir.

Karahan ve Ekicibil (2008), elektrodopolanan ZnFeNi alaşımlarının yapısını ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir. ZnFeNi filmlerini Al altlık üzerine elektrodopolama tekniği ile üretmişler, filmlerin Fe konsantrasyonunun banyodaki demir içeriğine sıkıca bağlı olduğunu bulmuşlardır. XRD analizinde depolanan Fe içeriği azalmasıyla tane büyüklüğünün küçüldüğünü görmüşlerdir. VSM yardımıyla filmlerin magnetik özelliklerini ölçmüşler ve filmlerin ferromagnetik olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca filmlerin yüksek bir Zn içeriği oluşturduğunu ve altıgen şekline yakın HCP yapısını gösterdiğini bulmuşlardır.

Karahan ve ark. (2008), Zn, ZnFe , ZnFeNi alaşım kaplamalarını asidik sitrat banyosundan elde etmişler, elektrodopolama ve korozyon özelliklerini dönüşümlü voltametri ve sweep voltametri metodu ile karşılaştırmışlardır. AISI 4140 çelik altlığa oluşturulan alaşım kaplamalarının korozyon davranışında banyodaki jelatin içeriğinin etkisini araştırmışlardır. Banyodaki jelatin içeriğinin artışının Zn, ZnFe ve ZnFeNi alaşım depolamalarının korozyon direncini artırdığını ve ZnFeNi depolamalarının içeriğindeki demirin azalmasının da korozyon direncini artırdığını bulmuşlardır.

Karahan ve ark. (2008), Zn, ZnNi , ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarını asidik klorür ve sülfat elektrolitlerinden elektrodopolama yöntemi ile elde etmişler ve karşılaştırmak amaçlı özelliklerini incelemişlerdir. Farklı klorür, sülfat ya da klorür sülfat banyolarından elde edilen Zn, ZnNi , ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarının korozyon direnci ve uygun elektrokaplama davranışlarını dönüşümlü voltametri ve sweep voltametri yöntemi ile araştırmışlar, yapılan analizler sonucunda ZnNi alaşımının en iyi korozyon koruyucu özelliği gösterdiğini bulmuşlardır.

Karahan (2008), çalışmasında Al ve çelik altlıklar üzerine potansiyostatik depolama ile 4 tane ZnFeNi alaşım filmi oluşturmuştur. Bu numuneler dönüşümlü voltametri ve SEM tekniklerini kullanarak korozyon özellikleri, yapısı ve elektrolitteki Fe_2SO_4 konsantrasyonunun fonksiyonunu incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda bütün numunelerin aynı kristal yapıda olduğunu fakat farklı kristal yönelimlerinin neden olan etkenin demir ve nikelin az miktarlarda film içerisinde yer alması sonucu olduğunu belirlenmiştir. $\text{Zn}_{88}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_2$ alaşımının en büyük korozyon direncine sahip olduğunu bulmuştur.

Tsybulskaya ve ark (2008) ZnNi alaşımlarını elektrodopolama yöntemiyle aminoasetik asit (AAA) ve Triethanolamin (TEA) katkılı alkalın banyodan elde etmişler.

Alaşım kompozisyonunun banyodaki çinko/nikel oranından oldukça fazla etkilendiğini ve nikel oranının %8-75 arasında değiştiğini gözlemlemişler. Alaşım yapılarının γ Ni₅Zn₂₁ fazı veya bu fazla saf Nikel veya çinko fazlarının karışımlarından meydana geldiğini XRD desenlerinden yola çıkarak ne srmişler, %13-20 arasında Ni içeren alaşımların en iyi korozyon özelliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Cheraghi ve ark(2009) Polyanilini (PANİ) kimyasal ve elektrokimyasal metotla kurşun elektrotlar üzerine depolamışlar, kimyasal olarak sentezlenen polyanilin de pasif tabaka gibi davranarak kurşun elektrotların anodik zlmelerini en az elektrokimyasal olarak üretilenler kadar iyi koruduğunu gözlemlemişlerdir. Bütün elektrokimyasal metodlar arasında ise en iyi sonucu verenin kalınlık kontrollü ve iyi tutunan filmler elde etmeye elverişli galvanostatik metodlar olduğunu göstermişlerdir.

Kumar ve ark. (2008) yumuşak elik elektrotlar zerine Polianilin, polianilin-nikel, nikel-polianilin, polianilin-çinko, çinko polianilin çift katlımanlı kaplamaları elektrokimyasal olarak sentezlemişler ve korozyon özelliklerini araştırmışlar. Kaplamalar arasında en iyi korozyon direncini polianilin-çinko kaplamasının ardından polianilin-nikel kaplamasının gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Metal-polianilin kaplamalarının en düşük korozyon dayanımını gösterdiğini ne srmişlerdir.

Oliveira ve Carlos (2009) ZnNi elektrodepolamada mannitol ve Borik asiti katkı maddesi olarak kullanılması incelemişlerdir. Banyoya Mannitol eklenmesi en iyi ZnNi filmlerin oluşumuna katkıda bulunduğunu gözlemlenmiştir. Üretilen bütün kaplamaların γ , γ_1 ve Pt₃Zn fazında oluştuğunu ve korozyon koruma mekanizmasının kurban kaplama şeklinde olduğunu öne srmişlerdir.

Boonyongmaneerat ve arkadaşları (2009) ZnNi alaşım filmlerini asidik klorit banyodan ters puls elektrodepolama (Reverse Pulse electrodeposition) yoluyla elde etmişlerdir. Ters puls akım yoğunluğunun γ fazındaki alaşımların Ni kompozisyonunu %11-17 arasında değiştirdiği gözlemlenmiştir. Ters anodik pulsların tanecik gelişimine katkısı olsada por oluşumuna neden olduğunu gözlemlemişlerdir.

Basavanna ve Naik (2009) ZnNi alaşımlarını sıkılaştırıcı ürün olarak Vanilin ve Hexamin kullanarak asidik klorit banyolardan elde etmişlerdir. Sıkılaştırıcı madde kullanılarak elde edilen filmlerin depolanmasının üç boyutlu ve difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini Scharifker-Hills metodu kullanarak ne srmişlerdir. Artan akım

yoğunluklarında depolamanın gelişimliden (progressive) aniye (instantaneous) değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Petrauskas ve ark. (2009) ZnNi alaşımlarını asetat-klorit banyosundan potansiyel tarama metoduyla üretmişlerdir. Potansiyel tarama hızına bağlı olarak filmlerdeki Ni kompozisyonlarının %6,5 ile %93,5 arasında değiştiğini ve filmlerin parlaktan siyah renge doğru kaydığını gözlemlemişlerdir.

Hammani ve arkadaşları (2009) elektrodopolama tekniğinin ZnNi alaşımları üzerindeki etkisini sülfat banyosundan dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak araştırmışlar. Ni_5Zn_{21} γ fazında ve saf Zn fazından oluşan en az %10 Ni içeren alaşımlar elde etmişlerdir. Kronoamperometriyle üretilen numunelerin daha iyi morfolojik özellikler ve daha küçük tanecik boyutları gösterdiklerini gözlemlemişlerdir.

Hasanov ve Bilgiç (2009) çelik elektrotlar üzerine 0,3M oxalik asit ortamından tek katman olarak polyanilin, polypirrol ve çift katman PPY/PANİ ve PANİ/PPY filmleri elektrokimyasal olarak sentezlemişler, H_2SO_4 koroziif ortamında gerçekleştirilen korozyon testleri sonucunda ikili kaplamaların tekli olanlara nazaran daha iyi korozyon koruması sağladığı dahası ikili kaplamalarda da PPY/PANİ kaplamasının en iyi korumayı sağladığını gözlemlemişlerdir.

Venkatakrishna ve Hedge (2010) ZnNi çok katmanlı (Multilayer) olarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle jelatin ve sülfanilik asit katkılı asidik klorit banyodan elde etmişlerdir. Artan döngü sayısıyla korozyon performansında iyileştiği gözlemlenmiştir.

Eliaz ve arkadaşları(2010) ZnNi, ZnFe ve ZnNiFe alaşımlarının jelatin, sülfanilik asit, askorbik asit katkılı asidik klorit banyolardan çelik elektrotlar üzerine galvanik olarak elektrodopolanmasını incelemişler. Yüksek akım yoğunluklarında Zn depolanmasının kütle transfer limitlerine bağlı olarak çokça etkilendiğini ve anomali gösterdiğini gözlemlemişlerdir. ZnNi alaşımlarının mikrosertliklerinin en büyük, ZnNiFe alaşımlarının sertliklerininse en küçük olmasına karşın korozyon dirençlerinin tam tersi bir durum sergilediğini gözlemlemişlerdir.

Narayanasamy ve Rajendran (2010) yumuşak çelik elektrotlar üzerine polianilin ve poli(N-metilanilin) filmleri hem tek tek hem tabaka tabaka hem de kopolimer olarak oksalik asit ortamdan dönüşümlü voltametrik olarak depolamışlar, kopolimer olarak depolanan filmlerin çeliği nispeten en iyi koruduğunu öne sürmüştür.

Akbarinezhad ve Ebrahimi (2011) PANI/nanokil (PANI-CN) kompozitleri kimyasal oksidatif polimerizasyon yoluyla Colosite30 tozlarının bulunduğu bir ortamda üretmişler. Üretilen yeni kompozit malzemenin elektriksel iletkenliğinin PANI'nin iletkenliğinden yüksek olduğunu görmüşlerdir. Ürettikleri yeni kompoziti bariyer özelliklerini modifiye etmek için çinko zengini etil salikat primerine katmışlar, kütlece %3,5'luk tuzlu su çözeltisinde korozyon performansına 120 gün süreyle açık devre potansiyeli ve EIS yardımıyla bakmışlar. Çinko zengini etil salikatla modifiye edilmiş kompozitlerin korozyon koruma özelliklerinin daha iyi olduğunu görmüşler. Bu sonucu ise modifiye edilmiş PANiCN kompozitlerinin bariyer özelliklerinin daha iyi olmasına bağlamışlardır.

Basavanna ve Naik (2011) ZnNi alaşımlarının elektrodopolanmasında yeni bir parlaklaştırıcı olarak vanilin ve serin (VS) kullanmışlar. Banyoda VS varlığında depolamanın gelişimli (progressive) olarak gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. VS katkılı banyodan elde ettikleri filmlerin daha düzgün ve daha parlak yüzeye sahip olduklarını ve daha iyi korozyon performansına sahip olduklarını görmüşlerdir.

Conde ve ark. (2011) çelik yapraklar üzerine dietilentetramin (DETA) katkılı alkalın banyodan galvanik tarama yoluyla ZnNi elde etmişler. Alaşımlardaki nikel oranının tarama koşullarına sıkıca bağlı olduğunu, düşük akım yoğunluklarında baskın olarak nispeten daha sıkı yapıdaki γ Ni₅Zn₂₁ fazının, yüksek akım yoğunluklarında ise bu fazla beraber hekzagonal saf çinko fazının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Daha sıkı yapıdaki tek fazlı yapıların daha iyi korozyon koruyucu özelliklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Chaudhari ve Patil (2011) yaptığı çalışmalarında galvanostatik olarak nikel kaplanmış yumuşak çelik elektrotlar üzerine salikilat ortamından dönüşümlü voltametrik olarak polianilin filmleri sentezlemişler ve korozyon koruma performanslarını değerlendirmişler. Nikel üzerine kaplanan polianilin filmlerin por oranını azaltması ve bariyer etkisi sayesinde yumuşak çelik elektrotları tek başına nikel kaplamasına nispetle 3500 kat daha iyi koruduğunu öne sürmüşlerdir.

Lu ve ark. (2011) 430SS paslanmaz çelik elektrotlar üzerine nitrik asit (HNO₃) ortamından dönüşümlü voltametrik olarak PANİ sentezlemişler, sentezlenen filmlerin paslanmaz çeliğin korozyon potansiyelini pasif bölgeye kaydırması ve kararlı bir koruma sağladığını gözlemlemişler, yüksek büyütme oranı sayesinde fiziksel bariyer özelliği gösteren sıkı kaplamalar elde edilse de (PANİ) korozyon korumasının metal/polimer

arayüzeyinde oluşan yoğun oksit tabakaların katalitik etkisiyle gerçekleştiği öne sürmüşlerdir.

Shazly ve Wazan (2011) çelik elektrotlar üzerine Polianilin ve çinko filmleri galvanostatik yöntemle kaplamışlar ve akım yoğunluğu, monomer konsantrasyonu ve çözelti pH'ı gibi birçok faktörün korozyon performansı ve film oluşumu üzerindeki etkilerini incelemişler. Akım yoğunluğu artışının tabaka oluşumu için gereken süreyi kısalttığını ve oluşan polimer tabakası çinko ile eşleştiği zaman daha düşük korozyon oranına sahip olduğunu, monomer konsantrasyonunun 0,1-0,2M arası değerleri ve çözelti pH'ının 1-2 arası değerleri için en iyi morfolojik ve korozyon performansı özelliklerini arttırdığını öne sürmüşlerdir. Ayrıca polianilin kaplamaların çinko ile eşleştiğinde uzun vade katodik koruma sürelerini arttırdığını da öne sürmüşlerdir.

Tiltıl (2011) AISI 4140 düşük karbonlu çelik altlığın üzerine çevreci ZnFe alaşımları elektrokimyasal depolama metodu ile kaplanarak katodik koruma sağlanmış sonrada iletken Polianilin (PANI) ile elektrokimyasal Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi ile kaplanarak anodik olarak koruma sağlamıştır. Elde edilen Çelik/ZnFe/Polianilin yapının korozyon davranışı elektrokimyasal yöntemler olan Dönüşümlü Voltametri ve Lineer Sweep Voltametri (LSV) yöntemleri ile incelemiştir. Aynı zamanda polimer filmin oluşumundaki banyo pH değerinin ve polimer sentezinde kullanılan akım yoğunluğunun değişiminin etkisi de incelemiştir. Metal alaşımı ve ikili (Metal/PANI) kaplamaların, çeliğin korozyon direnci üzerine etkisi %3,5 NaCl ortamında incelemiştir. Kaplamasız çelik, ZnFe kaplı çelik ve ZnFe/PANI kaplı çeliğin elektrokimyasal davranışları karşılaştırılmıştır.

Aka (2011) AISI 4140 çeliklerinin bir iletken polimer türü olan anilin ile farklı depolama koşullarında kaplamış, kaplama koşullarının iletken polimer filmlere etkisi ve korozyon davranışını incelemiştir. 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit solüsyonu içinde H_3BO_3 'in farklı oranlarda katılması ile borik asit konsantrasyonun depolama işlemine ve oluşan filmin korozyona etkisi araştırmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen filmlere tarama hızının (25/50/75/100 mV/s) ve sabit akım tekniği ile elde edilen filmlere ise akım yoğunluğunun (0,1/0,2/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm²) etkisini araştırmış ve borik asitin hem filmi daha yapışkan hale getirdiği hem de korozyon direncini arttırdığı gözlemlemiştir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde AISI 4140 çeliği için en iyi 25 mV/s'lik tarama hızıyla

üretileen kaplama, 0,2 mA/cm²'lik sabit akımla yapılan kaplama ve 1 gr'lık H3BO3'lik inhibitör eklenerek yapılan kaplamaların en iyi sonuç verdiği belirlemiştir.

2.1 Çalışmanın Özgün Değeri

Metallerin korozyona karşı korunması için, kurban kaplama olarak Çinko ve Çinko alaşımları yıllardır kullanılmaktadır ve Çinko alaşımlarının korozyon koruma performanslarını inceleyen birçok çalışma ortaya konulmuştur. Bu çalışmalar neticesinde çeliği korozyona karşı en iyi (5-10 kata kadar) koruyan çinko alaşımlarının kütlece %10 ile %16 arası nikel içeren çinko-nikel alaşımları olduğu, ayrıca zehirli kadminyumun yerini alabilecek çevre dostu niteliklere sahip olduğu görölmüştür. Bu üstün özellikleri sayesinde çinko-nikel alaşımları endüstride en çok kullanılan çinko alaşımlarıdır.

Polianilinin üzerine yapılan çalışmalar son yirmi yılda özellikle korozyon kaplaması olarak kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Henüz tam anlamıyla çözülemeyen korozyon koruma mekanizması ve üstün performansı sayesinde araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir. Kolay sentezlenebilirlikleri, ayarlanabilir iletkenlikleri, kolay boyanabilmeleri, kaynak yapılabilmeye elverişli olmaları, çok çevreci olmaları nedeniyle endüstride de kullanılabilir oldukları düşünülmektedir.

Literatürde çinko ve nikelin ayrı ayrı polianilin ile galvanik eşleştirilmesi üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Özellikle Kumar ve arkadaşlarının 2008'de yaptığı çalışma kapsamlı denilebilecek bir çalışmadır. Kumar ve ark. Çelik/PANİ/Zn, Çelik/Zn/PANI ve Çelik/PANİ/Ni ve Çelik/Ni/PANİ sistemlerini elde edip korozyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmaya yakın diyebileceğimiz ancak bu çalışma kadar kapsamlı olmayan Tilti'ın 2011'de gerçekleştirdiği bir çalışmada ise 4140 çeliği kullanarak Çelik/ZnFe/PANİ sistemlerini elde ederek lineer polarizasyon yöntemiyle korozyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir.

Bu çalışma ise çinko alaşımları arasından en iyi korozyon direnci özelliklerini gösteren ZnNi alaşımlarını ve Polianilin iletken polimer kaplamaları tek tek ve ayrı ayrı sıralamalarda kullanılarak, Çelik/ZnNi, Çelik/PANİ, Çelik/ZnNi/PANİ, Çelik/PANİ/ZnNi sistemleri elde edilerek korozyon direnci davranışlarının; lineer polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, açık devre potansiyeli ölçümü, uzun süreli daldırma testleri teknikleri kullanılarak kapsamlı şekilde incelenmesi açısından özgünlük arz etmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Metallerin, Çeliğin ve Polimerlerin Özellikleri

3.1.1.1 Nikel

Periyodik cetvelin geçiş metallerinden olup atom numarası 28, simgesi “Ni” olan nikel; kübik yüzey merkezli kristal yapıda olması dolayısıyla soğuk olarak da işlenebilmesi ve bilhassa yüksek korozyon dayanım özellikleri nedeniyle jet motorları ve gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklığa ve oksitlenmeye dayanımı gerektiren yerlerde yapı malzemesi olarak kullanım için gerekli süper alaşımların, manyetik özellikleri ön plana çıkan alaşımların ve paslanmaz çeliğin üretiminde olmazsa olmaz olması nedeniyle endüstri de çok önemli rol oynar. Korozyon’a karşı yüksek dayanımı ve dekoratif olması nedeniyle otomotiv parçaları, madeni para, deniz suyuna maruz kalan ekipmanların üretimi gibi birçok alanda çokça kullanılır. Atom yarıçapı 135pm, standart elektrot potansiyeli 0,236V elektronegatifliği ise 1,91 Pauling ölçeğidir.

3.1.1.2 Çinko

Periyodik cetvelin 2B grubu geçiş elementlerinden atom numarası 30, simgesi “Zn” olan çinko; mavimsi gri (metalik) renktedir. Hekzagonal yapıdadır. Nispeten düşük sıcaklıklarda dökülebilir ve şekillendirilebilir. En önemli özelliği elektrot potansiyelinin demirinkinden düşük olmasıdır. Bu özellik çinko metale korozyon korumasında kurban anot olarak kullanım imkanı sağlamaktadır. Endüstride galvanizleme olarak adlandırılan bu yöntem açık ve nemli havada kullanılacak kıymetli metallerin ömrünü uzatmak için çok önemlidir. Çinko ve cevherleri vitaminlerden pil gövdelerine kadar çok geniş bir skalada kullanılsa da en önemli kullanım alanı otomotiv sektörüdür. Son yıllarda çinkonun demir grubu (demir, nikel, kobalt) metalleri ile yaptığı alaşımların korozyon korumasında daha etkin olduğunu gösteren birçok çalışma dikkati çekmektedir. Atom yarıçapı 135pm, standart elektrot potansiyeli 0,762V elektronegatifliği ise 1,65 Pauling ölçeğidir.

3.1.1.3 Çinko-Nikel alaşımı

Metal ve metal alaşımları uzun yıllar boyunca kapsamlı olarak çalışılmıştır. Teknolojinin gelişimiyle birlikte alaşımların elektrodepolama yöntemi ile üretilmiş formları

da malzeme bilimi ve endüstri de çokça kullanılmıştır. Özellikle elektrodopolanmış metal ve alaşımlar mekanik veya ısısal olarak işlenmiş metallere daha iyi tanecik yapıları, yüksek sertlikleri, daha iyi mekanik özellikleri ile ayrılmaktadır. Örneğin elektrodopolanmış krom termal olarak elde edilmiş kromdan daha serttir veya elektrodopolanmış nikel döküm nikelere göre daha sert, daha düşük çekme dayanımı ve daha yüksek bükme dayanımına sahiptir. Döküm metallerin mekanik özellikleri ısıtma işlemi veya mekanik işleme büyük oranda geliştirilebilmektedir buna karşılık elektrodopolanmış metallerin ve alaşımların mekanik özellikleri ek bir işleme gerek kalmadan depolama koşullarındaki değişikliklerle önemli oranda geliştirilebilir. (Weil, 1982)

Çelik üzerine kaplanmış çinko ve çinko alaşımları düzgün bir yüzey morfolojisi elde etmeye oldukça elverişlidir. Özellikle çinkonun demir grubu metallerle yaptığı alaşımlar umut vadeden korozyon direnci özellikleri sayesinde yaygın olarak endüstri ve bilimde kullanılmaktadır. Dünyada sadece otomotiv sektöründe haftalık elektrokaplanmış çeliğin kullanımının 100.000 tondan daha fazla olduğu bilinmektedir. Oda sıcaklığında bile elektrodopolanmaya imkan veren özellikleri sayesinde yüksek sıcaklıklı işlemlere dayanamayacak çelik parçaların dekoratif ve korozyon koruması amaçlı kaplanmasında oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca çinko-nikel alaşımları çinko alaşımlarının kullanımına temkinli yaklaşımlara neden olan saçak büyümesinin az görülmesi nedeniyle endüstride çokça tercih edilen bir alaşım olarak göze çarpmaktadır. (Porter, 1994)

3.1.1.4 Yumuşak çelik

Bilindiği gibi çelik demirin mekanik ve korozyon özelliklerini geliştirmek için karbon, mangan, silisyum, krom, fosfor, kükürt gibi birçok elementin demirle alaşımlanması ile elde edilen birçok değişik çeşidi olan bir metal alaşımıdır. Bu elementlerin değişik oranlarda alaşımlanması neticesinde binlerce değişik standartta çelik elde edilmekte ve endüstride kullanılmaktadır. Çelik, içerisindeki elementlerin alaşımlanma miktarına göre çok değişik özellikler gösterir. Örneğin karbon oranı arttıkça sertliği artarken esnekliği azalır.

Yumuşak çelik de anlaşılacağı üzere düşük karbon alaşımlı (%0,16-0,29 oranında) bir çeliktir. Ya da Amerikan Demir-Çelik Enstitüsünün tanımıyla; Çelik özel bir alaşımlama etkisi gözetilmeksizin, krom, kobalt molibden, nikel, niobyum, titanyum, tungsten, vanadyum veya zirkonyum gibi elementlerin minimum alaşımlama miktarları

belirtilmeden üretilmiş halidir. Veya “paslanmaz çelik olmayan” çelik denilerek paslanmaz çeliğin dışında kalan tüm çelikleri içine alacak şekilde tanımlanabilmektedir.

Yumuşak çelik paslanmaz çeliğe oranla endüstriyel olarak kabul edilebilir mekanik özelliklere ve maliyete sahip olması nedeniyle birçok yerde kullanılır. Kolay şekil verilebilse de ısıtılma işlemiyle sertleştirilmesi mümkün değildir. Yüksek miktarda çelik gerektiren yapı işlerinde çokça kullanılır.

3.1.1.5 St 37 çeliği

Genel olarak st 37 çeliği; % 0,16-0,22 C; % 0,42-0,50 Mn; en çok % 0,06 S ve en çok % 0,06 P ihtiva eden bir karbon çeliğinin özel adıdır. Bu adı çekme dayanımı testlerinden elde edilen 37 kgf/mm² ve 360 n/mm² (mpa) sonuçlarından almıştır. Yapı malzemesi olarak çokça kullanılır. Ayrıca sac, profil, inşaat demiri gibi birçok alanda kullanılır.

3.1.2 Polimerler

Polimerler plastiklerin yapı taşlarıdır. Polimer ismi yunanca “çok parça” kelimesinden gelmektedir. Polimerler, bazı organik moleküllerin kendi aralarında ya da başka moleküllerle makro moleküller oluşturacak şekilde birleşmeleri ile oluşan yeni yapılara verilen genel bir isimdir. Herhangi bir organik molekül bazı merkezlerinden kimyasal bağ yapacak şekilde aktif hale gelebilirler ve bu en küçük birim monomer olarak isimlendirilir. Polimeri meydana getiren monomerler polimerizasyon denilen ve birçok farklı metodla gerçekleştirilebilecek bir işlemle birbirine bağlanabilirler. Aynı tür monomerlerin kimyasal tepkime ile birleşerek polimerleşebileceği gibi, farklı monomerler de, ardışık, karmaşık, v.b. şekilde bağlanarak polimerleşebilirler. Ortaya çıkan bu tür polimerler ise genel olarak ko-polimer, ter-polimer gibi isimlerle tanımlanır. Tarihsel kronolojide polimerler ilk elde edildiği yıllardan sonra uzun süre, plastik malzeme üretiminde ve sadece yüzey kapatıcı kaplama (boyama gibi) amaçlı olarak kullanılmışlardır. Polimerleşme aşamasında monomerlerin aktif merkezleri bloke olduğu için elektriği iletemeyen, yalnızca kimyasal yollarla elde edilebilen, yalıtkan özelliği nedeniyle elektriksel iletme karşı yalıtıcı etkileri gözlemlenmiştir. Korozyondan korunma uygulamalarında ise metal yüzeyini sadece kaplayarak dış ortama karşı yalıtım sağlayan bir kaplama olarak değerlendirilmişlerdir. Zamanla bazı polimerlerin içinde hapsedilmiş iyonlar

yardımla bir miktar da elektriksel iletkenlik gösterdikleri anlaşılmıştır. İletken polimerlerin keşfinin ortaya çıkan en önemli yönü polimerin sadece elektrik iletmesinin yanında belirli merkezler arasında yük alış verişi yaparak redoks dengesinin kurulmasıdır. (Erbil, 2008)

Polimer endüstrisinin başlangıcı olarak 1868 yılında selüloidin selüloz nitratla kafurun birleşimi sonucu elde edilmesi kabul edilebilir. İlk sentetik polimerlerin üretimi ise yirminci yüzyılın başlarında Leo Bakeland'in bakaliti fenol ve formaldehidi birleştirmesine tekabül eder. Staudinger 1953 yılında 1920 yılında yayınladığı polistiren ve poloksimetilenin zincir formülleriyle ilgili çalışmasıyla polimer biliminin kurucusu olarak kabul edilmiş ve Nobel ödülüne layık görülmüştür. Son yıllarda polimer bilimi oldukça gelişmiş ve “mühendislik polimerleri” adıyla anılan yeni polimerler üzerine çalışmalar oldukça yoğunlaşmıştır hatta ASM'ye göre reçine bazlı bu materyaller yüksek mekanik özellikleri nedeniyle metal ve seramiklerin yerine bile kullanılabilecekleri öne sürülmüştür. (İnzelt 2008)

3.1.2.1 İletken polimerler

Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli üç bilim adamının 1970'lerde sürpriz bir şekilde yükselgenmiş formlarında iletkenlik arzeden polimerleri bulmaları nedeniyle 2000 yılında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir. Aslında iletken polimerlerin geçmişi 19.yy'la dayansa da (Henry Letheby'in polianilini anodik oksitlemesi) bu üç bilim adamının asıl önemli işlevi “doping” işlemiyle poliasetilenin iletkenliğini arttırmaları olmuştur. (İnzelt 2008)

İletken polimerlerin bulunması ve karakterize edilmesinde elektropolimerizasyon oldukça önemli rol oynamıştır. Elektrokimyasal tekniklerin polimer bileşenlerini elde etmedeki uygunluğu, kolay sentezlenebilirliği ve kolay tanımlanabilen yükseltgenme basamakları, elektropolimerizasyonu diğer tekniklerden bir adım öne çıkarmıştır. Bu nedenlere ek olarak araştırmacıların elektriksel iletkenlik mekanizmaları üzerindeki entelektüel merakları ve bu malzemelerin, enerji depolama, elektrokataliz, organik-elektrokimya, biyo-elektrokimya, foto-elektrokimya, elektro-analiz, sensörler, elektrokromik görüntüleme, mikrosistem teknolojileri, elektronik cihazlar, mikrodalga perdeleme ve korozyon koruması gibi umut vadeden uygulama alanları nedeniyle

elektriksele aktif (iletken) polimerlerle ilgili çalışmalar artan bir ilgiyle devam etmektedir. (İnzelt 2008)

Son yıllarda iletken polimerler üzerindeki çalışmalar korozyon koruması olarak kullanılması yönünde yoğunlaşmıştır. Çalışmaların bu yönde olması elektropolimerizasyon fenomenini birebir ilgilendirmektedir. Çünkü korozyon koruması olacak iletken polimerlerin direkt olarak oksitlenebilir (korozyona uğrayabilir) metaller üzerine depolanması söz konusudur. Lacaze'nin grubu bu konuda çalışmalar veren ilk öncü araştırmacılar olmuş ve çalışmalarını, çinko ve yumuşak çeliği de kapsayan birçok soy olmayan metal üzerine polipirol kaplama üzerine yoğunlaştırmışlardır. Aynı takım ayrıca polianilin korozyon koruyucu kaplama olarak kullanılması üzerine de çalışmalar yapmıştır. (İnzelt 2008)

İletken polimerlerin yükseltgenmiş formları metalleri korozyona karşı koruması yüzey potansiyelini daha pozitif potansiyellere doğru kaydırmasıyla ve koroziyon iyonların yüzeye nüfuzunu zorlaştırmasıyla gerçekleşmektedir. Ancak kimyasal oksidatif bozulmaya karşı çok duyarlı olmaları korozyon koruması olarak kullanılmaları konusunda başlıca zorluk olarak görölmektedir. Ancak bu zorluğunda üstesinden korunmak istenen metalin yüzeyine değişik katmanlar depolanarak aşılabileceğini Audebert polipirol üzerine kuru jel silikon kaplayarak göstermiştir. (İnzelt 2008)

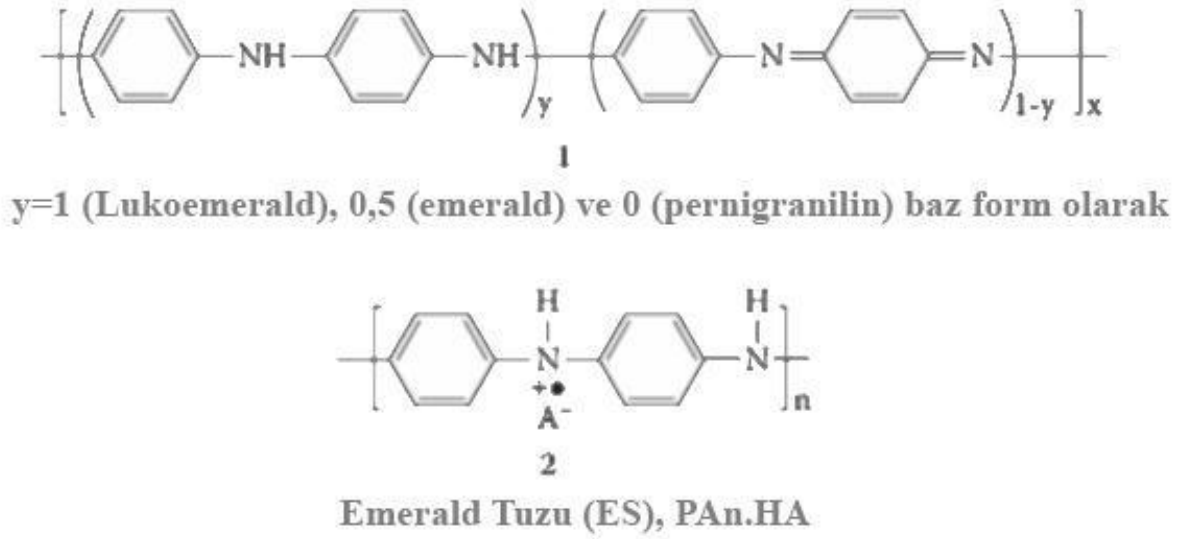
Elsenbaumer iletken polimer kaplamaların metalleri korozyona karşı korumayı metal-polimer film arayüzeyinde oluşturdukları pasif oksit tabakayla gerçekleştirdiğini öne sürmüştür. Oksit tabakanın yoğun doğasının elektrokimyasal korozyonu engellediği yönünde bir inanış mevcut olsa da genel mekanizmaya ara yüzeyde oluşan metal iyonu-polimer kompleksleri, polimer tarafından ortama salınan korozyon inhibitörleri ve basit fiziksel bariyer etkisi gibi birçok faktörün katkıda bulunduğu da öne sürölmüştür. (Wallace 2009)

3.1.2.1.1 Polianilin (PANİ)

Polianilin(PANİ) 1860'larda anilin siyahı olarak bilinen pamuk boyalarının sentezinden bu yana bir asırdan fazla bir süredir bilinmekte olmasına rağmen bu iletken polimerler üzerine zaman zaman bazı çalışmalar yapılsa da ilk sistematik çalışmalar 1980'lerin ortalarında MacDiarmid ve ekibi tarafından başlamış ve bu polimerin Emeraldin

tuzunun (ES) iletken olduğunun keşfedilmesiyle çok daha ilgi çekici bir malzeme olmaya başlamıştır. (Wallace 2009)

Polianilin (PANİ) polipirol, politiyofen diğer elektroaktif polimerlerin aksine şu ana kadar keşfedilebilmiş üç ana oksidasyon basamağına sahiptir. Bunlardan birincisi tamamen indirgenmiş ($y=1$) formu olan leucoemeraldin, ikincisi yarı yükseltgenmiş hali olan ($y=0,5$) emeraldin ve cs tamamen yükseltgenmiş hali olan pernigranilin formu olup aşağıda şekil 3.1’de görülmektedir.



şekil 3.1 Polianilinin oksidasyon basamakları

Ayrıca PANİ’yi diğer elektroaktif polimerlerden ayıran bir diğer özelliği ise, asit veya bazla işlem yapılarak temel hali ve tuz hali arasında geçiş yapabilmesidir. Bu tersinir redoks ve pH değişim özellikleri sayesinde sentezlenmesi ucuz ve kolay gerçekleştirilebilmesi ve çevresel kararlılığının iyi olması PANİ’yi son on yılın en çok çalışılan iletken polimeri yapmış ve geniş çapta uygulama alanlarını hayata geçirmiştir. Genellikle kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla sentezlense de fotokimyasal başlangıçlı polimerizasyon, enzim-katalizli polimerizasyon ve elektron akseptrl polimerizasyon gibi birçok farklı yolla da sentezi gerçekleştirilebilmiştir. (Wallace 2009)

3.1.3 Anilinin elektropolimerizasyonu

Anilin genellikle asidik sulu çözeltilerde elektrokimyasal olarak polimerize edilmektedir. Bu tip ortamların düşük pH değeri monomerin çözülebilmesi ve polianilinin tek iletken formu olan PANİ/HA (HA=asit) emeraldin tuzlarının oluşabilmesi için elverişlidir. PANİ için gerekli yükseltgenme aşırı potansiyeli monomerlerinin yükseltgenmesi için gerekli olan potansiyellere oldukça yakın olduğu için Potansiyostatik (sabit potansiyel) ve potansiyodinamik (değişken potansiyelli) tekniklerin elektropolimerizasyon için kullanılması oldukça elverişlidir. (Wallace 2009)

Polimerizasyonun genellikle iki ya da daha çok aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. PANİ için ilk olarak potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu PANİ odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200 nm kalınlığında sıkı bir katman olduğu ortaya çıkarılmıştır. İleri aşamada ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincirde tek boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinden polimer/çözelti ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanının yoğunluğu azalır, diğer deyişle film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken) gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi (sıklığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilişkilidir. 1 mol anilin polimerizasyonu için yaklaşık 2 mol elektron harcanması gereklidir ve film oluşum hızı anilin konsantrasyonuna göre birinci derecedendir. (Azazi 2007)

Polianilinin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunlardan en önemlisi, yöntemin güvenilir olmasıdır. Yine sonuçlar stokiometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar (Özyılmaz 2004).

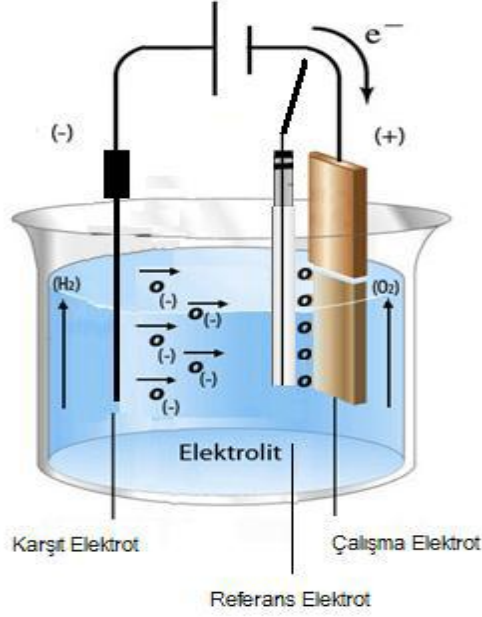
3.2 YÖNTEM

3.2.1 Elektrokimyasal depolama

Elektrokimyasal depolama basitçe iletken veya yarı iletken bir altlık üzerine metal atomlarının indirgenerek biriktirilmesi olarak tanımlanabilir. Korozyon koruma amaçlı kaplamalar büyük ekonomik avantajlar getirdiği için oldukça büyük öneme sahip bir durumdadır. Genelde bu işlem metal bir altlık üzerine daha soy bir metalin depolanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sırasında gerçekleşen birçok faktör arasından sadece birkaç temel faktör laboratuvar ortamında incelenerek tam anlamıyla açıklanabilmiştir.

Elektrodepolama işlemi nispeten ucuz, çevre dostu, istenilen kalınlıkta malzeme üretimine izin veren (birkaç nanometreden birkaç milimetreye kadar) ve en önemlisi yüksek maliyetli vakum sistemleri gibi bir vakum sistemine ihtiyaç duyulmayan pratik bir yöntemdir. Elektrokimyasal mikrofabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir doğruluk oranıyla yapılabilmesi nedeniyle, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde gittikçe rol oynamaktadır (Karahana, 2002).

Elektrodepolama veya elektrokristalizasyon dediğimiz mekanizma, ilk olarak çözelti içindeki katyonların bir dış güç kaynağı (uygulanan akım ya da potansiyel) yardımıyla indirgenerek bir adatom oluşturması ve oluşan bu adatomun elektrot yüzeyinde enerji olarak uygun bir yere yerleşmesi olarak tanımlanabilir. Daha sonra indirgenecek katyonlarda bu yolu izleyerek depolanma gerçekleşir ancak dikkat edilmesi gereken husus, olay bir kez başladığı andan itibaren yüzeyin enerji olarak sürekli değişmesidir. Çekirdekleşme adını verebileceğimiz yukardaki olay diğer katyonların yüzeye paralel ya da dikey olarak ardarda yerleşmesi şeklinde devam eder. Şunu rahatlıkla söyleyebiliriz ki bir tabaka atomun yüzeye yerleşmesiyle artık yüzey altlık malzemenin yüzeyinden tamamen farklıdır denilebilir. Yeni oluşan yüzey artık atomların depolanması ve adhezyonu için bağlayıcıdır.



Şekil 3.2 Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama düzeneği

Kalitatif olarak süreç tıpkı homojen bir çözelti içinde çökelti oluşumuna benzer, bir tek farkla çökelti oluşumunda belirleyici faktör aşırı doygunluk (oversaturation) derecesiyken elektrodepolamada belirleyici faktör aşırı potansiyel (overpotential)'dir.

Şimdi kısaca elektrokristalizasyon esnasında elektrot yüzeyinde çekirdek nasıl oluşuyor bir göz atalım. Çekirdeklenme öncelikle aşağıda verilen oran kanunu takip eder.

$$N = N_0(1 - \exp(-At))$$

Burada;

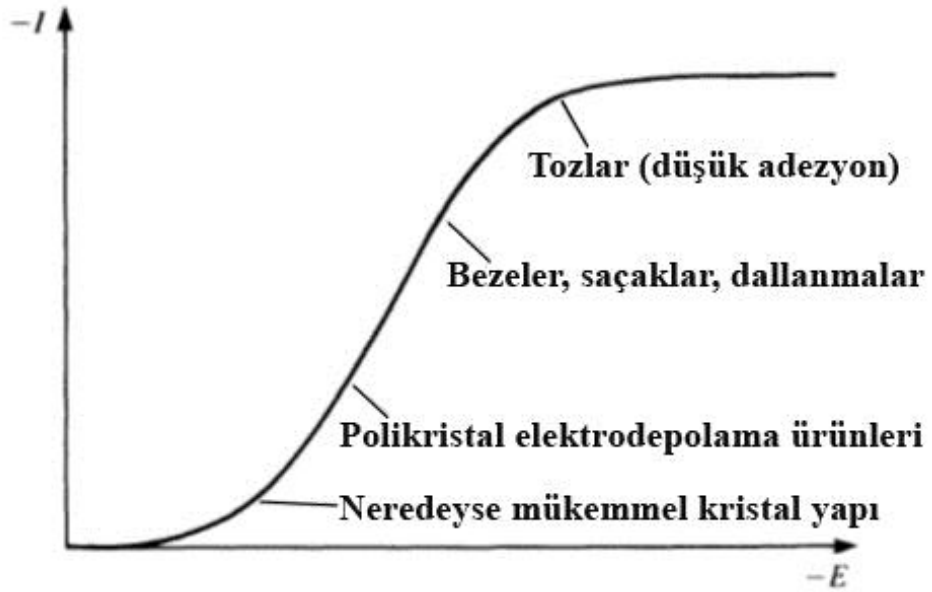
N_0 =çekirdeklenme cephesi sayısı

A =çekirdeklenme

Olarak tanımlanır. Bu yasa için; yüksek potansiyel üstü durumunda gerçekleşen “ani çekirdeklenme” adı verilen $N = N_0$, $At \gg 1$ durumu ve “devamlı çekirdeklenme” adı verilen ve $N = AN_0t$, $At \ll 1$ olan iki limit durum vardır. (Brett 1993)

Herhangi bir elektrodepolama işleminde akım-zaman grafiği bize elektrokristalizasyon süreci hakkında kabaca bilgi verebilir. Herhangi bir elektrodepolama olayında reaksiyon hızında elektroda uygulanan potansiyel birinci dereceden etkilidir. Kabaca söylemek gerekirse yavaş gerçekleşen (düşük potansiyel üstü değerlerinde) elektrokristalizasyon reaksiyonlarında daha iyi hatta neredeyse mükemmel kristal yapıların

oluşmasını, orta değerlerde polikristal(çok kristal) yapılar oluşmasını, daha da büyük değerlerde ise yumrular, dallanmalar hatta toz halinde ürünler bekleriz. Bu durum aynı yüzeyin farklı akım yoğunluğuna sahip kısımları içinde doğrudur çünkü farklı akım yoğunluğu farklı reaksiyon hızı anlamına gelmektedir. Bu bilgiler ışığında iyi kristallenmiş filmler elde etmek için düşük potansiyel değerleri kullanmak yerinde olacaktır sonucunu çıkarabiliriz ancak bu durum istenilen kalınlıkta film elde etmek için daha uzun depolama süreleri gerektirir. (Gamburg ve Zangari, 2011)



Şekil 3.3 Depolanan filmin yapısının akım yoğunluğu ve potansiyele bağlılığı

3.3 Elektrodepolanmış alaşımların yapı çeşitleri

Alaşımlar tek katı fazlı ya da çok katı fazlı yapıda elektrodepolanabilir. Faz; bir metal ya da alaşım hacminin homojen dağılıma sahip bir kesiti/parçası olarak tanımlanabilir. Farklı fazla farklı kimyasal kompozisyona ya da değişik kristal örgü yapısına sahip olabilir. Örneğin kübik kobalt ve heksagonal kobalt farklı kristal yapıya sahip olmalarına rağmen aynı kimyasal kompozisyona sahip iki metal fazıdır. Bu farklı fazlar depolama esnasında ya da depolama sonrasında iki faz arasında ki geçiş esnasında da görülebilir. Bu faz oluşumlarına göre alaşımlar aşağıdaki şekilde tanımlanabilirler.

3.3.1 Katı çözelti tipi alaşımlar (asal veya arayer)

Katı çözelti tipi alaşımların oluşması elektropolanmış alaşımlar için oldukça olağan bir durumdur. Tabi olarak diğer metalürjik yöntemlerde görülmesi de olasıdır ancak oda sıcaklığında birbiri içine çözülme oranları çok düşük olduğu için bu tip alaşım oluşumu elektropolanmaya nispetle oldukça düşük oranda gerçekleşir. Yüksek katı-katı çözünmesi durumu, alaşımı oluşturan bileşenlerin örgülerinin homotipik olması ve yapı sabitlerinin birbirlerinden %15'i geçmeyen farklılıklarında meydana gelir. Bazı sistemler çok geniş bir bileşim oranını kapsayan süreklilik gösteren birçok katı çözeltiyi aynı alaşımda barındırabilmektedir. (Gamburg ve Zangari, 2011)

3.3.1.1 Asal katı çözelti tipi alaşım

Çözücü metalin kristal örgüsündeki çözücü metale ait bir örgü noktasını çözünen metal atomlarından biri işgal ediyorsa bu tip alaşımlara asal katı çözelti tipi alaşım adı verilir.

3.3.1.2 Arayer katı çözelti tipi alaşım

Çözücü metalin kristal örgüsündeki girilebilir arayerleri, çözünen metale ait kristal örgü atomları ya da düzlemleri işgal ediyorsa bu tip alaşımlara arayer katı çözelti tipi alaşımlar denir. Ya da daha kesin bir ifadeyle çözücü ve çözünen metalin örgü yapıları değişmeden örgü kafeslerinin birbirine girdiği ve dolayısıyla düzlemler arası mesafelerin değiştiği söylenebilecek katı çözelti tipi alaşımlardır. (Gamburg ve Zangari, 2011)

3.3.2 İntermetalik bileşim içeren metal alaşımlar

Bu tip alaşımların kristal yapıları kendisini oluşturan metallerin kristal yapısından farklılık gösterir. Ve bu tip alaşımların kendilerine has A_xB_y şeklinde kimyasal formülleri vardır. Bu tip alaşımlar tek fazlıdır ve homotipik kristal örgü (tanecik) içerirler. Bu alaşımların özellikleri kendisini oluşturan metallerin özelliklerinden belirgin farklılık gösterir. Çok küçük stokiometrik farklılıklar gösterir. İntermetalik fazların stabilitesi bileşenlerin katı özelliklerinin bir fonksiyonu olan serbest enerjileri ve birleşim oranlarına bağlıdır. (Gamburg ve Zangari, 2011)

3.3.3 Mekanik karışım tipi alaşımlar

Bu tip alaşımlar ötektik tipteki metalürjik alaşımlara benzerlik gösterir ve rastgele karışmış iki elementel fazın kristallerinin karışımından meydana gelmiştir. Böyle taneler genellikle kendi formu ile karakterize edilebilir ve her faza ait kristaller kendine has örgü ve tanecik büyüklüğü dağılımına sahip olabilir. Tanecik sınırlarında alaşımı oluşturan bileşim metallerinin katı çözeltileri oluşabilir. (Gamburg ve Zangari, 2011)

3.3.4 Katı çözeltilerinin amorf yapıda olduğu alaşımlar

Genellikle yüksek potansiyel üstü (overpotential) değerlerinde elektrodolanmış alaşımlardır. Atomik konfigürasyonları donmuş bir sıvınıninkine benzer. Karakteristik olarak görülen kısa mesafe sıralanmaları yüzünden tanecik sınırları tam olarak seçilemediğinden bu tip alaşımlar tanecik şekilleri ya da büyüklükleriyle karakterize edilemezler. Ancak bazı durumlarda amorf alaşımlara bu kısa mesafe sıralanışları önemli özelliklerde katmaktadır, mesela dislokasyonların çok az olması nedeniyle sertlikleri yüksek olabilmektedir. Ya da tanecik sınırlarının az olması nedeniyle yüksek korozyon direncine sahip olabilmektedirler. Amorf alaşımlar genelde metalik olmayan maddelerle (organik additive) birlikte metallerin eşzamanlı depolanmasıyla oluşur. Bu katkı maddelerinin (additive) muhtemel görevi metallerinden ayırarak metallerin birbiri içine difüzyonunu engellemektir. (Gamburg ve Zangari, 2011)

3.4 Elektrodolamayı etkileyen faktörler

Elektrodolama işlemi uygulaması kolay ve kontrollü bir yöntem olsa da işlem çok karmaşık bir şekilde gerçekleşmektedir ve olaya müdahil olan birçok değişken mevcuttur, doğal olarak bu değişkenlerdeki küçük bir değişiklik bile elektrodolama sürecini kayda değer şekilde etkileyebilmektedir. Temelde elektrokristalizasyon sürecinin belirleyici unsurunun potansiyel üstü (over potential) olduğunu belirtmiştik, buna bağlı olarak potansiyel üstünü değiştiren her faktör elektrodolamayı etkileyecektir denilebilir. Uygulanan potansiyel, akım değeri ve modülasyonu, elektrolit içindeki maddelerin cinsi ve miktarı hatta birbirlerine oranları, elektrolit pH'ı, akım yoğunluğu, sıcaklık, additivelere (katkı maddeleri), karıştırma hızı, manyetik alan... gibi çok çeşitli faktörler

elektrodepolamayı etkileyebilmektedir. Bu faktörlerin birini veya birkaçını birden ele alarak elektrokristalizasyon mekanizmasına etkilerini araştıran yüzlerce çalışmacı ve bu çalışmacıların sunduğu binlerce çalışma mevcut olmasına rağmen bir kaç dışında çoğunun etkisi tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Bu nedenle konu hala ilk günkü cazibesiyle çalışmacıların önünde durmakta ve yeni çalışmalar yapılmasını beklemektedir.

3.5 Elektrokimyasal depolamada kullanılan araç ve gereçler (Enstrümantasyon)

3.5.1 Patansiyostat/Galvanostat/FRA

Son yıllardaki teknolojik gelişmelerden elektrokimyasal cihazlar da nasibini aldı. Yeni cihazlar eskilere oranla daha kesin ve doğru sonuçlar verme, daha fazla kontrol ve analiz parametresi içermesi, düşük elektromanyetik gürültü, çok çok küçük akımları dahi ölçebilme gibi sağladığı avantajlar göze çarpmaktadır. Elektrokimyasal analiz cihazı temelde çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel ve akımı kontrol edebilen, istendiği modülasyonda (AC/DC) akım ya da potansiyel uygulayabilen, çözelti içi anlık potansiyeli ölçebilen analog ya da dijital güç kaynağı olarak tanımlanabilir. Çalışmalarımızda Princeton Applied Research firmasının PARSTAT markalı 2273A modeli potansiyostat/galvanostat/FRA'sını kullandık.



Şekil 3.4 Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği sistem

3.5.2 Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal deneylerin gerçekleştirildiği hücreler olarak tanımlanır, Luigi Galvani ve Alessandro Volta'ya atfen galvanik ve voltaik hücreler olarak anılırlar. Amaçlarına göre birçok çeşidi vardır. Elektrokimyasal sentez ve analiz deneyleri için en yaygın olarak kullanılanları standart 3 elektrotlu hücrelerdir.

Elektrokimyasal işlemlerimizin tamamında özellikle yüksek çözelti direncine sahip hücreler için kullanılan standart 3 elektrotlu sistem kullandık. Şekil 3.4'de standart 3 elektrotlu sistem şematik olarak görülmektedir. Bu tip bir sistemde bulunan elektrotlar çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üzere 3 çeşittir.

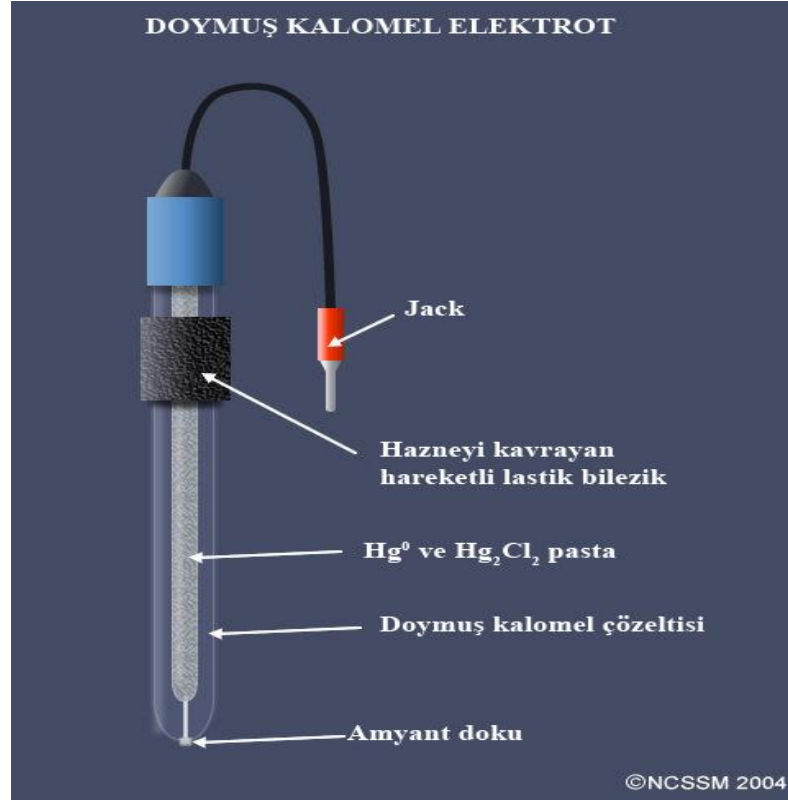
Elektrotlar:

*Referans Elektrot, doymuş kalomel elektrot KCl

*Karşıt elektrot, platin tel

*Çalışma elektrodu olarak, St-37 yumuşak çelik (yüzey alanı $0,2832 \text{ mm}^2$)

Referans Elektrotları: Bu elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit olup deneyde kullanılan çözeltinin bileşiminden bağımsız, potansiyel değerleri bilinen elektrotlardır. Bu elektrotların reaksiyonla ilişkisi olmayıp, çalışma elektrotumuzun potansiyelini ölçmemizi sağlar. Referans elektrot indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tespit edilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Genellikle referans elektrot olarak polarize olmayan elektrotlardan kullanılır. İdeal bir referans elektrot tersinirdir aynı zamanda nernst eşitliğine uyar. Referans elektrot zamanla değişmeyen bir potansiyele sahip olup sıcaklık değişimi sonucu potansiyelde küçük bir histerisis gösterir (Alanyalıoğlu, 2006).



Şekil 3.5 Doymuş kalomel referans elektrot (KKBMO,2004)

Kullandığımız doymuş kalomel KCl referans elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, 25 °C’ de 0,242 V’tur.

Karşıt Elektrotlar: karşıt elektrot elektrokimyasal bir hücrede elektrik alanı sağlamak için devreyi tamamlama görevi yapan elemandır. Çalışma elektrodunda indirgenme gerçekleşirken karşıt elektrotta yükseltgenme reaksiyonu meydana gelir, bunun için karşıt elektrotu oluşturan metal iyonlarının çözeltiye karışmaması istendiği zaman platin altın gibi inert bir metal kullanılması tercih edilir. Bazı durumlarda ise depolanmak istenen malzemenin metal formundaki (bakır, çinko, nikel gibi) karşıt elektrotlarda seçilebilir. Biz yaptığımız çalışmalarda karşıt elektrot olarak platin tel elektrot kullandık.

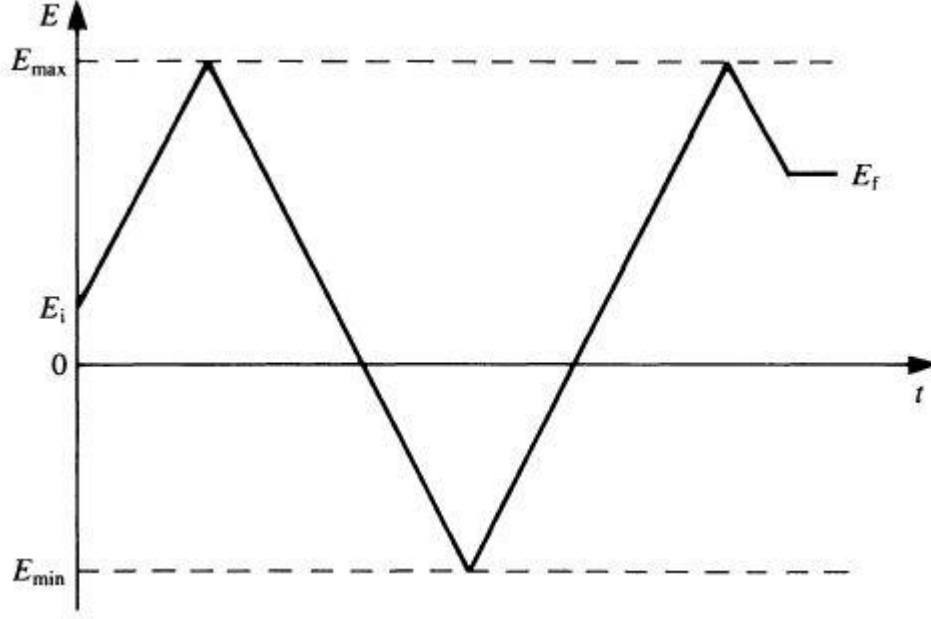


Şekil 3.6 Platin karşıt elektrotlar

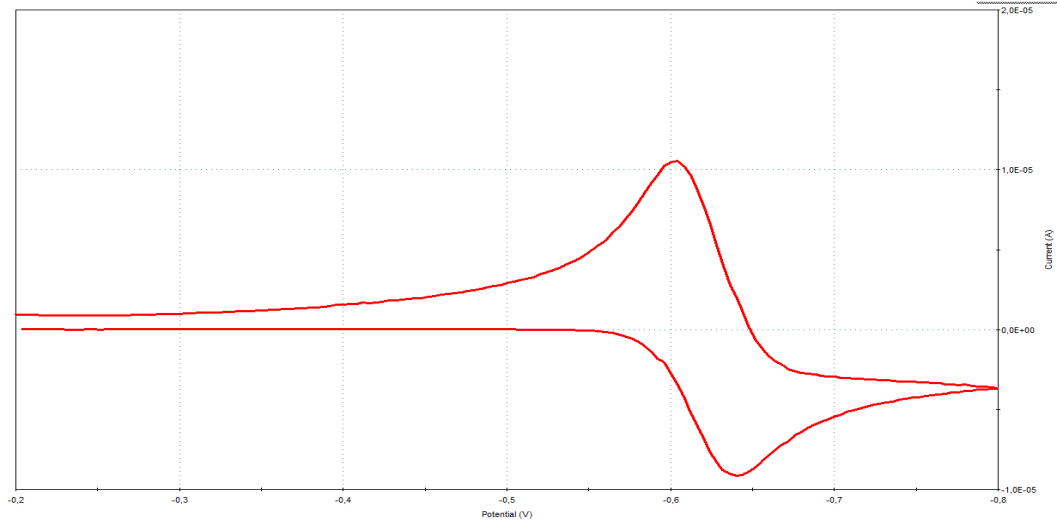
Çalışma Elektrotları: Depolanmak istenilen filmin üzerine oluşturulacağı elektrottur. Bir çalışma elektrotunun olmazsa olmazı iletken ya da yarı iletken olmasıdır. Büyütülmek istenilen filmin karakterine (metal, alaşım, polimer vs.) ve yapacağı işleve (korozyon koruması, biyosensör, güneş pili vs.) göre uygun bir çalışma elektrotu seçilmelidir. Ayrıca çalışma elektrotunun yüzeyi pürüzsüz ve temiz olmalıdır. Eğer elektrot yüzeyi pürüzsüz ve temiz değilse bir dizi kimyasal ve mekanik aşındırma ve temizlik işlemine tabi tutularak istenilen kondisyona getirilebilir. Bu çalışmada endüstride çokça kullanılan bir yumuşak çelik çeşidi olan St-37 cinsi çelik çalışma elektrotunu kullanılmıştır.

3.6 Dönüşümlü voltametri (cyclic voltametry)

Elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonları incelemek için kullanılan metotlar arasında en yaygını potansiyel taramalı metotlardır. Elektrot üzerine zamanla sürekli belli bir hızda değişen potansiyel uygulanması ve elektrotun akım cevabının gözlemlenmesi şeklinde tanımlanabilecek bu metotlar arasında elektrokimyasal (redoks) reaksiyonları tanımlamak için kullanılan en yaygın iki metot doğrusal taramalı voltametri (linear sweep voltametry) ve dönüşümlü voltametri (cyclic voltametry) metotudur.



Şekil 3.7 Dönüşümlü voltametri de potansiyelin zamanla değişimi



Şekil 3.8 Tersinir bir sistem için dönüşümlü voltametri grafiği. (cyclic voltamogram)

Dönüşümlü voltametri tekniğinde elektroda uygulanan potansiyel E_i gibi bir ilk değerden başlayarak belirlenen bir potansiyele doğru lineer olarak v tarama hızıyla taranır, belirlenen potansiyele ulaşıldıktan sonra elektroda uygulanan potansiyel E_f gibi bir potansiyele doğru aynı hızda tarama ters olarak gerçekleştirilir. E_f potansiyeli genellikle ilk olarak belirlenen E_i potansiyeliyle aynıdır.

Dönüşümlü voltametri tekniği sistemin redoks tepkimelerinin hangi basamaklarda ne şekilde gerçekleştiği hakkında oldukça isabetli bilgiler verir. Söz gelimi elektrodopolama

yapmak istediğimiz bir indirgenme reaksiyonunun başladığı ve devam ettiği potansiyel değerini bilebilirsek, depolamak istediğimiz bileşenleri hangi potansiyelde depolayabileceğimizi öngörebiliriz bunun yanında dönüşümlü voltametri tekniği sistem hakkında kuantatif analiz yapma imkanı da sağlar. Dönüşümlü voltametri tekniği kısacası elektrokimyasal bir sistemin kimliğini ve davranışlarını belirlemede bütün çalışmacıların gerçekleştirmesi gereken bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Bu nedenle biz de kullandığımız her banyo ve her elektrot sistemi için dönüşümlü voltametri tekniğinden çokça faydalandık.

3.7 Kronopotansiyometri (Chronopotentiometry)

Temel olarak elektroda sabit bir akım uygulanmasına karşılık potansiyel değişiminin zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bir metottur. Dijital olarak kaydedilen potansiyele karşı zaman grafiğinden incelenen elektrokimyasal sistemin faradayik ve faradayik olmayan bileşimleri gözlemlenmesine ve yorum yapılmasına olanak sağlayan bir tekniktir. Örneğin sistemde hangi aralıkta ne tip reaksiyon gerçekleştiği veya reaksiyonların geçiş zamanları –ki bu zamanlar bilinirse reaktantların kütlece konsantrasyonları bilinebilir ve bu konsantrasyonunun bilinmesiyle difüzyon verimi gibi birçok veriye ulaşılabilir. (Bogotsky 2006)

Yöntemin bu analitik faydalarının yanında sentez yöntemi olarak da kullanılabilir. Galvanostatik depolama olarak adlandırabileceğimiz, sabit akım uygulanarak, indirgenme yoluyla depolanan metalleri veya yükseltgenme yoluyla depolanan polimerleri elektrot yüzeyine film olarak depolamamıza olanak sağlar. Biz çalışmamızda Chronopotansiyometrinin bu yönünden, depolama işlemlerinin gerçekleştirilmesinde yararlandık.

3.8 Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Polarizasyon bir elektrotun denge potansiyelinden elektrottan veya elektrota doğru oluşan net bir akım nedeniyle sapması olarak tanımlanabilir. Bir elektrot akımı ve potansiyeli arasındaki ilişki polarizasyon eğrisi denilen bir eğriyle tanımlanabilir. Aktivasyon kontrollü olarak gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlarının her ikisinde dahil olduğu bir korozyon sürecinde, akım potansiyel ilişkisi; i_{corr} 'un korozyon akım

yoğunluğu, η 'in potansiyel üstü (overpotential) ve β_a ve β_c 'in anodik ve katodik tafel parametreleri olduğu:

$$i = i_{corr} \left[\exp \left((\ln 10) \frac{\eta}{\beta_a} \right) - \exp \left(-(\ln 10) \frac{\eta}{\beta_c} \right) \right]$$

Bir denklemle verilir.

Bu denklem ilk olarak Wagner ve Traud'un ortaya koyduğu karma potansiyel teorisinden gelmektedir. Bu denklemin genelde tafel denklemlerini veren ters fonksiyonu kullanılır. Şöyleki:

Anodik tafel eşitliği;

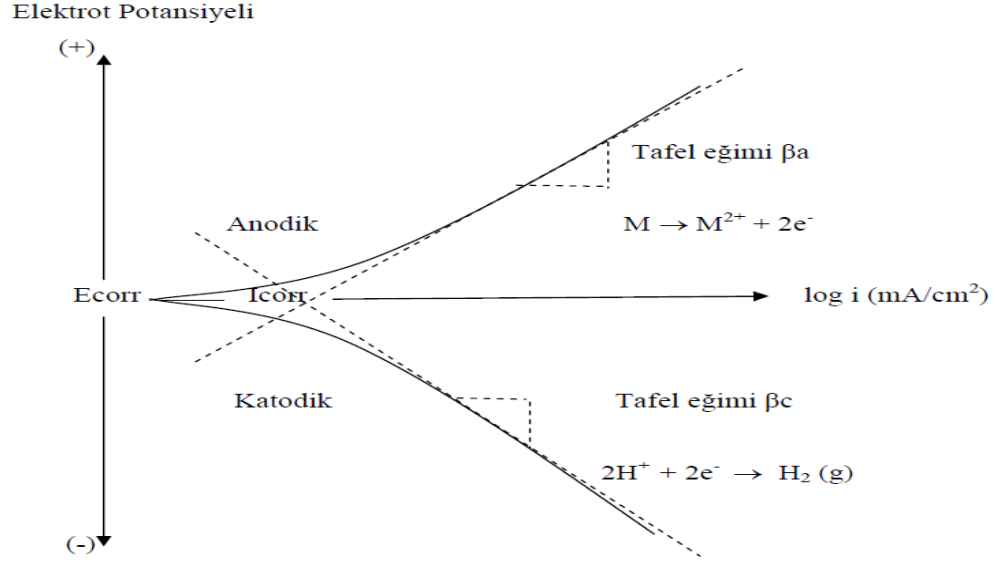
$$\eta \gg E_{corr} \text{ için; } \quad \eta = \beta_a \log \left(\frac{i_a}{i_{corr}} \right)$$

Ve katodik tafel eşitliği;

$$\eta \ll E_{corr} \text{ için; } \quad \eta = -\beta_c \log \left(\frac{i_c}{i_{corr}} \right)$$

Burada i_a ve i_c anodik ve katodik akım yoğunluklarıdır.

Bu yöntem stern diyagramı adı verilen tek bir polarizasyon diyagramı yardımıyla β_a , β_c , E_{corr} , i_{corr} gibi değerleri elde etmemizi sağlar. Tafel ekspolarasyon metodu bir numuneyi serbest korozyon potansiyelinden 250mV civarı anodik ve katodik olarak polarize ederek gerçekleştirilir. Potansiyel (polarizasyona karşı) akımın logaritması grafiği çizilir ve şekil 3.9'daki gibi anodik ve katodik iki logaritmik kısımdan oluşan tafel eğrisi elde edilir.



Şekil 3.9 Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ve tafel sabitleri (yakar, 2006)

Elde edilen eğrinin anodik kısmını ve katodik kısmını lineer olarak E_{corr} korozyon potansiyeline ekstrapolare ederek β_a , β_c , E_{corr} , i_{corr} gibi parametreler elde edilir.

Tafel davranışı göstermeyen yani katodik reaksiyonun tamamen difüzyon kontrollü ($\beta_c \rightarrow \infty$) veya anodik reaksiyonun tamamen pasivizasyon şeklinde ($\beta_a \rightarrow \infty$) gerçekleştiği sistemler içinse bu yöntemi kullanmak mümkün değildir. Polarizasyon eğrisi ölçümleri ASTM tarafından G 5-94 no ile “Potansiyostatik ve Potansiyodinamik Anodik polarizasyon ölçümler yapmak için Standart Referans Test metodu” olarak standarize edilmiştir. Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızı ve anodik, katodik Tafel parametreleri elde edilebilir. (Ritter ve Molander, 2010). Biz de çalışmalarımızda ASTM G 5-94 standardında belirtilen parametrelerle yani, serbest korozyon potansiyelinin 250mV negatifinden 250mV pozitifine doğru 0,166 mV/s hızla polarizasyon çalışmalarımızı gerçekleştirdik ve tafel eğrilerimizi elde ettik.

3.9 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), korozyon, biyosensörler, pil ve yakıt hücresi üretimi, boya karakterizasyonu, sensör üretimi ve fiziksel elektrokimya uygulamaları ve hatta balığın tazeliğinin ölçülmesine varan çok geniş bir uygulama alanında etkin bir şekilde kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Popüleritesini ise yüksek veri elde

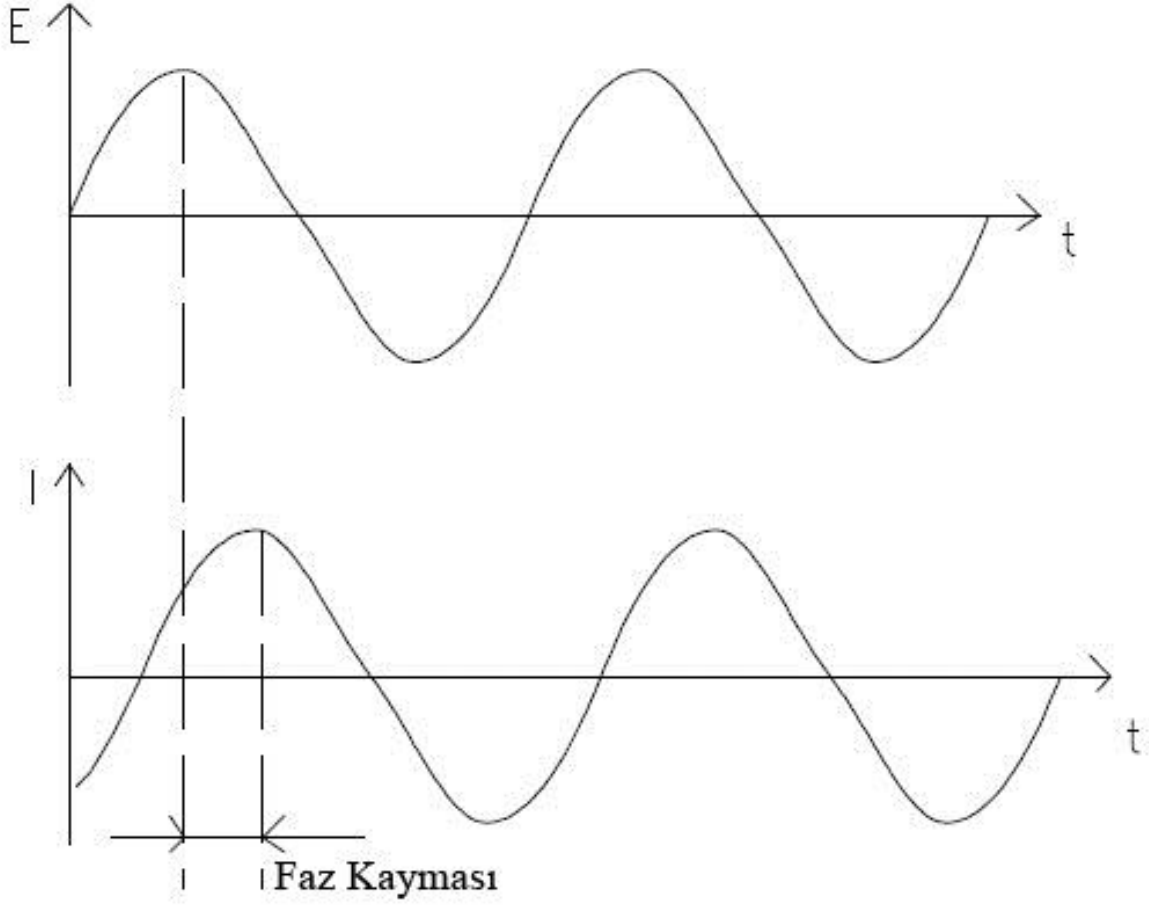
etme özelliğinden almaktadır. EIS tekniği diğer tekniklere nazaran elektrokimyasal bir sistem hakkında daha kapsamlı bilgiler verir.

EIS tekniğinde numuneye (elektrota) çok çok geniş bir frekans aralığını kapsayan sinüzoidal elektrokimyasal bir pertürbasyon (akım veya potansiyel) gönderilerek sistemin buna karşı empedans yanıtı kaydedilir. Bu çoklu frekans uyarımı elektrotta çok farklı hızlarda gerçekleşen birçok elektrokimyasal reaksiyonun karakteristiğini anlamamıza olanak sağlar. (gamry, 2005)

EIS tekniğinin diğer sıradan polarizasyon tekniklerine göre öne çıkan tarafı bu tekniğin geniş frekans aralığında çalışılması sayesinde elektrotta meydana gelen reaksiyonları ayırabilmemizi ve bu reaksiyonlar hakkında daha fazla ve sağlıklı bilgi elde edebilmemizi sağlamasıdır. EIS analizi yapılırken elektriksel gürültüden etkilenme olasılığının yüksekliği nedeniyle deney koşullarının çok dikkatli hazırlanması gereklidir. Bunun yanında henüz toplanan verilerin yorumlanmasında standart bir model geliştirilememiştir. (Dobbelaar, 1990)

EIS tekniğinde gönderilen AC sinyalin hücre tarafından cevabının neredeyse doğrusal veya doğrusalımsı olması için gönderilen bu sinyalin genliği çok küçüktür. Bu uyarım sinyalinin hücre tarafından cevabı elektrotun empedansına bağlı olarak aynı frekansta fakat faz kaymasına uğramış bir sinüzoid şeklinde olacaktır. (Dobbelaar, 1990)

DC metotlardan ziyade AC metotların polarizasyon direncini belirlemede daha isabetli olduğu öne sürülmektedir. ASTM'nin G 106 no'lu standardı EIS ölçüm metotlarında kullanılacak algoritma ve ekipmanlar için bir standarizasyon getirmiştir. (ASTM, 1981)



Şekil 3.10 Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı

Uyarım sinyali $E(t)$ ve E_0 'ın sırasıyla herhangi bir t anındaki potansiyeli ve başlangıç potansiyeli ve ω açısal frekans olan;

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t)$$

Denklemleri ile tanımlanabilir. Burada $\omega = 2\pi f$ 'dir.

Yukarıda da değinildiği gibi doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı uyarım sinyaliyle aynı frekansta fakat fazı kaymıştır. Buna göre akım cevabı;

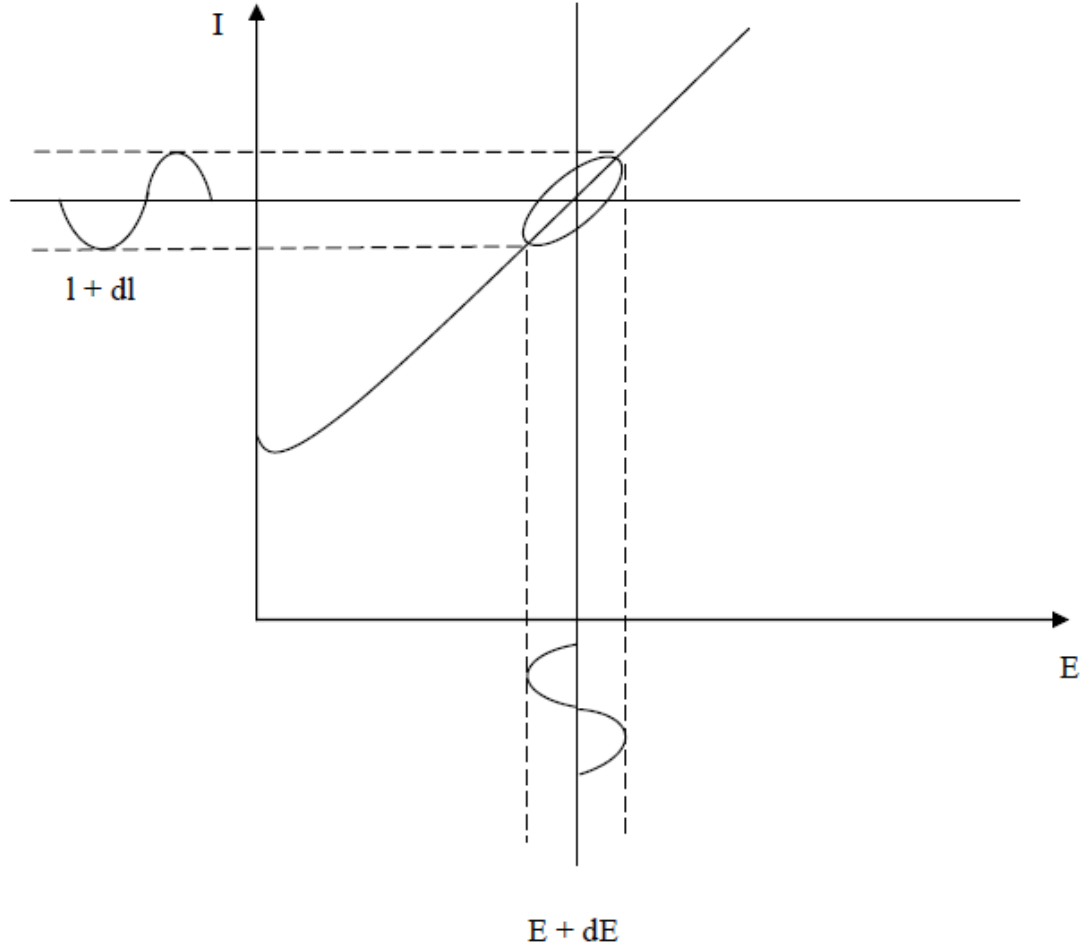
$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \text{ 'dir.}$$

Bir DC sinyali için ohm kanununa benzer şekilde AC empedans;

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)}$$

Şeklinde ifade edilebilir.

Eğer uygulanan $E(t)$ sinüzoidal sinyali x-eksenine, buna karşılık sistemin akım cevabını y-eksenine gelecek şekilde bir grafik çizilecek olursa sonuç oval şeklinde “Lissajous eğrisi” adı verilen bir eğri olacaktır.



Şekil 3.11 Lissajous eğrisi

Euler eşitliği kullanılarak;

$$\exp(j\varphi) = \cos \varphi + j \sin \varphi$$

Empedansı, potansiyelin;

$$E(t) = \exp(j\omega t)$$

Akım cevabının;

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\varphi)$$

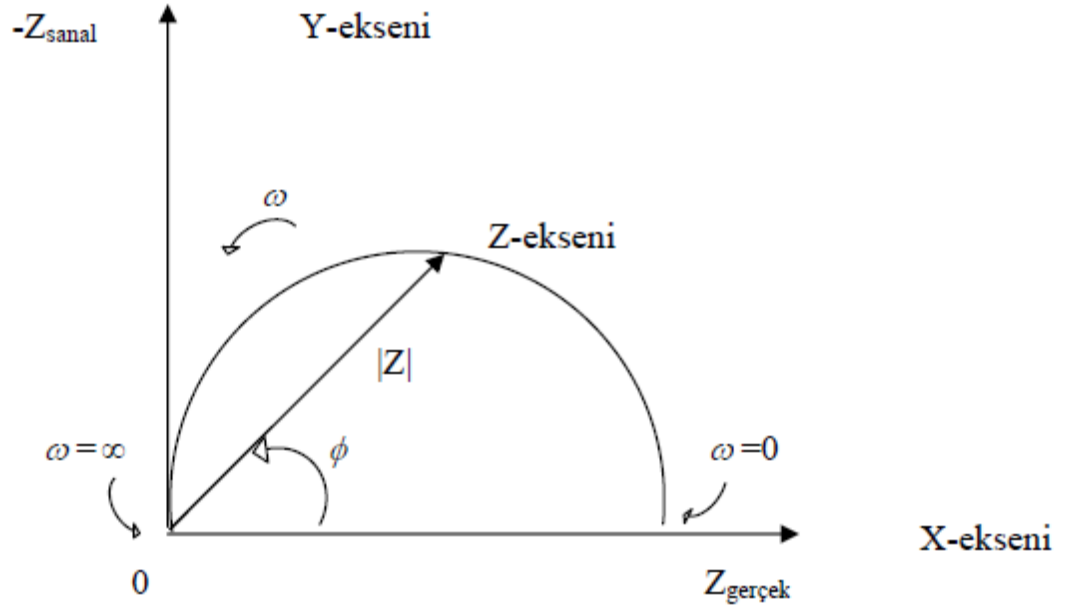
Olarak tanımlandığı kompleks bir fonksiyon olarak ifade edebiliriz.

Buna göre empedans;

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos \varphi - j \sin \varphi)$$

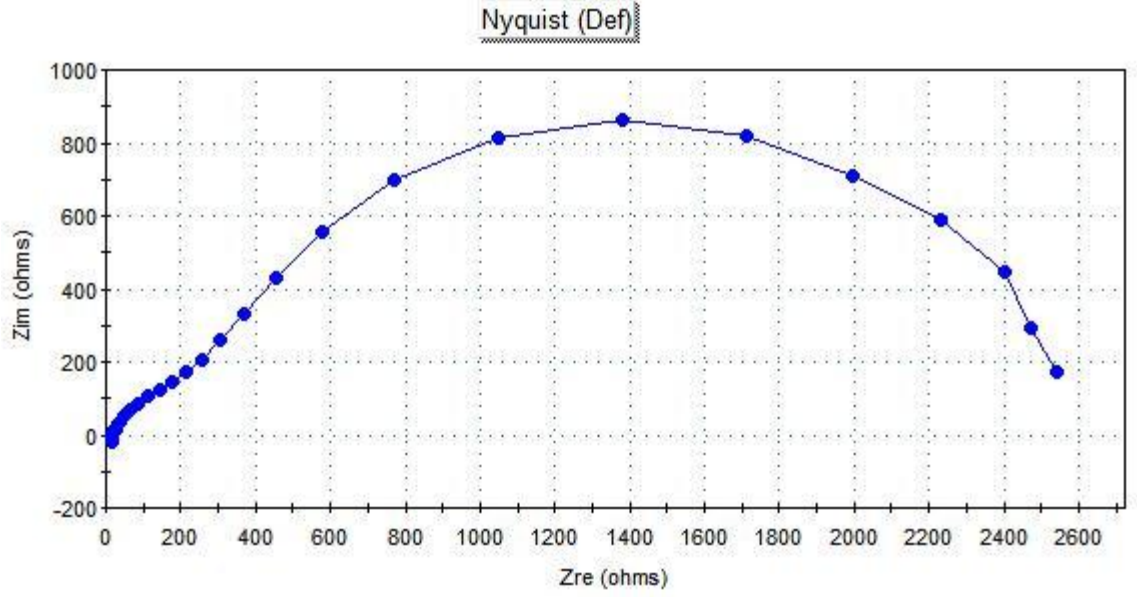
Olan bir karmaşık sayı olarak tanımlanabilir.

Bu karmaşık fonksiyonun gerçekte kısmını x-ekseninde (soldan sağa doğru küçülen frekanslar için), sanal kısmını (negatifleri alınarak) y-ekseninde her bir frekans değeri için çizilecek olursak elimize “Nyquist grafiği” dediğimiz bir grafik geçer.

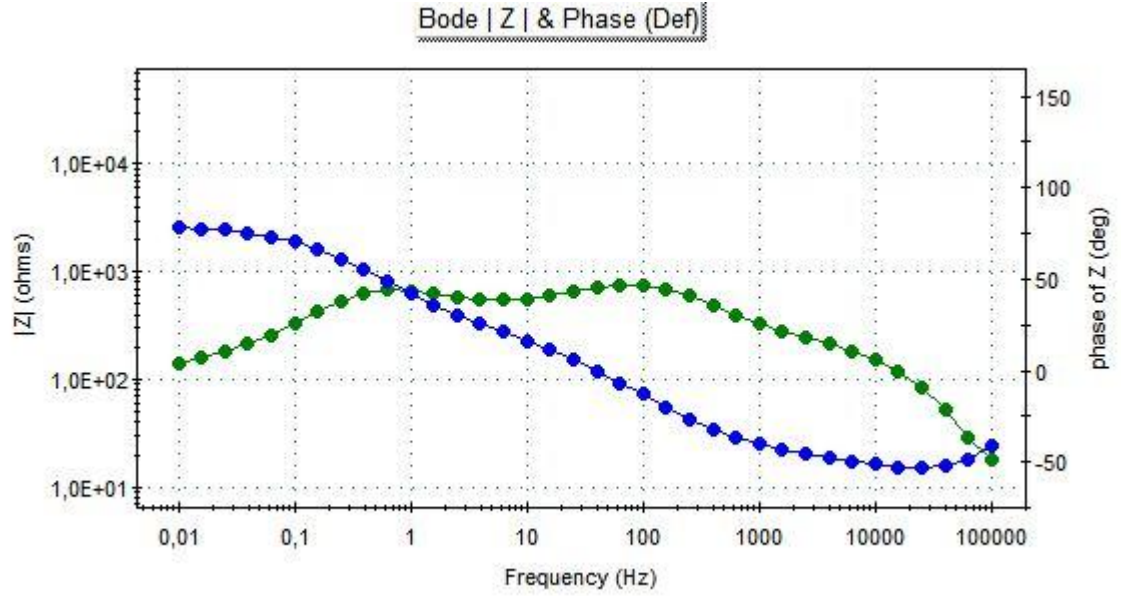


Şekil 3.12 Şematik bir nyquist grafiği

Bir Nyquist grafiğinde herhangi bir frekans değeri için empedans, orjinden o noktaya doğru çizilen $|Z|$ vektörünün uzunluğu olarak tanımlanabilir.



Şekil 3.13 Organik bir kaplama için NaCl ortamında alınmış bir Nyquist grafiği



Şekil 3.14 Organik bir sistemde NaCl ortamında alınmış bir Bode grafiği (BodeZ, Bode Phase)

Nyquist grafiğinin eksikliği herhangi bir andaki frekansı bilemememizdir, ancak “Bode grafiği” adını verdiğimiz ve frekansın logaritmasının x-eksenine, empedansın logaritmasının y-eksenine çizildiği ve frekansın logaritmasının x-eksenine, faz kaymasının y-eksenine çizildiği iki çeşiti olan diyagramlarda herhangi bir andaki frekans bilinebilmektedir.

EIS veri analizleri genelde elde edilen verilerin bilinen bir elektriksel devreye fitlenmesiyle eşdeğer bir devre elde edilerek yapılır. Eşdeğer devre analizi yapılırken çok bilindik direnç (rezistör), kondansatör (kapasitör), bobin (indüktör) gibi elemanlar kullanılır. (Geenen, 1991; Dobbelaar, 1990; Gamry 2005)

3.9.1 EIS’de kullanılan bazı eşdeğer devre elemanları

3.9.1.1 Çözelti direnci

Elektrokimyasal spektroskopisi çalışmasının yapıldığı çözeltinin karşıt elektrot ve çalışma elektrotu arasında oluşturduğu direnç olarak tarif edilebilir. Olmazsa olmaz devre elemanı olarak ifade etmekte hiçbir mahsur yoktur, çünkü hiçbir çözelti dirençsiz olmayacağı için, hiçbir EIS eşdeğer devresi de R_s olarak gösterilen çözelti direnci devre elemansız da olmayacaktır.

R_s tahmin edilebileceği gibi sadece reel kısmı bulunan bir devre elemanıdır. Uyarım sinyali, gene bu sinyalle aynı faz ve frekansta cevap verir. Yani herhangi bir faz kayması olmaz.

3.9.1.2 Çift katman kapasitansı

Bir elektrot yüzeyini saran elektrolit iyonları arasındaki arayüzey, elektrolit iyonları elektrot yüzeyine yapıştıkça çok küçük mesafede ($1 \text{ angstrom} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ metre}$) yük ayrışması nedeniyle bir kapasitör (kondansatör) gibi davranır. Bu ayrışma bir yalıtkan ile sağlanmıştır. Bir elektrolite daldırılmış çıplak bir elektrotun her bir santimetrekaresine $30\mu\text{F}$ ’lık bir kapasitans düştüğü tahmin edilmektedir.

Çift katman kapasitansının değeri elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyon yoğunlukları, iyon çeşitleri, oksit katmanları, elektrot yüzeyinin şekli, katkı maddesi (additive) absorpsyonu gibi birçok değişkene bağlıdır. Çift katman kapasitansı eşdeğer devrede “ C_{dl} ” ile gösterilir. (Geenen, 1991; Dobbelaar, 1990; Gamry 2005)

3.9.1.3 Polarizasyon direnci

Polarizasyon yukarda da bahsedildiği gibi bir elektrotun açık devre potansiyelinden sapması (anodik ya da katodik olarak) olarak tanımlanabilir. Korozyon direnci ölçümleri

için oldukça önemli bir veri olarak göze çarpmaktadır. Ve başta lineer polarizasyon yöntemleri olmak üzere birçok yöntemle ölçülmesi mümkün olsa da doğruluğu tartışmalıdır. Çünkü lineer polarizasyon yöntemlerinde tarama hızı bu değeri bulmada oldukça etkili bir parametre olarak bilinmektedir. Düşük tarama hızları R_p polarizasyon direncinin buna bağlı olarak da korozyon hızının düşük, yüksek tarama hızları ise yüksek çıkmasına neden olabilmektedir.

3.9.1.3.1 AC empedans yöntemiyle polarizasyon direnci hesaplanması

ASTM G 106 standardına göre korozyona uğrayan bir metali temsil için önerilen Randless eşdeğer devresinde empedans;

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)} - \frac{j\omega C_p^2}{(1 + \omega^2 R_p^2 C^2)}, \text{ dir.}$$

Burada $\omega = 2\pi f$, C arayüzey kapasitansıdır.

Çok küçük frekanslarda;

$$Z_{\omega \rightarrow 0} = R_s + R_p$$

Ve çok büyük frekanslarda;

$$Z_{\omega \rightarrow \infty} = R_s$$

Olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre polarizasyon direnci (R_p);

$$R_p = Z_{\omega \rightarrow 0} - Z_{\omega \rightarrow \infty}$$

Yani polarizasyon direnci çok düşük frekanslardaki empedans değerinden çok yüksek frekanslardaki empedans değeri çıkartılarak da bulunabilir. Bu durum sadece düşük iletkenlikteki ortamlarda ve büyük karşıt elektrot-çalışma elektrotu arası mesafelerde kullanılması uygundur. Ayrıca burada reaksiyonun difüzyon kontrollü olmadığını varsaydık.

Eğer difüzyon kontrollü bir reaksiyonsa;

$$Z_D(\omega) = R_D \left[\frac{\tanh \sqrt{j\omega s}}{\sqrt{j\omega s}} \right]$$

Burada $s = l_{eff}^2 / D$, l_{eff} etkin difüzyon uzunluğu, D difüzyon katsayısı. Bu etki doğal olarak sadece düşük frekanslarda görülebilecektir. Çünkü yüksek frekanslarda, maddelerin difüze olması için yeterli süre uygun formda sinyal gelmeden sinyalin yönü direk değiştiği için

yüksek frekanslarda difüzyonun etkisi çok düşüktür. Difüzyon kontrollü bir sistemde düşük frekanslarda direnç önemli ölçüde difüzyondan ve yük değişiminden kaynaklanmaktadır.

$$R_D + R_{ct} \gg R_s$$

Buna göre difüzyon kontrollü bir sistemde düşük frekanslarda polarizasyon direnci;

$$R_p = R_{ct} + R_D$$

Olarak ifade edilebilir.

3.9.1.3.2 DC polarizasyon (lineer polarizasyon) yöntemiyle polarizasyon direnci hesaplanması

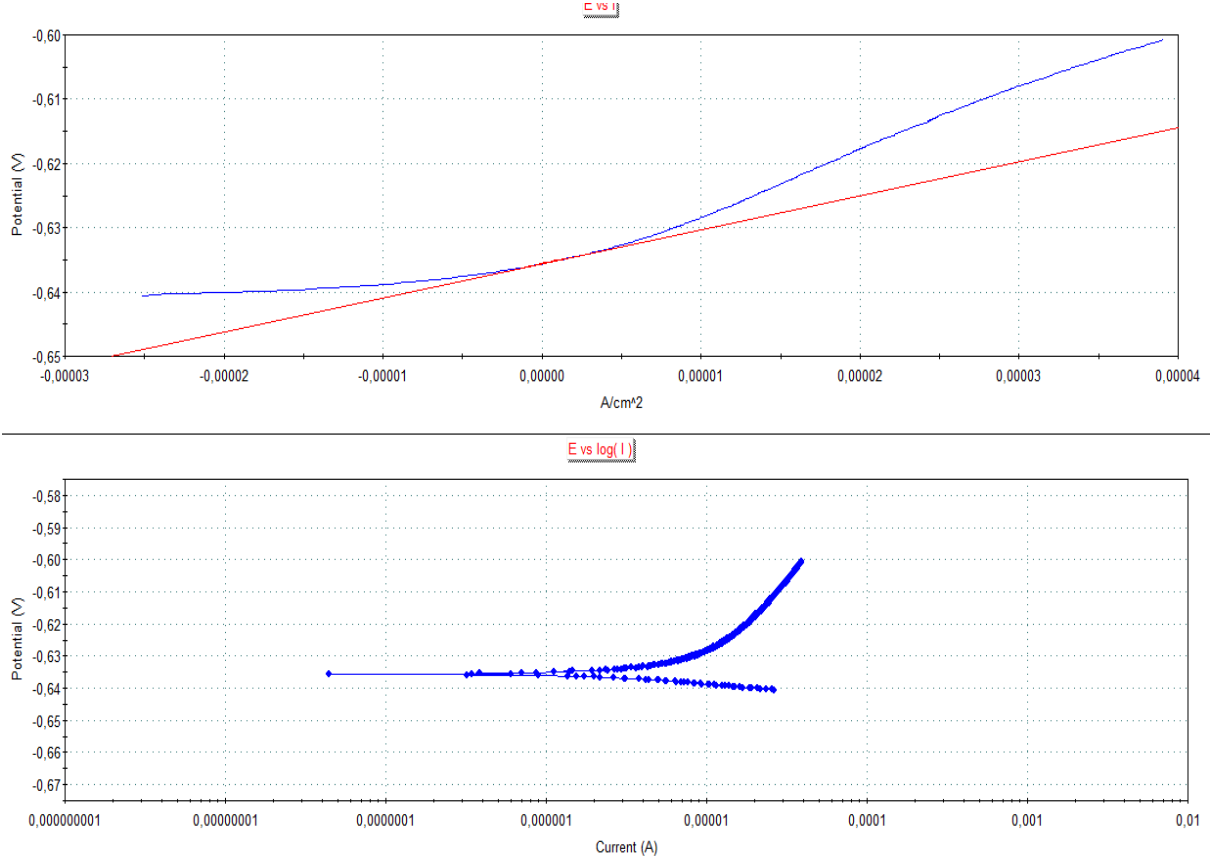
Birçok araştırmacı uygulanan voltaj ile cevap akımının E_{corr} potansiyelinin birkaç milivolt civarında kutuplandığı bölgede neredeyse doğrusallık (lineerlik) gösterdiğini göstermişlerdir. Stern ve Geary adında iki bilim adamı ise yük transferi kontrollü bu reaksiyonun kinetiğini polarizasyon direncini verebilecek şekilde düzenleyerek aşağıdaki ifadeyi elde etmeyi başarmışlardır.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p}$$

$$R_p = B \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

Burada “B” tafel sabitlerinden elde edilen Stearn-Geary katsayısıdır. Bu yöntemde dikkat edilecek en önemli husus; polarizasyon direncini elde etmeye yarayan Stearn-Geary denkleminin ancak ve ancak uygulanan potansiyel ile akım cevabı arasında doğrusallığın gerçekleştiği E_{corr} potansiyelinin 0,02V altından 0,02V üzerine kadar olan kısımda uygulandığında doğru sonuç vereceğidir.

ASTM, D-2776 ve G59 no’lu standartları ile potansiyodinamik, potansiyel basamağı ve akım basamağı teknikleriyle polarizasyon ölçüm metotlarını standarize etmiştir. (Kelly, 2003)



Şekil 3.15 NaCl ortamında çelik elektrotun polarizasyon eğrisi

3.10 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Elektron mikroskopu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskopu, taramalı elektron mikroskopu, düşük enerjili elektron mikroskopu gibi farklı sınıflara ayrılır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede

karakteristik X-Işınları ve sürekli ışımlar da meydana gelir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak adlandırılır. Objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmakta, en fazla 2000 büyötmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır (Kahraman, 2010)

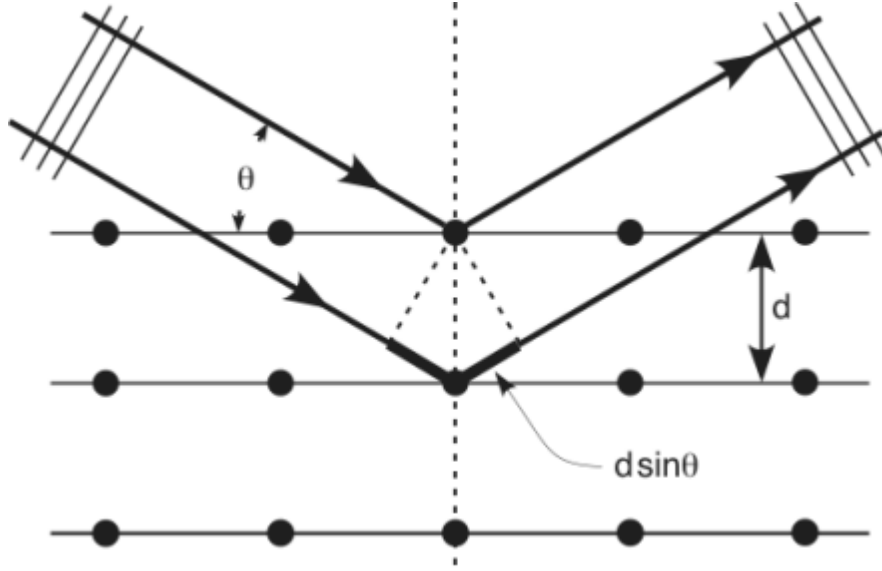
3.11 X-Işını kırınımı (difraksiyon) yöntemi (XRD)

X-Işını kullanılarak kristal düzlemlerinin tayini ve örgü sabitlerinin bulunuşu, atomik düzlemlerden yansıyan X-Işını dalgalarının girişim yapması ve bunların algılanarak anlamlandırılması esasına dayanır. Bu yöntemde numune yüzeyine herhangi bir θ açısı ile gönderilen X-Işını demeti atomik örgü içine girer. Gönderilen ışınlardan birinin üst atomik tabakadan, diğerinin alt atomik tabakadan yansıdığını düşünelim. Bu durumda ikinci ışın mesafesi kadar fazladan yol alacaktır. Eğer “d” mesafesi gelen X-Işınının dalga boyunun tam katlarına denk gelirse iki ışın da aynı fazda olur.

$$2a = n\lambda = 2d \sin \theta$$

Bu eşitliğe “Bragg eşitliği” denir. Bu eşitlikten yola çıkılarak numune yüzeyi belirli bir açı aralığında tarandığı zaman, mesafesinin dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu durumlara ait açılar, numuneyi meydana getiren atomik düzlemler hakkında bize bir bilgi verir. Bir X-ışını difraktometresi temel olarak; monokromatik X-ışını üretebilen bir kaynak, gonyometre ve dedektörden meydana gelmektedir. Gonyometre yardımıyla istenen değer aralığında numune yüzeyine gönderilen ışınlar yansıdıktan sonra dedektör tarafından sayılarak bilgisayara gönderilir. Sayım miktarına karşılık grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Herbir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilir. Bu yöntemle binlerce kristalin malzemenin kırınım desenleri farklı zamanlarda farklı çalışma grupları tarafından elde edilmiş ve merkezi Amerika’da bulunan Uluslararası Difraksiyon Data Merkezi (ICDD) tarafından toplanıp düzenlenmiştir. Kristalografide mikron altı parçacık veya kristalitlerin boyutlarının hesabında denklem 3.1’de verilen Scherrer formülünden yararlanılır

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$



Şekil 3.16 Numune yüzeyine gönderilen monokromatik X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansıması (Kahraman, 2010).

$$D = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$

Denklem 3.1

Denklem’de; D; tane boyutu, K; Scherrer sabiti (0.89), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, b pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. Scherrer formülü sadece nano boyutlu parçacıkların boyutlarının tespiti için uygun olup, 0.1 μm ’den daha büyük boyutlu parçacıklar için kullanılamaz (Cullitty ve Stock, 2001; Glatter ve Klatky, 1982; Kahraman, 2010).

3.12 X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF)

Kimyasal ve elementel analiz yapmak için kullanılan XRF yönteminde X-ışını tüpünden çıkan X-ışınları analiz yapılacak numunenin üzerine gönderilip maddeyle etkileşmesi ve ikincil karakteristik X-ışınları yayımlaması ve bu yayınlanan X-ışınlarının dedekte edilerek enerjilerine göre hangi maddeye ait olduğu ve şiddetlerine bağlı olarak hangi elementten ne yüzdede bulunduğunu anlama prensibine dayanır.

Madde atomlarıyla etkileşime giren primer x-ışınları enerjilerine göre atomun için kabuğundan elektron sökülmesine neden olabilir, bu sökülen elektronların yerini üst

yörünge elektronlarının doldurması esnasında fazla enerjilerini foton olarak yayımlarlar. Bu ışınlara karakteristik X-ışınları denir ve her madde için kendine has bir enerjisi vardır. İşte yayımlanan bu sekonder karakteristik X-ışınlarının her atoma has doğası parmak izi niteliği taşır ve elementel analiz yapma imkanı sağlar. Dalga boyu dağılım (wave length dispersive) ve enerji dağılım (energy dispersive) spektrometresi olmak üzere iki çeşidi vardır.

XRF yöntem incelenen numuneye zarar vermemesi, özel numune hazırlama yöntemi gerektirmemesi, geniş bir konsantrasyon aralığında kullanılabilmesi, yüksek kesinlik ve doğruluk sağlaması, katı ya da sıvı numunelere kolayca uygulanabilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir.

Bu çalışmada elementel yüzde analiz deneylerinde Mustafa Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan X-Met 5100 marka Portatif XRF cihazı kullanıldı.



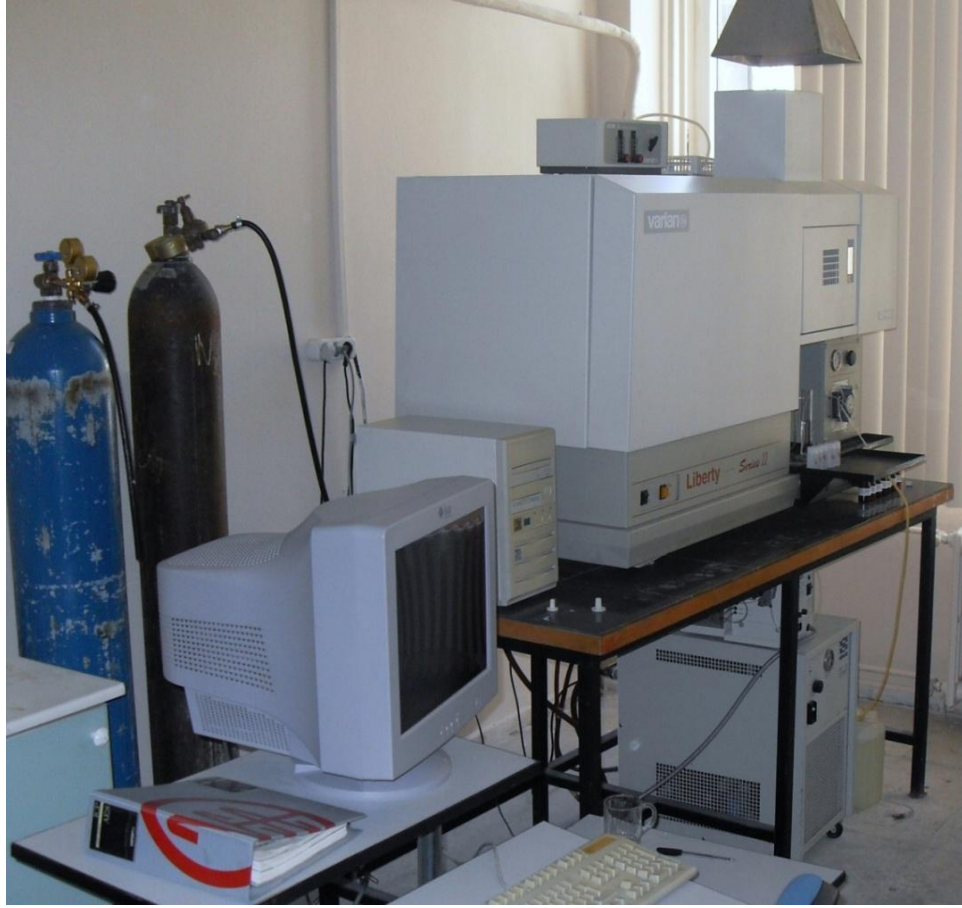
Şekil 3.17 X-Met 5100 marka Portatif XRF cihazı

3.13 Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi (ICP)

ICP (Inductively Coupled Plasma), katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, ucuz, hassas ve doğru biçimde, niteliksel, niceliksel ya da yarı niceliksel olarak ölçülmesine olanak sağlayan ileri teknoloji ürünü bir analiz tekniğidir. Teknik elektromanyetik indüksiyonla bir RF güç kaynağı vasıtasıyla quartz tüp içinde yaratılan 10.000 K sıcaklığındaki argon plazmaya beslenen analiz edilecek çözeltide bulunan elementlerin

iyonize edilmesi; iyonize elementlerin atomlarının yaydıkları emisyonun belirlenmesi ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir. Örnekteki tüm elementlerin derişimleri 1 ile 2 dakika arasında değışen oldukça kısa bir sürede ölçülür. Bu amaçla kullanılan optik sistemin uzunluğu ve hareket kesinliğı cihazın hassasiyet etkileyen en önemli faktörlerdir. (Şerifoğlu, 2010)

Elementel yüzde analizi yapmak için XRF yöntemine ek olarak bu yöntemi ile elde edilen verileri doğrulayıcı ICP yöntemini de kullandık. Deneylerimizde Mustafa Kemal Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Varian marka Liberty serisi ICP-AES cihazını kullandık.



Şekil 3.18 Varian marka Liberty serisi ICP-AES cihazı

3.14 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR)

Bir tür titreşim spektroskopisi olan FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) numene üzerine gönderilen kızıl ötesi IR (infrared) ışınların molekülün titreşim hareketleri

tarafından soğrulması ve kalan IR ışının bir dedektör yardımıyla dedekte prensibine dayanır. Işımanın absorbslanması sonucu spektrumun matematiksel Fourier dönüşümü yapılmasıyla ışıma spektrumu zamanın bir fonksiyonu olarak elde edilir. Bu matematiksel dönüşüm numune için bütün dalga boylarını taramaya gerek bırakmamaksızın hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrum verileri elde etmeye olanak sağlamaktadır. Bu yöntem ile organik bileşiklerin moleküler bağ analizi yapılarak, molekül yapısındaki fonksiyonel gruplar, bağların durumu, bağlanma yerleri ve molekülün aromatik veya alifatik olup olmaması incelenebilir. Bu yöntemde bütün dalga boylarının taranmasına gerek kalmadığı için kısa sürede, prizma veya yarı kullanmadığı için yüksek çözünürlükte spektrumlar vermesi nedeniyle oldukça avantajlı bir yöntem olarak göze çarpmaktadır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

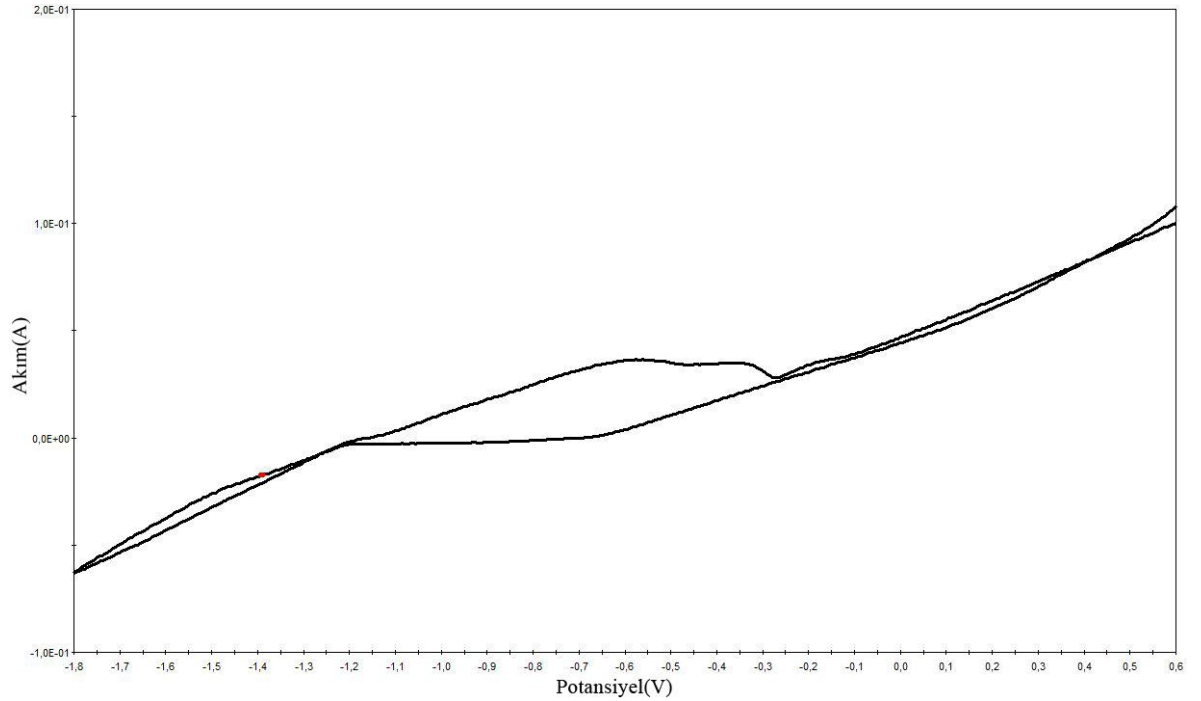
4.1 ZnNi alaşımlarının depolanması ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi

Çinko-Nikel alaşımları aşağıdaki baz banyo temel alınarak galvanostatik olarak depolandı. Baz banyomuzun elektrokimyasal davranışlarını ve bileşimdeki tuzların alaşım depolamadaki etkisini incelemek için her bir tuzu içeren ayrı banyolar hazırlandı, hazırlanan bu banyolarda da dönüşümlü voltametri çalışmaları yapıldı.

Tablo 4.1 Alaşım depolamanın gerçekleştirildiği baz banyo bileşimleri ve depolama şartları

ZnSO ₄ .7H ₂ O	57,5 g/l
NiSO ₄ .6H ₂ O	52,5 g/l
H ₃ BO ₃	9,3 g/l
Na ₂ SO ₄	56,8 g/l
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	56,8 g/l
pH	3
Sıcaklık	30°C

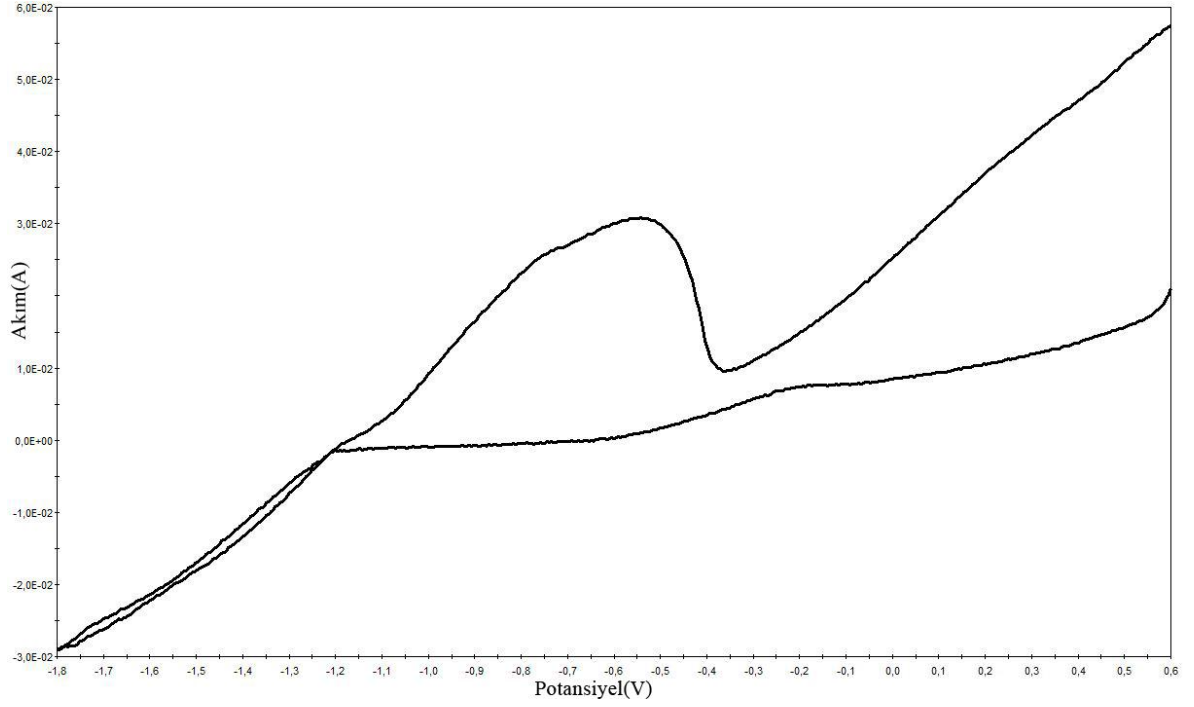
4.1.1 St-37 çelik altlık üzerine çinko nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.1 St-37 altlık için çinko-nikel banyosunda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği

Baz banyo aynen alınarak 0,6V ile -1,8V arasında 20mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.1'den de görüleceği üzere katodik tarama sırasında -0,65V ile -1,2V değerleri arasında geniş düz bir plato oluşmuş ve akım değeri yaklaşık 0mA civarında oluşmuştur. Bu bize ilgili aralıkta indirgenme reaksiyonun olmadığını yani depolanmanın gerçekleşmediğini söyler. -1,2V sonrasında katodik akımda keskin bir artış gözlenmiştir. Bu ise indirgenme reaksiyonunun haliyle depolanmanın bu potansiyelden sonra gerçekleşmeye başladığını gösterir. Tarama yönünün değiştiği anodik taramada ise -1,17V ile -0,25V arasında meydana gelen deve hörgücüne benzeyen büyük tepeciğe dikkatli bakılacak olursa biri -0,57V diğeri -0,34V değerinde olmak üzere iki küçük tepelikten meydana geldiği görünecektir. Ayrıca -0,2V civarında da küçük bir pik gözlenebilmektedir. Bu ise bize çinko-nikel alaşımının depolanan iki ayrı fazının olduğunu ve bu iki ayrı fazın çözünmelerine ait pikler olduğunu ve üçüncü pik ise nikelin çözülme pikleri olduğunu gösterebilir. Bu görüşü XRD desenlerinde gözlemlediğimiz ZnNi'e ait γ -Zn₂₁Ni₅ ve δ -Ni₃Zn₂₂ pikleri destekler niteliktedir. Ayrıca aşağıda gelecek olan diğer dönüşümlü voltametrik incelemelerde elde edilen değerlere göre oldukça arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni banyodaki iyon konsantrasyonunun artması ve additivelere banyo iletkenliğini arttırması olarak değerlendirilebilir.

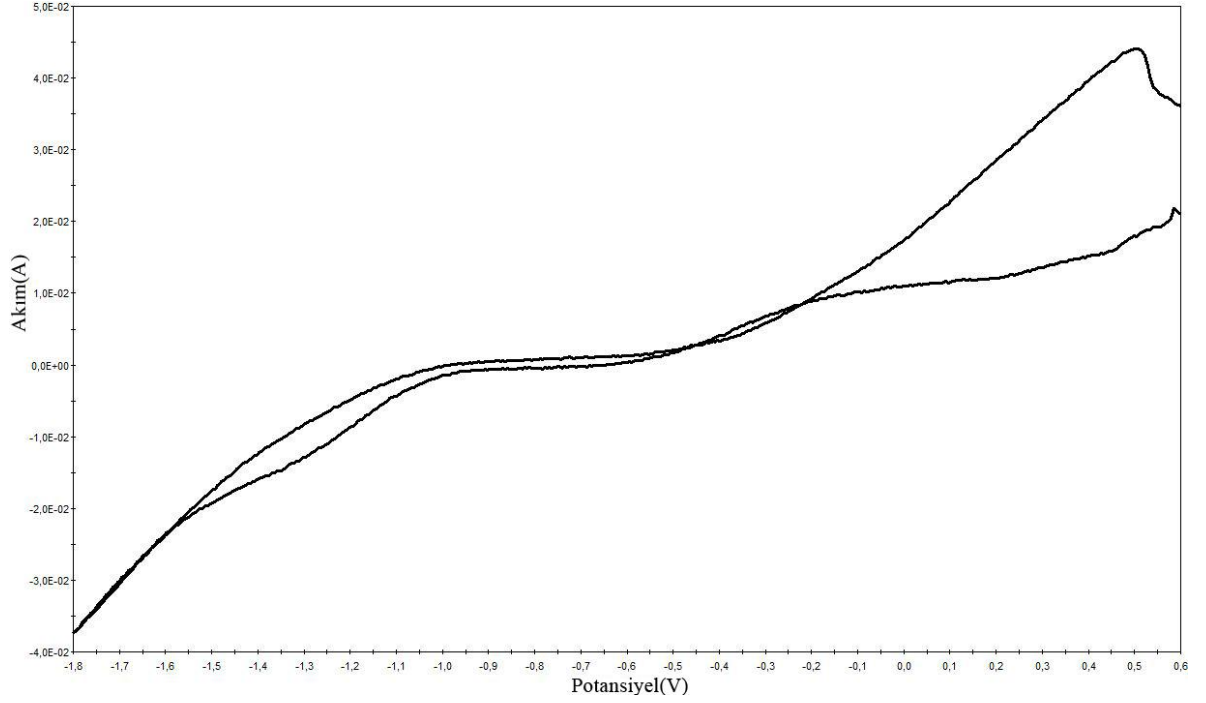
4.1.2 St-37 çelik altlık üzerine çinkonun elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.2 St-37 altlık için sadece çinko ve additivelerin bulunduğu banyoda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği

Baz banyodan nikel tuzu çıkarılarak, diğer şartlar değişmeyecek şekilde hazırlanan banyoda 0,6V ile -1,8V arasında 20mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.2'den de görüleceği üzere katodik tarama sırasında 0,2V değerinden -1,15V değerine kadar geniş bir platoda akım değerinin 0'a yakın seyrettiği görülmektedir, bu ise ilgili değerlerde hiçbir indirgenme reaksiyonun gerçekleşmediğini yani depolanmanın olmadığını göstermektedir. -1,15V sonrasında taramaya devam edilince akım değerinin keskin denilebilecek şekilde artmaya başladığı gözlemlenmektedir, bu ise çinko iyonlarının o potansiyelden sonra indirgenmeye yani depolanmaya başladığını gösterir. Tarama yönünün değiştiği anodik taramada ise -1,2V ile -0,4V arasında meydana gelen deve hörgücüne benzeyen tepecikte dikkatli bakılacak olursa biri -0,75V diğeri -0,53V değerinde olmak üzere iki tepecik meydana geldiği görünecektir. Bu ise bize çinkonun depolanmış iki ayrı fazının olduğunu ve bu iki ayrı fazın çözünmelerine ait pikler olduğunu göstermektedir.

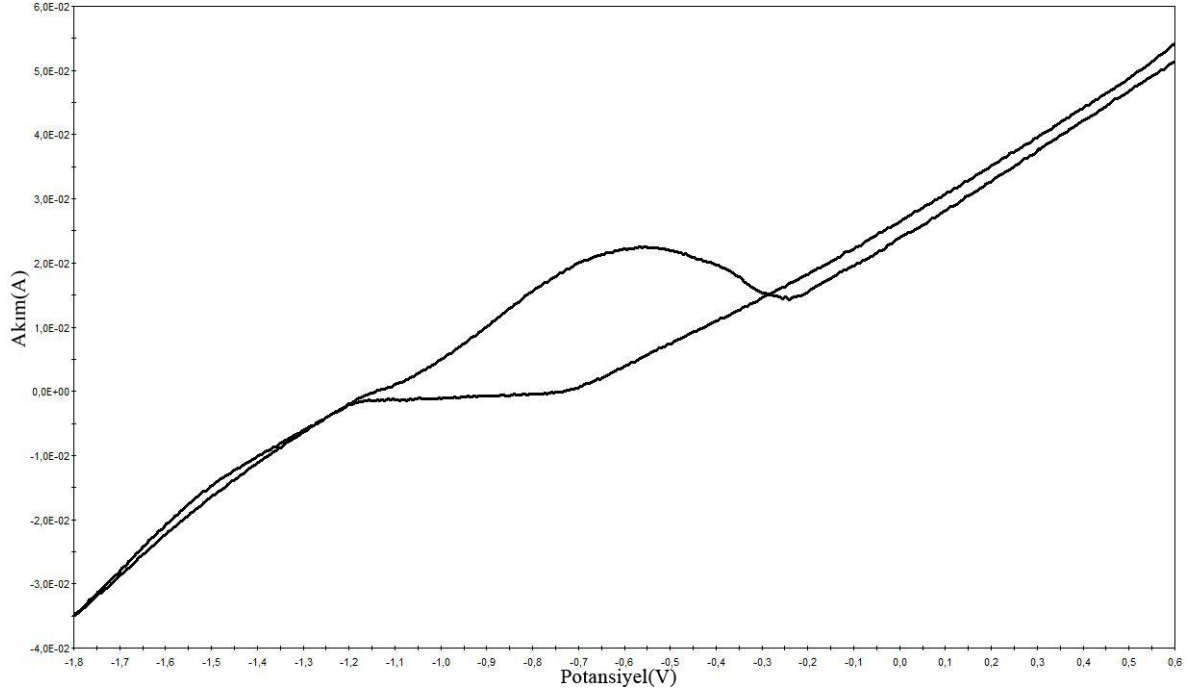
4.1.3 St-37 çelik altlık üzerine nikelin elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.3 St-37 altlık için sadece nikel ve additivelerin bulunduğu banyoda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği

Baz banyodan çinko tuzu çıkarılarak, diğer şartlar değişmeyecek Şekil 4.3'de hazırlanan banyoda 0,6V ile -1,8V arasında 20mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.3'de indirgenme reaksiyonun -1V civarında başladığı anlaşılabacaktır. Nikel için çinkodan farklı olarak -1,15V ile -1,5V arasında oluşan geniş karnın anlamı o bölgede meydana gelen aşama aşama (progressive) depolama işlemidir. Bu bölgede nikelin nanometrik boyutlarda depolanabileceği öngörülebilir. Gene çinkodan farklı olarak -0,48V civarında oluşan pik bize verilen aralıkta nikelin tek fazda çözündüğünü göstermektedir.

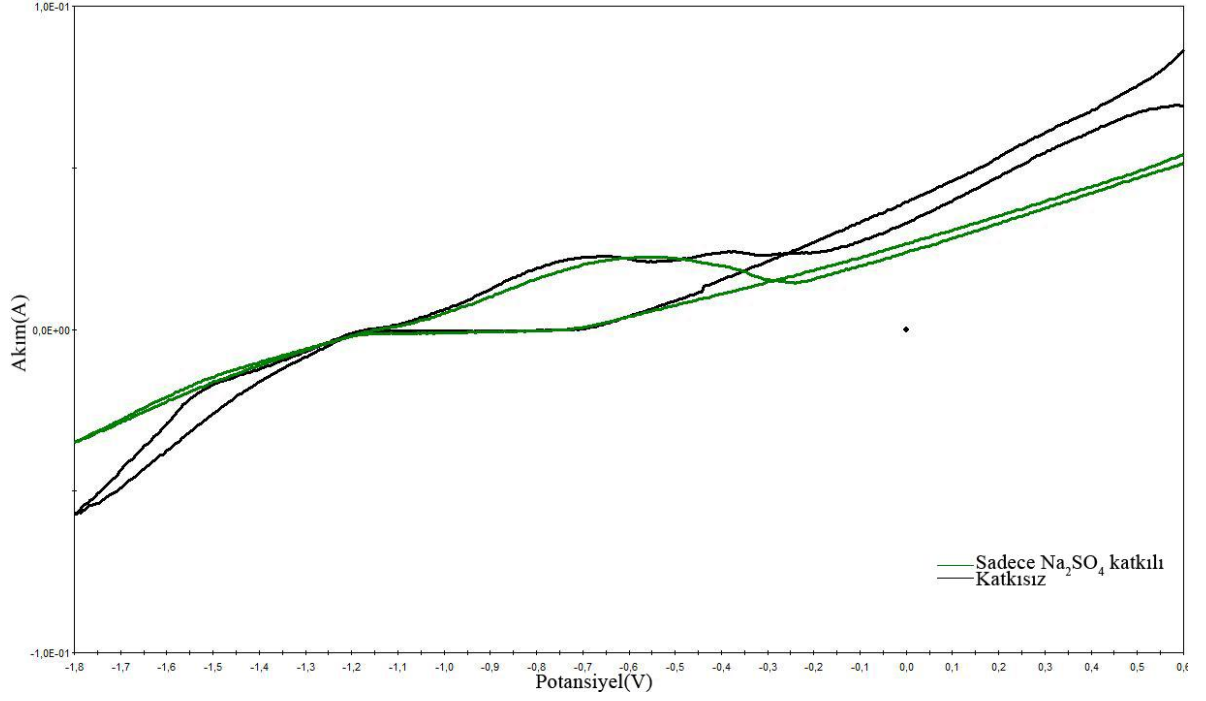
4.1.4 St-37 çelik altlık üzerine çinko-nikelin additive kullanılmadan elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.4 St-37 altlık için sadece çinko-nikel içeren ve additivelerin bulunmadığı banyoda kaydedilmiş dönüşümlü voltametri grafiği

Baz banyoda additiveler kullanılmadan sadece çinko ve nikel tuzları kullanılarak diğer şartlar aynı kalacak Şekil 4.4'de 0,6V ile -1,8V arasında 20mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.4'de görüleceği üzere katodik taramada -0,7V ile -1,2V arasındaki platoda akımın 0 olduğu görülmektedir. Bu potansiyeller arasında indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmediği haliyle depolanmanın gerçekleşmediği söylenebilir. -1,2V değerinden sonra akımda hızlı bir artış gerçekleşmiştir bu ise bize depolanmanın -1,2V değerinde başladığını göstermektedir. Anodik taramada ise -1,1V ile -0,2V değeri arasında meydana gelen tepecik bize çözülmenin tek fazda gerçekleştiğini söyler. Ayrıca additive kullanılarak elde filmlere ait dönüşümlü voltametri grafiklerinde görülen üç pikten sadece çinkoya ait çözülme pikinin görülmesi, additivelerin çinko ve nikelin eşzamanlı depolanmasında oldukça büyük öneme sahip olduğunu ve banyoda bulunmadıklarında çinko ve nikelin birlikte depolanamadıklarını gösterir.

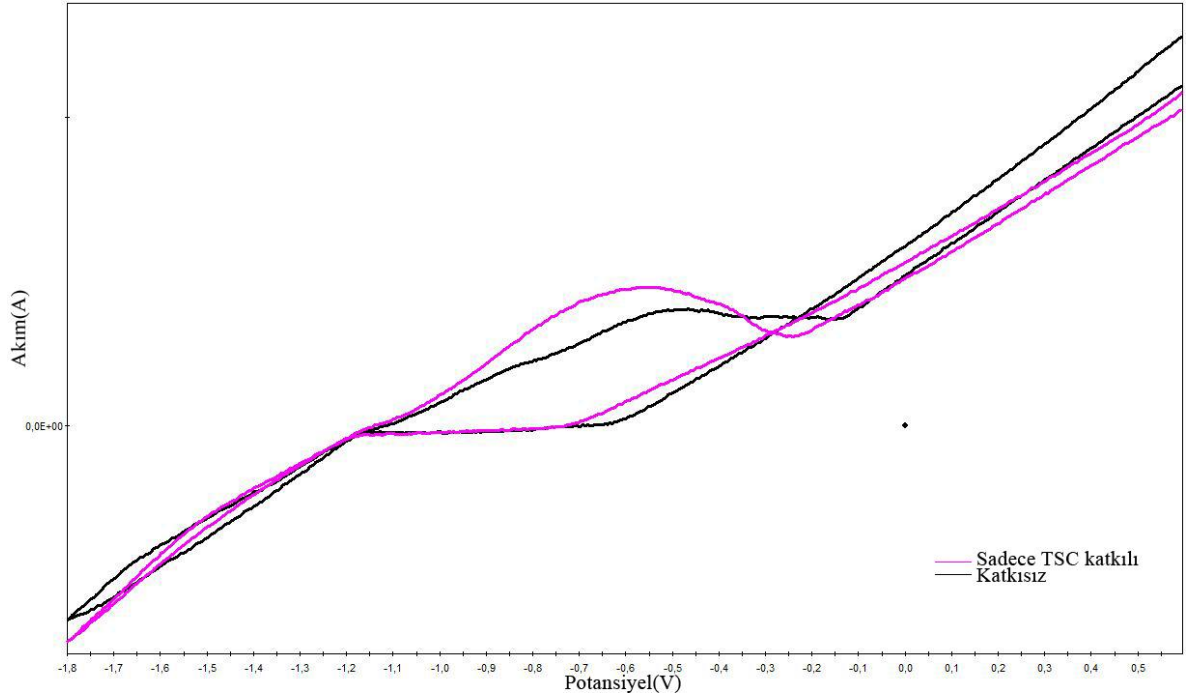
4.1.5 St-37 çelik altlık üzerine Na₂SO₄ katkılı çinko-nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.5 St-37 çelik altlık üzerine additive olarak sadece Na₂SO₄ bulunan çinko-nikel banyosuna ait dönüşümlü voltametri garfiği

Baz banyodaki çinko ve nikel tuzları aynı kalmak şartıyla additive olarak sadece Na₂SO₄ kullanılarak 0,6V ile -1,8V arasında 20mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.5’de yeşil çizgiyle gösterilen additive kullanılmayan banyodan elde edilen dönüşümlü voltametri grafiği iken siyah çizgiyle gösterilen additive olarak sadece Na₂SO₄ kullanılan banyodan elde edilen dönüşümlü voltametri grafiğidir. Depolanmanın başlama potansiyelinde bir değişiklik olmasada katodik akım yoğunluğunun oldukça arttığı açık görülmektedir. Ayrıca anodik taramada Na₂SO₄ kullanılmayan banyoda sadece bir çözülme piki görünürken Na₂SO₄ kullanılan banyoda iki ayrı sökölme piki olduğu görülecektir. Bu veriler ışığında Na₂SO₄’ın banyonun iletkenliğini arttırdığını ve nikelin depolanmasında olumlu etki gösterdiği ileri sürülebilir.

4.1.6 St-37 çelik altlık üzerine $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (TSC, trisodyumsitrat) katkılı çinko-nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı

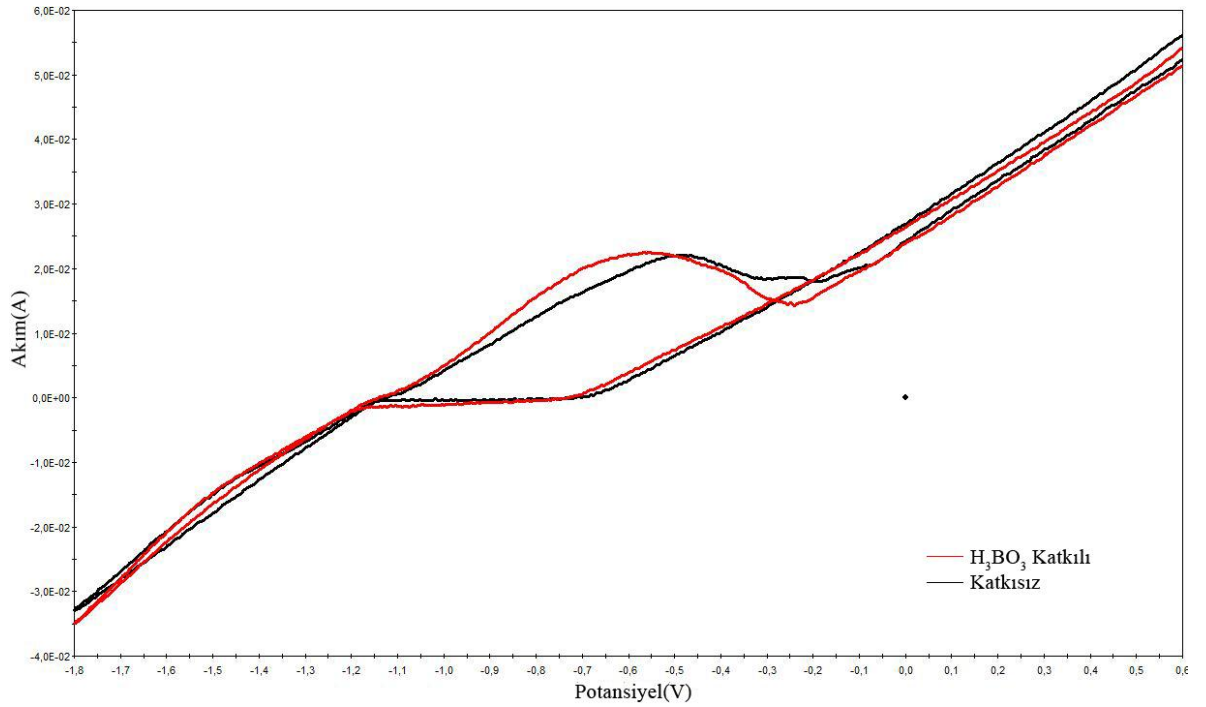


Şekil 4.6 St-37 çelik altlık üzerine additive olarak sadece $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (TSC, trisodyumsitrat) bulunan çinko-nikel banyosuna ait dönüşümlü voltametri garfiği

Baz banyodaki çinko ve nikel tuzları aynı kalmak şartıyla additive olarak sadece $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (TSC, trisodyumsitrat) kullanılarak 0,6V ile -1,8V arasında 20mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.6'da pembe çizgiyle gösterilen additive kullanılmayan banyodan elde edilen dönüşümlü voltametri grafiği iken siyah çizgiyle gösterilen additive olarak sadece $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (TSC, trisodyumsitrat) kullanılan banyodan elde edilen dönüşümlü voltametri grafiğidir. Depolamanın başlama potansiyelinde bir değişiklik olmasada düz platonun genişliği artmış, katodik akım yoğunluğunun önce küçük miktarda arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Ayrıca depolamanın başladığı andan anodik taramaya geçene kadar ki kısımda gerçekleşen burnun genişlediği görülmektedir. Bunun nedeni TSC'nin metal iyonlarının altlık üzerine daha sıkı yapışmasını sağlaması ve yükseltgenmeye engel olması olarak değerlendirilebilir. Ayrıca anodik taramada TSC kullanılmayan banyoda sadece bir çözülme piki, Na_2SO_4 kullanılan banyoda sadece bir çözülme piki görünürken TSC kullanılan banyoda üç ayrı sökölme piki olduğu görülecektir. Ancak bu üç pikinde Na_2SO_4 kullanılan banyoda da görülen ikisinin nispeten daha küçük olduğu ve özellikle -0,8V civarında gözlemlenen pikin oldukça

küçüldüğü görülmektedir. Bunun nedeni ise depolanan alaşımdaki o fazın daha az olması olabilir. Ayrıca -0,25V civarında görülen üçüncü bir pikin oluşumu da nikelin altlık üzerine yapışmaya başladığına işaret etmektedir. Bu veriler ışığında TSC'nin metal iyonlarının altlığa daha sıkı yapışmasına neden olduğu ve nikelin depolanmasını desteklediği öne sürülebilir.

4.1.7 St-37 çelik altlık üzerine H_3BO_3 (Borik Asit) katkılı çinko-nikel banyosunun elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.7 St-37 çelik altlık üzerine additive olarak sadece H_3BO_3 (Borik Asit) bulunan çinko-nikel banyosuna ait dönüşümlü voltametri grafiği

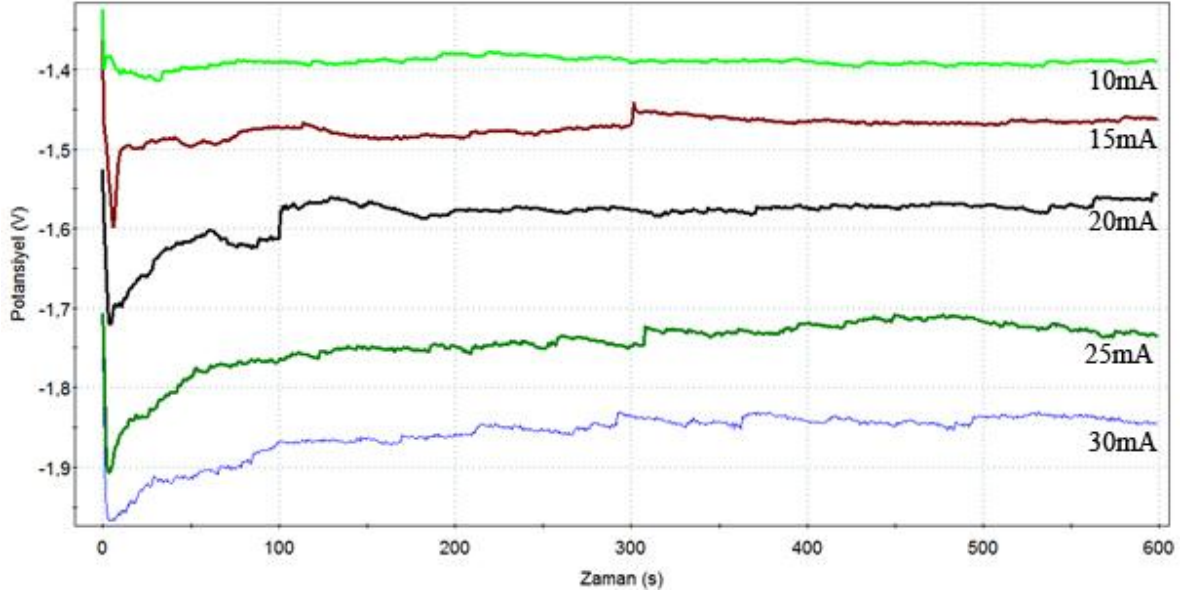
Baz banyodaki çinko ve nikel tuzları aynı kalmak şartıyla additive olarak sadece H_3BO_3 (Borik Asit) kullanılarak 0,6V ile -1,8V arasında 20mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.7'de kırmızı çizgiyle gösterilen additive kullanılmayan banyodan elde edilen dönüşümlü voltametri grafiği iken siyah çizgiyle gösterilen additive olarak sadece H_3BO_3 (Borik Asit) kullanılan banyodan elde edilen dönüşümlü voltametri grafiğidir. Şekle ilk bakışta borik asitin de TSC'ye benzer bir etki gösterdiği hemen anlaşılacaktır. Depolamanın başlama potansiyelinde bir değişiklik olmazken düz platonun genişliği artmış, katodik akım yoğunluğunun önce küçük miktarda

arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Ayrıca depolamanın başladığı andan anodik taramaya geçene kadar ki kısımda gerçekleşen burnun genişlediği görülmektedir. Bunun nedeni borik asitin metal iyonlarının altlık üzerine daha sıkı yapışmasını sağlaması ve yükseltgenmeye engel olması olarak değerlendirilebilir. Ayrıca anodik taramada Na_2SO_4 kullanılan banyoda sadece bir sökölme piki görünürken Borik asit kullanılan banyoda üç ayrı sökölme piki olduğu görülecektir. Ancak bu üç pikinde Na_2SO_4 kullanılan banyoda da görülen ikisinin nispeten daha küçük olduğu ve özellikle $-0,8\text{V}$ civarında gözlemlenen pikin oldukça küçüldüğü görülmektedir. Bunun nedeni ise depolanan alaşımdaki o fazın daha az olması olabilir. Ayrıca $-0,25\text{V}$ civarında görülen üçüncü bir pikin oluşumu da nikelin altlık üzerine yapışmaya başladığına işaret etmektedir. Bu veriler ışığında borik asitin metal iyonlarının altlığa daha sıkı yapışmasına neden olduğu ve nikelin depolanmasını desteklediği öne sürülebilir.

TSC ve Borik asit çinko nikel alaşım banyosunda benzer etkiyi göstermiştir. Özellikle TSC ve borik asit birçok metal alaşımının elektrokimyasal depolamasında da pH düzenleyici ve kompleks yapıcı additivelere olarak kullanılmaktadır. Bunlar metal iyonlarıyla birleşerek metallerin sitrat komplekslerini oluştururlar ve oluşan bu kompleksler katot yüzeyine adsorbe olunurlar. Bu işlem alaşımın elektrodopolanmasına kristalizasyon sürecini kontrollü biçimde destekleyerek büyük katkıda bulunur. Ayrıca katot yüzeyine adsorblanan sitrat iyonları hidrojen çıkışı reaksiyonunu engelleyerek pH'ı düzenler. (Chao-qun, 2007) Borik asit ve TSC temel de aynı amaca hizmet etse de pH tamponu görevi yaparlarken farklı pH bölgelerinde daha efektif olduklarından beraber kullanılmaları daha kullanışlıdır. Borik asit ve TSC gibi additivelere reaksiyon hızını nispeten düşürüp daha gelişimli (progressive) büyüme sağlayarak daha kompakt filmler oluşturulmasında çok etkilidirler. Ayrıca bu tip kompleks yapıcı maddeler elektrot potansiyelleri farklı olan metallerin indirgenme potansiyellerini birbirine yaklaştırarak alaşımlamaya büyük katkıda bulunur.

4.2 St-37 çelik altlık üzerine ZnNi alaşımlarının depolanması

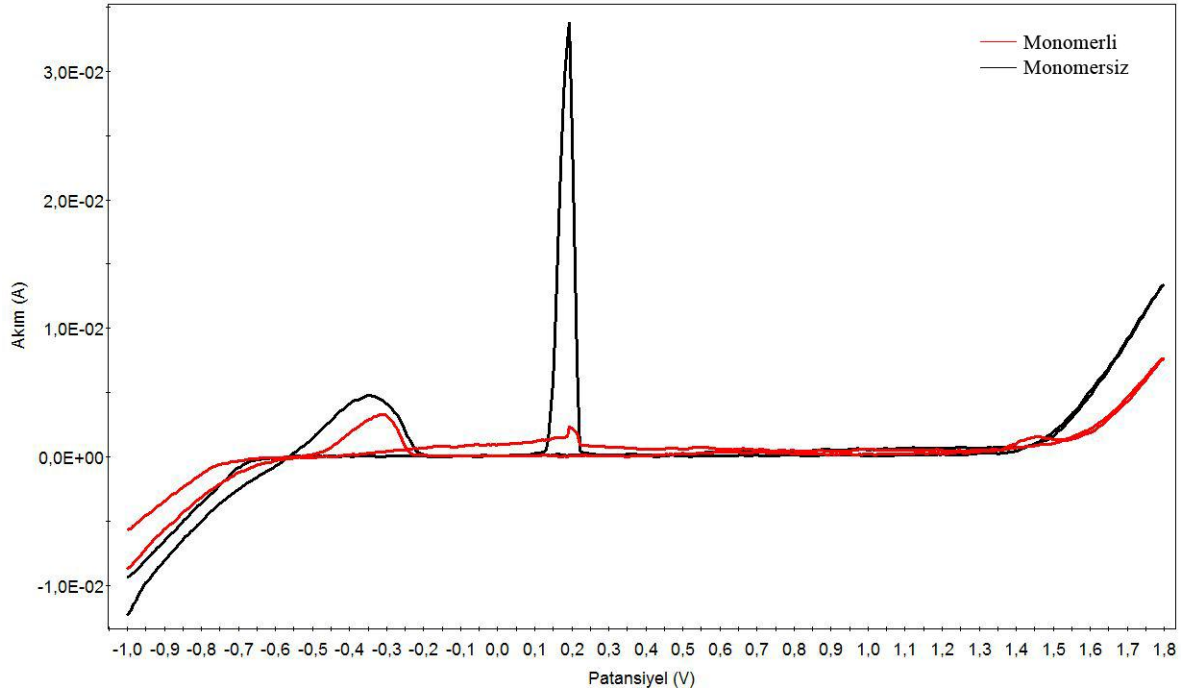
$0,282\text{cm}^2$ yüzey alanlı St-37 yumuşak çelik altlıklar üzerine ZnNi alaşımları; 10mA , 15mA , 20mA , 25mA , 30mA 'lık akımlarla galvanostatik olarak (sabit akımla) 600saniye boyunca depolandı. Şekil 4.8'de sabit akım değerlerini sağlamak için potansiyelin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.8 Baz banyodan 10,15,20,25,30mA akım değerlerinde 600s süreyle ZnNi depolanmasına ait potansiyelin zamanla değişim grafiği

Şekil 4.8'den de anlaşılacağı üzere daha büyük akım değerini elde etmek için uygulanması gereken potansiyel değeri akımın büyüklüğü oranınca artış göstermiştir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta ise depolamaların gerçekleştiği ilk birkaç saniyede katodik potansiyel değeri ani bir artışa uğramış sonrasında düşmüş ve sabit kalmıştır. Bunun nedeni ilk depolanmanın başlamasıyla birlikte metal iyonlarının hızlı bir şekilde indirgenerek çekirdekleşme merkezlerinin oluşturması, sonrasında ilk ZnNi tabakasının oluşmasıyla birlikte çekirdekleşme merkezlerinin birleşmesi ve yüzeyin serbest enerjisinin tamamen değişmesi olarak düşünülebilir. İlk tabakanın oluşumundan sonra potansiyel nispeten stabil bir değer almış ve depolamanın sonuna kadar bu değer civarında seyretmiştir.

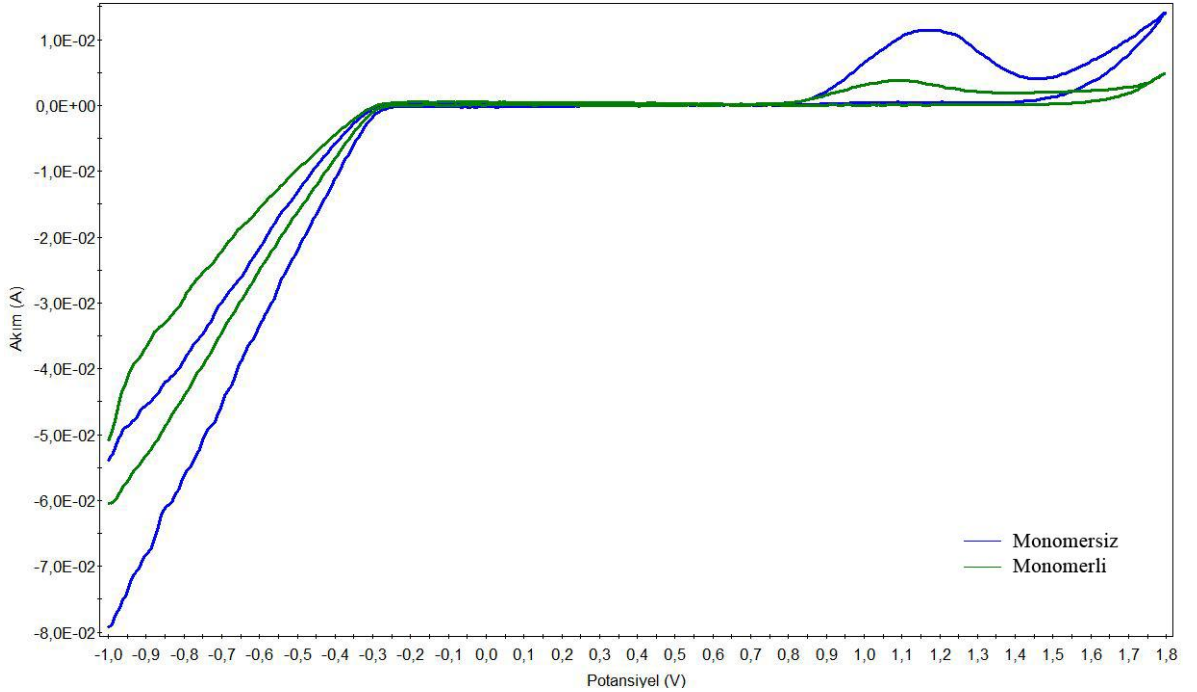
4.3 Platin ve St-37 yumuşak çelik altlık üzerine polianilin (PANI)'nin elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.9 St-37 elektrotlar için oksalik asit ortamında monomerli ve monomersiz banyoya ait dönüşümlü voltametri grafikleri

Şekil 4.9'da St-37 yumuşak çelik elektrotlar üzerine anilin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri yöntemiyle 20mV/s tarama hızıyla -1V ile 1,8V arasında incelenmiştir. Siyahla gösterilen eğri monomersiz 0,3M oksalik asit ortamında, Kırmızıyla gösterilen eğri 0,3M oksalik asit içerisinde 0,1M anilin monomerinin katıldığı ortamda uygulanan dönüşümlü voltametri deneylerine ait eğrilerdir. Hem monomerli hem monomersiz ortamda -350mV civarında görülen pik aktivasyon piki olarak adlandırılır ve yumuşak çelikler için karakteristiktir. Bu pikin oluşum nedeni Fe^{+2} iyonunun oksalat iyonlarıyla birleşerek Fe(II)oksalat (FeC_2O_4) tabakası oluşturarak elektrot yüzeyini pasifleştirmesi (pasivizasyon)'ne bağlanılabilir. Katodik yönlü tarama esnasında Hem monomerli hem monomersiz ortamda 187mV civarında görülen pik oksidasyon/pasivizasyon (re-pasivizasyon) piki olarak adlandırılır ve yumuşak çelikler için karakteristiktir. Bu pikin oluşumu ise; elektrot yüzeyinde oluşan pasif Fe(II)oksalat tabakasının bir kısmının Fe(III)okzalata dönüşmesine yani pasivizasyonun bozulmasına bağlanılabilir (Sazou, 1997). 1,45V civarında anodik akımdaki ani artışın nedeni oksijen

çıkışı olarak düşünülebilir. Geri tarama esnasında -0,55V civarında katodik akımın ani yükselişi ise; ortamdaki demir iyonlarının tekrar elektrot yüzeyine indirgenmesine bağlanılabilir. Ortama anilinın girişıyle oksidasyon/pasivizasyon pikinin çok az pozitif değerlere kaydığı ve küçüldüğü ve 1,45V sonrası oluşan oksijen çıkışına ait pikin küçüldüğü gözlemlenmiştir, bunun nedeni anilinın gibi azot içerikli bileşiklerin inhibitör etkisidir (Sazou, 1997). Monomerli ortamda 0,3V değerinden 1,45V civarına kadar olan bölgede gözlenen anodik dalga polimer sentezinin gerçekleşmesini temsil etmektedir çünkü anilin monomerinin inhibitör özelliğı göstererek bütün akım değerlerini düşürmesine rağmen sadece o bölgede akım değerlerinin yükselmesi bu bölgede monomerlerin yükseltgenerek polimer zincirlerini oluşturmaya bağlanılabilir.

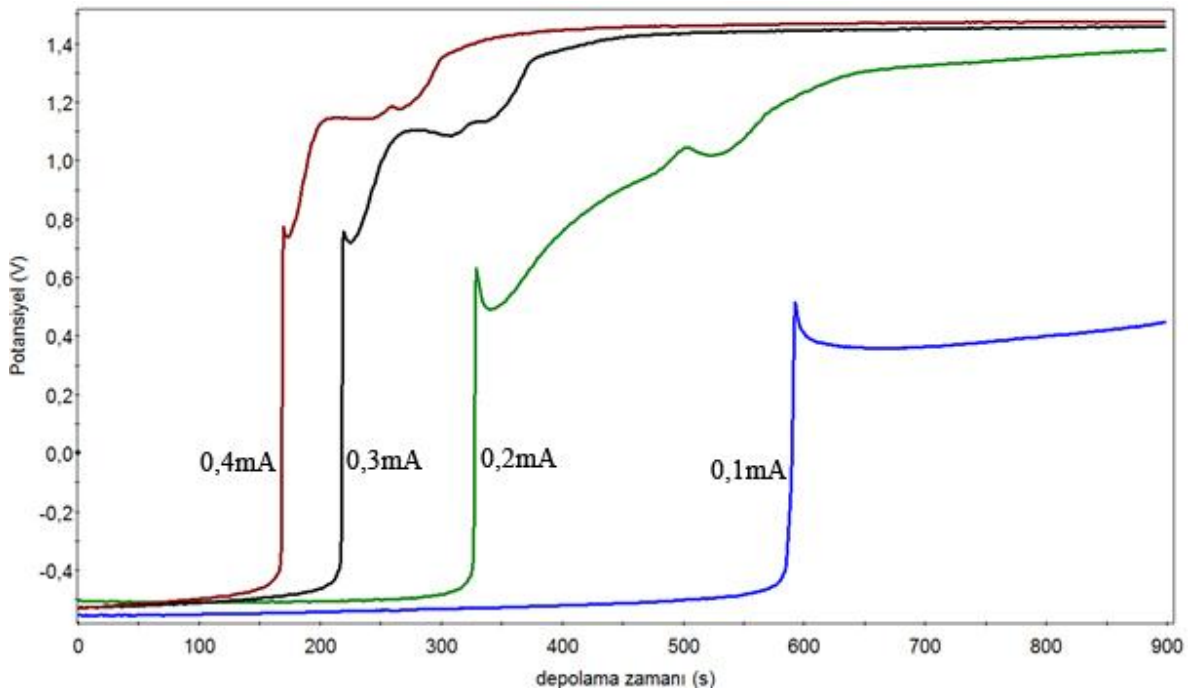


Şekil 4.10 Platin elektrot üzerine monomerli ve monomersiz banyo için dönüşümlü voltametri grafiğı

Şekil 4.10'da Platin elektrotlar üzerine anilinın elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri yöntemiyle 20mV/s tarama hızıyla -1V ile 1,8V arasında incelenmiştir. Mavi ile gösterilen eğri monomersiz 0,3M oksalik asit ortamında, yeşil ile gösterilen eğri 0,3M oksalik asit içerisinde 0,1M anilin monomerinin katıldığı ortamda uygulanan dönüşümlü voltametri deneylerine ait eğrilerdir. Şekil 4.10'da görüleceğı üzere platin elektrotlar çok inert olduğı için yüzeyinden hiçbir iyon sökölmemiş ve ne

pasivizasyon ne de re-pasivizasyon piki gözlemlenebilmiştir. Şekil 4.10'dan görüleceği üzere -270mV civarından 820mV civarına kadar her iki ortamda da akım neredeyse 0 olarak seyretmiş 820mV değerinden sonra ise artmaya başlamıştır bu ani artışın nedeni oksijen çıkışına bağlanılabilir. Yeşille gösterilen 0,1M anilinli ortamda ise akım değerinin yaklaşık 3 kat azaldığı ancak pikin çok daha yayvan hale geldiği gözlemlenmiştir bu ise oksijen çıkışıyla beraber anilinin yükseltgendini de göstermektedir.

4.4 St-37 yumuşak çelik altlık üzerine polianilin (PANI)'nin elektrokimyasal sentezi



Şekil 4.11 St-37 elektrot üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akım değerlerinde polimer sentezine ait potansiyelin zamanla değişim grafiği

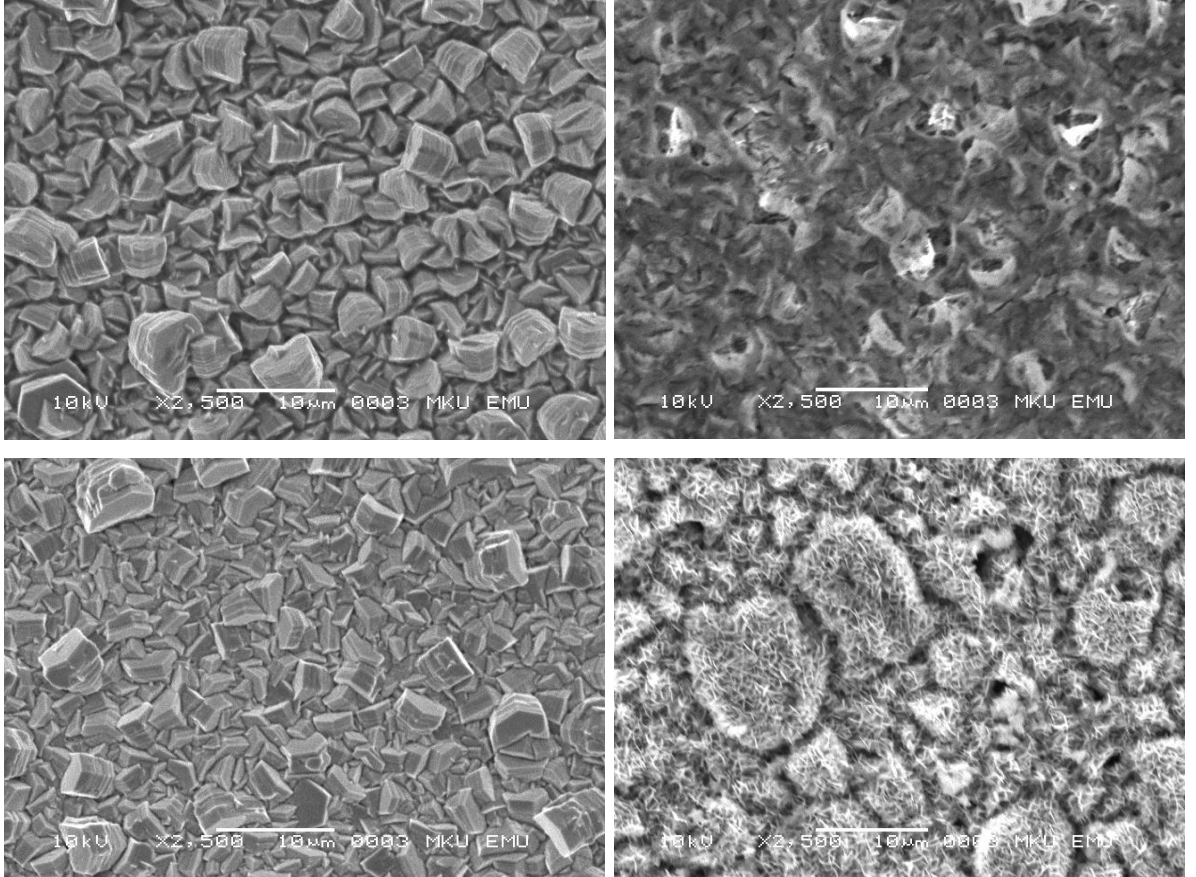
Şekil 4.11 St-37 yumuşak çelik altlıklar üzerine 0,3M okzalik asit +0,1M anilin ortamında 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA akımlar uygulanarak galvanostatik olarak depolanan anilin için potansiyel zaman grafiğini göstermektedir. Eğriler bütün akım değerleri için benzerlik göstermektedir ancak, akım yoğunluğuna bağlı olarak hepsinde görülen ani potansiyel artışı farklı zamanlarda gerçekleşmiştir. Bu ani potansiyel artışını yüzeyin tamamının polianilin tabakasıyla kaplanarak pasivize olmasına bağlayabiliriz. İlk polianilin tabakasının oluşum süreleri 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA akımları için sırasıyla 580s, 330s, 220s, 160s civarı olduğu görülmektedir.. Burdan yola çıkarak bu ilk polianilin

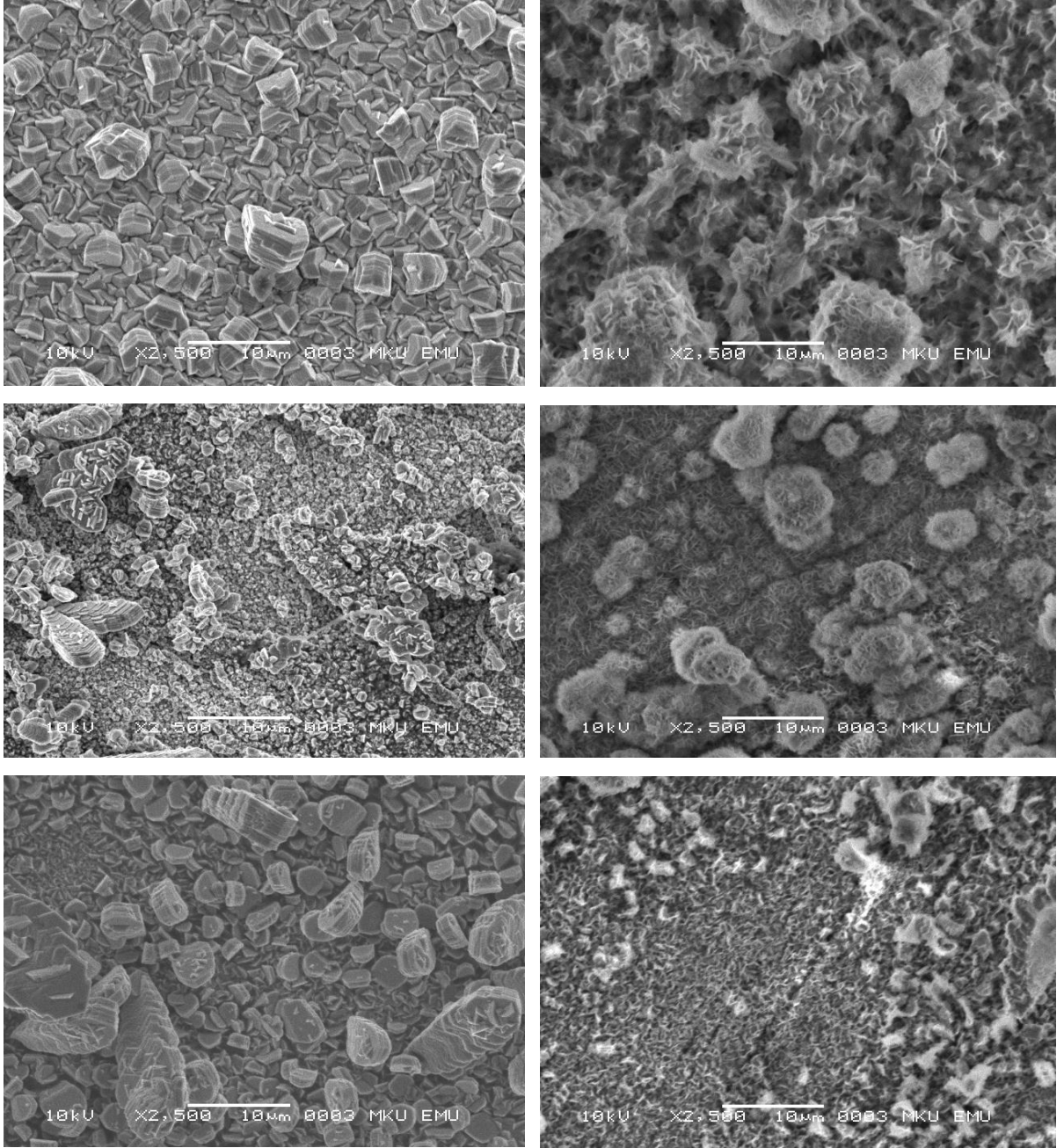
tabakasının oluşum hızının akım yoğunluğuna bağlı olarak akım yoğunluğu arttıkça arttığı öne sürülebilir (Shazly, 2011). İlk tabakanın ardından aynı akım yoğunluğunu sağlamak için uygulanması gereken potansiyeller farklılık göstermiştir. Ayrıca ilk tabakanın oluşum ardından gelen potansiyel yükselmesini takiben gelen hızlı potansiyel düşüşleri ve sonrasındaki potansiyel dalgalanmaları polianilinin farklı fazlarının oluşumuna ve yer yer aşırı yükseltgenmeler nedeniyle polimer deformasyonuna bağlanabilir.

4.5 Üretilen filmlerin morfolojik incelemeleri

Bu çalışmada değişik akım yoğunluklarında elde edilen ZnNi ve polianilin (PANİ) kaplamaların çelik/PANİ, çelik/ZnNi, çelik/ZnNi/PANİ, çelik/PANİ/ZnNi, gibi değişik kombinasyonlarla elde edilen yapıların ve bu yapıların korozyona uğradıktan sonraki yüzey morfolojileri M.K.Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan SEM cihazı kullanılarak değişik büyütme oranlarında elde edildi.

4.5.1 Çinko (Zn) filmlerin yüzey morfolojileri



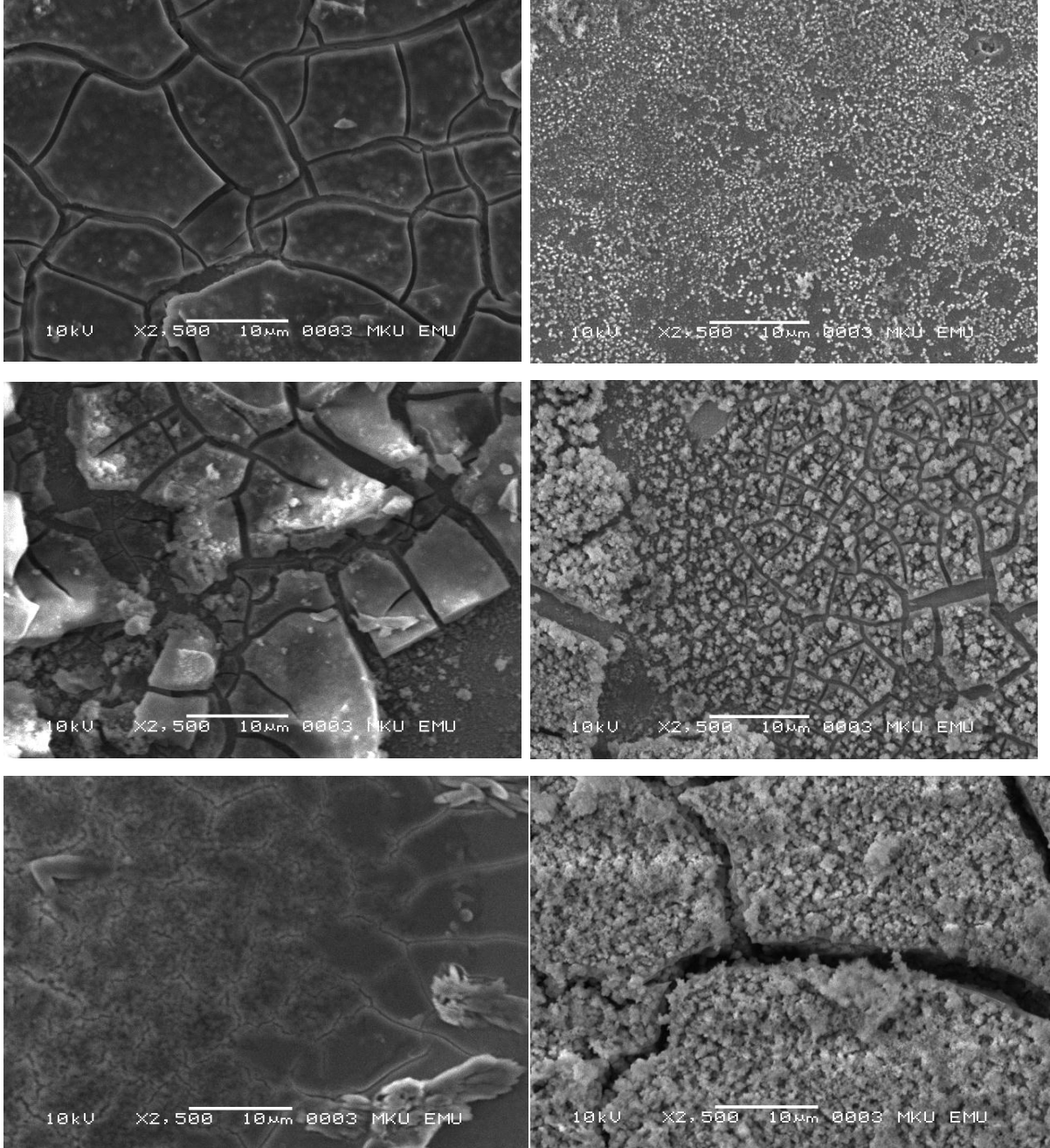


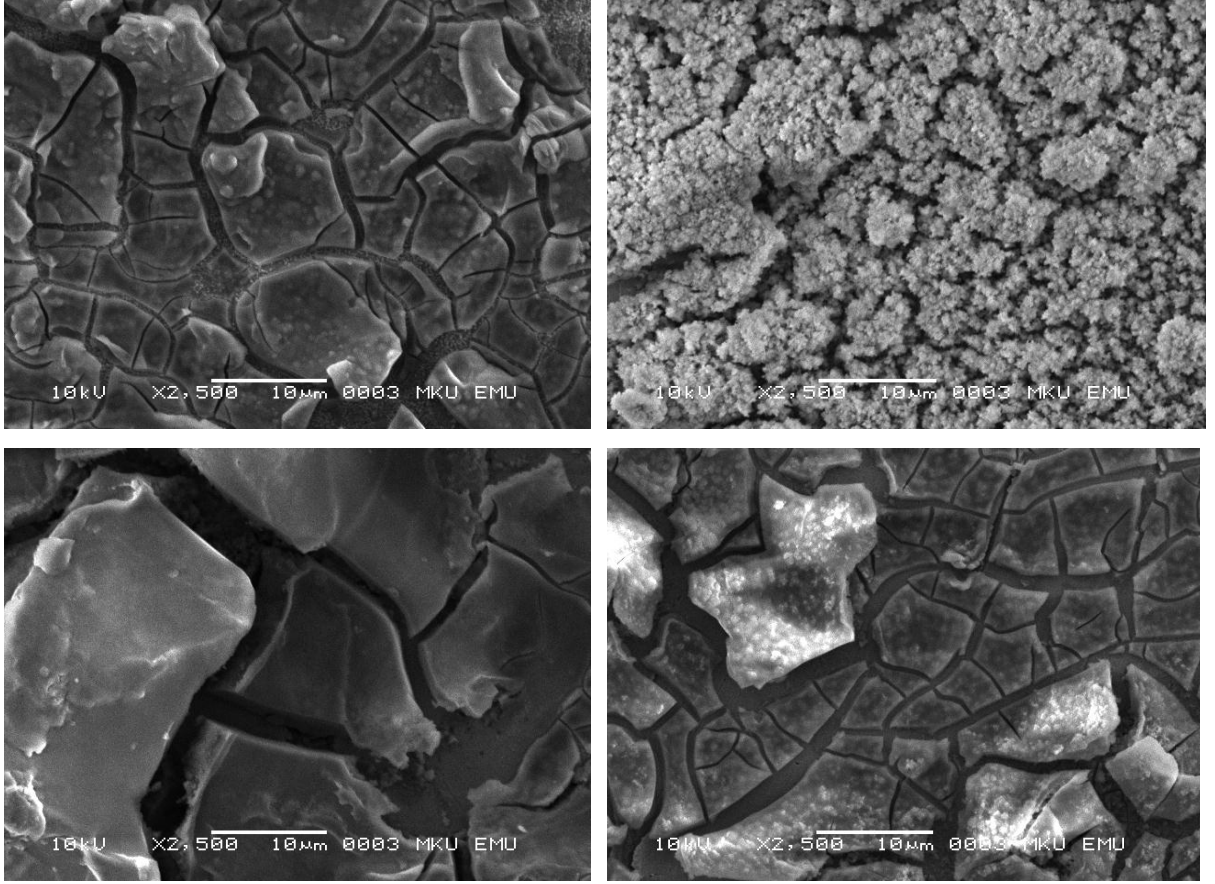
Şekil 4.12 yukardan aşağı sırasıyla 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde üretilen Çinko filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir)

Şekil 4.12'den çinko ürünlerin üst üste yığılmış hexagonal levhalar şeklinde depolandığı gözlemlenebilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça bu plakaların üst üste binme oranları artmış ve daha büyük kümeler oluşturmuştur, bunun neticesinde yüzey pürüzlülüğü de artmıştır. Korozyona uğratılmış filmlerin SEM görüntülerinden ise çukurcukların ve

çatlakların oluşumu açıkça görülebilmektedir. Filmlerin neredeyse hepsinde görülen parlak saçakların ise korozyon ürünlerine özellikle ZnO_2 'e ait olduğu düşünülebilir.

4.5.2 Nikel (Ni) filmlerin yüzey morfolojileri

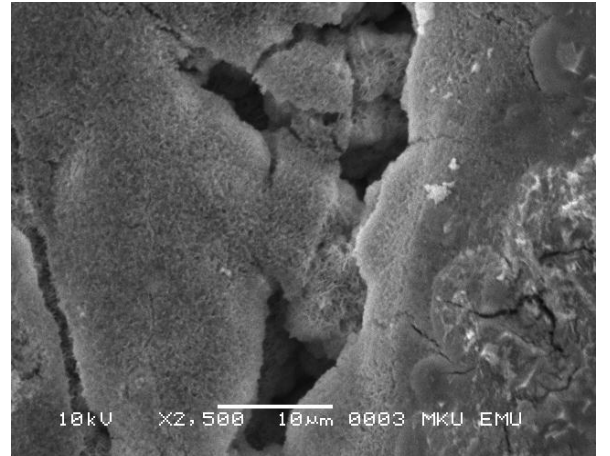
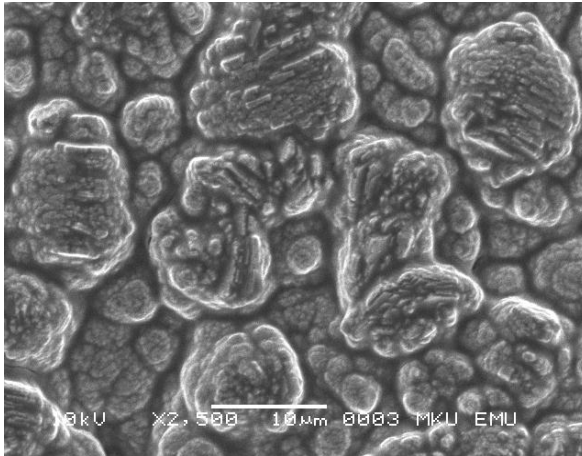
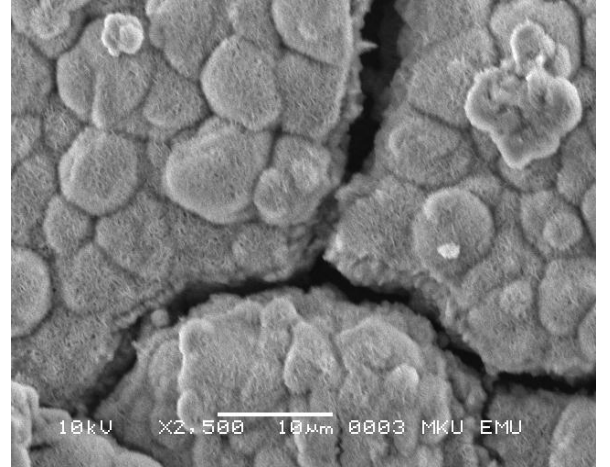
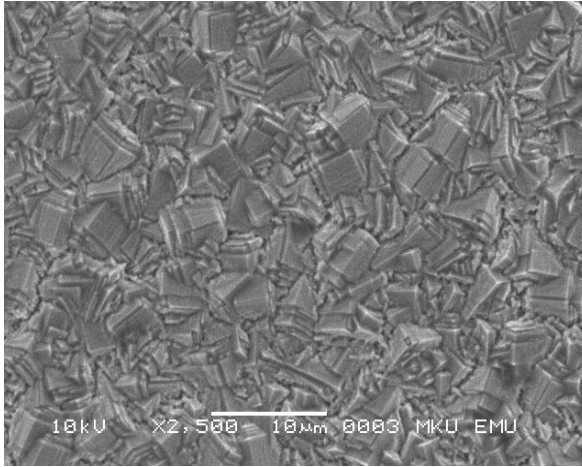
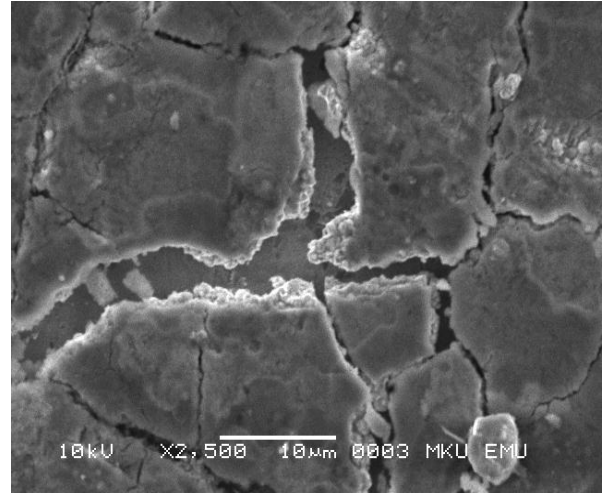
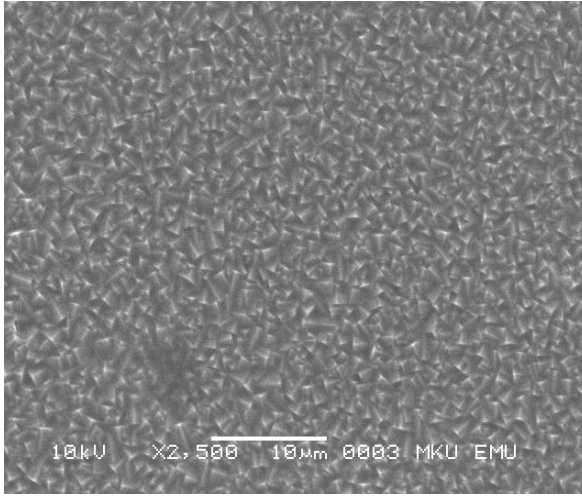


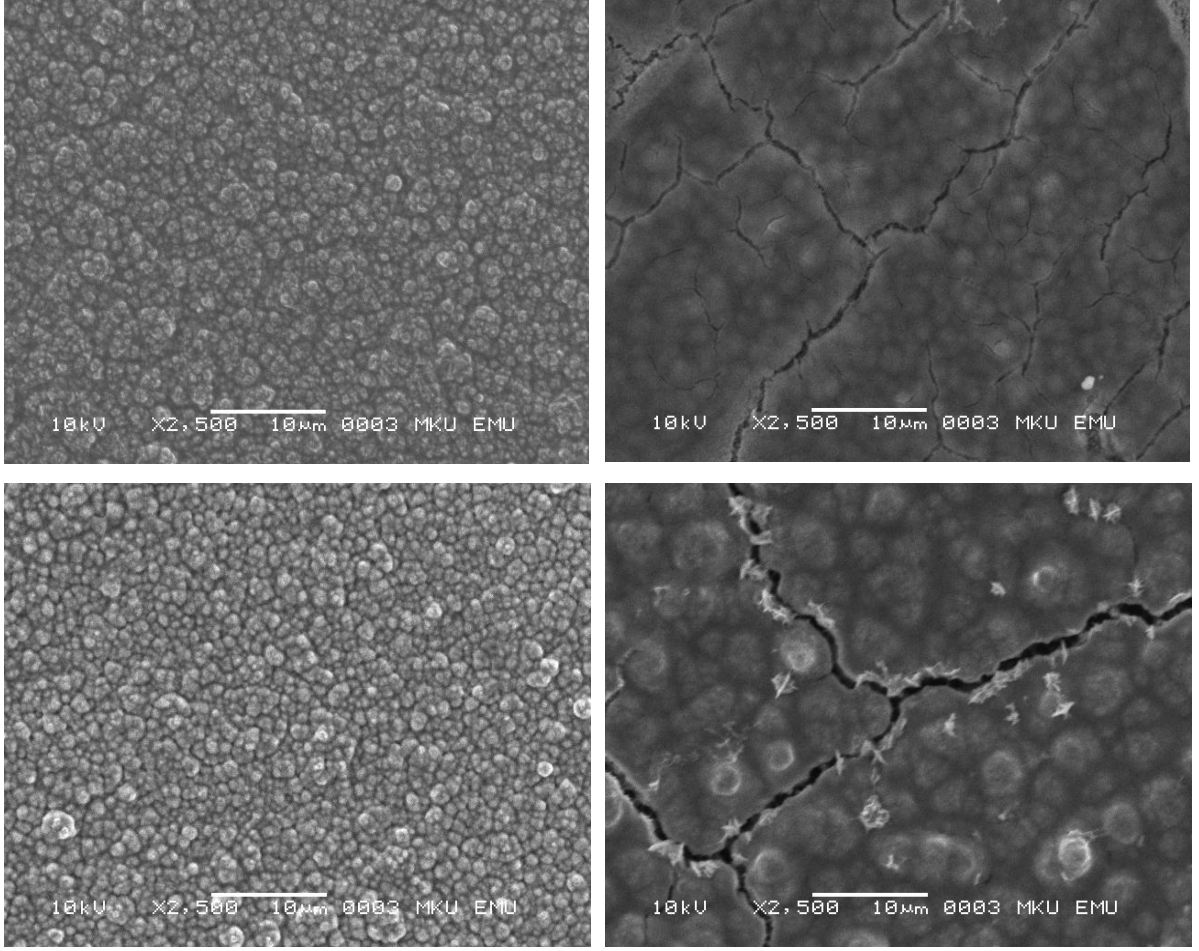


Şekil 4.13 yukardan aşağı sırasıyla 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde üretilen Nikel filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir)

Şekil 4.13'den nikel ürünlerin depolanma oranları çok düşük olduğu için aynı sürede çok ince bir tabaka halinde depolandığı görülmektedir. Depolanan nikel tabakasının inceliği ve kırılganlığı nedeniyle yüzeyde çok fazla çatlak ve yarıklar oluştuğu gözlemlendi. Korozyona uğratılmış filmlerin SEM görüntülerinden ise neredeyse hepsinde görülen saçakların nikelin oksitinin oluşturduğu pasivizasyon tabakasına ait olduğu düşünülebilir.

4.5.3 Çinko-Nikel (ZnNi) filmlerin yüzey morfolojileri

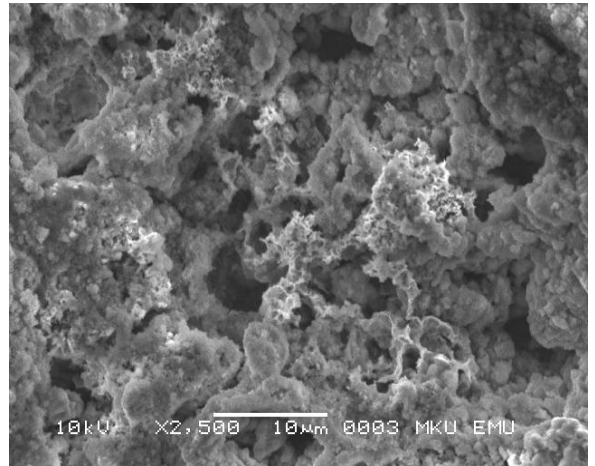
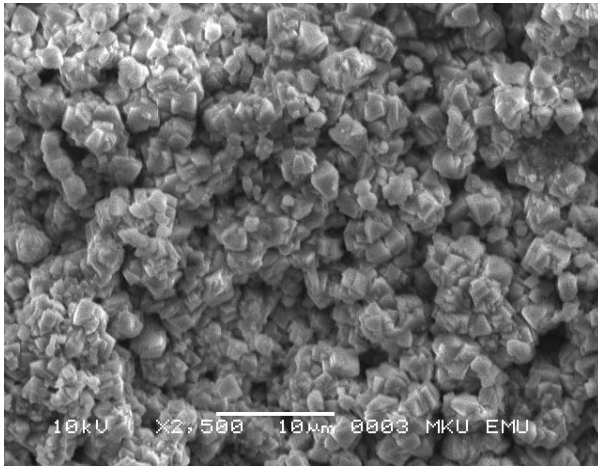
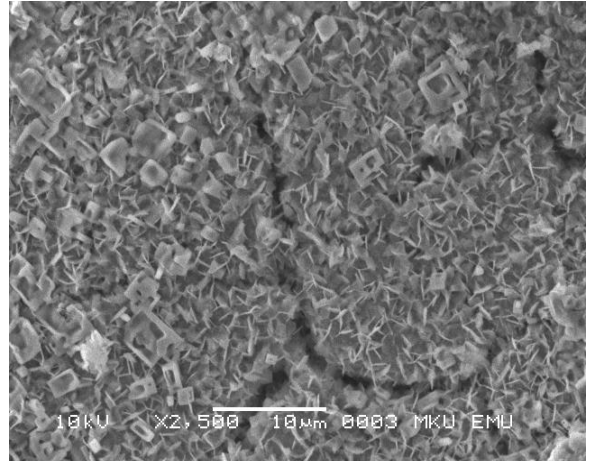
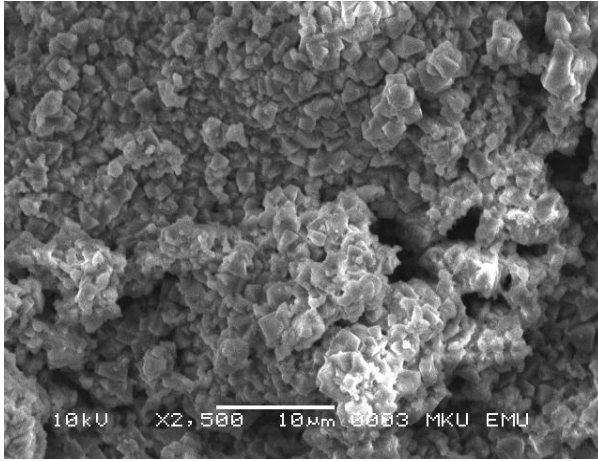
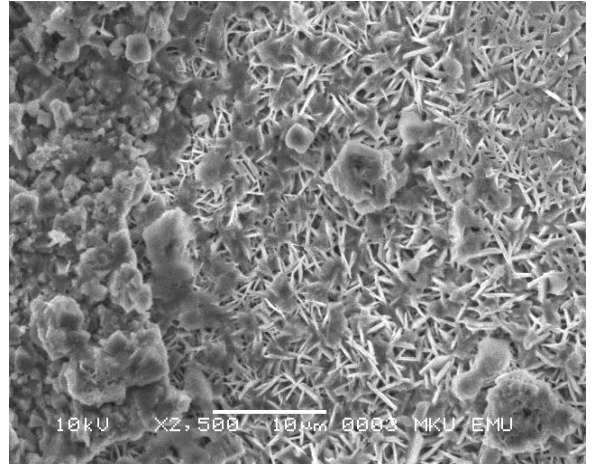
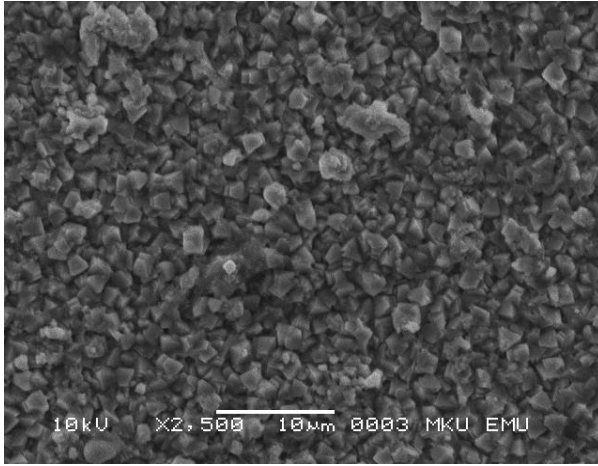


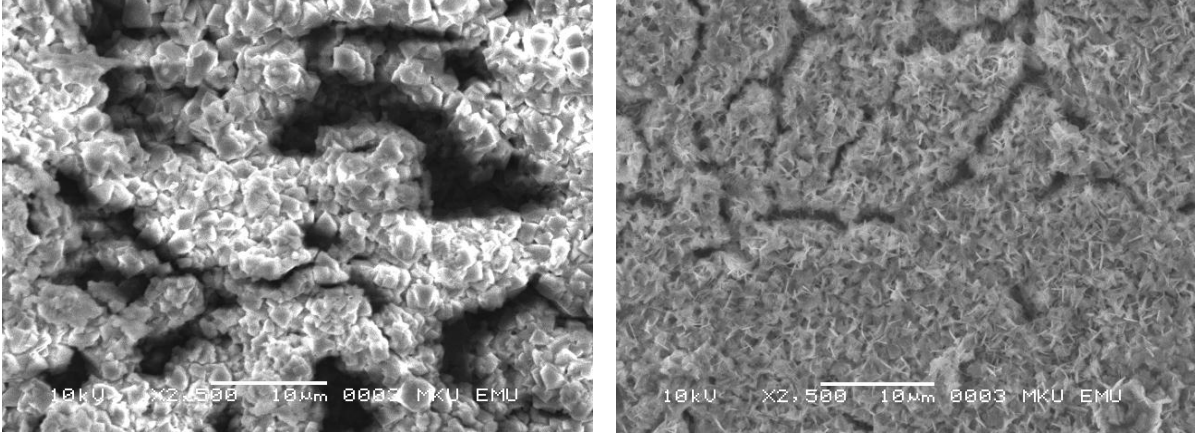


Şekil 4.14 yukardan aşağı sırasıyla 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde üretilen Çinko-Nikel filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir)

Şekil 4.14'den Çinko-nikel alaşım kaplamalarının yüzey morfolojileri incelendiğinde, düşük akım yoğunluklarında tıpkı çinkonun yapısına benzeyen üst üste yığılmış plakalardan oluşan hexagonal kümelerden oluştuğu gözlemlenmiştir. ancak nikelin etkisiyle daha kompakt bir yüzey oluşturduğu açıkça görülebilmektedir. Akım yoğunluğu arttıkça tanecik boyutları önce arttığı ve şekillerinin hexagonalden küresel taneciklere dönüşerek tekrar azaldığı gözlemlenmiştir. 20mA değerinde taneler arası boşluklar oluşsa da akım değeri arttıkça tenelerin boyutları küçülerek daha kompakt düzgün bir yüzey oluşturduğu gözlemlenmiştir. Korozyona uğratılmış filmlerin SEM görüntülerinden ise çukurcukların ve çatlakların oluşumu açıkça görülebilmektedir. Çukurcuk oluşumu 25mA ve 30mA'de depolanan filmlerde gözlemlenmemiş ancak çatlaklar gözlemlenmiştir.

4.5.4 Polianilin filmlerin morfolojik özellikleri

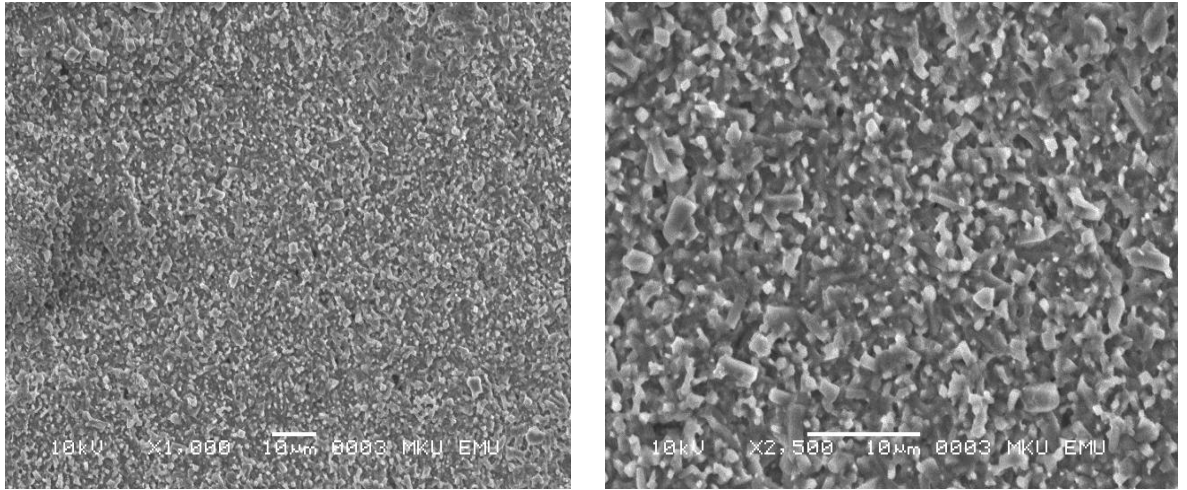




Şekil 4.15 yukardan aşağı sırasıyla 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akım değerlerinde üretilen PANİ filmlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri (sağdaki şekiller aynı filmin korozyona uğramış halini göstermektedir)

Şekil 4.15’de Polianilin kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde filmin sıkı paketlenmiş polimer tanelerinin gelişigüzel birleşerek yüzeyi tamamen kapladığı gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğu arttıkça polimer zincirlerinin büyüyerek yüzey morfolojisinin bozulduğu daha süngerimsi yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Polimer taneleri üst üste yığılarak mercan kayalıklarına benzer yapılar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Yüzeylerin ise beklenildiği gibi suyun geçişine izin verecek büyüklükte porlarla kaplı olduğu gözlemlenilmiştir. Akım yoğunluğunun artışıyla aşırı yükseltgenen polimerlerde porların genişleyerek polimeri deforme ettiği gözlemlenebilmektedir.

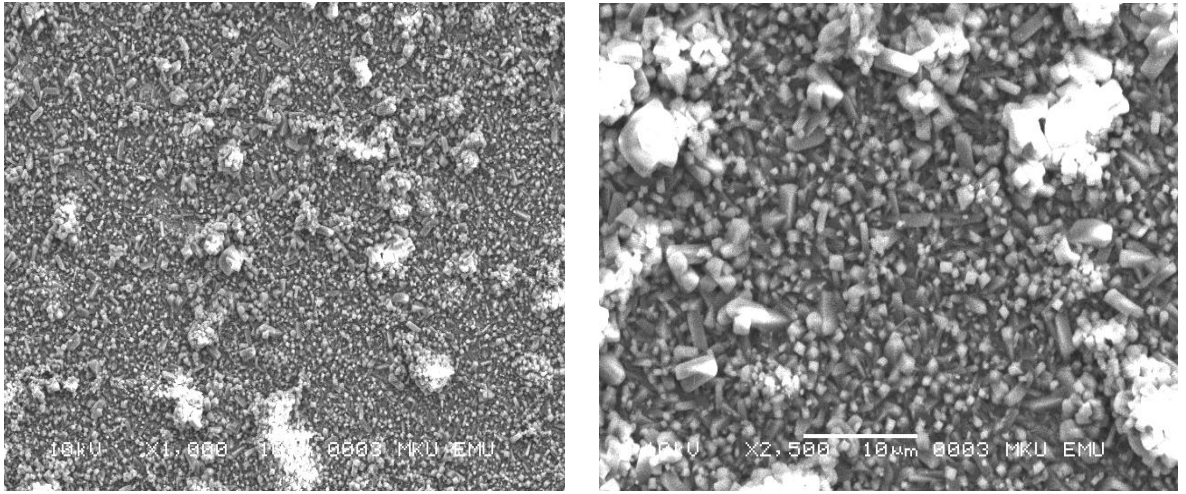
4.5.5 Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin morfolojik özellikleri



Şekil 4.16 Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri (ZnNi 30mA’de, PANİ 0,4mA’de depolanmıştır)

Şekil 4.16'da çelik elektrotlar üzerine 0,4mA akımla 900s galvanostatik olarak depolanmış polianilin (PANİ) filmler üzerine galvanostatik olarak 30mA akımla 600s boyunca depolanmış ZnNi filmlerin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Çelik üzerine 0,4mA akımla depolanmış polimer filmlerin SEM görüntülerini gösteren Şekil 4.15'de ile kıyaslanacak olursa; polimer filme ait oldukça fazla sayı ve büyüklükteki porların açıkça ZnNi tanelerin tarafından doldurulduğu görülecektir. Yeryer polimerin farklı fazlarda polimerize olduğunu tahmin ettiğimiz bölgelerdeki elektroaktiflik farkından dolayı polimer filmin üzerine alaşım banyosundan sadece parlak çinkonun depolandığı görülebilmektedir. Porların büyük ölçüde kapandığı açık şekilde görülse de yüzeyin düzensizliğinden dolayı halen sıvı agresif koroziyon ortamının girişine elverişli büyüklükte deliklerin mevcut olduğu da yadsınamaz bir gerçek olarak görülmüştür. Bu sorun ise depolama süreleri uzatılarak yüzeyi tamamen ZnNi alaşımı ile kaplama yoluyla aşılabılır.

4.5.6 Çelik/ZnNi/PANİ sisteminin morfolojik özellikleri



Şekil 4.17 Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin yüzey morfolojisini gösteren SEM görüntüleri (ZnNi 30mA'de, PANİ 0,4mA'de depolanmıştır)

Şekil 4.17'de çelik elektrotlar üzerine 30mA akımla 600s galvanostatik olarak depolanmış ZnNi filmler üzerine galvanostatik olarak 0,4mA akımla 900s boyunca depolanmış polianilin (PANİ) filmlerin yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Çelik/PANİ/ZnNi sistemine ait SEM görüntülerini gösteren Şekil 4.16 ile kıyaslanacak olursa; Polimerleşmenin az olduğu görülecektir, bunun nedeni PANİ'nin çinko üzerine elektropolimerizasyonunun çok düşük oranda gerçekleşmesidir. PANİ

filmlerin elektrosentezinde demir okzalit tabakası yüzeye yapışmada oldukça etkili olduğu bilinmektedir. SEM görüntülerinden açıkça çinko okzalit tabakası oluşumu ve çinko okzalit tabakasının üzerinde ince ve şeffaf PANİ film sentezinin gerçekleştiği görülecektir. Çelik üzerine direkt olarak sentezlenen PANİ filmler ile kıyaslanacak olursa uzun polimer zincirlerinin oluşmadığı açıkça görülecektir.

4.6 Üretilen ZnNi Filmlerin Bileşimlerinin Elemental Yüzdeleri (ICP ve XRF Analizleri)

Galvanostatik olarak 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akımlarla 600s süreyle yumuşak çelik altlıklar üzerine depolanan filmlerin kompozisyon analizleri ICP ve XRF yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Tablo 4.2 Kaplanan ZnNi filmlerin ICP ve XRF kullanılarak elde edilmiş kütlece yüzde değerlerini gösterir tablo

Kaplama	Kütlece % Nikel (Ni)		Kütlece % Çinko (Zn)	
	ICP	XRF	ICP	XRF
10mA	6,7	6,1	93,3	93,9
15mA	8,4	7,9	91,6	92,1
20mA	11,1	10,6	88,9	89,4
25mA	15,4	15,1	84,6	84,9
30mA	18,9	18,2	81,1	81,8

Tablo 4-2’den görüleceği üzere artan akım yoğunluğuyla birlikte Ni oranında düzenli bir artış gözlemlenmiştir ancak nikel depolamasında akım açısından da anomaliler gözlemlendiği bilinmektedir (WYKPIS, 2010), akım artışına bağlı olarak nikelin depolanma miktarında belirli bir trend gözlemlenmek zorunda değildir.

Ayrıca ICP sonuçlarından elde ettiğimiz %6,65-18,85 arasında değişen nikel oranları XRD desenlerinden gözlemlediğimiz depolamanın baskın olarak γ -Zn₂₁Ni₅ fazında gerçekleştiği sonucunu da destekler niteliktedir.

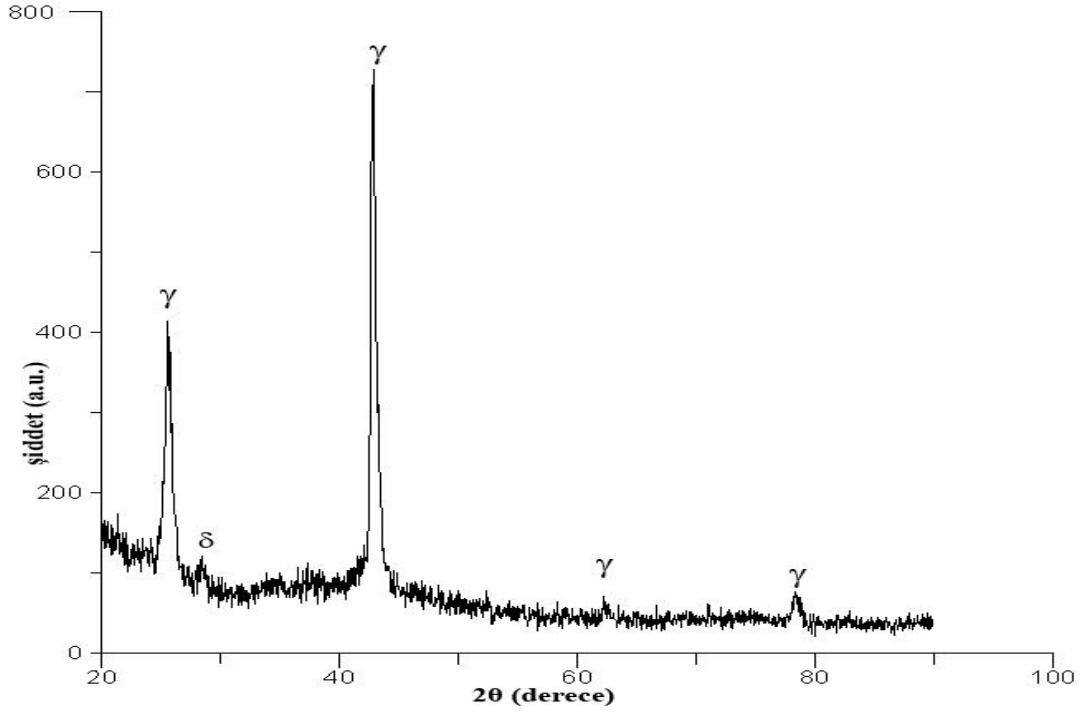
4.7 Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri (XRD)

Farklı (10, 15, 20, 25, 30mA) sabit akım değerlerinde depolanan ZnNi filmlerin kristalografik yapı incelemeleri X-ışını difraktometre cihazıyla bakırın $1,54059\text{\AA}$ dalga boylu K_α ışını kullanılarak $2\theta=20-90^\circ$ aralığında gerçekleştirildi.

Elektrodepolanmış ZnNi alaşımlarında genelde baskın olarak dört faz görülür. Bu baskın dört faz α , γ , η ve δ fazlarıdır. α fazı; nikel içerisinde yaklaşık %30 oranında çinko çözünmesiyle oluşan bir katı çözeltisidir. η fazı; nikelin çinko içerisinde %1'den az olacak şekilde çözündüğü, hatta saf çinko fazı diyebileceğimiz katı çözeltisidir. γ fazı; nikelin çinko içerisinde %10 ile %30 arasında değişen oranlarda çözündüğü katı çözeltisidir. δ fazı ise γ fazına benzer kompozisyonlarda gerçekleşse de çinkoca daha zengindir. Endüstride korozyon koruması olarak kullanılan ZnNi kaplamalarında en ideal nikel oranı %15 civarındadır ve γ -Zn₂₁Ni₅ fazında üretilen kaplamalar kompozisyon ve mikro yapıları nedeniyle üstün korozyon performansları göstermeleri nedeniyle daha çok tercih edilirler.

Korozyon korumasında metalin mikroyapısı çok önemli bir rol oynamaktadır. Çoğu durumda çinko alaşımının mikroyapısı korozyon koruma mekanizmasında (korozyon ürünlerinin koruyucu film oluşturması gibi) belirleyici faktör olabilmektedir. Çinko alaşım filmin kristal yapısını değiştirmek, yeni daha etkin korozyon kaplamaları yapımında faydalı olacağı düşünülmektedir.

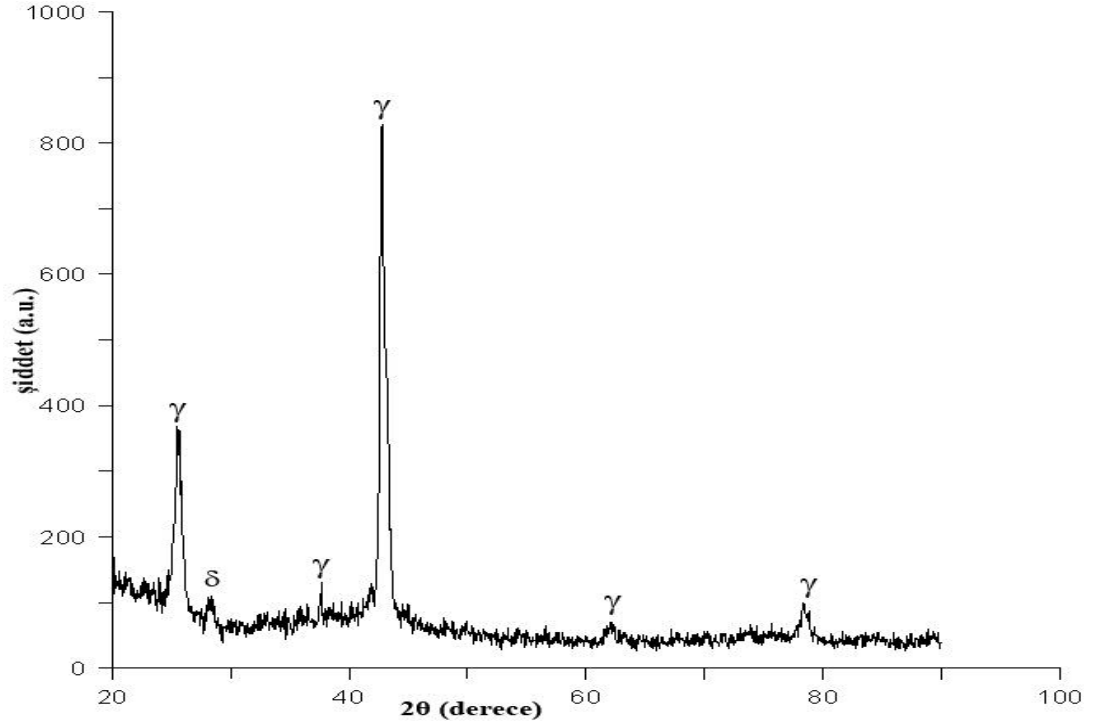
4.7.1 10mA’de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri



Şekil 4.18 10mA akımda üretilen ZnNi filmine ait kırınım deseni grafiği.

Şekil 4.18’de 10mA’de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği görülmektedir. 10mA akımda depolanan film polikristal formda depolanmıştır. 28 derece civarındaki çinko zengini δ -Ni₃Zn₂₂ fazına ait küçük pik ihmal edilirse, filmin neredeyse γ -Zn₂₁Ni₅ tek fazlı yapıda depolandığı söylenilebilir. 25 ve 42 derecelerdeki piklerin çok keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. Bu bilgiler ışığında depolanan numunenin kristal yapısında bu iki düzlemin baskın olduğu söylenilebilir.

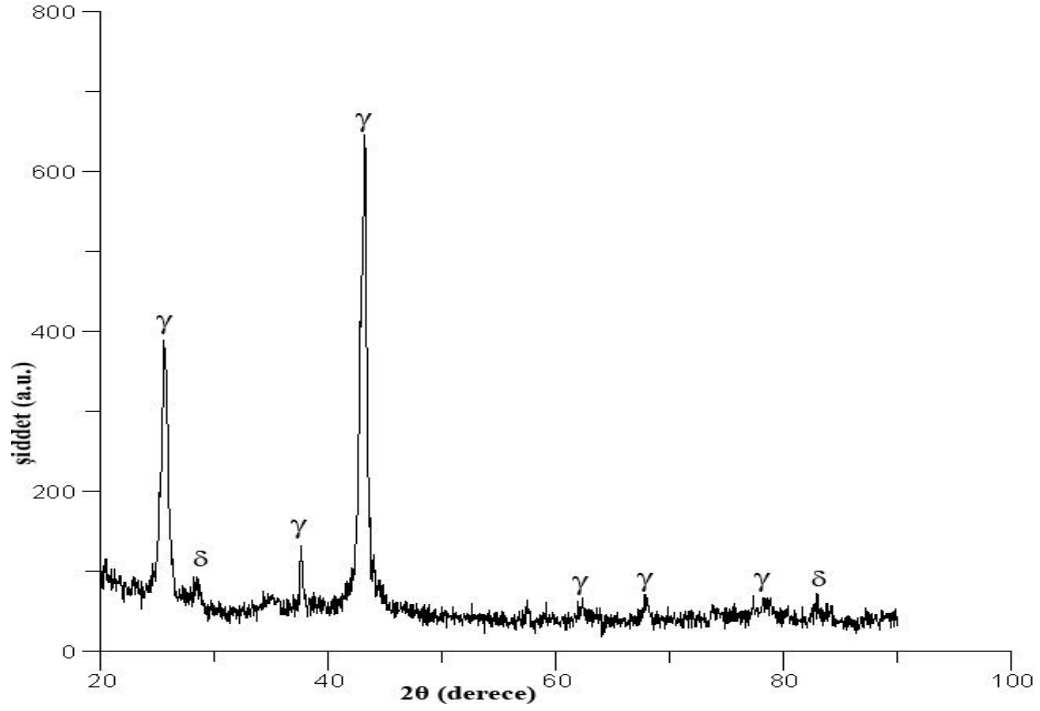
4.7.2 15mA’de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri



Şekil 4.19 15mA'de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği.

Şekil 4.19’da 15mA’de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği görülmektedir. 15mA akımında depolanan film polikristal formda depolanmıştır. 28 derece civarındaki çinko zengini δ -Ni₃Zn₂₂ fazına ait küçük pik ihmal edilirse, filmin neredeyse γ -Zn₂₁Ni₅ tek fazlı yapıda olduğu söylenilebilir. 10mA’de depolanan ZnNi filmde görülmeyen 38 derece civarında gene γ fazına ait küçük bir pik de görülmüştür. Ancak 25 ve 42 derecelerdeki piklerin çok keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. Ayrıca bu piklerin şiddeti 10mA’de üretilen filme göre biraz daha artmıştır. Bu bilgiler ışığında depolanan numunenin kristal yapısında bu düzlemlerin baskın olduğu söylenilebilir.

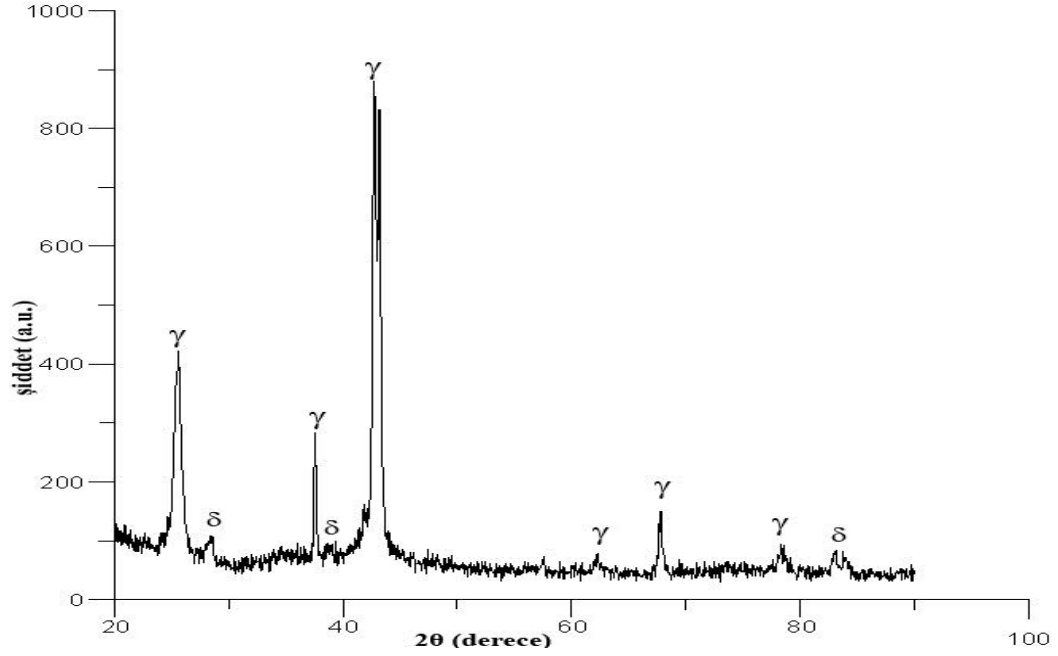
4.7.3 20mA’de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri



Şekil 4.20 20mA’de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği

Şekil 4.20’de 20mA’de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği görülmektedir. 20mA akımda depolanan film polikristal formda depolanmıştır. 28 derece ve 83 derece civarındaki çinko zengini δ -Ni₃Zn₂₂ fazına ait küçük pikler ihmal edilirse, filmin neredeyse γ -Zn₂₁Ni₅ tek fazlı yapıda olduğu söylenilebilir. 10 ve 15mA’de depolanan ZnNi filmlerde görülmeyen 67 derece civarında γ fazına ait ve 83 derece civarında gene çinko zengini δ fazına ait küçük bir pik de görülmüştür. Ayrıca 38 derece civarındaki pikin şiddeti artarken ve iyice belirginleşirken diğer baskın piklerin şiddetleri kısmende olsa azalmıştır. Ancak 25 ve 42 derecelerdeki piklerin çok keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. Bu bilgiler ışığında depolanan numunenin kristal yapısında bu düzlemlerin baskın olduğu söylenilebilir.

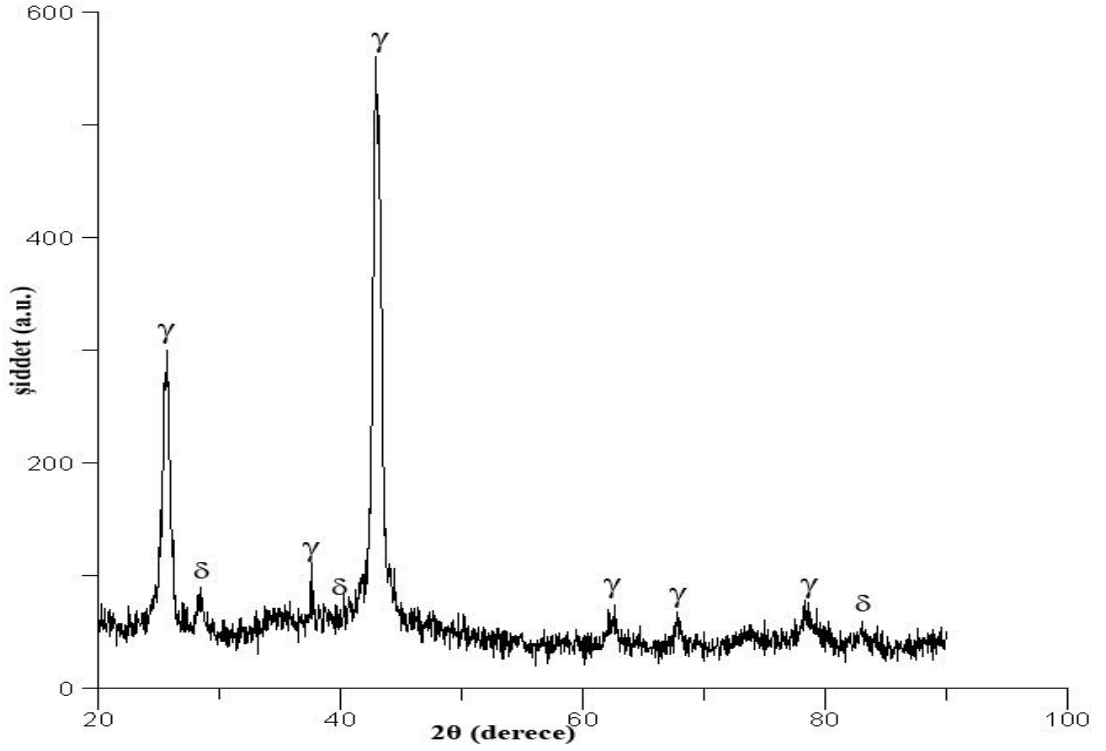
4.7.4 25mA’de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri



Şekil 4.21 25mA’de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği.

Şekil 4.21’de 25mA’de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği görülmektedir. 25mA akımda depolanan film polikristal formda depolanmıştır. 25mA’de üretilen filmde de γ -Zn₂₁Ni₅ fazı baskın olarak bulunduğu söylenilebilir. 15mA’de depolanan ZnNi filmde görülmeyen 83 derece civarında gene çinko zengini δ fazına ait küçük bir pik de görülmüştür. γ fazına ait bütün piklerin (özellikle 38 derece civarındaki pikin) şiddetlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak 25 ve 42 derecelerdeki piklerin çok daha keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. Ancak 42 derece civarındaki pikin bir çatallanmaya uğradığı görülmüştür, bunun nedeni mikrozorlanmanın bu düzlemde artması olduğu düşünülebilir. Bu bilgiler ışığında depolanan numunenin kristal yapısında bu düzlemlerin baskın olduğu söylenilebilir.

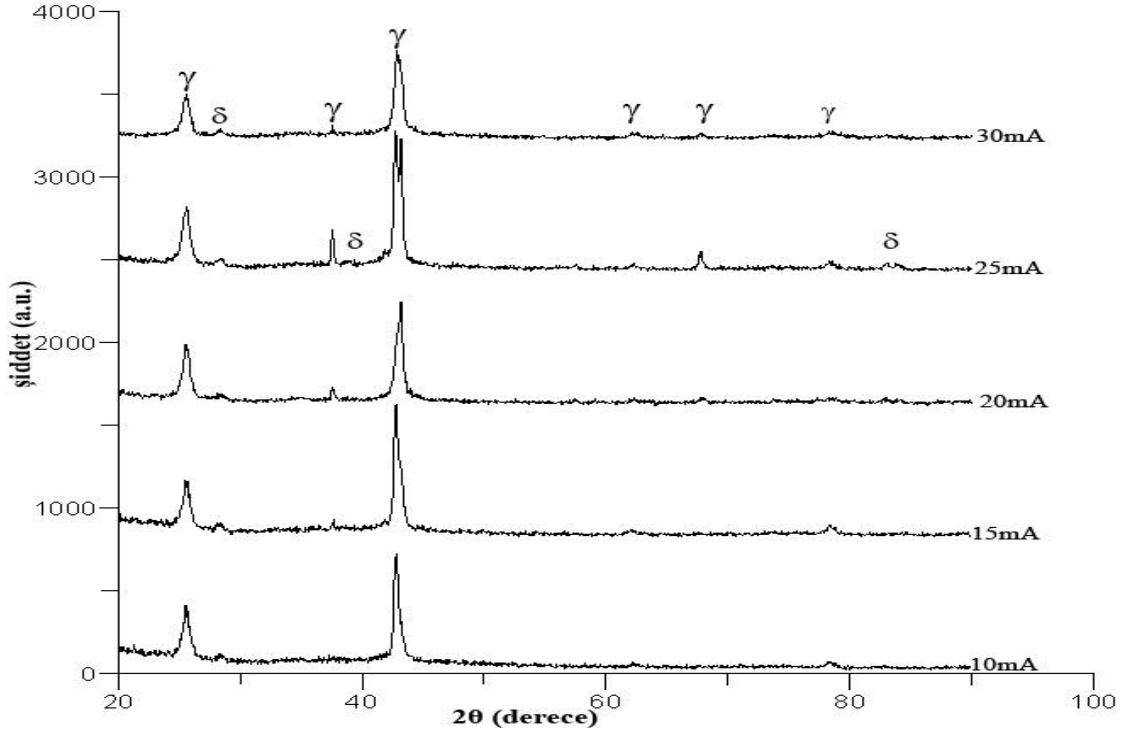
4.7.5 30mA’de Üretilen Filmlerin Kristalografik Yapı İncelemeleri



Şekil 4.22 25mA'de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği.

Şekil 4.22’de 30mA’de üretilen ZnNi filme ait kırınım deseni grafiği görülmektedir. 30mA akımda depolanan filmler tıpkı diğer filmler gibi polikristal formda depolanmıştır. 30mA’de üretilen filmde de γ -Zn₂₁Ni₅ fazı baskın olarak bulunduğu söylenilebilir. γ fazına ait bütün piklerde bir miktar genişleme gözlemlenmiştir, bunun nedeni tanecik boyutlarının giderek küçülmesi olduğu söylenilebilir. Ayrıca bütün piklerin şiddetlerinde azalmalar gözlemlenmiştir, bu olay yüksek akım yoğunluğunun etkisiyle kristalleşme oranının düşmesine bağlanabilir. 25 ve 42 derecelerdeki piklerin çok keskin ve şiddetli olduğu görülmektedir. 42 derece civarındaki pikin bir çatallanmaya uğradığı görülmüştür, bunun nedeni mikrozorlanmanın bu düzlemde artması olduğu düşünülebilir. Ayrıca bu görüşü piklerin biraz kayması da desteklemektedir. Bu bilgiler ışığında depolanan numunenin kristal yapısında bu düzlemlerin baskın olduğu söylenilebilir.

4.7.6 Kırınım desenlerine ve XRD sonuçlarından elde edilen ortalama tanecik boyutu, mikro zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu verilerine genel bir bakış



Şekil 4.23 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım depolanmış ZnNi filmlere ait kırınım deseni grafikleri.

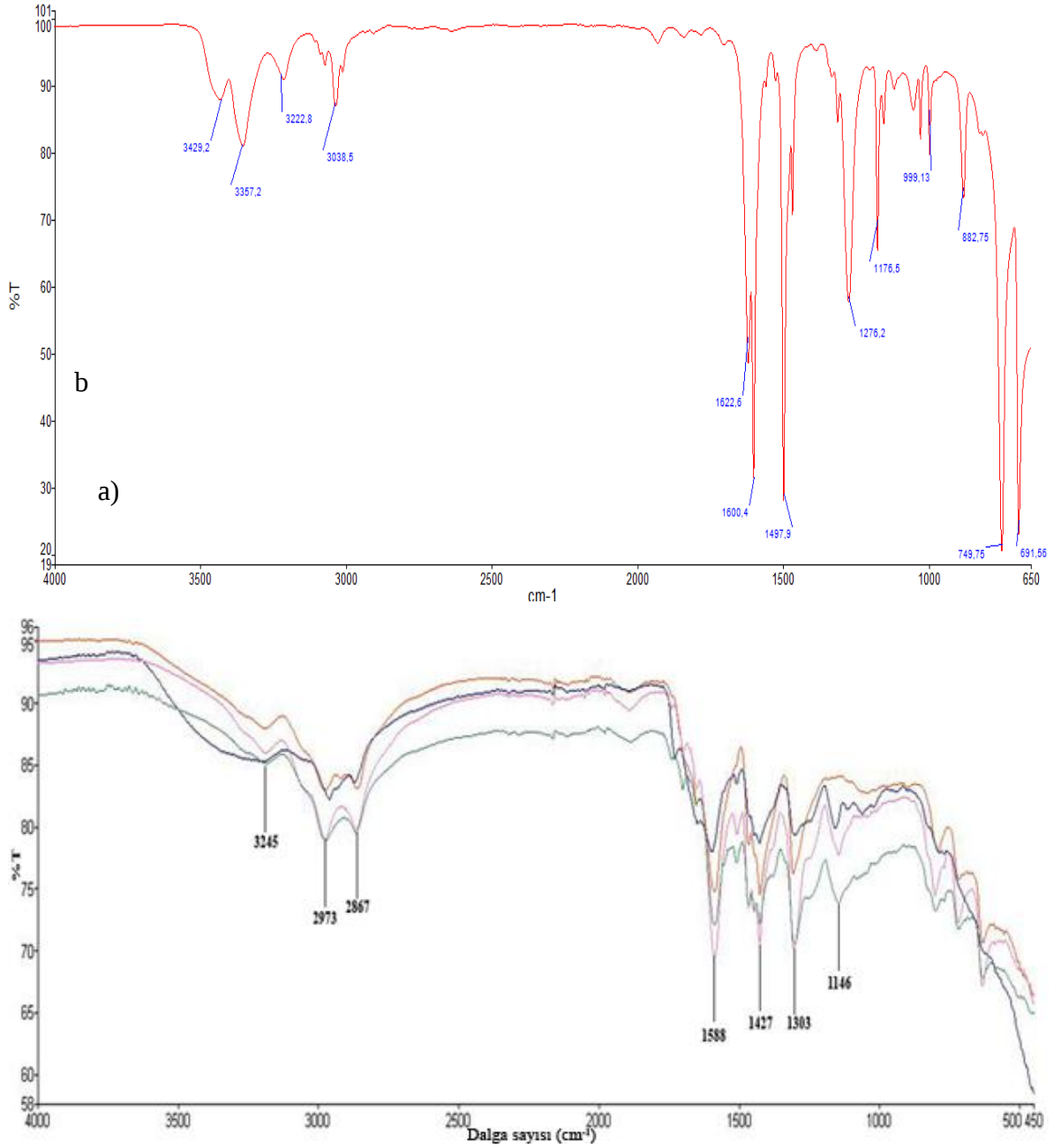
Üretilen tüm numunelerde γ -Zn₂₁Ni₅ fazında depolanmanın baskın olduğu gözlemlendi. 25 ve 42 derecelerde γ -Zn₂₁Ni₅ fazına ait piklerin ise en şiddetli pikler olduğu gözlemlendi. Yani kristalleşmenin bu açılara ait yansıma düzlemlerinde tercihli olarak gerçekleştiği söylenebilir. Bilindiği gibi γ -Zn₂₁Ni₅ fazı %10-30 arasında nikel içeren bir katı çözeltisidir. Yaptığımız ICP ve XRF testlerinden elde ettiğimiz kompozisyon değerleri 10 ve 15mA'de üretilen filmler hariç bu sonucu destekler niteliktedir. Ayrıca elde edilen kırınım desenleri ve kompozisyon değerleri literatürle uyum göstermektedir.(Bajat ve ark. 2000; Alfantazi ve ark. 1996). Pik şiddetlerinde akım artışına bağlı olarak düzenli bir artış ya da azalış gözlemlenemezken piklerin konumlarında yer yer kaymalar gözlemlenmiştir. Bu kaymalar mikro zorlanmanın artışına bağlanılabilir. Ayrıca akım yoğunluğu artışıyla piklerde genişlemeler görülmüştür bunun nedeniyse tanecik boyutlarındaki küçülmeler olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.3 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde elde edilmiş ZnNi filmlerin XRD verilerinden hesaplanmış; ortalama tanecik boyutu, mikro zorlanma ve dislokasyon yoğunluğu değerlerini gösteren tablo.

Numune	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Mikro zorlanma (a.u.)	Dislokasyon Yoğunluğu
10mA	18,7	0,05877	0,01308
15mA	18,1	0,06702	0,01458
20mA	14,4	0,07282	0,01550
25mA	12,1	0,07693	0,01553
30mA	11	0,08178	0,01645

Alaşım banyolarına katılan ve bizim de kullandığımız borik asit ve sodium sitrat gibi tanecik saflaştırıcıların daha küçük tanecikler elde etmeyi sağladıkları bilinmektedir. Elde ettiğimiz bütün numunelerin ortalama tanecik boyutları çok küçük denilebilecek değerler olan 11-18,7 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni nispeten yüksek miktarlarda kullanılan tanecik saflaştırıcılar olduğu düşünülebilir. Yukarıdaki tablo 4.3'den görüleceği üzere artan akım yoğunluklarıyla birlikte tanecik boyutları küçülmüştür. XRD deseninde görülen piklerin yayvanlaşması (genişlemesi) bu bulguları destekler niteliktedir. Tanecik boyutlarının küçülmesi daha düzgün tanecik dağılımına ve örgü kusurlarına neden olmuştur. Dislokasyonların artması bunu desteklemektedir. Artan dislokasyonlar örgüde mikro zorlanmaları arttırmıştır, XRD piklerinde yer yer görülen açık kaymaları bu bulguları desteklemektedir. Korozyon performansı açısından küçük ve yüksek üniformitede dağılım gösteren taneciklerin daha avantajlı olduğu bilinmektedir (Ramanauskas ve ark. 2005). Elde ettiğimiz korozyon verileri bu görüşü destekler niteliktedir.

4.8 Üretilen PANİ Filmlerden Elde Edilen FT-IR Analizleri



Şekil 4.24 a'da Sıvı haldeki anilin monomeri için elde edilen spektrumlara Şekil 4.24 a) Sıvı haldeki anilin monomeri için, b) 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akımlarda elde edilmiş Polimer filmler için elde edilen FT-IR spektrumları

bakıldığında, anilin için $3429,2$ ve $3357,2 \text{ cm}^{-1}$ spektrumlar primer aminler için simetrik ve asimetrik -NH_2 gerilmesine, $3038,5 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilmesine, $1622,6$ ve $1600,4 \text{ cm}^{-1}$ pikleri ise N-H esneme, $1276,6 \text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.24 b’de PANI için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3245 cm^{-1} civarındaki geniş aromatik amin grubunun varlığına ve -N-H grubunun titreşimini, 2973 ve 2867 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik yapıdaki metilen grubunun C-H gerilmesine, 1588 cm^{-1} civarındaki pik kuinoid halkalarına, 1427 cm^{-1} keskin pik ise benzoid yapısına ve 1303 ve 1146 cm^{-1} civarındaki bandları benzen halkasında 1,4 dallanmasına karşılık gelmektedir. Özellikle anilin için görülen 3400 cm^{-1} üzerinde görülen ve primer aminler için simetrik ve asimetrik -NH₂ gerilmesine karşılık gelen piklerin kaybolarak 3245 cm^{-1} civarında tek bir pike düşmesi polimerleşmenin gerçekçekteştiğini göstermektedir.

Veriler ışığında polimer zincirlerinin bütün akım yoğunlukları için gerçekleştiği söylenilebilir.

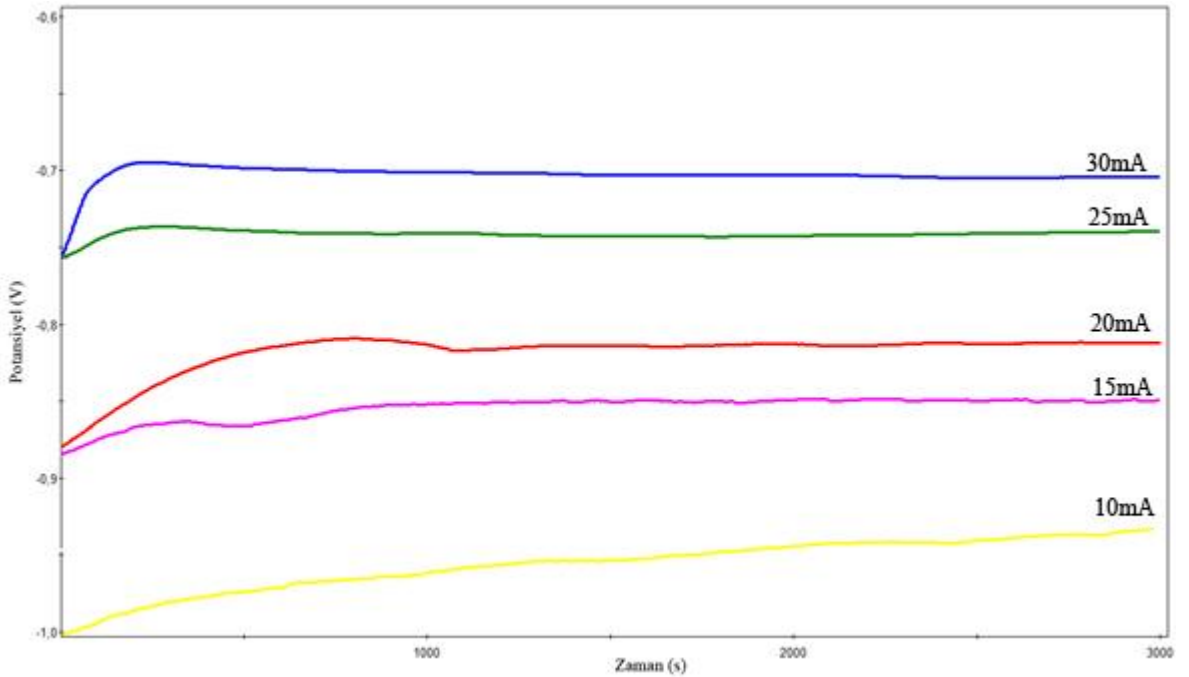
4.9 KOROZYON TESTLERİ

Bütün numuneler için korozyon testleri kütlegece %3,5'luk NaCl çözeltisi içinde gerçekleştirildi. Numuneler öncelikle 3000 saniye boyunca stabil bir potansiyel değeri elde etmek için tuzlu suda bekletilirken serbest korozyon potansiyelleri (E_{corr}) ölçüldü, sonrasında elektrokimyasal empedans ölçümleri yapıldı ve sonunda potansiyodinamik polarizasyon testi uygulandı.

4.9.1 Açık Devre Potansiyeli (Serbest Korozyon Potansiyeli) Testleri

Bilindiği üzere iyonik bir çözeltide ölçülen açık devre potansiyeli anodik ve katodik reaksiyonların bir denge potansiyelidir. Yani sistem için redox aktivitelerini yansıtmaktadır. Eğer bu çözelti korozif özellik taşıyorsa ölçülen bu açık devre potansiyelini serbest korozyon potansiyeli olarak kabul edebiliriz. Bu çerçevede biz de çalışmamızda potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans ölçümlerini gerçekleştirmeden önce 3000s boyunca kütlegece %3,5'luk NaCl çözeltisinde açık devre potansiyellerini incelenen bütün numuneler için kaydettik.

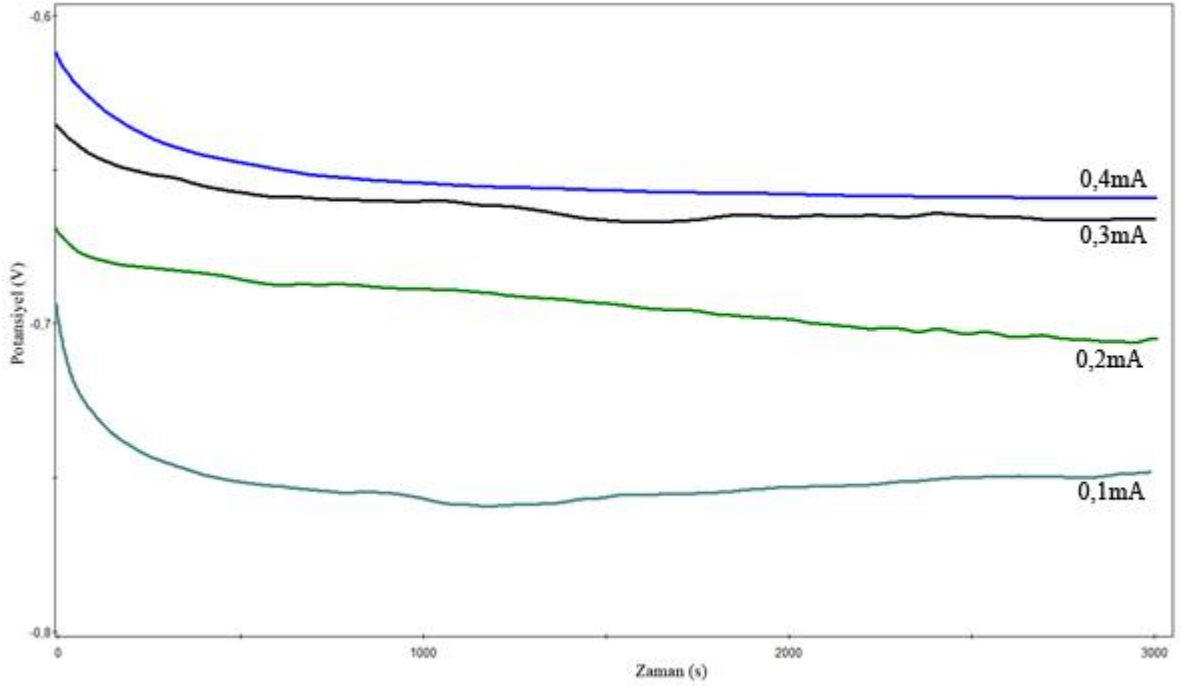
4.9.1.1 Çelik/ZnNi sistemi için Açık devre potansiyeli testleri



Şekil 4.25 10, 15, 20, 25, 30mA sabit akım değerlerinde depolanmış ZnNi filmlerin %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

Şekil 4.25’de değişik akımlarda çelik elektrotlar üzerine depolanmış ZnNi filmler için 3000s süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyellerine ait grafik görülmektedir. Eğriler şekil olarak birbirine benzemekle birlikte potansiyeller büyük farklılık göstermektedir. Ortalama açık devre potansiyelleri için negatif potansiyellerden pozitif potansiyellere doğru 10mA, 15mA, 20mA, 25mA, 30mA akımla elde edilmiş numuneler gelmektedir. Daha negatif potansiyellerde yer alan sistemler için katodik reaksiyon daha baskındır. Daha negatif potansiyeller daha fazla korozyon anlamına gelmektedir. Bu bağlamda ölçülen değerler gözönüne alındığında akım yoğunluğuna bağlı olarak akım yoğunluğu arttıkça korozyon oranının azaldığı gözlemlenmiştir denilebilir. Ayrıca bütün numuneler için potansiyellerin ilk 300s boyunca yaklaşık 500mV civarı daha yükseldiği ve sonra stabil bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni çözünen çinko metalinin yüzeyde koruyucu bir oksit veya hidroksit tabaka oluşturması olduğu düşünülebilir. Ancak bu koruyucu tabakanın kırılması çok kolay olduğundan sürekli bir su izolasyonu ve sızdırma durumu ve bu iki durumun dengesi söz konusudur. Eğrilere bakılacak olursa 10mA de elde edilen numune hariç diğerlerinde potansiyel stabil bir değer aldığı gözlemlenmiştir, ayrıca akım yoğunluğuna bağlı olarak sistemin stabil hale gelme süreleri ters orantı sergilemiştir. Bunun nedeni nikel oranına bağlı olarak koruyucu oksit tabakanın daha kısa sürede ve koruyucu etkisi daha yüksek biçimde ortaya çıkması olarak düşünülebilir. Ayrıca bu sonuç artan akım yoğunluğunun ZnNi çökmesinde de artışa neden olacağını öngören Faraday kanununa da atfedilebilir. 30mA’de elde edilen numune 100 saniyede denge potansiyeline ulaşırken 10mA’de elde edilen numune 3000 saniye boyunca tam bir stabiliteye ulaştığı söylenemez. Daha pozitif açık devre potansiyeli daha iyi korozyon dayanımı anlamına gelmektedir. Bu veriler ışığında korozyon dayanımının akım yoğunluğuyla birlikte arttığı söylenilebilir.

4.9.1.2 Çelik/PANİ sistemi için Açık devre potansiyeli testleri

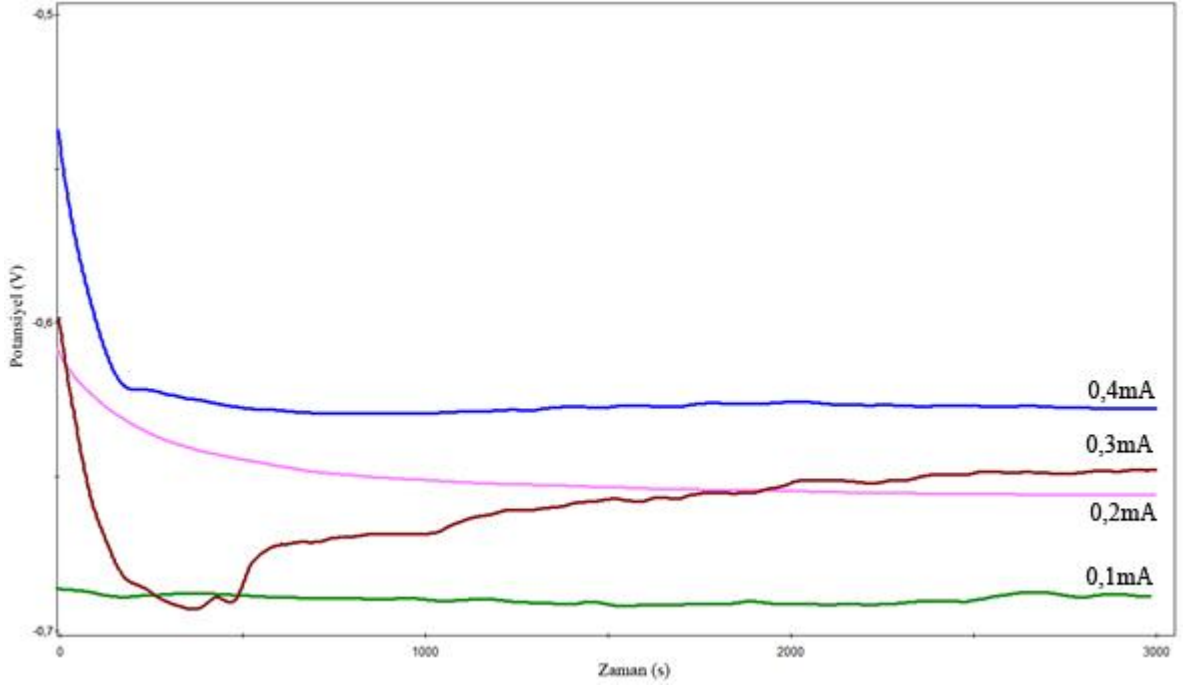


Şekil 4.26 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akım değerlerinde depolanmış PANİ filmlerin %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

Şekil 4.26'da değişik akımlarda çelik elektrotlar üzerine depolanmış PANİ filmler için 3000s süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyellerine ait grafik görülmektedir. Bütün numunelerde yaklaşık aynı şekilde potansiyelin daha katodik tarafa kayması trendi gözlemlenmiştir. bunun nedeni PANİ'nin yapısındaki porlardan tuzlu suyun girmeye başlaması ve demiri oksitlemeye başlaması olarak düşünülebilir (Chaudhari, 2010). Diğerlerinden farklı olarak 0,1mA'de elde edilen PANİ filmde potansiyel önce düşmüş sonra tekrar artmıştır. Bunun nedeni oksitlenen demirin porları yavaş yavaş kapatmaya başlamasıyla polimerin bariyer etkisinin gözlemlenmeye başlaması yani su girişinin yavaşlaması olarak düşünülebilir. Ayrıca 0,2mA'de elde edilen film 3000 saniyenin sonunda halen stabil bir potansiyel değerine ulaşamamış potansiyel negatif değerlere kaymaya devam etmiştir. Bu da bize 0,2mA'de elde edilen PANİ'de su alımının ve demirin oksidasyonunun devam ettiğini göstermektedir. 0,3 ve 0,4mA'de elde edilen filmlerde ise potansiyel önce düşmüş sonra sabit bir değer almıştır. Bunun nedeni bu filmlerin altında ince bir pasif Fe_2O_3 tabakası oluştuğu ve bariyer etkisinin görülmeye başlaması olarak düşünülebilir. Daha uzun maruziyet durumlarında ise bu oksit tabakaların kırılması ve serbest korozyon potansiyellerinin daha negatif değerlere doğru kayması da oldukça olası

bir durumdur. Daha pozitif açık devre potansiyeli daha iyi korozyon dayanımı anlamına gelmektedir. PANİ filmler içinse açık devre potansiyelleri sırasıyla daha negatiften daha pozitive doğru 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA şeklinde olmuştur. En iyi koruma 0,4mA’de elde edilen filmde gerçekleşmiştir. Bu veriler ışığında korozyon dayanımının akım yoğunluğuyla birlikte arttığı söylenilebilir.

4.9.1.3 Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için Açık devre potansiyeli testleri

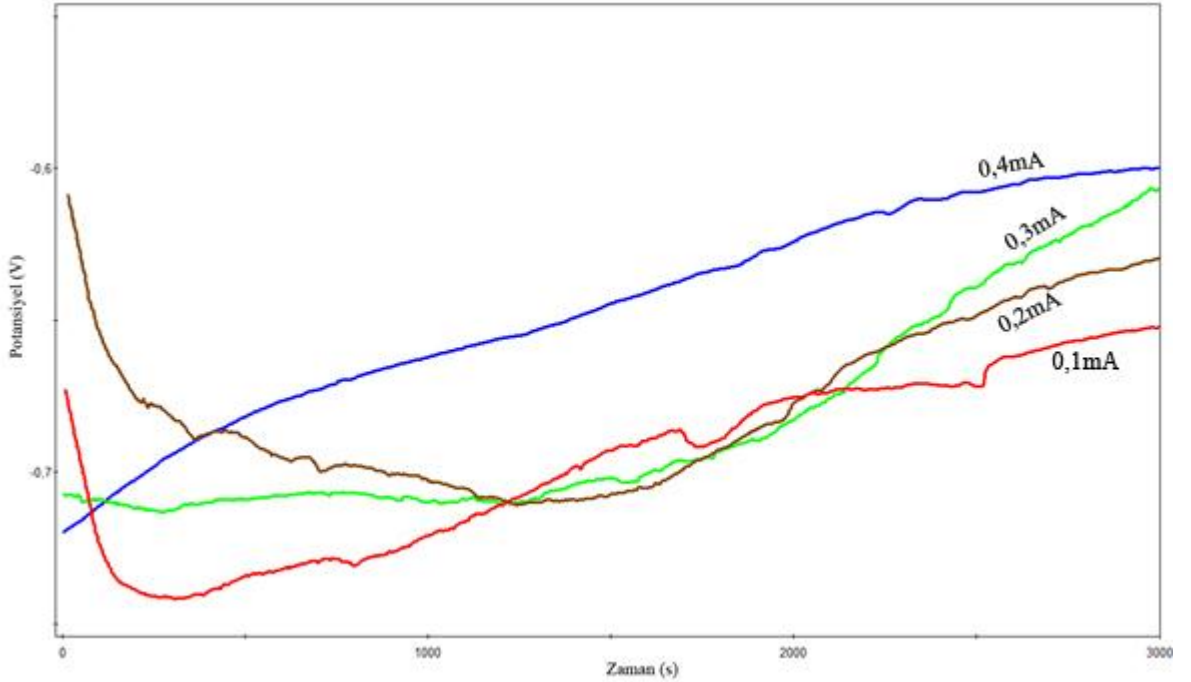


Şekil 4.27 Çelik üzerine 30mA'de depolanmış ZnNi filmlerin üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akım değerlerinde depolanmış PANİ filmler için %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

Şekil 4.27’de çelik üzerine önceki çalışmalardan elde ettiğimiz veriler ışığında en iyi korozyon koruma performansına sahip olduğunu bulduğumuz 30mA’de ZnNi depolanmış, çelik/ZnNi sisteminin üzerine de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA’de PANİ filmler depolanarak elde edilmiş Çelik/ZnNi/PANİ sistemleri için 3000s boyunca ölçülen açık devre potansiyellerine ait grafik görülmektedir. Ölçülen açık devre potansiyeline ait eğriler Çelik/PANİ sisteminden elde edilenlere benzerlik göstermektedir. 0,1mA’de depolanan PANİ ile elde edilen numunede diğerlerine oranla potansiyelde çok büyük bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. bunun nedeni olarak 0,1mA’de depolanan numunenin elektroaktifliğinin fazla olmaması öne sürülebilir, yani muhtemelen anilinin tamamen indirgenmiş formu olan lukoemerald fazı depolanmış olabilir. Depolama sonrasında

elektrotun yüzeyinin şeffaf olması bu düşüncüyü desteklemektedir. Diğer üç numunede ise potansiyelin ilk 400 saniyedeki düşüşü porlardan su girişi olduğunu göstermektedir. 0,2 ve 0,4mA de potansiyel stabil bir değere daha önce kavuşurken, 0,3mA’de elde edilen numunede potansiyel ilk etaptaki düşüşten sonra ani bir yükseliş sergilemiştir, bunun nedeni hızla oksitlenen çinkonun polimerdeki porları doldurarak su girişini engellemesi ve bariyer etkisi yapması veya şu girişiyle birlikte polimerin şişmesi söylenilebilir. Potansiyellerin aldığı stabil değer düşünülürse sırasıyla daha az soy değerden daha soy değere doğru 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA’de elde edilen şeklinde sıralanmıştır, bu veriler ışığında ZnNi üzerine depolanan PANİ filmler için, akım yoğunluğu arttıkça korozyon performansının da arttığı söylenilebilir.

4.9.1.4 Çelik/ PANİ/ ZnNi sistemi için Açık devre potansiyeli testleri



Şekil 4.28 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA sabit akımlarda depolanmış PANİ filmler üzerine 30mA sabit akımla ZnNi depolanarak elde edilmiş filmler için %3,5'luk NaCl çözeltisinde 3000s süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

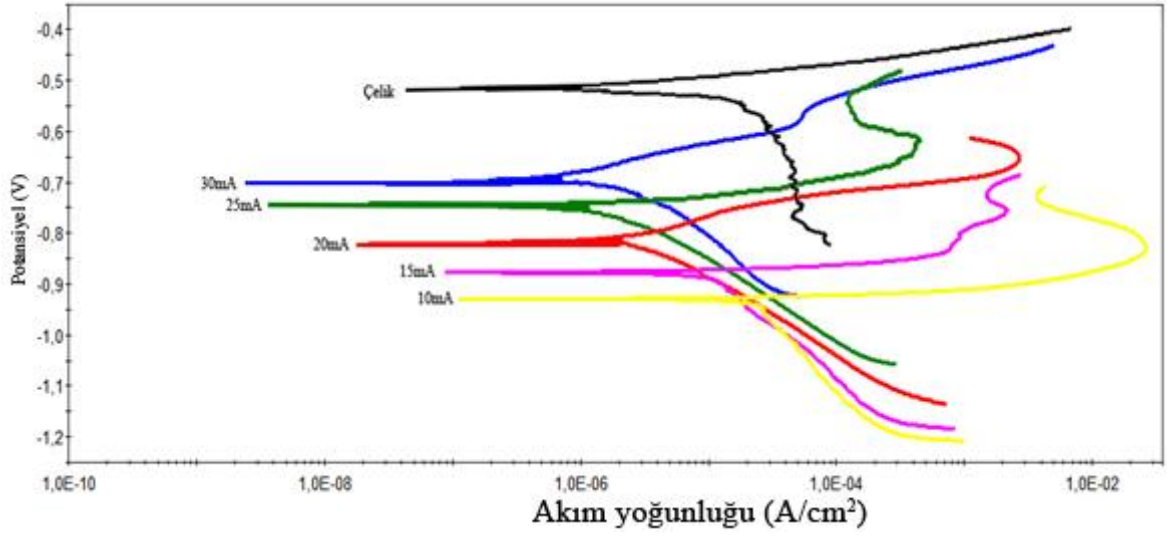
Şekil 4.28’de çelik elektrotlar üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA’de PANİ filmler depolanarak elde edilmiş farklı Çelik/PANİ sistemleri üzerine önceki çalışmalardan elde ettiğimiz veriler ışığında en iyi korozyon koruma performansına sahip olduğunu

bulduğumuz 30mA'de ZnNi depolanarak elde edilmiş Çelik/PANİ/ZnNi sistemleri için 3000s boyunca ölçülen açık devre potansiyellerine ait grafik görülmektedir. 0,1, 0,2, 0,3mA de elde edilen sistemlerin açık devre potansiyelleri öncelikle düşüp sonrasında yükselişe geçerek birbirlerine benzerlik gösterirken 0,4mA'de elde edilen sistemin potansiyeli düşüşe uğramadan direk yükselişe trendine girmiştir. Düşüşün nedeni porlardan içeriye su girişi olduğu düşünülürse 0,4mA'de elde edilen numunede bu düşüşün görülmemesini porların tamamen ZnNi kristalleriyle dolduğu öne sürülebilir. Bütün sistemlerde ortak olan artışın nedeni olarak ise çinkonun korozyif ortamla temas eden arayüzünde başlayan çözülmeyle birlikte oluşan pasif tabaka ve buna ek olark PANİ'nin porlarını dolduran ZnNi kristallerinin su girişini engellemesi öne sürülebilir. Diğer sistemlerin aksine Celik/PANİ/ZnNi sisteminin 3000s sonunda stabil bir potansiyel değerine ulaşmamasının nedeni olarak ise ZnNi yüzeyinde gerçekleşen oksidasyonla birlikte Porlarda da Redoks reaksiyonlarının PANİ ile ZnNi tanecikleri arasında devam etmesi düşünülebilir. Açık devre potansiyellerinde görülen ani dalgalanmalarda bu görüşümüzü desteklemektedir. Ulaşılan son potansiyellere göre bir değerlendirme yapılacak olursa en iyi korozyon performansına 0,4mA'de elde edilen numunenin sonra sırasıyla 0,3, 0,2, 0,1mA akımla elde edilen numuneler sahiptir. Yani artan akım yoğunluğu ile birlikte diğer sistemlerde olduğu gibi Çelik/PANİ/ZnNi sisteminde de korozyon performansı artmıştır.

4.9.2 Potansiyodinamik polarizasyon testleri

Polarizasyon testleri kütlece %3,5'luk NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin 250 mV altından 250mV üstüne kadar olan bölgede 0,166 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirildi. Numunelerin korozyon potansiyelleri, korozyon akımları ve korozyon hızları Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlendi

4.9.2.1 Çelik/ZnNi sistemi için polarizasyon testleri



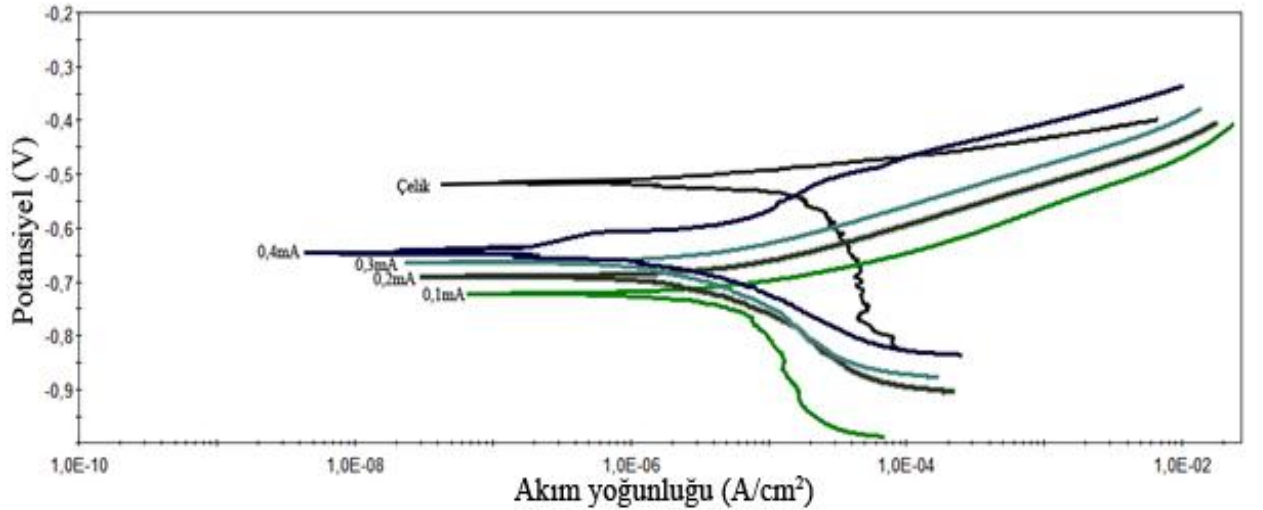
Şekil 4.29 Çelik üzerine 10 mA, 15 mA, 20 mA, 25 mA, 30mA akımlarda kaplanmış ZnNi alaşımlarına ait tafel eğrileri

Şekil 4.29'dan, Bütün kaplamaların korozyon potansiyellerinin çelikten daha negatif değerlerde olması ZnNi kaplamaların çeliği katodik olarak koruduğunu göstermektedir. Kaplama akım yoğunluğu arttıkça korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere doğru kaymıştır. Bununla beraber korozyon akım yoğunluğu düşmüştür. Ayrıca akım yoğunluğunun artışıyla metal çözülmesine tekabül eden eğrinin anodik tarafının akım yoğunluğu da düşmüştür. En iyi katodik korumayı 30mA akımda depolanan ZnNi kaplamanın sağladığı görülmektedir. Bu veriler literatürle tam uyum içerisindedir. (El-shazly, 2011) Ayrıca 30mA akımda depolanan hariç diğer filmlerde eğrinin anodik tarafının sonunda görülen kıvrımda, ilk dönüşte oluşan pik Zn(OH)_2 'nin ZnO_2 'ye dehidrasyonuna, sonrasında tekrar döndüğü noktada oluşan pik ise Nikelin çözülmesi ve yüzeydeki OH^- iyonlarıyla birleşerek oluşturduğu çok kararlı olmayan Ni(OH)_2 pasivizasyon tabakası oluşumuna bağlı olduğu öne sürülebilir. (El-Sayed, 2011; Hammami, 2009) Özellikle 25mA ve 15mA depolanan filmlerde pasif tabakanın kırıldığı görülebilmektedir. Elde edilen XRD sonuçları üretilen ZnNi filmlerde baskın olarak $\gamma\text{-Zn}_{21}\text{Ni}_5$ fazında depolandığı görülmüştü. Literatürden de daha sıkı yapıdaki tek fazlı yapıların özellikle %13-20 oranında nikel içeren $\gamma\text{-Zn}_{21}\text{Ni}_5$ fazında depolananan ZnNi alaşımlarının daha iyi korozyon koruyucu özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. (Conde ve ark., 2011; Tsybulskaya ve ark., 2008)

Tablo 4.4 Çelik üzerine 10 mA, 15 mA, 20 mA, 25 mA, 30mA akımlarda kaplanmış ZnNi alaşımlarına ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş korozyon verileri

Çelik/ZnNi	E_{cor} (mV)	I_{corr} (μ A)	Corrate(mmpy)
30mA	-715	7,7560E-06	3,3520E-02
25mA	-746	9,4820E-06	3,8650E-02
20mA	-826	1,7171E-05	4,5960E-02
15mA	-877	3,7980E-05	7,5820E-02
10mA	-945	4,4869E-05	8,9530E-02

4.9.2.2 Çelik/PANİ sistemi için polarizasyon testleri



Şekil 4.30 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda kaplanmış PANİ filmlerine ait Tafel eğrileri

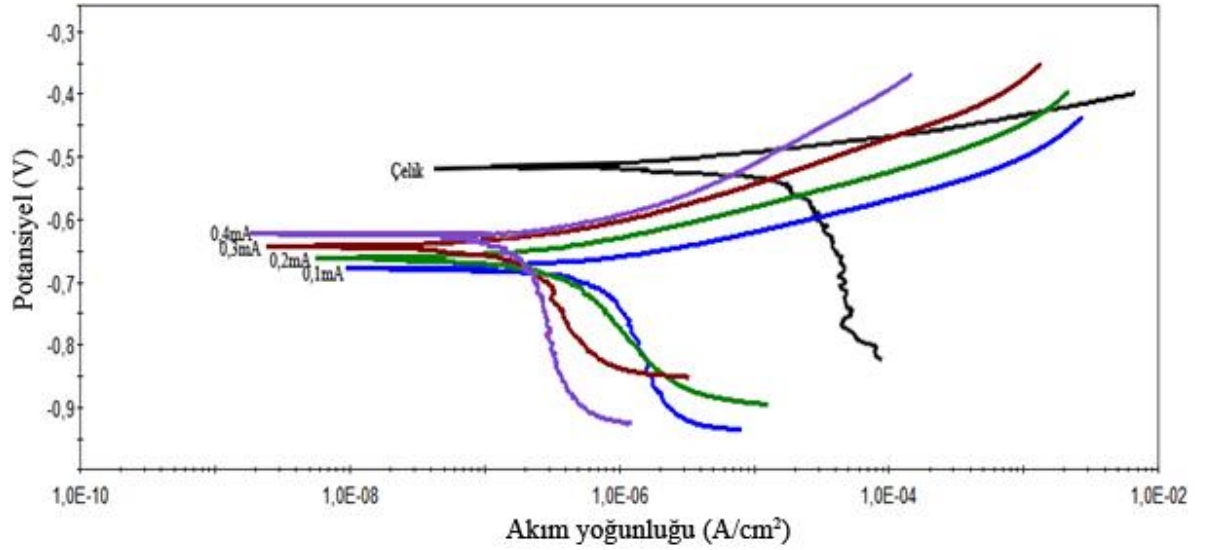
Şekil 4.30'dan, Bütün kaplamaların korozyon potansiyellerinin çelikten daha negatif değerlere sahip olması PANİ'nin çelikte yaklaşık aynı iletkenlik değerlerine ulaşmasından dolayı gerçekleşmiştir. Bu da bize anilinin Emerald fazının ağırlıkta olduğunu göstermektedir. Emerald fazı ise tuz (Emeraldine salt) ve baz (Emeraldine Base) şeklinde birbirine kolaylıkla dönüşebilen iki formda polimerize olmuş anilindir. Kaplama akım yoğunluğu arttıkça korozyon potansiyeli daha pozitif değerlere doğru kaymıştır. Bununla beraber korozyon akım yoğunluğu düşmüştür. Ayrıca akım yoğunluğunun artışıyla metal çözülmesine tekabül eden eğrinin anodik tarafının akım yoğunluğu da bariz düşüş

gerçekleşmiştir. En iyi anodik korumayı 0,4mA akımda depolanan PANİ kaplamanın sağladığı görülmektedir.

Tablo 4.5 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda kaplanmış PANİ filmlerine ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş korozyon verileri

Çelik/PANİ	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μ A)	Corr rate(mmpy)
0,1 mA	-735	6,8610E-05	7,8850E-02
0,2 mA	-692	5,6362E-05	7,6520E-02
0,3 mA	-668	2,3830E-05	5,7720E-02
0,4 mA	-650	9,2280E-06	4,0930E-02

4.9.2.3 Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için polarizasyon testleri



Şekil 4.31 çelik üzerine 30mA'de kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA'de PANİ kaplanarak elde edilmiş çok katmanlı filmlere ait tafel eğrileri

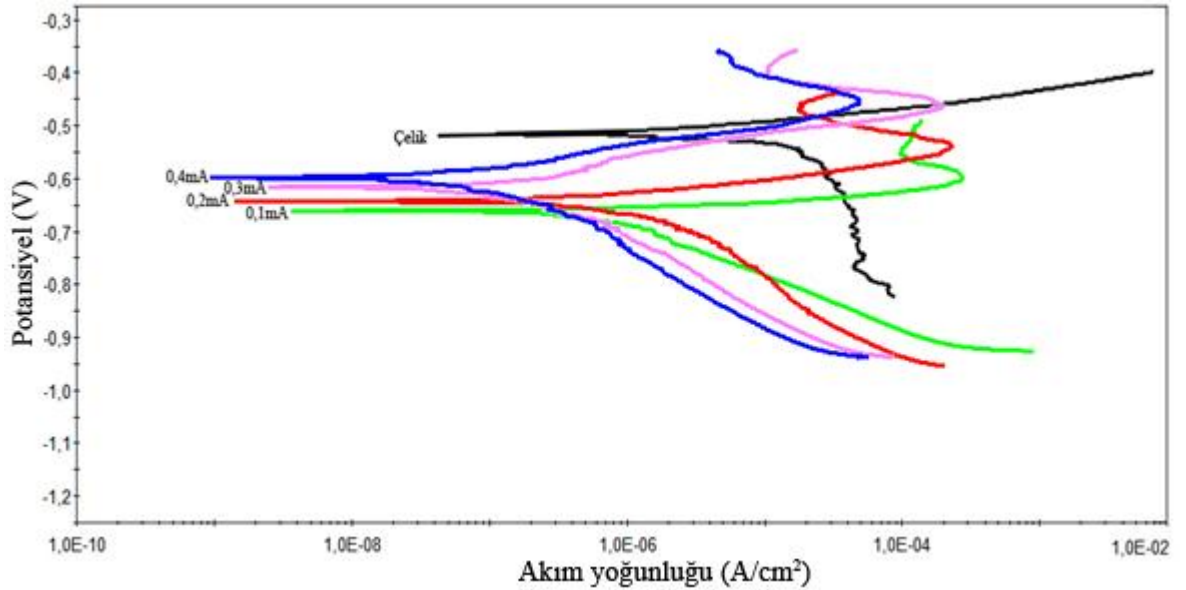
Şekil 4.31'den Bütün kaplamaların korozyon potansiyellerinin çelik/ZnNi sisteminden daha pozitif değerlere çelikten ise daha negatif değerlere sahip olduğu görünmektedir. Çelik/ZnNi sisteminin üzerini PANİ ile kaplamak sistemin korozyon potansiyelini daha anodik değerlere doğru çekmiştir. Çelik/ZnNi sisteminin üzerine kaplanan PANİ filmlerin depolanma akımları arttıkça tıpkı Çelik/PANİ sisteminde olduğu gibi korozyon potansiyelleri daha anodik değerlere kaymış, metal çözülmesine tekabül eden eğrinin anodik tarafının akım yoğunluğu düşmüş, yani daha iyi bir korozyon koruması

sağlanmıştır. Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için en iyi korozyon korumasını 0,4mA'de kaplanmış filmin sağladığı görülmüştür.

Tablo 4.6 Çelik üzerine 30mA akımda kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA de kaplanmış PANİ filmlere ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için korozyon verileri

Çelik/ZnNi/PANİ	Ecorr (mV)	Icorr (A)	Corr rate(mmpy)
0,1 mA	-689	8,732 E-7	9,0350 E-03
0,2 mA	-658	8,137 E-7	8,4950 E-03
0,3 mA	-651	6,543 E-7	6,2300 E-03
0,4 mA	-622	5,165 E-7	5,6500 E-03

4.9.2.4 Çelik/PANİ/ZnNi sistemi için polarizasyon testleri



Şekil 4.32 Çelik üzerine 0,1mA ,L 0,2mA, M 0,3mA, N 0,4mA'de kaplanmış PANİ filmler üzerine 30mA'de ZnNi kaplanarak elde edilmiş çok katmanlı filmlere ait tafel eğrileri

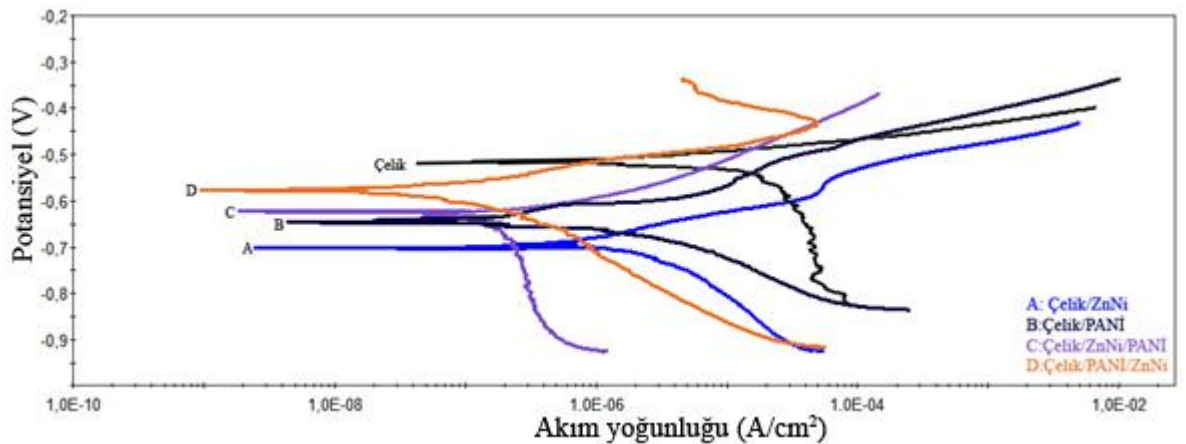
Şekil 4.32'den, Bütün kaplamaların korozyon potansiyellerinin çelik/ZnNi sisteminden daha pozitif değerlere çelikten ise daha negatif değerlere sahip olduğu görülmektedir. Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin korozyon potansiye aynı akım yoğunluklarında elde edilmiş Çelik/ZnNi/PANİ filmlere göre ise daha anodik değerlere kaymıştır. Bunun nedeni PANİ filmdeki porların ZnNi taneleri tarafından kapatılarak filmin katalitik etkisinin artması olarak düşünülebilir. Porların ZnNi taneleri tarafından

kapatılmasıyla filmin bariyer etkisi artmıştır, bunu korozyon potansiyelinin daha anodik değerlere kaymasından yola çıkarak düşünebiliriz. Ayrıca korozyon potansiyellerinin yanında korozyon akım yoğunlukları da Çelik/ZnNi/PANİ filmlere göre daha düşük olması nedeniyle Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin daha iyi bir korozyon performansına sahip olduğu söylenilebilir.

Tüm sistemlerin bir karşılaştırılmasının yapıldığı aşağıdaki şekil 4.33'den, sırasıyla en iyi korozyon korumasına sahip olan sistemin Çelik/PANİ/ZnNi olduğu, sonrasında Çelik/ZnNi/PANİ sonrasında Çelik/PANİ en son olarak ise Çelik/ZnNi sisteminin geldiği görülecektir. Çalışmalarımızda elde ettiğimiz sonuçlar trend olarak literatürde önce yapılan çalışmalara uygunluk göstermektedir (Chaudhari, 2010, Kumar, 2008).

Tablo 4.7 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA de kaplanmış PANİ filmlerin üzerine 30mA'de ZnNi kaplanılarak elde edilen ait Tafel ekspolarasyon metoduyla elde edilmiş Çelik/PANİ/ZnNi sistemlerinin korozyon verileri

Çelik/PANİ/ZnNi	Ecorr (mV)	Icorr (A)	Corr rate(mmpy)
0,1 mA	-675	5,784 E-7	7,1480E-03
0,2 mA	-642	5,156 E-7	7,0480E-03
0,3 mA	-628	3,362 E-7	5,3300E-03
0,4 mA	-595	1,295 E-7	3,4300E-03

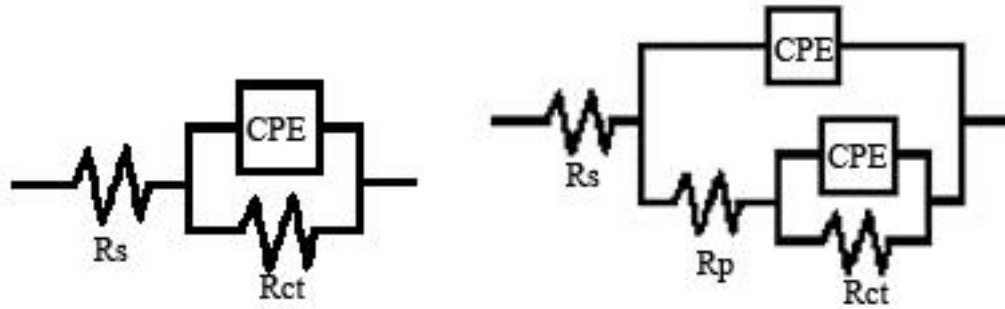


Şekil 4.33 Çelik/ZnNi, Çelik/PANİ, Çelik/ZnNi/PANİ, Çelik/PANİ/ZnNi sistemleri arasından en iyi korozyon performansını gösteren filmlere ait Tafel eğrileri

Anilinin korozyon koruma mekanizmasında temelde Emerald tuzu formunun etkili olduğu bilinmektedir. Bilindiği gibi anilinin emerald bazı ve emerald tuzu arası geçiş protonizasyon yoluyla kolaylıkla gerçekleşebilmektedir. Bu olay asidik ortamda hidrojenle de gerçekleşebilir. (Krivka, 1996). Biz de çalışmalarımızda Yüksek akım yoğunluklarında elde edilen PANİ filmlerin daha iyi korozyon korumasına sahip olduğunu gördük, bunun nedeni yüksek anodik akımlarda elektrot yüzeyinden daha fazla Fe^{+2} iyonu salınarak FeO oluşumunu desteklediği ve bu oluşum esnasında H^+ iyonu çıkışı gerçekleştiği, çıkan bu H^+ iyonlarının ise baz formdaki emerald'ı tuz formdaki emeraldta protonize ettiği düşünülebilir (Bernard, 1999, Lu, 2011). Aynı durum çinko ve nikel salınımına bağlı olarak da gerçekleşebilir. Ayrıca genel çerçeveye baktığımızda sentezlediğimiz polimerlerin genelde Emerald fazında gerçekleştiğini de korozyon potansiyellerinin negatif tarafta çıkmasından dolayı söyleyebiliriz.

4.10 Elektrokimyasal Empedans Testleri

Kaplamaların korozyon performanslarını değerlendirmek için Elektrokimyasal empedans testleri küttelece %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s açık devrede bekletildikten sonra 100kHz ile 0,1Hz frekans aralığında 10mV sinyal genliğinde gerçekleştirildi. Testler sonucunda Nyquist ve Bode grafikleri elde edildi, elde edilen veriler aşağıda şekli verilen 2 farklı eşdeğer devreye Zsimpwin 3.22 programı yardımıyla fitlenerek, korozyon performansıyla alakalı değerlendirme yapabileceğimiz, eşdeğer devre elemanlarının değerleri elde edildi.



Şekil 4.34 Empedans sonuçlarının fitlenildiği eşdeğer devre modelleri

Korozyon olayı çok kapsamlı ve girift bir konu olarak karşımıza çıkmakta, empedans verileri özellikle uzun vade maruziyet testleriyle, korozyon bilimcilere kaplamaların korozyon koruma mekanizması ve uzun vade dayanımı hakkında bize faydalı bilgiler vermektedir. Empedans testlerinden elde edilen verilerin kabaca değerlendirilmesi gerekirse etkin korozyon dayanımı yüksek yük transfer direnci (R_{ct}), düşük sabit faz elemanı (CPE) değerleriyle orantılıdır ve sıkı sıkıya bağlantılıdır. CPE ideal olmayan yani sızdıran bir kapasitör olarak değerlendirilebilir. Büyük ilmekteki CPE filme ait kapasitansı, küçük ilmekteki CPE ise porların altındaki çift katmana ait kapasitansı temsil etmektedir.

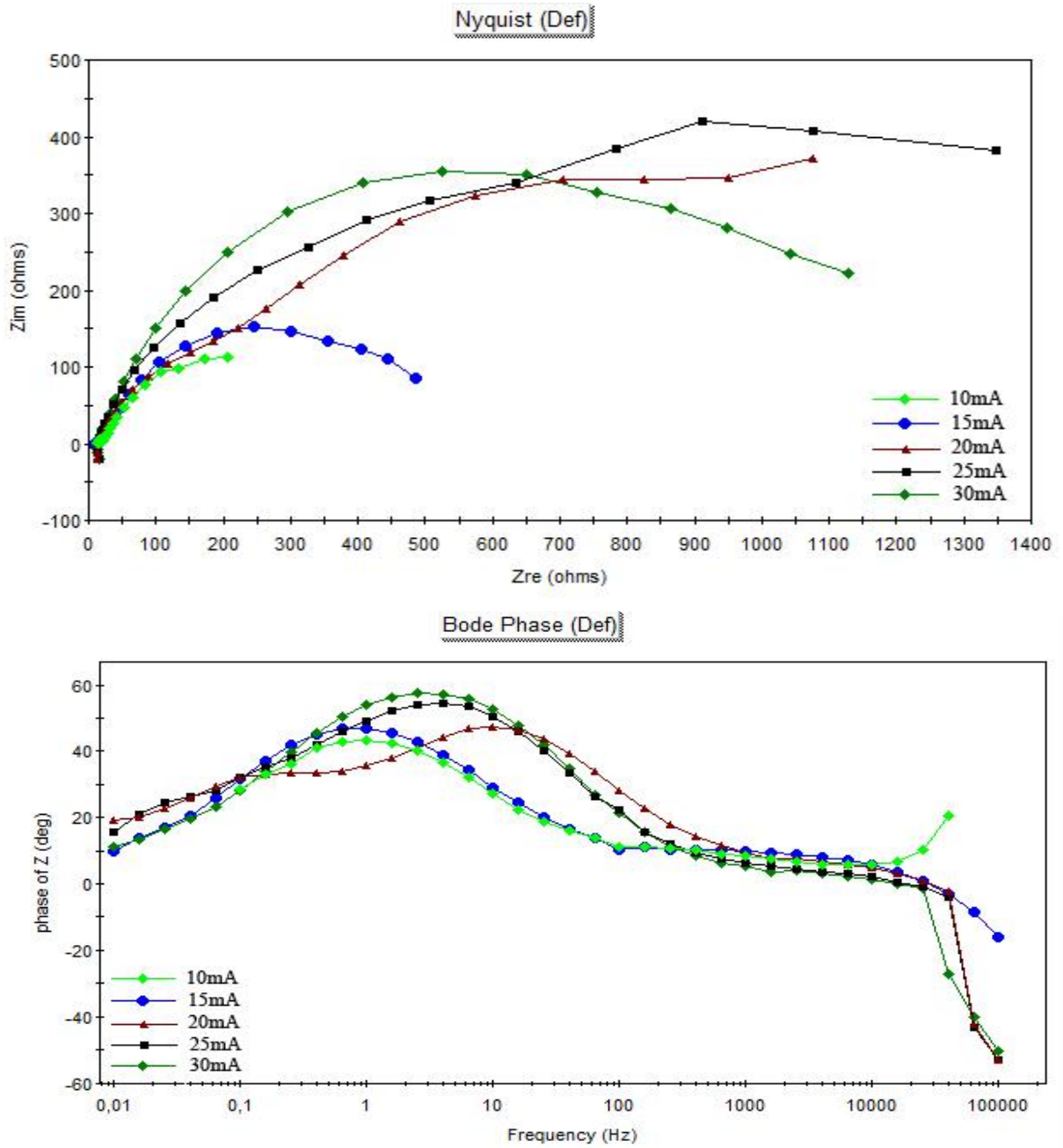
CPE için;

$$Z(CPE) = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n}$$

yazılabilir. Y_0^{-1} sabit faz elemanı sabiti, $j^2 = -1$ imajinerlik katsayısı, ω frekans, n ise CPE üssünü göstermektedir. CPE herhangi bir devre elemanını temsil edebilir. $n=0$ için direnci (R), $n=1$ için kapasitörü (C), $n=-1$ için indüktörü (L) ve $n=0,5$ için wargburg empedansını temsil edebilir (F. Mansfeld, Corrosion 37 (1981) 301).

R_s ise korozyon testinin gerçekleştirildiği elektrolitik çözeltiye ait direnci simgeler. Korozyona karşı direnç olarak değerlendirebileceğimiz polarizasyon direnci (R_{pol}) $R_{pol} = R_{ct} + R_p$ (Chaudhari ve Patil, 2011) olarak ifade edilebilir. Burada por direncini simgeleyen (R_p), kaplamadaki porların korozi ortamı geçirme direncini ifade eder. Polarizasyon direnci ne kadar büyükse kaplamanın korozyon direnci de o derece büyüktür denilebilir. Polarizasyon direncinin büyüklüğü de Nyquist grafiğinde elde edilen yarım çemberin çapının büyüklüğü olarak ifade edilebilir.

4.10.1 Çelik/ZnNi sistemi için elektrokimyasal empedans testleri



Şekil 4.35 Çelik üzerine 10, 15, 20, 25, 30mA akımlarda depolanmış ZnNi filmleri için elde edilen Nyquist ve Bode grafikleri

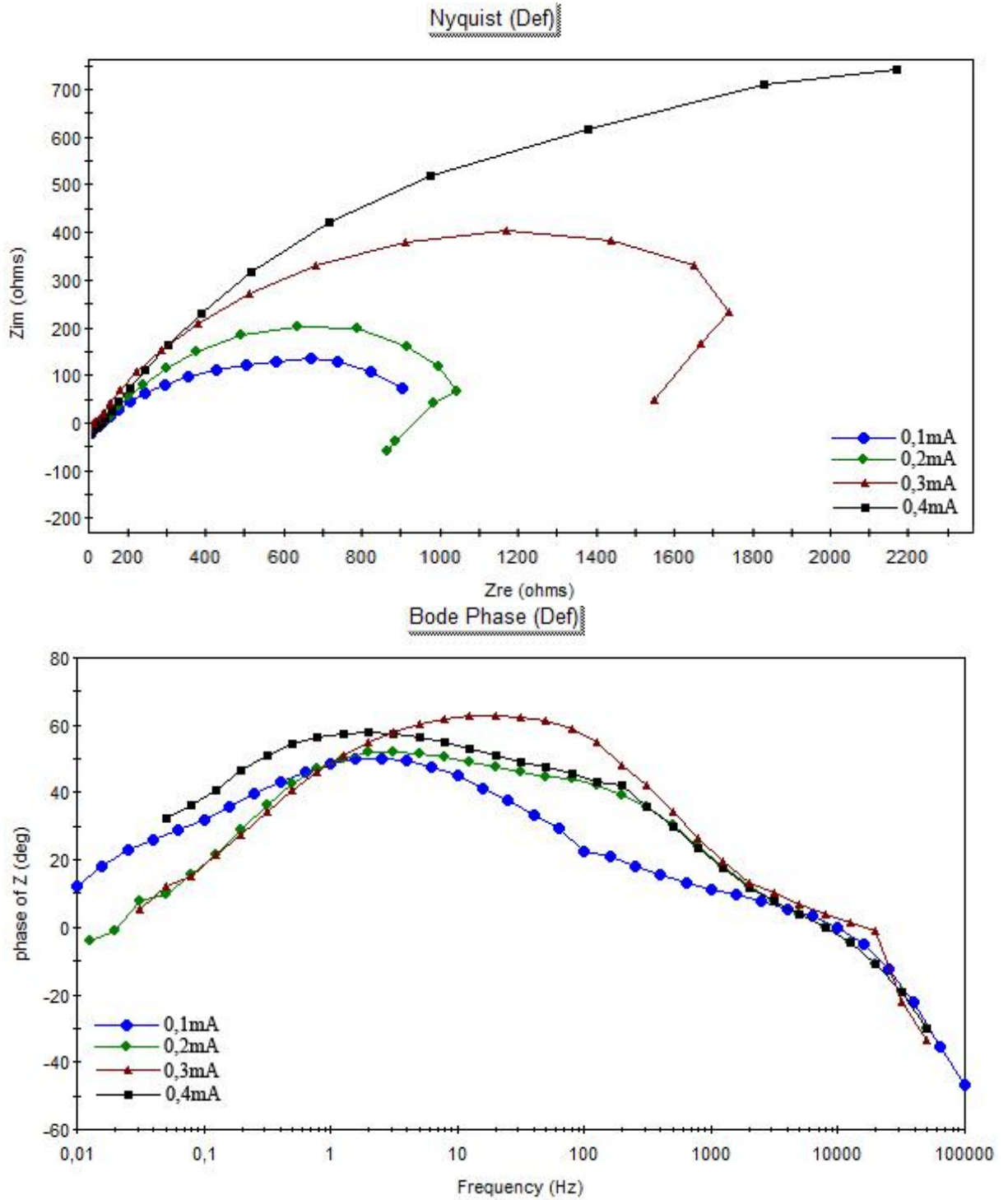
Tablo 4.8 Çelik üzerine 10, 15, 20, 25, 30mA akımlarda depolanmış ZnNi filmleri için eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler

kaplama	R_{ct}	Y_0	n
10mA	586,4	0,004077	0,5876
15mA	631,2	0,001347	0,6135
20mA	1125,7	0,001342	0,7151
25mA	1300,6	0,000942	0,7796
30mA	1465,8	0,003541	0,6166

Şekil 4.35’de Çelik üzerine 10, 15, 20, 25, 30mA akımlarla kaplanmış ZnNi filmler için kütlece %3,5’luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s açık devrede bekletildikten sonra 100kHz ile 0,1Hz frekans aralığında 10mV sinyal genliğinde gerçekleştirilmiş empedans testlerine ait, nyquist ve Bode (faz) grafikleri verilmiştir. Bütün numuneler için nyquist eğrileri bastırılmış yarım çember şekline yakın olarak ortaya çıkmıştır. Bu yarım çember bileşik korozyon sürecine atfedilebilir. Ve çapı R_{ct} değeri olarak kabul edilebilir. Ayrıca bode grafiğinden orta frekans bölgesinde faz açısının bütün numuneler için arttığı ve düşük frekans bölgesinde keskin bir düşüş sergilediği görülmektedir. Bu ise kaplamanın kapasitif etkisini göstermektedir. 10 ve 15mA’de depolanan filmlerin faz açısı yükselişi daha düşük frekanslarda gözlemlenebilmiştir ve daha kısa bir frekans aralığında faz açısı maksimumlarda değer almıştır. Zaten bu iki kaplamanın faz açısının maksimumunun diğer kaplamalarınkine nazaran 20^0 civarı daha düşük olduğu görülmüştür, bu kaplamaların kapasitif etkisinin olduğunu yani bariyer etkisinin düşük olduğunu göstermektedir. Bode garfiğinde en yüksek faz açısına 30mA’de depolanan kaplamanın ulaştığı ve diğerlerinden daha geniş bir frekans aralığında maksimum değerinde seyrettiği gözlemlenmiştir. 10mA hariç diğer numunelerde görülen yüksek frekanslardaki negatif faz açısı indüktif bir karaktere işaret etmektedir, bu ise ZnNi/elektrolit yüzeyindeki hidroliz reaksiyonlarına atfedilebilir. Bu olay genelde düşük frekans bölgesinde gözlemlenir ve nyquist eğrilerinde ciddi şekil değişiklikleriyle gözlemlenirken bizim testlerimizde sadece yüksek frekans bölgesinde gözlemlendi ve çalışmada incelenen numunelerin korozyonu yük transferi kontrolünde gerçekleştiğinden, empedansta sadece yüksek frekans bölgesinde ihmal edilebilecek değişikliklere neden oldu. Diğer numunelerin aksine Nyquist eğrilerinde küçük doğrusallıklar gözlemlenen 20 ve 25mA’de depolanan numunelerin bode grafiklerine

bakılırsa alçak frekans bölgesinde daha yüksek faz açısı değerleri göstermiştir. Bu da bu kaplamalarda kısmen difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Nyquist eğrilerinde gözlemlenen yarım çemberlerin çapları göz önüne alındığında (idealite gösterdikleri ilk kısımları değerlendirildiğinde) en iyi korumayı 30mA'de depolanan numunenin gösterdiği görülecektir. Bu veriler serbest korozyon potansiyeli ölçümlerini ve potansiyodinamik polarizasyon testlerini destekler niteliktedir.

4.10.2 Çelik/PANİ sistemi için elektrokimyasal empedans testleri



Şekil 4.36 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda depolanmış PANİ filmleri için elde edilen Nyquist ve Bode grafikleri

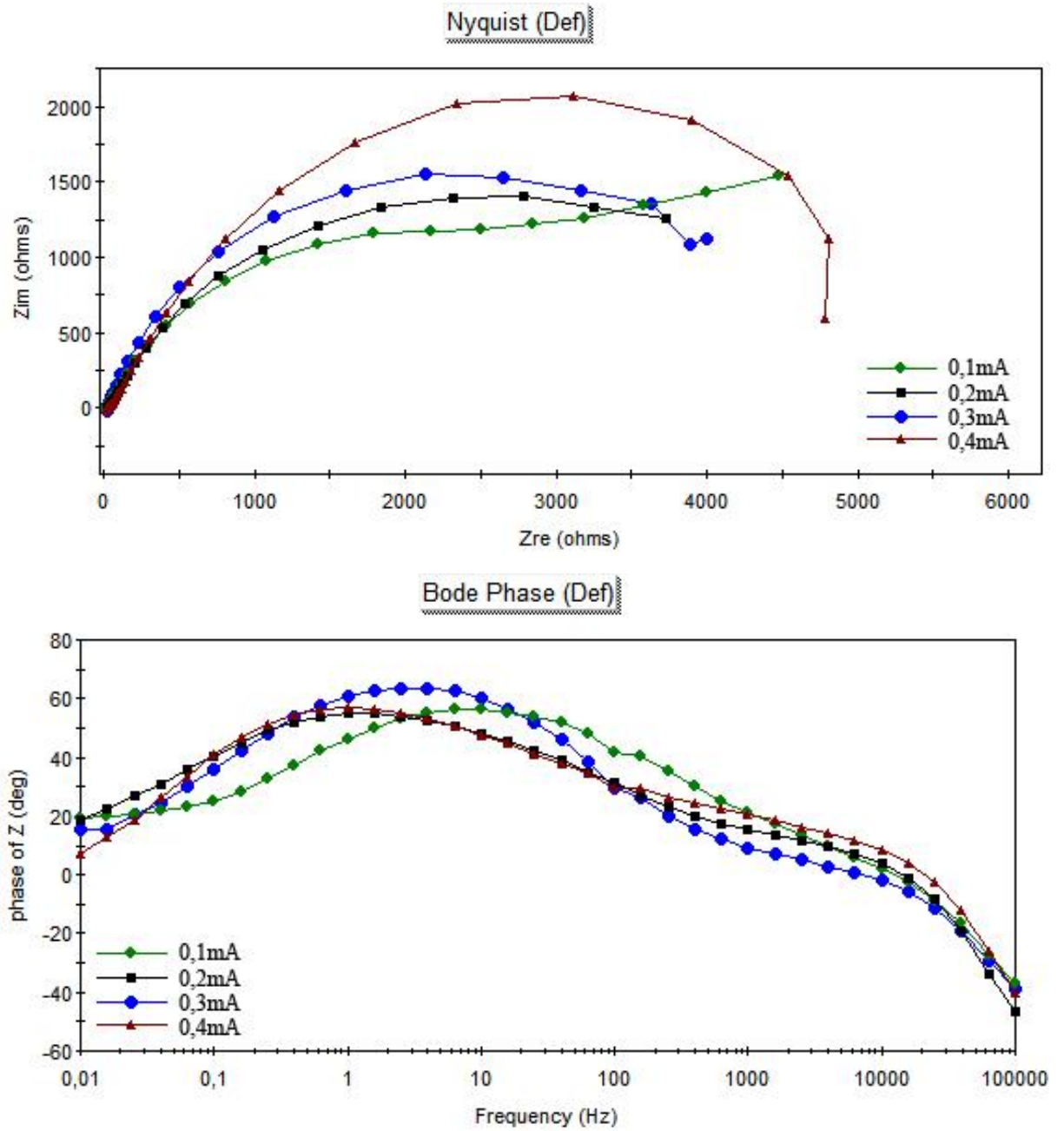
Tablo 4.9 Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarda depolanmış PANİ filmleri için eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler

kaplama	R_{ct}	Y_0	n
0,1mA	1148,3	0,009791	0,6546
0,2mA	1195,6	0,0001807	0,7661
0,3mA	2210,2	0,0003197	0,6915
0,4mA	2640,4	0,0001334	0,6957

Şekil 4.36’da Çelik üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarla kaplanmış PANİ filmler için kütlece %3,5’luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s açık devrede bekletildikten sonra 100kHz ile 0,1Hz frekans aralığında 10mV sinyal genliğinde gerçekleştirilmiş empedans testlerine ait, nyquist ve Bode (faz) grafikleri verilmiştir. Bütün numuneler için nyquist eğrileri bastırılmış yarım çember şekline yakın olarak ortaya çıkmıştır. Bu yarım çember bileşik korozyon sürecine atfedilebilir. Ve çapı R_{ct} değeri olarak kabul edilebilir. Ayrıca bode grafiğinden orta frekans bölgesinde faz açısının bütün numuneler için arttığı ve düşük frekans bölgesinde keskin bir düşüş sergilediği görülmektedir. Bu ise kaplamanın kapasitif etkisini göstermektedir. 0,1mA’de depolanan numunenin faz açısında artış daha düşük frekans bölgesinde gerçekleşmiştir ve maksimum değerinde daha dar bir frekans aralığında seyretmiştir. Zaten bu kaplamanın faz açısının maksimumunun diğer kaplamalarına nazaran düşük olduğu görülmüştür, bu kaplamaların kapasitif etkisinin az olduğunu yani bariyer etkisinin düşük olduğunu göstermektedir. Bode garfiğinde en yüksek faz açısına 0,3mA’de depolanan kaplamanın ulaştığı gözlemlenmiştir ancak 0,4mA’de depolanan PANİ filmin faz açısının daha geniş bir frekans aralığında maksimum değerinde seyrettiği gözlemlenmiştir. Bütün numunelerde görülen yüksek frekanslardaki negatif faz açısı indüktif bir karaktere işaret etmektedir, bu ise PANİ/elektrolit ara yüzeyindeki hidroliz reaksiyonlarına atfedilebilir. Bu olay genelde düşük frekans bölgesinde gözlemlenir ve nyquist eğrilerinde ciddi şekil değişiklikleriyle gözlemlenirken bizim testlerimizde sadece yüksek frekans bölgesinde gözlemlendi ve çalışmada incelenen numunelerin korozyonu yük transferi kontrolünde gerçekleştiğinden, empedansta sadece yüksek frekans bölgesinde ihmal edilebilecek değişikliklere neden oldu. Ayrıca diğer numunelerin aksine Nyquist eğrilerinde küçük doğrusalıklar gözlemlenmiştir 0,3mA’de depolanan numuneye göre daha az basıktır bu sabit faz elemanının daha yüksek değerde olduğunu göstermektedir. Ayrıca

aynı numunenin bode grafiğine bakılırsa alçak frekans bölgesinde daha yüksek faz açısı değerleri göstermiştir. Bu da bu kaplamalarda kısmen difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Nyquist eğrilerinde gözlemlenen yarım çemberlerin çapları göz önüne alındığında (idealite gösterdikleri ilk kısımları değerlendirildiğinde) en iyi korumayı 0,4mA'de depolanan numunenin gösterdiği görülecektir. Bu veriler serbest korozyon potansiyeli ölçümlerini ve potansiyodinamik polarizasyon testlerini destekler niteliktedir. 0,4mA'de depolanan numunenin CPE değeri daha yüksek olsa da diğer numunelere göre daha iyi korozyon performansı göstermesinin nedeni olarak R_{ct} değerinin yüksek olmasına bağlayabiliriz.

4.10.3 Çelik/ZnNi/PANİ sistemi için elektrokimyasal empedans testleri



Şekil 4.37 Çelik üzerine 30mA'de kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA'de PANİ kaplanarak elde edilmiş çok katmanlı filmlere ait Nyquist ve Bode grafikleri

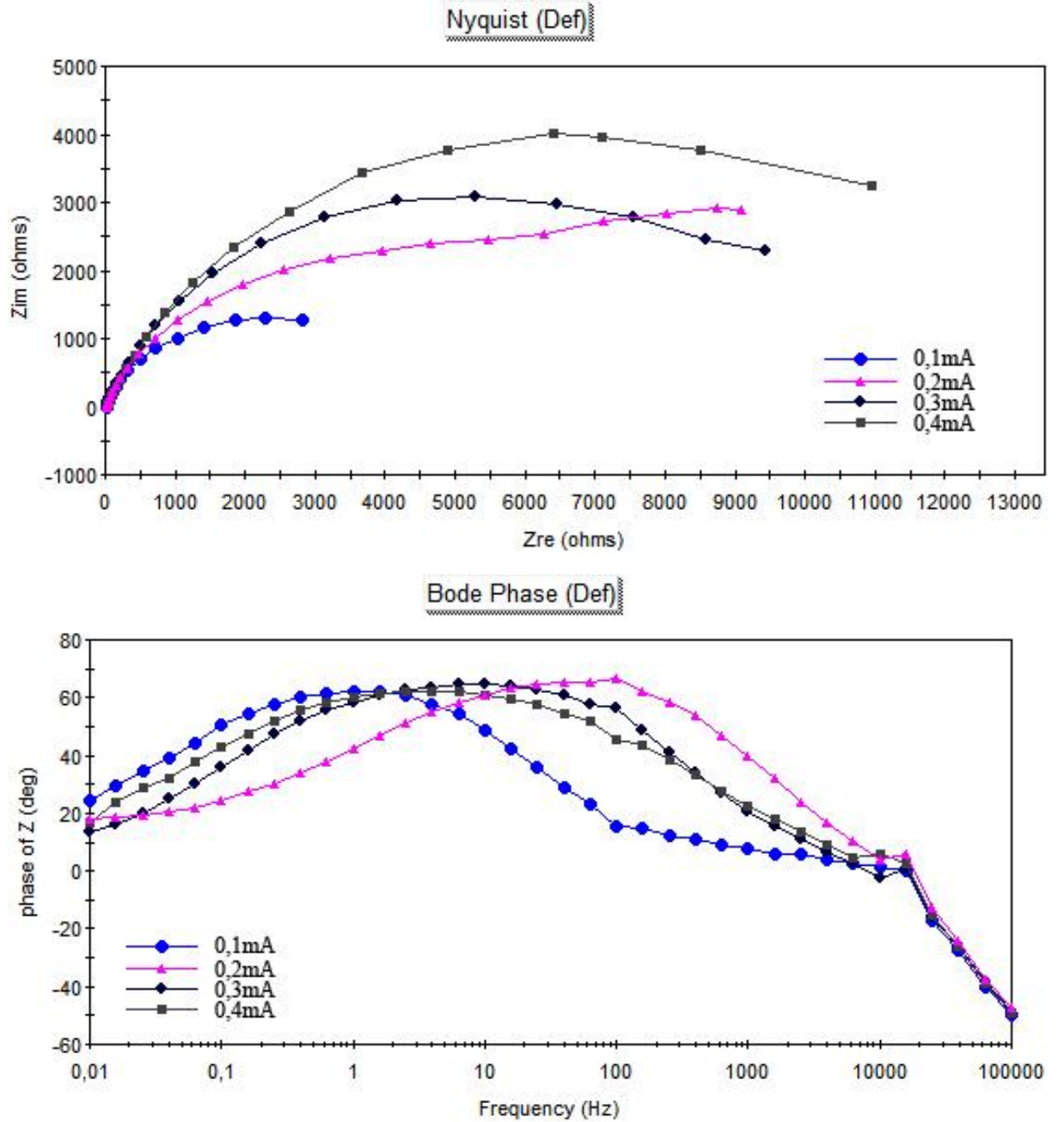
Tablo 4.10 Çelik üzerine 30mA’de kaplanmış ZnNi filmler üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA’de PANİ kaplanarak elde edilmiş filmlerden eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler

kaplama	R_{ct}	Y_0	n
0,1mA	4440	0,0003337	0,7862
0,2mA	4564	0,0002214	0,6883
0,3mA	5152	0,0003197	0,7211
0,4mA	5942	0,0002954	0,6957

Şekil 4.37’da Çelik üzerine 30mA’de kaplanmış ZnNi üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarla kaplanmış PANİ filmler için kütlece %3,5’luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s açık devrede bekletildikten sonra 100kHz ile 0,1Hz frekans aralığında 10mV sinyal genliğinde gerçekleştirilmiş empedans testlerine ait, nyquist ve Bode (faz) grafikleri verilmiştir. Bütün numuneler için nyquist eğrileri bastırılmış biri yüksek frekans bölgesinde çözünürlüğü çok iyi olmayan, diğeri ise orta ve düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki yarım çember şekline yakın olarak ortaya çıkmıştır. Birinci çember polimere ait porların altındaki metal korozyonuna ait por direncini temsil etmektedir, ama diğeri yarım çembere göre 100 kat daha küçük çapa sahip olduğu için dikkate alınmamıştır, sadece uygun modele fitlerken kullanılmıştır. Birinci çembere nazaran çok daha büyük çaplı olan ikinci yarım çember 2 filme de ait bileşik korozyon sürecine atfedilebilir. Ve çapı R_{ct} değeri olarak kabul edilebilir. Ayrıca bode grafiğinden orta frekans bölgesinde faz açısının bütün numuneler için arttığı ve düşük frekans bölgesinde keskin bir düşüş sergilediği görülmektedir. Bu ise kaplamanın kapasitif etkisini göstermektedir. 0,3mA’de depolanan numunenin faz açısında artış daha düşük frekans bölgesinde gerçekleşmiştir ve maksimum değerinde daha dar bir frekans aralığında seyretmiştir. Zaten bu kaplamanın faz açısının maksimumunun diğeri kaplamalarınkine nazaran yüksek olduğu görülmüştür, bu kaplamaların kapasitif etkisinin diğeri numunelere göre daha fazla olduğunu yani bariyer etkisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bode garfiğinde en düşük faz açısına 0,2mA’de depolanan kaplamaya ait olduğu gözlemlenmiştir fit verilerine bakılırsa en yüksek CPE değerine sahip olan numunenin de bu numune olduğu yani en düşük kapasitans özelliğine sahip numunenin de bu numune olduğu anlaşılabacaktır. Bütün numunelerde görülen yüksek frekanslardaki negatif faz açısı indüktif bir karaktere işaret

etmektedir, bu ise PANİ/elektrolit ara yüzeyindeki hidroliz reaksiyonlarına atfedilebilir. Bu olay genelde düşük frekans bölgesinde gözlemlenir ve nyquist eğrilerinde ciddi şekil değişiklikleriyle gözlemlenirken bizim testlerimizde sadece yüksek frekans bölgesinde gözlemlendi ve çalışmada incelenen numunelerin korozyonu yük transferi kontrolünde gerçekleştiğinden, empedansta sadece yüksek frekans bölgesinde ihmal edilebilecek değişikliklere neden oldu. Ayrıca 0,1mA’de depolanan numunede düşük frekans bölgesinde diğer numunelerin aksine nyquist eğrisinde küçük doğrusallık gözlemlenmiştir bu ise nispeten az bir difüzyon gerçekleştiğine atfedilebilir. Ayrıca aynı numunenin bode grafiğine bakılırsa maksimum faz açısı değerine diğer numunelere göre daha yüksek frekanslarda çıktığı görülecektir. Bu ise ilgili numunenin kapasitif özelliğinin daha düşük olduğunu, yük sızdırmasının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Nyquist eğrilerinde gözlemlenen yarım çemberlerin çapları göz önüne alındığında (idealite gösterdikleri ilk kısımları değerlendirildiğinde) en iyi korumayı 0,4mA’de depolanan numunenin gösterdiği görülecektir. Bu veriler serbest korozyon potansiyeli ölçümlerini ve potansiyodinamik polarizasyon testlerini destekler niteliktedir. 0,4mA’de depolanan numunenin CPE değeri nispeten 0,1 ve 0,3mA’de depolanan filmlere göre daha yüksek olsa da diğer numunelere göre daha iyi korozyon performansı göstermesinin nedeni olarak R_{ct} değerinin yüksek olmasına bağlayabiliriz.

4.10.4 Çelik/PANİ /ZnNi sistemi için elektrokimyasal empedans testleri



Şekil 4.38 Çelik üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA'de PANİ kaplanmış filmler üzerine 30mA'de ZnNi kaplanarak elde edilmiş filmlere ait Nyquist ve Bode grafikleri

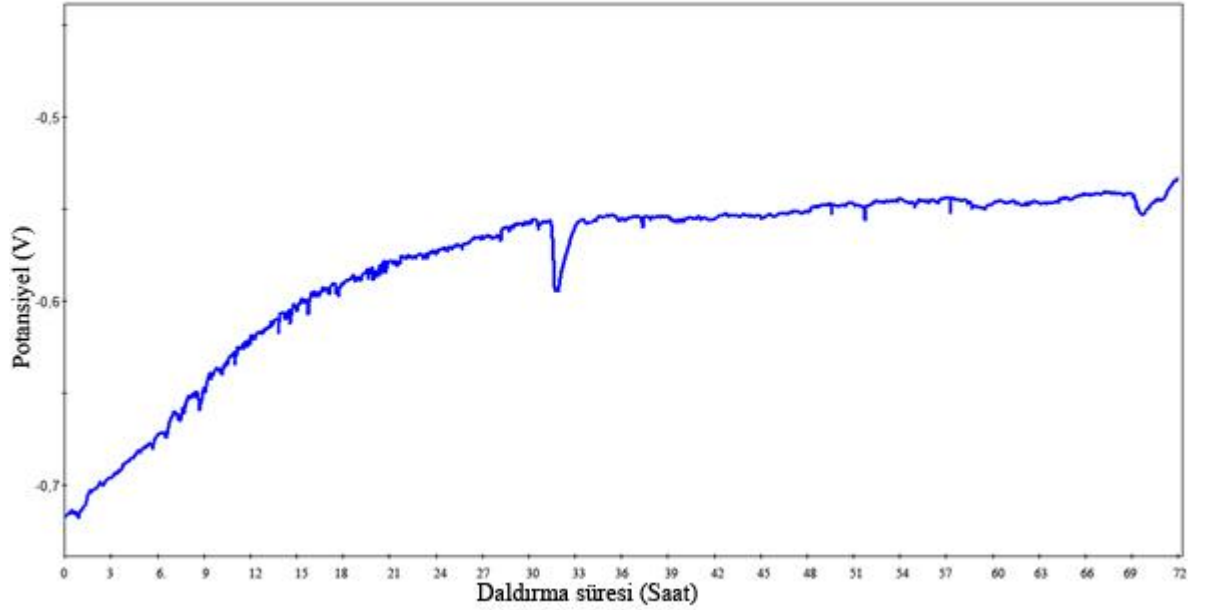
Şekil 4.38'de Çelik üzerine 30mA'de kaplanmış ZnNi üzerine 0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA akımlarla kaplanmış PANİ filmler için kütlece %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 3000s açık devrede bekletildikten sonra 100kHz ile 0,1Hz frekans aralığında 10mV sinyal genliğinde gerçekleştirilmiş empedans testlerine ait, nyquist ve Bode (faz) grafikleri verilmiştir. Bütün numuneler için nyquist eğrileri bastırılmış biri yüksek frekans

bölgesinde çözünürlüğü çok iyi olmayan, diğeri ise orta ve düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki yarım çember şekline yakın olarak ortaya çıkmıştır. Birinci çember PANİ/ZnNi ara yüzeyindeki metal korozyonunu temsil etmektedir, ama diğeri yarım çembere göre 100 kat daha küçük çapa sahip olduğu için dikkate alınmamıştır, sadece uygun modele fitlerken kullanılmıştır. Birinci çembere nazaran çok daha büyük çaplı olan ikinci yarım çember 2 filme de ait bileşik korozyon sürecine atfedilebilir. Ve çapı R_{ct} değeri olarak kabul edilebilir. Ayrıca bode grafiğinden 0,3 ve 0,4mA'de depolanan numuneler için orta frekans bölgesinde faz açısının arttığı ve düşük frekans bölgesinde keskin bir düşüş sergilediği görülmektedir. Bu ise kaplamanın kapasitif etkisini göstermektedir. 0,2mA'de depolanan numunenin faz açısında artış daha düşük frekans bölgesinde gerçekleşmiştir ve maksimum değerinde daha dar bir frekans aralığında seyretmiştir. Zaten bu kaplamanın faz açısının maksimumunun diğeri kaplamalarınkine nazaran yüksek olduğu görülmüştür, bu kaplamaların kapasitif etkisinin diğeri numunelere göre daha fazla olduğunu yani bariyer etkisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bode garfiğinde en düşük faz açısının 0,4mA'de depolanan kaplamaya ait olduğu gözlemlenmiştir fit verilerine bakılırsa en yüksek CPE değerine sahip olan numunenin de bu numune olduğu yani en düşük kapasitans özelliğine sahip numunenin de bu numune olduğu anlaşılacaktır. Ayrıca 0,2mA'de depolanan numunede düşük frekans bölgesinde diğeri numunelerin aksine nyquist eğrisinde küçük doğrusallık gözlemlenmiştir bu ise nispeten az bir difüzyon gerçekleştiğine atfedilebilir. Ayrıca aynı numunenin bode grafiğine bakılırsa maksimum faz açısı değerine diğeri numunelere göre daha yüksek frekanslarda çıktığı görülecektir. Bu ise ilgili numunenin kapasitif özelliğinin daha düşük olduğunu, yük sızdırmasının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Nyquist eğrilerinde gözlemlenen yarım çemberlerin çapları göz önüne alındığında (idealite gösterdikleri ilk kısımları değerlendirildiğinde) en iyi korumayı 0,4mA'de depolanan numunenin gösterdiği görülecektir. Bu veriler serbest korozyon potansiyeli ölçümlerini ve potansiyodinamik polarizasyon testlerini destekler niteliktedir. 0,4mA'de depolanan numunenin CPE değeri nispeten 0,1 ve 0,3mA'de depolanan filmlere göre daha yüksek olsa da diğeri numunelere göre daha iyi korozyon performansı göstermesinin nedeni olarak R_{ct} değerinin yüksek olmasına bağlayabiliriz.

Tablo 4.11 Çelik üzerine 0,1mA, 0,2mA, 0,3mA, 0,4mA’de PANİ kaplanmış filmler üzerine 30mA’de ZnNi kaplanarak elde edilmiş filmlerden eşdeğer devre analizi programı yardımıyla yapılan fitleme sonucu elde edilen veriler

kaplama	R_{ct}	Y_0	n
0,1mA	5430	0,0009291	0,7022
0,2mA	1,072E4	0,0001594	0,6598
0,3mA	1,346E4	0,0002088	0,6858
0,4mA	1,508E4	1,589E-5	0,9499

4.11 Uzun Süreli Daldırma Testleri

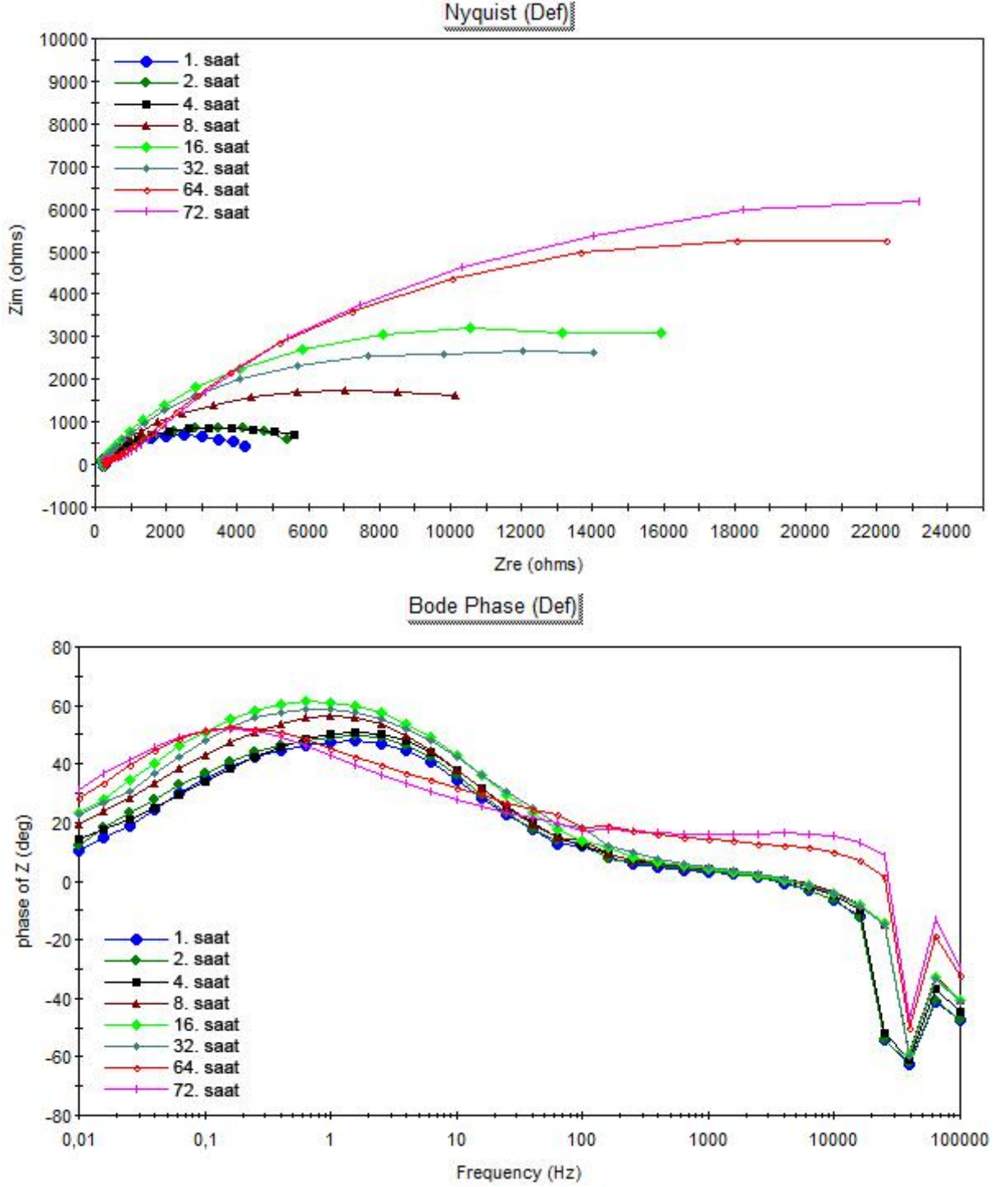


Şekil 4.39 Çelik üzerine 0,4mA’de PANİ kaplanmış film üzerine 30mA’de ZnNi kaplanarak elde edilmiş Çelik/PANİ/ZnNi sistemine ait %3,5’luk NaCl çözeltisi içerisinde 72saat süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyelinin zamanla değişimi grafiği

Yukarıdaki Şekil 4.39’da gerçekleştirilen öncül potansiyodinamik polarizasyon, serbest korozyon potansiyeli ve empedans ölçümlerinden elde edilen veriler neticesinde çeliği en iyi koruduğunu gözlemlediğimiz Çelik/ZnNi/PANİ sistemine ait 72 saat süreyle kütlice %3,5’luk NaCl çözeltisine daldırma sonucunda kaydedilen açık devre potansiyeli (serbest korozyon potansiyeli) sonuçları yer almaktadır. Şekil 4.39’dan da görüleceği üzere numune çelikten daha negatif bir potansiyel değeri olan -0,72V civarından başlayarak ilk

30 saat boyunca sürekli artan bir potansiyel değeri sergilemiştir. Bunun nedeni çok çeşitlidir, öncelikle ZnNi/Elektrolit arayüzeyinde hızla korozyona uğrayan çinkonun korozyon ürünleri yüzeyi kaplaması ile yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturması bir nedenidir, aynı pasivizasyon işlemi nikel içinde geçerlidir. Bu korozyon ürünlerinin korozif ortamın girişiyle birlikte porları da doldurması ve PANİ kaplamanın katalitik etki göstermesi de olasıdır çünkü depolama esnasında polimere ait porlar ZnNi tanecikleriyle doldurulmuştur. Bunun yanında polimerinde emerald formundan indirgenip lukoemerald formuna dönüşerek bariyer etkisini arttırması sözkonusudur (özyılmaz ve ark. 2006). Daldırmanın ilk 31 saatinde ZnNi'nin kurban kaplama özelliğiyle birlikte polimerin giderek artan bariyer etkisi söz konusudur. İlk 31 saat boyunca zikzaklar şeklinde sık sık görülen potansiyel dalgalanmaları yüzeydeki zayıf koruyucu tabakanın kırılması ve sonrasında korozyona uğrayan yeni ZnNi'lerin tabakayı tekrar oluşturması nedeniyle olduğu düşünülebilir. Bunun yanında Çelik/PANİ ve PANİ/ZnNi arayüzeylerinde gerçekleşen redoks tepkilemeleri neticesinde oluşan ve gittikçe kalınlaşan Fe_2O_3 ve ZnO tabakasının polimeri sandivich gibi sararak bariyer etkisini giderek arttırması bu potansiyel düşüşüne neden olabilir. Empedans ölçümleri de bu Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin giderek artan bir korozyon performansı gösterdiğini destekler niteliktedir.

31. saatten sonra çok keskin bir potansiyel düşüşü gerçekleşmiştir. Bunun nedeni yüzeydeki ve porlardaki pasif tabakanın birçok yerinden kırılarak korozif ortamı polimerin altına kadar geçirmesi neticesinde Fe_2O_3 tabakasına ulaşması ve bu tabakanın hidroliz reaksiyonlarıyla kırılması olarak düşünülebilir. Ancak bu tabaka demir oksitlendikçe tekrar kendini yenilemekte olduğundan potansiyel tekrar artmıştır. Empedans verileri de bunu destekler niteliktedir. Empedans verilerinden de görüleceği gibi ilk 16 saat boyunca artış eğiliminde olan korozyonun performansı 32. Saatten biraz düştüğü sonra tekrar yükseldiği ancak kapasitif etkisinin azaldığı görülecektir. Daha sonrasında serbest korozyon potansiyeli çeliğin korozyon potansiyeline yakın bir değerde stabil denilebilecek bir değer almış ve deneyin sonuna kadar bu değer civarında seyretmiştir. Hidroliz ve yeniden oksitlenme reaksiyonlarının bir denge kazanması bunun nedeni olarak gösterilebilir.



Şekil 4.40 Çelik üzerine 0,4mA'de PANİ kaplanmış film üzerine 30mA'de ZnNi kaplanarak elde edilmiş Çelik/PANİ/ZnNi sistemine ait %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde 1., 2., 4., 8., 16., 32., 64., 72. Saatlerde alınmış Nyquist ve Bode grafikleri

Yukarıdaki Şekil 4.40'da gerçekleştirilen öncül potansiyodinamik polarizasyon, serbest korozyon potansiyeli ve empedans ölçümlerinden elde edilen veriler neticesinde

çeliği en iyi koruduğunu gözlemlediğimiz Çelik/ZnNi/PANİ sistemine ait 72 saat süreyle kütlece %3,5'luk NaCl çözeltisine daldırma deneyi esnasında 1. , 2., 4., 8., 16., 32., 64. Ve 72. saatlerde 100kHz ile 0,1Hz frekans aralığında 10mV sinyal genliğinde gerçekleştirilen empedans testlerine ait, nyquist ve Bode (faz) grafikleri verilmiştir. Nyquist eğrilerinden kaplamanın ilk 16 saat boyunca korozyon performansının giderek arttığı 32. Saatte bir miktar düştüğü ve sonra tekrar arttığı ancak kapasitif özelliğinin azaldığı görülmektedir. açık devre potansiyeli ölçümlerinden de görüleceği üzere serbest korozyon potansiyeli ilgili kaplama için ilk 30 saat süresince giderek daha pozitif değerlere kaymış ardından 31. Saat civarlarında keskin bir düşüş görülmüştür, bu keskin düşüşün nedeni olarak yüzeydeki ve porlardaki pasif tabakanın birçok yerinden kırılarak korozif ortamı polimerin altına kadar geçirmesi neticesinde Fe_2O_3 tabakasına ulaşması ve bu tabakanın hidroliz reaksiyonlarıyla kırılması olarak düşünülebilir. 64. Saat ve 72 saatlerde kapasitif özellikleri azalmakla birlikte kaplamanın koruyuculuğunun artmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak ise Çelik/PANİ, PANİ/ZnNi ve ZnNi/elektrolit arayüzeylerinin tamamında yük transferi mekanizmasının etkinliğinin artması gösterilebilir. Bariyer özelliğinin azalmasıyla birlikte korozif ortamın girişi daha kolaylaşmış ve redoks tepkimeleri artmıştır, arayüzeylerdeki daha az iletken olan oksit tabakasının yoğunluğu ve kalınlığı zaman geçtikçe artmaya devam etmiştir, bunun neticesinde yük transfer direnci de artmıştır. Nyquist ve bode grafiklerinden 64. Ve 72 saatlerde kaplamanın niteliğinin tamamen değiştiği açıkça görülmektedir. 64. Ve 72 saatlerde faz açısındaki artış daha düşük frekans bölgesinde gerçekleşmiştir ve diğer zamanlardaki değerlerine göre 15^0 civarı daha düşük olan maksimum değerinde daha dar bir frekans aralığında seyretmiştir. Zaten bu kaplamanın faz açısının maksimumunun diğer kaplamalarınkine nazaran düşük olduğu görülmüştür, bu kaplamaların kapasitif etkisinin az olduğunu yani bariyer etkisinin düşük olduğunu göstermektedir.

Elde edilen veriler neticesinde PANİ/ZnNi kaplamasının çeliği etkin bir şekilde 72 saat boyunca koruduğu söylenilebilir. 32. Saate kadar koruma mekanizmasında bariyer etkisi baskınken 32. Saatten sonra yük transfer direncinin etkin olduğu söylenilebilir. 32 saatte kaplamanın üzerindeki pasif oksit tabakanın kırılarak korozyon direncinin düşmesi sonrasında koruma mekanizmasını değiştirerek tekrar artması göz önüne alınırsa sistemin korozif ortamın zorlayıcı koşullarına spontane önlemler geliştirdiği öne sürülebilir. PANİ'nin çelik ve ZnNi ile olan arayüzeyleri göz önüne alındığında; elektronegatifliği

pauling ölçeğiyle 1,65 olan çinkonun, pauling ölçeğiyle 1,83 olan demirden daha çok yükseltgeneceği ve önce ZnNi'nin tamamının tükenerek ZnO ve Zn(OH)₂'ye dönüşeceği ve PANİ/metal ara yüzeylerindeki redoks tepkimelerinde demirin daha etkin olacağı ne sürülebilir. 32 saat sonunda kaplamanın niteliğinde gerçekleşen bariz değişiklik buna atfedilebilir. 72 saat sonunda numune çıkarıldığında yüzeyin tamamen çamurumsu yumuşak beyaz bir pasla kaplı olması ZnNi'nin tamamının tükendiğini doğrular niteliktedir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elektrodepolama ile elde edilen Çinko-Nikel alaşımları otomotiv ve uçak sektöründe çelik tellerin, gövdelerin, tüplerin ve diğer demir bazlı malzemelerin koruma amaçlı kaplanmasında çok önemli bir yere sahip olması nedeniyle araştırmacılar tarafından hakettiği ilgiyi görmüş ve sayısı binlerle ifade edilebilecek çalışmalar sunulmuştur. İletken polimerler ise son 20 yılda büyük ilgi çekmiştir, özellikle korozyon koruması alanında birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Anilin özellikle çevre dostu olması sebebiyle korozyon koruması ve elektronik aletler gibi birçok alanda giderek artan bir ilgiyle kullanılmaya devam edilecek gibi görünüyor.

Bu çalışmada çinko-nikel alaşımlarının uzun yıllardır korozyon korumasında kullanılan kurban kaplama özelliği ile polianilin (PANİ) anodik koruma etkisi doğuran bariyer kaplama özelliği etkili bir şekilde kombine edilmeye çalışıldı. Bu kapsamda yumuşak st-37 çelik altlıklar üzerine farklı akımlarda (10, 15, 20, 25, 30mA) ZnNi alaşımı, farklı akımlarda (0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA) PANİ kaplayarak, korozyon özellikleri incelendi. Çalışmalar sonucunda 30mA’de elde edilen ZnNi alaşımının ve 0,4mA’de elde edilen iletken polimer filmin çeliği korozyona karşı en iyi koruduğu görüldü.

Sonrasında 30mA’de elde edilen ZnNi alaşımını temel kabul ederek, PANİ filmler farklı akımlarda (0,1, 0,2, 0,3, 0,4mA), ZnNi ile yerleri değiştirilerek Çelik/ZnNi/PANİ, Çelik/PANİ/ZnNi olacak şekilde sentezlendi ve korozyon testleri gerçekleştirildi. Korozyon testleri sonucunda 0,4mA’de sentezlenen PANİ ile elde edilen Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin diğer sistemler arasında çeliği en iyi koruduğu sonucuna varıldı.

Uzun süreli daldırma testlerinde ise Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin korozyon performansının artarak devam ettiği gözlemlendi. Ancak 32. Saatten sonra korozyon ürünlerinin polimerin porlarından içeriye doğru girerek korozyon performansını biraz düşürdüğü gözlemlenmiştir. 64. ve 72. Saatlerden sonra ise korozyon ürünlerinin tekrar porları doldurmasıyla koruma mekanizması değişerek korumanın etkin bir şekilde devam ettiği görülmüştür.

PANİ’nin korozyon koruma mekanizması halen tam anlamıyla açıklanamamış bir fenomen olarak araştırmacıların karşısında durmaktadır. Korozyon korumasında bariyer etkisinin yanında, katalitik etkisi de önemlidir. Bunların yanında bizce PANİ’nin birçok redox basamağına sahip olması ve kolay elektron alıp vermesi korozyon korumasında

oldukça etkilidir. Yapılan empedans testlerinde R_{ct} (yük transfer direnci)'nin baskın olması bunu destekler niteliktedir. PANİ korozi ortamın saldırısı sırasında gerektiğinde metali elektron alıp gerektiğinde elektron vererek indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını ortamın durumuna göre gerçekleştirerek çeliği korozyona karşı koruyor olabilir. Bu işlem esnasında PANİ form değiştirerek kimi zaman kapasitif özelliğini kimi zamansa resistif özelliğini ön plana çıkararak akıllı bir boya gibi davranıyor olabilir.

PANİ'nin iki metal tabaka arasında iki arayüzey oluşturacak şekilde sentezlenmesi iki farklı yoğun oksit tabaka oluşturarak metali daha iyi korumasında etkili olduğu söylenilebilir. Ayrıca ZnNi-Elektrolit arasında oluşan pasif oksit tabakayla birlikte metal daldırmanın ilk anlarından itibaren korozyona karşı daha iyi korunmuştur. Artan maruziyet sürelerinin sonunda oluşan korozyon ürünleri polimerin porlarına nüfuz ederek katalitik etkiyi arttırdığı düşünülebilir.

İleriki aşamalarda farklı alaşımlar ve farklı iletken polimerle, farklı elektrolitlerden farklı yöntemlerle, farklı kombinasyonlarda hatta kompozit veya farklı metallerle galvanik eşleştirilerek hibrit malzemeler şeklinde sentezlenerek çalışma genişletilebilir. XPS analizleriyle korozyon ürünleri değişik maruziyet sürelerinde, değişik derinliklerde incelenerek korozyon mekanizması daha iyi anlaşılabilir.

KAYNAKLAR

- Abou-Krishna, M. M., F. H. Assaf, et al. (2007). "**Electrodeposition of Zn-Ni alloys from sulfate bath.**" Journal of Solid State Electrochemistry 11(2): 244-252.
- Akbarinezhad, E., M. Ebrahimi, et al. (2011). "**Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base PAni/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer.**" Progress in Organic Coatings 70(1): 39-44.
- Alanyalıoğlu, M., 2006, **S, Se ve Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve Pbs, Pbse ve Pbte'ün Yeni Bir Lektrodepozisyon Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu**, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Erzurum.
- Alfantazi, A. M. and U. Erb (1996). "**Synthesis of nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings.**" Journal of Materials Science Letters 15(15): 1361-1363.
- Anonim., <http://www.gamry.com/application-notes/>, 20/02/2012
- ASTM G106 - 89(2010) **Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.**
www.astm.org.
- Azazi, S., **Yumuşak ve paslanmaz çelik elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal olarak O-toluidin polimeri ile kaplanması ve korozyon performanslarının belirlenmesi.** Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Bagotsky V. S., (2006), **Fundamentals Of Electrochemistry**, Second Edition. John Wiley & Sons, 722s, Canada
- Bajat, J. B., Z. Kacarevic-Popovic, et al. (2000). "**Corrosion behaviour of epoxy coatings electrodeposited on galvanized steel and steel modified by Zn-Ni alloys.**" Progress in Organic Coatings 39(2-4): 127-135.
- Basavanna, S. and Y. A. Naik (2009). "**Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from acid chloride bath.**" Journal of Applied Electrochemistry 39(10): 1975-1982.

- Basavanna, S. and Y. A. Naik (2011). "**Study of the effect of new brightener on Zn-Ni alloy electrodeposition from acid sulphate bath.**" *Journal of Applied Electrochemistry* 41(5): 535-541.
- Bereket, G., E. Hur, et al. (2005). "**Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline), and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel.**" *Applied Surface Science* 252(5): 1233-1244.
- Bernard, M. C., C. Deslouis, et al. (1999). "**Combined impedance and Raman analysis in the study of corrosion protection of iron by polyaniline.**" *Synthetic Metals* 102(1-3): 1381-1382.
- Bobrikova, I. G., F. I. Kukoz, et al. (2002). "**On the zinc-nickel alloy electrodeposition mechanism.**" *Russian Journal of Electrochemistry* 38(10): 1148-1151.
- Boonyongmaneerat, Y., S. Saenapitak, et al. (2009). "**Reverse pulse electrodeposition of Zn-Ni alloys from a chloride bath.**" *Journal of Alloys and Compounds* 487(1-2): 479-482.
- Brett, A. M., Brett, C. M. A., (1993). **Electrochemistry Principles, Methods, and Applications.** Oxford University Press, 427s, New York, USA.
- Byk, T. V., T. V. Gaevskaya, et al. (2008). "**Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings.**" *Surface & Coatings Technology* 202(24): 5817-5823.
- Camalet, J. L., J. C. Lacroix, et al. (2000). "**Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media.**" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 485(1): 13-20.
- Chao-Qun, L., L. Xin-Hai, et al. (2007). "**Nickel electrodeposition from novel citrate bath.**" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17(6): 1300-1306.
- Chaudhari, S. and P. P. Patil (2011). "**Inhibition of nickel coated mild steel corrosion by electrosynthesized polyaniline coatings.**" *Electrochimica Acta* 56(8): 3049-3059.
- Chaudhari, S. and P. P. Patil (2010). "**Inhibition of steel corrosion by electrosynthesized poly(o-anisidine)-dodecylbenzenesulfonate coatings.**" *Electrochimica Acta* 55(22): 6715-6723.

- Cheraghi, B., A. R. Fakhari, et al. (2009). "**Chemical and electrochemical deposition of conducting polyaniline on lead.**" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626(1-2): 116-122.
- Conde, A., M. A. Arenas, et al. (2011). "**Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel.**" *Corrosion Science* 53(4): 1489-1497.
- DAVIS I., DAVIS J.R., 2000. **Corrosion: Understanding The Basics** (J.R. DAVIS ASM International, Materials Park, 574s, Ohio, USA.
- De Oliveira, E. M. and I. A. Carlos (2009). "**Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit.**" *Journal of Applied Electrochemistry* 39(10): 1849-1856.
- Dobbelaar, J. A. L. and J. H. W. Dewit (1990). "**Impedance Measurements and Analysis of the Corrosion of Chromium.**" *Journal of the Electrochemical Society* 137(7): 2038-2046.
- Eliaz, N., K. Venkatakrishna, et al. (2010). "**Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys.**" *Surface & Coatings Technology* 205(7): 1969-1978.
- El-Sayed, A. R., H. S. Mohran, et al. (2011). "**Inhibitive action of ferricyanide complex anion on both corrosion and passivation of zinc and zinc-nickel alloy in the alkaline solution.**" *Journal of Power Sources* 196 (15): 6573-6582.
- El-Shazly, A. H. and A. A. Wazan (2011). "**Investigation of the Performance of the Galvanic Coupling of Polyaniline Coated Steel and Zinc in Seawater.**" *International Journal of Electrochemical Science* 6(8): 3129-3139.
- Erbil, M., Tüken T., Yalçinkaya S., Yazıcı B., 2008. **İletken polimerler yardımıyla korozyon önlenmesi.** Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Gamburg, Y. D., Zangari, G., (2011). **Theory and Practice of Metal Electrodeposition.** Springer Science+Business Media, 378s, New York, USA.
- Geenen, F. M., J. H. W. Dewit, et al. (1990). "**An Impedance Spectroscopy Study of the Degradation Mechanism for a Model Epoxy Coating on Mild-Steel.**" *Progress in Organic Coatings* 18(3): 299-312.

- Geenen, F.M., (1991). **Characterisation of Organic Coatings With Impedance Measurments**. Doktora tezi, Bibliotheek Technische Universiteit.
- Grgur, B. N., M. M. Gvozdenovic, et al. (2006). "**Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution.**" *Progress in Organic Coatings* 56(2-3): 214-219.
- Gustavsson, J. M., P. C. Innis, et al. (2009). "**Processable polyaniline-HCSA/poly(vinyl acetate-co-butyl acrylate) corrosion protection coatings for aluminium alloy 2024-T3: A SVET and Raman study.**" *Electrochimica Acta* 54(5): 1483-1490.
- Hammami, O., L. Dhouibi, et al. (2009). "**Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution.**" *Surface & Coatings Technology* 203(19): 2863-2870.
- Hasanov, R. and S. Bilgic (2009). "**Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H₂SO₄ solution.**" *Progress in Organic Coatings* 64(4): 435-445.
- Hegde, A. C., K. Venkatakrishna, et al. (2010). "**Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys.**" *Surface & Coatings Technology* 205(7): 2031-2041.
- Hur, E., G. Bereket, et al. (2007). "**Anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-toluidine), and poly(aniline-co-2-toluidine) coatings on stainless steel.**" *Current Applied Physics* 7(6): 597-604.
- Ivanov, I. and I. Kirilova (2003). "**Corrosion resistance of compositionally modulated multilayered Zn-Ni alloys deposited from a single bath.**" *Journal of Applied Electrochemistry* 33(3-4): 239-244.
- Inzelt, G., (2008). **Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry**. (Scholz F.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 282s, Berlin, Germany.
- Kahraman, S. 2010, **ZnO Yarıiletken Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu**, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi.** Hatay.
- Karahan, İ. H. ve Ekicibil A., 2008. Structure and magnetic properties of electrodeposited ZnFeNi alloys. **Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications vol. 2**, no. 11, november 2008, p. 746 – 750.

- Karahan, İ. H., Çetinkara, H. A. and Güder, H. S., 2008. **Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of jelatin as additive.** Institute of Metal Finishing Published by Maney on be half of the Institute. DOI 10.1179/174591908X304171.
- Karahan, İ. H. (2008). "**Electrodeposition and properties of ZnFeNi alloys.**" Chinese Journal of Physics 46(1): 105-112.
- Karahan, İ. H., 2002, **Elektrokimyasal depolama Yoluyla Elde Edilen Co-Cu Alaşım Filmlerinin Yapısal ve Magnetorezistans Özellikleri,** Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W., Buchheit, R.G., 2003. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering.** Marcel Dekker Inc, 426s, USA.
- Aka, G. K., 2011. **Farklı Depolama Şartlarında Anilinle Kaplanmış Aısı 4140 Sanayi Çeliklerinin Korozyon Özellikleri Ve Borik Asitin (H3bo3) Etkisi.** Yüksek lisans tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Kraljic, M., Z. Mandic, et al. (2003). "**Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings.**" Corrosion Science 45(1): 181-198.
- Krivka, I., J. Prokes, et al. (1996). "**Electrically active composites based on polyaniline.**" Chemicke Listy 90(1): 61-65.
- Kumar, S. A., K. S. Meenakshi, et al. (2008). "**Corrosion resistant behaviour of PANI-metal bilayer coatings.**" Progress in Organic Coatings 62(3): 285-292.
- Li, P., T. C. Tan, et al. (1997). "**Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings.**" Synthetic Metals 88(3): 237-242.
- Lu, H. B., Y. Z. Zhou, et al. (2011). "**Electropolymerization of PANI coating in nitric acid for corrosion protection of 430 SS.**" Synthetic Metals 161(13-14): 1368-1376.
- MCCAFFERTY E., 2010. **Introduction to Corrosion Science.** Springer Science+Business Media. 575s, New York, USA.
- Moraes, S. R., D. Huerta-Vilca, et al. (2004). "**Characteristics of polyaniline synthesized in phosphate buffer solution.**" European Polymer Journal 40(9): 2033-2041.

- Muller, C., M. Sarret, et al. (2001). "**Some peculiarities in the codeposition of zinc-nickel alloys.**" *Electrochimica Acta* 46(18): 2811-2817.
- Narayanasamy, B. and S. Rajendran (2010). "**Electropolymerized bilayer coatings of polyaniline and poly(N-methylaniline) on mild steel and their corrosion protection performance.**" *Progress in Organic Coatings* 67(3): 246-254.
- Ozyilmaz, A. T., G. Ozyilmaz, et al. (2006). "**Novel synthesis medium for poly(aniline-co-o-anisidine).**" *Surface & Coatings Technology* 201(6): 2484-2490.
- Ozyilmaz, A. T., M. Erbil, et al. (2006). "**The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance.**" *Current Applied Physics* 6(1): 1-9.
- ÖZYILMAZ, A.T., 2004. **Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin (PANI) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi.** Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, 178 s, Adana.
- Pagotto, S. O., C. M. D. Freire, et al. (1999). "**Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes.**" *Surface & Coatings Technology* 122(1): 10-13.
- Petrauskas, A., L. Grinceviciene, et al. (2009). "**Influence of voltammetric parameters on Zn-Ni alloy deposition under potentiodynamic conditions.**" *Journal of Applied Electrochemistry* 39(9): 1579-1585.
- Popovic, M. M. and B. N. Grgur (2004). "**Electrochemical synthesis and corrosion behavior of thin polyaniline-benzoate film on mild steel.**" *Synthetic Metals* 143(2): 191-195.
- Porter, F.C. (1994). **Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys.** International Lead Zinc Research Organization, 523s. North Carolina, USA
- Ramanauskas, R., L. Muleshkova, et al. (1998). "**Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests.**" *Corrosion Science* 40(2-3): 401-410.
- Ramanauskas, R., L. Gudaviciute, et al. (2005). "**Pulse plating effect on microstructure and corrosion properties of Zn-Ni alloy coatings.**" *Journal of Solid State Electrochemistry* 9(12): 900-908.

- Roberge P.R., 2000. **Handbook of Corrosion Engineering**. McGraw-Hill. 1128, New York, USA
- Roventi, G., R. Fratesi, et al. (2000). "**Normal and anomalous codeposition of Zn-Ni alloys from chloride bath.**" Journal of Applied Electrochemistry 30(2): 173-179.
- Sazou, D. and C. Georgolios (1997). "**Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions.**" Journal of Electroanalytical Chemistry 429 (1-2): 81-93.
- Şerifoğlu, O., 2010. **Zn-Cr alaşımlarının elektropolama metodu ile üretimi, korozyon ve yapısal özelliklerine jelatinin etkisi.** Yüksek lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Shivakumara, S., U. Manohar, et al. (2007). "**Influence of additives on electrodeposition of bright Zn-Ni alloy on mild steel from acid sulphate bath.**" Bulletin of Materials Science 30(5): 455-462.
- Tan, C. K. and D. J. Blackwood (2003). "**Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings.**" Corrosion Science 45(3): 545-557.
- Tiltil, F., 2011. **Düşük Karbonlu Çeliğin Çevreci Znfe/Polianilin İletken Polimerle Kaplanması Ve Kaplanan Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi.** Yüksek lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Tsybulskaya, L. S., T. V. Gaevskaya, et al. (2008). "**Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath.**" Surface & Coatings Technology 203(3-4): 234-239.
- Tuken, T., A. T. Ozyilmaz, et al. (2004). "**Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance.**" Applied Surface Science 236(1-4): 292-305.
- Wallace, G., G., et al. (2009). **Conductive Electroactive Polymers Intelligent Polymer Systems**. CRC Press, 264. Broken Sound Parkway, NW.
- Weil, R. (1982). "**Material Science of Electrodeposits - the 23rd Blum, William Lecture.**" Plating and Surface Finishing 69(12): 46-51.

- Wykpiś, K. and A. Budniok (2010). "**The Production and Properties of Electrolytic Zn-Ni Layers Deposited by Pulse Current Method.**" Advanced Materials Forum V, Pt 1 and 2 636-637: 1047-1052.
- Yagan, A., N. O. Pekmez, et al. (2007). "**Inhibition of corrosion of mild steel by homopolymer and bilayer coatings of polyaniline and polypyrrole.**" Progress in Organic Coatings 59(4): 297-303.
- Yagan, A., N. O. Pekmez, et al. (2006). "**Corrosion inhibition by poly (N-ethylaniline) coatings of mild steel in aqueous acidic solutions.**" Progress in Organic Coatings 57(4): 314-318.
- Yakar, E.. 2006. **Elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirrol ve polianilin ile kaplanmış alüminyumun asidik korozyonunun önlenmesinde farklı anyonların etkileri.** Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli
- Zhou, Z. Y. and T. J. O'Keefe (1997). "**Modification of anomalous deposition of Zn-Ni alloy by using tin additions.**" Surface & Coatings Technology 96(2-3): 191-197.

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmalarımın ve akademik hayatımın her aşamasında büyük sabır, özveri, samimiyetle emek vererek beni yönlendiren, motive eden, çok kıymetli vakitlerini bana ayıran, akademik kariyerinde edindiği bilgi ve deneyimlerini bana aktarmak için elinden geleni yapan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a sonsuz minnet, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın çeşitli aşamalarında tecrübelerini benden esirgemeyen ve bana karşı büyük sabır gösteren Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün çok kıymetli hocalarına ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında görüşlerinden yararlandığım sayın Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a ve deneysel çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Kübra ÖZTEKİN, Natali YASMİN ve Kağan YURDAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bugünlere gelmemde büyük emeği olan, maddi ve manevi desteklerini benden asla esirgemeyen anne-babama ve kardeşlerime, akademisyenlik mesleğini seçmemde büyük payı olan Yrd. Doç. Dr. Birol MERCAN'a, benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen yakın çevremdeki kıymetli dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Konya’da doğdu. İlk öğrenimini Konya Mehmet Nuri Küçükköylü ilköğretim okulu’nda, orta öğrenimini Konya Anadolu Ticaret Meslek Lisesi orta okul kısmında, Lise öğrenimini Sivas Fen Lisesi’nde tamamladı. Lisans öğrenimini 2002 yılında başladığı Konya Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü’nden 2007 yılında mezun olarak tamamladı. 2009 yılı Aralık ayında Musatafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen bu görevi sürdürmektedir.