



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZnNiMo ALAŞIMI KAPLANMIŞ BAKIR YÜZEYİNE SENTEZLENEN
POLİANİLİN ve POLİ(o-ANİSİDİN) HOMOPOLİMER FİMLERİNİN
SENTEZ KOŞULLARININ YANIT YÜZEY YÖNTEMİ ile
OPTİMİZASYONU**

İBRAHİM FİLAZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
TEMMUZ-2018



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnNiMo ALAŞIMI KAPLANMIŞ BAKIR YÜZEYİNE SENTEZLENEN
POLİANİLİN ve POLİ(*o*-ANİSİDİN) HOMOPOLİMER FİMLERİNİN
SENTEZ KOŞULLARININ YANIT YÜZEY YÖNTEMİ ile
OPTİMİZASYONU

İBRAHİM FİLAZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
TEMMUZ-2018

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

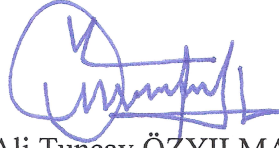
**ZnNiMo ALAŞIMI KAPLANMIŞ BAKIR YÜZEYİNE SENTEZLENEN
POLİANİLİN ve POLİ(o-ANİSİDİN) HOMOPOLİMER FİLMLEİNİN
SENTEZ KOŞULLARININ YANIT YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

İbrahim FİLAZİ


KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 17/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan



Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ
Üye



Doç Dr. Güray KILINÇÇEKER
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (HMKÜBAP) tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 16680

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

17.07.2018

TEZ BİLDİRİMİ

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

İbrahim FİLAZİ

ÖZET

ZnNiMo ALAŞIMI KAPLANMIŞ BAKIR YÜZEYİNE SENTEZLENEN POLİANİLİN ve POLİ(*o*-ANİSİDİN) HOMOPOLİMER FİMLERİNİN SENTEZ KOŞULLARININ YANIT YÜZEY YÖNTEMİ ile OPTİMİZASYONU

Korozyon, neredeyse insanlık tarihinin başlangıcından beri insanlığa ciddi zararlar veren durdurulamayan problemlerden biridir. Sanayi devriminden sonra artan metal tüketimi ile bu zararların boyutu da ciddi anlamda artmaya başlamıştır. Bu nedenle araştırmacılar yıllardan beri çeşitli korozyondan koruma teknikleri geliştirmiştir. Bu tekniklerin en yaygını olan metalik kaplama günümüzde başlı başına bir endüstri halini almıştır. Teknolojinin gelişimiyle artan ihtiyaçlar çinko ve çinkonun 8B grubu alaşımları üzerine yoğunlaşan bu endüstrileri kaplamaların özelliklerini geliştirebilecek farklı katkıları/metaller kullanmaya zorlamıştır. Molibden katkılı alaşımlar da bu nedenden dolayı son zamanlarda literatür tarafında sıklıkla çalışılmaktadır. Bu çalışmada ilk olarak ZnNiMo alaşımı Cu malzeme yüzeyine kaplanmış ve bu alaşımın korozyon performansı araştırılmıştır. Alaşımdaki molibden katkısı yüzeyde her ne kadar pasivasyon etkisi yaratsa da alaşımdaki çinkonun aktif yapısı nedeniyle yüzeyin ek pasivasyon işlemlerinden geçirilmesini gerektirmektedir. Bu noktada literatür iletken polimerlerin bu amaçla kullanılabilmesini göstermektedir. Fakat bu polimerlerin bir yüzey üzerine sentezlenmesine etki eden pek çok kontrollü ve kontrolsüz faktör bulunmaktadır. Klasik yöntemlerle kontrollü faktörlerin birkaçının çalışılması dahi oldukça zaman alıcıdır ve deney sonuçlarının değerlendirilmesinde kontrolsüz faktörler nedeniyle hata yapılma olasılığı oldukça yüksektir. Fakat yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılarak hem deney sayısı en aza indirilebilmekte hem de bilgisayarların katkısıyla deney sonuçları en az hatayla daha kapsamlı olarak değerlendirilebilmektedir. Buna rağmen literatürde bu teknikle yapılmış korozyon ya da kaplama çalışmalarının sayısı kısıtlıdır. Çinko esaslı alaşımların üzerine iletken polimerlerin sentezinde YYY kullanımı ile ilgili ise literatürde herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada Cu/ZnNiMo alaşımı üzerine sentezlenen polianilin ve poli(*o*-anisidin) filmleri için elektrolit banyo bileşenlerinin derişimleri ve tarama hızı faktörlerinin korozyon direnci üzerindeki etkisi YYY tekniklerinden biri olan Box-Behnken tasarımı ile Design-Expert 8.0.7.1 (Seri No: 0021-6578) yazılımı kullanılarak optimize edilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen yanıt yüzey grafikleri incelenmiş ve Cu/ZnNiMo/PANi ile Cu/ZnNiMo/PoA sentezi için en yüksek korozyon direncini verecek faktör parametreleri tespit edilmiştir. Program tarafından yapılan ANOVA analizi, YYY ile belirlenen modelin çalışılan sınırlar içerisindeki değişkenlerle korozyon direncinin tahminlenmesinde kullanılabilmesini göstermiştir.

2018, 95 sayfa

Anahtar Kelimeler: çinko – nikel – molibden, polianilin ve türevleri, elektrokimyasal kaplama, korozyon, yanıt yüzey yöntemi

ABSTRACT

THE OPTIMIZATION of SYNTHESIS CONDITIONS of POLYANILINE and POLY (*o*-ANISIDINE) HOMOPOLYMER FILMS SYNTHESIZED ON ZnNiMo ALLOY COATED COPPER SURFACE by RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Corrosion is one of the unstoppable problem that have been causing significant damage to the humanity almost since the beginning of the human history. With the increased metal consumption following the industrial revolution, the extent of this damage has started to significantly increase. Therefore, researchers have developed various techniques for protection against corrosion for many years. Metallic coating, which is the most common technique among them, has become an industry in itself today. Increasing needs with the development of technology have forced these industries, which concentrated on the 8B group alloys of zinc and zinc, to use different additives / metals that can improve the properties of the coatings. Molybdenum containing alloys have been studied in the literature for this reason in recent years. In this study, Cu material was firstly coated with ZnNiMo alloy and then the corrosion performance of this alloy was investigated. Even though the presence of molybdenum in the alloy has passivation effect on the surface, surface requires additional passivation processes due to the active state of zinc in the alloy. At this point, the literature shows that the conducting polymers can be used for this purpose. But, there are many controllable and uncontrollable factors that affect synthesizing these polymers on a surface. With the classical methods, even working on a few of the controllable factors is very time consuming and due to the variable uncontrollable factors, the probability of making an error in the evaluation of the results of the experiment is significantly high. However, by using the response surface methodology (RSM) number of experiments can be reduced and results of the experiments can be evaluated more thoroughly with the least mistakes by contribution of computers. Nevertheless, the number of studies about corrosion or coating by using RSM in the literature is limited. Also, there is no study on the use of RSM in the synthesis of conducting polymers on the zinc-based alloys in the literature. In this study, the concentration of electrolyte bath components and the effect of the scan rate factors on corrosion resistance for polyaniline and poly (*o*-anisidine) films synthesized on Cu / ZnNiMo alloy were optimized using Design-Expert 8.0.7.1 (Serial Number: 0021-6578) software with Box-Behnken design, one of the RSM techniques. The response surface graphs that obtained at the end of the study were analyzed and the factor parameters which gave the highest corrosion resistance for Cu / ZnNiMo / PANi and Cu / ZnNiMo / PoA synthesis were determined. Result of ANOVA analysis made by the program showed that the model identified by RSM could be used with predictions of corrosion resistance with variables in working limits.

2018, 95 pages

Key Words: zinc – nickel molybdenium, polyaniline and derivates, electrochemical plating, corrosion, response surface methodology

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, çalışma ortamını sağlayan, araőtırmalarımın gerçekleőtirilmesi ve değerlendirilmesi sürecinde anlayıőını, tecrübelerini ve engin bilgilerini esirgemeyen danıőman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a; araőtırmam süresince gerekli her durumda yardımını esirgemeyen ve tecrübeleriyle çalışmaya yön veren Sayın Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ'a; lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca engin bilgilerini paylaşmaktan çekinmeyen kimya bölümünün değerli öğretim üyelerine; çalıőmalarım boyunca sürekli yanımda olan ve gereken her durumda desteğini esirgemeyen baőtta çalışma arkadaőım ağla SÜRMELOğLU ve yakın arkadaőım Yusuf REYHANOğLU olmak üzere tüm değerli arkadaőlarıma; beni bugünlere kadar getiren, çalıőmalarım süresince gereken her durumda desteklerini gördüğüm aileme ve bu tez çalışmasının hazırlanmasında emeği geçen fakat isimlerini hatırlayamadığım ya da zikredemediğim herkese tüm kalbi duygularımınla ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalıőmayı destekleyen kurumlara, bu tezdten üretilen bildirilerin sunulduğu sempozyumlarda yorum, öneri ve eleőtiriyle yol gösteren değerli bilim insanlarına da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1. Kullanılan Materyaller.....	17
3.1.1. Kullanılan Elektrotlar.....	17
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	17
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	19
3.1.4. Kullanılan Yazılımlar.....	21
3.2. Çalışma Yöntemi.....	22
3.2.1. Kullanılan Elektrotların Hazırlanması.....	22
3.2.2. Alaşım Kaplamanın Yapılması.....	23
3.2.3. Polimer Sentez Koşullarının Deney Tasarımı ve Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi.....	23
3.2.4. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu.....	26
3.2.5. Korozyon Ortam Çalışmaları.....	26
3.2.5.1. Açık Devre Potansiyeli – Zaman (OCPT) Ölçümleri.....	27
3.2.5.2. A.C. Empedans (EIS) Ölçümleri.....	27
3.2.5.3. Anodik Polarizasyon Ölçümleri.....	27
3.2.5.4. Matematiksel Hesaplamalar.....	27
3.2.6. Polimer Sentez Koşullarının Yanıt Yüzey ile Optimizasyonu.....	29
3.2.7. Mikroskopik Yüzey İncelemeleri.....	30
3.2.7.1. Makro İncelemeler.....	30
3.2.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ve EDX İncelemeleri.....	30
3.2.8. Spektroskopik İncelemeler.....	30
3.2.8.1. Alaşımın Metalik Kompozisyonunun Belirlenmesi.....	30
3.2.8.2. Polimer Filmlerinin FTIR-ATR Spektroskopisi.....	31
3.2.8.3. XRD Spektroskopisi.....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	32

4.1. Alaşım Kaplama	32
4.1.1. Kronopotansiyometri Bulguları	32
4.1.2. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu	33
4.1.3. Elektrotların Mikroskopik ve Spektroskopik Karakterizasyonu	34
4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi	38
4.2. Polimer Sentez Koşullarının Deney Tasarım alışmaları	44
4.2.1. rnek Deney Seti alışmaları	44
4.2.1.1. Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi	44
4.2.1.2. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu	48
4.2.1.3. Elektrotların Mikroskopik Karakterizasyonu	49
4.2.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi	50
4.2.2. Tasarım İçin Yanıt Değerlerinin Eldesi alışmaları ve Matematiksel Hesaplamalar	55
4.3. Polimer Sentez Parametrelerinin YYY ile Optimizasyonu	58
4.3.1. Model ve ANOVA Analizleri	58
4.3.2. Yanıt Yüzey Grafikleri	64
4.3.2.1. Anilin alışmaları	64
4.3.2.2. <i>o</i> -Anisidin alışmaları	66
4.3.3. Parametre Optimizasyonları	69
4.4. Optimize Parametrelerle Yapılan Gerçek alışmalar	70
4.4.1.1. Polimerin Elektrokimyasal Sentezi	70
4.4.1.2. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu	73
4.4.1.3. Elektrotların Mikroskopik ve Spektroskopik Karakterizasyonu	74
4.4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi	79
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Anilin ve <i>o</i> -Anisidin monomerlerinin kimyasal yapısı.....	18
Şekil 4.1. Cu elektrotların ZnNiMo sitrat-sülfat banyosunda 30 mA/cm ² akım yoğunluğundaki kronopotansiyometri eğrileri.....	32
Şekil 4.2. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların EDTA+Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri.....	33
Şekil 4.3. Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların makro fotoğrafları ve FESEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.4. Cu elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu.....	35
Şekil 4.5. Cu/ZnNi elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu.....	36
Şekil 4.6. Cu/ZnNiMo elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu.....	36
Şekil 4.7. Cu/ZnNiMo elektrodun görünür tüm alanının Cu, Zn, Ni, Mo, O ve C elementleri açısından analitik EDX haritası.....	37
Şekil 4.8. Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların XRD spektrumları.....	38
Şekil 4.9. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri.....	39
Şekil 4.10. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri.....	40
Şekil 4.11. Cu elektrotun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri.....	41
Şekil 4.12. Cu/ZnNiMo elektrodun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri.....	42
Şekil 4.13. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri ile bu verileri temsil eden eşdeğer devreler.....	43
Şekil 4.14. Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatinde alınan anodik polarizasyon eğrileri.....	44
Şekil 4.15. Anilin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo elektrot için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri.....	46
Şekil 4.16. <i>o</i> -Anisidin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo elektrot için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri.....	46
Şekil 4.17. Anilin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo elektrot için 100 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti.....	47
Şekil 4.18. <i>o</i> -Anisidin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo elektrot için 20 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti.....	48
Şekil 4.19. Cu, Cu/ZnNiMo, Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrodun EDTA+Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri..	49
Şekil 4.20. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların makro fotoğrafları ve FESEM görüntüleri.....	50

Şekil 4.21. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri.....	51
Şekil 4.22. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri	51
Şekil 4.23. Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun korozif ortam içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri ile 168. saatteki verileri temsil eden eşdeğer devre modeli	52
Şekil 4.24. Cu/ZnNiMo/PoA elektrodun korozif ortam içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri ile 168. saatteki verileri temsil eden eşdeğer devre modeli	53
Şekil 4.25. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozif ortam içerisindeki 168. saatinde alınan anodik polarizasyon eğrileri	54
Şekil 4.26. Cu/ZnNiMo/PANi deney setlerinin empedans verilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri	56
Şekil 4.27. Cu/ZnNiMo/PoA deney setlerinin empedans verilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri	56
Şekil 4.28. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA için gerçek değer – tahmini değer grafikleri.....	63
Şekil 4.29. Cu/ZnNiMo/PANi için A,B - R_p yanıt yüzey grafiği. a 20 mV/s, b 60 mV/s ve c 100 mV/s tarama hızı için olan değişimleri göstermektedir.....	64
Şekil 4.30. Cu/ZnNiMo/PANi için A,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 37,50 mM, b 93,75 mM ve c 150 mM monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.....	65
Şekil 4.31. Cu/ZnNiMo/PANi için B,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 2,50 mM, b 6,25 mM ve c 10 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.	66
Şekil 4.32. Cu/ZnNiMo/PoA için A,B - R_p yanıt yüzey grafiği. a 20 mV/s, b 60 mV/s ve c 100 mV/s tarama hızı için olan değişimleri göstermektedir.....	67
Şekil 4.33. Cu/ZnNiMo/PoA için A,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 65 mM, b 70 mM ve c 75 mM monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.	68
Şekil 4.34. Cu/ZnNiMo/PoA için B,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 2,50 mM, b 6,25 mM ve c 10 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir. ...	68
Şekil 4.35. Anilin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri	71
Şekil 4.36. <i>o</i> -Anisidin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri	71
Şekil 4.37. Anilin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo için 100 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti	72
Şekil 4.38. <i>o</i> -Anisidin monomerli ve monomersiz sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo için 20 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti	73
Şekil 4.39. Cu, Cu/ZnNiMo, Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların EDTA+Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri ..	74

Şekil 4.40. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların makro fotoğrafları ve FESEM görüntüleri	75
Şekil 4.41 Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu.....	76
Şekil 4.42. Cu/ZnNiMo/PoA elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu.....	77
Şekil 4.43. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların XRD desenleri	78
Şekil 4.44. Anilin, <i>o</i> -anisidin monomerlerinin ve Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların FTIR-ATR spektrumları	79
Şekil 4.45. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri	80
Şekil 4.46. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri	80
Şekil 4.47. Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri	81
Şekil 4.48. Cu/ZnNiMo/PoA elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri	82
Şekil 4.49. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist ve Faz açısı-logf verileri ile bu verileri temsil eden eşdeğer devreler	83
Şekil 4.50. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan anodik polarizasyon eğrileri	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan yazılımlar	22
Çizelge 3.2. Anilin monomeri için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri.....	24
Çizelge 3.3. <i>o</i> -Anisidin monomeri için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri.....	24
Çizelge 3.4. Anilin monomeri için çalışılan deney setleri	25
Çizelge 3.5. <i>o</i> -Anisidin monomeri için çalışılan deney setleri	25
Çizelge 4.1. Matematiksel hesaplamalarda kullanılan değişken ve sabitler	55
Çizelge 4.2. Cu/ZnNiMo/PANi deney setleri için elde edilen ve hesaplanan korozyon performans verileri	57
Çizelge 4.3. Cu/ZnNiMo/PoA deney setleri için elde edilen ve hesaplanan korozyon performans verileri	58
Çizelge 4.4. Anilin çalışmaları için model analizi	59
Çizelge 4.5. <i>o</i> -Anisidin çalışmaları için model analizi	59
Çizelge 4.6. Anilin için kuadratik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları.....	62
Çizelge 4.7. <i>o</i> -Anisidin için kuadratik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları..	62
Çizelge 4.8. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA için optimize sentez parametreleri	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

GSMH	: Gayrı Safi Milli Hasıla
EMK	: Elektromotor Kuvvet
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
ZnNiMo	: Çinko Nikel Molibdenyum
NaOX	: di-Sodyum Okzalat
NaMOB	: Sodyum Molibdat
ANi	: Anilin
PANi	: Polianilin
oA	: <i>o</i> -Anisidin
PoA	: Poli(<i>o</i> -Anisidin)
Py	: Pirool
PPy	: Polipirol
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
ATR	: Zayıflatılmış Toplam Yansıma (Attenuated Total Reflectance) Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
ICP	: Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektroskopisi
EDX	: X-Ray Analizörlü Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS)
CP	: Kronopotansiyometri
CV	: Dönüşümlü Voltametri
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
USGS	: A.B.D. Jeoloji Araştırmaları Kurumu (U.S. Geological Survey)
EIS	: Elektrokimyasal A.C. Empedans Spektroskopisi
SVET	: Scanning Vibrating Electrode Tekniği
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Işık Spektrofotometrisi
MS	: Yumuşak Çelik (Mild Steel)
CS	: Karbon Çeliği (Carbon Steel)
SS	: Paslanmaz Çelik (Stainless Steel)

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

1. GİRİŞ

Metaller, bilinen insanlık tarihi için çağ açıp kapatacak derecede önemli maddeler olmuştur (Wikipedia contributors, 2018a). Tarihin ilk çağlarında temel barınma, avlanma ve savunma amaçlı işlenen metaller bugün pek çok endüstrinin ve dolayısıyla ekonominin temel yapı taşlarından biri haline gelmiştir. Özellikle sanayi devriminden sonra metallere olan ihtiyaç gün geçtikçe katlanarak artmıştır. Teknik metaller olarak adlandırılan, endüstriyel işlemeye uygun metal ve alaşımların (çelik, bakır, pirinç, kalay, alüminyum, çinko vb.) en önemli üyelerinden biri olan çeliğin dünya geneli üretim istatistiğine bakıldığında 1940'lı yıllarda 110 milyon ton çelik üretilirken, 2017 yılında bu değer 1691,2 milyon ton seviyesine ulaştığı görülmektedir (Maass ve Peissker (Ed.), 2011; Wikipedia contributors, 2018b). İstatistiklere saf metaller açısından bakıldığında ise oldukça yaygın bir kullanım alanı olan ve çağımızın vazgeçilemez metallerinden biri sayılabilecek bakırın yıllık üretiminin USGS verilerine göre 17 milyon tonun üzerinde olduğu görülmektedir (Wikipedia contributors, 2018c). Sadece bu değerler bile sağlıklı bir ekonominin ayaklarından birinin metal endüstrisine bağlı olduğunu açıkça göstermektedir.

Elbette devletler ve endüstriler çok erken dönemlerden beri bu durumun farkındadır. Metal endüstrilerinin gelişmediği tarihsel dönemlerde bile erken dönem demirciler, milletler ve devletler açısından çok değerli görülmüş, mitlere ve efsanelere konu olmuştur (Çeribaş, 2007). Özellikle, insanlık tarihinde ilk işlenen metallerden biri olduğuna inanılan bakırın ve onu işleyen bakır ustalarının tarih sahnesinde oldukça önemli rolleri olmuştur. (Doebrich, 2009). 1761 yılında İngiliz Kraliyet Donanması'nın gemilerinden olan 32 silahlı HMS Alarm'ın, bakırın gemi hızını yavaşlatan midyeler gibi deniz canlıları üzerindeki toksik etkilerinden faydalanılması için tamamen bakır levhalarla kaplanması bu rollere örnek olarak verilebilir (Bingeman, 2000).

HMS Alarm, bilim tarihi açısından sadece bakır ile kaplanan ilk gemilerden biri olması yönünden önemli değildir. HMS Alarm tarafından Batı Hint adalarına yapılan iki yıllık bir deneme yolculuğu sonrası gemi incelendiğinde bakır levhaların çoğunun gövdeden ayrıldığı gözlenmiştir. Ayrılan taraflar dikkatle incelendiğinde bu levhaların gövdeye demir çivilerle tutturulmuş olduğu ve bu demir çivilerin neredeyse tamamen aşındığı gözlenmiştir. Bakır levha ile bir şekilde temas etmeyen demir çivilerde ise bir

hasar görülmemiştir. Gemiye inceleyen uzmanlar o dönem için bakır ile demir malzemelerin deniz suyu içerisinde birbiri ile temas etmemesini önererek duruma çözüm bulmuştur ve sonraki bazı denemelerin başarıyla gerçekleşmesini sağlamıştır. Günümüz açısından bakıldığında ise bu durum pratik mühendislik uygulamalarındaki korozyonun yıkıcı gücünün ilk örneklerinden biridir (Trethewey ve Chamberlain, 1988; Bingeman, 2000).

Korozyon, cevher halinde yolculuğuna başlayan ve işlenmiş ürün olarak önümüze gelen yani düşük enerji ve yüksek entropili halinden, yüksek enerjili ve düşük entropili hale getirilen teknik metallerin kararlı cevher hallerine dönme isteklerinin bir sonucu olan doğal bir olaydır. Neredeyse tüm teknik metaller doğada oksit ve sülfür cevherleri şeklinde bulunmaktadır. Metallerin işlenerek kazandığı yüksek enerji ve karakteristik yükseltgenme istekleri onları ortamlarıyla -özellikle ortamdaki oksijen ile elektrokimyasal ve kimyasal tepkimeye girmeye zorlar. Fakat bu tepkimeler sonucu kararlı haline geri dönen metal atomları malzemede fiziksel olarak aşınmalara neden olur. Bu aşınmaların artması malzemeyi dayanıksız bir hale getirir ve zaman içerisinde kullanılamaz duruma gelmesine neden olur. Bütün bu olaylar normal koşullarda kendiliğinden gerçekleşen doğal olaylardır ve uygun koşullar devam ettiği sürece durdurulması imkansızdır (Erbil, 2012).

Korozyonun yarattığı yıkıcı güç 1760'lı yıllarda Birleşik Krallık'a sadece birkaç çivi parası kadar zarar verirken, günümüzde ülkelerin GSMH'sına %3,5 ile %5 arasında yani milyarlarca birim paraya varan oranlarda zarar vermektedir (Uhlig, 1950; Koch ve ark., 2001, 2002; Üneri, 2011). 2013'te yapılan bir haberde Türkiye için bu kaybın sayısal karşılığının 75,6 milyar Amerikan Doları olduğu belirtilmiştir (Haber 7, 2013). Gelişmiş ülkelerden biri olan Çin'de ise bu değer sayısal karşılığı 2017'de yaklaşık 310 milyar Amerikan Doları olarak hesaplanmıştır (Hou ve ark., 2017). Elbette korozyonun yarattığı zarar sadece maddi değildir. Korozyon nedeniyle yaşanan işgücü, malzeme, tesis veya insan kaybı gibi durumlar bu doğal olayın görünmeyen taraflarıdır (Bildik, 2014). 4X-AXG kuyruk tescilli Boeing 747-258F modeli kargo uçağının 4 Ekim 1992'de Amsterdam'da bir binayı ortadan bölerek düşmesine neden olan motoru tutan ve oldukça ağır koşullara dayanıklı olması beklenen "fuse pin"lerden sadece birinin korozyonudur. "El-Al Flight 1862" olarak bilinen bu uçuşta basit bir korozyon olayı 43 kişinin ölmesine neden olmuştur (Wikipedia contributors, 2018d). Birinci Dünya Savaşında İngiliz savaş

gemilerinin kazanlarında meydana gelen korozyon ise Alman donanması karşısında İngilizlerin çaresiz kalmasına neden olmuştur (Üneri, 1988). Daha onlarca örnek verilebileceği gibi, sadece bu olaylar bile korozyonun neden önemsenmesi gerektiğini açıkça göstermektedir.

Korozyon her ne kadar önlenemez bir doğa olayı olsa da günümüzün gelişen teknolojisi sayesinde hızı yavaşlatılabilmekte ya da ana malzeme korunabilmektedir. Araştırmacılar bu amaçlarla yıllar boyunca çok çeşitli koruma yöntemleri geliştirmişler ve geliştirmeye devam etmektedir. Bunlardan en etkili ve en ekonomisi katodik koruma tekniğidir. 1824 yılında gemilerin korunması amacıyla kullanılmaya başlayan katodik koruma tekniğinde korunacak metalin yerine EMK serisine göre daha aktif olan bir metal kurban edilmektedir. Elektrokimya biliminin gelişmesiyle beraber bu teknik kaplamalarda da kullanılmaya başlanmıştır. İyi bir kaplama ana metal üzerindeki korozyonu %99 oranında azaltabilmektedir. Çeşitli şekillerde uygulanan metalik kaplama yöntemleriyle ana malzeme yüzeyi başka bir metal veya alaşım ile kaplanmakta ve bu şekilde ana malzeme yüzeyinde korozyondan kaynaklı kaybın minimum olması sağlanmaktadır. Elektrodepolama (elektrokimyasal depolama olarak da bilinir), bu işlem için kullanılan tekniklerden biridir. Elektrodepolama sistemi basit olarak katot ve anot olarak adlandırılan iki iletkenin uygun bir kimyasal çözelti (elektrolit) içerisine daldırılarak anot ile katot arasında oluşturulan potansiyel fark yardımıyla katot olarak davranan iletkenin kaplanması olayıdır. Elektrodepolama yöntemi ile kaplamanın kalınlığı, kaplama yüzey alanı, kaplama süresi ve kaplamanın oluşma şartlarına kolayca müdahale edilerek kaplama prosesi yönetilebilmektedir. Ayrıca kaplama süresince ortamdaki kaynaklanan oksitlenme, bu teknikte kaplanan yüzey üzerinde fazla bir etki oluşturmamaktadır. Bu teknik uygulaması kolay ve karmaşık donanım gerektirmeyen bir düzeneğe sahiptir ve tüm iletken yüzeylere kaplama yapmak için kullanılan, fazla maliyet gerektirmeyen en uygun ve yaygın tekniklerden biridir (Bagotsky, 2005; Üneri, 2011).

Bu teknikle yapılan metalik karakterli kaplamalar her ne kadar koruma sağlasa da uzun vadede metallerin karakteristik yapısı nedeniyle bu kaplamaların da etkili olması beklenemez. Kaçınılmaz olarak yüzeydeki kaplama bir gün tamamen aşınacak ve ana malzeme korozyona uğramaya devam edecektir. Özellikle etkili, ucuz ve kolay bir kaplama yapılmasını sağlayan çinko metalinin elektrodepolamadaki yaygınlığı düşünüldüğünde çinkonun aşırı aktif yapısı bir süre sonra kaplamanın etkisiz kalmasına

neden olacaktır (Sarıkaya, 2011). Bu durumun sürekli kontrolü ve kaplamanın yenilenmesi ise her ne kadar korozyondan kaynaklanan zararı azaltsa da yine de maliyetli bir işlemdir. Korozyon genellikle metal ile ortam arasında oluşan ara yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal bir olay olduğundan bu iki ortam arasındaki bağlantıyı kesmek korozyonu büyük ölçüde durdurabilmektedir (Üneri, 1979, 2011; Yalçın ve Gürü, 2010; Erbil, 2012). Bu yüzden kaplanan malzeme yüzeyleri endüstride çeşitli şekillerde (kromatlama, fosfatlama vb.) pasifize edilmektedir. Bu işlemler ticari çözelti ve karışımlarla yapıldığından oldukça maliyetli olmaktadır. Ayrıca bu işlemlerde kullanılan kimyasalların ve açığa çıkan reaksiyon ürünlerinin çevre ve insan sağlığı açısından yararlı olduğu da söylenemez. Özellikle, kromatlama işlemlerinde kullanılan ve oksitleri kararlı olduğundan malzemeyi korozyondan korumada oldukça etkili olan Cr (VI) iyonlarının kanserojen etkileri uzun yıllardan beri bilinmektedir. Daha az zararlı olan Cr (III) iyonları ise Cr (VI) iyonları kadar etkili koruma performansı gösterememektedir. Bu durum araştırmacıları krom iyonlarını barındırmayan yeni yöntemler bulmaya yönlendirmektedir (Winiarski ve ark., 2013; Kazimierczak ve ark., 2013).

Son yıllarda yapılan pek çok araştırma oldukça düşük toksiditeye sahip Mo (VI) iyonlarının korozyondan koruma konusunda Cr (VI) iyonlarına alternatif olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu avantajına rağmen molibden, kromdan farklı olarak sulu çözeltilerinden direkt olarak yüzeye kaplanamama/çok zor kaplanma gibi bir dezavantaja sahiptir. Bu nedenle diğer metallerle alaşım yapılarak yüzeye kaplanmaktadır (Syed ve ark., 2015). Bu amaçla literatürde daha çok molibdenin oksit tuzları yani molibdat tuzları kullanılmaktadır (Winiarski ve ark., 2015). Mutlu ve ark., (2014) yaptıkları çalışmada asidik ortamda eloksal işlemi ile 7075 alüminyum yüzeyinde biriktirilen molibden oksitlerin, molibdat katkı derişimine bağı olarak yüzeydeki oksit tabakasının kalitesini arttırdığını ve bu durumun malzemenin korozyon performansını iyileştirdiğini gözlemiştir. Küyükoğlu, (2010) yüksek lisans çalışmasında kristal yapısında molibden safsızlığı bulunduran %99,99 saflıktaki çinko metalinin korozyon dayanımının kristal yapısında çok az safsızlık bulunduran %99,999 saflıktaki çinko metaline göre daha iyi olduğunu gözlemiştir. Bu bulgu molibden iyonlarının alaşım kaplama filmlerinin kristal yapısında bulunmasının avantajlı olacağını göstermektedir. Kazimierczak ve ark., (2013) yaptıkları çalışma ile molibden iyonları içeren çinko kaplamanın yani ZnMo alaşımının sitrat çözeltisinden elektrokimyasal yollarla yaklaşık

%70 akım verimiyle elde edilebildiğini ve alaşımdaki molibden içeriğinin çözeltideki molibden tuzu derişimiyle kolaylıkla kontrol edilebildiğini gözlemlemişlerdir. Winiarski ve ark., (2015) yaptıkları çalışmada ZnNiMo alaşım kaplama banyosundaki molibdat tuzu konsantrasyonu artışının elde edilen alaşım filminin indirgenme potansiyelini negatif değerlere kaydırıldığını gözlemiştir. Bu çalışmalar molibden iyonlarının malzemenin korozyon dayanım performansını arttırdığını açıkça göstermektedir.

Molibden her ne kadar hızlı, efektif ve kararlı oksit tabakaları oluşturabilse de bu tabakalar da metallerin karakteristik özellikleri yüzünden uzun vadede kaplamanın aşınmasını engelleyememektedir. Ayrıca bu oksit tabakaları yalıtkan bir yüzey oluşturup yüzeyin iletkenlik özelliklerini de azaltmaktadır. Oysa günümüz teknolojisi bize mekanik dayanımı yüksek, katalitik ve bariyer etki yaparak metal yüzeyinin pasif kalmasını sağlayabilecek ve neredeyse bir metal seviyesinde iletkenliğe sahip olabilen iletken polimerleri sunmaktadır. Polimerler genelde yalıtkan malzemeler olarak bilinseler de içerisinde herhangi bir katkı olmadan elektrik akımını iletebilen bazı polimer yapıları bulunmaktadır. İletken polimerler olarak bilinen bu polimerlerin neredeyse bir metal seviyesine çıkarılabilen iletkenlikleri, -çoğunlukla- organik elementlerden oluşmalarından dolayı doğaya ve insan sağlığına ağır metallerden daha dost ve anti korozyon yapıları, kolayca elde edilebilmeleri, ucuz ve hafif olmaları gibi üstün özellikleri korozyondan korunma amaçlı çalışan araştırmacıları bu polimerler ile çalışmalar yapmaya yöneltmiştir (Saçak, 2012; Siva ve ark., 2014; Ates, 2016). Polianilin ve türevleri bu konuda sıkça kullanılan iletken polimerlerdendir (Tan ve Blackwood, 2003; Özyılmaz ve ark., 2005b, 2009; Karahan ve Tozar, 2014; Sampreeth ve ark., 2018). Özyılmaz ve ark., (2016) yaptıkları çalışmada ZnNiMo alaşımı kaplı karbon çeliği yüzeyine sentezlenen polianilin homopolimer filminin ve polianilin/polipirol çift tabaka polimer filminin alaşım kaplamanın ve temel metalin korozyondan korunmasında etkin bir rol oynadığını gözlemişlerdir.

İletken polimerler bugün iletkenlik nedeniyle metale ihtiyaç duyan elektrik – elektronik sanayisi tarafından yarı iletken üretimi, daha hafif piller, esnek ve hafif elektronik cihazlar, nano teknoloji, sensör üretimi vb. pek çok alanda metaller yerine kullanılabilir yeterlilikte olmasına rağmen, bazı türevlerinin termodinamik yollarla sentezi sonucu elde edilen formlarının çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı zor şekillendirilebilir oluşu endüstrinin bu polimerlere çekinerek yaklaşmasına neden

olmaktadır (Chougule ve ark., 2011; Saçak, 2012). Elektropolimerizasyon ise kontrol edilebilirliği, malzeme yüzeyinden bağımsızlığı, kolaylığı ve fonksiyonelliği gibi avantajları sayesinde hem klasik termodinamik polimerizasyon teknikleri yerine tercih edilebilir hem de endüstri için kullanılabilir bir yöntemdir. Fakat elektropolimerizasyon tüm avantajlarına rağmen termodinamik yöntemlerden farklı olarak çok daha dikkatli çalışılması gereken ayrıntılı bir yöntemdir (Sharma ve ark., 2010; Berkes ve ark., 2015). Birincil literatürde elektropolimerizasyon konusunda yapılan pek çok çalışmanın ortak görüşü elektropolimerizasyon parametrelerinin dikkatli ve doğru seçilmesi gerektiği yönündedir. Bu yüzden pek çok araştırmacı elektropolimerizasyon koşulları, uygulanabilen teknik, elektrolit çözeltiler ve özellikleri, uygun pH değerleri, potansiyel aralıkları, akım yoğunluğu, tarama hızı gibi parametreler üzerine araştırmalar yapmaktadır (Camalet ve ark., 1996; Iroh ve ark., 2003; Özyılmaz ve ark., 2006; Chaudhari ve ark., 2009; Duran ve Bereket, 2012).

Bu çalışmaların yapılması elbet mutlak bir gerekliliktir fakat her defasında tek bir parametre değiştirilerek yani klasik yöntemlerle yapılmak zorunda kalınan bu çalışmalar hem araştırmacıların oldukça zamanını almakta hem de kaynaklarını boşa tüketmektedir. Korozyon gibi hızlı karar verilmesi ve önlem alınması gereken çalışmalarda ise bu durum maddi ve teknik kayıpların artmasına neden olabilmektedir. Ayrıca klasik yöntemler çoğu kez bir parametrenin diğer parametrelerle olan ilişkisini açıklamak için yetersiz kalmakta ve önemli noktaların gözden kaçmasına neden olabilmektedir (Poroch-Seritan ve ark., 2011; Banerjee ve ark., 2013; Mangas-Murillo ve ark., 2013). Bu yüzden özellikle endüstriyel araştırmalar daha hızlı ve kesinliği kanıtlanmış tekniklere yönelmekte ve çoğu kez bu teknikler üzerinden sınırlı geliştirmeler yapmaya çalışmaktadır.

Son yıllarda literatürde sıklıkla görülen (Hung ve ark., 2002; Ebrahimifar ve ark., 2013; Banerjee ve ark., 2013; Mangas-Murillo ve ark., 2013; Poroch-Seritan ve ark., 2015; Zor ve ark., 2015; Nikrooz ve ark., 2017) bir yöntem olan yanıt yüzey metodolojisi (YYY) ise klasik metotlar yerine deney tasarım metotları kullanılarak daha kısa sürede daha fazla parametrenin gerçek deney sonuçlarına bağlı olarak elde edilen simültane sonuçlarla incelenmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca bu yöntemler sayesinde farklı parametrelerin aynı anda cevap üzerindeki etkisi de gözlenebilmekte ve kısa sürede optimize koşullar belirlenebilmektedir. Deney hatalarını minimuma indirmeyi amaçlayan bu yöntemler sayesinde tasarlanan deneylerden klasik metotlardan farklı olarak daha

etkili, güvenilir ve kaliteli cevaplar alınabilmektedir. Fakat deney tasarımı kendine has bir disiplin barındırmaktadır ve bu yöntemler minimum hata ile çoklu parametreler üzerinde başarıyla çalışmak için oldukça detaylı bir kontrol listesine ve planlamaya ihtiyaç duymaktadır. Bu yüzden bu tasarımların el ile yapılması oldukça zaman alıcı olabilmektedir. Bu durum ise pek çok araştırmacının bu yöntemlere çekinerek yaklaşmasına ya da kullanmaktan vazgeçmesine neden olabilmektedir. İstatistiksel deney tasarımı yöntemlerinin ve bilgisayar biliminin gelişmesi ise bu zorlukları ortadan kaldırmış ve bu yöntemlerin bilimin pek çok alanında kullanılmasına olanak sağlamıştır (Gökçe ve Taşgetiren, 2009; Poroch-Seritan ve ark., 2011). Bu paragrafın başında da belirtildiği gibi birincil literatürde bu teknikle yapılan pek çok çalışma olmasına rağmen korozyon ve korozyondan koruma alanında fazla sayıda bir çalışma bulunmamaktadır. Oysa YYY, grubumuzun bu tezin ön çalışmasında (Özyılmaz ve ark., 2017d) ispatladığı üzere aynı anda malzemenin farklı parametreleri üzerinde dahi çalışma imkanı sağlayarak zamandan ve maliyetten tasarruf sağlatabilecek güvenilir ve gelişmiş bir tekniktir.

Bu tez çalışması temel olarak alaşım kaplı bir malzeme yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon tekniğiyle sentezlenen polimer filmlerinin sentez koşullarının YYY metotları kullanılarak tasarlanması ve en yüksek korozyon direnci cevabı için optimize edilmesi amacını taşımaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi elektropolimerizasyon sonucu elde edilen polimerlerin morfolojik ve yapısal özelliklerinin sentez ortamı, pH, potansiyel aralığı, tarama hızı vb. pek çok değişkenden etkilendiği bilimsel olarak ispatlanmıştır (Camalet ve ark., 1998; Pawar ve ark., 2003; Özyılmaz, 2005, 2006; Roković ve Duić, 2006; Özyılmaz ve ark., 2009). Bu tez çalışmasında aşağıdaki 3 parametrenin polimer kaplı malzemenin korozyon direnci üzerindeki etkisi YYY teknikleri ile incelenmiştir:

- Elektrolit derişimi oranı (Sodyum Oksalat : Sodyum Molibdat karışımı oranı),
- Monomer (anilin ve *o*-anisidin) derişimi,
- Tarama hızı

Li ve ark., (2014) yılında yaptıkları çalışmada paslanmaz çelik üzerine molibdat dopantlı ve dopantsız poli(anilin-ko-pirol) kopolimer filmi sentezlemiş ve molibdat dopantlı kopolimer filminin pasifliğinin daha fazla, oluşan pasif tabakanın daha kararlı, asidik ortamda korozyon dayanım etkinliğinin daha iyi olduğunu gözlemişlerdir.

Tsuchiya ve ark., (2007) yaptıkları çalışmada çinko kaplı çelik üzerine sodyum tartarat ve sodyum molibdat karışımında polipirol filmi sentezlemiştir. Elde edilen malzeme, yüzeyindeki çinko kaplamayı %3,5 sodyum klorür çözeltisinde tartarat ve molibdat iyonlarının sayesinde polipirol film desteğiyle 48 saatin üzerinde korumuştur. Rammelt ve ark., (2005) yaptıkları çalışmada seyreltik sodyum molibdat çözeltisinde yumuşak çelik yüzeyine sabit akımda polipirol filmi sentezlemiş ve 0,1 M sodyum klorür çözeltisinde molibdatın pasifleştirici etkisini gözlemiştir. Hung ve ark., (2013) yumuşak çelik yüzeyinde sentezledikleri molibdat doplu polipirol filmlerinde molibdat dopantının inhibitör olarak davranarak malzemeyi korozyondan korumada oldukça önemli bir etki gösterdiğini ve polimer filminin kendi kendini onarmasında etkin rol oynadığını gözlemişlerdir. Bu çalışmalar polimer ağ yapısında molibdat iyonlarının hapsedilmesinin polimerin koruma etkisinin arttırdığını açıkça göstermektedir. Bu nedenle bu çalışmada etkisi YYY ile araştırılan ilk parametre olarak elektrolit banyosundaki molibdat tuzu derişimi seçilmiştir.

Anilin ve türevlerinin elektropolimerizasyonu bir iyonik katılma polimerizasyonudur (Wei ve ark., 1989). Bu tip polimerizasyonlarda başlangıçta oluşan zincir sürekli olarak monomer katarak büyümektedir (Saçak, 2012). Böylece yüzeydeki polimer filmin kalınlığını artmaktadır. Bu durum polimerin korozyon direnci açısından oldukça önemli olduğundan monomer derişimi etkisi incelenmek üzere seçilen parametrelerden biridir.

Sharma ve ark., (2010) yaptıkları çalışmada altın elektrot üzerine farklı tarama hızlarında polipirol filmi sentezlemiştir. Sonuç olarak elde ettikleri polimer filmlerinin yapısal özelliklerinin ve dimetil metil fosfanat içerisindeki empedans özelliklerinin tarama hızı derişimiyle deriştiğini tespit etmişlerdir. Duran ve Bereket, (2012) yaptıkları çalışmada oksalik asit ortamından bakır yüzeyine sentezlenen poli(N-metil pirol) filminin korozyondan koruma etkinliğinin tarama hızı ve diğer elektrokimyasal parametrelerle doğrudan ilişkili olduğunu tespit etmiştir. Bu çalışmalar tarama hızının polimer sentez koşulları çalışmalarında neden optimize edilmesi gerektiğini açıkça cevaplamaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı ZnNiMo kaplı bakır yüzeyine sentezlenen polianilin ve poli(*o*-anisidin) filmlerinin sentez ve banyo koşullarının korozyon direnci üzerindeki etkisinin YYY tekniğiyle tasarlanan deneylerle incelenmesi ve koşulların en iyi korozyon direncini verecek şekilde optimize edilmesidir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fratesi ve Roventi, (1996), yaptıkları çalışmada kromatlanmış Zn ve ZnNi kaplı farklı endüstriyel malzemeleri %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi ile tuz sisi deneyine tabi tutmuştur. Yaklaşık nötral pH seviyesindeki korozyon testleri sonucunda kromatlanmış ZnNi alaşım kaplamanın, kromat kaplanmış çinko kaplamadan daha iyi bir korozyon direnci gösterdiğini raporlamışlardır.

Patil ve ark., (2004a), yaptıkları çalışmada sulu sodyum oksalat çözeltisinden bakır malzeme yüzeyine üniform ve güçlü adhezyona sahip poli(*o*-anisidin) filmlerini dönüşümlü voltametri tekniğiyle 20 mV/s tarama hızında sentezlemişlerdir. XRD sonuçlarına göre poli(*o*-anisidin) filmlerinin bakır oksalat tabakasının üzerine sentezlendiğini ve dolayısıyla sodyum oksalat çözeltisinin bakır yüzeyine poli(*o*-anisidin) film sentezi için uygun bir banyo olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, UV fotospektroskopisi sonuçlarına göre yüzeyde oluşan filmin pernigraanilin ve emeraldin tuzu karışımı olduğunu belirtmişlerdir.

Patil ve ark., (2004b) bir üstteki paragrafta bahsedilen önceki çalışmalarında (Patil ve ark., 2004a) bakır malzeme yüzeyine sentezledikleri poli(*o*-anisidin) filminin korozyon performansını %3'lük sodyum klorür çözeltisi içerisinde potansiyometrik polarizasyon tekniği ile değerlendirmiştir. Sonuçlarda PoA film kaplamanın korozyon potansiyelini anodik potansiyellere taşıdığını ve korozyon akımını ciddi ölçüde azalttığını belirtmişlerdir. Ayrıca, PoA kaplı Cu elektrotun korozyon hızının çıplak Cu elektrottan yaklaşık 100 kat daha düşük olduğunu raporlamışlardır.

Özyılmaz ve ark., (2005a), yaptıkları çalışmada bakır malzeme yüzeyine 1:1 oranda monomer karışımı içeren sodyum oksalat banyosundan dönüşümlü voltametri tekniğiyle poli(anilin-ko-*o*-anisidin) filmini iki farklı tarama hızında sentezlemişlerdir. Sonuçlarda, her iki tarama hızında da elde edilen kopolimer filmlerinin homojen ve güçlü bir yapılaşma özelliği olduğunu belirtmişlerdir. %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisinde yaptıkları korozyon performans incelemelerinde ise daha düşük tarama hızında sentezlenen kopolimer filmlerinin korozyondan koruma performanslarının başlangıçta daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Fakat uzun vadede bu koruma performansının düştüğünü ve bariyer etkinin azaldığını belirtmişlerdir. Daha yüksek tarama hızında sentezlenen kopolimer filminin ise uzun vadede katalitik etki göstererek bakır oksitlerin oluşumuna

neden olduğu ve bu sayede daha iyi koruma performansı sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca, her iki tarama hızında sentezlenen polimer filmlerinin uzun vadede bakır malzemeyi korozyondan korumada başarılı olduğunu raporlamışlardır.

Özyılmaz ve ark., (2006), yaptıkları çalışmada AISI 316L paslanmaz çelik yüzeyine oksalik asit ortamından dönüşümlü voltametri tekniği ile iki farklı tarama hızında polianilin filmi sentezlemişlerdir. Elde edilen filmlerin korozyon performansını EIS, açık devre potansiyeli – zaman (OCPT) ve anodik polarizasyon eğrileri teknikleriyle %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisinde değerlendirmiş, filmlerin korozyondan koruma performanslarının ve katalitik etkilerinin birbirinden farklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda, polianilin film gelişimi için farklı tarama hızları uygulanmasının farklı morfolojilerde film oluşumlarına neden olduğunu raporlamışlardır.

Szczygieł ve ark., (2010), yaptıkları çalışmada çinko, nikel ve molibdat tuzları içeren sitrat-sülfat banyosundan karbon çeliği üzerine oda koşullarında 45 mA/cm² akım yoğunluğunda 800 rpm hızda ZnNiMo alaşımı sentezlemişlerdir. Elde ettikleri malzemelerin SEM incelemelerinde ZnNi kaplamanın düzensiz mikrotaneciklere sahip bir kaplama oluşturduğunu, fakat ZnNiMo kaplamanın düzgün ve pürüzsüz bir yüzey oluşturduğunu belirtmişlerdir. XPS analizleri sonucunda üçlü alaşımın yoğun olarak molibden içerdiğini gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri malzemelerin korozyon performansını 0,5 M NaCl çözeltisi içerisinde incelemiş ve lineer polarizasyon direnci ölçümlerine göre ZnNiMo kaplamanın korozyon akımının, düşük nikel içerikli (%4) ZnNi kaplamaya göre çok daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, molibden katkısının çinko bazlı alaşımların mikrosertliğini önemli ölçüde arttırdığını fakat birikme adezyonu üzerinde negatif etkiler oluşturduğunu raporlamışlardır.

Küyükoğlu, (2010), yüksek lisans çalışmasında farklı saflıklardaki çinko metallerinin NaCl çözeltileri içindeki korozyon hızına farklı anyonların inhibisyon etkisini incelemiştir. Sonuçlarda, molibden safsızlığı bulunduran %99,99 saflıktaki çinkonun korozyon hızının, daha az safsızlık bulunduran %99,999'lük çinkodan daha düşük olduğunu belirtmiştir.

Karpakam ve ark., (2011), yaptıkları çalışmada yumuşak çelik yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğiyle sodyum molibdat katkılı oksalik asit ortamından polianilin filmi sentezlemiştir. Oluşan filmin SEM mikrograflarına göre küresel olarak mercan adaları benzeri yapıda geliştiğini, yapışkan ve homojen bir yüzey oluşturduğunu belirtmişlerdir.

Filmin %1'lik NaCl çözeltisindeki EIS sonuçlarında korozyon dayanımının katkısız ortamdan sentezlenen PANi filmine ve çıplak metale göre çok daha iyi olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca, SVET çalışmalarına dayanarak molibdat katkılı polimerin korozif ortamda pasifleşme eğiliminin çok daha iyi olduğunu, yani polimer filminin korozif bir ortamda kendini tamir yeteneğinin molibdat katkısız polimer filmine göre çok daha iyi olduğunu raporlamışlardır.

Duran ve Bereket, (2012), yaptıkları çalışmada oksalik asit ortamından bakır malzeme yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğiyle farklı elektriksel parametreler uygulayarak poli(N-metil pirol) filmi sentezlemiştir. Bu parametrelerin üst potansiyel limiti, tarama hızı ve döngü sayısı olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda uygulanan farklı parametrelerin yüzeyde oluşan polimer filminin morfolojisini ve korozyondan koruma performansını değiştirdiğini raporlamışlardır.

Özyılmaz ve ark., (2013), yaptıkları çalışmada karbon çeliği üzerine galvanostatik teknikle kaplanan ZnCo alaşımı üzerine dönüşümlü voltametri tekniğiyle sodyum tartarat ortamından polianilin filmi sentezlemiştir. Elde ettikleri polimer film kaplı malzemenin %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisindeki korozyon performansını EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle incelemiş ve PANi filminin yüzeyde bariyer etki göstererek etkili bir anodik koruma sağladığını raporlamışlardır.

Kazimierczak ve ark., (2013), yaptıkları çalışmada çinko ve değişik derişimlerde molibdat tuzu içeren sitrat banyosundan düşük karbon çeliği ve bakır yüzeyine ZnMo alaşımı sentezlemiştir. Elde ettikleri alaşım kaplamaları morfoloji, kimyasal kompozisyon ve faz yapısı açısından incelemişlerdir. Sonuçlarda, ZnMo alaşımının sitrat banyosundan %70 akım verimiyle elde edilebildiğini, elde edilen kaplamadaki molibden miktarının banyodaki molibdat tuzu ile kontrol edilebildiğini, oluşan alaşımın faz yapısının alaşımdaki molibden miktarına ve substrat malzemeye göre değiştiğini belirtmişlerdir.

Hung ve ark., (2013), yaptıkları çalışmada yumuşak çelik yüzeyine galvanostatik teknikle sodyum molibdat katkılı oksalik asit ortamından polipirol filmi sentezlemiştir. Oluşan filmin ısıl bozunma davranışını TGA-DSC yöntemi ile incelemiş ve 500 °C üzeri sıcaklıklarda katkısız ortamdan sentezlenen polipirol filmleri bozunurken, elektropolimerizasyon sırasında demir ile molibdatın oluşturduğu inorganik komplekslerden dolayı katkılı ortamdan sentezlenen polipirol filmlerinin dayandığını

gözlemişlerdir. Elektrotların sülfürik asitteki korozyon dayanımını EIS ve TAFEL teknikleriyle incelemiş ve katkılı ortamdan sentezlenen polimer filmlerinin dayanımının katkısız ortamdan sentezlenen polimer filmine kıyasla daha iyi, korozyon akımının daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca; molibdatın, bariyer özelliği sağlayan polimer yapısında inhibitör olarak davrandığını ve polimerin kendini tamir etmesinde etkin bir rol oynadığını raporlamışlardır.

Mutlu ve ark., (2014), yaptıkları çalışmada alüminyum 7075 alaşımının H_2SO_4 (aq) içerisindeki eloksal işlemine molibdat tuzu derişiminin etkisini incelemişlerdir. Eloksal işlemi sırasında yüzeydeki molibden oksit birikimini molibdat derişimine bağılı olarak değışik şekillerde gözlemişlerdir. Eloksal işlemi sonrası yüzeyde oluşan tabakaların korozyon performansını %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisinde EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle incelediklerinde molibdat katkısının Al^{+3} iyonlarının çözeltiliye geçmesine engel olarak korozyon direncini arttırdığını gözlemişlerdir. Ayrıca molibdat katkısının yüzeydeki oksit filminin kalitesini arttırdığını belirtmişlerdir.

Li ve ark., (2014), yaptıkları çalışmada paslanmaz çelik yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğıyle molibdat katkılı oksalik asit ortamından polianilin-ko-pirol filmi sentezlemişlerdir. Elde ettikleri kopolimerin korozyondan koruma performansını 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltametri ve EIS; 0,1 M hidroklorik çözeltisi içerisinde potansiyometrik polarizasyon tekniğıyle incelemişlerdir. Sonuçlarda, doplu ve dopsuz kopolimer filmlerinin homopolimer filmlerine göre daha iyi bir korozyondan koruma performansı gösterdiğini fakat molibdat doplu kopolimer filmin uzun vadedeki korozyon performansının dopsuz kopolimere göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca molibdat dopantının pirolün polimerizasyonu üzerinde katalitik bir etkisi olduğunu ve paslanmaz çeliğın çözünmesinde inhibisyon etkisi gösterdiğini raporlamışlardır.

Szczygiel ve Laszczynska, (2014), yaptıkları çalışma ile ZnNiMo alaşım kaplama banyosunda pH, molibdat ve sitrat derişimlerinin elektrodepolama üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışmada, elektrolitteki sitrat komplekslerinin oluşumu UV-Vis spektrometresi ile; 45 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 800 rpm hızda değışken sürede karbon çeliğı üzerine kaplanan alaşımların kompozisyonu ise EDX ve ICP spektrumları ile tespit edilmiştir. Sonuçlarda, sitrat komplekslerinin ve serbest metal iyonlarının yoğun olduğu pH derecesi 4,5 – 5,7 aralığındaki banyodan yapılan kaplamaların anormal

kaplama davranışı sergilediği, pH derecesi ve sitrat derişimi yükseldikçe kaplamanın normal kaplama davranışı sergilediği belirtilmiştir. Ayrıca pH derecesi ve sitrat derişimi yükseldikçe elektrolitteki serbest metal iyonlarının metal-sitrat komplekslerine dönüştüğü, %20'lik kısmının ise çinko-nikel sitrat kompleksine dönüştüğü belirtilmiştir. Elektrolite molibdat tuzu eklendiğinde ise artan kompleksleşmemiş molibdat tuzu derişiminin alaşımdaki molibden miktarını arttırdığını gözlemişlerdir.

Winiarski ve ark., (2015), yaptıkları çalışmada çinko, nikel ve molibdat tuzları içeren pH 5,7 derecesindeki sitrat-sülfat banyosundan, %10'luk H₂SO₄ çözeltisi ile yüzeyi aktifleştirilmiş AISI 1005 çeliği üzerine 45 mA/cm² akım yoğunluğunda 800 rpm hızda değişken sürede yaklaşık 5 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımı sentezlemişlerdir. Dönüşümlü voltametri tekniğiyle banyo üzerinde yaptıkları incelemelerde banyoda artan molibdat tuzu derişiminin indirgenme potansiyelini negatif değerlere kaydırıldığını gözlemişlerdir. Ayrıca bu artışın yüzeydeki molibden oksit/hidroksit katmanı oluşumunu arttırarak akım yoğunluğunu ve dolayısıyla akım verimini azalttığını belirtmişlerdir. Bu malzemelerin SEM mikrograflarında, molibdat derişimi artışının yüzeyde biriken molibdenin morfolojisini iğne taneli yapıdan ince küresel taneli yapıya doğru değiştirdiğini ve belirli derişimlerde bu birikmenin düzgün bir yüzey oluşturduğunu gözlemişlerdir. Fakat belirli bir derişimden sonra tanelerin kalınlaştığını ve yüzeyin üniform olmayan, gözenekli ve zayıf adezyonlu bir hale gelerek bozulduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak, düşük konsantrasyonlarda molibdat tuzu ile yapılan ZnNiMo kaplamanın katot yüzeyinde üniform bir katman oluşturduğunu ve ZnNi kaplamaya kıyasla daha düşük indirgenme potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, alaşımdaki molibden miktarının kaplama banyosundaki molibdat tuzu ile kontrol edilebildiğini gözlemişlerdir.

Zor ve ark., (2015), yaptıkları çalışmada çinko kaplama koşullarını iyileştirerek malzemenin korozyon hızını düşürmek için fiziksel kaplama parametrelerini korozyon akımı yanıtına göre Box-Behnken metodu ile optimize etmişlerdir. Sonuçlarda, YYY metodu ile yapılan bu optimizasyon işleminin yüksek bir başarıyla sonuçlandığını, YYY tekniklerinin korozyon çalışmalarında kullanılabilir olacak oldukça kullanışlı teknikler olduğunu belirtmişlerdir.

Poroch-Seritan ve ark., (2015), yaptıkları çalışmada klorür-sülfat banyosundan bakır malzemelere FeNi alaşımı kaplama prosesinde kaplama ve banyo koşullarını

optimize etmek için yanıt yüzey metodundan faydalanmışlardır. Sonuçlarda, çoklu yanıt kullanarak yaptıkları optimizasyon işlemlerinin yüksek bir başarıyla sonuçlandığını belirtmişlerdir.

Popczyk ve ark., (2016), yaptıkları çalışmada S235 çelik malzeme üzerine 60 °C sıcaklıkta 80 mA/cm² akım yoğunluğunda nikel ve molibdat tuzları içeren banyodan elektrodepolama tekniğiyle NiMo alaşımı kaplamışlardır. Elde ettikleri kaplamaların kimyasal kompozisyonunu EDX ile incelemiş ve banyoda artan molibdat tuzu miktarının alaşımdaki molibden miktarını arttırdığını fakat nikel miktarını azalttığını gözlemişlerdir. Kaplamaların korozyon performansını %5 NaCl çözeltisi içinde incelemiş ve NiMo kaplamanın çıplak çelikten daha iyi bir korozyon performansı sergilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca, alaşımda artan molibden miktarının korozyon akımını düşürerek polarizasyon direncini yükselttiğini raporlamışlardır.

Özyılmaz ve ark., (2017a), yaptıkları çalışmada bakır malzeme yüzeyine 7 mA sabit akımda kronopotansiyometri tekniğiyle ZnNi alaşımı kaplamıştır. Bu alaşım kaplamanın korozyon performansını EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde incelediklerinde ZnNi kaplamanın bakır malzeme yüzeyinde önemli bir bariyer etki sağladığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu alaşım kaplama yüzeyine sodyum oksalat ortamından sentezledikleri polipirol filminin malzemenin korozyon direncini arttırdığını tespit etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2017b), bu tezin ön çalışmaları sırasında yaptıkları çalışmada farklı düşük derişimlerde molibdat tuzu içeren sitrat-sülfat banyolarından bakır yüzeyine kronopotansiyometrik teknikle 3 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımları kaplamıştır. Bu kaplamaların korozyon direncini %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle izlemiş, kaplamaların morfolojik yapılarını ise SEM mikrografları ile incelemişlerdir. Sonuçlarda, alaşım kaplı malzemelerin korozyon dirençlerinin 168 saatlik daldırmadan sonra çıplak bakır elektrottan daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca alaşımdaki molibdat tuzu arttıkça yüzey üzerindeki istiflenmenin daha sık olduğunu gözlemişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2017c), bu tezin ön çalışmaları sırasında yaptıkları çalışmada bakır elektrot yüzeyine sitrat-sülfat banyosundan ZnNi ve ZnNiMo alaşımını kronopotansiyometrik teknikle 30 mA/cm² akım yoğunluğunda sentezlemişlerdir. %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde bu elektrotların korozyon performansını EIS ve

anodik polarizasyon teknikleriyle incelemiş ve her iki elektrotunda korozyondan koruma performansının çıplak bakır elektroda göre daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca, alaşımdaki Mo katkısının yüzeyde etkili bir bariyer tabakasının oluşumuna katkı sağladığını raporlamışlardır.

Özyılmaz ve ark., (2017d), bu tezin ön çalışmaları sırasında yaptıkları çalışmada farklı düşük derişimlerde molibdat tuzu içeren sitrat-sülfat banyolarından bakır yüzeyine kronopotansiyometrik teknikle 3 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımı kaplamak ve bu alaşım kaplama yüzeyine farklı derişimlerde molibdat tuzu içeren sodyum molibdat + sodyum oksalat elektrolitinden farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle polianilin filmleri sentezlemek için istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanmışlardır. Çalışmada polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimi, monomer derişimi, film gelişimi aşamasındaki tarama hızı, alaşım kaplama banyosundaki molibdat tuzu derişimi ve alaşım kaplamanın akım yoğunluğu parametrelerini incelemişlerdir. Deney setlerini Faktöriyel Min-Run Screen tekniğiyle tasarlanmış; yanıt olarak deney setlerindeki parametrelere göre hazırlanan malzemelerin %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisinde 168 saat bekledikten sonraki EIS verilerinden elde edilen polarizasyon dirençlerini kullanmışlardır. Sonuç olarak, alaşım kaplama parametrelerinin PANi film sentezi üzerinde, PANi film sentez parametrelerinin ise korozyon direnci üzerinde etkili olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca, RSM tekniklerinin korozyon çalışmalarında kullanılabilecek etkili ve hızlı bir teknik olduğunu belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2018) bu tezin ön çalışmaları sırasında yaptıkları çalışmada farklı molibdat tuzu içeren alaşım banyolarından Cu malzeme yüzeyine sabit akım yoğunluğunda 5 µm kalınlığında Cu/ZnNiMo alaşımı kaplamıştır. Elde ettikleri alaşım malzeme yüzeylerine farklı derişimlerde molibdat tuzu içeren sodyum oksalat : sodyum molibdat ortamından poli(*o*-anisidin) filmleri sentezlemişlerdir. Elde ettikleri malzemelerin korozyon performanslarını %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisinde incelemiş ve sonuçları ön çalışmalarından elde ettikleri yanıt yüzey grafiğiyle kıyaslamışlardır. Elde ettikleri yanıt değerlerinin yanıt yüzey grafiğindeki değişimlerle uyumlu olduğunu ve yüzey özelliklerinin önceki çalışmalarında belirttikleri oranlarda iletken polimer sentezinde önemli olduğunu raporlamışlardır. Ayrıca, Cu/ZnNiMo malzeme yüzeyine sentezlenen PoA filmlerinin korozyondan koruyucu bir etki

gösterebileceğini belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda RSM tekniklerinin korozyon çalışmalarında güvenle kullanılabilir bir teknik olduğunu göstermişlerdir.

Profeti ve ark., (2018), yaptıkları çalışmada monomer derişimi ve anodik yük gibi elektrokimyasal sentez koşullarının poly(*o*-metoksianilin) ince filminin sülfürik asit ortamındaki elektrokimyasal sentez davranışını nasıl etkilediğini incelemiştir. Sonuçlarda, monomer derişimi ve döngü sayısının polimer filmlerinin gelişimini etkilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca çeşitli tekniklerle yaptıkları diğer incelemelerde sentez koşullarının polimer filmin morfolojisini etkilediğini raporlamışlardır.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Materyaller

3.1.1. Kullanılan Elektrotlar

Deneyisel çalışmalar sırasında aşağıdaki elektrotlar kullanılmıştır:

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

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

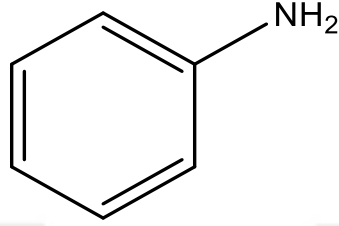
Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

Deneyisel çalışma sırasında çıplak Cu elektrot yüzeyine galvanostatik teknikle çinko nikel molibden alaşımı kaplamak için aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

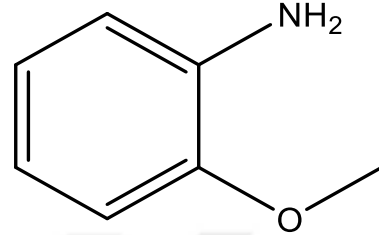
<u>Kimyasal Madde Adı</u>	<u>Formülü</u>	<u>Üretici Firma</u>
Çinko sülfat heptahidrat	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Merck
Nikel sülfat heksahidrat	NiSO ₄ .6H ₂ O	Merck
Tri-sodyum sitrat dihidrat	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	Merck
Amonyum sülfat	(NH ₄) ₂ SO ₄	Merck
Sodyum molibdat dihidrat	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich

Deneyisel çalışma sırasında alaşımla kaplanmış bakır elektrot (Cu/ZnNiMo) yüzeyine elektrokimyasal teknikle polianilin ve poli(*o*-anisidin) filmleri sentezlemek için aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

<u>Kimyasal Madde Adı</u>	<u>Formülü</u>	<u>Üretici Firma</u>
Anilin	$C_6H_5NH_2$	Merck
<i>o</i> -Anisidin	C_7H_9NO	Merck
Sodyum oksalat	$Na_2C_2O_4$	Merck
Sodyum molibdat dihidrat	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich



a



b

Şekil 3.1. Anilin (a) ve *o*-Anisidin (b) monomerlerinin kimyasal yapısı

Deneyisel çalışmadaki korozif ortam için aşağıdaki kimyasal kullanılmıştır:

<u>Kimyasal Madde Adı</u>	<u>Formülü</u>	<u>Üretici Firma</u>
Sodyum klorür	$NaCl$	Merck

Deneyisel çalışmada alaşım kaplamanın karakterizasyonu için aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır:

<u>Kimyasal Madde Adı</u>	<u>Formülü</u>	<u>Üretici Firma</u>
Sodyum sülfat	Na_2SO_4	Merck
EDTA disodyum tuzu dihidrat	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$	Merck

Deneyisel çalışmada alaşımın metalik kompozisyonunun belirlenmesi aşamasında aşağıdaki kimyasal kullanılmıştır:

<u>Kimyasal Madde Adı</u>	<u>Formülü</u>	<u>Üretici Firma</u>
Dumanlı hidroklorik asit	HCl	Merck

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda tüm elektrokimyasal sentez, kaplama ve ölçüm işlemleri için şebeke geriliminden Tunçmatik™ Newtech Pro II X9 marka kesintisiz güç kaynağı kullanılarak ayrılan aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Elektrokimyasal çalışma istasyonu	CH Instruments™	660B (S/N: A1420)

Deneyisel çalışma sırasında Cu elektrot yüzeyini parlatmak için aşağıdaki cihaz ve bileşenler kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Polisaj Cihazı	Metkon	Gripo 2
Zımpara kâğıdı	sia Abrasives	400 ve 1200 grid, AIO

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bi-distile suyun şebeke suyundan üretilmesi için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Bi-distile su cihazı	GFL	2004

Deneyisel çalışma sırasında kullanılan kimyasalların pH ölçümü aşağıdaki cihazla yapılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
El tipi pH metre	Thermo	Orion Star A Series

Deneyisel çalışma sırasında kullanılan kimyasalların ağırlık ölçümü için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Hassas dijital tartı	Radwag®	AS 220/C/2

Deneyisel çalışma sırasında sıvı kimyasalların hassas miktarda alınabilmesi için aşağıdaki ekipmanlar kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Hassas otomatik mikropipet	Eppendorf	100 – 1000 µl ve 20 – 100 µl

Deneyisel çalışma sırasında hazırlanan çözeltilerin karıştırılması için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Manyetik karıştırıcı	Velp	Are, AreD

Deneyisel çalışma sırasında Cu/ZnNiMo yüzeyine sentezlenen polimerlerin uygun sıcaklıkta kurutulması için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Etüv	Wiseven	WON-105

Deneyisel çalışma sırasında çalışma elektrotlarının makro yüzey fotoğraflarının alınması için aşağıdaki cihaz ve bileşenler kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Renkli fotoğraf makinası	Canon	EOS-5D (DS126091)
Uzatma tüpü	Kenko	36 mm, 20 mm, 12 mm DG
Lens	Canon	EF 100 mm Ultrasonic Macro
Flaş	Canon	SpeedLite 430EX

Deneyisel çalışma sırasında çalışma elektrotlarının yüzey elektron mikrograflarının ve EDX spektrumlarının alınması için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Yüksek çözünürlüklü alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	FEI	Quanta 650

Deneyisel çalışma sırasında alaşımın metalik kompozisyonunu belirlemek için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS)	Analytik Jena	ContrAA 700

Deneyisel çalışma sırasında polimer filmlerinin yapısal özelliklerini belirlemek için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
Fourier transform infrared ATR spektroskopisi (FTIR-ATR)	PerkinElmer®	L1600300 Spectrum Two, (S/N: 89555)

Deneyisel çalışma sırasında yüzeydeki filmlerin kristalografik yapı özelliklerini belirlemek için aşağıdaki cihaz kullanılmıştır:

<u>Cihazın/Bileşenin Tanımı</u>	<u>Markası</u>	<u>Modeli / Özellikleri</u>
X-Işını kırınım spektroskopisi (XRD)	Rigaku	SmartLab

Deneyisel çalışma sırasında yukarıdaki cihazlara ek olarak çeşitli markalarda cam pipet, mezür, piset, damlalık, baget, manyetik balık, manyetik balık yakalayıcı, balon joje, beher, puar ve spatül kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan Yazılımlar

Çalışmada Çizelge 3.1’de verilen yazılımlar kullanılmıştır:

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan yazılımlar

Yazılımın Adı	Versiyonu	Kullanım Amacı
Stat-Ease Design-Expert®	8.0.7.1 (S/N: 0021-6578)	Yanıt yüzey metodu deneylerinin tasarımı ve analizi
CH Instruments™ 660B Software	14.08	Elektrokimyasal çalışma istasyonundan gelen verilerin grafikselendirilmesi ve analizi
SAI Z-View® 2	3.4f (Lisanslı)	A.C. empedans verilerinin analizi ve eşdeğer devre şemalarının oluşturulması
PerkinElmer® Spectrum	10.03.07.0112	FTIR grafiklerinin oluşturulması ve analizi
Match! 3®	3.6.2.121 (Özellik kısıtsız demo)	XRD grafiklerinin okunması ve işlenmesi

Çalışmada kullanılan bütün yazılımlar Intel™ teknoloji ve güncel Microsoft™ Windows® işletim sistemli bilgisayarlarda herhangi bir emülatör kullanılmadan çalıştırılmıştır.

3.2. Çalışma Yöntemi

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

3.2.1. Kullanılan Elektrotların Hazırlanması

Silindirik bakır çalışma elektrotlarının etrafı çözeltiliye degecek dairesel yüzey ile elektriksel bağlantıyı sağlayacak uç kısmı dışında kalın bir polyster tabakası ile kaplanarak elektriksel açıdan yalıtılmıştır. Hazırlanan çalışma elektrotları kullanılmadan

hemen önce sırasıyla 400 ve 1200 gridlik zımpara kağıtlarıyla ıslak olarak zımparalanmış ve bi-distile suyla yıkanmıştır.

3.2.2. Alaşım Kaplamanın Yapılması

Alaşım kaplama banyosu için 0,19825 M ZnSO₄, 0,19825 M NiSO₄, 0,0035 M Na₂MoO₄, 0,20 M Na₃C₆H₅O₇, 0,10 M (NH₄)₂SO₄ tuzları bi-distile su içerisinde çözünmüştür. Hazırlanan banyonun pH değeri 5,51 olarak ölçülmüştür. Çalışma elektrotları bu çözelti içerisinde kronopotansiyometri (CP) tekniğiyle 30 mA/cm² akım yoğunluğunda yaklaşık 5 µm kalınlığında ZnNiMo alaşımı ile kaplanmıştır. Elde edilen elektrotlar banyodan kalan artıkların temizlenmesi amacıyla banyodan çıkarıldıktan sonra yüzeye zarar verilmeden bi-distile suyla yıkanmıştır.

3.2.3. Polimer Sentez Koşullarının Deney Tasarımı ve Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi

Polimer sentez parametreleri Box-Behnken tasarımı kullanılarak istatistiksel deney tasarımlarına dönüştürülmüştür. Bu tekniğin ikinci dereceden polinom eşitliği 3.1'de verilmiştir (Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006; Nikrooz ve ark., 2017). Bu eşitlikte Y yanıt değişkenini (bağımlı değişken); X_i, X_j tahmin edicileri (bağımsız değişkenler/faktörler); β_0 model sabitini; $\beta_i, \beta_j, \beta_{ij}$ değişken katsayıları (bilinmeyen parametreler); k faktör sayısını; ε_0 deneysel hatayı ifade etmektedir.

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

Tasarımda elektrolit çözeltideki molibdat tuzu derişimi, banyodaki monomer derişimi ve tarama hızı faktörleri 3 seviyeli olarak kullanılmıştır. Tasarım 5 orta noktalı (set tekrarlı) olacak şekilde 1 defa tekrarlanmıştır. Deney sayısı eşitlik 3.2 üzerinden hesaplanmıştır. İlgili eşitlikte N çalışılacak deney sayısı, k faktör sayısı, C_0 orta nokta (set tekrar) sayısıdır. Yapılan hesap sonucu her bir monomer için deney sayısı $N = 17$ olarak bulunmuştur (Ferreira ve ark., 2007).

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

Box-Behnken dengeli tamamlanmamış bloklar oluşturan ve çok az işlem gerektiren bir deney tasarım tekniğidir (Değirmencioglu ve Yazgi, 2006; Ferreira ve ark., 2007; Tekindal, 2009). Yani faktörlerden biri sabit (orta nokta) iken diğer faktörler kendi arasında kombinasyon oluşturacak şekilde değerler alır. Bu şekildeki bir deney tasarımı manuel yöntemlerle de oluşturulabilir fakat günümüz teknolojisinde deney tasarımları da bilgisayarlar tarafından deney tasarım ilkelerine bağlı kalınarak hızlı ve güvenilir bir şekilde bu amaca yönelik hazırlanmış yazılımlarla yapılabilmektedir. Bu çalışmada deney tasarımının yapılması ve sonuçların analiz edilebilmesi için literatürdeki çalışmalar tarafından da yaygın olarak kullanılan Design Expert yazılımından faydalanılmıştır. Deney setlerinin oluşturulabilmesi için yazılıma Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilen faktörler ve düzeyler girilmiştir.

Çizelge 3.2. Anilin monomeri için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri

Faktör	Birim	Kısaltma	Minimum (-1)	Orta (0)	Maksimum (+1)
Elektrolit çözeltideki molibdat tuzu derişimi	mM	A	2,5	6,25	10
Elektrolit çözeltideki monomer derişimi	mM	B	37,5	93,75	150
Tarama hızı	mV/s	C	20	60	100

Çizelge 3.3. *o*-Anisidin monomeri için yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri

Faktör	Birim	Kısaltma	Minimum (-1)	Orta (0)	Maksimum (+1)
Elektrolit çözeltideki molibdat tuzu derişimi	mM	A	2,5	6,25	10
Elektrolit çözeltideki monomer derişimi	mM	B	65	70	75
Tarama hızı	mV/s	C	20	60	100

Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te girilen parametrelere ve istenen tekniğe göre yazılım tarafından oluşturulan deney setleri verilmektedir. Setlerden görülebileceği gibi faktör düzeyleri bloklarda dengeli ve kombine bir dağılım göstermektedir.

Çizelge 3.4. Anilin monomeri için çalışılan deney setleri

Set Numarası	A Faktörü	B Faktörü	C Faktörü
1	2,5	93,75	20
2	10	150	60
3	6,25	93,75	60
4	6,25	150	100
5	6,25	37,5	20
6	6,25	93,75	60
7	10	93,75	100
8	10	37,5	60
9	6,25	93,75	60
10	6,25	93,75	60
11	2,5	93,75	100
12	6,25	93,75	60
13	6,25	37,5	100
14	2,5	150	60
15	2,5	37,5	60
16	10	93,75	20
17	6,25	150	20

Çizelge 3.5. *o*-Anisidin monomeri için çalışılan deney setleri

Set Numarası	A Faktörü	B Faktörü	C Faktörü
1	6,25	65	20
2	2,5	65	60
3	10	70	20
4	10	65	60
5	10	70	100
6	2,5	75	60
7	6,25	75	20
8	2,5	70	100
9	10	75	60
10	6,25	65	100
11	6,25	70	60
12	6,25	70	60
13	2,5	70	20
14	6,25	70	60
15	6,25	70	60
16	6,25	75	100
17	6,25	70	60

Elektrolit çözelti olarak sodyum oksalat (NaOX), sodyum molibdat (NaMOB) ve monomer bileşiklerinin bi-distile su içinde karıştırılmasıyla hazırlanan sulu çözeltiler kullanılmıştır. Her bir elektrolit çözelti için NaMOB ve monomer derişimleri Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te belirtilmiştir. Elektrolitteki NaOX+NaMOB derişimi toplamı 0,2 M'dir. Polimer filmlerinin hazırlanan elektrolitlerden elektrokimyasal sentezi için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. İlk olarak, alaşım kaplı elektroda -1,1 – 1,6 V aralığında 10 mV/s tarama hızında 1 segmentlik anodik pasivasyon uygulanmıştır. Ardından elektrot çözeltiden çıkarılmadan 800 saniye boyunca 0,00 – 1,6 V aralığında polimer film gelişimleri yapılmıştır. Bu aşamada her bir set için Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te belirtilen tarama hızları kullanılmıştır. Polimer film kaplı elektrotlar banyodan kalan artıkların temizlenmesi amacıyla banyodan çıkarıldıktan sonra yüzeye zarar verilmeden bi-distile suyla yıkanmıştır.

Polimer sentez parametrelerinin yanıtı göre optimizasyon işlemi bölüm 3.2.6'de anlatılmıştır.

3.2.4. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu

Karakterizasyon çalışmaları için 0,50 M Na₂SO₄ ve 0,05 M EDTA tuzlarının bi-distile su içerisinde çözünmesiyle elde edilen elektrolit çözelti kullanılmıştır. Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı elektrotlar, sadece alaşım kaplı elektrot ve çıplak bakır elektrot bu çözelti içerisinde doğrusal taramalı voltametri tekniğiyle -1,1 – 1,8 V aralığında 5 mV/s tarama hızında taranarak I-E voltammogramları oluşturulmuştur.

3.2.5. Korozi Ortam Çalışmaları

Tüm korozi ortam çalışmaları %3,5 NaCl sulu çözeltisinin içinde yapılmıştır. Elektrotlar korozi çözeltiye dikey olarak daldırılmıştır. Korozi ortamdaki tüm çalışmalar iki paralel olacak şekilde yürütülmüştür.

3.2.5.1. Açık Devre Potansiyeli – Zaman (OCPT) Ölçümleri

Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı elektrotların, sadece alaşım kaplı elektrodun ve çıplak bakır elektrodun korozif ortama konulduktan hemen sonraki açık devre potansiyeli (E_{OCP}) değerleri 30 dakika boyunca 0,1 s aralıklarla kaydedilmiştir. Bu veriler ve elektrotların korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerindeki E_{OCP} değerleri grafikleştirilmiş ve (E_{OCP})-t voltammogramları oluşturulmuştur.

3.2.5.2. A.C. Empedans (EIS) Ölçümleri

Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı elektrotların, sadece alaşım kaplı elektrodun ve çıplak bakır elektrodun korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. daldırma saatlerindeki korozyon performansları A.C. empedans tekniğiyle $10^5 - 2,55 \times 10^{-3}$ Hz aralığında 7 mV genlikte E_{OCP} değerinde başlangıç voltajı ile incelenmiştir. Elde edilen veriler Z-View2 yazılımında işlenerek arayüzeyleri temsil eden eşdeğer devre modelleri çizilmiştir.

3.2.5.3. Anodik Polarizasyon Ölçümleri

Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı elektrotlar, sadece alaşım kaplı elektrot ve çıplak bakır elektrot korozif ortamdaki 168. daldırma saatinde $E_{OCP} - 1,8$ V potansiyel aralığında 4 mV/s tarama hızında TAFEL tekniğiyle taranarak anodik polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen veriler analizörün kendi yazılımında işlenerek anodik TAFEL eğimi (β_a) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri tespit edilmiştir.

3.2.5.4. Matematiksel Hesaplamalar

Bu bölümde anlatılan tekniklerle elde edilen korozyon performansı sayısal verileri bu altbölümde verilen eşitliklerle işlenmiştir.

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

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

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

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

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

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

Eşitlik 3.6, korozyon hızı hesaplamalarında kullanılmak üzere, impedans verilerinden elde edilen R_p değerlerinden I_{kor} değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır. İlgili eşitlik literatürde Stern-Garry denklemi olarak bilinmektedir. Bu eşitlikte B sabittir ve çıplak elektrot için değeri 0,026 V, kaplı elektrot için değeri 0,052 V olarak kabul edilmektedir (Üneri, 1970, 2011; Astm, 2004; Erbil, 2012).

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

Eşitlik 3.7, ASTM G102 standardına göre ilgili malzemenin korozyon hızını (CR) hesaplamak için kullanılmıştır. Bu eşitlikte K sabittir ve sonucun $\mu\text{m/yıl}$ olarak hesaplanabilmesi için değeri “3,27 $\mu\text{m g}/\mu\text{A cm yıl}$ ” olarak kabul edilmiştir. EW ilgili malzemenin eküvalent ağırlığı olup bu hesaplamalarda birimsiz olarak kabul edilmektedir. I_{kor} ilgili malzemenin μA cinsinden eşitlik 3.6 ile hesaplanan korozyon akımını; ρ , g/cm^3 cinsinden yoğunluğu; A ise cm^2 cinsinden yüzey alanını belirtmektedir (Astm, 2004; Patil ve ark., 2004b; Üneri, 2011).

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

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

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

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

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

3.2.6. Polimer Sentez Koşullarının Yanıt Yüzey ile Optimizasyonu

Bölüm 3.2.3'te anlatıldığı şekilde yazılım tarafından tasarlanan deney setleri bu setler için bölüm 3.2.5.2'de anlatılan yöntemle elde edilen eşdeğer devrelerden bulunan polarizasyon dirençleri ile Design-Expert yazılımında $y = f(x)$ fonksiyonuna göre farklı modellerle analiz edilmiş, program tarafından önerilen en uygun modelle polimerin sentez koşulları korozyon direncine göre optimize edilmiştir. Bu işlem için yanıtlar, doğrusal, iki faktör etkileşimli (2FI) ve kuadratik modellerle analiz edilmiş ve model uygunsuzluğu p-değeri 0,05'ten büyük, düzeltilmiş (R^2_{adj}) ve tahmini (Pred- R^2) belirtme katsayıları arasındaki fark 0,2'den fazla olmayan ve program tarafından önerilen model seçilmiştir. Seçilen modele göre yazılım tarafından ANOVA analizi gerçekleştirilmiş ve yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Ayrıca, deney setleri için gerçek değer – tahmini değer grafikleri elde edilmiştir.

En yüksek korozyon direncini verebilecek optimize parametreler yanıt yüzey grafikleri incelenerek belirlenmiştir. Elde edilen optimal parametreler ile bölüm 3.2.3'te anlatılan alaşım kaplı elektrot yüzeyine elektrokimyasal yolla polimer sentezi işlemleri tekrarlanmıştır. Elde edilen optimal sentez parametrelerinde yüzeyine polimer film sentezlenmiş alaşım kaplı elektrotlar için bölüm 3.2.4'te anlatılan karakterizasyon ve

bölüm 3.2.5’da anlatılan korozif ortam çalışmaları tekrarlanmıştır. Bu elektrotlarla ilgili yapılan diğer çalışmalar takip eden ilgili bölümlerde belirtilmektedir.

3.2.7. Mikroskobik Yüzey İncelemeleri

3.2.7.1. Makro İncelemeler

Her bir deney setindeki ve optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı elektrotların, sadece alaşım kaplı elektrodun ve çıplak bakır elektrodun makro yüzey fotoğrafları bölüm 3.1.3’te belirtilen fotoğraf ekipmanları ile alınmıştır. Fotoğraflar karşılaştırılarak alaşım kaplamanın ve polimer filmlerinin elektrot yüzeyini kapatıp kapatmadığı incelenmiştir.

3.2.7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu ve EDX İncelemeleri

Optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı elektrotların, sadece alaşım kaplı elektrodun ve çıplak bakır elektrodun yüzey görüntüleri bölüm 3.1.3’te belirtilen yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile 20 kV hızlandırma voltajı kullanılarak elde edilmiştir. Aynı malzemelerin 10010 kat büyütmede görünen alanındaki elementlerin enerji bazlı kimyasal dağılımı mikroskopa takılı EDX spektrometresi ile incelenmiştir.

3.2.8. Spektroskopik İncelemeler

3.2.8.1. Alaşımın Metalik Kompozisyonunun Belirlenmesi

Alaşımın metalik kompozisyonunun belirlenebilmesi için alaşım kaplı elektrot 0,1 M HCl sulu çözeltisi içerisinde 5 dk. süreyle bekletilmiş ve alaşımın asit içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen çözelti bölüm 3.1.3’te belirtilen atomik absorpsiyon spektrometresi ile Mustafa Kemal Üniversitesi Teknoloji ve AR-GE Uygulama ve Araştırma Merkezi’nin (MARGEM) araştırma laboratuvarında Zn, Ni ve Mo içeriği açısından ksenon-ark lambanın uygun dalga boylarında (Zn için 213 nm, Ni için 232 nm,

Mo için 313 nm) alevli atomlaştırıcı (Zn ve Ni için asetilen + hava karışımı, Mo için asetilen + nitröz oksit karışımıyla yanan) kullanılarak analiz edilmiştir. Okumalar her bir element için üçer defa tekrarlanmıştır ve bu okumaların ortalaması alınmıştır. Her bir element için elde edilen ortalamalar üç elementin ortalamalarının toplamına bölünerek elementlerin alaşım içerisindeki dağılımı yüzdesel olarak tespit edilmiştir.

3.2.8.2. Polimer Filmlerinin FTIR-ATR Spektroskopisi

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

3.2.8.3. XRD Spektroskopisi

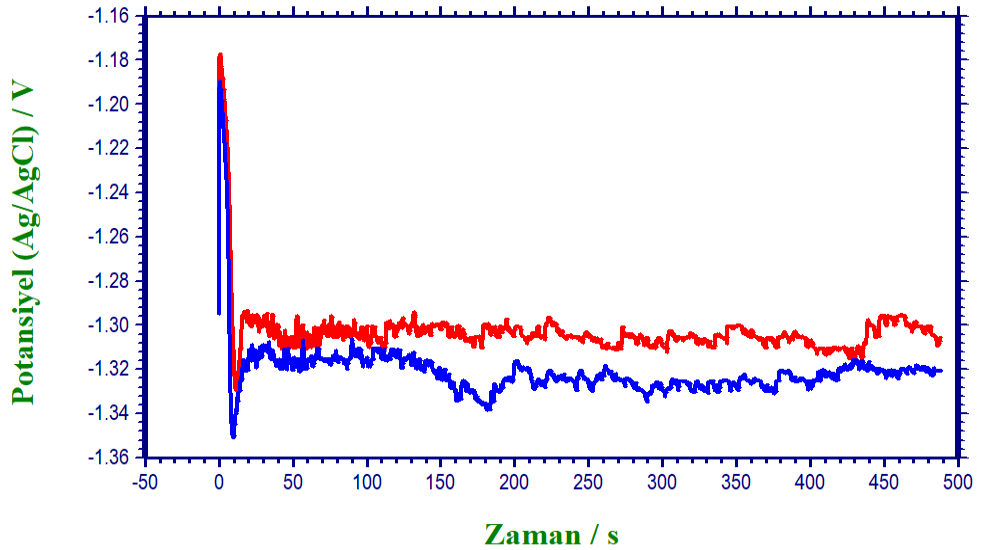
Optimal sentez koşullarındaki parametrelerle polimer film kaplanan alaşım kaplı elektrotların, sadece alaşım kaplı elektrodun ve çıplak bakır elektrodun kristalografik yapılarının belirlenmesi amacıyla XRD çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Cu ve yüzeyindeki ZnNiMo alaşım kaplama 5 – 120 derece; Cu/ZnNiMo yüzeyine sentezlenen polimer tabakaları 5 – 90 derece açı aralığında taranmıştır. Tarama hızı olarak 3 derece/dakika, grazing açısı olarak 0,5 derece kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Alaşım Kaplama

4.1.1. Kronopotansiyometri Bulguları

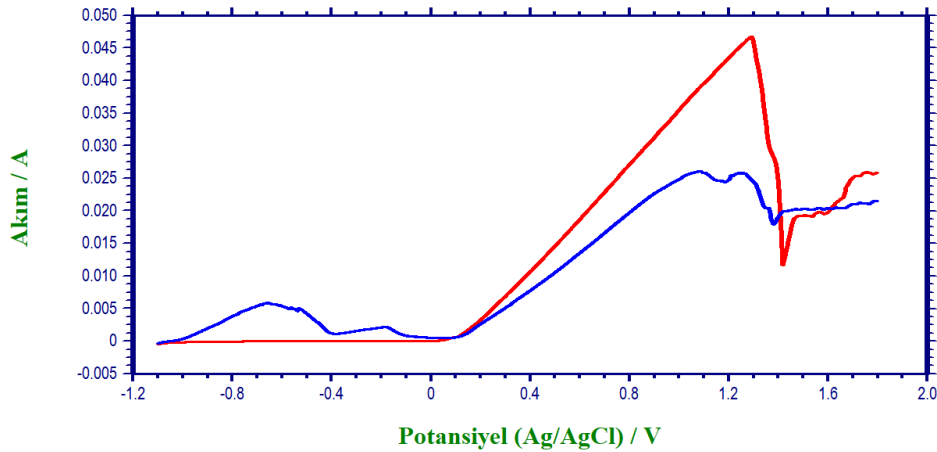
Şekil 4.1 bakır (Cu) yüzeyine sitrat-sülfat banyosundan 30 mA/cm^2 akım yoğunluğunda kaplanan ZnNiMo alaşımı (Cu/ZnNiMo) için 488 saniyelik kronopotansiyometri voltammogramlarını göstermektedir. Kaplama kalınlığı teoride $5 \text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Voltammogramlar incelendiğinde bakır yüzeyinin kısa bir süre içerisinde hızla polarize olduğu görülmüştür. Daha sonraki sürelerde potansiyel fark değişiminin azalması yüzeyin bir tabaka ile kapandığını göstermektedir. Ayrıca, bu potansiyel fark değişiminin düşüklüğü yüzeydeki tabakanın stabil ve homojen bir şekilde geliştiğini göstermektedir. Artan sürede potansiyel değerlerinin katodik potansiyellere olan eğiliminin literatüre göre molibden birikiminden kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Winiarski ve ark., 2015).



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

4.1.2. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu

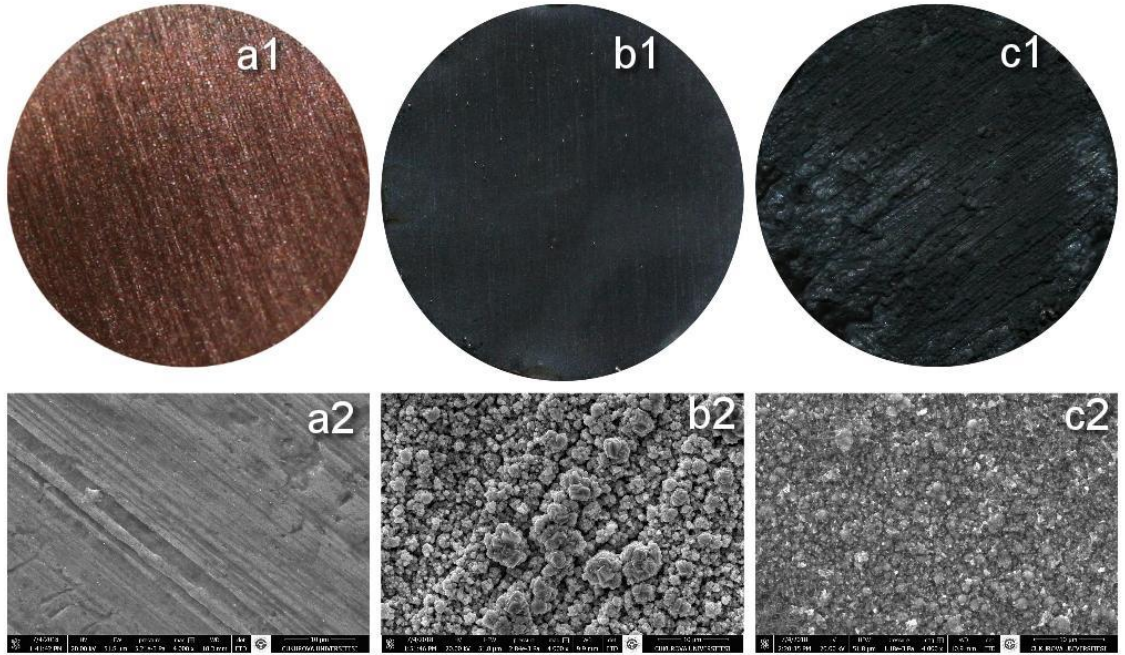
Şekil 4.2 Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların karakterizasyon çözeltileri içerisindeki LSV voltammogramlarını göstermektedir. Eğriler incelendiğinde katodik potansiyel bölgesinde alaşım kaplı elektrot için, çıplak bakırdan farklı piklerin olduğu görülmektedir. Bu pikler yüzeyde bakırdan farklı bir tabakanın EDTA ile kompleks oluşturabildiğini göstermektedir. Bu nedenle bu piklerin alaşımın ana bileşenleri olan çinko, nikel ve molibdene ait olduğu düşünülmektedir. -0,65 V, -0,52 V ve -0,18 V potansiyellerinde  farklı pik görülmesi bu düşünceyi desteklemektedir (zyılmaz ve ark., 2013; Akdağ ve zyılmaz, 2017). Anodik potansiyel bölgesine bakıldığında 1,0 – 1,2 V aralığında akım artışının bakırın znmesine, akım dşşnn ise bakırın EDTA ile kompleks oluşturmasına karşılığ gelen piklerin olduğu görülmektedir. Bu piklerin akım değerleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun eğrisindeki pikin akım değerinin, ıplak Cu elektrodun eğrisindeki pikin akım değerinden düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla alaşım kaplamanın yüzeyde pasif bir tabaka oluşturarak gözeneklerinde znen bakırın zeltiye geçmesini yavaşlattığı söylenebilir. Literatürde molibden ve molibdat üzerine yapılan çalışmalar bu durumu destekler niteliktedir (Mutlu ve ark., 2014). Metalik karakterizasyon sonucu elde edilen bulgular bakır yüzeyinin farklı bir metalik/alaşım tabaka ile kaplandığını açıkça göstermektedir.



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

4.1.3. Elektrotların Mikroskobik ve Spektroskopik Karakterizasyonu

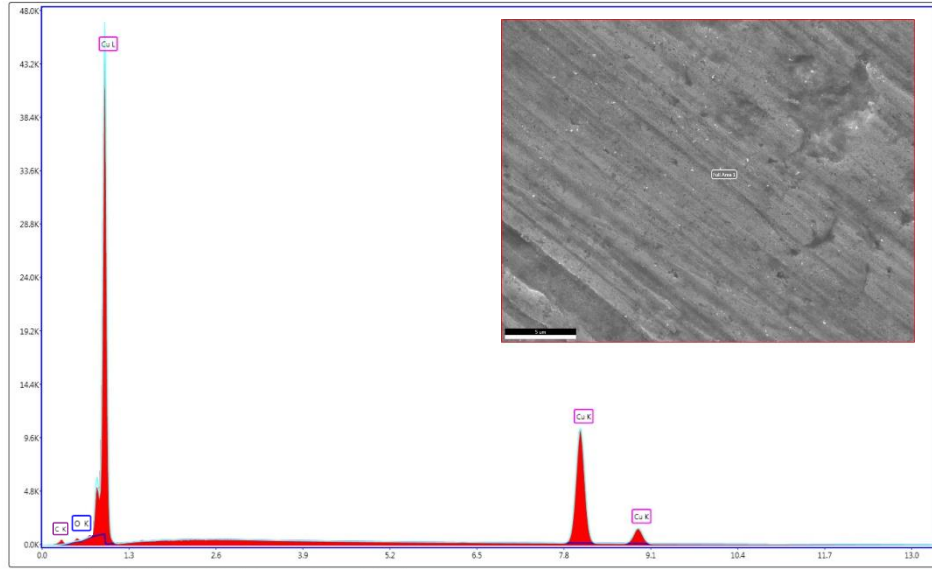
Şekil 4.3 sırasıyla, çıplak Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların makro fotoğraflarını ve FESEM görüntülerini göstermektedir. Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo için her iki türdeki görüntülerde de açıkça görülebildiği gibi alaşım kaplama, Cu elektrot yüzeyini çatlaksız bir şekilde kapatabilmiştir. Çıplak Cu elektrot yüzeyinde görülen zımpara çizgilerinin alaşım kaplı elektrotlarda görünmemesi bu bulguyu doğrular niteliktedir. Cu/ZnNi elektrodun FESEM görüntüsü incelendiğinde birikmenin yaprak benzeri düzensiz ve mikron boyutunda kristallerden oluştuğu görülmektedir. Cu/ZnNiMo elektrodun FESEM görüntüsüne bakıldığında ise molibdat katkısının yüzeyde büyük değişikliklere neden olduğu ve alaşımın elektrot yüzeyinde globüler yapıda homojen kristaller şeklinde biriktiği görülmektedir. Görüntüler literatür verileri ile uyumludur ve ZnNiMo kaplamanın Cu elektrot yüzeyine homojen bir şekilde kaplanabildiğini göstermektedir. (Szczygieł ve ark., 2010; Winiarski ve ark., 2015).



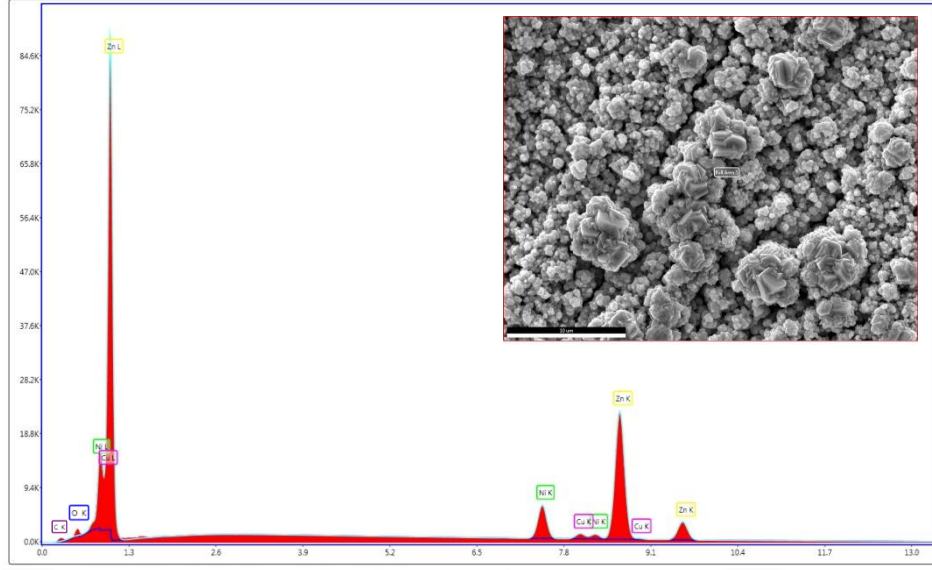
Şekil 4.3. Cu (a), Cu/ZnNi (b) ve Cu/ZnNiMo (c) elektrotların makro fotoğrafları (1) ve FESEM görüntüleri (2)

Cu/ZnNi elektrotun metalik kompozisyonu AAS tekniği ile incelendiğinde alaşımın %78,70 oranında Zn, %21,30 oranında Ni metallereinden oluştuğu tespit edilmiştir. Cu/ZnNiMo elektrotta ise bu oranların %85,55 Zn, %10,34 Ni, %4,11 Mo şeklinde olduğu belirlenmiştir.

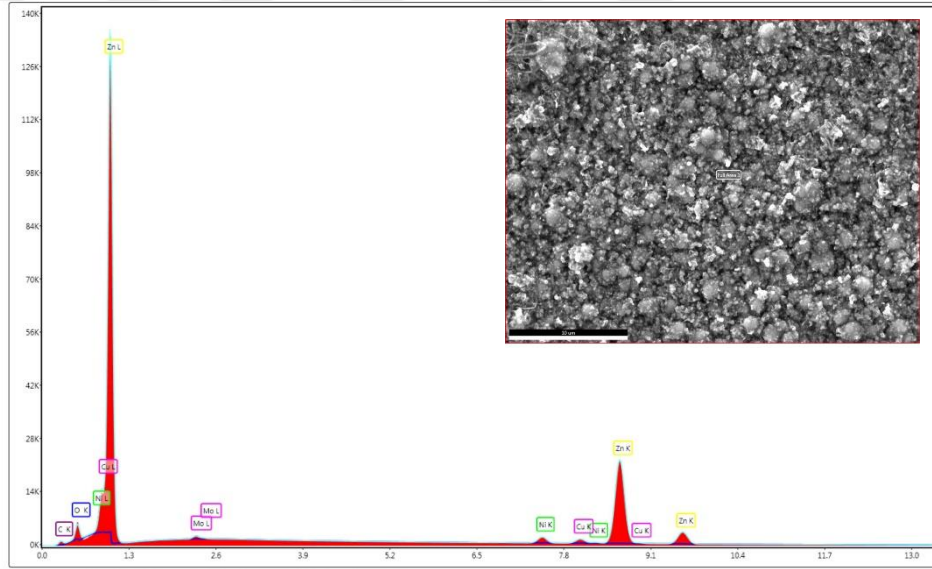
şekil 4.4, şekil 4.5 ve şekil 4.6 sırasıyla Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların EDX spektrumlarını gstermektedir. Alaşım kaplı elektrotların spektrumları incelendiğinde Cu piklerinin değerlerinin azaldığı, Zn piklerinin değerlerinin ise arttığı gdrmlmektedir. Gdrren alandaki Cu piklerinin yzeydeki ağırlıkça elementel dağılıma sayısal oranı Cu/ZnNi elektrotta %2,54; Cu/ZnNiMo elektrotta ise %2,89'dur. Bu bulgular Cu yzeyinin az gzenekli çinko bazlı alaşım kaplama ile kapandığını doğrulamaktadır. Alaşım bileşenleri için EDX spektrumlarından kantitatif analizler yapıldığında Cu/ZnNi elektrot yzeyindeki alaşımın ağırlıkça %87,77 oranında Zn, %9,69 oranında Ni, Cu/ZnNiMo elektrot yzeyindeki alaşımın ise ağırlıkça %85,31 oranında Zn, %2,28 oranında Ni, %0,85 oranında Mo elementlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Hem AAS hem de kantitatif EDX analizleri incelendiğinde alaşımdaki molibden varlığının nikel oranını dđřdrdđđđ gdrmlmüştür. Bu bulgu literatürle uyumludur (Szczygiel ve Laszczynska, 2014; Winiarski ve ark., 2015).



şekil 4.4. Cu elektrotun gdrnür tdm alan EDX spektrumu



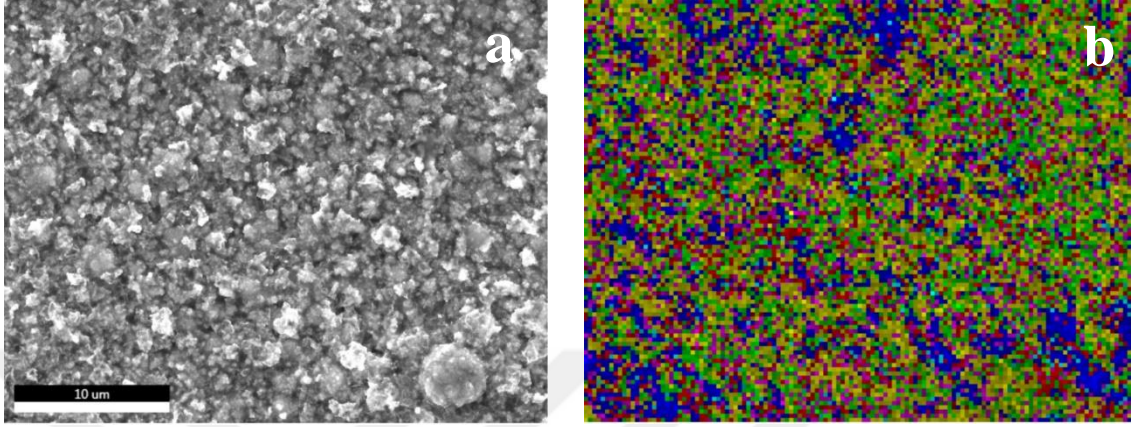
Şekil 4.5. Cu/ZnNi elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu



Şekil 4.6. Cu/ZnNiMo elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu

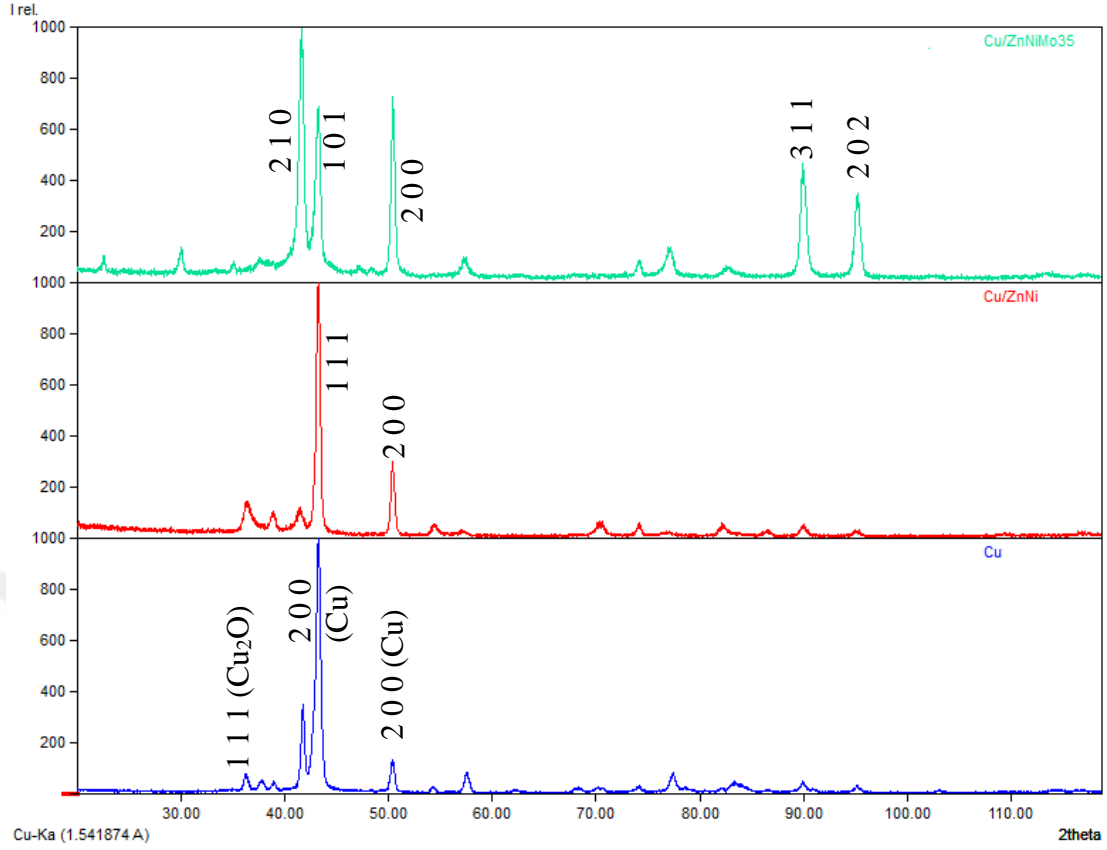
Şekil 4.7 Cu/ZnNiMo elektrot yüzeyinin alaşım ve ortam bileşenleri açısından elementel haritasını göstermektedir. Harita incelendiğinde alaşım bileşenlerinin yüzeyde oranlarına göre homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Haritaya ortamdaki diğer bileşenler (oksitler gibi) açısından bakıldığında yüzeyde Cu elementinin belli olduğu gözeneklere yakın bölgelerde oksit filmlerinin daha yoğun olduğu görülmüştür. Bu noktalar daha detaylı incelendiğinde oksit filmlerinin molibden kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum molibdenin alternatif bir yüzey pasifleştirici olarak

kullanılabileceğini göstermekte ve bu tezin temel amaçlarından biriyle uyumaktadır. Fakat molibdenin yoğun olduğu noktalarda gözeneklerin oluşması molibdenin alaşım kafes yapısının entropisini arttırabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Cu/ZnNiMo elektrodun görünür tüm alanının (a) Cu (■), Zn (■), Ni (■), Mo (■), O (■) ve C (■) elementleri açısından analitik EDX haritası (b)

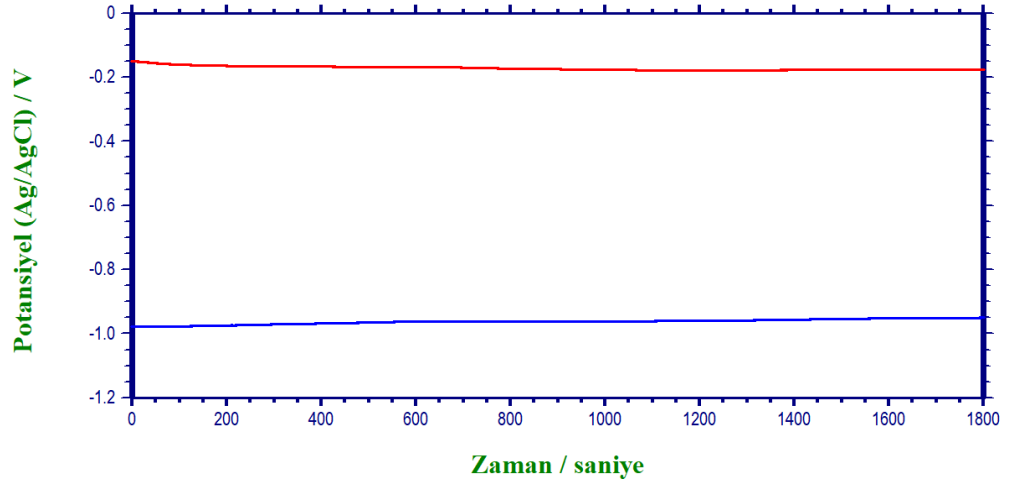
Şekil 4.8 Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların XRD spektrumlarını göstermektedir. Veriler incelendiğinde ZnNi alaşımına ilave edilen molibden katkısının kristal yapıdaki elementel dağılımı değiştirdiği açıkça görülmektedir. Cu/ZnNi elektrot için görünmeyen 2 0 2 ve 1 0 1 kodlu Zn pikleri Cu/ZnNiMo elektrotta belirgin olarak seçilebilmektedir. Ayrıca alaşımdaki nikel oranının düştüğü de 2 0 0 pikleri arasındaki farktan açıkça görülebilmektedir. İlgili pik Cu/ZnNi için veritabanında $(\text{Cu}_{15}\text{Ni}_2\text{Zn}_3)_{0.2}$ bileşiğine (DB No: 01-077-7714) karşılık gelirken Cu/ZnNiMo için $\text{Cu}_{3.8}\text{Ni}$ (DB No: 00-009-0205) bileşiğine karşılık gelmektedir. 2 0 0 piki Cu/ZnNiMo için 3 1 1 pikinde görüldüğü gibi farklı yapılara sahiptir ve bu durum Zn piklerinin ayrılmasıyla belirginleşmiştir. Cu/ZnNi için 1 1 1 pikine karşılık gelen ve $(\text{Cu}_{15}\text{Ni}_2\text{Zn}_3)_{0.2}$ bileşiğini karşılayan pik yerine Cu/ZnNiMo elektrotta 2 1 0 ve 1 0 1 pikleri görülmüştür. Bu pikler veritabanında sırasıyla MoO_2 (DB No: 00-002-0422) ve Zn (DB No: 00-001-1244) ile eşleşmiştir. Bu durum diğer kantitatif analiz sonuçlarıyla uyumludur ve alaşım kafes yapısında molibden bulunduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.8. Cu, Cu/ZnNi ve Cu/ZnNiMo elektrotların XRD spektrumları

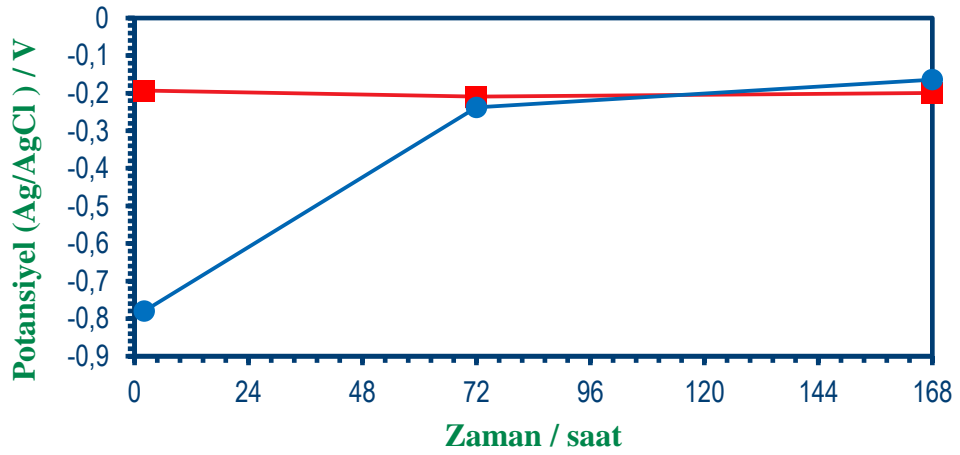
4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi

Şekil 4.9 çıplak Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotlarda korozif ortama daldırıldıktan sonraki ilk 30 dakikalık sürede gerçekleşen açık devre potansiyeli (E_{OCP}) değişimini göstermektedir. Eğriler incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun E_{OCP} değerlerinin alaşımdaki yüksek çinko içeriğinden dolayı Cu elektrottan daha katodik potansiyelerde olduğu görülmektedir. Eğrilerin seyrine bakıldığında süreç içerisinde Cu elektrodun E_{OCP} değerleri katodik potansiyellere kayarken, Cu/ZnNiMo elektrodun E_{OCP} değerlerinin anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum bakır yüzeyinin korozif ortamdaki ilk sürelerde aktif olduğunu yani yüzeyde oluşan tabakaların bakırın korozyona uğramasını engelleyemediğini göstermektedir. Alaşım kaplama ise korozif ortamda hızlı bir şekilde yüzey pasifliğini sağlamıştır. Bu durum başlangıçta alaşım kaplama yüzeyinde oluşan oksit ve diğer filmlerin, bakırın oksit filmlerinden daha etkili ve kaliteli olduğunu göstermektedir.



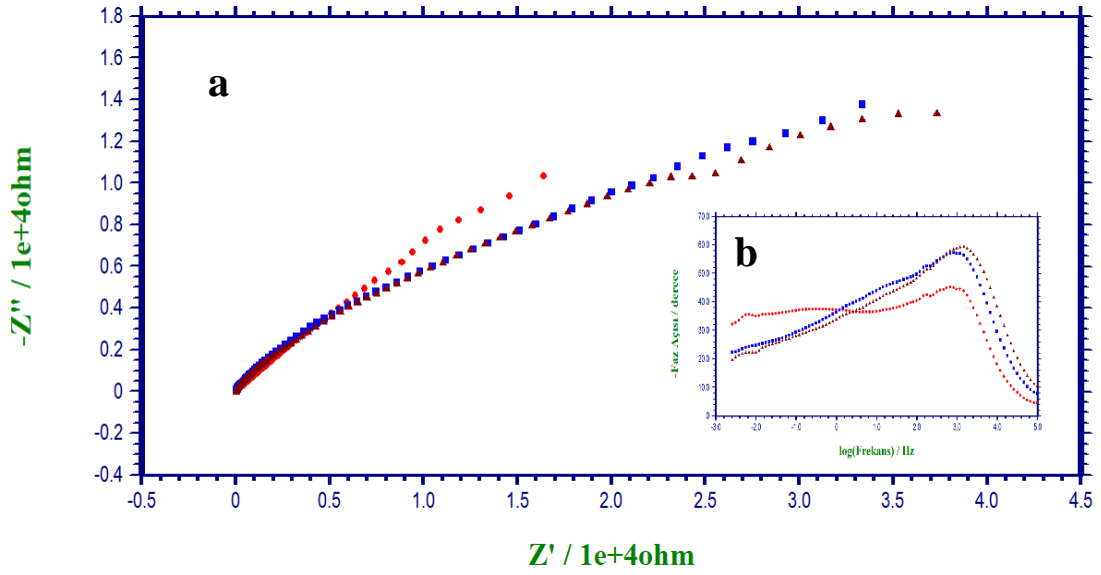
Şekil 4.9. Cu (—) ve Cu/ZnNiMo (—) elektrotların %3,5'lik NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri

Şekil 4.10 çıplak Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların korozif ortama daldırıldıktan sonraki 2., 72. ve 168. saatlerinde ölçülen E_{OCP} değerlerinin oluşturduğu grafiği göstermektedir. Eğrilerin seyri incelendiğinde Cu elektrodun E_{OCP} değerlerinin zamanla katodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum yüzeydeki tabakaların uzun vadede etkin bir koruma sağlayamadığını göstermektedir. Potansiyel değerleri arasında az bir farkın olması ise yüzeyin stabil olduğunu göstermektedir. Cu/ZnNiMo elektrodun E_{OCP} değerlerine bakıldığında ise değerlerin zamanla anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum uzun vadede alaşım kaplamanın bakırı korozyondan koruyabildiğini göstermektedir. Eğrinin seyrine bakıldığında 72. ile 168. saatlerdeki E_{OCP} değerleri farkının 2. ve 72. saatler arasındaki farktan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum yüzeyin pasifleşerek stabil bir hal aldığını göstermektedir. Eğrinin eğimine bakıldığında ise alaşımın oluşturduğu koruma etkisinin 168. saat sonunda da devam ettiği görülmektedir. Uzun süreçte elde edilen veriler ilk 30 dakikalık ölçümlerden elde edilen E_{OCP} verilerini destekler niteliktedir.



Şekil 4.10. Cu (—■) ve Cu/ZnNiMo (—●) elektrotların %3,5'lik NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri

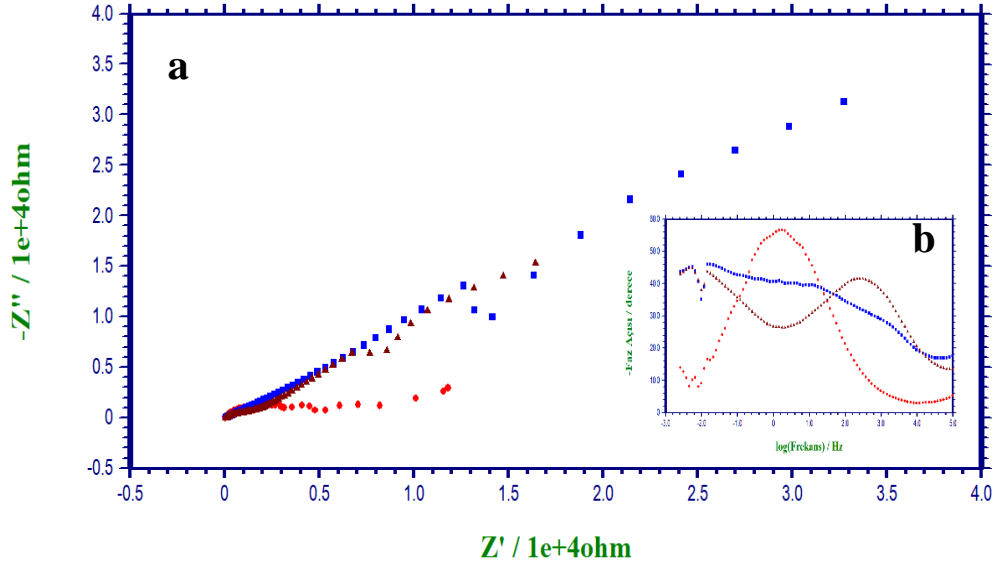
Şekil 4.11 Cu elektrotun korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Grafiklerde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine doğru uzanan tek lup yük transfer (R_{ct}), oksit tabaka (R_o) ve difüz tabaka (R_d) dirençlerinin toplamını veren polarizasyon direncini (R_p) temsil etmektedir. Nyquist kompleks eğrilerinde basık yarım daireye benzer lupların çapı polarizasyon direncinin büyüklüğünü göstermektedir. Bu direncin büyüklüğü ise yüzeyin korozyona karşı gösterdiği performans ile doğru orantılıdır. Nyquist kompleks eğrileri ve faz açısı-logf grafikleri daha detaylı incelendiğinde metal-çözelti ara yüzeyindeki tabakanın gözeneklerinde biriken korozyon ürünlerinin ortaya koyduğu direncin etkisi ile R_p 'nin zamanla geliştiği ve değerinin 72 saat sonra arttığı görülmektedir. Bu durum çözüldü metal yüzeyine geçmeye çalışan korozif iyonların yüzeyde etkili bir engelle karşılaştığını göstermektedir. Fakat bakırın anodik çözünmesinden dolayı gözeneklerde biriken iyonların difüzyonu ile oluşan R_d direncinin ve çözünen iyonların ortamdaki oksijen ile oluşturduğu çözünmez oksit tabakaların ortadan kalkması ile R_o dirençlerinin 168. saat içerisinde azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun bakırın çözünmesinden dolayı oksit tabakaların altında biriken korozyon ürünlerinin oksit tabakadaki gözenekleri büyüterek metal – çözelti arayüzüne geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Metal-çözelti arayüzeyinde biriken bu ürünler gözenekli bir tabaka oluşturarak Cu malzemeyi korozyondan korumada kısmi bir başarı sağlamaktadır (Walter, 1986).



Şekil 4.11. Cu elektrotun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-log f (b) verileri

Şekil 4.12 Cu/ZnNiMo elektrotun korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerinde alınan EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde başlangıçta R_p 'yi temsil eden tek bir lup olduğu görülmektedir. Zamanla bu luplar ayrılmış ve yüksek frekans bölgesinde R_{ct} , düşük frekans bölgesinde R_d , R_o ve alaşım kaplama (R_{ala}) dirençlerini temsil eden luplar belirginleşmiştir. Bu durum başlangıçta yüzeyin aktif olduğunu ve pasifleşmeye çalıştığını, 72. saatten sonra yüzeyin koruma etkinliği kazandığını göstermektedir. Nyquist grafiklerine bakıldığında zamanla artan bir R_p direncinin olması bu düşüncüyü desteklemektedir. Faz açısı-log f grafikleri incelendiğinde 168 saatlik daldırma sürecince R_{ct} 'nin geliştiği görülmektedir. Bu durum metal-çözelti arayüzeyinde koruyucu bir tabakanın varlığını doğrulamakta, bu tabakanın koruma etkinliğinin zaman içerisinde arttığını göstermektedir. Düşük frekans bölgesindeki dirençleri temsil eden eğriler incelendiğinde 72. ve 168. saatlerde diğer dirençlere ek olarak korozyon ürünlerinin arayüzeylerindeki gözeneklerde birikmesi nedeniyle oluşan ve Warburg direnci olarak bilinen doğrusal bir kısım görülmektedir. Bu direnç yüzeydeki kaplamanın etkili bir koruma performansı sergilediğini belirtmekte olup, korozyon olayının difüzyon denetimli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Yani korozif ortamda metal – çözelti arayüzeyindeki iyon difüzyonununun 72. saat itibari ile denetimli olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. Sonuç olarak, alaşımın etkili bir koruma tabakası

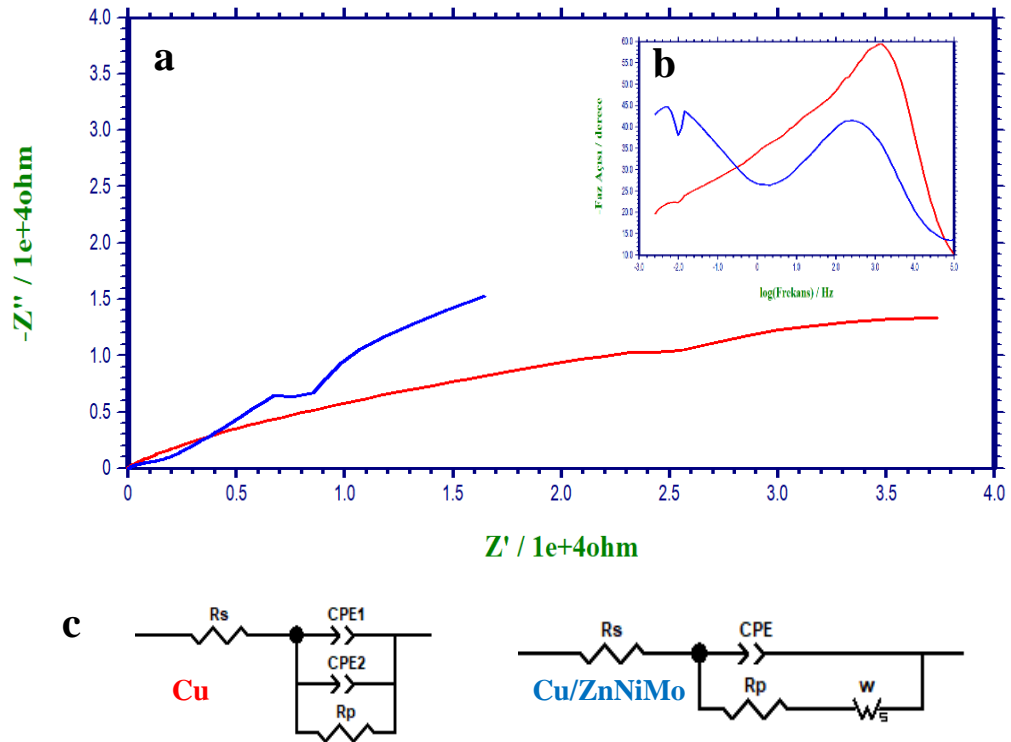
oluşturduğu ve bu koruma tabakanın yüzeyinde özellikle oluşan oksit tabakaların etkisi ile korozyon iyonlarının iyon transferini zorlaştırdığı Cu elektrodu korozyondan koruduğu EIS verilerinden görülmektedir (Walter, 1986).



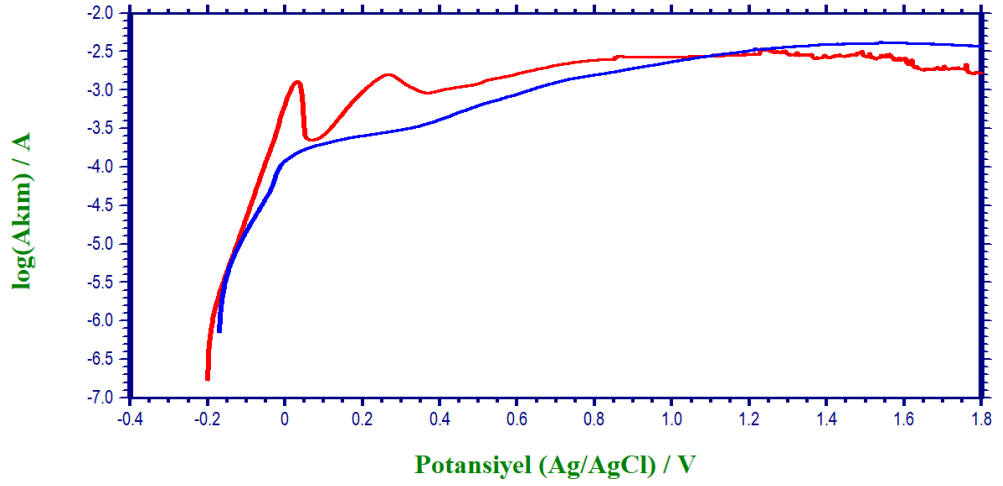
Şekil 4.12. Cu/ZnNiMo elektrodun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri

Şekil 4.13 Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların korozyon ortamdaki 168. saatlerinde alınan EIS verilerinin grafiklerini ve bu verileri temsil eden eşdeğer devreleri (Walter, 1986) göstermektedir. Arayüzeyleri temsil eden eşdeğer devreler incelendiğinde elektrotların birbirinden farklı arayüzeyler oluşturduğu yani farklı davranışlar sergilediği görülmektedir. Bakır-çözelti arayüzeyinde iki farklı kapasitans tabakası oluşurken, alaşım-çözelti arayüzeyinde korozyon olayı difüzyon denetimli bir şekilde ilerlemektedir. Eşdeğer devrelerden elde edilen R_p verileri incelendiğinde Cu için R_p değerinin 74,439 k Ω ; Cu/ZnNiMo için R_p değerinin 50,425 k Ω , warburg katsayısının (σ) 0,51 $\Omega \times s^{-1/2}$ olduğu görülmüştür. Şekil 4.14 Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların korozyon ortamda 168 saat sonra alınan anodik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Eğriler incelendiğinde Cu elektrotun korozyon potansiyeli (E_{kor}) -200 mV, Cu/ZnNiMo elektrotun E_{kor} değeri -169 mV olarak bulunmuştur. Korozyon akım değerleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun korozyon akımının Cu elektrottan daha düşük olduğu görülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde Cu/ZnNiMo elektrodun sağladığı

difüzyon denetimli koruma etkisi ile Cu elektrodun korozyon dayanımını arttırdığı açıkça söylenebilir. Bölüm 3.2.5.4'te verilen formüllerle Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotların oldukça ağır bir korozif ortam olan %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki yıllık korozyon hızı hesaplandığında Cu için 65,48 $\mu\text{m}/\text{yıl}$, Cu/ZnNiMo için 114,42 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ değerleri bulunmaktadır. Bu verilere göre birim alanlı bir Cu malzeme yüzeyine 5 μm kalınlığında yapılan bir ZnNiMo alaşım kaplama herhangi bir ek işleme gerek duymadan Cu malzemeyi %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde yaklaşık 15 gün kadar koruyabilmekte ve 2,69 μm kalınlığındaki Cu malzemeyi kurtarabilmektedir. Bu oran endüstri açısından “iyi” derecesinde kabul edilmektedir (Üneri, 2011).



Şekil 4.13. Cu (—) ve Cu/ZnNiMo (—) elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatte alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri ile bu verileri temsil eden eşdeğer devreler (c)



Şekil 4.14. Cu (—) ve Cu/ZnNiMo (—) elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatinde alınan anodik polarizasyon eğrileri

4.2. Polimer Sentez Koşullarının Deney Tasarım Çalışmaları

4.2.1. Örnek Deney Seti Çalışmaları

Cu/ZnNiMo elektrot yüzeyine homopolimer film sentezi çalışmaları bölüm 3.2.3'te anlatılmıştır. Bu bölümde her bir monomer için çalışmalara örnek olarak setler arasında en iyi korozyon direncini veren birer deney seti incelenecektir. Bu koşula göre anilin için anlatılmak üzere Çizelge 3.4'te parametreleri belirtilen 11 set numaralı; *o*-anisidin için anlatılmak üzere Çizelge 3.5'te parametreleri belirtilen 3 set numaralı çalışma seçilmiştir.

4.2.1.1. Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 Cu/ZnNiMo için sırasıyla anilin ve *o*-anisidin monomerleri içeren ve içermeyen banyolarda alınan anodik pasifleşme eğrilerinin voltammogramlarını göstermektedir. Voltammogramlar incelendiğinde her iki monomerdeki tüm ortamlar için katodik potansiyel bölgesinde yüksek akım değerlerine sahip pikler görülmektedir. Anilin monomeri içeren ortamda -0,56 V, *o*-anisidin monomeri içeren ortamda -0,52 V, monomersiz ortamlarda -0,43 – -0,35 V aralığındaki potansiyellerde maksimum akım değerine ulaşan bu pikler yüzeyin oksidasyon – pasivasyon (ox-psv) pikleridir. Bu aşamada yüzeydeki alaşım bileşenleri çözünerek ortamdaki serbest oksalat, molibdat,

veya sudan kaynaklanan oksijen iyonlarıyla bileşik yapmakta ve yüzey üzerinde pasif çökelek ve oksit tabakaları oluşturmaktadır. Literatürde, sodyum oksalat ortamının anilin türevi filmler için, özellikle kararlı oksalat tabakaları oluşturabilmesi açısından uygun bir banyo olduğunun belirtildiği çalışmalar bulunmaktadır (Patil ve ark., 2004b, 2004a).

Piklerin maksimum akım değerleri incelendiğinde monomer içeren ortamlardaki ox-psv akım değerlerinin monomer içermeyen ortamlardakinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum monomerlerin inhibitör özelliğinden kaynaklanmaktadır. Buna göre her iki monomerin yüzey pasifliği üzerinde etkisi olduğu açıkça söylenebilir. Ayrıca, her iki monomer için banyodaki pasifleşme davranışları incelendiğinde *o*-anisidin sentezi için kullanılan ve daha yüksek molibdat tuzu derişimi içeren banyoda ox-psv pik potansiyelinin daha anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durumun molibdat katkısının yüzeydeki pasif tabakanın kalitesini arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

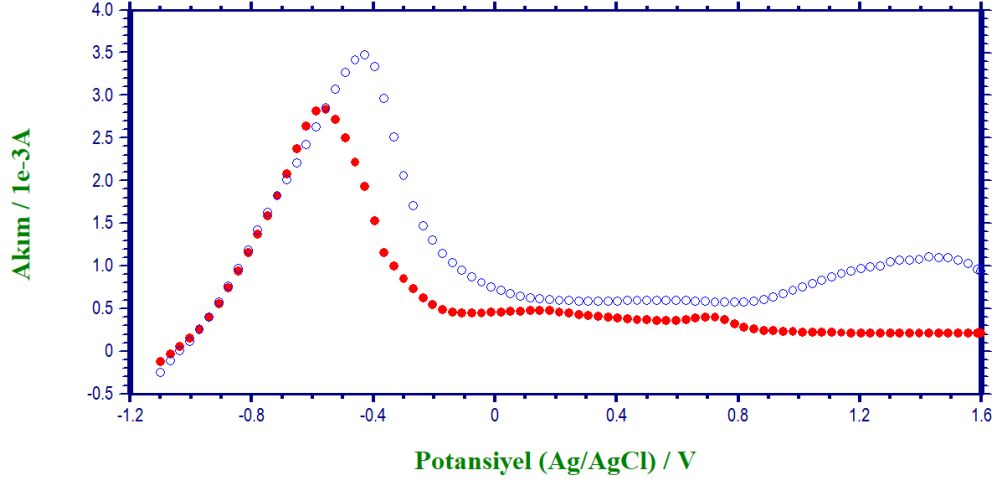
Voltammogramların incelenmesine devam edildiğinde monomer içeren ortamlarda anilin için 0,14 V, *o*-anisidin için 0,05 V potansiyellerde belirgin bir şekilde akım artış pikleri olduğu görülmektedir. Bu akım artışlarının gözeneklerdeki Cu⁺/Cu⁺² dönüşümlerine ait olduğu düşünülmektedir. Pourbaix diyagramında ilgili pH'ta ilgili potansiyel değerleri incelendiğinde bu düşünceyi doğrular nitelikte aşağıdaki tepkimeye ulaşılmaktadır (Pourbaix, 1974):



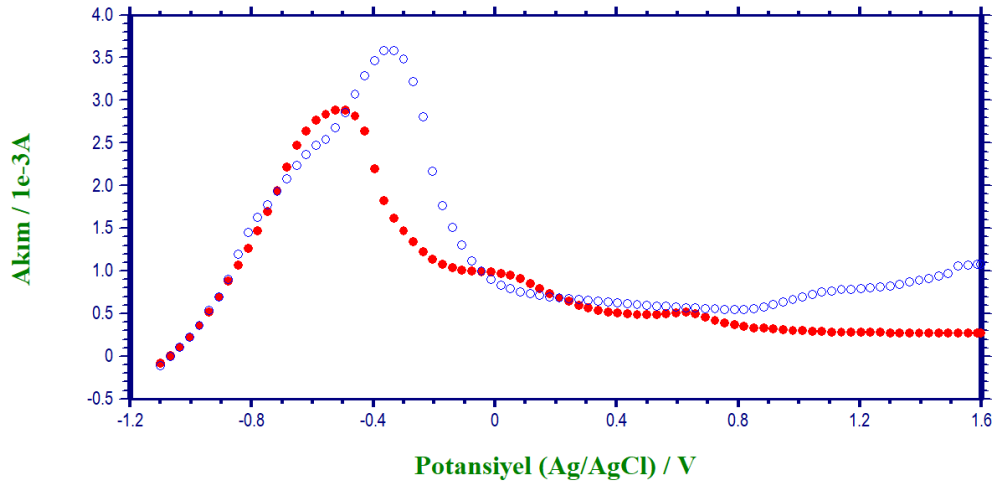
İlgili akım artış piklerinden sonra akım değerlerinde düşüş eğilimi gözlenmesi gözeneklerde kararlı bir yapıda olan CuO bileşiminin oluştuğu ihtimalini ve dolayısıyla yukarıda belirtilen tepkimenin gerçekleşmiş olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir. İlgili piklerin monomersiz ortamlardaki yüksek akım değerlerinden dolayı ilgili voltammogramlardaki diğer verilerle üst üste çıkışarak belirgin bir şekilde gözükmediği düşünülmektedir. Voltammogramların ilgili potansiyellerdeki sayısal verileri bu düşünceyi doğrulamaktadır.

Monomerli ortamda elde edilen voltammogramlar incelenmeye devam edildiğinde anilin için 0,70 V, *o*-anisidin için 0,62 V potansiyellerinde monomer içermeyen ortamlardaki eğrilerden farklı akım artış pikleri gözlenmektedir. Bu pikler monomerlerin oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bu pikler görüldükten sonra aynı potansiyellerde

akım değerlerinin monomersiz ortamdan çok daha düşük ve stabil seyretmesi yüzeyde ince bir polimer filmi oluştuğunu göstermekte ve bulguyu doğrulamaktadır.



Şekil 4.15. Anilin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo elektrot için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri



Şekil 4.16. o-Anisidin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo elektrot için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri

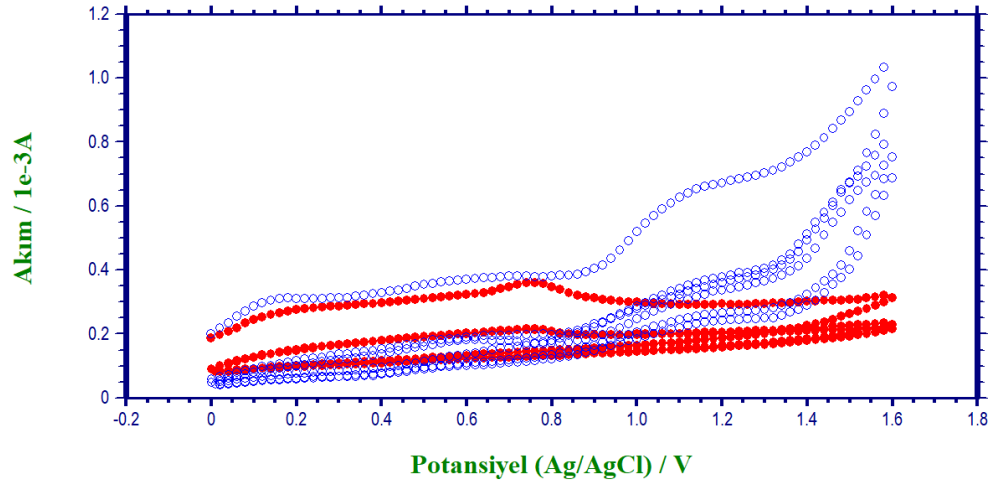
Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA için anodik pasivasyon işleminin ardından ilgili faktörlerdeki tarama hızları ile yapılan film gelişimlerine ait monomerli ve monomersiz çalışmaların voltammogramlarını göstermektedir. Her iki voltammogramda da monomerli ve monomersiz çalışmalarda 0,1

– 0,2 V aralığında görülen akım artış piklerinin tepkime 4.1'e ait olduğu düşünülmektedir. Monomerli ortamlarda bu piklerin ilk segmentlerden sonra belirginliğini kaybetmesi yüzeydeki polimer filmlerin geliştiğinin ve yüzeyi kapattığının göstergelerinden biridir. Her iki elektrolit banyoda monomersiz ortamda 0,50 – 0,55 V aralığında belirgin olarak gözükken piklerin Pourbaix diyagramlarına göre aşağıdaki tepkimeye ait olduğu düşünülmektedir (Pourbaix, 1974):

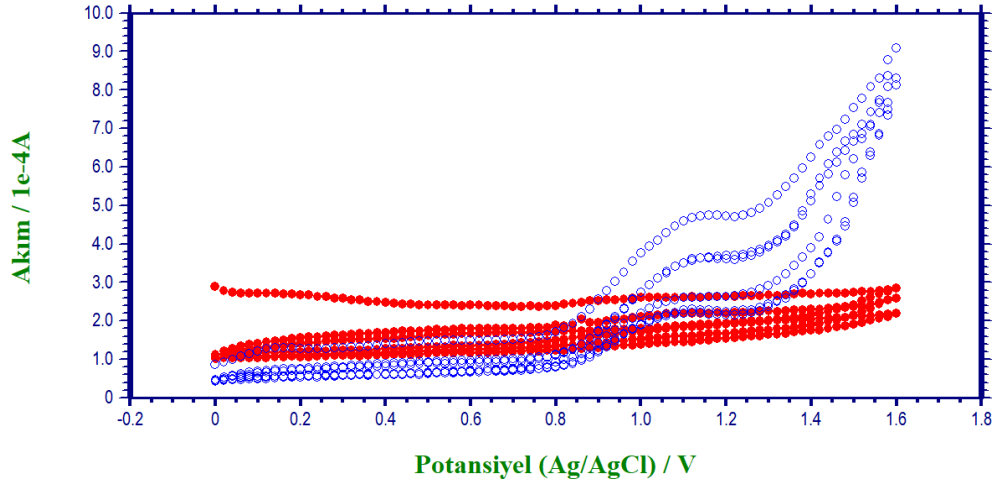


Monomerli ortamdaki anodik pasivasyon sırasında yüzeyde oluşan ince polimer filmin yüzeyi kapatması nedeniyle bu pikin monomerli ortamlarda elde edilen eğrilerde belirgin olarak görünmediği düşünülmektedir.

Monomerli ortamlardan elde edilen eğrilerde Cu/ZnNiMo/PANi için 0,75 V; Cu/ZnNiMo/PoA için 1,00 V civarlarında görülen ve monomersiz ortamda görülmeyen akım artış piklerinin monomer oksidasyonlarına ait olduğu düşünülmektedir. Artan segmentlerde bu piklerin akım değerlerinin düşmesi yüzeyin kapandığının ve polimer filmlerin kalınlıklarının arttığından işaretlerinden biridir. Artan tarama sayılarında üst potansiyellerdeki akım değerlerinin düşüşü ve monomersiz ortamdan çok daha düşük seyreden akım değerleri bu bulguyu ve düşüncüyü doğrular niteliktedir.



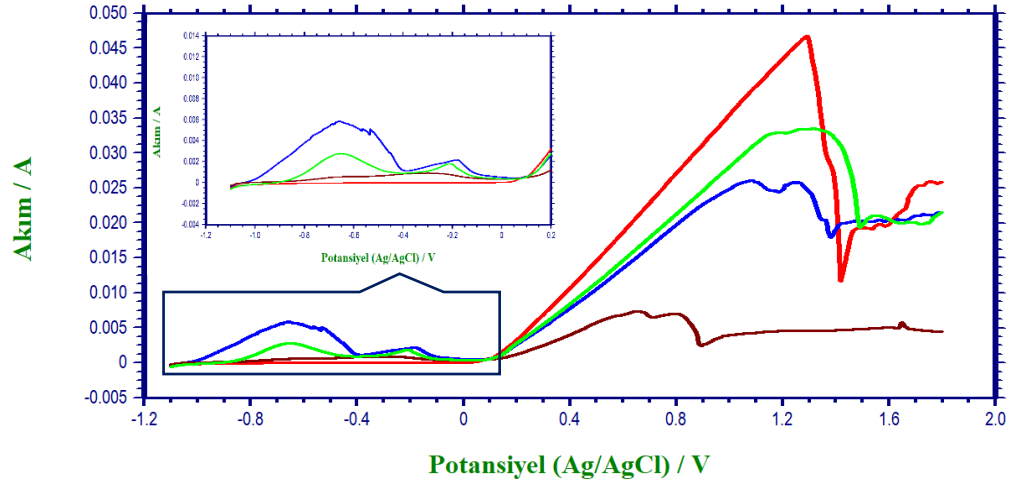
Şekil 4.17. Anilin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo elektrot için 100 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti



Şekil 4.18. *o*-Anisidin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo elektrot için 20 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti

4.2.1.2. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu

Şekil 4.19 Cu, Cu/ZnNiMo, polianilin kaplanmış Cu/ZnNiMo (Cu/ZnNiMo/PANi) ve poli(*o*-anisidin) kaplanmış Cu/ZnNiMo (Cu/ZnNiMo/PoA) elektrotların karakterizasyon çözeltisi içerisinde LSV tekniği ile elde edilen voltammogramlarını göstermektedir. Bölüm 4.1.2’de belirtildiği gibi katodik potansiyel bölgesinde yer alan pikler alaşımın temel bileşenlerinin çözünerek EDTA ile kompleksleşmesi olayına aittir. Alaşım üzerine polimer filmleri sentezlendikten sonrada bu piklerin görülmesi polimer filmlerinin alaşım kaplama üzerine başarıyla sentezlendiğini açıkça doğrulamaktadır. Piklerin akım değerleri incelendiğinde polimer filmlerin alaşım bileşenlerinin çözünmesine karşın bir bariyer etkisi göstererek akım değerlerini baskıladığı görülmektedir. Bakırın çözünmesine karşılık gelen piklerin görüldüğü anodik potansiyel bölgesi incelendiğinde yüzeydeki tüm tabakaların bir bariyer etkisi göstererek bakırın çözünmesine engel olduğu görülmektedir. Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun akım değerlerinin bu bölgede Cu/ZnNiMo elektrottan yüksek olmasının PANi filminin iletkenliği ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Cu/ZnNiMo/PoA elektrot hem katodik potansiyellerde alaşım bileşenlerinin çözünmesine karşı hem de anodik potansiyellerde Cu elektrodun çözünmesine karşı oldukça iyi bir bariyer özelliği göstermiştir.

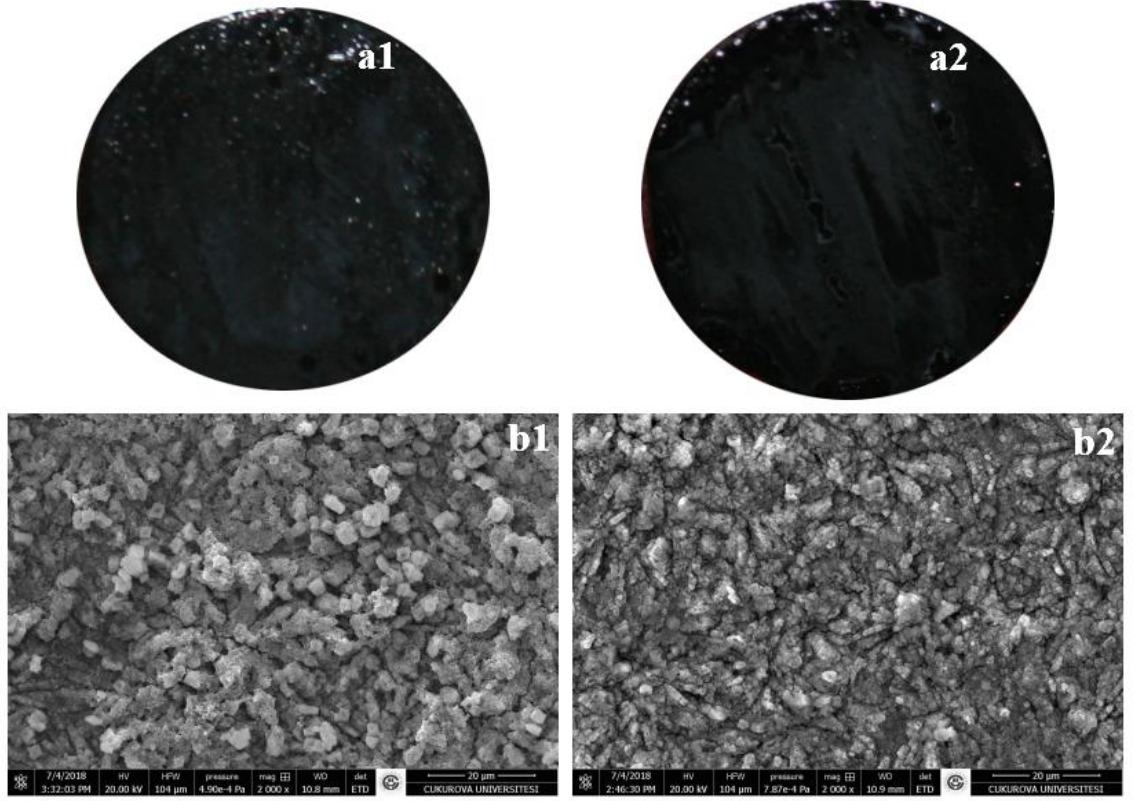


Şekil 4.19. Cu (—), Cu/ZnNiMo (—), Cu/ZnNiMo/PANi (—) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—) elektrodun EDTA+Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri

4.2.1.3. Elektrotların Mikroskobik Karakterizasyonu

Şekil 4.20 Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların makro fotoğraflarını ve FESEM görüntülerini göstermektedir. Makro fotoğraflar Şekil 4.3 ile karşılaştırılarak incelendiğinde polimer film kaplamaların alaşım kaplama yüzeyinde siyah renkli, homojen ve yapışkan bir film oluşturarak yüzeyi tamamiyle kapattığı görülmektedir. Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde oluşan filmin kübik kristalize – mercan benzeri şekillerde olduğu görülmektedir. Literatüre dayanılarak oluşan mercan benzeri şeklin polianilin-molibdat kompozitine ait olduğu düşünülmektedir (Karpakam ve ark., 2011). Elektrot yüzeyinde yapılan EDX incelemesinde molibden oranının ağırlıkça %0,65 olduğu görülmüştür. Bilindiği üzere polimerler oldukça büyük ağ yapılarıdır ve çoğunlukla bu özelliklerinden dolayı bir yumağa benzetilirler (Saçak, 2012). Kompozitteki molibdatın polianilin ağ yapısına hapsolması nedeniyle yüzeydeki molibden miktarının EDX analizinde düşük çıktığı düşünülmektedir. Cu/ZnNiMo/PoA elektrodun FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde çoğunlukla kübik kristallerin olduğu görülmektedir. Elektrot yüzeyi EDX ile incelendiğinde molibden oranının ağırlıkça %2,96 olduğu görülmüştür. Molibdenin kristal yapısı ve aynı kübik birikmelerin Cu/ZnNiMo/PANi elektrotta yüzeydeki kompozit dışında ortaya çıktığı göz önüne alınarak bu birikmelerin molibden ve türevi bileşiklere ait olduğu düşünülmektedir. Her iki görüntüde de Şekil 4.3'te görülen alaşım

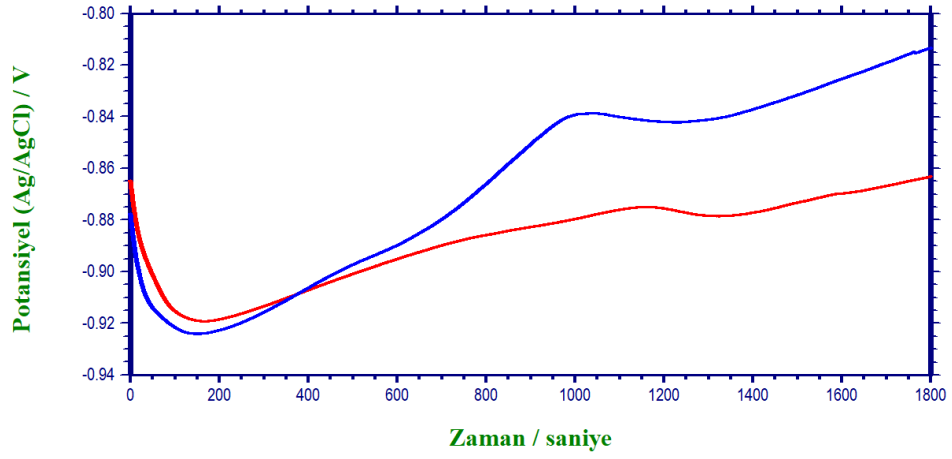
kaplama FESEM görüntüsünden farklı olarak yüzeyi çatlaksız olarak kapatan bir tabakanın varlığı açıkça görülmektedir. Bu durum makro fotoğrafları doğrular niteliktedir ve yüzeylerin polimer filmleri ile kaplı olduğunu göstermektedir.



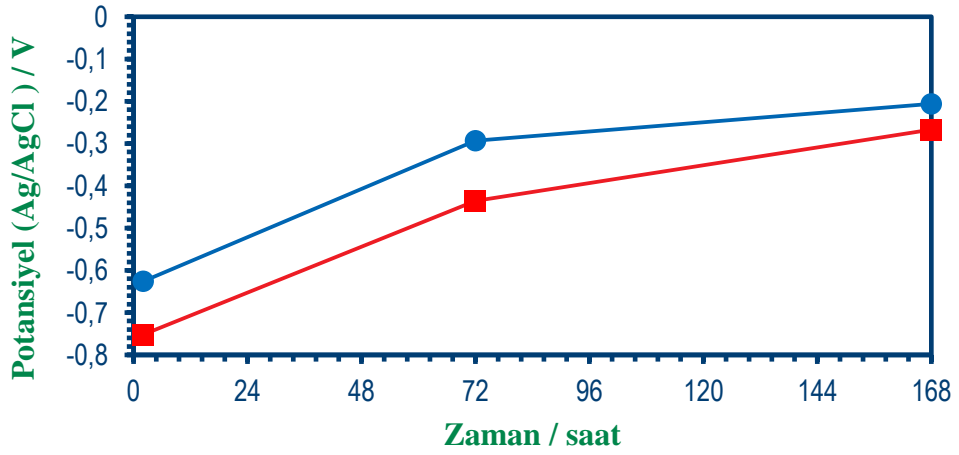
Şekil 4.20. Cu/ZnNiMo/PANi (a) ve Cu/ZnNiMo/PoA (b) elektrotların makro fotoğrafları (1) ve FESEM görüntüleri (2)

4.2.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PANi ile Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozyon ortamındaki ilk 30 dakikalık ve uzun vadedeki (E_{OCP})-t analizlerini göstermektedir. Veriler incelendiğinde her iki elektrodun E_{OCP} değerlerinin korozyon ortam içerisinde başlangıçtan itibaren zamanla anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum yüzeyin pasifleştiğini ve yüzeyde bir koruma etkisinin olduğunu gösterebileceği gibi polimerlerin iletkenliğinden de kaynaklanıyor olabilir. Bölüm 4.1.4'te verilen E_{OCP} ölçümleri dikkate alındığında yüzeyde koruyucu pasif bir tabakanın oluştuğu ve polimerlerin bu tabakayı destekleyerek koruma etkinliği gösterdiği söylenebilir.



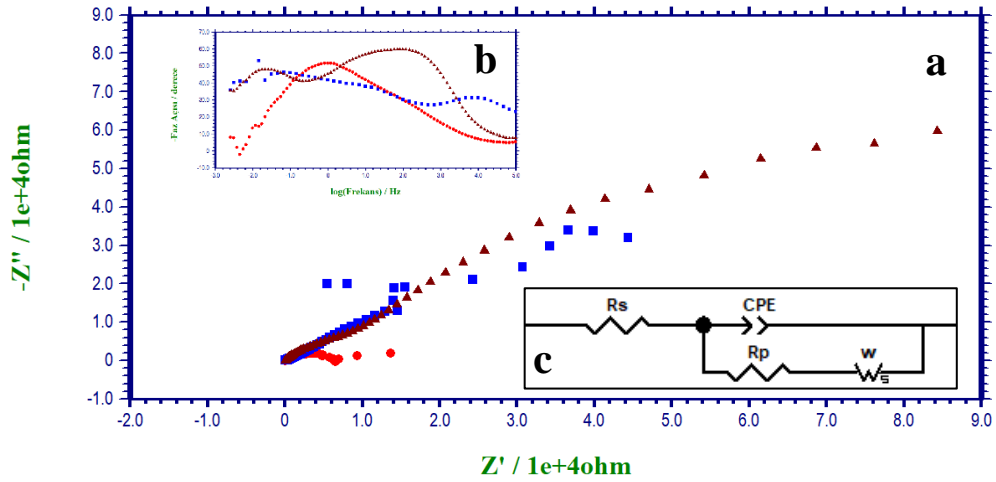
Şekil 4.21. Cu/ZnNiMo/PANi (—■) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—●) elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri



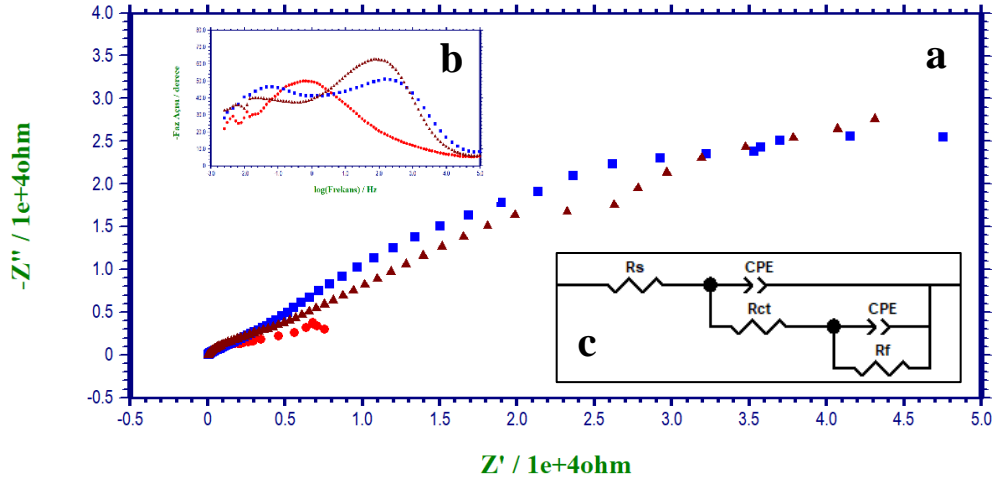
Şekil 4.22. Cu/ZnNiMo/PANi (—■) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—●) elektrotların %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri

Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PANi ile Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerine ait EIS verilerinin grafiklerini ve 168. saatte elde edilen verilerin temsil ettikleri eşdeğer devreleri göstermektedir. Bu verilerde polarizasyon direncine alayım kaplama için bölüm 4.1.4'te bahsedilen dirençlere ek olarak polimer film direnci de (R_{pol}) etki etmektedir. Her iki elektrot için elde edilen veriler incelendiğinde 2. saatte tek bir lup görünürken, zamanla yük transfer direncinin belirginleştiği ve geliştiği görülmektedir. Bu durum yüzeydeki polimer film etkisi ile metal-polimer film arayüzeyinde oksit tabakaların oluşumunun gerçekleştiğini ve koruma etkinliğinin arttığını göstermektedir. Ayrıca, her iki polimer film için 72. saatte

warburg dirençleri gözlenmiştir. Bu durum polimer filmlerinin difüzyon denetimli bir koruma sağladığını göstermektedir. 168. saatte Cu/ZnNiMo/PANi için bu durum devam ederken, Cu/ZnNiMo/PoA elektrotta gözeneklerde biriken korozyon ürünlerinin çözeltiye difüzenmesi sonucu bu direnç ortadan kalkmıştır. Fakat buna rağmen Cu/ZnNiMo/PoA elektrotta R_{ct} direnci belirgin bir şekilde gelişmeye devam etmiş ve koruma etkinliği kaybolmamıştır. Aynı belirgin gelişme warburg direnci devam etmesine rağmen Cu/ZnNiMo/PANi elektrotta da gözlenmiştir. Bu durum polimer filmlerinin yüzeyde etkili bir bariyer özelliği sağladığını göstermektedir. Sayısal verilerle koruma etkinliklerini incelemek gerekirse eşdeğer devrelerden Cu/ZnNiMo/PANi için R_p değerinin 150,784 k Ω , σ değerinin 0,50 $\Omega \times s^{-1/2}$ olduğu, Cu/ZnNiMo/PoA için R_p değerinin 173,451 k Ω olduğu görülmektedir. Her iki direnç değeri de Cu/ZnNiMo elektrodun 50,425 k Ω , Cu elektrodun 74,439 k Ω olan R_p değerlerinden (bknz. Bölüm 4.1.4) oldukça büyüktür. Yani, sayısal veriler de polimer filmlerinin koruma etkinliklerini açıkça göstermektedir.

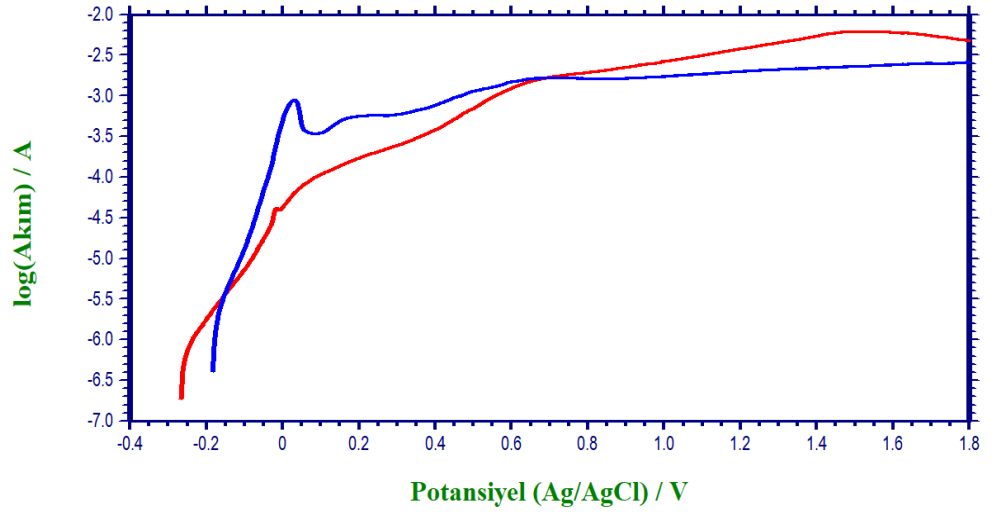


Şekil 4.23. Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun korozif ortam içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri ile 168. saatteki verileri temsil eden eşdeğer devre modeli (c)



Şekil 4.24. Cu/ZnNiMo/PoA elektrodun korozif ortam içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-log f (b) verileri ile 168. saatteki verileri temsil eden eşdeğer devre modeli (c)

Şekil 4.25 Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozif ortamdaki 168. saatinde alınan anodik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Veriler analiz edildiğinde Cu/ZnNiMo/PANi için E_{kor} -266 mV, I_{kor} 0,673 μ A; Cu/ZnNiMo/PoA için E_{kor} -207 mV, I_{kor} 0,754 μ A değerlerine ulaşılmıştır. Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun Cu/ZnNiMo/PoA elektrottan daha düşük korozyon akımına sahip iken daha katodik korozyon potansiyeline sahip olma sebebinin PANi polimer filmin iletkenliğinin daha yüksek olması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Korozyon hızı korozyon akımı ile doğru orantılıdır (Üneri, 2011). Sonuçlar değerlendirildiğinde Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun sağladığı difüzyon denetimli koruma sayesinde Cu/ZnNiMo/PoA elektrottan daha etkin bir koruma sağladığı görülmüştür. Elektrotların korozyon akımları Cu ve Cu/ZnNiMo ile karşılaştırıldığında değerlerin Cu için hesaplanan 0,8182 μ A, Cu/ZnNiMo için hesaplanan 3,659 μ A I_{kor} değerlerinden (bkz. Bölüm 4.1.4) düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.25. Cu/ZnNiMo/PANi (—) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—) elektrotların korozif ortam içerisindeki 168. saatinde alınan anodik polarizasyon eğrileri

Bölüm 3.2.5.4’te verilen formüllerle Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki yıllık korozyon hızı hesaplandığında ise Cu/ZnNiMo/PANi için 38,27 $\mu\text{m}/\text{yıl}$, Cu/ZnNiMo/PoA için 33,26 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ değerlerine ulaşılmaktadır. Bu değerler endüstri açısından “çok iyi” derecesinde kabul edilmektedir (Üneri, 2011). Ayrıca, hesaplanan her iki değer de Cu için bulunan 65,48 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ ve Cu/ZnNiMo için bulunan 114,42 $\mu\text{m}/\text{yıl}$ değerlerinden oldukça küçüktür. Oransal hesaplamalar yapıldığında alaşım üzerine polimer film kaplı elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde malzemeyi korozyondan koruma konusunda çıplak Cu elektrottan yaklaşık %70 ile %90 arası bir oranda, Cu/ZnNiMo elektrottan ise %200 üzeri bir oranında daha etkili olduğu görülmektedir. Korozyon hızı hesapları anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon akımlarına göre yapıldığında Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun Cu/ZnNiMo/PoA elektrota göre yaklaşık olarak %14 daha yavaş korozyona uğradığı görülmüştür.

Elde edilen tüm veriler ışığında polimer filmlerin Cu/ZnNiMo yüzeyinde oldukça etkin bir koruma sağladığı ve yüzeydeki filmlerin bu tez çalışmasında amaçlandığı gibi alaşım kaplamanın korozyon hızını azaltarak kaplamanın koruma etkinliğini çıplak Cu malzemeye göre daha iyi bir duruma getirdiği açıkça söylenebilmektedir.

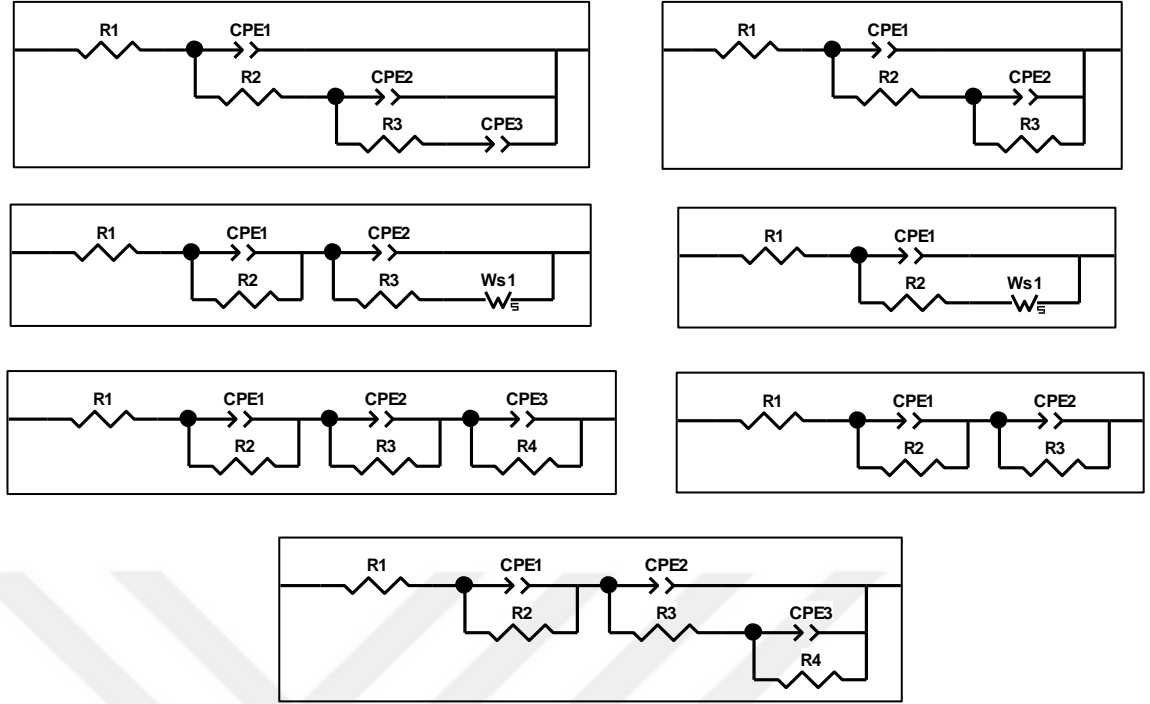
4.2.2. Tasarım İçin Yanıt Değerlerinin Eldesi Çalışmaları ve Matematiksel Hesaplamalar

Bu bölümde yapılan matematiksel hesaplamalarda gerekli değişkenler için Çizelge 4.1’de verilen değerler kullanılmıştır:

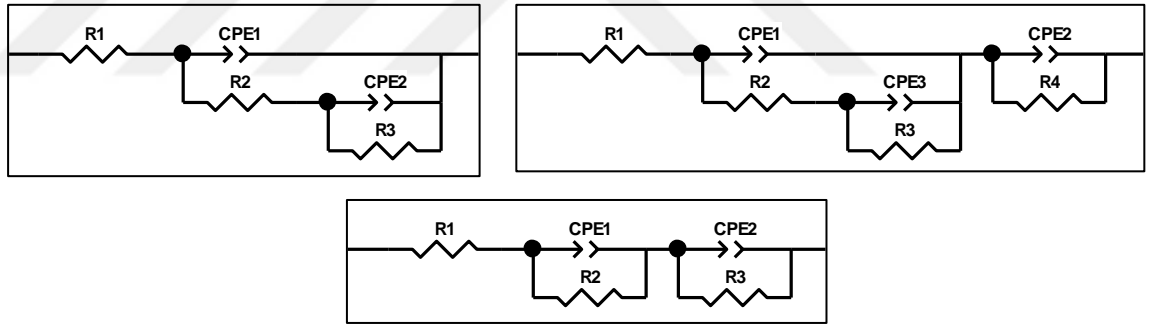
Çizelge 4.1. Matematiksel hesaplamalarda kullanılan değişken ve sabitler

Değişken	β_a (V/dec)	R_p (Ω)	E_{kor} (mV)	D_{ZnNiMo} (g/cm^3)	EW_{ZnNiMo}	A (cm^2)
Cu/ZnNiMo için değeri	8,545	50425	-169 mV	7,3842 g/cm^3	30,9947	0,1237 cm^2

Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 sırasıyla, bölüm 3.2.3’te anlatıldığı gibi tasarlanan ve çalışılan ve bölüm 3.2.5.2’de anlatıldığı gibi A.C. empedans verileri elde edilen Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA çalışmalarının 168. daldırma saatlerindeki arayüzeylerini temsil eden eşdeğer devre modelleri grubunu göstermektedir. Devreler incelendiğinde arayüzeylerdeki korozyon davranışlarının Cu ve Cu/ZnNiMo elektrotlardan (bknz. Şekil 4.13) büyük oranda farklı olduğu görülmektedir. Bu durum arayüzeydeki tabakaların değiştiğini yani yüzey morfolojisinde farklılıklar olduğunu açıkça göstermektedir. Bu durum örnek olarak anlatılan çalışmalarda da açıkça görülebilmektedir (bknz. Bölüm 4.2.1).



Şekil 4.26. Cu/ZnNiMo/PANi deney setlerinin empedans verilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri



Şekil 4.27. Cu/ZnNiMo/PoA deney setlerinin empedans verilerinin fit edilmesinde kullanılan eşdeğer devre modelleri

Çizelge 4.2, Çizelge 3.4'ün her bir setindeki Cu/ZnNiMo/PANi çalışması için; Çizelge 4.3, Çizelge 3.5'in her bir setindeki Cu/ZnNiMo/PoA çalışması için bu eşdeğer devre modellerinden uygun olan biriyle yapılan analizler sonucu elde edilen R_p değerlerini; Stern-Garry denkleminde hesaplanan I_{kor} değerlerini (bknz. Bölüm 3.2.5.4); anodik polarizasyon eğrilerinden tespit edilen E_{kor} değerlerini ve bölüm 3.2.5.4'te verilen diğer formüllerle hesaplanan $\%E$, $\%P$ ve CR değerlerini göstermektedir. Çizelgeler genel olarak incelendiğinde Cu/ZnNiMo elektrot yüzeyine farklı sentez koşullarında yapılan ince film sentezlerinin genel olarak elektrodu korozyondan korumada etkili olduğu

görülmektedir. En iyi korozyon direnci veren set sonuçları incelendiğinde bu koruma etkinliğinin (E) maksimum %65 – 70 aralığında olduğu, porozitenin (P) ise minimum %28 – 32 aralığında olduğu görülmektedir. Çizelgelerde ayrıca koruma etkinliği göstermeyen ve oldukça yüksek poroziteye sahip olan set sonuçları olduğu da görülmektedir. İstatistiksel deney tasarım teknikleri minimum zaman, kaynak ve maliyet ile en anlamlı değerleri toplamayı amaçlayan tekniklerdir. Bu bilgi ışığında çalışılan setlerden en iyi, orta dereceli ve en kötü sonuçları elde etmeyi beklemek gerekmektedir. Zaten iyi bir deney tasarımının bu soruya cevap verebilmesi literatür tarafındaki istatistiksel çalışmalarda da beklenmektedir (Gökçe ve Taşgetiren, 2009). Çizelgeler incelendiğinde bu amacın gerçekleştiği ve beklenen anlamlı sonuçların elde edilebildiği herhangi bir istatistiksel hesaplama yapılmadan dahi görülmektedir. Ayrıca, tekrar edilen merkez nokta setlerinde birbirine yakın sonuçların elde edilebilmesi tasarlanan deneyin güvenilir ve tekrarlanabilir olduğunu; bu değerlerin birbirinden farklı olması deney hatalarının hesaplanabilir olduğunu göstermektedir. Bu durum takip eden diğer bölümde istatistiksel olarak incelenmiştir.

Çizelge 4.2. Cu/ZnNiMo/PANi deney setleri için elde edilen ve hesaplanan korozyon performans verileri

Set Numarası	R_p (Ω)	I_{kor} (μA)	E_{kor} (mV)	% E	% P	CR ($\mu m/yıl$)
1	148410	0,350	-180	%66,02	%33,88	38,88
2	97855	0,531	-186	%48,47	%51,29	58,96
3	82826,6	0,628	-169	%39,12	%60,88	69,66
4	48225,9	1,078	-164	< %0	%104,42	119,64
5	94736	0,549	-194	%46,77	%52,87	60,90
6	69931	0,744	-194	%27,89	%71,62	82,51
7	78248	0,665	-193	%35,56	%64,03	73,74
8	80446	0,646	-171	%37,32	%62,65	71,72
9	81456,4	0,638	-170	%38,10	%61,89	70,83
10	94066,4	0,553	-169	%46,39	%53,61	61,34
11	150784	0,345	-266	%66,56	%32,58	38,27
12	84873	0,613	-289	%40,59	%57,52	67,98
13	81228	0,640	-182	%37,92	%61,86	71,03
14	100000	0,520	-181	%49,58	%50,26	57,70
15	65941	0,748	-149	%27,49	%72,12	82,97
16	95748	0,543	-157	%47,34	%52,49	60,26
17	64911	0,801	-184	%22,32	%77,37	88,89

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

Set Numarası	R_p (Ω)	I_{kor} (μA)	E_{kor} (mV)	%E	%P	CR ($\mu m/yil$)
1	103003	0,505	-145	%51,05	%48,64	56,02
2	73453	0,708	-163	%31,35	%68,54	78,55
3	173451	0,300	-207	%70,93	%28,78	33,26
4	94068	0,553	-171	%46,40	%53,58	61,34
5	150614	0,345	-188	%66,52	%33,31	38,31
6	55826	0,931	-192	%9,67	%89,77	103,35
7	60989	0,853	-183	%17,32	%82,37	94,60
8	138428	0,376	-194	%63,57	%36,18	41,68
9	48662	1,069	-166	< %0	%103,54	118,57
10	68558	0,758	-195	%26,45	%73,04	84,16
11	72321	0,719	-190	%30,28	%69,33	79,78
12	59383	0,876	-188	%15,09	%84,48	97,16
13	67710	0,768	-197	%25,53	%73,91	85,21
14	73000	0,712	-182	%30,92	%68,83	79,04
15	47507,2	1,095	-159	< %0	%105,86	121,45
16	85164	0,611	-200	%40,79	%58,72	67,75
17	58731	0,885	-194	%14,14	%85,28	98,24

4.3. Polimer Sentez Parametrelerinin YYY ile Optimizasyonu

4.3.1. Model ve ANOVA Analizleri

Çizelge 3.4'te çalışılan deney setleri Çizelge 4.2; Çizelge 3.5'te çalışılan deney setleri Çizelge 4.3'te verilen sonuçlardaki R_p değerleriyle bölüm 3.2.6'de anlatıldığı gibi analiz edilmiştir. Yazılım tarafından yapılan model analizleri Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Yazılım her iki çalışma içinde kuadratik modeli önermiştir. Sonuçlardan görülebileceği gibi her iki çalışma için de önerilen modelin p-değeri 0,05'ten küçüktür. Anilin çalışmaları için düzeltilmiş (R^2_{adj}) ve tahmini ($Pred-R^2$) belirtme katsayıları arasındaki fark literatürde beklendiği gibi (Fahim ve ark., 2012; Alshaibani ve ark., 2014) 0,2'den az olmasına rağmen o-anisidin çalışması için bu şart sağlanamamıştır. Fakat önerilen model üzerinde yapılan diğer hesaplamalar model uyumsuzluğunda modele göre en yüksek p-değerinin ve en düşük kareler toplamının, ANOVA analizlerinde ise en yüksek R^2 değerinin kuadratik model ile tespit edilebileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.4. Anilin çalışmaları için model analizi

Model	Model		R^2_{adj}	Pred- R^2	
	Sequential p-değeri	Uyumsuzluğu p-değeri			
Doğrusal	0,0316	0,0065	0,3616	-0,0274	
2FI	0,2270	0,0073	0,4519	-0,5172	
<u>Kuadratik</u>	<u>≤ 0.0001</u>	<u>0,5811</u>	<u>0,9566</u>	<u>0,8724</u>	<u>önerilen</u>

Çizelge 4.5. *o*-Anisidin çalışmaları için model analizi

Model	Model		R^2_{adj}	Pred- R^2	
	Sequential p-değeri	Uyumsuzluğu p-değeri			
Doğrusal	0,5297	0,0070	-0,0445	-0,6500	
2FI	0,5708	0,0051	-0,1210	-2,0738	
<u>Kuadratik</u>	<u>0,0034</u>	<u>0,0620</u>	<u>0,7474</u>	<u>-0,4684</u>	<u>önerilen</u>

İlgili model analizlerine göre yazılım, polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu (A) ve monomer (B) derişimi ile tarama hızının (C) belirlenen sınırları içerisinde (bknz. Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3) polarizasyon direnci (R_p) değerinin hesaplanabilmesi için seçilen modele uygun olarak Cu/ZnNiMo/PANi için 4.1, Cu/ZnNiMo/PoA için 4.2'de verilen eşitlikleri önermiştir.

$$R_p = + 3,48138677597222 \times 10^5 - 59282,94133333331400 \times A - 1110,75416296296410 \times B + 649,22620000000029 \times C + 153,62488888888885 \times A \times B - 33,12333333333336 \times A \times C - 0,3530111111111111 \times B \times C + 3058,48330666666790 \times A^2 - 0,95205246419752 \times B^2 - 4,58943968750000 \times C^2 \quad (4.1)$$

$$R_p = -4,19259533055493 \times 10^6 + 13467,984444443383800 \times A + 1,28171343666650 \times 10^5 \times B - 7104,21537499991790 \times C - 370,38666666653393 \times A \times B - 155,92500000000015 \times A \times C + 73,27450000000039 \times B \times C + 2095,50791111119040 \times A^2 - 946,17079999988812 \times B^2 + 25,55889374999909 \times C^2 \quad (4.2)$$

İlgili model ve denklem ile yapılan ANOVA analizlerinin sonuçları anilin için Çizelge 4.6'da, *o*-anisidin için Çizelge 4.7'de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde model p-değerlerinin 0,05 değerinden düşük (anlamlı), model uyumsuzluğu p-değerlerinin ise 0,05 değerinden yüksek (anlamsız) olduğu görülmektedir. Bu durum

seçilen modellerin çalışmalar için uygun ve anlamlı olduğunu göstermektedir (Myers ve ark., 2009). Ayrıca, model ve model uygunsuzluğu arasındaki F değerlerinin azalıp, p-değeri $Prob>F$ değerlerinin artması ve kareler toplamının modelde, model uygunsuzluğundan daha yüksek olması seçilen modelin anlamlı olduğunu doğrular niteliktedir.

Faktörlerde F değerlerinin azalıp, p-değeri $Prob>F$ değerlerinin artması ve kareler toplamının büyümesi faktörlerin yanıt üzerinde olan etkisinin derecesini belirtmektedir. Çizelgelere bu açıdan bakıldığında polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişiminin korozyon direnci üzerinde monomer derişimi ve tarama hızından daha etkili olduğu görülmektedir. Her iki monomer çalışması için de bu etki oranını sırasıyla monomer derişimi ve tarama hızı takip etmektedir. Fakat, polimer banyosundaki molibdat tuzu derişiminin anilin çalışmalarında monomer derişimi, *o*-anisidin çalışmalarında tarama hızı ile aynı anda olan değişimlerinin F değerleri; polimer banyosundaki molibdat tuzu derişiminin anilin çalışmalarında tarama hızı, *o*-anisidin çalışmalarında ise monomer derişimi ile aynı anda olan değişimlerinin F değerlerinden belirgin oranda büyük, p-değerleri ise belirgin oranda küçüktür. İlgili faktörler için kareler toplamının değerleri bu verileri desteklemektedir. Bu bulgu anilin çalışmalarında tarama hızının, *o*-anisidin çalışmalarında ise monomer derişiminin elektrotların korozyon direnci üzerinde diğer faktörlere nazaran pek bir etkisi olmadığını göstermektedir. Bu sonuçlardan görülebileceği gibi aynı anda tek parametre değişiminin incelendiği klasik yöntemler faktörlerin bir yanıt üzerinde olan etkisini açıklamak için yetersiz kalabilmektedir (Mangas-Murillo ve ark., 2013). Fakat deney tasarım teknikleri bu sorunun büyük oranda aşılmasını sağlamaktadır (Banerjee ve ark., 2013).

ANOVA analizlerinin istatistiksel sonuçlarından yanıtta (bağımlı değişkendeki) değişimin deneydeki faktörlerle (bağımsız değişkenlerle) ne derecede açıklanabildiğini gösteren R^2 değerleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo/PANi için elde edilen değer 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. R^2 maksimum 1 değerini alabilir ve değeri 1'e yaklaştıkça modelin simüle sonuçları tahmin etmedeki kullanılabilirliği artmaktadır (Akın, 2009). Sonuçlara yüzdesel olarak bakıldığında Cu/ZnNiMo/PANi için yanıtta meydana gelen değişimlerin %98'inin, Cu/ZnNiMo/PoA için ise yanıtta meydana gelen değişimlerin %89'unun kontrol edilebilen deneysel faktörlerden etkilendiğini göstermektedir. Bu değerler korozyon gibi gerçek ortamdan sürekli olarak etkilenen deneyler için oldukça

yüksek değerlerdir ve YYY tekniklerinin korozyon deneylerinde kullanılabilceğini göstermektedir.

Olaya istatistiki açıdan bakılıp R^2_{adj} değerleri model uygunluğu açısından değerlendirildiğinde (Aygün, 2012) kullanılan modelin bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisini açıklamada Cu/ZnNiMo/PANi için %96, Cu/ZnNiMo/PoA için %74 başarılı olabileceği görülmektedir. p-değerleri incelendiğinde ise yüksek gürültüde Cu/ZnNiMo/PANi için %0,01'den, Cu/ZnNiMo/PoA için %1,22'den düşük bir ihtimalle sonucun model dışında çıkacağı görülmektedir.

Varyasyon katsayıları (C.V.) standart sapmanın ortalamaya oranını belirtmektedir. Bu değerın büyümesi verilerin ortalamadan uzaklaştığını belirtmektedir (Lazić, 2004). Çizelgedeki C.V. yüzdeleri incelendiğinde Cu/ZnNiMo/PANi için değerin düşük olduğu, Cu/ZnNiMo/PoA için ise değerin biraz yüksek olduğu görülmektedir. Yani Cu/ZnNiMo/PANi için veriler ortalama ile büyük oranda uyumlu iken, Cu/ZnNiMo/PoA için yapılan değerlendirmelerde veriler ortalamadan %22 oranında sapabilmektedir. Bu durumun nedeninin belirlenmesi amacıyla Adeq-Precisior değerleri yani sinyalin gürültüye olan oranları incelendiğinde Cu/ZnNiMo/PoA için değerin 8,43, Cu/ZnNiMo/PANi için değerin 25,78 olduğu görülmektedir. Her iki değerde beklenildiği gibi 4'ten büyüktür (Myers ve ark., 2009). Fakat Cu/ZnNiMo/PoA için yapılan korozyon deneyleri ortamdan Cu/ZnNiMo/PANi yapılan korozyon deneylerinden daha fazla etkilenmiştir. Korozyon gibi ortama açık ve pek çok kontrolsüz değişkenin olduğu deneylerde bu istatistiki veriler, modelin sonuçları değerlendirmede neden zayıf kaldığını/kalabileceğini açıkça göstermektedir. Cu/ZnNiMo/PoA için R^2_{adj} ve Pred- R^2 arasındaki farkın %20'den fazla olması da bu durumu destekler niteliktedir. Fakat Cu/ZnNiMo/PANi sonuçları ve Cu/ZnNiMo/PoA için elde edilen diğer istatistiksel veriler YYY metotlarının korozyon deneylerinde kullanılabilcek teknikler olduğu gerçeğini değiştirmemektedir

Çizelge 4.6. Anilin için kuadratik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri Prob > f	
Model	$2,396 \times 10^{10}$	9	$2,662 \times 10^9$	40,15	< 0.0001	anlamlı
A	$8,392 \times 10^9$	1	$8,392 \times 10^9$	126,56	< 0.0001	
B	$3,106 \times 10^9$	1	$3,106 \times 10^9$	46,84	0,0002	
C	$2,567 \times 10^8$	1	$2,567 \times 10^8$	3,87	0,0898	
AB	$4,200 \times 10^9$	1	$4,200 \times 10^9$	63,34	< 0.0001	
AC	$9,874 \times 10^7$	1	$9,874 \times 10^7$	1,49	0,2619	
BC	$2,523 \times 10^6$	1	$2,523 \times 10^6$	0,038	0,8509	
A²	$7,789 \times 10^9$	1	$7,789 \times 10^9$	117,46	< 0.0001	
B²	$3,821 \times 10^7$	1	$3,821 \times 10^7$	0,58	0,4726	
C²	$2,270 \times 10^8$	1	$2,270 \times 10^8$	3,42	0,1067	
Kalıntı	$4,642 \times 10^8$	7	$6,631 \times 10^7$			
Model uygunsuzluğu	$1,657 \times 10^8$	3	$5,522 \times 10^7$	0,74	0,5811	anlamsız
Saf hata	$2,985 \times 10^8$	4	$7,463 \times 10^7$			
Toplam	$2,442 \times 10^{10}$	16				
R²	0,9810			C.V.		%8,31
R²_{adj}	0,9566			Standart Sapma		8143,16
Pred-R²	0,8724			PRESS		$3,117 \times 10^9$
Adeq-Precisior	25,781					

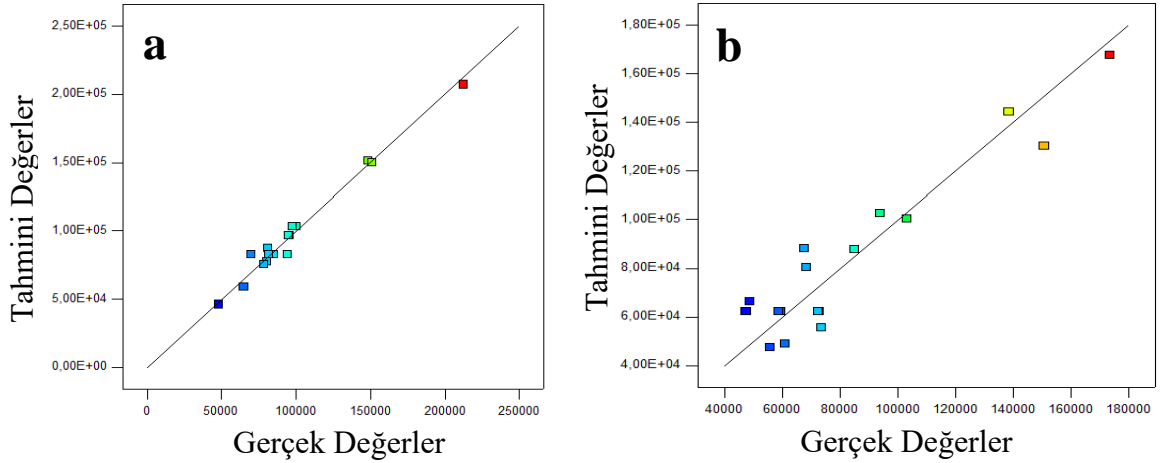
Çizelge 4.7. o-Anisidin için kuadratik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	SD	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri Prob > f	
Model	$1,947 \times 10^{10}$	9	$2,163 \times 10^9$	6,26	0,0122	anlamlı
A	$2,158 \times 10^9$	1	$2,158 \times 10^9$	6,24	0,0411	
B	$9,777 \times 10^8$	1	$9,777 \times 10^8$	2,83	0,1364	
C	$1,768 \times 10^8$	1	$1,768 \times 10^8$	0,51	0,4976	
AB	$1,929 \times 10^8$	1	$1,929 \times 10^8$	0,56	0,4793	
AC	$2,188 \times 10^9$	1	$2,188 \times 10^9$	6,33	0,0400	
BC	$8,591 \times 10^8$	1	$8,591 \times 10^8$	2,49	0,1589	
A²	$3,656 \times 10^9$	1	$3,656 \times 10^9$	10,58	0,0140	
B²	$2,356 \times 10^9$	1	$2,356 \times 10^9$	6,82	0,0349	
C²	$7,041 \times 10^9$	1	$7,041 \times 10^9$	20,38	0,0028	
Kalıntı	$2,419 \times 10^9$	7	$3,456 \times 10^8$			
Model uygunsuzluğu	$1,964 \times 10^9$	3	$6,547 \times 10^8$	5,76	0,0620	anlamsız
Saf hata	$4,549 \times 10^9$	4	$1,137 \times 10^8$			
Toplam	$2,189 \times 10^{10}$	16				

Çizelge. 4.7 (devam). *o*-Anisidin için kuadratik modelle yapılan ANOVA analizinin sonuçları

R²	0,8895	C.V.	%22,9
R²_{adj}	0,7474	Standart Sapma	18589,44
Pred-R²	-0,4684	PRESS	3,214×10 ¹⁰
Adeq-Precisior	8,430		

Şekil 4.28a Cu/ZnNiMo/PANi için, Şekil 4.28b Cu/ZnNiMo/PoA için ilgili eşitliklerle hesaplanan tahmini değerler ile gerçek değerler arasındaki ilişki grafiklerini göstermektedir. Şekiller incelendiğinde Cu/ZnNiMo/PANi için gerçek değerler ile tahmini değerler arasında önemli bir farkın bulunmadığı, teorik sonuçlarla gerçek sonuçların birbirini desteklediği ve doğru üzerinde kesişen ya da doğruya yakın yerlerde sonuç verdiği yani eşitlik 4.1'deki formülün kullanılabilir olduğu görülmektedir. Cu/ZnNiMo/PoA için elde edilen grafik incelendiğinde doğrudan sapmalar gözlenmektedir. Bu durum ANOVA sonuçlarını destekler niteliktedir ve modelin deneyi değerlendirmede zayıf kaldığının bir göstergesidir. Cu/ZnNiMo/PoA için eşitlik 4.2 uygulanabilir bir eşitlik olmasına karşın sonuçların ortam değişkenlerinden büyük oranda etkilenebileceği de hesaba katılmalıdır.

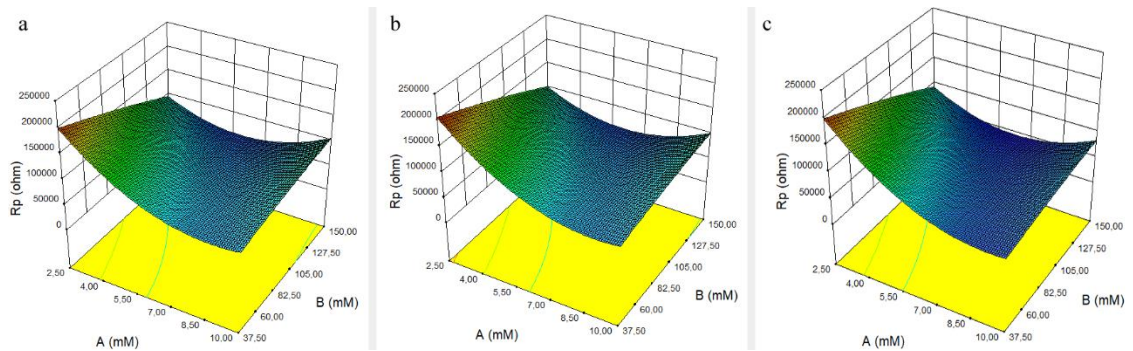


Şekil 4.28. Cu/ZnNiMo/PANi (a) ve Cu/ZnNiMo/PoA için gerçek değer – tahmini değer grafikleri

4.3.2. Yanıt Yüzey Grafikleri

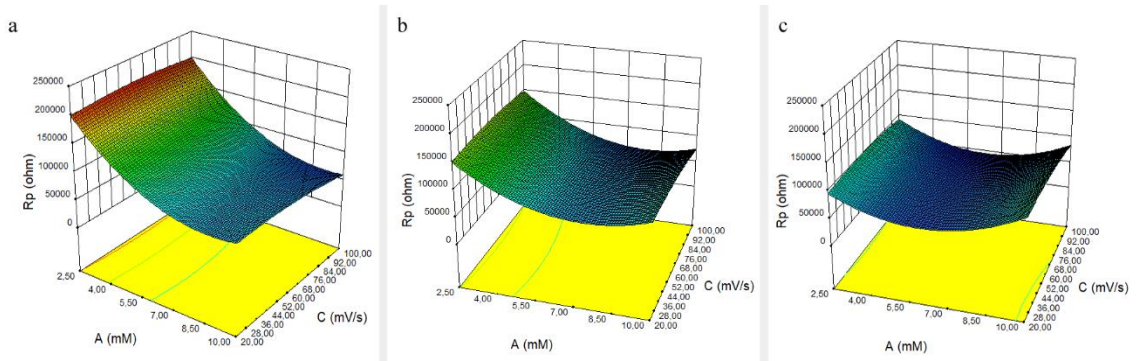
4.3.2.1. Anilin Çalışmaları

Şekil 4.29 Cu/ZnNiMo/PANi için polimer sentez banyolarındaki molibdat tuzu (A) ve monomer (B) derişimlerinin aynı andaki değışimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerindeki etkisinin yanıt yüzey grafiklerini tarama hızını sabit kabul ederek göstermektedir. Grafikler incelendiğinde tüm tarama hızlarında düşük molibdat tuzu ve monomer derişimi içeren polimer sentez banyosunda yapılan PANi film sentezlerinin en yüksek korozyon direncini verebildiği görülmektedir. Tarama hızındaki değışimin grafiklerdeki seyri etkilemediği sadece direnç değeriinde değışime neden olduğu görülmüştür. En yüksek korozyon direncinin elde edildiği noktaya bakıldığında yüksek tarama hızındaki grafikte ilgili nokta değeri diğer grafiklerden çok az yüksek olduğu görülmektedir. Grafikler incelenmeye devam edildiğinde tüm tarama hızlarında polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimi artışının düşük monomer derişimli banyodan sentezlenen PANi filmin korozyon direncini belirli bir molibdat tuzu derişimine kadar keskin bir şekilde azalttığı görülmektedir. Yüksek monomer derişimli banyoda ise bu azalma daha yumuşaktır ve belirli bir molibdat tuzu derişiminden sonra dirençte belirgin bir artış görülmektedir. Banyolardaki monomer derişimlerinin etkisine bakıldığında düşük molibdat tuzu derişimli banyodan sentezlenen PANi filminin korozyon direncinin banyodaki monomer derişimi arttıkça keskin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum yüksek molibdat tuzu derişimli banyoda değışmekte ve monomer derişimindeki artış korozyon direncinde belirginleşen artışa neden olmaktadır.



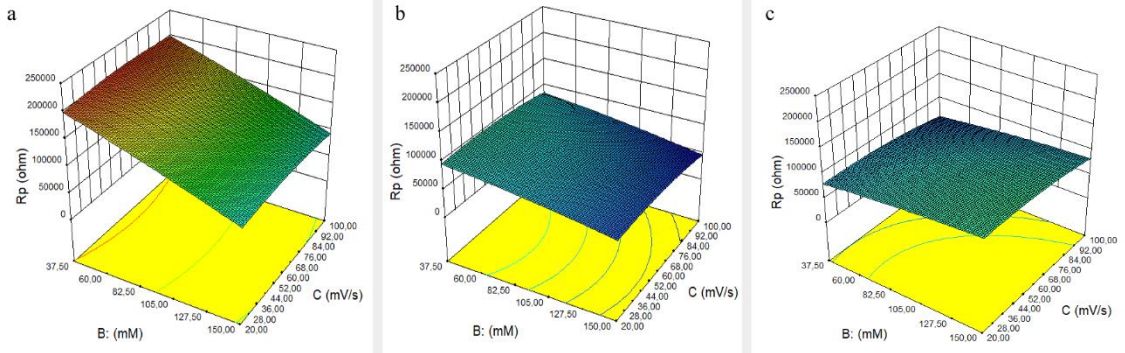
Şekil 4.29. Cu/ZnNiMo/PANi için A,B - R_p yanıt yüzey grafiği. a 20 mV/s, b 60 mV/s ve c 100 mV/s tarama hızı için olan değışimleri göstermektedir.

Şekil 4.30 Cu/ZnNiMo/PANi için polimer sentez banyolarındaki molibdat tuzu derişimi (A) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerindeki etkisinin yanıt yüzey grafiklerini polimer sentez banyosundaki monomer derişimini sabit kabul ederek göstermektedir. Grafikler incelendiğinde monomer derişimi değişiminin direnç değerlerini ciddi anlamda etkilediği ve grafiklerde seyrin değişmesine neden olduğu görölmektedir. Tarama hızının artışı düşük molibdat tuzu derişimli banyoda korozyon direncini çok az bir değerde arttırırken, yüksek molibdat tuzu derişimli banyoda orta düzeylerdeki tarama hızlarının biraz daha iyi korozyon direnci verebileceği görölmektedir. Fakat yüksek molibdat tuzu derişimli banyoda tüm monomer derişimleri için orta düzeylerdeki tarama hızlarından sonraki düzey artışları korozyon direncinin bir miktar azalabileceğini göstermektedir. Banyodaki monomer derişimi arttığında düşük molibdat tuzu içerikli banyoda orta değerlerdeki tarama hızlarının daha yüksek korozyon direnci verdiği görölmüştür. Grafikler banyodaki molibdat tuzu derişimi açısından incelendiğinde ise derişim artışının tüm tarama hızları için direnci keskin bir şekilde azalttığı görölmektedir. Fakat yüksek monomer derişimli banyoya doğru gidildikçe tüm tarama hızlarında düşük molibdat tuzu derişimli banyodan sentezlenen PANi filminin direnç değeri azalmakta, yüksek molibdat tuzu derişimli banyodan sentezlenen PANi filminin korozyon direnci artmaktadır. Yüksek monomer derişimli banyoda ise düşük ve orta düzeyli monomer derişimli banyolardan farklı olarak tüm tarama hızlarında orta düzeylerden yüksek uç düzeylerdeki molibdat tuzu derişimine doğru artışın korozyon direncini arttırdığı görölmüştür.



Şekil 4.30. Cu/ZnNiMo/PANi için A,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 37,50 mM, b 93,75 mM ve c 150 mM monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

Şekil 4.31 Cu/ZnNiMo/PANi için monomer derişimi (B) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerindeki etkisinin yanıt yüzey grafiklerini polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimini sabit kabul ederek göstermektedir. Grafikler incelendiğinde polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimi artışının direnç değerlerini azalttığı ve grafik seyrini değiştirdiği görülmektedir. Bu durum diğer verileri doğrular niteliktedir ve Cu/ZnNiMo/PANi için en iyi korozyon direncinin düşük molibdat tuzu ve monomer derişimli banyodan elde edilebileceğini göstermektedir. Bu koşulu sağlayan grafik incelendiğinde tarama hızı artışının dirençte belirgin bir olmayan artışa neden olduğu görülmüştür. Banyolardaki monomer derişiminin artışı tüm tarama hızlarında Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun korozyon direncini düşürmektedir. Fakat yüksek molibdat tuzu derişimli banyoda monomer derişiminin artışı Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun korozyon direncini arttırmaktadır. Banyolardaki molibdat derişiminin orta ve yüksek, monomer derişiminin düşük olduğu durumlarda tarama hızındaki artışın Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun korozyon direncini azalttığı görülmektedir. Monomer derişiminin yüksek olduğu banyolarda ise orta değerlerdeki tarama hızlarının daha iyi bir korozyon direnci sağlayabildiği tespit edilmiştir.

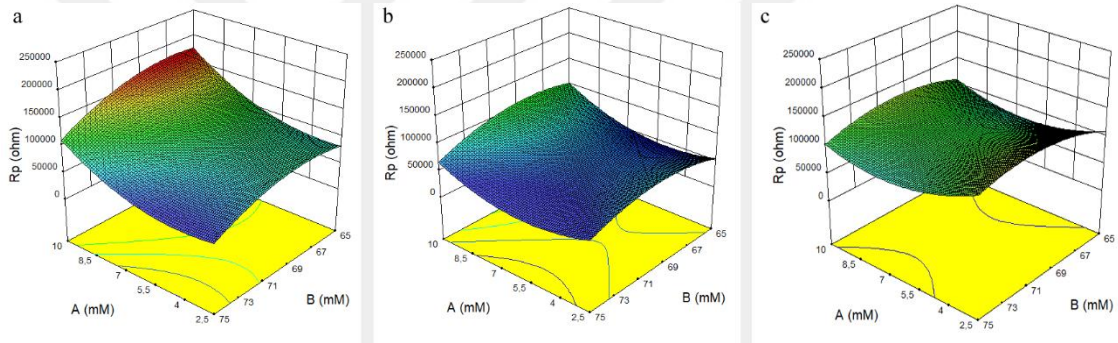


Şekil 4.31. Cu/ZnNiMo/PANi için B,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 2,50 mM, b 6,25 mM ve c 10 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

4.3.2.2. *o*-Anisidin Çalışmaları

Şekil 4.32 Cu/ZnNiMo/PoA için polimer sentez banyolarındaki molibdat tuzu (A) ve monomer (B) derişimlerinin aynı andaki değişimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerindeki etkisinin yanıt yüzey grafiklerini tarama hızını sabit kabul ederek

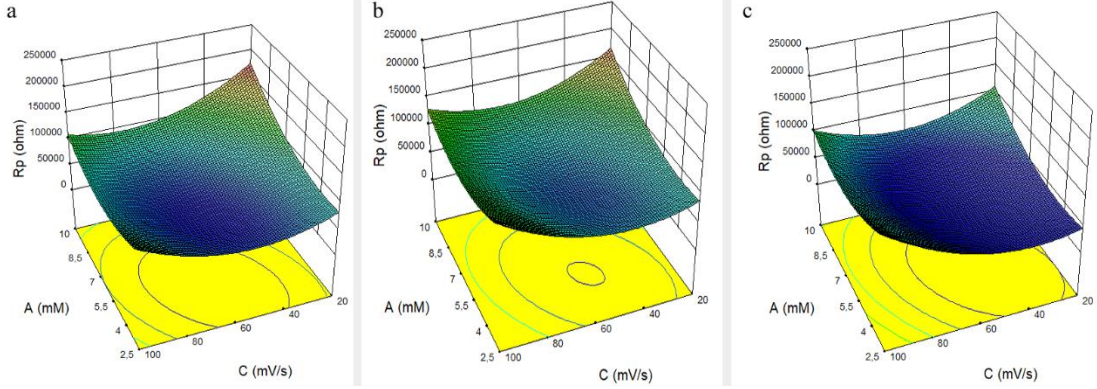
göstermektedir. Grafikler incelendiğinde tarama hızının Cu/ZnNiMo/PANi elektrotlardan farklı olarak direnç değerlerini ve grafiklerin seyirlerini etkilediğini görülmektedir. En yüksek korozyon direnci yüksek molibdat tuzu, düşük monomer derişimli banyoda düşük tarama hızı ile elde edilmiştir. Grafiklere banyodaki molibdat tuzu derişimleri açısından bakıldığında tüm monomer derişimi ve tarama hızlarında orta düzeydeki derişim değerlerinde korozyon direncinin yükseldiği görülmüştür. Bu duruma tek istisna oluşturan grafik düşük tarama hızı için elde edilmiş olup, bu grafikte yüksek molibdat tuzu derişimli banyo için düşük monomer derişiminde oldukça yüksek bir değer gözlenmiştir. Grafikler monomer derişimleri açısından incelendiğinde ise tüm monomer derişimlerinde uç noktalardaki molibdat tuzu derişimi değerlerinde korozyon dirençlerinin yükseldiği, orta noktalardaki derişim değerlerinde ise azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.32. Cu/ZnNiMo/PoA için A,B - R_p yanıt yüzey grafiği. a 20 mV/s, b 60 mV/s ve c 100 mV/s tarama hızı için olan değişimleri göstermektedir.

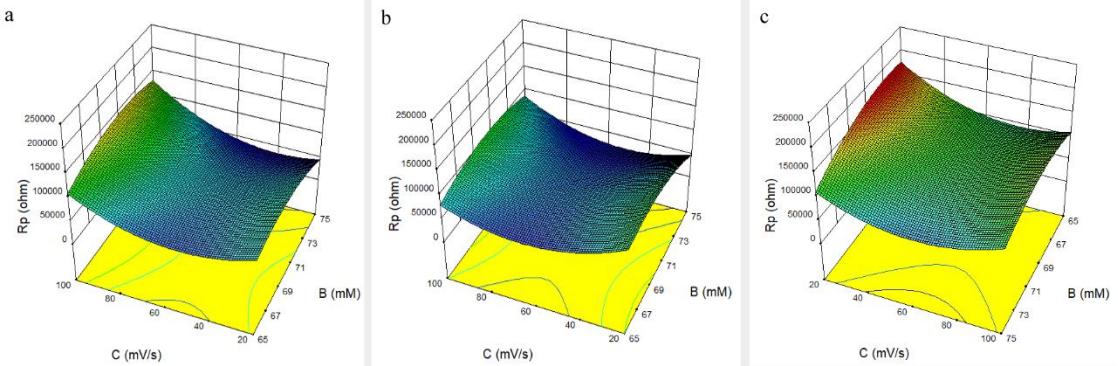
Şekil 4.33 Cu/ZnNiMo/PoA için polimer sentez banyolarındaki molibdat tuzu derişimi (A) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerindeki etkisinin yanıt yüzey grafiklerini polimer sentez banyosundaki monomer derişimini sabit kabul ederek göstermektedir. Grafikler incelendiğinde düşük ve orta düzeylerdeki derişimlerde monomer içeren banyolarda yüksek molibdat tuzu derişiminde düşük tarama hızında yüksek korozyon direncine sahip Cu/ZnNiMo/PoA malzemelerin elde edilebileceği görülmüştür. Bu durum diğer verileri desteklemektedir. Grafiklerde monomer derişiminin tek başına değişiminin grafik seyrini çok fazla değiştirmedeğ i fakat direnç değerlerinde belirgin bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Grafikler hem banyodaki molibdat tuzu derişimi hem de tarama hızları açısından incelendiğinde uç değerlerde korozyon direncinin yükseldiği, orta değerlerde ise düştüğü görülmüştür. Tüm

monomer derişimlerinde ve tüm molibdat tuzu derişimlerinde tarama hızının uç değerlerdeki artışının malzemenin korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir.



Şekil 4.33. Cu/ZnNiMo/PoA için A,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 65 mM, b 70 mM ve c 75 mM monomer derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

Şekil 4.34 Cu/ZnNiMo/PoA için polimer sentez banyolarındaki monomer derişimi (B) ve tarama hızının (C) aynı andaki değişimlerinin polarizasyon direnci (R_p) üzerindeki etkisinin yanıt yüzey grafiklerini polimer sentez banyosundaki molibdat tuzu derişimini sabit kabul ederek göstermektedir. Grafikler incelendiğinde polimer sentez ortamındaki molibdat tuzu derişiminin tek başına değişiminin grafiklerin seyrini değiştirmedeğ i fakat direnç değerlerini etkilediğ i görülmektedir. Uç değerlerde dirençler daha yüksek iken orta değerlerde daha düşük dirençlerin gözlenmesi önceki grafiklerden elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Grafikler monomer derişimi ve tarama hızı açısından incelendiğinde ise gene diğ er sonuçlara benzer olarak uç değerlerde korozyon dirençlerinin yüksek olduğ u görülmektedir.



Şekil 4.34. Cu/ZnNiMo/PoA için B,C - R_p yanıt yüzey grafiği. a 2,50 mM, b 6,25 mM ve c 10 mM molibdat derişimli banyolarda olan değişimleri göstermektedir.

Cu/ZnNiMo/PoA için elde edilen tüm yanıt yüzey grafikleri birbirini destekler niteliktedir ve en yüksek korozyon direncine sahip elektrodun yüksek molibdat tuzu, düşük monomer derişimli banyoda düşük tarama hızı ile elde edilebileceğini göstermektedir. Ayrıca elde edilen grafikler daha önce raporlandığı gibi (Özyılmaz ve ark., 2018) orta düzeyli monomer derişiminde ve yüksek tarama hızında molibdat tuzundaki artışın korozyon direncini düşürdüğünü doğrulamaktadır. Bu çalışmaya ve örnek çalışmalara dayanılarak tarama hızının yüzeydeki molibdat birikimini ve dolayısıyla pasifliği etkilediği açıkça söylenebilir. YYY grafikleri tarama hızı ve elektrolitteki molibdat tuzu derişiminin çalışılan sınırlardaki ters orantılı değişiminin yüksek korozyon direnci için en uygun molibdat birikmesini sağlayacağını göstermektedir.

4.3.3. Parametre Optimizasyonları

Yanıt yüzey grafikleri detaylı olarak incelenip karşılaştırılarak en yüksek korozyon direncini verebilecek çalışma parametreleri Çizelge 4.8’de belirtilmiştir. Elde edilen parametreler bölüm 4.2.1’teki en yüksek korozyon direncine sahip örnek çalışmaların çalışma parametreleri ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.8. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA için optimize sentez parametreleri

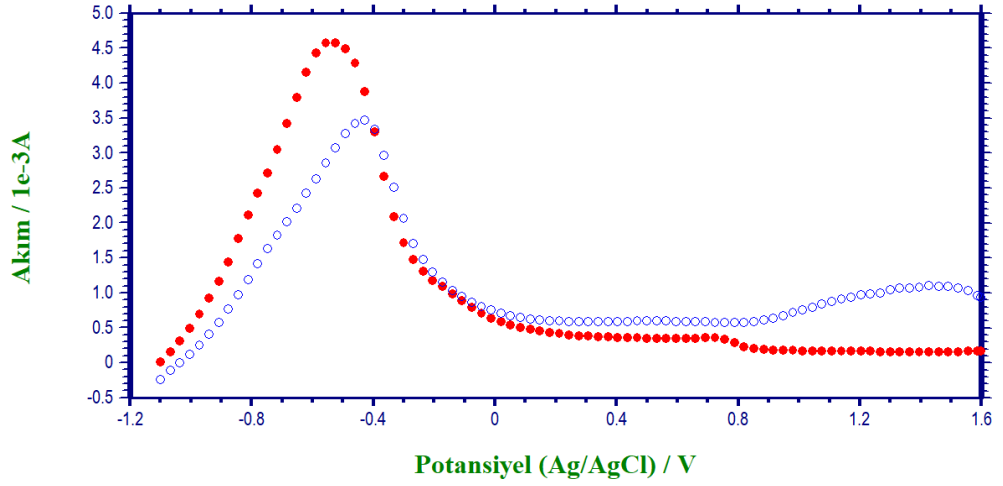
Faktör	Birim	Cu/ZnNiMo/PANi Çalışmasındaki Değeri	Cu/ZnNiMo/PoA Çalışmasındaki Değeri
Elektrolit çözeltideki molibdat tuzu derişimi	mM	2,5	10
Elektrolit çözeltideki monomer derişimi	mM	37,5	65
Tarama hızı	mV/s	100	20

4.4. Optimize Parametrelerle Yapılan Gerçek Çalışmalar

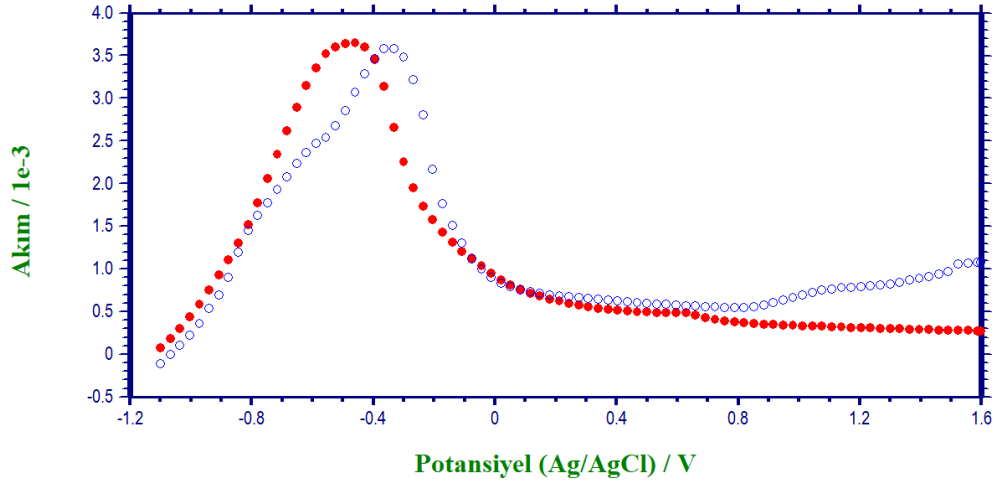
4.4.1.1. Polimerin Elektrokimyasal Sentezi

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36 Cu/ZnNiMo elektrot için sırasıyla anilin ve *o*-anisidin monomerleri içeren ve içermeyen banyolarda alınan anodik pasifleşme eğrilerinin voltammogramlarını göstermektedir. Anilin monomerli ortamda -0,54 V, *o*-anisidin monomerli ortamda -0,48 V, monomersiz ortamlarda -0,43 – -0,34 V potansiyellerde görülen yüksek akımlı pikler daha öncede belirtildiği gibi alaşım bileşenlerinin çözünerek ortamla etkileşmesi sonucu yüzeyin pasifleşmesinden kaynaklanan oksidasyon-pasivasyon (ox-psv) pikleridir. Monomerli ortamlardaki ox-psv akım değerlerinin monomersiz ortamdaki akım değerlerden daha yüksek oluşu alaşım yüzeyindeki aktif bölge oranının fazla olduğunu göstermektedir. Akım değerlerinin ox-psv piklerinin görülmesinden sonra monomersiz ortamdaki daha düşük akım seyri göstermesi yüzeyin monomerlerin inhibitör özelliklerinden de faydalanarak pasifleştiğinin bir göstergesidir. Örnek çalışmaların monomerli ortamlarındaki anodik pasifleştirme eğrilerinde anilin için 0,14 V, *o*-anisidin için 0,05 V potansiyellerde belirgin bir şekilde gözükten ve tepkime 4.1'e ait olduğu düşünülen akım artış piklerinin, optimize çalışmaların anodik pasifleşme eğrilerinde belirginliği kaybetmesi yani akım maksimum değerlerinin düşmesi yüzeydeki pasif tabakaların kaliteli ve az gözenekli bir yapı oluşturduğunu açıkça göstermektedir.

Monomerli ortamda elde edilen voltammogramlarda anilin için 0,70 V, *o*-anisidin için 0,61 V potansiyellerinde monomer içermeyen ortamlardaki eğrilerden farklı akım artış pikleri gözlenmektedir. Bu pikler monomerlerin oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bu pikler görüldükten sonra aynı potansiyellerde akım değerlerinin monomersiz ortamdaki çok daha düşük ve stabil seyretmesi yüzeyde ince bir polimer filmi oluştuğunu göstermekte ve bulguyu doğrulamaktadır. Ayrıca, ilgili pikler örnek çalışmalarda anodik pasivasyon voltammogramlarında çıkan monomer oksidasyon pikleri ile benzer potansiyel değerlerinde gözlenmiştir.



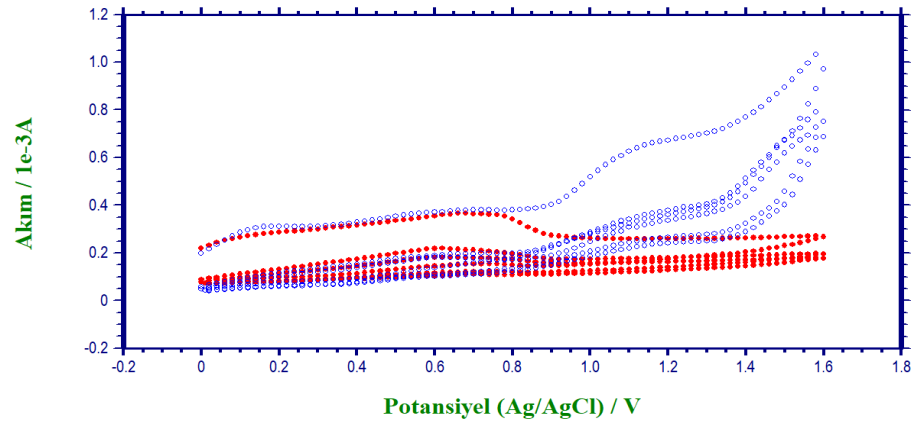
Şekil 4.35. Anilin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri



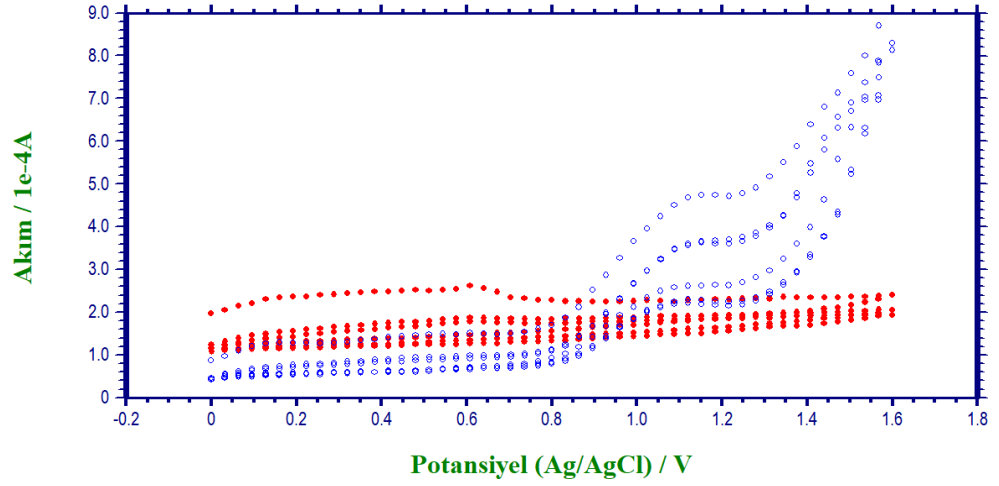
Şekil 4.36. *o*-Anisidin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda Cu/ZnNiMo için 10 mV/s tarama hızında alınan anodik pasivasyon eğrileri

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA için anodik pasivasyon işleminin ardından optimize parametrelerdeki tarama hızları ile yapılan film gelişimlerine ait monomerli ve monomersiz çalışmaların voltammogramlarını göstermektedir. Her iki voltammogramda da 0,1 – 0,2 V aralığında, görülen akım artış piklerinin tepkime 4.1'e, 0,50 – 0,55 V aralığında belirgin olarak gözükken piklerin tepkime 4.2'ye ait olduğu düşünülmektedir. Bu piklerin akım değerlerinin yüzeyde gelişen tabakalar nedeniyle artan segmentlerde düştüğü

gözenmiştir. Üst potansiyellerdeki akım düşüşleri bu bulguyu doğrulamaktadır. Fakat monomersiz ortamda yüzeyde gelişen ve malzemedeki metallerin oksit, oksalat veya molibdat bileşiklerini içeren bu tabakaların artan potansiyellerde yüzeydeki alaşım bileşenlerinin ve gözeneklerdeki bakırın çözünmesine engel olamadığı üst potansiyellerdeki yüksek akım değerlerinden görülebilmektedir. Monomerli ortamda ise Cu/ZnNiMo/PANi için 0,77 V, Cu/ZnNiMo/PoA için 0,65 V civarlarında görülen monomer oksidasyon piklerinden sonra devam eden üst potansiyellerdeki akım değerlerinin düştüğü, artan segmentlerde ise hem bu akımların hem de diğer tepkimelere ve monomer oksidasyonuna ait akımların düştüğü görülmüştür. Ayrıca monomersiz ortamdaki çalışmalarda üst potansiyelde belirgin olarak görülen yüksek değerli akım artış piklerinin monomerli ortamdaki çalışmalarda monomer oksidasyonundan sonra belirginliğini kaybettiği görülmüştür. Bu bulgulara bağlı olarak yüzeydeki polimer filmlerinin geliştiği ve yüzeyi kapatarak alaşım bileşenlerinin çözünmesine engel olduğu açıkça söylenebilmektedir.



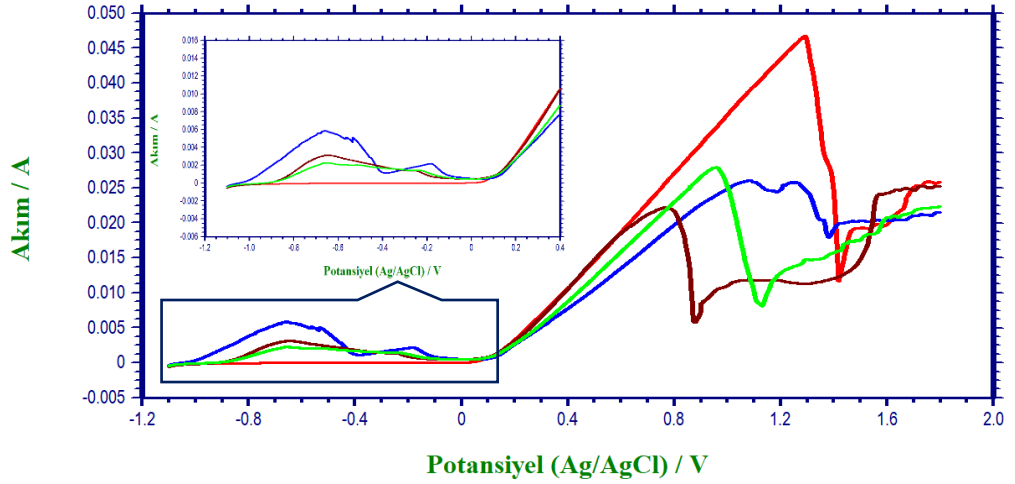
Şekil 4.37. Anilin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo için 100 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti



Şekil 4.38. *o*-Anisidin monomerli (●) ve monomersiz (○) sodyum oksalat + sodyum molibdat banyosunda anodik pasifleştirilmiş Cu/ZnNiMo için 20 mV/s tarama hızında alınan film gelişim eğrilerinin ilk 6 segmenti

4.4.1.2. ZnNiMo Alaşımının Karakterizasyonu

Şekil 4.39 Cu, Cu/ZnNiMo, Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların karakterizasyon çözeltisi içerisinde LSV tekniği ile elde edilen voltammogramını göstermektedir. Daha öncede belirtildiği gibi (bknz. Bölüm 4.1.2 ve 4.2.1.2) katodik potansiyel bölgesindeki pikler alaşım bileşenlerinin çözünerek EDTA ile kompleks oluşturması tepkimelerine ait akım artışlarıdır. Voltammogramlarda bu akım artışlarının alaşım yüzeylerine polimer filmleri sentezlendikten sonra da görülebilmesi polimer filmlerinin alaşım kaplama üzerine başarıyla sentezlendiğini açıkça doğrulamaktadır. Piklerin akım değerlerindeki düşüş ise polimerlerin bariyer özellik göstererek yüzeydeki çözünmeye engel olmasından kaynaklanmakta ve CV verilerini doğrulamaktadır. Anodik potansiyel bölgesi incelendiğinde ise yüzeydeki tüm tabakaların bakırın çözünmesine karşı bir bariyer özellik gösterdiği görülmektedir.

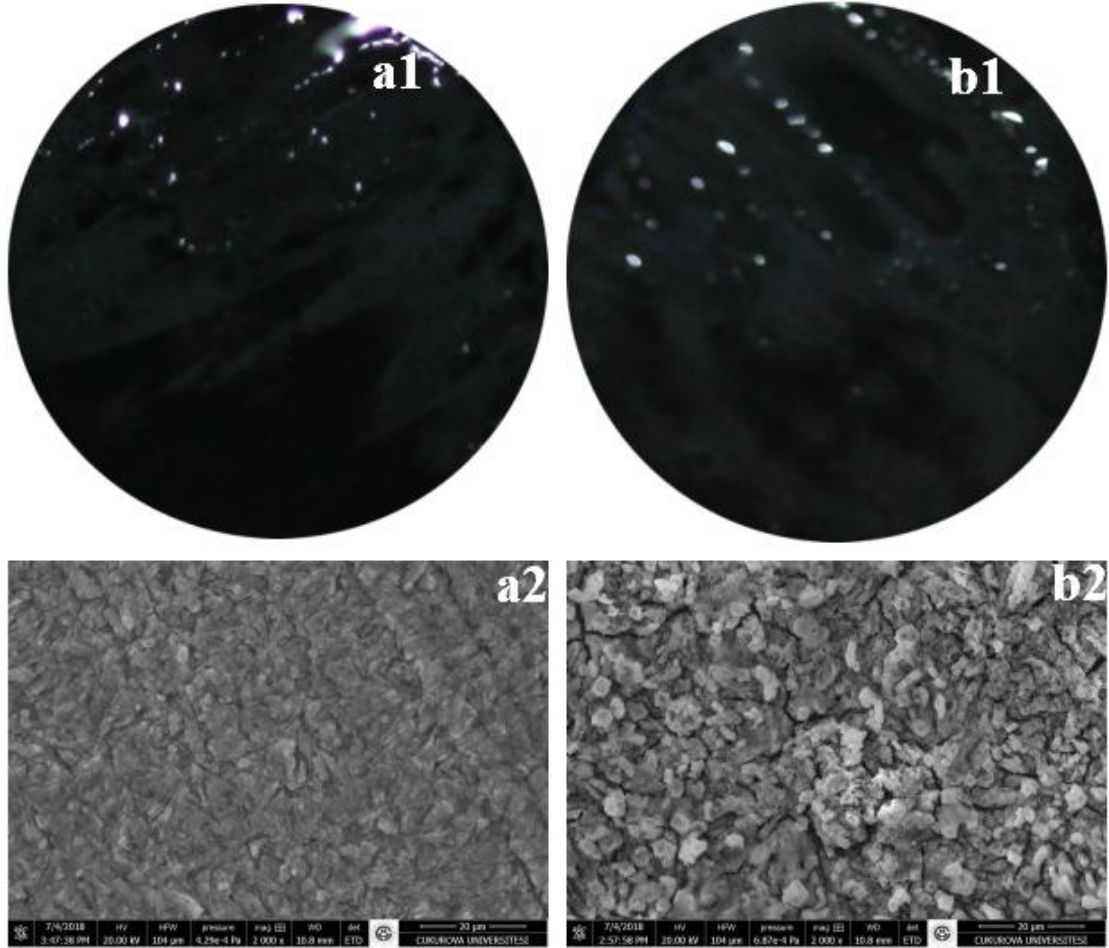


Şekil 4.39. Cu (—), Cu/ZnNiMo (—), Cu/ZnNiMo/PANi (—) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—) elektrotların EDTA+Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızındaki LSV eğrileri

4.4.1.3. Elektrotların Mikroskopik ve Spektroskopik Karakterizasyonu

Şekil 4.40 Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların makro fotoğraflarını ve FESEM görüntülerini göstermektedir. Makro fotoğraflar incelendiğinde bölüm 4.2.1.3'te incelenen örnek çalışmalarda olduğu gibi polimer filmlerinin yüzeyde yapışkan, siyah, homojen bir tabaka oluşturarak yüzeyi tamamen kapattığını görülmüştür. Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun FESEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyde oluşan filmin Şekil 4.3'teki örnek Cu/ZnNiMo/PANi çalışmasının FESEM görüntüsünden farklı olarak daha homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Buna göre elektrolit banyodaki monomer derişimi değişiminin yüzey morfolojisi etkilediği söylenebilir. Bu bulgu Şekil 4.30'da incelenen yanıt yüzey grafiğiyle birlikte değerlendirildiğinde monomer derişiminin Cu/ZnNiMo yüzeyine sentezlenecek PANi filmin morfolojisini değiştirdiği, değişen morfolojinin ise literatürden bilindiği gibi (Özyılmaz ve ark., 2006; Profeti ve ark., 2018) korozyon direncini etkilediği açıkça söylenebilir. Yüzeyde görülen kübik birikmelerin Şekil 4.3'teki ilgili FESEM görüntüsüne oranla artışının düşük monomer derişiminden dolayı kompozitteki molibdatın daha net belli olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Literatürde (Szczygieł ve ark., 2010; Winiarski ve ark., 2015) ve bölüm 4.1.3'te göröldüğü gibi alaşımdaki molibden katkısı yüzeyin daha homojen bir hal almasını sağlamaktadır. Bu durum yüzeyin homojenliğinin nedenini açıklamaktadır. Cu/ZnNiMo/PoA elektrodun FESEM görüntüsü Şekil 4.3'teki ilgili görüntü ile

karşılaştırıldığında kübik birikmelerin boyutlarının arttığı ve polimer olduğu düşünülen tabakaların belirginleştiği görülmektedir.



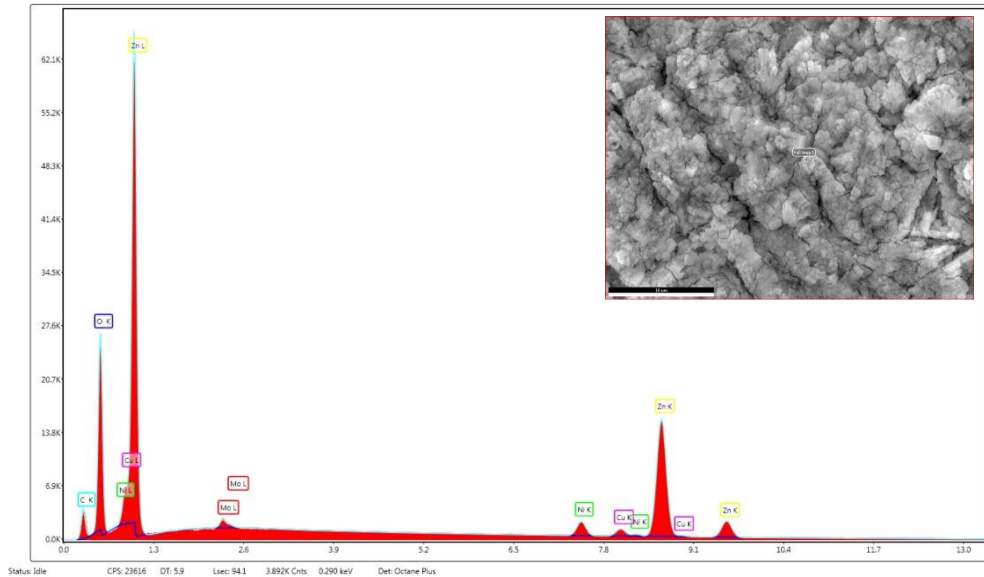
Şekil 4.40. Cu/ZnNiMo/PANi (a) ve Cu/ZnNiMo/PoA (b) elektrotların makro fotoğrafları (1) ve FESEM görüntüleri (2)

Şekil 4.41 ve Şekil 4.42 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların EDX spektrumlarını göstermektedir. Spektrumlar

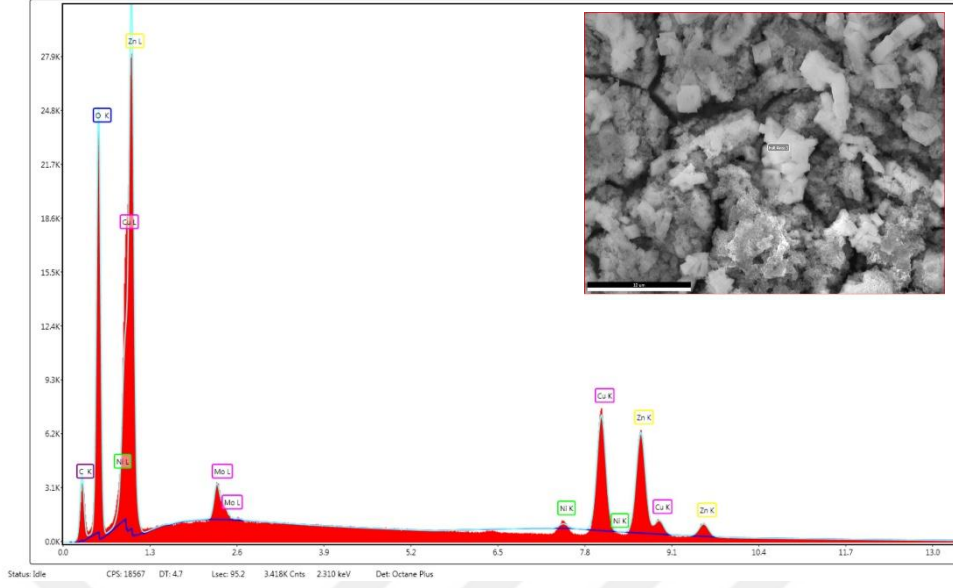
Şekil 4.6 ile karşılaştırılarak incelendiğinde alaşımın temel bileşenlerine ait piklerin değerlerinin düştüğü, C ve O elementlerine ait piklerin değerlerinin yükseldiği görülmüştür. Bu durum yüzeyde alaşım bileşenlerinin kararlı bileşiklerinden oluşan pasif bir tabakanın üzerinde polimer filminin oluştuğunu göstermektedir. Spektrumlar incelenmeye devam edildiğinde Cu/ZnNiMo/PoA elektrotta Cu elementine ait piklerin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun fiziksel adsorbsiyon yoluyla biriken polimer zincirlerinin yüzeyin aktif kısımlarında birikmemesi yüzünden tabakalar arası

genişleyen çatlakların artmasından ve bu çatlaklardaki alaşımın çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çözünmenin ise bölüm 4.1.3'te incelenen elementel haritaya göre molibden ve tuzlarının alaşımın entropisini arttırmasından dolayı olduğu düşünülmektedir. Yüzeydeki molibdenin elementel dağılımda ağırlık oranının %2,31 olması, sentezin en yüksek molibdat tuzu derişimli elektrolit banyodan yapılması ve ilgili FESEM görüntüsü bu düşünceyi destekler niteliktedir.

Spektrumlar kantitatif olarak değerlendirildiğinde Cu/ZnNiMo/PANi için görünen yüzeyin ağırlıkça %55,25 Zn, %2,64 Ni, %0,95 Mo, %12,06 C, %26,79 O, %2,31 Cu; Cu/ZnNiMo/PoA için görünen yüzeyin ağırlıkça %28,02 Zn, %0,55 Ni, %2,31 Mo, %12,96 C, %31,43 O, %24,72 Cu elementlerinden oluştuğu görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde nikel ve molibden arası ters orantılı değişimin literatüre uygun olarak devam ettiği görülmektedir (Winiarski ve ark., 2015). Molibden oranındaki artış aynı zamanda alaşımdaki Zn ve Cu oranını da etkilemektedir. Yüzeydeki molibdenin ağırlıkça oranı arttıkça çinkonun ağırlıkça oranının düştüğü, oksalat ya da oksit gibi yüzey pasifliğini sağlayacak bileşiklerden kaynaklanabilecek oksijenin ağırlıkça oranının arttığı görülmektedir. Bu değişim sonucu taban metal olan bakırın ağırlıkça oranı da artmaktadır. Bu durum molibden artışı ile alaşım entropisinin arttığı düşüncemizi doğrular niteliktedir.

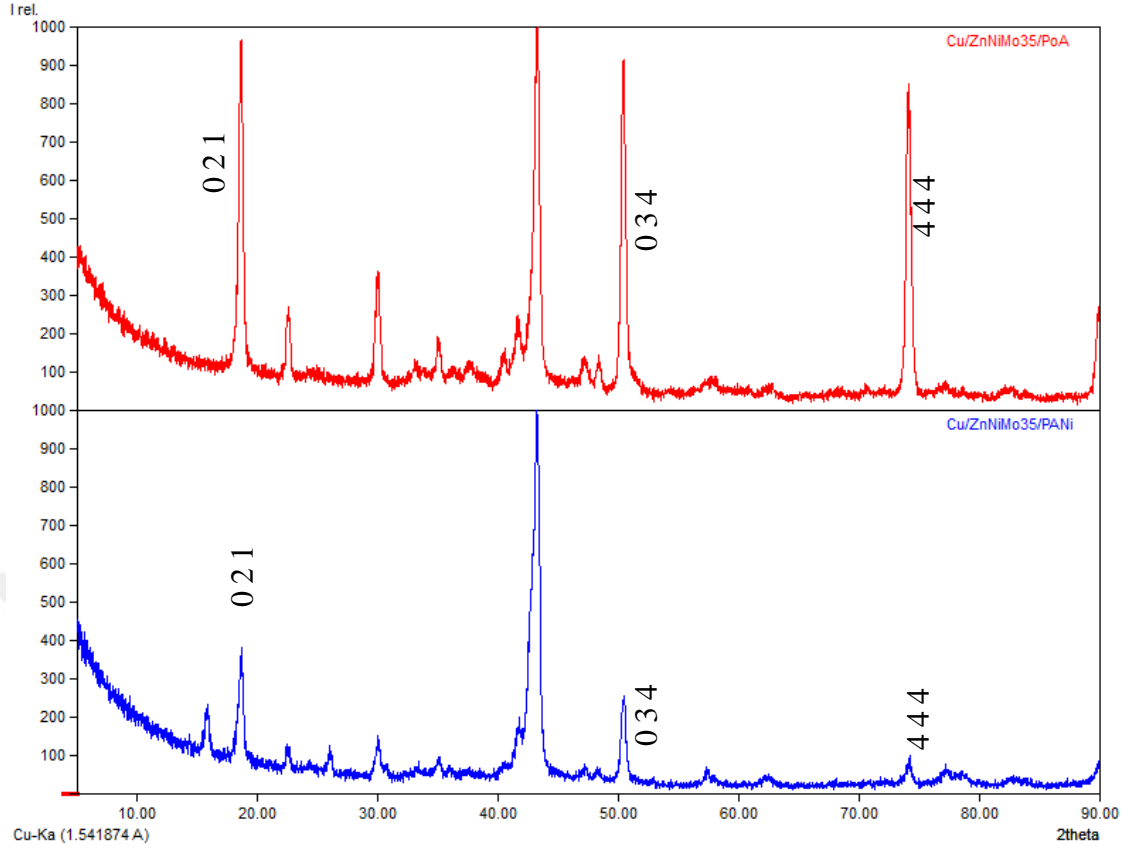


Şekil 4.41 Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu



Şekil 4.42. Cu/ZnNiMo/PoA elektrotun görünür tüm alan EDX spektrumu

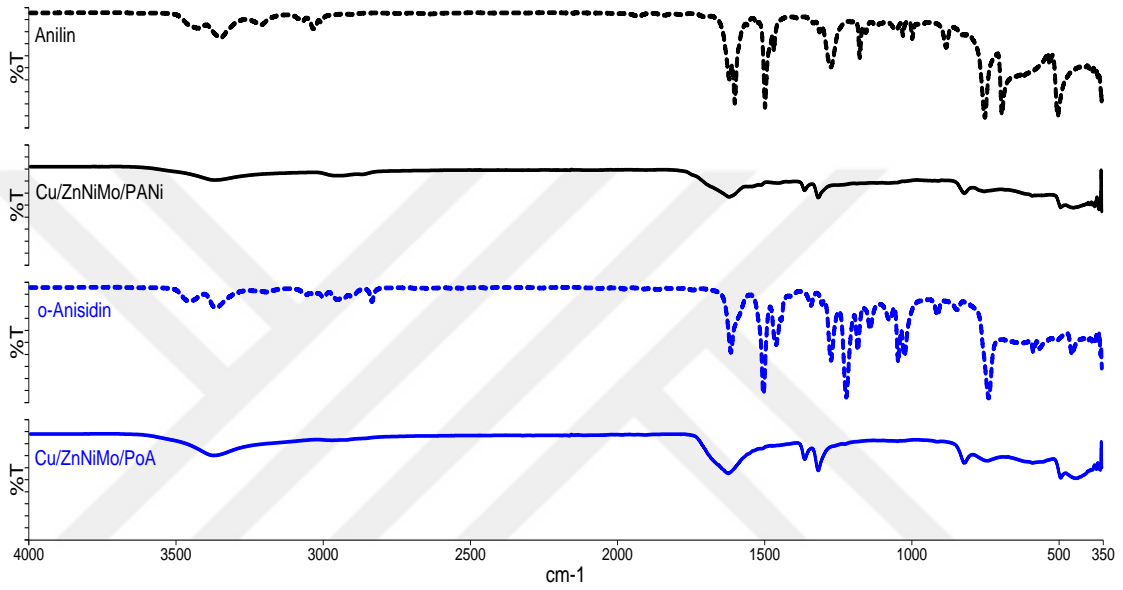
Şekil 4.43 Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların XRD spektrumlarını göstermektedir. Grafikler incelendiğinde 0 2 1 kodlu pikin veritabanında $\text{Na}_{2,2}\text{Zn}_{0,9}(\text{MoO}_4)_2$ (DB No: 00-049-0898) bileşiğine, 0 3 4 kodlu pikin MoZn_{22} (DB No: 00-021-0577) bileşiğine, 4 4 4 kodlu pikin ise $\text{Cu}_{5,31}\text{Zn}_{7,69}$ (DB No: 01-076-3504) bileşiğine denk geldiği tespit edilmiştir. Veriler değerlendirildiğinde molibden ve bakır içeren bileşiklerinin piklerinin Cu/ZnNiMo/PoA elektrodun XRD spektrumunda daha yüksek değerler verdiği görülmektedir. Bu durum EDX sonuçlarını destekler niteliktedir. 0 2 1 kodlu pikte sodyum ve molibdatın alaşımında yoğun olarak bulunan çinko ile kompleks oluşturması polimer sentez ortamındaki molibdat tuzunun pasifleşmede büyük oranda etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.43. Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların XRD desenleri

Şekil 4.44 anilin ile *o*-anisidin monomerlerinin ve Cu/ZnNiMo/PANi ile Cu/ZnNiMo/PoA malzemelerin FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Anilin ve *o*-anisidin için elde edilen spektrumlara bakıldığında, anilin için 3429 ve 3351 cm^{-1} , *o*-anisidin için 3457 ve 3368 cm^{-1} dalga boyundaki pikler primer aminler için simetrik ve asimetrik $-\text{NH}_2$ gerilmesine, anilin için 3034 cm^{-1} , *o*-anisidin için 3000 cm^{-1} dalga boyundaki pikler aromatik C-H gerilmesine, anilin için 1497 cm^{-1} , *o*-anisidin için 1502 cm^{-1} dalga boyundaki pik benzoid yapıya, anilin için 1600 cm^{-1} , *o*-anisidin için 1613 cm^{-1} dalga boyundaki pik kinoid yapıya, anilin için 1273 cm^{-1} , *o*-anisidin için 1272 ve 1220 cm^{-1} dalga boyundaki pikler ise C-N gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu piklere ek olarak *o*-anisidin için 2836 cm^{-1} dalga boyunda görülen pik halkaya bağlı metoksideki metil grubuna karşılık gelmektedir. Polimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında PANi ve türevlerinin iletken formları için karakteristik olan 2000 cm^{-1} üzeri dalga boyundaki yayvan pikler spektrumdan açıkça görülmektedir. PoA için 3375 cm^{-1} dalga boyunda görülen yayvan pik N-H gerilmesine karşılık gelmektedir ve yayvanlığı sekonder amin yapıda polimerin oluştuğunu göstermektedir. PANi ve PoA için sırasıyla

benzonoid ve quinoid yapılarından, sekonder aromatik aminin C-N gerilmesinden ve p-substitiye benzen halkalarından kaynaklanan ve emeraldin formu için karakteristik olan yaklaşık 1600, 1500, 1300 ve 830 cm^{-1} civarlarındaki piklerin de genişlediği görülmüştür. (Li ve ark., 2001; Lim ve ark., 2001; Rajagopalan ve Iroh, 2003; Stejskal ve ark., 2004; Blinova ve ark., 2007; Akdağ, 2014). Bu bulgular monomerlerin alaşım yüzeyinde polimerleştiğini göstermektedir.

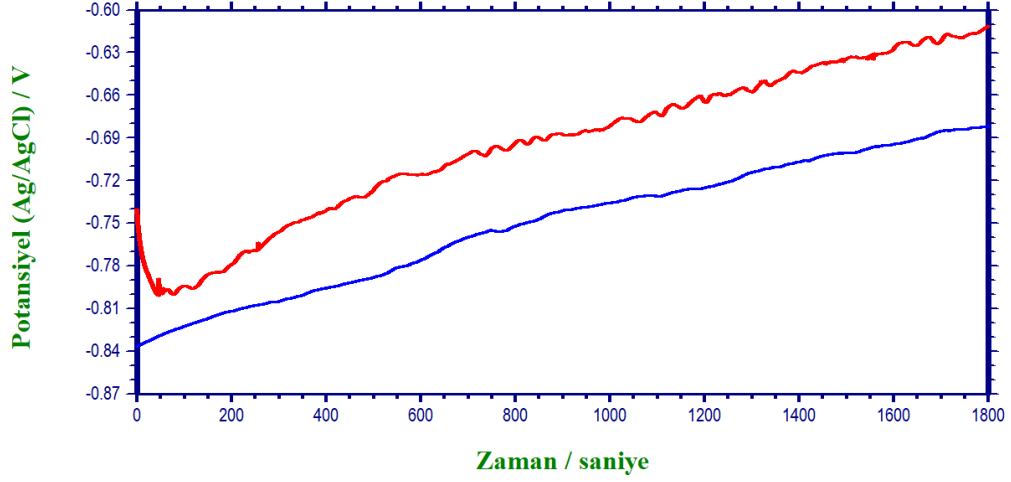


Şekil 4.44. Anilin (---), *o*-anisidin (---) monomerlerinin ve Cu/ZnNiMo/PANi (—) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—) elektrotların FTIR-ATR spektrumları

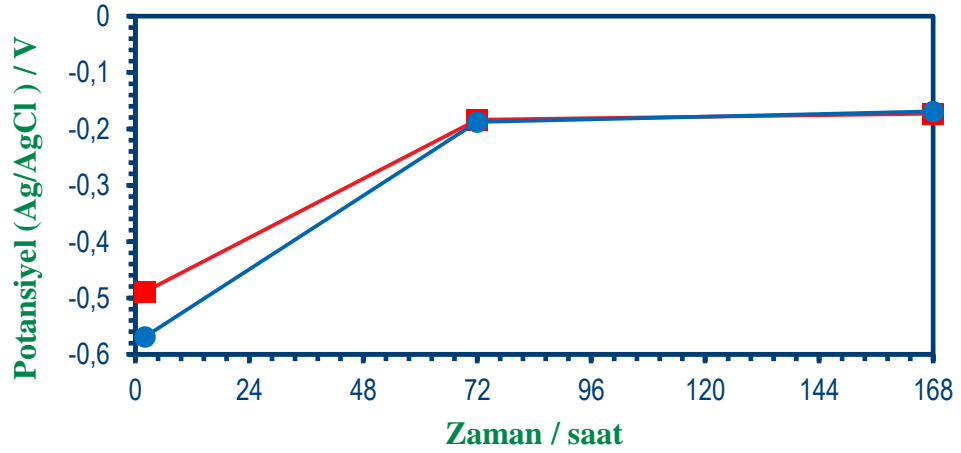
4.4.1.4. Elektrotların Korozyon Performanslarının Belirlenmesi

Şekil 4.45 ve Şekil 4.46 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PANi ile Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozyon ortamındaki ilk 30 dakikalık ve uzun vadedeki OCPT analizlerini göstermektedir. Veriler incelendiğinde örnek çalışmalarda da olduğu gibi (bknz. Bölüm 4.2.1.4) her iki malzemenin E_{OCPT} değerlerinin korozyon ortam içerisinde başlangıçtan itibaren zamanla anodik potansiyellere kaydığı görülmektedir. Bu durum hem yüzeyin pasifleşmesinden hem de polimerlerin iletkenliğinden kaynaklanıyor olabilir. Uzun vadedeki OCPT sonuçlarına bakıldığında 72. ve 168. saatlerdeki potansiyel değerlerini arasında fazla bir fark bulunmaması ve Bölüm 4.1.4'te incelenen OCPT analizleri bu

durumun büyük oranda yüzey pasifliğinden kaynaklandığını düşünmemize neden olmaktadır.



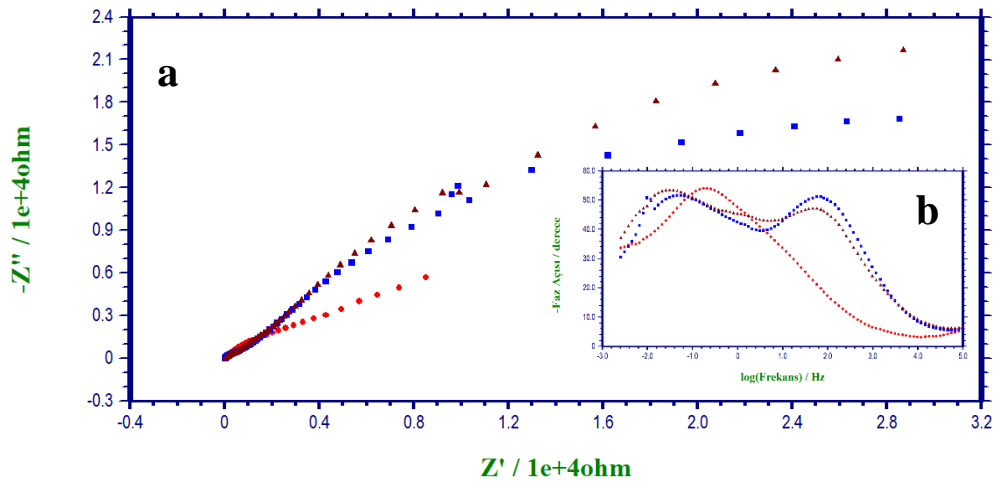
Şekil 4.45. Cu/ZnNiMo/PANi (—) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—) elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki ilk 30 dakikalık açık devre potansiyeli eğrileri



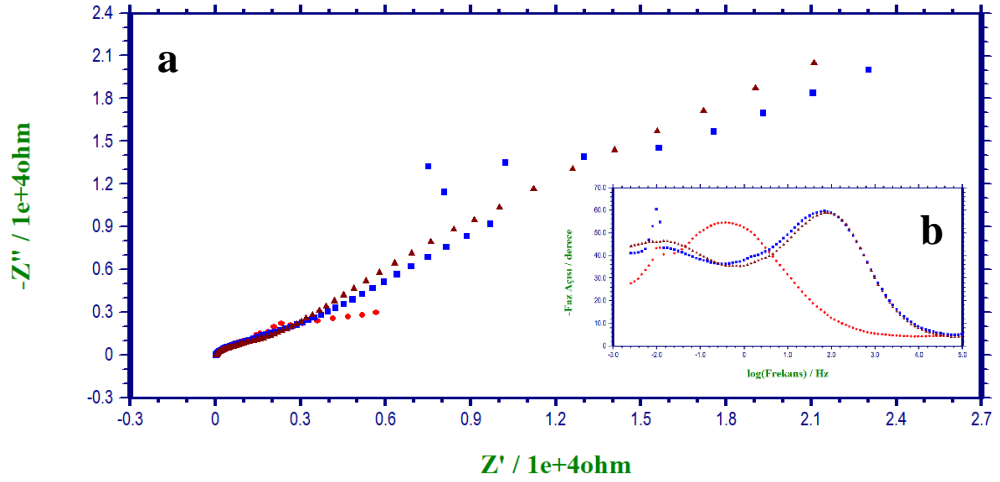
Şekil 4.46. Cu/ZnNiMo/PANi (—■) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—●) elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 2., 72. ve 168. saatlerine ait açık devre potansiyel eğrileri

Şekil 4.47 ve Şekil 4.48 sırasıyla Cu/ZnNiMo/PANi ile Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozif ortamdaki 2., 72. ve 168. saatlerine ait EIS verilerinin grafiklerini göstermektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde her iki malzeme içinde zamanla polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir. faz açısı-logf diyagramları incelendiğinde başlangıçta her iki elektrot için R_p 'yi temsil eden tek bir lup görünürken, devam eden sürelerde yüksek frekans bölgesinde R_{ct} 'nin, düşük frekans bölgesinde film direncinin

($R_{film} = R_{ala} + R_{pol} + R_d + R_o$) belirginleştığı iki lup görülmektedir. Bu durum yüzeydeki gözeneklerin zamanla iyon geçişine izin verecek şekilde genişlediğini göstermektedir. R_{ct} 'nin her iki malzemede de zaman içerisinde bir miktar azalması gözeneklerin korozyon ürünlerinin metal-çözelti arayüzeyinde difüzyonunu nedeniyle genişlediğini göstermektedir. Fakat Cu/ZnNiMo/PANi elektrotta 72. saatte gözlenen warburg direnci bu difüzyonların kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir. R_{ct} azalmasının daha düşük olduğu Cu/ZnNiMo/PoA elektrotta ise R_{film} 'in zamanla arttığı görülmüştür. Bu malzeme için difüzyon denetimli bir korumadan bahsedilemesede oluşan korozyon ürünlerinin yüzeyde biriktiği ve bu birikmelerin malzemeyi korozyondan korumada etkili olduğu söylenebilmektedir. Bu bulgulara dayanılarak polimer filmlerinin yüzeyde bariyer etki yarattığı söylenebilir.



Şekil 4.47. Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri



Şekil 4.48. Cu/ZnNiMo/PoA elektrotun %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisinde 2. (●), 72. (■) ve 168. (▲) saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri

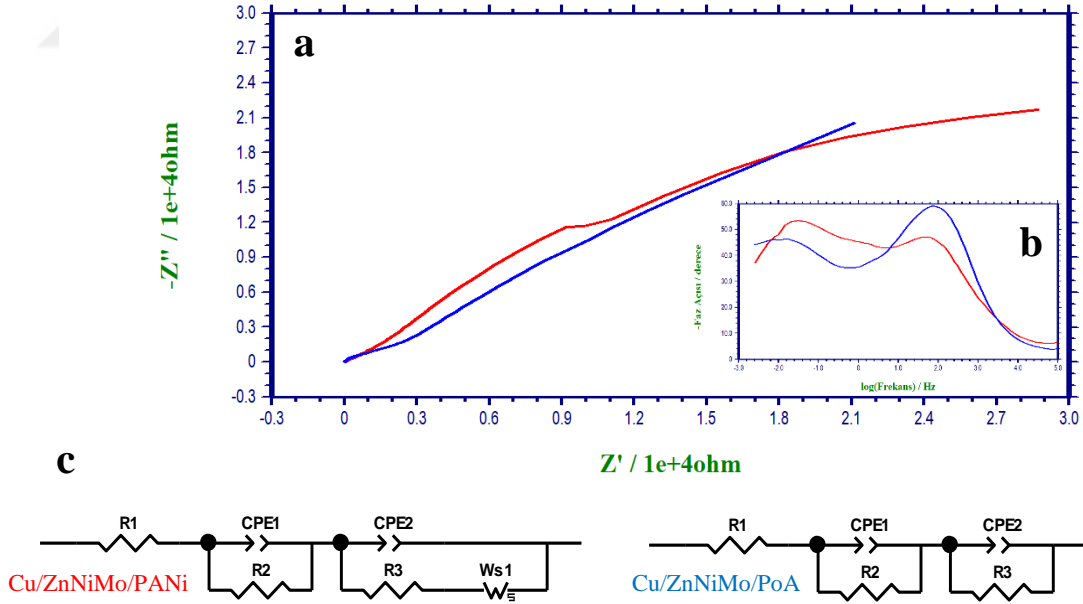
Şekil 4.49 Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozif ortamdaki 168. saatlerinde alınan EIS verilerinin grafiklerini ve bu verileri temsil eden eşdeğer devreleri göstermektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun sağladığı difüzyon denetimli koruma sayesinde korozyon direncinin Cu/ZnNiMo/PoA elektrottan daha yüksek olduğu görülmektedir. Eşdeğer devrelerden R_p değerleri hesaplandığında Cu/ZnNiMo/PANi için 148,54 k Ω , Cu/ZnNiMo/PoA için 104,36 k Ω değerlerine ulaşılmaktadır. Cu/ZnNiMo/PANi için σ değeri 0,69 $\Omega \times s^{-1/2}$ dir. Bu verilere göre CR hesaplandığında Cu/ZnNiMo/PANi için 38,87 $\mu m/yıl$, Cu/ZnNiMo/PoA için 55,29 $\mu m/yıl$ değerlerine ulaşılmaktadır. Her iki değerde Cu için bulunan 65,48 $\mu m/yıl$ ve Cu/ZnNiMo için bulunan 114,42 $\mu m/yıl$ değerlerinden küçüktür ve endüstri açısından “çok iyi” derecesinde kabul edilmektedir (Üneri, 2011).

Şekil 4.50 Cu/ZnNiMo/PANi ve Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozif ortamdaki 168. saatlerinde alınan anodik polarizasyon eğrilerinin voltammogramını göstermektedir. Veriler analiz edildiğinde Cu/ZnNiMo/PANi için E_{kor} -172 mV, I_{kor} 2,26 μA ; Cu/ZnNiMo/PoA için E_{kor} -167 mV, I_{kor} 2,617 μA değerlerine ulaşılmıştır. Korozyon akımlarına bakıldığında Cu/ZnNiMo/PANi elektrotun koruma etkinliğinin Cu/ZnNiMo/PoA elektrota göre daha iyi olduğu görülmektedir. R_p ve CR değerleri bu durumu destekler niteliktedir. Korozyon potansiyelindeki anormalliğin polimer filmlerin yüksek iletkenliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen verilerle %P

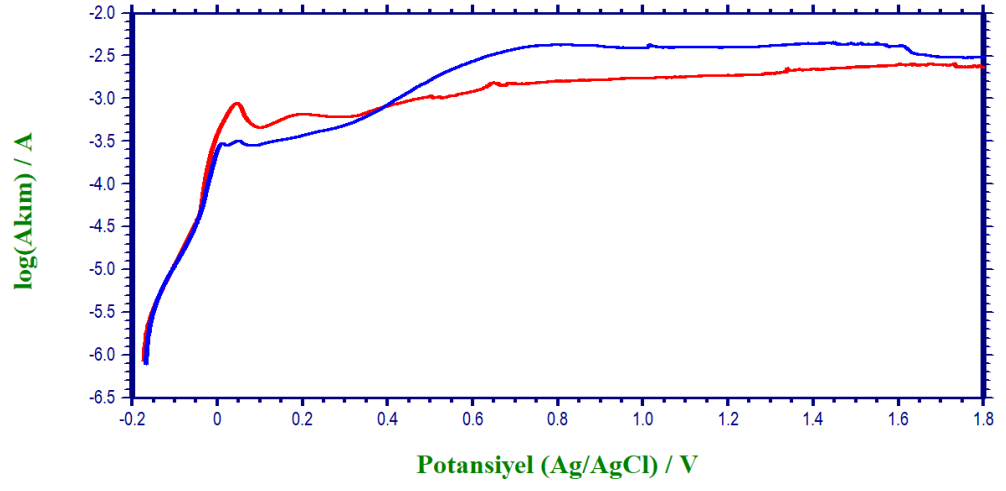
hesaplaması yapıldığında Cu/ZnNiMo/PANi için %33,94, Cu/ZnNiMo/PoA için %48,29 değerlerine ulaşılmaktadır. Bu oranlar Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun difüzyon denetimli koruma etkisini doğrular niteliktedir.

Elde edilen sonuçlara göre koruma etkinliği oranı (%E) hesaplandığında Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun %66,03, Cu/ZnNiMo/PoA elektrodun ise %51,68 oranında korozyondan koruma etkinliği sağladığı görülmektedir. CR değerleri üzerinden oransal hesaplamalar yapıldığında Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun %3,5'luk NaCl sulu çözeltisi içerisinde Cu elektroda oranla yaklaşık %71, Cu/ZnNiMo elektroda oranla %200 üzerinde daha etkili olduğu görülmektedir. Bu oranlar Cu/ZnNiMo/PoA için sırasıyla yaklaşık %18 ve %200'dür.

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



Şekil 4.49. Cu/ZnNiMo/PANi (—) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—) elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan A.C. empedans verilerinin Nyquist (a) ve Faz açısı-logf (b) verileri ile bu verileri temsil eden eşdeğer devreler (c)



Şekil 4.50. Cu/ZnNiMo/PANi (—) ve Cu/ZnNiMo/PoA (—) elektrotların %3,5 NaCl sulu çözeltisi içerisindeki 168. saatlerinde alınan anodik polarizasyon eğrileri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının ilk aşamasındaki sonuçlara göre Cu yüzeyine galvanostatik teknikle 30 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda teoride $5 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında ZnNiMo üçlü alaşımı molibdat tuzu içerikli sitrat – sülfat banyosundan kaplanabilmiş ve oluşan kaplamanın yüksek oranda çinko, düşük oranda molibden içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, kaplamanın korozyon performansı atmosfere açık %3,5'lük NaCl sulu çözeltisi içerisinde EIS, OCPT ve anodik polarizasyon teknikleriyle değerlendirilmiş ve kaplanan alaşımın Cu elektrodu korozyondan koruduğu gözlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise elde edilen Cu/ZnNiMo elektrot yüzeyine değişik derişimlerde molibdat tuzu ve monomer derişimi içeren sodyum oksalat banyolarından polianilin ve poli(*o*-anisidin) filmleri farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri tekniğiyle sentezlenebilmiştir. Film sentezlerinin alaşım kaplama üzerine yapıldığı elektrokimyasal ve morfolojik olarak doğrulanmıştır. Deney sayısını azaltmak ve yanıt yüzey grafiklerini oluşturmak için sentez parametreleri Design Expert yazılımında Box-Behnken tasarımı ile çalışma paketleri oluşturulmuş ve oluşturulan bu deney setleri, parametrelere göre elde edilen elektrotların korozif ortamdaki 168. saatinde elde edilen R_p direnci ile istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Yanıtlar incelendiğinde set sonuçlarında hem çok iyi hem de çok kötü sonuçlar olduğu görülmüştür. Bu durum deney tasarımının başarıyla uygulandığını ve anlamlı bir veri tablosu elde edildiğini göstermektedir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında analiz edilen deney setlerinin ANOVA istatistikleri ve yanıt yüzey grafikleri incelenmiştir. Cu/ZnNiMo/PANi elektrodun ortamdaki kontrolsüz değişkenlerden (gürültü) daha az etkilendiği ve bu nedenle elde edilen istatistiki verilerin ve grafiklerin yüksek oranda doğruluk sağlayacağı, Cu/ZnNiMo/PoA içinse gürültüden etkilenme oranının daha fazla olduğu ve verilerde bir sapma olabileceği tespit edilmiştir. Yanıt yüzey grafikleri çeşitli açılardan incelenerek her iki elektrot için de en yüksek korozyon direncini verebilecek parametreler belirlenmiş ve bu parametreler çalışılarak istatistiksel veriler test edilmiştir. YYY grafiklerinde ve ANOVA verilerinde yapılan incelemeler sırasında tarama hızının Cu/ZnNiMo/PANi, monomer derişiminin Cu/ZnNiMo/PoA elektrotların korozyon direnci üzerinde pek bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Elde edilen tüm verilere göre ZnNiMo alaşımı üzerine sentezlenen polianilin ve türevi olan poli(*o*-anisidin) polimer filmlerin Cu ve Cu/ZnNiMo malzemeyi korozyondan korumada başarıyla kullanılabilceği görülmüştür. Ayrıca bu malzemenin YYY teknikleriyle tasarlanabildiği ve istenen yanıtta göre optimize edilebileceği tespit edilmiştir. YYY tekniklerinin korozyondan koruma çalışmalarında kullanımı ile ilgili yorum yapmak gerekirse optimize sonuçlardan elde edilen Cu/ZnNiMo/PANi verilerinin, en iyi direnci gösteren çalışmaların incelendiği örnek çalışmalarla oldukça benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Cu/ZnNiMo/PoA verilerinde ise tolere edilebilir bir sapma bulunmaktadır. İstatistiksel veriler bu bulguları başarıyla öngörebilmiştir. Korozyon gibi gerçek ortamdaki kontrolsüz değişkenlerden sürekli çeşitli şekillerde etkilenen deneylerde bu tip sapmaların önceden öngörülebilmesi dahi bu çalışmanın başarılı sayılabilmesi için yeterlidir. Gürültü oranına rağmen sonuçlar istenen optimizasyon amacı açısından sorgulandığında amaçlandığı gibi malzemelerde yüksek korozyon dirençlerine ulaşılmıştır. Bu sonuca dayanılarak YYY tekniklerinin korozyon deneylerinde yüksek oranda başarıyla uygulanabileceği açıkça söylenebilmektedir.

Özetle; bu tez çalışması literatüre Cu malzemeyi korumak için iletken polimerlerden ve molibdenden faydalanılan yeni bir kaplama malzemesi kazandırmış, bu malzemenin istenilen yanıtta göre istatistiksel deney tasarımı teknikleriyle yüksek oranda bir doğrulukla tasarlanabileceğini ispatlayarak amaçladığı tüm hedeflere başarıyla ulaşmıştır.

KAYNAKLAR

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

- Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K. ve Lacaze, P.C., 1998. Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium. **Synthetic Metals**, 93 (2): 133–142.
- Çeribaş, M., 2007. Türklerde Demirciler ve Şamanlar. **Türk Kültürü ve Hacı Bektaş Veli Araştırma Dergisi**, 42 : 1–10.
- Chaudhari, S., Gaikwad, A.B. ve Patil, P.P., 2009. Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. **Current Applied Physics**, 9 (1): 206–218.
- Chougule, M.A., Pawar, S.G., Godse, P.R., Mulik, R.N., Sen, S. ve Patil, V.B., 2011. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. **Soft Nanoscience Letters**, 01 (01): 6–10.
- Değirmencioğlu, A. ve Yazgı, A., 2006. Tepki Yüzeyleri Metodolojisi “Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon Uygulamaları”. **Tarım Makinaları Bilimi Dergisi**, 2 (2): 111–115.
- Doeblich, J., 2009. Copper — A Metal for the Ages. **U.S. Geological Survey Fact Sheet**, 2009–3031 : 1–4.
- Duran, B. ve Bereket, G., 2012. Cyclic Voltammetric Synthesis of Poly (N-methyl pyrrole) on Copper and Effects of Polymerization Parameters on Corrosion Performance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 51 (14): 5246–5255.
- Ebrahimifar, H., Zandrahimi, M., Nikrooz, B. ve Sedighi, M., 2013. Production of cobalt anti-corrosion coating on AISI 430 steel-Optimization using Box-Behnken experimental designs. **Indian Journal of Chemical Technology**, 20 (1): 40–45.
- Erbil, M., 2012. **Korozyon: İlkeler - Önlemler**. Korozyon Derneği, Ankara, Türkiye.
- Fahim, I.S., Elhaggar, S.M. ve Elayat, H., 2012. Experimental Investigation of Natural Fiber Reinforced Polymers. **Materials Sciences and Applications**, 03 (02): 59–66.
- Ferreira, S.L.C., Korn, M. das G.A., Ferreira, H.S., da Silva, E.G.P., Araújo, R.G.O., Souza, A.S., Macedo, S.M., Lima, D. de C., de Jesus, R.M., Amorim, F.A.C. ve Bosque-Sendra, J.M., 2007. Application of Multivariate Techniques in Optimization of Spectroanalytical Methods. **Applied Spectroscopy Reviews**, 42 (5): 475–491.
- Fratesi, R. ve Roventi, G., 1996. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. **Surface and Coatings Technology**, 82 (1–2): 158–164.
- Gökçe, B. ve Taşgetiren, S., 2009. Kalite İçin Deney Tasarımı. **Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi**, 6 (1): 71–83.
- Haber 7, 2013. 75,6 milyar dolar “paslandı”. <http://ekonomi.haber7.com/sosyal-guvenlik/haber/1041322-756-milyar-dolar-paslandi>. Erişim: 18 Mart 2018.
- Hou, B., Li, X., Ma, X., Du, C., Zhang, D., Zheng, M., Xu, W., Lu, D. ve Ma, F., 2017. The cost of corrosion in China. **npj Materials Degradation**, 1 (1): 4.

- Hung, H.M., Duc, L.M., Dieu, T.V. ve Trung, V.Q., 2013. Molybdate Doped Polypyrrole: Preparation, Properties and Application. **Journal of Materials Science and Engineering A**, 3 (5): 321–328.
- Hung, S.L., Wen, T.C. ve Gopalan, A., 2002. Application of statistical design strategies to optimize the conductivity of electrosynthesized polypyrrole. **Materials Letters**, 55 (3): 165–170.
- Iroh, J.O., Zhu, Y., Shah, K., Levine, K., Rajagopalan, R., Uyar, T., Donley, M., Mantz, R., Johnson, J., Voevodin, N.N., Balbyshev, V. ve Khramov, A., 2003. Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional coatings. **Progress in Organic Coatings**, 47 (3–4): 365–375.
- Karahan, I.H. ve Tozar, A., 2014. Corrosion inhibition performance of polymer-alloy bilayer coatings: electropolymerised polyaniline and electrodeposited ZnNi with different layer orders. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 92 (5): 262–271.
- Karpakam, V., Kamaraj, K., Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G. ve Ramu, S., 2011. Electrosynthesis of polyaniline-molybdate coating on steel and its corrosion protection performance. **Electrochimica Acta**, 56 (5): 2165–2173.
- Kazimierzak, H., Ozga, P., Świątek, Z. ve Bielańska, E., 2013. Characterisation of Zn-Mo alloy layers electrodeposited from aqueous citrate solution. **Journal of Alloys and Compounds**, 578 : 82–89.
- Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P. ve Payer, J.H., 2001. Corrosion costs and preventive strategies in the United States.
- Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P. ve Payer, J.H., 2002. Cost of Corrosion Supplement.
- Küyükoğlu, M., 2010. Ogzalat, Tungustat, Molibdat ve Fosfatın Saf Çinkonun Sulu Ortamdaki Korozyonuna Etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye.
- Lasku, R., 2006. Interest in Formula for Calculating Alloy Density Still Keen. <http://www.indium.com/blog/interest-in-formula-for-calculating-alloy-density-still-keen-1.php>. Erişim: 26 Haziran 2018.
- Lazić, Ž.R., 2004. **Design of Experiments in Chemical Engineering**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, Germany.
- Li, F., Li, G.X., Zeng, J. ve Gao, G.H., 2014. Molybdate-doped copolymer coatings for corrosion prevention of stainless steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 131 (16): 40602.
- Li, X., Wang, L., Huang, M., Lu, Y.-Q., Zhu, M., Menner, A. ve Springer, J., 2001. Synthesis and characterization of pyrrole and anisidine copolymers. **Polymer**, 42 (14): 6095–6103.
- Lim, V.W.L., Kang, E.T., Neoh, K.G., Ma, Z.H. ve Tan, K.L., 2001. Determination of pyrrole–aniline copolymer compositions by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, 181 (3–4): 317–326.

- Mangas-Murillo, J., Cuerda-Correa, E.M., Domínguez, J.R., Macías-García, A. ve Bernalte, E., 2013. Electrical resistivity of YSZ-coated stainless steel electrodes. A study by response surface methodology. **Journal of Alloys and Compounds**, 577 : 360–369.
- Mutlu, R.N., Ateş, S., Mert, B.D. ve Yazıcı, B., 2014. Sodyum molibdat (Na_2MoO_4) katkısının, 7075 alüminyum alaşımının sülfürik asit içerisindeki eloksal işlemine ve korozyon davranışlarına etkisi. **13. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, 52–57.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. ve Anderson-Cook, C.M., 2009. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments**. John Wiley & Sons, Inc., 3. Baskı, New Jersey, USA.
- Nikrooz, B., Ebrahimifar, H. ve Zandrahimi, M., 2017. Response surface methodology for manganese coating on AISI 430 and optimization of corrosion property. **Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)**, 24 (2): 162–168.
- Özyılmaz, A.T., 2005. The corrosion behavior of polyaniline top coat on nickel plated copper from neutral aqueous medium. **Progress in Organic Coatings**, 54 (2): 127–133.
- Özyılmaz, A.T., 2006. The corrosion performance of polyaniline film modified on nickel plated copper in aqueous p-toluenesulfonic acid solution. **Surface and Coatings Technology**, 200 (12–13): 3918–3925.
- Özyılmaz, A.T., Akdağ, A., Karahan, I.H. ve Özyılmaz, G., 2013. The influence of polyaniline (PANI) coating on corrosion behaviour of zinc–cobalt coated carbon steel electrode. **Progress in Organic Coatings**, 76 (6): 993–997.
- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Sangün, M.K., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2005. The electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine) on copper and their corrosion performances. **Progress in Organic Coatings**, 54 (4): 353–359.
- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Sürmelioğlu, Ç. ve Filazi, İ., 2017. The influence of polypyrrole coating on corrosion behavior of ZnNi deposited copper electrode. **e-Journal of New World Sciences Academy**, 12 (1): 16–24.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. **Current Applied Physics**, 6 (1): 1–9.
- Özyılmaz, A.T., Filazi, İ. ve Sürmelioğlu, Ç., 2016. ZnNiMo kaplanmış yumuşak çelik yüzeyine sentezlenen PANi ve PANi|PPy filmlerinin korozyon performanslarının incelenmesi. **XIV. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı**, 272–282.
- Özyılmaz, A.T., Filazi, İ. ve Sürmelioğlu, Ç., 2017. ZnNiMo alaşımı kaplı bakır elektrodun korozyon davranışına molibdat tuzu derişimi etkisinin incelenmesi. **UMTEB1 – 1st International Congress on Vocational and Technical Sciences Abstract Book**, 141–142.

- Özyılmaz, A.T., Filazi, İ., Sürmeliöğlü, Ç. ve Özyılmaz, G., 2018. Poly(o-Anisidine) Films on ZnNiMo Alloy Deposited Copper Electrode: Synthesis And Corrosion Performance. **UMTEB3 – 3rd International Congress on Vocational and Technical Sciences Abstract Book**, 678.
- Özyılmaz, A.T., Kardeş, G., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2005. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 242 (1–2): 97–106.
- Özyılmaz, A.T., Özyılmaz, G. ve Çolak, N., 2009. Electrochemical synthesis of poly (aniline-co-o-anisidine) coatings on brass: corrosion protection properties. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, 44 (1): 12–19.
- Özyılmaz, A.T., Sürmeliöğlü, Ç., Filazi, İ. ve Özyılmaz, G., 2017. Corrosion Behaviors of ZnNi and ZnNiMo Alloy Coated Copper Electrodes. **8th International Advanced Technologies Symposium Full Text Proceedings Book**, 1296–1301.
- Özyılmaz, G., Filazi, İ., Sürmeliöğlü, Ç. ve Özyılmaz, A.T., 2017. Application of Response Surface Methodology for Synthesis of Polyaniline Film on ZnNiMo Alloy Coated Copper Surface. **8th International Advanced Technologies Symposium Full Text Proceedings Book**, 1288–1295.
- Patil, S., Sainkar, S.R. ve Patil, P.P., 2004. Electrodeposition of poly(o-anisidine) coatings onto copper. **Materials Science and Technology**, 20 (6): 795–799.
- Patil, S., Sainkar, S.R. ve Patil, P.P., 2004. Poly(o-anisidine) coatings on copper: synthesis, characterization and evaluation of corrosion protection performance. **Applied Surface Science**, 225 (1–4): 204–216.
- Pawar, P., Wankhede, M., Patil, P. ve Sainkar, S., 2003. Investigations on growth mechanism of poly(o-anisidine) coatings on low carbon steel by electrochemical synthesis method. **Materials Science and Engineering: A**, 347 (1–2): 365–373.
- Popczyk, M., Zacharz, M., Osak, P., Dercz, G. ve Łosiewicz, B., 2016. Structure and corrosion resistance of nickel-molybdenum alloy coatings. **Acta Physica Polonica A**, 130 (4): 1072–1074.
- Poroch-Seritan, M., Cretescu, I., Cojocaru, C., Amariei, S. ve Suci, C., 2015. Experimental design for modelling and multi-response optimization of Fe-Ni electroplating process. **Chemical Engineering Research and Design**, 96 : 138–149.
- Poroch-Seritan, M., Gutt, S., Gutt, G., Cretescu, I., Cojocaru, C. ve Severin, T., 2011. Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process. **Chemical Engineering Research and Design**, 89 (2): 136–147.
- Pourbaix, M., 1974. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. National Association of Corrosion Engineers, 2. Baskı, Houston, Texas, United States of America.
- Profeti, D., Profeti, L.P.R. ve Olivi, P., 2018. Effects of electrochemical synthesis conditions on poly(o-methoxyaniline) thin films formation. **Materials Chemistry and Physics**, 213 : 96–101.

- Rajagopalan, R. ve Iroh, J.O., 2003. Characterization of polyaniline–polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. **Applied Surface Science**, 218 (1–4): 58–69.
- Rammelt, U., Duc, L.M. ve Plieth, W., 2005. Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions. **Journal of Applied Electrochemistry**, 35 (12): 1225–1230.
- Roković, M.K. ve Duić, L., 2006. Electrochemical synthesis of poly(ortho-ethoxyaniline) from phosphoric and sulphuric acid solutions. **Electrochimica Acta**, 51 (27): 6045–6050.
- Saçak, M., 2012. **Polimer Kimyası**. Gazi Kitabevi, 6. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Sampreeth, T., Al-Maghrabi, M.A., Bahuleyan, B.K. ve Ramesan, M.T., 2018. Synthesis, characterization, thermal properties, conductivity and sensor application study of polyaniline/cerium-doped titanium dioxide nanocomposites. **Journal of Materials Science**, 53 (1): 591–603.
- Sarikaya, Y., 2011. **Fizikokimya**. Gazi Kitabevi, 10. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Sharma, P.K., Gupta, G., Singh, V. V., Tripathi, B.K., Pandey, P., Boopathi, M., Singh, B. ve Vijayaraghavan, R., 2010. Synthesis and characterization of polypyrrole by cyclic voltammetry at different scan rate and its use in electrochemical reduction of the simulants of nerve agents. **Synthetic Metals**, 160 (23–24): 2631–2637.
- Siva, T., Kamaraj, K. ve Sathiyarayanan, S., 2014. Electrosynthesis of poly(aniline-co-o-phenylenediamine) film on steel and its corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, 77 (11): 1807–1815.
- Stejskal, J., Trchová, M., Ananieva, I.A., Janča, J., Prokeš, J., Fedorova, S. ve Sapurina, I., 2004. Poly(aniline-co-pyrrole): Powders, films, and colloids. Thermophoretic mobility of colloidal particles. **Synthetic Metals**, 146 (1): 29–36.
- Syed, R., Ghosh, S.K., Sastry, P.U., Sharma, G., Hubli, R.C. ve Chakravartty, J.K., 2015. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte. **Surface and Coatings Technology**, 261 : 15–20.
- Szczygiel, B. ve Laszczyńska, A., 2014. Influence of bath concentration and pH on electrodeposition process of ternary Zn-Ni-Mo alloy coatings. **Transactions of the IMF**, 92 (4): 196–202.
- Szczygieł, B., Laszczyńska, A. ve Tylus, W., 2010. Influence of molybdenum on properties of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings. **Surface and Coatings Technology**, 204 (9–10): 1438–1444.
- Tan, C.K. ve Blackwood, D.J., 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, 45 (3): 545–557.
- Tekindal, M.A., 2009. Yanıt yüzeyi metodu ve bir uygulama. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye.
- Trethewey, K.R. ve Chamberlain, J., 1988. **Corrosion for Students of Science and Engineering**. Longman Scientific & Technical, Burnt Mill, UK.

- Tsuchiya, S., Ueda, M. ve Ohtsuka, T., 2007. Polypyrrole Coating on Zinc for Corrosion Prevention of Zinc-coated Steels. **ISIJ International**, 47 (1): 151–156.
- Uhlig, H.H., 1950. The Cost of Corrosion to The United States. **CORROSION**, 6 (1): 29–33.
- Üneri, S., 2011. **Korozyon ve Önlenmesi**. Korozyon Derneği, 3. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Üneri, S., 1988. **Elektrokimya Cilt I**, Cilt 1. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 2. Baskı, Ankara.
- Üneri, S., 1979. **Elektrokimya Cilt II**, Cilt 2. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara, Türkiye.
- Üneri, S., 1970. Elektrokimyasal Korrozyon Metodları. **Kimya Mühendisliği Dergisi**, 4 (42): 27–31.
- Walter, G.W., 1986. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, 26 (9): 681–703.
- Wei, Y., Tang, X., Sun, Y. ve Focke, W.W., 1989. A study of the mechanism of aniline polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 27 (7): 2385–2396.
- Wikipedia contributors, 2018. Timeline of materials technology. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Timeline_of_materials_technology&oldid=830635190. Erişim: 18 Mart 2018.
- Wikipedia contributors, 2018. List of countries by steel production. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=List_of_countries_by_steel_production&oldid=828440895. Erişim: 18 Mart 2018.
- Wikipedia contributors, 2018. Peak copper. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Peak_copper&oldid=830824504. Erişim: 21 Mayıs 2018.
- Wikipedia contributors, 2018. El Al Flight 1862. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=El_Al_Flight_1862&oldid=830440168. Erişim: 18 Mart 2018.
- Winiarski, J., Laszczyńska, A. ve Szczygieł, B., 2015. An electrochemical study on the influence of sodium molybdate on electrodeposition process and phase composition of ternary Zn–Ni–Mo alloy coatings. **Transactions of the IMF**, 93 (5): 267–274.
- Winiarski, J., Masalski, J. ve Szczygieł, B., 2013. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath. **Surface and Coatings Technology**, 236 (3): 252–261.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2010. Korozyon. İçinde: **Elektrokimya ve Uygulamaları**. Palme Yayıncılık, 6: 139–188, Ankara, Türkiye.
- Zor, S., Erten, Ü. ve Bingöl, D., 2015. Investigation of the effect of physical conditions of a coating bath on the corrosion behavior of zinc coating using response surface methodology. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, 51 (2): 304–309.

Maass, P. ve Peissker, P. (Editör), 2011. **Handbook of Hot-Dip Galvanization**. John Wiley & Sons,



ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1992 yılında Antakya'da doğmuştur. İlköğrenimini Antakya'da tamamladıktan sonra lise öğrenimini Hatay Erol Bilecik Anadolu Teknik Lisesi'nde bilişim teknolojileri alanında derece ve mesleki ödüller ile tamamlamıştır. 2015 yılında Erzurum Üniversitesi Açıköğretim Fakültesinden bilgisayar programcılığı önlisans derecesiyle ve Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinden kimya lisans derecesiyle mezun olan yazar, aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde fizikokimya anabilim dalında temel olarak elektrokimya, korozyon ve korozyondan koruma, iletken polimerler, galvanoteknik ve istatistiksel deney tasarımı konularında akademik AR-GE çalışmaları yapmak üzere Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında yüksek lisansa başlamıştır. Yazar bu çalışmalara ek olarak halen bilişim teknolojileri alanında sistem yöneticisi ve veri sistemleri uzmanı unvanlarıyla danışmanlık faaliyetlerini sürdürmektedir.