



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE ÇİNKO İYONLARI İÇEREN ÇÖZELTİLERDEN
ELEKTRODEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN FİMLERİN
MALZEME VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kağan YURDAL

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
OCAK-2019**



T.C.

HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR VE ÇİNKO İYONLARI İÇEREN ÇÖZELTİLERDEN
ELEKTRODEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN FİLMLEİN
MALZEME VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kağan YURDAL

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
OCAK-2019**

ÖZET

BAKIR VE ÇİNKO İYONLARI İÇEREN ÇÖZELTİLERDEN ELEKTRODEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN FİMLERİN MALZEME VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bakır-Çinko (Cu-Zn) alaşımları (pirinç) pek çok alanda kullanıma sahip olan intermetalik malzemelerdir. Bu alaşım sistemi belli kompozisyon ve faz özelliklerini içerdiği durumlarda “şekil hafıza özelliği” sergilemektedir. Şekil hafıza özelliği açısından NiTi alaşımları ve bakır-çinko esaslı alaşımlar iki önemli malzeme grubunu oluşturmaktadır. Bakır-çinko alaşımlarının ince film olarak üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi teknolojik ve sanayi uygulamaları açısından önem taşımaktadır. Şekil hafızalı ince film olarak üretilen malzemeler mikro valf, mikro tutucu gibi çeşitli uygulamalarda, MEMS ve NEMS uygulamalarında kullanım potansiyeline sahiptir. Ayrıca bu malzemelerdeki şekil değişimi fiziksel ve kimyasal özelliklerde değişime neden olduğu için sensör ve akıllı malzemeler olarak kullanılma olanakları vardır. Bu tez çalışmasında bakır-çinko alaşımı filmler pek çok yönden avantajlı bir üretim yöntemi olan elektrodepolama tekniği ile üretilmiştir. Malzeme üretimi ve korozyon deneyleri bilgisayar kontrollü geleneksel üç elektrotlu potansiyostat/galvanostat sistemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrodepolama çözeltisi olarak siyanürle üretime alternatif olabilecek sitrat ve pirofosfat (pyrophosphate) bazlı çözeltiler tercih edilmiştir. Farklı elektrodepolama şartları ve çözelti özelliklerinin etkileri incelenmiştir. Çözelti özellikleri dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Üretilen filmlerin kristal yapıları, fiziksel ve yüzey özellikleri, element içerikleri uygun karakterizasyon araçları kullanılarak tespit edilmiştir. Ayrıca korozyon özellikleri ile ilgili çalışmalar da yapılmış, filmlerin korozyon özelliklerini tespit edebilmek için açık devre potansiyeli, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve Tafel yöntemleri kullanılmıştır. Üretim şartları optimizasyonu ile özellikle pirofosfat bazlı çözeltilerden altlığa iyi tutunan, yüzey kalitesi iyi düzeyde olan pirinç alaşımı filmler üretilmiştir. Çözelti özelliklerinin ve elektrodepolama şartlarının değiştirilmesi ile film kompozisyonunda, faz yapısında ve renginde değişiklikler sağlanabildiği tespit edilmiştir. Çeşitli değişkenlerin film özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak açıklanmıştır.

2019, 201 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bakır-çinko alaşımları, aralıklı akım elektrodepolama, şekil hafızalı alaşımlar, korozyon testleri.

ABSTRACT

MATERIALS AND CORROSION EXAMINATION OF FILMS ELECTRODEPOSITED FROM SOLUTIONS CONTAINING COPPER AND ZINC IONS

Copper-Zinc (Cu-Zn) alloys (brass) are intermetallic materials which have many applications. This alloy system shows “shape memory property” when formed with certain composition and phase properties. NiTi alloys and copper-zinc based alloys form two important “shape memory alloy” groups. Both from scientific and industrial perspectives, it is important to fabricate and characterize copper-zinc alloys in thin and thick film forms. Shape memory thin films have potential to be utilized in some applications such as micro valve, micro gripper, MEMS and NEMS. Moreover, since shape change in these materials are accompanied by changes in physical and chemical properties, they have potential to be used in sensor and smart material applications. In this thesis study, copper-zinc alloy films were fabricated by electrodeposition technique which is a fabrication method with many advantages. Film fabrication and corrosion tests were realized using a computer controlled galvanostat/potentiostat with conventional 3-electrode cell. For electrodeposition, citrate and pyrophosphate based solutions were used. These solutions can be alternative to cyanide based fabrication. Different solution and processing parameters were used for film fabrication and effect of these changes on solution and films were studied. Solution characteristics were revealed using cyclic voltammetry. Crystal structure, physical and surface properties, chemical composition of fabricated films were identified by using appropriate tools. In addition, corrosion studies were conducted. Open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel plots were utilized for corrosion studies. By optimizing fabrication conditions, brass films with good adherence and surface quality were obtained especially from pyrophosphate solutions. It was concluded that it is possible to obtain changes in film composition, crystal structure and color by altering solution properties and electrodeposition conditions. Effects of various parameters on film properties were explained systematically.

2019, 201 pages

Key Words: Copper-zinc alloys, pulse electrodeposition, shape memory alloys, corrosion tests.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bana bilgi birikimini aktaran ve elinden gelen tüm desteği veren tez danıőmanım Sayın İsmail Hakkı KARAHAN'a içten teőekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde yer alan ve her zaman olumlu yaklaőımlar sergileyen Sayın Ömer Faruk BAKKALOĞLU ve Sayın Bünyamin ŐAHİN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalıőmalarım sırasında bilgi birikimini benimle paylaőan Sayın Ali TOZAR'a teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IIIX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
1.1 Sunuş	1
1.1.1 Bakır-Çinko Alaşımlarının Özellikleri.....	1
1.1.2 Metalik İnce Filmler	1
1.1.3 Kullanılan Elektrodopolama Yöntemleri ve Diğer Elektrokimyasal Teknikler	3
1.1.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği	4
1.1.3.2 Potansiyodinamik Elektrodopolama Grafikleri.....	5
1.1.3.3 Sabit Akımla Elektrodopolama	5
1.1.3.4 Aralıklı Akım Elektrodopolama (Pulse Electrodeposition)	6
1.1.3.5 Korozyon Özelliklerinin Araştırılmasında Kullanılan Teknikler	7
1.1.3.5.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü.....	7
1.1.3.5.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	7
1.1.3.5.3 Tafel Testleri	7
1.1.4 Şekil Hafıza Özelliği ve Şekil Hafızalı İnce Filmler	7
1.1.5 Korozyon ve Korozyona Karşı Koruma	10
1.1.5.1 Korozyon Nedeniyle Oluşan Doğrudan ve Dolaylı Kayıplar	11
1.1.5.2 Oluş Mekanizmalarına Göre Korozyon Çeşitleri.....	12
1.1.5.2.1 Fiziksel Korozyon	12
1.1.5.2.2 Elektrokimyasal korozyon	12
1.1.5.2.3 Kimyasal Korozyon	13
1.1.5.3 Görünüşlerine Göre Korozyon Çeşitleri	14
1.1.5.3.1 Genel Korozyon	14
1.1.5.3.2 Galvanik Korozyon	14
1.1.5.3.3 Çukur Korozyonu.....	14
1.1.5.3.4 Seçimli korozyon	14
1.1.5.3.5 Mikrobiyolojik Korozyon (MIC)	15
1.1.5.4 Korozyonla Mücadele	16
1.1.5.4.1 Sistem Tasarımı ve Çalışma Şartları Optimizasyonu	16
1.1.5.4.2 Malzeme Seçimi ve Yeni Malzemelerin Geliştirilmesi	16
1.1.5.4.3 Korozyon İnhibitörü Kullanılması	17

1.1.5.4.4 Anodik Koruma.....	17
1.1.5.4.5 Katodik Koruma.....	17
1.1.5.4.6 Kaplamalar	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1 Kullanılan Altlıklar	31
3.1.1 Tri Sodium Citrate (TSC) Bazlı Serilerde Kullanılan Altlıklar	32
3.1.1.1 Ultrasonik İşlem Etkisinin İncelendiği Numune Serisi İçin Altlıklar	32
3.1.1.2 Bakır Molaritesinin Etkisinin İncelendiği Numune Serisi İçin Altlıklar ..	32
3.1.1.3 Çözelti pH Değeri Değişiminin Etkisinin İncelendiği Seri İçin Altlıklar	32
3.1.2 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Serilerde Kullanılan Altlıklar	32
3.2 Kullanılan Potansiyostat / Galvanostat Cihazları.....	32
3.3 Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	33
3.4 X-Işınları Kırınımı (XRD) Yöntemi	34
3.5 Filmlerdeki Element İçeriklerinin Belirlenmesi.....	34
3.6 Korozyon Testlerinin Uygulanması	34
3.7 Ultrasonik İşlem	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	37
4.1 TSC Bazlı Çözeltilerde Ultrasonik İşlem Süresinin Etkisi	37
4.1.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	37
4.1.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	37
4.1.3 Kimyasal Kompozisyon ve Faz Oluşumu.....	40
4.2 TSC Bazlı Çözeltilerde Bakır Molaritesinin Etkisi.....	42
4.2.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	42
4.2.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	42
4.2.3 Malzeme Karakterizasyonu	44
4.2.4 Korozyon Özellikleri.....	47
4.3 TSC Bazlı Çözeltilerde pH Değerinin Etkisi	49
4.3.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	49
4.3.2 Dönüşümlü Voltametri (CV).....	51
4.3.3 Malzeme Karakterizasyonu.....	52
4.3.4 Korozyon Deneyleri	55
4.4 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Akım Yoğunluğu Etkisi (pH= 8)	58
4.4.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	58
4.4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	59
4.4.3 Malzeme Karakterizasyonu.....	60
4.4.4 Korozyon Testleri.....	68
4.5 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Akım Yoğunluğu Etkisi (pH= 7)	75
4.5.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	75

4.5.2	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	76
4.5.3	Malzeme Karakterizasyonu.....	79
4.5.4	Korozyon Testleri.....	87
4.6	Pirofosfat (Pyrophospate) Bazlı Çözeltilerde Cu Molaritesinin Etkisi	92
4.6.1	Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	92
4.6.2	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	93
4.6.3	Malzeme Karakterizasyonu.....	99
4.6.4	Korozyon Testleri.....	106
4.7	Pirofosfat (Pyrophospate) Bazlı Çözeltilerde pH Değerinin Etkisi	112
4.7.1	Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	112
4.7.2	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	113
4.7.3	Malzeme Karakterizasyonu.....	118
4.7.4	Korozyon Testleri.....	124
4.8	Pirofosfat (Pyrophospate) Bazlı Çözeltilerde Aralıklı Akım Elektrodepolama Frekansının Etkisi	129
4.8.1	Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	129
4.8.2	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	130
4.8.3	Malzeme Karakterizasyonu.....	133
4.8.4	Korozyon Testleri.....	139
4.9	Pirofosfat (Pyrophospate) Bazlı Çözeltilerde Aralıklı Akım Elektrodepolama Sırasında Uygulanan “Duty Cycle” Parametresinin Etkisi	144
4.9.1	Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	144
4.9.2	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	145
4.9.3	Malzeme Karakterizasyonu.....	147
4.9.4	Korozyon Testleri.....	154
4.10	Pirofosfat (Pyrophospate) Bazlı Çözeltilerde Jelatin (Gelatin) Katkısının Etkisi... ..	159
4.10.1	Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	159
4.10.2	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	160
4.10.3	Malzeme Karakterizasyonu.....	164
4.10.4	Korozyon Testleri.....	169
4.11	Pirofosfat (Pyrophospate) Bazlı Çözeltilerde Ammonium Flouride (NH ₄ F) Katkısının Etkisi.....	176
4.11.1	Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri	176
4.11.2	Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları	177
4.11.3	Malzeme Karakterizasyonu.....	181
4.11.4	Korozyon Testleri.....	187
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	192
	KAYNAKLAR	197
	ÖZGEÇMİŞ.....	201

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1	Ultrasonik işlem süresine bağlı olarak çözelti ve filmlerin adlandırılması	38
Çizelge 4.2	Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC bazlı çözeltilerin içerikleri	42
Çizelge 4.3	Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC bazlı çözeltilerden film üretilmesi için kullanılan elektrodepolama parametreleri	43
Çizelge 4.4	Tafel test parametreleri.....	50
Çizelge 4.5	Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltiler ve isimlendirme.....	51
Çizelge 4.6	Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltiler için ortak elektrodepolama parametreleri	51
Çizelge 4.7	Farklı pH değerlerindeki TSC bazlı çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal veriler.....	58
Çizelge 4.8	Farklı akım yoğunluğu ile üretilen numunelerin adlandırılması (pH=8)	58
Çizelge 4.9	Farklı akım yoğunlukları ile numune üretimi için kullanılan aralıklı akım parametreleri (pH=8).....	59
Çizelge 4.10	Kaplanmamış ve pH=8 değerindeki çözeltiler içinde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel deney parametreleri	70
Çizelge 4.11	Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=8) kaplanmış çelik çubuğa ait Nyquist grafiklerinin eşdeğer devrede fitlenmesinden elde edilen sayısal veriler	73
Çizelge 4.12	Çözelti ve numunelerin adlandırılması.....	75
Çizelge 4.13	Numune üretimi için kullanılan aralıklı akım parametreleri	76
Çizelge 4.14	Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubuklara ait Tafel test parametreleri.....	88
Çizelge 4.15	Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubukların Nyquist grafiklerinin fitlenmesi ile elde edilen sayısal veriler.....	90
Çizelge 4.16	Cu molaritesinin incelendiği pirofosfat numune serisinde çözelti ve numune adlandırılması.....	92
Çizelge 4.17	Cu molaritesinin incelendiği pirofosfat numune serisi için elektrodepolama parametreleri	93
Çizelge 4.18	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel testi parametreleri.....	108
Çizelge 4.19	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist fit parametreleri.....	110
Çizelge 4.20	Farklı pH değerlerinde üretilen numunelere ait adlandırma çizelgesi.....	112
Çizelge 4.21	Aralıklı akım parametreleri	113
Çizelge 4.22	Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Tafel testi parametreleri.....	126
Çizelge 4.23	Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Nyquist sonuçlarının fit edilmesi ile elde edilen değerler	128
Çizelge 4.24	Farklı depolama frekanslarında üretilen numunelere ait isimlendirme çizelgesi	130

Çizelge 4.25	Farklı depolama frekanslarında üretilen numunelere ait elektrodepolama parametreleri.....	130
Çizelge 4.26	Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel testi parametreleri.....	140
Çizelge 4.27	Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist verilerinin fit edilmesi sonucu elde edilen değerler ..	142
Çizelge 4.28	Farklı duty cycle değerleri ile üretilen numunelere ait adlandırma çizelgesi	144
Çizelge 4.29	Farklı duty cycle değerleri ile üretilen numunelere ait elektrodepolama parametre çizelgesi	145
Çizelge 4.30	Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal veriler	156
Çizelge 4.31	Kaplanmamış ve çeşitli katodik yüzde değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist fit çizelgesi. $Y_0 : (\text{Siemens} \cdot \text{sec}^n)$ $W : (\text{Siemens} \cdot \text{sec}^{(1/2)})$	158
Çizelge 4.32	Çeşitli miktarlarda jelatin içeren çözeltiler ve üretilen filmlere ait adlandırma çizelgesi	160
Çizelge 4.33	Aralıklı akım elektrodepolama parametreleri.....	160
Çizelge 4.34	Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel test parametreleri.....	173
Çizelge 4.35	Jelatin etkisinin incelendiği numune serisi için Nyquist fit parametreleri $Y_0: (\text{Siemens} \cdot \text{sec}^n)$ $W : (\text{Siemens} \cdot \text{sec}^{(1/2)})$	175
Çizelge 4.36	Çözelti ve numune adlandırması	177
Çizelge 4.37	Aralıklı elektrodepolama parametreleri.....	177
Çizelge 4.38	Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Tafel grafikleri	189
Çizelge 4.39	NH_4F etkisinin incelendiği seri için Nyquist fit çizelgesi.....	190

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Tez çalışması kapsamında üretilen filmlerden bazı örnekler.....	2
Şekil 1.2	“Aralıklı akım elektrodepolama” yönteminin grafiksel gösterimi	6
Şekil 1.3	Deneylerde kullanılan çözelti ve kimyasallardan bazılarına ait fotoğraflar	8
Şekil 3.1	Numune üretiminde kullanılan potansiyostat/galvanostat cihazlar A) PARSTAT marka B) CH Instruments marka	33
Şekil 3.2	Hielscher UP 200S ultrasonik işlem cihazı.....	36
Şekil 4.1	Ultrason uygulanmayan ve 5, 30, 60 dakika ultrason uygulanan çözeltilere ait CV grafikleri	39
Şekil 4.2	10, 15, 20, 45 dakika süre ile ultrason uygulanmış çözeltilere ait CV grafikleri.....	39
Şekil 4.3	Bazı filmlerin TSC bazlı çözeltilerden elektrodepolanması sırasında elde edilen voltaj-zaman grafikleri	40
Şekil 4.4	Ultrason uygulanmış ve uygulanmamış TSC bazlı çözeltilerden elde edilen filmlere ait XRD sonuçları.....	41
Şekil 4.5	Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC Bazlı çözeltilerin CV grafikleri	43
Şekil 4.6	Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC bazlı çözeltileriden yapılan elektrodepolama süresince voltaj değişimi	44
Şekil 4.7	Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC Bazlı Çözeltilerden elde edilen filmlere ait optik mikroskop görüntüleri.....	45
Şekil 4.8	TSC Bazlı çözeltideki bakır iyonu içeriğine karşılık filmde elde edilen Cu oranı.....	47
Şekil 4.9	Farklı miktarda bakır içeren TSC bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin XRD grafikleri	48
Şekil 4.10	Farklı bakır konsantrasyonu içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri	49
Şekil 4.11	Farklı bakır konsantrasyonu içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri	50
Şekil 4.12	Farklı pH değerlerine sahip TSC bazlı çözeltilere ait CV grafikleri	52
Şekil 4.13	TSC çözeltileri kullanılarak alüminyum altlıklar üzerine depolanan P5.5 ve P11.5 filmlerinin fotoğrafları	52
Şekil 4.14	Çözelti pH değerine bağlı olarak filmde elde edilen Cu oranı	53
Şekil 4.15	Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltilerden depolanan filmlerin aynı büyütme altında alınmış optik mikroskop görüntüleri.....	54
Şekil 4.16	Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait XRD grafikleri.....	56
Şekil 4.17	Farklı pH değerlerindeki TSC bazlı çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri	57
Şekil 4.18	Farklı pH değerlerindeki TSC bazlı çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri	57
Şekil 4.19	Farklı akım yoğunlukları ile elektrodepolama yapılmasında kullanılan çözeltiye ait CV grafiği (pH=8)	60

Şekil 4.20	Çelik çubuklar üzerine elektrodepolama sırasında zamana bağlı olarak voltaj değişimi (pH=8).....	61
Şekil 4.21	Akım yoğunluğuna bağlı olarak filmlerde elde edilen Cu/(Cu+Zn) oranı (pH=8).....	63
Şekil 4.22	Akım yoğunluğuna bağlı olarak filmlerde faz oluşumu (pH=8)	63
Şekil 4.23	Farklı akım yoğunluğunda üretilen filmlerin görünüşleri (pH=8)	64
Şekil 4.24	Farklı akım yoğunluğunda üretilen numunelerin 10,000X büyütme SEM görüntüleri (pH=8)	65
Şekil 4.25	Farklı akım yoğunluğunda üretilen numunelerin 100,000X büyütme SEM görüntüleri (pH=8).....	67
Şekil 4.26	Kaplanmamış ve pH=8 değerine sahip çözeltilerde farklı akım yoğunluğu değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuğa ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri	69
Şekil 4.27	Kaplanmamış ve pH=8 değerindeki çözeltiler içinde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri	70
Şekil 4.28	Kaplanmamış ve pH=8 değerindeki çözeltiler içinde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri	71
Şekil 4.29	Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=8) kaplanmış çelik çubuğa ait Nyquist grafiklerinden elde edilen verilerin fitlenmesinde kullanılan eşdeğer devreler	72
Şekil 4.30	Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=8) kaplanmış numunelere ait A) logZ /log frekans B) –faz / log frekans grafikleri. B grafiğinde kullanılan numune sembolleri A grafiğindekiyle aynıdır.	74
Şekil 4.31	Farklı akım yoğunluğunda (pH=7) film üretimi için kullanılan çözeltilere ait CV grafiği	76
Şekil 4.32	Çelik çubuklar üzerine farklı akım yoğunlukları ile elektrodepolama yapılması sırasında zamana bağlı olarak voltaj değişimi (pH=7).....	77
Şekil 4.33	Akım yoğunluğuna bağlı olarak filmlerde elde edilen Cu / (Cu+Zn) oranı (pH=7).....	80
Şekil 4.34	Farklı akım yoğunluklarında üretilen numunelere ait x-ışını kırınımı grafikleri (pH=7).....	81
Şekil 4.35	Farklı akım yoğunluklarında üretilen numunelere ait fotoğraflar (pH=7).....	82
Şekil 4.36	Depolama akım yoğunluğu (pH=7) farklı numunelerin 10,000X büyütme SEM fotoğrafları	83
Şekil 4.37	Depolama akım yoğunluğu (pH=7) farklı numunelerin 100,000X büyütme SEM fotoğrafları.....	85
Şekil 4.38	Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=7) kaplanmış çelik çubuğa ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri	87
Şekil 4.39	Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubuklara ait Tafel grafikleri	88
Şekil 4.40	Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri.....	89

Şekil 4.41	Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubukların Nyquist grafiklerinden elde edilen verilerin fitlenmesinde kullanılan eşdeğer devre (FitW)	90
Şekil 4.42	Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubukların Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) –faz / log frekans	91
Şekil 4.43	A) 0.01 M Cu _{0.4} S _{0.5} H ₂ O içeren ve çinko içermeyen, B-F) Sabit çinko ve çeşitli konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerin CV grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.	94
Şekil 4.44	A-E) Çelik çubuklar üzerine elektrodepolama sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.	98
Şekil 4.45	Bakırın çözeltideki molaritesine karşılık filmlerdeki Cu/(Cu+Zn) oranı	100
Şekil 4.46	Farklı bakır konsantrasyonu içeren pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait XRD grafikleri	101
Şekil 4.47	Farklı bakır konsantrasyonu içeren pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait fotoğraflar.	102
Şekil 4.48	Farklı bakır konsantrasyonundaki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri	103
Şekil 4.49	Farklı bakır konsantrasyonundaki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri	105
Şekil 4.50	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri.....	107
Şekil 4.51	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri	108
Şekil 4.52	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonlarda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri	109
Şekil 4.53	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafiklerinin fit devresi (FitW)	109
Şekil 4.54	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) –faz / log frekans	111
Şekil 4.55	A-E) Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerin CV testi grafikleri. Çözelti isimleri grafik etiketlerinde verilmiştir.	113
Şekil 4.56	Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerden çelik çubuklar üzerinde depolama yapılırken elde edilen potansiyel-zaman grafikleri.	115
Şekil 4.57	Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerden üretilmiş olan filmlerdeki bakırın bakır ve çinko toplamına oranı	119
Şekil 4.58	Pirofosfat bazlı çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde üretilen filmlere ait XRD inceleme sonuçları	119
Şekil 4.59	Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin fotoğrafları	120
Şekil 4.60	Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri.....	121

Şekil 4.61	Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri.....	123
Şekil 4.62	Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların OCP grafikleri.....	125
Şekil 4.63	Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Tafel grafikleri.....	126
Şekil 4.64	Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Nyquist grafikleri.....	127
Şekil 4.65	Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonarda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafiklerinin fit devresi (FitW).....	127
Şekil 4.66	Kaplanmamış ve farklı pH değerine sahip çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) – faz / log frekans....	128
Şekil 4.67	Farklı frekans değerleri ile elektrodepolama yapılan çözeltilere ait CV grafiği.....	131
Şekil 4.68	Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri.....	131
Şekil 4.69	Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı akım elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerdeki bakırın bakır ve çinko toplamına oranı.....	133
Şekil 4.70	Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlere ait XRD grafikleri.....	134
Şekil 4.71	Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin fotoğrafları	135
Şekil 4.72	Farklı frekans değerleri kullanılarak yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri.....	136
Şekil 4.73	Farklı frekans değerleri kullanılarak yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri.....	138
Şekil 4.74	Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait OCP grafikleri.....	140
Şekil 4.75	Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri.....	141
Şekil 4.76	Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri.....	141
Şekil 4.77	Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist verilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre (FitW).....	142
Şekil 4.78	Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) –faz / log frekans....	143
Şekil 4.79	Farklı katodik yüzde değerleri ile elektrodepolama yapılan çözeltilere ait CV grafiği.....	145

Şekil 4.80	Farklı katodik yüzde değerleri için potansiyel-zaman grafiği	146
Şekil 4.81	Farklı katodik yüzde değerleri için bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranı	148
Şekil 4.82	Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlere ait XRD grafikleri	149
Şekil 4.83	Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlere ait fotoğraflar	150
Şekil 4.84	Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 10,000X büyütme SEM görüntüleri	150
Şekil 4.85	Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 100,000X büyütme SEM görüntüleri	152
Şekil 4.86	Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait OCP grafikleri	155
Şekil 4.87	Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri	155
Şekil 4.88	Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri	156
Şekil 4.89	Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan devreler	157
Şekil 4.90	Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-faz / \log$ frekans	158
Şekil 4.91	Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilere ait CV grafikleri ..	161
Şekil 4.92	Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler için potansiyel-zaman grafikleri	163
Şekil 4.93	Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerde bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranı	165
Şekil 4.94	Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlere ait XRD sonuçları	166
Şekil 4.95	Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin fotoğrafları	167
Şekil 4.96	Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları	168
Şekil 4.97	Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları	170
Şekil 4.98	Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri	172
Şekil 4.99	Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri	172
Şekil 4.100	Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri	173
Şekil 4.101	Nyquist grafiklerinin fitlenmesinde kullanılan devreler	174
Şekil 4.102	Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-faz / \log$ frekans	175
Şekil 4.103	NH ₄ F içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilere ait CV grafikleri ..	178
Şekil 4.104	NH ₄ F içermeyen ve içeren çözeltilere ait potansiyel-zaman grafikleri	180

Şekil 4.105	NH4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmler için bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranının çözeltideki NH4F miktarına bağlı olarak değişimi	182
Şekil 4.106	NH4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak üretilen filmlerin XRD inceleme sonuçları	183
Şekil 4.107	NH4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin fotoğrafları	183
Şekil 4.108	NH4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri.....	184
Şekil 4.109	NH4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X SEM görüntüleri	186
Şekil 4.110	Kaplanmamış, NH4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların açık devre potansiyeli-zaman grafikleri	188
Şekil 4.111	Kaplanmamış, NH4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Tafel grafikleri.....	188
Şekil 4.112	Kaplanmamış, NH4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Nyquist grafikleri.....	189
Şekil 4.113	Kaplanmamış, NH4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan devre (FitW).....	190
Şekil 4.114	Kaplanmamış, NH4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-\text{faz} / \log Z$	191

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

$E_{\text{korozyon}}, E_{\text{corr.}}$	Korozyon Potansiyeli
$I_{\text{korozyon}}, I_{\text{corr.}}$	Korozyon Akımı
Q_{dl}	Çift katman kapasitansı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
V	Volt
mA	Miliamper
g	Gram
μm	Mikrometre
q_{dep}	Yük yoğunluğu
nm	Nanometre
R_s	Çözelti direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
i_{dep}	Depolama akım yoğunluğu

KISALTMALAR

CV	Cyclic voltammetry
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
MP-AES	Mikrodalga Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
OCP	Açık devre potansiyeli
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMA	Shape Memory Alloy
ŞHA	Şekil Hafızalı Alaşım
TSC	Tri sodium citrate
XRD	X-Işını Kırınımı Difraksiyonu

1. GİRİŞ

1.1 Sunuş

1.1.1 Bakır-Çinko Alaşımalarının Özellikleri

Bakır ve çinko elementlerinin yaptığı alaşımlar ve bu ikili alaşıma üçüncü veya dördüncü element ilave edilmesi ile elde edilen alaşımlar geniş bir kompozisyon yelpazesinde uygulama potansiyeline sahiptir. Bakır kafes yapısına çinko eklenmesi ile daha büyük atom çapına sahip olan çinko atomları kristal yapıda gerilmeye neden olarak mukavemetin artmasını sağlamaktadır. Bakır ve çinkodan oluşan intermetalikler pirinç alaşımları olarak adlandırılmaktadır.

Çeşitli kompozisyonlardaki pirinç alaşımlarının üstün özelliklerinden bazıları şu şekilde sıralanabilir:

- İşlenebilme kabiliyetleri yüksektir.
- Isı ve elektrik iletkenlikleri yüksektir.
- Geri dönüştürülebilir malzemelerdir.
- Süneklik ve dövülebilirlik özellikleri iyidir.
- Kaplanabilme özellikleri iyidir.
- Farklı ebatlarda kullanımları mümkündür.
- Korozyon ve darbe dayanımı yüksektir.
- Estetik amaçlı uygulamalarda kullanıma uygundur.
- Özellikleri göz önünde bulundurulduğunda fiyatları uygundur. (Meran, 2001)

Bakır-çinko alaşım sistemi içinde alaşım kompozisyonuna bağlı olarak farklı faz veya faz karışımları elde edilebilir. Metal alaşımlarında element miktarları ve sıcaklığın faz oluşumu konusunda belirleyici olduğu düşünüldüğünde, malzeme üretimi sırasında element miktarlarının hassas olarak kontrol edilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Pirinç alaşımlarında element kompozisyonu renk üzerinde de etkilidir. Tez çalışması kapsamında üretilen numunelerden bazılarının ait fotoğraflar Şekil 1.1' de verilmiştir.

1.1.2 Metalik İnce Filmler



Şekil 1.1 Tez çalışması kapsamında üretilen filmlerden bazı örnekler

İnce filmler teknolojik olarak ve sanayi uygulamaları açısından önemli malzemelerdir. Pek çok uygulamada mekanik ve elektronik özellikleri açısından bu malzemelerin tercih ediliyor olması, metalik filmler üzerine yapılan araştırmaların giderek artmasını sağlamıştır. Film şeklinde üretilecek malzemeler birkaç atom tabakası kalınlıktan başlayıp milimetre ile ifade edilebilecek kalınlıklara kadar üretilebilmektedir. Film üretimi metal, seramik, polimer, kompozit malzeme gruplarının tümünde yapılmaktadır. Bu gruplar içerisinde metalik ince filmler önemli bir yer kaplamaktadır. Metalik filmler mekanik ve elektronik uygulamalar için kullanılmaktadır. Üretilen filmlerin kalınlıkları, fiziksel ve kimyasal özellikleri ortaya çıkacak malzemenin özelliklerini belirlemektedir. Her bir uygulama farklı malzeme özelliklerine ihtiyaç duyduğu için üretim süreci-özellik ilişkisinin iyi tespit edilmesi önem taşımaktadır. Bu doğrultuda metalik filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu önemli bir çalışma alanı haline gelmiş ve bu alanda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Metalik ince filmlerin uygulama alanlardan bazıları örneklerle şu şekilde sıralanabilir:

Karahan ve ark., (2007), tarafından yapılan ve metalik filmlerin magnetorezistans özelliklerinin incelendiği çalışmada elektrodepolama yöntemi kullanılarak CuCoNi alaşımları üretilmiş, bu yöntemin GMR (Giant Magneto Resistance) özelliği sergileyen malzemelerin üretimi için uygun bir yöntem olduğu ve çeşitli işlem parametrelerinin malzeme yapısında oluşturduğu değişikliklerin GMR özelliğini etkilediği bildirilmiştir.

Chia ve ark., (2016), nano ölçekteki Cu/Sn ve Cu/Ni/Sn çoklu tabakaların ara bağlantı uygulamalarında kullanımına yönelik bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada

intermetalik bileşik esaslı ara bağlantıların geliştirilmesine yönelik bir deneme kapsamında Cu-Sn alaşımına Ni ilave edilmesinin etkisi araştırılmıştır. Çok katmanlı ara bağlantı elemanları elektrodopolama yöntemi ile üretilmiş ve sonrasında çeşitli etkiler altında oluşan reaksiyonlar tespit edilmiştir.

Martins ve ark., (2009), yayınladıkları makalede Ni-Ti filmlerin çevresel etkilere olan yüksek hassasiyetleri sayesinde mikro sensör uygulamaları için ideal malzemeler olduklarını belirtmişlerdir.

Metalik filmlerin bir diğer önemli uygulama alanı ise kaplama olarak kullanılmaları yolu ile kaplanan malzemenin korozyon direncinin artırılmasıdır. Metallerin elektrokimyasal indirgenme potansiyelleri birbirinden farklı olduğu için korunmak istenen malzeme göz önünde bulundurularak, kendisinden daha önce korozyona uğrayacak bir kaplama yapılmasıyla esas malzemenin korozyona olan direnci artırılabilir. Bu yöntem galvanik koruma olarak adlandırılmaktadır. Galvanik korumanın yanı sıra metalik kaplamalar iki diğer mekanizma ile korozyon korumasına katkı sağlayabilir. Bunlardan birincisi kaplamanın korunacak malzeme ile korozif ortam arasında bariyer özelliği göstermesidir. Diğer ise oluşan korozyon sürecinde ortaya çıkan korozyon ürünlerinin korozyon sürecini yavaşlatmasıdır. Sayılan korozyon koruma mekanizmalarından hangisi veya hangilerinin bir sistem için geçerli olacağı, kaplanan malzemenin türüne ve yapılan kaplamanın özelliklerine bağlıdır. Özellikle sanayide yaygın olarak kullanılan çeliğin korozyondan korunması, korozyonun neden olduğu doğrudan ve dolaylı kayıpların azaltılmasında büyük önem taşımaktadır.

1.1.3 Kullanılan Elektrodopolama Yöntemleri ve Diğer Elektrokimyasal Teknikler

Elektrodopolama (elektrokimyasal depolama) işlemi elektrokimyasal tekniklere dayanılarak elde edilen bir çalışma sistemidir. Elektrodopolama tekniği, vakum gerektirmeyen, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilen ve pek çok parametreyi içeren bir üretim yöntemidir. Bu yöntemde üretilmek istenen malzemenin bileşenlerini oluşturacak başlangıç bileşikleri gerekli miktarlarda kullanılarak çözelti içinde iyonlar veya kompleks yapılar oluşturulur. Temel prensip, oluşturulan iyonların bir elektrik potansiyeli sayesinde altlık olarak kullanılan elektroda doğru yönlendirilerek depolanmalarının sağlanmasıdır. Çözelti içerisine daldırılan üç adet elektrot bulunur.

Bunlardan birincisi “çalışma elektrodu” olarak adlandırılır ve üretimi yapılması istenen malzeme için altlık görevi yapar. İkinci elektrot “karşıt elektrot” olarak adlandırılır ve çözeltide bir elektriksel potansiyel oluşturularak iyonların akışının sağlanması için kullanılır. Üçüncü elektrot ise “referans elektrot” olarak adlandırılıp, görevi çözeltinin voltajının tespit edilmesidir. Elektrodepolama ile ilgili pek çok kitap ve tez çalışması mevcuttur (Dini, 1993; Karahan, 2002; Özdemir, 2013; Ünal, 2016; Tozar, 2017)

Elektrodepolama yönteminde sabit akım, sabit potansiyel, dönüşümlü voltametri gibi çeşitli üretim yöntemleri ile ve sıcaklık, pH, iyon konsantrasyonu, altlık çeşidi, akım ve gerilim gibi çeşitli parametreler ile farklı denemeler yapılarak üretim prosedürleri geliştirilebilir. Elektrodepolama yöntemi ince filmlerin ve daha kalın kaplamaların üretilmesine imkan tanıyan bir üretim tekniğidir.

Elektrodepolama yönteminin avantajlarından bazıları şu şekilde sıralanabilir :

- Uygulanması kolaydır
- Vakum gerektirmez
- Düşük sıcaklıklarda uygulanabilir
- Kurulum ve işletme masrafları düşüktür
- Düşük ve yüksek hızlarda depolama yapılabilir
- Seri üretime uygundur
- Birkaç atom tabakasından başlayıp yüksek kalınlığa kadar film üretilebilir
- Elektrodepolama yönteminde pek çok parametre ve üretim yöntemi bulunması nedeniyle farklı üretim teknikleri geliştirilebilir.
- Su bazlı çözeltilerin kullanımı ile hem maliyet hem de çevre ve insan sağlığı açısından duyarlı üretim prosedürleri geliştirilebilir.

Çeşitli elektrokimyasal teknikler arasından bu tez çalışmasında çözelti ve elektrodepolama özelliklerinin belirlenmesi için dönüşümlü voltametri (CV) ve potansiyodinamik elektrodepolama grafikleri, film üretimi için doğru akım elektrodepolama ve pulse electrodeposition (aralıklı akım elektrodepolama), korozyon özelliklerinin belirlenmesi için açık devre potansiyeli (OCP)- zaman ölçümleri, elektrokimyasal empedans yöntemi ve Tafel yöntemi kullanılmıştır.

1.1.3.1 Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği

Dönüştürümlü voltametri tekniği (CV) basit fakat önemli bilgiler sağlayabilen bir karakterizasyon tekniğidir. Bu teknikte katodik ve anodik voltaj değerleri arasında bir veya daha fazla çevrim yapılır. İşlem sırasında uygulanan voltaja karşılık gelen akım değerleri grafiksel olarak kaydedilir. Uygulanan minimum ve maksimum voltaj değerlerine bağlı olarak çözeltide bulunan bileşenlerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri tespit edilmeye çalışılır. Elde edilen bilgiler elektrodepolama işlemi sırasında uygulanacak parametrelerin belirlenmesinde önem taşımaktadır. Depolama sürecinin başladığı veya düşük depolama hızlarında film üretiminin gerçekleştirilebileceği voltaj değerleri ile uygulanan voltaja karşılık sistemde ortaya çıkan akım değerleri gibi bilgiler CV grafiklerinden elde edilebilmektedir. Yurdal ve Karahan (2017(2)) metal iyonları içeren çözeltilerin özelliklerinin tespit etmek için bu yöntemi kullanmışlardır.

1.1.3.2 Potansiyodinamik Elektrodepolama Grafikleri

Potansiyodinamik elektrodepolama grafikleri film üretimi sırasında voltaj-zaman bilgilerinin kaydedilerek grafiğe dönüştürülmesi ile elde edilir. Tüm elektrodepolama işlemleri akım parametresi göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Bu tür depolama işlemlerinde kullanıcı tarafından tercih edilen akım değerleri yazılım kontrollü sistem tarafından uygulanmaktadır. Akımın belli bir değerde tutulabilmesi için sistem voltajının sürekli ayarlanması gerekmektedir. Altlık üzerinde film oluşumu gerçekleştikçe yeni yüzeyler oluştuğu için oluşan yüzeylerin özelliklerine göre uygulanan voltaj değerleri de değişebilmektedir. Depolama süresi boyunca kaydedilen sistem voltajı gerçekleşen elektrokimyasal süreç hakkında ipuçları verebilmektedir.

1.1.3.3 Sabit Akımla Elektrodepolama

Sabit akımla yapılan elektrodepolama işleminde bilgisayar kontrollü sisteme elektrokimyasal hücreye uygulanması istenen akım değeri tanımlanmakta ve sistem istenen süre boyunca bu akım değerinin uygulanmasını sağlamaktadır. Elektrodepolama işlemi sırasında çözeltide ve altlık yüzeyinde değişimler meydana gelmesi nedeniyle, belirli bir akım değerini korunabilmesi için voltaj değerinin ayarlanması gerekmektedir.

Elektrodepolama sırasında esas olan değerin akım yoğunluğu olması nedeniyle sisteme uygulanacak akımın belirlenmesinde altlık yzney alanının göz önünde bulundurulması önem taşımaktadır. Özdemir (2013) doktora tez çalışmasında bu yöntemi kullanmıştır.

1.1.3.4 Aralıklı Akım Elektrodepolama (Pulse Electrodeposition)

Aralıklı akım elektrodepolama yönteminde film üretimi sırasında uygulanan akım sürekli değildir. Depolama işlemi akım uygulanan ve uygulanmayan basamakların birbirini takip ettiği çok sayıda çevrimden oluşmaktadır. Şekil 1.2’de aralıklı akım elektrodepolama yöntemi bir grafik yardımıyla gösterilmiştir. Aralıklı akım elektrodepolama yönteminde kullanılan bazı terim ve formüller şu şekildedir:

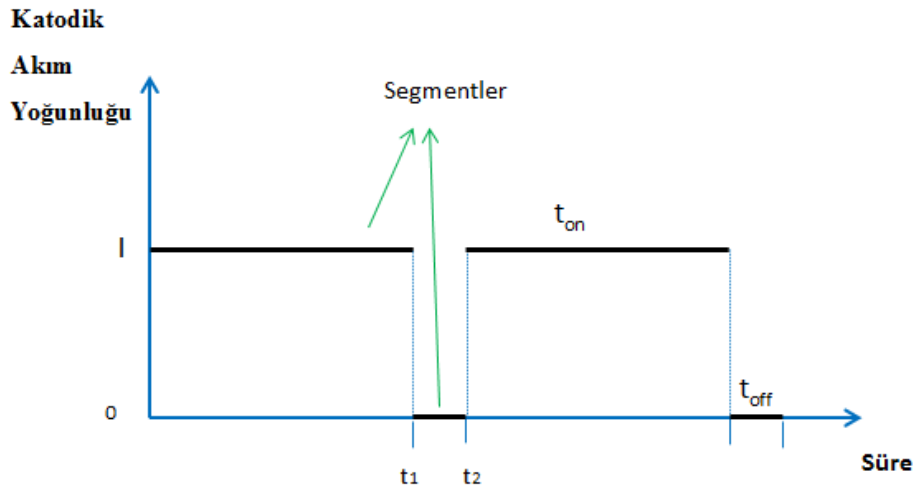
Çevrim : (Katodik akım süresi + Bekleme süresi)

t_{on} : Her bir çevrimde katodik akımın uygulandığı süre

t_{off} : Her bir çevrimde akım uygulanmadan geçen süre

Aralıklı Akım Frekansı : $1 / (t_{on} + t_{off})$

Duty Cycle (Katodik Yüzde) : $t_{on} / (t_{on} + t_{off})$



Şekil 1.2 “Aralıklı akım elektrodepolama” yönteminin grafiksel gösterimi

Şekil 1.3'te deneylerde kullanılan bazı çözeltiler ve kimyasallara ait fotoğraflar verilmiştir.

1.1.3.5 Korozyon Özelliklerinin Araştırılmasında Kullanılan Teknikler

1.1.3.5.1 Açık Devre Potansiyeli Ölçümü

Elektrokimyasal sisteme herhangi bir dış etki uygulanmazken çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülen gerilim değeri açık devre potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Numuneler diğer korozyon deneylerinden önce korozif çözelti içinde belli sürelerde bekletilmekte ve bu süre boyunca sistemden elde edilen açık devre potansiyeli verilerinin kaydedilmesi ile açık devre potansiyeli-zaman grafikleri elde edilmektedir. Bu işlem ile bir yandan sistemin nispeten daha stabil duruma gelmesi, diğer yandan ise filmlerin korozyon davranışları hakkında bilgi edinilmesi hedeflenmiştir. Açık devre potansiyeli deneylerinin süresi değişkenlik gösterebilmektedir.

1.1.3.5.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

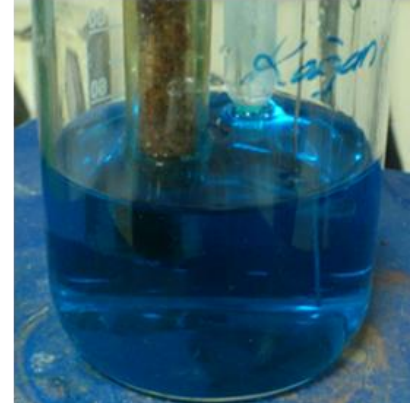
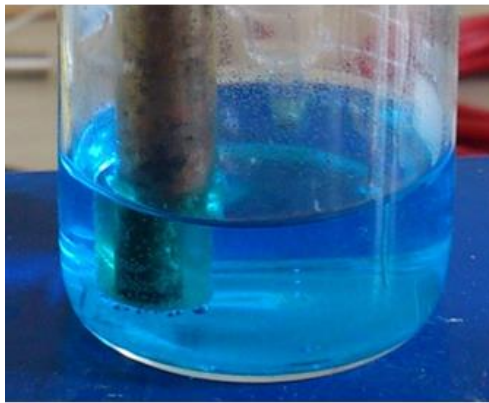
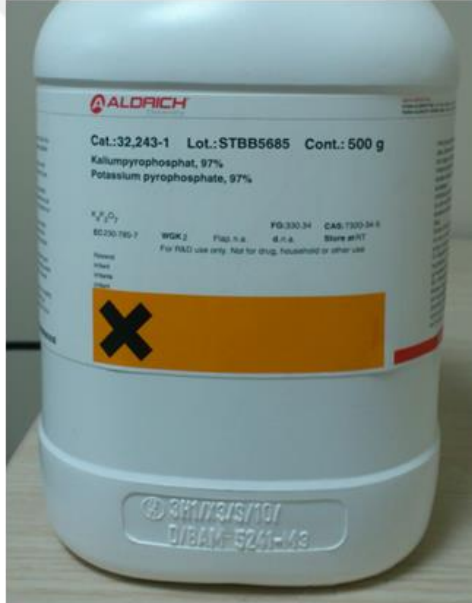
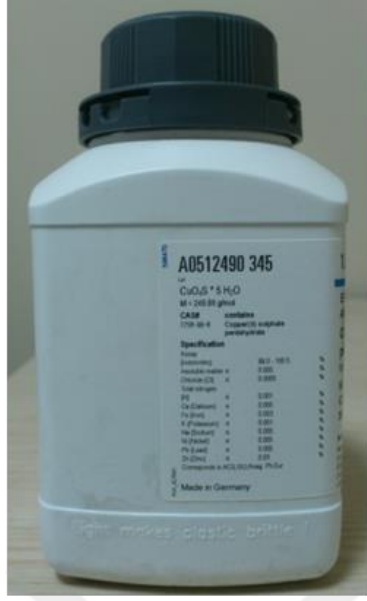
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi korozyon özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

1.1.3.5.3 Tafel Testleri

Malzemelerin korozyon potansiyelleri ve korozyon akımlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesi Tafel yöntemidir. Bu yöntemde sisteme açık devre potansiyeli göz önünde bulundurularak voltaj uygulanması ile anodik ve katodik bölgelerde oluşan akım değerlerinin yanı sıra korozyon akımı ve potansiyeli hakkında veriler elde edilir.

1.1.4 Şekil Hafıza Özelliği ve Şekil Hafızalı İnce Filmler

Bir malzemeye plastik deformasyon sonrasında belli miktar ısı verilerek



Şekil 1.3 Deneylede kullanılan çözeltiler ve kimyasallardan bazılarına ait fotoğraflar

malzemenin ilk şekline döndürülebilmesi “şekil hafıza etkisi” olarak tanımlanmaktadır. Bu etki çeşitli şekillerde ortaya çıkabilmektedir. Bu etkiyi gösteren alaşımlar ise “Şekil Hafızalı Alaşımlar (ŞHA)” veya “Shape Memory Alloys (SMA)” olarak adlandırılmaktadır. Tek yönlü şekil hafıza etkisi olarak tanımlanan dönüşüm sırasında , deforme olmuş malzeme yüksek sıcaklığa çıkarılıken orijinal şekline geri döner, soğutulduğunda da bu şekli korur. Çift yönlü şekil hafıza etkisi olarak adlandırılan dönüşümde ise malzeme yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta farklı şekillere sahiptir ve sıcaklığın değişmesi ile malzeme tekrarlı olarak şekil değiştirebilir. Bu dönüşümün hızı ve ortaya çıkardığı kuvvet potansiyel uygulamalar açısından önem taşımaktadır.

Metalik malzemelerdeki şekil hafıza özelliği martensit ve östenit fazları arasındaki dönüşümle ortaya çıkmaktadır. Şekil hafızalı malzemeler arasında Ni-Ti alaşımları ve bakır esaslı alaşımlar iki önemli grubu oluşturmaktadır.

Metal ve alaşımlarda görülen yapısal faz dönüşümleri difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Difüzyonsuz bir faz dönüşümü olan martensitik dönüşümler ŞHA'nın özelliklerinin sergilenmesinde temel bir olay olup dönüşüm çeliklerdeki gibi kayma ile değil ikizlenme mekanizması ile gerçekleşmektedir. (Kaya ve ark., 2016).

Ayırğa, (2014) SMA malzemelerde sıcaklık değişimi ile gözlenen faz dönüşümlerini şekilsel olarak ifade etmiştir.

Aactuator uygulamalarında kullanılma potansiyeli olan malzeme gruplarının özellikleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde çeşitli malzeme grupları arasında şekil hafızalı malzemenin yüksek iş yapma kapasitesi, yüksek mekanik tokluk değerleriyle öne çıktığı görülmektedir (Pirge, 2005).

Martensitik dönüşüm, difüzyonsuz dönüşüm olarak da adlandırılmaktadır. Bu dönüşüm sayesinde şekil hafıza özelliği ve süperelastisite gibi eşsiz özellikler ortaya çıkar. Atomların yer değiştirme miktarı çok büyük olmamasına rağmen, hepsinin birden hacimsel yönde aynı doğrultuda taşınmasından dolayı, dönüşüm sonucunda makroskopik bir şekil değişimi gerçekleşir. Bu eşsiz özellikler sonucu şekil hafızalı alaşımlar bazı sahalarda fonksiyonel malzemeler olarak uygulama alanı bulmuştur (Otsuka ve Kakeshita, 2002).

İnce film şeklinde üretilecek şekil hafızalı malzemeler mikro-eyleyici uygulamaları başta olmak üzere pek çok uygulamada kullanılabilir malzemelerdir.

Mikro pompa, mikro valf ve mikro tutucular da potansiyel uygulama alanları arasındadır.

Bu malzemelerde meydana gelen dönüşüm, şekil değişiminin yanı sıra mekanik, fiziksel, kimyasal, elektriksel ve optik özellikleri etkilemekte ve akma noktası, elastik modül, sertlik, sönümlenme, elektrik direnci, termal iletkenlik ve genleşme katsayısı, yüzey pürüzlülüğü, dielektrik sabiti gibi değerlerde değişime neden olmaktadır (Fu ve ark., 2004). Isıtma ve soğutma sırasında gerçekleşen martensitik dönüşümün tespitinde diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) (Fu ve ark., 2001) veya elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi verileri fikir verebilmektedir. Tüm bu değişikliklerden faydalanılarak mikro-eyleyici ve mikrosensör uygulamalarının geliştirilmesi, bu malzemelerin akıllı ve fonksiyonel malzemeler olarak kullanılması mümkündür. (Fu ve ark., 2001) Şekil hafızalı ince filmlerin mikro elektro mekanik sistemler (MEMS) alanında gelecek vaat eden ve yüksek performanslı malzemeler olarak kabul edildiğini ifade etmişlerdir.

İnce film alaşımların yığın (bulk) malzemelere göre bazı avantajları yanları şu şekilde sıralanabilir: Eyleyici uygulamaları için kullanılacak malzemenin hızlı şekilde dönüşüm gösterebilmesi, diğer bir deyişle çalışma frekansının yüksek olması beklenmektedir. Şekil hafızalı malzemelerde şekil değişimi ısı alma ve verme ile gerçekleştiği için ince filmler yüksek yüzey/hacim değerleriyle yığın (bulk) malzemelere göre daha hızlı tepki verebilecektir. Ayrıca ince filmler birkaç atom tabakası inceliğe kadar üretilebileceği için mikro ve nano cihaz uygulamalarında kullanılmaları mümkündür.

1.1.5 Korozyon ve Korozyona Karşı Koruma

Metaller genellikle doğada saf halde bulunmazlar, bunun yerine oksit veya sülfat gibi çeşitli bileşikler yapmış olarak bulunurlar. Bu durum metallerin termodinamik olarak kararlı oldukları yapıda bulunmalarının gerekliliği ile açıklanır. Metallerin elde edilmesini sağlayan bileşiklere mineral, minerallerin içinde bulunduğu yapılara ise cevher adı verilir. Metallerin elde edilmesi sırasında çeşitli metalurjik işlemler kullanılarak mineraller ayrıştırılır ve yüksek saflıkta metal elde edilir. Ancak bu süreç sırasında metal kararlı olduğu durumundan uzaklaştığı için, doğal koşullarla

karşılaştığında tekrar kararlı haline dönmek isteyecektir. Metallerin bu şekilde dönüşüme uğraması her ne kadar doğal bir süreç ise de bu durum kullanılan metalik parçanın hasara uğraması anlamına gelmektedir. Genel bir tanımlama ile, kullanılan malzemede meydana gelen fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal olaylar sonucu oluşan kayıplar korozyon olarak adlandırılır. Korozyon olayı kullanılan iş parçasının orjinal tasarımını bozduğu için çeşitli hasarlara neden olmaktadır. Bu hasarlar neticesinde de çeşitli kayıplar oluşmaktadır. Korozyon nedeniyle oluşan kayıplar doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.

1.1.5.1 Korozyon Nedeniyle Oluşan Doğrudan ve Dolaylı Kayıplar

Doğrudan Kayıplar

- İş parçalarının kırılma veya hasar görmesi ile görevini yerine getirme yeteneğini kaybetmesi sonucu değiştirilmelerinin gerekmesi.
- Kullanılacak iş parçalarında oluşması muhtemel olan korozyon hasarlarına karşı yatırımlar sırasında çeşitli tedbirlerin alınması gerekmektedir. Kayıplar göz önünde bulundurularak daha fazla malzeme kullanılması, korozyon hızını azaltmak için yapılan malzeme seçimi ve tasarımlar nedeniyle de yatırım maliyeti artabilmektedir.
- Korozyon nedeniyle oluşabilecek hasarları tespit ve tahmin edebilmek için yapılan kontroller ve yapılan tamir işlemleri de doğrudan kayıplar arasında sayılabilir.

Dolaylı Kayıplar

- Çalışan parçaların hasara uğraması veya fonksiyonlarını kaybetmesi sonucu iş kazalarının ortaya çıkması olasılığı
- Korozyonu engellenemeyen parçaların yedeklerini stoklama zorunluluğu nedeniyle oluşan stoklama maliyeti.
- Depolama ya da malzeme sevki için kullanılan parçalarda meydana gelecek hasar sonucu üretilen ürünlerde meydana gelebilecek kayıplar veya bu ürünlerin kirlenmesi ile oluşacak ürün kaybı.
- Sistemlerin kullanılamaz duruma gelmesi nedeniyle üretimin durması sonucu yaşanan kayıplar.

1.1.5.2 Oluş Mekanizmalarına Göre Korozyon Çeşitleri

Korozyon olayı oluşum mekanizmalarına göre üç başlık altında incelenebilir.

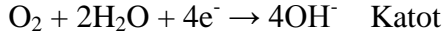
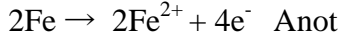
1.1.5.2.1 Fiziksel Korozyon

Bu korozyon türü malzemede mekanik nedenlerle meydana gelen, fiziksel bozunma olarak tanımlanabilecek olaylar sonucu oluşan kayıplardır. Organik sıvıların veya ergimiş haldeki metallerin malzeme yüzeyi ile teması sonucunda ortaya çıkabilir. Kavitasyon olayı nedeniyle oluşan korozyon da bu sınıfa dahil edilebilir. Kısmi-kristalli polimerlerin korozyonlarının incelendiği bir çalışmada incelenen olgunun yüzey yapısını değiştirdiği ancak kimyasal bir değişime neden olmadığı belirtilmiştir ve bu nedenle kendilerinin olayı fiziksel korozyon olarak nitelendirdiği belirtilmiştir (El Hasri ve ark., 2001). Diğer bir çalışmada alüminyumun yüksek sıcaklıkta dinamik eritilmesi işlemi sırasında paslanmaz çelik elektrotta oluşan korozyon olayının mekanizması çeşitli yöntemlerle incelenmiş, temel olarak fiziksel (mekanik etkiler) ve kimyasal korozyon ($FeAl$ and Fe_2Al_5 oluşumu) olaylarının etkili olduğu bildirilmiştir (Ruifeng ve ark., 2009).

1.1.5.2.2 Elektrokimyasal korozyon

Doğal çalışma koşullarında (açık hava, deniz, toprak altı vb.) yaygın olarak gözlenen korozyon türüdür. Bu sürecin gerçekleşmesi ancak indirgenme potansiyelleri arasında fark bulunan iki malzeme veya bölgenin yanı sıra elektrolit olarak görev yapacak bir ortam ve indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarına maruz kalacak kısımlar arasında elektrik akımının iletilmesine neden olacak bir akım yolunun varlığı durumunda gerçekleşir. İki farklı metalin bulunduğu sistemlerdeki elektrokimyasal korozyon olayı sırasında daha soy olan metal katot olarak davranırken daha reaktif olan metal ise anot olarak davranır. Anot rolü üstlenen metal yükseltgenir ve çözünürken, kaybettiği elektronlar katota gider.

Demirin korozyona uğraması sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir :



Yukarıdaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler daha sonra bir dizi reaksiyonla $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ve $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi çeşitli korozyon ürünlerini oluşturarak ortamda çökebilir veya ortamdaki uzaklaşabilir. Korozyon ortamının asitlik özellik göstermesi durumunda aşağıdaki katot reaksiyonunun gözlenmesi beklenir :



Aşağıda verilen tepkimeler metallerin katodik reaksiyonuna örnek olarak gösterilebilir:



İki metalin birbiriyle temas halinde olduğu elektrokimyasal korozyon sistemleri galvanik sistemler olarak adlandırılır. Böyle sistemlerde daha soy olan metalin katot, daha reaktif olan metalin ise anot olarak davranması ile korozyon olayı ortaya çıkar. Bu olay aynı zamanda “katodik koruma” olarak adlandırılan yöntemin de temelini oluşturmaktadır. İki metalin galvanik korozyon hücresi oluşturacağı durumlarda hangi metalin anot hangisinin katot davranışı sergileyeceğini anlamak için standart elektrot potansiyellerine bakmak gerekir, daha reaktif olan metal anot olacak ve korozyona uğrayacaktır.

1.1.5.2.3 Kimyasal Korozyon

“Kuru korozyon” veya “yüksek sıcaklık korozyonu” olarak da adlandırılan bu süreçte korozyon olayı metalin temas ettiği ortamdaki elementler ile doğrudan kimyasal reaksiyonlar oluşturması ile gerçekleşir. Organik çözeltiler veya yüksek sıcaklıktaki gaz ortamı içerisinde kimyasal korozyon gerçekleşebilir.

1.1.5.3 Görünümlerine Göre Korozyon Çeşitleri

Korozyon olayı ortam şartlarına bağlı olarak çeşitli şekillerde ortaya çıkabilmektedir. Bu süreçlerden bazıları şöyle açıklanabilir:

1.1.5.3.1 Genel Korozyon

Korozif ortamla temas eden malzeme yüzeyinde eşit dağılımlı olarak gerçekleşen korozyon olayıdır.

1.1.5.3.2 Galvanik Korozyon

İndirgenme potansiyelleri birbirinden farklı olan iki metalik malzemenin bir arada bulunması ve elektrokimyasal korozyon ortamının oluşması nedeniyle ortaya çıkan korozyon türüdür. Daha soy olan metal katot olarak davranırken daha reaktif olan metal ise anot olarak davranır. Anot olan metal korozyona uğrar ve çözünür, kaybettiği elektronlar ise katota gider. İndirgenme potansiyelleri farklı olan metalik malzemelerin birlikte kullanılmalarını gerektirecek uygulamalarda çalışma koşullarının korozif olması durumunda galvanik korozyon oluşacaktır. Bu nedenle sistem tasarımlarında bu durum göz önünde bulundurularak gerekli tedbirlerin alınması elzemdir.

1.1.5.3.3 Çukur Korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tür korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucunda çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktasından kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir (Küçükara, 2008).

1.1.5.3.4 Seçimli korozyon

Metalik alaşım içinde bulunan elementlerden veya fazlardan bir tanesinin öncelikli olarak korozyona uğraması ‘‘seçimli korozyon’’ olarak adlandırılır. Bu tür korozyon olayının en tipik örneklerinden bir tanesi pirinç alaşımını oluşturan bakır ve çinko elementlerinden, galvanik seride daha reaktif durumda bulunan çinko elementinin öncelikli olarak korozyona uğramasıdır. Bu korozyon türü inkosuzlaşma (dezincification) olarak adlandırılmaktadır. Pirinç alaşımlarının korozyon davranışlarının araştırıldığı pek çok çalışma mevcuttur.

Bugüne kadar inkosuzlaşma korozyonunu önlemek adına çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler; farklı alaşım elementi ilavesi, ısıl işlem uygulamak, inhibitor ilavesi ve yüzey işlemi uygulamak gibi tekniklerden ileri gelmektedir. Fakat bu yöntemler içinde kitlesel üretime uygunluğu ve maliyetinin diğer yöntemlere nazaran daha düşük olması sebebiyle alaşım elementi ilavesi en yaygın ve en etkili yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Alfa yapıdaki pirinçlerin, dubleks yapıdaki ve beta yapısındaki pirinçlere göre daha az çinko içermeleri bu türü inkosuzlaşma korozyonuna daha dayanıklı hale getirmektedir. Fakat bu alaşımların işlenebilirlikleri sınırlıdır ve sıcak işleme uygun yapıda değillerdir (Yazan, 2014).

Korozyona karşı direnç katmak amacıyla yapılan element ilavelerinin bir yandan pirinç alaşımlarının korozyon dirençlerini artırırken diğer yandan istenen mekanik özellikleri sağlayabilmeleri önem taşımaktadır. Kullanılacak katkı maddeleri belirlenirken dikkat edilmesi gereken bir diğer önemli nokta ise bu maddelerinin evre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkisi olmayan elementler ve/veya bileşikler arasından seçilmesidir.

1.1.5.3.5 Mikrobiyolojik Korozyon (MIC)

Mikrobiyolojik korozyon, özellikle ısıtma-soğutma, enerji ve petrol sanayinde ciddi hasarlarla sonuçlanan birçok soruna yol açmaktadır. Mikrobiyolojik korozyonda mikroorganizmaların gelişmesi sonucu asitler ve sülfürler gibi bazı bileşenler ortaya çıkar. Bu bileşenler de korozyon hızını artırıcı rol oynarlar. Bazı durumlarda mikroorganizmalar doğrudan doğruya elektrokimyasal tepkimelere de katılabilir (Onan, 2010).

1.1.5.4 Korozyonla Mücadele

Korozyon olayı çok çeşitli şekillerde meydana gelebilmekte ve önemli kayıplara neden olabilmektedir. İş parçalarında korozyon nedeni ile oluşabilecek hasarlar önceden öngürülerek gerekli tedbirler alınırsa iş parçasının planlanan süre boyunca sorunsuz olarak çalışması sağlanabilir. Korozyon olayının mekanizmasına bağlı olarak bu sürece karşı mücadele etmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Korozyonla mücadelede kullanılacak yöntemin belirlenmesinde uygulanabilirlik ve ekonomik faktörler göz önünde bulundurularak, hedeflenen kullanım süresi doğrultusunda yatırım ve işletme maliyetleri hesaplanabilir. Korozyona karşı mücadele için geliştirilen yöntemlerden bazıları şu şekilde sıralanabilir:

1.1.5.4.1 Sistem Tasarımı ve Çalışma Şartları Optimizasyonu

Kullanılacak malzemelerin ve bağlantı noktalarının geometrilerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Genel anlamda ifade etmek gerekirse tüm korozyon türlerinin oluş mekanizmaları göz önünde bulundurularak mümkün olduğunca korozyon hızını artıracak tasarımlardan kaçınmak ve çalışma ortamında yüksek korozyon direncine sahip olacak malzemeler kullanmak esastır. Bunun yanı sıra mümkünse, kullanılacak parçanın çalışacağı ortamın sıcaklığı, nem miktarı gibi korozyon olayı üzerinde etkisi bulunan parametreler korozyon direncine katkı sağlayacak biçimde değiştirilebilir. Sistem tasarımı yapılırken planlanan çalışma süresi, seçilecek tasarımının çalışma ortamına uygunluğu, yatırım ve işletme maliyetleri gibi pek çok faktörün göz önünde bulundurulması ile bir optimizasyon yapılması gereklidir.

1.1.5.4.2 Malzeme Seçimi ve Yeni Malzemelerin Geliştirilmesi

Malzemeler fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak farklı ortamlarda birbirinden farklı davranışlar sergiler. Bu durum korozyon direnci açısından da böyledir. Çalışma ortamının türüne göre (açık hava, deniz suyu, asit, baz vb.) korozyon direnci yüksek malzemeler kullanılması ile iş parçalarının çalışma süresi uzatılabilir. Öncelikle, tek tür malzeme kullanılacaksa, kullanılacak çalışma şartları göz önünde bulundurularak

söz konusu şartlar altında korozyon direnci yüksek olan malzemelerin kullanılabilirliği araştırılmalıdır. Birden çok malzemenin birlikte kullanılması gereken sistemlerde her bir bileşenin indirgenme potansiyelleri ve galvanik korozyon oluşma durumu göz önünde bulundurulmalıdır. Her alanda olduğu gibi korozyona daha dayanıklı malzemelerin geliştirilmesi için de çalışmalar yapılmaktadır. Mevcut metal ve alaşımlara çeşitli elementlerin veya parçacıkların ilave edilmesi ile daha yüksek korozyon direncine sahip malzemelerin elde edilmesi yönünde yapılan çalışmalar korozyon bilimi alanında önemli bir yer tutmaktadır. Malzemelerin yüzey pürüzlülüğü gibi özellikleri de korozyon davranışları üzerinde etkili olduğu için üretim yöntemi ve parametreleri de korozyon özellikleri üzerinde etkilidir.

1.1.5.4.3 Korozyon İnhibitörü Kullanılması

Korozyon önleyicileri (inhibitör), korozyon etkisini azaltmak veya önlemek için korozyon ortamına katılan maddelerdir. Bu maddeler çoğu durumlarda metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturarak korozyonu önlerler. İnhibitör kullanmadan önce ortamın iyi analiz edilmesi gerekmektedir. Kullanılan metal ve ortama göre inhibitörlerin etkinliği değişmektedir. İnhibitörler çeşitli başlıklar altında sınıflandırılabilir (Gerengi, 2008).

1.1.5.4.4 Anodik Koruma

Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif-pasif geçişi gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metal pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır (Doğan, 2014).

1.1.5.4.5 Katodik Koruma

Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Katodik koruma, bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot

veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır. Galvanik anotlu, katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur (Doğan, 2014).

1.1.5.4.6 Kaplamalar

Malzemelerin korozyondan korunabilmesi için çok çeşitli kaplama yöntemleri ve malzemeleri mevcuttur. Kaplamalarca sağlanan korozyon koruması iki temel mekanizmadan birisi veya her ikisi ile olabilir. Bunlardan birincisi katodik korumadır. Bu tür kaplamalarda kaplama olarak kullanılan malzeme kaplanan malzemeye göre galvanik olarak daha aktiftir. Bu şekilde kaplama malzemesi korozyona uğrarken kaplanan malzeme korunmuş olur. İkinci koruma mekanizması ise korunacak malzeme üzerinde gözeneksiz ve sürekli bir kaplama oluşturularak korunacak malzeme ile korozif ortamın temasının kesilmesi ve bu şekilde korozyon olayının önlenmesidir. Bu tip koruyucu kaplamalar bariyer etkisi sürdükçe fonksiyonunu yerine getirir ancak kaplama üzerinde gözenek, çatlak vb. kusurların oluşması sonrasında korunması hedeflenmiş olan esas malzeme ortamlarla temas etmeye başlayacağı için elektrokimyasal sürece dahil olacaktır. Bu durumda eğer yapılan kaplama kaplanan malzemedен daha soy durumda ise kaplanan malzeme anot olarak davranmaya başlayacak ve hızlı bir şekilde korozyona uğrayacaktır. Bu nedenle kaplanan malzeme ve kaplama kombinasyonunun dikkatle seçilmesi gerekmektedir. Çeşitli malzemelerin kaplanmasında organik ve inorganik pek çok kaplama malzemesi mevcuttur. Kaplama malzemesinin türünün yanı sıra yüzey pürüzlülüğü, tane boyutu, kalınlığı gibi parametreleri de korozyon dayanımı ve fonksiyonel özellikleri üzerinde etkilidir. Kaplama işleminin en yaygın olarak kullanıldığı alanlardan bir tanesi çeliğin korozyona

karşı ve/veya estetik amaçlarla kaplanmasıdır. Bu uygulamalar içinde “galvanizleme” olarak bilinen çinko kaplama yaygın olarak kullanılmaktadır. Galvanizleme işleminde pratikliği ve büyük ölçekte üretim yapma kolaylığı gibi avantajları olan “sıcak daldırma galvanizleme” yöntemi önemli bir yer tutmaktadır.

Sanayide farklı alanlarda ve yüksek miktarda kullanılan bir malzeme olduğu için çeliğin korozyona karşı korunması amacıyla inorganik ve organik pek çok kaplama türü üzerinde yapılan çalışmalar korozyon biliminde önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Karahan, (2002) Doktora tez çalışmasında Cu-Co ve Cu-Co-Ni alaşım filmlerin elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilmesi, yapısal ve magnetorezistans özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmıştır. Çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak filmlerin özellikleri incelenmiştir. Elde edilen tüm filmlerde negatif magnetorezistans gözlemlendiğini, CuCo alaşımlarında magnetorezistansın önce artan Co yüzdesi ile arttığı daha sonra düştüğü, CuCoNi alaşımlarında ise artan Ni yüzdesi ile düştüğünü belirtmiştir.

Özdemir, (2013) Doktora tez çalışmasında Zn ve Cu'dan oluşan ince film alaşımların sitrat ortamında üretilmesi üzerinde çalışmıştır. Banyo kompozisyonu, pH değeri, sıcaklığı, akım yoğunluğu, üretim süresi ve sitrat iyon konsantrasyonunun, CuZn alaşımları üzerine etkisini incelemiştir. Depolama prosesini incelemek için dönüşümlü voltametri çalışması yapmıştır. Söz konusu çalışmada banyo şartlarının elektriksel direnç üzerine olan etkisi, sıcaklığa karşı akım-voltaj ölçümleri kullanılarak yapılmış, Cu ve Zn miktarlarının CuZn alaşımlarının elektriksel ve yapısal özelliklerini güçlü bir biçimde etkilediği ifade edilmiştir.

Özdemir ve Karahan (2014), Zn, Cu, ve Cu.Zn filmlerin elektrodepolama ile üretimini siyanür içermeyen sitrat bazlı çözeltiler kullanarak araştırmışlardır. Sabit akım altında parlak ve yoğun yapıda filmlerin elde edildiğini bildirmişlerdir. Numunelerin sıcaklığa bağlı olarak elektriksel özdirençlerinin değişimini incelemiş ve normalize edilmiş direnç değerlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade etmişlerdir. Kullanılan Cu-Zn çözeltisinin kompozisyonunun elde edilen kaplamaların yüzey özelliği, elektriksel direnç, faz kompozisyonu ile Cu ve Zn miktarları üzerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Karahan ve Özdemir (2014) diğer bir çalışmalarında $Cu_{1-x}Zn_x$ filmlerin oluşumunda bakır konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. Elektrodepolama yöntemi ile kaplamaların üretildiği çalışmada filmlerin yapısal ve elektriksel özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Elektriksel direnç ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre direncin çözelti ve filmlerdeki bakır miktarı ile yakından ilgili olduğunu bildirmişlerdir.

Karahan ve Ozdemir (2018) Cu-Zn ince filmlerin elektriksel özelliklerinin genetik programlama ile modellenmesine yönelik yaptıkları çalışma ile ilgili olarak genetik programlamanın iyi şekilde çalıştığını ve Cu-Zn alaşımı filmlerin elektriksel dirençleri için optimize edilmiş sonuçlar sağladığını ifade etmişlerdir. Önerilen genetik programlama formülasyonlarının kendilerine ait olan deneysel sonuçlardan çıkarıldığını belirtmişlerdir.

Ozdemir ve ark., (2016) Elektrodepolama ile üretilmiş Cu-Zn alaşımı filmler üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada siyanür içermeyen sitrat bazlı çözeltilerden farklı akım yoğunlukları kullanılarak $Cu_{1-x}Zn_x$ alaşımlarının elektrokimyasal depolaması tanımlanmıştır. Akım yoğunluğunun çeşitli özellikler üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Akım yoğunluğunun artırılması ile Cu miktarında önemli bir düşüş ve Zn miktarında önemli bir artış tespit edildiği bildirilmiştir. Akım yoğunluğunun artması ile elektriksel direncin arttığını ifade etmişlerdir.

Page ve Roy, (1997) Cu-Zn alaşımlarının elektrodepolama ile üretilmesi üzerinde yaptıkları çalışmada $Cu_2P_2O_7$, $Zn_2P_2O_7$ tuzları ve fazladan $K_4P_2O_7$ and $KN0_3$ içeren pirofosfat (pyrophosphate) elektrolitlerinden Cu-Zn alaşımlarını üretmişlerdir. Her iki metal için de depolama verimliliğinin düşük olduğunu, tipik olarak bakır için %20-50, çinko için ise %5-10 olduğunu bildirmişlerdir. Depozitlerin temel olarak alfa ve beta fazlarını içerdikleri belirtilmiştir.

Ferreira ve ark., (2007) Çelik elektrotlar üzerine sodyum sitrat çözeltileri kullanarak, oda sıcaklığında, doğru akım kullanarak bakır-çinko alaşımlarını kaplamışlardır. Kullanılan çözeltilerden iyi kalitede filmler elde edilmesi için gerekli olan koşullar hakkında yorumlarda bulunmuşlardır.

de Almeida ve ark., (2016) Cu-Zn elektrodepolama işleminde siyanüre alternatif bir katkı maddesi olarak EDTA kullanmışlardır. Elektrodepolama işlemi sabit akım altında gerçekleştirilmiştir. Altlık olarak AISI 1010 çelik kullanılmıştır. Elektrodepolama süreci ve oluşan depozitler çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Akım verimliliği üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarının sonucunda çeşitli renklerde depozitlerin üretilebildiğini belirtmişlerdir.

Carvalho ve ark., (2015) disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA)-asit çözeltisi kullanılarak bakır-kalay-çinko üçlü alaşımlarının elektrodepolama yöntemi ile üretilmesi üzerine yaptıkları çalışmada EDTA-asit çözeltisinden bu alaşımların başarı

ile üretilbildiği sonucuna varmışlardır. Voltametrik çalışmalar ile açıkladıkları sonuçlara göre çözelti bileşimine bağlı olarak 4 farklı katodik bölgenin bulunduğunu belirtmişlerdir. EDS incelemelerine göre, çözelti kompozisyonuna bağlı olarak Cu-Sn ikili alaşımından Cu-Sn-Zn üçlü alaşımına geçiş için kritik bir geçiş potansiyeli değeri olduğunu rapor etmişlerdir. Yine çözelti içeriğine bağlı olarak Cu-Sn-Zn üçlü alaşımı elektrodopolama sürecinin normal veya anormal depolama şeklinde olabileceğini belirtmişlerdir.

Yurdal ve Karahan, (2017) Cu-Zn alaşımlarının elektrodolanması üzerine yaptıkları çalışmada, depolama işlemi öncesi çözeltiye uygulanan ultrasonik işlemin faz dönüşümü üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Cu-Zn alaşımı filmler siyanür içermeyen TSC bazlı sitrat çözeltilerinden üretilmiştir. Ultrasonik işleme tabi tutulmayan kontrol çözeltisinin yanı sıra 5-60 dakika arasında ultrasonik işleme tabi tutulmuş çözeltilerden sülfat bileşikleri kullanılarak filmler üretilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre oluşan filmlerin faz yapısı üzerinde ultrasonik işlem süresinin doğrusal bir değişime neden olmadığı, benzer şekilde film kompozisyonlarında da ultrasonik işlem süresi ile doğrusal bir değişimin gözlenmediği belirtilmiştir.

Ayrıca Yurdal ve Karahan, (2017(2)) benzer bir çalışmada Cu-Zn alaşımlarının elektrodolanması için kullanılmak üzere hazırlanan sitrat temelli çözeltilerde depolama öncesinde uygulanan ultrasonik işlem süresine bağlı olarak dönüşümlü voltametri (CV) davranışındaki değişimi incelemişlerdir. Bu kapsamda depolama işlemi öncesinde çözeltilere 5 ile 60 dakika arasında değişen ultrasonik işlem uygulanmış, bu çözeltilerin CV davranışları birbirleri ile ve ultrasonik işlem uygulanmayan çözelti ile karşılaştırılmıştır. Ultrason uygulanmayan çözeltide katodik tarama sırasında oluşan akımın uygulananlara göre daha düşük olduğu ve CV grafiğinin şeklinin farklı olduğu tespit edilmiştir. Ultrason uygulanan numunelerin ise CV grafiklerinin birbirine benzer olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu çözeltilerden elde edilen filmler üzerinde yapılan Cu/Zn miktarı incelemesinde ultrason süresi ile bu oran arasında doğrusal bir bağlantı olmadığı görülmüştür.

Survila ve ark., (2013) Bakır ve çinkonun eş zamanlı elektrodolanması üzerine yaptıkları çalışmada gluconate-sülfat bazlı çözeltiler kullanmışlardır. Optimal kaplama koşulları için 0.1 M değerine kadar ulaşan yeterli miktarda gluconate içeriğinin olması gerektiği sonucuna varmışlardır. Hidrojen çıkışının baskılanması için hafif asit veya

nötr ortamların gerekli olduğunu bildirmişlerdir. %10 - 40 civarı çinko içeren yoğun yapıdaki filmlerin geniş bir potansiyel aralığında elde edilebildiğini ve akım veriliğinin %80 ila %100 arasında olabildiğini ifade etmişlerdir.

Xie ve ark., (2015) Bakır esaslı şekil hafızalı malzemelerin özelliklerini inceledikleri raporlarında en çok süperelastisite olmak üzere yapısal özelliklerin bakır esaslı şekil hafızalı malzemelerin davranışları üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tane yöneliminin belirleyici rolünün yanı sıra tane sınırı özelliklerinin de süperelastisite özellikleri üzerinde önemli roller oynadığı sonucuna varmışlardır.

Senna ve ark., (2003) Pirofosfat temelli elektrolitlerden Cu-Zn alaşımlarının elektrodepolama yöntemi ile üretilmesi üzerine yaptıkları çalışmada sürekli akım ve oda sıcaklığı şartları altında çelik altlıklar üzerine bakır-çinko alaşımı filmlerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Polyoligand elektrolitlerin ve organik katkı maddelerinin kaplamanın kompozisyon, morfoloji ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Pirofosfat tabanlı polyoligand elektrolitlerde yüksek kaliteli depozit oluşumunun sağlanabildiğini belirtmişlerdir. Alkil alkol katkısının çözeltide monobazik fosfat olup olmamasından bağımsız olarak, morfoloji ve korozyon dayanımı üzerinde olumlu etkisi olduğunu rapor etmişlerdir.

Haberkorn ve ark., (2009) Pirofosfat temelli çözeltiler kullanarak elektrodepolama yöntemiyle ürettikleri Cu-Zn filmlerdeki şekil hafıza özelliğini araştırmışlardır. Cu-Zn filmlerde martensitik dönüşümün ancak ısı işlem sıcaklığı, çinko buharı basıncı ve hızlı soğutma gibi ısı işlem koşullarının optimize edilmesinden sonra gözlenebildiğini bildirmişlerdir. Isıl işlem sırasında Cu-Zn referans alaşımı kullanılmasıyla çinko buhar basıncının kontrol edilmesi sayesinde filmlerin kimyasal kompozisyonlarının kontrol edilebildiğini ve filmlerin martensitik dönüşüm sıcaklığının ayarlanabildiğini rapor etmişlerdir.

Cimpoeşu ve ark., (2014) Döküm yoluyla elde ettikleri bakır bazlı şekil hafızalı alaşımın özellikleri üzerinde incelemeler yapmışlardır. Malzeme özelliklerini ısı işlem yapılmış ve deformasyona uğratılmış durumlar altında incelemiştir. Malzemenin iyi şekil hafıza özellikleri ve yüksek iç sürtünme gösterdiğini belirterek PLD (Pulsed Laser Deposition) işlemi kullanılarak ince film üretilmesi doğrultusunda hedef olarak kullanılmasını önermişlerdir.

Burgstaller ve ark., (2013) Yarım disk şeklindeki bakır ve çinko parçalarını gümüş yapıştırıcı kullanarak birbirine yapıştırarak oluşturdukları katot malzemesini kullanarak reaktif sputter depolama yapmışlardır. Bu çalışmada 17 mm'lik kısa bir altlık hedef mesafesi kullanılmıştır. Altlığın hedefteki bakır kısmının altında bulunan ucunda %98.7'ye varan atomik bakır yüzdesi gözlenirken, çinko yarının altında bulunan kısımda ise %87.7 atomik çinko yüzdesi gözlenmiştir. Kompozisyon değişiminin altlığın orta bölgesinde doğrusala yakın bir değişim gösterdiği belirtilmiştir. Bu makalede altlıktaki bakır miktarı değişiminin yanı sıra film kalınlığı da 3 boyutlu yüzey göreselleri ile açıklanmıştır. Çeşitli miktarlarda çinko içeren alaşımların SEM ve XRD incelemelerinin de yer aldığı çalışmada elde edilen ince filmlerin elemental ve yapısal farklılıklar içeren 3 bölgeye ayrıldığı belirtilmiştir. Bu bölgelerin kristal yapılarının farklı olduğu XRD incelemeleri ile anlaşılmıştır. Filmlerde CuZn intermetalikleri ve saf bakır fazlarının yanı sıra Cu₂O ve ZnO da oluştuğu belirtilmiştir.

Jus'ke'nas ve ark., (2004) Çelik altlık üzerinde farklı çözeltiler kullanarak elektrodepolama ve daldırma ile oluşturdukları bakır tabakaları ile bu tabakaların üzerine elektrodepolama ile kaplanan çinko tabakalarının oluşturdukları intermetalik fazları incelemişlerdir. İnce Cu-Zn tabakalarının yaşlandırılması sırasında γ , ϵ ve η fazlarının gözlemlendiğini belirtmişlerdir. ϵ -CuZn₃ fazının elektrodepolamadan itibaren oluşmaya başladığı ve en hızlı oluşan faz olduğunu bildirmişlerdir. Bu fazın ilerleme hızının dislokasyon yoğunluğu daha fazla olan bakır tabakaları üzerinde daha hızlı olduğu belirtilmiştir. γ -Cu₅Zn₈ fazında gözlenen düşük oluşma hızının tane sınırına kıyasla daha yavaş olan tane hacim difüzyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir. Ayrıca dönüşümlü voltametri yönteminden faydalanılarak çinko için difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

Elektrokimyasal depolama parametreleri üretilecek filmlerin özellikleri üzerinde değişiklik yapılmasına olanak sağlamaktadır. Jagtap ve ark., (2015) filmlerde oluşan kristalografik doku oluşumunu kontrol edebilmek için yaptıkları çalışmada pirinç alaşımı altlık üzerine elektrodepolama ile ürettikleri kalay kaplamaların tane büyüklüklerinin ve kristalografik doku oluşumlarının çözelti sıcaklığından ve akım yoğunluğundan ne şekilde etkilendiğini tespit etmek için farklı koşullar altında filmler üretmişlerdir. Yaptıkları incelemeler sonucu yüksek çözelti sıcaklığı ve akım yoğunluğunun daha büyük tane yapısına sahip filmlerin oluşumuna neden olduğunu ve

ağırlıklı kristal doku oluşumunun da bu değişimlerden etkilendiğini bildirmişlerdir. Düşük akım yoğunluklarında ağırlıklı tercihli yönelim (211) veya (420) olmasına karşın, yüksek akım yoğunluklarında sıcaklığa bağlı olarak yoğunlukla (200) veya (220) tercihli yöneliminin gözlemlendiğini ifade etmişlerdir.

de Almeida ve ark., (2015) Bakır-çinko elektrodopolamasını alkaline-sorbitol ortamında gerçekleştirmişlerdir. Filmler AISI 1010 çeliği üzerine sabit akım kullanılarak depolanmıştır. Çözelti metal iyonları Cu70/Zn30, Cu50/Zn50 ve Cu30/Zn70 olarak seçilmiştir. Elde edilen Cu-Zn filmlerin renklerinin $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ oranına, depolama akım yoğunluğuna (j_{dep}) ve yük yoğunluğuna (q_{dep}) bağlı olarak değişim gösterdiği bildirilmiştir. En yüksek akım verimliliği yaklaşık %54 olup Cu70/Zn30 çözeltisi için $j_{\text{dep}} -1.0 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $q_{\text{dep}} 0.40 \text{ C cm}^{-2}$ değerleri kullanıldığında elde edilmiştir. XRD incelemeleri Cu70/Zn30 çözeltileri kullanıldığında $j_{\text{dep}} -8.0, -20.0$ and -40.0 mA cm^{-2} yoğunluklarının her biri için $q_{\text{dep}} 2.0$ and 10.0 C cm^{-2} olduğunda CuZn, CuZn₅ and Cu₅Zn₈ fazlarının bir karışımının oluştuğuna işaret etmektedir. Söz konusu çalışmada j_{dep} , q_{dep} ve çözelti bileşimine bağlı olarak elde edilen filmlerin renklerinin belirtildiği detaylı bir tabloya yer verilmiştir.

Ramírez ve Calderón, (2016) bakır-çinko alaşımlarının siyanür içermeyen çözeltilerden triethanolamine (TEA) kullanılarak üretilmesi amacıyla bir çalışma yapmışlardır. TEA ile bakır ve çinko iyonları arasında oluşan komplekslerin türlerini pH değerine bağlı olarak gösteren grafikler oluşturarak, her iki iyonun da çözünebilir komplekslerinin bulunduğu, pH değeri 14 civarında olan çözeltiler hazırlamışlardır. Elde edilen çözeltinin temel olarak $\text{Cu}(\text{TEA})(\text{OH})_3^-$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ komplekslerini içerdiğini belirtmişlerdir. CuSO_4 ve ZnSO_4 için ayrı ayrı ve birarada olmak üzere TEA ve NaOH içeren çözeltiler ile dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Farklı çözeltiler ve akım yoğunlukları kullanılarak üretilen filmlerdeki bakır, çinko ve oksijen miktarlarını raporlamışlardır. Üretilen numunelerden bir tanesi seçilerek XRD incelemesi yapılmıştır. Bu numune öncelikle elektrodopolamadan sonraki durumunda, sonrasında ise 400 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmasının ardından XRD ile incelenmiştir. Isıl işlem öncesinde kırınım deseninde filme ait olan tek bir yansıma ($2\theta = 43^\circ$) görülürken ısıl işlem sonrasında söz konusu yansımanın daha keskin olmasının yanında ilave pek çok yansımanın oluştuğu görülmektedir. Bu yansılamalardan bazıları ZnO and CuO fazlarına aittir. Isıl işlemin kontrollü bir ortamda yapılmış olmasından

dolayı bu oksitlerin elektrodepolama sırasında filmde oluşan bazı bileşenler tarafından oluşturulmuş olması gerektiği ifade edilmiştir.

Richard ve ark., (2012) Cu-Zn-Sn alaşımında şekil hafıza özelliği üzerine yaptıkları çalışmada pirinç alaşımı altlıkların üzerine elektrodepolama ile Sn kaplamışlar ve sonrasında ısıtma işlemi uygulanması ile kütlece % 13.70–46.30 kalay içeren alaşımlar elde etmişlerdir. Şeritlerin DSC ile incelenmesi sonucu östenit başlama sıcaklığının (A_s) 225 C^0 civarında, martensit başlama sıcaklığının (M_s) ise 222 C^0 civarında sabitlendiğini görmüşlerdir. Östenit ve martensit fazları arasındaki dönüşümün iki ayrı bölge içerdiğini ve bu durumun Cu-Zn-Sn alaşımındaki dağılımın eşit olmaması ile açıklanabileceğini bildirmişlerdir. Isıtma ve soğutma sırasında oluşan ısı değişimi miktarının kaplanan kalayın kütlece yüzdesinin artması ile artış gösterdiği belirtilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının etkisini araştırmak amacıyla 350–420 C^0 aralığında numuneler üretilmiştir. Isıl işlem sıcaklığının bu alaşım sisteminin dönüşüm sıcaklıklarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı bildirilmiştir.

Orhan ve ark., (2011) Cu-Zn alaşımı tozların pirofosfat çözeltilerinden doğru akım kullanılarak üretilmesi sırasında çeşitli işlem parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Yanıt yüzey tekniği (response surface modelling (RSM)) kullanılarak çeşitli işlem parametrelerine bağlı olarak bakır miktarının ve katodik akım verimliliğinin değişimi değerlendirilmiştir. Depolama parametrelerine bağlı olarak geliştirilen empirik modellerin proses yanıtlarının tanımlanmasında istatistiksel olarak yeterli olduğu ifade edilmiştir. Yüksek karıştırma hızı ve düşük akım yoğunluğunun daha yüksek akım verimliliği ile sonuçlandığı belirtilmiştir. SEM incelemeleri ile elde edilen sonuçlara göre oluşan tozların şeklinin katodik akım yoğunluğu ve karıştırma hızından önemli oranda etkilendiği belirtilmiştir.

Silva ve ark., (2010) Cu-Zn alaşımlarının elektrodepolama ile üretilmesinde sitrat çözeltisi ve bu temel çözeltilere benzotriazole veya cistein ilave edilmesi ile elde edilen çözeltilerin ve üretilen filmlerin özelliklerini incelemişlerdir. Altlık olarak çeliğin kullanıldığı çalışmada dört farklı akım yoğunluğunda depolama yapılmıştır. Her iki katkı maddesinin de elektrokimyasal süreci etkilediği rapor edilmiştir. Benzotriazole içeren çözelti için güçlü bir altlık polarizasyonunun gözlemlendiği belirtilmiş, ve bu durumun muhtemelen altlık üzerinde oluşan bir Cu(I)-benzotriazole tabakasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Bu çözeltiden elde edilen filmlerde boşluklar olduğu ve

korozyon performanslarının kötü olduğu belirtilmiştir. Öte yandan cysteine içeren çözeltilerden üretilen filmlerin yüksek akım yoğunluğu değerlerinde bile parlak olduğu ve bu çözeltilerden elde edilen filmlerin temel sitrat çözeltisinden elde edilenlere göre daha fazla bakır içerdiği belirtilmiştir. Tahminen cysteinin çinkonun doğrudan depolanmasını engellediği belirtilmiştir. Ayrıca cystein kullanılan çözeltilerden üretilen numunelerin film/altlık şeklindeki numuneler arasında en iyi korozyon performansına sahip olduğu ifade edilmiştir.

Jus'ke' nas ve ark., (2007) D-mannitol içeren çözeltiden Cu-Zn kaplamaların üretilmesi üzerine yaptıkları çalışmada çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanmışlardır. Tersinir Zn^{2+}/Zn elektrot potansiyelinden daha pozitif potansiyelerde düzgün görümlü sarı renkli kaplamaların elde edildiğini, bu kaplamaların yaklaşık %40 değerine kadar çinko içerebildiğini, ancak sözü edilen potansiyel değerlerinde elde edilen çinkonun yarıdan fazlasının alfa fazı içinde yer almadığını, muhtemelen $Zn(OH)_2$ oluşumuna katıldığını belirtmişlerdir. Tersinir Zn^{2+}/Zn elektrot potansiyelinden daha negatif potansiyel değerlerinde ise elde edilen çinko miktarının % 60-70 değerlerine kadar ulaştığı ancak gri renkli bu kaplamaların dekoratif amaçlar için uygun olmadığı belirtilmiştir.

Tüken ve ark., (2004) bakır elektrot ve pirinç alaşımı elektrotlar üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile polypyrrole (PPy) film sentezi gerçekleştirmişler ve korozyon özelliklerini incelemişlerdir. PPy kaplı numunelerin korozyon performansları 0.1M H_2SO_4 çözeltilerinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon grafikleri ve açık devre potansiyeli-zaman grafikleri yardımıyla araştırılmıştır. PPy kaplamaların bakırın ve pirinç alaşımının korozyonuna karşı önemli miktarda koruma sağladığı ifade edilmiştir. Kaplamanın bakırda pirinç alaşımına göre daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Koruyucu özelliğin, kaplamanın korozif ortama karşı bariyer etkisi göstermesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Paraye ve ark., (2018) Çözelti katkısı olarak glisin (glycine) kullandıkları çalışmalarında CZTS (copper zinc tin sulfide) malzemelerin tek adımlı elektrodepolama işlemiyle üretilmesini hedeflemişlerdir. Farklı sülfür konsantrasyonu ve pH değerleri kullanılarak denemeler yapılmıştır. Elektrolit pH değerinin malzeme stokiyometrisini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Çalışmada pH 2.5 değerinde istenen stkiyomertrinin elde edildiği belirtilmiştir. Depozit kalınlığının artan sülfür miktarı ve

pH değeri ile düştüğü belirtilmiştir. Elektron mikroskobu (TEM) ile yapılan incelemede 80mM sülfür başlangıç kaynağı içeren ve pH 2.5 değerindeki çözeltilen çiçek şekilli (flower like) parçacıklar (core shell particles) elde edildiğini bildirmişlerdir. XRD sonuçlarına göre üretilen parçacıkların kristalliğinde ısı ile gelişme sağlandığı bildirilmiştir. Parçacıkların p-tipi iletkenlik davranışı sergilediği belirtilmiştir.

Xu ve ark., (2017) Elektrokimyasal metotlar kullanarak çok kristalli bakır üzerinde elektrodepolama sırasında erken aşamalarda çinko kümelerinin oluşumunu araştırmışlardır. Zamana bağlı olarak çinko tabakasının çekirdeklenme büyümesini araştırmışlar, bir model önererek değerlendirmede bulunmuşlardır. Elde edilen sonuçların metalik parçacıkların elektrodepolama ile üretilmesinde temel bilgiler sağladığı ve bu sürecin optimizasyonunda kullanılabileceği belirtilmiştir.

Agasti ve ark., (2018) Cu–Zn–Sn sisteminin eş zamanlı elektrodepolamasının anlaşılmasının ince film güneş pillerine yönelik yüksek kalitede CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) geliştirilmesi açısından önemli olduğunu belirtmişler, elektrodepolama sürecinde göz önünde bulundurulması gereken temel noktalardan bir tanesinin hidrojen çıkışının film yapısını önemli ölçüde etkileyebilmesi olduğunu ifade etmişlerdir. Çalışmalarında pH değerini değiştirerek hidrojen çıkışını kontrol altına aldıklarını belirtmişlerdir. Elektrolit pH değerleri 4-8 olacak şekilde hazırlanan çözeltiler ile Cu–Zn–Sn filmlerin üretimini gerçekleştirerek kompakt ve stokiometrik filmlerin elde edilmesi için gerekli koşullar hakkında değerlendirme yapmışlardır. Su bazlı elektrolit olarak CuSO_4 (0.01 mol/L), ZnSO_4 (0.015 mol/L), SnSO_4 (0.006 mol/L), tri-sodium citrate (0.2 mol/L) kullanılmıştır. Elektrolit pH değerleri 6, 7 ve 8 olan çözeltilerden elde edilen filmlerin pH değeri 4 ve 5 olanlardan üretilenlerin aksine yoğun ve sürekli yapıda oldukları belirtilmiştir. Farklı pH değerlerinde üretilen filmler argon atmosferinde sülfürlenerek fiziksel karakterizasyon yapılmış, yoğun ve kompakt yapıda, bant aralığı 1.45 eV olan uygun stokiometri ve saf faz yapısına sahip bir CZTS filmin üretimi için gerekli şartlar ortaya konmuştur.

Vignal ve ark., (2016) deformasyona uğramış perlitik ve pirinç alaşımı kaplanmış perlitik çeliklerin mikroyapı ve korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada perlitik çelik çubuklar üzerine elektrodepolama yöntemi ile $\text{Cu}_{68}\text{Zn}_{32}$ kaplama yapılmıştır. Kıyaslama yapabilmek amacıyla kaplama ile aynı kompozisyon ve faz yapısına (α -fazı) sahip bir pirinç alaşımı parçası da kullanılmıştır. Yapılan

kaplamanın yaklaşık 2µm kalınlığında olduğu, tane büyüklüğünün ise 0.5-2 µm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Pirinç alaşımı parçanın tane büyüklüğünün ise 25 µm değerinin üzerinde olduğu bildirilmiştir. Parça olarak incelenen pirinç alaşımı ile kaplama olan arasında elektrokimyasal davranışlar açısından büyük fark olduğunu, bu durumun mikroyapının oksijen indirgenme ve çinko kaybı süreçlerinde önemli bir rol oynamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu sonuçların pirinç alaşımı kaplı çeliklerin korozyon davranışının araştırılmasında pirinç parçanın model olarak kullanılması konusunda dikkatli olunması gerektiğine işaret ettiğini belirtmişlerdir. Pirinç kaplamanın çok ince bölgelerinde çinko kaybı ile oluşan boşlukların kritik bir değere ulaşması ile bozulma meydana geldiğini ve sonrasında altlığın çözelti ile temas geçtiğini belirtmişlerdir. Altlıkta lokal olarak oluşan çözülmenin pH düşmesine neden olarak çinko kaybı yönünde etki yaptığı ve kaplamanın çözülmesine neden olduğu ifade edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında çeşitli işlem parametrelerinin etkilerinin incelenmesi amacıyla çok sayıda numune üretilmiştir. Numuneler seriler halinde üretilmiş, her bir seride belli bir parametrenin üretim süreci ve sonuçlar üzerindeki etkilerinin anlaşılması hedeflenmiştir. Bu hedefe yönelik olarak toplam 11 numune serisinin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu serilerden 3 tanesi TSC bazlı çöeltillerden, diğer 8 tanesi ise pirofosfat (pyrophosphate) bazlı çöeltillerden üretilmiştir. Materyal ve yöntem kısmında detaylar açıklanırken genel bilgilere yer verilecek, numune serileri için spesifik olan parametreler ise ilgili bölümde açıklanacaktır.

3.1 Kullanılan Altlıklar

Elektrodepolama işleminde altlık olarak kullanılan malzeme işlem sırasında katot olarak görev yapmakta ve bu altlıklar üzerinde film oluşumu sağlanmaktadır. Bu nedenle altlıklar iletken malzemeler arasından ve temini kolay seçenekler arasından seçilmiştir. Toplam olarak üç çeşit altlık kullanılmıştır. Kullanılan altlık türleri ve özellikleri şunlardır :

- Alüminyum levha
- Çelik levhalar (“çelik levha” olarak adlandırılacaktır)
- Sade karbon çelik çubuklar (“çelik çubuk” olarak adlandırılacaktır)

Alüminyum ve çelik levha altlıklar yaklaşık 4 cm² aktif alana sahipken çelik çubuk altlıklar yaklaşık 0.3 cm² aktif alana sahiptir.

Tüm malzeme karakterizasyonu çalışmaları alüminyum veya çelik levhalar üzerinde üretilen filmler kullanılarak yapılmıştır. Korozyon testleri için çelik çubuklar kullanılmıştır. Çelik çubuklar üzerinde üretilen filmler levhalar üzerinde üretilen filmlerle aynı koşullarda üretilmiş ve aynı şekilde adlandırılmıştır. Çelik çubuklar üzerinde üretilen filmler için malzeme karakterizasyonu çalışması yapılmamış olup, bu filmlerin levhalar üzerinde üretilen filmlerle aynı özelliklerde olduğu varsayılmış ve korozyon testlerinden elde edilen veriler bu varsayımdan yola çıkılarak yorumlanmıştır.

3.1.1 Tri Sodium Citrate (TSC) Bazlı Serilerde Kullanılan Altlıklar

3.1.1.1 Ultrasonik İşlem Etkisinin İncelendiği Numune Serisi İçin Altlıklar

Altlık olarak alüminyum levha kullanılmıştır. Altlıkların hazırlığı NaOH çözeltisine batırıldıktan sonra su ile yıkanarak yapılmıştır.

3.1.1.2 Bakır Molaritesinin Etkisinin İncelendiği Numune Serisi İçin Altlıklar

Malzeme karakterasyonu çalışmaları için çelik levhalar, korozyon deneyleri için çelik çubuklar altlık olarak kullanılmıştır. Altlık hazırlığı için 800 ve 1200 grid zımparalama yapılmış daha sonra asetonla silme ve su ile yıkama işlemleri uygulanmıştır.

3.1.1.3 Çözelti pH Değeri Değişiminin Etkisinin İncelendiği Seri İçin Altlıklar

Altlık olarak malzeme karakterizasyonu için üretilen numunelerde alüminyum levha kullanılmış, bu altlıkların yüzey hazırlığı NaOH içinde bekletildikten sonra su ile yıkanarak yapılmıştır. Korozyon testleri için üretilen numuneler ise çelik çubuk üzerine üretilmiştir.

3.1.2 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Serilerde Kullanılan Altlıklar

Malzeme karakterizasyonu çalışmaları için çelik levha, korozyon testleri için ise çelik çubuk altlık kullanılmıştır. Her iki altlık türü de 1200 grit zımpara ile zımparalanmış, HCl çözeltisinde bekletildikten sonra su ile yıkanmıştır.

3.2 Kullanılan Potansiyostat / Galvanostat Cihazları

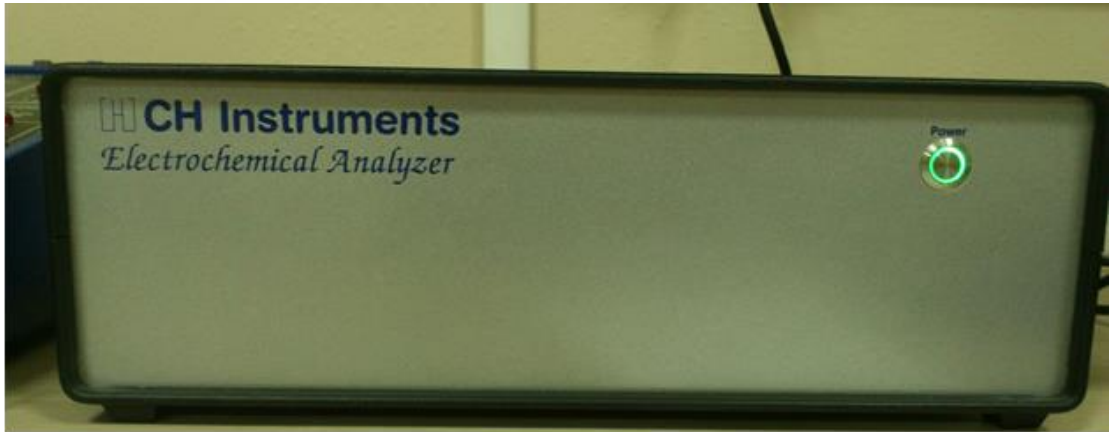
Numunelerin bir kısmı PARSTAT marka galvanostat/potansiyostat kullanılarak, diğerleri ise CH Instruments marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Üretilen 11 numune serisinden PARSTAT marka cihazla yalnızca depolama çözeltisinin depolama işleminden önce ultrasonik işleme tabi tutulmasının etkisinin incelendiği numunelerin

üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalan tüm üretim ve korozyon deneyleri için CH Instruments marka cihaz kullanılmıştır. Şekil 3.1’de her iki cihaza ait fotoğraflara yer verilmiştir.

A)



B)



Şekil 3.1 Numune üretiminde kullanılan potansiyostat/galvanostat cihazlar A) PARSTAT marka B) CH Instruments marka

3.3 Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen filmlerin pek çoğunun fotoğrafları çekilerek depolama parametreleri ile filmlerin renk ve görünümleri arasındaki bağlantı anlaşılmaya çalışılmıştır. Ayrıca bazı

filmlerin optik mikroskop ile görüntüleri alınmıştır. Film morfolojisi hakkındaki en detaylı bilgiler ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edilmiştir. SEM kullanılarak elde edilen görüntüler film morfolojisini göstermenin yanı sıra kristal yapısı ve ebatları hakkında da önemli bilgiler vermektedir.

3.4 X-Işınları Kırınımı (XRD) Yöntemi

Üretilen filmlerde kristal yapı oluşup oluşmadığı, kristal yapıda olan filmlerde hangi tür faz veya fazların oluştuğu “x-ışınları kırınımı (x-ray diffraction (XRD))” yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Bu yöntem malzeme bilimi araştırmalarındaki temel karakterizasyon yöntemlerinden bir tanesi olup, numune üzerine gönderilen ışınların yaptıkları yansımalarından yola çıkılarak faz tayini yapılmasında kullanılmaktadır.

3.5 Filmlerdeki Element İçeriklerinin Belirlenmesi

Film özellikleri üzerinde en belirleyici olan faktörlerden bir tanesi filmde bulunan elementlerin türü ve yüzdeleridir. Elde edilen filmlerin içeriğinde bulunan Cu ve Zn miktarlarının belirlenmesinde iki yöntemden bir tanesi kullanılmıştır. Bu yöntemlerden birincisi SEM cihazına entegre edilmiş olan bir sistem yardımıyla element tür ve miktarlarının tespit edilmesidir. Bu yöntem “Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)” olarak bilinmektedir. Bu yöntemle elde edilen element miktarları ile Diğer yöntem ise MP-AES olarak adlandırılan ve incelenecek malzemenin çözülerek incelenmesi esasına dayanan bir yöntemdir. Sözü geçen yöntemlerden elde edilen verilerden Cu ve Zn yüzdeleri hesaplanırken yalnızca filmlerde bulunan Cu ve Zn miktarları dikkate alınmıştır. XRD incelemeleri ile elde edilen bilgiler film yapısında başka elementlerin önemli miktarda var olup olmadığı konusunda fikir vermektedir.

3.6 Korozyon Testlerinin Uygulanması

Tüm korozyon deneyleri %3.5 NaCl içeren su ortamında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışmasında EIS deneyleri bekleme süresi sonunda ulaşılan açık devre potansiyelinde, 5 mV genlikle, 10^{-2} Hz - 10^4 Hz aralığında

gerçekleştirilmiştir. Deneyle sonucunda numunelere ait Nyquist ve Bode grafikleri elde edilmiştir. Nyquist grafiklerinin eşdeğer devreler ile fitlenmesi ile sayısal veriler elde edilmiştir. Sonuçların eşdeğer devreler ile fitlenmesinde CH Instruments marka cihaza ait yazılım kullanılmıştır.

Film kaplı çelik çubuklar açık devre potansiyelinden 0.25 V daha düşük değerden başlamak ve 0.25 V daha yüksek değere kadar ulaşmak şartıyla Tafel testlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen grafiklerden CH Instruments marka cihaza ait yazılım kullanılarak korozyon parametreleri belirlenmiştir.

3.7 Ultrasonik İşlem

Üretilen 11 numune serisinden bir tanesinde çözeltiye ultrason işlemi uygulamanın etkisi araştırılmıştır. Ultrasonik işlem yalnızca elektrodopolama işleminden önce uygulanmamış, elektrodopolama sırasında ise herhangi bir ultrason etkisi uygulanmamıştır. Ultrasonik işlem uygulanması ile çözelti içerisinde bulunan komplekslerin miktar ve türlerinde değişiklik olabileceği düşüncesiyle numune serilerinden bir tanesinde elektrodopolama işleminde kullanılacak çözeltilere depolama işlemi öncesinde çeşitli sürelerde ultrason uygulanmış ve bu uygulamanın çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ultrasonik işlemin etkilerinin incelendiği numune serisinde kullanılan çözeltilerin tümü aynı özelliklerde olup değiştirilen tek parametre çözeltilere uygulanan ultrasonik işlemin süresidir.

Ultrasonik işlem için Hielscher UP 200S cihaz kullanılmıştır. Cihaza ait fotoğraflar Şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.2 Hielscher UP 200S ultrasonik işlem cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Çeşitli işlem parametrelerinin araştırıldığı 11 seri numune üretilmiştir. Farklı ortamların etkisini gözlemleyebilmek amacı ile 3 seri sitrat bazlı çözeltiler kullanılarak, 8 seri ise pirofosfat (pyrophosphate) bazlı çözeltiler kullanılarak üretilmiştir. Araştırma bulguları ve değerlendirmeler kısmında her bir seri ayrı bir bölüm olarak değerlendirilecektir.

4.1 TSC Bazlı Çözeltilerde Ultrasonik İşlem Süresinin Etkisi

4.1.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisi elektrodepolama işlemi öncesinde depolamanın yapılacağı çözeltilere ultrasonik işlem uygulanmasının çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak üzere üretilmiştir. Elektrodepolama ve CV deneylerinde PARSTAT 2273 model galvanostat/potansiyostat kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH değeri 5.8 olarak seçilmiştir. Çözeltiler su bazlı olup, metal iyonu kaynakları olarak 0.06 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve 0.1 M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, çözelti katkısı olarak ise 0.5 M Trisodium citrate dihydrate (TSC.Dihydrate) kullanılmıştır. Elektrodepolama işlemi 15 mA/cm^2 sabit akım altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektrodepolama öncesinde çözeltiler 0 ile 60 dakika arasında değişen sürelerde ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Kullanılan çözeltilerin özellikleri ile çözelti ve film adlandırması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Numuneler ve çözeltiler ultrason süresine göre isimlendirilmiştir. Örneğin ultrasona tabi tutulmayan numune U0 (referans numune) olarak adlandırılırken, 5 dakika süreyle ultrasona tabi tutulmuş numune U5 olarak adlandırılmıştır. U30 numunesi depolama sırasında kıvrılmıştır, bu durumun deney sonuçlarını etkileyebileceği düşünülmektedir.

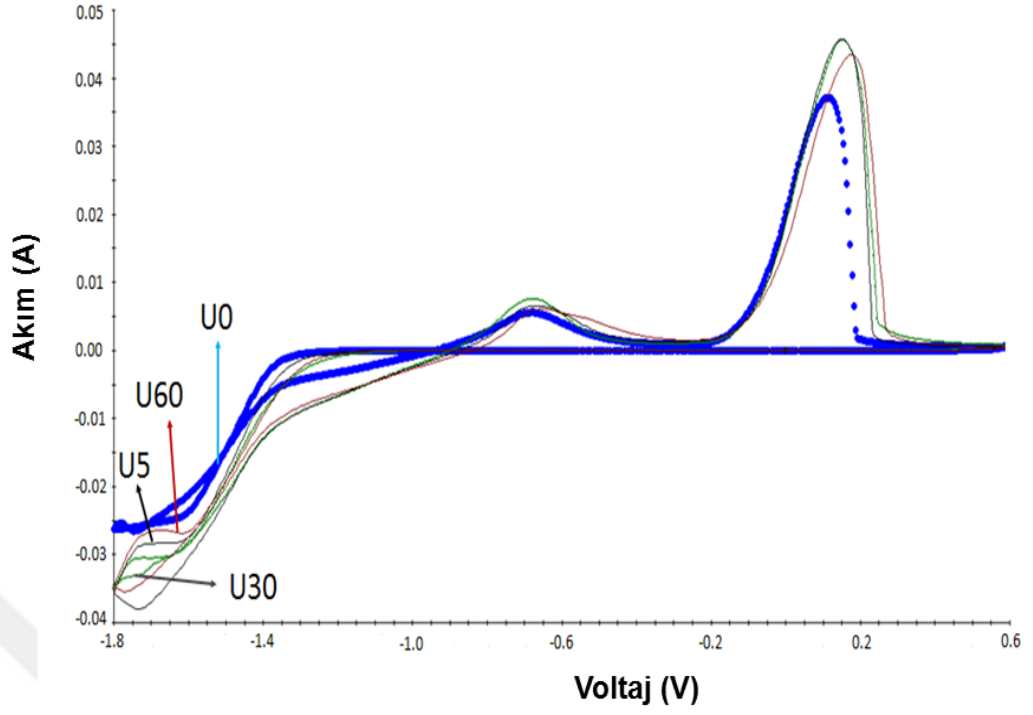
4.1.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

Grafiklerin birbirine karışmasını engellemek için numunelere ait CV sonuçları 2

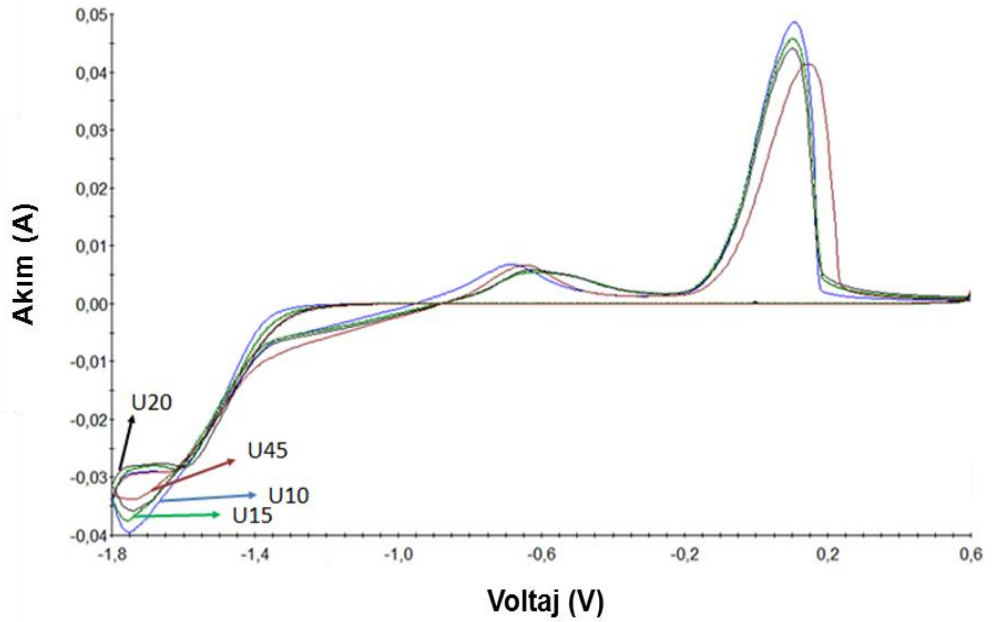
Çizelge 4.1 Ultrasonik işlem süresine bağlı olarak çözelti ve filmlerin adlandırması

Çözelti ve Film Adı	$\text{Cu}_0.4\text{S}_0.5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{TSC}.2\text{H}_2\text{O}$ (M)	Ultrason Süresi (dk.)
U0	0.06	0.1	0.5	0
U5	0.06	0.1	0.5	5
U10	0.06	0.1	0.5	10
U15	0.06	0.1	0.5	15
U20	0.06	0.1	0.5	20
U30	0.06	0.1	0.5	30
U45	0.06	0.1	0.5	45
U60	0.06	0.1	0.5	60

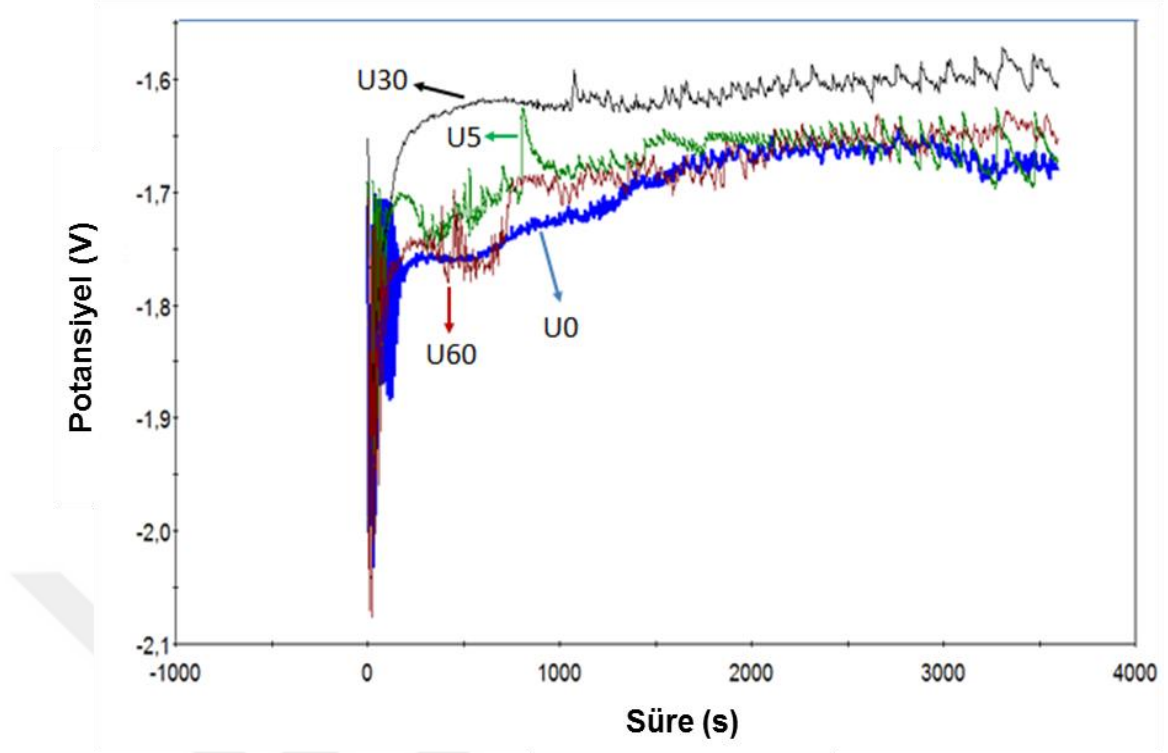
grafik olarak verilmiştir, Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde ultrasonik işlem uygulanmayan numune olan U0 numunesi, U5, U30 ve U60 numuneleriyle kıyasandığında bu numunede katodik depolamanın bir miktar daha negatif voltajda başladığı ve ulaşılan maksimum akımın daha düşük olduğu görülmektedir. Ultrasonik işlem gören numunelerin CV şekilleri birbirine benzerken, ultrasonik işlem görmeyen numunede daha farklı bir cevap görülmektedir. Grafikte -0.5V ve 0.1V değerlerinde iki ayrı yükselti gözlenmektedir. Bu yükseltilerin indirgenme potansiyelleri farklı olan çinko ve bakır elementlerinin ayrı ayrı film yapısından ayrıldıklarının göstergesi olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.3’te bazı filmlerin sabit akım altında depolanması sırasında gözlenen voltaj değişimleri grafiği verilmiştir. U30 numunesinin depolama işleminin başlamasından bir süre sonra diğer numunelere göre daha düşük katodik potansiyel değerleri sergilemesi, bu çözelti için sözkonusu aralıkta iyon hareketinin nispeten daha kolay gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir. Gözlenen voltaj değerleri çeşitli parametrelerden etkilenmektedir. Bu parametrelerden bazıları toplam iyon miktarı, çözelti sıcaklığı ve pH değeri, katotta altlık üzerinde oluşan yeni tabakamın yapısal ve yüzey özellikleri şeklinde sıralanabilir.



Şekil 4.1 Ultrason uygulanmayan ve 5, 30, 60 dakika ultrason uygulanan çözeltilere ait CV grafikleri



Şekil 4.2 10, 15, 20, 45 dakika süre ile ultrason uygulanmış çözeltilere ait CV grafikleri

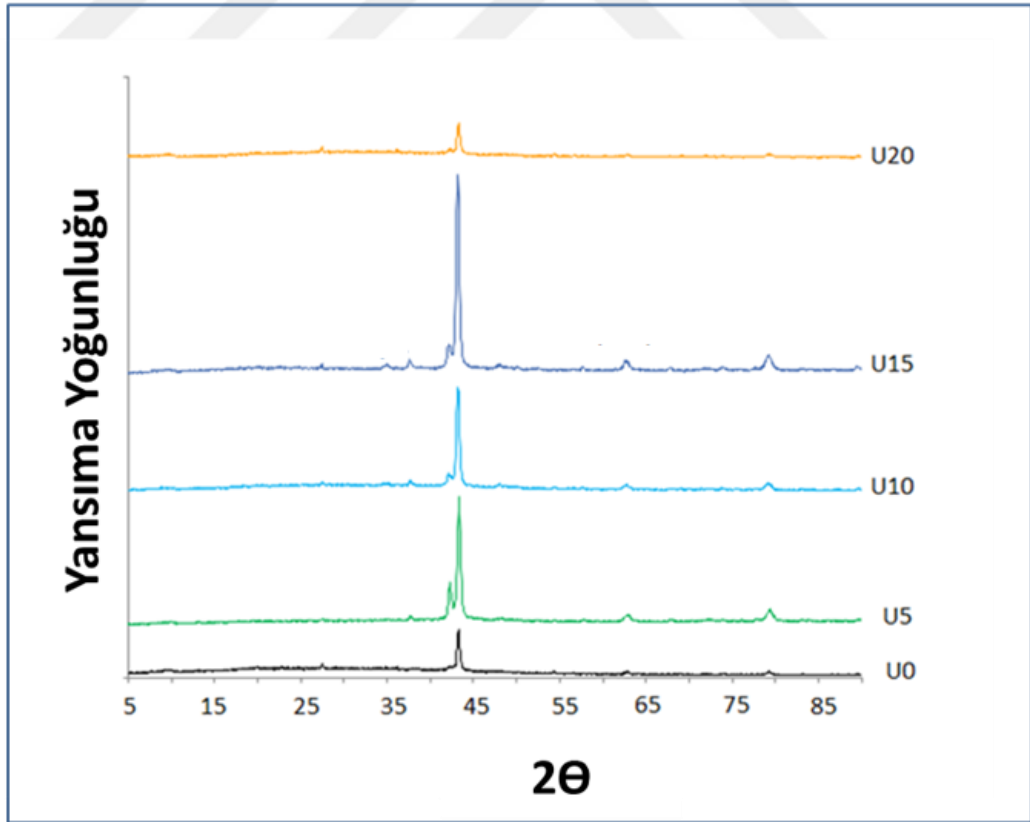
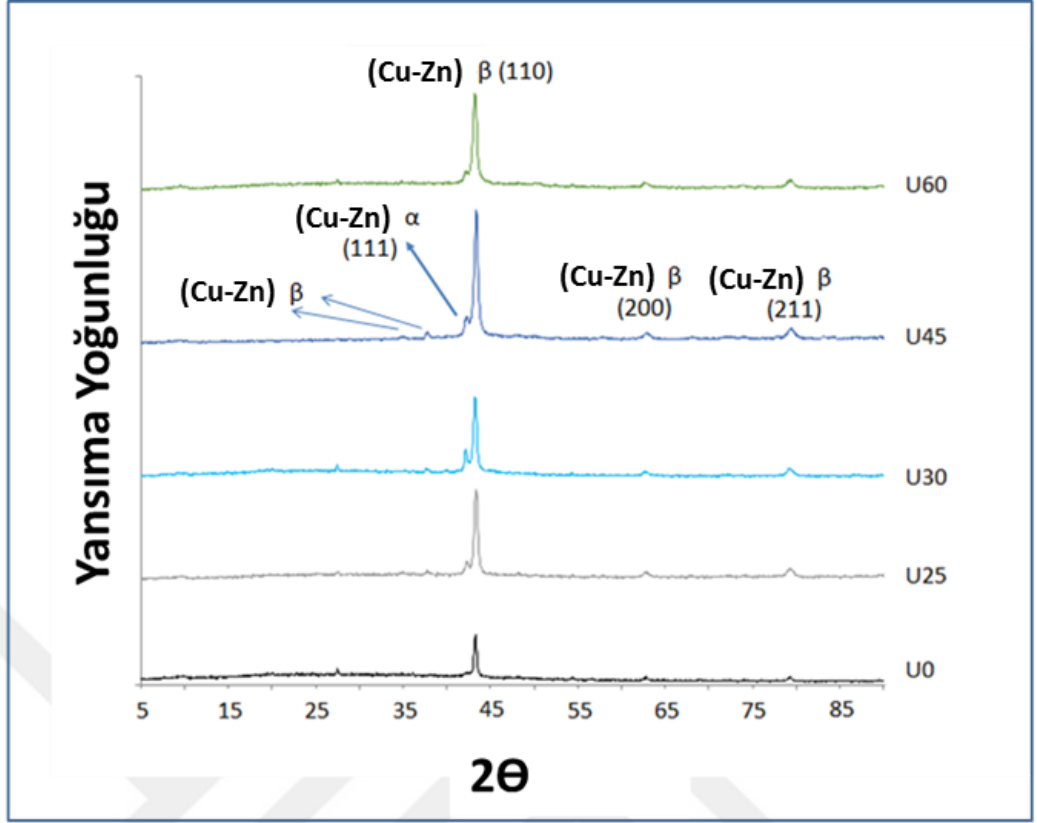


Şekil 4.3 Bazı filmlerin TSC bazlı çözeltilerden elektrodepolanması sırasında elde edilen voltaj-zaman grafikleri

4.1.3 Kimyasal Kompozisyon ve Faz Oluşumu

Elde edilen filmlerin kimyasal kompozisyonu MP-AES yöntemi ile tespit edilmiştir. Bakır oranlarının hesaplanmasında sadece filmde bulunan bakır ve çinko oranları dikkate alınmış, bakır miktarı bakır ve çinkonun toplam miktarına oranlanmıştır. Filmlerin $Cu/(Cu+Zn)$ oranlarının %35 ile %48 arasında olduğu, en yüksek oranın %48 ile U60 numunesinde, en düşük oranın ise %35 ile U15 numunesinde olduğu tespit edilmiştir. Diğer tüm filmler %42-45 aralığında bakır oranına sahiptir. Ultrasonik işlem süresi ile bu oranlar arasında doğrusal bir bağlantı olmadığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.4'te elde edilen filmlere ait XRD grafikleri verilmiştir. Numunelerde temel fazın beta fazı olduğu, bazı numunelerde alfa fazının bulunduğu görülmektedir. Ultrasonik işlem süresinin sistematik bir faz değişimine neden olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.4 Ultrason uygulanmış ve uygulanmamış TSC bazlı çözeltilerden elde edilen filmlere ait XRD sonuçları

4.2 TSC Bazlı Çözeltilerde Bakır Molaritesinin Etkisi

4.2.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisi su bazlı, TSC içeren çözeltilerden üretilmiştir. Çözeltilerdeki bakır iyonu konsantrasyonu değişikliğinin etkisi araştırılmıştır. Çözeltilerde bulunan bakır bileşiğinin miktarı dışında tüm üretim parametreleri aynıdır. Malzeme karakterizasyonu için çelik levhalar üzerinde üretilen filmler kullanılmış, korozyon deneyleri için aynı üretim şartları kullanılarak çelik çubuklar üzerinde film oluşumu gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.2’de elektrodepolama işleminde kullanılan su bazlı çözeltilerin içerikleri ile çözeltilerin ve bu çözeltilerden sentezlenen filmlerin adlandırması gösterilmiştir. Adlandırmada değişken parametre olan bakır molaritesi esas alınmıştır. Örneğin 0.01M $\text{Cu}_0.4\text{S}.5\text{H}_2\text{O}$ içeren çözelti Cu001 olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 4.2 Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC bazlı çözeltilerin içerikleri

Çözelti	$\text{Cu}_0.4\text{S}.5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (M)	TSC.2H ₂ O (M)	pH	Çözelti ve Film Adı
1	0.01	0.1	0.5	11	Cu001
2	0.06	0.1	0.5	11	Cu006
3	0.2	0.1	0.5	11	Cu02
*4	0.4	0.1	0.5	11	Cu04

* Bu çözeltide jel benzeri yapılar oluşmuştur.

Elektrodepolama işlemi aralıklı akım (pulse) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.3’te elektrodepolama parametreleri gösterilmiştir. Çubuk ve levha altlıklar için akım değerleri farklı olmakla birlikte yüzey alanları hesaba katıldığında aynı akım yoğunluğu değeri elde edilmektedir.

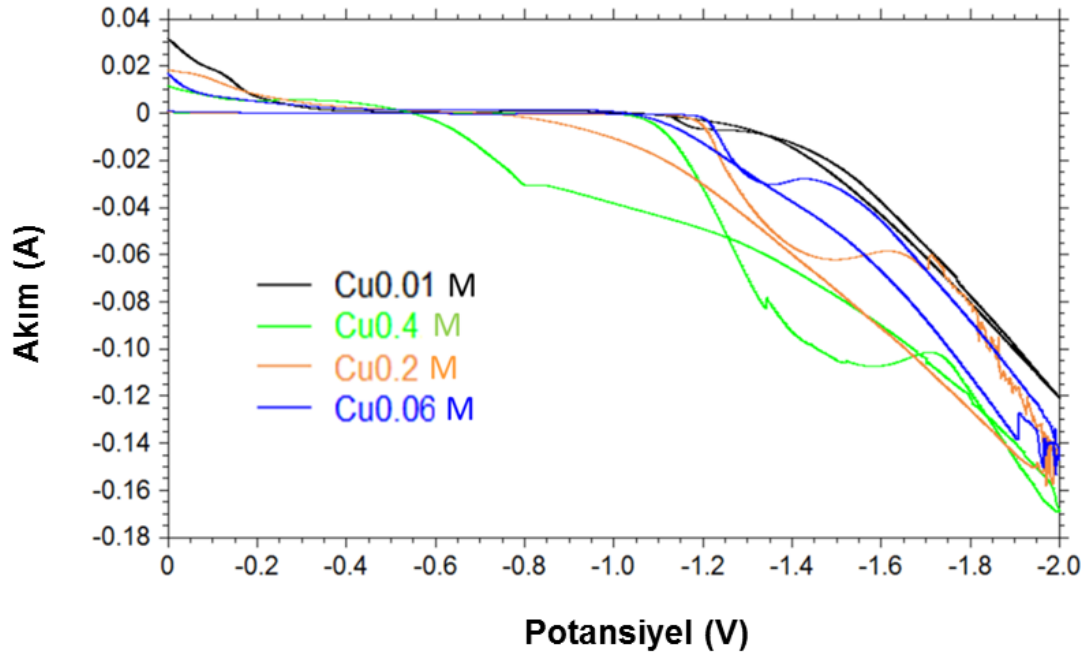
4.2.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

Şekil 4.5’te çözeltilere ait CV grafikleri verilmiştir. Grafiklerde iki basamaklı

Çizelge 4.3 Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC bazlı çözeltilerden film üretilmesi için kullanılan elektrodopolama parametreleri

Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altık Alanı (cm ²)	Katodik Akım (mA)	t _{on} (s)	t _{off} (s)	Çevrim Frekansı (Hertz)	Süre (min.)	Duty Cycle
30	0.3 (çubuk)	9	0.1	0.9	1	12	%10
	4 (levha)	120					

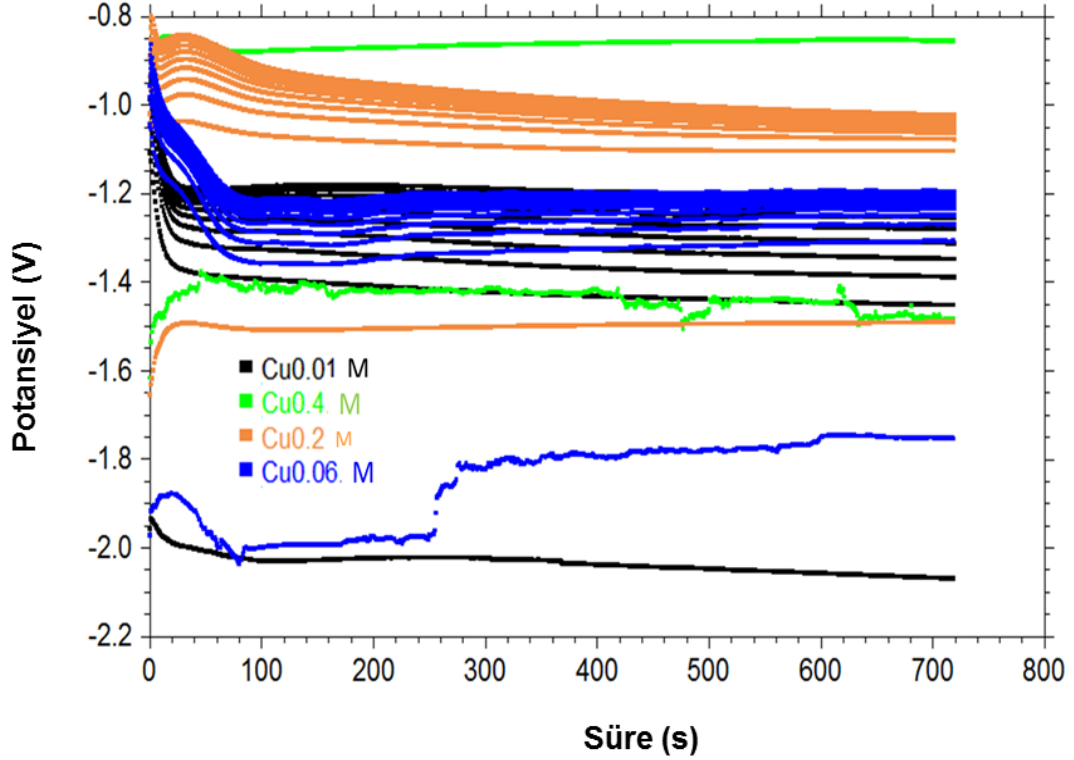
katodik akım artışı gözlenmektedir. Bu durum bakır ve çinko elementlerinin farklı indirgenme potansiyellerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. En erken depolama başlangıcının -1.05V değeri ile Cu04 numunesinde gözleendiği ve maksimum akım yoğunluğuna da yine bu numunede rastlandığı görülmektedir. Bu durum bakır iyonu ve toplam iyon miktarının fazlalığı ile açıklanabilir.



Şekil 4.5 Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC Bazlı çözeltilerin CV grafikleri

Şekil 4.6'da filmlerin elektrodopolama ile üretilmesi sırasında elde edilen voltaj-zaman grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Depolama işlemi katodik akım ve bekleme periyotlarından oluştuğu için bu iki basamak sırasında gözlenen potansiyel değerlerin birbirinden açıkça ayrıldığı gözlenmektedir. Cu02 ve Cu04 numuneleri için gözlenen

voltaj değerlerinin Cu001 ve Cu006 numunelerine kıyasla daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu durumun nedeni Cu02 ve Cu04 çözeltilerinde yük taşıyıcı olarak görev yapan bakır iyonu ve toplam iyon miktarının daha fazla olması nedeniyle aynı akım değerlerinin daha düşük voltajlarda elde edilebiliyor olmasıdır.

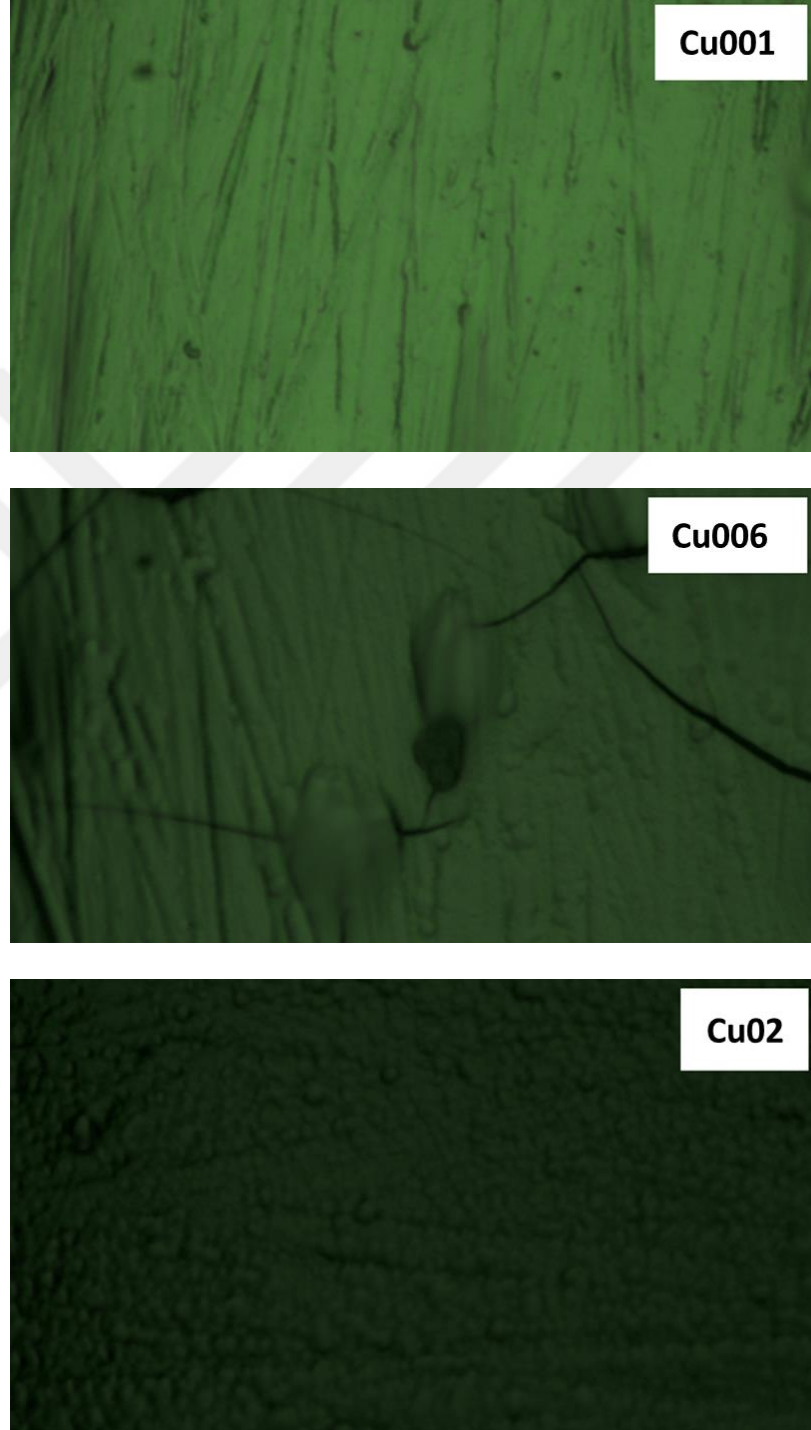


Şekil 4.6 Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC bazlı çözeltilerinden yapılan elektrodepolama süresince voltaj değişimi

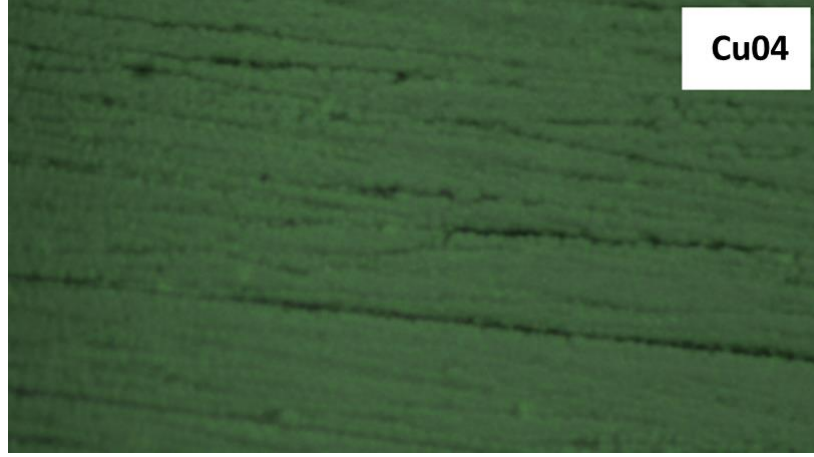
4.2.3 Malzeme Karakterizasyonu

Şekil 4.7'de numunelerden aynı büyütme altında alınan optik mikroskop fotoğrafları verilmiştir. Cu001 numunesinde nispeten düz bir yüzey görülmektedir. Yüzeydeki çizgilerin zımpara izi olduğu düşünülmektedir. Cu006 numunesinde yine düz bir yüzey yapısının yanı sıra bazı bölgelerde kümelenmeler görülmektedir. Voltaj-zaman grafiklerinden görülebileceği gibi, bu iki numunenin depolanması sırasında oluşan voltaj diğer iki numuneye göre daha yüksektir. Elektrodepolama işlemi sırasında itici kuvvet potansiyel fark olduğu için bu iki numunede çekirdeklenme hızınının yüksek olduğu, dolayısıyla daha fazla sayıda ve daha küçük tanelerin oluştuğu ve bu

nedenle yüzeylerinin diğer iki numuneye göre daha düz olduğu düşünülmektedir. Cu04 ve Cu02 numunelerinde taneler görülebilmektedir. Cu04 numunesinin Cu02 numunesine göre daha küçük kristaller içerdiği görülmektedir.



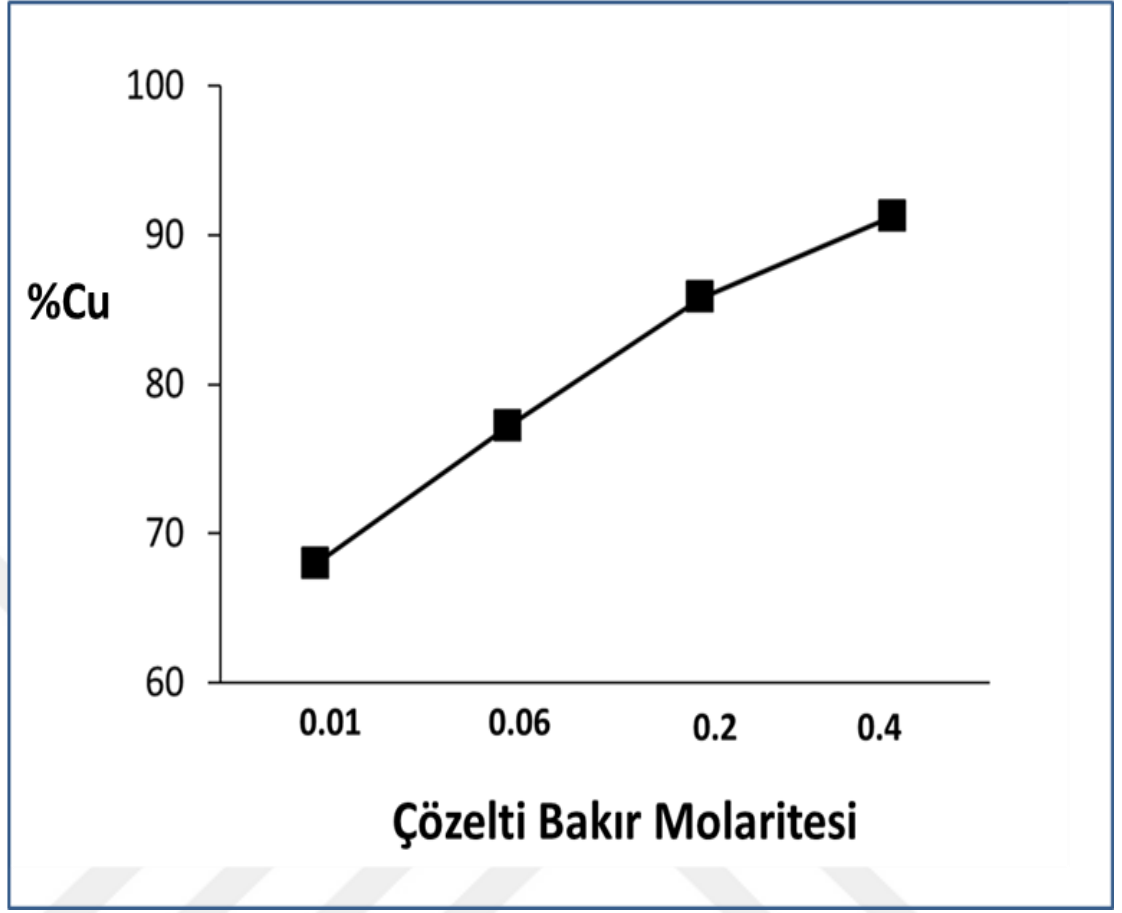
Şekil 4.7 Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC Bazlı Çözeltilerden elde edilen filmlere ait optik mikroskop görüntüleri



Şekil 4.7 (Devam) Farklı bakır konsantrasyonuna sahip TSC Bazlı Çözeltilerden elde edilen filmlere ait optik mikroskop görüntüleri

Elde edilen filmlerin yapısında bulunan bakır ve çinko elementlerinin yüzdeleri MP-AES yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Çözeltideki bakır iyonu içeriğine karşılık filmde elde edilen bakır miktarını gösteren grafik Şekil 4.8’de verilmiştir. Grafikte tüm şartlar altında filmde bakır miktarının çinkodan daha fazla olduğu görülmektedir. Cu001 ve Cu006 çözeltilerinde çinko iyonu miktarının daha fazla olmasına karşılık filmlerdeki bakır miktarının daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar depolama sırasında bakır iyonlarının çinko iyonlarına göre daha fazla depolandığını göstermektedir. Bu durum “anormal depolama” olarak adlandırılmaktadır. Tüm Seri göz önünde bulundurulduğunda çözeltideki bakır iyonu artışının filmde de artışla sonuçlandığı görülmektedir.

Üretilen filmlerin kristal yapıda olup olmadıkları XRD yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 4.9 da elde edilen filmlere ait XRD grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. C001 numunesinde kimyasal kompozisyonuna uygun olarak Cu_3Zn fazının varlığı tespit edilmiştir. Cu006 numunesinde bakıra ait sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum miktarı az olan çinkonun bakır kristal yapısı içinde yer aldığını düşündürmektedir. Cu02 numunesinde ise bakır ile beraber Cu_2O fazına ait yansımaların varlığı görülmektedir. Bu durum depolama sırasında ortamın oksitleyici etki gösterdiğine işaret etmektedir.

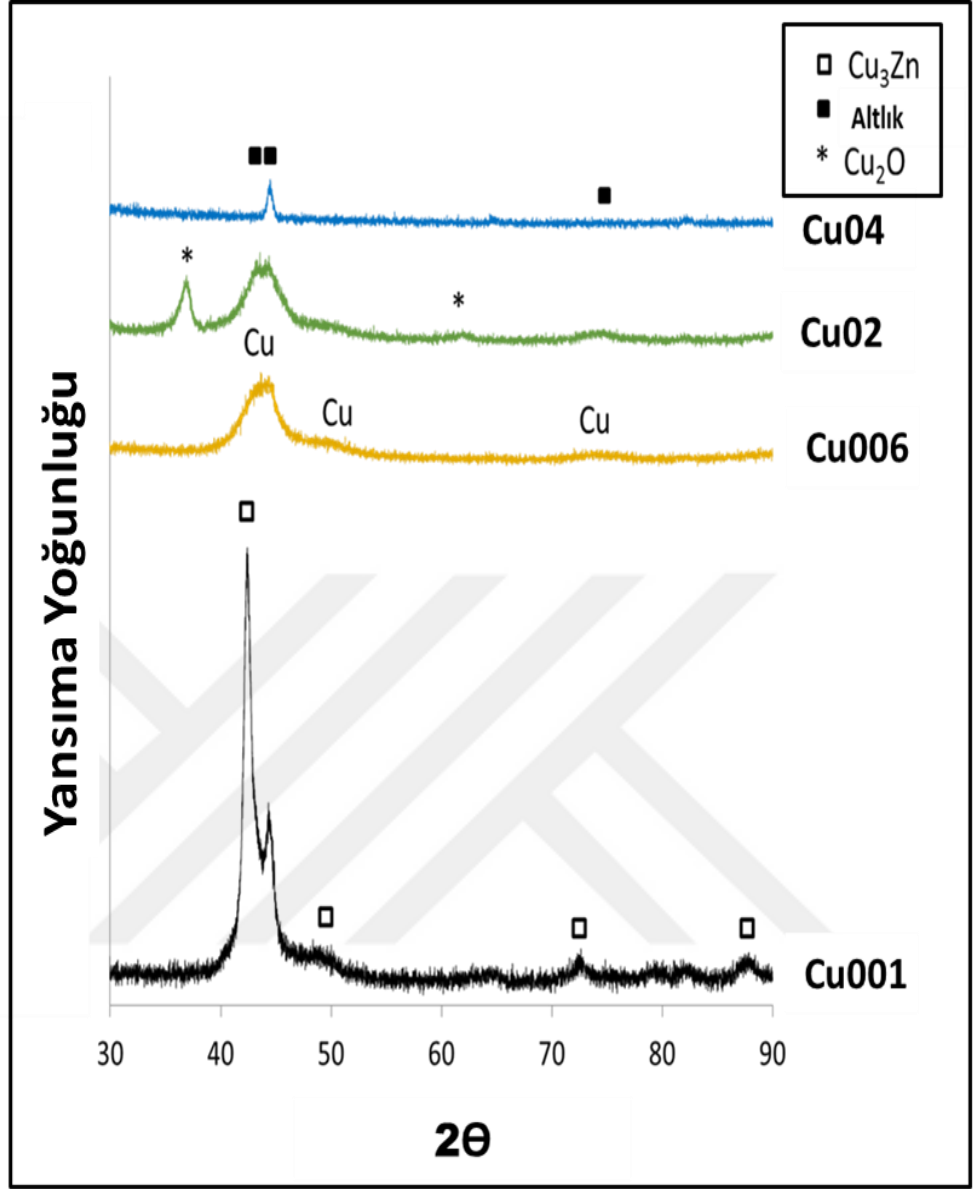


Şekil 4.8 TSC Bazlı çözeltilerdeki bakır iyonu içeriğine karşılık filmde elde edilen Cu oranı

4.2.4 Korozyon Özellikleri

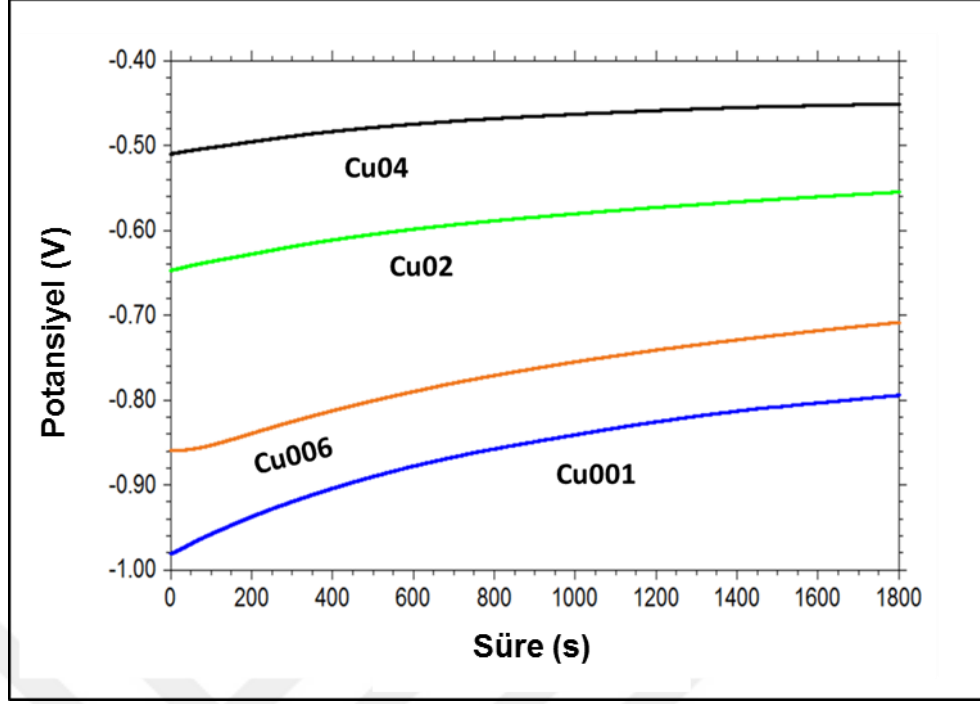
Korozyon deneyleri çelik çubuklar üzerinde üretilen filmlerin elektrokimyasal testlere tabi tutulması ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçların yorumlanmasında çelik levhalar üzerinde üretilen filmler ile çelik çubuklar üzerinde üretilenlerin aynı özelliklerde olduğu varsayılmıştır.

Şekil 4.10'da numunelerin korozyon çözeltisi içinde 30 dakika bekletilmesi sırasında oluşan açık devre potansiyeli-zaman grafiği verilmiştir. Grafiklerde filmlerin içeriğindeki bakır miktarı arttıkça numunenin daha yüksek bir açık devre potansiyeli sergilediği ve tüm numunelerin 30 dakikalık bekleme süresi sonrasında başlangıç



Şekil 4.9 Farklı miktarda bakır içeren TSC bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin XRD grafikleri

değerlerine kıyasla daha yüksek potansiyel sergilediği görülmektedir. Bakır içeriğinin artması ile daha yüksek potansiyel gözlenmesinin bakır elementinin çinkoya göre daha soy bir metal olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Böylece korozyona daha dayanıklı bir film elde edilmiştir. Tüm grafiklerin başlangıç değerinden daha yüksek değerlerde son bulması için çeşitli etkenlerin varlığı söz konusu olabilir.



Şekil 4.10 Farklı bakır konsantrasyonu içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri

Şekil 4.11'de numunelere ait Tafel grafikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Açık devre potansiyellerinde görülen korozyon direnci sıralamasının Tafel grafiklerinde de geçerli olduğu görülmektedir. Filmdeki bakır miktarı arttıkça korozyon potansiyeli daha yüksek değerlere çıkmakta diğer bir deyişle daha yüksek korozyon direnci gözlenmektedir.

Çizelge 4.4'te Tafel testleri sonucunda CH Instruments marka cihazın yazılımı kullanılarak hesaplanan korozyon parametreleri verilmiştir.

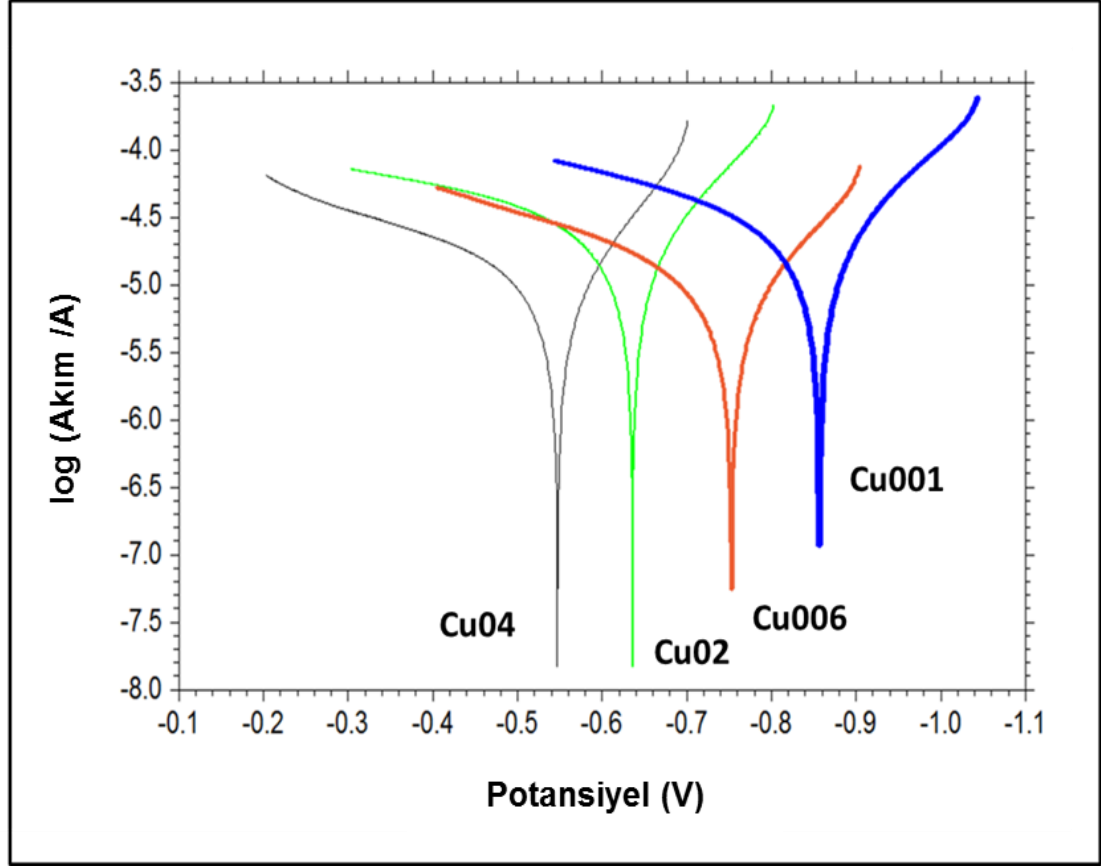
4.3 TSC Bazlı Çözeltilerde pH Değerinin Etkisi

4.3.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde diğer tüm parametreler aynı tutulmak kaydıyla yalnızca çözelti pH değeri değiştirilerek etkileri incelenmiştir.

TSC içeren su bazlı çözeltiler kullanılmıştır. Çizelge 4.5'te kullanılan çözeltiler ile birlikte çözelti ve filmlerin adlandırması gösterilmiştir. Numunelerin

adlandırılmasında tek değişken olan pH değeri baz alınmıştır. Örneğin pH = 5.5 değerine sahip çözelti ve bu çözeltiden elde edilen film PH5.5 olarak adlandırılmıştır.



şekil 4.11 Farklı bakır konsantrasyonu içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

Çizelge 4.4 Tafel test parametreleri

Numune	E_{korozyon} (V)	I_{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Cu001	-0.857	1.657e-5	6.737	4.042
Cu006	-0.753	7.12e-6	7.002	4.255
Cu02	-0.636	1.556e-5	7.248	3.875
Cu04	-0.547	8.288e-6	8.245	3.75

Çizelge 4.5 Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltiler ve isimlendirme

Çözelti	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	Tri Sodium Citrate. $2\text{H}_2\text{O}$ (M)	pH	Çözelti ve Film Adı
1	0.12	0.1	0.5	5.5	PH5.5
2	0.12	0.1	0.5	7	PH7
3	0.12	0.1	0.5	8.5	PH8.5
4	0.12	0.1	0.5	10	PH10
5	0.12	0.1	0.5	11.5	PH11.5

Elektrodepolama işlemi aralıklı akım (pulse) elektrodepolama tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.6’da sürece ait parametreler verilmiştir.

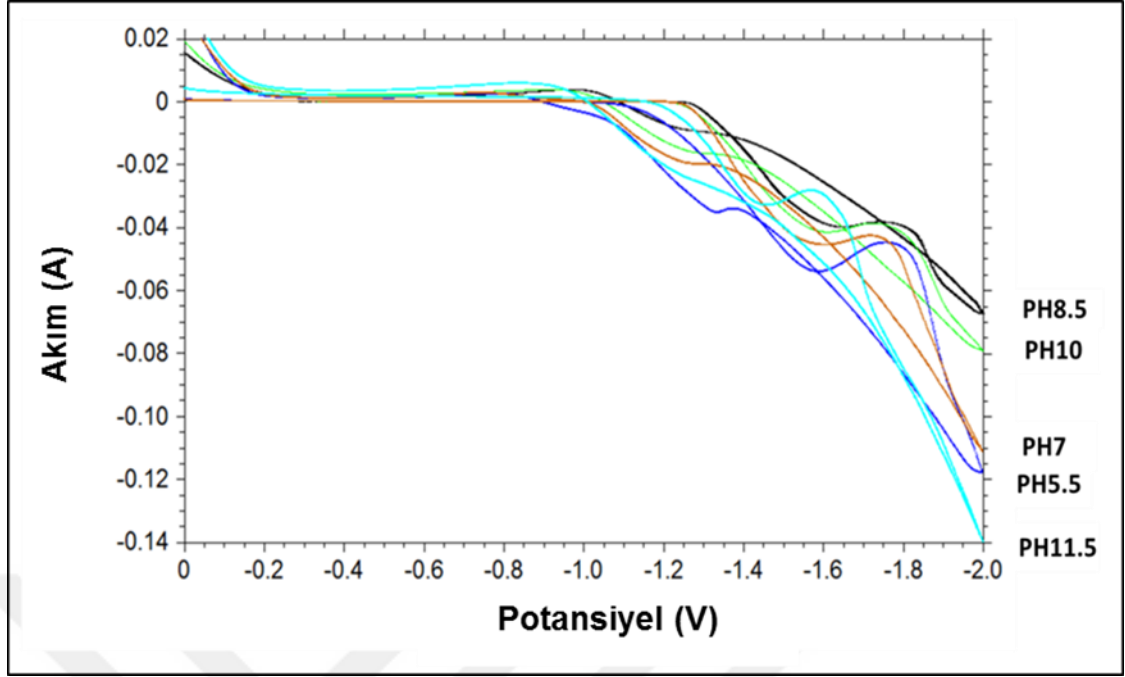
Çizelge 4.6 Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltiler için ortak elektrodepolama parametreleri

Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Altlık Alanı (cm^2)	Katodik Akım (mA)	t_{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm^2)	t_{off} (s)	Çevrim Frekansı (Hertz)	Süre (min.)	Duty Cycle
30	0.3 (çubuk)	9	0.1	0	0.9	1	20	% 10
	4 (alüminyum)	120						

4.3.2 Dönüşümlü Voltametri (CV)

CV deneyleri alüminyum altlıklar kılınılarak 0V ile -2V aralığında 20 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12’de elde edilen grafikler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafiklerde iki basamaklı katodik depolama bölgeleri görülmektedir. Bu durum

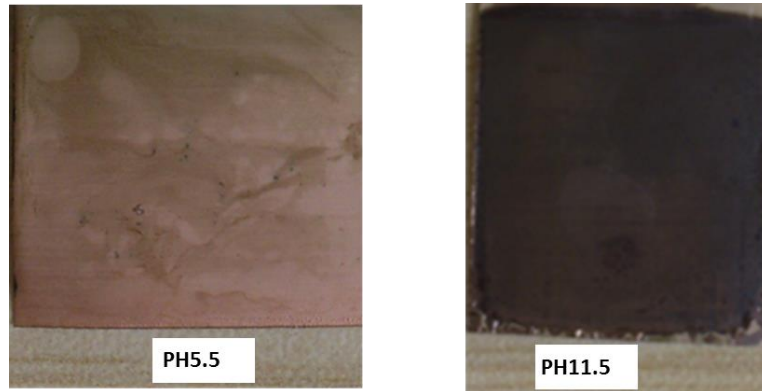
bakır ve çinko elementlerinin farklı indirgenme potansiyellerine bağlanabilir. CV grafiklerindeki şekil farklılıkları çözeltilerin farklı davranışları hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 4.12 Farklı pH değerlerine sahip TSC bazlı çözeltilere ait CV grafikleri

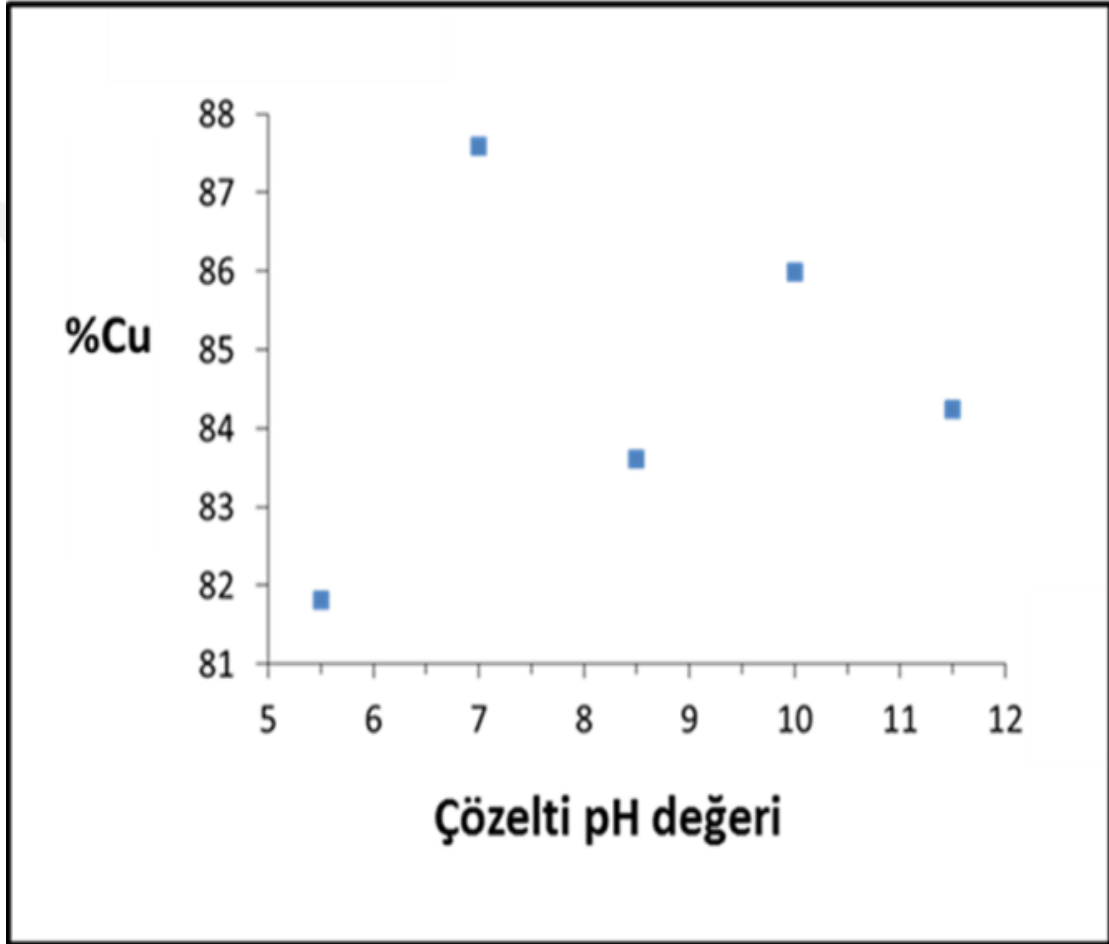
4.3.3 Malzeme Karakterizasyonu

Çözelti asitlik derecesi açısından iki uç değeri temsil eden PH5.5 ve PH11.5 numuneleri arasında belirgin bir renk farklılığı vardır. Bu iki filmin yüzey kalitesinin diğer filmlerden daha iyi olduğu görülmüştür. Şekil 4.13'te bu filmlerin fotoğrafları verilmiştir. Diğer filmlerde kabarma oluşmuştur. Bu durumun oluşan iç gerilmeler nedeniyle olduğu düşünülmektedir, bu ise sözkonusu numunelerin üretim şartları için depolama akım ve/veya süresinin idealden fazla olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 4.13 TSC çözeltileri kullanılarak alüminyum altlıklar üzerine depolanan P5.5 ve P11.5 filmlerinin fotoğrafları

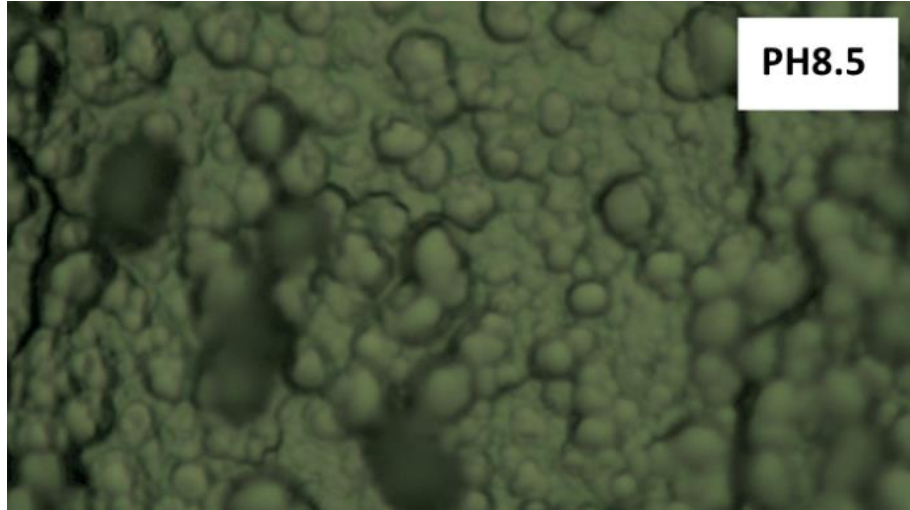
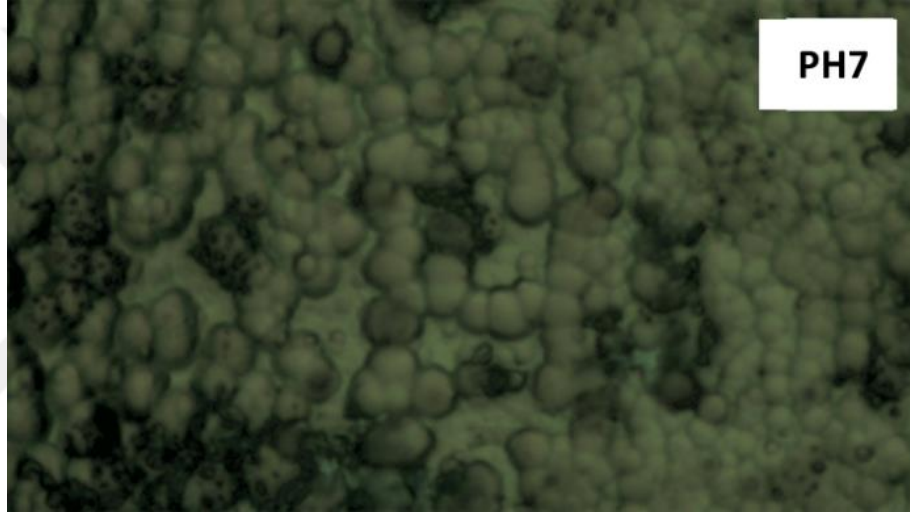
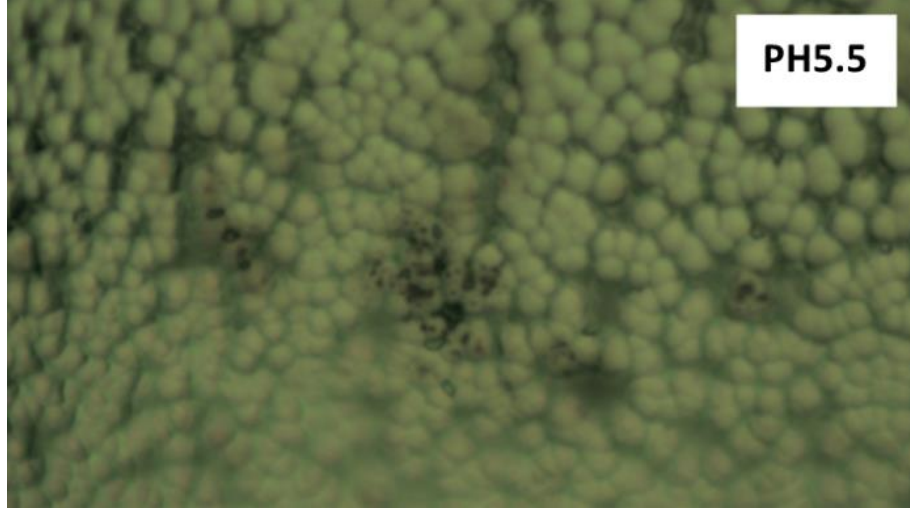
Şekil 4.14'te MP-AES yönteminden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan $Cu/(Cu+Zn)$ oranları verilmiştir. Tüm numunelerde bu oranının %80'den daha fazla olduğu görülmektedir. Çözeltide bulunan bakır iyonu miktarı göz önünde bulundurulduğunda elektrodopolama olayının “anormal depolama” sınıfına dahil olduğu, diğer bir deyişle elementlerden bir tanesinin çözeltideki oranından daha yüksek bir oranda film oluşumuna katıldığı anlaşılmaktadır.



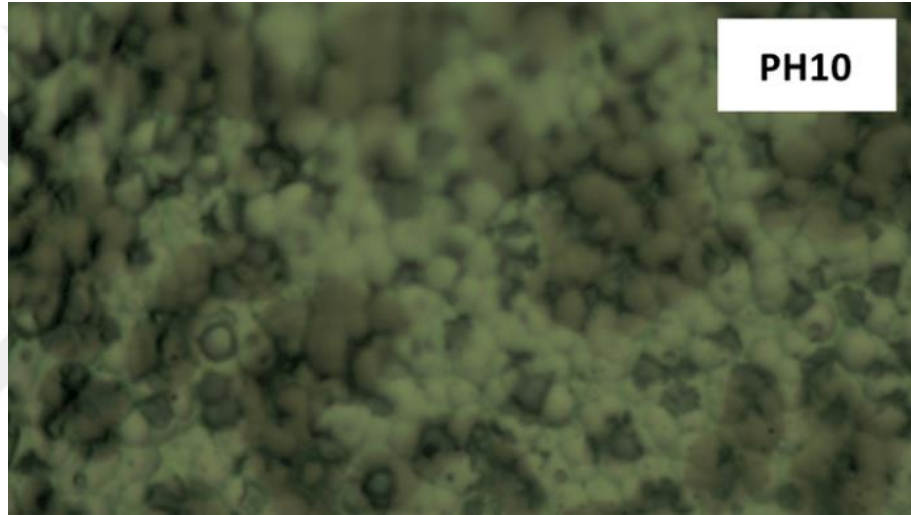
Şekil 4.14 Çözelti pH değerine bağlı olarak filmde elde edilen Cu oranı

Şekil 4.15'te filmlerin aynı büyütme altında optik mikroskop kullanılarak çekilmiş fotoğrafları yer almaktadır.

Filmlerin XRD incelemelerine ait sonuçlar şekil 4.16'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. PH5.5 ve PH7 numunelerinin grafiklerinde bakıra ait yansımalar görülmektedir.



Şekil 4.15 Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltilerden depolanan filmlerin aynı büyütme altında alınmış optik mikroskop görüntüleri

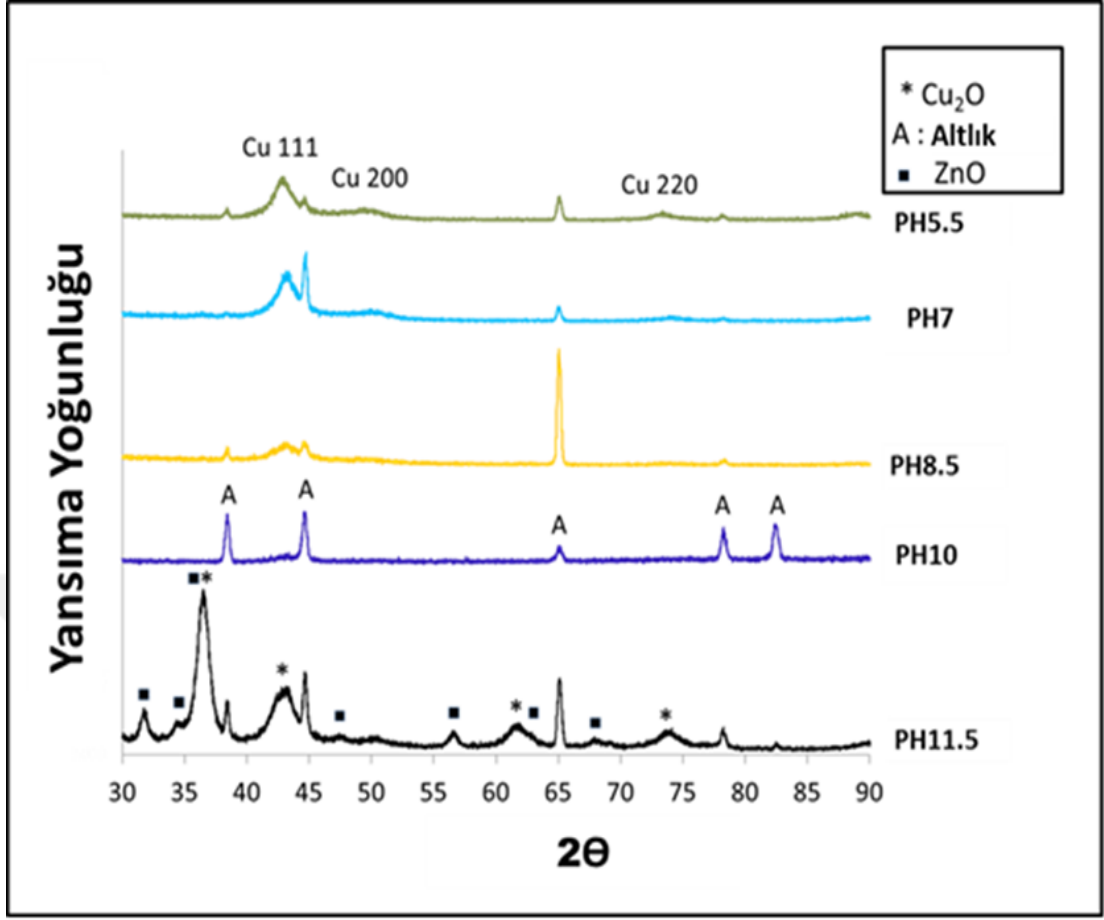


Şekil 4.15 (Devam) Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltilerden depolanan filmlerin aynı büyütme altında alınmış optik mikroskop görüntüleri

Bu durum yapıda oransal olarak az miktarda bulunan çinko atomlarının bakır kristal yapısı içinde yer aldığını ve yeni bir faz oluşumunun gerçekleşmediğini düşündürmektedir. PH11.5 numunesi oldukça farklı ve belirgin bir XRD sonucu sergilemiştir. Bu numunede metalik çinko ve bakır yerine bu elementlerin oksitlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. PH11.5 numunesinin üretim şartlarının oksitleyici özellik gösterdiği anlaşılmaktadır.

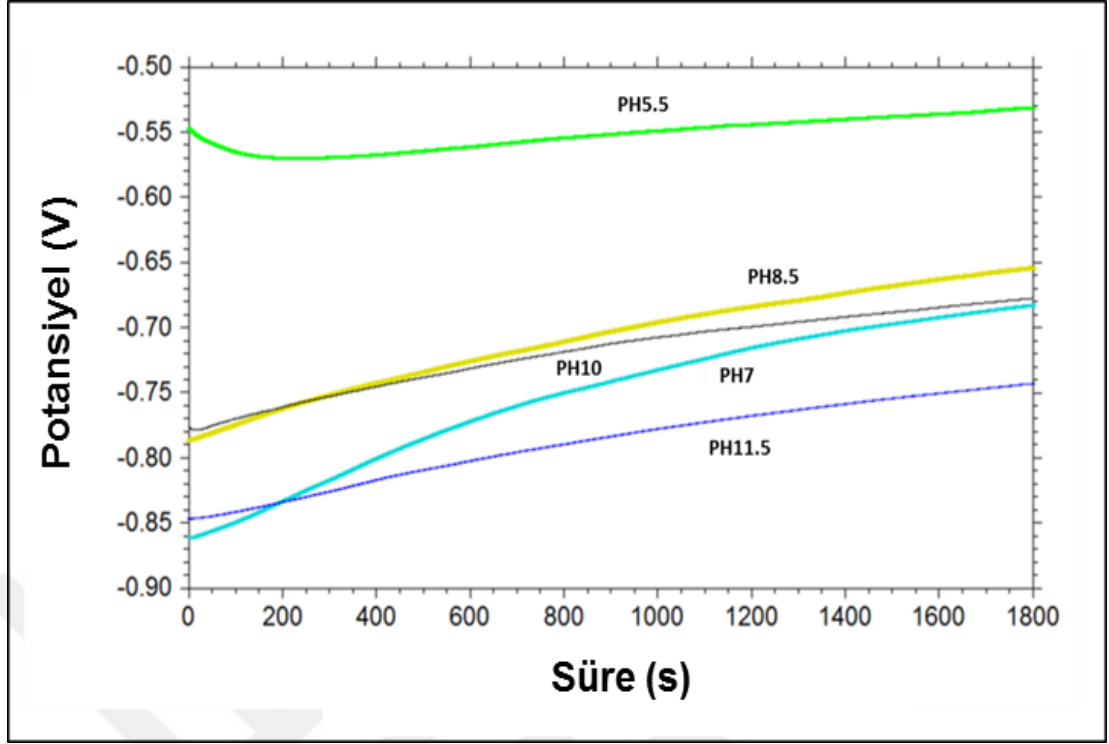
4.3.4 Korozyon Deneyleri

Şekil 4.17’de kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri

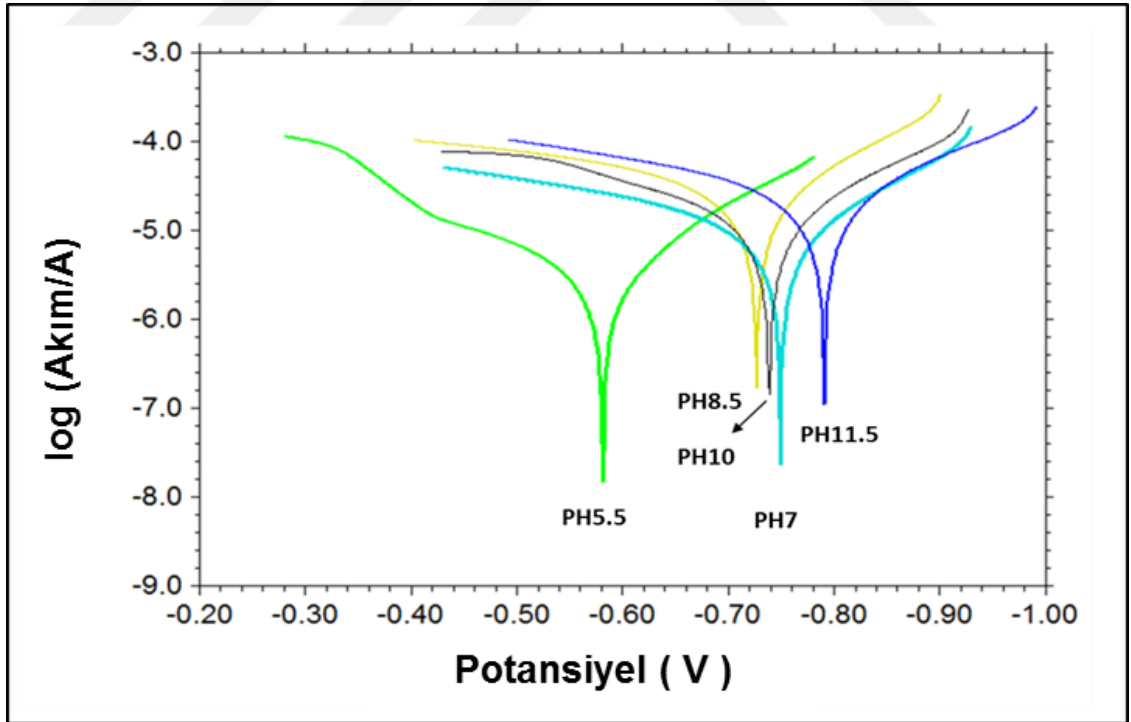


Şekil 4.16 Farklı pH değerine sahip TSC bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait XRD grafikleri

verilmiştir. Numuneler 30 dakika süreyle açık devre deneyine tabi tutulmuşlardır. Korozyon testleri ağırlıkça %3.5 NaCl içeren su çözeltisinde yapılmıştır. Şekil 4.18’de ise aynı numunelere ait Tafel grafikleri verilmiştir. PH5.5 numunesi en düşük bakır içeriğine sahip olmasına karşın en yüksek korozyon direncini gösteren numune olmuştur. Bu durumun oluşan filmin morfolojik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün az olması aktif alanı azaltacağı için ve filmin kompakt yapıda olması korozif ortama engel oluşturacağı için korozyon olayının daha zor oluştuğu düşünülmektedir. 30 dakikalık bekleme süresi sonunda oluşan açık devre potansiyellerine bakıldığında PH11.5 numunesinin korozyon direncinin en düşük olacağı tahmin edilebilir ve Tafel testleri bu sonucu doğrulamaktadır. Geri kalan 3 numune benzer kimyasal kompozisyonlara sahip oldukları gibi, korozyon potansiyelleri de birbirine yakındır. Tafel deneylerine ait parametreler Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.17 Farklı pH değerlerindeki TSC bazlı çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri



Şekil 4.18 Farklı pH değerlerindeki TSC bazlı çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

Çizelge 4.7 Farklı pH değerlerindeki TSC bazlı çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal veriler

Numune	$E_{\text{corrosion}}$ (V)	$I_{\text{corrosion}}$ (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğrisi
PH5.5	-0.581	2.975e-6	8.318	4.714
PH7	-0.749	8.562e-6	6.959	4.067
PH8.5	-0.727	2.255e-5	6.888	3.916
PH10	-0.739	1.344e-5	6.483	4.186
PH11.5	-0.791	2.088e-5	5.994	4.041

4.4 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Akım Yoğunluğu Etkisi (pH= 8)

4.4.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde su bazlı çözeltilerde aralıklı akım yoğunluğunun etkileri incelenmiştir. Çizelge 4.8’de kullanılan çözeltilere ait bilgiler verilmiştir. Numunelerin üretildiği çözeltiler aynı içerikte olup tek değişken aralıklı akım yönteminde uygulanan akımın yoğunluğudur.

Akım yoğunluğu değerleri 5 mA/cm² ile 40 mA/cm² arasında değişmektedir. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Numune üretimi için kullanılan çözeltiler ve numune-film adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Farklı akım yoğunluğu ile üretilen numunelerin adlandırılması (pH=8)

Çözelti ve Numune	$\text{Cu}_0.4\text{S}_0.5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M)	KH_2PO_4 (M)	pH	Depolama Akımı (mA/cm ²)	Çözelti ve Film Adı
1	0.01	0.1	0.7	0.07	8	5	A5
2	0.01	0.1	0.7	0.07	8	10	A10
3	0.01	0.1	0.7	0.07	8	20	A20
4	0.01	0.1	0.7	0.07	8	30	A30
5	0.01	0.1	0.7	0.07	8	40	A40

Çizelge 4.9’da numune üretimi için kullanılan aralıklı akım parametreleri verilmiştir.

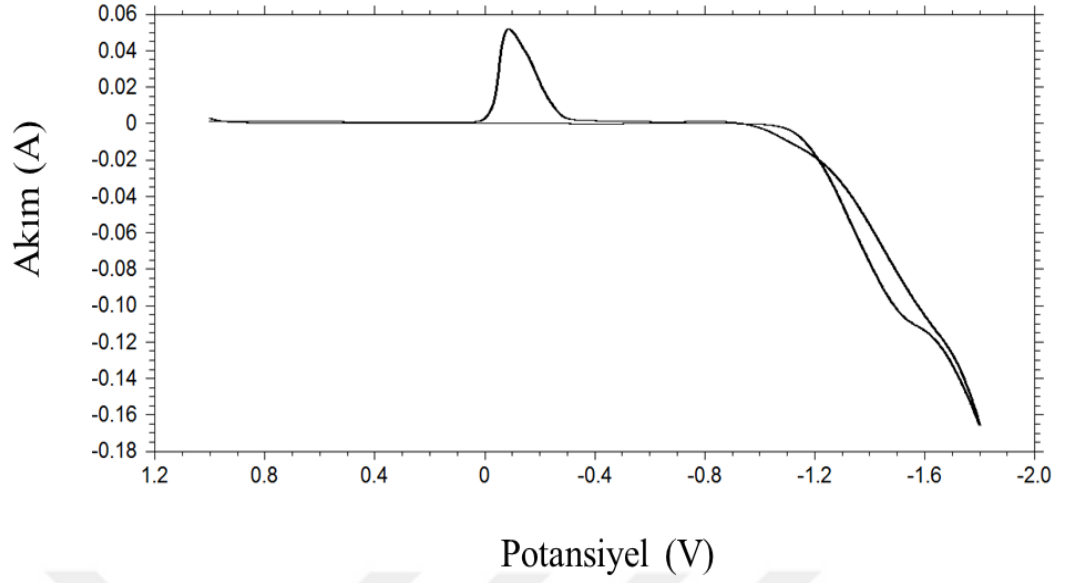
Çizelge 4.9 Farklı akım yoğunlukları ile numune üretimi için kullanılan aralıklı akım parametreleri (pH=8)

Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altlık Alanı (cm ²)	t _{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm ²)	t _{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
5 ile 40 arasında	0.3 (çubuk) 4 (levha)	0.8	0	0.2	1	20	% 80

4.4.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

Şekil 4.19’da kullanılan çözeltiye ait dönüşümlü voltametri (CV) grafiği verilmiştir. CV deneyi 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Grafikte katodik tarama sırasında 2 basamaklı bir akım artışı olduğu gözlenmektedir. Bu durumun bakır ve çinko elementlerinin indirgenme potansiyellerinin farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Anodik yönde yapılan taramada -0.4V ile 0V aralığında tek bir yükselti görülmektedir. Bu yükselti katodik tarama sırasında depolanan atomların altlıktan ayrılması ile ilgilidir. Bu durum oluşan filmin tek bir basamakta çözüldüğünü göstermektedir. Uygulanan maksimum potansiyel olan -1.8V değerine karşılık yaklaşık 170 mA değerinde akım oluştuğu görülmektedir. CV grafiklerinde yer alan bilgilerden faydalanarak uygulanacak akıma karşılık depolamanın yaklaşık olarak hangi potansiyelde gerçekleşeceği tahmin edilebilmektedir.

Numunelere uygulanan aralıklı akım sabit bir değerde tutulduğunda yazılım tarafından uygulanan potansiyel akım değerini sabit tutmak üzere değişiklik göstermektedir. Depolama sırasında yeni yüzey oluşumu gerçekleştiği için ve çözelti özelliklerinde değişiklikler meydana geldiği için uygulanan potansiyelin bu şartlara uygun olarak belirlenmesi gerekmektedir. Şekil 4.20’de çelik çubuklar üzerine depolanan numuneler için zamana bağlı olarak voltaj değişimi gösterilmektedir. Tüm grafiklerde voltajda önce ani bir artış gözlenmekte belli bir süre sonunda ise yataya yakın bir şekil görülmektedir.

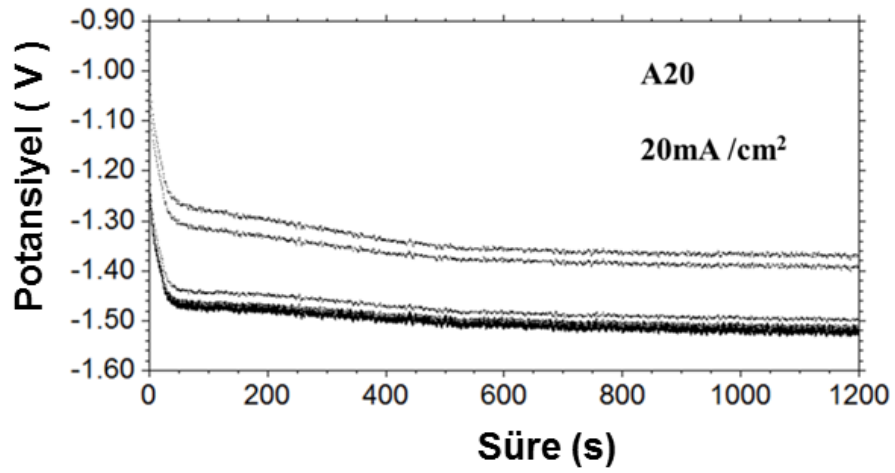
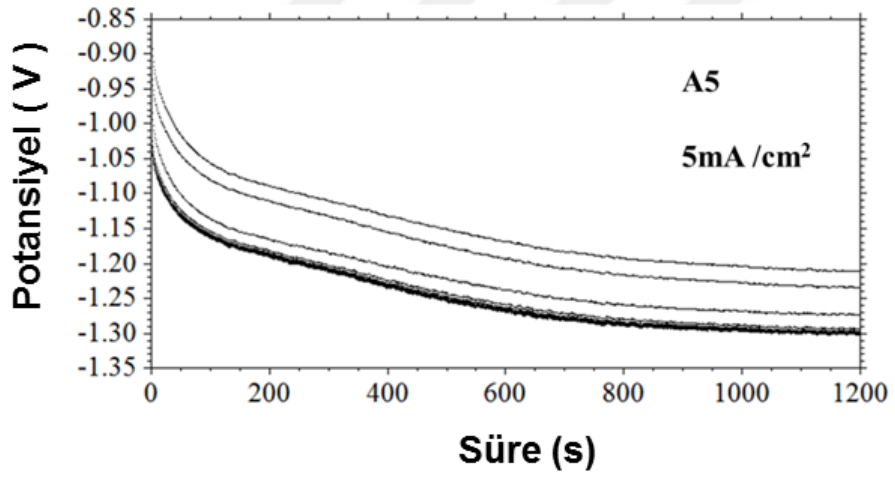
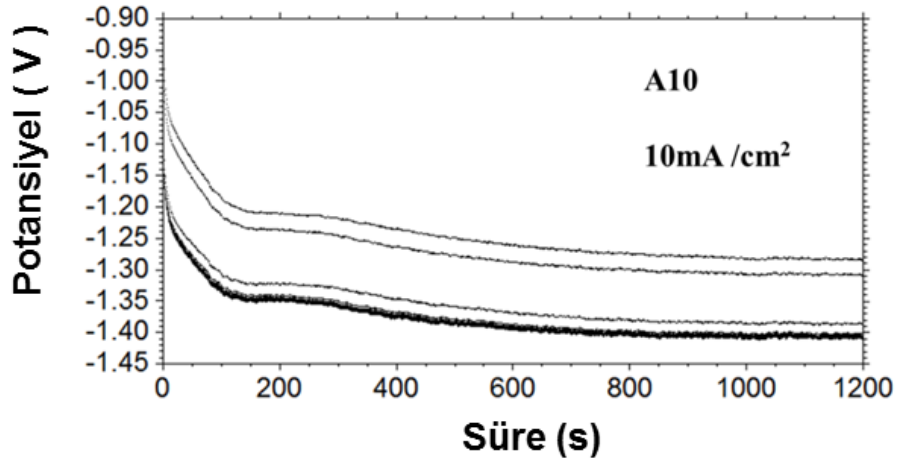


Şekil 4.19 Farklı akım yoğunlukları ile elektrodepolama yapılmasında kullanılan çözeltiye ait CV grafiği (pH=8)

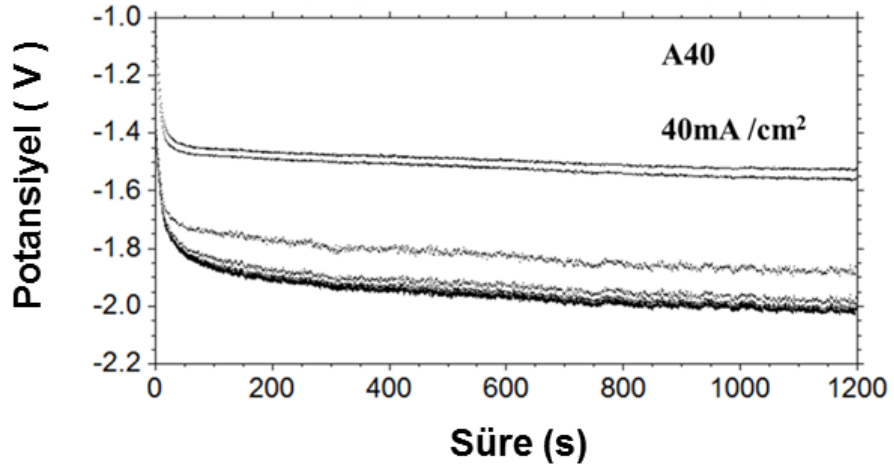
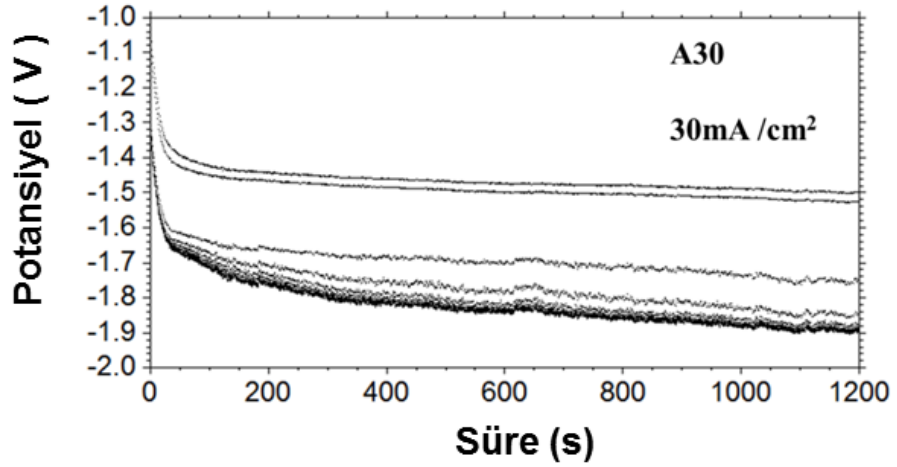
Bu durum başlangıçta altlık yüzeyi üzerinde oluşan tabakanın daha sonra oluşan tabaka ile farklı özelliklerde olabileceğini gösteriyor olabileceği gibi çözelti özelliklerinin depolama süresince değişmesinin bir sonucu da olabilir.

4.4.3 Malzeme Karakterizasyonu

Malzeme karakterizasyonu çelik levhalar üzerinde sentezlenen filmler kullanılarak yapılmıştır. Çelik levha üzerinde üretilen filmlerin element bileşimleri EDS yöntemi ile belirlenmiştir. EDS sonuçlarının değerlendirilmesinde yalnızca bakır ve çinko oranları dikkate alınmıştır, varsa diğer elementler dikkate alınmamıştır. Cu yüzdesinin (Cu + Zn) yüzdesine bölünmesi ile Şekil 4.21’de verilen grafik elde edilmiştir. Grafik incelendiğinde akım yoğunluğu arttıkça çinko oranının artış gösterdiği gözlenmektedir. Tüm filmlerdeki bakır/çinko oranı çözeltilerdekinin üstündedir. Bu durum bir anormal depolama sürecinin varlığını göstermektedir.



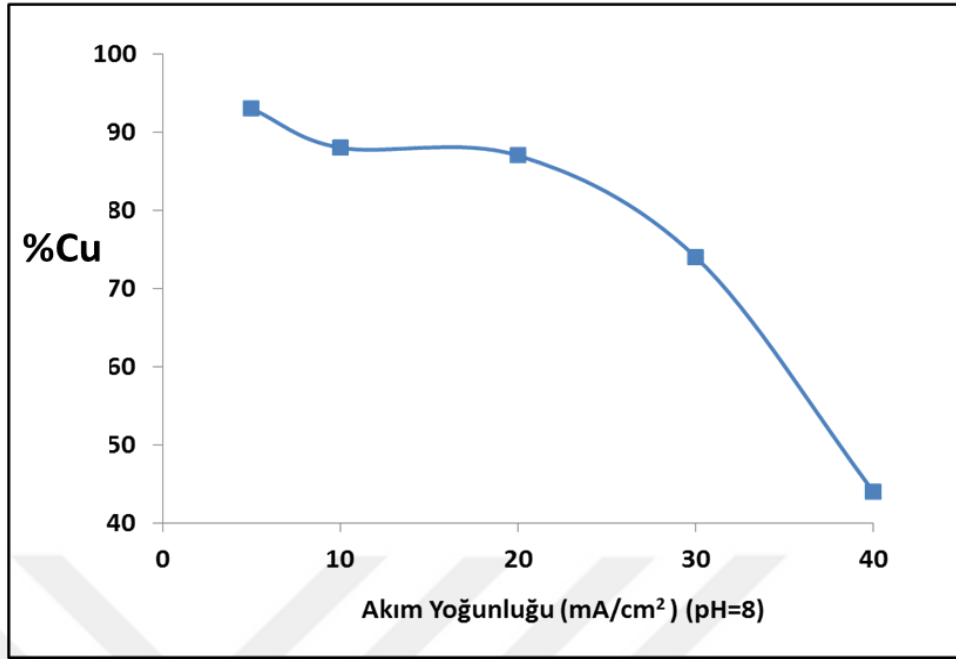
Şekil 4.20 Çelik çubuklar üzerine elektrodepolama sırasında zamana bağlı olarak voltaj değişimi (pH=8)



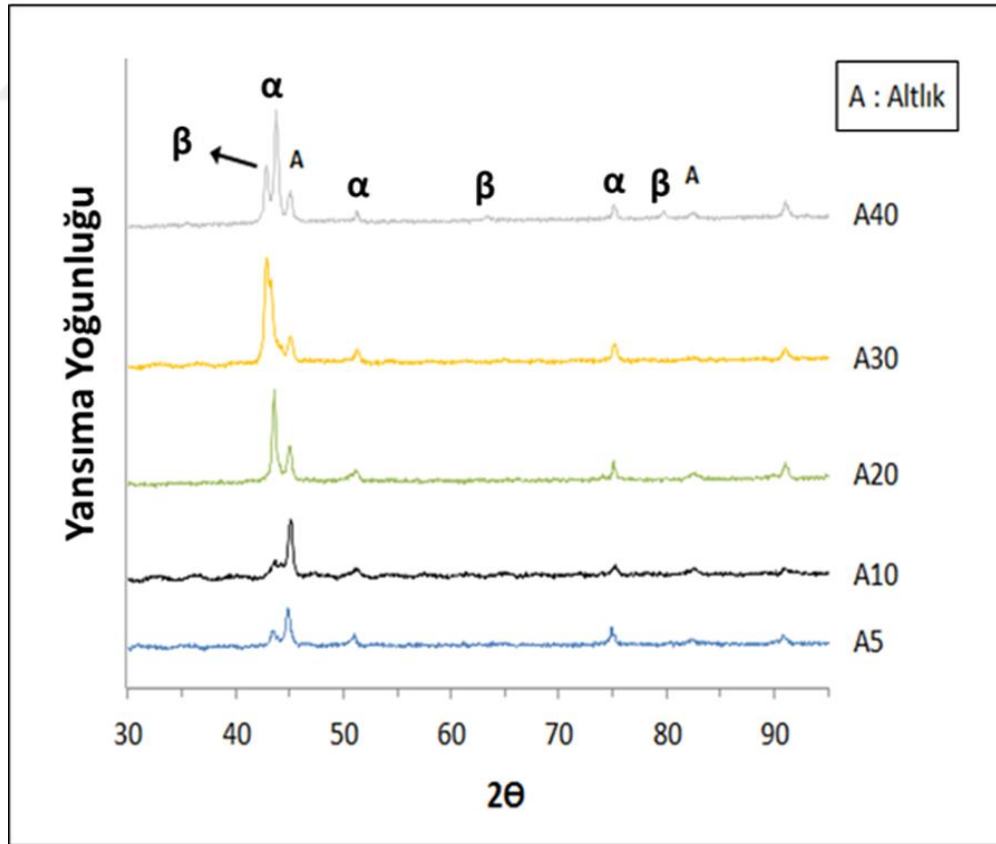
Şekil 4.20 (Devam) Çelik çubuklar üzerine elektrodepolama sırasında zamana bağlı olarak voltaj değişimi (pH=8)

Akım yoğunluğunun element oranlarının kontrol edilmesinde etkin bir yöntem olduğu görülmektedir. 5 mA/cm^2 ile 40 mA/cm^2 aralığında akım yoğunluğunun değiştirilmesi ile $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ oranı % 93 ile % 43 arasında olan filmlerin üretilebileceği görülmektedir.

Şekil 4.22’de numunelere ait XRD grafikleri verilmiştir. Filmlerde bulunan Cu ve Zn miktarları dikkate alınarak kırınım desenleri incelendiğinde, Cu-Zn faz grafiği ile uyumlu olacak şekilde düşük Zn içeriğine sahip numunelerde yalnızca alfa fazına ait yansımaların olduğu görülmektedir. Bu numuneler α pirinç alaşımı olarak adlandırılmaktadır. Çinko oranının artması ile birlikte A30 ve A40 numunelerinde alfa fazı ile birlikte beta fazına ait yansımaların da bulunduğu görülmektedir. Bu numuneler ise $(\alpha + \beta)$ pirinç alaşımı adını almaktadır.

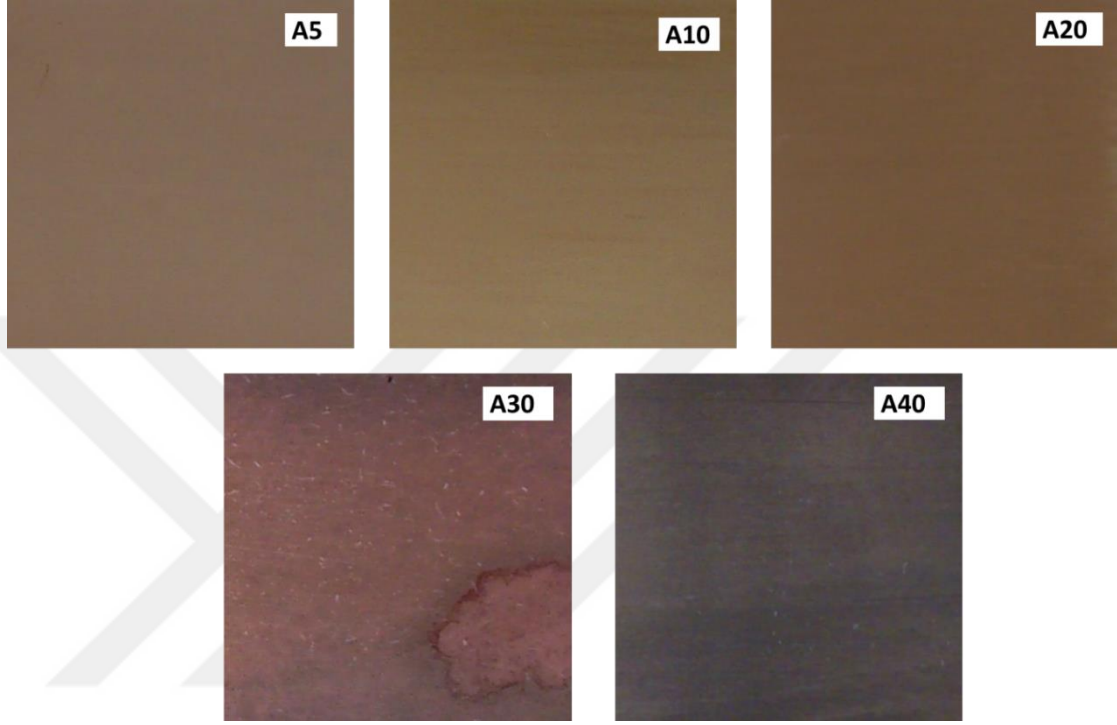


Şekil 4.21 Akım yoğunluğuna bağlı olarak filmlerde elde edilen Cu/(Cu+Zn) oranı (pH=8)



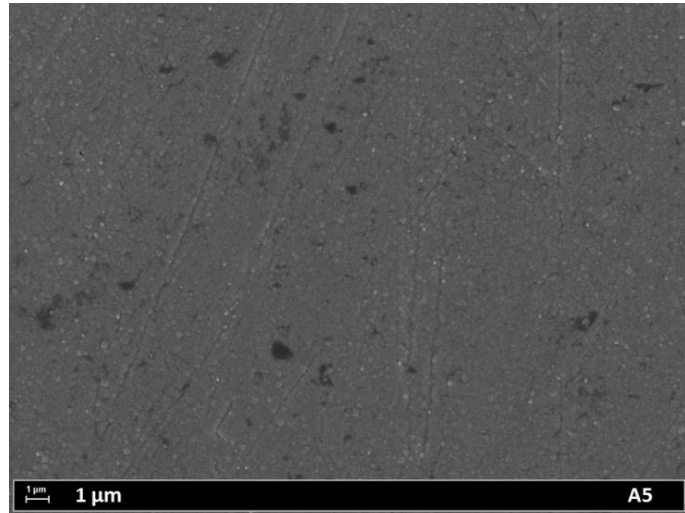
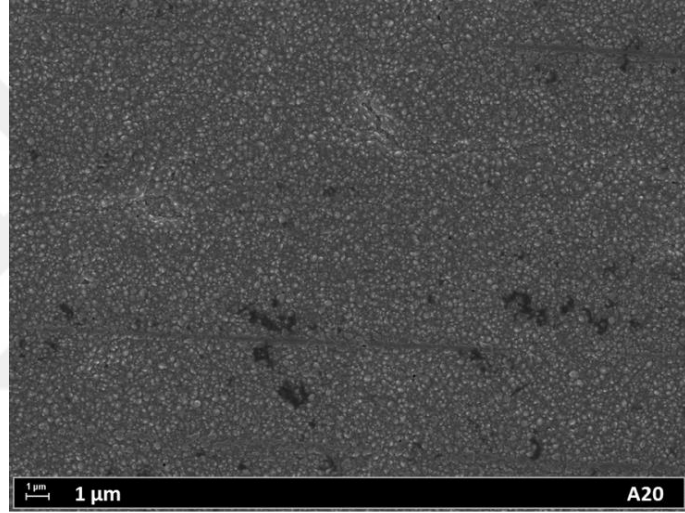
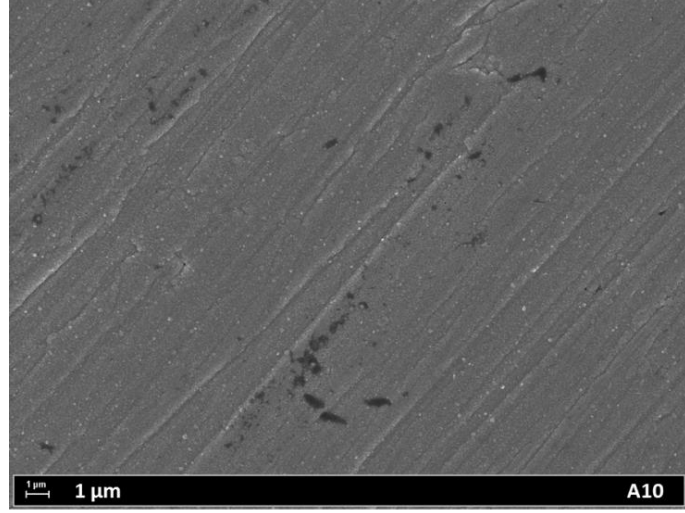
Şekil 4.22 Akım yoğunluğuna bağlı olarak filmlerde faz oluşumu (pH=8)

Şekil 4.23' te üretilen filmlerin fotoğrafları verilmiştir. Elektrodepolama akım yoğunluğu değişiminin üretilen filmlerin renklerinde değişikliğe neden olduğu görülmektedir. En yüksek akım yoğunluğunda üretilen numune yüksek çinko içeriği nedeniyle gri renge yakındır.

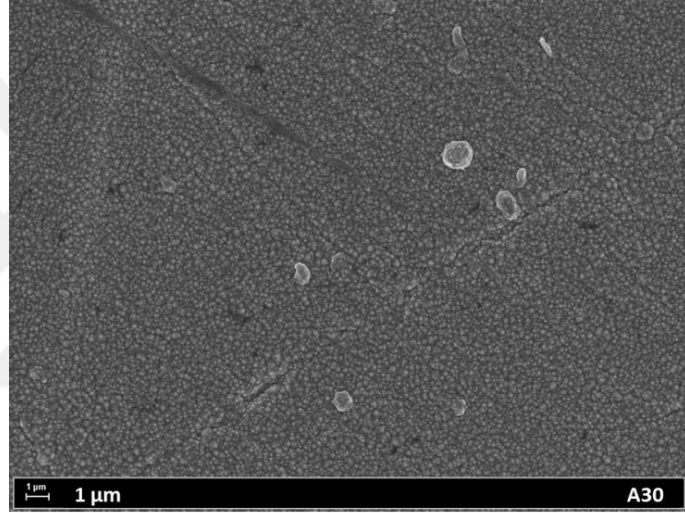
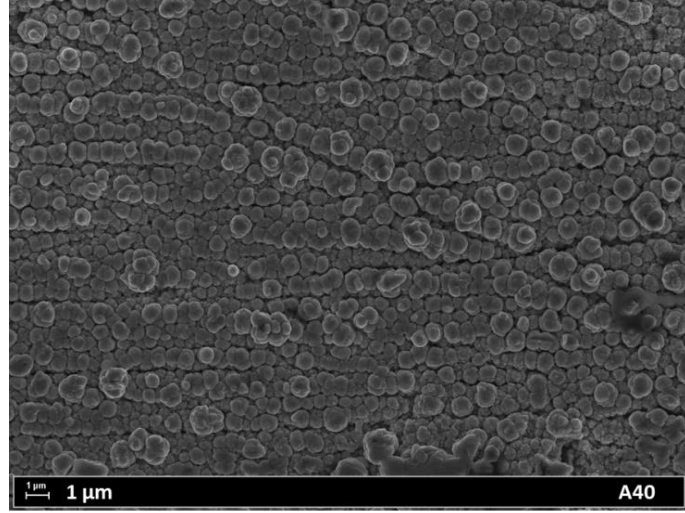


Şekil 4.23 Farklı akım yoğunluğunda üretilen filmlerin görünüşleri (pH=8)

Şekil 4.24'te numunelere ait 10,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları verilmiştir. Fotoğraflarda numune yüzeylerinin sürekli ve homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğunun artması ile birlikte kristal boyutunda ve yüzey pürüzlülüğünde bir artış eğiliminin olduğu görülmektedir. Özellikle 40 mA/cm² akım yoğunluğunda depolanmış olan numunede kristal boyutunun mikrometre ile ifade edilebilecek düzeylerde olduğu görülmektedir. Bu durum düşük akım yoğunluğu değerlerinde daha yavaş olan iyon akımının çok sayıda çekirdeklenme sitesinin oluşumuna imkan tanıdığını, yüksek akım değerlerinde ise hızlı depolama nedeniyle daha az sayıda çekirdek oluştuğunu ve yeni depolanan atomların bu çekirdekler üzerinde birikerek daha büyük tanelerin oluşmamasına neden olduğunu göstermektedir.

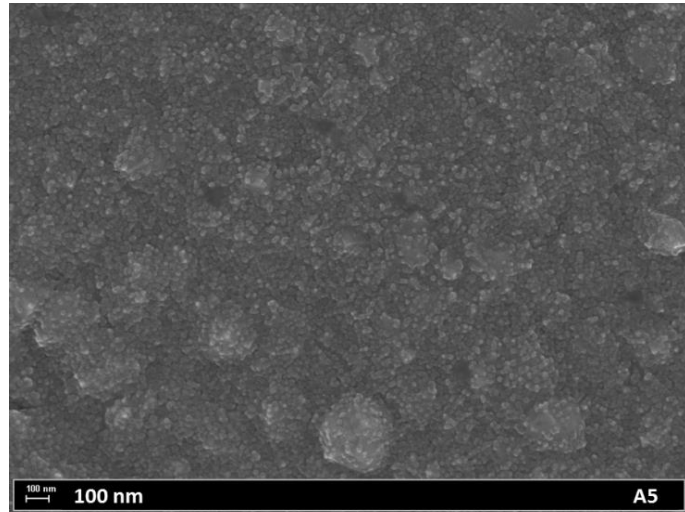
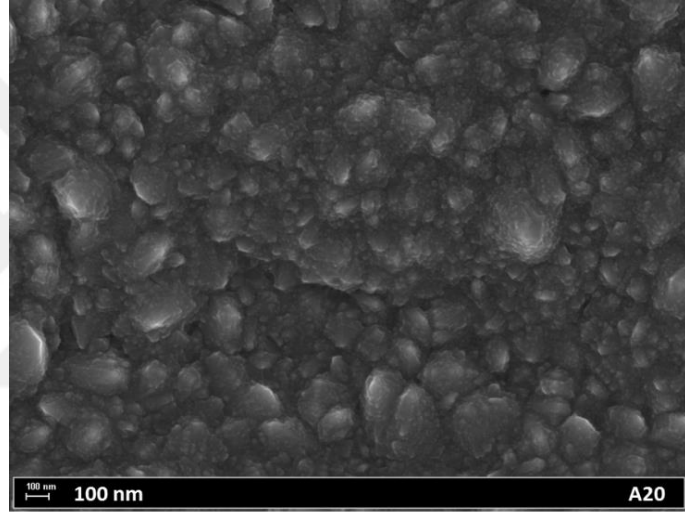
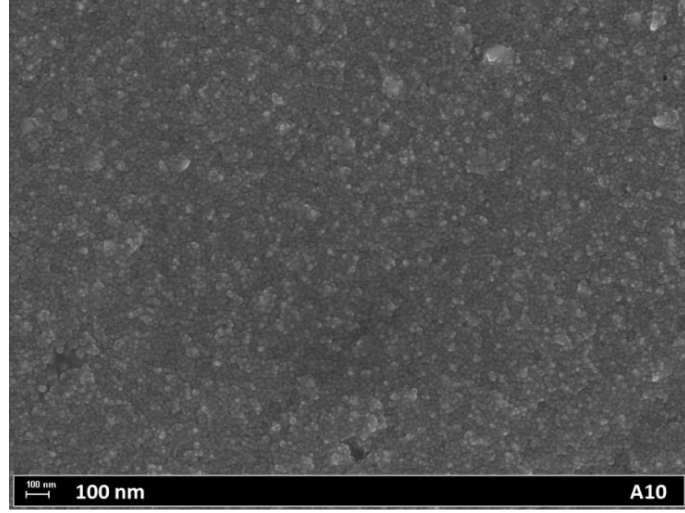


Şekil 4.24 Farklı akım yoğunluğunda üretilen numunelerin 10,000X büyütme SEM görüntüleri (pH=8)

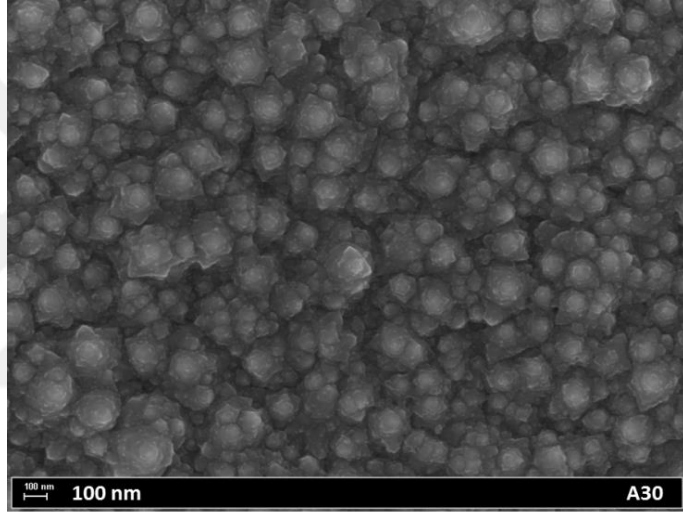
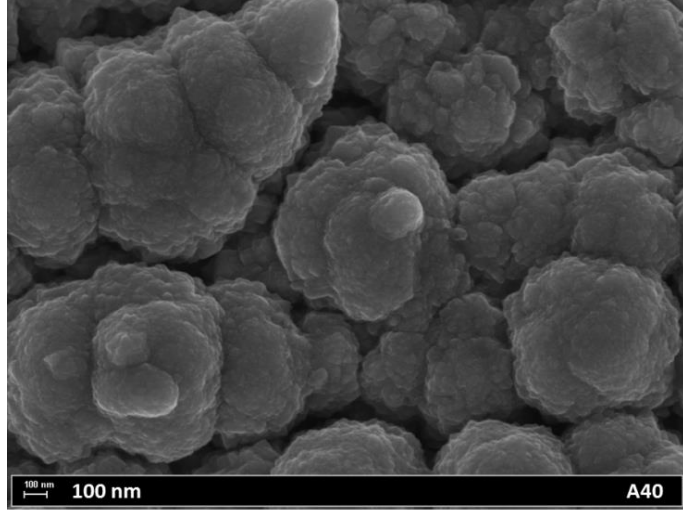


Şekil 4.24 (Devam) Farklı akım yoğunluğunda üretilen numunelerin 10,000X büyütme SEM görüntüleri (pH=8)

Şekil 4.25'te ise aynı numunelerin 100,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları verilmiştir. A5 ve A10 numunelerinde oldukça homojen olan tanelerin nano ölçekli ve oldukça küçük olduğu, A30 ve A40 numunelerinde ise daha büyük kristaller oluştuğu ve kristal kümeleri arasında boşluklar bulunduğu gözlenmektedir. Bu numunelerde yüksek depolama hızı daha büyük kristalli ve daha pürüzlü yüzey oluşumuna neden olmuştur. Kristallerin şekli ve büyüklüğü pek çok malzeme özelliği üzerinde belirleyici özelliğe sahiptir.



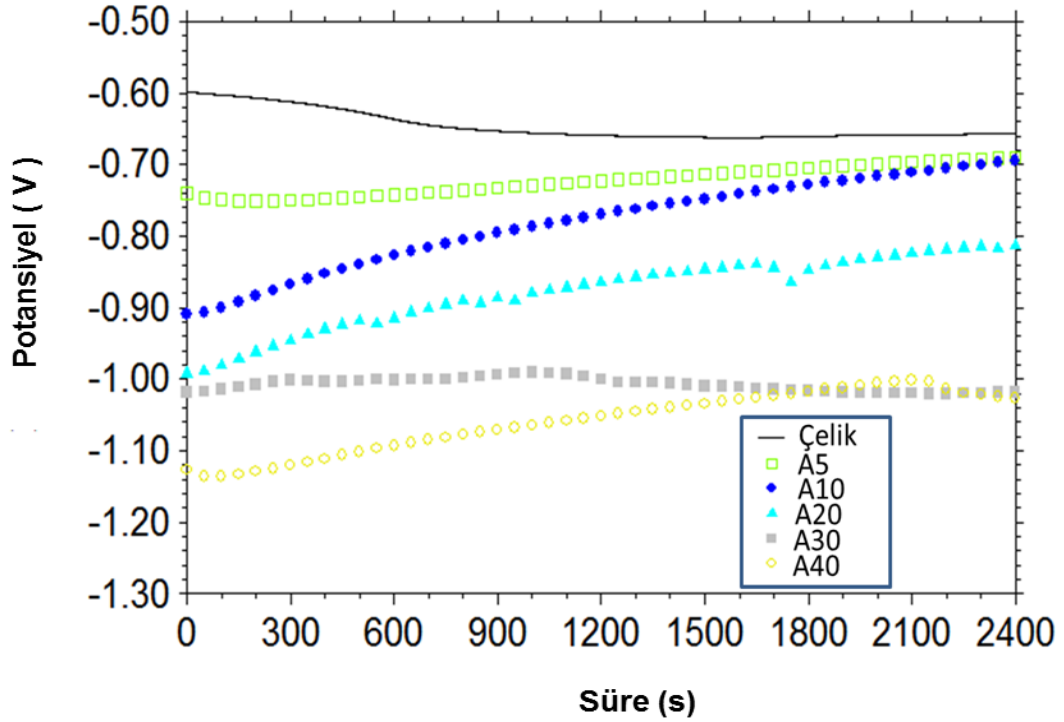
Şekil 4.25 Farklı akım yoğunluğunda üretilen numunelerin 100,000X büyütme SEM görüntüleri (pH=8)



Şekil 4.25 (Devam) Farklı akım yoğunluğunda üretilen numunelerin 100,000X büyütme SEM görüntüleri (pH=8)

4.4.4 Korozyon Testleri

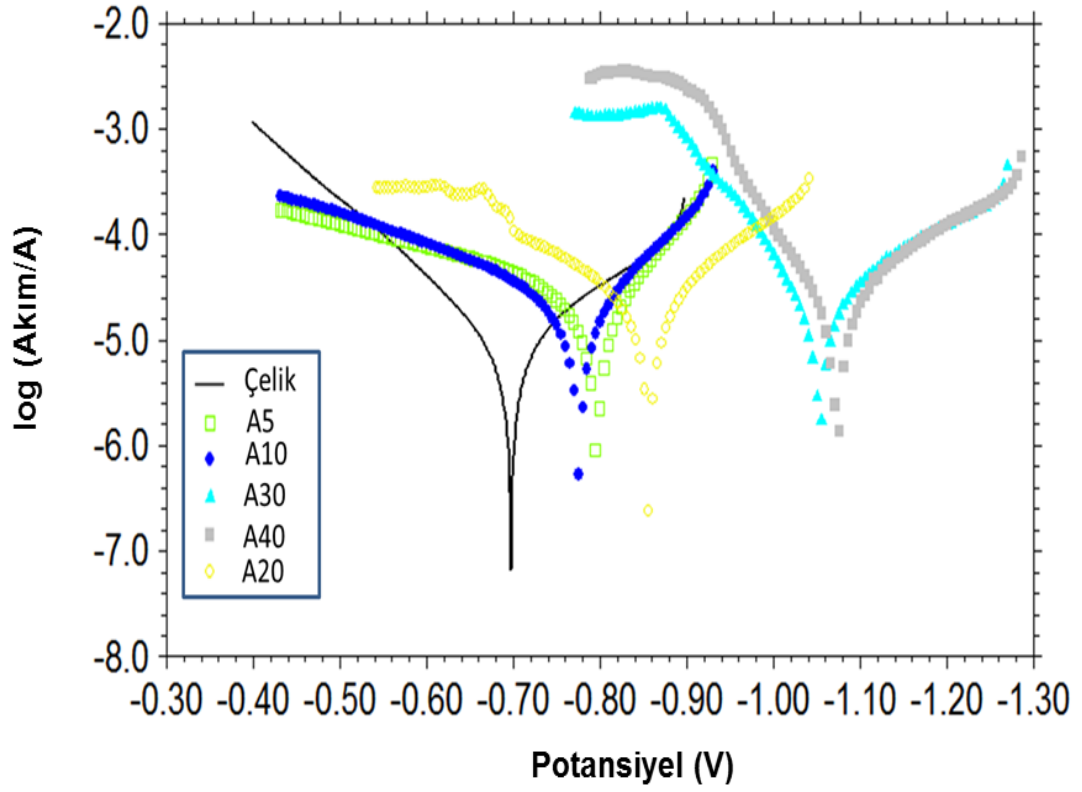
Şekil 4.26'da kaplama yapılmayan ve çeşitli akım yoğunluklarında kaplanan çelik çubukların %3.5 NaCl içeren su ortamında açık devre potansiyellerinin 40 dakika süre boyunca değişimini gösteren grafikler verilmiştir. Grafiklerde kaplanmamış çeliğin tüm kaplanmış numunelerden daha pozitif değerler sergilediği ancak 40 dakika sonunda başlangıç değerinden daha negatif bir değere ulaştığı görülmektedir. Kaplanmış numunelerde ise A30 için açık devre potansiyeli büyük bir değişiklik göstermezken diğer numuneler için açık devre potansiyelinin başlangıca göre daha pozitif değerlerde sonlandığı görülmektedir.



Şekil 4.26 Kaplanmamış ve pH=8 değerine sahip çözeltilerde farklı akım yoğunluğu değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuğa ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri

Şekil 4.27'de aynı numunelere ait Tafel grafikleri verilmiştir. Çizelge 4.10'da ise Tafel deneyine ait parametreler verilmiştir. Sonuçlardan tüm kaplanmış numunelerin korozyon potansiyellerinin kaplanmamış çelik çubuğa göre daha negatif değerlere sahip olduğu görülmektedir. Korozyon akımlarında da benzer bir durum söz konusudur. Kaplanmış çubuklarda toplam korozyon akımı kaplanmamış çelik çubuktan daha fazladır. Kaplanmış numunelerin korozyon davranışları kıyaslandığında, A5 ve A10 numunelerinin A30 ve A40 numunelerine göre daha pozitif korozyon potansiyellerine ve daha düşük korozyon akımı değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Numunelere ait empedans ölçümleri ile elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.28'de verilmiştir.

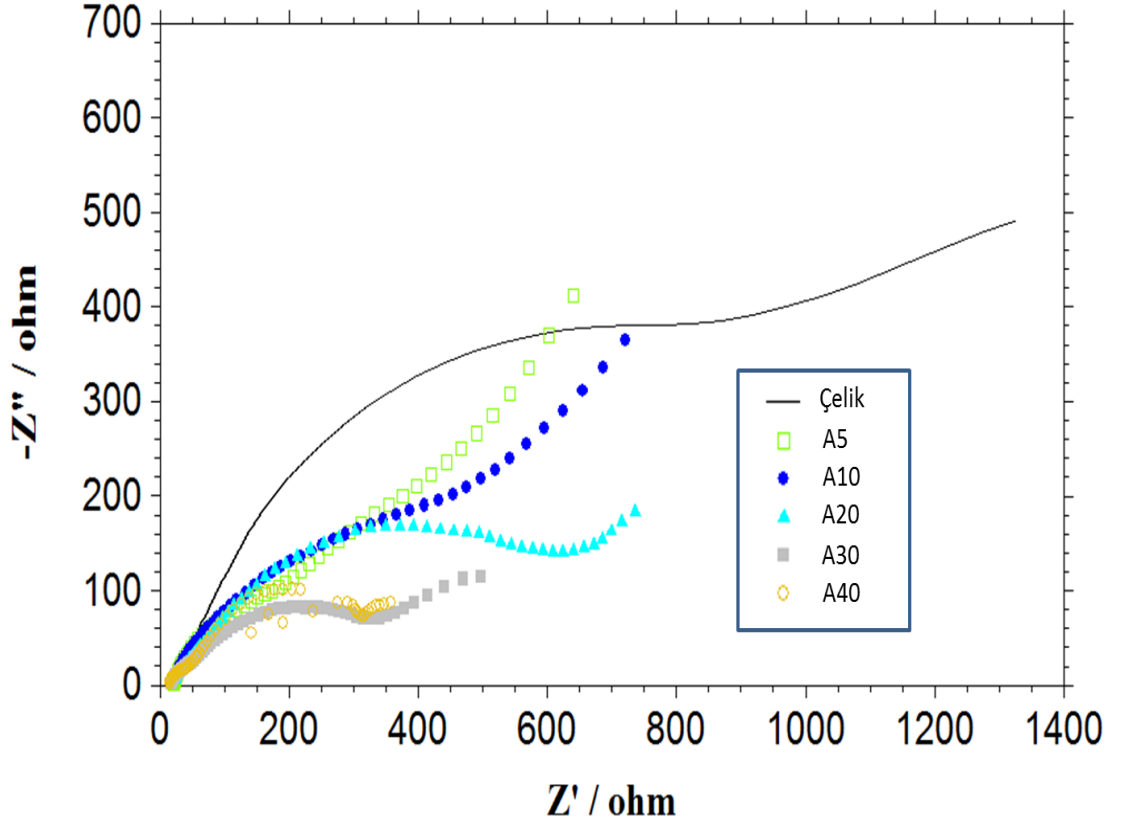
Nyquist grafiklerinin eşdeğer devreyle fit edilmesi ile elektrokimyasal sistem parametreleri için rakamsal değerler elde edilmiştir. Sonuçların fitlenmesinde kullanılan devreler Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.27 Kaplanmamış ve pH=8 değerindeki çözeltiler içinde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

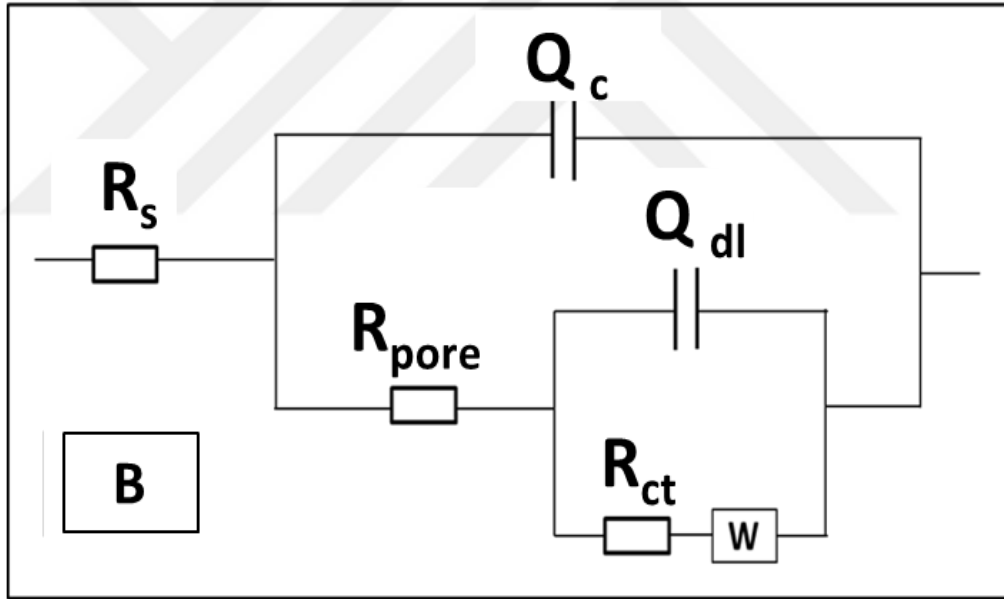
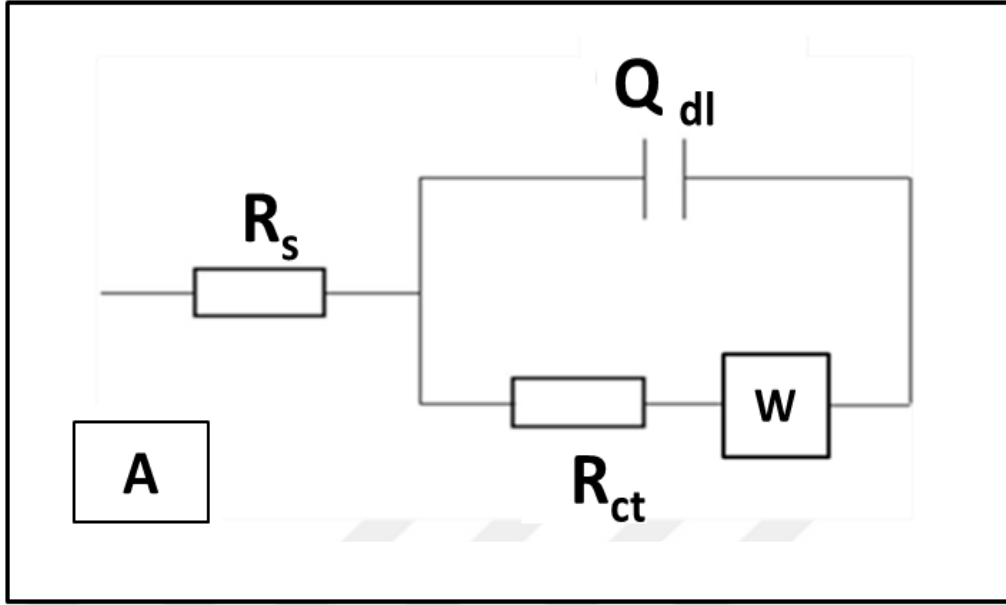
Çizelge 4.10 Kaplanmamış ve pH=8 değerindeki çözeltiler içinde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel deney parametreleri

Numune Adı	Depolama Akımı (mA/cm ²)	E _{korozyon} (V)	I _{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
A5	5	-0.795	1.914E-5	10.208	3.824
A10	10	-0.776	1.967E-5	8.089	4.421
A20	20	-0.856	2.384E-5	6.421	4.995
A30	30	-1.053	2.251E-5	5.432	10.469
A40	40	-1.075	2.012E-5	5.694	13.566



Şekil 4.28 Kaplanmamış ve pH=8 değerindeki çözeltiler içinde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri

Düşük frekans bölgesinde difüzyon kontrollü bir sürecin var olduğu kabul edilerek Nyquist grafiğinin fitlenmesinde Warburg elementi içeren bir devre kullanılmıştır. Bu devrede R_s (R_{solution}) çözelti ortamından kaynaklanan direnci, R_{ct} ($R_{\text{charge transfer}}$) korozyona maruz bırakılan yüzeyin korozyona karşı ortaya koyduğu direnci (yük transferi direnci) ifade etmektedir. Q_{dl} ($Q_{\text{double layer}}$) elektrot yüzeyinde oluştuğu varsayılan çift katman nedeni ile oluşan kapasitansı temsil etmektedir. Q_{dl} “sabit faz elemanı (constant phase element)” olarak adlandırılmakta olup, ideal kapasitör davranışında çeşitli nedenlerle oluşan sapmaları ifade edebilmek için kapasitans elementinin yerine kullanılmaktadır. W harfiyle ifade edilen devre elemanı ise hücrede meydana gelen elektrokimyasal süreçte belirleyici basamağın difüzyon olduğu durumlarda kullanılmakta ve “Warburg elementi” olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.29 Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=8) kaplanmış çelik çubuğa ait Nyquist grafiklerinden elde edilen verilerin fitlenmesinde kullanılan eşdeğer devreler

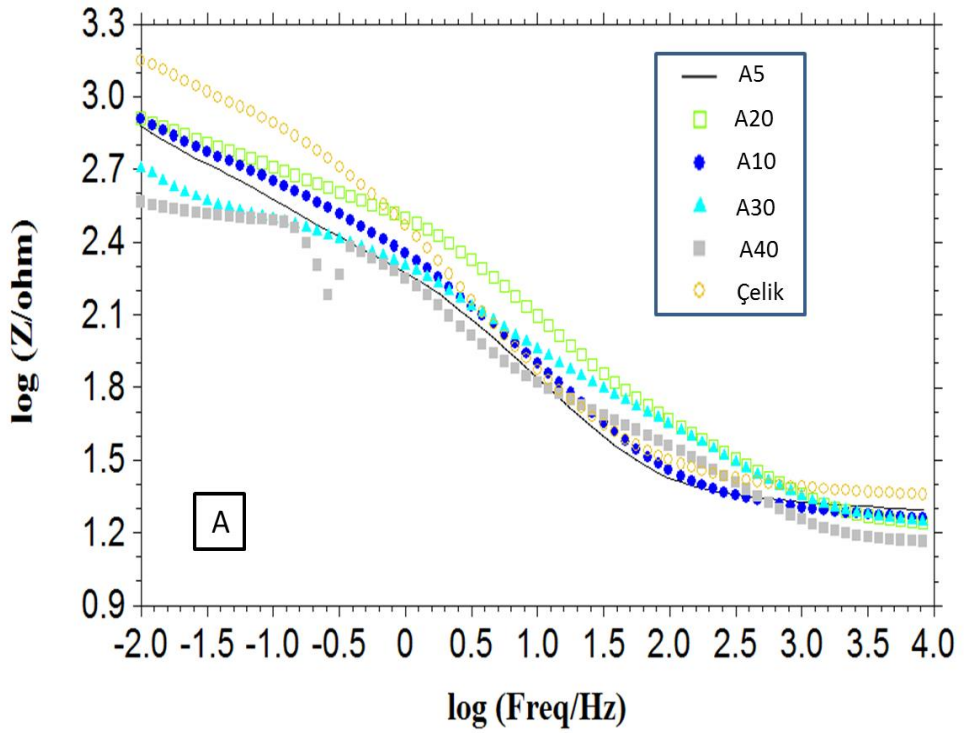
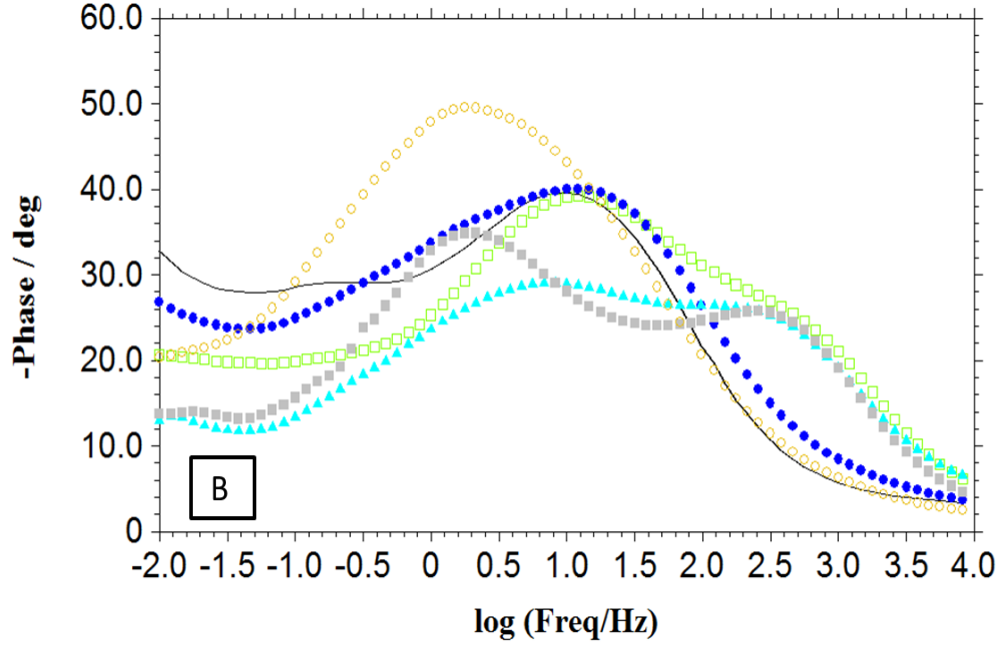
Çizelge 4.11’de eşdeğer devre elemanlarına ait rakamsal değerler verilmiştir. Kaplanmış çubukların yük transfer direnci değerlerinin kaplanmamış çelik çubuğa göre oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11 Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=8) kaplanmış çelik çubuğa ait Nyquist grafiklerinin eşdeğer devrede fitlenmesinden elde edilen sayısal veriler

Numune	R_{pore} (ohm)		Q_c		Devre (Şekil 4.29)	Hata (%)	R_{ct} (ohm)	Qdl		W
	n		Y_0					n	Y_0	
Çelik Çubuk	-	-	-	-	A	2.2	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326
A5	-	-	-	-	A	4.6	350	0.64676	0.0011801	0.00700165
A10	-	-	-	-	A	2.4	435	0.646165	0.000963787	0.00750519
A20	-	-	-	-	A	3.7	543	0.568784	0.000706689	0.00931434
A30	38	0.797181	9.90631e-005		B	3.7	264	0.630792	0.00103236	0.0215235
A40	44	0.701888	0.000277002		B	9.1	262	0.66976	0.00149805	0.0388623

Şekil 4.30'da numunelere ait Bode grafikleri verilmiştir.

Akım etkisinin pH=8 değerinde incelendiği numunelerin korozyon deneyleri birarada değerlendirildiğinde kaplama yapılmış numunelerin korozyon potansiyellerinin kaplanmamış çelik numuneye göre daha negatif değerlerde olduğu, korozyon akımlarının kaplanmamış çeliğe göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum çelik üzerine yapılan kaplamaların toplam korozyon hızını artırdığını göstermektedir. Ancak bakır ve çinko alaşımlarının üçüncü bir metal ile de temas halinde olduğu durumlarda korozyon mekanizması oldukça karmaşık hale gelmektedir. Bu seride incelenen numunler için çeşitli korozyon mekanizmaları ileri sürülebilir. Birinci olasılıkta kaplamaların bariyer özelliği göstermediği, filmlerde bulunan küçük boşluk ya da çatlaklardan korozif ortamın çelik altlık ile temas halinde olduğu düşünülebilir. Bu durumda çeşitli korozyon mekanizmaları ileri sürülebilir. Bunlardan bir tanesi filmler üzerinde bulunan küçük hatalardan korozif ortamın çelik altlıkla da temas ediyor olması ve çinko ve demir elementlerine göre daha soy bir metal olan bakırın katot, diğer iki metalden bir veya ikisinin ise anot olarak davranması ile çinkonun veya çinko ile demirin ağırlıklı olarak korozyona uğruyor olmasıdır. İkinci



Şekil 4.30 Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=8) kaplanmış numunelere ait A) $\log Z / \log$ frekans B) $-faz / \log$ frekans grafikleri. B grafiğinde kullanılan numune sembolleri A grafiğindekiyle aynıdır.

olasılıkla kaplamaların sürekli olduğu ve çelik altlık ile korozif ortamın temasını kestiği düşünülebilir. Bu durumda gözlenen korozyon olayının tümüyle kaplamada gerçekleşeceği ve çinko ve/veya bakırın korozyona uğrayacağı düşünülebilir. Fakat

korozyon mekanizması konusunda kesin bilgiler elde edilebilmesi, ancak daha detaylı korozyon deneylerinin yapılması ile mümkündür. Kaplanmış numunelerde A5 ve A10 numunelerinin A30 ve A40 numunelerine göre daha pozitif korozyon potansiyeli ve daha düşük korozyon akımı sergilediği görülmektedir. Bu durum daha düşük çinko içeriği veya yüzey özellikleri ile ilgili olabilir. Empedans deneylerinde fit sonucu elde edilen R_{ct} değerlerinde hata payı bulunmaktadır. Nyquist grafikleri incelendiğinde düşük depolama akım yoğunluğunun yüksek frekans bölgesinde daha geniş bir eğri oluşturdukları görülmektedir ancak fit sonuçlarındaki R_{ct} değerleri bu durumla birebir uyumlu değildir. Mutlak empedansın düşük frekanslardaki değerleri incelendiğinde A5, A10 ve A20 numunelerinin A30 ve A40 numunelerine göre daha yüksek $\log Z$ değerlerine sahip oldukları görülmektedir. Sabit faz elemanı (Q) için n değerleri depolama akımı artışı ile daha küçük değerler sergilemektedir.

4.5 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Akım Yoğunluğu Etkisi (pH= 7)

4.5.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde de bölüm 4.4'te olduğu gibi akım yoğunluğunun çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. İki seriyi birbirinden ayıran özellikler ise kullanılan bakır iyonu konsantrasyonu ve çözelti pH değeridir. Ayrıca bu seride akım yoğunluğu aralığı 5 mA/cm^2 ile 50 mA/cm^2 arasında değişmektedir. Numune üretimi için kullanılan çözeltiler ve numune-film adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.12'de verilmiştir. Aralıklı akım parametreleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.12 Çözelti ve numunelerin adlandırılması

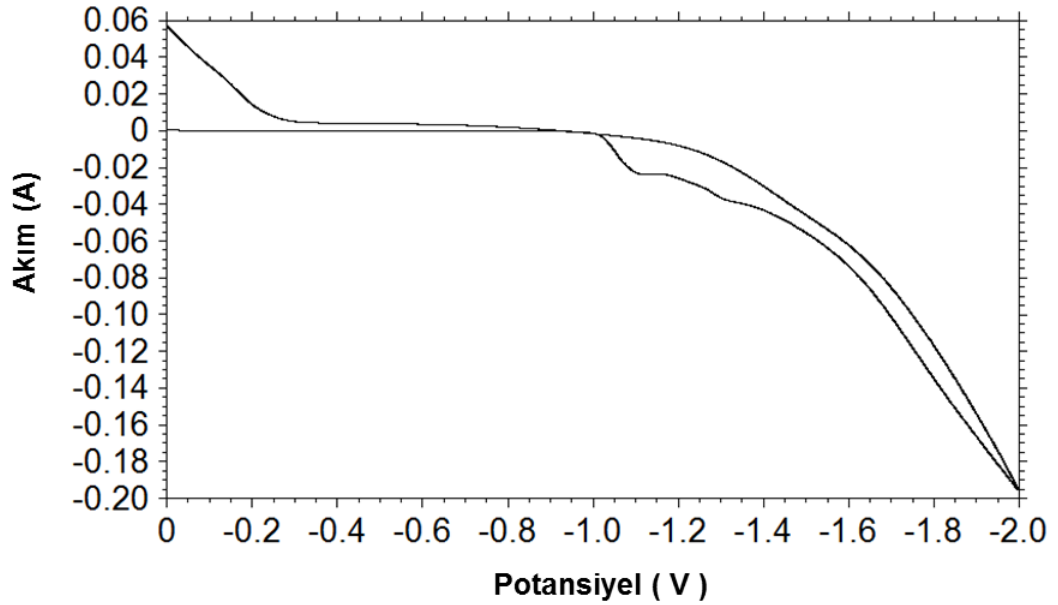
Çözelti ve Numune	$\text{Cu}_0.4\text{S}.5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M)	KH_2PO_4 (M)	pH	Depolama Akımı (mA/cm^2)	Çözelti ve Film Adı
1	0.05	0.1	0.7	0.07	7	5	E5
2	0.05	0.1	0.7	0.07	7	10	E10
3	0.05	0.1	0.7	0.07	7	20	E20
4	0.05	0.1	0.7	0.07	7	30	E30
5	0.05	0.1	0.7	0.07	7	40	E40
6	0.05	0.1	0.7	0.07	7	50	E50

Çizelge 4.13 Numune üretimi için kullanılan aralıklı akım parametreleri

Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altlık Alanı (cm ²)	t _{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm ²)	t _{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
5 ile 50 arasında	0.3 (çubuk) 4 (levha)	0.8	0	0.2	1	20	% 80

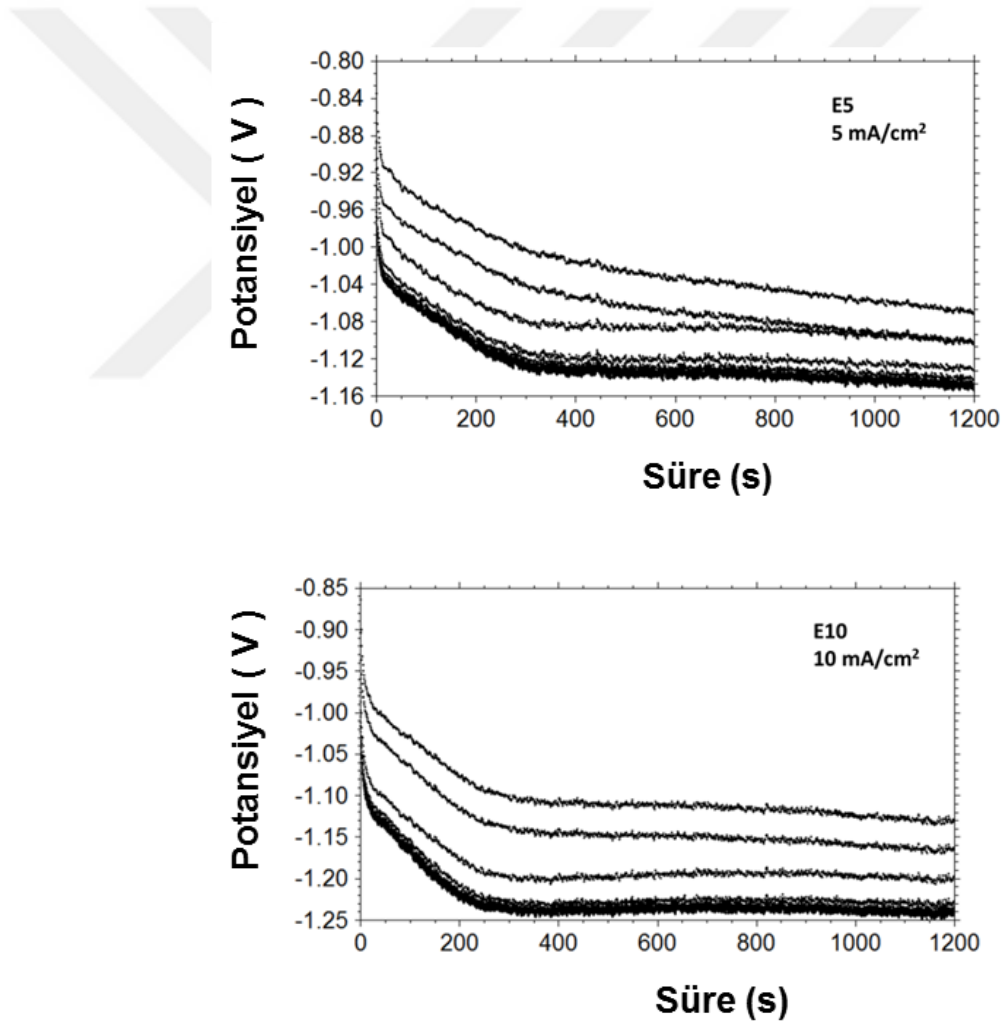
4.5.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

Şekil 4.31’de kullanılan çözeltiye ait dönüşümlü voltametri (CV) grafiği verilmiştir. CV deneyi 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Grafik incelendiğinde indirgenme sürecinin -1V civarında başladığı ve keskin bir geçiş olmamakla birlikte iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. En yüksek potansiyel olan -2V değerinde 190 mA civarında bir akım değerine ulaşıldığı görülmektedir. Dönüş yönünde ise oluşan filmin çözülmesinin -0.95V civarında başladığı ancak yoğun çözülmenin -0.25V civarında başladığı görülmektedir.

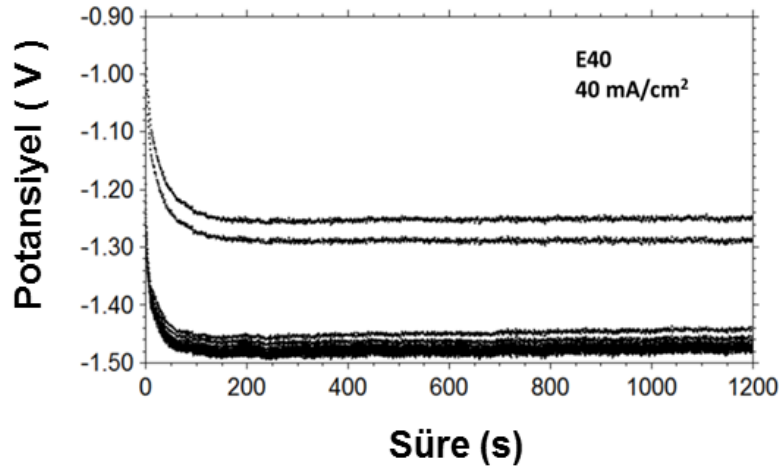
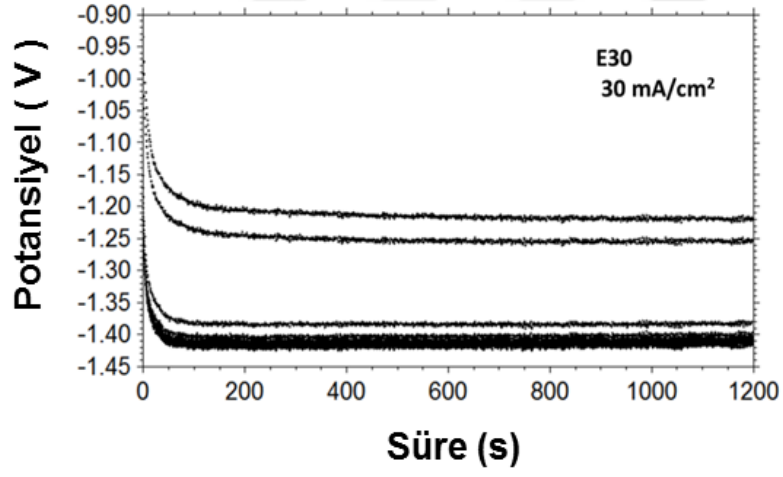
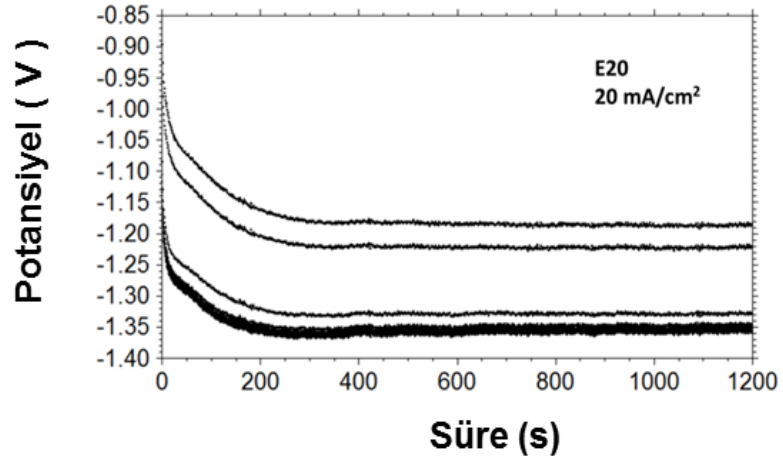


Şekil 4.31 Farklı akım yoğunluğunda (pH=7) film üretimi için kullanılan çözeltiye ait CV grafiği

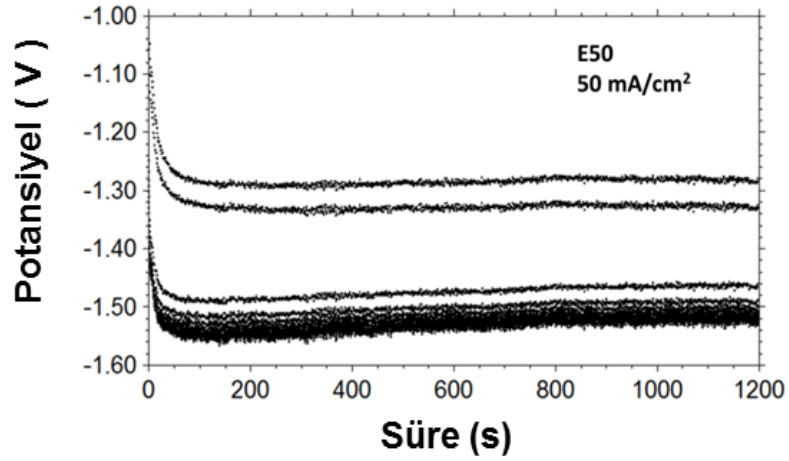
Şekil 4.32’de çelik çubuklar üzerine depolanan numuneler için zamana bağlı olarak voltaj değişimi gösterilmektedir. Akım uygulanması sırasında yüksek voltaj değerleri ortaya çıkmakta, akım uygulanmayan süre içerisinde ise voltaj giderek düşmektedir. Elde edilen tüm noktalar aynı grafikte gösterildiğinde Şekil 4.32’de verilen grafikler elde edilmektedir. Bu grafikler katodik akım sırasında oluşan voltaj değişiminin yanı sıra tüm depolama işlemi boyunca oluşan voltaj değerleri hakkında da fikir vermektedir. Grafikler incelendiğinde beklendiği gibi akım yoğunluğu arttıkça maksimum voltaj değerlerinin de arttığı görülmektedir. Tüm grafiklerde önce negatif potansiyellere doğru bir geçiş olduğu, daha sonra ise voltaj değerinin sabit bir değere yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.32 Çelik çubuklar üzerine farklı akım yoğunlukları ile elektrodepolama yapılması sırasında zamana bağlı olarak voltaj değişimi (pH=7)



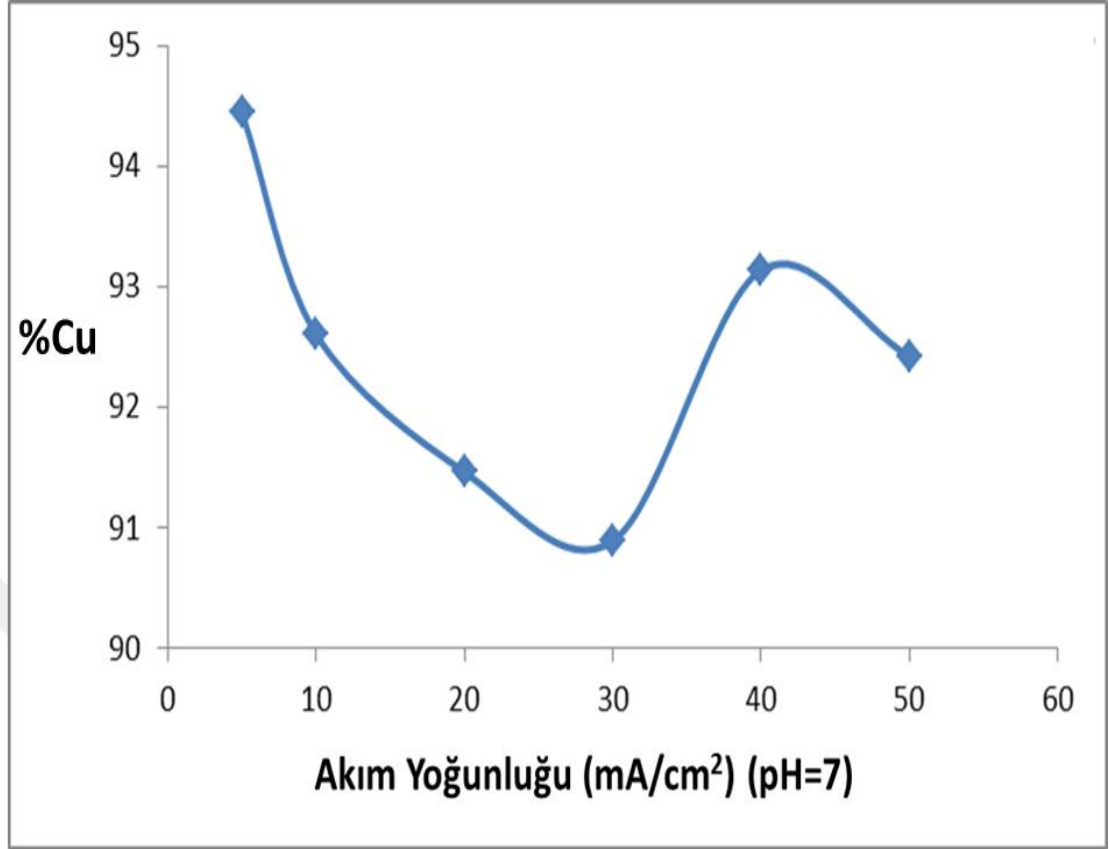
Şekil 4.32 (Devam) Çelik çubuklar üzerine farklı akım yoğunlukları ile elektrodepolama yapılması sırasında zamana bağlı olarak voltaj değişimi (pH=7)



Şekil 4.32 (Devam) Çelik çubuklar üzerine farklı akım yoğunlukları ile elektrodepolama yapılması sırasında zamana bağlı olarak voltaj değişimi (pH=7)

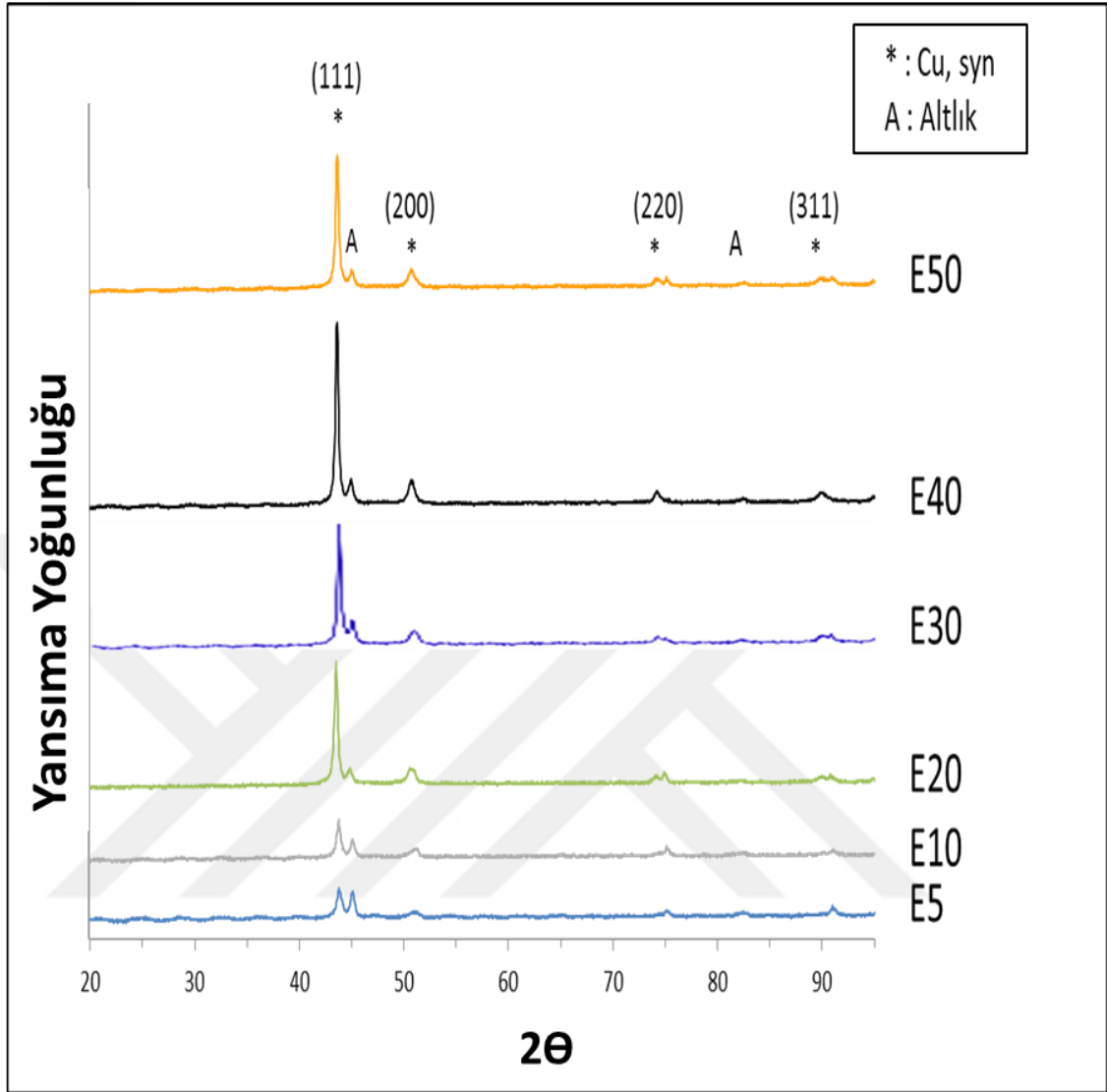
4.5.3 Malzeme Karakterizasyonu

Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levha üzerinde sentezlenen filmler kullanılarak yapılmıştır. Filmlerdeki bakır ile çinkonun birbirine oranı MP-AES yöntemi kullanılarak bulunmuştur. İnceleme için çelik levha üzerinde üretilen filmler kazınarak toz haline getirilmiş, daha sonra bu toz numuneler asit çözeltisi içinde çözülmüş ve MP-AES cihazı kullanılarak numunelerde bulunan bakır ve çinko miktarları belirlenmiştir. Bakır ve çinko elementlerinin toplamı %100 olarak kabul ve ifade edilmiş olup başka elementlerin varlığı araştırılmamıştır. Grafik incelendiğinde akım yoğunluğuna bağlı olarak filmde bulunan bakır miktarında büyük bir değişiklik gözlenmediği, bakır miktarının akım yoğunluğuna bağlı olarak artış veya azalma eğilimi göstermediği anlaşılmaktadır. Tüm filmlerde bakır miktarının %90 değerinin üstünde olduğu görülmektedir. Bakırın çözeltideki oranının çok üstünde olan bu değerler tüm numuneler için anormal depolama sürecinin etkin olduğunu göstermektedir. İlgili grafik Şekil 4.33'te verilmiştir. Şekil 4.34'te çelik levhalar üzerine depolanan filmlere ait x-ışını kırınımı (XRD) grafikleri verilmiştir. Grafiklerde kristal yapılara ait yansımalar görülmektedir. Bakır-çinko faz grafiği incelendiğinde saf bakırdan başlayıp yaklaşık %35'e kadar çinko içeren bakır-çinko alaşımlarının tek bir kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.33 Akım yoğunluğuna bağlı olarak filmlerde elde edilen Cu / (Cu+Zn) oranı (pH=7)

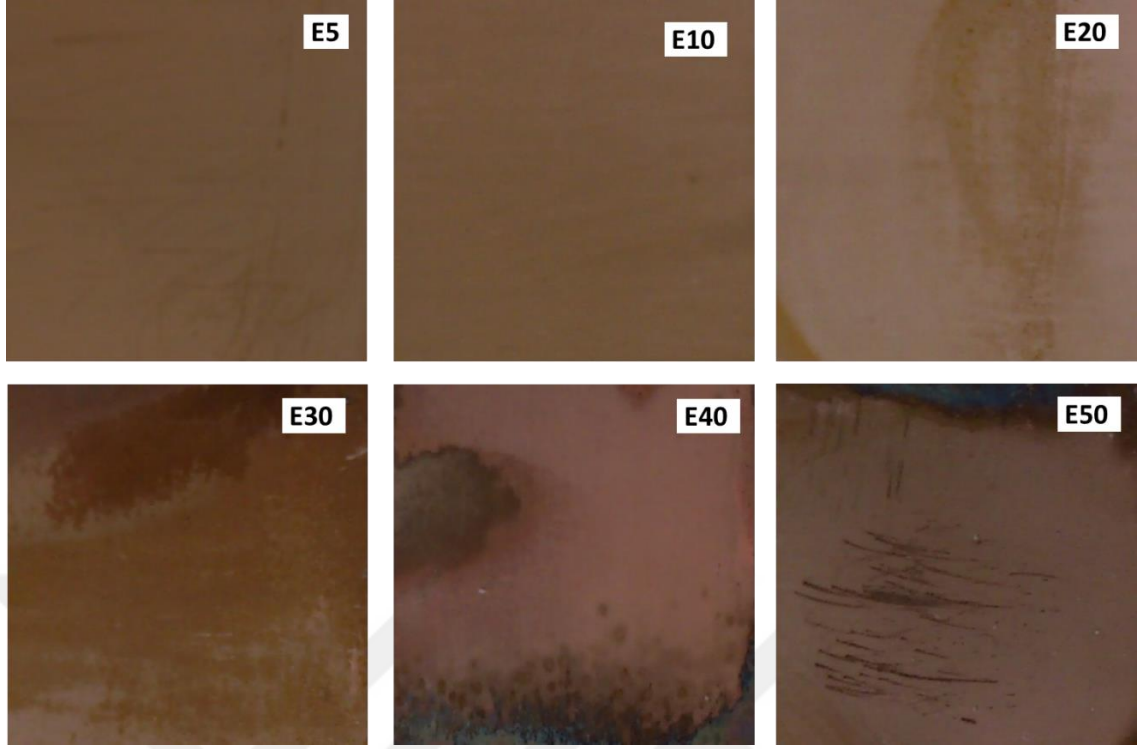
Bu kristal yapı bakırın kristal yapısı ile aynıdır. Bu durumunun nedeni belirtilen miktara kadar olan katı çözeltilerinde çinko atomlarının, normalde bakır atomlarının bulunması gereken yerlere konumlanmasıdır. Bu durumda kristal yapı aynı kalmakta ancak çinko ve bakır atomları arasındaki ebat farkı nedeniyle kristal kafes parametrelerinde değişiklik olabilmektedir. Bu serideki tüm numunelerde bakır miktarı %90 değerinin üzerinde olmasından dolayı numunelerde bulunması beklenen kristal yapı bakırın kristal yapısıdır. XRD grafikleri incelendiğinde söz edilen duruma uygun olarak bakır kristal yapısına ve altığa ait yansımaların olduğu görülmektedir. Sonuç olarak üretilen filmlerin kristal yapıda olduğu, çinko atomlarının kristal yapı içerisinde bakır sitelerine yerleşmesi ile bakır kristal yapısı ile aynı yansımaların elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.34 Farklı akım yoğunluklarında üretilen numunelere ait x-ışını kırınımı grafikleri (pH=7)

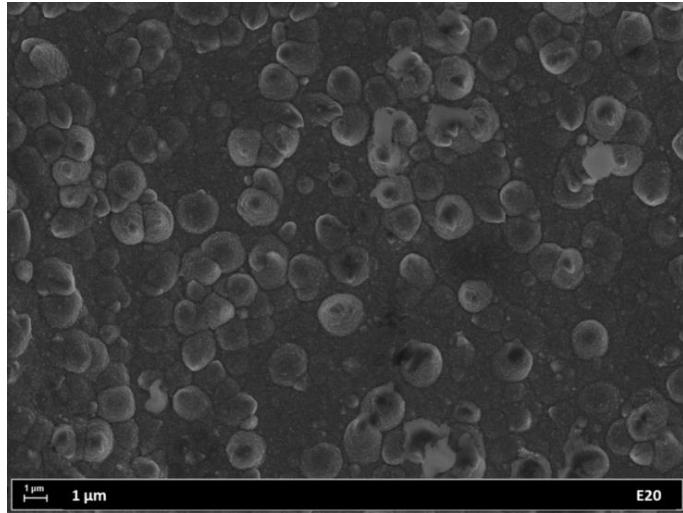
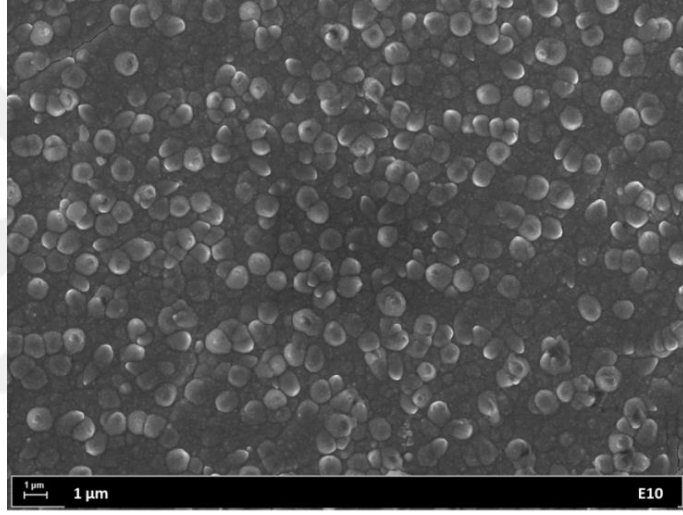
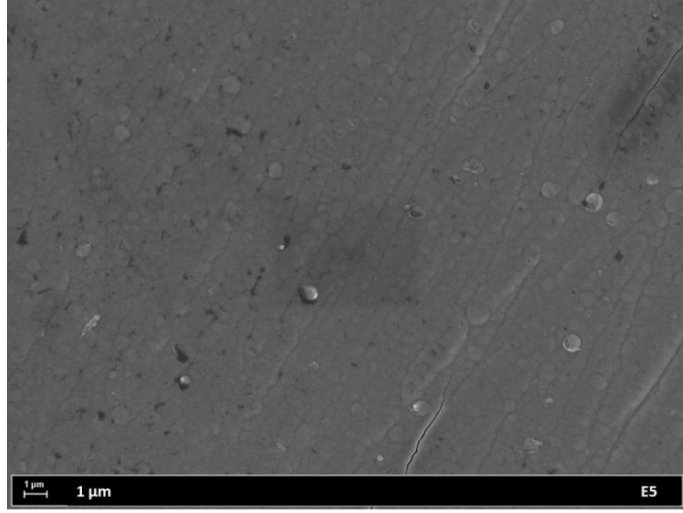
Çelik levhalar üzerinde üretilen filmlerin fotoğrafları Şekil 4.35'te verilmiştir. 5 mA/cm² ve 10 mA/cm² akım yoğunluğunda üretilen numunelerin yüzeylerinin diğerlerine göre daha homojen bir yapı sergilediği görülmektedir.

Filmlerin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. Şekil 4.36'da 10,000X büyütme altında taramalı elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiş numune fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.37'de ise 100,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları verilmiştir.

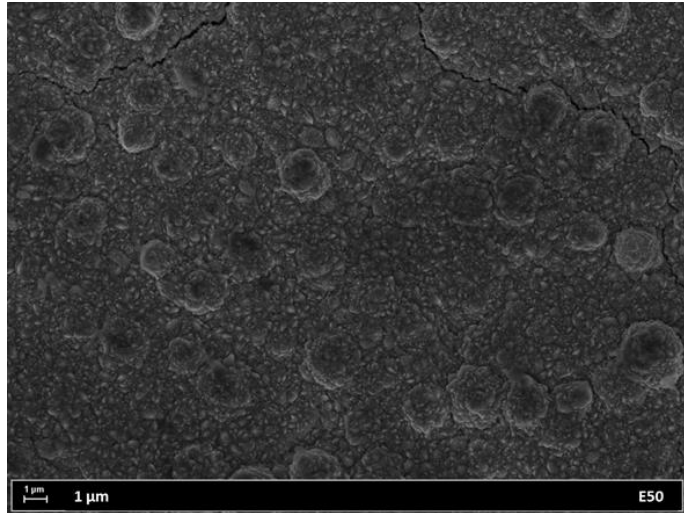
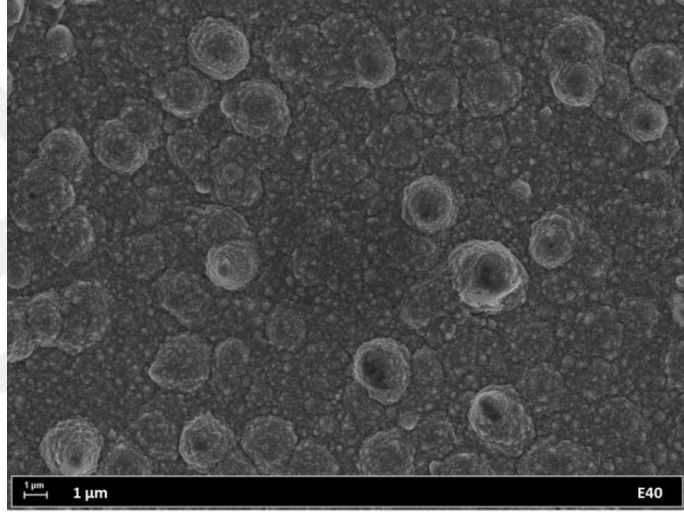
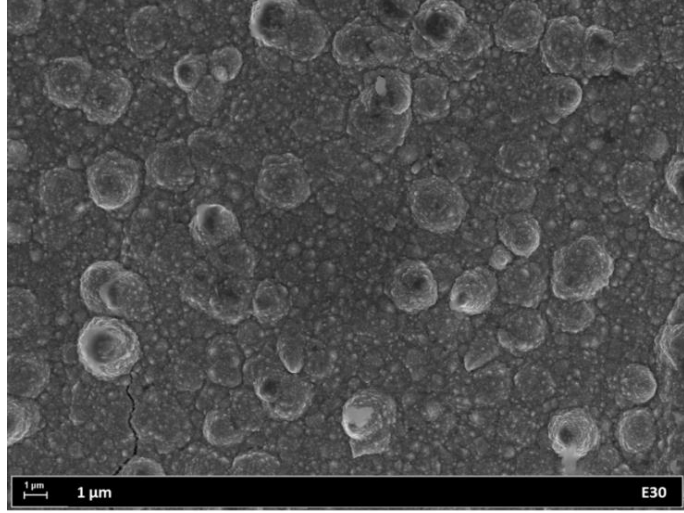


Şekil 4.35 Farklı akım yoğunluklarında üretilen numunelere ait fotoğraflar (pH=7)

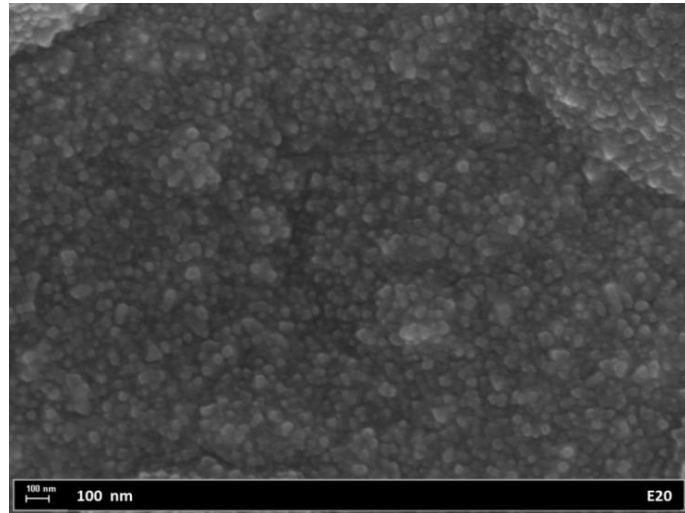
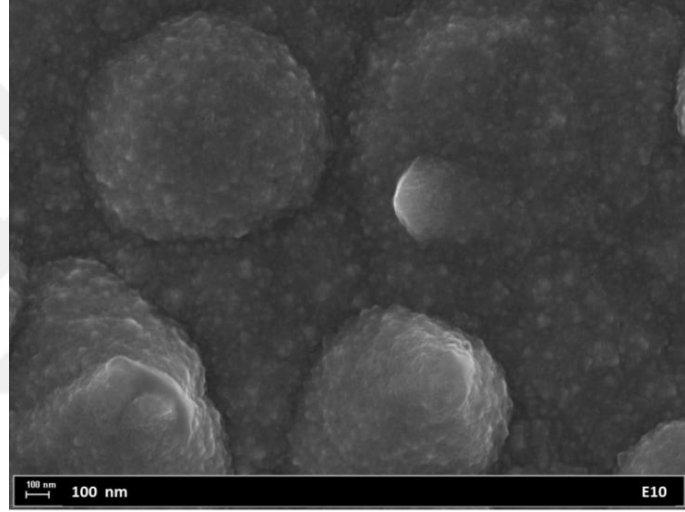
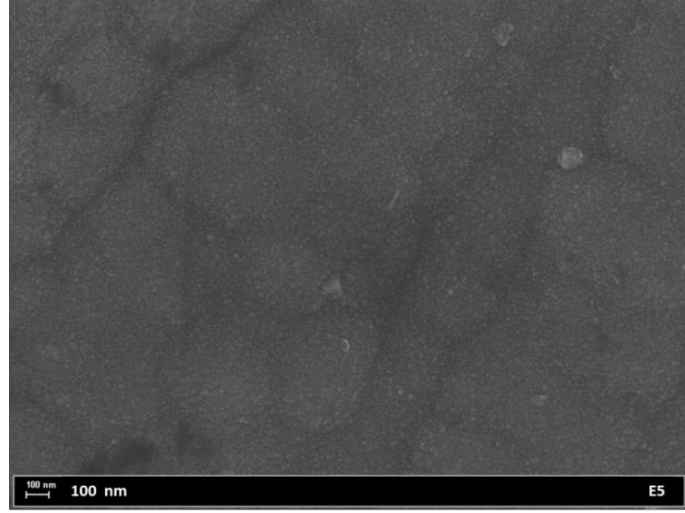
Bu görüntüler filmlerin tane yapısı, tane boyutu, yüzey pürüzlülüğü gibi konularda fikir vermektedir. Fotoğraflar incelendiğinde akım yoğunluğu değişiminin film morfolojisi üzerinde önemli değişikliklere neden olduğu görülmektedir. 5 mA/cm² akım yoğunluğunda depolanan numunede tane yapısının homojen olduğu, tane boyutunun ise oldukça küçük olduğu görülmektedir, bu nedenle yüzey pürüzlülüğü oldukça düşüktür. Diğer numunelerde ise yine oldukça küçük boyutlu tanelerin arasında kümelenmiş olarak bazı yığınlarının olduğu ve ikili bir mikroyapı oluştuğu görülmektedir. Kristal malzemelerde tane büyüklüğü ve şekli malzeme özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Film üretimi sırasında oluşan kristal kümelerinin sayısı tane büyüklüğü üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Tane büyüklüğü ve şekli elektrodepolama işlemi sırasında kullanılan çözelti özellikleriyle ve kullanılan parametreler ile yakından ilgilidir. Farklı uygulamalar için farklı kristal yapı özellikleri gerekebildiği için işlem parametreleri ile elde edilen kristal yapı arasındaki bağlantının sistematik olarak açıklanabilmesi malzeme üretimi süreçlerinde önem taşımaktadır.



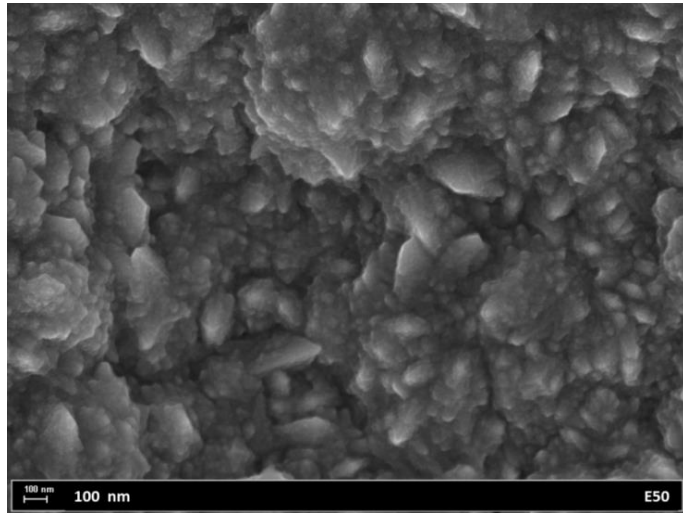
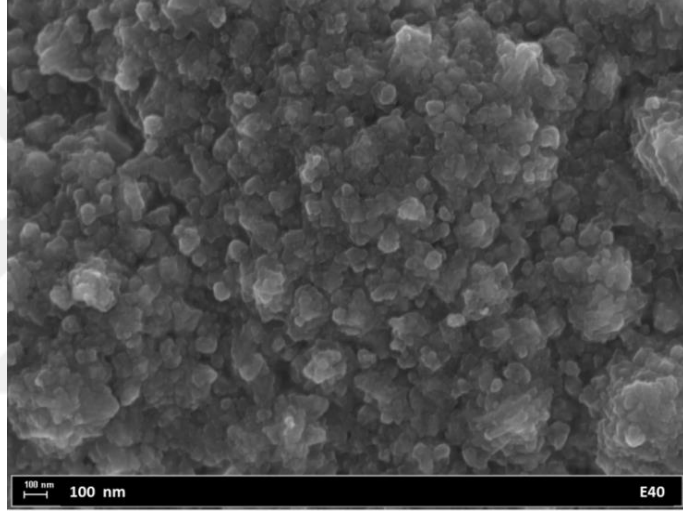
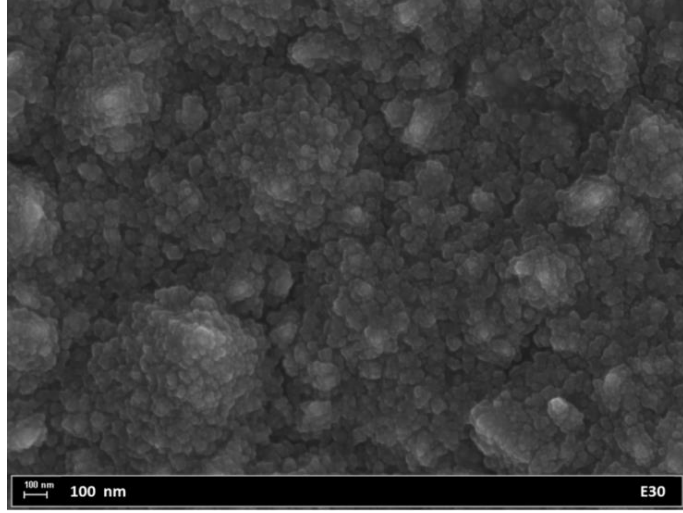
Şekil 4.36 Depolama akım yoğunluğu (pH=7) farklı numunelerin 10,000X büyütme SEM fotoğrafları



Şekil 4.36 (Devam) Depolama akım yoğunluğu (pH=7) farklı numunelerin 10,000X büyütme SEM fotoğrafları



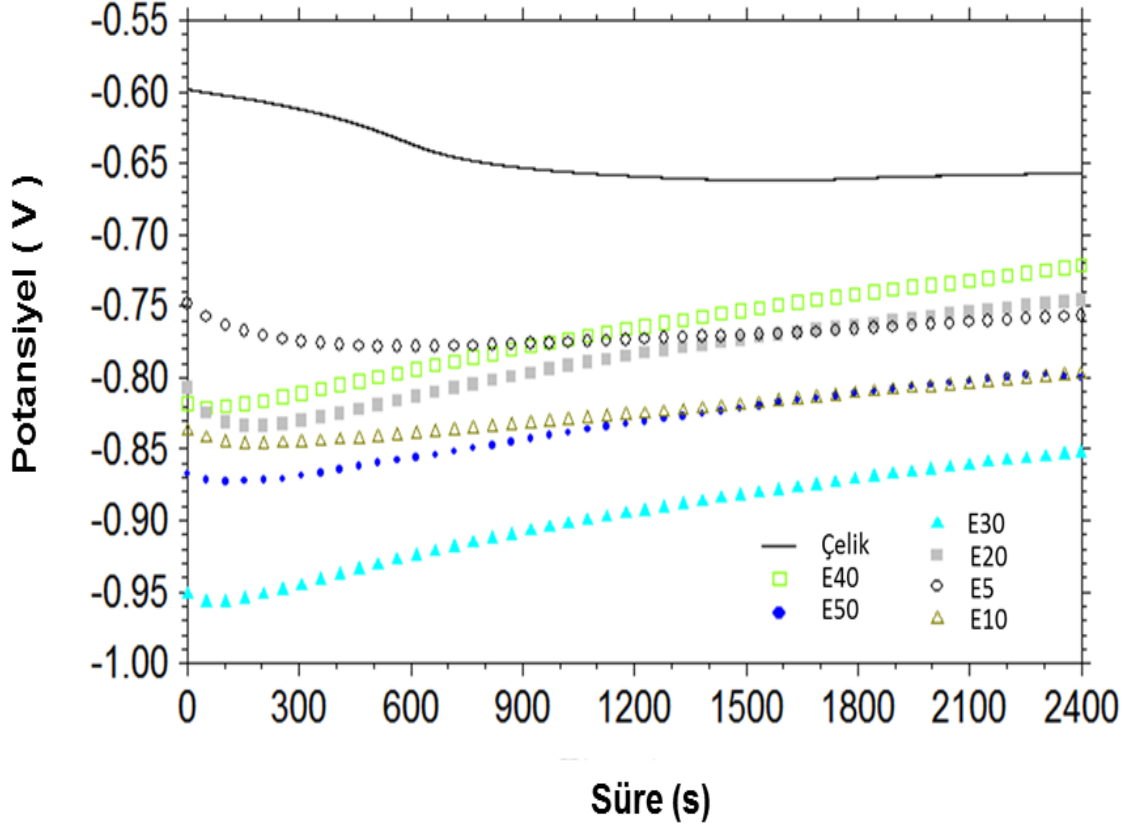
Şekil 4.37 Depolama akım yoğunluğu (pH=7) farklı numunelerin 100,000X büyütmeli SEM fotoğrafları



Şekil 4.37 (Devam) Depolama akım yoğunluğu (pH=7) farklı numunelerin 100,000X büyütme SEM fotoğrafları

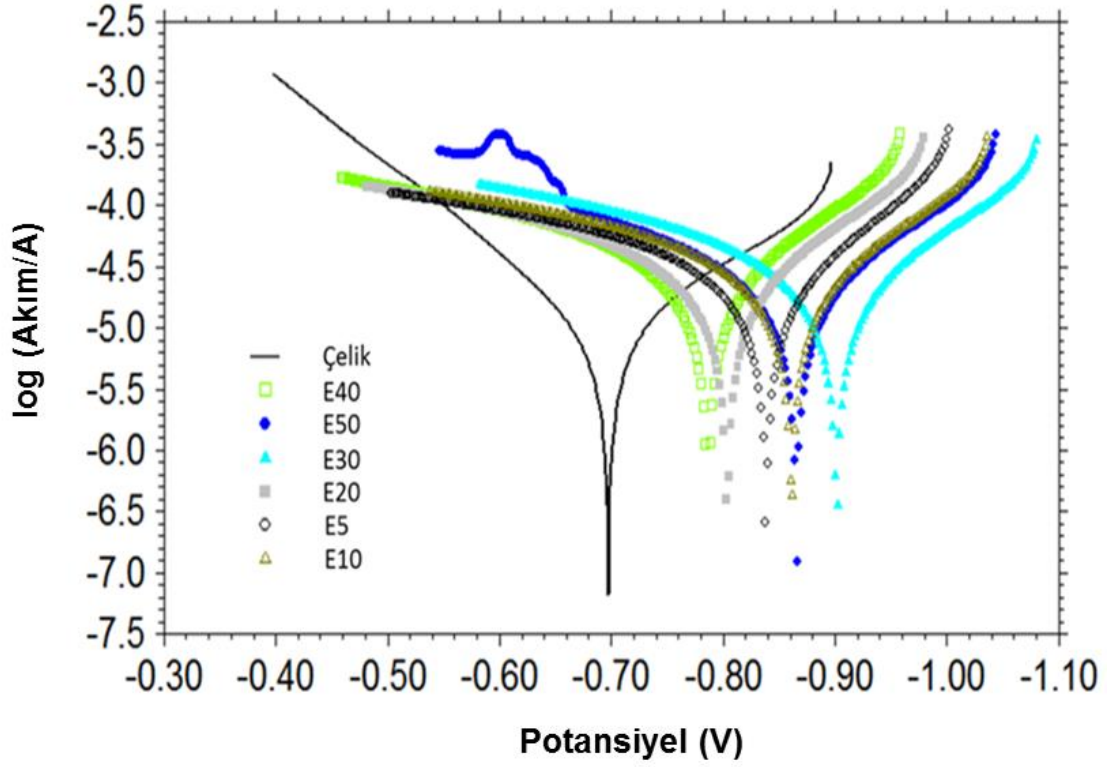
4.5.4 Korozyon Testleri

Kaplanmamış ve farklı akım yoğunlukları altında kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.38 Kaplanmamış ve farklı akım yoğunluklarında (pH=7) kaplanmış çelik çubuğa ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri

Şekil 4.39’da numunelere ait Tafel grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen Tafel parametreleri ise Çizelge 4.14’te verilmiştir. Tüm kaplanmış çubukların kaplanmamış çelik çubuğa göre daha negatif korozyon potansiyeli ve daha yüksek korozyon akımı sergiledikleri görülmektedir. Diğer bir dikkat çeken nokta ise kaplanmış çubukların anodik Tafel eğimlerinin kaplanmamış çubuğa göre oldukça düşük olduğudur.

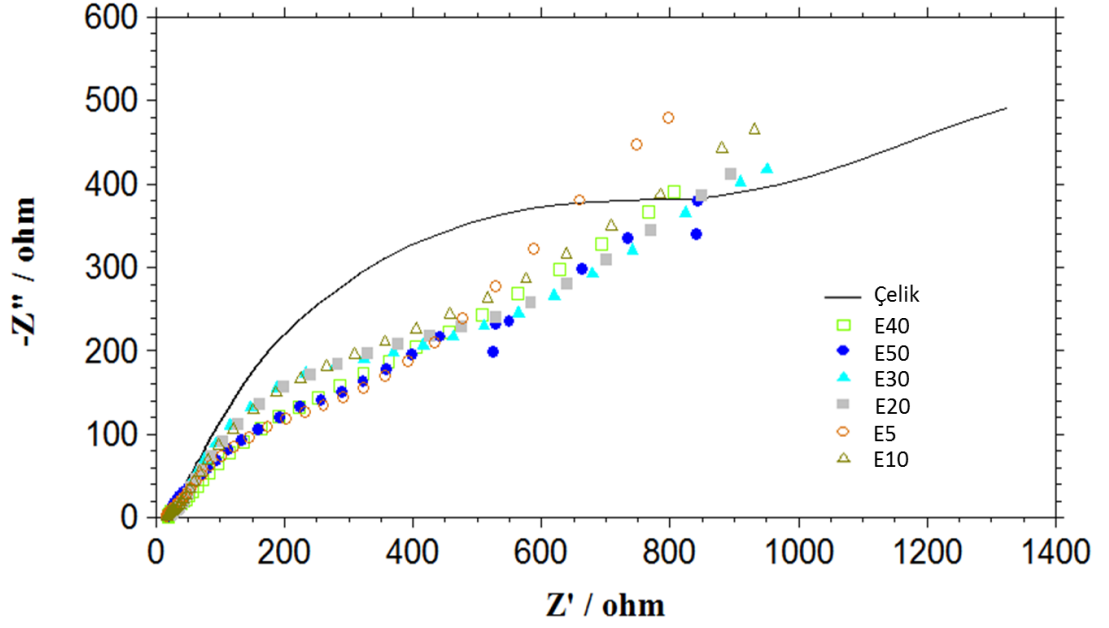


Şekil 4.39 Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

Çizelge 4.14 Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubuklara ait Tafel test parametreleri

Numune Adı	Depolama Akımı (mA/cm ²)	E _{korozyon} (V)	I _{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
E5	5	-0.838	1.864E-5	7.602	4.286
E10	10	-0.861	1.973E-5	6.698	4.411
E20	20	-0.804	1.97E-5	6.743	4.558
E30	30	-0.901	1.884E-5	6.605	4.74
E40	40	-0.786	2.259E-5	6.725	4.478
E50	50	-0.866	1.817E-5	6.646	4.818

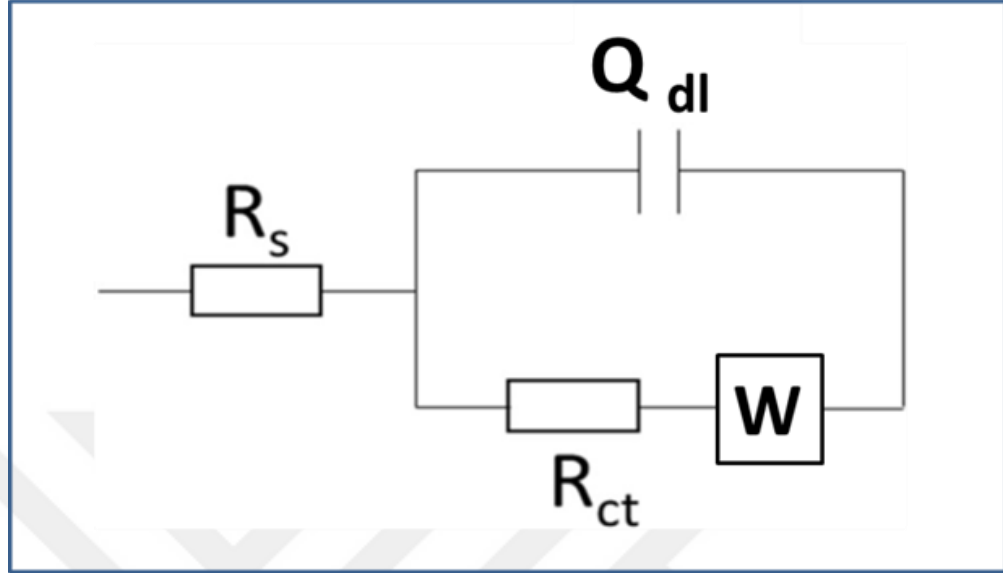
Numunelere ait Nyquist eğrileri Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.40 Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri

Nyquist grafiklerinden korozyon mekanizmasına dair bilgilerin elde edilmesinde eşdeğer devreler kullanılmaktadır. Bu eşdeğer devrelerde her bir devre elemanı elektrokimyasal hücre içerisinde meydana geldiği varsayılan fiziksel bir olayı temsil etmektedir. Belli bir elektrokimyasal hücre için birden fazla eşdeğer devre ile modelleme yapmak mümkündür. Önemli olan nokta sistemin fiziksel gerçeklerini doğru tahmin ederek gerçeğe en yakın benzetimi yapabilmektir. Bu nedenle Nyquist grafiklerinin eşdeğer devreler yardımı ile doğru şekilde açıklanabilmesi için sözkonusu elektrokimyasal hücrede ve elektrot yüzeyinde meydana gelen olayların doğru şekilde tahmin edilmesi gerekir. Düşük frekans bölgesinde difüzyon kontrollü bir sürecin var olduğu kabul edilerek Nyquist grafiğinin fitlenmesinde Warburg elementi içeren Şekil 4.41'de verilen devre kullanılmıştır. Bu devrede R_s (R_{solution}) çözelti ortamından kaynaklanan direnci, R_{ct} ($R_{\text{charge transfer}}$) korozyona maruz bırakılan yüzeyin korozyona karşı ortaya koyduğu polarizasyon direncini (yük transferi direnci) ifade etmektedir. Q_{dl} ($Q_{\text{double layer}}$) elektrot yüzeyinde oluştuğu varsayılan çift katman nedeni ile oluşan kapasitansı temsil etmektedir. Q_{dl} "sabit faz elemanı (constant phase element)" olarak adlandırılmakta olup, ideal kapasitör davranışında çeşitli nedenlerle oluşan sapmaları ifade edebilmek için kapasitans elementinin yerine kullanılmaktadır. W harfiyle ifade edilen devre elemanı ise hücrede meydana gelen elektrokimyasal süreçte belirleyici

basamağın difüzyon olduğu durumlarda kullanılmakta ve “Warburg elementi” olarak adlandırılmaktadır.



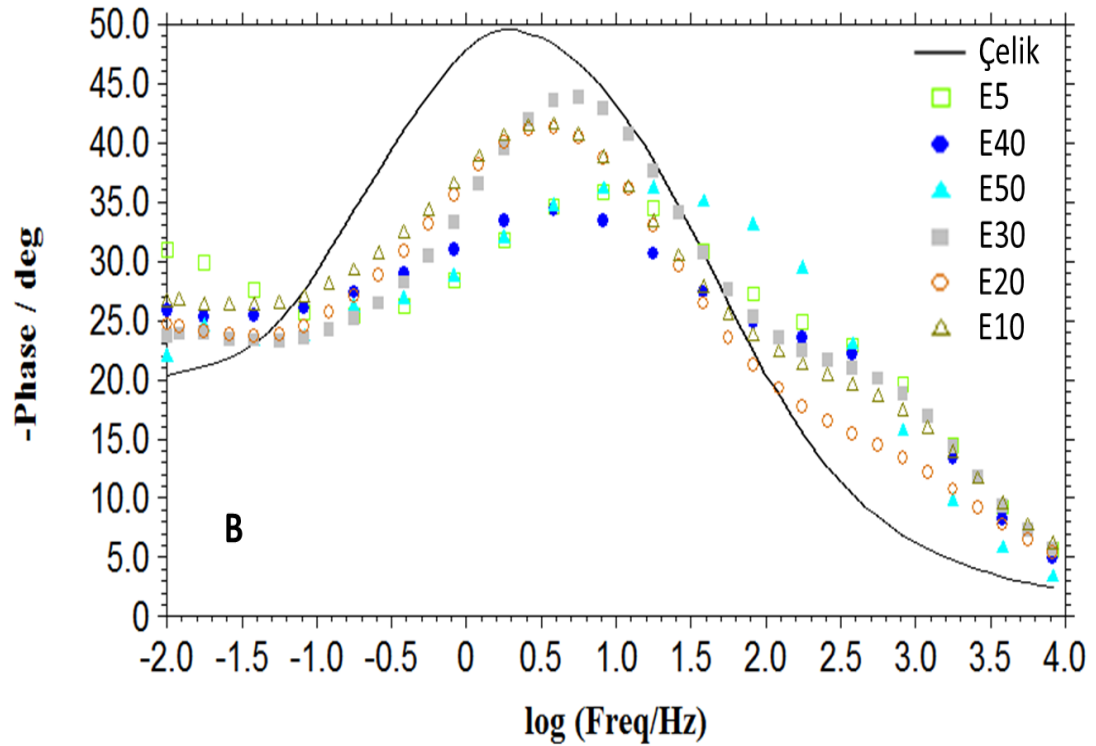
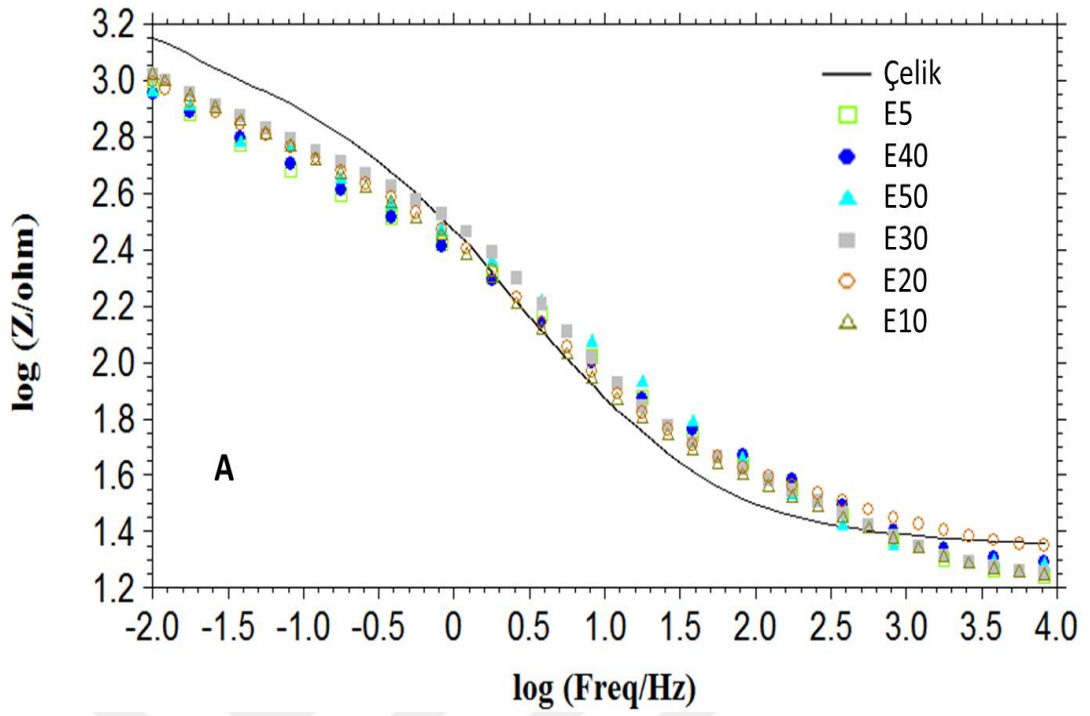
Şekil 4.41 Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubukların Nyquist grafiklerinden elde edilen verilerin fitlenmesinde kullanılan eşdeğer devre (FitW)

Fitleme işlemi sonucu elde edilen parametreler Çizelge 4.15’te verilmiştir.

Çizelge 4.15 Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubukların Nyquist grafiklerinin fitlenmesi ile elde edilen sayısal veriler

Numune	Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Devre	Hata (%)	R _s (ohm)	R _{ct} (ohm)	Q		W
						n	Y ₀ (Siemens.sec ⁿ)	
Çelik Çubuk	-	FitW	2.2	23.13	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326
E5	5	FitW	3.6	15.42	530.2	0.522366	0.00116026	0.0053529
E10	10	FitW	6.8	17.18	920	0.5416	0.00135374	0.00672751
E20	20	FitW	6.2	23.01	786.9	0.579818	0.00115902	0.0082978
E30	30	FitW	7.6	17.61	804.4	0.573568	0.000986005	0.0077454
E40	40	FitW	4	16.86	760	0.488535	0.00145618	0.00634785
E50	50	FitW	4.2	16.94	524.3	0.577188	0.000839715	0.00648727

Numunelere ait Bode Grafikleri Şekil 4.42’de verilmiştir.



Şekil 4.42 Kaplanmamış ve farklı akımlarda kaplanmış (pH=7) çelik çubukların Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) –faz / log frekans

4.6 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Cu Molaritesinin Etkisi

4.6.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde bakır iyonu konsantrasyonunun çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çözeltilerdeki $\text{CuO}_4\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu 0.01 mol/L ile 0.1 mol/L arasında değiştirilerek toplam 5 numune üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Bakır konsantrasyonu dışında tüm çözelti parametreleri aynıdır.

Numune üretimi için kullanılan çözeltiler ve numune-film adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.16'da verilmiştir. Çözelti ve numune adlandırmasında bakır iyonu kaynağı olarak kullanılan malzemenin miktarı dikkate alınmıştır. Örneğin 0.01 mol/L $\text{CuO}_4\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ içeren çözelti ve bu çözeltilerden üretilen film C01 olarak adlandırılmıştır. Bakır iyon konsantrasyonları seçilirken çinkoya göre daha soy bir metal olması nedeniyle tercihli olarak depolanmasının muhtemel olduğu düşünülmüş ve çinko iyon konsantrasyonundan az ya da en fazla çinko iyon konsantrasyonu kadar bir konsantrasyon seçilmiştir.

Çizelge 4.16 Cu molaritesinin incelendiği pirofosfat numune serisinde çözelti ve numune adlandırması

Çözelti ve Numune	$\text{CuO}_4\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M)	KH_2PO_4 (M)	pH	Depolama Akımı (mA/cm^2)	Çözelti ve Film Adı
1	0.01	0.1	0.7	0.07	8	20	C01
2	0.02	0.1	0.7	0.07	8	20	C02
3	0.04	0.1	0.7	0.07	8	20	C04
4	0.05	0.1	0.7	0.07	8	20	C05
5	0.1	0.1	0.7	0.07	8	20	C1

Tüm numuneler aynı depolama şartları altında üretilmiştir. Aralıklı elektrodepolama işlemi için kullanılan parametreler Çizelge 4.17'de verilmiştir. Malzeme karakterizasyonu ve dönüşümlü voltametri deneyleri çelik levhalar üzerine depolanan filmler ile, korozyon deneyleri ise çelik çubuklar üzerine depolanan numuneler ile

yapılmıştır. Potansiyel-zaman grafikleri de yine çelik çubuklar üzerine depolanan numuneler ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.17 Cu molaritesinin incelendiği pirofosfat numune serisi için elektrodepolama parametreleri

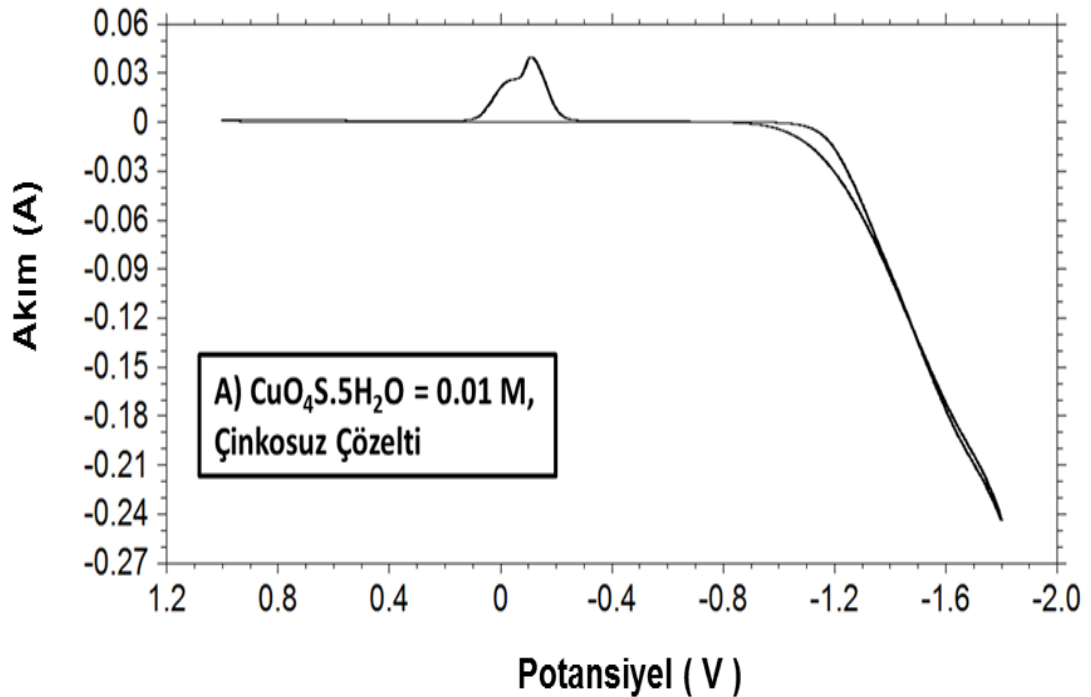
Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altlık Alanı (cm ²)	t _{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm ²)	t _{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
20	0.3 (çubuk)	0.8	0	0.2	1	20	% 80
4 (levha)							

4.6.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

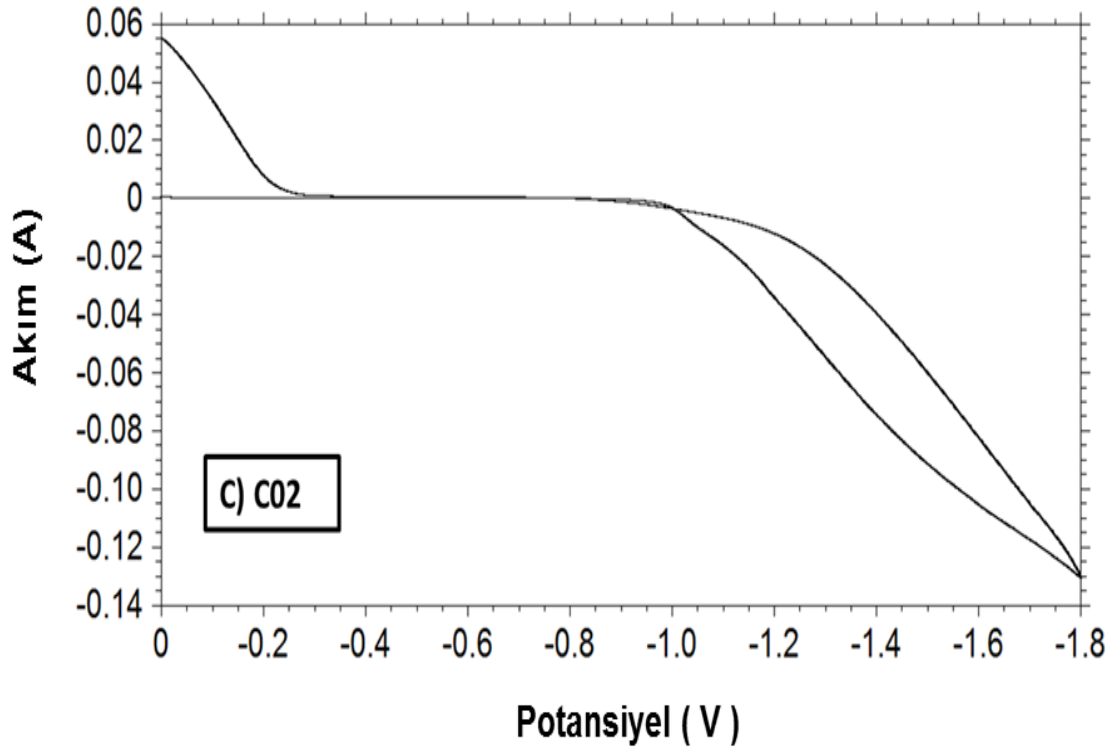
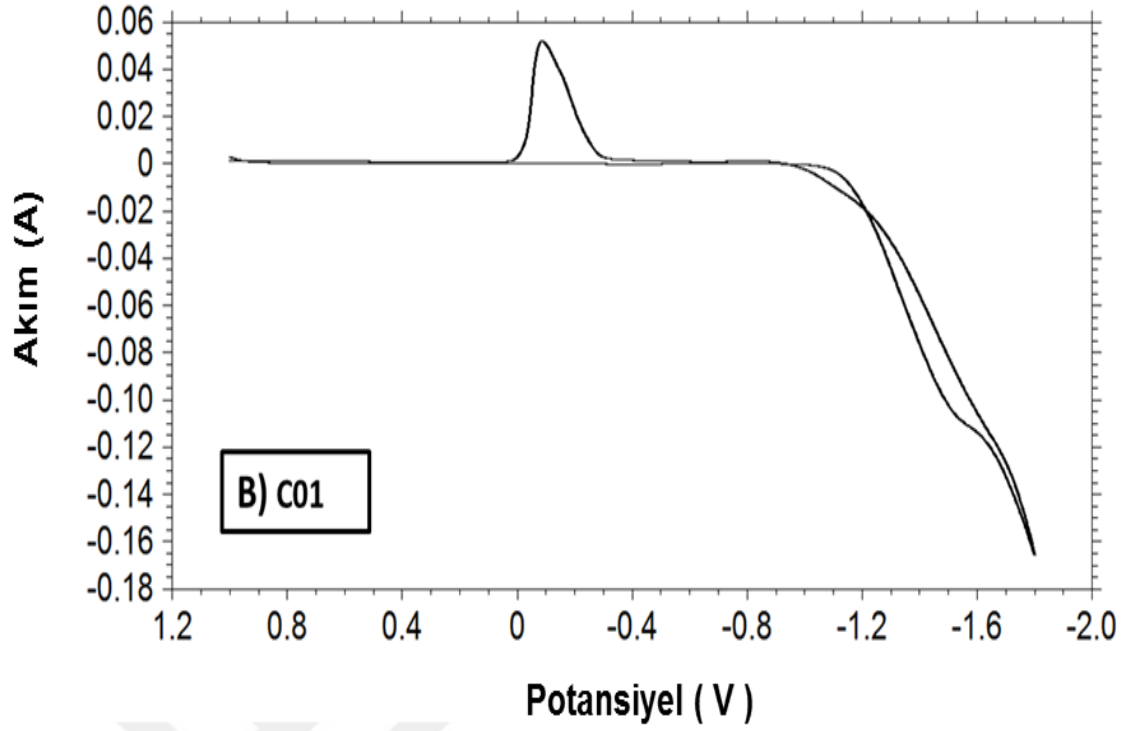
Çözelti özelliklerinin belirlenebilmesi için farklı bakır konsantrasyonu içeren her bir çözelti dönüşümlü voltametri (CV) deneyine tabi tutulmuş ve çözeltideki iyonların indirgenme davranışları incelenmiştir. CV deneyleri 20 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.43'te çeşitli bakır iyonu konsantrasyonu içeren çözeltilerin yanı sıra diğer tüm çözelti özellikleri aynı kalmak şartıyla çinko içermeyen çözeltinin de CV grafikleri verilmiştir. Böylece bakır ve çinko iyonlarının davranışlarının ayırt edilebilmesi sağlanmıştır. Çinko içermeyen çözeltinin (A) CV grafiği incelendiğinde bakırın indirgenmesinin -1V civarında başladığı görülmektedir. Sonrasında belirgin bir geçiş bölgesi bulunmamaktadır. Anodik tarama sırasında filmin çözülmesinin ise -0.3V civarında başladığı ve çözülmenin iç içe geçmiş 2 basamakta meydana geldiği görülmektedir. Çözeltide tüm seride kullanılan standart miktarda çinko bulunduğu ise (B) CV grafiğinde önemli değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. Öncelikle bakırın tek basamakta indirgenmesine ilave olarak -1.5V civarında ikinci bir basamağın olduğu görülmektedir. Bu basamağın ortamda bulunan çinkonun etkisi ile ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Bölüm 4.4'te elde edilen sonuçlar depolama akım yoğunluğu ile filmde elde edilen çinko miktarı arasındaki bağlantıyı ortaya koymaktadır. Bölüm 4.4'te, C01 numunesinin hazırlandığı çözelti ile aynı özelliklerdeki çözeltilerden farklı akım yoğunlukları kullanılarak yapılan depolama işlemleri sonucunda akım yoğunluğu arttıkça filmde elde edilen çinko miktarının arttığı

görülmektedir. Bu seride 5 mA/cm^2 ve 10 mA/cm^2 akım yoğunluklarında depolanan numunelere ait potansiyel-zaman grafikleri incelendiğinde katodik depolama potansiyelinin -1.5V değerinin altında kaldığı ve üretilen filmlerde $\text{Zn}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ oranının sırasıyla %7 ve %12 olduğu görülmektedir. 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda depolanan filmin depolanması sırasında ise depolama başladıktan bir süre sonra kritik potansiyel olan -1.5V civarında katodik akıma ulaşıldığı ve $\text{Zn}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ oranının %13 olduğu görülmektedir. Akımın bir süre sonra -1.5V değerinden daha yüksek değerlere ulaştığı 30 mA/cm^2 ve 40 mA/cm^2 numunelerinde ise sözkonusu oranın sırasıyla %26 ve %56 olduğu görülmektedir. Bu verilerden yola çıkarak filmdeki çinko miktarının kontrol edilebilmesi için depolama akım yoğunluğunun kullanılabilceği söylenebilir.

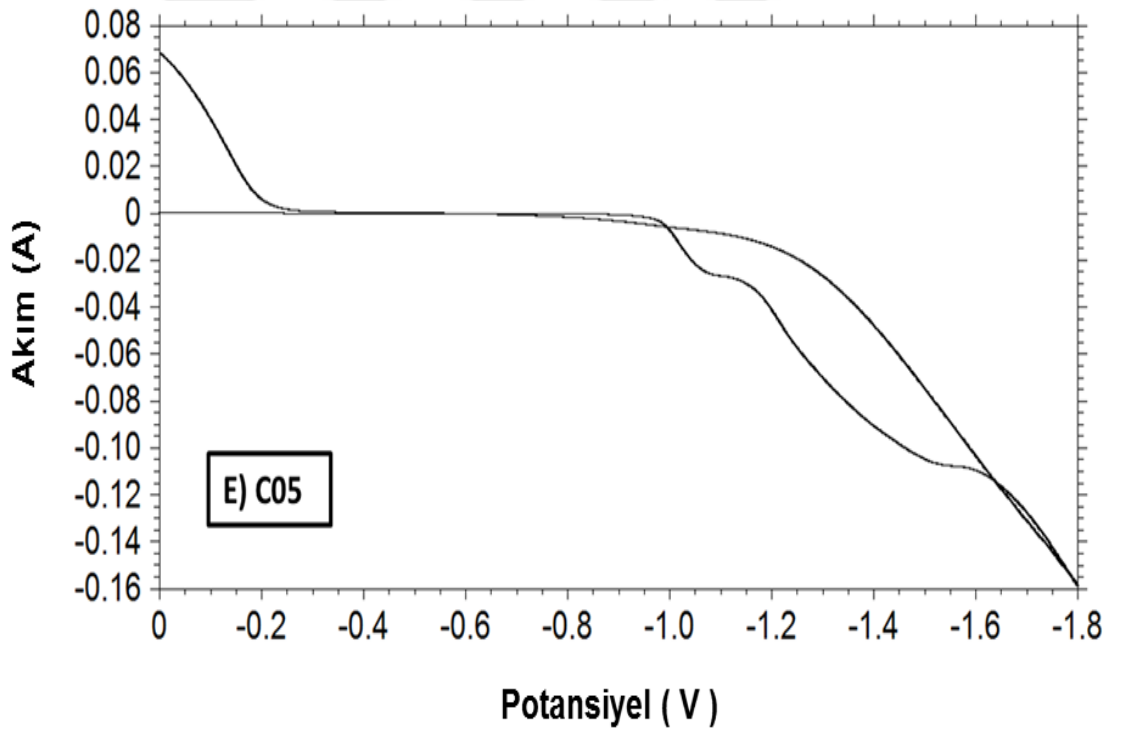
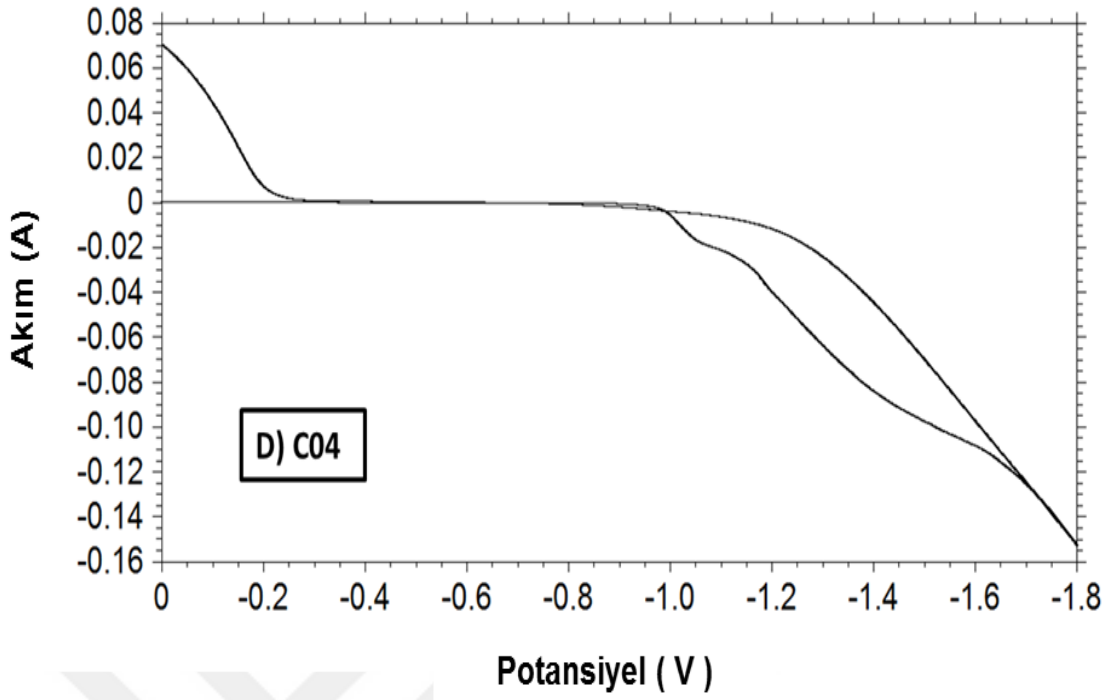
Çinko içeren ve içermeyen çözeltilerin (A ve B) davranışlarındaki bir diğer temel farklılık ise oluşan filmlerin çözülmesi sırasında ortaya çıkmaktadır. Anodik yöndeki tarama sırasında gözlenen yükseltelerin farklı şekillerde olması filmlerin çözülme mekanizmasının farklı olduğuna işaret etmektedir.



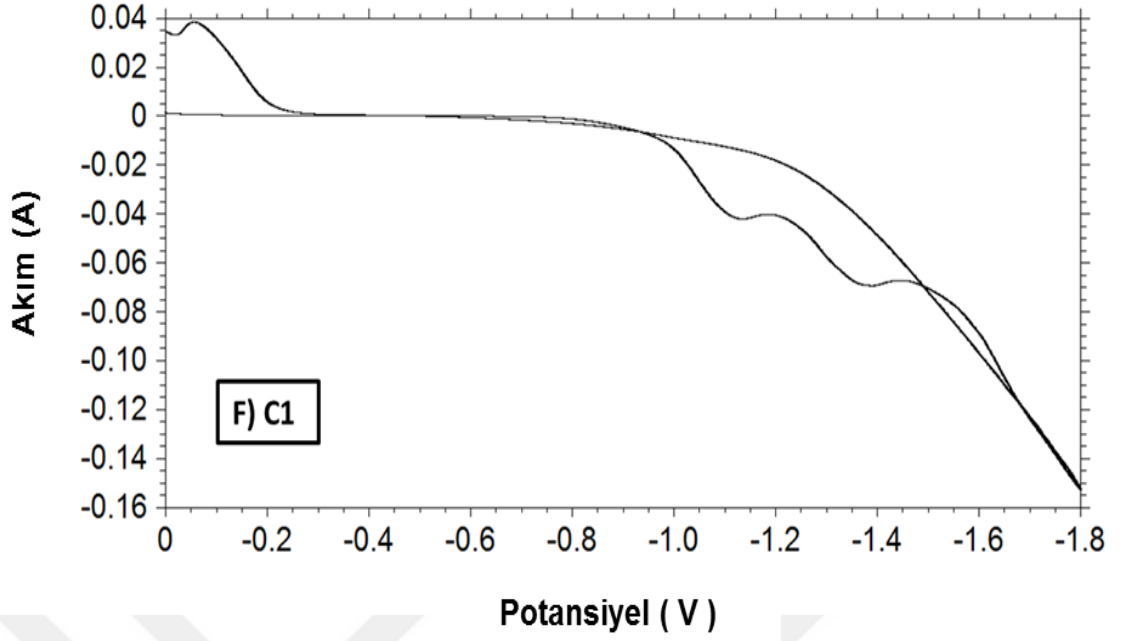
Şekil 4.43 A) 0.01 M $\text{CuO}_4\text{S.5H}_2\text{O}$ içeren ve çinko içermeyen, B-F) Sabit çinko ve çeşitli konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerin CV grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.



Şekil 4.43 (Devam) A) 0.01 M $\text{Cu}_4\text{S}_5\text{H}_2\text{O}$ içeren ve çinko içermeyen, B-F) Sabit çinko ve çeşitli konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerin CV grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.

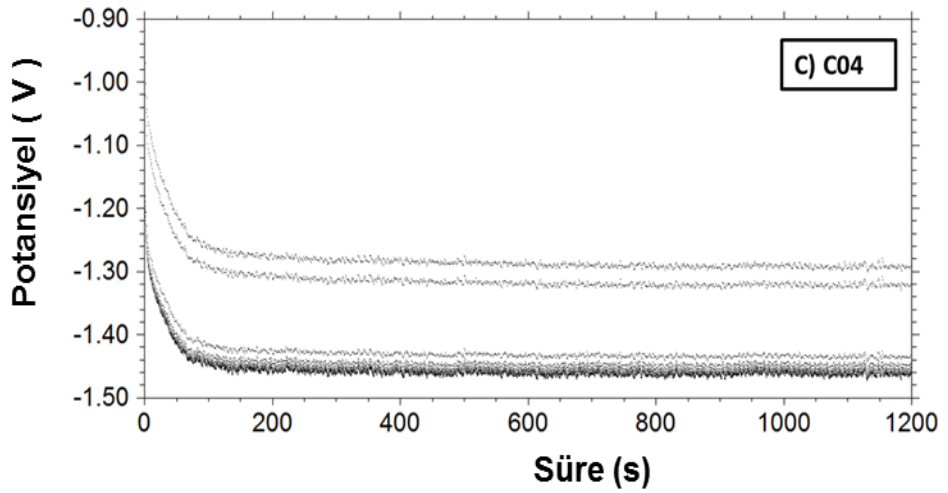
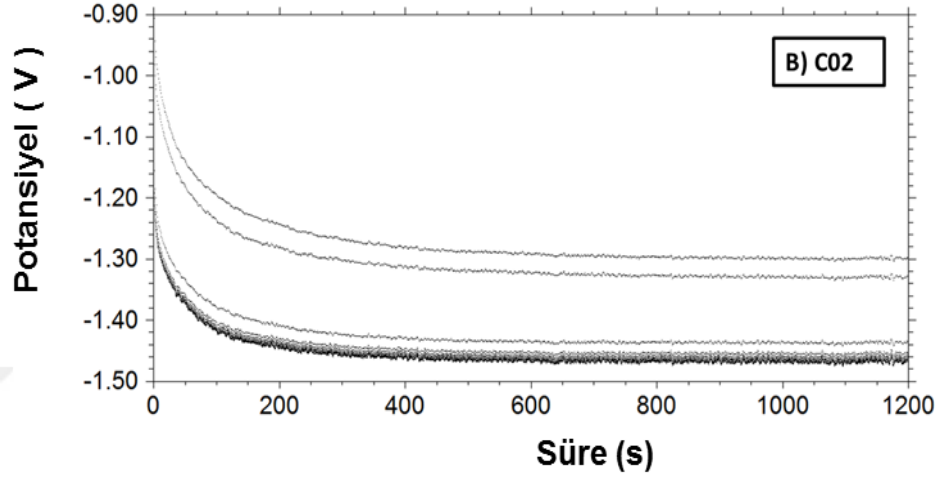
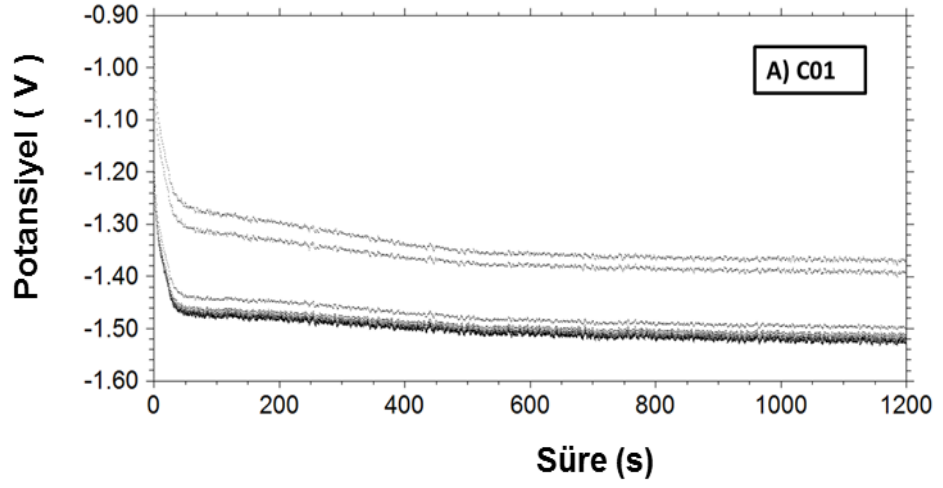


Şekil 4.43 (Devam) A) 0.01 M $\text{Cu}_04\text{S}_05\text{H}_2\text{O}$ içeren ve çinko içermeyen, B-F) Sabit çinko ve çeşitli konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerin CV grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.

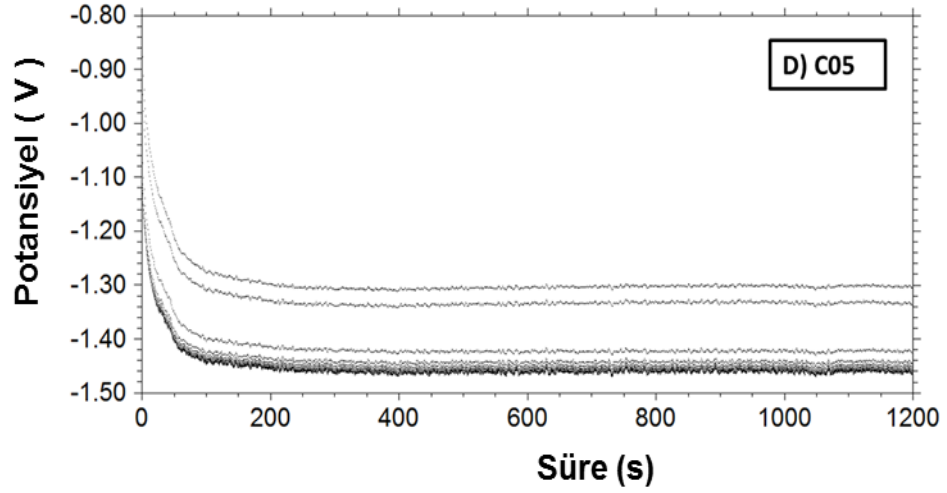
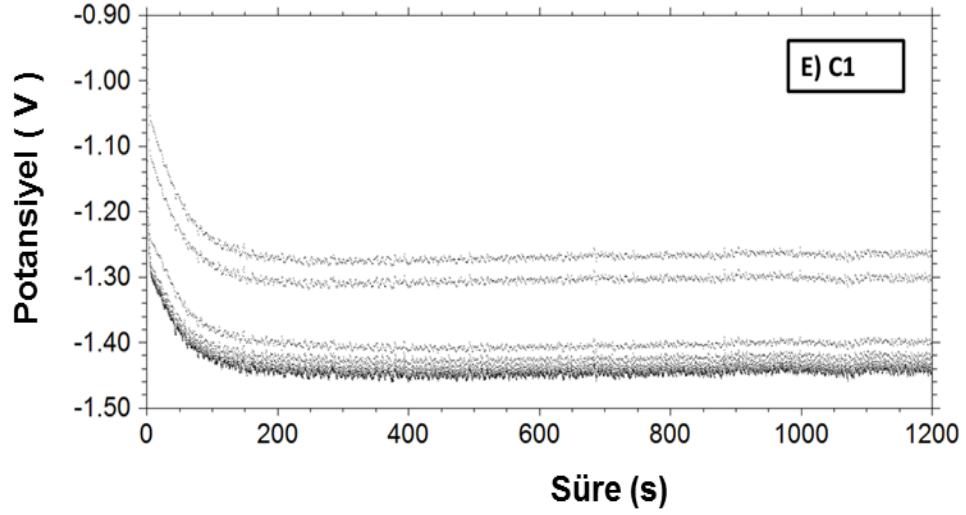


Şekil 4.43 (Devam) A) 0.01 M $\text{Cu}_0.4\text{S}.5\text{H}_2\text{O}$ içeren ve çinko içermeyen, B-F) Sabit çinko ve çeşitli konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerin CV grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.

Filmlerin çelik çubuklar üzerine depolanması sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri Şekil 4.44'te verilmiştir. Bazı şekil farklılıkları olmakla birlikte, tüm numunelerde depolama sırasında önce potansiyelin daha negatif değerlere gittiği, sonrasında ise sabit bir değere yaklaştığı görülmektedir. Bu durum depolamanın ilk aşamasında metal iyonları ile altlık arasında bir tabakanın oluştuğunu, sonrasında ise farklı türde bir tabakanın oluştuğunu düşündürmektedir. En düşük bakır molaritesine sahip C01 numunesinde maksimum potansiyelin -1.5V değerini geçtiği, diğer numunelerde ise bu değer altında kaldığı görülmektedir. Bu durumun C01 çözeltisinde ortamdaki toplam iyon konsantrasyonunun diğerlerine göre daha düşük olması nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Elektrodepolama sırasında gözlenen potansiyel değişimi çeşitli nedenlerle ortaya çıkabilir. Örneğin çözeltideki iyon konsantrasyonunun değişmesi, elektrodepolamanın meydana geldiği katotta yeni atomların yapıya katılması ile yüzey yapısının değişmesi gibi faktörler bu nedenler arasında sayılabilir.



Şekil 4.44 A-E) Çelik çubuklar üzerine elektrodepolama sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.

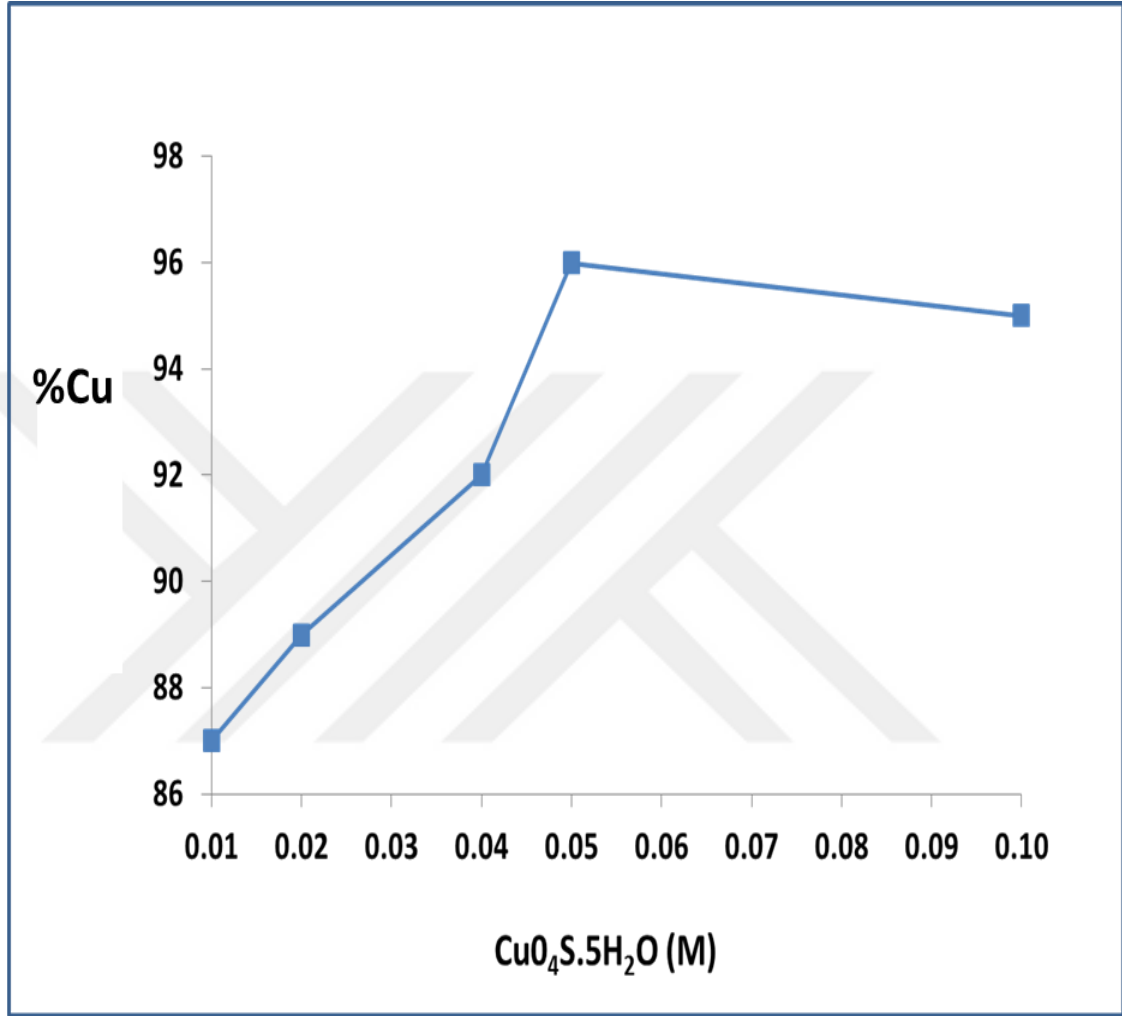


Şekil 4.44 (Devam) A-E) Çelik çubuklar üzerine elektrodepolama sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri. Numune isimleri grafik etiketlerinde belirtilmiştir.

4.6.3 Malzeme Karakterizasyonu

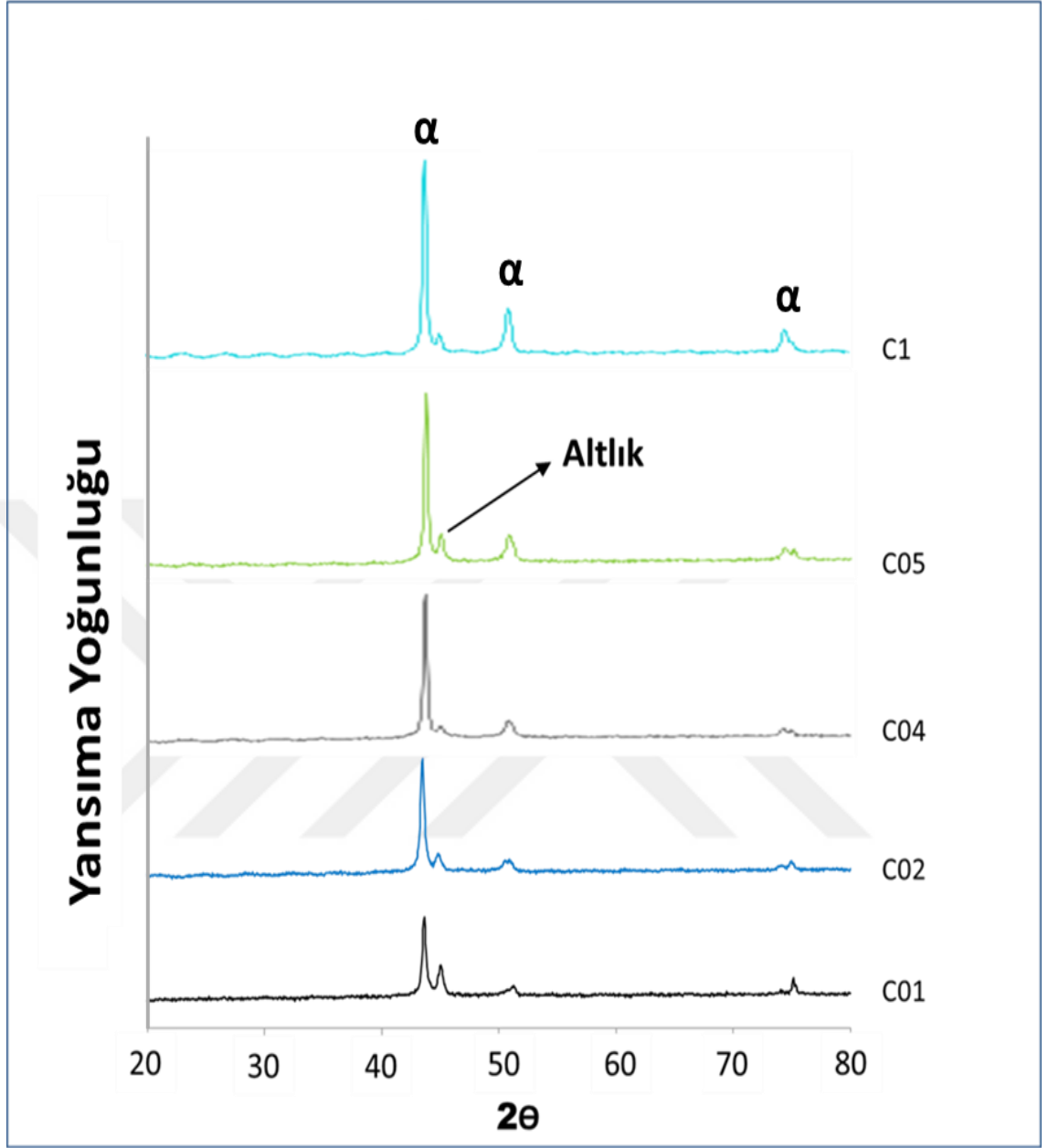
Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levhalar üzerine depolanan filmler kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.45'te filmlerdeki bakır ve çinko elementlerinin miktarlarından yola çıkılarak hesaplanan oranlar verilmiştir. Element miktarları atomca yüzde olarak belirlenmiş, yalnızca filmlerde bulunan bakır ve çinko oranları dikkate alınmıştır, varsa diğer elementler hesaplama dışı bırakılmıştır. C01 numunesinde $Cu/(Cu+Zn)$ oranı %87 iken, artan bakır iyonu konsantrasyonu ile artış göstermiş, C05 numunesinde %96 ile maksimum değeri ulaşmış, C1 numunesinde ise küçük bir düşüşle

%95 olmuştur. Tüm filmlerde bakır oranı, bakırın çözeltideki yüzdesinin çok üstündedir. Bu durum daha soy olan metalin tercihli olarak depolandığı bir anormal depolama sürecine işaret etmektedir.



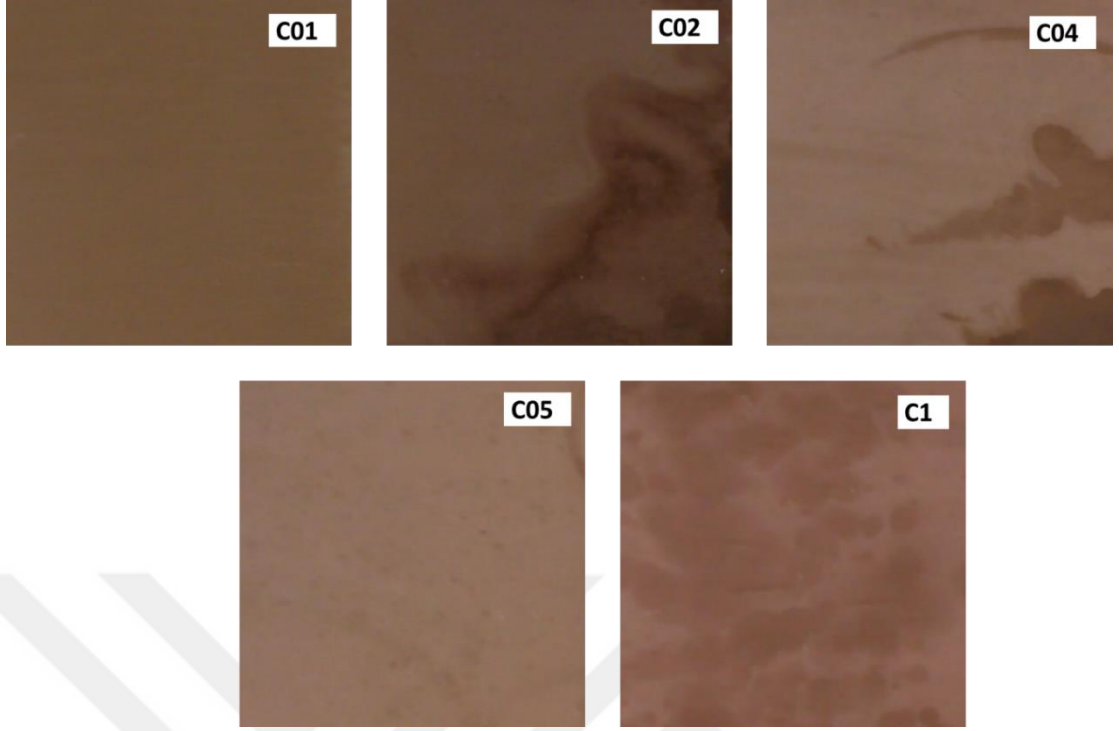
Şekil 4.45 Bakırın çözeltideki molaritesine karşılık filmlerdeki Cu/(Cu+Zn) oranı

Çelik levhalar üzerinde üretilmiş filmlere ait x-ışını kırınımı desenleri Şekil 4.46'da verilmiştir. Cu-Zn denge faz grafiğine uygun olarak filmlerin tümünde alfa fazı olduğu tespit edilmiştir. Bu faz bakır kristal yapısı ile aynı olup, bazı bakır atomlarının kristal yapıdaki yerlerini çinko atomlarının alması ile bir katı çözeltisi şeklinde oluşan kristal yapıdır.



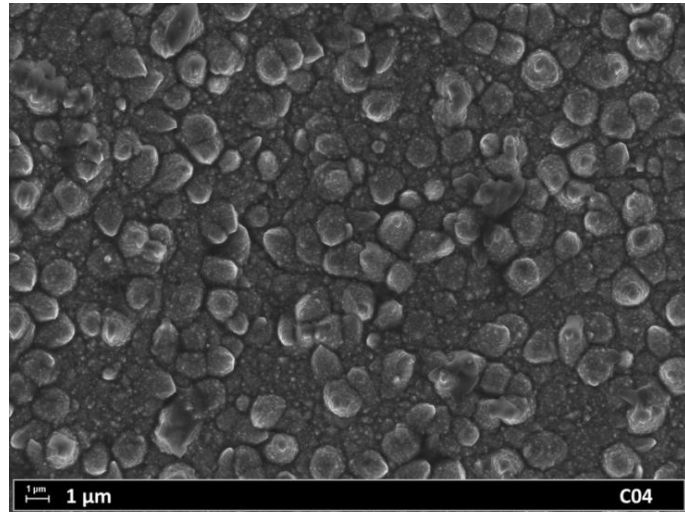
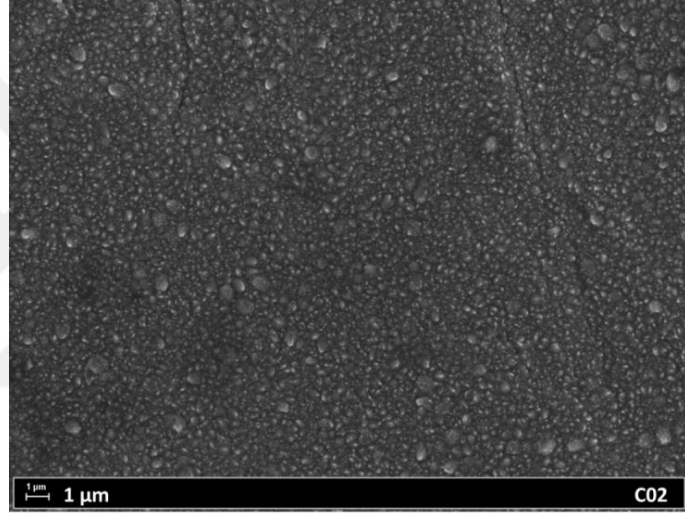
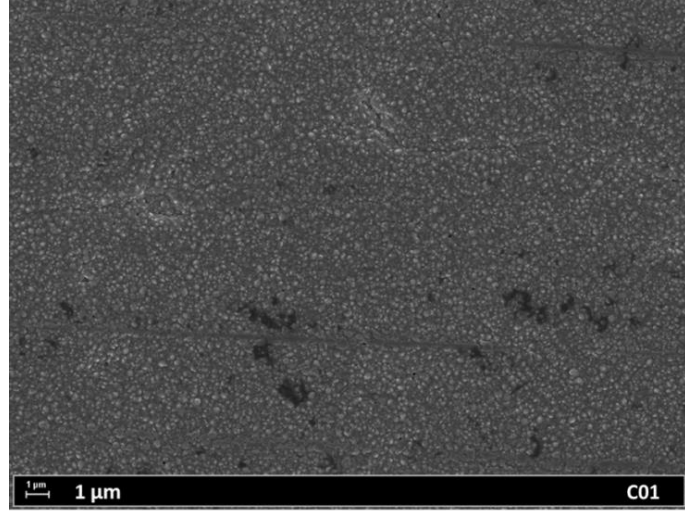
Şekil 4.46 Farklı bakır konsantrasyonu içeren pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait XRD grafikleri

Çelik levhalar üzerine üretilmiş filmlerin fotoğrafları Şekil 4.47’de verilmiştir. Fotoğraflarda çözeltideki bakır iyonu konsantrasyonunun artması ile film renginin bir miktar değiştiği görülmektedir.

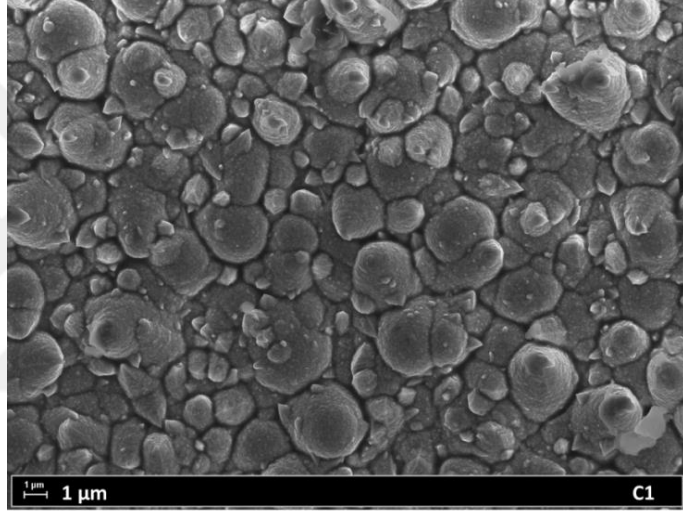
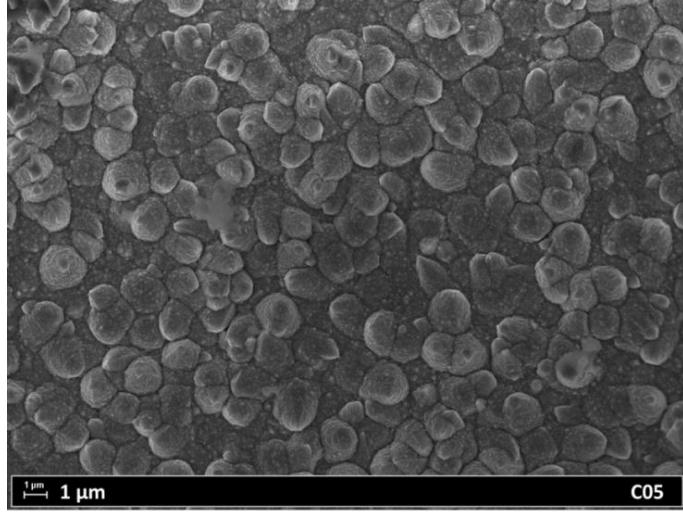


Şekil 4.47 Farklı bakır konsantrasyonu içeren pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait fotoğraflar.

Filmlere ait 10,000X büyütme altında alınan elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.48'de verilmiştir. Görüntülerde çözelti bakır miktarının artışı ile birlikte kristal boyutunda büyüme eğilimi olduğu görülmektedir. C01 ve C02 numunelerinde homojen ve nanometre ölçeği ile ifade edilebilecek bir yapı görülürken, daha yüksek bakır konsantrasyonlu çözeltilerden üretilen diğer numunelerde ikili bir mikroyapı oluştuğu, ince taneli ve daha büyük taneli kristallerin birarada bulunduğu gözlenmektedir. Kristal yapıda yer alan tanelerin oluşması temel olarak çekirdeklenme ve tane büyümesi basamaklarını içermektedir. Tane oluşumu sırasında süreci etkileyebilen pek çok parametre vardır. Bu parametrelerin değişimi ile farklı tane yapısına sahip malzemeler elde etmek mümkün olabilmektedir. Malzemelerdeki tane yapısı pek çok malzeme özelliği üzerinde etkiye sahiptir. Üretilen malzemenin kullanım alanına bağlı olarak tercih edilecek tane yapısı da farklılık gösterebilmektedir. Elektrodepolama sürecinde kullanılan çözeltilerin özellikleri ve işlem parametrelerinin değişimi ile kristal yapı farklılık gösterebilmektedir.

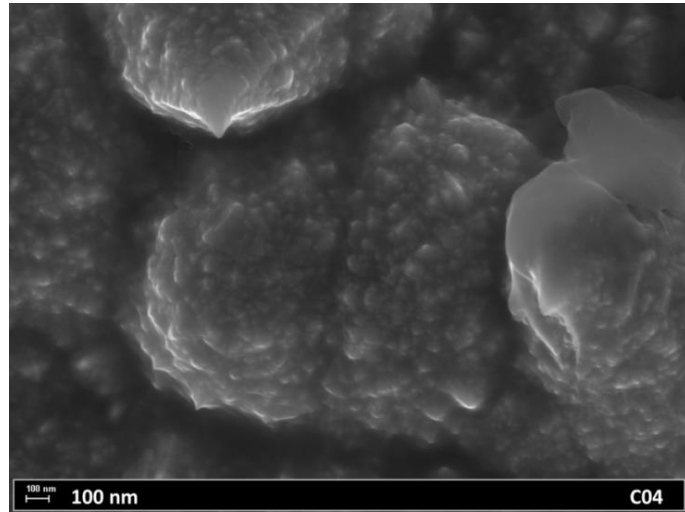
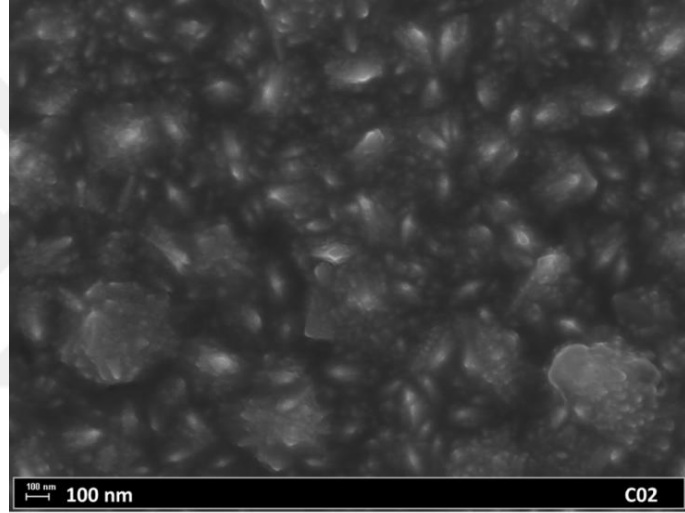
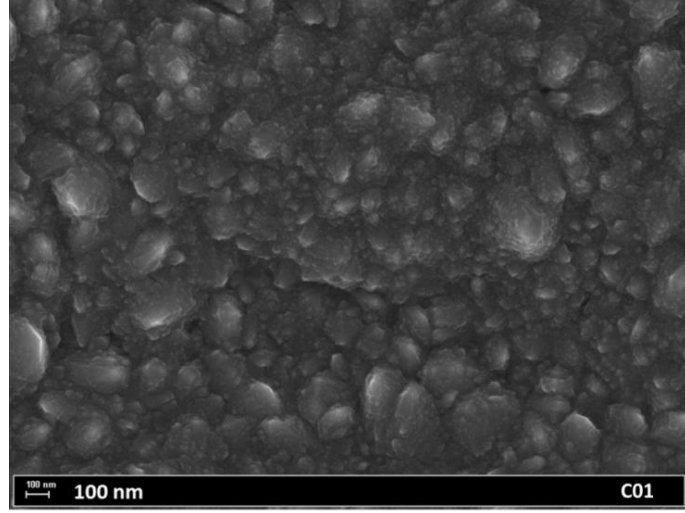


Şekil 4.48 Farklı bakır konsantrasyonundaki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

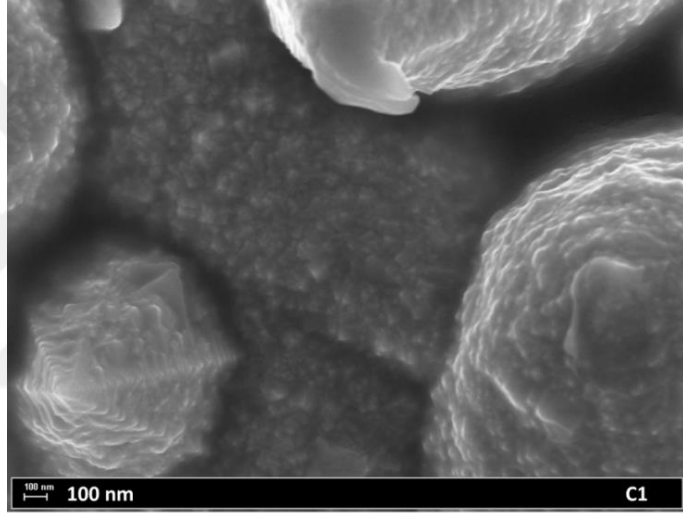
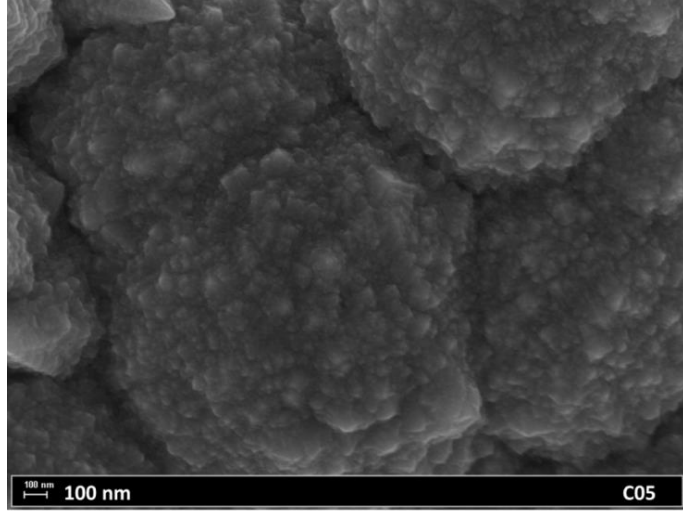


Şekil 4.48 (Devam) Farklı bakır konsantrasyonundaki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

Şekil 4.49'da aynı numunelerin 100,000X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler filmlerdeki yüzey özelliklerinin yanı sıra oluşan kristallerin şekil ve büyüklükleri konusunda da detaylı bilgiler vermektedir. Görüntüler incelendiğinde çözeltideki bakır iyonu miktarının mikroyapı üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Bakır iyonu artışı aynı zamanda çözeltideki toplam iyon miktarının da artması anlamına gelmektedir.



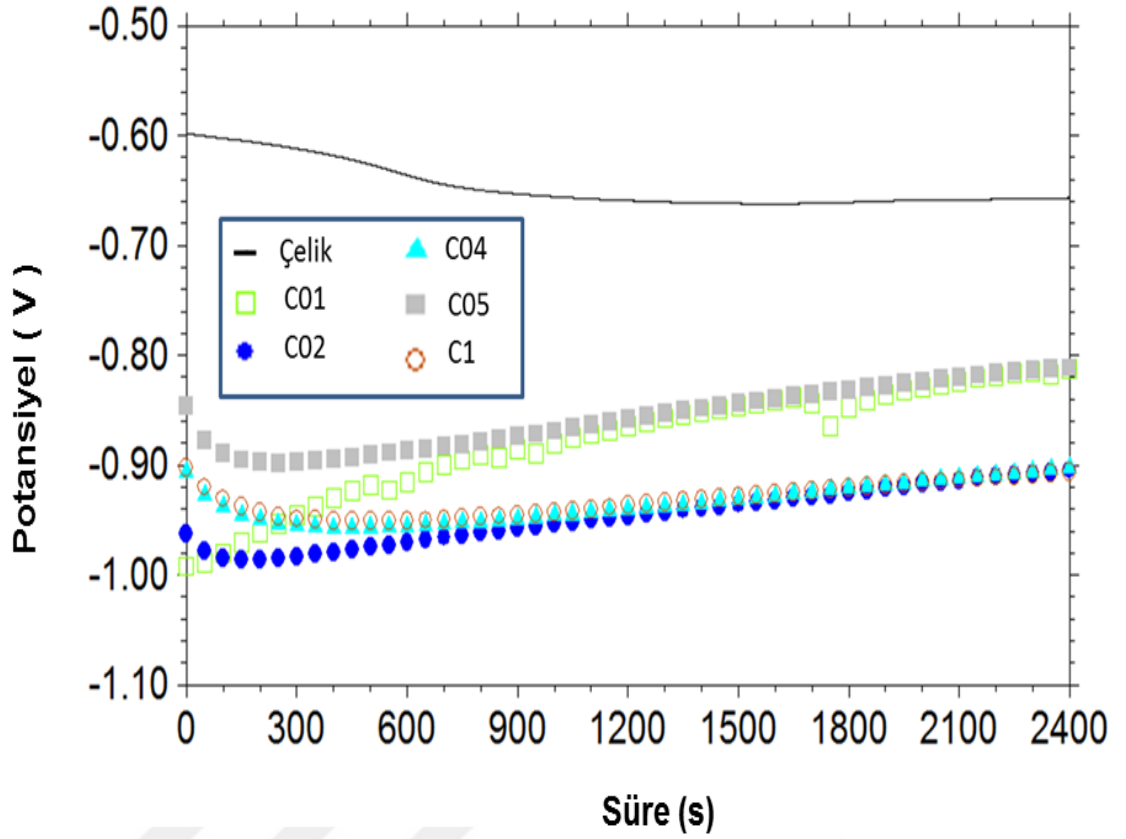
Şekil 4.49 Farklı bakır konsantrasyonundaki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.49 (Devam) Farklı bakır konsantrasyonundaki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlere ait 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

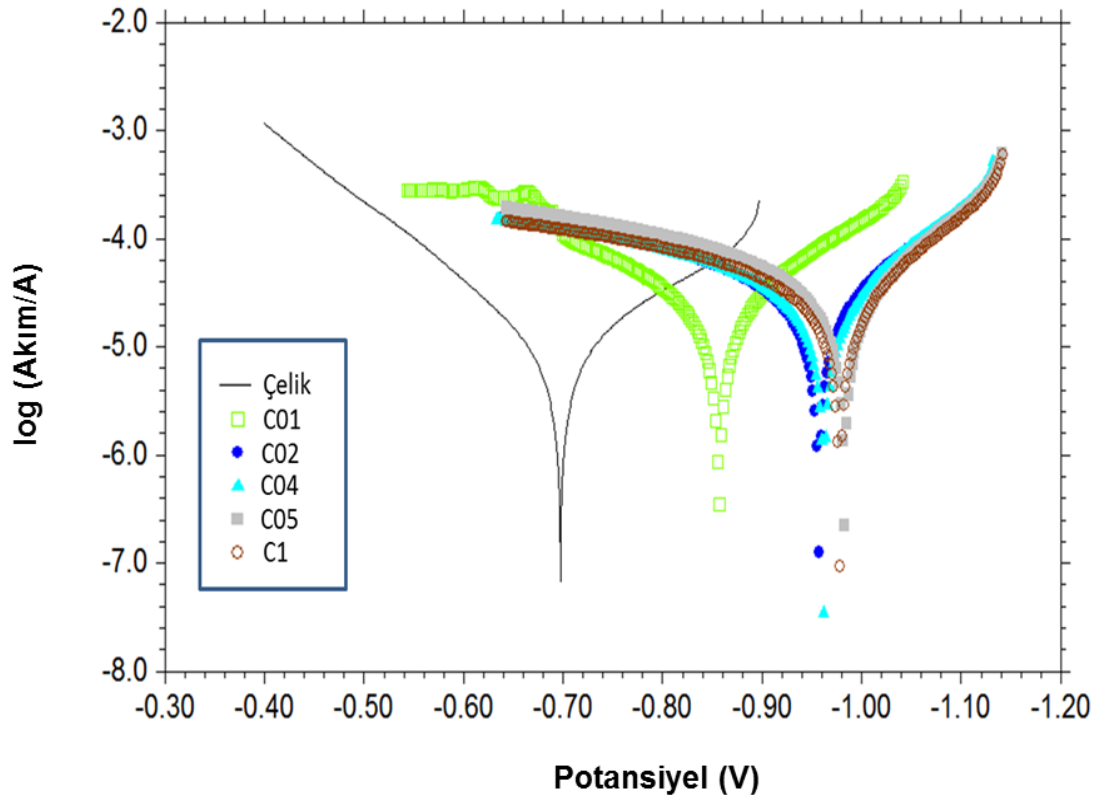
4.6.4 Korozyon Testleri

Tüm korozyon deneyleri kütlece %3.5 NaCl içeren su ortamında yapılmıştır. Kaplanmamış ve farklı bakır konsantrasyonu içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuğun açık devre potansiyellerinin zamanla değişimini gösteren grafikler Şekil 4.50'de verilmiştir. Kaplanmamış çelik çubuğun açık devre potansiyelinin başlangıca göre daha negatif bir değerde sonlandığı ancak tüm süre boyunca tüm kaplanmış numunelerden daha pozitif değerlere sahip olduğu görülmektedir. 40 dakikalık deney süresi sonunda C01 ve C05 numuneleri -0.81V civarında bir potansiyele sahipken diğer 3 numune için ise potansiyel değeri -0.90V civarında olmuştur.



Şekil 4.50 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri

Şekil 4.51’de aynı numunelere ait Tafel grafikleri verilmiştir. Grafiklerde en yüksek çözelti ve film bakır miktarına sahip iki numunenin en negatif korozyon potansiyelini sergilediği, en düşük bakır miktarına sahip C01 numunesinin ise kaplanmış numunelerle kıyaslandığında daha az negatif bir korozyon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Numunelerin faz yapılarının birbirine oldukça benzediği görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde ise çözelti bakır miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu nedenle korozyon davranışlarındaki farklılığın temel olarak filmlerin fiziksel özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



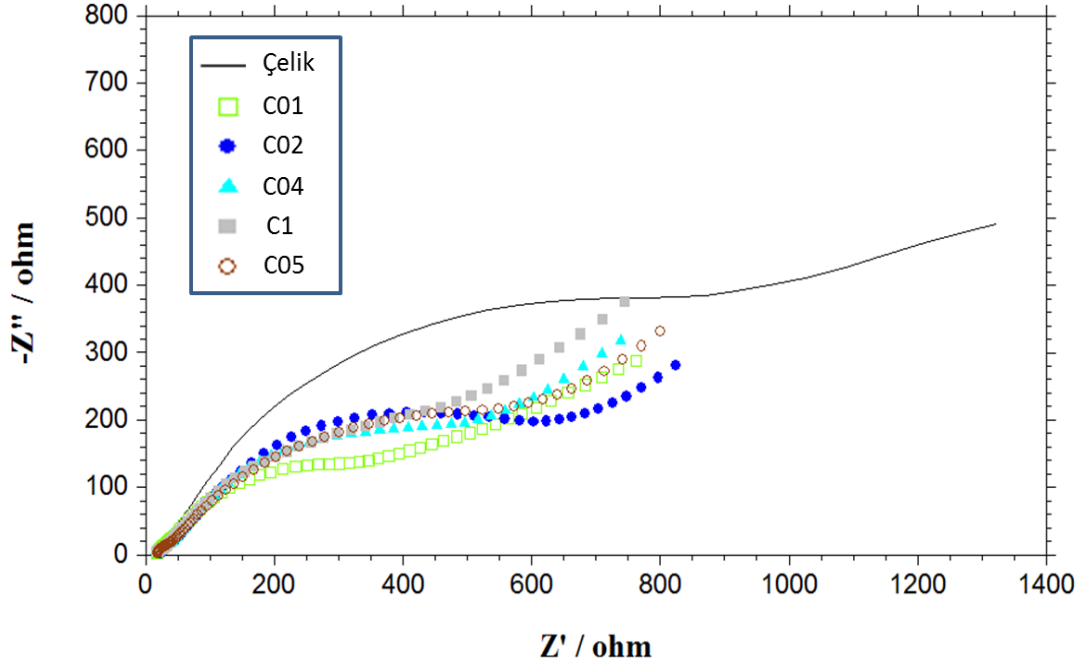
Şekil 4.51 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

Çizelge 4.18’de ise Tafel testinden elde edilen rakamsal parametreler verilmiştir. Çizelgelerde kaplanan numunelerin anodik tafel eğimlerinin kaplanmamış çelik çubuktan çok daha düşük olduğu görülmektedir. Numunelere ait empedans deneyleri sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.52’de verilmiştir.

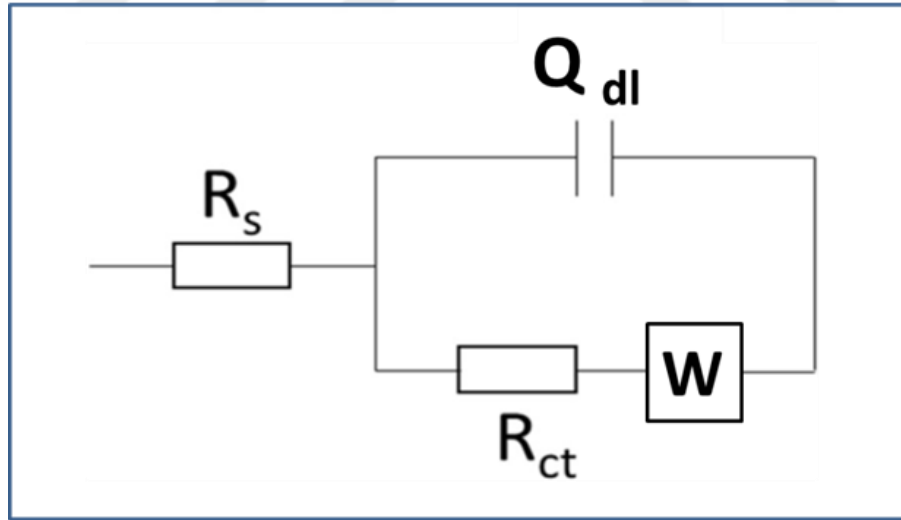
Çizelge 4.18 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel testi parametreleri

Numune Adı	$\text{CuO}_4\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mol/L)	E_{korozyon} (V)	I_{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
C01	0.01	-0.856	2.384E-5	6.421	4.995
C02	0.02	-0.957	2.759E-5	6.558	4.245
C04	0.04	-0.962	2.699E-5	7.257	4.023
C05	0.05	-0.983	3.066E-5	7.585	4.181
C1	0.1	-0.978	2.61E-5	7.64	3.995

Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan elektrik devresi Şekil 4.53'te verilmiştir.



Şekil 4.52 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonlarda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri



Şekil 4.53 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonlarda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafiklerinin fit devresi (FitW)

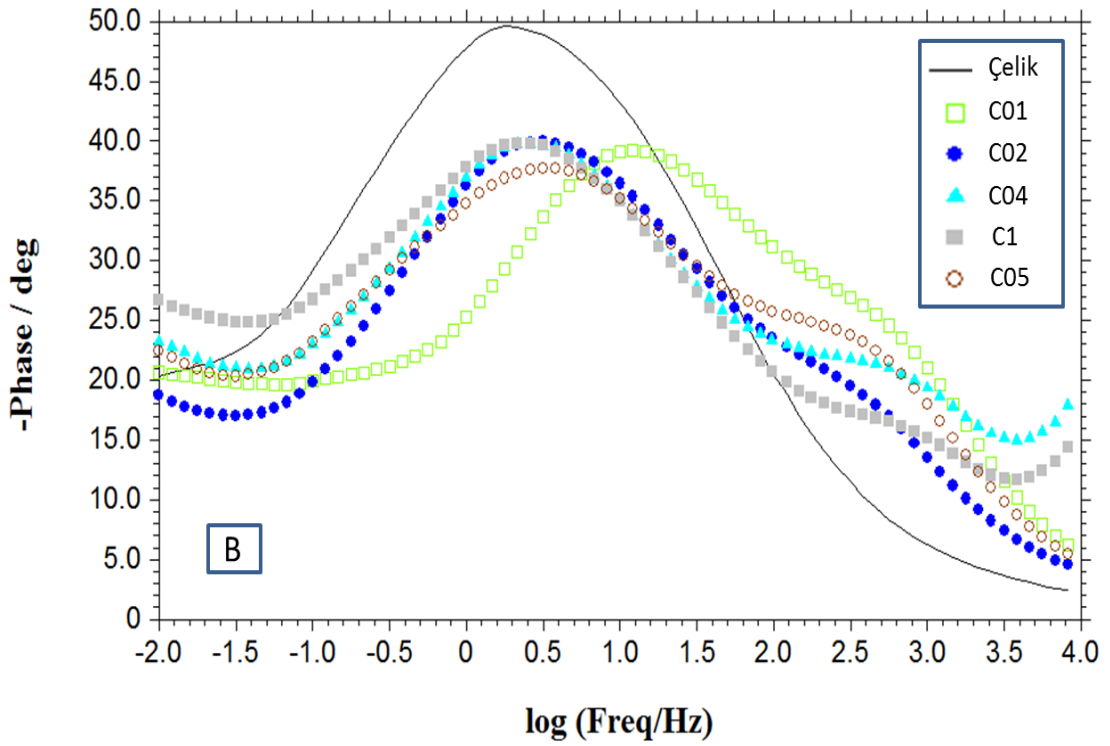
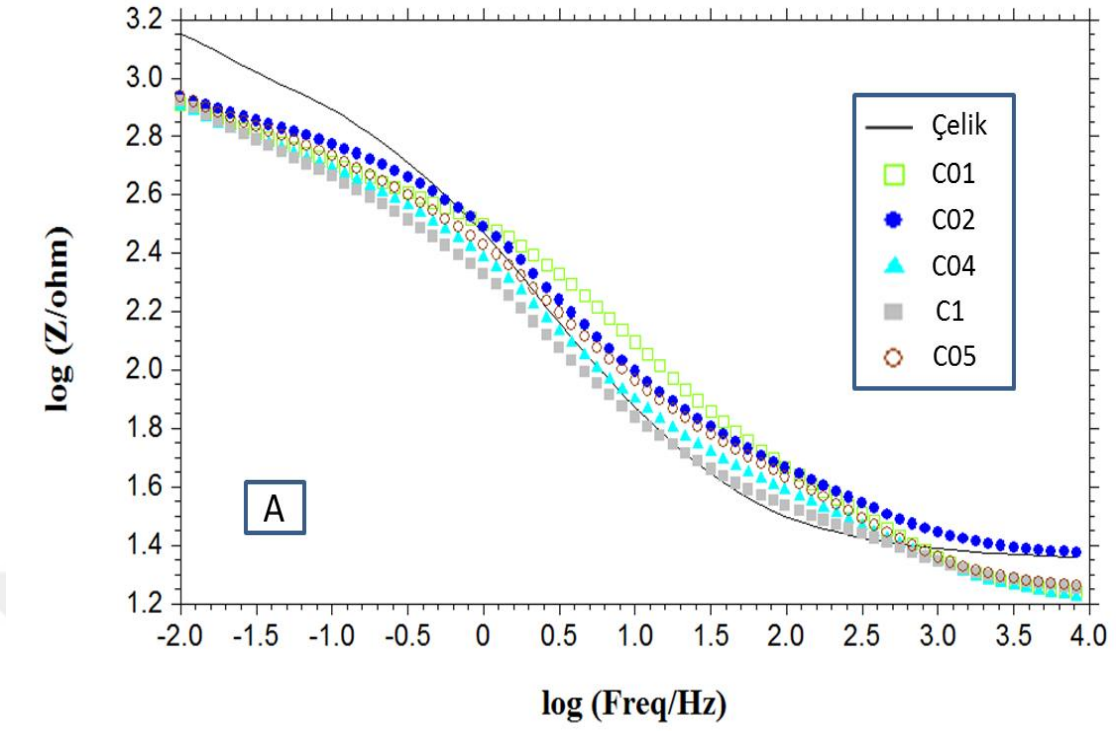
Çizelge 4.19'da ise fit işlemi sonucunda elde edilen parametreler verilmiştir. Kaplanmış tüm numunelerin R_{ct} değerlerinin kaplanmamış çelik çubuktan daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.19 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist fit parametreleri

Numune	Cu _{0.4} S _{.5} H ₂ O (mol/L)	Devre	Hata (%)	R _s (ohm)	R _{ct} (ohm)	Q		W (Siemens.sec ^(1/2))
						n	Y ₀ (Siemens.sec ⁿ)	
Çelik Çubuk	-	FitW	2.2	23.13	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326
C01	0.01	FitW	3.7	15.39	543	0.568784	0.000706689	0.00931434
C02	0.02	FitW	5.5	23.06	823.7	0.568423	0.00099634	0.017974
C04	0.04	FitW	8.7	14.69	965.6	0.492473	0.00161599	0.0186886
C05	0.05	FitW	5.1	16.1	919.8	0.508379	0.00132071	0.0139572
C1	0.1	FitW	7.3	17.24	878	0.524909	0.00176114	0.0104775

Şekil 4.54'te Bode grafikleri verilmiştir.

Vignal ve ark., (2016) deformasyona uğramış perlitik ve pirinç alaşımı kaplanmış perlitik çeliklerin mikroyapı ve korozyon özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmada perlitik çelik çubuklar üzerine elektreodepolama yöntemi ile Cu₆₈Zn₃₂ kaplama yapılmıştır. Kıyaslama yapabilmek amacıyla kaplama ile aynı kompozisyon ve faz yapısına (α -fazı) sahip bir pirinç alaşımı parçası da kullanılmıştır. Yapılan kaplamanın yaklaşık 2µm kalınlığında olduğu, tane büyüklüğünün ise 0.5-2 µm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Pirinç alaşımı parçanın tane büyüklüğünün ise 25 µm değerinin üzerinde olduğu bildirilmiştir. Parça olarak incelenen pirinç alaşımı ile kaplama olan arasında elektrokimyasal davranışlar açısından büyük fark olduğunu, bu durumun mikroyapının oksijen indirgenme ve çinko kaybı süreçlerinde önemli bir rol oynamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu sonuçların pirinç alaşımı kaplı çeliklerin korozyon davranışının araştırılmasında pirinç parçanın model olarak kullanılması konusunda dikkatli olunması gerektiğine işaret ettiğini belirtmişlerdir.



Şekil 4.54 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonda bakır içeren pirofosfat bazlı çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-\text{faz} / \log$ frekans

4.7 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde pH Değerinin Etkisi

4.7.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde çözelti pH değerinin çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çözelti pH değeri 6 ile 10 arasında değişen 5 farklı çözeltilerden aralıklı elektrodepolama yöntemi ile filmler üretilmiştir. Çözelti pH değeri dışındaki tüm işlem parametreleri bu seri içindeki numuneler için aynıdır.

Numune üretimi için kullanılan çözeltiler ve numune-film adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.20’de verilmiştir. Çözelti ve numune adlandırmasında çözelti pH değeri dikkate alınmıştır. Örneğin pH değeri 6 olan numune P6 olarak adlandırılmıştır. Her bir depolama şartı için çelik levha ve çelik çubuklar olmak üzere iki farklı altlık üzerinde film sentezi gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin özellikleri çelik levha altlık kullanılarak CV deneyleri ile belirlenmiştir. Malzeme karakterizasyonu çalışmaları için çelik levha üzerinde depolanan filmler kullanılmıştır. Depolama sırasında potansiyelin değişimini gösteren grafikler ve korozyon özellikleri ise çelik çubuklar kullanılarak belirlenmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış çelik çubuklar için OCP, empedans ve Tafel deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 4.20 Farklı pH değerlerinde üretilen numunelere ait adlandırma çizelgesi

Çözelti ve Numune	$\text{Cu}_0.4\text{S}.5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M)	KH_2PO_4 (M)	pH	Çözelti ve Film Adı
1	0.05	0.1	0.7	0.07	6	P6
2	0.05	0.1	0.7	0.07	7	P7
3	0.05	0.1	0.7	0.07	8	P8
4	0.05	0.1	0.7	0.07	9	P9
5	0.05	0.1	0.7	0.07	10	P10

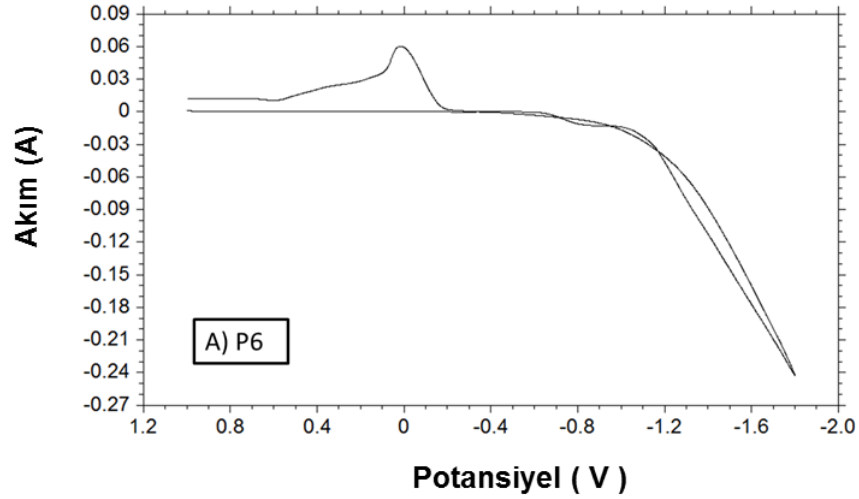
Aralıklı elektrodepolama işlemi için kullanılan parametreler Çizelge 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.21 Aralıklı akım parametreleri

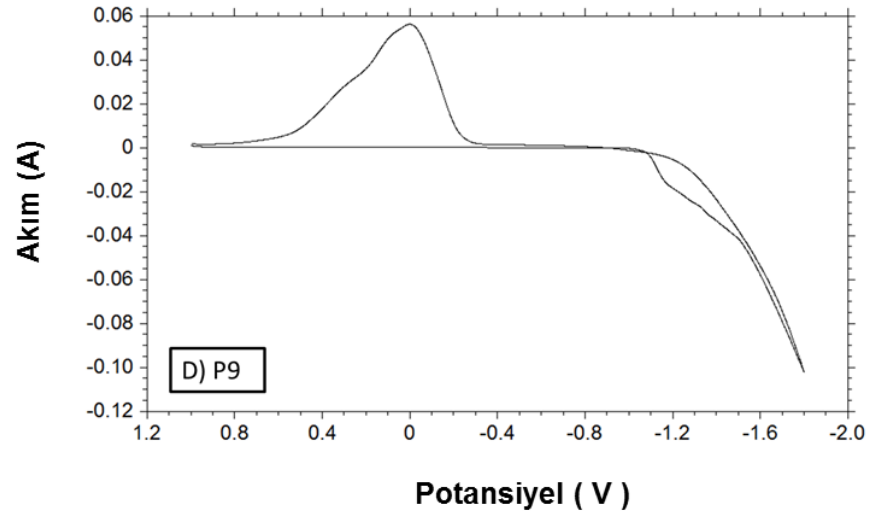
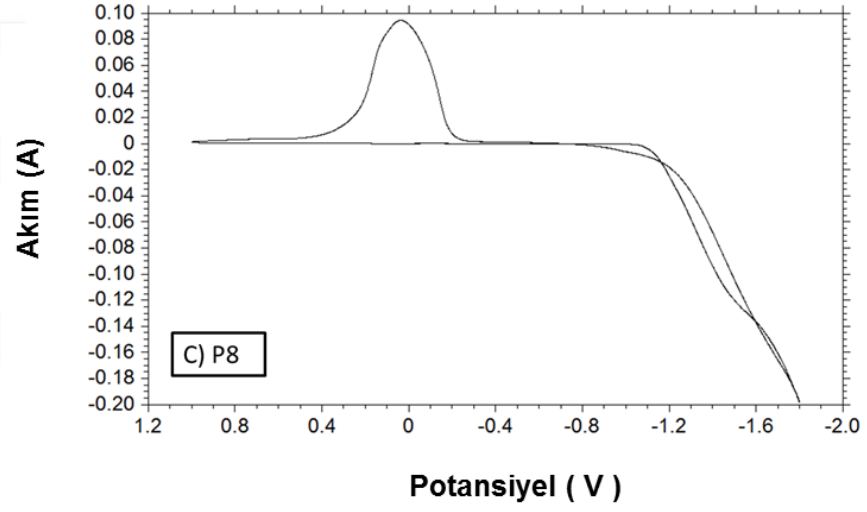
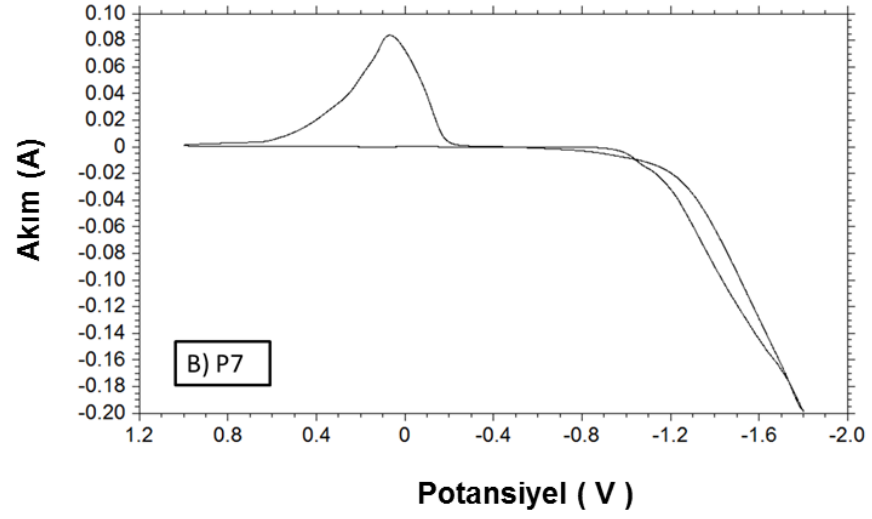
Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altlık Alanı (cm ²)	t _{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm ²)	t _{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
20	0.3 (çubuk) 4 (levha)	0.8	0	0.2	1	20	% 80

4.7.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

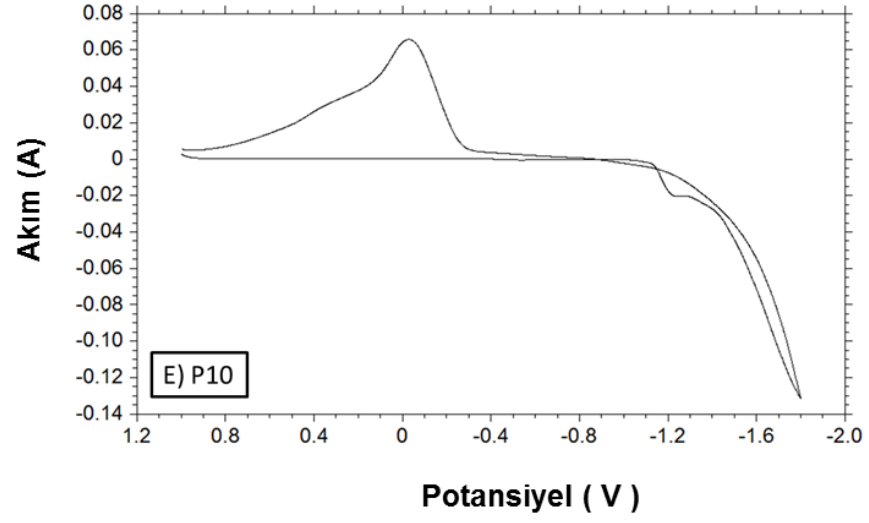
Çözelti özelliklerinin belirlenebilmesi için farklı pH değerine sahip olan her bir çözelti dönüşümlü voltametri (CV) deneyine tabi tutulmuş ve çözeltideki iyonların indirgenme davranışları incelenmiştir. CV deneyleri 20 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.55'te 6 ile 10 arasında pH değerlerine sahip çözeltilerin CV grafikleri verilmiştir. Böylece pH değişiminin çözelti davranışı üzerindeki etkisinin belirlenmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.55 A-E) Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerin CV testi grafikleri. Çözelti isimleri grafik etiketlerinde verilmiştir.

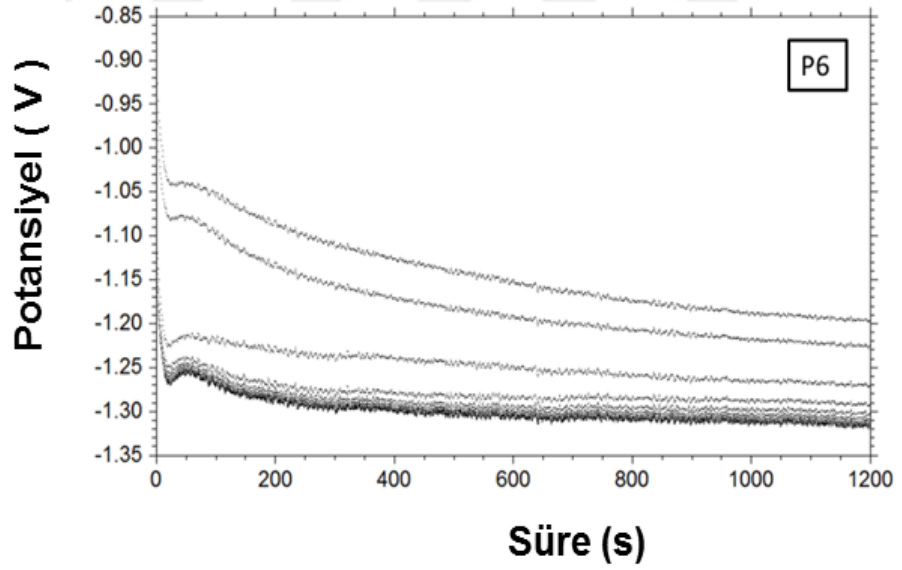


Şekil 4.55 (Devam) A-E) Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerin CV testi grafikleri. Çözelti isimleri grafik etiketlerinde verilmiştir.

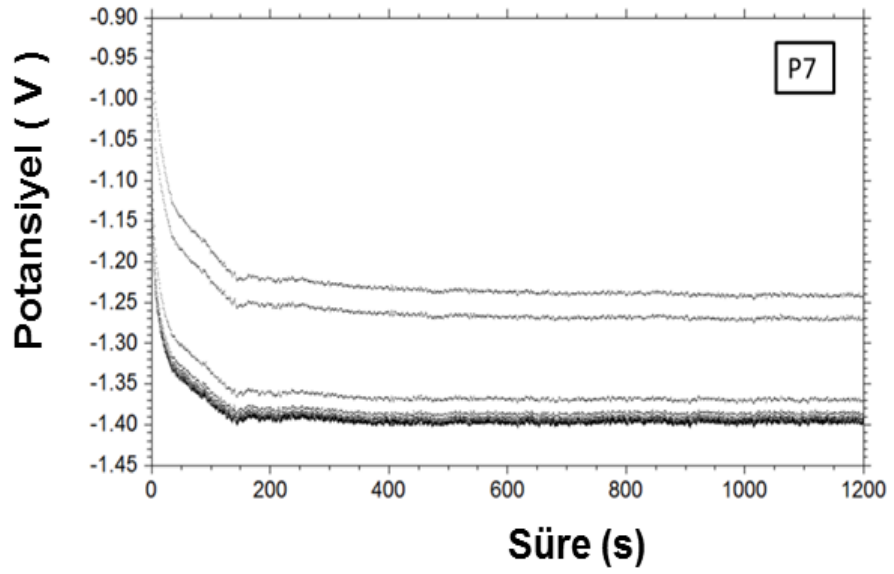
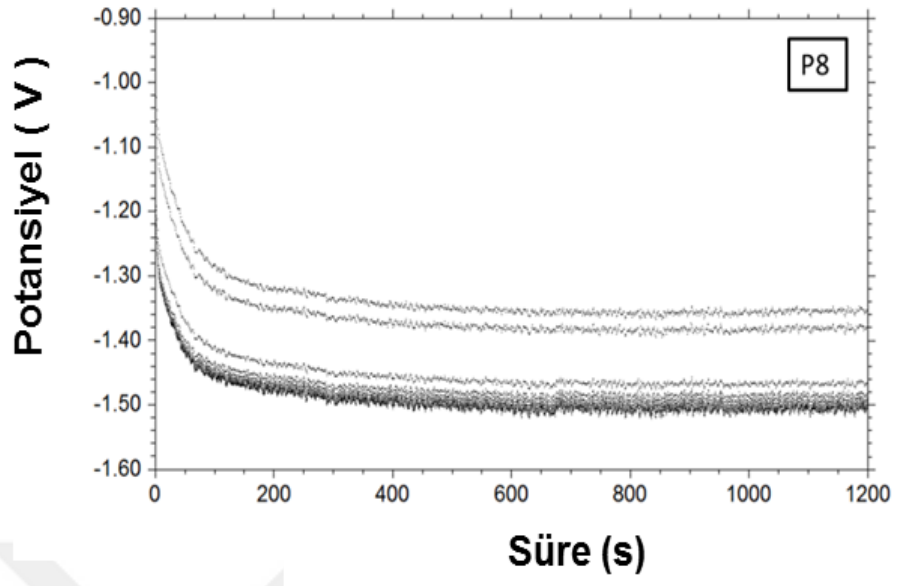


Şekil 4.55 (Devam) A-E) Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerin CV testi grafikleri. Çözelti isimleri grafik etiketlerinde verilmiştir.

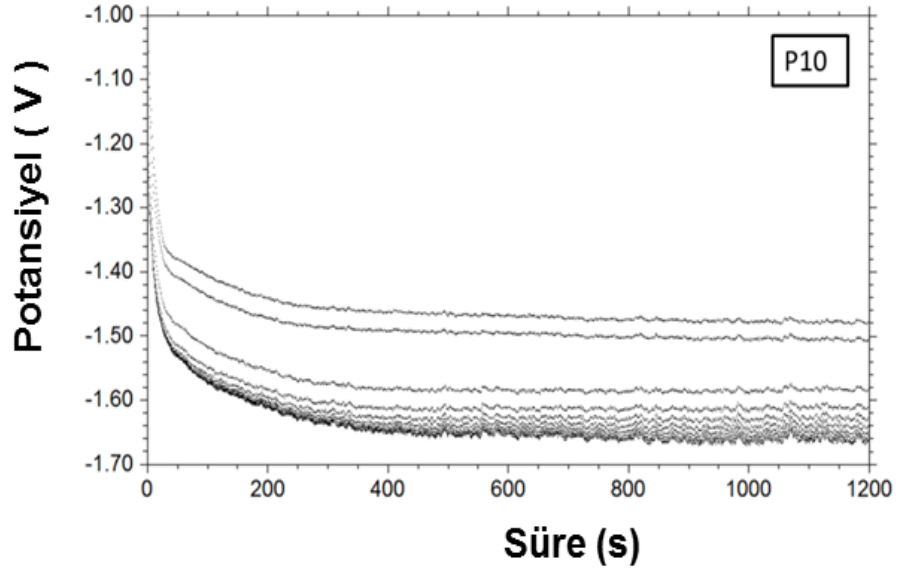
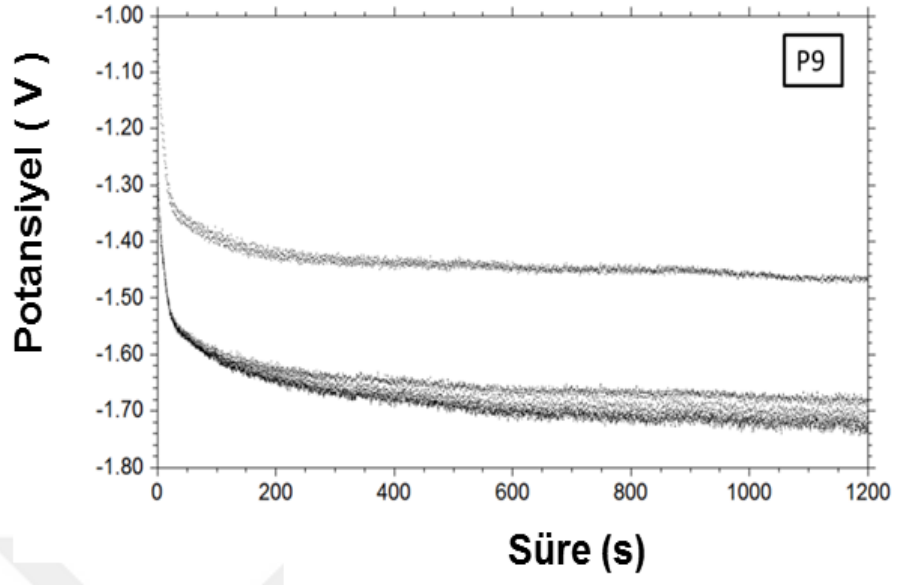
Çelik çubuklar üzerine sabit akım altında depolama yapılması sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri Şekil 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.56 Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerden çelik çubuklar üzerinde depolama yapılırken elde edilen potansiyel-zaman grafikleri



Şekil 4.56 (Devam) Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerden çelik çubuklar üzerinde depolama yapılırken elde edilen potansiyel-zaman grafikleri



Şekil 4.56 (Devam) Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerden çelik çubuklar üzerinde depolama yapılırken elde edilen potansiyel-zaman grafikleri

4.7.3 Malzeme Karakterizasyonu

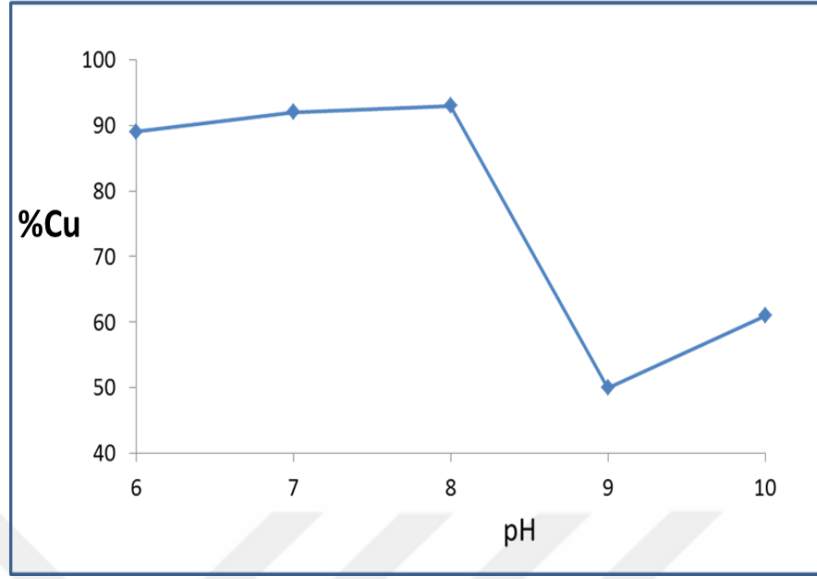
Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levhalar üzerine depolanan filmler kullanılarak yapılmıştır. Bakır ve çinko miktarlarının tespit edilmesinde EDS yöntemi kullanılmıştır.

Şekil 4.57’de filmlerdeki bakır ve çinko elementlerinin miktarlarından yola çıkılarak hesaplanan oranlar verilmiştir. Element miktarları atomca yüzde olarak belirlenmiş, yalnızca filmlerde bulunan bakır ve çinko oranları dikkate alınmıştır. Varsa diğer elementler hesaplama dışı bırakılmıştır. Grafikteki bakır yüzdeleri bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranlanması ile bulunmuştur. Çözelti pH değeri 6, 7 ve 8 iken filmdeki bakırın çinkoya göre çok daha yüksek olduğu görülürken pH= 9 değerinde çinko miktarında önemli bir artış olduğu görülmektedir. Bu pH değerinde depolanan filmde iki elementin miktarının eşit olduğu görülmektedir.

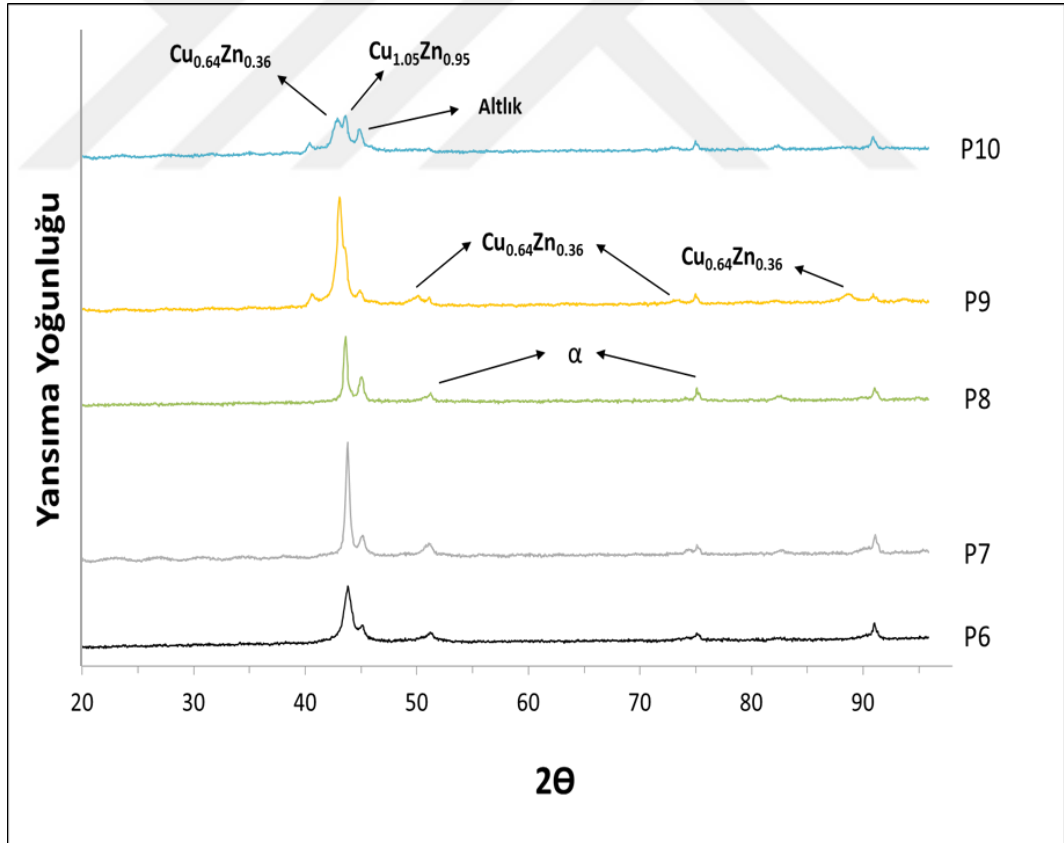
Bu sonuçlardan yola çıkarak filmdeki bakır miktarının çözelti pH değerinin değiştirilmesi ile önemli oranda değiştirilebileceği söylenebilir. P9 numunesinin depolanması sırasında kaydedilen voltaj-zaman grafiği diğer numunelerle karşılaştırıldığında bu numunede en yüksek depolama voltajı değerinin kaydedildiği görülecektir. En yüksek çinko oranının da bu numunede bulunmuş olması ve yine ikinci en yüksek voltaj değerinin görüldüğü P10 numunesinde de bu duruma uyumlu olarak ikinci en yüksek çinko miktarının elde edilmiş olması, belli bir voltaj değerinin ötesinde çinko miktarının pH değerinin değiştirilmesi ile kontrol edilebileceğini göstermektedir. Elektrodepolama işlemi sırasında film oluşumunu etkileyebilecek pek çok çözelti parametresi bulunmaktadır. Çözelti pH değeri bu parametrelerin en önemlilerinden bir tanesidir.

Şekil 4.58’de numunelere ait XRD inceleme sonuçları verilmiştir. Filmlerin kristal yapıda olduğu ve kimyasal kompozisyona bağlı olarak çeşitli miktarlarda çinko ve bakır içeren fazlar bulunduğu grafiklerden anlaşılmaktadır. Çözelti pH değerinin filmde oluşan kristal yapı üzerinde etkili olabildiği görülmektedir.

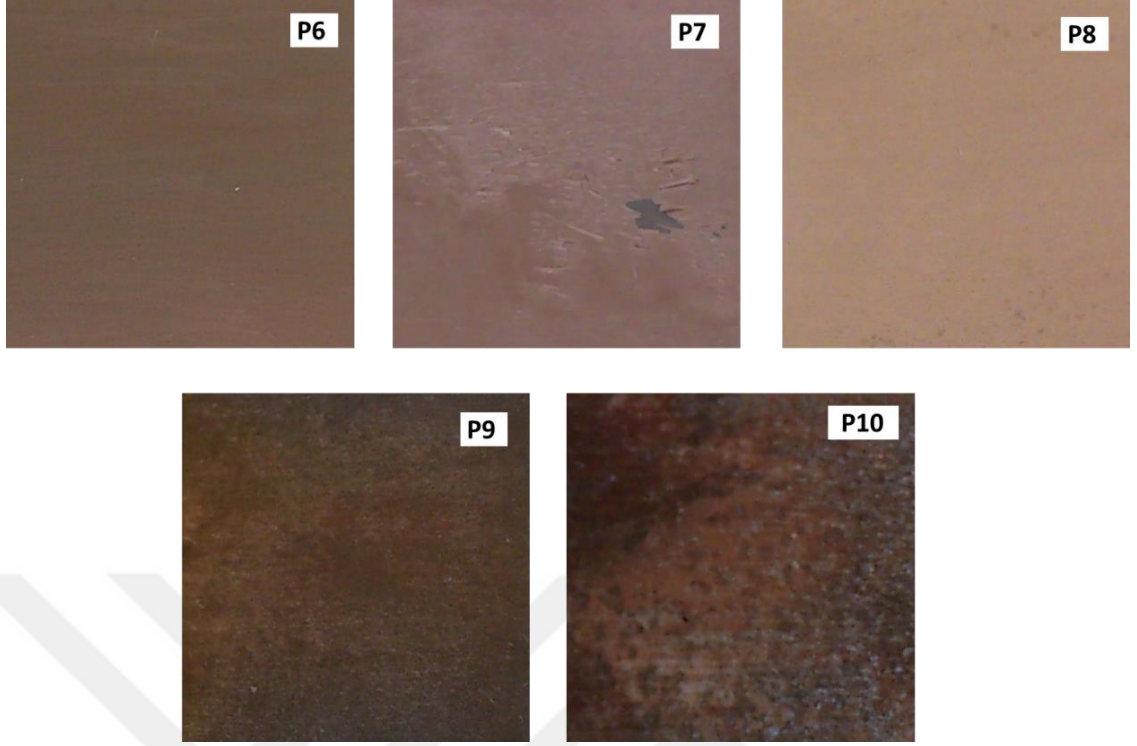
Şekil 4.59’da çelik levhalar üzerine depolanmış filmlerin fotoğrafları verilmiştir. Depolama ortamının daha bazik olduğu P9 ve P10 çözeltilerinden üretilen ve çinko oranının diğer filmlere göre yüksek olduğu numunelerde yüzey kalitesinin düşük olduğu dikkat çekmektedir. P7 numunesinde yer yer kabarmalar olduğu görülmektedir.



Şekil 4.57 Çeşitli pH değerlerine sahip çözeltilerden üretilmiş olan filmlerdeki bakırın bakır ve çinko toplamına oranı

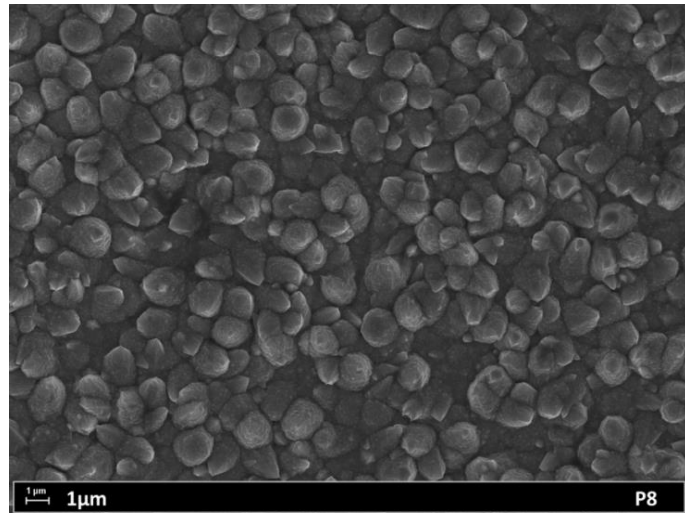
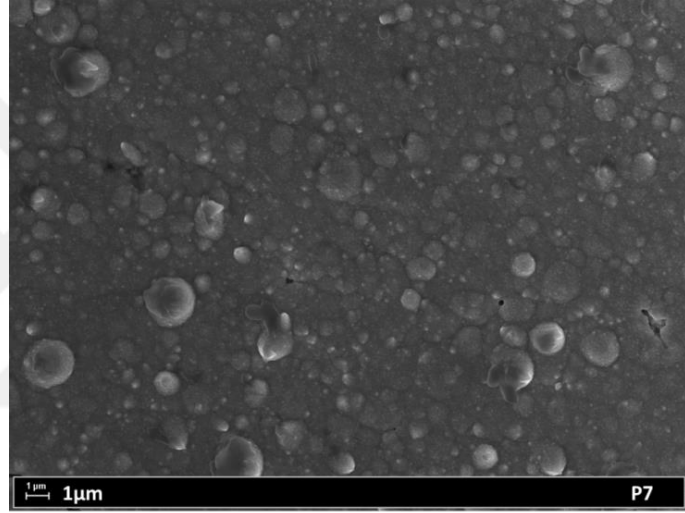
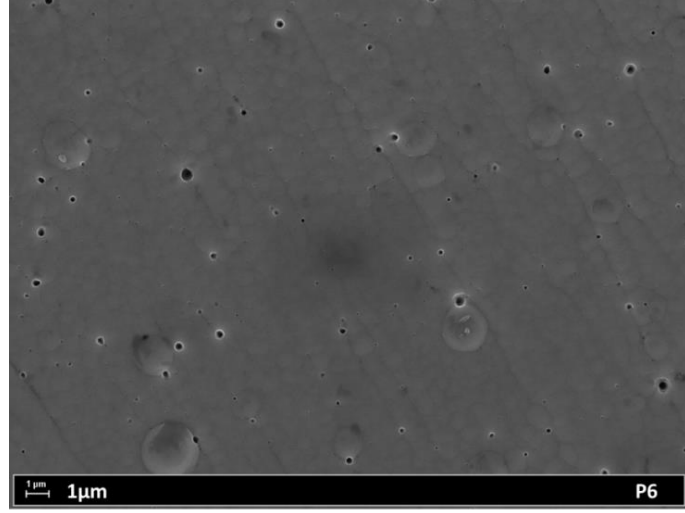


Şekil 4.58 Pirofosfat bazlı çözeltiler kullanılarak farklı pH değerlerinde üretilen filmlere ait XRD inceleme sonuçları

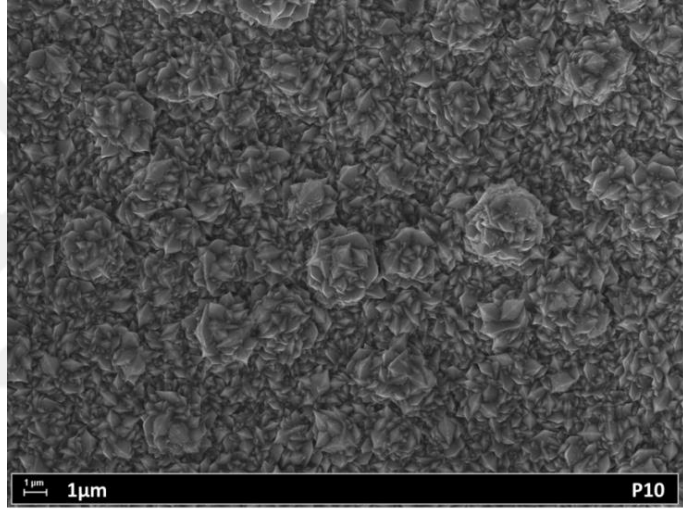
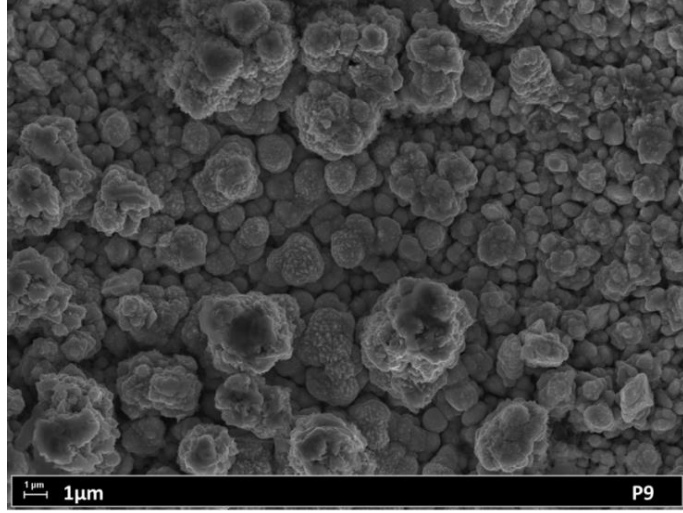


Şekil 4.59 Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin fotoğrafları

Filmlere ait 10,000X büyütme altında alınan elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.60'ta verilmiştir. P6 numunesinde yer yer boşluklar olduğu görülmektedir. P7 numunesinde sayıca daha az olmakla beraber yine boşluklar olduğu görülmektedir. Her bir pH değerinde elde edilen yüzey yapılarının birbirinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu nedenle çözelti pH değerinin film yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Malzemelerin kullanım alanlarına bağlı olarak tane büyüklüğü, şekli ve yönelimi değişebilmektedir. Numune üretim sürecinde oluşan çekirdek yapılar tane oluşumuna yön vermektedir. Çok sayıda çekirdek oluşumu büyümesi küçük taneli kristal yapıyla, az sayıda çekirdek oluşumu ve büyümesi ise iri taneli yapıyla sonuçlanmaktadır. Elektrodepolama sürecinde kullanılan çözeltiler ve uygulanan işlem parametreleri söz konusu faktörler üzerinde etkili olabildiği için kristal yapının şekillenmesinde belirleyici role sahiptir. Üretim süreci ile kristal yapı arasındaki bağlantının sistematik olarak açıklanması önem taşımaktadır.

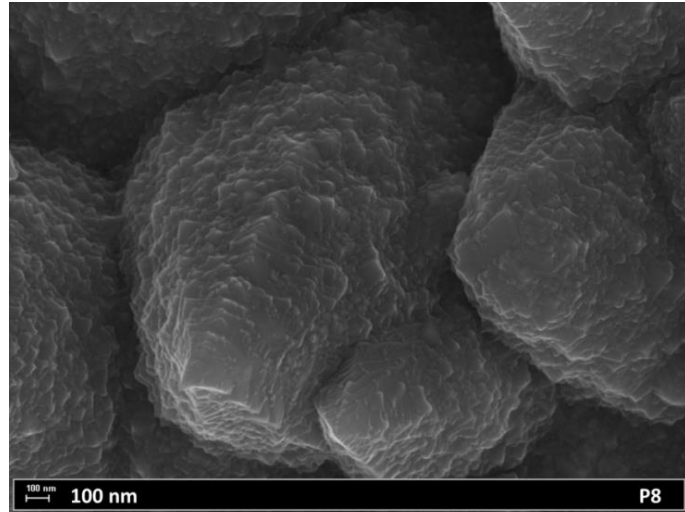
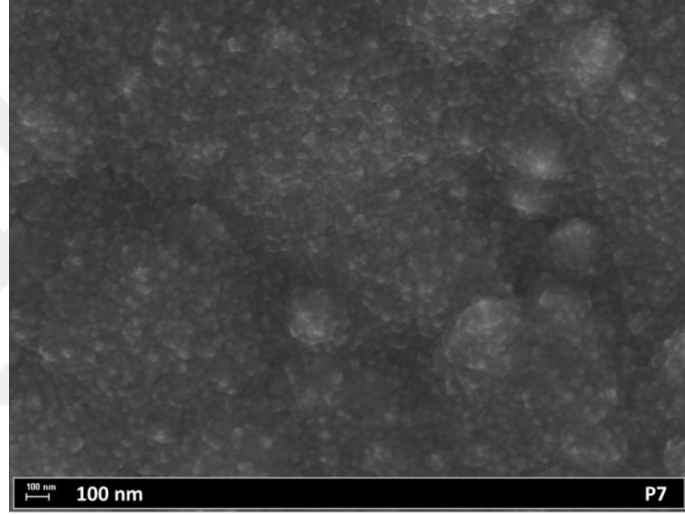
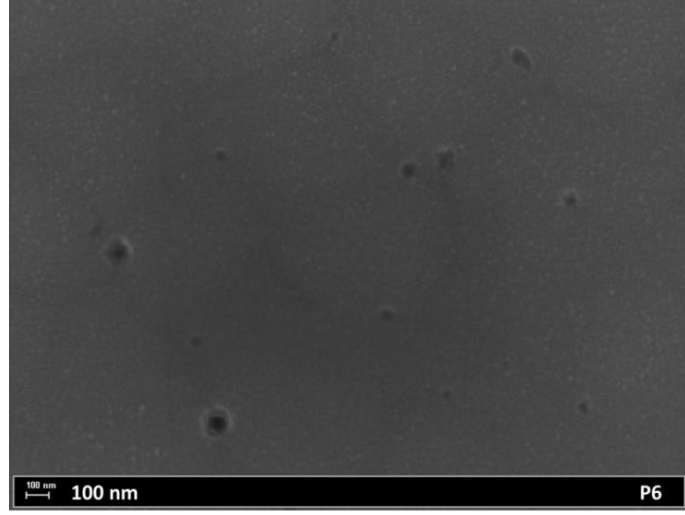


Şekil 4.60 Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

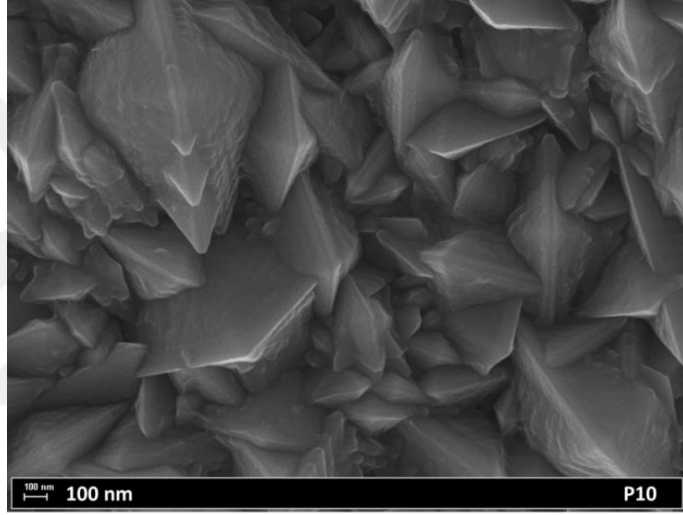
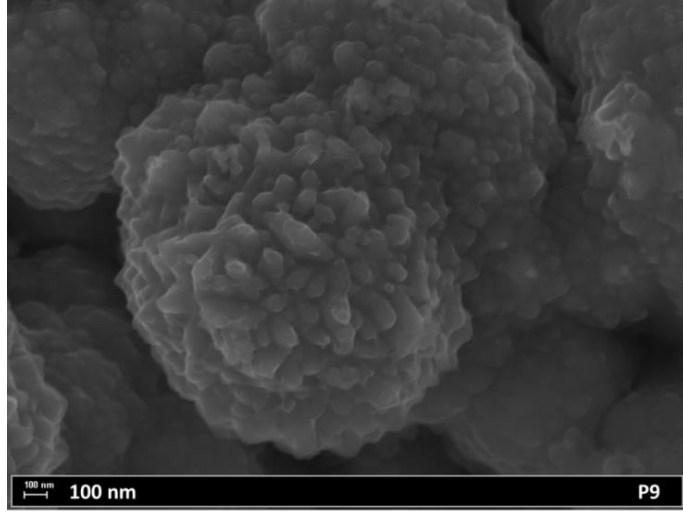


Şekil 4.60 (Devam) Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

Şekil 4.61'de aynı numunelere ait 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Elektron mikroskobu kullanılarak elde edilen bu görüntüler filmlerin yüzey yapısı ve kristal yapı özellikleri hakkında ayrıntılı bilgiler vermektedir. Kristal şekli ve büyüklüğü pek çok malzeme özelliği üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle kullanılacak olan malzemelerin istenen tane boyutu ve şekli ile üretilmesi uygulamalar açısından önem taşımaktadır. Filmlerin tane şekil ve büyüklükleri elektrodepolama koşullarıyla yakından ilgilidir.



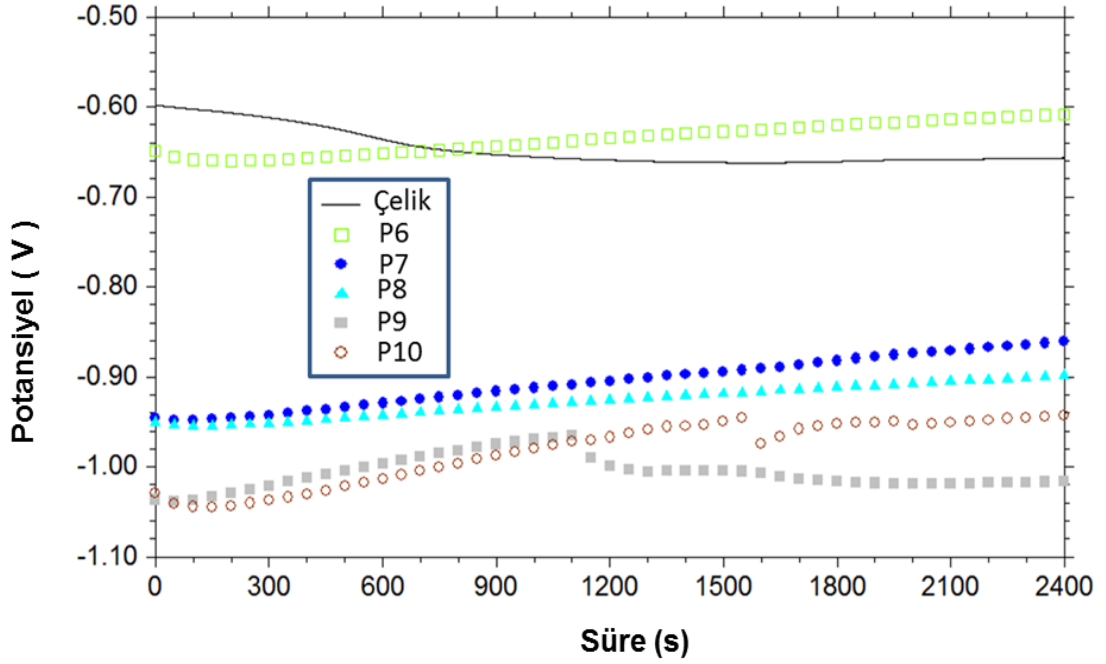
Şekil 4.61 Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.61 (Devam) Farklı pH değerindeki pirofosfat bazlı çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

4.7.4 Korozyon Testleri

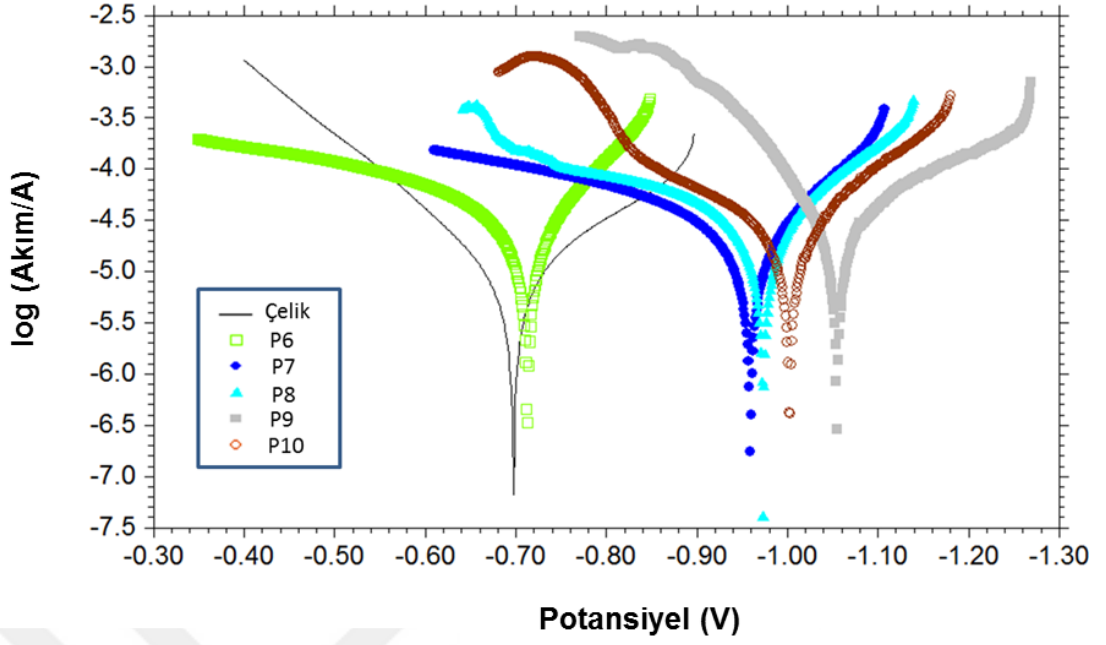
Kaplanmamış ve kaplanmış çelik çubuklar kullanılarak yapılan açık devre potansiyeli-zaman testleri sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.62’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde 40 dakikalık süre sonunda P6 numunesinin sıfıra en yakın değere sahip olduğu, P9 ve P10 numunelerinin ise birbirine yakın ve en negatif OCP değerlerine sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.62 Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların OCP grafikleri

Şekil 4.63'te ise aynı numunelere ait Tafel grafikleri verilmiştir. Kaplanmamış çelik çubuk ile P6 numunesinin OCP testlerinde olduğu gibi çok yakın potansiyellere sahip olduğu, kaplanmış numuneler içinde P6 numunesinin korozyon potansiyelinin sıfıra en yakın değere sahip olduğu görülmektedir. OCP grafiklerinde olduğu gibi P9 ve P10 numuneleri en negatif iki potansiyel değerine sahiptir.

Çizelge 4.22'de Tafel test sonuçlarından elde edilen korozyon parametreleri verilmiştir. En düşük pH değerli çözeltide üretilen P6 numunesinin korozyon potansiyeli diğer kaplanmış numunelere göre oldukça daha pozitifdir ve kaplanmamış çelik altlığın korozyon potansiyeline çok yakındır. P6 numunesi kimyasal kompozisyon ve faz bileşimi olarak P7 ve P8 numunelerine çok benzemekle birlikte aralarındaki temel farklılık SEM görüntülerinde ortaya çıkmaktadır. P6 numunesinde yer yer gözeneklerin yer aldığı görülmektedir. P7 numunesinde de boşluklar olduğu ancak sayılarının P6'ya göre daha az olduğu görülmektedir. Filmde bulunan gözenekler nedeniyle korozif ortamın doğrudan altlıkla temas ettiği düşünülmektedir.



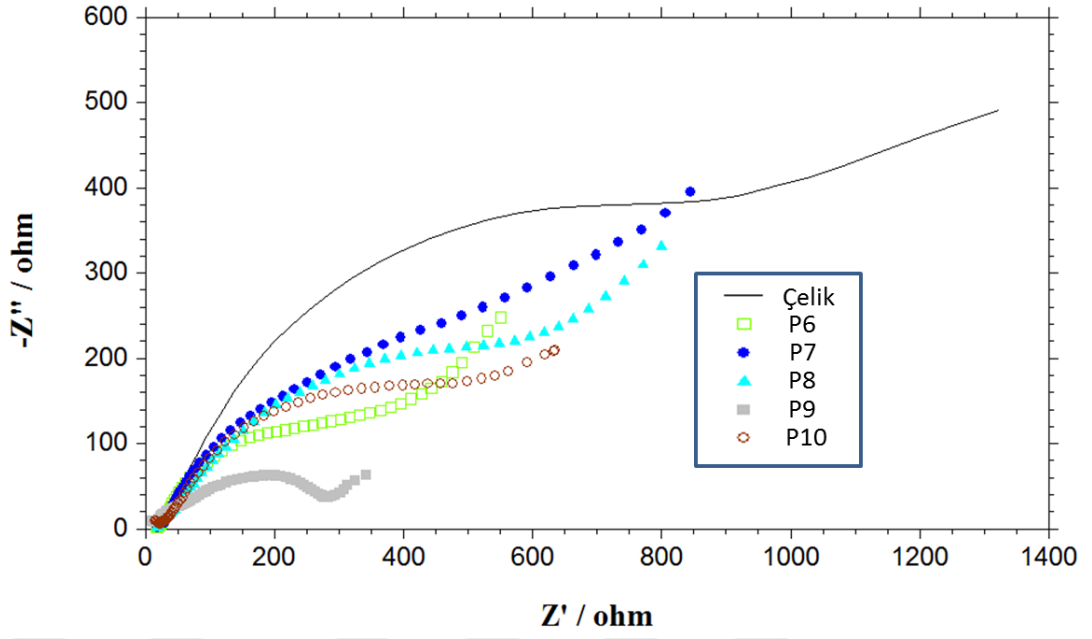
Şekil 4.63 Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Tafel grafikleri

P6 numunesinin korozyon potansiyelindeki farkın bu gözenekli yapıdan kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Bakırın çinko ve demire göre daha soy bir metal olması nedeniyle demir ve çinko metallere bir veya ikisinin tercihi olarak korozyona uğruyor olabileceği düşünülmektedir. P9 numunesinin en negatif korozyon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.22 Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Tafel testi parametreleri

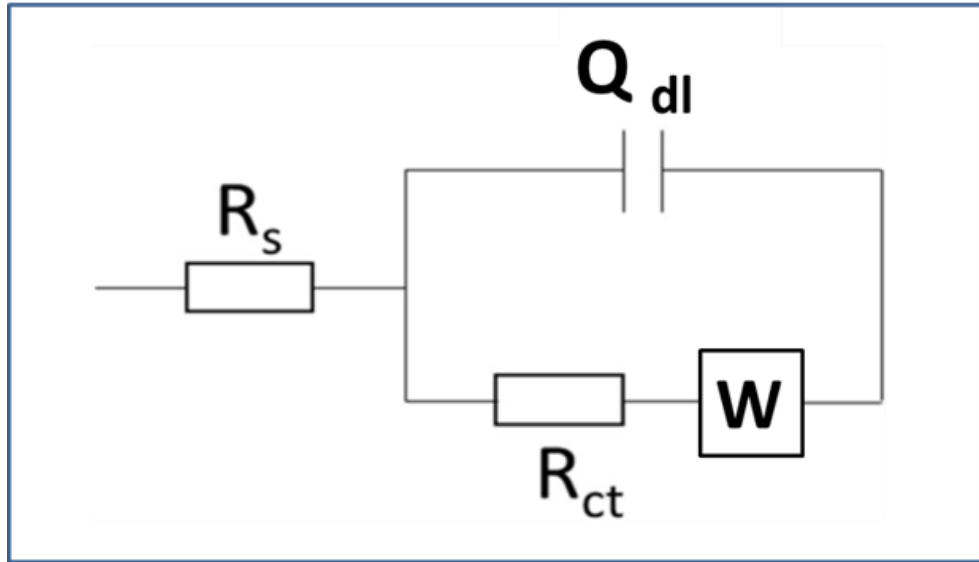
Numune Adı	Çözelti pH değeri	E_{korozyon} (V)	I_{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
P6	6	-0.713	2.795E-5	9.242	3.979
P7	7	-0.959	2.173E-5	7.979	4.134
P8	8	-0.973	3.264E-5	6.872	3.682
P9	9	-1.055	3.147E-5	4.698	10.576
P10	10	-1.003	3.138E-5	6.884	4.502

Numunelere ait Nyquist grafikleri Şekil 4.64'te verilmiştir.



Şekil 4.64 Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Nyquist grafikleri

Nyquist grafiklerinden elde edilen verilerin fit edilmesinde kullanılan devre Şekil 4.65'te verilmiştir.



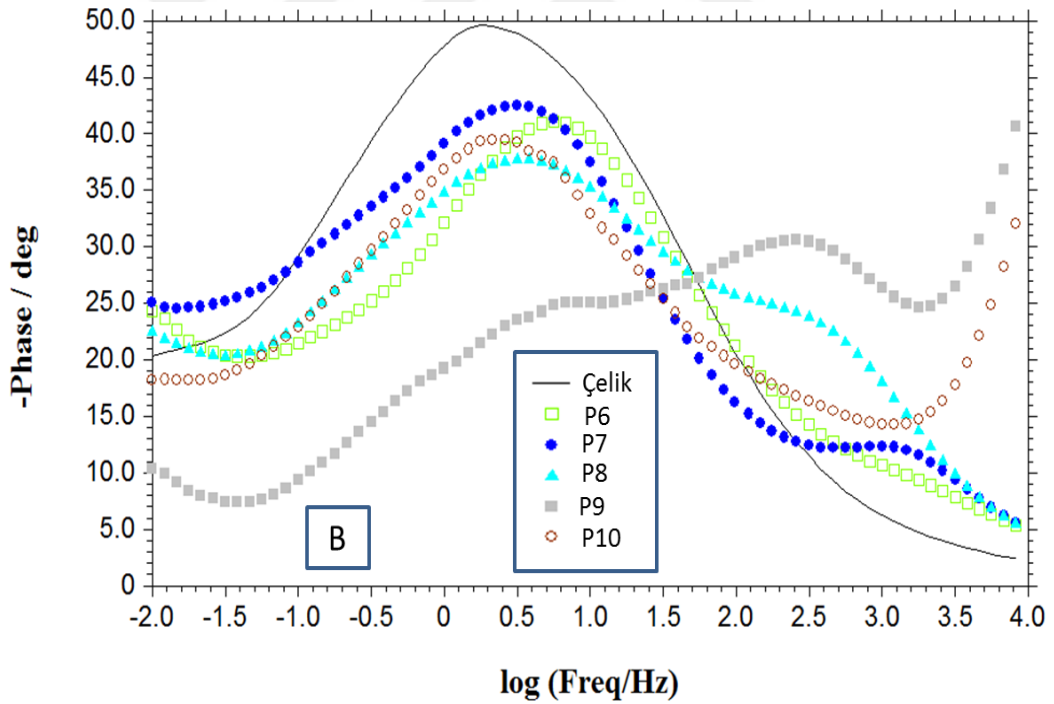
Şekil 4.65 Kaplanmamış ve farklı konsantrasyonarda bakır içeren çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafiklerinin fit devresi (FitW)

Nyquist grafiklerinin fit edilmesi ile elde edilen değerler Çizelge 4.23'te verilmiştir.

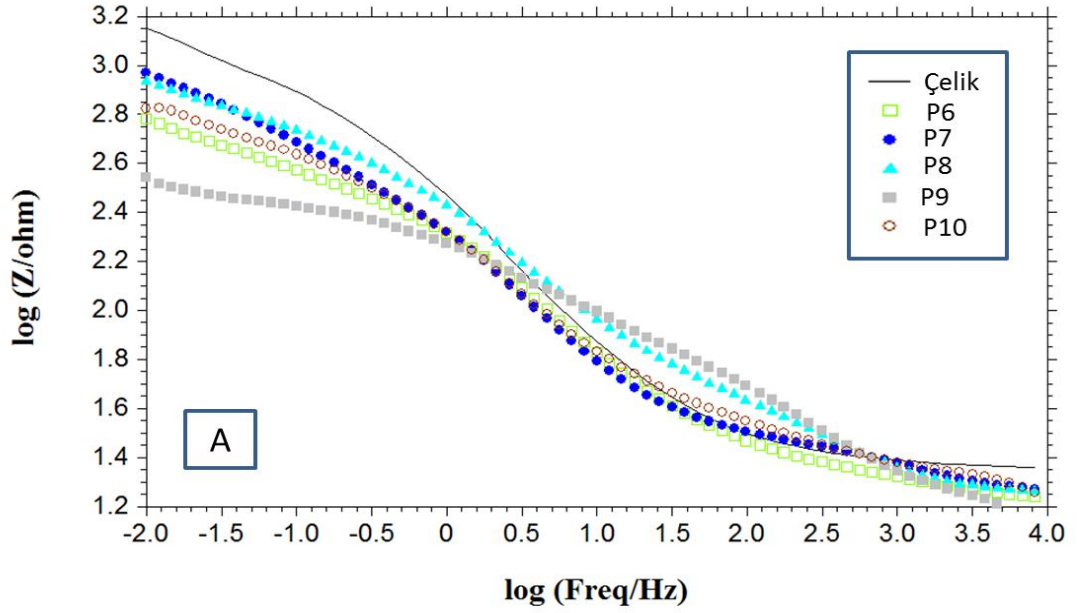
Çizelge 4.23 Kaplanmamış ve farklı pH değerindeki çözeltilerde kaplanmış çelik çubukların Nyquist sonuçlarının fit edilmesi ile elde edilen değerler

Numune	Çözelti pH değeri	Devre	Hata (%)	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	n	O		W
							Y_0	(Siemens.sec^n)	
Çelik Çubuk	-	FitW	2.2	23.13	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326	
P6	6	FitW	4.8	18.22	398	0.631752	0.00117424	0.0128174	
P7	7	FitW	7.7	20.22	837	0.591252	0.00160462	0.00951396	
P8	8	FitW	5.1	16.1	920	0.508379	0.00132071	0.0139572	
P9	9	FitW	6.6	4.06	357	0.396042	0.00152431	0.14633	
P10	10	FitW	12.5	17.77	858.3	0.509185	0.0018834	0.0671479	

Şekil 4.66'da Bode grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.66 Kaplanmamış ve farklı pH değerine sahip çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) – faz / log frekans



Şekil 4.66 (Devam) Kaplanmamış ve farklı pH değerine sahip çözeltilerde kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) – faz / log frekans

4.8 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Aralıklı Akım Elektrodepolama Frekansının Etkisi

4.8.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde aralıklı akım elektrodepolama işlemi için uygulanan aralıklı akım frekans değerinin film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Frekans değerinin aralıklı akım elektrodepolama yöntemi için tanımı Bölüm 3.5’te verilmiştir. Frekans değerleri 0.01 ile 10 arasında değişecek şekilde 5 farklı numune üretilmiştir. Aralıklı akım frekans değeri dışındaki tüm işlem parametreleri bu seri içindeki numuneler için aynıdır. Farklı frekans kullanılarak yapılan depolama işlemleri için kullanılan çözeltiler aynı özelliktedir. Numune üretimi için kullanılan frekans değerleri ve numune adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.24’te verilmiştir. Numune adlandırmasında depolama frekans değeri dikkate alınmıştır. Örneğin depolama frekans 0.01 olan numune F001 olarak, frekans değeri 5 olan numune ise F5 olarak adlandırılmıştır. Her bir depolama frekans için çelik levha ve çelik çubuklar olmak üzere iki farklı altlık üzerinde film sentezi gerçekleştirilmiştir. Çözelti özellikleri çelik levha altlık kullanılarak CV deneyi ile belirlenmiştir. Malzeme karakterizasyonu çalışmaları için çelik levha üzerinde depolanan filmler kullanılmıştır. Depolama

sırasında potansiyelin değişimini gösteren grafikler ve korozyon özellikleri ise çelik çubuklar kullanılarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.24 Farklı depolama frekanslarında üretilen numunelere ait isimlendirme çizelgesi

pH	Cu ₀ S ₄ .5H ₂ O (M)	ZnSO ₄ .7H ₂ O (M)	K ₄ P ₂ O ₇ (M)	KH ₂ PO ₄ (M)	Depolama Frekansı	Çözelti ve Film Adı
8	0.01	0.1	0.7	0.07	0.01	F001
8	0.01	0.1	0.7	0.07	0.1	F01
8	0.01	0.1	0.7	0.07	1	F1
8	0.01	0.1	0.7	0.07	5	F5
8	0.01	0.1	0.7	0.07	10	F10

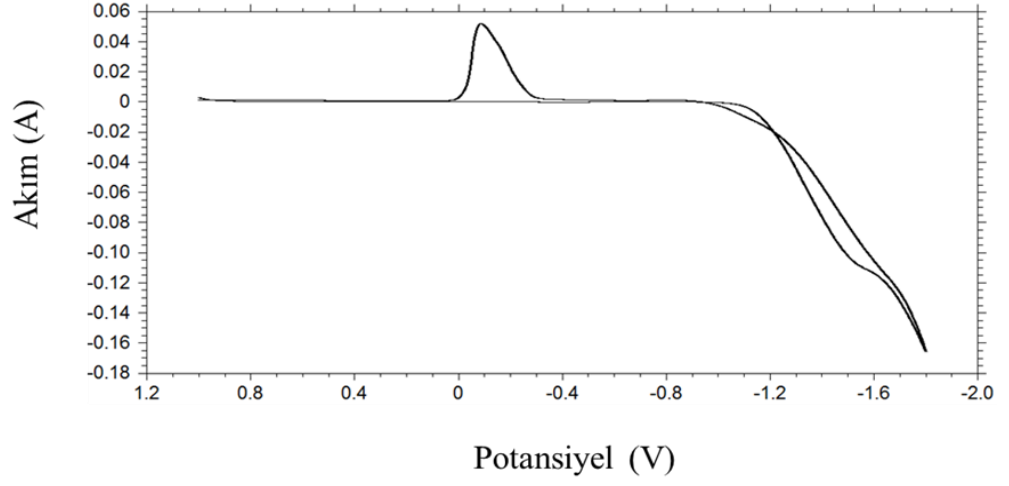
Elektrodepolama işlemi için kullanılan parametreler Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.25 Farklı depolama frekanslarında üretilen numunelere ait elektrodepolama parametreleri

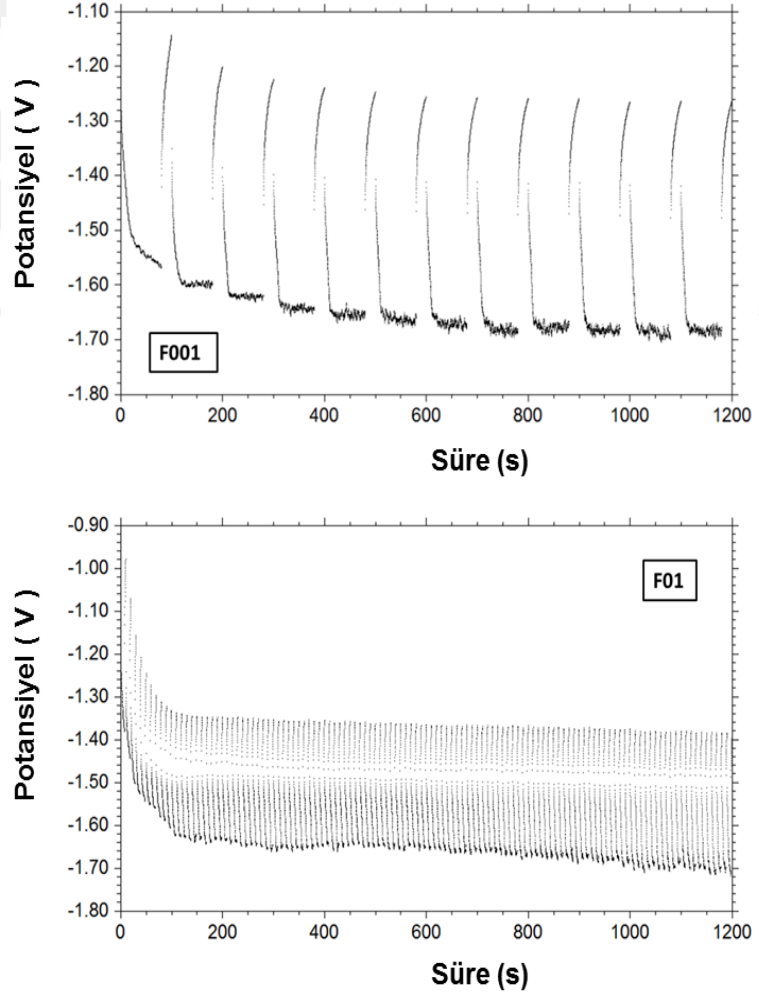
Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altlık Alanı (cm ²)	t _{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm ²)	t _{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
20	0.3 (çubuk) 4 (levha)	Frekansa bağlı	0	Frekansa bağlı	0.01 ile 10 arasında	20	% 80

4.8.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

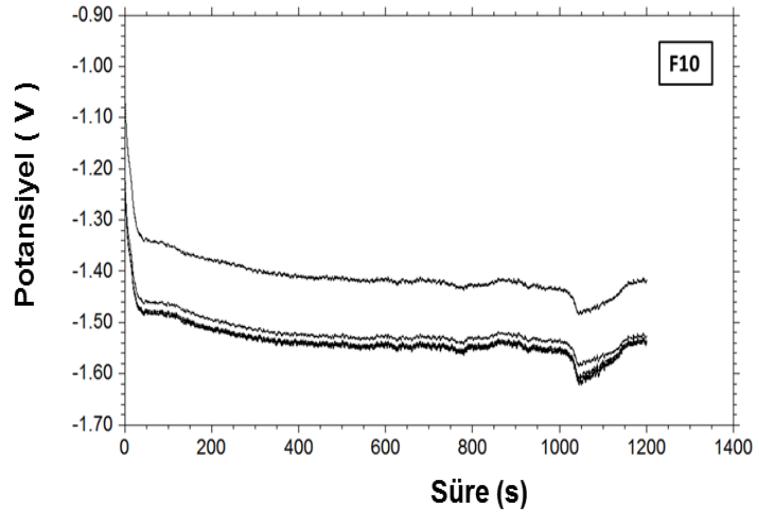
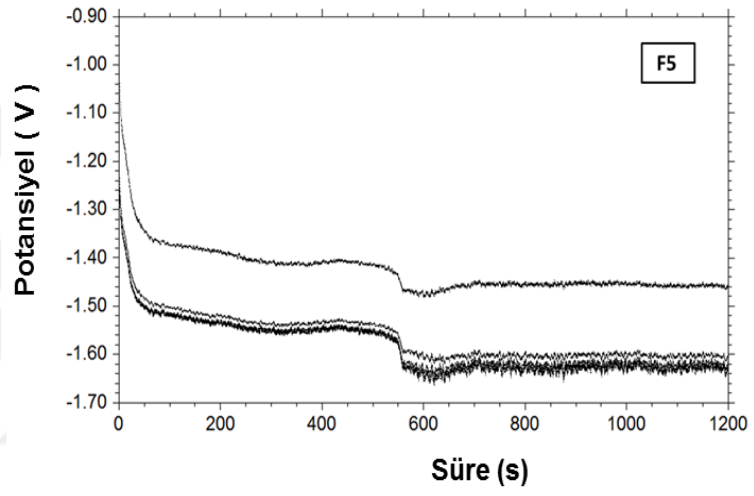
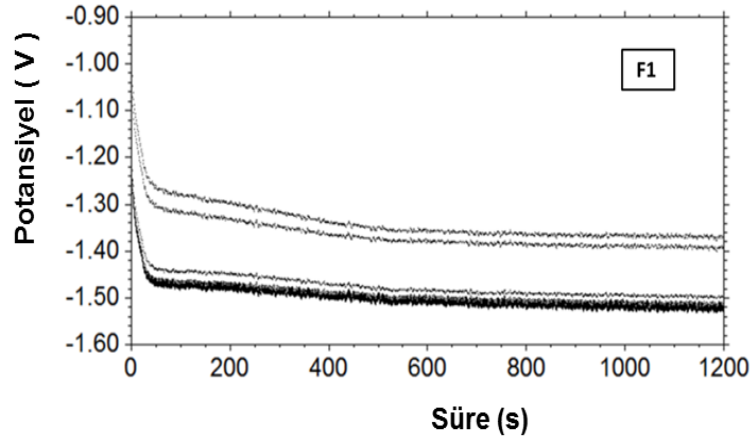
Kullanılan çözeltiye ait CV grafiği Şekil 4.67'de verilmiştir. Çelik çubuklar üzerine sabit değerdeki katodik akım ile aralıklı elektrodepolama yapılması sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri Şekil 4.68'de verilmiştir.



Şekil 4.67 Farklı frekans değerleri ile elektrodepolama yapılan çözeltiye ait CV grafiği



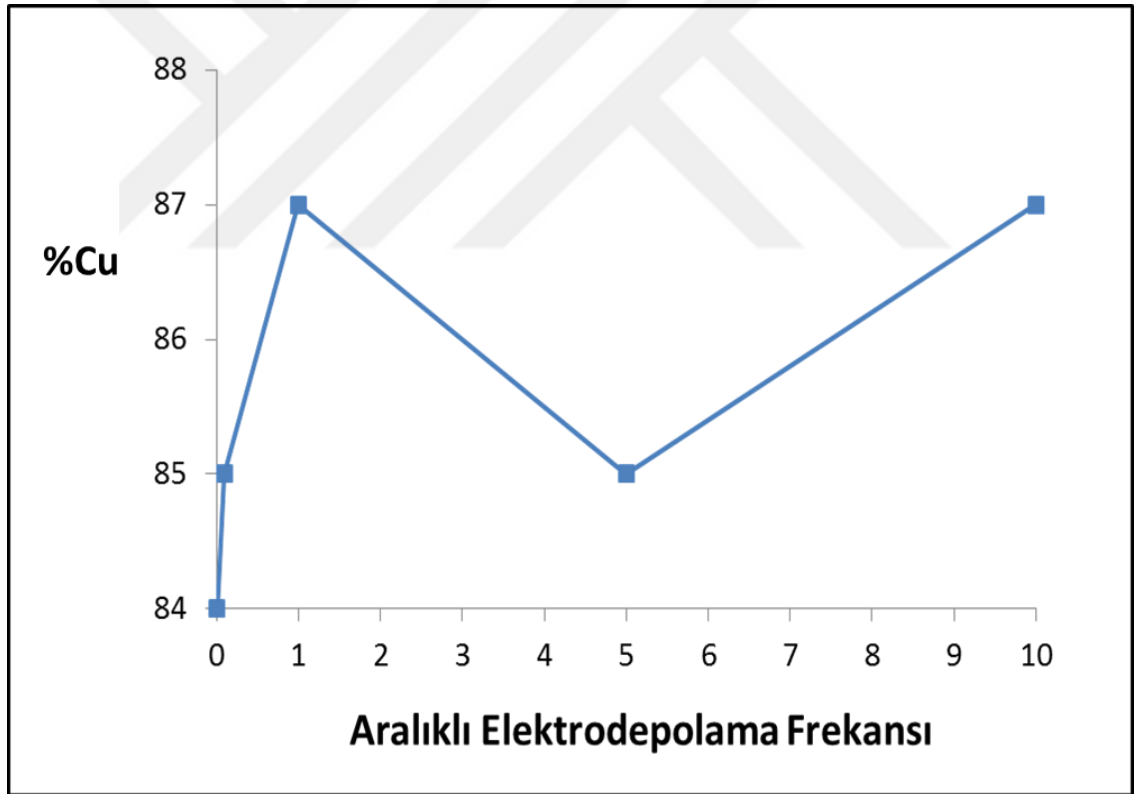
Şekil 4.68 Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri



Şekil 4.68 (Devam) Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı elektrodopolama işlemi sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri

4.8.3 Malzeme Karakterizasyonu

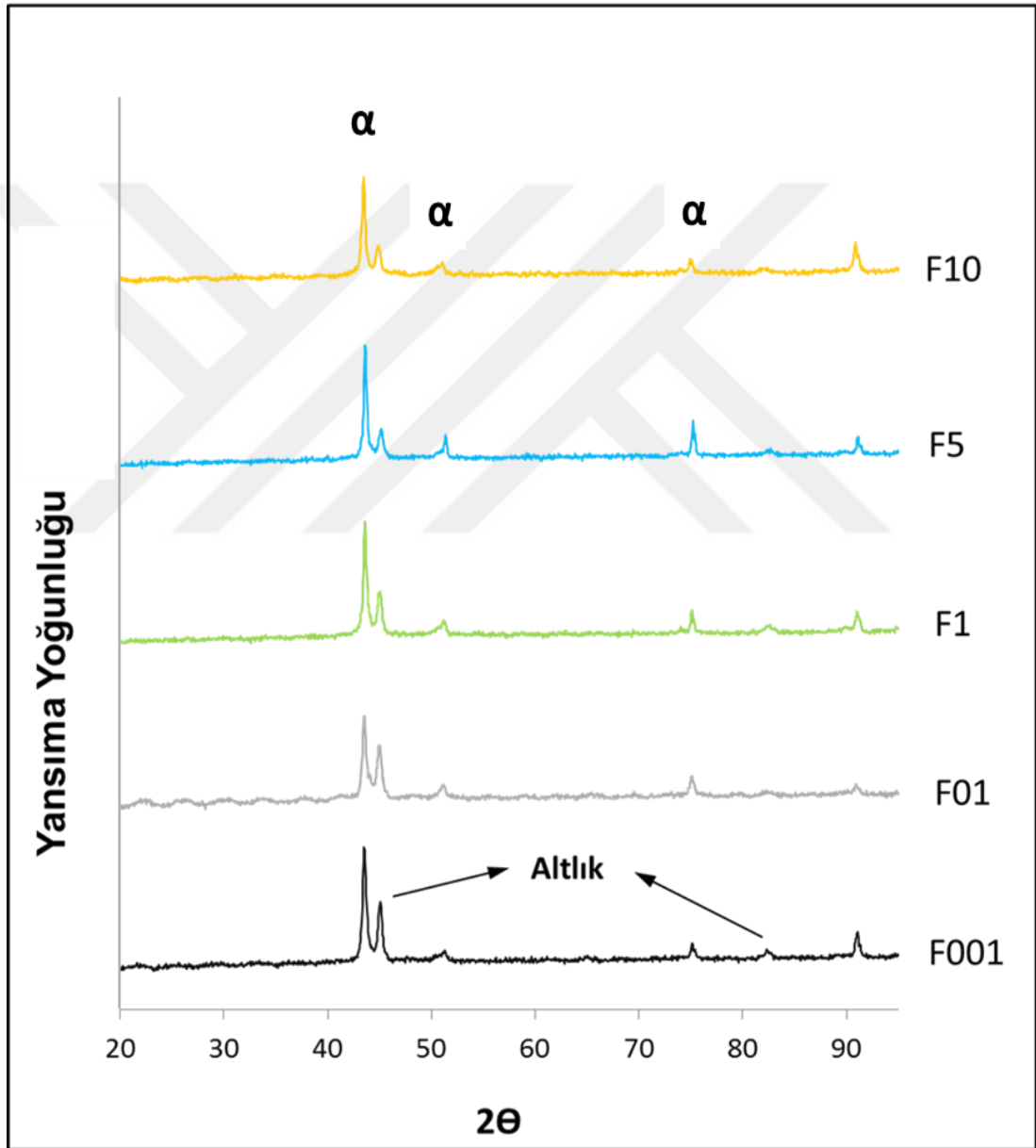
Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levhalar üzerine depolanan filmler kullanılarak yapılmıştır. Bakır ve çinko miktarlarının tespit edilmesinde EDS yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.69'da filmlerdeki bakır ve çinko elementlerinin miktarlarından yola çıkılarak hesaplanan oranlar verilmiştir. Element miktarları atomca yüzde olarak belirlenmiş, yalnızca filmlerde bulunan bakır ve çinko oranları dikkate alınmıştır. Varsa diğer elementler hesaplama dışı bırakılmıştır. Grafik incelendiğinde filmlerdeki bakır miktarlarının birbirine yakın değerlerde olduğu ve çinkoya göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bakırın çözeltildeki miktarı gözönünde bulundurulduğunda depolama sırasında büyük oranda bir tercihlili depolamanın olduğu, daha soy bir metal olan bakırın çok daha yüksek oranlarda katotta indirgenerek film yapısına katıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.69 Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı akım elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerdeki bakırın bakır ve çinko toplamına oranı

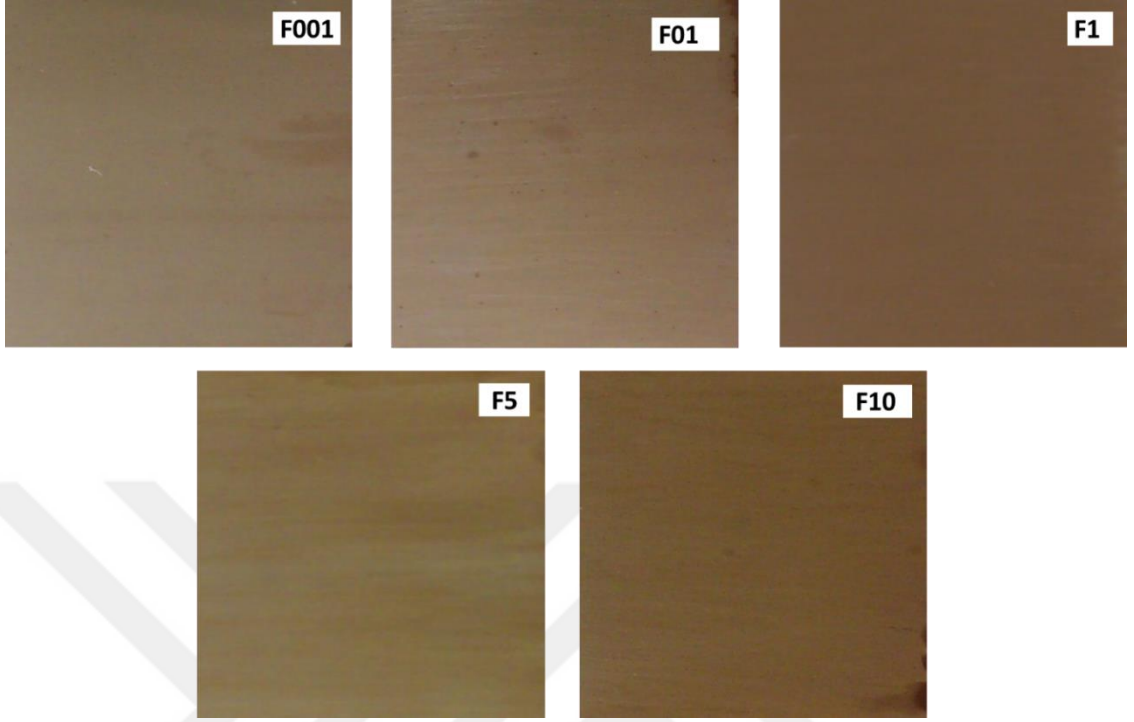
Elde edilen filmlere ait XRD sonuçları Şekil 4.70'te verilmiştir. Bakır-çinko alaşımlarına ait denge faz grafiği incelendiğinde elde edilen numunelerin element

yüzdelerine göre α fazı bölgesinde kaldığı görülmektedir. Tüm filmlerde bu duruma uygun olan x-ışını yansımalarının olduğu görülmektedir. Bu faz temelde bakır kristal yapısı ile aynı olup, bazı bakır atomlarının yerine çinko atomlarının gelmesi ile oluşmaktadır. Bu nedenle kristal yapı olarak bakır ile aynıdır. Fakat bakır ve çinko atom çaplarının birbirinden farklı olması nedeniyle kristal kafes parametrelerinde küçük değişiklikler gözlenebilmektedir.



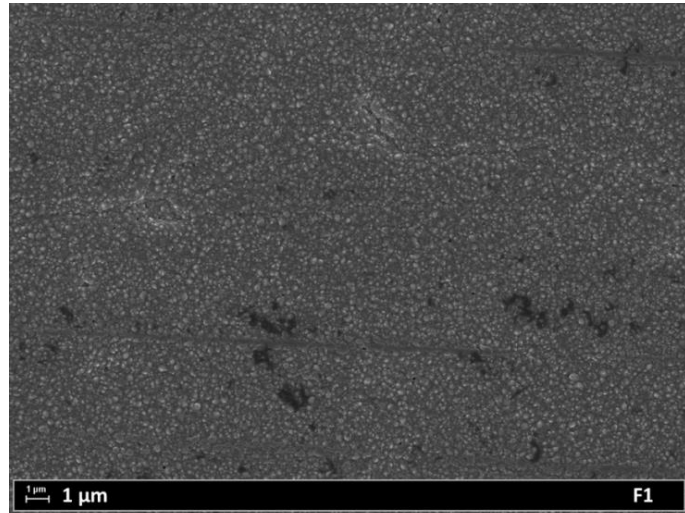
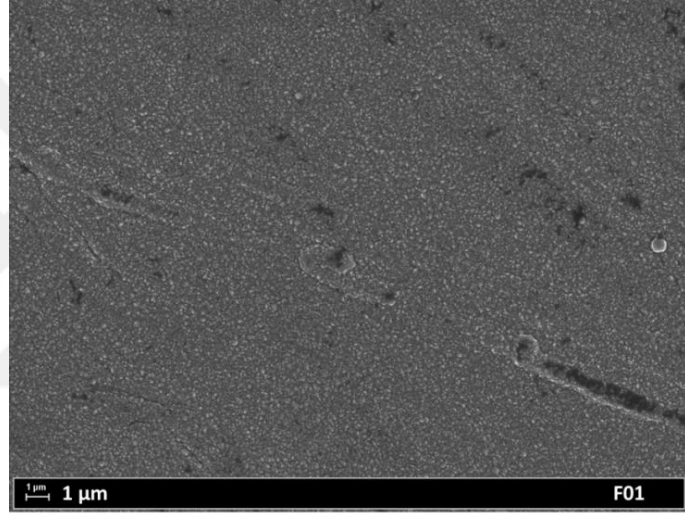
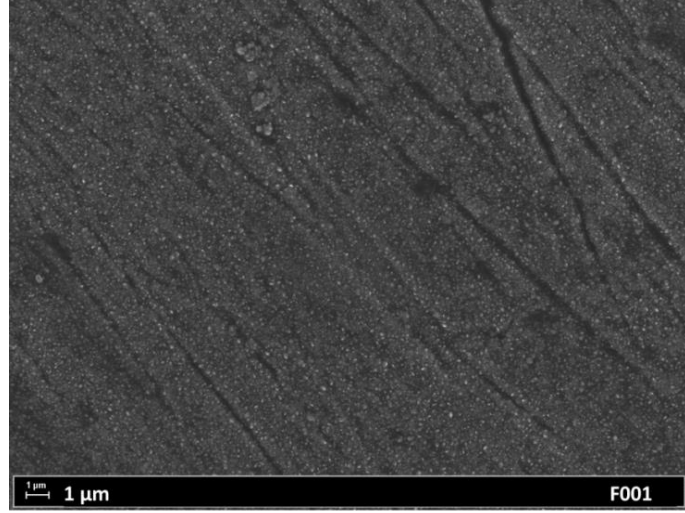
Şekil 4.70 Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlere ait XRD grafikleri

Elde edilen filmlerin fotoğrafları Şekil 4.71’de verilmiştir.

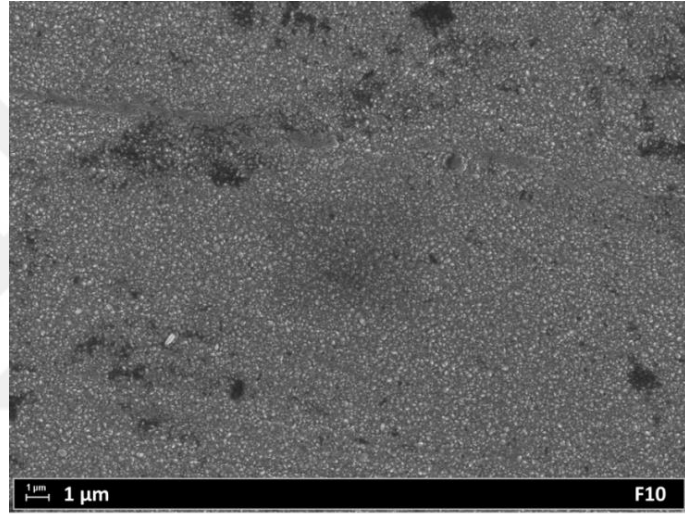
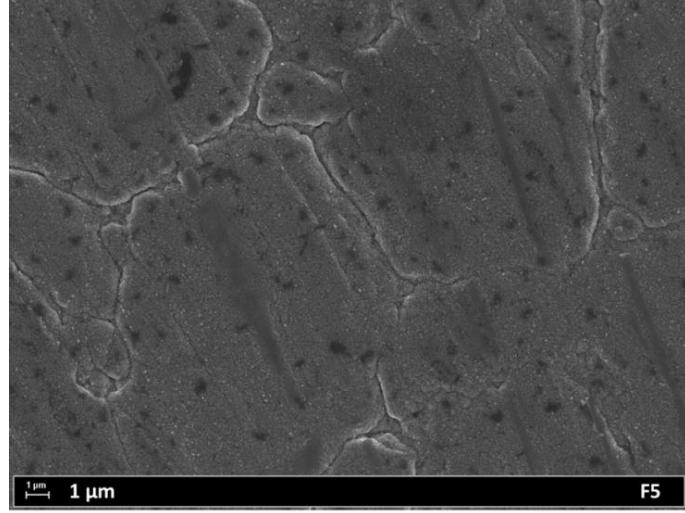


Şekil 4.71 Farklı frekans değerleri kullanılarak sabit bir katodik akım değeri ile yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin fotoğrafları

Filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.72’de verilmiştir. F5 dışındaki numunelerin birbirine benzer fiziksel özellikler sergiledikleri söylenebilir. F5 numunesinde ise yapıyı büyük parçalara ayıran sınırlar bulunmaktadır. Elektron mikroskobu kullanılarak elde edilen görüntüler elektrodepolama süreci sırasında çekirdeklenme ve tane büyümesi süreçleri hakkında bilgiler vermektedir. Çekirdeklenme sürecinin yoğun olduğu filmlerde daha küçük kristal yapılar gözlenirken daha az sayıda çekirdeğin geliştiği filmlerde ise daha büyük taneli yapılar gözlenmektedir. Elde edilen filmlerin tane boyutları ve şekilleri malzemelerin sergileyeceği özellikler açısından önem arz etmektedir. Elektrodepolama sürecinde kullanılan çözeltilerin özellikleri ve işlem parametreleri kristal yapı üzerinde etkiye sahiptir. Bu nedenle üretim aşamasında söz konusu parametrelerin kontrol edilebilmesi uygulamalar açısından önemlidir.

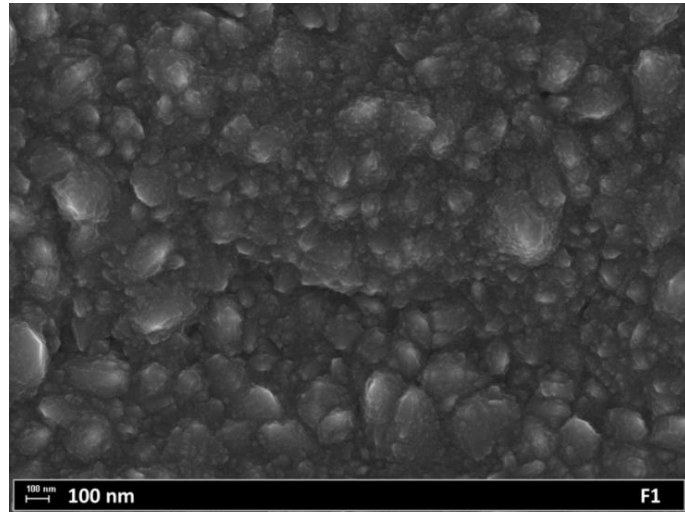
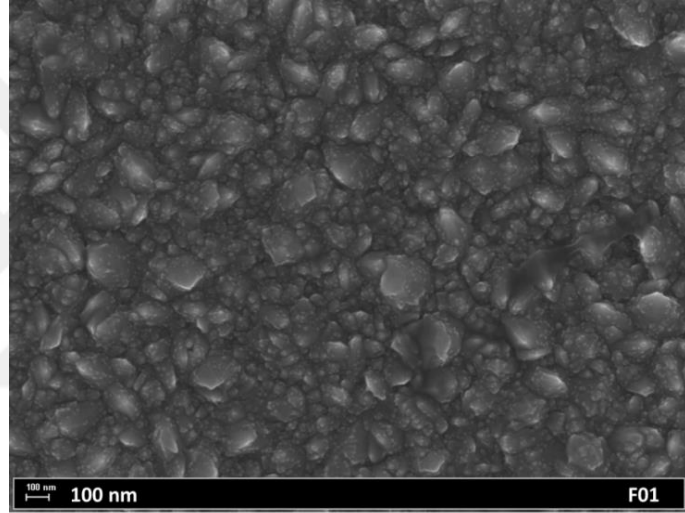
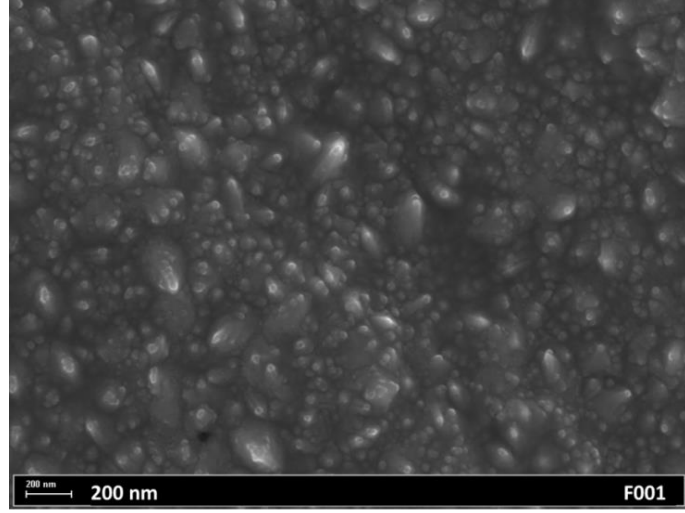


Şekil 4.72 Farklı frekans değerleri kullanılarak yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

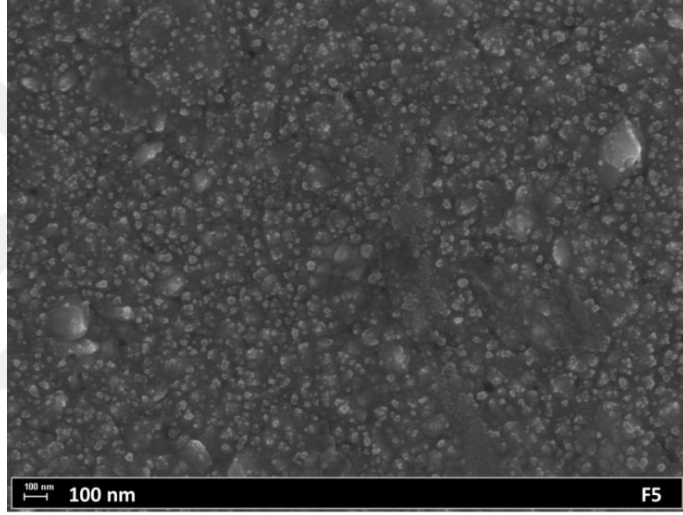
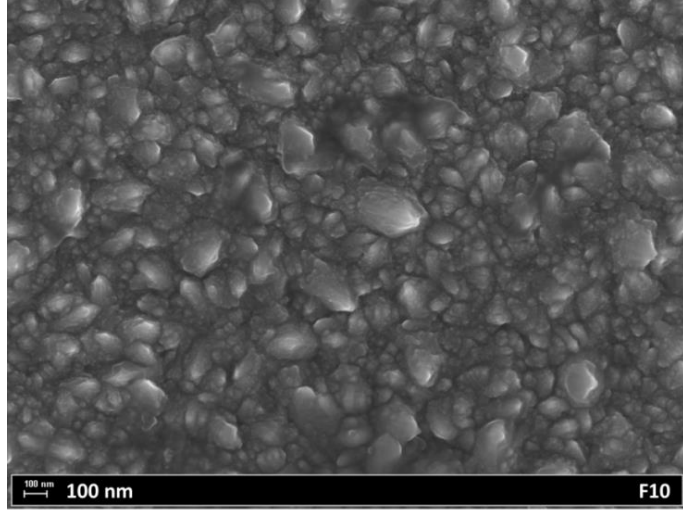


Şekil 4.72 (Devam) Farklı frekans değerleri kullanılarak yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

Filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.73'te verilmiştir. Bu görüntülerden filmlerin yüzey yapıları, tane şekilleri, tane büyüklükleri hakkında detaylı bilgi elde etmek mümkündür. Malzemelerin kristal yapıları pek çok malzeme özelliği üzerinde etkilere sahiptir. F5 numunesi dışındaki numunelerde ikili bir kristal boyutu dağılımının olduğu, küçük boyutlu kristallerle daha büyüklerin birarada olduğu, frekans artışı ile birlikte daha büyük kristallerin oluşma eğilimi görüldüğü söylenebilir. F5 numunesinde ise küçük boyutlu kristallerin varlığı dikkat çekmektedir.



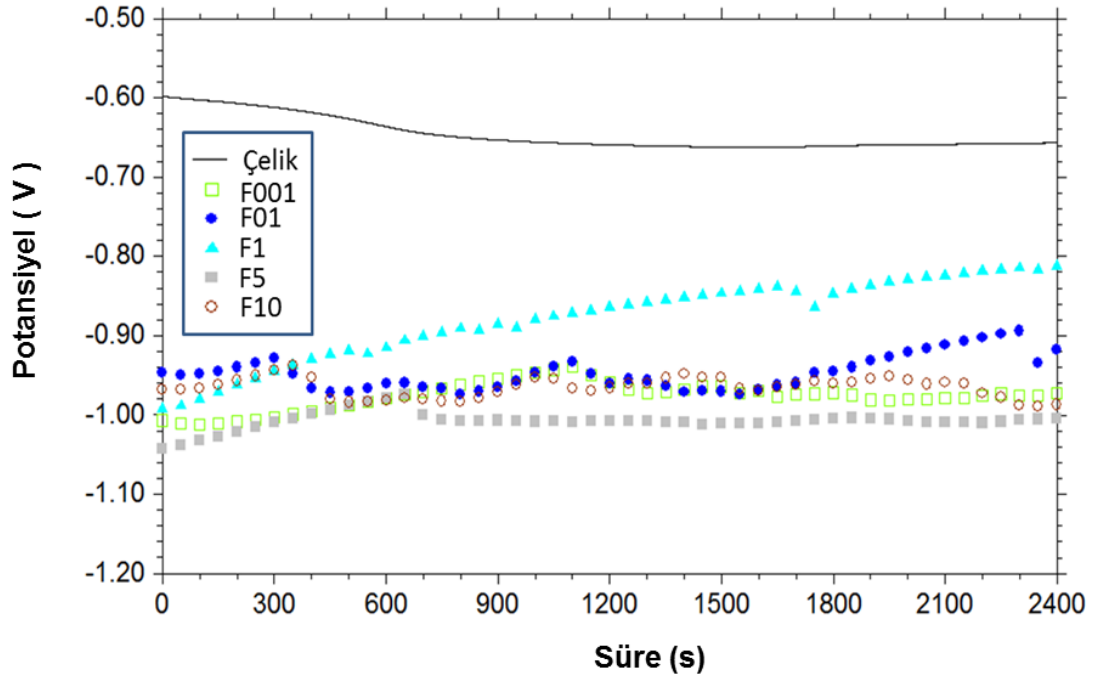
Şekil 4.73 Farklı frekans değerleri kullanılarak yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.73 (Devam) Farklı frekans değerleri kullanılarak yapılan aralıklı elektrodepolama işlemi ile elde edilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

4.8.4 Korozyon Testleri

Tüm korozyon testleri kütlece %3.5 NaCl içeren su ortamında yapılmıştır. Kaplanmamış ve kaplanmış çelik çubuklar kullanılarak yapılan açık devre potansiyel-zaman testleri sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.74'te verilmiştir. Grafiklerde tüm kaplanmış numunelerin 40 dakika sonundaki OCP değerinin kaplanmamış çelik çubuktan daha negatif değerlerde olduğu görülmektedir.



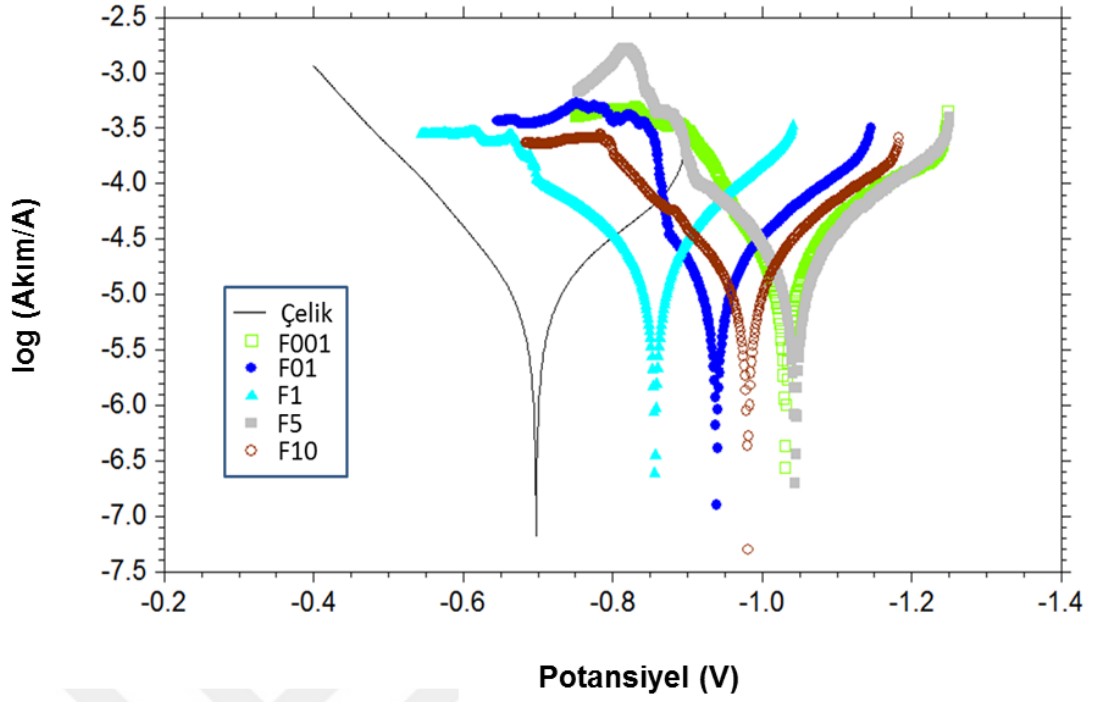
Şekil 4.74 Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait OCP grafikleri

Aynı numunelere ait Tafel grafikleri Şekil 4.75’te verilmiştir. OCP grafiklerinde olduğu gibi kaplanmış tüm numunelere ait korozyon potansiyeli değerleri kaplanmamış numuneden daha negatif değerlerdedir. OCP ve Tafel grafiklerinden çıkan sonuçlar sistemin kaplama işleminden sonra korozyona uğrama eğiliminin arttığını göstermektedir.

Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal sonuçlar Çizelge 4.26’da verilmiştir.

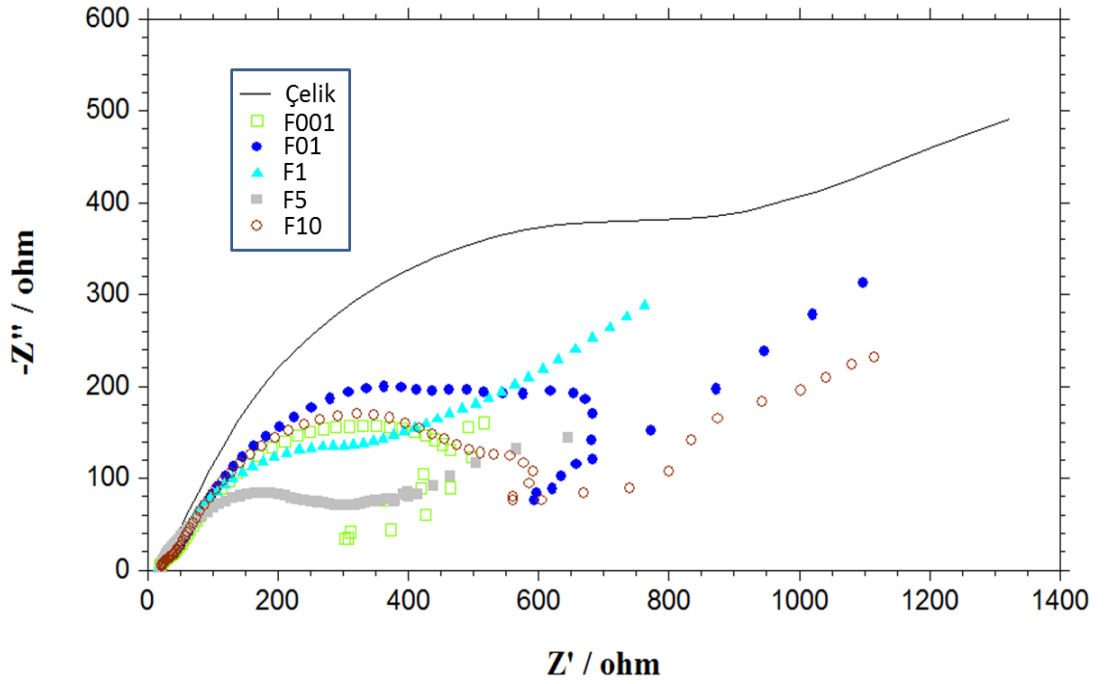
Çizelge 4.26 Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel testi parametreleri

Numune Adı	Depolama Frekansı	E_{korozyon} (V)	I_{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
F001	0.01	-1.031	1.732E-5	5.226	12.452
F01	0.1	-0.939	9.145E-6	6.138	18.962
F1	1	-0.856	2.384E-5	6.421	4.995
F5	5	-1.044	2.18E-5	5.745	6.013
F10	10	-0.981	1.593E-5	6.064	6.956



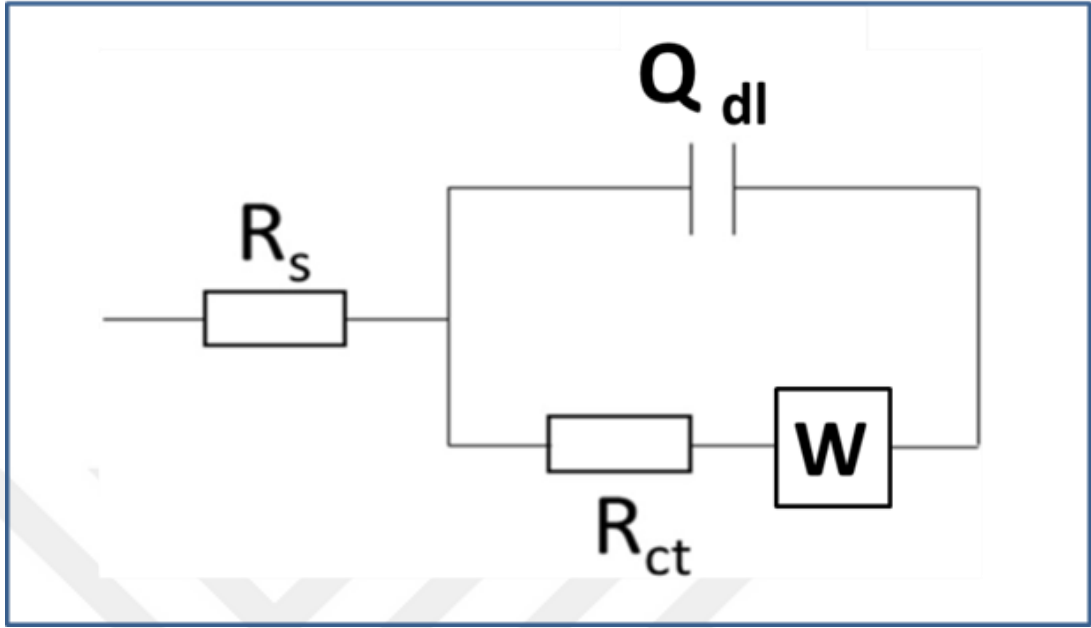
Şekil 4.75 Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

Numunelere ait Nyquist grafikleri Şekil 4.76'da verilmiştir.



Şekil 4.76 Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri

Nyquist verilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre Şekil 4.77’de verilmiştir.



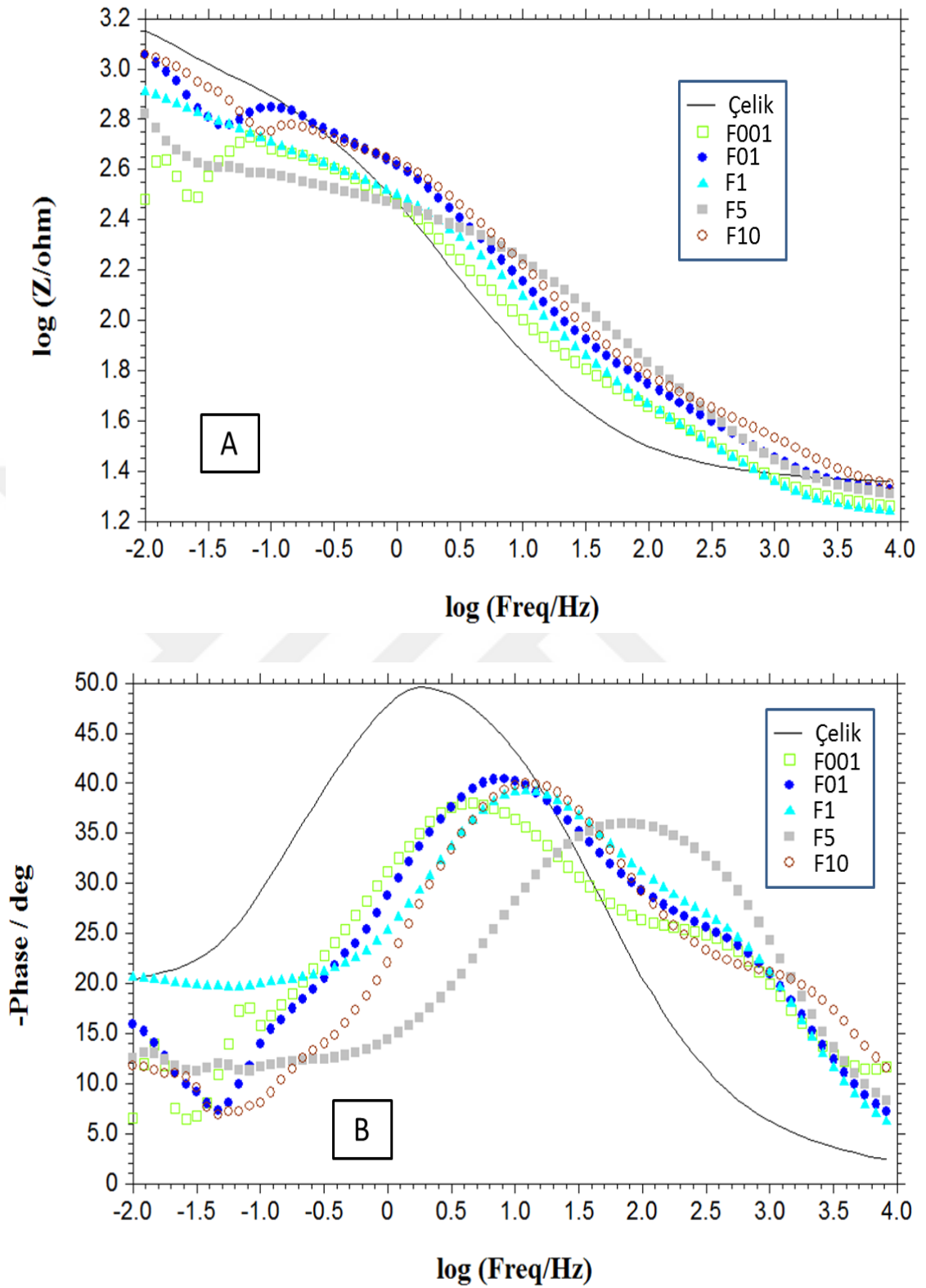
Şekil 4.77 Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist verilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre (FitW)

Nyquist grafiklerinin eşdeğer devreye fit edilmesi ile elde edilen parametreler Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27 Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist verilerinin fit edilmesi sonucu elde edilen değerler

Numune	Depolama Frekansı	Devre	Hata (%)	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	Q		W (Siemens.sec ^(1/2))
						n	Y_0 (Siemens.sec ⁿ)	
Çelik Çubuk	-	FitW	2.2	23.13	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326
F001	0.01	FitW	15.6	16.92	458	0.561642	0.000868921	26768.5
F01	0.01	FitW	9.1	19.6	780	0.572752	0.000603423	0.0235494
F1	1	FitW	3.7	15.39	543	0.568784	0.000706689	0.00931434
F5	5	FitW	4.4	17.24	326	0.608501	0.000325894	0.0170145
F10	10	FitW	10.95	20.96	745	0.56159	0.000541515	0.0167148

Numunelere ait Bode grafikleri Şekil 4.78’de verilmiştir.



Şekil 4.78 Kaplanmamış ve farklı frekans değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-\text{faz} / \log$ frekans

4.9 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Aralıklı Akım Elektrodepolama Sırasında Uygulanan “Duty Cycle” Parametresinin Etkisi

4.9.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde aralıklı akım elektrodepolama işlemi için uygulanan “duty cycle” değerinin film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. “Duty cycle” teriminin tanımı Bölüm 3.5’te verilmiştir ve bu terimin yerine “katodik yüzde” terimi kullanılacaktır. Katodik yüzde değerleri 10 ile 90 arasında değişecek şekilde 5 farklı numune üretilmiştir. Katodik yüzde değeri dışındaki tüm işlem parametreleri bu seri içindeki numuneler için aynıdır. Farklı katodik yüzde değerleri kullanılarak yapılan depolama işlemleri için kullanılan çözeltiler aynı özelliktedir. Numune üretimi için kullanılan parametrelere ve numune adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.28’de verilmiştir. Numune adlandırmasında katodik yüzde değeri dikkate alınmıştır. Örneğin katodik yüzde değeri 10 olan numune D10 olarak, 80 olan numune ise D80 olarak adlandırılmıştır. Her değer için çelik levha ve çelik çubuklar olmak üzere iki farklı altlık üzerinde film sentezi gerçekleştirilmiştir. Çözelti özellikleri çelik levha altlık kullanılarak CV deneyi ile belirlenmiştir. Malzeme karakterizasyonu çalışmaları için çelik levha üzerinde depolanan filmler kullanılmıştır. Depolama sırasında potansiyelin değişimini gösteren grafikler ve korozyon özellikleri ise çelik çubuklar kullanılarak belirlenmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış çelik çubuklar için OCP, empedans ve Tafel deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 4.28 Farklı duty cycle değerleri ile üretilen numunelere ait adlandırma çizelgesi

pH	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M)	KH_2PO_4 (M)	Duty Cycle	Film Adı
8	0.01	0.1	0.7	0.07	10	D10
8	0.01	0.1	0.7	0.07	20	D20
8	0.01	0.1	0.7	0.07	50	D50
8	0.01	0.1	0.7	0.07	80	D80
8	0.01	0.1	0.7	0.07	90	D90

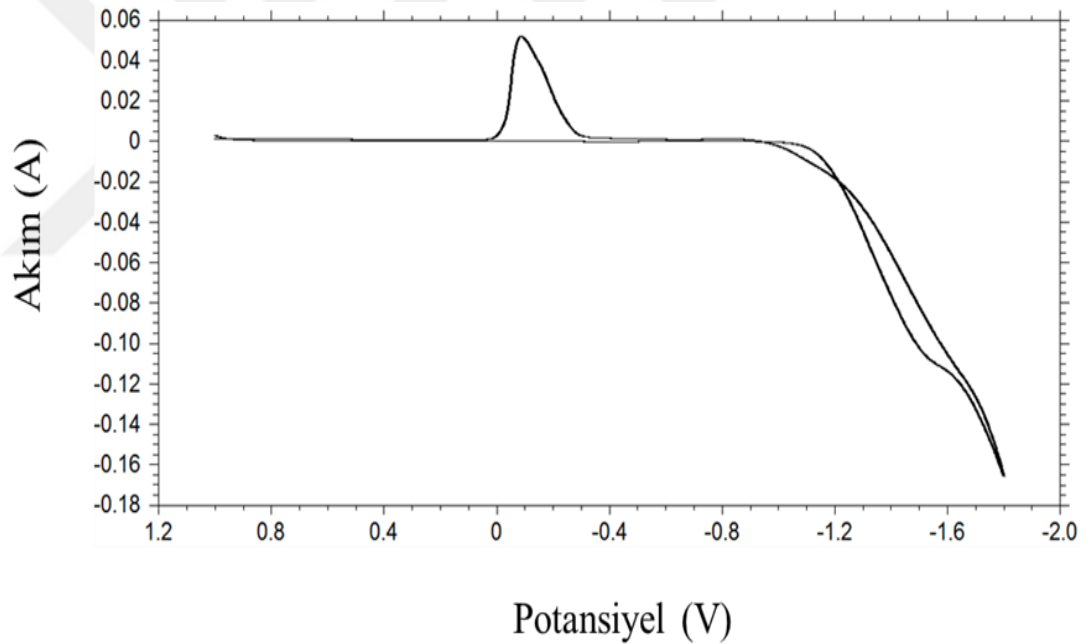
Çizelge 4.29’da aralıklı akım elektrodepolama işlemi için kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.29 Farklı duty cycle değerleri ile üretilen numunelere ait elektrodepolama parametre çizelgesi

Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altlık Alanı (cm ²)	t _{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm ²)	t _{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
20	0.3 (çubuk) 4 (levha)	Katodik yüzde değerine bağlı	0	Katodik yüzde değerine bağlı	1	20	10 ile 90 arasında

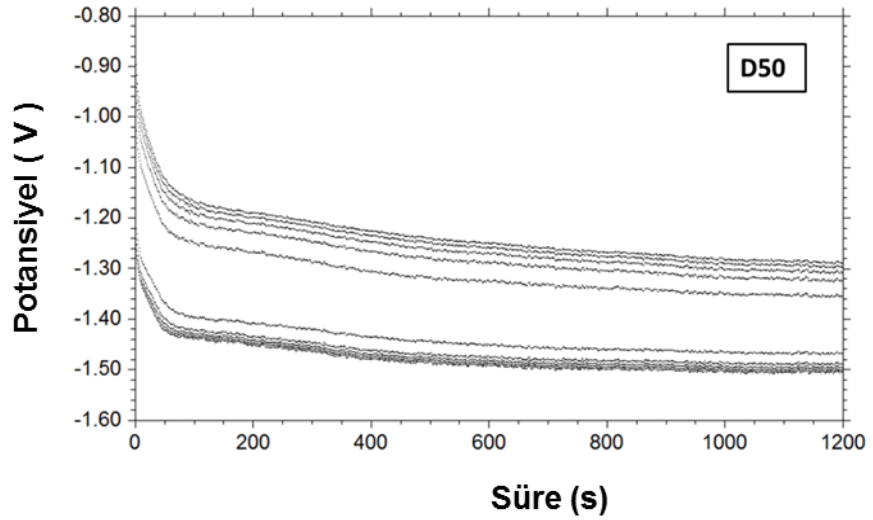
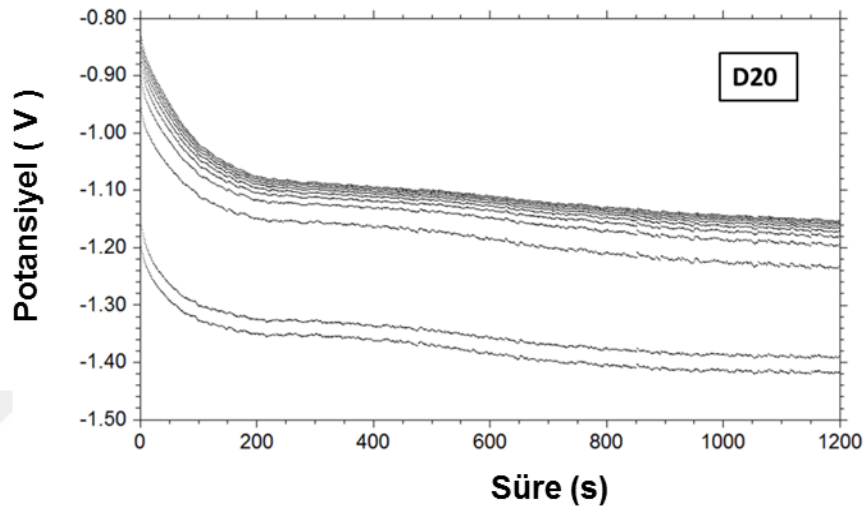
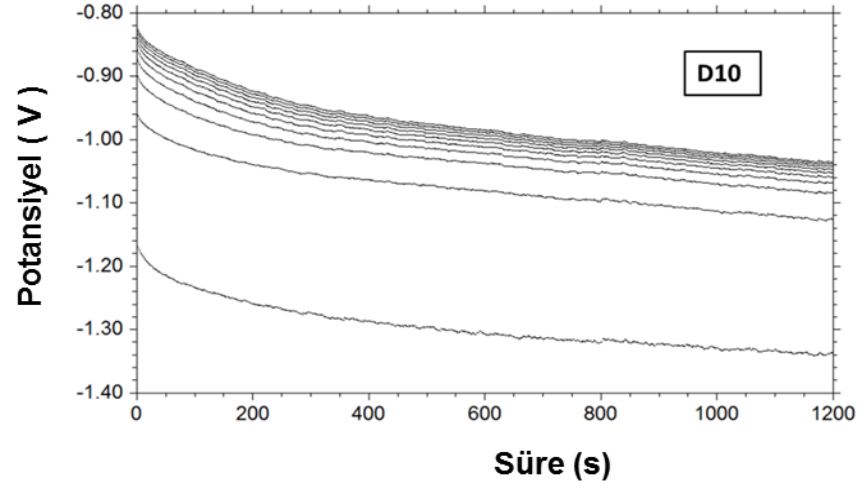
4.9.2 Dönüştürümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

Kullanılan çözeltiye ait CV grafiği Şekil 4.79’da verilmiştir.

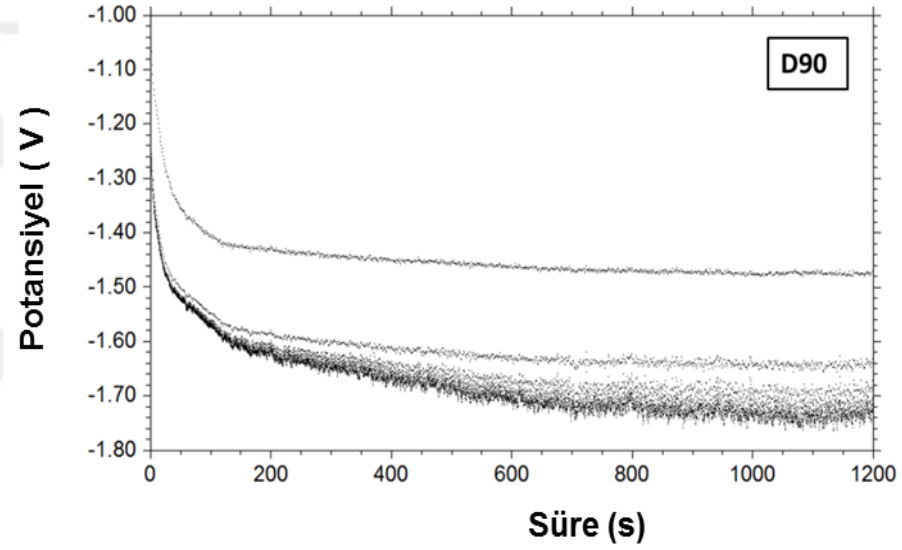
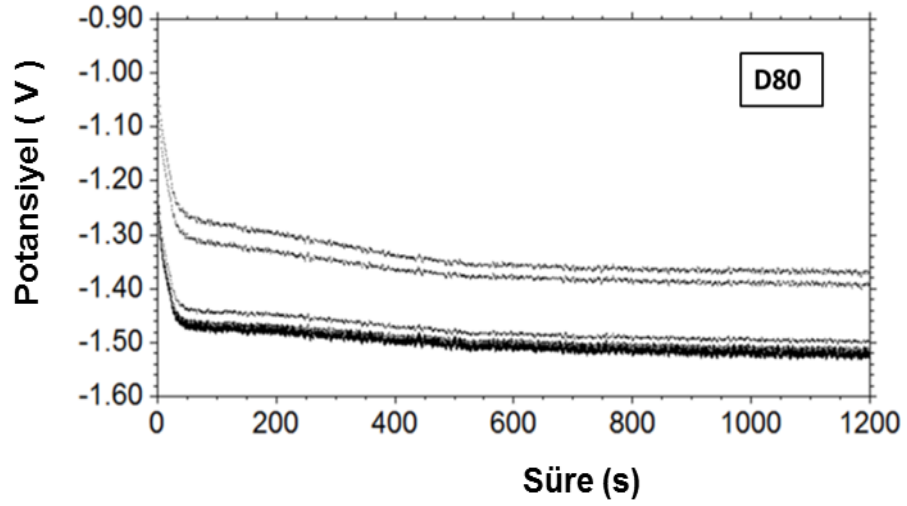


Şekil 4.79 Farklı katodik yüzde değerleri ile elektrodepolama yapılan çözeltiye ait CV grafiği

Çelik çubuklar üzerine sabit değerdeki katodik akım ve farklı katodik yüzde değerleriyle aralıklı elektrodepolama yapılması sırasında elde edilen potansiyel-zaman grafikleri Şekil 4.80’de verilmiştir.



Şekil 4.80 Farklı katodik yüzde değerleri için potansiyel-zaman grafiği

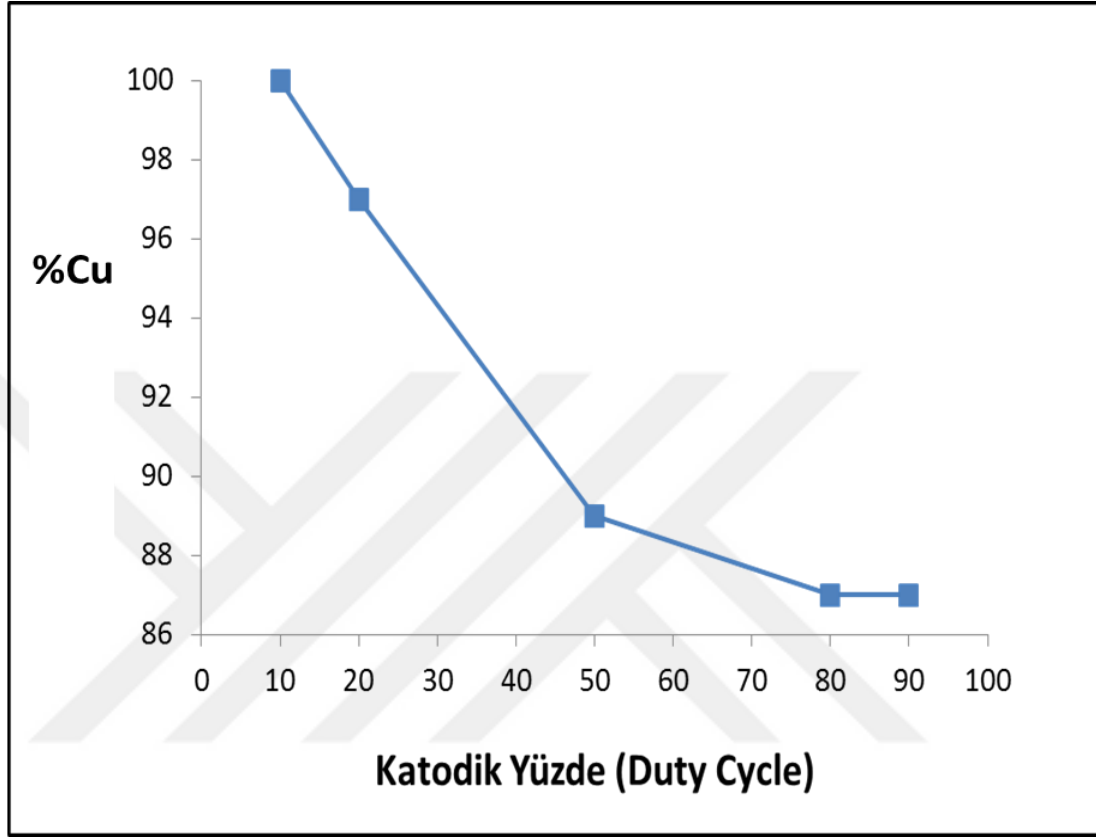


Şekil 4.80 (Devam) Farklı katodik yüzde değerleri için potansiyel-zaman grafiği

4.9.3 Malzeme Karakterizasyonu

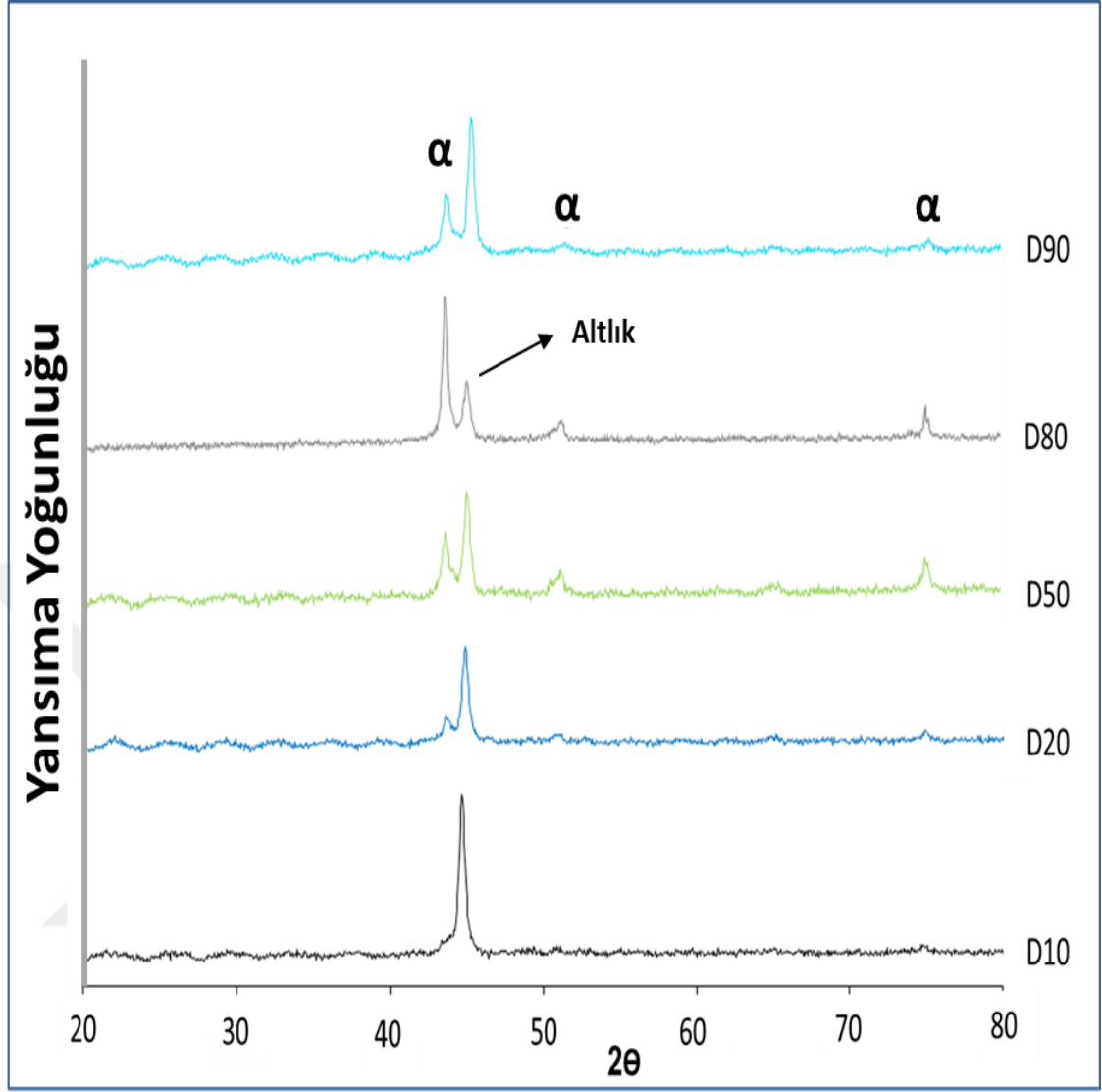
Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levhalar üzerine depolanan filmler kullanılarak yapılmıştır. Bakır ve çinko miktarlarının tespit edilmesinde MP-AES yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.81’de filmlerdeki bakır ve çinko elementlerinin miktarlarından yola çıkılarak hesaplanan oranlar verilmiştir. Element miktarları atomca yüzde olarak belirlenmiş, yalnızca filmlerde bulunan bakır ve çinko oranları dikkate alınmıştır, varsa diğer elementler hesaplama dışı bırakılmıştır. Grafikler incelendiğinde katodik yüzdenin artmasıyla filmdeki bakır oranının düşme eğilimi gösterdiği diğer bir deyişle çinko oranının artma eğilimi gösterdiği görülmektedir. Potansiyel-zaman

grafikleri incelendiğinde ise katodik yüzde değerinin artması ile daha yüksek katodik potansiyellere doğru gidiş olduğu görülmektedir. Belirtilen her iki faktörün de element miktarlarının bu şekilde değişmesinde rol oynadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.81 Farklı katodik yüzde değerleri için bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranı

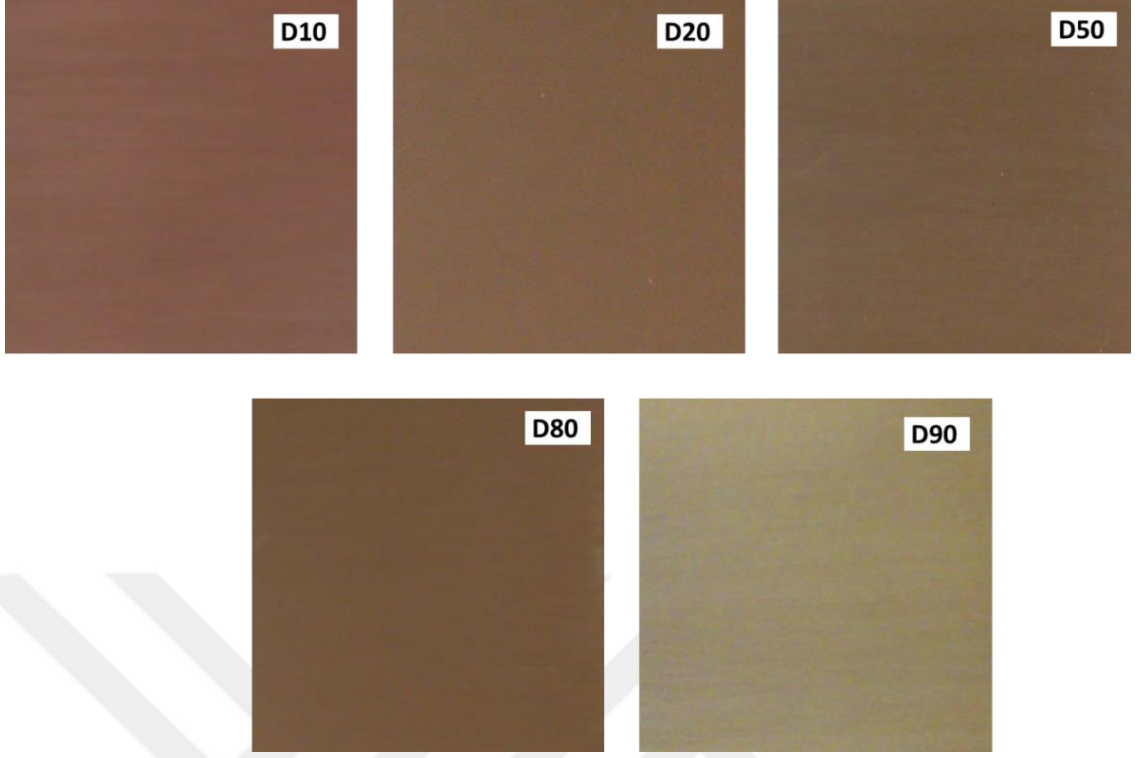
Elde edilen filmlere ait XRD sonuçları Şekil 4.82’de verilmiştir. Bakır-çinko alaşımlarına ait denge faz grafiği incelendiğinde elde edilen numunelerin element yüzdelere göre α fazı bölgesinde kaldığı görülmektedir. Tüm filmlerde bu duruma uygun olan x-ışını yansımalarının olduğu görülmektedir. Bu faz temelde bakır kristal yapısı ile aynı olup, bazı bakır atomlarının yerine çinko atomlarının gelmesi ile oluşmaktadır. Bu nedenle kristal yapı olarak bakır ile aynıdır. Fakat bakır ve çinko atom çaplarının birbirinden farklı olması nedeniyle kristal kafes parametrelerinde küçük değişiklikler gözlenebilmektedir.



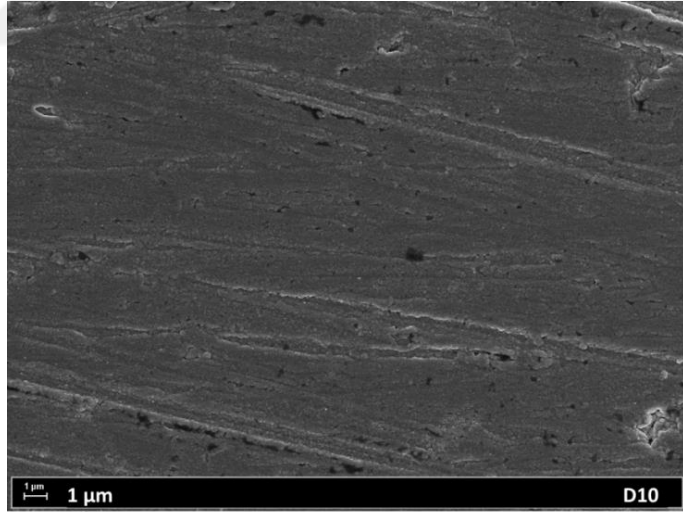
Şekil 4.82 Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlere ait XRD grafikleri

Üretilen filmlerin fotoğrafları Şekil 4.83'te verilmiştir.

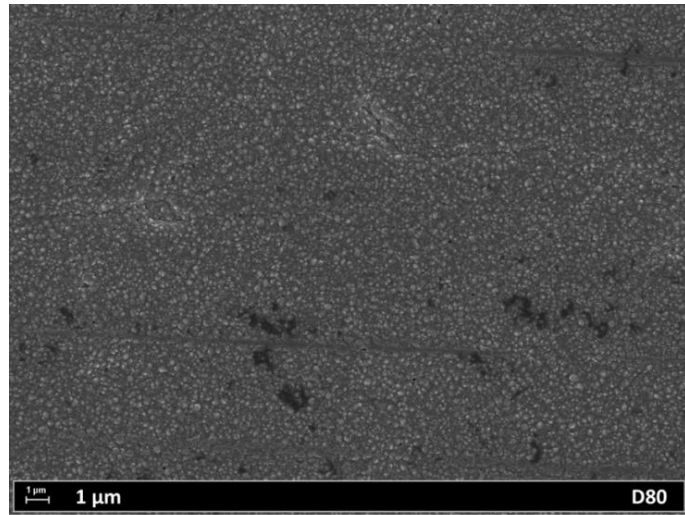
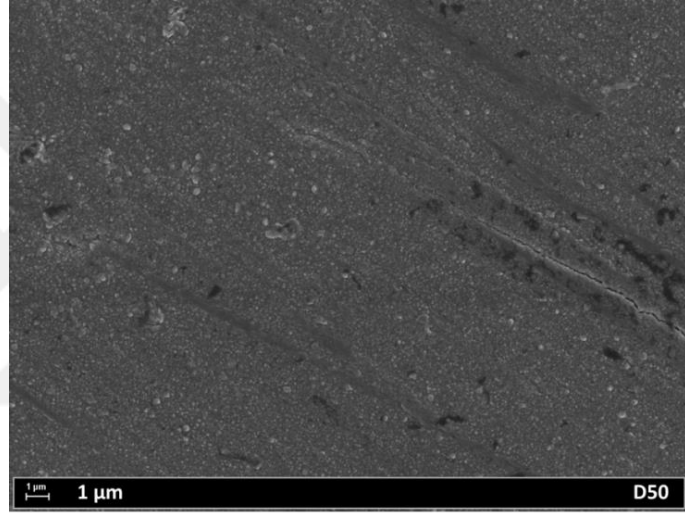
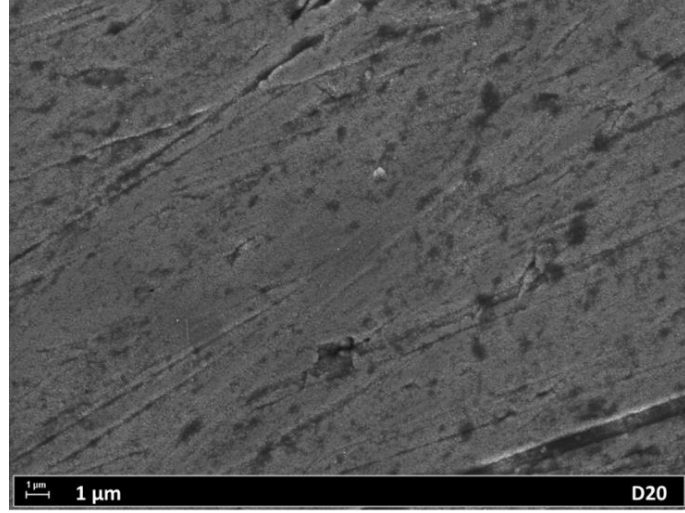
Filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.84'te verilmiştir. Kristal yapıyı oluşturan tanelerin şekli ve büyüklüğü pek çok malzeme özelliği üzerinde etkilidir. Elektrodepolama sürecinde kullanılan çözeltiler ve işlem parametreleri kristal yapının oluşmasında belirleyici rol oynamaktadır. Üretim süreci ile kristal yapı özellikleri arasındaki bağlantının sistematik olarak açıklanması uygulamalar açısından önem taşımaktadır.



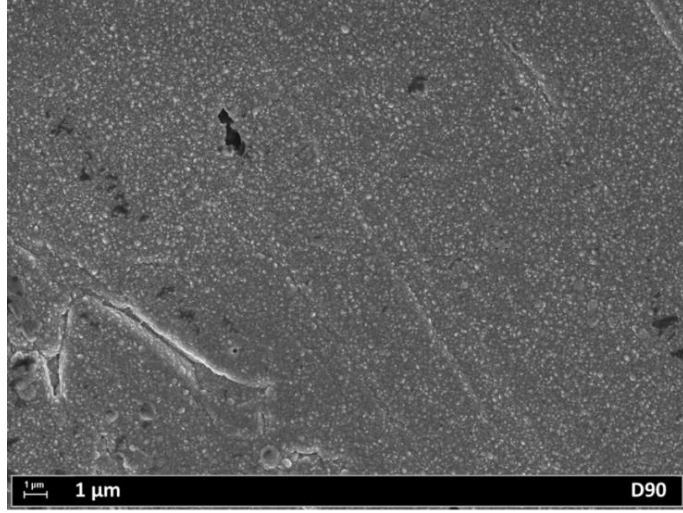
Şekil 4.83 Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlere ait fotoğraflar



Şekil 4.84 Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 10,000X büyütme SEM görüntüleri

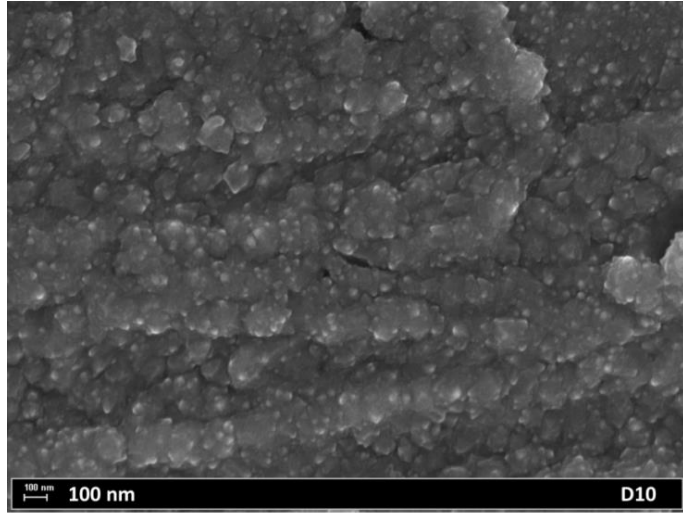


Şekil 4.84 (Devam) Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 10,000X büyütme SEM görüntüleri

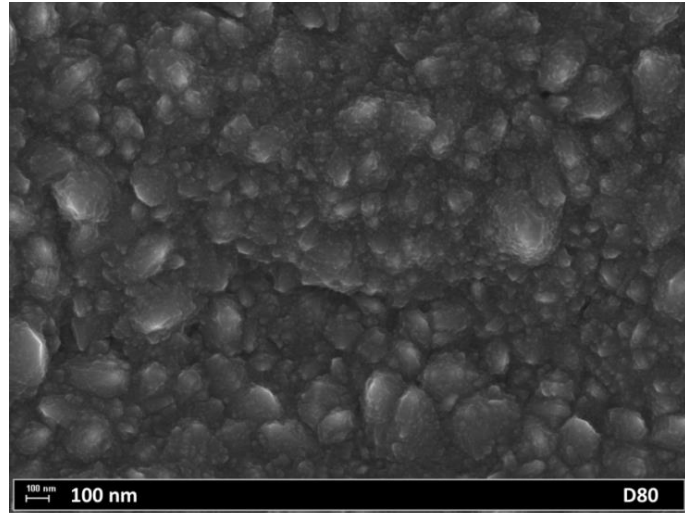
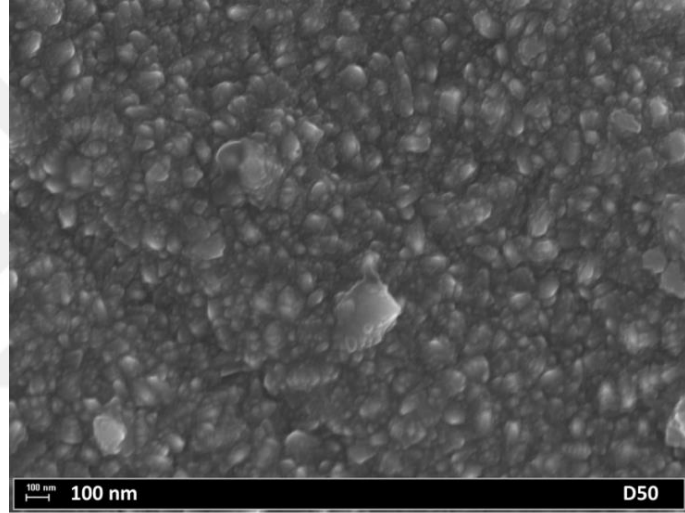
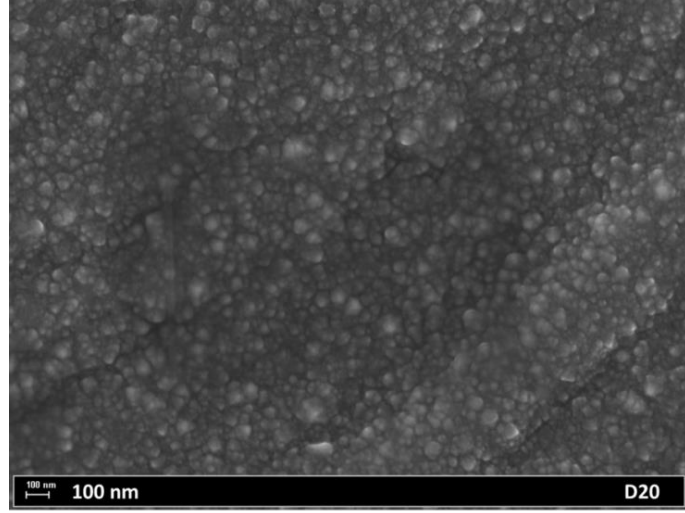


Şekil 4.84 (Devam) Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 10,000X büyütme SEM görüntüleri

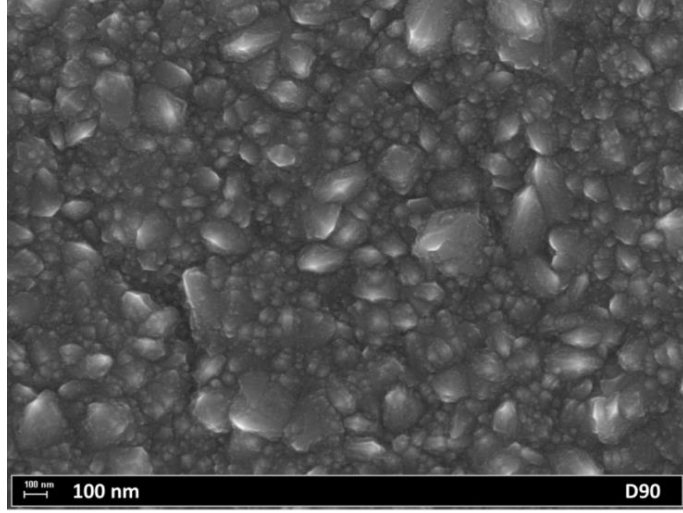
Filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.85'te verilmiştir. Bu görüntüler filmlerin kristal yapısı hakkında detaylı bilgiler vermektedir. Artan katodik yüzde ile birlikte kristal büyüklüğünde de artış eğilimi olduğu gözlenmektedir. Düşük katodik yüzde değerlerinde oluşan kristal çekirdeği sayısının fazla olduğu, artan katodik yüzde ile çekirdeklenme sayısının azaldığı ve daha az sayıdaki bu çekirdeklerin daha fazla büyüdüğü söylenebilir.



Şekil 4.85 Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 100,000X büyütme SEM görüntüleri



Şekil 4.85 (Devam) Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 100,000X büyütme SEM görüntüleri

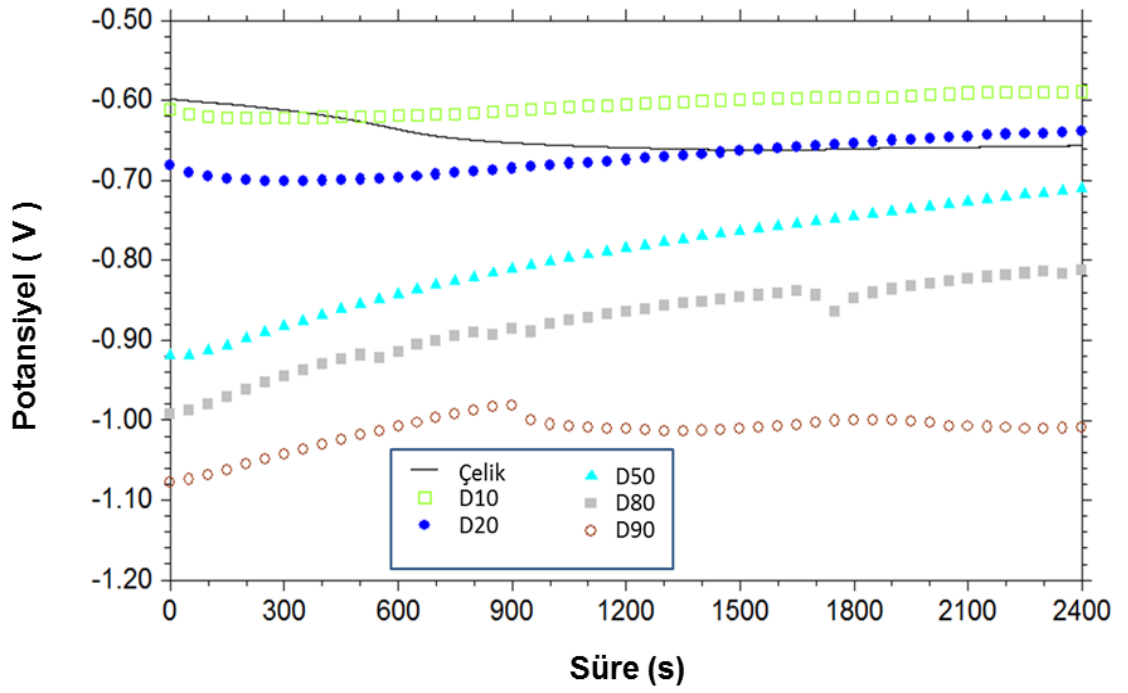


Şekil 4.85 (Devam) Farklı katodik yüzde değerleri ile üretilen filmlerin 100,000X büyütme SEM görüntüleri

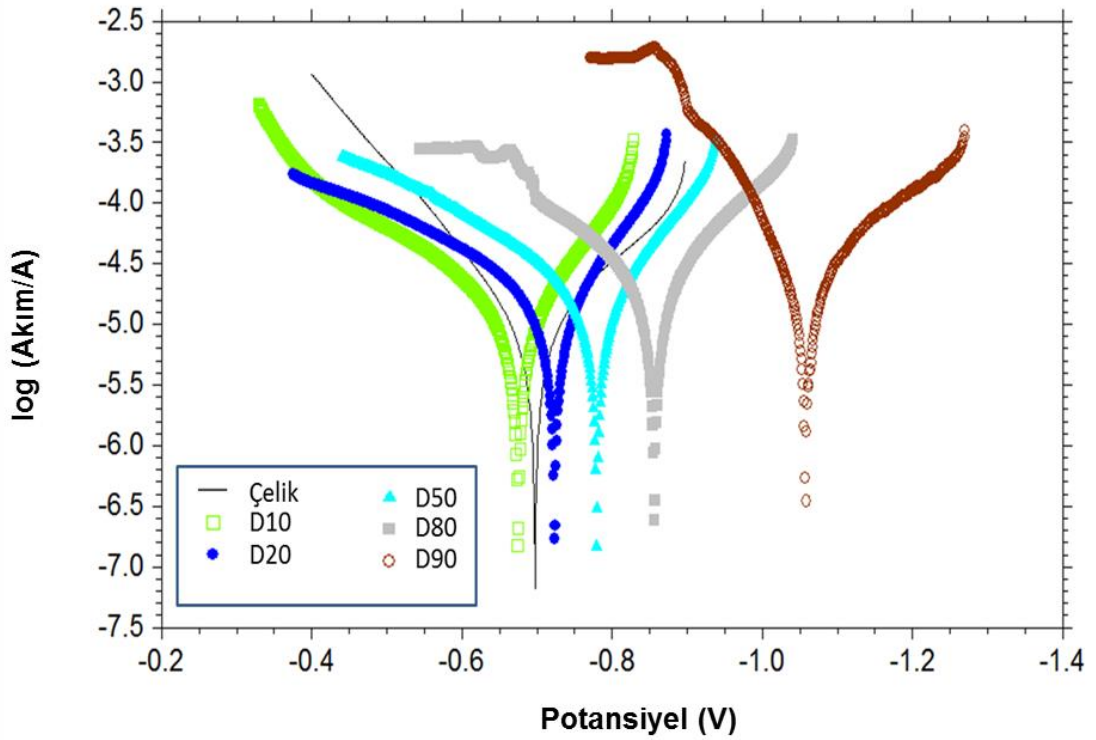
4.9.4 Korozyon Testleri

Tüm korozyon testleri kütlece %3.5 NaCl içeren su ortamında yapılmıştır. Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri Şekil 4.86’da verilmiştir. 40 dakikalık süre sonunda numunelerin ulaştığı potansiyellere bakıldığında katodik yüzde ile açık devre potansiyeli arasında bir bağlantı olduğu açıkça görülmektedir. Katodik yüzde değeri arttıkça ulaşılan açık devre potansiyeli daha negatif değerlere gitmiştir. Deney sonu itibatiyle D10 ve D20 numunelerinin açık devre potansiyelleri kaplanmamış çelik çubuğun potansiyelinden daha pozitif değerlerdedir. Kaplanmamış çeliğin açık devre potansiyelinin başlangıca göre daha negatif bir değer gelmesine karşın kaplanmış olan tüm numuneler başlangıç değerlerine göre daha pozitif değerler sergilemiştir.

Numunelere ait Tafel grafikleri Şekil 4.87’de verilmiştir. Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal veriler Çizelge 4.30’da verilmiştir. En düşük korozyon akımı kaplanmamış çelik altlıkta görülürken en yüksek değer D80 ve D90 numunelerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.86 Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait OCP grafikleri

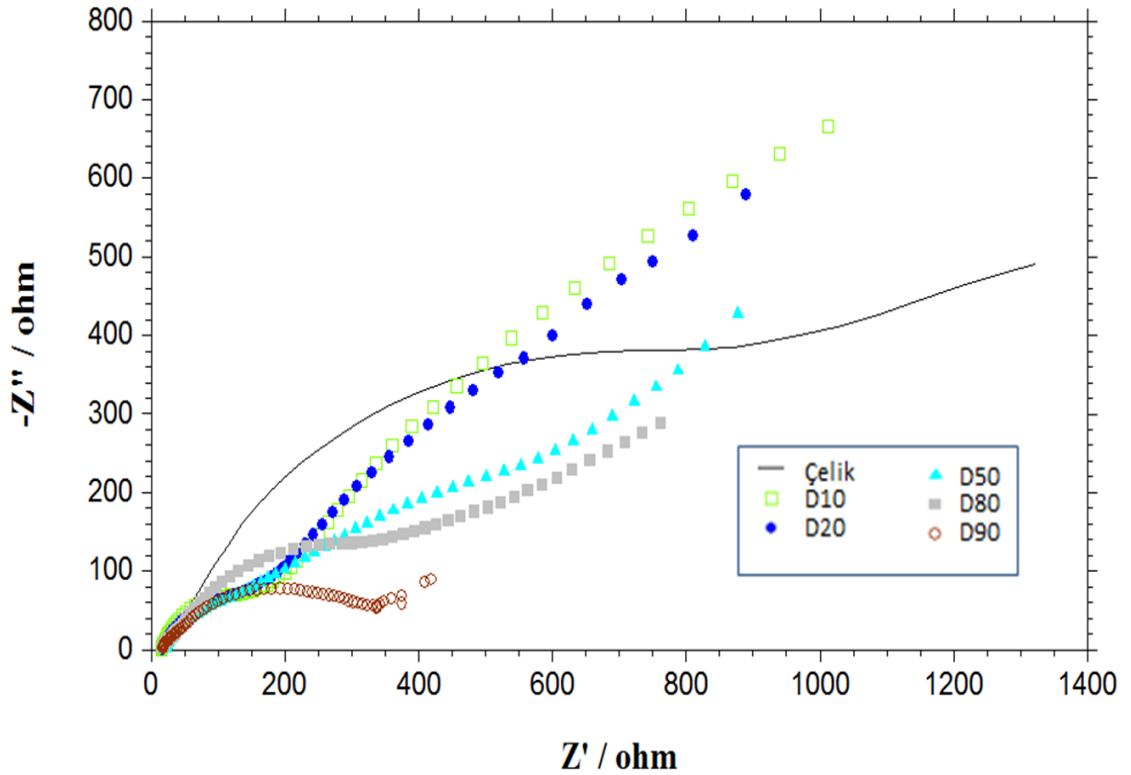


Şekil 4.87 Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

Çizelge 4.30 Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal veriler

Numune Adı	Katodik Yüzde	E_{korozyon} (V)	I_{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
D10	10	-0.674	1.155E-5	8.195	5.286
D20	20	-0.723	1.356E-5	8.611	4.52
D50	50	-0.779	1.62E-5	7.929	4.712
D80	80	-0.856	2.384E-5	6.421	4.995
D90	90	-1.058	2.214E-5	5.31	10.289

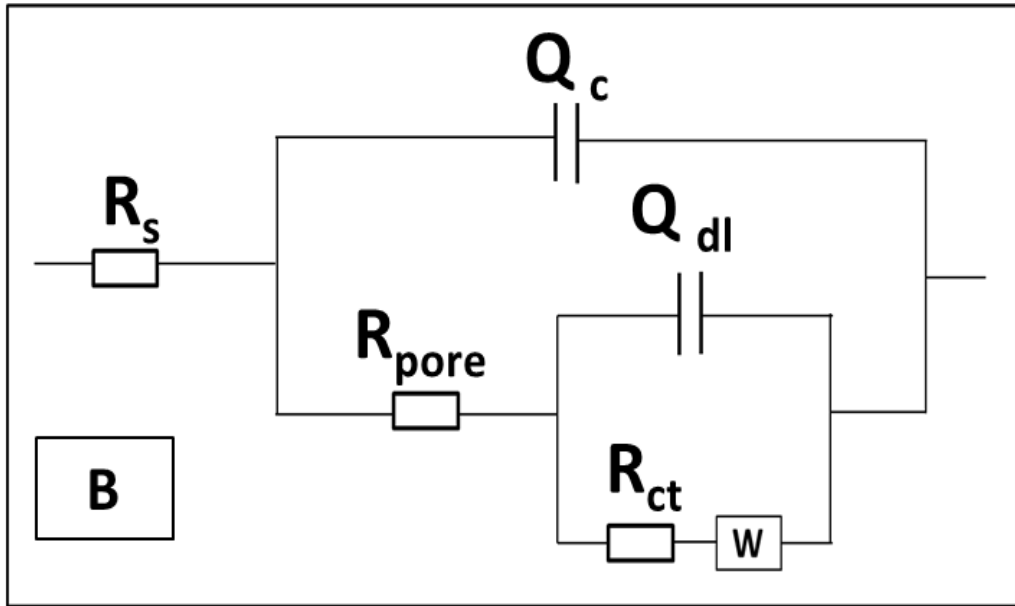
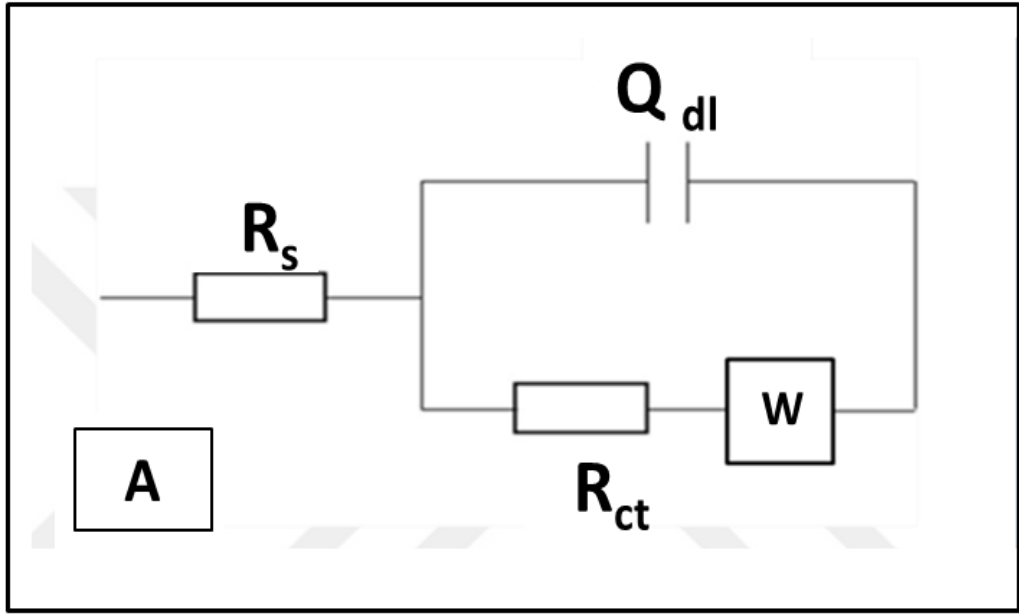
Numunelere ait Nyquist grafikleri Şekil 4.88’de verilmiştir.



Şekil 4.88 Kaplanmamış ve farklı katodik yüzde değerleri ile kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri

Şekil 4.89’da Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devreler gösterilmiştir. Her iki devrede de çözelti direnci (R_s) bulunmaktadır. A devresi yük transfer direnci (R_{ct}), çift katman kapasitansı (Q_{dl}) ve difüzyon sürecini anlatan Warburg elementini (W) içermektedir. B devresinin kullanılma nedeni bazı grafiklerde iki ayrı zaman sabitinin varlığının görülmesidir. B devresinin kullanıldığı numuneler için korozyon

ortamın kaplamada bulunan süreksiz bölgelerden geçerek çelik altlıkla temas halinde olduğu varsayılarak, kaplamanın kapasitans etkisini temsil etmek üzere Q_c , kaplamadaki süreksiz bölgelerde oluşan direnci temsil etmek üzere de R_{pore} elemanları birinci devreye eklenmiştir. Her iki devrede de kapasitans davranışının ideal kapasitörden ayrıldığı varsayılarak C yerine Q elemanı kullanılmıştır.



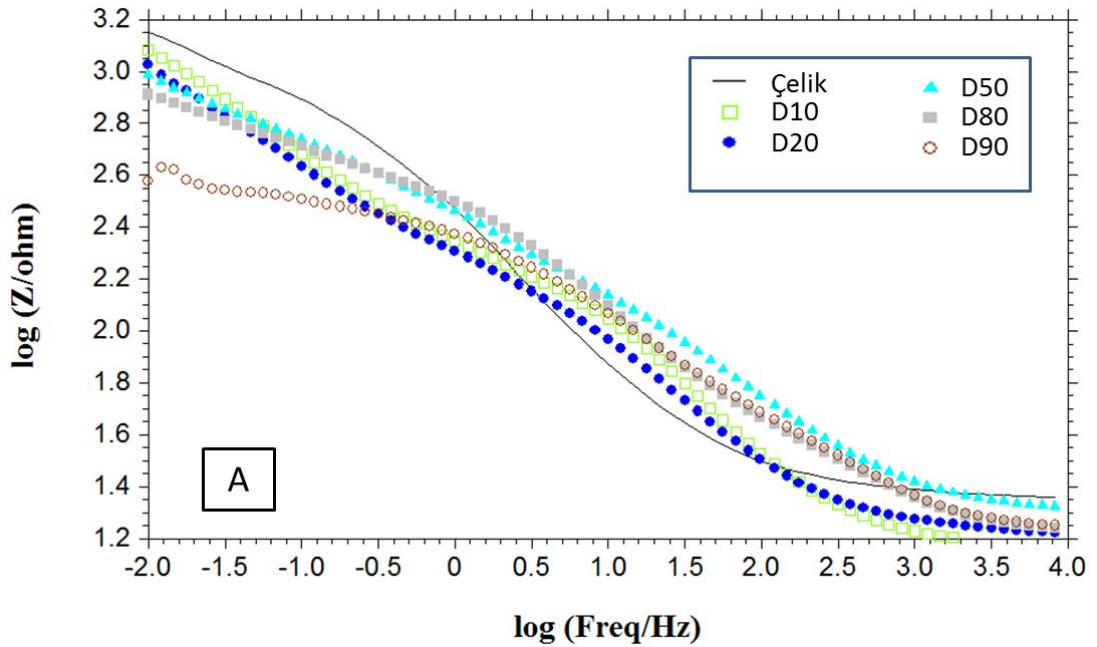
Şekil 4.89 Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan devreler

Fit işlemi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.31’de verilmiştir.

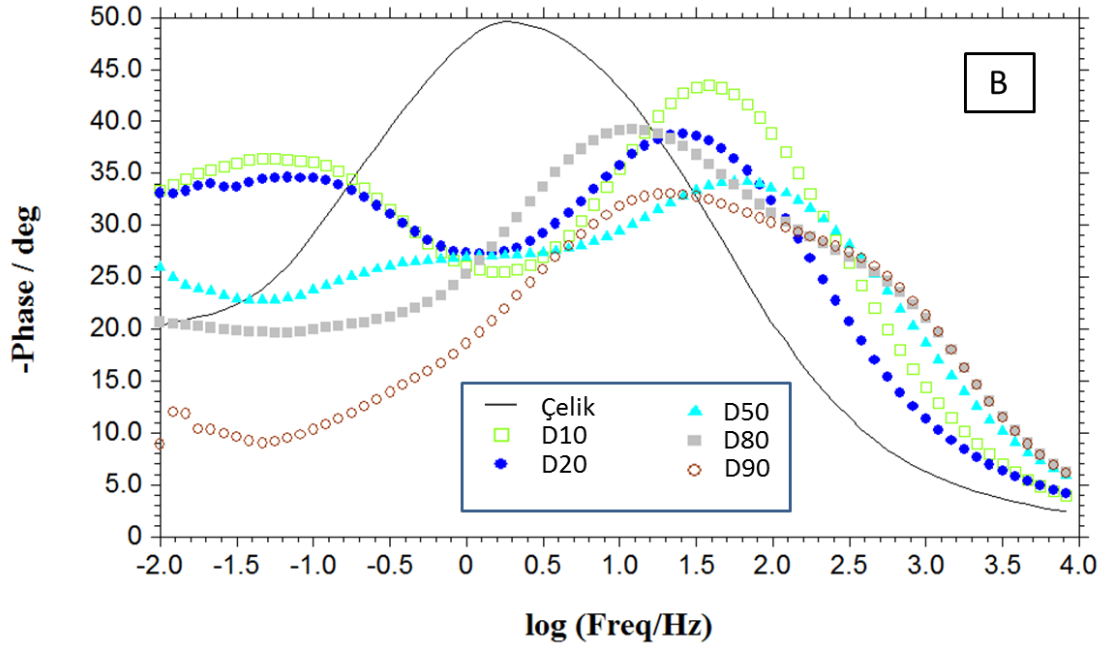
Çizelge 4.31 Kaplanmamış ve çeşitli katodik yüzde değerleri kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist fit çizelgesi. Y_0 : (Siemens.secⁿ) W : (Siemens.sec^(1/2))

Numune	R_{pore} (ohm)	Q_c		Devre (Şekil 4.89)	Hata (%)	R_{ct} (ohm)	Q_{dl}		W
		n	Y_0				n	Y_0	
Çelik Çubuk	-	-	-	A	2.2	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326
D10	228	0.7245	0.0004	B	2.2	672	0.827275	0.00299485	0.00453425
D20	220	0.6887	0.0006	B	1.5	598	0.788977	0.00322659	0.00525673
D50	200	0.6538	0.0003	B	1.3	455	0.652932	0.00134815	0.00693474
D80	-	-	-	A	3.7	543	0.568784	0.000706689	0.00931434
D90	-	-	-	A	2.9	333	0.547701	0.000749915	0.0417053

Numunelere ait Bode grafikleri Şekil 4.90’da verilmiştir.



Şekil 4.90 Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-\text{faz} / \log$ frekans



Şekil 4.90 (Devam) Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-\text{faz} / \log$ frekans

4.10 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Jelatin (Gelatin) Katkısının Etkisi

4.10.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde kullanılan çözelti içerisinde 0.05 ile 5 g/L arasında jelatin ilavesi yapılarak bu ilavenin çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Numune üretimi için kullanılan parametrelere ve numune adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.32’de verilmiştir. Numune adlandırmasında çözeltide kullanılan jelatin miktarı dikkate alınmıştır. Örneğin jelatin miktarı 0.05 g/L olan numune J005 olarak, 5 g/L olan numune ise J5 olarak adlandırılmıştır. Elektrodepolama sürecinde, bu seri için tek değişken olan jelatin miktarı dışında tüm parametreler aynıdır. Her çözelti için çelik levha ve çelik çubuklar olmak üzere iki farklı altlık üzerinde film sentezi gerçekleştirilmiştir. Çözelti özellikleri çelik levha altlık kullanılarak CV deneyi ile belirlenmiştir. Malzeme karakterizasyonu çalışmaları için çelik levha üzerinde depolanan filmler kullanılmıştır. Depolama sırasında potansiyelin değişimini gösteren grafikler ve korozyon özellikleri ise çelik çubuklar kullanılarak belirlenmiştir.

Kaplanmamış ve kaplanmış çelik çubuklar için korozyon özelliklerini belirlemek için OCP, empedans ve Tafel deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 4.32 Çeşitli miktarlarda jelatin içeren çözeltiler ve üretilen filmlere ait adlandırma çizelgesi

pH	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M)	KH_2PO_4 (M)	Jelatin (g/L)	Çözelti ve Film Adı
8	0.01	0.1	0.7	0.07	yok	J0
8	0.01	0.1	0.7	0.07	0.05	J005
8	0.01	0.1	0.7	0.07	0.1	J01
8	0.01	0.1	0.7	0.07	1	J1
8	0.01	0.1	0.7	0.07	5	J5

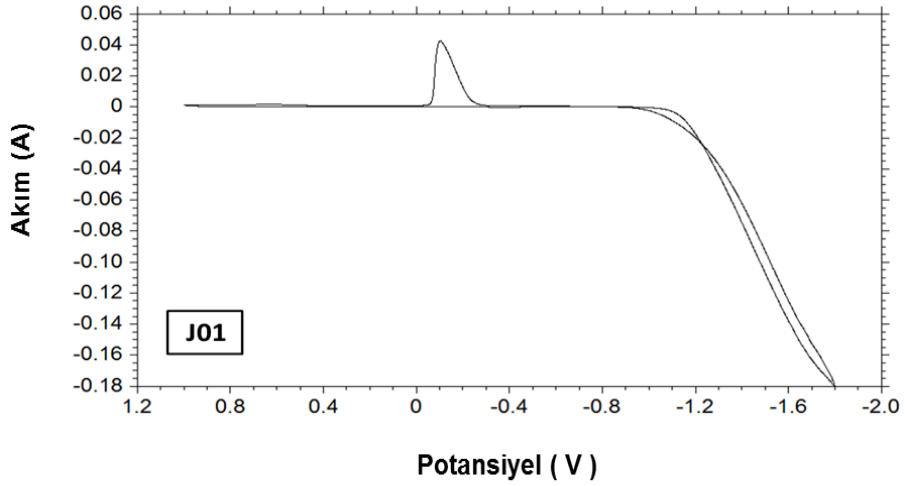
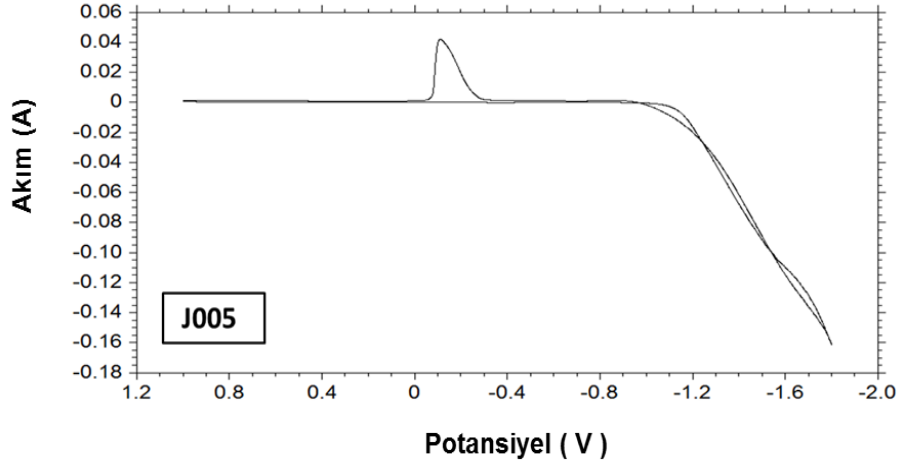
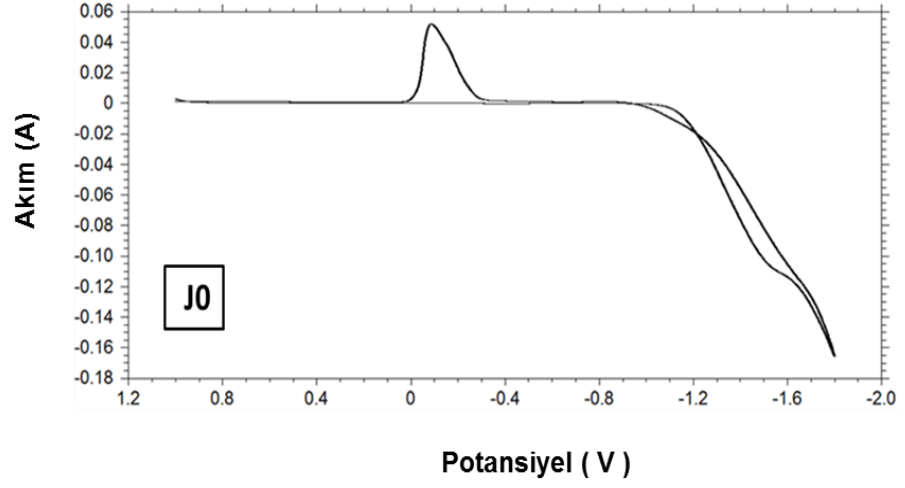
Aralıklı akım elektrodepolama işleminde kullanılan parametreler Çizelge 4.33'te verilmiştir.

Çizelge 4.33 Aralıklı akım elektrodepolama parametreleri

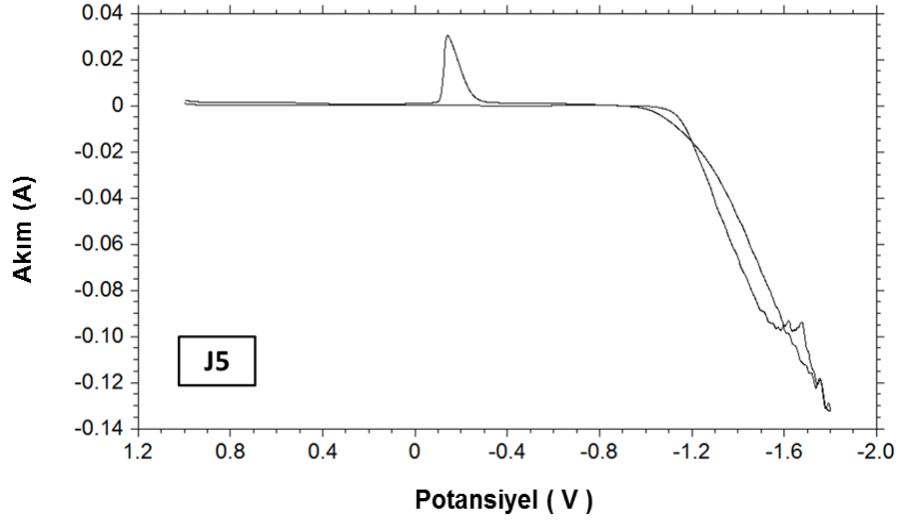
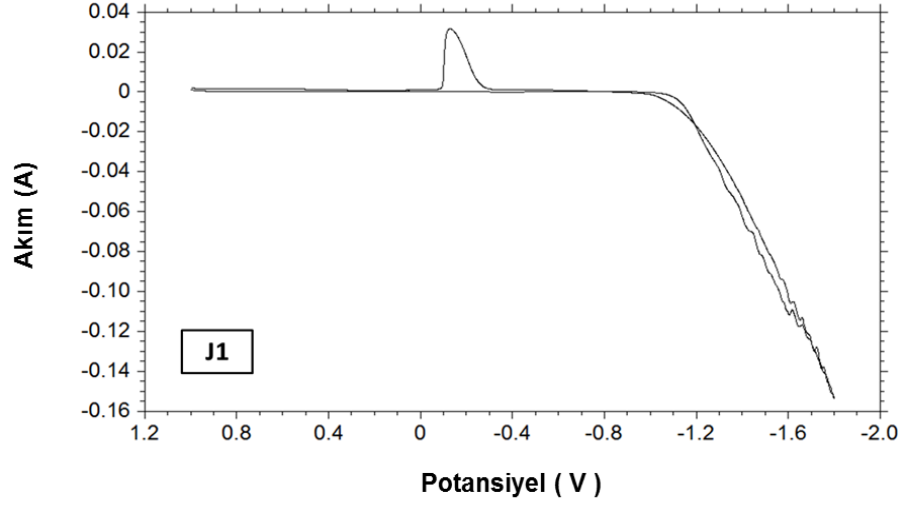
Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Altlık Alanı (cm^2)	t_{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm^2)	t_{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
20	$\frac{0.3}{4}$ (çubuk) (levha)	0.8	0	0.2	1	20	80

4.10.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

Çözelti özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen CV testlerine ait grafikler Şekil 4.91'de verilmiştir. Yüksek jelatin içeriği olan J1 ve J5 numunelerinde CV sırasında dalgalanmaların olduğu gözlenmektedir. Ayrıca bu numunelerde oluşan maksimum katodik akımın da diğer numunelere göre biraz daha düşük olduğu görülmektedir.

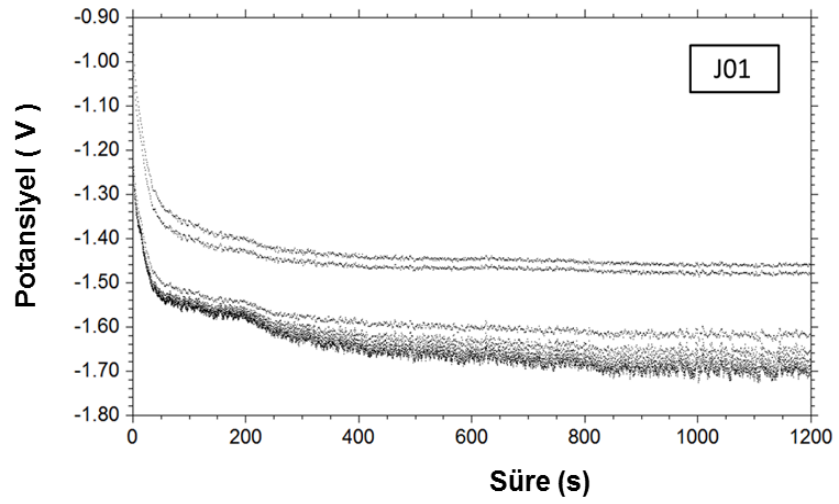
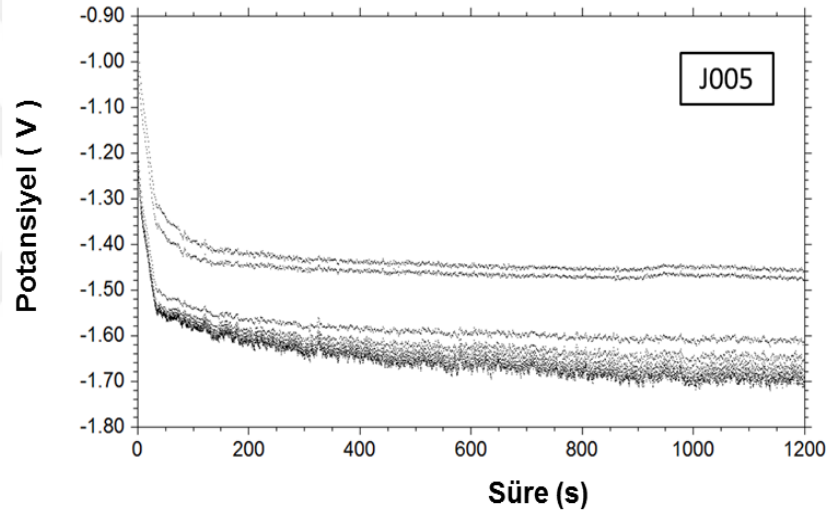
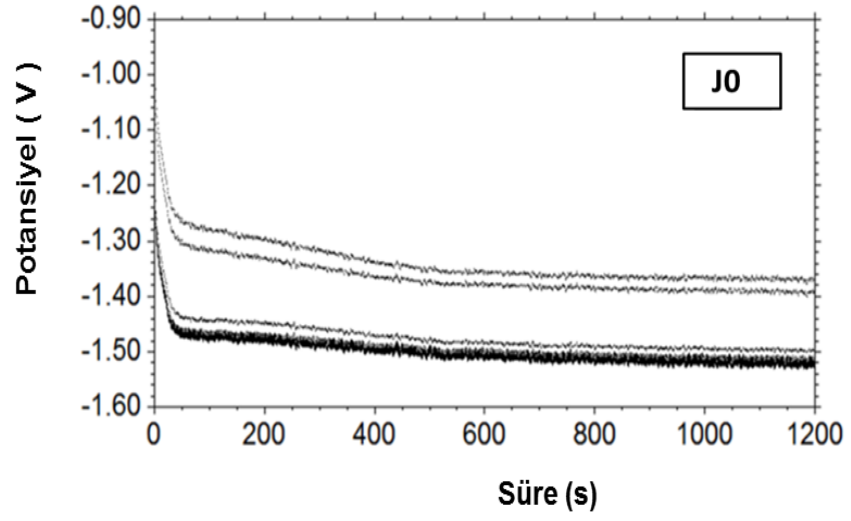


Şekil 4.91 Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilere ait CV grafikleri

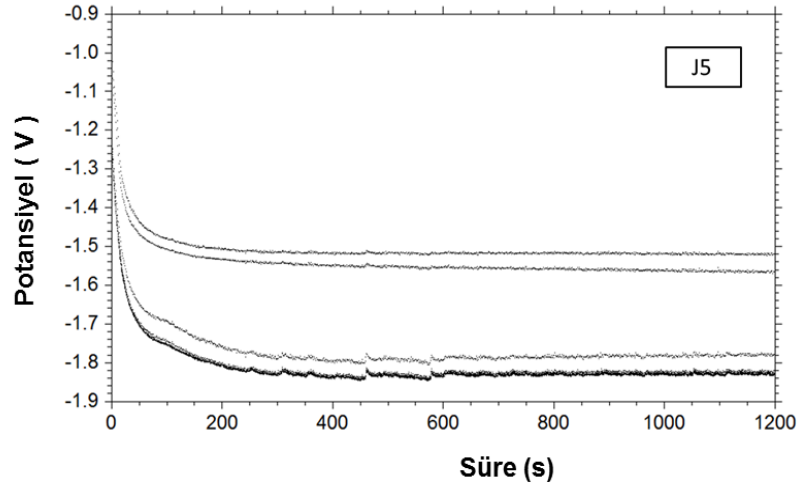
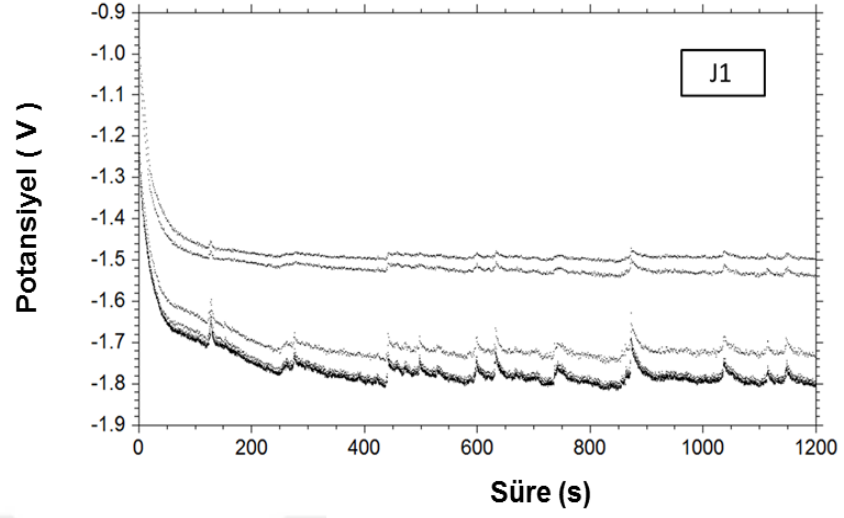


Şekil 4.91 (Devam) Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilere ait CV grafikleri

Şekil 4.92’de elektrodepolama işlemi sırasında gözlenen potansiyel-zaman grafikleri verilmiştir. Çözeltiye jelatin eklenmesi ve miktarının artırılması ile depolama sırasında gözlenen maksimum katodik akım değerlerinde artış eğilimi gözlenmektedir. En yüksek katodik akım değerleri en yüksek jelatin içeren J1 ve J5 numunlerinde gözlenmiştir. Bu durum CV deneylerinde bu çözeltilerde en düşük katodik akımın gözlenmesi ile uyumludur, aynı akım değerinin elde edebilmek için bu çözeltilerde dah yüksek potansiyel değerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ise jelatin ilavesinin iyon mobilitelerini düşürdüğü şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.92 Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler için potansiyel-zaman grafikleri

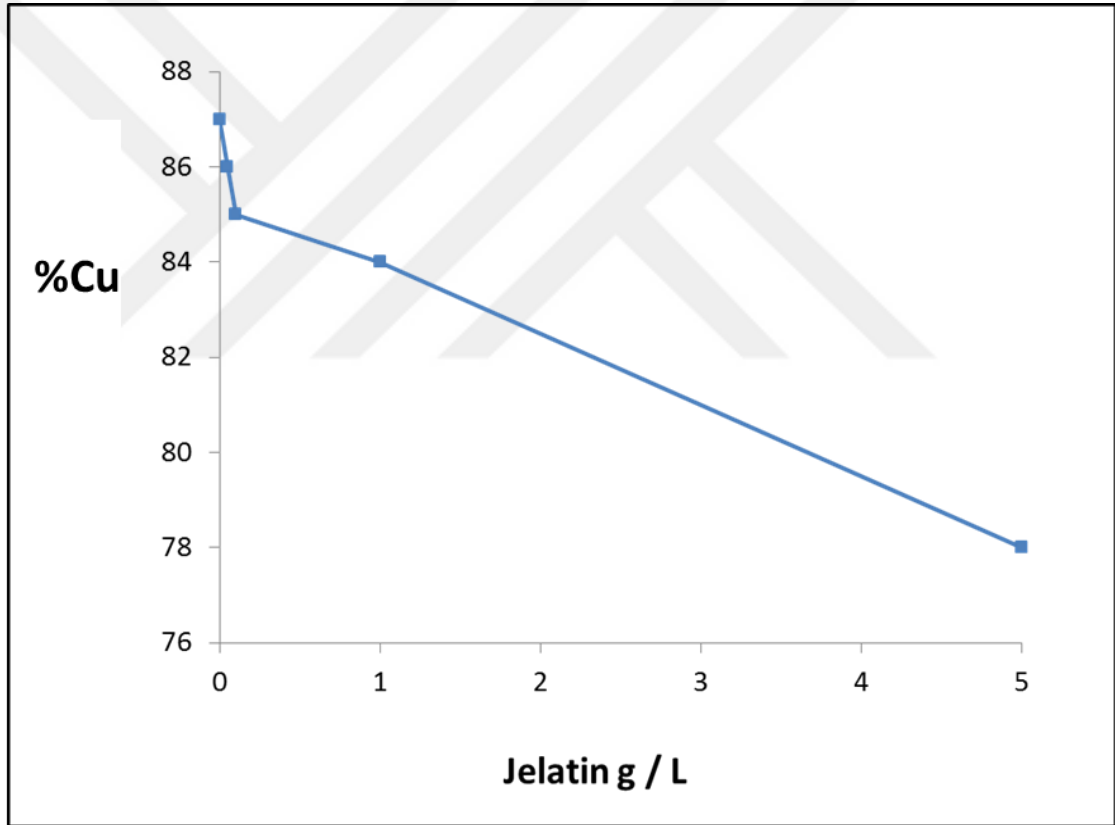


Şekil 4.92 (Devam) Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler için potansiyel-zaman grafikleri

4.10.3 Malzeme Karakterizasyonu

Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levhalar üzerine depolanan filmler kullanılarak yapılmıştır. Bakır ve çinko miktarlarının tespit edilmesinde MP-AES yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.93'te filmlerdeki bakır ve çinko elementlerinin miktarlarından yola çıkılarak hesaplanan oranlar verilmiştir. Element miktarları atomca yüzde olarak belirlenmiş, yalnızca filmlerde bulunan bakır ve çinko oranları dikkate alınmıştır. Grafik incelendiğinde bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranının

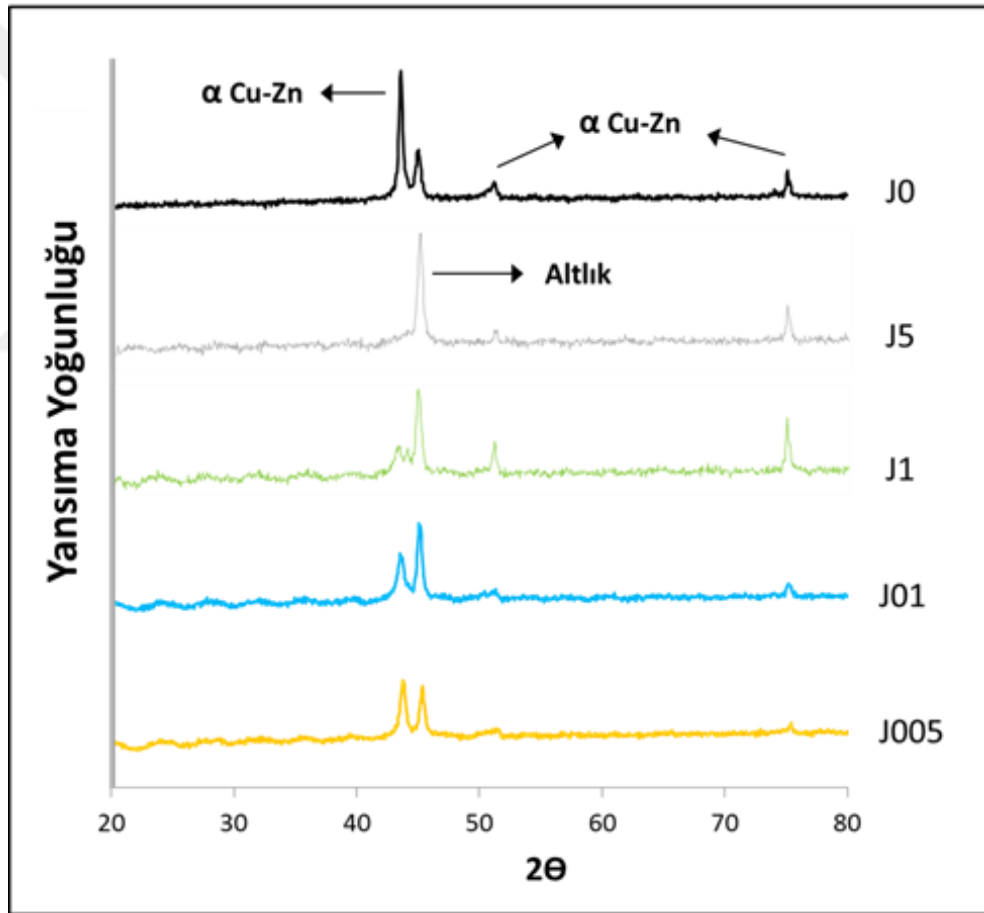
çözeltideki bakır oranının çok üzerinde olduğu görülmektedir. Bu durum daha soy bir metal olan bakırın tercihli olarak depolandığını göstermektedir. Çözeltiye jelatin ilave edilmesi ve miktarının artırılması ile bakır yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Bu düşüş 1 g/L miktarına kadar küçük düşüşler olarak göze çarparken, 5 g/L oranında daha belirgindir. Potansiyel-zaman grafiklerinde jelatin ilavesi ile gözlenen maksimum potansiyel değerlerinin daha negatife doğru gitme eğiliminde olduğu görülmüştü. Artan potansiyel değerinin filmdeki çinko oranının artması yönünde etki yaptığı anlaşılmaktadır. Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki çözeltideki jelatin miktarının değiştirilmesi ile filmde elde edilen bakır/çinko oranını hassas olarak kontrol etmek mümkündür.



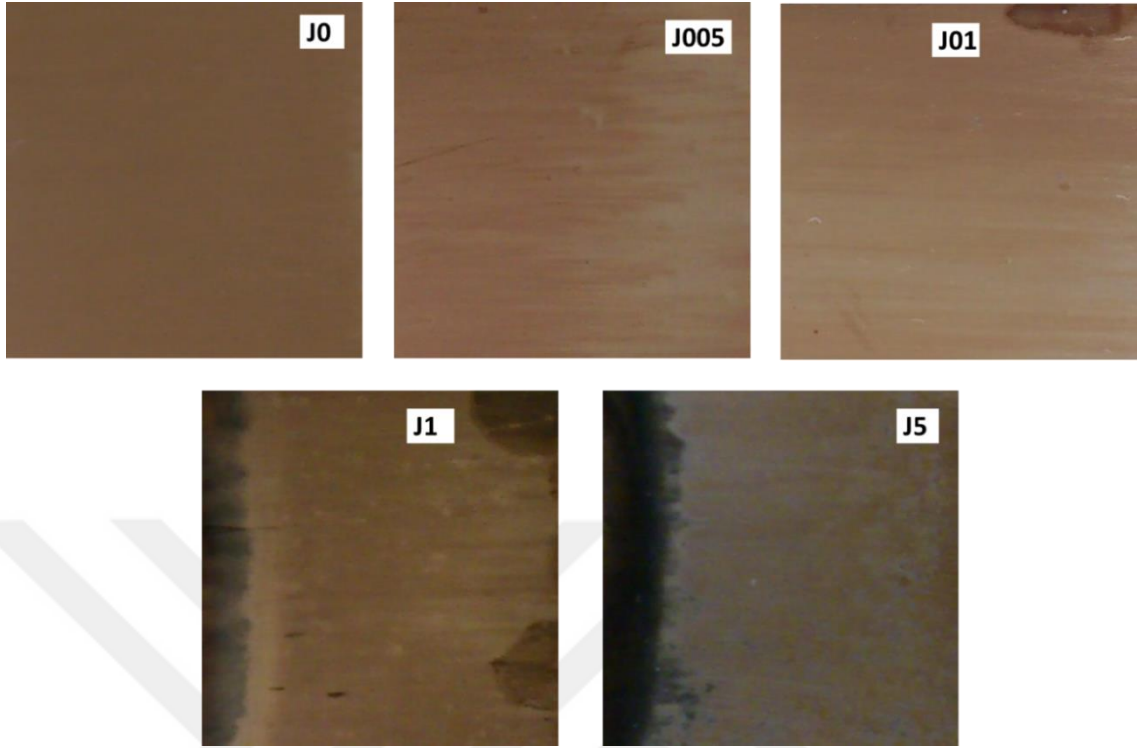
Şekil 4.93 Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerde bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranı

Elde edilen filmlere ait XRD sonuçları Şekil 4.94'te verilmiştir. Bakır-çinko alaşımlarına ait denge faz grafiği incelendiğinde elde edilen numunelerin element yüzdelere göre α fazı bölgesinde kaldığı görülmektedir. Tüm filmlerde bu duruma uygun olan x-ışını yansımalarının olduğu görülmektedir. Bu faz temelde bakır kristal

yapısı ile aynı olup, bazı bakır atomlarının yerine çinko atomlarının gelmesi ile oluşmaktadır. Bu nedenle kristal yapı olarak bakır ile aynıdır. Fakat bakır ve çinko atom çaplarının birbirinden farklı olması nedeniyle kristal kafes parametrelerinde küçük değişiklikler gözlenebilmektedir. Grafikler incelendiğinde çözeltideki jelatin miktarının en fazla olduğu J1 ve J5 numunlerinde α Cu-Zn fazına ait yansılarda en yüksek yoğunluğa sahip yansımanın diğer numunlerden farklı olduğu görülmektedir. Bu durum kristalografik olarak doku içeren, diğer bir deyişle tercihli yönelimin olduğu bir kristal yapının varlığına işaret etmektedir. Özetle, çözeltide jelatin varlığının, bakır/çinko oranında değişikliğe neden olmanın yanında kristal yönelimi üzerinde de etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

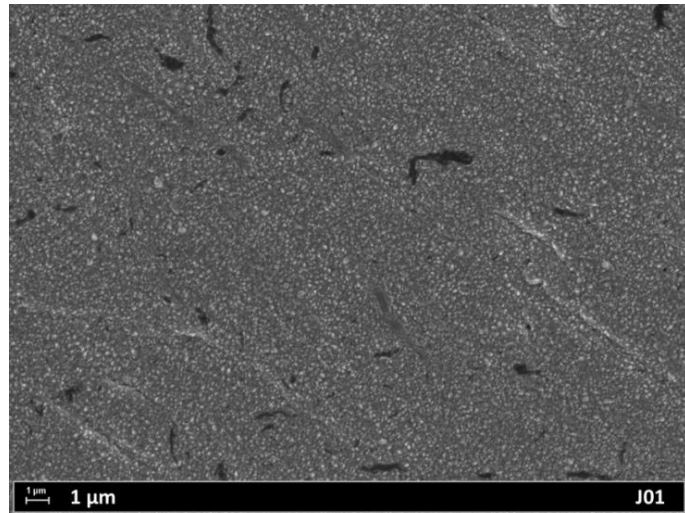
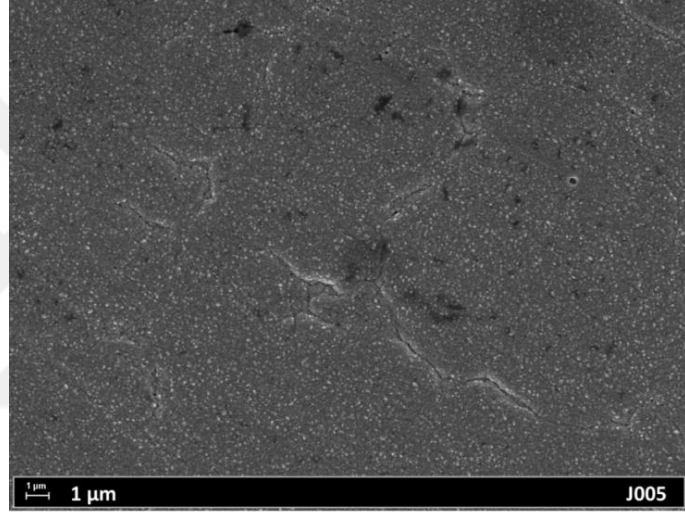
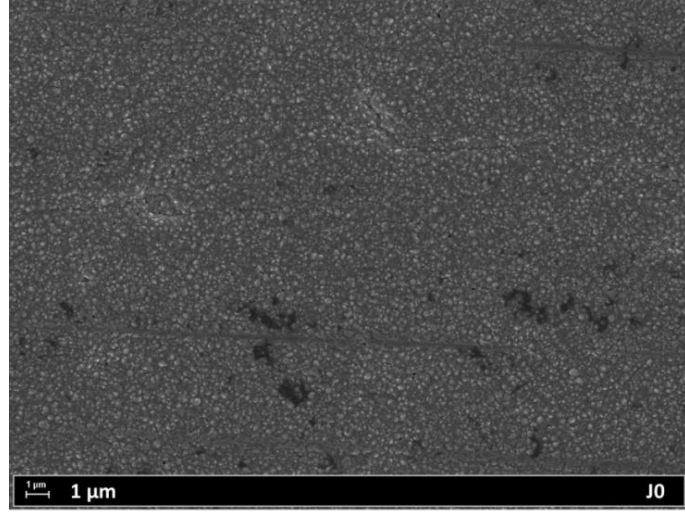


Şekil 4.94 Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlere ait XRD sonuçları
Çelik levhalar üzerinde üretilen filmlere ait fotoğraflar Şekil 4.95'te verilmiştir. Çinko/bakır oranının en yüksek olduğu J5 numunesinde film renginin griye yakın olduğu görülmektedir.

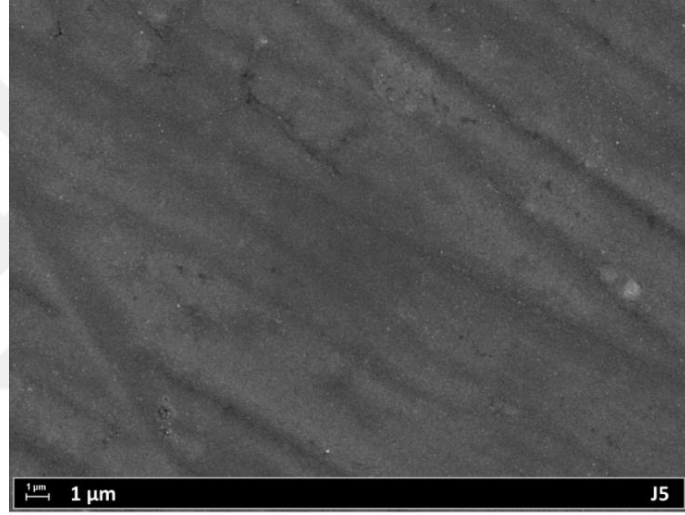
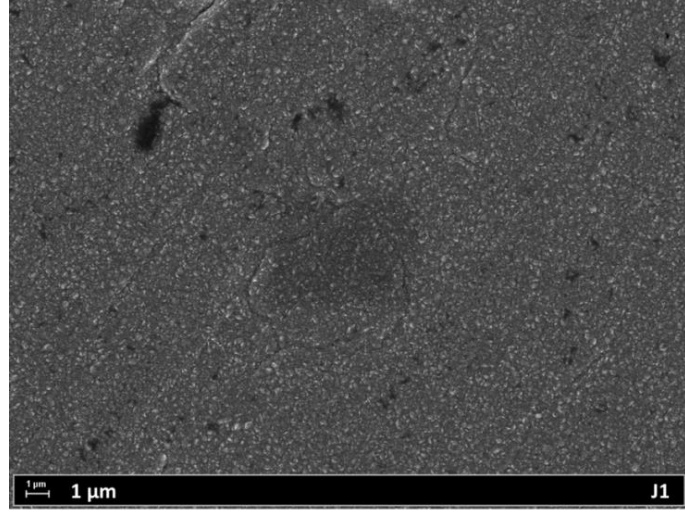


Şekil 4.95 Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin fotoğrafları

Filmlerin elektron mikroskobu ile 10,000X büyütme altında alınan fotoğrafları Şekil 4.96'da verilmiştir. Görüntüler filmlerin yüzey özellikleri ve tane yapısı hakkında fikir vermektedir. Tane şekli ve büyüklüğü malzemelerin pek çok özelliği üzerinde etkiye sahiptir. Bu nedenle üretilen malzemenin kullanılacağı uygulama doğrultusunda üretim süreçlerinde tane büyüklüğü, yönelimi ve şeklinin kontrol edilmesi önem arz etmektedir. Kristal malzeme oluşumu sırasında meydana gelen olaylar iki basamak olarak açıklanabilir. Bunlardan birincisi çekirdeklenme olarak adlandırılmaktadır. Çekirdeklenme olayında atomlar bir araya gelerek kristal yapılar oluşturur. İkinci basamakta ise oluşan çekirdeklerin büyümesi söz konusudur. Oluşan çekirdeklerin sayısı ve büyüme şekilleri malzemenin tane yapısı üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Elektrodepolama işleminin uygulanması sırasında çözelti özellikleri ve çeşitli üretim parametreleri kristal yapı üzerinde etkiye sahiptir. Üretim sürecinde kullanılan parametreler ile malzemede elde edilen kristal yapı arasındaki bağlantının anlaşılması ve sistematik olarak açıklanması önem arz etmektedir.



Şekil 4.96 Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları

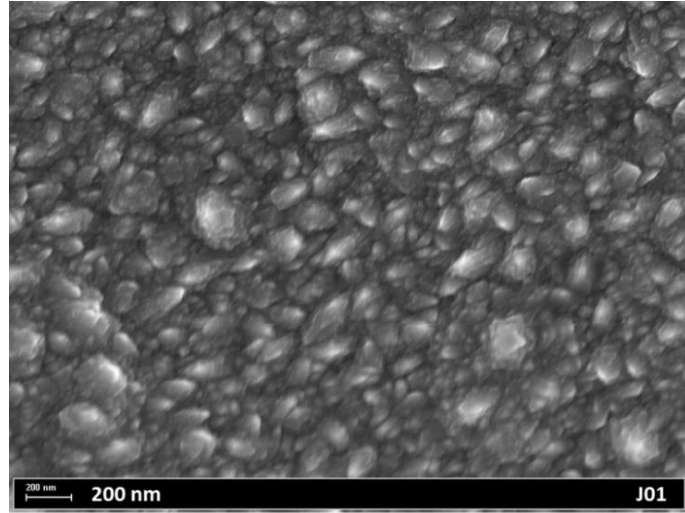
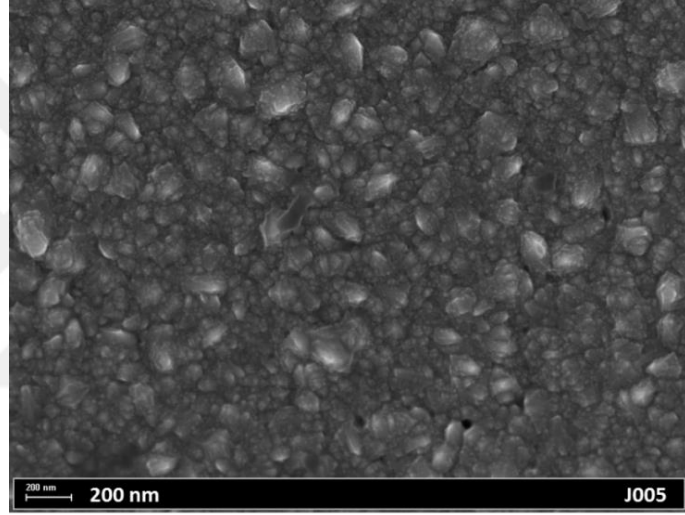
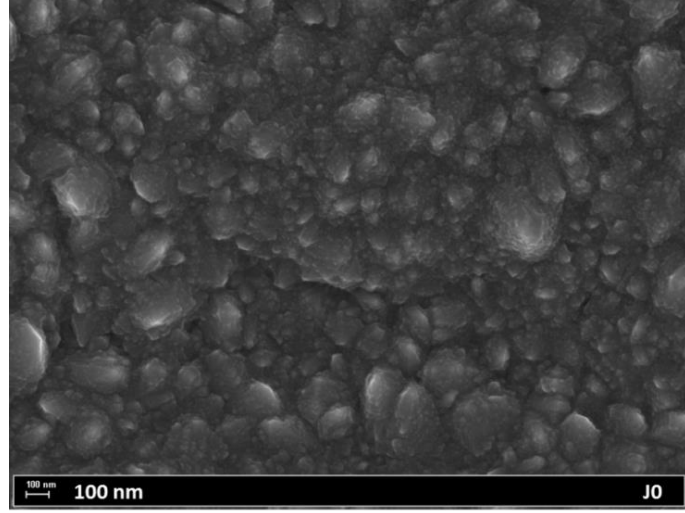


Şekil 4.96 (Devam) Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları

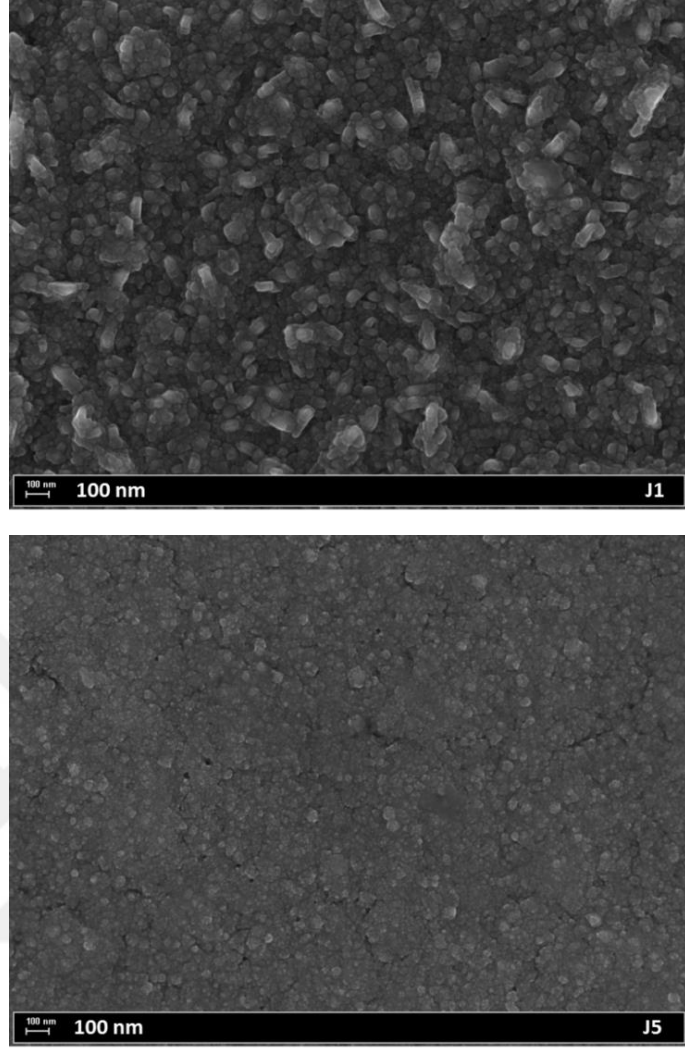
Aynı numunelerin 100,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları Şekil 4.97’de verilmiştir.

4.10.4 Korozyon Testleri

Tüm korozyon testleri kütlece %3.5 NaCl içeren su ortamında yapılmıştır. Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri Şekil 4.98’de verilmiştir.



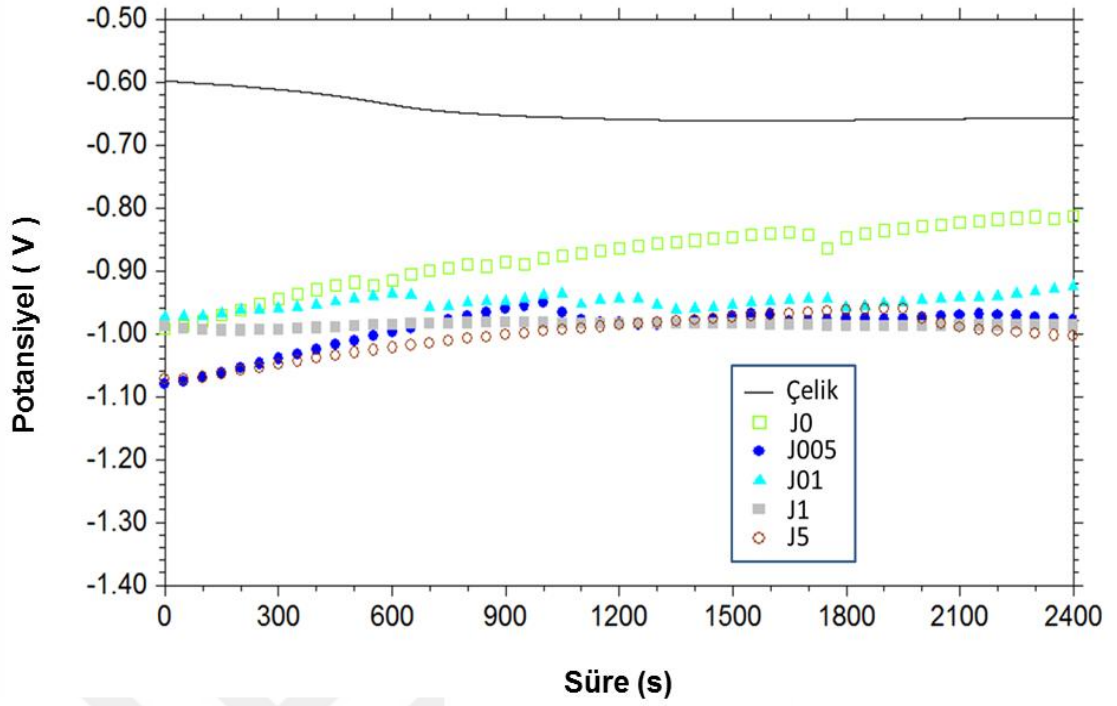
Şekil 4.97 Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları



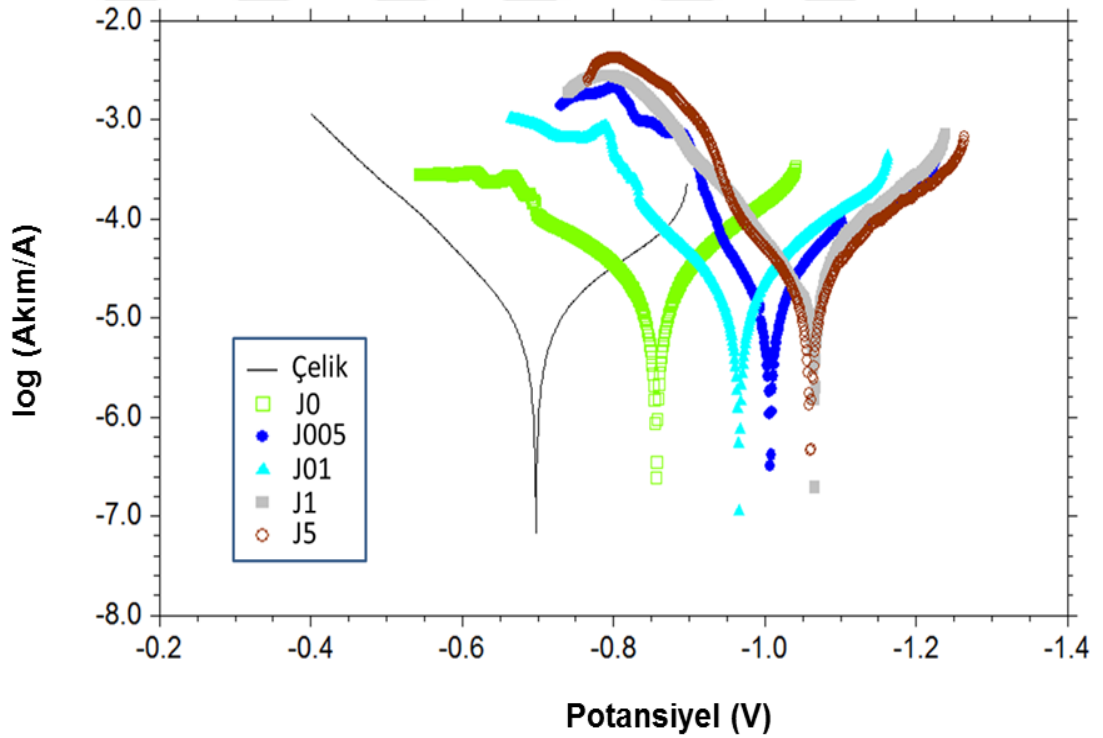
Şekil 4.97 (Devam) Jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X büyütme altında alınan SEM fotoğrafları

Kaplanmış olan tüm numunelerin açık devre potansiyellerinin 40 dakika sonunda kaplanmamış olan altlığa göre daha negatif değerlerde olduğu, ayrıca jelatin içeren tüm çözeltilerden üretilen numunler için sözkonusu değerlerin jelatin içermeyen J0 numunesinden daha negatif değerlerde olduğu görülmektedir.

Numunelere ait Tafel grafikleri Şekil 4.99'da verilmiştir. Grafikte jelatinsiz çözeltien üretilen J0 numunesinin kaplanmamış çelik çubuğa göre daha negatif bir korozyon potansiyeline sahip olduğu, jelatin içeren çözeltilerden üretilen filmlerin korozyon potansiyellerinin ise J0 numunesinden daha negatif değerlerde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.98 Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri



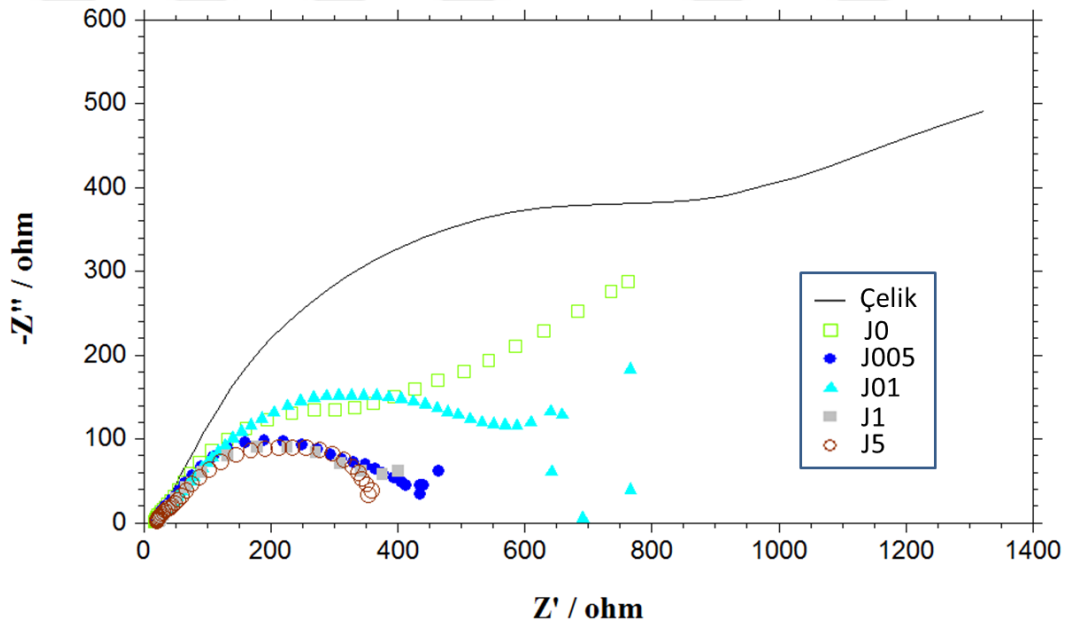
Şekil 4.99 Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel grafikleri

Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal veriler Çizelge 4.34'te verilmiştir. En negatif korozyon potansiyeli ve en yüksek korozyon akımı J1 numunesinde görülmektedir. Kaplanmamış çelik çubuk en düşük korozyon akımına ve sifıra en yakın korozyon potansiyeline sahiptir.

Çizelge 4.34 Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Tafel test parametreleri

Çözelti ve Numune Adı	Jelatin (g/L)	E_{korozyon} (V)	I_{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
J0	yok	-0.856	2.384E-5	6.421	4.995
J005	0.05	-1.007	1.343E-5	3.278	20.634
J01	0.1	-0.966	2.055E-5	6.381	7.562
J1	1	-1.066	4.234E-5	5.895	10.608
J5	5	-1.06	1.878E-5	6.573	12.683

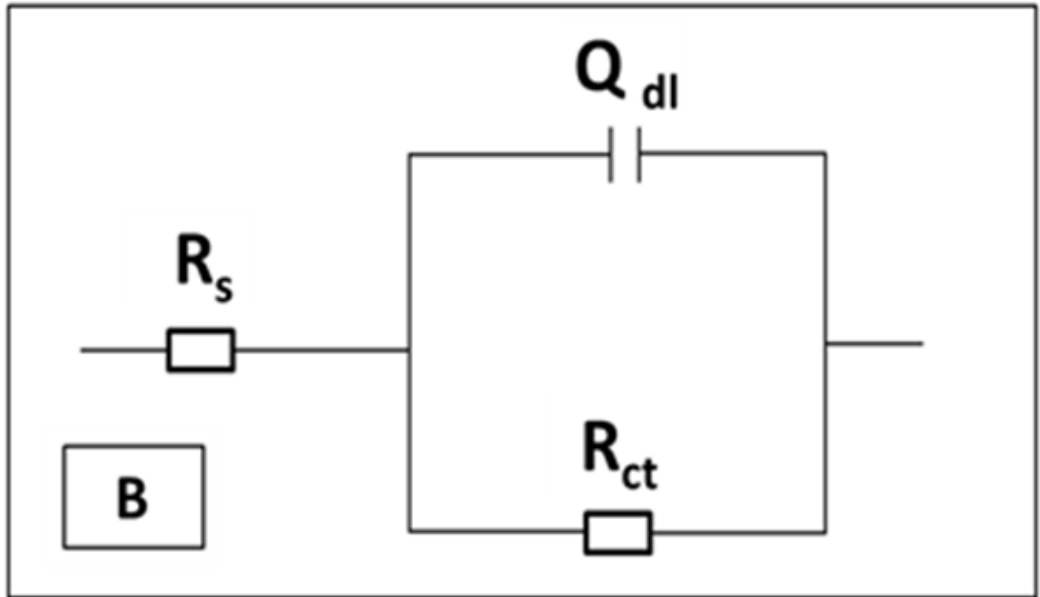
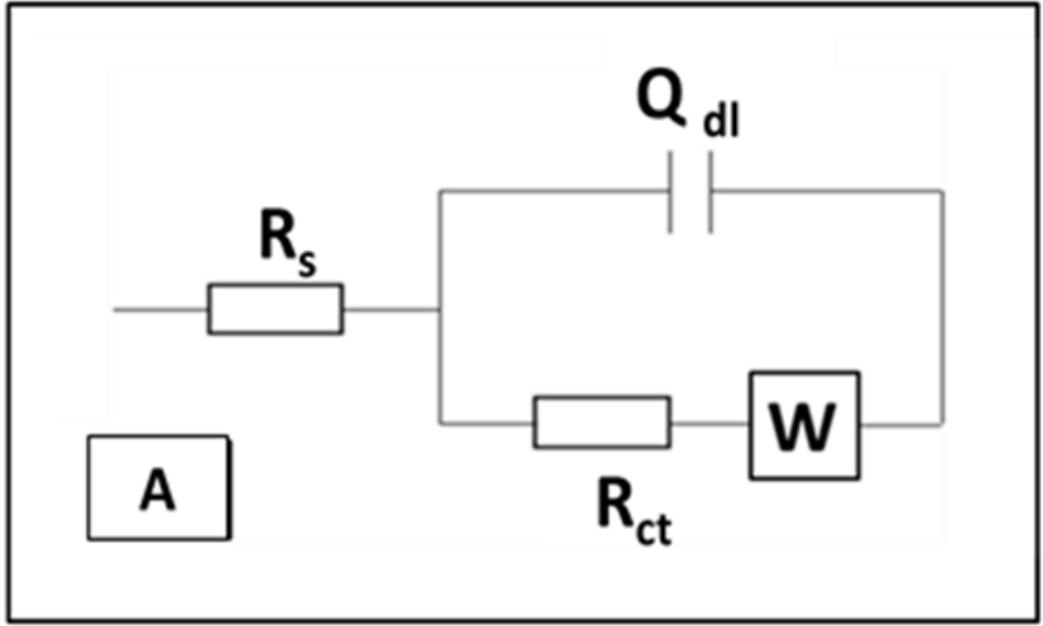
Numunelere ait Nyquist grafikleri Şekil 4.100'de verilmiştir.



Şekil 4.100 Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Nyquist grafikleri

Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devreler Şekil 4.101'de verilmiştir. Birinci devre çözelti direnci, çift katman kapasitansı ve yük transfer

direncinin yanı sıra Warburg elementi olarak adlandırılan ve difüzyon kontrollü bir süreç olduğu varsayımı ile devreye eklenmiş olan W simgeli devre elemanını da içermektedir. İkinci devrede ise Warburg elementi bulunmamaktadır. Bu devrede korozyona karşı tek basamak ile ifade edilebilecek bir direnç gözlemlendiği varsayılmıştır. Aynı Nyquist grafiklerinden farklı devreler kullanılarak hesaplamalar yapılması mümkündür. Bu noktada kritik olan faktör elektrokimyasal olayların doğru şekilde tahmin edilebilmesidir.



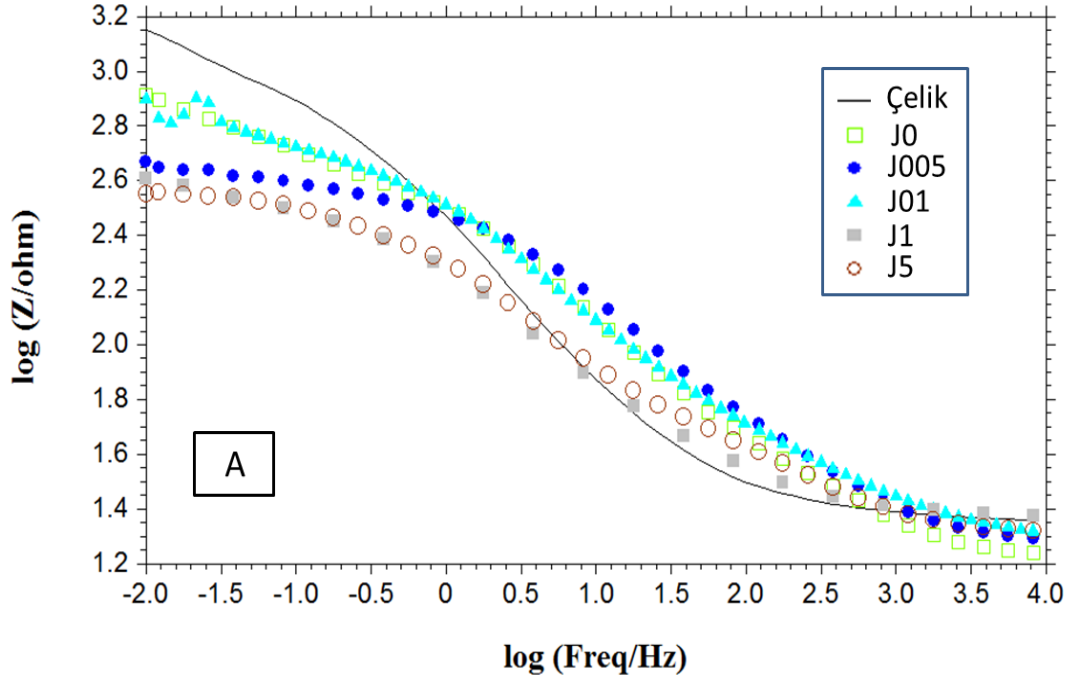
Şekil 4.101 Nyquist grafiklerinin fitlenmesinde kullanılan devreler

Fit işlemi sonucu elde edilen parametreler Çizelge 4.35'te verilmiştir.

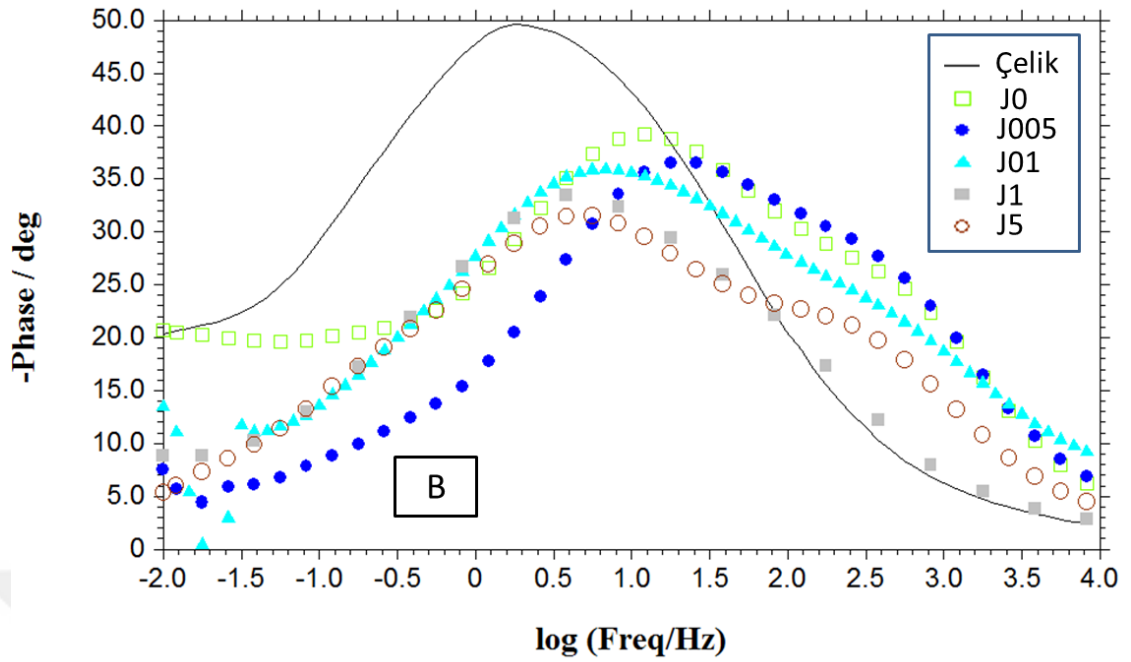
Çizelge 4.35 Jelatin etkisinin incelendiği numune serisi için Nyquist fit parametreleri
 Y_0 : (Siemens.secⁿ) W : (Siemens.sec^(1/2))

Numune	Devre (Şekil 4.101)	Hata (%)	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	Qdl		W
					n	Y_0	
Çelik Çubuk	A	2.2	23.13	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326
J0	A	3.7	15.39	543	0.568784	0.000706689	0.00931434
J005	B	3.7	16.77	426	0.571523	0.000555178	-
J01	B	5.9	18.39	756	0.521119	0.000910412	-
J1	A	1.8	22.9	362	0.58706	0.00137383	0.0803546
J5	B	4.2	18.79	403	0.504481	0.00149246	-

Numunelere ait Bode grafikleri Şekil 4.102'de verilmiştir.



Şekil 4.102 Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) log Z / log frekans B) –faz / log frekans



Şekil 4.102 (Devam) Kaplanmamış, jelatin içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-\text{faz} / \log$ frekans

4.11 Pirofosfat (Pyrophosphate) Bazlı Çözeltilerde Ammonium Flouride (NH_4F) Katkısının Etkisi

4.11.1 Kullanılan Çözeltiler ve Elektrodepolama Parametreleri

Bu numune serisinde kullanılan çözelti içerisinde 1 ile 67 g/L arasında NH_4F ilavesi yapılarak bu ilavenin çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Numune üretimi için kullanılan parametrelere ve numune adlandırmasına ait detaylar Çizelge 4.36'da verilmiştir. Numune adlandırmasında çözeltide kullanılan NH_4F miktarı dikkate alınmıştır. Örneğin NH_4F miktarı 1 g/L olan numune N1 olarak, 2 g/L olan numune ise N2 olarak adlandırılmıştır. Elektrodepolama sürecinde, bu seri için tek değişken olan NH_4F miktarı dışında tüm parametreler aynıdır. Her çözelti için çelik levha ve çelik çubuklar olmak üzere iki farklı altlık üzerinde film sentezi gerçekleştirilmiştir. Çözelti özellikleri çelik levha altlık kullanılarak CV deneyi ile belirlenmiştir. Malzeme karakterizasyonu çalışmaları için çelik levha üzerinde depolanan filmler kullanılmıştır. Depolama sırasında potansiyelin değişimini gösteren grafikler ve korozyon özellikleri ise çelik çubuklar kullanılarak belirlenmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış çelik

çubuklar için korozyon özelliklerini belirlemek için OCP, empedans ve Tafel deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 4.36 Çözelti ve numune adlandırması

pH	$\text{Cu}_0.4\text{S}.5\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (M)	KH_2PO_4 (M)	NH_4F (g/L)	Çözelti ve Film Adı
8	0.01	0.1	0.7	0.07	yok	N0
8	0.01	0.1	0.7	0.07	1	N1
8	0.01	0.1	0.7	0.07	2	N2
8	0.01	0.1	0.7	0.07	33	N33
8	0.01	0.1	0.7	0.07	67	N67

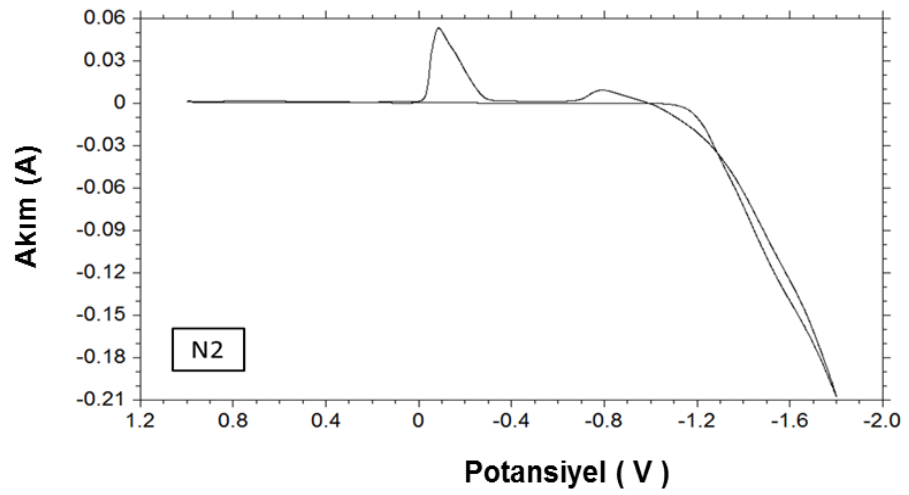
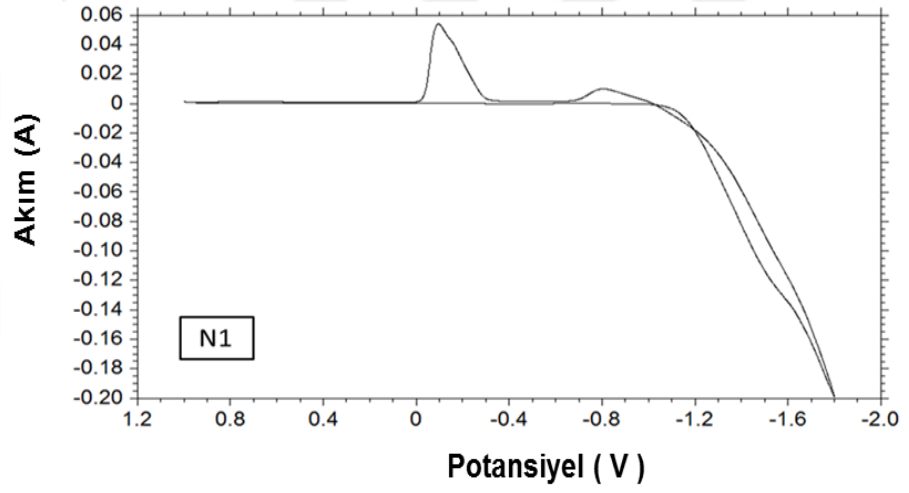
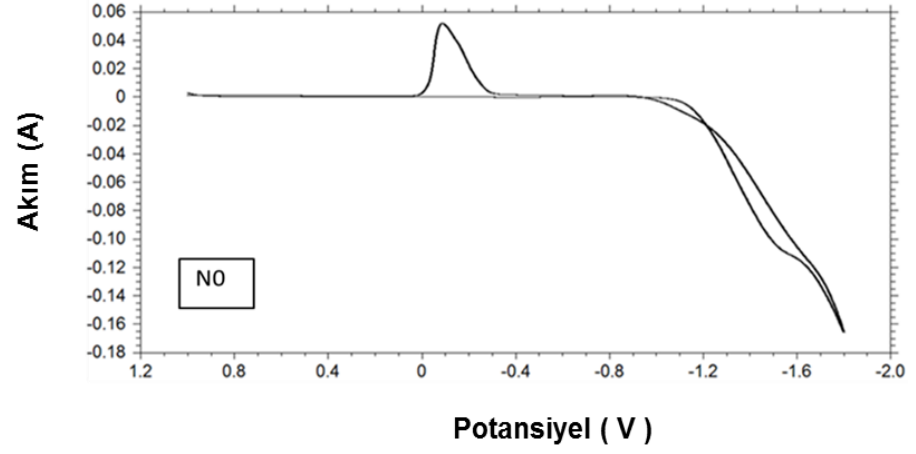
Çizelge 4.37’de aralıklı elektrodepolama işlemi için kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 4.37 Aralıklı elektrodepolama parametreleri

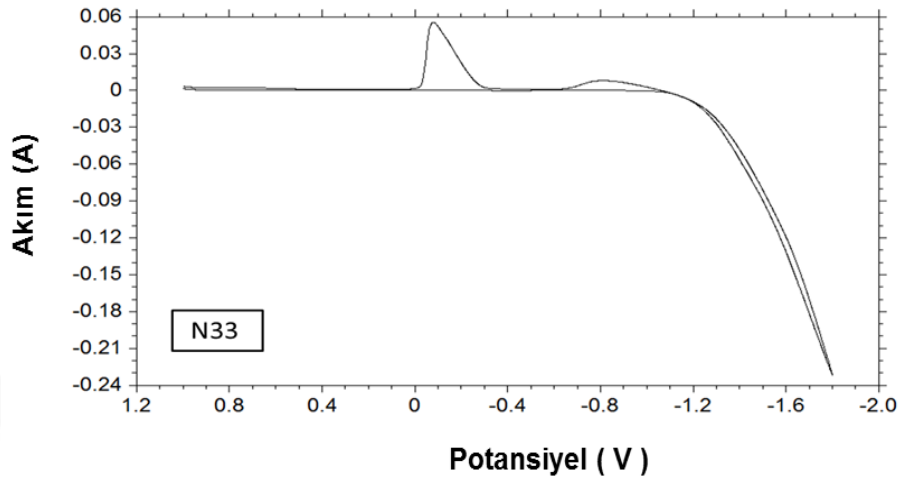
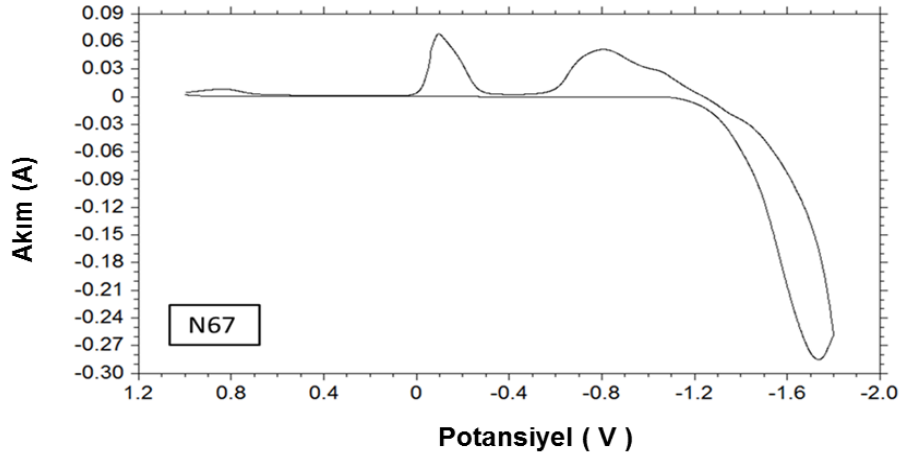
Katodik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Altlık Alanı (cm ²)	t _{on} (s)	Anodik Akım (mA/cm ²)	t _{off} (s)	Frekans (Hertz)	Süre (dk.)	Duty Cycle
20	0.3 (çubuk) 4 (levha)	0.8	0	0.2	1	20	80

4.11.2 Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Potansiyodinamik Üretim Çalışmaları

Çözelti özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen CV testlerine ait grafikler Şekil 4.103’te verilmiştir. NH_4F ilavesi ile CV grafiklerinde değişiklikler olduğu görülmektedir. NH_4F içermeyen çözeltinin anodik basamağı sırasında 1V değerine kadar tek bir çözülme bölgesi görülürken NH_4F içeren çözeltilerde iki veya daha fazla basamakta çözülme bölgesi olduğu görülmektedir. NH_4F içermeyen çözeltide -1.5V civarında bir geçiş bölgesi gözlenirken, artan NH_4F miktarı ile bu geçişin daha az belirgin duruma geldiği ve oldukça yüksek miktarda NH_4F içeren N33 ve N67 numunelerinde bir basamak gözlenmediği görülmektedir. Tüm bu değişimler çözeltilere NH_4F ilave edilmesinin elektrokimyasal süreci değiştirdiğini göstermektedir.

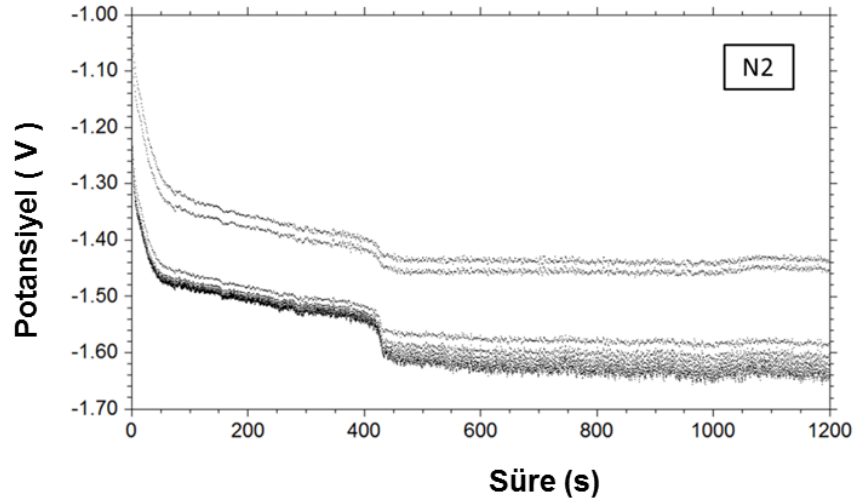
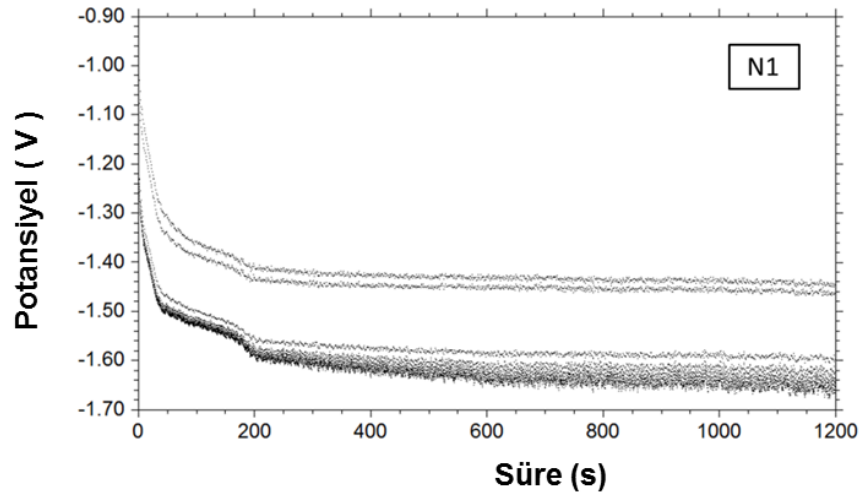
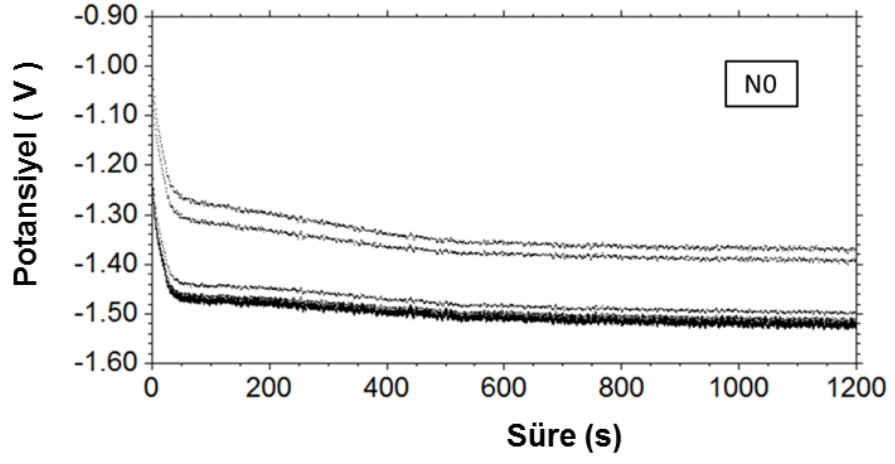


Şekil 4.103 NH_4F içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilere ait CV grafikleri

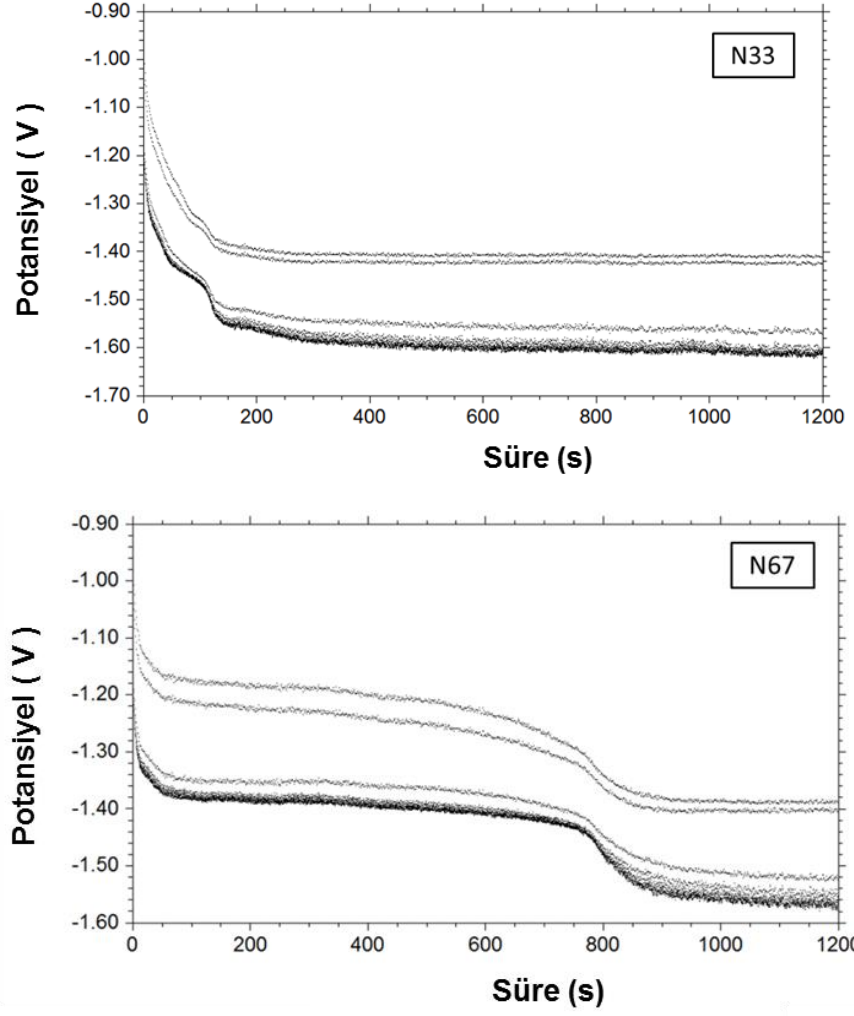


Şekil 4.103 (Devam) NH_4F içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltilere ait CV grafikleri

Şekil 4.104'te çelik çubuklar üzerine aralıklı elektrodepolama yapılması sırasında gözlenen potansiyel-zaman grafikleri verilmiştir. CV grafiklerinde görülen farklılıkların işaret ettiği farklı çözelti davranışları potansiyel-zaman grafiklerinde de gözlenmiştir. Elektrodepolama işlemi sırasında akımın belli bir değerde tutulması istendiğinde bilgisayar kontrollü elektrodepolama cihazı söz konusu akımı sabit değerde tutabilmek için potansiyel değerinde ayarlama yapmaktadır. Sisteme uygulanması gereken potansiyel değerleri pek çok parametreden etkilenmektedir. Bu parametrelerden bazıları çözelti iyon molaritesi, sıcaklık, altlık yüzeyinde elektrodepolama sırasında oluşan yeni yüzeylerin özellikleri şeklinde sıralanabilir.



Şekil 4.104 NH₄F içermeyen ve içeren çözeltilere ait potansiyel-zaman grafikleri

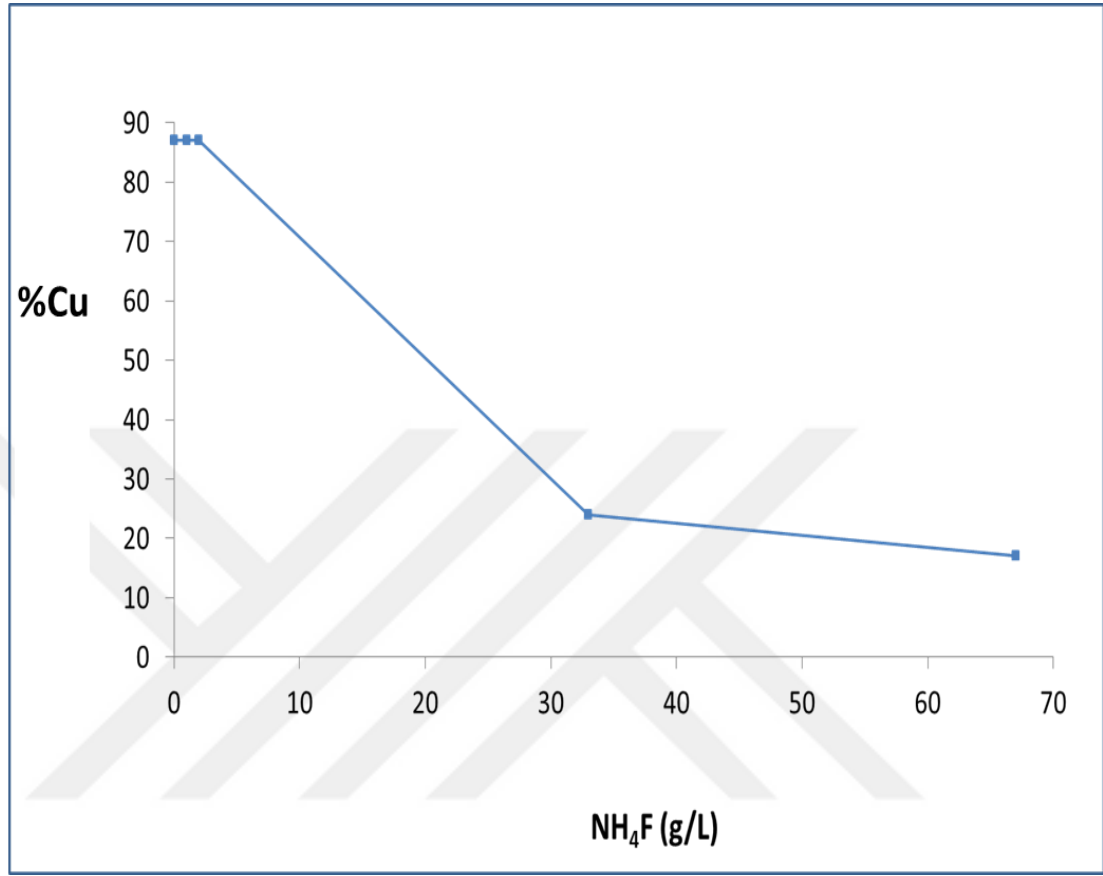


Şekil 4.104 (Devam) NH_4F içermeyen ve içeren çözeltilere ait potansiyel-zaman grafikleri

4.11.3 Malzeme Karakterizasyonu

Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levhalar üzerine depolanan filmler kullanılarak yapılmıştır. Bakır ve çinko miktarlarının tespit edilmesinde EDS yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.105'te filmlerdeki bakır ve çinko elementlerinin miktarlarından yola çıkılarak hesaplanan oranlar verilmiştir. Element miktarları atomca yüzde olarak belirlenmiş, yalnızca filmlerde bulunan bakır ve çinko oranları dikkate alınmıştır, varsa diğer elementler hesaplama dışı bırakılmıştır. Grafiklerde yüksek miktarda NH_4F içeren N33 ve N67 çözeltilerinden üretilen numunelerin çinko oranlarının NH_4F içermeyen ve az miktarda içeren çözeltilerden üretilenlere göre çok daha yüksek olduğu

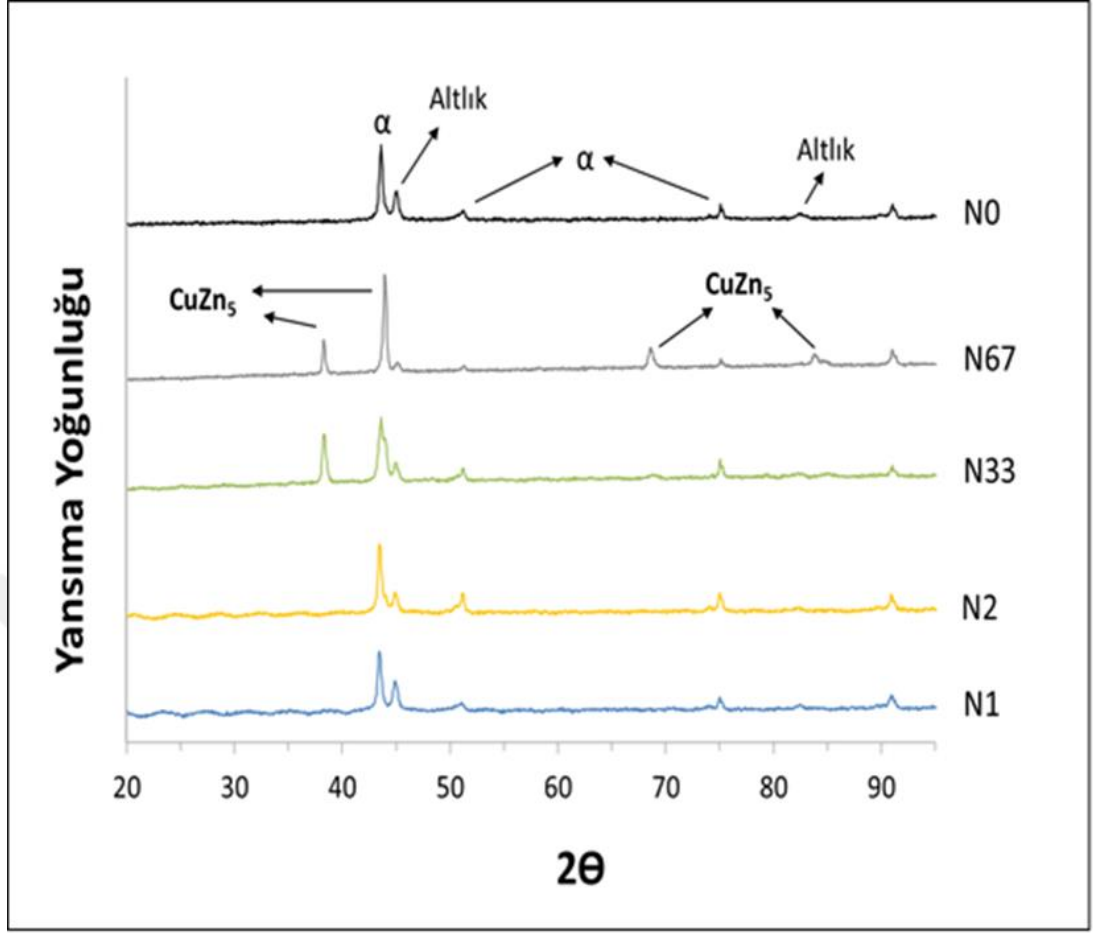
görülmektedir. Bu nedenle NH_4F katkısının çinko miktarının artırılması için kullanılabilceği anlaşılmaktadır.



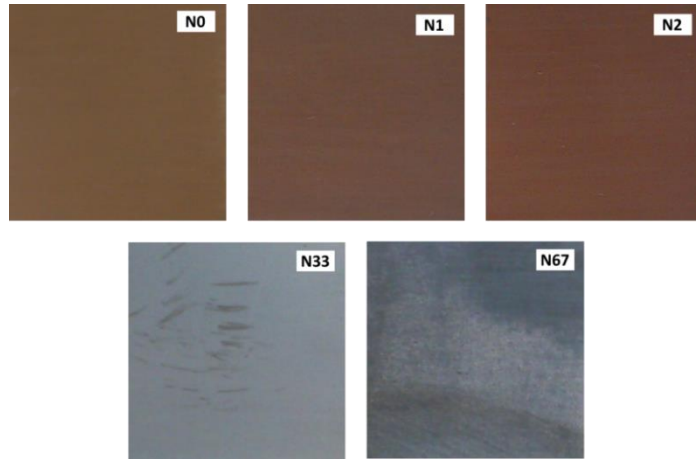
Şekil 4.105 NH_4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmler için bakır miktarının bakır ve çinko toplamına oranının çözeltideki NH_4F miktarına bağlı olarak değişimi

Şekil 4.106'da çelik levhalar üzerinde üretilen filmlere ait XRD grafikleri verilmiştir. Tüm filmlerde alfa fazının bulunduğu, çinko bakımından zengin olan N33 ve N67 numunelerinde ayrıca CuZn_5 fazının da bulunduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 4.107'de çelik levhalar üzerine depolanan filmlerin fotoğrafları verilmiştir. EDS sonuçlarında çinko/bakır oranının yüksek olduğu N33 ve N67 filmlerinin gri renkte olduğu görülmektedir.

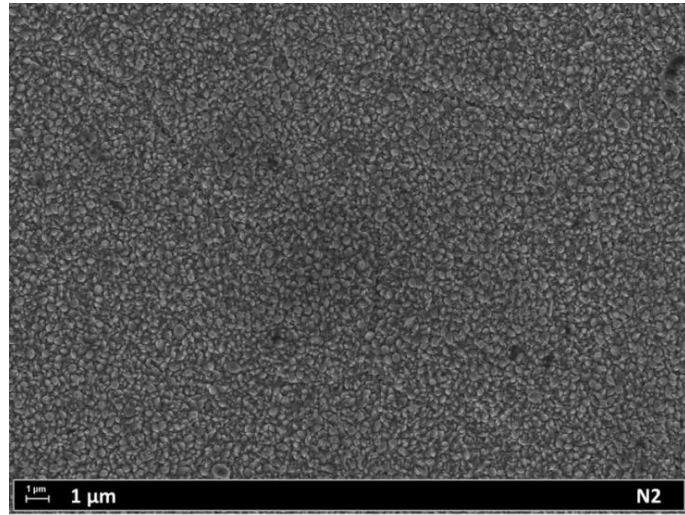
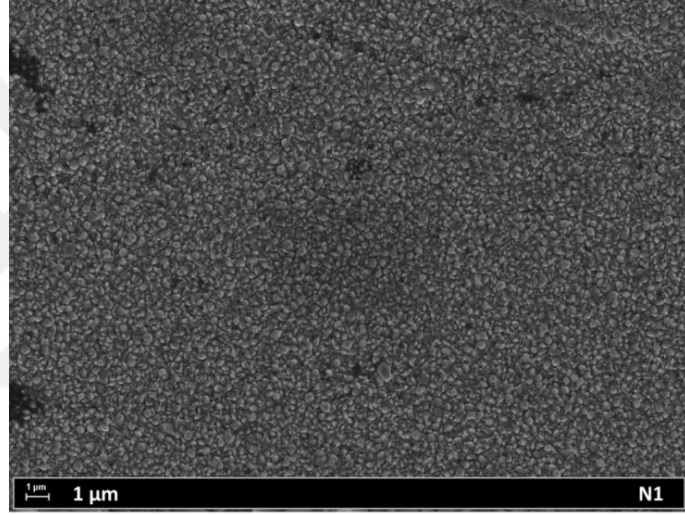
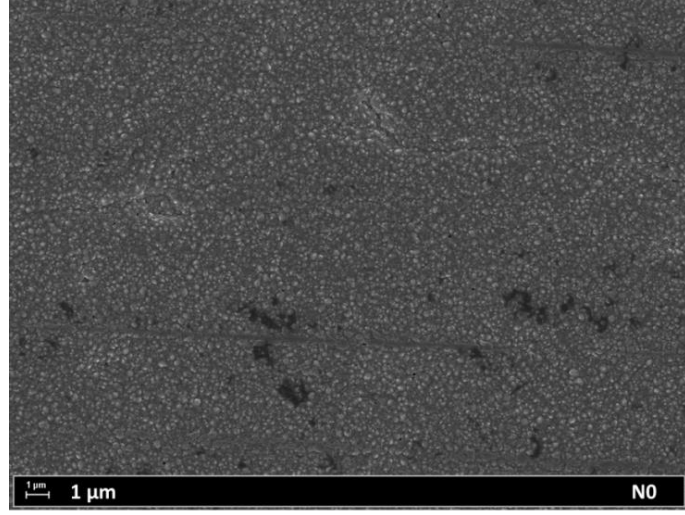


Şekil 4.106 NH₄F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak üretilen filmlerin XRD inceleme sonuçları

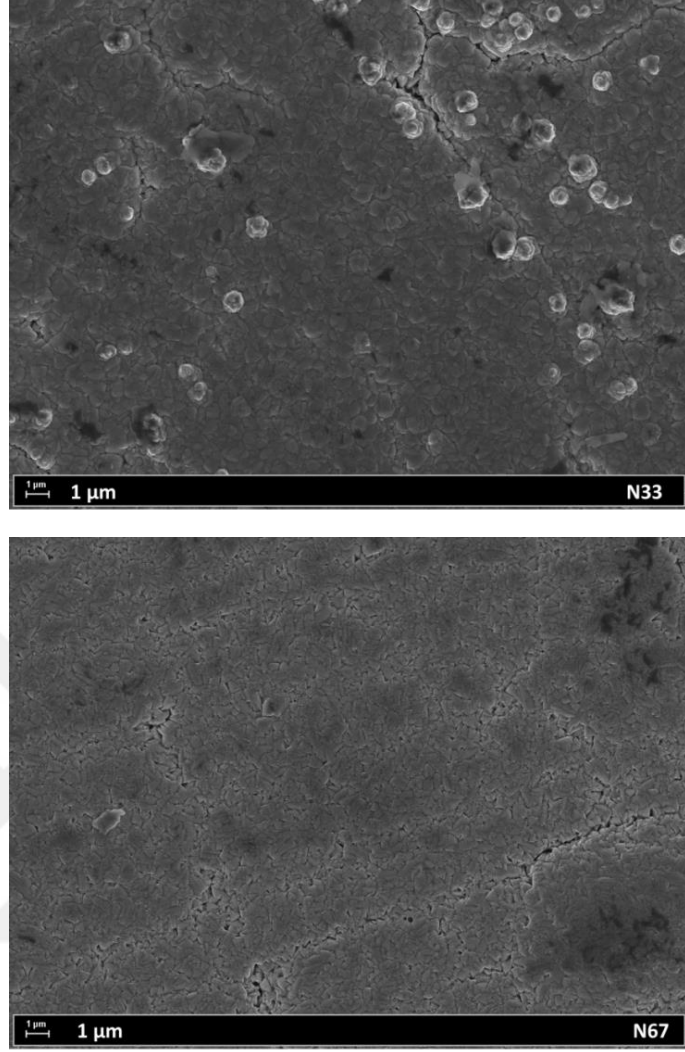


Şekil 4.107 NH₄F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin fotoğrafları

Numunelerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.108'de verilmiştir.

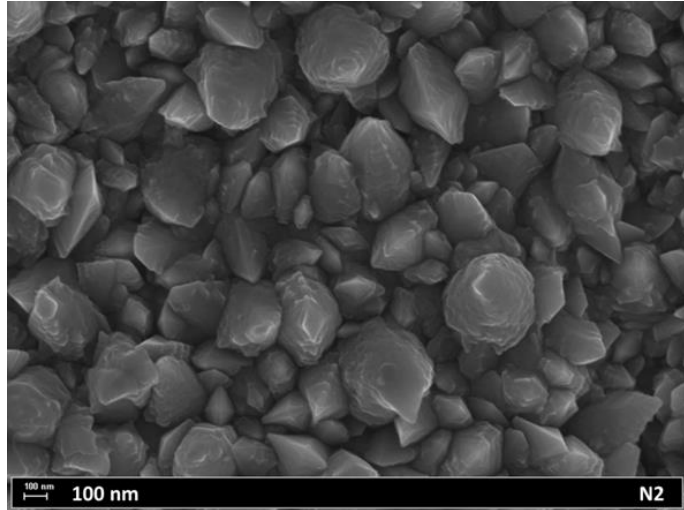
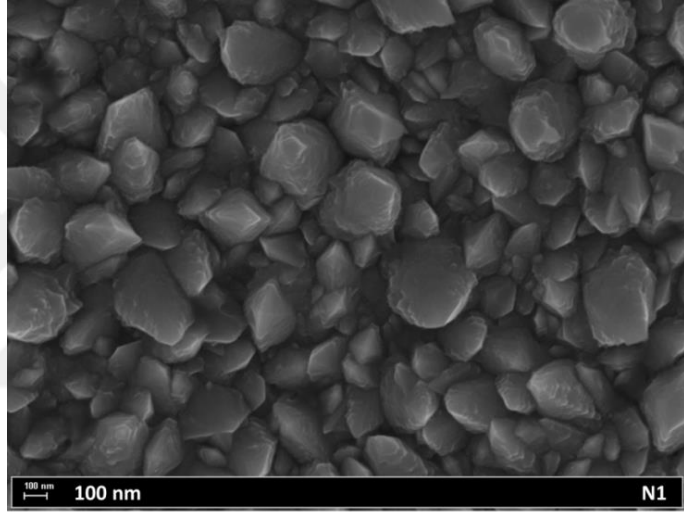
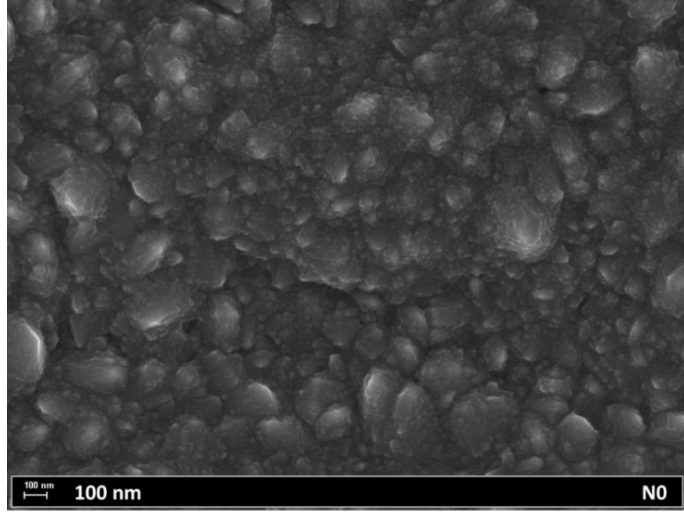


Şekil 4.108 NH₄F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

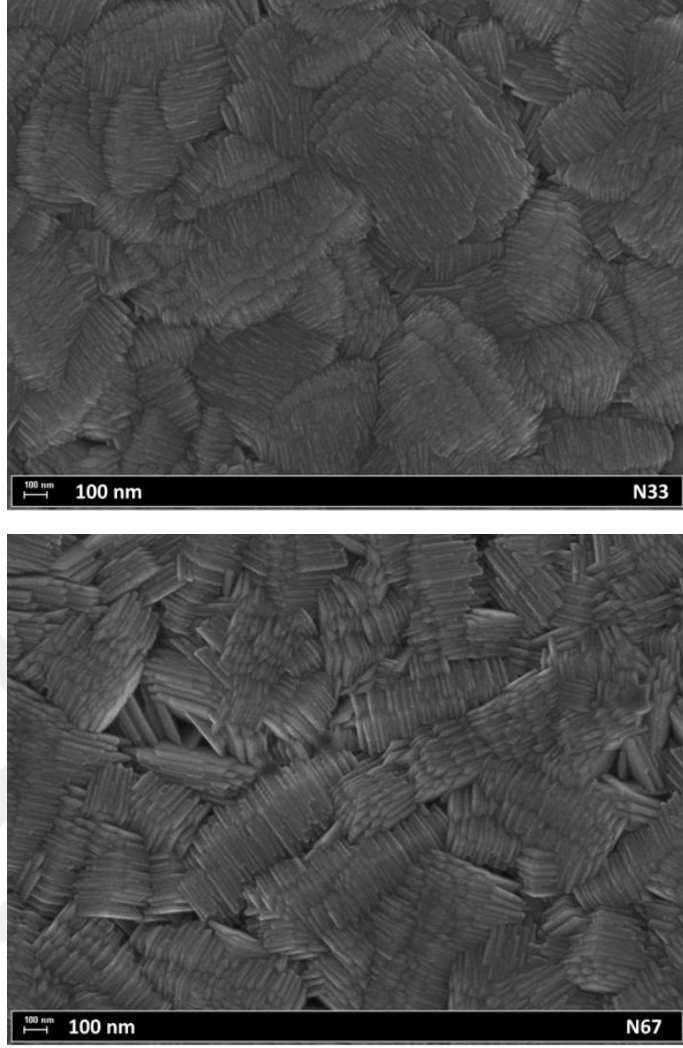


Şekil 4.108 (Devam) NH_4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 10,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri

Aynı numunelerin 100,000X büyütme altında alınan SEM görüntüleri Şekil 4.109’da verilmiştir. Çözeltide kullanılan NH_4F nedeniyle N1 ve N2 numunelerinde kristal büyüklüğünün N0 numunesine göre daha fazla olduğu görülmektedir. Yüksek miktarda NH_4F kullanılan N33 ve N67 numunelerinde ise birbirine benzeyen fakat diğer numunelerden tümüyle farklı kristal şekilleri ortaya çıkmıştır. Bu numunelerde çubuksu yapıdaki kristallerin biraraya gelerek kümelendiği ve farklı kümelerin birarada bulunması ile yapının şekillendiği görülmektedir.



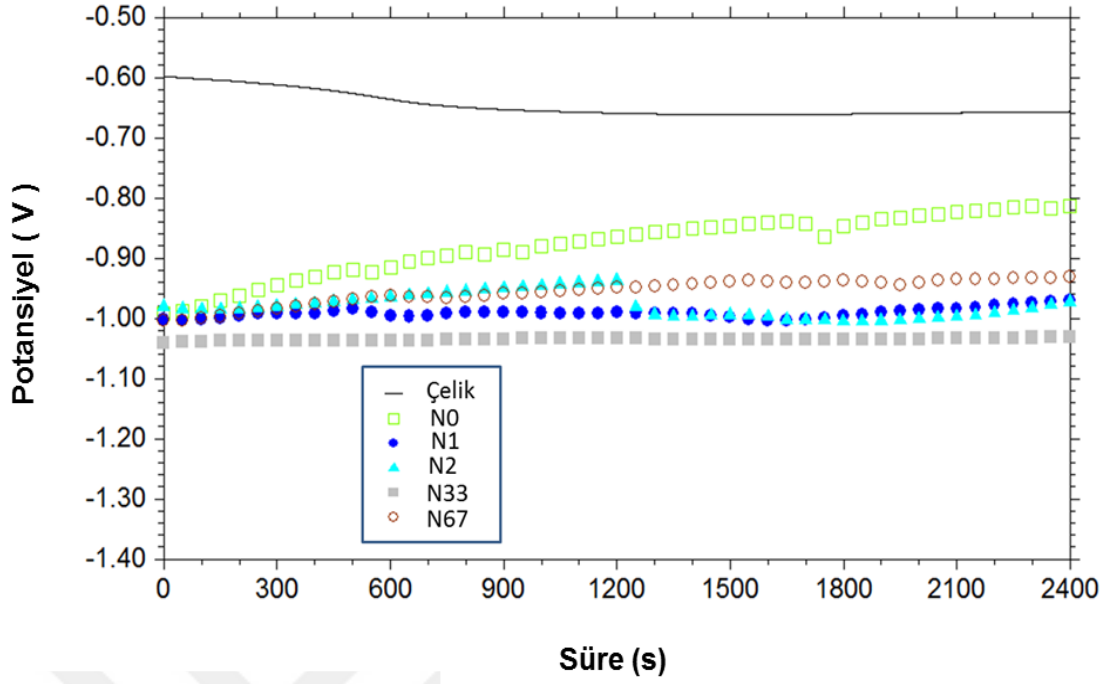
Şekil 4.109 NH_4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X SEM görüntüleri



Şekil 4.109 (Devam) NH_4F içermeyen ve içeren çözeltilerden üretilen filmlerin 100,000X SEM görüntüleri

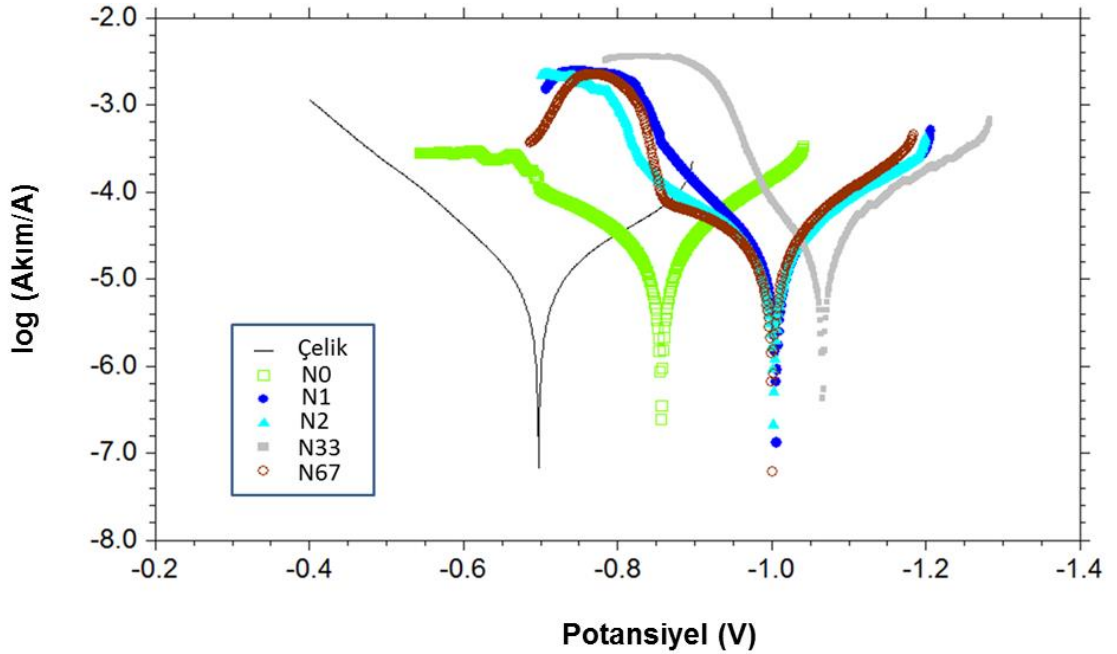
4.11.4 Korozyon Testleri

Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve çeşitli miktarlarda içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubuklara ait açık devre potansiyeli-zaman grafikleri Şekil 4.110'da verilmiştir. Deney sonunda NH_4F içermeyen çözelti kullanılarak kaplanan çelik çubuğun açık devre potansiyelinin kaplanmamış çelikten daha negatif olduğu diğer tüm numunelerin açık devre potansiyelinin ise bu iki numuneden daha negatif olduğu görülmektedir.



Şekil 4.110 Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların açık devre potansiyeli-zaman grafikleri

Aynı numunelere ait Tafel grafikleri Şekil 4.111’de verilmiştir.



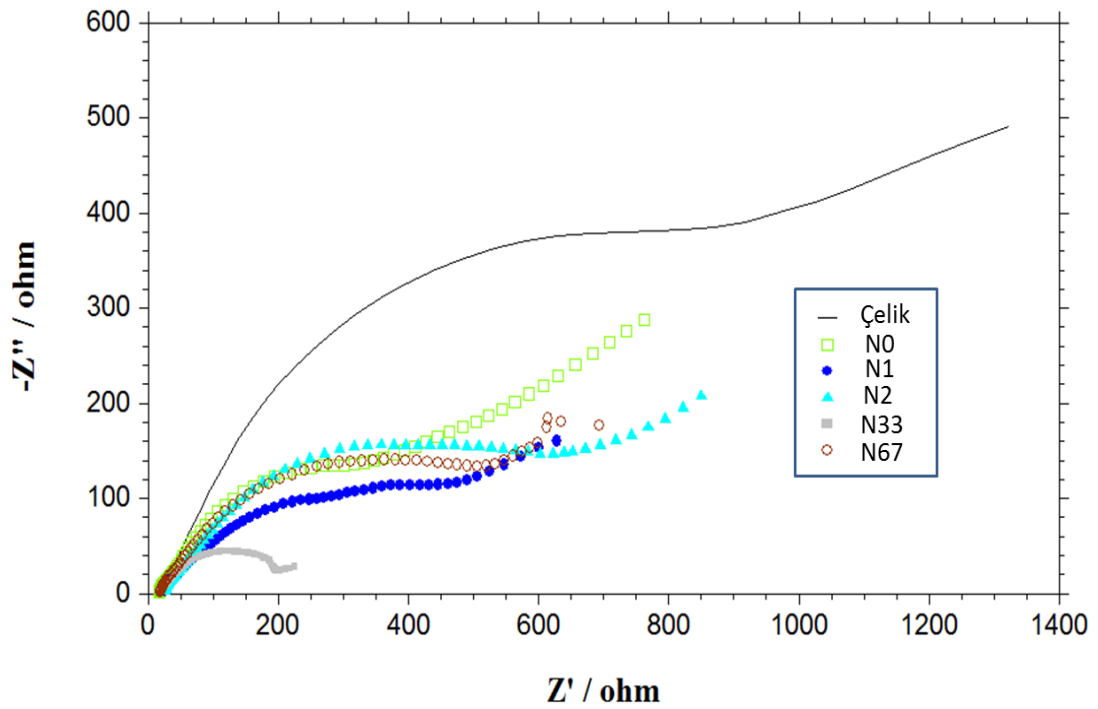
Şekil 4.111 Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Tafel grafikleri

Tafel grafiklerinden elde edilen sayısal veriler Çizelge 4.38’de verilmiştir.

Çizelge 4.38 Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Tafel grafikleri

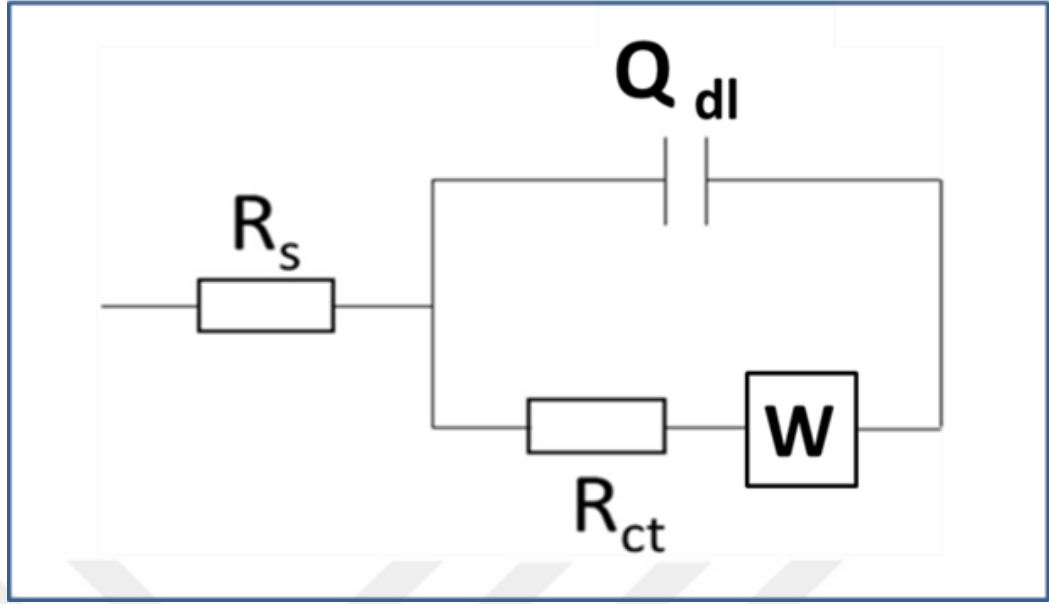
Çözelti ve Numune Adı	NH_4F (g/L)	E_{korozyon} (V)	I_{korozyon} (A)	Katodik Tafel Eğimi	Anodik Tafel Eğimi
Çelik çubuk	-	-0.697	9.107E-6	5.82	8.189
N0	yok	-0.856	2.384E-5	6.421	4.995
N1	1	-1.006	2.325E-5	5.9	8.957
N2	2	-1.002	2.656E-5	6.323	5.345
N33	33	-1.066	1.656E-5	6.216	19.617
N67	67	-1.001	3.096E-5	6.434	3.841

Numunelere ait Nyquist grafikleri Şekil 4.112’de verilmiştir.



Şekil 4.112 Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Nyquist grafikleri

Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan devre Şekil 4.113’te verilmiştir.



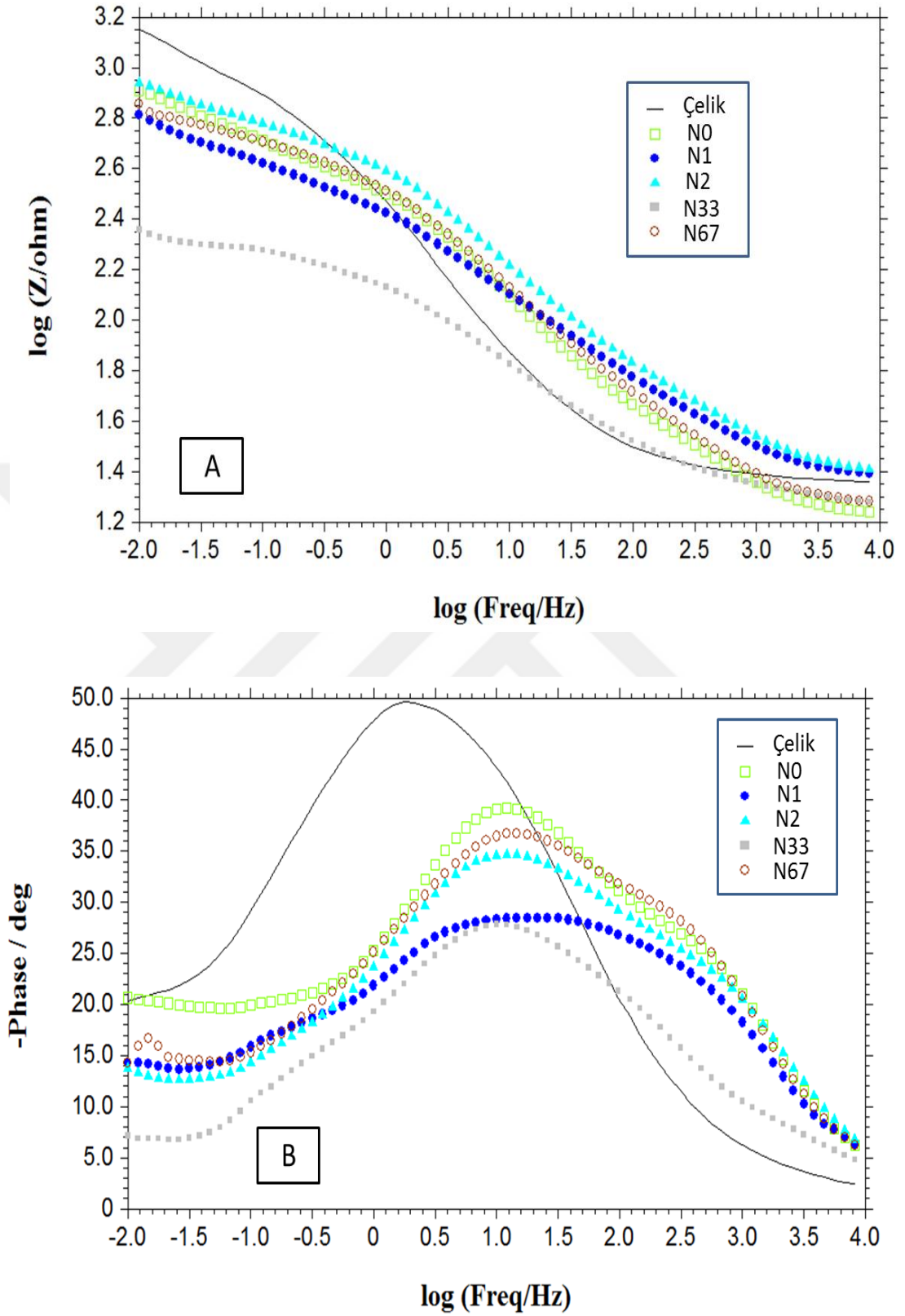
Şekil 4.113 Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Nyquist grafiklerinin fit edilmesinde kullanılan devre (FitW)

Fit işlemi sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.39’da verilmiştir.

Çizelge 4.39 NH_4F etkisinin incelendiği seri için Nyquist fit çizelgesi

Numune	NH_4F (g/L)	Devre	Hata (%)	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)	Q		W
						n	Y_0 (Siemens.sec ⁿ)	
Çelik Çubuk	-	FitW	2.2	23.13	1100	0.692506	0.000895179	0.00751326
N0	yok	FitW	3.7	15.39	543	0.568784	0.000706689	0.00931434
N1	1	FitW	2.8	19.41	540	0.467459	0.00108392	0.0212008
N2	2	FitW	3.5	22.67	650	0.545001	0.000569972	0.0134462
N33	33	FitW	1.7	18.11	198	0.53447	0.00167772	0.182332
N67	67	FitW	2.5	16.34	560	0.55724	0.000679998	0.0168323

Numunelere ait Bode grafikleri Şekil 4.114’te verilmiştir.



Şekil 4.114 Kaplanmamış, NH_4F içermeyen ve içeren çözeltiler kullanılarak kaplanmış çelik çubukların Bode grafikleri A) $\log Z / \log$ frekans B) $-\text{faz} / \log Z$

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında bakır-çinko alaşımı filmler elektrodepolama yöntemi ile üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Farklı elektrodepolama şartları ve çözelti özelliklerinin çözelti ve film özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elektrodepolama çözeltisi olarak siyanür içermeyen su bazlı çözeltiler kullanılmıştır. Çözeltiler iki temel gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi tri-sodium citrate (TSC) bazlı çözeltiler ikincisi ise pirofosfat (pyrophosphate) bazlı çözeltilerdir. Tüm çözeltilerde bakır ve çinko kaynağı olarak bu iki elementin sülfatlı bileşikleri kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 3 tanesi TCS bazlı çözeltiler, 8 tanesi ise pirofosfat bazlı çözeltiler kullanılarak toplam 11 numune serisi üretilmiştir. Her bir seride tek bir değişken belirlenerek etkisi anlaşılmaya çalışılmıştır. Ultrasonik işlem etkisinin incelendiği seride numune üretimi sabit akım kullanılarak, diğer tüm serilerde ise aralıklı akım elektrodepolama (pulse electrodeposition) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin özelliklerinin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Malzeme karakterizasyonu çalışmaları çelik levhalar üzerine üretilen filmler kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca korozyon deneylerinde kullanılmak üzere çelik çubuklar üzerine levhalar ile aynı şartlar altında film üretimi gerçekleştirilmiştir. Çelik çubuklar üzerine üretilen filmler karakterizasyona tabi tutulmamış, aynı şartlar altında levha üzerine üretilen filmlerle aynı özelliklerde oldukları varsayılarak korozyon deneylerinden elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlarla ilgili olarak her bir seri için bir paragrafa yer verilecek, sonrasında genel bir değerlendirme yapılacaktır.

Kullanılacak elektrodepolama çözeltisine depolama işlemi öncesinde ultrasonik işlem uygulanmasının etkilerini araştırmak amacı ile TSC bazlı çözeltiler kullanılarak ultrason uygulanmayan ve 5-60 dakika arasında çeşitli sürelerde ultrason uygulanan çözeltilerle CV deneyleri ve film üretimi gerçekleştirilmiştir. CV grafikleri incelendiğinde ultrason uygulanmayan numunenin diğerlerine göre daha düşük katodik akım değerinde olduğu görülmüştür. Bu çözeltilerden elde edilen filmlerde en düşük bakır oranının %35 ile 15 dakika ultrason uygulanan numunede, en yüksek oranın ise %48 ile 60 dakika ultrason uygulanan numunede olduğu görülmektedir. XRD ile

yapılan faz analizlerinde numunelerde temel olarak beta fazının bulunduğu, bazılarında ise ikincil faz olarak alfa fazı da bulunduğu belirlenmiştir. Element yüzdelerin ve faz oluşumu ile ultrason süresi arasında doğrusal bir ilgi olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

TSC bazlı çözeltilerde bakır iyonu konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı seride diğer tüm koşullar aynı kalmak şartıyla bakır başlangıç bileşiği konsantrasyonu 0.01M ile 0.4M arasında değiştirilmiştir. 0.4M bakır bileşiği içeren çözeltide jel benzeri yapılar oluşmuş, bu durum çözünürlük sınırının aşıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Çözeltideki bakır miktarının artmasıyla filmde elde edilen miktarın da arttığı belirlenmiştir. Filmdeki bakır miktarının artması ile korozyon potansiyelinin daha pozitif değerler sergilediği tespit edilmiştir, bu durumun çinkoya göre daha soy olan bakırın miktarındaki artış ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

TSC bazlı çözeltilerde çözelti pH değerinin etkisini araştırmak amacıyla pH değerleri 5.5 ile 11.5 arasında değişen çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden üretilen filmlerde 5.5 ve 11.5 pH değerlerinde üretilen filmlerin yüzey kalitesinin diğer filmlere göre daha iyi olduğu, diğer filmlerde kabarmalar olduğu görülmüştür. Filmlerin Cu/Zn oranlarında pH değerine bağlı olarak belli bir eğilim gözlenmezken pH=11.5 çözeltisinden üretilen numunede iki temel fazın ZnO ve Cu₂O olduğu belirlenmiştir. Bu durum söz konusu pH değerinin oksitleyici bir etki gösterdiğine işaret etmektedir. Korozyon testleri sonucunda en düşük pH=5.5 çözeltisinde üretilen numunenin en pozitif, pH=11.5 çözeltisinde üretilen numunenin ise en negatif korozyon potansiyeline sahip olduğu görülmüştür.

Pirofosfat bazlı çözeltilerde akım yoğunluğunun etkisi pH=7 ve pH=8 olmak üzere iki farklı çözelti türü ile ayrı birer seri olarak incelenmiştir. İki seri arasında çözelti kompozisyonu açısından da farklılık bulunmaktadır.

Çözelti pH değerinin 8 olduğu pirofosfat bazlı çözeltiler kullanılarak 5 ile 40 mA/cm² arasında akım yoğunluğu altında numuneler üretilmiştir. Filmlerde elde edilen bakır oranına bakıldığında akım yoğunluğunun artması ile çinko oranının arttığı, bu artışın özellikle 30 ve 40 mA/cm² akım yoğunluğunda daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara uygun olarak, yapılan faz incelemelerinde 5,10 ve 20 mA/cm² akım yoğunluğunda elde edilen numunelerde yalnızca alfa fazına rastlanırken 30 ve 40 mA/cm² akım yoğunluğunda üretilen filmlerde alfa fazının yanı sıra beta fazının da bulunduğu görülmektedir. Böylelikle akım yoğunluğunun kullanılması ile

Cu/Zn oranı ve faz oluşumunun kontrol edilebileceği ortaya konmuştur. Numunelerin fotoğraflarında düşük ve yüksek akım yoğunluğunda üretilen filmlerin renklerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. Kaplanmış çelik çubukların tümünde korozyon potansiyelinin kaplanmamış çubuğa göre negatif olduğu, korozyon akımının da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Pirofosfat bazlı çözeltilerde akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği bir diğer seride pH=7 değeri ve diğer seriden farklı bir bakır konsantrasyonu kullanılmıştır. Bu seride 5 ile 50 mA/cm² aralığındaki akım yoğunluklarında numuneler üretilmiştir. Bu seriden elde edilen filmlerin tümünde bakır oranının %90'ın üzerinde olduğu ve akım değerine bağlı doğrusal bir eğilim olmadığı görülmektedir. Söz konusu element oranlarına uygun şekilde tüm filmlerde bakır kristal yapısı ile aynı olan alfa fazının bulunduğu XRD incelemeleri ile tespit edilmiştir. Akım yoğunluğunun en önemli etkisinin filmlerin yüzey özelliklerinde ortaya çıktığı görülmüştür. Tüm kaplanmış çelik çubukların korozyon potansiyellerinin kaplanmayan çelik çubuktan daha negatif, korozyon akımlarının da daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Pirofosfat bazlı çözeltilerde Cu molaritesinin etkisini araştırmak amacıyla bakır kaynağı molaritesi 0.01M ile 0.1M arasında olan çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen tüm filmlerde bakır oranının çinkodan çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu duruma uygun olarak tüm filmlerde alfa fazının bulunduğu tespit edilmiştir. Çözeltideki bakır miktarının yüzey özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiği, çözelti bakır miktarının artması ile kristal büyüklüğünde artış eğilimi olduğu SEM fotoğraflarından tespit edilmiştir. Kaplanmış tüm çelik çubukların kaplanmamış olana göre daha negatif korozyon potansiyeli ve daha yüksek korozyon akımı sergilediği tespit edilmiştir.

Pirofosfat bazlı çözeltilerde pH değerinin etkisi pH=6 ile pH=10 aralığında incelenmiştir. Nispeten yüksek pH değerlerine sahip olan pH=9 ve pH=10 çözeltilerinden üretilen filmlerdeki çinko oranlarının daha düşük pH değerlerinde üretilen filmlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çinko oranının daha yüksek olduğu bu iki numunede alfa ve beta fazları birlikte bulunurken, diğer numunelerde yalnızca alfa fazının bulunduğu XRD incelemeleri ile tespit edilmiştir. Çözelti pH değerinin yüzey özellikleri üzerinde önemli değişikliklere neden olduğu SEM fotoğraflarından görülmektedir. Tüm bu sonuçlardan çözelti pH değerinin değiştirilmesi ile film kompozisyonu, faz yapısı ve yüzey özellikleri üzerinde değişiklikler

sağlanabileceği anlaşılmıştır. Tüm kaplanmış numuneler kaplanmamış çelik çubuğa göre daha negatif korozyon potansiyeline ve daha yüksek korozyon akımına sahip olmakla beraber en düşük pH değerine sahip olan pH=6 çözeltisinde üretilen numunenin korozyon potansiyeli değerinin kaplanmamış çeliğe oldukça yakın olduğu dikkat çekmektedir.

Pirofosfat bazlı çözeltiler kullanılarak aralıklı akım elektrodepolama sırasında uygulanan frekansın etkisi araştırılmıştır. Frekans değerleri 0.01 ile 10 arasında değişen şartlar altında film üretimi gerçekleştirilmiştir. Tüm filmlerin yüksek bakır içerdiği ve alfa fazına sahip olduğu tespit edilmiştir. Kaplanmış tüm çelik çubuklar kaplanmamış olana göre daha negatif korozyon potansiyeli sergilemiştir.

Bir diğer aralıklı akım elektrodepolama parametresi olan katodik yüzde (duty cycle) etkisinin araştırılması amacıyla 10 ile 90 arasında katodik yüzde değerlerinde film üretimi yapılmıştır. Katodik yüzde değeri 10'dan 80'e doğru giderken çinko oranında artış olduğu, 80 ile 90 arasında büyük bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Numunelerin alfa faz yapısında olduğu XRD incelemeleri ile tespit edilmiştir. Katodik yüzde değerinin artmasıyla korozyon potansiyelinin daha negatif değerlere gittiği tespit edilmiştir. Kaplanmış numunelerden yalnızca katodik yüzde değeri 10 olan numune kaplanmamış çelikten çok az bir farkla da olsa daha pozitif bir korozyon potansiyeli değeri sergilemiştir. Bununla birlikte tüm kaplanmış numunelerin korozyon akımı kaplanmamış çelik çubuktan daha yüksektir.

Pirofosfat bazlı çözeltilerde iki farklı çözelti katkısının etkisi incelenmiştir.

Jelatin katkısının etkisini araştırmak amacıyla 0.05 g/L ile 5 g/L arasında jelatin içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden üretilen filmlerde jelatin ilavesi ile filmdeki çinko oranının arttığı tespit edilmiştir. Kaplanmış tüm çelik çubukların kaplanmamış olana göre daha negatif korozyon potansiyeli ve daha yüksek korozyon akımı sergilediği tespit edilmiştir.

Etkisi araştırılan diğer bir çözelti katkısı ise ammonium flouride (NH_4F) bileşimidir. 1 g/L ile 67 g/L arasında NH_4F içeren çözeltilerden filmler üretilmiştir. Nispeten yüksek miktarda (33 g/L ve 67 g/L) NH_4F katkısının Cu/Zn oranında büyük bir düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir. Bu iki numunenin XRD incelemelerinde yüksek çinko oranına uygun olarak CuZn_5 fazı temel faz olarak görülürken bakır oranının yüksek olduğu diğer numunelerde yalnızca alfa fazının oluştuğu tespit

edilmiştir. Tüm kaplanmış numunelerin kaplanmamış çelik çubuğa göre daha negatif korozyon potansiyeli ve daha yüksek korozyon akımı sergilediği görülmüştür.

Sonuç olarak çeşitli parametrelerden faydalanılarak geniş bir kompozisyon yelpazesinde, çeşitli yüzey özellikleri ve faz yapıları içeren bakır-çinko alaşımı filmlerin siyanür içermeyen sulu çözeltilerden üretilebileceği anlaşılmıştır.

Bu alaşım sisteminin özelliklerinin daha iyi anlaşılması ve iyileştirilmesi için önerilen çalışmalardan bazıları başlıklar olarak şöyle sıralanabilir:

- Nanoindentation testleri yardımıyla filmlerin mekanik özelliklerinin tespit edilmesi.
- Farklı tür altlıklar kullanılarak filmlerin üretilmesi ve bu altlıklar üzerinde filmlerin mekanik özellikleri ve tutunma miktarlarının araştırılması.
- Farklı elementlerin film özelliklerine etkilerinin incelenmesi.
- Uzun süreli korozyon testleri uygulanması, korozyon testlerinin yapıldığı sıvıların element içeriklerinin belirlenmesi, korozyon sonrasında numune yüzeylerinin incelenmesi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak korozyona uğrayan elementlerin araştırılması ve korozyon mekanizmasının ortaya konması.

KAYNAKLAR

- Agasti A., Mallick S., Bhargava P., 2018. Electrolyte pH dependent controlled growth of co-electrodeposited CZT films for application in CZTS based thin film solar cells, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 29, 4065–4074.
- Ayrıga H.Y., 2014. Şekil hafızalı aktuator ile biomekanik hareket edebilen sualtı robot tasarımı ve prototip geliştirilmesi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Burgstaller W., Mardare A.I., Hassel A.W., 2013. Copper–zinc thin films reactively co-sputtered from a two-component sectioned cathode, **Phys. Status Solidi A** 210, No. 5, 994–999.
- Cimpoescu N. ve ark., 2014. OBTAINING SHAPE MEMORY ALLOY THIN LAYER USING PLD TECHNIQUE, **J. Min. Metall. Sect. B-Metall.** 50 (1) B, 69 – 76.
- de Almeida M.R.H., Barbano E.P., Zacarin M.G., de Brito M.M., Tulio P.C., Carlos I.A., 2016. Electrodeposition of CuZn films from free-of- cyanide alkaline baths containing EDTA as complexing agent, **Surface & Coatings Technology** 287, 103–112.
- de Almeida M.R.H., Barbano E.P., de Carvalho M.F., Tulio P.C., Carlos I.A., 2015. Copper–zinc electrodeposition in alkaline-sorbitol medium: Electrochemical studies and structural, morphological and chemical composition characterization, **Applied Surface Science** 333, 13–22.
- de Carvalho M.F., Barbano E.P., Carlos I.A., 2015. Electrodeposition of copper-tin-zinc ternary alloys from disodium ethylenediaminetetraacetate bath, **Surface & Coatings Technology**, 262, 111–122, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.019>.
- Dini J.W., 1993. **Electrodeposition The Materials Science of Coatings and Substrates**, 367 s.
- Doğan H., 2014. Farklı kalitelerdeki düşük C’lu Cr-Mo çeliklerinin korozyon özelliklerinin incelenmesi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- El Hasri S., Thierry A., Schweyer F., Guenet J.M., 2001. **Physical corrosion of semi-crystalline polymers**, Macromol. Symp., 166, 123-126.
- Espirito R.D.V., Armoloso Jr. A.V., 2012. DSC analysis of Cu–Zn–Sn shape memory alloy fabricated via electrodeposition route, **J Therm Anal Calorim**, 107, 483–487, DOI 10.1007/s10973-011-1465-1.
- Ferreira F.B.A., Silva F.L.G., Luna A.S., Lago D.C.B., Senna L.F., 2007. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu–Zn alloys in citrate medium, **J Appl Electrochem**, 37, 473–481, DOI 10.1007/s10800-006-9278-9.
- Fu Y., Du H., Huang W., Zhang S., Hu M., 2004. **TiNi-based thin films in MEMS applications: a review**, **Sensors and Actuators A**, 112, 395–408.
- Fu Y. ve ark., 2001. Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS Applications, **Surface Coatings and Technology**, 145, 107–112

- Gerengi H., 2008. Tafel polarizasyon (TP), lineer Polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotriazol'ün inhibitör etkisinin araştırılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Haberkorn N., Ahlers M., Lovey F.C., 2009. Tuning of the martensitic transformation temperature in Cu–Zn thin films by control of zinc vapor pressure during annealing, **Scripta Materialia** 61, 821–824, doi:10.1016/j.scriptamat.2009.07.005.
- Jagtap P., Kumar P., 2015. Manipulating Crystallographic Texture of Sn Coatings by Optimization of Electrodeposition Process Conditions to Suppress Growth of Whiskers, **Journal of Electronic Materials**, 44 (4), 1206-1219, DOI: 10.1007/s11664-014-3622-3.
- Jus'ke'nas R., Karpavic'iene' V., Paks'tas V., Selskis A., Kapoc'ius V., 2007. Electrochemical and XRD studies of Cu–Zn coatings electrodeposited in solution with D-mannitol, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 602, 237–244
- Jus'ke'nas R., Paks'tas V., Sudavic'ius A., Kapoc'ius V., Karpavic'iene' V., 2004. Formation of intermetallic phases during ageing of Zn electroplate on the Cu substrate, **Applied Surface Science** 229, 402–408, doi:10.1016/j.apsusc.2004.02.023.
- Karahan İ.H., Ozdemir R., 2018. Genetic programming modelling for the electrical resistivity of Cu–Zn thin films, **Pramana – J. Phys.**, 91:42.
- Karahan İ.H., Özdemir R., 2014. Effect of Cu concentration on the formation of Cu_{1-x}Zn_x shape memory alloy thin films, **Applied Surface Science** 318 (2014), 100–104.
- Karahan İ.H., 2002. Elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilen Co-Cu ve Co-Cu-Ni alaşım filmlerinin yapısal ve magnetorezistans özellikleri, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Kaya M., Çakmak Ö., Saygılı T.Y., Atlı K.C., 2016. Şekil hafızalı alaşımlarda martensitik faz dönüşümü ve şekil hafıza mekanizması, **Selçuk-Teknik Dergisi**, 15(3), 157-172.
- Küçükkara H., 2008. Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen Al-SiC_p kompozitlerin difüzyon kaynak kabiliyetlerinin araştırılması, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilim Uzmanlığı Tezi.
- Meran C., 2001. Pirinç malzemelerin kaynak edilebilirliği ve uygun kaynak parametrelerinin tespiti, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora tezi.
- Onan M., 2010. Bakır metalindeki mikrobiyolojik korozyonun elektrokimyasal yöntemlerle araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

- Orhan G., Hapçı G., Keleş Ö., 2011. Application of Response Surface Methodology (RSM) to Evaluate the Influence of Deposition Parameters on the Electrolytic Cu-Zn Alloy Powder, **Int. J. Electrochem. Sci.**, 6, 3966 - 3981.
- Otsuka K., ve Kakeshita T., 2002. Science and Technology of Shape-Memory Alloys: New Developments, **MRS Bulletin**, February 2002, 92-100.
- Ozdemir R., Karahan İ.H., Karabulut O., 2016. A Study on the Electrodeposited Cu-Zn Alloy Thin Films, **Metallurgical and Materials TransactionsA**, November 2016, 47A, 5609-5617.
- Özdemir R., Karahan İ.H., 2014. Electrodeposition and properties of Zn, Cu, and $Cu_{1-x}Zn_x$ thin films, **Applied Surface Science** 318 (2014), 314–318.
- Özdemir, R., 2013. Zn ve Cu'dan oluşan ince film alaşımların elektrodepolama ile üretilmesi ve elektriksel özdirenç özelliklerinin incelenmesi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Page D., Roy S., 1997. Electrodeposition of Thin Film Cu-Zn Shape Memory Alloys, **J. Phys. IV France** 7, C5, 267-274.
- Paraye A. ve ark., 2018. Effect of pH and sulfur precursor concentration on electrochemically deposited CZTS thin films using glycine as the complexing agent, **Applied Surface Science**, 435, 1249-1256.
- Pirge G., 2005. CHARACTERIZATION OF NiMnGa MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOYS, Boğaziçi University Doktora Tezi.
- Ramírez C., Calderón J.A., 2016. Study of the effect of Triethanolamine as a chelating agent in the simultaneous electrodeposition of copper and zinc from non-cyanide electrolytes, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 765,132–139.
- Ruifeng Y., Peng Z., Hui w.J., 2009. The corrosion mechanism of a stainless steel electrode in the dynamic melting of Al at high temperature, **Materials Science and Engineering A**, 499, 134-137.
- Senna L.F., Diaz S.L., Sathler L., 2003. Electrodeposition of copper–zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes, **Journal of Applied Electrochemistry** 33: 1155–1161.
- Silva F.L.G., Lago D.C.B., D'Elia E., Senna L.F., 2010. **J Appl Electrochem** 40, 2013–2022, DOI 10.1007/s10800-010-0181-z.
- Tozar, A., 2017. Bilgisayar destekli optimizasyon kullanılarak biyomimetik yaklaşımla elektroforetik depolanan hidroksiapatit/kitosan/kollajen/h-BN biyokompozit kaplamaların mekanik, tribolojik ve korozyon özelliklerinin incelenmesi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi.
- Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., 2004. The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper, **Progress in Organic Coatings**, 51,152–160.
- Ünal E., 2016. Ni-b/hBN kompozit kaplamaların elektrodepolama yoluyla üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi, İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

- Vignal V., Rault V., Krawiec H., Lukaszczyk A., Dufour F., 2016. Microstructure and corrosion behaviour of deformed pearlitic and brass-coated pearlitic steels in sodium chloride solution, **Electrochimica Acta** 203, 416–425.
- Xie X.J., Liu L.J., Huang H.Y., 2015. Structure design of high-performance Cu-based shape memory alloys, **Rare Metals**, 34 (9), 607-624.
- Xu S. ve ark., 2017. Zinc Electrodeposition on Polycrystalline Copper: Electrochemical Study of Early-Stage Growth Mechanism, **The Journal of Physical Chemistry C**, 121, 3938-3946.
- Yazan A., 2014. Pirinç alaşımlarının çinkosuzlaşma korozyonuna alüminyum, kalay ve nikel alaşım elementlerinin etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.
- Yurdal K., Karahan İ.H., 2017. Phase Formation in Electrodeposited Cu-Zn Alloy Films Produced from Ultrasonicated Solutions, **Acta Physica Polonica A**, Vol. 132 No. 3-II, 1091-1094.
- Yurdal K., Karahan İ.H., 2017(2). A Cyclic Voltammetry Study on Electrodeposition of Cu-Zn Alloy Films: Effect of Ultrasonication Time, **Acta Physica Polonica A**, 132, No. 3-II, 1087-1090.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1977 Ankara doğumludur. Babasının mesleği dolayısıyla yurdun çeşitli yerlerinde ikamet etmiştir. Lisans eğitimini Orta Doğu Teknik Üniversitesi/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde almıştır. Yüksek lisans eğitimini ise Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü/Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde almıştır. Askerliğini 2004-2005 yılları arasında yedek subay olarak yapmıştır. Çeşitli kamu ve özel sektör kuruluşlarında görev yapmıştır.

