



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnNiMo ALAŞIM KAPLANMIŞ BAKIR YÜZEYİNE SENTEZLENEN
POLİPİROL ve POLİ(N-METİLPİROL) HOMOPOLİMER FİMLERİN
SENTEZ KOŞULLARININ YANIT YÜZEY YÖNTEMİ ile
OPTİMİZASYONU**

ÇAĞLA SÜRMELİĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
MAYIS-2019



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnNiMo ALAŞIM KAPLANMIŞ BAKIR YÜZEYİNE SENTEZLENEN
POLİPİROL ve POLİ(N-METİLPİROL) HOMOPOLİMER
FİLMLEİN SENTEZ KOŞULLARININ YANIT YÜZEY YÖNTEMİ
ile OPTİMİZASYONU**

ÇAĞLA SÜRMEİİOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
MAYIS-2019**

30.05.2019

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Çağla SÜRMEİİOĞLU

ÖZET

ZnNiMo ALAŞIM KAPLANMIŞ BAKIR YÜZEYİNE SENTEZLENEN POLİPİROL ve POLİ(N-METİLPIROL) HOMOPOLİMER FİMLERİN SENTEZ KOŞULLARININ YANIT YÜZEY YÖNTEMİ ile OPTİMİZASYONU

Bakır, fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde demirden sonra, endüstrinin en çok tercih ettiği metallere biridir. Fakat bakır da endüstride kullanılacak her metal gibi korozyona uğramaktadır. Bu yüzden ana malzeme olarak kullanıldığı pek çok yerde korozyon dayanımının artırılması amacıyla çeşitli metal ve alaşımlarla kaplanmaktadır. Ancak bu metaller de uzun vadede koruma özelliklerini kaybetmektedir. Molibden metalinin çevre dostu olması ve yüksek korozyon performansı açısından çevreye zararlı ve oldukça maliyetli pasifleştirme işlemleri yerine, metal alaşımı şeklinde kullanılması tercih edilebilecek bir alternatiftir. Diğer taraftan yükseltgenebilen her metal gibi molibden metali de uzun vadede korozyona uğrayacaktır. Bugün gelinen teknolojiye iletken polimer filmler kullanılarak bu sürecin uzatılması mümkündür. Bu çalışmada ilk olarak bakır yüzeyine düşük derişimde Mo iyonları içeren alaşım kaplama banyosundan ZnNiMo alaşımı kaplanmıştır. Molibdat katkısı her ne kadar yüzeyde pasivasyon etkisi yaratsa da, yüzeydeki aktif çinkonun varlığı ek bir pasivasyon işlemi gerektirmiştir. Bu yüzden ikinci aşamada ZnNiMo alaşım kaplanmış bakır yüzeyine (Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo) iletken polimer film sentezi gerçekleştirilmiştir. Fakat iletken polimer filmlerin yapısını birçok sentez koşulunun etkilediği de göz önünde bulundurulmuştur. Geleneksel yöntemlerle bu etkenlerin sentez koşullarını ne derece etkilediğini tespit etmek oldukça zaman alıcıdır ve hata yapma olasılığı yüksektir. Bu yüzden yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılarak hem deney sayısı en aza indirilebilmekte hem de birçok sentez koşulunun etkilerinin eş zamanlı incelenme imkanı ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada düşük derişimde Mo katkılı Cu/ZnNiMo alaşımı yüzeyine polipirol ve poli(N-metilpirol) homo filmlerin sentezine elektrolit banyo bileşenlerinin derişimleri ile tarama hızı faktörlerinin korozyon direnci üzerindeki etkisi YYY Box-Behnken tasarımı ile Design-Expert 8.0.7.1 (Seri No: 0021-6578) yazılımı kullanılarak optimize edilmiştir. Düşük derişimde Mo katkılı ZnNi alaşımının ve alaşımların (Na₂C₂O₄: Na₂Mo₄) farklı derişim oranlarındaki elektrolit karışımı içerisinde sentezlenen homopolimer filmler için en yüksek korozyon direncini verecek faktör parametreleri tespit edilmiştir.

2019, 67 sayfa

Anahtar Kelimeler: çinko – nikel – molibden, polipirol, poli(N-metilpirol), elektrokimyasal kaplama, korozyon, yanıt yüzey yöntemi

ABSTRACT

THE OPTIMIZATION of SYNTHESIS CONDITIONS of POLYPYRROLE and POLY (*N*-METHYLPYRROLE) HOMOPOLYMER FILMS SYNTHESIZED ON ZnNiMo ALLOY COATED COPPER SURFACE by RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Copper is one of the industry's most preferred metals after iron thanks to its physical and chemical properties. But copper is also corroded like any metal that can be used in industry. Therefore, it is coated with various metals and alloys in order to increase the corrosion resistance in many places where it is used as the main material. However, these metals also lose their long-term protection properties. It is preferable to use molybdenum metal in the form of metal alloy rather than environmentally friendly and highly costly passivation processes in terms of environmentally friendly and high corrosion performance. On the other hand, molybdenum metal, like any metal that can be oxidized, will also undergo long-term corrosion. It is possible to extend this process using conductive polymer films in today's technology. In this study, ZnNiMo alloy is coated from the alloy coating bath containing Mo ions at low concentration. Although the molybdate admixture produced a passivation effect on the surface, the presence of active zinc in the surface required an additional passivation process. Therefore, in the second stage, conductive polymer film synthesis was performed on ZnNiMo alloy coated copper surface (Cu/ZnNi and Cu/ZnNiMo). However, it is also taken into account that many synthesis conditions affect the structure of conductive polymer films. It is quite time consuming to determine the extent to which these factors influence the conditions of synthesis by conventional methods and are likely to make mistakes. Therefore, both the number of experiments can be minimized by using the response surface method (YYY) and the effects of many synthesis conditions can be examined simultaneously. In this study, the effects of electrolyte bath components and concentrations of electrolyte bath components on the corrosion resistance of polypyrrole and poly (*N*-methylpyrrole) homo films at low concentration with Mo-doped Cu/ZnNiMo alloy surface. Optimized using the software: 0021-6578). In the low concentration of ZnNi alloy and alloys (Na₂C₂O₄: Na₂Mo₄) with low concentration, the factor parameters which give the highest corrosion resistance for homopolymer films synthesized in the electrolyte mixture at different concentration ratios were determined.

2019, 67 pages

Key Words: zinc – nickel molybdenum, polypyrrole, poly(*N*-methylpyrrole) electrochemical plating, corrosion, response surface methodology

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, çalışma ortamını sağlayan, araştırmalarımın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sürecinde anlayışını, tecrübelerini ve engin bilgilerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a; araştırmam süresince gerekli her durumda yardımını esirgemeyen ve tecrübeleriyle çalışmaya yön veren Sayın Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca gereken her durumda ilgi ve desteğini esirgemeyen çalışma arkadaşım İbrahim FİLAZİ başta olmak üzere tüm değerli arkadaşlarıma;

Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığı ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

Teknoloji ve AR- GE Uygulama ve Araştırma Merkezine;

Gülüşleriyle hayatıma renk katan, her zaman ve her konuda desteklerini ve ilgilerini hissettiğim değerli dostlarım Sibel KATATAŞ ve Ezgi Nur AYDOĞAN'a;

Hayatımın bir döneminde küçük dokunuşlarıyla güzellikler yaratan değerli ablam Hülya ULUÇAY'a;

Beni bugünlere kadar getiren, öğrenim hayatım boyunca sabır, sevgi ve güveni ile beni destekleyen başta annem Sevim SÜRMEİİÖĞLU'na, babam Ragıp SÜRMEİİÖĞLU'na ve varlıklarıyla bana umut olan canımdan öte kardeşlerim Emre SÜRMEİİÖĞLU ve Dilem SÜRMEİİÖĞLU'na,

Tüm içtenliğim ile saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	8
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1. Kullanılan Materyaller.....	15
3.1.1. Kullanılan Elektrotlar.....	15
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	15
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	16
3.1.4. Kullanılan Yazılımlar.....	17
3.2. Çalışma Yöntemi.....	17
3.2.1. Kullanılan Elektrotların Hazırlanması.....	17
3.2.2. Alaşım Kaplama Sentezi.....	17
3.2.3. Polimer Sentez Koşullarının Deney Tasarımı ve Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi.....	18
3.2.4. ZnNiMo Alaşım Kaplamanın Karakterizasyonu.....	21
3.2.5. Korozif Ortam Çalışmaları.....	21
3.2.5.1. Açık Devre Potansiyeli – Zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri.....	21
3.2.5.2. AC Empedans (EIS) Ölçümleri.....	22
3.2.5.3. Anodik Polarizasyon Ölçümleri.....	22
3.2.5.4. Matematiksel Hesaplamalar.....	22
3.2.6. Polimer Film Sentez Koşullarının Yanıt Yüzey ile Optimizasyonu.....	24
3.2.7. Mikroskobik Yüzey İncelemeleri.....	24
3.2.7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX İncelemeleri.....	24
3.2.8. Spektroskopik İncelemeler.....	25
3.2.8.1. Polimer Filmlerinin FTIR-ATR Spektroskopisi.....	25
3.2.8.2. XRD Spektroskopisi.....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	26
4.1. Alaşım Kaplama.....	26
4.1.1. Kronopotansiyometri Bulguları.....	26
4.1.2. ZnNiMo Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu.....	26

4.1.3. Elektrotların Mikroskopik ve Spektroskopik Karakterizasyonu	28
4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi.....	31
4.2. Tasarlanan Deney Setlerinin Çalışmaları	36
4.2.1. Tasarım İçin Yanıt Değerlerinin Eldesi Çalışmaları ve Matematiksel Hesaplamalar	36
4.3. Polimer Sentez Parametrelerinin YYY ile Optimizasyonu	39
4.3.1. Model ve ANOVA Analizleri.....	39
4.3.2. Yanıt Yüzey Grafikleri	44
4.3.2.1. PiroL Çalışmaları	44
4.3.2.2. N-Metilpirol Çalışmaları	47
4.3.3. Parametre Optimizasyonları	49
4.4. Optimize Parametrelerle Yapılan Gerçek Çalışmalar	50
4.4.1. Polimerin Elektrokimyasal Sentezi.....	50
4.4.1.1. ZnNiMo Alaşımın Karakterizasyonu.....	52
4.4.1.2. Elektrotların Mikroskopik ve Spektroskopik Karakterizasyonu.....	52
4.4.1.3. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi.....	57
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Pirol ve <i>N</i> -Metilpirol monomerlerinin kimyasal yapısı.....	16
Şekil 4.1. Cu elektrotların ZnNiMo sitrat-sülfat banyosunda 30 mA/cm ² akım yoğunluğundaki kronopotansiyometri eğrileri.....	26
Şekil 4.2. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların EDTA+Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri.....	27
Şekil 4.3. Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların FESEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.4. Cu/ZnNiMo elektrodun görünür tüm alanının Cu, Zn, Ni, Mo, O ve C elementleri açısından analitik EDX haritası.....	29
Şekil 4.5. Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların XRD spektrumları.....	30
Şekil 4.6. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri.....	31
Şekil 4.7. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri.....	32
Şekil 4.8. Cu elektrotun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan AC empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri.....	33
Şekil 4.9. Cu/ZnNiMo elektrodun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan AC empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri.....	34
Şekil 4.10. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.....	35
Şekil 4.11. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP için gerçek değer – tahmini değer grafikleri.....	42
Şekil 4.12. Cu/ZnNiMo/Ppy için A,B - R _p yanıt yüzey grafiği. a) 35,0 mV/s, b) 67,5 mV/s ve c) 100 mV/s tarama hızı için olan değişimleri göstermektedir.....	43
Şekil 4.13. Cu/ZnNiMo/Ppy için A,C - R _p yanıt yüzey grafiği. a) 0,10 M, b) 0,20 M ve c) 0,30 M monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.....	44
Şekil 4.14. Cu/ZnNiMo/Ppy için B,C - R _p yanıt yüzey grafiği. a) 2,50 mM, b) 6,25 mM ve c)10,0 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.....	45
Şekil 4.15. Cu/ZnNiMo/PNMP için A,B - R _p yanıt yüzey grafiği. a) 35,0 mV/s, b) 67,5 mV/s ve c) 100 mV/s tarama hızı için olan değişimleri göstermektedir.....	46
Şekil 4.16. Cu/ZnNiMo/PNMP için A,C - R _p yanıt yüzey grafiği. a) 0,10 M, b) 0,15 M ve c) 0,20 M monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.....	46
Şekil 4.17. Cu/ZnNiMo/PNMP için B,C - R _p yanıt yüzey grafiği. a) 2,50 mM, b) 6,25 mM ve c) 10 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.....	47

Şekil 4.18. PiroI monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo elektrot için 50 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri.....	49
Şekil 4.19. N-Metilpirol monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo elektrot için 50 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri.....	49
Şekil 4.20. Cu ve Cu/ZnNiMo, Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotlarının EDTA+Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri.....	50
Şekil 4.21. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların FESEM görüntüleri	51
Şekil 4.22. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların XRD desenleri.....	53
Şekil 4.23. PiroI, N-metilpirol monomerlerinin ve Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların FTIR-ATR spektrumları.....	54
Şekil 4.24. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri.....	55
Şekil 4.25. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri.....	55
Şekil 4.26. Cu/ZnNiMo/Ppy elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri.....	56
Şekil 4.27. Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri.....	57
Şekil 4.28. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri.....	58
Şekil 4.29. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan anodik polarizasyon eğrileri	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrotlar	15
Çizelge 3.2. Cu elektrot yüzeyine galvanostatik teknikle çinko nikel molibden alaşımı kaplamak için kullanılan kimyasallar	15
Çizelge 3.3. Alaşım kaplanmış bakır elektrot (Cu/ZnNiMo) yüzeyine elektrokimyasal teknikle polipirol ve poli(N-metil) film sentezlerinde kullanılan kimyasallar	15
Çizelge 3.4. Karakterizasyon ve Korozif ortam için kullanılan kimyasallar	16
Çizelge 3.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar	16
Çizelge 3.6. Deneysel çalışmalarda Cu elektrot yüzeyini parlatmak için kullanılan cihaz ve bileşenler	17
Çizelge 3.7. Ppy sentezi için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri	19
Çizelge 3.8. PNMP sentezi için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri	19
Çizelge 3.9. Ppy sentezi için çalışılan deney setleri	19
Çizelge 3.10. PNMP sentezi için monomeri için çalışılan deney setleri	20
Çizelge 4.1. Alaşımların elementel kompozisyonu.....	28
Çizelge 4.2. Matematiksel hesaplamalarda kullanılan değişken ve sabitler.....	35
Çizelge 4.3. Cu/ZnNiMo/Ppy deney setleri için elde edilen ve hesaplanan korozyon performans verileri.....	37
Çizelge 4.4. Cu/ZnNiMo/PNMP deney setleri için elde edilen ve hesaplanan korozyon performans verileri.....	37
Çizelge 4.5. Pirol çalışmaları için model analizi.....	38
Çizelge 4.6. N-metilpirol için model analizi.....	39
Çizelge 4.7. Pirol için kuadritik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları.....	41
Çizelge 4.8. N-metilpirol için kuadritik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları.....	42
Çizelge 4.9. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP için optimize sentez parametreleri	48
Çizelge 4.10. Polimer kaplı elektrotların elementel bileşimi.....	52
Çizelge 4.11. Elektrotların korozyon performansı.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

GSMH	: Gayrı Safi Milli Hasıla
EMK	: Elektromotor Kuvvet
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
ZnNiMo	: Çinko Nikel Molibden
NaOX	: di-Sodyum Okzalat
NaMOB	: Sodyum Molibdat
Py	: Piyrol
Ppy	: Polipiyrol
NMP	: N-metil piyrol
PNMP	: Poli(N-metilpiyrol)
Ani	: Anilin
oA	: o-anisidin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflectance) Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
ICP	: Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
EDX	: X-Ray Analizörlü Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS)
CP	: Kronopotansiyometri
CV	: Dönüşümlü Voltametri
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
USGS	: A.B.D. Jeoloji Araştırmaları Kurumu (U.S. Geological Survey)
EIS	: Elektrokimyasal A.C. Empedans Spektroskopisi
SVET	: Scanning Vibrating Electrode Tekniği
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Spektrofotometrisi
MS	: Yumuşak Çelik (Mild Steel)

CS	: Karbon Çeliği (Carbon Steel)
SS	: Paslanmaz Çelik (Stainless Steel)
AISI	: Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü (American Iron and Steel Institute)
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
I_{kor}	: Korozyon Akımı
CPE	: Constant Phase Element (Kusurlu Kapasitör, Çift Tabaka Modeli)
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_o	: Oksit Tabaka Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_f	: Film Direnci
R_{ala}	: Alaşım Kaplama Direnci
R_{pol}	: Polimer Film Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitansı
OCPT	: Açık Devre Potansiyeli – Zaman Değişimi
CR	: Korozyon Hızı (Corrosion Rate)
R^2	: Belirtme Katsayısı
$Pred - R^2$: Tahmini Belirtme Katsayısı
R^2_{adj}	: Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı
ANOVA	: Varyans Analizi (Analysis of Variance)
C.V.	: Varyasyon Katsayısı
SD	: Standart Sapma
PRESS	: Tahmini kalıntı hata kareler toplamı

1. GİRİŞ

Yeraltı zenginliklerinin en önemli bölümünü oluşturan metaller, hammadde, enerji, emek ve yoğun süreçlerle cevher adı verilen oksitlerden arındırılarak insanlık yararına sunulmaktadır (Üneri, 2011). Tarihin ilk çağlarından bu yana çok çeşitli amaçlarla işlenen metaller bugün birçok endüstrinin ve ekonominin yapı taşı oluşturmuştur. Sanayi devriminden sonra metallere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmıştır. Endüstriyel işlemeye uygun metal ve alaşımların (çelik, bakır, pirinç, kalay, alüminyum, çinko vb.) en önemli üyelerinden biri olan çeliğin dünya geneli üretim istatistiğine bakıldığında 1940'lı yıllarda 110 milyon ton çelik üretilirken, 2017 yılında bu değer 1691,2 milyon ton seviyesine ulaştığı görülmektedir (Maass ve Peissker (Ed.), 2011; Wikipedia contributors, 2018a). Yaygın kullanım alanı olan ve çağımızın vazgeçilemez metallereinden biri sayılabilecek bakırın ise yıllık üretiminin USGS verilerine göre 17 milyon tonun üzerinde olduğu belirtilmektedir (Wikipedia contributors, 2018b). Sadece bu verilere bakıldığında metal endüstrisinin, ekonominin belkemiğini oluşturduğu açıkça görülmektedir.

Bilindiği üzere tüm teknik metaller doğada, cevher olarak adlandırılan oksitleri ve sülfürleri halinde bulunur ve doğada buldukları halleri ile en düşük enerji ve en yüksek düzensizliğe sahiptirler. Bu metallerin doğada en kararlı hallerinde buldukları anlamına gelmektedir. Metalik malzemeler denetimsiz bırakıldığında doğadaki kararlı hallerine dönme eğilimi göstermektedirler. Bu dönüş olayı korozyonun başka bir ifade şeklidir. Kısaca ifade etmek gerekirse; korozyon, metalik malzemelerin çevreleriyle etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönerek, metalik karakterini yitirmesi olayıdır (Erbil, 2012).

Korozyonun sebep olduğu maddi kayıplar, malzemenin değişmesi (doğrudan korozyon kaybı) ile sınırlı değildir. Korozyon nedeni ile uğranılan ürün kaybı, çevreye verilen zarar, yaralanmalar, ölümler (dolaylı korozyon kaybı) en az doğrudan korozyon kaybı kadar maddi zarara neden olurlar. Korozyonla uğranılan maddi kayıplar malzeme, sermaye, enerji, emek ve bilgi kaybı olarak özetlenebilir. Korozyon çevreyi kirletir, kayıp malzemeyi yerine koymak için yapılacak madencilik ve metalürji işlemleri de ayrıca çevre tahribatını körükler. Korozyonun en büyük zararı ise canlıların, insan dâhil yaralanmalarına ve ölümlerine sebep olmasıdır. Korozyonun önemini anlaşılması,

korozyonu azaltma ve kontrol çalışma ve araştırmalarının yapılması ancak bu konuda bilinçlenmenin yaygınlaşması ile mümkündür. Ne yazık ki bu çalışmaların önünü açacak sanayi ve devlet katındaki karar mercilerinin korozyonun önemini anlamamaları ve korozyon kontrolünün hayati bir sorun olduğunun farkında olmamaları bugün dünyada korozyonla mücadelede karşılaşılan en önemli sorundur (Çakır, 2016).

Korozyon kayıplarının boyutu konusundaki ilk kapsamlı çalışma, 1970’de İngiltere’de hazırlanan Hoar raporudur. Daha sonraları birçok ülkede benzer çalışmalar yapılmış olmakla birlikte en kapsamlı çalışmalar Amerika Birleşik Devletleri’nde (ABD) gerçekleştirilmiştir. Bunların en kapsamlısı ise 2001 yılında yayınlanmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre ABD’de yıllık korozyon kaybı; doğrudan korozyon kaybı olarak Gayri Safi Milli Hasılanın (GSMH) % 3,1 i olarak tahmin edilmiştir. Dolaylı korozyon kaybının da en az yine o oranda (GSMH nin % 3,1 ü) olduğu kabul edilerek toplam korozyon kaybı GSMH nin % 6,2 si olarak verilmiştir. Buna göre Türkiye’nin 2014 yılı GSMH’ sının 1 749 782 milyar TL olduğu dikkate alındığında 2014 yılı toplam korozyon kaybı 108,5 milyar TL olarak tahmin edilmektedir. Bir diğer gelişmiş olan ülkelere biri olan Çin’de ise bu değer 2017’de yaklaşık 310 milyar Amerikan Doları olarak hesaplanmıştır (Hou ve ark., 2017).

Korozyon önlenemez bir afet olsa da günümüzün gelişen teknolojisi sayesinde hızı yavaşlatılabilmekte ya da ana malzeme korunabilmektedir. Araştırmacılar bu amaçlarla yıllar boyunca çok çeşitli koruma yöntemleri geliştirmiş ve geliştirmeye devam etmektedir. Ortam ve koşullara göre değişen bu yöntemlerden biri de metalik kaplamadır. Çeşitli şekillerde uygulanan bu yöntemle ana malzeme yüzeyi başka bir metal veya alaşım ile kaplanmakta ve bu şekilde ana malzeme yüzeyinde korozyondan kaynaklı kaybın minimum olması sağlanmaktadır. Elektropolama, bu işlem için kullanılan tekniklerden biridir. Elektropolama sistemi basit olarak katot ve anot olarak adlandırılan iki iletkenin uygun bir elektrolit çözelti içerisine daldırılarak anot ile katot arasında bir potansiyel fark yardımıyla katot olarak davranan iletkenin kaplanması olayıdır. Elektrokimyasal depolama yöntemi ile kaplamanın kalınlığı, kaplama yüzey alanı, kaplama süresi ve kaplamanın oluşma şartlarına kolayca müdahale edilmekte ve ayrıca kaplama süresince ortamdan kaynaklanan oksitlenme, kaplanan yüzey üzerinde fazla bir etki oluşturmamaktadır. Elektrokimyasal depolama uygun aletlerin seçilmesi ile kontrollü olarak iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlardan biri sabit potansiyel

diğeri ise sabit akım uygulayarak oluşan depolamalardır. Bu teknik uygulaması kolay ve karmaşık donanım gerektirmeyen bir düzeneğe sahiptir. Tüm iletken yüzeylere kaplama yapmak için kullanılan, büyük maliyet gerektirmeyen en uygun ve yaygın tekniklerden biridir (Bagotsky, 2005; Üneri, 2011). Elbette bu teknikle yapılan kaplamaların da uzun vadede etkili olması beklenemez. Bu yüzden yüzeydeki bu kaplamalar endüstride çeşitli şekillerde pasifleştirilmektedir. Bu işlemler ticari çözelti ve karışımlarla yapıldığından oldukça maliyetli olmaktadır. Ayrıca bu işlemlerde kullanılan ticari malzemelerin ve işlem sonuçlarının çevre ve insan sağlığı açısından yararlı olduğu da söylenemez (Winiarski ve ark., 2013; Kazimierczak ve ark., 2013). Sanayinin hızla geliştiği günümüzde çevrenin halen kirletiliyor olması üzerinde yaşadığımız dünyanın geleceğini riske atmaktadır. Yapılan araştırmalar oldukça düşük toksik özelliğe sahip Mo(VI) iyonlarının korozyondan koruma konusunda alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu avantajına rağmen molibden, direkt olarak yüzeye çok zor kaplanma gibi bir dezavantaja sahiptir. Bu nedenle diğer metallerle alaşım yapılarak yüzeye kaplanmaktadır (Syed ve ark., 2015). Bu amaçla literatürde daha çok molibdat tuzları kullanılmaktadır (Winiarski ve ark., 2015). Mo(VI) iyonlarının düşük toksiditesi ve yüksek katodik koruma etkisi bize çevreye dost ve ana malzemeyi daha iyi koruyan bir alaşım filmi kaplama olanağı sağlamaktadır. Mutlu ve ark. (2014), yaptıkları çalışma ile molibdat katkısının yüzeydeki oksit tabakasının kalitesini arttırdığını gözlemişlerdir. Küyükoğlu (2010), yüksek lisans çalışmasında kristal yapısında molibden safsızlığı bulunduran çinko metalinin ortamda korozyon dayanımının kristal yapısında çok az safsızlık bulunduran çinko metaline göre daha iyi olduğunu gözlemiştir. Bu durumda molibden metalinin alaşım kaplamanın kristal yapısında bulunmasının avantajlı olacağı düşünülmüştür. Keyvani ve ark. (2017), ZnCoMo üçlü alaşımı sitrat-sülfat banyosunda pH, molibdat konsantrasyonu ve akım yoğunluğu belirlendikten sonra çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Alaşım kaplama için pH'nın 5-5.5 dolaylarında olmasının uygun olduğu belirlenmiştir. Düşük molibdat konsantrasyonunda sentezlenen alaşımın korozyon direncinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Winiarski ve ark., (2015) banyonun optimum halini kullanarak yaptıkları çalışma ile ZnNiMo üçlü alaşım kaplama banyosunda molibdat tuz konsantrasyonu arttırıldıkça alaşım filmin indirgenme potansiyelinin negatif değerlere kaydığını belirlemişlerdir. Bu çalışmalar molibden metalinin malzemenin korozyon dayanım performansını arttırdığını

göstermektedir. Elbette Mo(VI) iyonlarının yüksek indirgenme potansiyeli yüzünden ZnNiMo alaşımı kaplı yüzeyin pasifleştirilmesine ihtiyaç duyulacaktır. Mo(VI) iyonları hızlı ve kararlı oksit tabakaları oluşturabilse de bu tabakaların bir süre sonra yetersiz kalabileceği ya da mekanik bir etkiyle zarar görebileceği düşünülmektedir. Ayrıca bu oksit tabakaları yalıtkan bir yüzey oluşturup metalin iletkenlik özelliklerini azaltacaktır. Oysa günümüz teknolojisi bize mekanik dayanımı yüksek, katalitik ve bariyer etki yaparak metal yüzeyinin pasif kalmasını sağlayabilecek ve neredeyse bir metal seviyesinde iletkenliğe sahip iletken polimerleri sunmaktadır. Li ve ark. (2014), yaptıkları çalışmada paslanmaz çelik üzerine molibdat katkılı kopolimer filmi sentezlemiş ve molibdat katkılı kopolimer filmin pasifliğinin daha fazla, korozyon dayanımının daha iyi olduğunu gözlemişlerdir. Karpakam ve ark., (2011), yaptıkları çalışmada yumuşak çelik yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğiyle sodyum molibdat katkılı oksalik asit ortamından polianilin filmi sentezlemişlerdir. EIS sonuçlarına göre korozyon dayanımının katkısız ortamda sentezlenen PANi filmine ve çıplak metale göre çok daha iyi olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca, molibdat katkılı polimerin korozif ortamda pasifleşme eğiliminin çok daha iyi olduğunu, polimer filminin korozif bir ortamda kendini yenileme özelliğinin, molibdat katkısız polimer filmine göre daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Hung ve ark., (2013), yaptıkları çalışmada yumuşak çelik yüzeyine galvanostatik teknikle sodyum molibdat katkılı oksalik asit ortamından polipirol filmi sentezlemişlerdir. Sentezlenen filmin ısıl bozunma davranışını TGA-DSC yöntemi ile incelemiş ve 500 °C üzeri sıcaklıklarda katkısız ortamda sentezlenen polipirol filmleri bozunurken, elektropolimerizasyon sırasında demir ile molibdatın oluşturduğu inorganik komplekslerden dolayı katkılı ortamda sentezlenen polipirol filmlerin dayanımlı olduğunu gözlemlemişlerdir. EIS ve TAFEL tekniğiyle sülfürik asit içerisinde korozyon performansları incelenmiş olan elektrotların katkılı ortamda sentezlenen polimer filmlerin dayanımının katkısız ortamda sentezlenen polimer filme kıyasla daha iyi, korozyon akımının daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Molibdatın, bariyer özelliği sağlayan polimer yapısında inhibitör olarak davrandığını ve polimerin kendini yenilemesinde etkin bir rol üstlendiğini belirlemişlerdir. S.U. Tsuchiya ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada çinko kaplı çeliğin korozyonunu engellemek için yeni bir kaplama yapmak amacıyla sodyum tartarat ortamında pirol ve sodyum molibdat karışımından çinko üzerine sabit akımda oksidasyon tekniğiyle PPy kaplamışlardır.

Kaplama, oksidasyon süresince yüzeyde çinko tartarat ve/veya çinko molibdat tuz tabakasının oluşumu ile başlamıştır. PPy sentezinin başlaması ve gelişimi tuz tabakasının üzerinde ikinci aşamada gerçekleştirmişlerdir. Kaplamanın iletkenliği 5 µm kalınlıkta tabaka için 1×10^{-3} S kadar küçük bir değer olarak ölçmüşlerdir ve bu sonucu PPy tabakası altında bulunan tuz tabakasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. PPy kaplı çinko elektrodun %3,5 NaCl ortamındaki korozyon testleri sonucunda Zn elektrotun pasifleşmiş ve 48 saatin üzerinde bir süre için tartarat ve molibdat iyonları tarafından doplanmış olan oksidatif PPy tabakasının etkinliği ile korunduğunu tespit etmişlerdir.

Polimerlerin daha az maliyetli olmaları, yüksek mekanik dayanımları, malzeme yüzeyine istenilen formda sentezlenebilir olmaları, redoks yapılarından kaynaklanan inertliği ve neredeyse bir metal seviyesine getirilebilecek iletkenlikleri maliyetli ve zararlı pasiflik işlemleri yerine kullanımlarına olanak sağlamaktadır. Yapılan çalışmalar, malzemeyi korozyondan korumak için yüzeyde elektrokimyasal yollarla kaplanabilen iletken polimerlerin kullanılabilceğini göstermiştir(A. El Jaouhari ve ark.,2015; Özyılmaz ve ark.,2007).

Fakat elektropolimerizasyon konusunda yapılan çalışmalar elektropolimerizasyon parametrelerinin daha dikkatli ve doğru seçilmesi gerektiği yönündedir. Bilim insanları elektropolimerizasyon koşulları, uygulanabilen teknik, elektrolit çözeltiler ve özellikleri, uygun pH değerleri, potansiyel aralıkları, akım yoğunluğu, tarama hızı gibi parametreler üzerine araştırmalar yapmıştır (Camalet ve ark., 1996; Iroh ve ark., 2003; Özyılmaz ve ark., 2006; Chaudhari ve ark., 2009; Duran ve Bereket, 2012).

Bu çalışmaların klasik yöntemlerle yapılması biz araştırmacılara oldukça zaman kaybettirmenin yanı sıra mevcut kaynakların boşa tüketilmesine sebebiyet vermektedir. Ayrıca klasik yöntemler çoğu kez bir parametrenin diğer parametrelerle olan ilişkisini açıklamak için yetersiz kalabilmektedir (Poroch-Seritan ve ark., 2011; Banerjee ve ark., 2013; Mangas-Murillo ve ark., 2013).

Literatürde son zamanlarda sıkça kullanılan Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) ile bir yanıt üzerine etkisi olan parametrelerin eş zamanlı etkileri minimum sayıda deneyle belirlenebildiğinden, araştırmacıya büyük avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca parametrelerin eşzamanlı değişimleri sinerjik etki yaratacağından, bu etki YYY ile kolayca belirlenebilmektedir. Optimizasyon, deneysel çalışmalarda verimliliği arttırmak,

üretimde kaliteyi yükseltmek, maliyeti düşürmek ve zamandan tasarruf etmek amacıyla hemen her araştırmanın başlangıcında gerçekleştirilen önemli bir çalışma basamağıdır (Hung ve ark., 2002; Ebrahimifar ve ark., 2013; Banerjee ve ark., 2013; Mangas-Murillo ve ark., 2013; Poroeh-Seritan ve ark., 2015; Zor ve ark., 2015; Nikrooz ve ark., 2017). Deney hatalarını minimuma indirmeyi amaçlayan bu yöntem sayesinde tasarlanan deneylerden klasik metotlardan farklı olarak daha etkili, güvenilir ve kaliteli cevaplar alınabilmektedir. Geleneksel deney tasarım yöntemleri yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren yöntemlerdir. Her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak için diğer bütün parametreler sabit tutularak her seferinde bir parametre denenmektedir. Bu durumda parametrelerin aynı anda 4 ya da 5'ten fazla seviyelerinin incelenmesine olanak sağlamaz. Dolayısıyla; deney sayısının azaltılması, zamandan ve maliyetten tasarruf, kaynakların verimli kullanılması ve araştırma-geliştirme faaliyetlerinin hızlandırılması için sistemin incelenen değerinin ölçülmesini sağlayacak deneylerin tasarlanması gerekmektedir (Subaşı, 2010). YYY model regresyon analizi yardımıyla oluşturulur. Yanıt yüzey oluşturma'nın amacı, deneysel bir çalışmada sonuç üzerinde etkin olan çok sayıdaki parametrelerden oluşan bir tasarım düzleminde belirli özellikleri sağlayan bir bölgeyi (etkinliği araştırılan parametreleri kapsayan bir aralık) ve bu bölgeye ait optimum noktayı tahmin etmektir. Bir faktörün etkisinin veya diğer faktörlerle etkileşiminin yanıt değişkeninin değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna regresyon katsayıları yardımıyla karar verilir (Turan ve ark., 2011).

Bu tür tasarımların hazırlanmasında kullanılan paket programlar mevcuttur. Bu programların içeriğinde, yapılacak çalışmanın türüne göre seçme imkanı sunan çok sayıda yöntem yer almaktadır. Seçilecek yöntemin belirlenmesi oldukça önemlidir. Çünkü her bir tasarım yöntemi için farklı deneysel tasarımlar ve uygulama alanları vardır. Bu nedenle araştırmacı seçilecek yöntemin kendi çalışmasına uygunluğundan emin olmalıdır. Ayrıca doğru yöntemin seçilmesi deneysel maliyetlerin düşürülmesi ve daha az zaman harcanması gibi önemli faktörleri etkilemektedir.

Sharma ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada altın elektrot üzerine farklı tarama hızlarında polipirol filmi sentezlemiştir. Sonuç olarak elde ettikleri polimer filmlerin yapısal özelliklerinin tarama hızı değişimiyle değiştiğini tespit etmişlerdir. Duran ve Bereket, (2012) yaptıkları çalışmada okzalik asit ortamından bakır yüzeyine sentezlenen

poli(N-metilpirol) filmin korozyondan koruma etkinliğinin tarama hızı ve diğer elektrokimyasal parametrelerle doğrudan ilişkili olduğunu rapor etmişlerdir.

Hung ve ark., (2013) yumuşak elik yzeyinde sentezledikleri molibdat katkılı polipirol filmlerde molibdat iyonunun inhibitör gibi davranarak malzemeyi korozyondan korumada oldukça önemli bir etki gösterdiğini belirlemişlerdir.

Elektropolimerizasyon sonucu elde edilen polimerlerin morfolojik ve yapısal özelliklerinin sentez ortamı, pH, potansiyel aralığı, tarama hızı vb. değişkenlerden etkilendiği kanıtlanmıştır (Camalet ve ark., 1998; Pawar ve ark., 2003; Özyılmaz, 2005, 2006; Roković ve Duić, 2006; Özyılmaz ve ark., 2009).

Bu alışmalar polimerin ađ yapısında molibdat iyonlarının hapsedilmesinin polimerin koruma etkisini arttırdığını göstermektedir. Bu nedenle bu çalışmada YYY ile araştırılan ilk parametre elektrolit banyosundaki molibdat tuz derişimi olarak belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında alaşım kaplı bakır yzeyine elektrokimyasal polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen polimer filmlerin sentez koşullarının yanıt yzey yöntemi kullanılarak tasarlanması ve en yüksek korozyon direnci cevabı için optimize edilmesi amacını taşımaktadır.

Bu amaçla ZnNiMo alaşım kaplı bakır yzeyine polipirol ve poli(N-metilpirol) film sentezi üzerine

- Elektrolit derişimi oranı (sodyum okzalat : sodyum molibdat karışımı oranı),
- Monomer (pirol, *N*-Metil pirol) derişimi,
- Tarama hızı

gibi üç parametrenin korozyon direnci üzerine etkisi yanıt yzey yöntemi ile incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fratesi ve Roventi (1996), yaptıkları çalışma ile ZnNi alaşım kaplamanın endüstriyel tesislerde kullanılan varil ve raflarda kimyasal dönüşüm ile kromat kaplanmış çinko kaplamadan daha iyi bir korozyon direnci gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Hayes ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada nikel alaşım pasivasyonuna krom ve molibdenin tamamlayıcı rollerini incelemişlerdir. Değişken miktarlarda krom ve molibden içeren dört nikel alaşımını, geniş bir pH aralığında 1M tuz çözeltisinde incelemişlerdir. Alaşımın pasif korozyon ve bozulma davranışları, kromun genel korozyon direncine neden olan birincil element olduğunu göstermektedir. Bozulma potansiyelinin, molibden içeriğinden neredeyse bağımsız, geri dönüş potansiyelinin ise molibden içeriğine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu belirlemişlerdir. Kromun, alaşımın pasifliğini korumada güçlü bir rol oynadığını, molibdenin ise lokalize bir bozulma olayından sonra pasif filmi stabilize etmek için hareket ettiğini tespit etmişlerdir.

Küyükoğlu (2010), kristal yapısında molibden safsızlığı bulunduran %99,99 saflıktaki çinko metalinin ortamda korozyon dayanımının kristal yapısında çok az safsızlık bulunduran %99,999 saflıktaki çinko metaline göre daha iyi olduğunu gözlemiştir. Bu durumda molibden iyonlarının alaşım kaplama filmlerinin kristal yapısında bulunmasının avantajlı olacağı belirlenmiştir.

Szczygiel ve ark. (2014), yaptıkları çalışma ile ZnNiMo alaşım kaplama banyosunda pH, molibdat ve sitrat derişimlerinin elektrodopolama üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sonuçlarda, sitrat komplekslerinin ve serbest metal iyonlarının yoğun olduğu pH aralığının 4,5-5,7 olduğu banyolarda yapılan kaplamaların anormal kaplama davranışı sergilediğini, pH aralığı ve sitrat derişiminin yükseldikçe elektrolitteki serbest metal iyonlarının metal-sitrat komplekslerine dönüştüğü belirtilmiştir. Elektrolite molibdat tuzu eklendiğinde ise artan kompleks molibdat tuzu derişiminin alaşımdaki molibden miktarını arttırdığını gözlemişlerdir.

Winiarski ve arkadaşları (2015), yaptıkları çalışmada çinko, nikel ve molibdat tuzları içeren pH 5,7 aralığındaki sitrat-sülfat banyosundan, %10'luk H₂SO₄ çözeltisi ile yüzeyi aktifleştirilmiş AISI 1005 çeliği üzerine 45 mA/cm² akım yoğunluğunda 800 rpm hızda belirlenen sürede yaklaşık olarak 5 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımı sentezlemişlerdir. Bu banyonun optimum halini kullanarak yaptıkları çalışma ile

ZnNiMo üçlü alaşımında molibdat tuzu konsantrasyonu arttırıldıkça alaşım filminin indirgenme potansiyelinin negatif değerlere kaydığını belirlemişlerdir.

Winiarski ve arkadaşları (2015), AISI 1015 çeliği üzerine elektrokimyasal olarak sentezledikleri üçlü Zn-Co-Mo alaşımlı kaplamaların korozyon ürünlerinin bileşimindeki değişiklikleri, 0,50 mol dm⁻³ NaCl çözeltisine maruz bırakarak incelenmişlerdir. XPS çalışmaları ile Zn-Co-Mo kaplama yüzeyinde korozyonun ilk aşamasında çinko hidroksit katmanının oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Zn-Co-Mo kaplamanın yüzeyinde % 60 oranında bulunan çinkonun ZnO formunda, % 18 çinko hidroksi klorür formunda ve % 21'den fazla çinko olduğunu tespit etmişlerdir. XPS analizleri, çinko hidroksi klorür miktarının, maruz kalma süresi uzadıkça arttığını ve ikili Zn-Co kaplama yüzeyine göre önemli ölçüde daha yüksek olduğunu ortaya çıkarmışlardır. XPS ve EIS ölçüm sonuçları, alaşımdaki Mo varlığının, üçlü Zn-Co-Mo alaşım yüzeyinde (% 3,4 ağırlık, % 2,7 Mo) daha fazla çinko hidroksi klorür bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Bu kaplamanın yüksek korozyon direncine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Santana ve arkadaşları (2007), yaptıkları çalışmada Ni – Fe – Mo alaşımının elektrokaplanması için işlem parametrelerinin optimize edilmesine yönelik bir çalışma rapor etmişlerdir. Korozyona dirençli alaşımın üretilmesi için optimum deney koşullarının 30°C sıcaklıkta, 120 mA/cm² akım yoğunluğu, 20 rpm katot rotasyonu, 9.0 pH olduğunu belirlemişlerdir. Hem kaplama verimliliği hem de korozyon direnci için optimum koşullar altında elde edilen çökeltilerin XRD ile kanıtlandığı gibi amorf bir yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir. Yüzeydeki birikintilerin nodüler morfoloji, iyi yapışma ve parlaklık sergilediğini tespit etmişlerdir.

Kazimierczak ve arkadaşları (2016), yaptıkları çalışma ile ilk olarak Zn-Mn-Mo alaşımlarının elektrodepozisyonu için sitrat banyolarının termodinamik modelleri temelinde gelişmesini incelemişlerdir. Zn-Mn-Mo alaşımlarının sulu sitrat elektrolitlerinden elektrodepozisyonu için optimum koşulların, 3.5 ile 6 pH aralığında olması gerektiğini tespit etmişlerdir. Daha sonra Zn (II), Mn (II) ve Mo (VI) 'nın sulu sitrat çözeltisi ile birlikte indirgenme kinetiğini incelemişlerdir. Zn-Mn-Mo tabakalarının elektrodepozisyonu üzerine uygulanan potansiyel, hidrodinamik koşullar ve elektrolit bileşiminin etkisini belirlemişlerdir. Alaşım kaplamanın yüzey bileşimini kimyasal analiz (WDXRF), morfolojilerini SEM, faz bileşimlerini ise Raman

spektroskopisi ile belirlemişlerdir. Manganez içeriği ağırlıkça % 0,10 ila % 20.5 arasında değişmiştir ve molibden içeriği yaklaşık % 7,10'a kadar ulaşmıştır. Homojen, kompakt, gözeneksiz Zn-Mn-Mo kaplamalarının çelik üzerindeki elektropozisyonu, incelenen sitrat banyolarından elde edilebileceğini tespit etmişlerdir.

Tsuchiya ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada çinko kaplı çeliğin korozyonunu engellemek için yeni bir kaplama yapmak amacıyla sodyum tartarat ortamında pirol ve sodyum molibdat karışımından çinko üzerine sabit akımda oksidasyon tekniğiyle PPy kaplanmışlardır. Kaplama, oksidasyon süresince yüzeyde çinko tartarat ve/veya çinko molibdat tuz tabakasının oluşumu ile başlamıştır. PPy sentezinin başlaması ve gelişimi tuz tabakasının üzerinde ikinci aşamada gerçekleştirmişlerdir. Kaplamanın iletkenliği 5 µm kalınlıkta tabaka için 1×10^{-3} S kadar küçük bir değer olarak ölçmüşlerdir ve bu sonucu PPy tabakası altında bulunan tuz tabakasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. PPy kaplı çinko elektrodun % 3,5 NaCl ortamındaki korozyon testleri sonucunda Zn elektrotun pasifleşmiş ve 48 saatin üzerinde bir süre için tartarat ve molibdat iyonları tarafından doplanmış olan oksidatif PPy tabakasının etkinliği ile korunduğunu tespit etmişlerdir.

Akdag ve Ozyılmaz(2017), çinko-nikel (ZnNi) partiküllerini, kronopotansiyometri tekniği ile 1 mA sabit akım uygulayarak karbon çelik (CS) elektrotu üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. CS/ZnNi elektrodu üzerindeki poli (N-metilpirol) (PNMP) film, 0.20 M sodyum oksalat çözeltisi içeren 0.10 M N-metilpiroldeki dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmişlerdir. Kaplanmış ve kaplanmamış elektrotların % 3.5 NaCl çözeltisindeki korozyon performansları, AC empedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri yardımıyla değerlendirmişlerdir. Kaplamaların karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) kullanmışlardır. ZnNi parçacıklarının CS substratı üzerinde önemli bir bariyer etkisi sergilediklerini gözlemlemişlerdir. Polarizasyon direncinin 298350 ohm değerindeki en yüksek değeri, CS/ZnNi elektrodu üzerindeki PNMP filminin, daha uzun daldırma süresi için etkili bir bariyer özelliği ve substratın elektrokatalitik davranış koruması sergilediğini gözlemlemişlerdir.

Özyılmaz ve arkadaşları (2017), yaptıkları çalışmada bakır elektrot yüzeyine ZnNi alaşımı (7 mA) asidik ortamda kronopotansiyometri tekniğiyle kaplamışlardır. Cu/ZnNi elektrot yüzeyine ise PPy filmi tek aşamalı dönüşümlü voltametri tekniği ile

sentezlemişlerdir. PPy film sentezinin tarama sayısının yüksek olmaması gerektiği, aksi takdirde PPy polimer filmin geçirgenliğinin fazla olduğu tespit etmişlerdir. Genel olarak PPy filmin fiziksel bariyer özelliğinin yanı sıra bakırın korozyonuna karşı anodik koruma sağladığını gözlemlemişlerdir. Üzerinde herhangi bir kaplama bulunmayan çıplak Cu, alaşım kaplı ve alaşım üzerine PPy film kaplı elektrotların korozif ortam içerisindeki 236 saatlik korozyon performans testleri sonucu Cu yüzeyindeki ZnNi alaşım kaplamanın anodik koruma sağladığı, alaşım kaplama yüzeyine sentezlenen PPy filmin ise uzun zaman sürecinde bariyer ve elektrokatalitik etki yarattığını tespit etmişlerdir. Bu etkinin metal/polimer arayüzeyinde metalin yükseltgenmesine karşılık PPy filmin indirgenmesinden kaynaklandığını belirlemişlerdir.

Rammelt ve arkadaşları (2005), pirolün yumuşak çelik yüzeyinde elektropolimerizasyonunu 0,01 M sodyum molibdat ve 0,10 M pirol içeren çözeltide 1,5 mA/cm² sabit akımda gerçekleştirmişlerdir. Homojen ve yapışkan yapıda film sentezlemişlerdir. Dopant olarak inhibitör anyon molibdat içeren PPy'nin korozyondan koruma performansını açık devre potansiyeli (OCP) ile 0,1M NaCl'de araştırmışlardır. Molibdatın pasifleştirici etkisi gözlemlemişlerdir. Anyonun hareketliliğini CV, elektrokimyasal kuartz mikrodenge (EQCM) ve EIS ölçümleri ile araştırmışlardır.

Duran ve Bereket (2012), yaptıkları çalışmada, bakır yüzeyine oksalik asidin sulu çözeltisinde poli (N-metil pirol) filmi dönüşümlü voltametri ile sentezlemişlerdir. Poli (N-metilpirol)'ün koruyucu özellikleri üzerinde elektrokimyasal parametreleri (uygulanan potansiyel, tarama hızı ve döngü sayısı) sistematik olarak araştırmışlardır ve bu koruma etkinliğinin güçlü elektrokimyasal parametrelere bağlı olduğunu tespit etmişlerdir. Nano ölçekli optimum koşullarda elektrokimyasal kaplamaları dönüşümlü voltametri, zayıflatılmış toplam yansıma spektroskopisi (ATR-FTIR) ve tarayıcı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize etmişlerdir. Bakırın korozyonuna karşı, poli (N-metil pirol) kaplamanın koruma performansı, 0,10 M H₂SO₄ çözeltisi içinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon teknikleri ile değerlendirmişlerdir. Korozyon testi sonuçları ile poli(N-metilpirol) filmin korozif ortamda 12 gün boyunca asit saldırısına karşı kaplamanın kendi kendini iyileştirme etkisini ve polimerin koruyucu davranışa sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Freng Li ve arkadaşları (2014), polipirol ve polianilin kopolimer kaplama (PPy-PANi) ve PPy-PANi molibdat katkılı kopolimer kaplamayı (PPy-PANi-MoO₄²⁻)

paslanmaz çelik üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Molibdatın paslanmaz çeliğin pasivasyonu üzerine etkisini doğrusal taramalı voltametri yöntemiyle 0,20 mol L⁻¹ oksalik asit içerisinde incelemişlerdir. Paslanmaz çelik üzerine sentezlenen bu kopolimer kaplamaların korozyondan korunma performansları, 1 mol L⁻¹ sülfürik asitte lineer tarama voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve 0,10 mol. L⁻¹ hidroklorik asitte potansiyodinamik polarizasyon ile incelenmiştir. Molibdat katkılı kopolimer kaplamanın pasif oksit filminin oluşumunu hızlandırdığını ve paslanmaz çelik üzerinde PPy-PANi kaplamaya göre daha iyi korozyon önleme verimliliğine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Zor ve arkadaşları (2015), yaptıkları çalışmada, korozyonun hızını en aza indirmek için çinko kaplama koşullarını, yanıt yüzey metoduyla Box Behnken tasarımı kullanılarak optimize etmişlerdir. Üç bağımsız değişken değiştirilerek farklı çinko kaplamalar elde etmişlerdir. Değişkenleri; karıştırma oranı (200-600 rpm), banyo sıcaklığı (30-70 ° C) ve kaplama süresi (30-120 dk) olarak belirlemişlerdir. Elde edilen çinko kaplamaların korozyon oranını, Tafel polarizasyon yöntemi kullanılarak belirlemişlerdir. Yanıtları öngörmek için ikinci dereceden bir regresyon denklemi türetmişlerdir. Korozyon oranının en aza indirgenmesine dayanan optimum çinko kaplama koşullarını; karıştırma hızı 600 rpm, banyo sıcaklığı 55°C ve Ikor için 50 dakikalık bir kaplama süresi olarak belirlemişlerdir.

J. A. M. Oliveira ve ark. (2017), yaptıkları çalışmada Fe-Ni alaşımlarını, nikel sülfat, demir sülfat ve sodyum tartarat içeren basit bir elektrolitik banyo kullanılarak elektrodpozisyon işlemi ile elde etmişlerdir. Optimizasyon aracı olarak yanıt yüzey metodolojisi (RSM) tekniği ile ilişkili tam bir deney tasarımı kullanmışlardır. Kimyasal bileşim, akım verimliliği, yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal korozyon ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. pH değerindeki bir azalmanın, demir oranındaki bir artışın ve alaşımdaki nikel içeriğinin azalmasını desteklediğini gözlemlemişlerdir. Dolayısıyla demir içeriğinin alaşım morfolojisini etkilediğini gözlemlemişlerdir. En iyi deneyin, ortalama korozyon direncinin 5471,5 Ω.cm² ve korozyon akımı yoğunluğunun 4.814x10⁻⁶ A/cm² olduğunu belirlemişlerdir

Özyılmaz ve ark., (2017a), bu tezin ön çalışmaları sırasında yaptıkları çalışmada farklı düşük derişimlerde molibdat tuzu içeren sitrat-sülfat banyolarından bakır yüzeyine kronopotansiyometrik teknikle 3 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımları

kaplamışlardır. Kaplamaların korozyon direncini % 3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle gözlemiş, kaplamaların morfolojik yapılarını ise SEM ile incelemişlerdir. Sonuçlarda, alaşım kaplı malzemelerin korozyon dirençlerinin 168 saatlik daldırmadan sonra çıplak bakır elektrottan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca alaşımdaki molibdat tuzu arttıkça yüzey üzerindeki istiflenmenin daha sık olduğunu gözlemişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2017b), yaptıkları çalışmada bakır elektrot yüzeyine sitrat-sülfat banyosundan ZnNi ve ZnNiMo alaşımını kronopotansiyometrik teknikle 30 mA/cm² akım yoğunluğunda sentezlemişlerdir. % 3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde bu elektrotların korozyon performansını EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle incelemişlerdir. ZnNi ve ZnNiMo kaplı elektrotların korozyondan koruma performansının çıplak bakır elektroduna göre daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, alaşımdaki Mo katkısının yüzeyde etkili bir bariyer tabakasının oluşumuna katkı sağladığını tespit etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2017c), yaptıkları çalışmada düşük derişimlerde molibdat tuzu içeren sitrat-sülfat banyolarından bakır yüzeyine kronopotansiyometrik teknikle 3 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımı kaplamak ve bu alaşım kaplama yüzeyine farklı derişimlerde molibdat tuzu içeren sodyum molibdat + sodyum okzalat elektrolitinden farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle polianilin filmleri sentezlemek için istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanmışlardır. Çalışmada polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimi, monomer derişimi, film gelişimi aşamasındaki tarama hızı, alaşım kaplama banyosundaki molibdat tuzu derişimi ve alaşım kaplamanın akım yoğunluğu parametrelerini incelemişlerdir. Faktöriyel Min-Run Screen tekniğiyle tasarlanmış deney setleri; belirlenen parametrelere göre hazırlanan kaplı elektrotların % 3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 168 saat bekledikten sonraki EIS verilerinden elde edilen polarizasyon dirençlerini kullanmışlardır. Elde edilen veriler incelendiğinde, alaşım kaplama parametrelerinin PANi film sentezi üzerinde, PANi film sentez parametrelerinin ise korozyon direnci üzerinde etkili olduğunu tespit etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2018), yaptıkları çalışmada farklı molibdat tuzu içeren alaşım banyolarından Cu malzeme yüzeyine sabit akım yoğunluğunda 5 µm kalınlığında Cu/ZnNiMo alaşımı kaplamıştır. Kaplı olan yüzeye farklı derişimlerde molibdat tuzu içeren Na₂C₂O₄:Na₂Mo₄ ortamından poli(*o*-anisidin) filmleri sentezlemişlerdir. Kaplı

elektrotların korozyon performanslarını % 3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde incelemiştir. Elde ettikleri yanıt değerlerinin yanıt yüzey grafiğindeki değişimlerle uyumlu olduğunu ve yüzey özelliklerinin önceki çalışmalarında belirttikleri oranlarda iletken polimer sentezinde önemli olduğunu tespit etmişlerdir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Elektrotlar

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrotlar

Elektrotun Görevi	Bileşimi	Özellikleri
Karşı elektrot	Platin % 99,99	0,50 cm ² alanlı kare levha
Çalışma elektrotu	Bakır % 99,99	0,1237 cm ² alanlı silindir
Çalışma elektrotu	Bakır % 99,99	0,98 cm ² alanlı kare levha
Referans elektrot	Ag/AgCl	3M KCl, SI Analytic B3520+

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

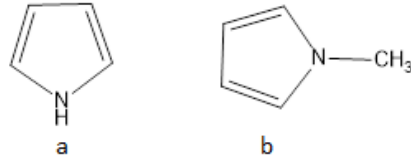
Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

Çizelge 3.2. Cu elektrot yüzeyine galvanostatik teknikle çinko nikel molibden alaşımı kaplamak için kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde Adı	Formülü	Üretici Firma
Çinko sülfat heptahidrat	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Merck
Nikel sülfat heksahidrat	NiSO ₄ .6H ₂ O	Merck
Tri-sodyum sitrat dihidrat	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	Merck
Amonyum sülfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	Merck
Sodyum molibdat dihidrat	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich

Çizelge 3.3. Alaşım kaplanmış bakır elektrot (Cu/ZnNiMo) yüzeyine elektrokimyasal teknikle polipirol ve poli(*N*-metil) film sentezlerinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde Adı	Formülü	Üretici Firma
Pirol	C ₄ H ₄ NH	Merck
<i>N</i> -metil pirol	C ₄ H ₄ NCH ₃	Merck
Sodyum okzalat	Na ₂ C ₂ O ₄	Merck
Sodyum molibdat dihidrat	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich



Şekil 3.1. Pirol (a) ve *N*-metilpirol (b) monomerlerinin kimyasal yapısı

Çizelge 3.4. Karakterizasyon ve Korozif ortam için kullanılan kimyasallar

Kimyasal Madde Adı	Formülü	Üretici Firma
Sodyum klorür	NaCl	Merck
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	Merck
EDTA disodyum tuzu dihidrat	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	Merck

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Çizelge 3.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Cihazın/Bileşenin Tanımı	Markası	Modeli / Özellikleri
Polisaj Cihazı	Metkon	Gripo 2
Elektrokimyasal çalışma istasyonu	CH Instruments™	608B (S/N: 14.01)
El tipi pH metre	Thermo	Orion Star A Series
Hassas dijital tartı	Radwag®	AS 220/C/2
Yüksek çözünürlüklü alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	FEI	Quanta 650
Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)	Analytik Jena	ContrAA 700
Fourier transform infrared ATRspektroskopisi (FTIR-ATR)	PerkinElmer	L1600300 Spectrum Two, (S/N: 89555)
X-Işını kırınım spektroskopisi (XRD)	Rigaku	SmartLab

Deneysel çalışma sırasında yukarıdaki cihazlara ek olarak 400 ve 1200 gridlik Sia Abrasives marka zımpara kağıdı ve çeşitli markalarda cam pipet, mezür, piset, damlalık, baget, manyetik balık, manyetik balık yakalayıcı, balon joje, beher, puar ve spatül kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan Yazılımlar

Çalışmada Çizelge 3.6’de verilen yazılımlar kullanılmıştır:

Çizelge 3.6. Çalışmada kullanılan yazılımlar

Yazılımın Adı	Versiyonu	Kullanım Amacı
Stat-Ease Design-Expert®	8.0.7.1 (S/N: 0021-6578)	Yanıt yüzey metodu deneylerinin tasarımı ve analizi

3.2. Çalışma Yöntemi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bütün çözeltiler bi-distile su kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm elektrokimyasal çalışmalar tek hücrede bölüm 3.1.1’de belirtilen elektrotlarla üç elektrot tekniği kullanılarak bölüm 3.1.3’te belirtilen elektrokimyasal çalışma istasyonunda oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm banyolar doğal pH değerlerinde bırakılmıştır.

3.2.1. Kullanılan Elektrotların Hazırlanması

Silindirik bakır çalışma elektrotlarının etrafı çözeltiliye değecek dairesel yüzey ile elektriksel bağlantıyı sağlayacak uç kısmı dışında kalın bir poliester tabaka ile kaplanarak elektriksel açıdan yalıtılmıştır. Hazırlanan çalışma elektrotları kullanılmadan hemen önce sırasıyla 400 ve 1200 gridlik zımpara kağıtlarıyla ıslak olarak zımparalanmış ve bi-distile suyla yıkanmıştır.

3.2.2. Alaşım Kaplama Sentezi

Alaşım kaplama banyosu için 0,1960 M ZnSO₄, 0,1960 M NiSO₄, 0,0040 M Na₂MoO₄, 0,20 M Na₃C₆H₅O₇, 0,10 M (NH₄)₂SO₄ çözeltisi bi-distile su içerisinde hazırlanmıştır. Hazırlanan banyonun pH değeri 5,53 olarak ölçülmüştür. Çalışma elektrotları bu çözelti içerisinde kronopotansiyometri (CP) tekniğiyle 30 mA/cm² akım yoğunluğunda yaklaşık 5 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımı ile kaplanmıştır. Elde edilen

elektrotların yüzeyi banyodan kalan artıkların temizlenmesi amacıyla banyodan çıkarıldıktan sonra yüzeye zarar verilmeden bi-distile suyla yıkanmıştır.

3.2.3. Polimer Sentez Koşullarının Deneysel Tasarımı ve Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi

Alaşım kaplama yüzeylerine polimer film sentezi için, çalışılması planlanan faktörler için Box-Behnken tasarımı kullanılarak deneysel tasarımları oluşturulmuştur. Bu tekniğin ikinci dereceden polinom Eşitliği 1'de verilmiştir (Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006; Nikrooz ve ark., 2017). Bu eşitlikte Y yanıt değişkenini (bağımlı değişken); X_i, X_j tahmin edicileri (bağımsız değişkenler/faktörler); β_0 model sabitini; $\beta_i, \beta_j, \beta_{ij}$ değişken katsayıları (bilinmeyen parametreler); k faktör sayısını; ε_0 deneysel hatayı ifade etmektedir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon_0 \quad (3.1)$$

Tasarımda polimer film sentez çözeltisindeki molibdat tuz derişimi ve monomer derişimi ile tarama hızı gibi üç değişken kullanılmıştır. Tasarım beş orta noktalı olacak şekilde tek deneysel çalışma üzerinden yürütülmüştür. Deneysel sayısı eşitlik 3.2 üzerinden hesaplanmıştır. İlgili eşitlikte N çalışılacak deneysel sayısı, k faktör sayısı, C_0 orta nokta sayısıdır. Yapılan hesap sonucu her bir monomer için deneysel sayısı $N = 17$ olarak bulunmuştur (Ferreira ve ark., 2007).

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (3.2)$$

Box-Behnken dengeli tamamlanmamış bloklar oluşturan ve çok az işlem gerektiren bir deneysel tasarım tekniğidir (Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006; Ferreira ve ark., 2007; Tekindal, 2009). Yani faktörlerden biri sabit (orta nokta) iken diğer faktörler kendi arasında kombinasyon oluşturacak şekilde değerler alır. Bu şekildeki bir deneysel tasarımı manuel yöntemlerle de oluşturulabilir. Fakat günümüz teknolojisinde deneysel tasarımları da bilgisayarlar tarafından deneysel tasarım ilkelerine bağlı kalınarak, hızlı ve güvenilir bir şekilde bu amaca yönelik hazırlanmış yazılımlarla yapılabilmektedir. Bu çalışmada deneysel tasarımının yapılması ve sonuçların analiz edilebilmesi için literatürdeki çalışmalar tarafından da yaygın olarak kullanılan Design Expert 8.0.7.1 (Seri No: 0021-6578) yazılımından faydalanılmıştır. Deneysel setlerinin oluşturulabilmesi

için yazılıma ön çalışmalarla belirlenen Çizelge 3.7 ve 3.8’te verilen faktörler ve düzeyler girilmiştir.

Çizelge 3.7. PPy sentezi için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri

Faktör	Kısaltma	Minimum (-1)	Orta (0)	Maksimum (+1)
Sodyum molibdat derişimi (mM)	A	2,50	6,25	10,0
Monomer derişimi (M)	B	0,10	0,20	0,30
Tarama hızı (mV/s)	C	35,0	67,5	100

Çizelge 3.8. PNMP sentezi için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri

Faktör	Kısaltma	Minimum (-1)	Orta (0)	Maksimum (+1)
Sodyum molibdat derişimi (mM)	A	2,50	6,25	10,0
Monomer derişimi (M)	B	0,10	0,15	0,20
Tarama hızı (mV/s)	C	35,0	67,5	100

Çizelge 3.9. Pirol monomeri için çalışılan deney setleri

Set Numarası	A Faktörü	B Faktörü	C Faktörü
1	6,25	0,20	67,5
2	10,0	0,30	67,5
3	6,25	0,20	67,5
4	2,50	0,20	35,0
5	2,50	0,20	100
6	2,50	0,30	67,5
7	6,25	0,10	35,0
8	6,25	0,20	67,5
9	2,50	0,10	67,5
10	6,25	0,30	35,0
11	6,25	0,20	67,5
12	6,25	0,20	67,5
13	10,0	0,20	35,0
14	10,0	0,20	100
15	10,0	0,10	67,5
16	6,25	0,10	100
17	6,25	0,30	100

Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10’da girilen parametrelere ve istenen tekniğe göre yazılım tarafından oluşturulan deney setleri verilmektedir. Setlerden görülebileceği gibi faktör düzeyleri bloklarda dengeli ve kombine bir dağılım göstermektedir.

Çizelge 3.10. *N*-Metilpirol monomeri için çalışılan deney setleri

Set Numarası	A Faktörü	B Faktörü	C Faktörü
1	6,25	0,15	67,5
2	10,0	0,10	67,5
3	6,25	0,15	67,5
4	10,0	0,20	67,5
5	6,25	0,10	35,0
6	6,25	0,15	67,5
7	6,25	0,15	67,5
8	10,0	0,15	100
9	6,25	0,20	100
10	10,0	0,15	35,0
11	6,25	0,20	35,0
12	2,50	0,20	67,5
13	2,50	0,15	100
14	6,25	0,15	67,5
15	2,50	0,10	67,5
16	2,50	0,15	35,0
17	6,25	0,10	100

Elektrolit çözelti olarak sodyum okzalat (NaOX), sodyum molibdat (NaMob) ve monomer bileşiklerinin bi-distile su içinde çözülmesiyle hazırlanan sulu çözeltiler kullanılmıştır. Her bir elektrolit için NaMob ve monomer derişimleri Çizelge 3.16 ve 3.17’te belirtilmiştir. Elektrolitteki NaOX+NaMob derişim toplamı 0,20 M’dır. Hazırlanan elektrolitlerden homo polimer film sentezleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada alaşım kaplı elektrotların yüzeyinde monomer varlığında -1,10/1,60 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile bir anodik tarama sayısı uygulanarak yüzey pasivasyonu sağlanarak çok ince polimer film sentezi elde edilmiştir. İkinci aşama da elektrotlar çözeltilerden çıkarılmadan pirol ve *N*-metil pirol 210 saniye boyunca -0,20/1,20 V potansiyel aralığında polimer film gelişimleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada her bir set için Çizelge 3.16 ve 3.17’de belirtilen tarama hızları kullanılmıştır. Polimer film kaplı elektrotların yüzeyi banyodan kalan artıkların temizlenmesi amacıyla banyodan çıkarıldıktan sonra yüzeye zarar verilmeden bi-distile suyla yıkanmıştır.

Polimer sentez parametrelerinin yanıtına göre optimizasyon işlemi bölüm 3.2.6'da verilmiştir.

3.2.4. ZnNiMo Alaşım Kaplamanın Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmaları için 0,50 M Na₂SO₄ ve 0,05 M EDTA tuz karışımlarından oluşan elektrolit çözelti kullanılmıştır. Bu kapsamda her bir deney seti ve optimal sentez koşulları dahilinde elde edilen polimer film kaplanmış alaşım kaplı, alaşım kaplı ve çıplak bakır elektrotları karakterizasyon çalışmaları bu çözelti içerisinde doğrusal taramalı voltametri tekniğiyle -1,10/1,80 V aralığında 5 mV/s tarama hızında taranarak I-E voltammogram eğrileri elde edilmiştir.

3.2.5. Korozyon Ortam Çalışmaları

Kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon performansları % 3,5 NaCl sulu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar korozyon çözeltisine dikey olarak daldırılmıştır. Polimer film kaplanmış alaşım kaplı, alaşım kaplı ve çıplak bakır elektrotların korozyon ortamdaki korozyon performansları iki paralel olacak şekilde açık devre potansiyeli – Zaman, AC Empedans (EIS) ve anodik polarizasyon ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.1. Açık Devre Potansiyeli – Zaman (E_{ocp}-t) Ölçümleri

Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametreler sonucu elde edilen polimer film kaplanmış alaşım kaplı, alaşım kaplı ve çıplak bakır elektrotların korozyon ortama konulduktan hemen sonraki açık devre potansiyel (E_{ocp}) değerleri ilk 30 dakika boyunca 0,10 s aralıklarla kaydedilmiştir. Ayrıca kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerinde elde edilen E_{ocp} değerleri, E_{ocp}-t voltammogram eğrileri şeklinde elde edilmiştir.

3.2.5.2. AC Empedans (EIS) Ölçümleri

Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı, sadece alaşım kaplı ve çıplak bakır elektrotların korozif ortama daldırıldıktan 2., 72. ve 168. saat sonraki korozyon performansları AC empedans tekniğiyle 10^5 – 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlikte açık devre potansiyel değerinde incelenmiştir.

3.2.5.3. Anodik Polarizasyon Ölçümleri

Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı, sadece alaşım kaplı ve çıplak bakır elektrotların korozif ortama daldırıldıktan 168. saat sonraki $E_{ocp} - 1,80$ V potansiyel aralığında 4 mV/s tarama hızında anodik polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen veriler analizörün kendi yazılımında işlenerek anodik tafel eğimi (β_a) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri tespit edilmiştir.

3.2.5.4. Matematiksel Hesaplamalar

Kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon performanslarına yönelik parametreler alt bölümde verilen eşitlikler kullanılarak elde edilmiştir.

Eşitlik 3.3, ASTM G102 standardına göre bakırın eküvalent ağırlığını ($EW_{bakır}$) yani 1 Faraday (96489 ± 2 Coulomb) yük geçişinde oksitlenen bakırın gram cinsinden kütesini hesaplamak için kullanılmıştır. Bu eşitlikte W bakırın atom ağırlığını, n bakırın valans değerini yani metalin korozyona uğraması için yükseltgenmesi gereken elektron sayısını belirtmektedir (Astm, 2004).

$$EW_{bakır} = \frac{W}{n} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.4, ASTM G102 standardına göre alaşımın eküvalent ağırlığını ($EW_{alaşım}$) hesaplamak için kullanılmıştır. Bu eşitlikte f_i alaşımdaki i elementinin yüzdesel oranını, W_i alaşımdaki i elementinin atom ağırlığını, n_i alaşımdaki i elementinin valans değerini belirtmektedir (Astm, 2004).

$$EW_{\text{alaşım}} = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.5, alaşımın teorik yoğunluğunu ($D_{\text{alaşım}}$) hesaplamak için kullanılmıştır. Bu eşitlikte ρ_i alaşımdaki i elementinin g/cm^3 cinsinden yoğunluğunu, X_i ise alaşımda i elementinin kütle kesrini belirtmektedir (Lasku, 2006).

$$D_{\text{alaşım}} = \frac{1}{\sum \left(\frac{X_i}{\rho_i} \right)} \quad (3.5)$$

Stern-Geary denklemleri olarak bilinen Eşitlik 3.6, korozyon hızı hesaplamalarında kullanılmak üzere, empedans eğrilerinden elde edilen R_p değerlerinden, I_{kor} değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. Bu eşitlikte B sabiti çıplak elektrot için 0,026 V, kaplı elektrot için 0,052 V olarak kabul edilmiştir (Üneri, 1970, 2011; Astm, 2004; Erbil, 2012).

$$I_{\text{kor}} = \frac{B}{R_p} \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.7, ASTM G102 standardına göre ilgili malzemenin korozyon hızını (CR) hesaplamak için kullanılmıştır. Bu eşitlikte K sabittir ve sonucun $\mu\text{m/yıl}$ olarak hesaplanabilmesi için değeri “3,27” olarak kabul edilmiştir.

EW ilgili malzemenin eküvalent ağırlığını, I_{kor} ilgili malzemenin μA cinsinden Eşitlik 3.6 ile hesaplanan korozyon akımını; ρ , g/cm^3 cinsinden yoğunluğu; A ise cm^2 cinsinden yüzey alanını belirtmektedir (Astm, 2004; Patil ve ark., 2004b; Üneri, 2011).

$$CR = K \times \frac{I_{\text{kor}}}{\rho \times A} \times EW \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.8, elektrotların korozif ortamdaki koruma etkinliğinin yüzdesini ($\% E$) hesaplamak için kullanılmıştır. R_i , elektrodun i durumu için (kaplanmış ya da kaplanmamış) 168 saatlik daldırma süresi sonunda A.C. empedans verilerinden elde edilen polarizasyon direncini temsil etmektedir (Özyılmaz ve ark., 2005b).

$$\% E = \frac{R_{p_{\text{kaplamasız}}}^{-1} - R_{p_{\text{kaplı}}}^{-1}}{R_{p_{\text{kaplamasız}}}^{-1}} \times 100 \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.9, elektrotların toplam porozitesini hesaplamak için kullanılmıştır. Bu eşitlikte R_i , elektrodun i durumu için (kaplanmış ya da kaplanmamış) 168 saatlik daldırma süresi sonunda AC empedans verilerinden elde edilen polarizasyon direncini, ΔE_{kor} elektrodun kaplanmış ve kaplanmamış halleri arasındaki korozyon potansiyeli farkını, β_a elektrodun kaplanmamış halinin anodik tafel eğimini temsil etmektedir (Özyılmaz ve ark., 2005b).

$$P = \left(\frac{R_{\text{pkaplamasız}}}{R_{\text{kaplı}}} \right) \times 10^{(-|\Delta E_{\text{kor}}|/\beta_a)} \quad (3.9)$$

3.2.6. Polimer Film Sentez Koşullarının Yanıt Yüzey ile Optimizasyonu

Yazılım tarafından tasarlanan deney setleri bu setler ile oluşturulan polimer kaplı elektrotlar kullanılarak Z-View2 yöntemiyle elde edilen eşdeğer devrelerden bulunan polarizasyon dirençleri yanıt olarak Design-Expert programına girilmiştir. Program tarafından gerçekleştirilen analiz sonucunda ve model p-değeri 0,05'ten küçük, düzeltilmiş (R^2_{adj}) ve tahmini (Pred-R^2) belirtme katsayıları arasındaki fark 0,20'den fazla olmayan ve program tarafından önerilen model seçilmiştir. Seçilen modele göre yazılım tarafından ANOVA analizi gerçekleştirilmiş ve yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca, deney setleri için gerçek değer – tahmini değer grafikleri elde edilmiştir.

En yüksek korozyon direncini verebilecek optimal parametreler yanıt yüzey grafikleri incelenerek belirlenmiştir. Elde edilen optimal çalışma koşullarında alaşım kaplı elektrot yüzeyine elektrokimyasal yolla polimer film sentez işlemleri gerçekleştirildikten sonra karakterizasyon ve korozyon ortam çalışmaları tekrarlanmıştır.

3.2.7. Mikroskobik Yüzey İncelemeleri

3.2.7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX İncelemeleri

Optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanmış alaşım kaplı, alaşım kaplı ve çıplak bakır elektrotların yüzey görüntüleri yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile 20 kV hızlandırma voltajı kullanılarak elde edilmiştir. Aynı malzemelerin 10010 kat büyütmede görünen alanındaki elementlerin enerji bazlı kimyasal dağılımı mikroskopa takılı EDX spektrometresi ile incelenmiştir.

3.2.8. Spektroskopik İncelemeler

3.2.8.1. Polimer Filmlerinin FTIR-ATR Spektroskopisi

Optimal sentez koşullarındaki parametrelerle Cu/ZnNiMo yüzeyine sentezlenen polimerlerin yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla FTIR-ATR spektrumları alınmıştır. Bunun için sentez işleminden sonra 60 °C etüvde 2 dakika kurutulan elektrotların yüzeyi platin kaplı çelik jilette kazınmıştır. Elde edilen toz halindeki polimer kalıntılarının ve sıvı monomerlerin FTIR spektrumu ATR ile 350–4000 cm⁻¹ aralığındaki dalga boyunda 6 döngü yapılarak oluşturulmuştur.

3.2.8.2. XRD Spektroskopisi

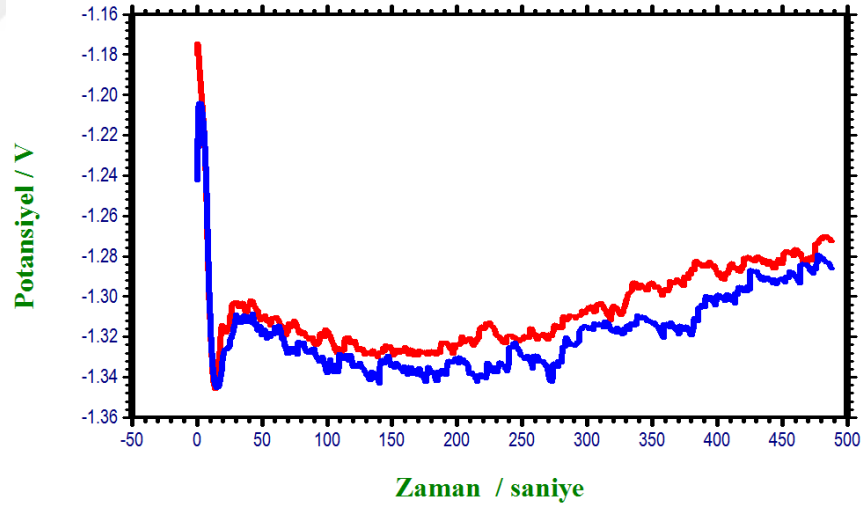
Optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanmış alaşım kaplı, alaşım kaplı ve çıplak bakır elektrotların kristalografik yapılarının belirlenmesi amacıyla XRD çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Cu ve yüzeyindeki ZnNiMo alaşım kaplama 5–120 derece; Cu/ZnNiMo yüzeyine sentezlenen polimer tabakalar 5–120 derece açı aralığında taranmıştır. Tarama hızı olarak 3 derece/dakika, grazing açısı olarak 0,50 derece kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Alaşım Kaplama

4.1.1. Kronopotansiyometri Bulguları

Şekil 4.1 bakır (Cu) yüzeyine sitrat-sülfat banyosundan 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda kaplanan ZnNiMo alaşımı (Cu/ZnNiMo) için 488 saniyelik kronopotansiyometri voltammogramlarını göstermektedir. Kaplama kalınlığı teorik olarak $5 \text{ } \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Voltammogramlar incelendiğinde bakır yüzeyinin kısa bir süre içerisinde hızla polarize olduğu görülmüştür. Daha sonraki sürelerde potansiyel fark değişiminin azalması yüzeyde bir tabakanın oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, bu potansiyel fark değişiminin düşüklüğü yüzeydeki tabakanın stabil ve homojen bir şekilde geliştiğini işaret etmektedir.

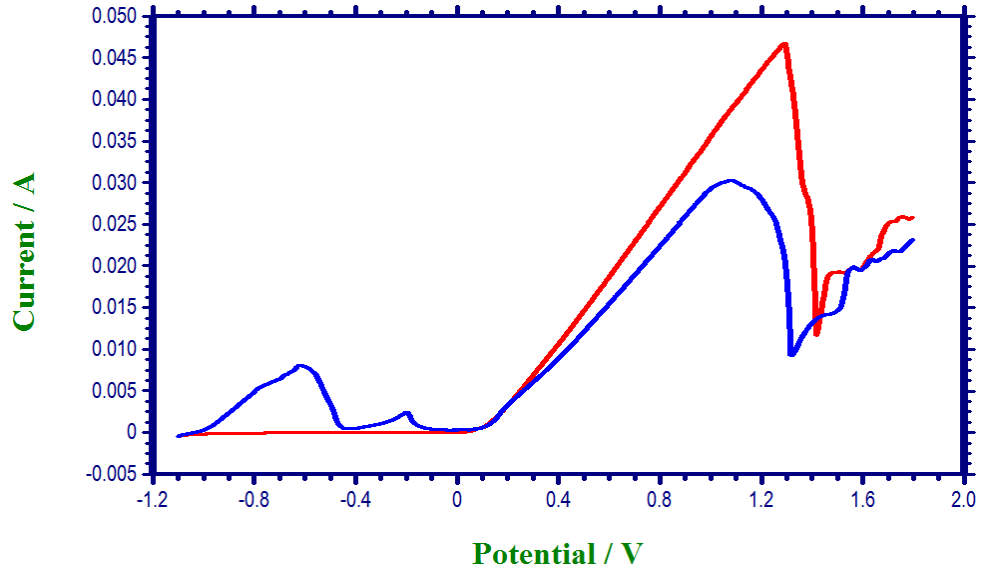


Şekil 4.1. Cu elektrotların ZnNiMo sitrat-sülfat banyosunda 30 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki kronopotansiyometri eğrileri

4.1.2. ZnNiMo Alaşım Kaplamaların Karakterizasyonu

Şekil 4.2 Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların karakterizasyon çözeltisi içerisindeki doğrusal taramalı voltammogramları (LSV) göstermektedir. Doğrusal taramalı

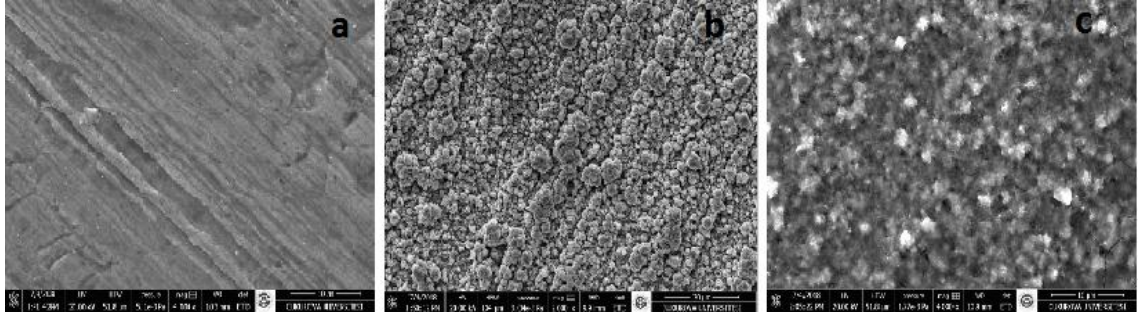
voltammogramlarında ortaya çıkan her pik, EDTA+Na₂SO₄ çözelti karışımında akım artışı ile elektrotların anodik çözünmesi sonucu ortaya çıkan metal iyonlarının EDTA ile kompleks oluşturması, akım düşmesi ise yüzeyde oluşan tabakalar sonucu pasifleşme olayı üzerine ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla eğriler incelendiğinde katodik potansiyel bölgesinde çıplak bakır elektrot için gözlenmezken, alaşım kaplı elektrot için üç farklı akım artışının varlığı elektrot yüzeyinde bakır dışındaki metallerin çözünmesine karşılık gelmektedir. Bu akım artışlarının üç farklı potansiyel alanda (-0,78 V, -0,62 V ve -0,21 V) ortaya çıkması elektrot yüzeyinde çözünen üç farklı metalin EDTA ile kompleks oluşturabildiğini göstermektedir. Bu nedenle bu akım artışlarının alaşımın ana bileşenleri olan çinko, nikel ve molibdene ait olduğu düşünülmektedir (Özyılmaz ve ark., 2013; Akdağ ve Özyılmaz, 2017). Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotları için anodik potansiyel bölgesine bakıldığında 1,0 V dolaylarındaki akım artışının bakırın çözünmesine, akım düşüşünün ise bakırın EDTA ile kompleks oluşturmaya karşılık gelen piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu piklerin akım değerleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun eğrisindeki pikin akım değerinin, çıplak Cu elektrodun eğrisindeki pikin akım değerinden düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla alaşım kaplamanın yüzeyde pasif bir tabaka gibi davranarak bariyer etkisi kapsamında bakırın çözünmesini yavaşlattığına işaret etmektedir. Metalik karakterizasyon sonucu elde edilen bulgular bakır yüzeyinin farklı bir metalik/alaşım tabaka ile kaplandığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.2. Cu (—) ve Cu/ZnNiMo (—) elektrotların EDTA+Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri

4.1.3. Elektrotların Mikroskopik ve Spektroskopik Karakterizasyonu

Şekil 4.3 çıplak Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların FESEM görüntülerini göstermektedir. Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların FESEM görüntüleri, alaşım kaplamanın Cu elektrot yüzeyini açıkça kapattığını göstermektedir. Çıplak Cu elektrot yüzeyinde görülen zımpara çizgilerinin alaşım kaplı elektrotlarda görünmemesi bu bulguyu doğrular niteliktedir. Alaşım kaplama içeriğinde molibden metal varlığını göstermek amacıyla, Cu/ZnNi ile Cu/ZnNiMo elektrotların FESEM görüntülerinin birbirinden oldukça farklı olduğu görülmüştür. Cu/ZnNiMo elektrodun FESEM görüntüsüne bakıldığında, alaşım kaplama banyosunda düşük miktar katkılı molibdat iyonlarının etkisi ile molibden metalinin de katılımı ile bakır yüzeyinde oluşan ZnNiMo alaşım kaplama yapısının büyük değişikliklere uğrayarak homojen kristaller şeklinde biriktiği görülmektedir.



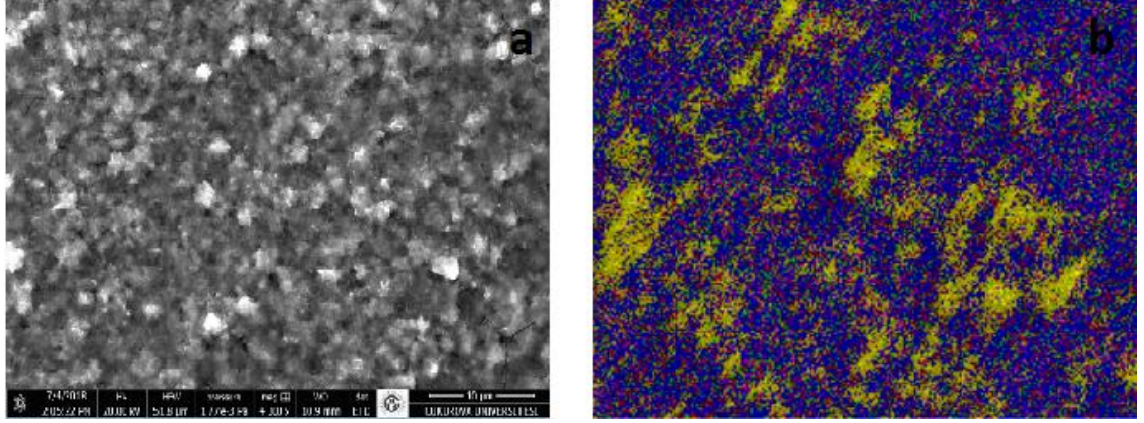
Şekil 4.3. Cu (a), Cu/ZnNi (b) ve Cu/ZnNiMo (c) elektrotların FESEM görüntüleri

Çizelge 4.1’de sırayla Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların EDX verilerini göstermektedir. EDX sonuçlarına bakıldığında ise molibden katkısının nikel miktarını azalttığı, çinko miktarını ise arttırdığı gözlenmiştir. Her iki durum da literatür veriler ile uyumluluk göstermektedir (Winiarski ve ark., 2015).

Çizelge 4.1. Alaşımlar kaplamaların elementel kompozisyonu

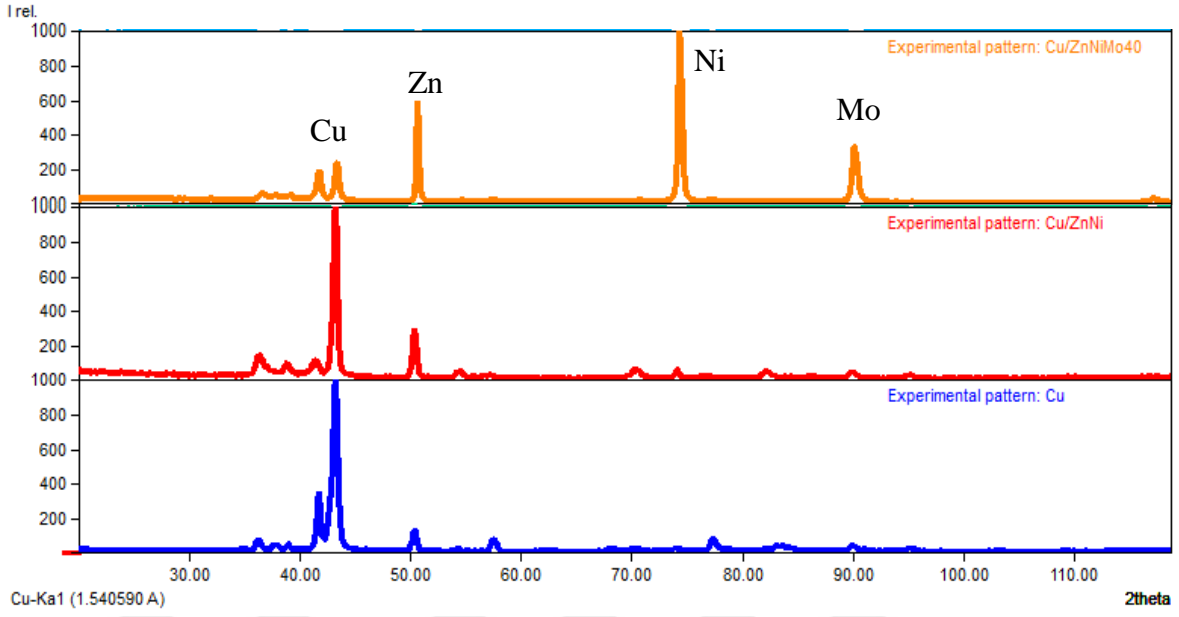
Elektrot	%Zn	%Ni	%Mo	%Cu	%O	%C
Cu/ZnNi	76,24	15,72	–	2,76	1,10	4,18
Cu/ZnNiMo	80,78	0,61	0,56	1,83	14,05	2,17

Şekil 4.4 Cu/ZnNiMo elektrot yüzeyinin alaşım ve ortam bileşenleri açısından elementel haritasını göstermektedir. Harita incelendiğinde alaşım bileşenlerinin yüzeyde oranlarına göre homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Molibden ve nikel birikiminin yoğunlaştığı bölgelerde ise genel olarak oksitler yoğunluktadır. Bu durum nikel ve molibden oksitlerinin, çinkonun oksitlerine göre daha kararlı olduğunu ispatlar niteliktedir. Haritalardaki oksitlerin dağılımı da bu durumu ispatlamaktadır. Ayrıca, molibden birikimi genellikle alaşım kaplamanın gözeneklerin tabanındaki noktalarda yoğunlaştığı görülmüştür. Bu noktalar daha detaylı incelendiğinde oksit filmlerin molibden kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum molibdenin alternatif bir yüzey pasifleştirici olarak kullanılabileceğini göstermekte ve bu tezin temel amaçlarından biriyle uyumaktadır.



Şekil 4.4. Cu/ZnNiMo elektrodun görünür tüm alanının (a) Cu (■), Zn (■), Ni (■), Mo (■), O (■) ve C (■) elementleri açısından analitik EDX haritası (b)

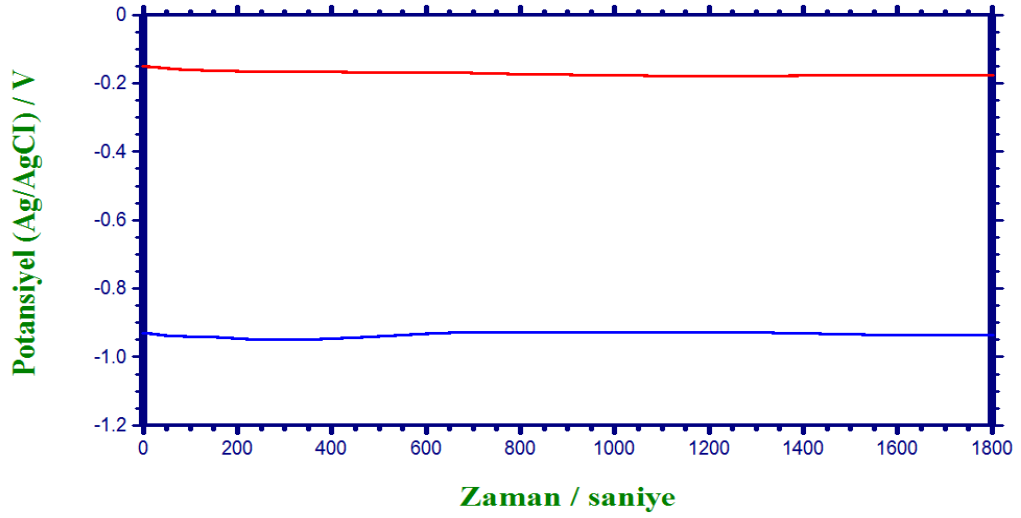
Şekil 4.5 Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların XRD spektrumlarını göstermektedir. Veriler incelendiğinde ZnNi alaşımına ilave edilen molibden katkısının kristal yapıdaki elementel dağılımı değiştirdiği açıkça görülmektedir. Grafikler incelendiğinde 2θ değerinin olduğu $41,75^\circ$ bakır (I) oksit, $43,33^\circ$ bakır metaline karşılık gelirken, $50,36^\circ$ $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_2\text{Zn}_3$ bileşiğine, $74,12^\circ$ $\text{Cu}_{3,8}\text{NiMoO}_2$ bileşiğine, $76,69^\circ$ beta Ni metalini içeren $\text{Ni}_7\text{Cu}_3\text{Zn}_{10}$ bileşiğine, $89,94^\circ$ $\text{ZnCu}_{3,8}\text{Ni}$ bileşiğine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Veriler değerlendirildiğinde alaşım kaplama ve molibden oksit tabakanın varlığı gözlenmiştir. Bunun yanında üçlü alaşım kaplama spektrumlarında bakır metaline karşılık gelen $43,33^\circ$ 'deki pikin şiddetinin düştüğü gözlenmiştir. Bu durum EDX sonuçlarını da desteklemektedir.



Şekil 4.5. Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların XRD spektrumları

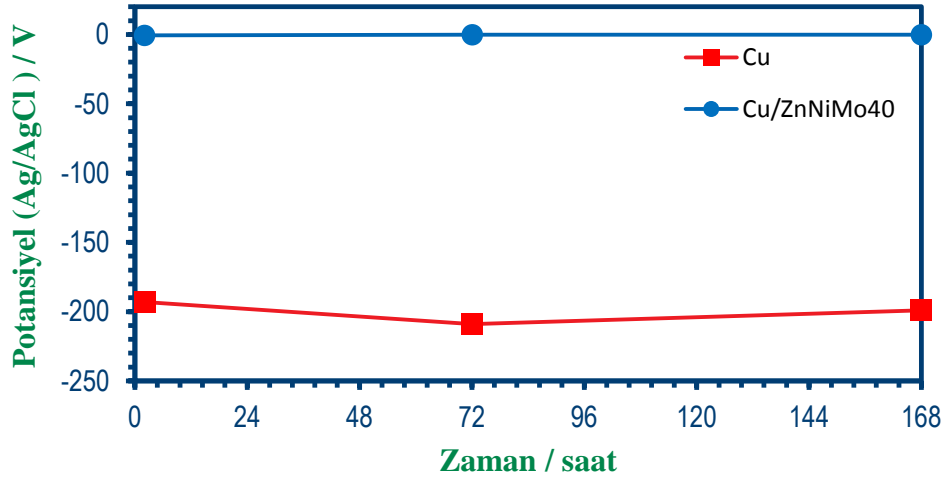
4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi

Şekil 4.6 çıplak Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların korozyon ortamına daldırıldıktan sonraki ilk 30 dakikalık sürede gerçekleşen açık devre potansiyeli (E_{OCP}) değişimini göstermektedir. Eğriler incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun E_{OCP} değerlerinin alaşımdaki yüksek aktif çinko içeriğinden dolayı Cu elektrottan daha katodik potansiyellerde olduğu görülmektedir. Eğrilerin seyrine bakıldığında süreç içerisinde çıplak Cu elektrodun E_{OCP} değerleri katodik potansiyellere kayarken, Cu/ZnNiMo elektrodun E_{OCP} değerlerinin anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum bakır yüzeyinin korozyon ortamına daldırıldığı ilk sürelerde aktif olduğunu, yani yüzeyde oluşan tabakaların bakırın korozyona uğramasını engelleyemediğini göstermektedir. Alaşım kaplama ise korozyon ortamında hızlı bir şekilde yüzey pasifliğini sağlamıştır. Bu durum başlangıçta alaşım kaplama yüzeyinde oluşan oksit ve diğer filmlerin, bakırın oksit filmlerinden daha etkili ve kaliteli olduğunu göstermektedir.



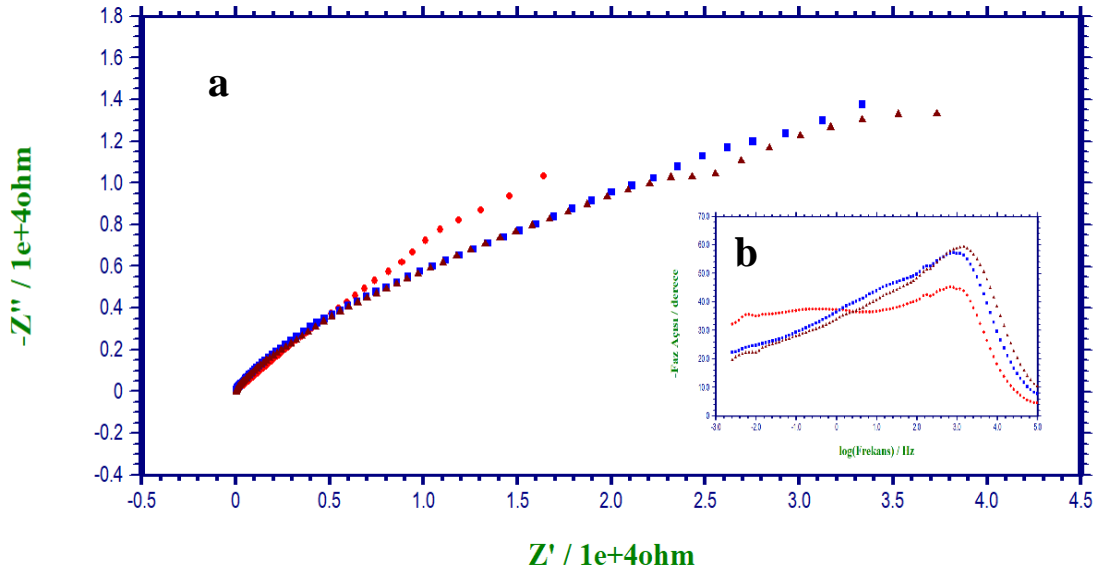
Şekil 4.6. Cu (—) ve Cu/ZnNiMo (—) elektrotların %3,5' luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri

Şekil 4.7 çıplak Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların korozif ortama daldırıldıktan sonraki 2., 72. ve 168. saatlerinde ölçülen E_{OCP} değerlerinin oluşturduğu grafiği göstermektedir. Eğrilerin seyri incelendiğinde Cu elektrodun E_{OCP} değerlerinin zamanla katodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum yüzeydeki tabakaların uzun sürelerde etkin bir koruma sağlayamadığını göstermektedir. Potansiyel değerleri arasında az bir farkın olması ise yüzeyin stabil olduğunu göstermektedir. Cu/ZnNiMo elektrodun E_{OCP} değerlerine bakıldığında ise değerlerin zamanla anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Alaşım kaplanmış elektrot yüzeyinin bu davranışı korozif ortamda ilerleyen zamanlarda yüzeydeki pasif tabakaların artması ile açıklanabilir. Eğrinin seyrine bakıldığında 72. ile 168. saatlerdeki E_{OCP} değerleri farkının 2. ve 72. saatler arasındaki farktan daha düşük olması, yüzeyin pasifleşerek daha kararlı bir hal aldığı göstermektedir. Eğrinin eğimine bakıldığında ise alaşımın yüzeyinde oluşan pasif tabakaların etkisinin 168. saat sonunda da devam ettiği görülmektedir. Uzun süreçte elde edilen veriler ilk 30 dakikalık ölçümlerden elde edilen E_{OCP} verilerini destekler niteliktedir.



Şekil 4.7. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların % 3,5'lik NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri

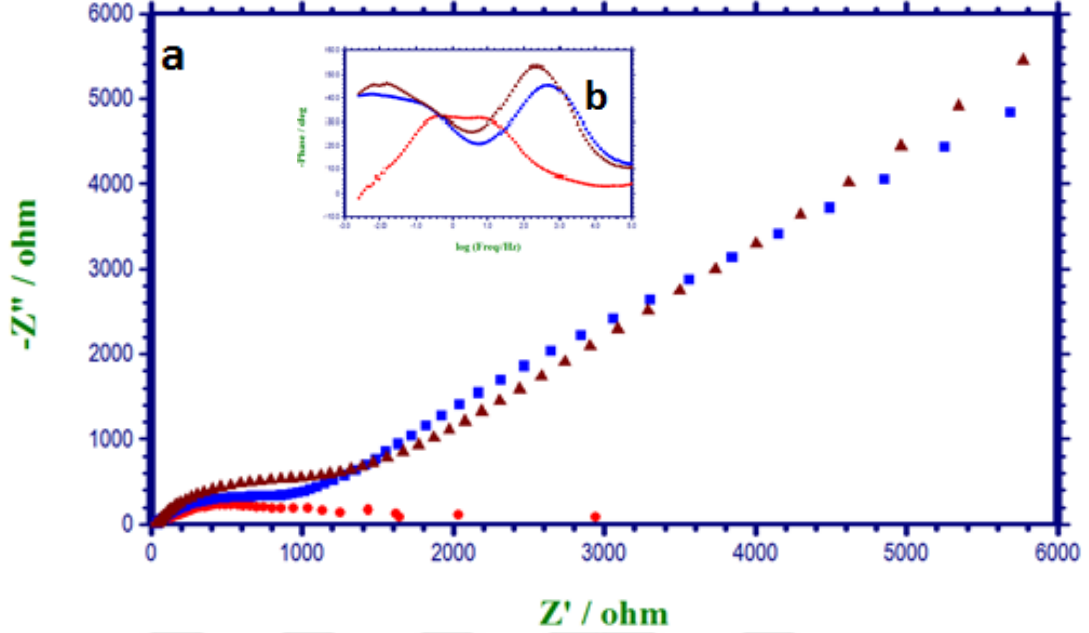
Şekil 4.8 Cu elektrotun korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerinde elde edilen EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Grafiklerde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine doğru uzanan tek lup yük transfer (R_{ct}), oksit tabaka (R_o) ve difüz tabaka (R_d) dirençlerinin toplamını veren polarizasyon direncini (R_p) temsil etmektedir. Nyquist eğrilerinde basık yarım daireye benzer lupların çapı polarizasyon direncinin büyüklüğünü göstermektedir. Bu direncin büyüklüğü ise yüzeyin korozyona karşı gösterdiği performans ile doğru orantılıdır. Metal-çözelti ara yüzeyindeki tabakanın gözeneklerinde biriken korozyon ürünlerinin ortaya koyduğu direncin etkisi ile R_p 'nin zamanla geliştiği ve değerinin 72 saat sonra arttığı görülmektedir. Bu durum çözeltiden metal yüzeyine geçmeye çalışan korozif iyonların yüzeyde etkili bir engelle karşılaştığını göstermektedir. Bakırın anodik çözünmesinden dolayı gözeneklerde biriken iyonların difüzlenmesi ile oluşan R_d direncinin ve çözünen iyonların ortamdaki oksijen ile oluşturduğu oksit tabakaların ortadan kalkması ile R_p direncinin 168. saat içerisinde azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun bakırın çözünmesinden dolayı oksit tabakaların gözeneklerinde biriken korozyon ürünlerinin gözenekleri büyütür metal-çözelti arayüzüne geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Walter, 1986).



Şekil 4.8. Cu elektrotun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan AC empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri

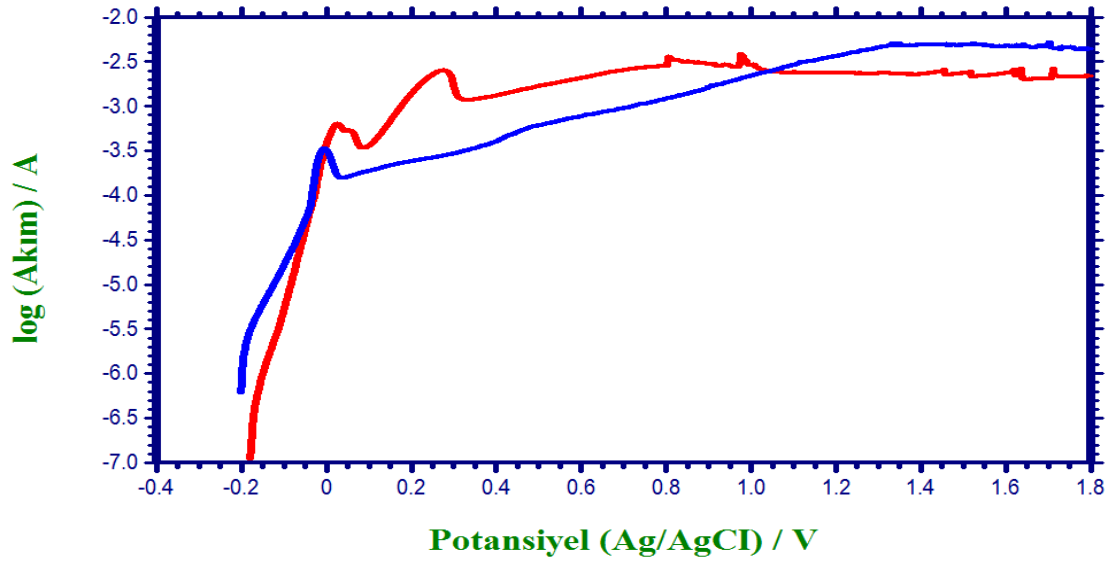
Şekil 4.9 Cu/ZnNiMo elektrotun korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde başlangıçta R_p 'yi temsil eden tek bir lup olduğu görülmektedir. Zamanla bu luplar ayrılmış ve yüksek frekans bölgesinde R_{ct} , düşük frekans bölgesinde alaşım kaplama (R_{ala}), R_o ve R_d dirençlerini temsil eden luplar belirginleşmiştir. Bu durum başlangıçta yüzeyin aktif olduğunu, 72. saat sonra yüzeyin pasifleşmeye çalıştığını ve koruma etkinliği kazandığını göstermektedir. Nyquist grafiklerine bakıldığında zamanla artan bir R_p direncinin olması bu düşüncüyü desteklemektedir. Faz açısı-frekans (θ -logf) grafikleri incelendiğinde 168 saatlik daldırma sürecince R_{ct} 'nin gelişme göstermesi metal-çözelti arayüzeyinde koruyucu bir tabakanın varlığını doğrulamakta, bu tabakanın koruma etkinliğinin zaman içerisinde arttığına işaret etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki dirençleri temsil eden eğriler incelendiğinde 72. ve 168. saatlerde diğer dirençlere ek olarak korozyon ürünlerinin arayüzeyin gözeneklerinde birikmesi nedeniyle oluşan ve Warburg direnci olarak bilinen doğrusal bir kısım görülmektedir. Bu direnç yüzeydeki kaplamanın etkili bir koruma performansı sergilediğini belirtmekte olup, korozyon olayının difüzyon denetimli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuç olarak, alaşımın etkili bir koruma tabakası oluşturduğu ve bu tabakanın yüzeyinde özellikle

oluşan oksit tabakaların etkisi ile korozif iyonların iyon transferini zorlaştırdığı Cu elektrodu korozyondan koruduğu EIS verileri ile doğrulanmaktadır (Walter, 1986).



Şekil 4. 9. Cu/ZnNiMo elektrodun %3,5' luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan AC empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri

Şekil 4.10 Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların korozif ortamda 168 saat sonra alınan anodik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Eğriler incelendiğinde Cu elektrotun korozyon potansiyeli (E_{kor}) -200 mV, Cu/ZnNiMo elektrotun E_{kor} değeri -169 mV olarak bulunmuştur. Korozyon akım değerleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun korozyon akımının Cu elektrottan daha düşük olduğu görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun sağladığı difüzyon denetimli koruma etkisi ile Cu elektrodun korozyon dayanımını arttırdığı açıkça söylenebilir.



Şekil 4.10. Cu (—) ve Cu/ZnNiMo (—) elektrotların %3,5' luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatinde alınan anodik polarizasyon eğrileri

4.2. Tasarlanan Deney Setlerinin Çalışmaları

4.2.1. Tasarım İçin Yanıt Değerlerinin Eldesi Çalışmaları ve Matematiksel Hesaplamalar

Bu bölümde yapılan matematiksel hesaplamalarda gerekli değişkenler için Çizelge 4.2'de verilen değerler kullanılmıştır:

Çizelge 4.2. Matematiksel hesaplamalarda kullanılan değişken ve sabitler

Değişken	β_a (V/dec)	R_p (Ω)	E_{kor} (mV)	D_{ZnNiMo} (g/cm^3)	EW_{ZnNiMo}	A (cm^2)
Cu/ZnNiMo	7,37	47890	-197 mV	9,72	42,92	0,1237

Çizelge 4.3 ve 4.4'te belirtilen koşullarda alaşım yüzeylerine sentezlenen homopolimer filmlerin 168. daldırma saatindeki empedans verilerinin uygun bir eşdeğer devre modeli ile yapılan hesaplamaları sonucu elde edilen R_p değerlerini; Stern-Geary denkleminde hesaplanan I_{kor} değerlerini, anodik polarizasyon eğrilerinden tespit edilen E_{kor} değerlerini ve % E , % P ve CR değerlerini göstermektedir. Çizelgeler

incelendiğinde alaşım kaplı elektrot yüzeylerine farklı sentez koşullarında yapılan ince film sentezlerinin genel olarak bakır elektrodu korozyondan korumada etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca, çizelgelerde koruma etkinliği göstermeyen ve oldukça yüksek poroziteye sahip olduğu için değeri hesaplanamayan set sonuçları olduğu da görülmektedir. İstatistiksel deney tasarım teknikleri minimum zaman, kaynak ve maliyet ile en anlamlı değerleri toplamayı amaçlayan tekniklerdir. Klasik çalışmalarda 27 setlik birebir tekrarlanan deneyler yerine 12 set ve 5 tekrar setinden oluşan tasarlanmış setlerin sonucunda tasarlanan setlerden en iyi, orta dereceli ve en kötü sonuçları elde etmeyi beklemek gerekmektedir. İyi bir deney tasarımının bu soruya cevap verebilmesi literatür tarafındaki istatistiksel çalışmalarda da beklenmektedir (Gökçe ve Taşgetiren, 2009). Ayrıca korozyon çalışmalarında bütün sentez parametrelerinin iyi sonuçlar veremeyeceği, parametrelerdeki en ufak değişimin dahi sonuçları etkileyebileceği bilinmektedir. Örneğin; Özyılmaz ve ark., 2006 yılında yaptıkları çalışmada sadece tarama hızını değiştirmiş fakat diğer tüm parametreler ve taban elektrot aynı olmasına rağmen farklı polimer film davranışları elde etmiştir. Bu çalışmada ise set içindeki düzey değişimleri göz ardı edilse bile farklı tabanlara yani farklı davranan yüzeylere her bir monomer için sorgulanabilir bir çalışma olması amacıyla, aynı parametrelerle iletken polimer filmler sentezlenmiştir. Bu nedenle elde edilen yanıt çizelgelerinin her birinin “işlenebilir anlamlı veri tablosu” olduğu düşünülmektedir ve bu veri tabloları sadece basit düzeyde karşılaştırmalar yaparak yüzey davranışları hakkında ön fikir edinmek ve istatistiksel sonuçlar işlenirken/açıklanırken temel alınan/alınacak verilerin de raporda olmasını sağlamak amacıyla korozyon performans hesapları yapılmış halde verilmektedir.

Çizelgeler değerlendirildiğinde tekrar edilen setlerde birbirine yakın sonuçların elde edilebildiği görülmektedir. Bu bulgu tasarlanan deneylerin güvenilir ve tekrarlanabilir olduğunu; bu değerlerin birbirinden farklı olması ise deney hatalarının hesaplanabilir olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Cu/ZnNiMo/PPy deney setleri için elde edilen ve hesaplanan korozyon performans verileri

Set Numarası	R_p (Ω)	I_{kor} (μA)	E_{kor} (mV)	%E	%P	CR ($\mu m/yıl$)
1	64,16	0,812	-86	25,18	72,27	94,83
2	50,68	1,026	-115	5,50	92,11	119,78
3	40,87	1,272	-101	-	-	148,53
4	24,89	2,089	-130	-	-	243,89
5	32,59	1,596	-117	-	-	186,29
6	41,86	1,263	-116	-	-	145,02
7	41,16	0,114	-108	-	-	145,02
8	52,89	0,983	-100	25,70	72,08	93,77
9	10,09	5,156	-139	-	-	130,55
10	45,16	1,151	-106	48,61	49,95	65,80
11	43,56	1,194	-90	-	-	134,42
12	48,02	1,083	-98	19,25	78,29	97,82
13	39,42	0,445	-62	-	-	154,01
14	39,42	0,250	24	-	-	154,01
15	45,07	1,154	-109	-	-	134,69
16	41,65	1,249	-93	-	-	145,77
17	93,09	0,559	-94	48,55	49,82	65,21

Çizelge 4.4. Cu/ZnNiMo/PNMP deney setleri için elde edilen ve hesaplanan korozyon performans verileri

Set Numarası	R_p (Ω)	I_{kor} (μA)	E_{kor} (mV)	%E	%P	CR ($\mu m/yıl$)
1	60,76	0,856	-120	21,18	76,95	99,90
2	39,00	1,333	-118	-	-	155,64
3	64,50	0,806	-86	25,74	71,73	94,12
4	44,78	1,161	-102	-	-	135,55
5	52,58	0,989	-52	8,91	87,05	115,45
6	68,46	0,760	-54	30,04	65,79	88,67
7	89,27	0,719	-57	46,35	51,35	68,00
8	75,71	0,607	-104	36,74	61,45	80,18
9	90,80	0,573	-89	47,25	51,00	66,85
10	10,23	1,035	-88	-	-	593,46
11	51,56	1,009	-109	7,11	90,37	117,74
12	51,21	1,015	-90	6,48	90,44	118,53
13	30,42	1,286	-90	-	-	199,54
14	62,86	0,827	-96	23,80	73,83	96,58
15	42,71	1,218	-216	-	-	142,15
16	51,58	0,971	-204	7,15	92,65	117,69
17	109,14	0,476	-205	56,12	43,78	55,62

Çizelge 4.3 ve 4.4 incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrot yüzeyinde PPy kaplamalara göre, PNMP kaplamaların daha iyi korozyon performansına sahip oldukları görülmüştür. Bu davranış N-metilpirole göre, daha hidrofilik yapıya sahip olan pirolün su absorplama kapasitesinin daha fazla olması ile açıklanabilir. Elektrotların elementel bileşimleri göz önüne alındığında yüzeyde oluşacak oksitlerin katkısı ile Cu/ZnNiMo elektrotun yüzeyine sentezlenen PPy ve PNMP'ün etkili bir koruma sağladığı görülmüştür. Bu verilere dayanılarak daha yüksek tarama hızında elektrot yüzey pasifliğinin daha önemli derecede gerçekleştiği sonucu ortaya çıkmakla birlikte, bu yüzeye iletken polimer filmlerin sentezinin daha düşük gözenekli elde edildiği gözlenmiştir. Bu sonuç itibari ile düzenli yüzey pasivasyonunun elektrokimyasal iletken polimer filmlerin sentezinde ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmıştır.

4.3. Polimer Sentez Parametrelerinin YYY ile Optimizasyonu

4.3.1. Model ve ANOVA Analizleri

Yazılım tarafından yapılan model analizleri Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Yazılım her iki çalışma için de kuadratik modeli önermiştir. Sonuçlardan görülebileceği gibi her iki çalışma için de önerilen modelin p-değeri 0,05'ten küçüktür. Pirol çalışmaları için düzeltilmiş (R^2_{adj}) ve tahmini ($Pred-R^2$) belirtme katsayıları arasındaki fark literatürde beklendiği gibi (Fahim ve ark., 2012; Alshaibani ve ark., 2014) 0,2'den az olmasına rağmen N-metilpirol çalışması için bu şart sağlanamamıştır. Fakat önerilen model üzerinde yapılan diğer hesaplamalar model uyumsuzluğunda modele göre en yüksek p-değerinin ve en düşük kareler toplamının, ANOVA analizlerinde ise en yüksek R^2 değerinin kuadratik model ile tespit edilebileceğini göstermiştir

Çizelge 4.5. Pirol çalışmaları için model analizi

Model	Sequential p- değeri	Model Uygunsuzluğu p-değeri	R^2_{adj}	$Pred-R^2$	
Doğrusal	0,2322	0,0005	0,1046	-0,4880	
2FI	0,0469	0,0012	0,4564	-0,6009	
<u>Kuadratik</u>	<u>< 0.0001</u>	<u>0,1214</u>	<u>0,9588</u>	<u>0,7813</u>	<u>önerilen</u>

Çizelge 4.6. *N*-Metilpirol çalışmaları için model analizi

Model	Sequential p- Model Uygunsuzluğu		R^2_{adj}	Pred- R^2	
	değeri	p-değeri			
Doğrusal	0,2373	0,0663	0,1012	-0,4126	
2FI	0,3045	0,0665	0,1739	-1,1701	
<u>Kuadratik</u>	<u>0,0105</u>	<u>0,4069</u>	<u>0,7410</u>	<u>0,0364</u>	<u>önerilen</u>

İlgili model analizlerine göre yazılım, polimer sentez banyosundaki molibdat tuz (A) ve monomer (B) derişimleri ile tarama hızının (C) belirlenen sınırları için polarizasyon direnci (R_p) değerlerinin hesaplanabilmesi seçilen modellere uygun olarak Cu/ZnNiMo/Ppy için 4.1 ile Cu/ZnNiMo/PNMP için ise 4.2 eşitliklerini önermiştir.

$$R_p = -39062,24001 - 4990,80735 \times A + 415,00717 \times B + 1706,47244 \times C - 40,45413 \times A \times B - 37,35262 \times A \times C - 2,80462 \times B \times C + 1050,47858 \times A^2 + 0,20715 \times B^2 - 6,61600 \times C^2 \quad (4.1)$$

$$R_p = +3049,84652 + 14126,71703 \times A + 1,89856 \times 10^5 \times B - 172,30077 \times C - 3637,20000 \times A \times B + 177,72677 \times A \times C - 2663,63077 \times B \times C - 2062,73472 \times A^2 \quad (4.2)$$

İlgili model ve denklem ile yapılan ANOVA analizlerinin sonuçları pirol için Çizelge 4.7’de, *N*-metilpirol için ise Çizelge 4.Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde model p-değerlerinin 0,05 değerinden düşük (anlamli), model uyumsuzluğu p-değerlerinin ise 0,05 değerinden yüksek (anlamsız) olduğu görülmektedir. Bu durum seçilen modellerin çalışmalar için uygun ve anlamlı olduğunu göstermektedir (Myers ve ark., 2009). Ayrıca, model ve model uygunsuzluğu arasındaki F değerlerinin azalıp, p-değeri Prob>F değerlerinin artması ve kareler toplamının modelde, model uygunsuzlğundan daha yüksek olması seçilen modelin anlamlı olduğunu doğrular niteliktedir.

Faktörlerde F değerlerinin azalıp, p-değeri Prob>F değerlerinin artması ve kareler toplamının büyümesi faktörlerin yanıt üzerinde olan etkisinin derecesini belirtmektedir. Çizelgelere bu açıdan bakıldığında polimer sentez banyosundaki tarama hızının korozyon direnci üzerinde monomer derişimi ve molibdat tuzu derişimine göre daha

etkili olduğu görülmüştür. Her iki monomer çalışması için bu etki oranını sırasıyla molibdat tuz derişimi ve monomer derişimi takip etmektedir.

ANOVA analizlerinin istatistiksel sonuçlarından bağımlı değişkendeki değişimin bağımsız değişkenlerle ne derecede açıklanabildiğini gösteren R^2 değerleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo/Ppy için elde edilen değerin 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. R^2 maksimum 1 değerini alabilir ve değeri 1'e yaklaştıkça modelin simüle sonuçları tahmin etmedeki kullanılabilirliği artmaktadır (Akın, 2009). Sonuçlara yüzdesel olarak bakıldığında Cu/ZnNiMo/Ppy için yanıtta meydana gelen değişimlerin %98'inin, Cu/ZnNiMo/PNMP için ise yanıtta meydana gelen değişimlerin %87'sinin kontrol edilebilen deneysel faktörlerden etkilendiğini göstermektedir. Korozyon gibi gerçek ortamdan sürekli olarak etkilenen deneyler için oldukça yüksek olan bu değerler, YYY korozyon deneylerinde kullanılabilmesini göstermektedir.

Olaya istatistiki açıdan bakılıp R^2_{adj} değerleri model uygunluğu açısından değerlendirildiğinde (Aygün, 2012) kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisini açıklamada Cu/ZnNiMo/Ppy için %95, Cu/ZnNiMo/PNMP için ise % 77 başarımın gerçekleştirilebileceği görülmüştür. p-değerleri incelendiğinde ise yüksek gürültüde Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotları için % 0,01'den düşük bir ihtimalle sonucun model dışına çıkacağı görülmektedir.

Varyasyon katsayıları (C.V.) standart sapmanın ortalamaya oranını belirtmektedir. Bu değerin büyümesi verilerin ortalamadan uzaklaştığını belirtmektedir (Lazić, 2004). Çizelgedeki C.V. yüzdeleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo/Ppy elektrotlar için değerin düşük, Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotlar için ise değerin biraz yüksek olduğu görülmektedir. Yani Cu/ZnNiMo/Ppy için veriler ortalama ile büyük oranda uyumlu iken, Cu/ZnNiMo/PNMP için yapılan değerlendirmelerde veriler ortalamadan %19,31 oranında sapabilmektedir. Bu durumun nedeninin belirlenmesi amacıyla Adeq-Precisior değerleri yani sinyalin gürültüye olan oranları incelendiğinde Cu/ZnNiMo/Ppy için değerin 29,36, Cu/ZnNiMo/PNMP için değerin 11,78 olduğu görülmektedir. Her iki değer beklenildiği gibi 4'ten büyüktür (Myers ve ark., 2009). Fakat Cu/ZnNiMo/PNMP elektrodun korozyon performansı, Cu/ZnNiMo/Ppy elektroda göre sentez ortamından daha fazla etkilendiği tespit edilmiştir. Korozyon gibi ortama açık ve pek çok kontrolsüz değişkenin olduğu deneylerde bu istatistiki veriler, modelin sonuçları değerlendirmede neden zayıf kaldığını/kalabileceğini açıkça göstermektedir. Cu/ZnNiMo/PNMP için

R^2_{adj} ve $Pred-R^2$ arasındaki farkın % 20'den fazla olması da bu durumu destekler niteliktedir. Ancak Cu/ZnNiMo/PPy sonuçları ve Cu/ZnNiMo/PNMP için elde edilen diğer istatistiksel veriler YYY'in korozyon deneylerinde kullanılabilir teknikler olduğu gerçeğini değiştirmemektedir.

Çizelge 4.7. Pirol için kuadratik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri Prob > f	
Model	$3,383 \times 10^9$	9	$3,759 \times 10^8$	42,39	< 0.0001	anlamlı
A	$6,874 \times 10^8$	1	$6,874 \times 10^8$	77,52	< 0.0001	
B	$2,484 \times 10^8$	1	$2,484 \times 10^8$	28,01	0,0011	
C	$3,030 \times 10^6$	1	$3,030 \times 10^6$	0,34	0,5772	
AB	$9,206 \times 10^8$	1	$9,206 \times 10^8$	103,81	< 0.0001	
AC	$8,290 \times 10^7$	1	$8,290 \times 10^7$	9,35	0,0184	
BC	$3,323 \times 10^8$	1	$3,323 \times 10^8$	37,48	0,0005	
A²	$9,188 \times 10^8$	1	$9,188 \times 10^8$	103,62	< 0.0001	
B²	$1,807 \times 10^7$	1	$1,807 \times 10^7$	2,04	0,1965	
C²	$2,056 \times 10^8$	1	$2,056 \times 10^6$	23,19	0,0019	
Kalıntı	$6,207 \times 10^7$	7	$8,867 \times 10^6$			
Model uygunsuzluğu	$4,548 \times 10^7$	3	$1,516 \times 10^7$	3,65	0,5811	anlamsız
Saf hata	$1,659 \times 10^7$	4	$4,149 \times 10^6$			
Toplam	$3,445 \times 10^9$	16				
R²	0,9820			C.V.	%6,26	
R²_{adj}	0,9588			Standart Sapma	2977,83	
Pred-R²	0,7813			PRESS	$7,536 \times 10^{10}$	
Adeq-Precisior	29,369					

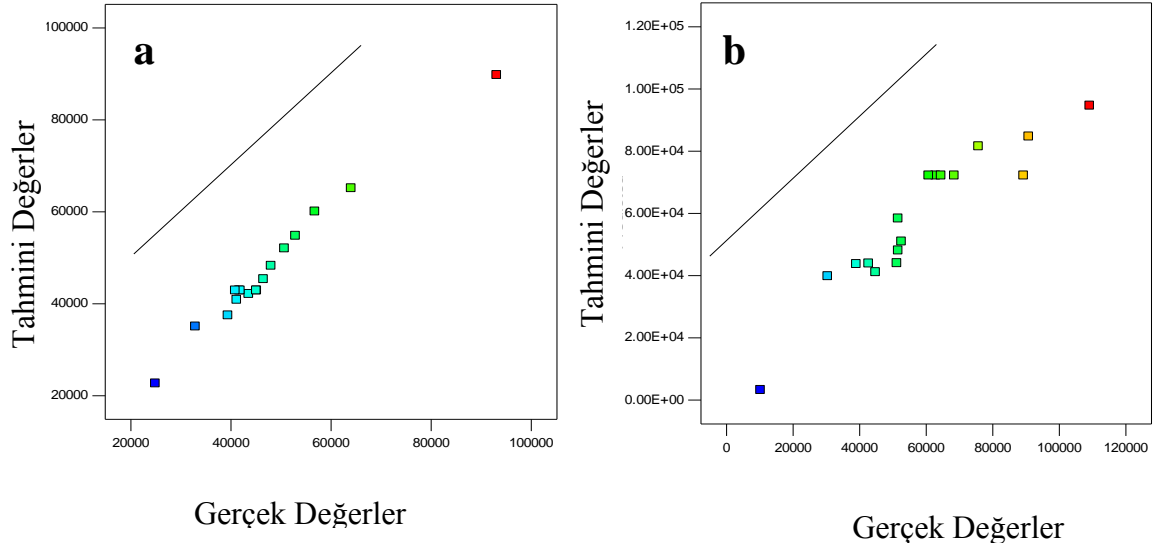
Şekil 4.11a Cu/ZnNiMo/PPy için,

Şekil 4.11b Cu/ZnNiMo/PNMP için sırasıyla 4.1 ve 4.2 no'lu eşitliklerle hesaplanan tahmini değerler ile gerçek değerler arasındaki ilişki grafiklerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde Cu/ZnNiMo/PPy için gerçek değerler ile tahmini değerler arasında önemli bir farkın bulunmadığı, teorik sonuçlarla gerçek sonuçların birbirini desteklediği ve doğru üzerinde kesişen ya da doğruya yakın yerlerde sonuç verdiği yani eşitlik 4.1'deki formülün kullanılabilir olduğu görülmektedir.

Cu/ZnNiMo/PNMP için elde edilen grafik incelendiğinde doğrudan sapmalar gözlenmektedir. Bu durum ANOVA sonuçlarını destekler niteliktedir ve modelin deneyi değerlendirmede zayıf kaldığının bir göstergesidir. Cu/ZnNiMo/PNMP için Eşitlik 4.2 uygulanabilir bir eşitlik olmasına karşın sonuçların ortam değişkenlerinden büyük oranda etkilenebileceği de hesaba katılmalıdır.

Çizelge 4.8. *N*-Metilpirol için kuadratik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri Prob > f	
Model	$1,026 \times 10^9$	9	$1,140 \times 10^9$	5,70	0,0159	anlamlı
A	$6,192 \times 10^9$	1	$6,192 \times 10^8$	3,10	0,1219	
B	$9,485 \times 10^7$	1	$9,485 \times 10^7$	0,47	0,5132	
C	$4,248 \times 10^7$	1	$4,248 \times 10^7$	0,21	0,6589	
AB	$1,906 \times 10^9$	1	$1,906 \times 10^9$	9,53	0,0176	
AC	$1,314 \times 10^9$	1	$1,314 \times 10^9$	6,57	0,0374	
BC	$3,111 \times 10^8$	1	$3,111 \times 10^{18}$	1,56	0,2524	
A²	$5,766 \times 10^9$	1	$5,766 \times 10^9$	28,83	0,0010	
B²	$8,608 \times 10^9$	1	$8,608 \times 10^7$	0,43	0,5328	
C²	$1,519 \times 10^5$	1	$1,519 \times 10^5$	$7,595 \times 10^6$	0,9788	
Kalıntı	$1,400 \times 10^9$	7	$2,000 \times 10^8$			
Model uygunsuzluğu	$9,267 \times 10^8$	3	$3,089 \times 10^8$	2,61	0,1884	anlamsız
Saf hata	$4,734 \times 10^8$	4	$1,183 \times 10^8$			
Toplam	$1,166 \times 10^9$	16				
R²	0,8740			C.V.	% 19,31	
R²_{adj}	0,7760			Standart Sapma	11306,74	
Pred-R²	0,4934			PRESS	$4,625 \times 10^{11}$	
Adeq-Precisior	11,788					



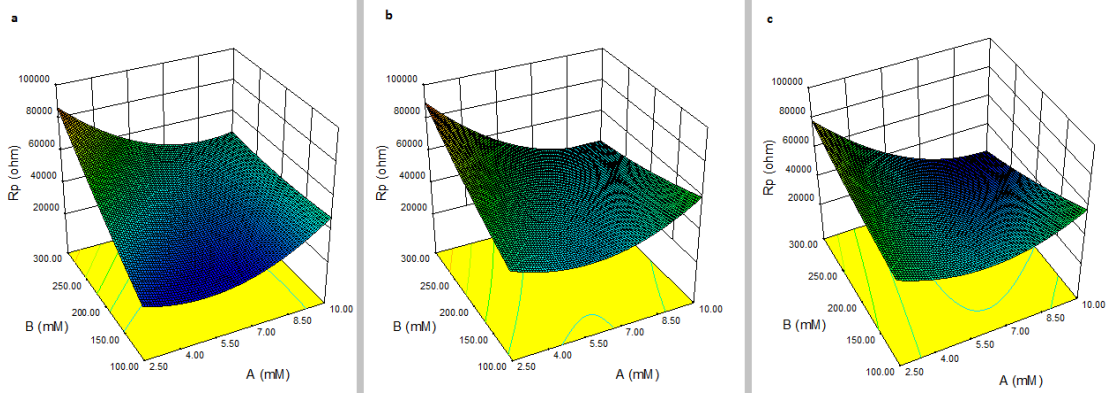
Şekil 4.11. Cu/ZnNiMo/PPy (a) ve Cu/ZnNiMo/PNMP için gerçek değer – tahmini değer grafikleri

4.3.2. Yanıt Yüzey Grafikleri

4.3.2.1. Pirol Çalışmaları

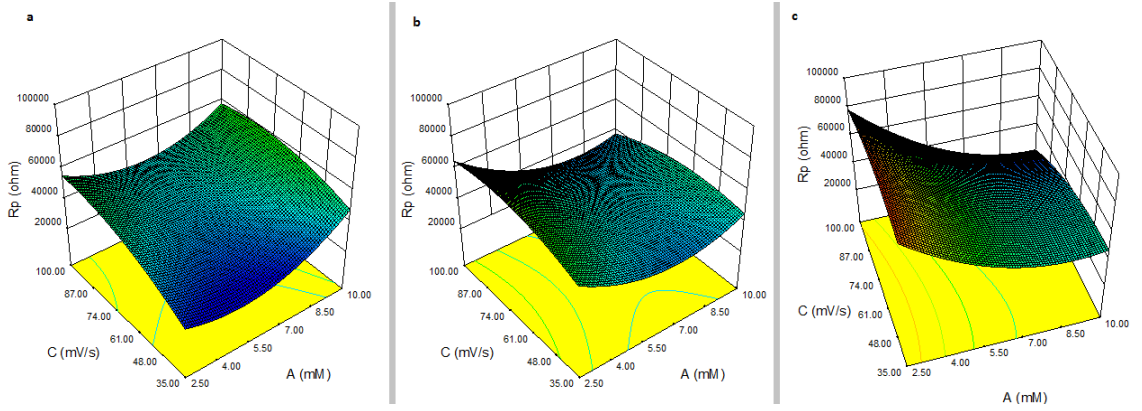
Şekil 4.12 Cu/ZnNiMo/PPy için tarama hızı sabit tutularak polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu (A) ve monomer (B) derişimlerinin aynı andaki değişimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerine etkisinin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde tüm tarama hızlarında düşük molibdat tuzu ve yüksek monomer derişimi içeren polimer sentez banyosunda yapılan Ppy film sentezlerinin en yüksek korozyon direncini verebildiği görülmektedir. Tarama hızındaki değişimin grafiklerdeki seyri etkilemediği sadece direnç değerlerinde değişime neden olduğu görülmüştür. En yüksek korozyon direncinin elde edildiği noktaya bakıldığında 67,50 mV/s tarama hızındaki grafikte ilgili nokta değerinin diğer grafiklerden çok az yüksek olduğu görülmektedir. 67,5 mV/s tarama hızındaki polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimi artışının düşük monomer derişimli banyoda sentezlenen Ppy film korozyon direncinin belirli bir molibdat tuz derişim aralığında bir miktar arttığı görülmektedir. Aynı durum yüksek monomer derişimli banyoda da görülmektedir. Banyolardaki monomer derişimlerinin etkisine bakıldığında düşük molibdat tuzu derişimli banyoda sentezlenen Ppy filmin korozyon direncinin, banyodaki monomer derişimi arttıkça keskin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum yüksek molibdat

tuzu derişimli banyoda değişmekte ve monomer derişimindeki artış korozyon direncinde belirginleşen azalışa neden olmaktadır.



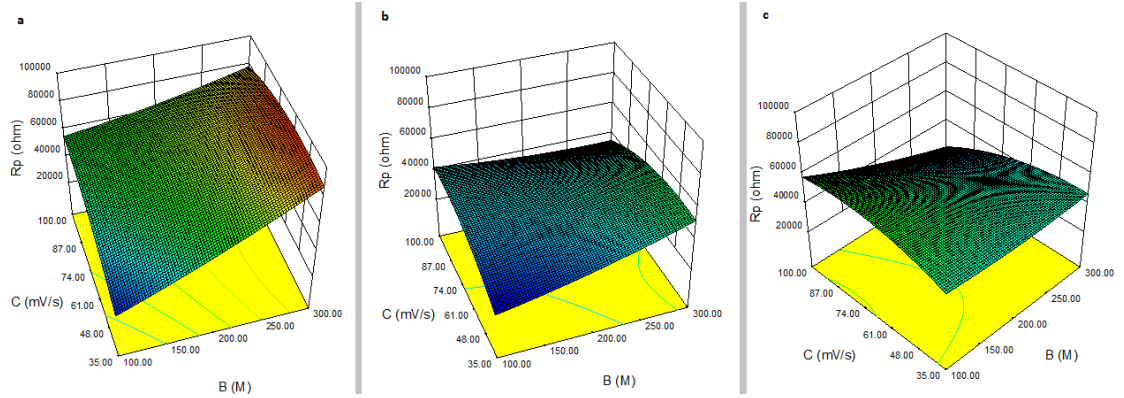
Şekil 4.12. Cu/ZnNiMo/Ppy için A,B - R_p yanıt yüzey grafiği. a) 35,0 mV/s, b) 67,5 mV/s ve c) 100 mV/s tarama hızı için olan değişimleri göstermektedir.

Şekil 4.13 Cu/ZnNiMo/Ppy için monomer derişimi sabit tutularak polimer sentez banyo molibdat tuzu derişimi (A) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin R_p üzerine etkisinin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde monomer derişimi değişiminin direnç değerlerini etkilediği ve grafiklerde seyrin değişmesine neden olduğu görülmektedir. Tarama hızının artışı düşük molibdat tuzu derişimli banyoda korozyon direncini keskin bir şekilde azaltırken, yüksek molibdat tuzu derişimli banyoda bu durumun tam tersi görülmektedir. Fakat yüksek molibdat tuzu derişimli banyoda tüm monomer derişimleri için orta tarama hızlarından itibaren artışlar ile korozyon direncinin bir miktar arttığı görülmektedir. Grafikler banyodaki molibdat tuzu derişimi açısından incelendiğinde ise derişim artışının tüm tarama hızları için olumlu katkı sonucu direncin keskin bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Diğer taraftan yüksek monomer derişimli durumda tüm tarama hızlarında düşük molibdat tuzu derişimli banyoda sentezlenen Ppy filmin direnç değerinin arttığı, yüksek molibdat tuzu derişimli banyoda sentezlenen Ppy filmin korozyon direncinin azaldığı gözlenmiştir. Yüksek monomer derişimli banyoda ise düşük ve orta düzeyli monomer derişimli banyolardan farklı olarak tüm tarama hızlarında orta düzeyli molibdat tuzu derişiminden itibaren korozyon direncinin arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. Cu/ZnNiMo/Ppy için A,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a) 0,10 M, b) 0,20 M ve c) 0,30 M monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

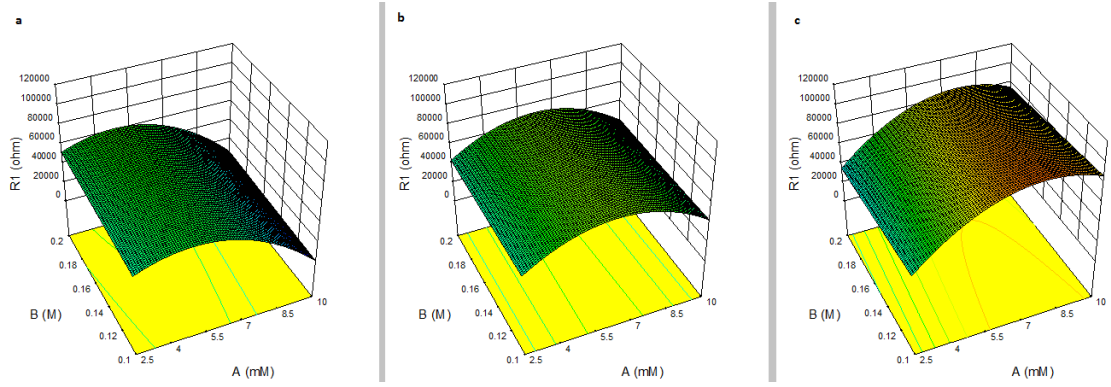
Şekil 4.14 Cu/ZnNiMo/Ppy için molibdat tuzu derişimi sabit tutularak polimer sentez banyo monomer derişimi (B) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerine etkisinin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde polimer film sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimi artışının direnç değerlerini azalttığı ve grafik seyrini değiştirdiği görülmektedir. Cu/ZnNiMo/Ppy için en iyi korozyon direncini düşük molibdat tuzu ve yüksek monomer derişimli banyoda elde edilen kaplamaların verdiği tespit edilmiştir. Bu koşulu sağlayan grafik incelendiğinde tarama hızı artışının dirençte belirgin bir artışa neden olduğu görülmüştür. Banyolardaki monomer derişiminin artışı tüm tarama hızlarında Cu/ZnNiMo/Ppy elektrodun korozyon direncini düşürmektedir. Banyolardaki molibdat derişiminin orta ve yüksek, monomer derişiminin düşük olduğu durumlarda tarama hızındaki artışın Cu/ZnNiMo/Ppy elektrodun korozyon direncini arttırdığı görülmektedir. Monomer derişiminin yüksek olduğu banyolarda ise yüksek değerlerdeki tarama hızlarının daha iyi bir korozyon direnci sağlayabildiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. Cu/ZnNiMo/Ppy için B,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a) 2,50 mM, b) 6,25 mM ve c) 10,0 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

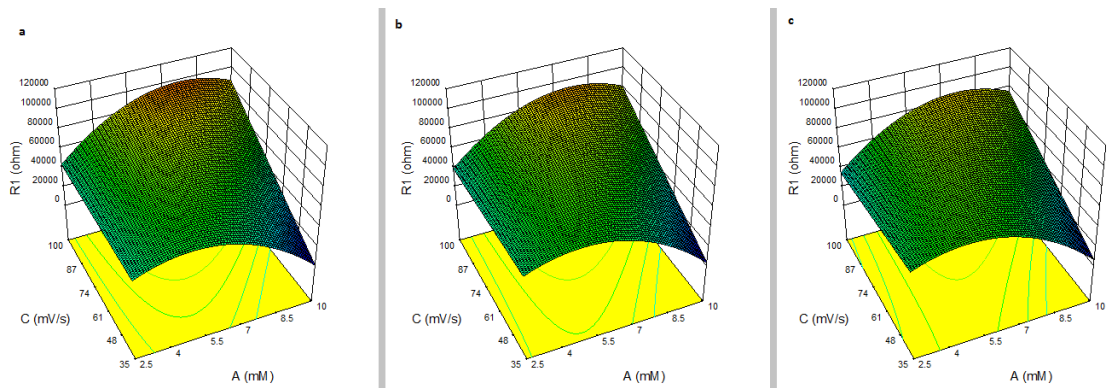
4.3.2.2. N-Metilpirol Çalışmaları

Şekil 4.16 Cu/ZnNiMo/PNMP için tarama hızı sabit tutularak polimer sentez banyo molibdat tuzu (A) ve monomer (B) derişimlerinin aynı andaki değişimlerinin R_p üzerine etkisinin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde tarama hızının Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların direnç değerlerini etkilediği açıkça görülmektedir. En yüksek korozyon direnci yüksek molibdat tuzu ve monomer derişimli banyoda yüksek tarama hızı ile sentezlenen polimer filmlerde elde gözlenmiştir. Grafiklere banyodaki molibdat tuzu derişimleri açısından bakıldığında tüm monomer derişimi ve tarama hızlarında yüksek düzeydeki derişim değerlerinde korozyon direncinin yükseldiği görülmüştür. Grafikler monomer derişimleri açısından incelendiğinde ise tüm monomer derişimlerinde düşük ve yüksek molibdat tuzu derişim değerlerinde korozyon dirençlerinin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.15. Cu/ZnNiMo/PNMP için A,B - R_p yanıt yüzey grafiği. a) 35,0 mV/s, b) 67,5 mV/s ve c) 100 mV/s tarama hızı için olan değişimleri göstermektedir.

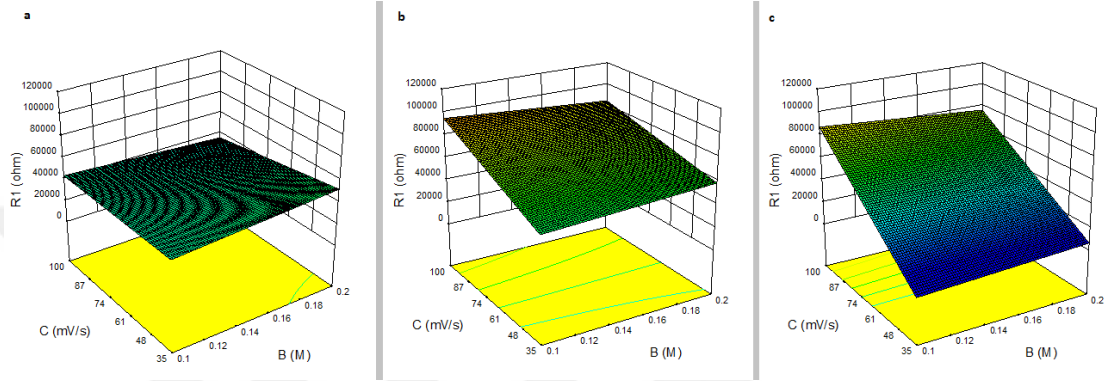
Şekil 4.16 Cu/ZnNiMo/PNMP için monomer derişimi sabit tutularak polimer sentez banyo molibdat tuzu derişimi (A) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin R_p üzerine etkisinin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde monomer derişimi düşük olan banyoda yüksek molibdat tuzu derişimi ve tarama hızında yüksek korozyon direncine sahip Cu/ZnNiMo/PNMP malzemelerin elde edilebileceği görülmüştür. Bu durum diğer verileri desteklemektedir. Grafikler hem banyodaki molibdat tuzu derişimi hem de tarama hızları açısından incelendiğinde düşük molibdat derişimi ve yüksek tarama hızında direncin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.16. Cu/ZnNiMo/PNMP için A,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a) 0,10 M, b) 0,15 M ve c) 0,20 M monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

Şekil 4.17 Cu/ZnNiMo/PNMP için molibdat tuzu derişimini sabit tutularak polimer sentez banyo monomer derişimi (B) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin R_p üzerine etkisinin yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Grafikler

incelendiğinde polimer sentez ortamındaki molibdat tuzu derişiminin tek başına değişiminin grafiklerin seyrini değiştirdiği ve direnç değerlerini etkilediği görölmektedir. Orta ve yüksek değerlerde dirençler daha yüksek iken düşük değerlerde daha düşük dirençlerin gözlenmesi önceki grafiklerden elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Grafikler monomer derişimi ve tarama hızı açısından incelendiğinde ise orta ve yüksek değerlerde korozyon dirençlerinin yüksek olduğu görölmektedir.



Şekil 4.17 Cu/ZnNiMo/PNMP için B,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a) 2,50 mM, b) 6,25 mM ve c) 10,0 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

Cu/ZnNiMo/PNMP için elde edilen tüm yanıt yüzey grafikleri birbirini destekler niteliktedir ve en yüksek korozyon direncine sahip elektrodun yüksek molibdat tuzu, düşük monomer derişimli banyoda yüksek tarama hızı ile elde edilebileceğini göstermektedir. Bu çalışmaya dayanılarak tarama hızının yüzeydeki molibdat birikimini ve dolayısıyla pasifliği etkilediği açıkça söylenebilir. YYY grafikleri tarama hızı ve elektrolitteki molibdat tuzu derişiminin çalışılan sınırlardaki ters orantılı değişiminin yüksek korozyon direnci için en uygun molibdat birikmesini sağlayacağını göstermektedir.

4.3.3. Parametre Optimizasyonları

Yanıt yüzey grafikleri detaylı olarak incelenip karşılaştırılarak en yüksek korozyon direncini verebilecek çalışma parametreleri Çizelge 4.9'da belirtilmiştir.

Çizelge 4.9. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP için optimize sentez parametreleri

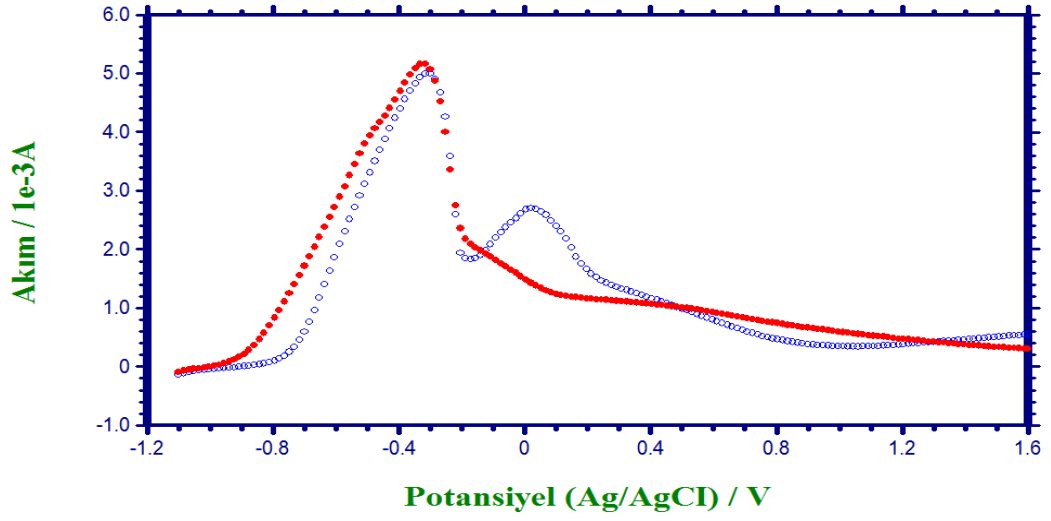
Faktör	Birim	Cu/ZnNiMo/Ppy Çalışmasındaki Değeri	Cu/ZnNiMo/PNMP Çalışmasındaki Değeri
Elektrolit çözeltideki molibdat tuzu derişimi	mM	2,50	7,50
Elektrolit çözeltideki monomer derişimi	M	0,30	0,10
Tarama hızı	mV/s	60,0	100

4.4. Optimize Parametrelerle Yapılan Gerçek Çalışmalar

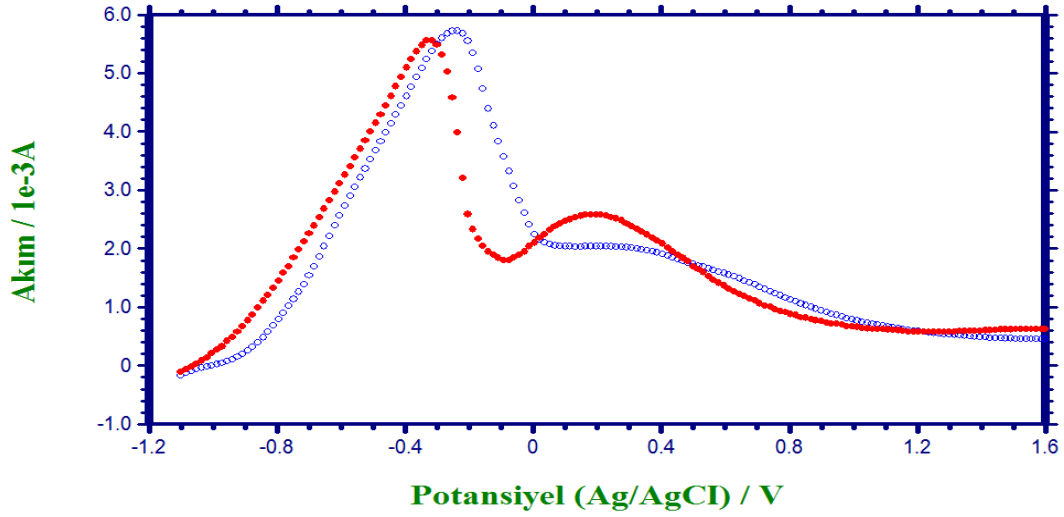
4.4.1. Polimerin Elektrokimyasal Sentezi

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 Cu/ZnNiMo elektrot için sırasıyla pirol ve *N*-metilpirol monomerleri içeren ve içermeyen banyolarda alınan anodik pasifleşme eğrilerinin voltammogramlarını göstermektedir. Pirol monomerli ortamda -0,41 V, *N*-metilpirol monomerli ortamda -0,42 V, monomersiz ortamlarda -0,40 ile -0,28 V potansiyelerde görülen yüksek akımlı pikler daha öncede belirtildiği gibi alaşım bileşenlerinin çözünerek ortamla etkileşmesi sonucu yüzeyin pasifleşmesinden kaynaklanan oksidasyon/pasivasyon pikleridir. Monomerli ortamlardaki oksidasyon/pasivasyon akım değerlerinin monomersiz ortamdaki akım değerlerinden daha yüksek oluşu alaşım yüzeyindeki aktif çinko metalinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Akım değerlerinin oksidasyon/pasivasyon piklerinin görülmesinden sonra monomersiz ortamdan daha düşük akım seyri göstermesi yüzeyde monomerlerin inhibitör özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Monomerli ortamda elde edilen voltammogramlarda pirol için 0,50 V, *N*-metilpirol için 0,21 V potansiyelde monomer içermeyen ortamlardaki eğrilerden farklı akım artış pikleri gözlenmektedir. Bu pikler monomerlerin oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bu pikler görüldükten sonra aynı potansiyelerde akım değerlerinin monomersiz ortamdan daha düşük ve stabil seyretmesi yüzeyde ince bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. Piyrol monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo elektrot için 50 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri

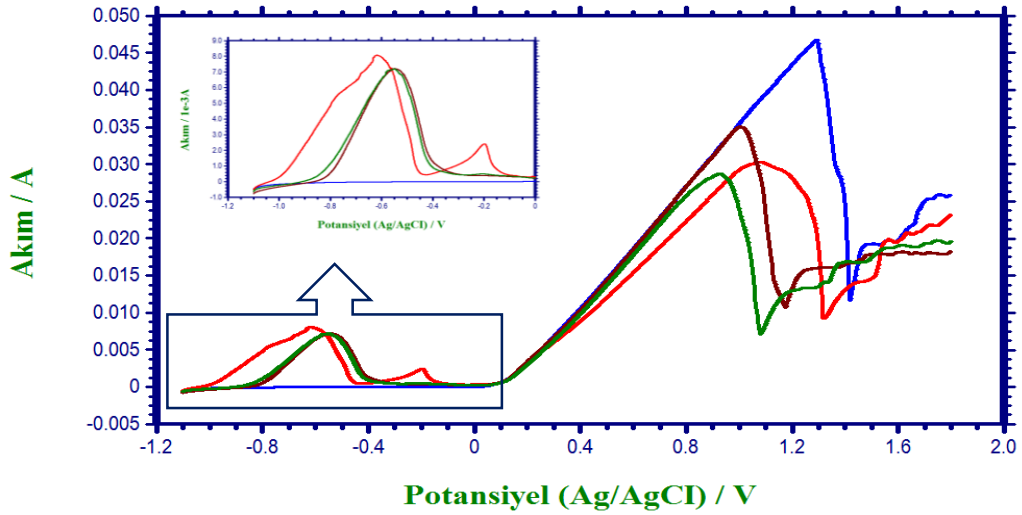


Şekil 4.19. *N*-metilpirol monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri

Cu/ZnNiMo elektrotları pasivasyon işleminden sonra çözülden çıkarılmadan optimizasyon çalışmaları sonucu elde edilen tarama hızında Ppy ve PNMP film gelişimleri 210 saniye uygulanarak elde edilmiştir.

4.4.1.1. ZnNiMo Alaşımın Karakterizasyonu

Şekil 4.20 Cu, Cu/ZnNiMo, Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların karakterizasyon çözeltisi içerisinde LSV tekniği ile elde edilen voltammogramları göstermektedir. Katodik potansiyel bölgesindeki pikler alaşım bileşenlerinin çözünerek EDTA ile kompleks oluşturması tepkimelerine ait akım değişimleridir. Voltammogramlarda bu akım artışlarının alaşım yüzeylerine polimer filmleri sentezlendikten sonra da görülebilmesi, polimer filmlerin alaşım kaplama üzerine başarıyla sentezlendiğini açıkça doğrulamaktadır. Piklerin akım değerlerindeki düşüş ise polimer filmlerin bariyer özellik göstererek yüzeyde çözünmeye karşı engel teşkil ettiklerini göstermektedir. Anodik potansiyel bölgesindeki pik ise bakır metalinin çözünmesine karşılık gelmektedir.

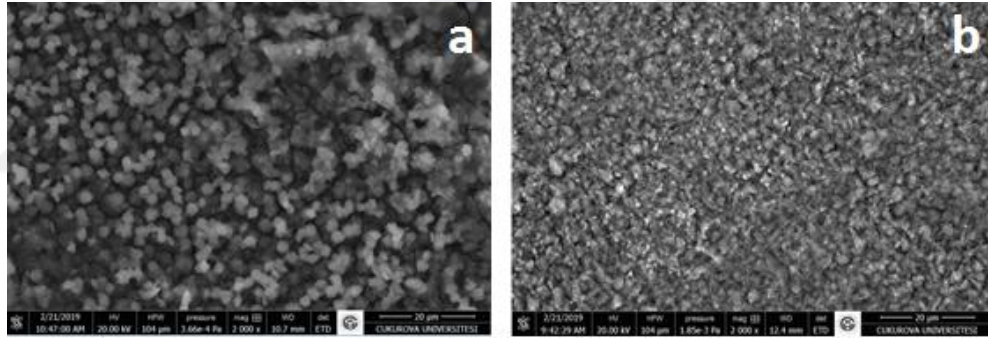


Şekil 4.20. Cu (—), Cu/ZnNiMo (—), Cu/ZnNiMo/Ppy (—) ve Cu/ZnNiMo/PNMP (—) elektrodun EDTA+Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri

4.4.1.2. Elektrotların Mikroskopik ve Spektroskopik Karakterizasyonu

Şekil 4.21 Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların FESEM görüntülerini göstermektedir. Cu/ZnNiMo/Ppy elektrodun FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde oluşan filmin homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Buna

göre elektrolit banyodaki monomer derişimi değişiminin yüzey morfolojisini etkilediği söylenebilir. Bu bulgular yanıt yüzey grafiğikleri ile birlikte değerlendirildiğinde monomer derişiminin Cu/ZnNiMo yüzeyine sentezlenecek Ppy filmin morfolojisini değiştirdiği, korozyon direncini etkilediği açıkça söylenebilir. Yüzeyde görülen kübik birikmelerin kompozitteki molibdattan kaynaklandığı düşünölmektedir. Literatürde (Szczygieł ve ark., 2010; Winiarski ve ark., 2015) ve bölüm 4.1.3'te göröldüğü gibi alaşımdaki molibden katkısı yüzeyin daha homojen bir hal almasını sağlamaktadır. Cu/ZnNiMo/PNMP elektrodun FESEM görüntüsü incelendiğinde birikmelerin boyutlarının arttığı ve polimer filmlerin sık istiflendiği ve belirginleştii görölmektedir. Buna göre elektrolit banyodaki monomer derişimi değişiminin yüzey morfolojisini etkilediği görölmektedir. Bu bulgu yanıt yüzey grafiğiyle birlikte değerlendirildiğinde monomer derişiminin Cu/ZnNiMo sentezlenecek PNMP filmin morfolojisini değiştirdiği, değişen morfolojinin korozyon direncini etkilediği açıkça söylenebilir.



Şekil 4. 21. (a) Cu/ZnNiMo/Ppy ve (b) Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların FESEM görüntüleri

Çizelge 4.10'daki üçlü alaşım kaplı ile polimer film kaplı elektrotlar karşılaştırıldığında, polimer film kaplı elektrotların yüzeyindeki alaşımın temel bileşeni olan Zn miktarındaki azalma, polimer film sentezi oksidasyon/pasivasyon esnasında daha çok çinko metalinin çözünmesi ile ilişkili olduğu düşünölmektedir. Ayrıca alaşım kaplama yüzeyine sentezlenen polimer filmlerin sonucu C elementine ait değerlerin yükselmesi, alaşım kaplama yüzeyine polimer filmin oluştuğunu göstermektedir. Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotta Cu elementine ait değerlerin yüksek olması yüzeyin gözenekli bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Bu düşünce Şekil 4.22(b)'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında PNMP filmin bazı bölgesinde görülen çatlaklar ile de

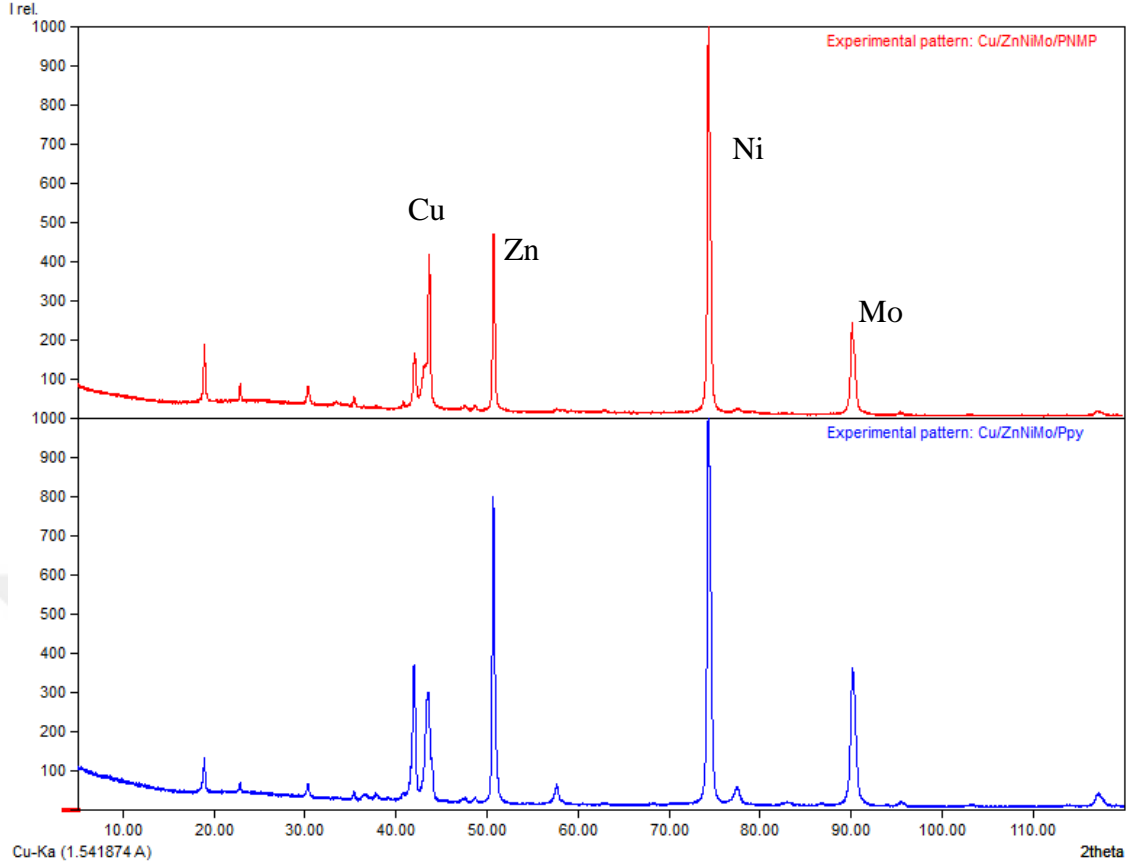
ifade edilebilmektedir. Diğer taraftan ZnNiMo ve ZnNiMo/Ppy yüzeylerin elementel verilere göre ZnNiMo/PNMP yüzeyindeki molibden % miktarının yüksek çıkması, çinko % miktarının oldukça düşük çıkması ile açıklanmıştır. Cu/ZnNiMo/Ppy kaplı elektrottaki Mo oranının % 0,20 gibi küçük bir değere sahip olması ise yüzeydeki gözenek sayısının az ve/veya küçük olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Nikel ve molibden arası ters orantılı değişimin literatüre uygun olarak devam ettiği görülmektedir (Winiarski ve ark., 2015). Yüzeydeki molibdenin ağırlıkça oranı arttıkça çinkonun ağırlıkça oranının düştüğü, okzalit ya da oksit gibi yüzey pasifliğini sağlayacak bileşiklerden kaynaklanabilecek oksijenin ağırlıkça oranının arttığı görülmektedir. Bu değişim sonucu taban metal olan bakırın ağırlıkça oranı da artmaktadır.

Çizelge 4.10. Polimer kaplı elektrotların elementel bileşimi

Elektrot	%Zn	%Ni	%Mo	%Cu	%O	%C
Cu/ZnNi	76,24	15,72	–	2,76	1,10	4,18
Cu/ZnNiMo	80,78	0,61	0,56	1,83	14,05	2,17
Cu/ZnNiMo40/PPy	60,82	2,18	0,20	1,43	4,89	30,66
Cu/ZnNiMo40/PNMP	58,27	2,53	1,12	2,95	10,48	24,65

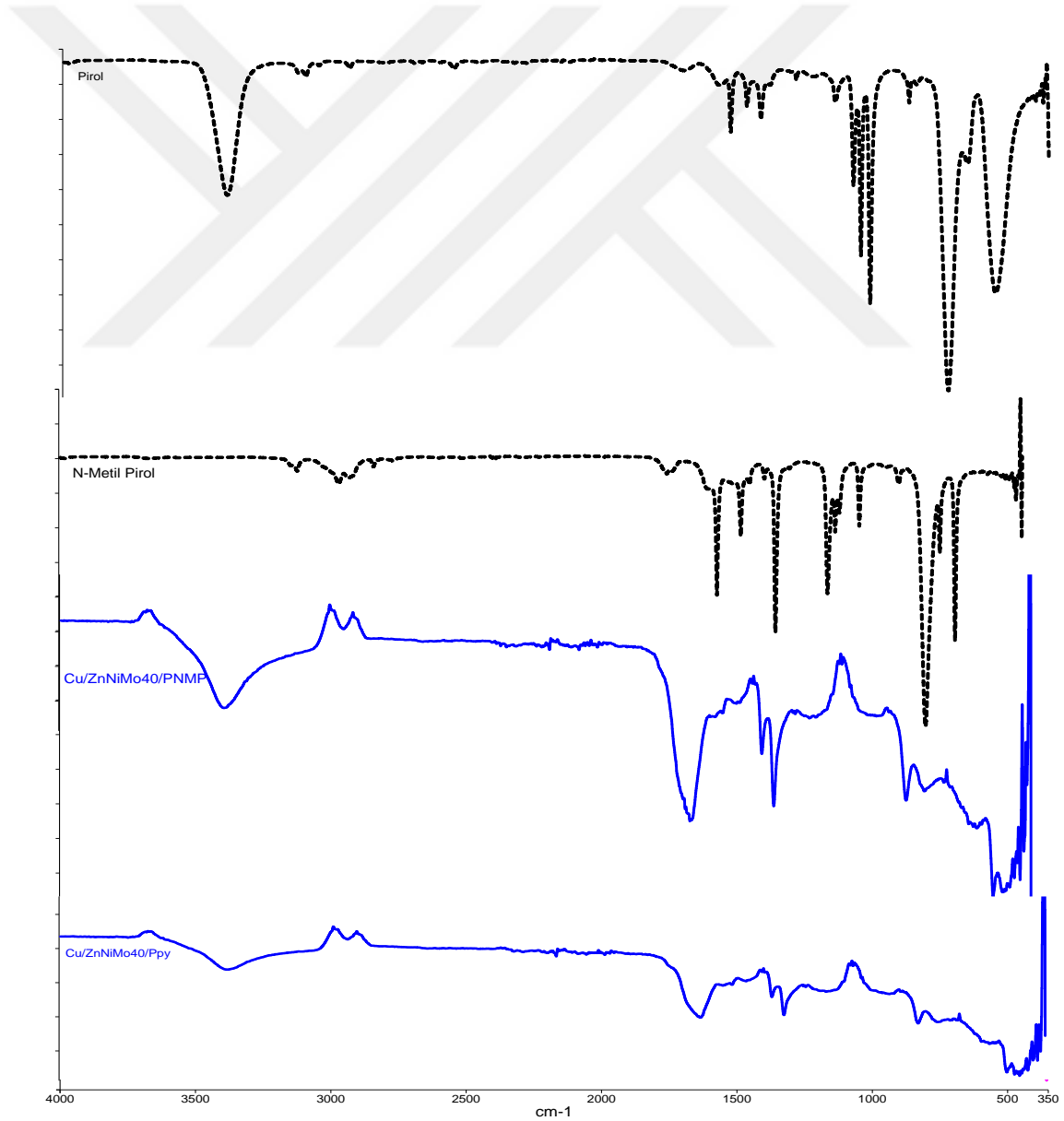
Şekil 4.22 Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların XRD spektrumlarını göstermektedir. Grafikler incelendiğinde 2θ değerinin $19,21^\circ$ $\text{Na}_{22}\text{Zn}_{0,9}(\text{MoO}_4)_2$ bileşiğine, $43,35^\circ$ pikin $\text{MoZn}_{22}\text{Cu}_{5,31}$ bileşiğine, $50,36^\circ$ $\text{Cu}_{15}\text{Ni}_2\text{Zn}_3$ bileşiğine, $74,12^\circ$ $\text{Cu}_{3,8}\text{NiMoO}_2$ bileşiğine, $74,09^\circ$ beta Ni metalini içeren bileşiğine, $89,94^\circ$ $\text{ZnCu}_{3,8}\text{Ni}$ bileşiğine karşılık geldiği tespit edilmiştir. Veriler değerlendirildiğinde her spektrumun pik şiddetinin değişim gösterdiği gözlenmiştir. $\text{Ni}_7\text{Cu}_3\text{Zn}_{10}$ bileşiğine karşılık gelen pikin düşük 2θ değerine kaydığı gözlenmiştir



Şekil 4.22. Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların XRD desenleri

Şekil 4.23 pirol ile *N*-metilpirol monomerlerinin ve Cu/ZnNiMo/PPy ile Cu/ZnNiMo/PNMP malzemelerin FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Pirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında 3429 cm^{-1} dalga boyundaki pikin primer aminler için simetrik ve asimetric N-H gerilmesine, pirol için 3024 cm^{-1} dalga boyundaki pikler aromatik C-H gerilmesine, pirol için 1502 cm^{-1} dalga boyundaki pik benzoid yapıya, pirol için 1600 cm^{-1} , 1272 ve 1220 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise C-N gerilmesine karşılık gelmektedir. Polimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında PPy için karakteristik olan 2500 cm^{-1} üzeri dalga boyundaki yayvan pikler spektrumdan açıkça görülmektedir.

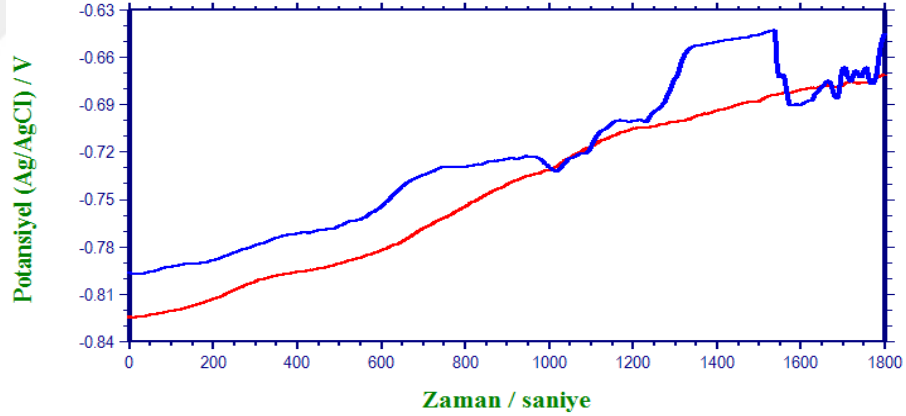
N-metil pirol ile poli(*N*-metil pirol) için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 2894 cm^{-1} dalga boyundaki pikin C-H gerilmesine karakterize eder. 2812 cm^{-1} dalga boyundaki pikin N-CH₃ gerilmesine, 1695 cm^{-1} dalga boyundaki pik benzoid yapıya, 1438 cm^{-1} , 1362 ve 1318 cm^{-1} dalga boyundaki bu pikler ise PNMP halkaları arasındaki bağ geriliminden kaynaklanmaktadır. 1058 cm^{-1} 'deki pik NMP birimlerinin düzlemsel bozunmalar dışında ki C-H bağlarına aittir. 1558 cm^{-1} görülen pik -C=C- pirol halkasından gelmektedir. Polimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında PNMP için karakteristik olan 2984 cm^{-1} üzeri dalga boyundaki yayvan pikler spektrumdan açıkça görülmektedir. Bu bulgular monomerlerin alaşım yüzeyinde polimerleştiğini göstermektedir.



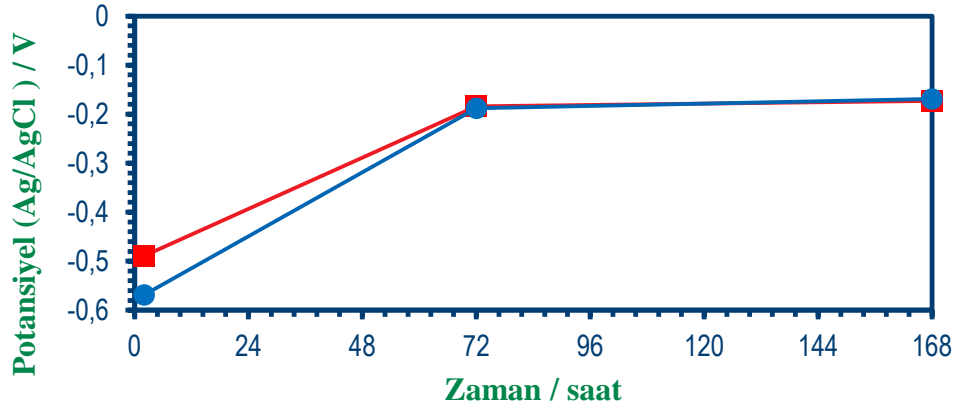
Şekil 4.23. Piro (---), *N*-metilpirol (---) monomerlerinin ve Cu/ZnNiMo/Ppy(—) ve Cu/ZnNiMo/PNMP (—) elektrotların FTIR-ATR spektrumları

4.4.1.3. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PPpy ile Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların koroziv ortamdaki ilk 30 dakikalık ve uzun vadedeki OCP-T analizlerini göstermektedir. Veriler incelendiğinde E_{OCP} değerlerinin koroziv ortam içerisinde başlangıçtan itibaren zamanla anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum hem yüzeyin pasifleşmesinden hem de polimerlerin iletkenliğinden kaynaklanıyor olabilir. Uzun vadedeki OCP-T sonuçlarına bakıldığında 72. ve 168. saatlerdeki potansiyel değerlerini arasında fazla bir fark bulunmaması yüzey pasifliğinden kaynaklandığını düşünmemize neden olmaktadır.

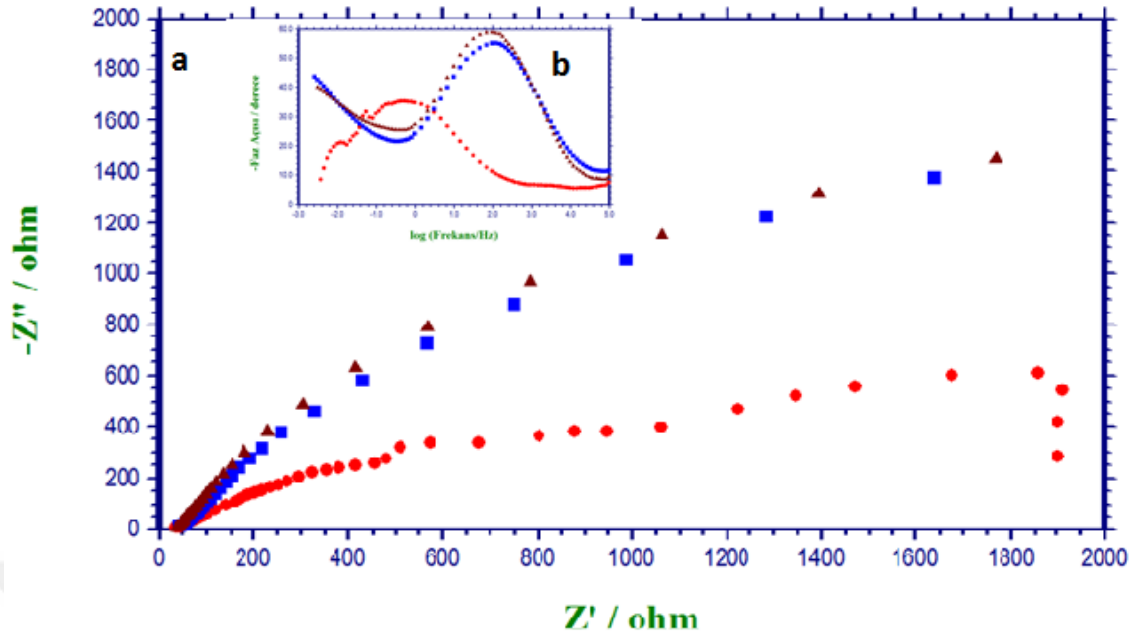


Şekil 4. 24. Cu/ZnNiMo/Ppy (—) ve Cu/ZnNiMo/PNMP (—) elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri

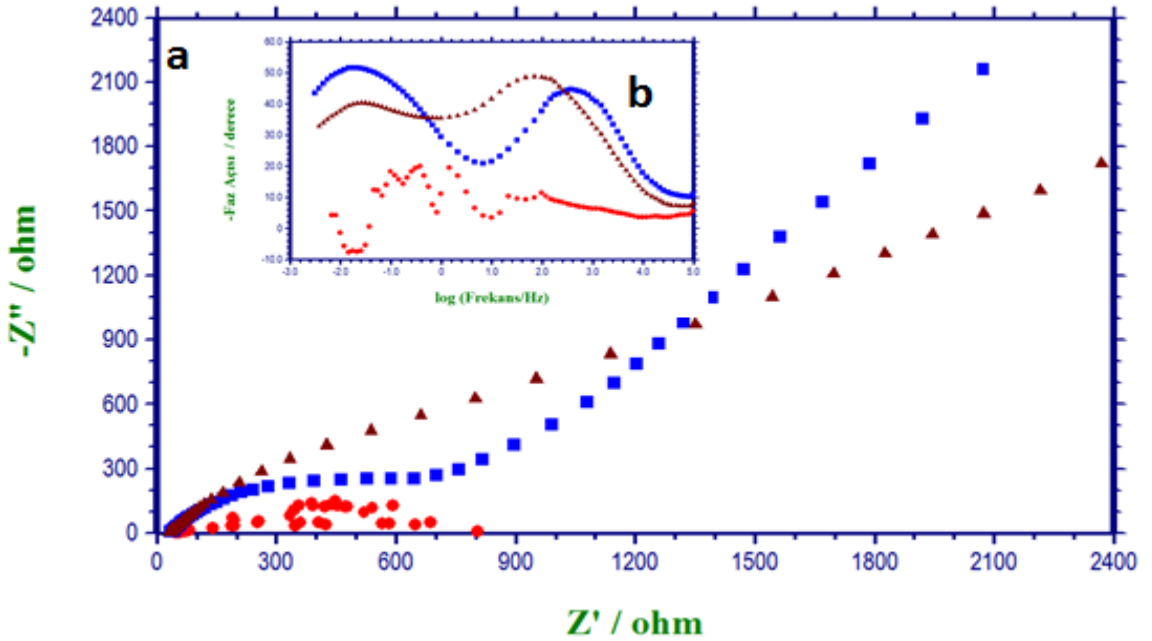


Şekil 4.25. Cu/ZnNiMo/Ppy (—■) ve Cu/ZnNiMo/PNMP (—●) elektrotlarının %3,5 NaCl sulu çözeltisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 sırasıyla Cu/ZnNiMo/Ppy ile Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotlarının korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerine ait EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde her PNMP kaplı elektrotta zamanla polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir. Faz açısı-logf diyagramları incelendiğinde başlangıçta her iki elektrot için R_p 'yi temsil eden tek bir lup görünürken, devam eden sürelerde yüksek frekans bölgesinde R_{ct} 'nin, düşük frekans bölgesinde film direncinin ($R_{film} = R_{ala} + R_{pol} + R_d + R_o$) belirginleştiği iki lup görülmektedir. Bu durum yüzeydeki gözeneklerin zamanla iyon geçişine izin verecek şekilde genişlediğini göstermektedir. R_{ct} 'nin her iki malzemede de zaman içerisinde bir miktar azalması gözeneklerin korozyon ürünlerinin metal-çözelti arayüzeyinde difüzyonunu nedeniyle genişlediğini göstermektedir. Fakat Cu/ZnNiMo/PPy elektrotta 72. saatte gözlenen warburg direnci bu difüzyonların kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir. R_{ct} azalmasının daha düşük olduğu Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotta ise R_{film} 'in zamanla arttığı görülmüştür. Bu malzeme için difüzyon denetimli bir korumadan bahsedilemesinde oluşan korozyon ürünlerinin yüzeyde biriktiği ve bu birikmelerin malzemeyi korozyondan korumada etkili olduğu söylenebilmektedir. Bu bulgulara dayanılarak polimer filmlerinin yüzeyde bariyer etki yarattığı söylenebilir.



Şekil 4.26. Cu/ZnNiMo/Ppy elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan AC empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri



Şekil 4.27. Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan AC empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri

Şekil 4.28 Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların korozif ortamdaki 168. saatlerinde alınan EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde Cu/ZnNiMo/Ppy elektrotun sağladığı difüzyon denetimli koruma

sayesinde korozyon direncinin Cu/ZnNiMo/PNMP elektrottan daha yüksek olduğu görülmektedir. Eşdeğer devrelerden R_p değerleri hesaplandığında Cu/ZnNiMo/Ppy için 113,23 k Ω , Cu/ZnNiMo/PNMP için 50,47 k Ω değerlerine ulaşılmaktadır.

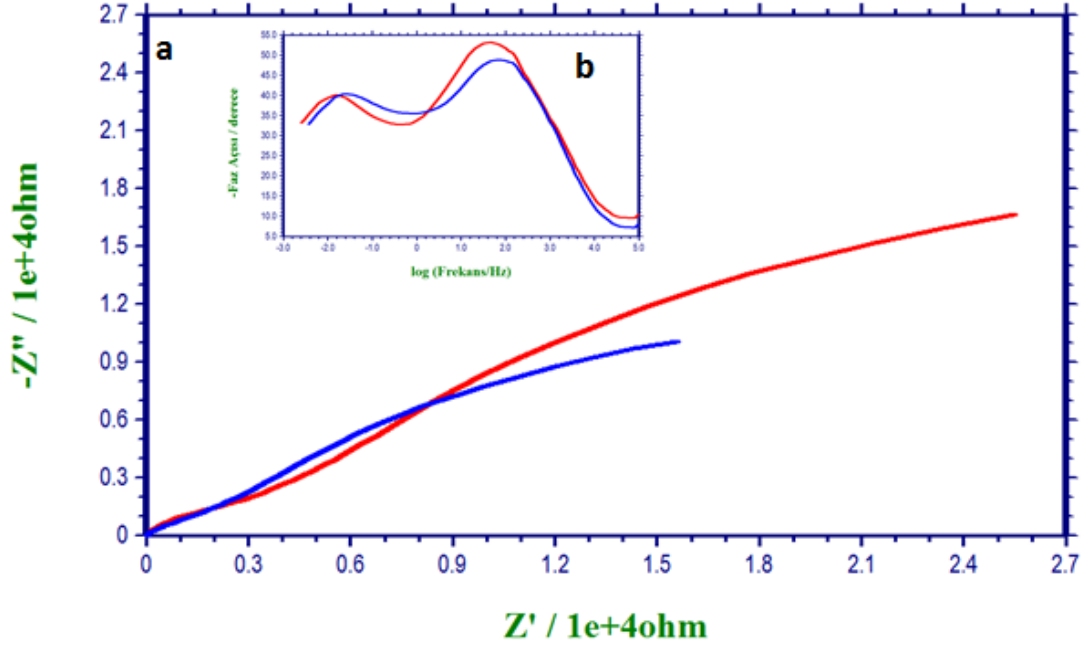
Şekil 4.29 Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların korozif ortamdaki 168. saatlerinde alınan anodik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Veriler analiz edildiğinde Cu/ZnNiMo/Ppy için E_{kor} -0,059 V, I_{kor} 0,456 μ A; Cu/ZnNiMo/PNMP için E_{kor} -0,089 V, I_{kor} 1,03 μ A değerlerine ulaşılmıştır. Korozyon akımlarına bakıldığında Cu/ZnNiMo/Ppy elektrotun koruma etkinliğinin Cu/ZnNiMo/PNMP elektrota göre daha iyi olduğu görülmektedir. R_p ve CR değerleri bu durumu destekler niteliktedir. Korozyon potansiyelindeki anormalliğin polimer filmlerin yüksek iletkenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen verilerle %P hesaplaması yapıldığında Cu/ZnNiMo/PNMP için %99,77 değerlerine ulaşılmaktadır. Bu oranlar Cu/ZnNiMo/Ppy elektrodun difüzyon denetimli koruma etkisini doğrulamaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre koruma etkinliği oranı (%E) hesaplandığında Cu/ZnNiMo/Ppy elektrodun % 57,70, Cu/ZnNiMo/PNMP elektrodun ise %5,11 oranında korozyondan koruma etkinliği sağladığı görülmektedir.

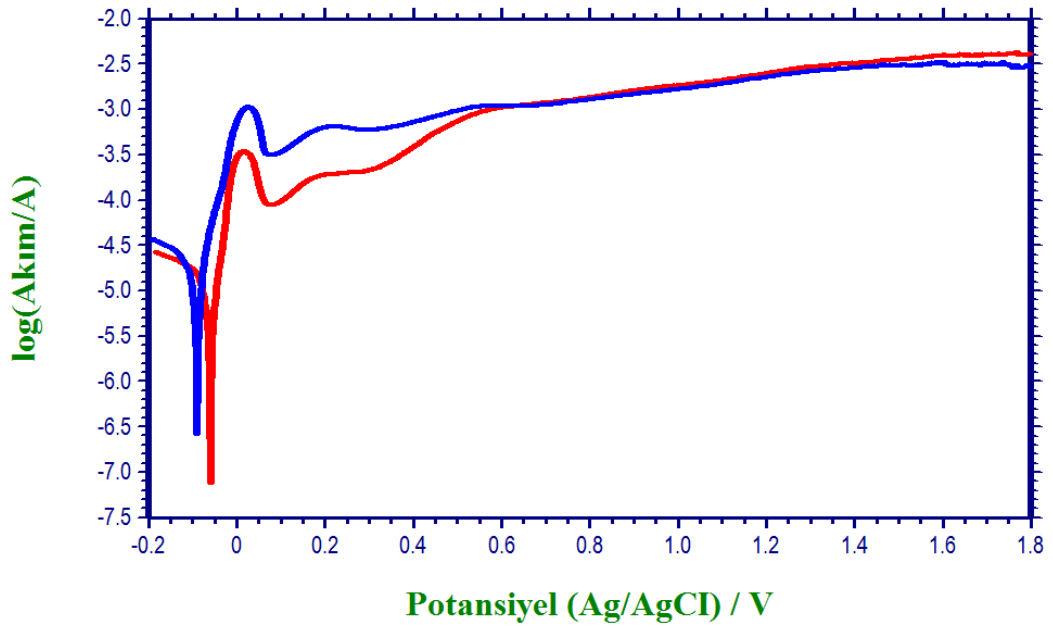
Sonuç olarak, Cu/ZnNiMo yüzeyine YYY teknikleriyle optimize edilen parametrelerle sentezlenen polipirolün, poli(N-metlpirol) iletken homopolimer filmlerinin Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotlardan daha yüksek bir korozyon direnci göstererek malzemeyi atmosferik ortama açık %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde korozyondan koruduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11. Elektrotların korozyon performansları

Çalışma	E_{kor} (mV)	R_p (k Ω)	I_{kor} (μ A)	%E	%P	CR (μ m/yıl)	σ (Ω s ^{-1/2})
Cu/ZnNiMo/Ppy	-60	-	0,459	57,70	-	-	2042
Cu/ZnNiMo/PNMP	-90	50,47	1,033	5,11	99,77	120,27	-



Şekil 4.28. Cu/ZnNiMo/Ppy (—) ve Cu/ZnNiMo/PNMP (—) elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b)



Şekil 4.29. Cu/ZnNiMo/Ppy (—) ve Cu/ZnNiMo/PNMP (—) elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan anodik polarizasyon eğrileri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışması üç aşamada gerçekleştirilmiştir:

İlk aşamada Cu yüzeyine galvanostatik teknikle 30 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda teoride $5 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında ZnNiMo üçlü alaşımı molibdat tuzu içerikli sitrat – sülfat banyosundan kaplanabilmiş ve oluşan kaplamanın yüksek oranda çinko, düşük oranda molibden içerdiği tespit edilmiştir.

Kaplamanın korozyon performansı atmosfere açık % 3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde EIS, OCPT ve anodik polarizasyon teknikleriyle değerlendirilmiş ve kaplanan alaşımın Cu elektrodu korozyondan koruduğu gözlenmiştir.

İkinci aşamasında ise elde edilen Cu/ZnNiMo elektrot yüzeyine değişik derişimlerde molibdat tuzu ve monomer derişimi içeren sodyum okzalat banyolarından polipirol ve poli(*N*-metilpirol) filmleri farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle sentezlenebilmiştir. Film sentezlerinin alaşım kaplama üzerine yapıldığı elektrokimyasal ve morfolojik olarak doğrulanmıştır.

Deney sayısını azaltmak ve değişkenlerin eş zamanlı değişimini tespit etmek için sentez parametreleri Design Expert yazılımında Box-Behnken tasarımı ile çalışma paketleri oluşturulmuş ve oluşturulan bu deney setleri, parametrelere göre elde edilen elektrotların koroziv ortamdaki 168. saatinde elde edilen R_p direnci ile istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Yanıtlar incelendiğinde set sonuçlarında hem çok iyi hem de çok kötü sonuçlar olduğu görülmüştür. Bu durum deney tasarımının başarıyla uygulandığını ve anlamlı bir veri tablosu elde edildiğini göstermektedir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında analiz edilen deney setlerinin ANOVA istatistikleri ve yanıt yüzey grafikleri incelenmiştir. Cu/ZnNiMo/PPy elektrodun ortamdaki kontrolsüz değişkenlerden (gürültü) daha az etkilendiği ve bu nedenle elde edilen istatistiksel verilerin ve grafiklerin yüksek oranda doğruluk sağlayacağı, Cu/ZnNiMo/PNMP elektrodun gürültüden etkilenme oranının daha fazla olduğu ve verilerde bir sapma olabileceği tespit edilmiştir. Yanıt yüzey grafikleri çeşitli açılardan incelenerek her iki elektrot için de en yüksek korozyon direncini verebilecek parametreler belirlenmiş ve bu parametreler çalışılarak istatistiksel veriler test edilmiştir.

YYY grafiklerinde ve ANOVA verilerinde yapılan incelemeler sonucunda;

- 1.**Elektrolitteki molibdat derişimin Cu/ZnNiMo/Ppy ve Cu/ZnNiMo/PNMP elektrotların korozyon direnci üzerinde güçlü bir etkisi olduğu görölmüştür.
- 2.**Elde edilen tüm verilere göre ZnNiMo alaşımı üzerine sentezlenen polipirol ve türevi olan poli(*N*-metilpirol) polimer filmlerin Cu ve Cu/ZnNiMo malzemeyi korozyondan korumada başarıyla kullanılabilceği görölmüştür. Ayrıca bu malzemenin YYY teknikleriyle tasarlanabilceği ve istenen yanıtı göre optimize edilebileceği tespit edilmiştir.
- 3.**YYY çalışmaları ve yüzey grafikleri, çalışılan parametrelerden birinin değişmesi ile diğerlerinin yanıt üzerindeki etkisinin ve profilinin değiştiğini göstermektedir.
- 4.**Optimize sonuçlardan elde edilen Cu/ZnNiMo/Ppy verilerinin, en iyi direnci gösterdiği tespit edilmiştir. Cu/ZnNiMo/PNMP kaplı elektrotun verilerinde sapmalar görölmüştür. İstatistiki veriler bu bulguları başarıyla öngörebilmiştir. Kontrolsüz değişkenlerden sürekli çeşitli şekillerde etkilenen deneylerde bu tip sapmaların önceden öngörülebilmesi dahi bu çalışmanın başarılı sayılabilmesi için yeterlidir. Gürültü oranına rağmen sonuçlar istenen optimizasyon amacı açısından sorgulandığında amaçlandığı gibi malzemelerde yüksek korozyon dirençlerine ulaşılmıştır. Bu sonuca dayanılarak YYY tekniklerinin korozyon deneylerinde yüksek oranda başarıyla uygulanabileceği açıkça söylenebilmektedir.
- 5.**Özetle; bu tez çalışması literatüre Cu malzemeyi korumak için iletken polimerlerden ve molibdenden faydalanılan yeni bir kaplama malzemesi kazandırmış, bu malzemenin istenilen yanıtı göre istatistiksel deney tasarımı teknikleriyle yüksek oranda bir doğrulukla tasarlanabileceğini ispatlayarak amaçladığı tüm hedeflere başarıyla ulaşmıştır.

KAYNAKLAR

- Akdağ, A. ve Özyılmaz, A.T., 2017. Poly(N-methylpyrrole) Film on ZnNi Plated Carbon Steel Electrode. **Acta Chimica Slovenica**, 64 (2): 312–318.
- Akın, A., 2009. Bir tekstil yüzey aktif maddesinin H₂O₂/UV-C prosesiyle arıtılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye.
- Alshaibani, A.M., Yaakob, Z., Alsobaai, A.M. ve Sahri, M., 2014. Optimization of Pd-B/ γ -Al₂O₃ catalyst preparation for palm oil hydrogenation by response surface methodology (RSM). **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 31 (1): 69–78.
- Astm, 2004. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. **Astm G 102**, 89 (Reapproved): 1–7.
- Ates, M., 2016. A review on conducting polymer coatings for corrosion protection. **Journal of Adhesion Science and Technology**, 30 (14): 1510–1536.
- Aygün, A., 2012. Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Konya, Türkiye.
- Bagotsky, V.S., 2005. **Fundamentals of Electrochemistry**. John Wiley & Sons, Inc.
- Banerjee, T., Sen, R.S., Oraon, B. ve Majumdar, G., 2013. Predicting electroless Ni–Co–P coating using response surface method. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, 64 (9–12): 1729–1736.
- Berkes, B.B., Bandarenka, A.S. ve Inzelt, G., 2015. Electropolymerization: Further Insight into the Formation of Conducting Polyindole Thin Films. **The Journal of Physical Chemistry C**, 119 (4): 1996–2003.
- Bildik, N., 2014. Korozyon hasarının iş güvenliği ve işçi sağlığı açısından değerlendirilmesi. **13. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, 94–98.
- Bingeman, J., 2000. Copper and other sheathing in the Royal Navy. **The International Journal of Nautical Archaeology**, 29 (2): 218–229.
- Blinova, N. V., Stejskal, J., Trchová, M., Prokeš, J. ve Omastová, M., 2007. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, 43 (6): 2331–2341.
- Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K. ve Lacaze, P.C., 1996. Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 416 (1–2): 179–182.
- Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K. ve Lacaze, P.C., 1998. Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium. **Synthetic Metals**, 93 (2): 133–142.
- Chaudhari, S., Gaikwad, A.B. ve Patil, P.P., 2009. Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. **Current Applied Physics**, 9 (1): 206–218.
- Chougule, M.A., Pawar, S.G., Godse, P.R., Mulik, R.N., Sen, S. ve Patil, V.B., 2011. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. **Soft Nanoscience Letters**, 01 (01): 6–10.

- Çakır, A.F., 2016 ‘‘Korozyon: İnsanlık İçin Stratejik Öneme Sahip Tabii Bir Olay’’Türk Mühendis Ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Ve Malzeme Mühendisleri Odası, Metalurji Sayı:179
- Çeribaş, M., 2007. Türklerde Demirciler ve Şamanlar. **Türk Kültürü ve Hacı Bektaş Veli Araştırma Dergisi**, 42 : 1–10.
- Değirmencioğlu, A. ve Yazgı, A., 2006. Tepki Yüzeyleri Metodolojisi ‘‘Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon Uygulamaları’’. **Tarım Makinaları Bilimi Dergisi**, 2 (2): 111–115.
- Doebrich, J., 2009. Copper — A Metal for the Ages. **U.S. Geological Survey Fact Sheet**, 2009–3031 : 1–4.
- Duran, B. ve Bereket, G., 2012. Cyclic Voltammetric Synthesis of Poly (N-methyl pyrrole) on Copper and Effects of Polymerization Parameters on Corrosion Performance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51 (14): 5246–5255.
- Ebrahimi, H., Zandrahimi, M., Nikrooz, B. ve Sedighi, M., 2013. Production of cobalt anti-corrosion coating on AISI 430 steel-Optimization using Box-Behnken experimental designs. **Indian Journal of Chemical Technology**, 20 (1): 40–45.
- Erbil, M., 2012. **Korozyon: İlkeler - Önlemler**. Korozyon Derneği, Ankara, Türkiye.
- Fahim, I.S., Elhaggar, S.M. ve Elayat, H., 2012. Experimental Investigation of Natural Fiber Reinforced Polymers. **Materials Sciences and Applications**, 03 (02): 59–66.
- Ferreira, S.L.C., Korn, M. das G.A., Ferreira, H.S., da Silva, E.G.P., Araújo, R.G.O., Souza, A.S., Macedo, S.M., Lima, D. de C., de Jesus, R.M., Amorim, F.A.C. ve Bosque- Sendra, J.M., 2007. Application of Multivariate Techniques in Optimization of Spectroanalytical Methods. **Applied Spectroscopy Reviews**, 42 (5): 475–491.
- Fratesi, R. ve Roventi, G., 1996. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. **Surface and Coatings Technology**, 82 (1–2): 158–164.
- Gökçe, B. ve Taşgetiren, S., 2009. Kalite İçin Deney Tasarımı. **Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi**, 6 (1): 71–83.
- Hou, B., Li, X., Ma, X., Du, C., Zhang, D., Zheng, M., Xu, W., Lu, D. ve Ma, F., 2017. The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, 1 (1): 4.
- Hung, H.M., Duc, L.M., Dieu, T.V. ve Trung, V.Q., 2013. Molybdate Doped Polypyrrole: Preparation, Properties and Application. **Journal of Materials Science and Engineering A**, 3 (5): 321–328.
- Hung, S.L., Wen, T.C. ve Gopalan, A., 2002. Application of statistical design strategies to optimize the conductivity of electrosynthesized polypyrrole. **Materials Letters**, 55 (3): 165–170.
- Iroh, J.O., Zhu, Y., Shah, K., Levine, K., Rajagopalan, R., Uyar, T., Donley, M., Mantz, R., Johnson, J., Voevodin, N.N., Balbyshev, V. ve Khramov, A., 2003. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings. **Progress in Organic Coatings**, 47 (3–4): 365–375.
- J. A. M. Oliveira, A. de M. D. Raulino, J. L. C. Raulino, A. R. N. Campos, S. Prasad, and R. A. C. de Santana, ‘‘Effect of current density and pH in obtaining the Ni-Fe alloy by electrodeposition,’’ *Matéria (Rio Janeiro)*, vol. 22, no. 1, 2017.
- Karahan, I.H. ve Tozar, A., 2014. Corrosion inhibition performance of polymer-alloy

- bilayer coatings: electropolymerised polyaniline and electrodeposited ZnNi with different layer orders. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 92 (5): 262–271.
- Karpakam, V., Kamaraj, K., Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G. ve Ramu, S., 2011. Electrosynthesis of polyaniline-molybdate coating on steel and its corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, 56 (5): 2165–2173.
- Kazimierczak, H., Ozga, P., Świątek, Z. ve Bielańska, E., 2013. Characterisation of Zn-Mo alloy layers electrodeposited from aqueous citrate solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 578 : 82–89.
- Keyvani, A., Yeganeh, M., Rezaeyan H. 2017 “Electrodeposition of Zn-Co-Mo Alloy on the Steel Substrate from Citrate Bath and Its Corrosion Behavior in the Chloride Media”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(4),1958-1966
- Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P. ve Payer, J.H., 2001. Corrosion costs and preventive strategies in the United States.
- Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P. ve Payer, J.H., 2002. Cost of Corrosion Supplement.
- Küyükoğlu, M., 2010. Ogzalat, Tungustat, Molibdat ve Fosfatın Saf Çinkonun Sulu Ortamdaki Korozyonuna Etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye.
- Lasku, R., 2006. Interest in Formula for Calculating Alloy Density Still Keen. <http://www.indium.com/blog/interest-in-formula-for-calculating-alloy-density-still-keen-1.php>. Erişim: 26 Haziran 2018.
- Lazić, Ž.R., 2004. **Design of Experiments in Chemical Engineering**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, Germany.
- Li, F., Li, G.X., Zeng, J. ve Gao, G.H., 2014. Molybdate-doped copolymer coatings for corrosion prevention of stainless steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 131 (16): 40602.
- Li, X., Wang, L., Huang, M., Lu, Y.-Q., Zhu, M., Menner, A. ve Springer, J., 2001. Synthesis and characterization of pyrrole and anisidine copolymers. **Polymer**, 42 (14): 6095–6103.
- Lim, V.W.L., Kang, E.T., Neoh, K.G., Ma, Z.H. ve Tan, K.L., 2001. Determination of pyrrole–aniline copolymer compositions by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, 181 (3–4): 317–326.
- Maass, P. ve Peissker, P. (Editör), 2011. **Handbook of Hot-Dip Galvanization**. John Wiley & Sons,
- Mangas-Murillo, J., Cuerda-Correa, E.M., Domínguez, J.R., Macías-García, A. ve Bernalte, E., 2013. Electrical resistivity of YSZ-coated stainless steel electrodes. A study by response surface methodology. **Journal of Alloys and Compounds**, 577 : 360–369.
- Mutlu, R.N., Ateş, S., Mert, B.D. ve Yazıcı, B., 2014. Sodyum molibdat (Na₂MoO₄) katkısının, 7075 alüminyum alaşımının sülfürik asit içerisindeki eloksallama işlemine ve korozyon davranışlarına etkisi. **13. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, 52–57.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. ve Anderson-Cook, C.M., 2009. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments**. John Wiley & Sons, Inc., 3. Baskı, New Jersey, USA.
- Nikrooz, B., Ebrahimifar, H. ve Zandrahimi, M., 2017. Response surface methodology

- for manganese coating on AISI 430 and optimization of corrosion property. **Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)**, 24 (2): 162–168.
- Özyılmaz, A.T., 2005. The corrosion behavior of polyaniline top coat on nickel plated copper from neutral aqueous medium. **Progress in Organic Coatings**, 54 (2): 127–133.
- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Sürmeliöğlü, Ç. ve Filazi, İ., 2017. The influence of polypyrrole coating on corrosion behavior of ZnNi deposited copper electrode. **e-Journal of New World Sciences Academy**, 12 (1): 16–24.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. **Current Applied Physics**, 6 (1): 1–9.
- Özyılmaz, A.T., Filazi, İ. ve Sürmeliöğlü, Ç., 2016. ZnNiMo kaplanmış yumuşak çelik yüzeyine sentezlenen PANi ve PANi|PPy filmlerinin korozyon performanslarının incelenmesi. **XIV. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, 272–282.
- Özyılmaz, A.T., Filazi, İ. ve Sürmeliöğlü, Ç., 2017a. ZnNiMo alaşımı kaplı bakır elektrodun korozyon davranışına molibdat tuzu derişimi etkisinin incelenmesi. **UMTEB1 – 1st International Congress on Vocational and Technical Sciences Abstract Book**, 141–142.
- Özyılmaz, A.T., Filazi, İ., Sürmeliöğlü, Ç. ve Özyılmaz, G., 2018. Poly(o-Anisidine) Films on ZnNiMo Alloy Deposited Copper Electrode: Synthesis And Corrosion Performance. **UMTEB3 – 3rd International Congress on Vocational and Technical Sciences Abstract Book**, 678.
- Özyılmaz, A.T., Kardaş, G., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2005. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 242 (1–2): 97–106.
- Özyılmaz, A.T., Sürmeliöğlü, Ç., Filazi, İ. ve Özyılmaz, G., 2017b. Corrosion Behaviors of ZnNi and ZnNiMo Alloy Coated Copper Electrodes. **8th International Advanced Technologies Symposium Full Text Proceedings Book**, 1296–1301.
- Özyılmaz, G., Filazi, İ., Sürmeliöğlü, Ç. ve Özyılmaz, A.T., 2017c. Application of Response Surface Methodology for Synthesis of Polyaniline Film on ZnNiMo Alloy Coated Copper Surface. **8th International Advanced Technologies Symposium Full Text Proceedings Book**, 1288–1295.
- Popczyk, M., Zacharz, M., Osak, P., Dercz, G. ve Łosiewicz, B., 2016. Structure and corrosion resistance of nickel-molybdenum alloy coatings. **Acta Physica Polonica A**, 130 (4): 1072–1074.
- Poroch-Seritan, M., Cretescu, I., Cojocar, C., Amariei, S. ve Suciu, C., 2015. Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process. **Chemical Engineering Research and Design**, 96 : 138–149.
- Poroch-Seritan, M., Gutt, S., Gutt, G., Cretescu, I., Cojocar, C. ve Severin, T., 2011. Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process. **Chemical Engineering Research and Design**, 89 (2): 136–147.
- Pourbaix, M., 1974. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. National Association of Corrosion Engineers, 2. Baskı, Houston, Texas, United States of America.

- Profeti, D., Profeti, L.P.R. ve Olivi, P., 2018. Effects of electrochemical synthesis conditions on poly(o-methoxyaniline) thin films formation. **Materials Chemistry and Physics**, 213 : 96–101.
- Rajagopalan, R. ve Iroh, J.O., 2003. Characterization of polyaniline–polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. **Applied Surface Science**, 218 (1–4): 58–69.
- Rammelt, U., Duc, L.M. ve Plieth, W., 2005. Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions. **Journal of Applied Electrochemistry**, 35 (12): 1225–1230.
- Renato A. C. Santana, Shiva Prasad, Elisangela S. Moura Ana R. N. Campos, Gecilio P. Silva, Pedro Lima-Neto, 2007. ‘‘ Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni–Fe–Mo alloy’’, *Journal of Materials Science* , 42(7), 2290–2296
- Saçak, M., 2012. **Polimer Kimyası**. Gazi Kitabevi, 6. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Sarikaya, Y., 2011. **Fizikokimya**. Gazi Kitabevi, 10. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Sharma, P.K., Gupta, G., Singh, V. V., Tripathi, B.K., Pandey, P., Boopathi, M., Singh, B. ve Vijayaraghavan, R., 2010. Synthesis and characterization of polypyrrole by cyclic voltammetry at different scan rate and its use in electrochemical reduction of the simulant of nerve agents. **Synthetic Metals**, 160 (23–24): 2631–2637.
- Stejskal, J., Trchová, M., Ananieva, I.A., Janča, J., Prokeš, J., Fedorova, S. ve Sapurina, I., 2004. Poly(aniline-co-pyrrole): Powders, films, and colloids. Thermophoretic mobility of colloidal particles. **Synthetic Metals**, 146 (1): 29–36.
- Syed, R., Ghosh, S.K., Sastry, P.U., Sharma, G., Hubli, R.C. ve Chakravartty, J.K., 2015. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, 261 : 15–20.
- Szczygiel, B. ve Laszczyńska, A., 2014. Influence of bath concentration and pH on electrodeposition process of ternary Zn-Ni-Mo alloy coatings. **Transactions of the IMF**, 92 (4): 196–202.
- Szczygieł, B., Laszczyńska, A. ve Tylus, W., 2010. Influence of molybdenum on properties of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, 204 (9–10): 1438–1444.
- Tan, C.K. ve Blackwood, D.J., 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, 45 (3): 545–557.
- Tekindal, M.A., 2009. Yanıt yüzeyi metodu ve bir uygulama. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye.
- Trethewey, K.R. ve Chamberlain, J., 1988. **Corrosion for Students of Science and Engineering**. Longman Scientific & Technical, Burnt Mill, UK.
- Tsuchiya, S., Ueda, M. ve Ohtsuka, T., 2007. Polypyrrole Coating on Zinc for Corrosion Prevention of Zinc-coated Steels. **ISIJ International**, 47 (1): 151–156.
- Uhlig, H.H., 1950. The Cost of Corrosion to The United States. **Corrosion**, 6 (1): 29–33.
- Üneri, S., 1970. Elektrokimyasal Korrozyon Metodları. **Kimya Mühendisliği Dergisi**, 4 (42): 27–31.
- Üneri, S., 1979. **Elektrokimya Cilt II**, Cilt 2. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye.
- Üneri, S., 1988. **Elektrokimya Cilt I**, Cilt 1. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 2.

- Baskı, Ankara.
- Üneri, S., 2011. **Korozyon ve Önlenmesi**. Korozyon Derneği, 3. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Walter, G.W., 1986. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, 26 (9): 681–703.
- Wei, Y., Tang, X., Sun, Y. ve Focke, W.W., 1989. A study of the mechanism of aniline polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 27 (7): 2385–2396.
- Wikipedia contributors, 2018. El Al Flight 1862. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=El_Al_Flight_1862&oldid=830440168. Erişim: 18 Mart 2018.
- Wikipedia contributors, 2018. List of countries by steel production. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=List_of_countries_by_steel_production&oldid=828440895. Erişim: 18 Mart 2018.
- Wikipedia contributors, 2018. Peak copper. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Peak_copper&oldid=830824504. Erişim: 21 Mayıs 2018.
- Wikipedia contributors, 2018. Timeline of materials technology. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Timeline_of_materials_technology&oldid=830635190. Erişim: 18 Mart 2018.
- Winiarski, J., Laszczyńska, A. ve Szczygieł, B., 2015. An electrochemical study on the influence of sodium molybdate on electrodeposition process and phase composition of ternary Zn–Ni–Mo alloy coatings. **Transactions of the IMF**, 93 (5): 267–274.
- Winiarski, J., Masalski, J. ve Szczygieł, B., 2013. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. **Surface and Coatings Technology**, 236 (3): 252–261.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2010. Korozyon. İçinde: **Elektrokimya ve Uygulamaları**. Palme Yayıncılık, 6: 139–188, Ankara, Türkiye.
- Zor, S., Erten, Ü. ve Bingöl, D., 2015. Investigation of the effect of physical conditions of a coating bath on the corrosion behavior of zinc coating using response surface methodology. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, 51 (2): 304–309.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1991 yılında İskenderun'da doğmuştur. İlköğrenimini Arsuz'da tamamladıktan sonra lise öğrenimini Şemsettin Mursaloğlu Lisesi'nde tamamlamıştır. 2015 Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinden kimya lisans derecesiyle mezun olan yazar, aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında temel olarak elektrokimya, korozyon, korozyondan koruma ve iletken polimerler konularında akademik AR-GE çalışmaları yapmak üzere Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında yüksek lisansa başlamıştır.

