



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**Zn-Cr ALAŞIMLARININ ELEKTRODEPOLAMA METODU
İLE ÜRETİMİ, KOROZYON VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNE
JELATİNİN ETKİSİ**

OĞUZ ŞERİFOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya / HATAY
ARALIK-2010

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Zn-Cr ALAŞIMLARININ ELEKTRODEPOLAMA METODU
İLE ÜRETİMİ, KOROZYON VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNE
JELATİNİN ETKİSİ**

OĞUZ ŞERİFOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Yrd. Doç. Dr. H. Ali ÇETİNKARA danışmanlığında hazırlanan bu tez 13/12/2010 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. H. Ali ÇETİNKARA Doç. Dr. İ. Hakkı KARAHAN
Başkan Üye

Yrd. Doç. Dr. Yakup HAMEŞ
Üye

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Necat AĞCA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir.

Proje No: 09M2007

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
3. MATERYAL ve YÖNTEM	10
3.1. Materyal	10
3.1.1. Çinko, Krom Metallerinin ve Jelatinin Genel Özellikleri	10
3.1.1.1. Çinko	10
3.1.1.2. Krom	11
3.1.1.3. Jelatin	11
3.1.2. Alaşım	12
3.2. Yöntem	13
3.2.1. Elektrokimyasal Depolama	13
3.2.1.1. Elektrokimyasal Depolamaya Atomik Bakış	22
3.2.1.2. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler	24
3.2.1.3. Dönüşümlü Voltametri	25
3.2.1.4. Kronoamperometri	27
3.2.1.5. Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi	27
3.2.2. Korozyon	28
3.2.2.1. Korozyon Oluşum Mekanizması	28
3.2.2.2. Korozyon Türleri	29
3.2.2.2.1. Kimyasal Korozyon	29
3.2.2.2.2. Elektrokimyasal Korozyon	29
3.2.2.3. Korozyondan Korunma Yöntemleri	33
3.2.2.4. Paslanmaz Çeliklerin Korozyonu	35

3.2.2.5. Korozyon Reaksiyonları.....	36
3.2.2.6. Korozyona Etki Eden Parametreler	37
3.2.2.7. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri.....	39
3.2.2.8. Sulu Ortamlardaki Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler	42
3.2.3. Elektron Mikroskobu (SEM).....	44
3.2.4. Kristalografik Yapı Analizi (XRD)	45
3.2.5. X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF).....	47
3.2.6. Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi (ICP).....	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	50
4.1. Elektrodepolama Metodu ile Filmlerin Üretilmesi	50
4.1.1. ZnCr ve ZnCr-Jelatin Filmlerinin Üretilmesi	52
4.2. Filmlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	54
4.3. Üretilen Filmlerin Morfolojik İncelemeleri.....	58
4.4. Kristalografik Yapı İncelemesi	63
4.5. Üretilen Filmlerin ICP ve XRF Analizi Sonuçları.....	67
4.6. Korozyon Testleri.....	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR.....	78
TEŞEKKÜR.....	82
ÖZGEÇMİŞ	83

ÖZET

**Zn-Cr ALAŞIMLARININ ELEKTRODEPOLAMA METODU İLE ÜRETİMİ,
KOROZYON VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNE JELATİNİN ETKİSİ**

Bu çalışmada sanayide çokça kullanılan yumuşak çeliklerin korozyon direncini artırmak amacıyla elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak yüksek korozyon direncine sahip, çevre dostu maddelerden oluşan ZnCr ince filmleri üretildi. Üretilen ZnCr alaşımlarının korozyon dirençleri, değişen Cr katkı miktarlarına ve banyoya eklenen jelatin miktarına bağlı olarak incelendi.

Depolama şartlarının etkilerini incelemek amacı ile çözeltinin pH değerinin film yapısına etkisini araştırmak ve en iyi pH değerini belirlemek için pH değeri 2-3.5 arasında değişen çözeltilerde ince filmler üretildi ve en uygun pH değeri 3 olduğu tespit edildi. Sıcaklık etkisini gözlemek için banyo sıcaklığı 30-45⁰C arasında değiştirilerek dört ayrı film üretildi. Çözeltideki Cr miktarının film oluşumu ve yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla banyodaki Cr miktarı 4.24 g., 5.30 g., 6.36 g., ve 7.42 g. olacak şekilde dört farklı film üretildi. Bir katkı malzemesi olarak jelatinin ZnCr alaşımlarına etkisini incelemek için elektrolit içine 0.004 g., 0.008 g. ve 0.012 g. jelatin eklenerek üç farklı film üretildi. Kaplanan çelikler kütlece %5 NaCl içeren çözeltilerde korozyon testine tabi tutuldu. Üretilen filmlerin morfolojik incelemesini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve yapısal incelemesini X ışını difraktometresi (XRD) kullanarak gerçekleştirildi. Filmlerdeki Zn ve Cr konsantrasyonları, XRF ve ICP cihazları ile analiz edilerek belirlendi.

ZnCr alaşımlarına 6.36 g. Cr katkılı olduğunda korozyon direncinin %10.34 arttığı, aynı alaşımın elektrolitine 0.008 g. jelatin eklendiğinde korozyon direncinin % 2.65 arttırdığı gözlemlendi.

2010, 83 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal depolama, Korozyon, Jelatin, Zn-Cr ince film

ABSTRACT**DEPOSITION OF Zn-Cr ALLOYS BY USING ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED METHOD, THE EFFECTS OF GELATINE ON CORROSION AND STRUCTURAL PROPERTIES**

In this study, high corrosion resistive ZnCr thin films which are composed of green materials have been deposited by electrochemical deposition method for the purpose of increasing the corrosion resistance of soft steels commonly used in the industry. Corrosion resistivities of the ZnCr alloys were investigated according to various Cr ratios and to amounts of gelatine added to the bath.

For the purpose of investigating the effects of deposition conditions, to examine the effects of pH value on the film properties and to obtain most convenient pH value, thin films have been deposited in the solution of which pH values changes in the range of 2-3.5 and the most convenient pH value was determined as 3. To observe the effects of temperature, another four thin films have been deposited in the solutions of which temperature changes in the range of 30-45 °C. To determine the effect of the Cr on film morphology and structure, four different films have been deposited in the following Cr values: 4.24 g., 5.30 g., 6.36 g., and 7.42 g.. To examine the effect of the gelatine As an additive on ZnCr alloys, three different films were deposited by adding gelatine to electrolyte in order values of 0.004, 0.008, and 0.012 g. The coated steels have been subjected to corrosion tests in the five percent NaCl solution. Investigation of morphological features of the films were done by using Scanning Electron Microscopy and structural properties were examined by using X-Ray Diffractometer. Concentration of the Zn and Cr in the films have been analysed and determined by XRF and ICP devices.

When 6.36 g. Cr was added, corrosion resistivity was increased by 10.34 % and also it observed to increase by 2.65 % when 0.008 g gelatine was added in related electrolyte.

2010, 83 pages

Key words: Electrochemical deposition, Corrosion, Gelatine, Zn-Cr thin film.

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Cr	Krom
Ç.E.	Çalışma Elektrodu
D.V.	Dönüşümlü Voltametri
DKE	Doymuş Kalomel Elektrot
E_{cor}	Korozyon Potansiyeli
E_d	Denge Potansiyeli
I_{cor}	Korozyon Akımı
ICP	Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi
K.E.	Karşıt Elektrot
P/G	Potansiyostat/Galvanostat
R.E.	Referans Elektrot
R_p	Polarizasyon Direnci
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	X Işınları Difraktometresi
XRF	X-Işını Floresan Spektrometresi
Zn	Çinko

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Korozyon Reaksiyonları.....	37
Çizelge 4.1. ZnCr filmlerin depolamasında kullanılan çözelti içerikleri (40 ml DISU)	52
Çizelge 4.2. ZnCr filmlerin depolamasında kullanılan Cr miktarına göre çözelti içerikleri (40 ml DISU)	52
Çizelge 4.3. Jelatin katkılı ZnCr filmlerinin depoziyonunda kullanılan çözelti içerikleri (40 ml DISU)	53
Çizelge 4.4. ZnCr-Jelatin filmlerinin depoziyonunda kullanılan çözelti içerikleri ve sıcaklık değişim tablosu (40 ml DISU)	53
Çizelge 4.5. Zn, Cr depolamanın çözelti pH değerine bağlı değişimi.....	67
Çizelge 4.6. Zn, Cr depolamanın çözelti sıcaklığına bağlı değişimi.....	69
Çizelge 4.7. Zn, Cr depolamanın çözeltideki Cr miktarına bağlı değişimi	70
Çizelge 4.8. Zn, Cr depolamanın sabit akım değerine bağlı değişimi.....	71
Çizelge 4.9. Zn, Cr depolamanın çözeltideki jelatin miktarına bağlı değişimi.....	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama düzeneği.....	15
Şekil 3.2. Elektrokimyasal depolama hücresi ve hücre ile ilgili temel kavramlar ..	17
Şekil 3.3. Elektrokimyasal depolama hücresi	18
Şekil 3.4. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları	19
Şekil 3.5. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot	20
Şekil 3.6. Platin karşıt elektrotla.....	21
Şekil 3.7. Voltametri tekniğinde kullanılan AISI 4140 çelik çalışma elektrodu.....	21
Şekil 3.8. Düşük indeksli kristal yüzeyinde bazı basit kusurlar: 1) Kusursuz yüzey, 2) Çatlaklardan ortaya çıkan boşluk kusurları; 3) Dizilişteki boşluklar; 4) Dizilişteki iyonlar; 5) Yüzeydeki basamak kaymaları, çıkıntı; 6) Çıkıntılardaki boşluklar; 7) Çıkıntı basamaklarındaki kıvrımlar.....	23
Şekil 3.9. Metal depolamanın ilk ve son durumu	23
Şekil 3.10. Dönüşümlü Voltametrinin elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi.....	26
Şekil 3.11. a) Dönüşümlü voltametrinde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi b) Tersinir bir elektrot olayı için akım-potansiyel eğrisi.....	26
Şekil 3.12. Kronoamperometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akım zaman grafiği.....	27
Şekil 3.13. Krom içeriğinin pasifliğe etkisi	35
Şekil 3.14. Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi	41
Şekil 3.15. M.K.Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi SEM cihazı	45
Şekil 3.16. Numune yüzeyine gönderilen monokromatik X-ışınlarının atomik düzlemlerden yansımaları	46

VIII

Şekil 3.17.	K.S.Ü Fen Edebiyat Fakültesi araştırma laboratuvarı XRD Cihazı.....	47
Şekil 3.18.	M.K.Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi XRF Cihazı.....	48
Şekil 3.19.	M.K. Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi ICP cihazı	49
Şekil 4.1.	Filmleri üretmek için kullanılan sistem.....	51
Şekil 4.2.	Al altlık üzerine farklı Cr miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım – potansiyel grafiği a) 4.24 g., b) 5.30 g., c) 6.36 g. , d) 7.42 g.....	56
Şekil 4.3.	AISI 4140 Çelik altlık üzerine farklı Cr miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım – potansiyel grafiği a) 4.24 g., b) 5.30 g., c) 6.36 g. , d) 7.42 g.....	56
Şekil 4.4.	Al altlık üzerine farklı jelatin miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım – potansiyel grafiği a) 0.004 g, b) 0.008 g, c) 0.012 g	57
Şekil 4.5.	AISI 4140 Çelik altlık üzerine farklı jelatin miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım – potansiyel grafiği a) 0.004 g, b) 0.008 g, c) 0.012 g.....	57
Şekil 4.6.	ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) pH:2.0 b) pH:2.5 c) pH:3.0 d) pH:3.5.....	58
Şekil 4.7.	ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) 30° C b) 35° C c) 40° C d) 45° C	59
Şekil 4.8.	ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) 4.24 g. Cr, b) 5.30 g. Cr, c) 6.36 g. Cr, d) 7.42 g. Cr	60
Şekil 4.9.	ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) 150 mA b) 200 mA c) 250 mA d) 300mA.....	61
Şekil 4.10.	ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) Jelatinsiz b) 0.004 g. Jelatin, c) 0.008 g. Jelatin d) 0.012 g. Jelatin	62
Şekil 4.11.	X-Işını kırınım deseni ph değişim grafiği a) pH:2.0 b) pH:2.5 c) pH:3.0 d) pH:3.5.....	64
Şekil 4.12.	X-Işını kırınım deseni sıcaklık değişim grafiği a) 30° C b) 35° C c) 40° C d) 45° C.....	64
Şekil 4.13.	X-Işını kırınım deseni Cr miktarı değişim grafiği a) 4.24 g. Cr, b) 5.30 g. Cr, c) 6.36 g. Cr, d) 7.42 g. Cr.....	65
Şekil 4.14.	Sabit akım altında ZnCr filmlerinin kırınım deseni karşılaştırma grafiği	

	a) 150 mA b) 200 mA c) 250 mA d) 300 mA	65
Şekil 4.15.	ZnCr filmlerini kırınım deseni karşılaştırma grafiği a) 0.004 g. Jelatin b) 0.008 g. Jelatin c) 0.012 g. Jelatin	66
Şekil 4.16.	Çözelti pH'sına bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn b) Cr .	68
Şekil 4.17.	Çözelti sıcaklığına bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn b) Cr.....	69
Şekil 4.18.	Çözeltideki Cr miktarına bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn b) Cr	70
Şekil 4.19.	Çözeltideki sabit akım değerine bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn b) Cr	71
Şekil 4.20.	Çözeltideki jelatin miktarına bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn b) Cr	72
Şekil 4.21.	Çözeltideki Cr değişimine karşı filmde depolanan Zn, Cr değişim miktarı grafiği	73
Şekil 4.22.	Farklı Cr miktarlardaki çözeltilerin korozyon grafikleri a) 4.24 g. b) 5.30 g. c) 6.36 g. , d) 7.42 g.....	75
Şekil 4.23.	Farklı jelatin katkılı ZnCr alaşımının korozyon grafiği. a) jelatinsiz, b) 0.004.g, c) 0.008 g, d) 0.012 g.....	76
Şekil 4.24.	Korozyon grafiği karşılaştırılması a) Zn, b) 6.36 g. Cr / ZnCr, c) 0.008g jelatin / ZnCr.....	76

1. GİRİŞ

Doğada, metallerin çoğu bileşik halinde bulunurlar. Bunlardan ilave malzeme, enerji, emek ve bilgi kullanmak suretiyle metal veya alaşım üretilir. Üretilen bu metal ve alaşımlar, tekrar kararlı durumları olan bileşik haline geri dönme eğilimleri yüksektir. Bundan dolayı metaller, içinde buldukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek önce iyonik duruma, sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar ve kimyasal değişime veya bozunmaya uğrarlar. Sonuçta metallerin fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerinde istenmeyen bazı değişiklikler oluşur ve bu değişiklikler bazı zararlara yol açar. İşte buradaki metal malzemelerin bozunma reaksiyonu veya bu reaksiyonun neden olduğu zarara “korozyon” adı verilir (Aydoğan, 2003).

Genel anlamda Korozyonun tanımını söylemek gerekirse; maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların, çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal etkilerinden dolayı metal malzemelerde meydana gelen hasara “korozyon” denir (Üneri 1998, Altunbaş, 2008, Kasaplar, 2007).

Elde edilen yeni bulgular, metal olmayan malzemelerin de çevresel koşullardan benzer biçimde etkilendiklerini ortaya koymaktadır. Örneğin; metal ve alaşımlarının gerilimli korozyonla bozunmalarını tarif etmek için kullanılan yöntemler, cam, seramik malzemeler, polimerler ve bileşik yapıları malzemelere başarıyla uygulanabilmektedir. Bundan dolayı korozyon kavramı, yapı malzemesi niteliği olan tüm malzemelerin, çevrenin etkisiyle bozunmalarını kapsar biçimde kullanılmaktadır (Kaftan, 2006).

Korozyon büyük zararlara yol açarak önemli israf kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Endüstrinin her dalında korozyon olayı görülmektedir. Örneğin: tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, gemiler, fabrikalar, borular... gibi bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve ciddi ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Ayrıca korozyon sebebiyle meydana gelen malzeme, enerji ve işçilik kaybı yanı sıra çevre kirliliğine de yol açar (Özyılmaz, 2004).

Korozyonu önleme yöntemleri, ekonomik, güvenlik ve kaynakların korunması açısından önem kazanmaktadır. Doğada kaynakların sınırlı olmasından dolayı bu kaynakların en uzun kullanım süresine sahip bir biçimde kullanılması ekonomik açıdan da zorunlu hale getirmektedir. Güvenlik açısından ise korozyon sonucu meydana gelecek yapının zayıflaması kazalara neden olabilir (örneğin, basınçlı kazanlarda ve buhar kazanlarında patlama, köprü ayaklarında çökme gibi). Korozyonu önleme yöntemlerini doğru uygulamak suretiyle korozyon kayıpları % 20 ile % 40 arasında azaltılabilir (Keleş, 2008).

Korozyon direncinin artırılması için çeşitli metal ve alaşımlardan oluşan kaplama filmleri üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Kim ve ark., 2003, Barrancove ark., 2004, Jiang ve ark., 2005, Karahan, 2008a, Byk ve ark., 2008). Metallerin ekolojik sisteme ve özellikle insanlara etki yönünden ele alınış sıralamasında gruplar veya kimyasal özellikler yerine çevresel etki açısından dikkate alınmaktadır. Toksikolojik olarak en büyük hasara yol açan kadmiyum ve yaşamsal yararlar göstermesine rağmen kanserojen olduğundan tercih edilmek istenmemektedir (Kahvecioğlu ve ark, 2004).

Korozyon metallerde görülen bir yüzey olayı ve önlenmesi oldukça zor olan doğal bir olaydır. Öz de büyük zararlara yol açan korozyonu tamamen önlemek mümkün görülmemekle birlikte en aza indirebilmek için mevcut yollar mutlaka araştırılmaktadır. (Türkiye Korozyon Derneği, 2010, Kasaplar, 2007). Bu amaçla ülkemizde üniversite ve araştırma merkezleri ile endüstri kuruluşları arasında iletişim kurmak, dayanışma sağlamak, korozyon ve neden olduğu sorunlarla ilgili yayınlar yapmak için üniversite ve endüstri kuruluşlarından 20 üyenin katılımıyla 1987 yılında “Türkiye Korozyon Derneği” kurulmuştur. Bu dernek amacı doğrultusunda çalışmalarını halen sürdürmektedir

Bu maksatla Çinko ve Çinko alaşımları yüksek korozyon direnci ile dikkat çekici malzemelerdir. Aşınma direncinin yüksek olmasının yanında maliyetinin düşük olması ve sert parçacıkları gömme özelliğine sahip olmalarından dolayı çinko esaslı alaşımların tercih edilmesinde önemli etkenlerdir (Güler, 2007). Bu alaşımların yeni elementler katılarak derinlemesine araştırılması ve yeni alaşımlar elde edilmesi literatüre önemli katkılarda bulunacaktır.

Bu çalışmada elektrokimyasal depolama ynetmi ile ZnCr alaşım filmleri üretildi. ZnCr alaşım filmlerinin morfolojik, kristalografik yapısını ve film içerisindeki Zn-Cr miktarlarını öğrenmek için Al altlık üzerine filmler üretildi. Korozyon direncini arttırabilmek için AISI 4140 elik üzerine filmler üretilerek Cr katkısı ve jelatinin etkisi incelendi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Akiyama ve ark. (1998) Çinko-Krom alaşımlarının elektrodopolama bir katkı maddesi olarak polietilen glikol'un rolü üç değerli krom içeren bir sülfat banyosunda incelenmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı PEG çinkolu metalik kromun birlikte çökmesini sağlarken, krom (III) düşük molekül ağırlıklı PEG içeren ve hiç PEG içermeyen banyolardan elde edilen birikimlerde mevcuttur. Alaşım depolama ile ilgili polarizasyon eğrileri çinko ile kromunun birlikte çökmesine izin verecek kromun indirgeme potansiyeline uygun bir şekilde yüksek molekül ağırlıklı PEG'in çinkonun birikim potansiyelini polarize etmiş olduğu bulunmuştur.

Ramanauskas ve ark. (1998), Zn ve Zn alaşımlarının korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Nemli tropikal bir iklimde yüksek klorür kirlenmesiyle oluşan korozyona karşı çinkonun davranışını inceledikten sonra nikelin, Zn alaşım kaplamalarının korozyon direncini artırdığı sonucuna varmışlardır.

Ramanauskas ve ark. (2001), elektrodopolanan krom kaplı Zn ve Zn alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. Krom kaplı alaşımlardaki Cr(VI) bileşiklerinin yüksek konsantrasyonunun alaşımda süper korozyon direnci oluşumuna neden olabileceğini söylemişlerdir.

Akiyama ve ark. (2000) demir grubu metalli, Cr ve Mn'li Zn alaşımlarının edc (electrodeposition) metanol ve N, N-dimetilfromamide gibi susuz çözeltilerde yapılmış ve alaşım birikim davranışı sulu sülfat çözeltilerindeki birikim davranışlarıyla karşılaştırılmıştır.

Akiyama ve ark. (2000) son zamanlarda, yeni nesil için paslanmaya karşı süper yüksek direnç gösteren alaşım kaplamalı çelik sac levhaların üretim alanında Zn-Cr alaşımının elektro-birikimine yoğun bir dikkat gösterilmektedir. Bu çalışmada sülfat banyosundan Zn-Cr alaşımlarının elektro-birikimi Zn'li Cr'nin birlikte çökme mekanizmasını araştırmak üzere yapılmıştır.

Boiadjeva ve ark. (2004) katkı maddeleri olarak PPG 620 ve glisin içeren asidik sülfat elektrolitinden Pt ve çelik alt katmanı üzerine elektrikle çökeltilen Zn-Cr alaşımı

kaplamalarının korozyon elektrokimyasal davranışı potansiyodinamik polarizasyon taraması ve galvanik sıyırma işlemiyle incelenmiştir. Kaplamanın korozif ortama tamamıyla daldırmak suretiyle yapılan korozyon testleri kırmızı pasın görünme süresinin Zn kaplamasındakinden 1.5 kat daha uzun olduğunu göstermiştir.

Boiadjieva ve ark. (2004) oda sıcaklığında, ajitasyonsuz olarak, bir asidik sülfat elektrolitten Zn-Cr alaşımı elektrikli birikim üzerinde birikim koşullarının ve katkı maddesi olarak polietilen glikol'ün (PEG 1500) etkisi araştırılmıştır. Organik C ve O'nun mevcudiyeti ve varlığı da, muhtemelen PEG'in dahil edilmesi sonucunda ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Barranco ve ark. (2004), durgun %3 NaCl çözeltisinde çelik üzerinde oluşturulan çinko tabanlı kaplamaların korozyon davranışını EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) tekniği ile incelemiştir. Üç çinko tabanlı kaplamaya EIS tekniğinin uygulanması; saf Zn metalinin ve Zn-%5 Al kaplamalarının korozyonunun tuzlu çözeltiliye maruz kaldığında metalik yüzeyde bir korozyon ürün tabakasının büyümesine rağmen ilk 10-20 günde düzenli bir ilerleme olduğunu görmüşlerdir. Mukayesede %90 Zn-%10Fe kaplamasının korozyon oranının ise 10 gün civarında maruz kaldıktan sonra önemli bir azalma olduğunu söylemişlerdir.

Boiadjieva ve ark. (2006) ortam sıcaklığında $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve H_3BO_3 içeren asidik sülfat elektrolitten elde edilen Zn-Cr alaşımlı kaplamalarının elektro-birikiminde katkı maddeleri olarak 620 (PPG 620) molekül kütleli polipropilen glikolün ve glisin etkisi araştırılmış, kaplamalar içindeki Cr miktarı Cr (III) konsantrasyonunun ve elektrolitin pH değerinin ve akım yoğunluğunun değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Çalışma koşullarına bağlı olarak katot akım verimi %35-55 olduğu bulunmuştur.

Soares ve ark. (2006), elektrodolanmış ZnNi alaşımının korozyon direncini kontrol edilebilen bir elektrolit akışı ve jelatin katkı maddesiyle oluşturmuşlardır. Banyo içindeki jelatinin ve akım artışının ZnNi alaşımının korozyon direnci artışını kolaylaştırdığını bulmuşlardır.

Yao Hui ve ark. (2007) elektrokimyasal yöntemde jelatin birikim kalınlığı elektroliz süresine ve elektrolitteki jelatin miktarına bağlı olduğunu bulmuştur.

Yao Hui ve ark. (2007) SnCl_2 orta nokta $2\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , SbCl_3 , $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ orta nokta $2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ orta nokta 2O ve jelatin içeren bir sulu solüsyon/çözelti banyosu kullanılarak yardımcı elektroliz kaplama yöntemiyle üçlü Sn-Sb-Co alaşım filmi başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Alaşım terkinin kaplama banyosunda $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ orta nokta $2\text{H}_2\text{O}$ ve SbCl_3 miktarıyla esas itibariyle kontrol edilebilir olacağı anlaşılmıştır. %75.4 Sn, %6.5 Sb, ve %18.1 Co'luk bir terkibe sahip Sn-Sb-Co film elektrotu 380 mAh g^{-1} değerinde bir başlangıç deşarj kapasitesin sağlamıştır. Kapasite birinci döngüden onuncu döngüye kadar giderek artış göstermiş ve daha sonra 580 mAh g^{-1} 'lik daha büyük bir değerde sabitlenmiştir. Ayrıca, ikili Sn-Co ve Sn-Sb alaşımlarına nazaran elektrotun daha mükemmel döngü performansını sağlayacağını bulmuştur.

Karahan (2007), koruyucu ZnFe kaplamalarını asit-sülfat banyosundan elde etmiş, alaşımların uygun kaplama davranışlarını ve korozyon özelliklerini, dönüşümlü voltametri ve linear sweep voltametri metotlarını kullanarak araştırmıştır. Ayrıca demir içeriğinin etkisi, elektrik özdirenci, ZnFe alaşımının yapısı ve AISI 4140 çelik altlıkların korozyon direnci üzerinde araştırmalar yapmıştır. Araştırma sonucu banyodaki Fe içeriğinin artışının ZnFe alaşımının elektrik iletkenliğini artırdığını ve korozyon direncini azalttığını bulmuştur.

Boiadjeva ve ark. (2008) çelik şeritler üzerinde yük hızlı eletro-birikim sürecini modellemek için Zn-Cr alaşımı kaplamaları bir akım hücresinde elde edilmiştir. %6 ve %18 Cr içeren alaşım kaplamaları inert bir atmosfer içinde $260 \text{ }^\circ\text{C}$ ısıda tavlansmıştır. Hazırlanan ve tavlanan kaplamaların faz kompozisyonu ve kristalografik karakteristikleri XRD ile araştırılmıştır; eşit olamayan delta ve gama (Zn, Cr) fazlarının (aşamalarının) hazır kaplamaların en önemli elementleri olduklarını göstermiştir. Tavlama üzerine dengeli zeta-CrZn 13 faz delta ve gamma aşırı doymun katı çözeltilerinden çökeler. İki tür alt katman düşük karbon çelik ve Cr kaplı (korumalı) düşük karbon çeliği üzerinde biriken tavlansmış kaplamaları, faz terkinindeki kafes parametreleri ve benzerlikleri alt katmandan çıkan Fe'nin çökelen zeta-CrZn 13 fazlarını kirletmesi durumunda bağıl değerinin/miktarının onda bir değerini aşmadığını bulunmuştur.

Byk ve ark. (2008), oluşturdukları alaşım üzerinde elektrodopolama halinin etkisi, mikroyapısı ve ZnNi alaşım kaplamalarının korozyon direncini incelemiştirlerdir.

İntermetalik fazda bulunan ve %19 Ni içeren (Ni_5Zn_2) ZnNi kaplamasının en yüksek korozyon direncini sergilediğini görmüşlerdir.

Karahan ve Ekicibil (2008), elektrodepolanan ZnFeNi alaşımlarının yapısını ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir. ZnFeNi filmlerini Al alt tabaka üzerine elektrodepolama tekniği ile üretmişler, filmlerin Fe konsantrasyonunun banyo elektrolitlerinin demir içeriğinin kuvvetli bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. XRD analizinde depolanan Fe içeriği azalmasıyla tane büyüklüğünün küçüldüğünü görmüşlerdir. VSM yardımıyla filmlerin magnetik özelliklerini ölçmüşler ve filmlerin ferromagnetik olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca filmlerin yüksek bir Zn içeriği oluşturduğunu ve altıgen şekline yakın HCP yapısını gösterdiğini bulmuşlardır.

Söğüt ve ark. (2008), $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}$ alaşımını elektrokimyasal depolama ile asit sülfat banyosundan Al altlık üzerine oluşturmuşlar, ZnFe alaşımının yapısındaki Fe içeriğinin etkisini araştırmışlardır. X ışını floresans tekniği ile kaplama banyosundaki Fe içeriğinin artışı ince filmlerdeki Fe içeriğini artırdığını fakat korozyon direncini azalttığını görmüşlerdir. FeZn ince filmleri içindeki kuvvet oranının Zn konsantrasyonunun artması ile arttığını, Fe konsantrasyonunun artması ile azaldığını bulmuşlardır.

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

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

Boiadjieva ve ark. (2009) Zn-Cr alaşımı birikimine ilişkin elektrolit içinde PEG 400'nin polarizasyon etkisi Zn ile birlikte ortaya çıkan Cr birikiminin potansiyel aralığında yeterli derecede güçlü değildir ve bunun sonucunda kaplamalardaki ortalama Cr miktarı nispeten düşük olup yaklaşık yüzde 6 kütlesindedir. X-Ray foto-elektron spektroskopisi ve X-Ray difraksiyon analizi bazında yüzey hidroksitler altındaki kaplamalarda Cr'nin metalik Cr olarak mevcut olduğu farz edilmektedir. Zn-Cr kaplamalarının en önemli temel bileşenleri iki altıgen safhalarıdır: eta-(Zn, Cr) ve delta-(Zn, Cr). Ayrıca, endüstriyel koşullarda yüksek elektrolit akışı ve yüksek akım yoğunluğu deneyleri göz önünde bulundurulurak, PEG 400'n Zn-Cr alaşımı kaplamalarının elektro-birikimleri için uygun bir katkı maddesi olmadığı bulmuştur.

Karahan ve ark. (2009), Zn, ZnNi, ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarını asidik klorür ve sülfat elektrolitlerinden elektrodepolama yöntemi ile elde etmişler ve karşılaştırmak amaçlı özelliklerini incelemişlerdir. Farklı klorür, sülfat ya da klorür sülfat banyolarından elde edilen Zn, ZnNi, ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarının korozyon direnci ve uygun elektrokaplama davranışlarını dönüşümlü voltametri ve sweep voltametri yöntemi ile araştırmışlar, yapılan analizler sonucunda ZnNi alaşımının en iyi korozyon koruyucu özelliği gösterdiğini bulmuşlardır.

Silva M.M. ve ark. (2010) jelatin ihtiva eden cam karbon üzerinde immobilize olan hemoglobinin direkt elektro-kimyasal ve elektrolitik davranışını araştırmış, elektro-kimyasal reaksiyonda bir proton transferinin her bir elektron transferine eşlik ettiğini bulmuştur.

Silva M.M. ve ark. (2010) jelatin bazlı bir elektrolit empedans specktrokopisi ve termik analiz ile geliştirilmiş ve karakterize edilmiştir. Jelatinin doğadan temin edilebilen bir madde olması, ucuz olması, kullanılması ve hazırlanması kolay olduğundan söz konusu elektrolitler elektro-kromik cihazlarda uygulanmaya yatkın materyallerdir. Bu alışmamızda jelatin bazlı katı haldeki bir elektrokromik aygıtın karakterize edilmesi bildirilmiş ve elde edilen sonuçlar ise bu elektrolitin elektro-kimyasal aygıt uygulamalarında son derecede etkin olduğunu bulmuştur.

Boiadjieva ve ark. (2010) 0.1 M ZnSO₄ + 0.5 M Na₂SO₄ zeltisinden oldukça yüksek pirolitik grafit (HOPG) odaklı çinko elektro-birikim prosesinin ilk safhaları,

siklik voltmetre, potansiyostatik akım geçişleri ve atomik güç mikroskopisi kullanılarak, katkı maddesi olarak jelatinin varlığında ve yokluğunda analiz edilmiştir. Jelatin içermeyen bir çözeltide çinko birikimi, aktif bölgelerde anlık çekirdeklenmeyi ve difüzyon kontrollü 3 D büyümeyi içeren bir modelle yorumlanabilir. Jelatin içeren bir çözeltide HOPG yüzeyi çekirdeklenme miktarını azaltan ve çekirdeklenme mekanizmasını etkileyen, kademeleri, kenarlar ve yüzey hatalarını bloke eden bir jelatin film ile kısmen kaplanır. Oluşan Zn kristallerinin morfolojisi de birikimin ilk safhalarında jelatin adsorpsiyonu (yüzeyde tutunması) ile de etkilenebileceği bulunmuştur.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1.Çinko, Krom Metallerinin ve Jelatinin Genel Özellikleri

3.1.1.1. Çinko

Atom numarası 30, atom ağırlığı 65.409 gr/mol olan çinkonun sembolü “Zn” dir. Oda koşullarında (25°C 298 K), parlak açık gri renkli metaldir. Metal d-blok elementidir. Çinko metali 1746 yılında Andreas Maggrat tarafından keşfedilmiştir. Çinko metali saf olarak çinko oksidin karbon veya karbon monoksit ile indirgenmesi ile elde edilir.



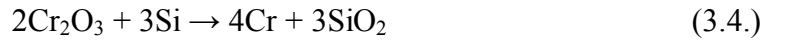
Sıcaklık çinkonun erime noktasının üzerinde tutularak buharlaşan çinko soğutularak sıvı halde toplanır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda ZnSO₄ bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir (Ulutaş, 2009).

Diğer metallerle çok sayıda alaşımın yapısına katılır. Otomotiv, elektrik ve donanım endüstrilerinde kullanılan döküm kalıplarının yapımında da çinko yer alır. Demir ve benzeri metallerin, korozyona karşı önlem amacıyla galvanizlenmesinde de kullanılır. Çinko oksit; boya, yazıcı mürekkepleri, sabun, tekstil ürünleri, elektronik aletler, kauçuk yan ürünleri, yer kaplamaları, plastik ve kozmetik ürünler gibi günlük yaşamımızın çeşitli tamamlayıcılarında karşımıza çıkmaktadır. Çinko sülfid floresan özelliğe sahiptir ve parlak kadranların, floresan lambaların, X-Işını ve televizyon ekranlarının yapımında kullanılır. Hayvanların beslenmesinde de önemli bir yer tutmaktadır (Anonim, 2010c).

3.1.1.2. Krom

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51.9961 g/mol olan kromun sembolü “Cr”dir. Oda koşullarında (25°C 298 K), gümüşümsü metalik katı görünümlü metal d-blok elementidir. Kadmiyum 1761 yılında Johann Gottlob Lehmann’ın Ural Dağlar’ında rastladığı portakal kırmızı renkli mineral ile oluştu. Bu bileşik krokoid olarak bilinen kurşun kromattır. (PbCrO4). 1770 yılında Peter Simon Pallas bu bileşiğin boyacılıkta pigment (renk veren madde) olarak kullanılabileceğini keşfetti.

1797 yılında Nicolas-Louis Vauquelin kurşunlu kromat cevherinin HCl ile reaksiyonu sonucunda krom oksit (CrO₃) elde etti. 1778 yılında ise kömür fırınında krom oksidin ısıtılması ile saf krom metalini izole etti. FeCr₂O₄ cevherinin eritilmiş alkali ile oksidasyonu sonucunda sodyum kromat Na₂CrO₄ elde edilir. Bu bileşikteki krom +6 yükseltgenme basamağına sahiptir. Cr⁺⁶ çöktürülür ve daha sonra karbon ile Cr(III) oksit (Cr₂O₃) e indirgenir. Krom(III) oksidin alüminyum veya silikon ile reaksiyonu sonucunda krom metali elde edilir (Ulutaş, 2009).



Çeliğin sertleştirilmesinde, paslanmaz çelik üretiminde ve çeşitli alaşımların elde edilmesinde kullanılır. Özellikle otomobil parçalarında ve kesici aletlerde korozyon önleyici kaplama olarak kullanımı da yaygındır. Yüksek erime sıcaklığı nedeniyle, tuğla ve kalıp yapımında da rağbet görmektedir. Krom, cama zümrüt yeşili bir renk verir ve sık tercih edilen bir katalizördür. Yakut ve zümrütün rengini veren de krom elementidir (Anonim, 2010c).

3.1.1.3. Jelatin

Jelatin, hayvan kollajeninin ya asit hidrolize tabi tutulmasıyla veya alkali hidrolize tabi tutulmasıyla elde edilen saf bir proteindir.

Renksiz veya soluk sarı renkli, şeffaf yaprak, şerit, toz veya granüle halde bulunur. Kendine has hafif bir kokusu vardır.

Soğuk suya batırıldığında jelatin şişer ve yumuşar. Ağırlığının 5 ila 10 misli suyu absorbe etme kabiliyetine sahiptir. Sıcak suda çözülür, soğudukça jel teşekkül eder. Jelatinin en önemli karakteristik özelliklerinden biri sulu çözeltilerinin 35-40°C den daha aşağıdaki sıcaklıklarda jelleşme kabiliyeti göstermesidir.

Jelatin alkol, eter ve kloroformda çözünmez. Ayrıca aşırı asidik ortam (pH 2<) ve yine aşırı alkali ortam ile (pH 10>) geçimsizdir. Bunun yanı sıra proteolitik enzimler, bakteriler, koruyucular, elektrolitler, anyonik ve katyonik polimerler ile de geçimsizdir.

Kuru saf jelatin, oda sıcaklığında ağzı sıkıca kapalı ışık geçirmez kaplarda saklandığında özelliğini yıllarca kaybetmez (Remington's 1990, The United States Pharmacopeia 1991, Martidale 1985, Handbook of Pharmacopeae Excipients 1986).

3.1.2. Alaşım

İki farklı metalin herhangi bir oranda karıştırılmasıyla oluşan yeni yapıya alaşım adı verilir. İki metalden alaşım oluştururken alaşım özelliklerini anlayabilmek için, alaşımı oluşturan elementlerin cinsi, miktarı (oranı) ve tane yapısını anlamak oldukça önemlidir.

Herhangi bir alaşım oluşturacak A ve B elementlerinin cinslerine bağlı olarak, oluşturabilecekleri içyapı (katı halde alaşımın içyapısını) ikiye ayırmaktadır: İlk seçenek olarak tek bir cins kristal oluşabilir (α - kristali gibi). Bu durumda yapı, bir kristal cinsinden oluşur ama çok kristal (polikristal) yapıdadır.

Bu kristal cinsi alaşım elementlerinden birinin kristal şekli olabilir (katı eriyik) veya her iki elemente ait atomlar alaşım elementlerinin her birinin kristal cinsinden tamamen farklı bir kristal kafesi ve atom yerleşim biçimi ile başka bir kristal türü oluşturabilirler (Lallemand ve ark. 2005).

Alaşımı oluşturan metaller alaşım içerisinde her biri ayrı ayrı kendi kristalini oluşturabilirler (kristal karışımı). Bu kristaller diğer elementi sınırlı oranda eritebilir; belli oranda eritilmiş olarak yapı içerisinde katı eriyik kristalleri halinde bir arada

bulunabilirler.

Alaşımın içyapısının hangi fazlardan oluşacağı, alaşım elementlerinin;

1. Kimyasal özelliklerine (elektron konfigürasyonu, elektronegatiflik gibi),

2. Atom çaplarının büyüklüğüne (atom çapı oranlarına),

3. Büyük ölçüde her bir metalin kendi kafes yapılarına bağlı olarak ortaya çıkar (Metals Handbook, 1980).

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrokimyasal Depolama

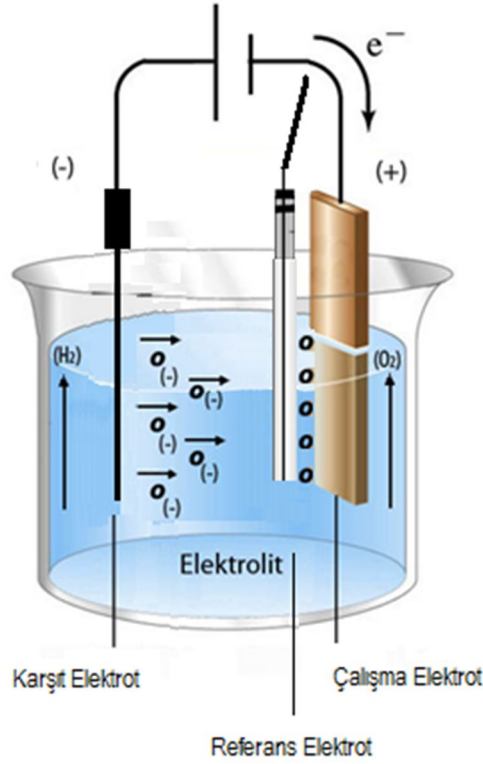
Elektrokimyasal depolama, bir elektrolitik çözeltiden metal iyonlarının katot üzerinde indirgenerek depolanması olayıdır. Elektrokimyasal depolama yöntemi, elektrokimyasal mikrofabrikasyon diye genelleştirebileceğimiz bir dizi işlem grubundan biridir.

Elektrokimyasal mikro fabrikasyon, kendisine alternatif diğer teknolojiler üzerine bazı avantajlara sahiptir. 19. yüzyılın ortalarında, elektrolizle şekillendirme banknotlar için yazma düzlemlerinin üretimi için uygulanıyordu. (Safranek ve ark., 1986) Elektrokimyasal teknoloji elektronik endüstrisine düşük sonlu yazı devre tahtaları uygulamaları için 50 yıl önce girdi. Sert magnetik maddelerin üretilmesi için çok uygun bir yöntemdir. CoNi, CoNiP (Bondar et al. 1969), CoW, CoWP, CoMnP, CoPtP ve CoP (Luborsky 1970) gibi teknolojik uygulamaya sahip magnetik maddelerin yapımında kullanılır. Bu yüzden mikro sistem ve elektronik endüstrisinde hızla artan bir şekilde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal depolamayı oluşturan banyo kompozisyonu, pH, akım yoğunluğu, sıcaklık, çalkalama gibi parametreler magnetik özellikleri değiştirebilir.

Bugün elektrokimyasal teknoloji geniş bir şekilde ileri mikro elektronik makinelerin yapımında kullanılmaktadır. Bakır çipler dahil, yüksek uç kaplamaları ve iç bağlantılar, ince film magnetik kafalar ve mikro-elektro-mekanik sistemler yapılmaktadır (Romankiw 1997). Bu ileri uygulamalar iki paralel gelişme ile mümkün olmuştur. Bunlar: Elektrokimyasal mikro fabrikasyon işlemlerinin temel prensiplerinin (Akım dağılımı, kütle transferi, elektrot kinetikleri, büyütme oranları, asitlik dereceleri, elektrokimyasal depolamanın yapıldığı altlık özellikleri) teorik olarak anlaşılması ve aynı zamanda madde bilimi ve mühendislik, deneysel ve teorik aletleri elektrokimyasal bir şekilde üretilen maddelerin özellikleriyle ilişkilendirilmesine izin vermesidir. Elektrokimyasal mikro fabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir kesinlik oranıyla başarılabilmesi sayesinde, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde rol oynayacağı bilinmektedir.

Ek olarak elektrodepolama işlemi çevre dostu olarak israfı minimize etme açısından tercih edilmektedir. Etkili bir elektrokimyasal depolama sisteminin gelişmesi, elektrot yüzeyinde arzulan akım dağılımı ve kütle transferini sağlayan dikkatli bir tasarım gerektirir. Elektrodepolamanın en önemli aşamasında arzu edilen filmin üretilmesini sağlayacak elektrolit kompozisyonunun oluşturulması gelir. Çok çeşitli elektrokimyasal depolama sistemleri mevcuttur. Bunların en çok kullanılanlarından bazıları; kanal akışlı, elektrolitik jet, yarılmış jet, çok ağızlı sistemlerdir. Numune yönlendirme, filtreleme koşulları, elektriksel kontak, elektrolitin ısıtılması, kararlı durum banyo kontrolü elektrokimyasal depolama aleti tasarım ederken hesaba katılması gereken önemli ayrıntılardır (Datta 1980, Labdolt 1969, Datta 1981).

Asit baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde cereyan eden olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücrenin tipik şekli Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama düzeneği

Elektroliz ile elektrotta şekillendirilen temel ürünün kütlesi, direkt olarak geçen elektriğin miktarına bağlıdır.

Elektrot reaksiyonlarının metallerin yüzey işlemlerinde önemli bir rolü vardır. Bu reaksiyonların kullanıldıkları alanlar;

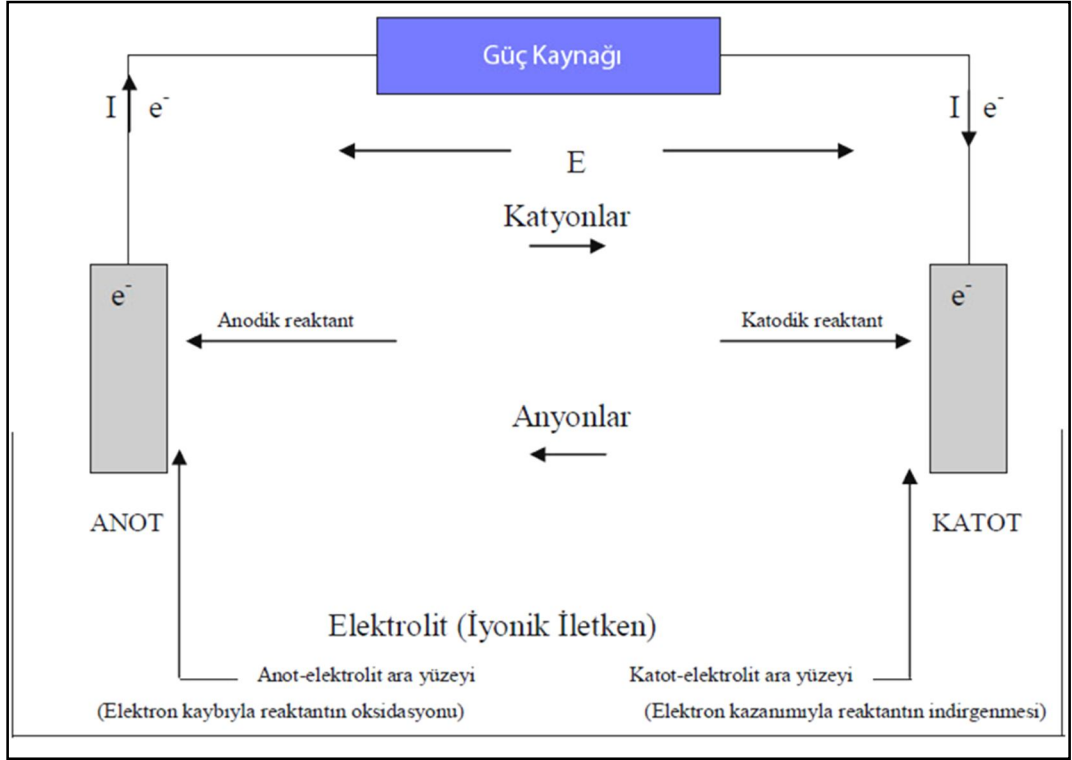
- Bir metalin yüzeyinin doğasını kontrol etme, örneğin
 - (1) Depolanan metalin tabakaları farklı şekillerde, elektronik veya mühendislik özelliklerinde olabilir.
 - (2) Bir oksit veya diğer bir inorganik bileşen anodize edilmiş yeni fiziksel özellikleri olan ürün elde edilmesine yarar.
- Metallerin yeniden kullanıma hazırlanması için tamiri veya temizlenmesi, istenmeyen bir oksit filmin kaldırılması veya mikron boyutta aşındırma yapılmasını sağlar.

- Uygun ve kontrollü bir kaynak sağlayarak elektrodepolama banyosundaki çözülmemiş metal seviyesinin korunmasına yardım eder.
- Seçici bir şekilde is parçalarından metali açık devre çözültisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır.
- Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesinde kullanılır.
- Çevrecidir.

Elektrokimyasal depolama hücrelerinin temel parçaları bir elektrolitle kontak kurabilen bir anot ve bir katottur. Katotta, elektron kazanımı ile reaksiyona giren maddenin indirgenmesi gerçekleşir. Diğer bir deyişle elektronlar katottan maddeye elektrolit içinde transfer olurlar. Anotta, elektron kaybıyla reaksiyona giren maddenin oksidasyonu söz konusudur. Elektronlar elektrolit içinde anoda doğru transfer olurlar. Her iki elektrotta etkili elektron ileticisi ve genelde metal olmalıdır(Karbon, özel seramikler, iletken polimerler ve yarı iletkenlerde olabilir).Elektrodepolama işlemlerinde genelde dikkat edilen hususlar şunlardır:

- Akım akışı elektron akışıyla aynı yönlüdür.
- Ara yüzey bölgelerinde yük transferi çok küçüktür. ($=10^{-9}$ m)

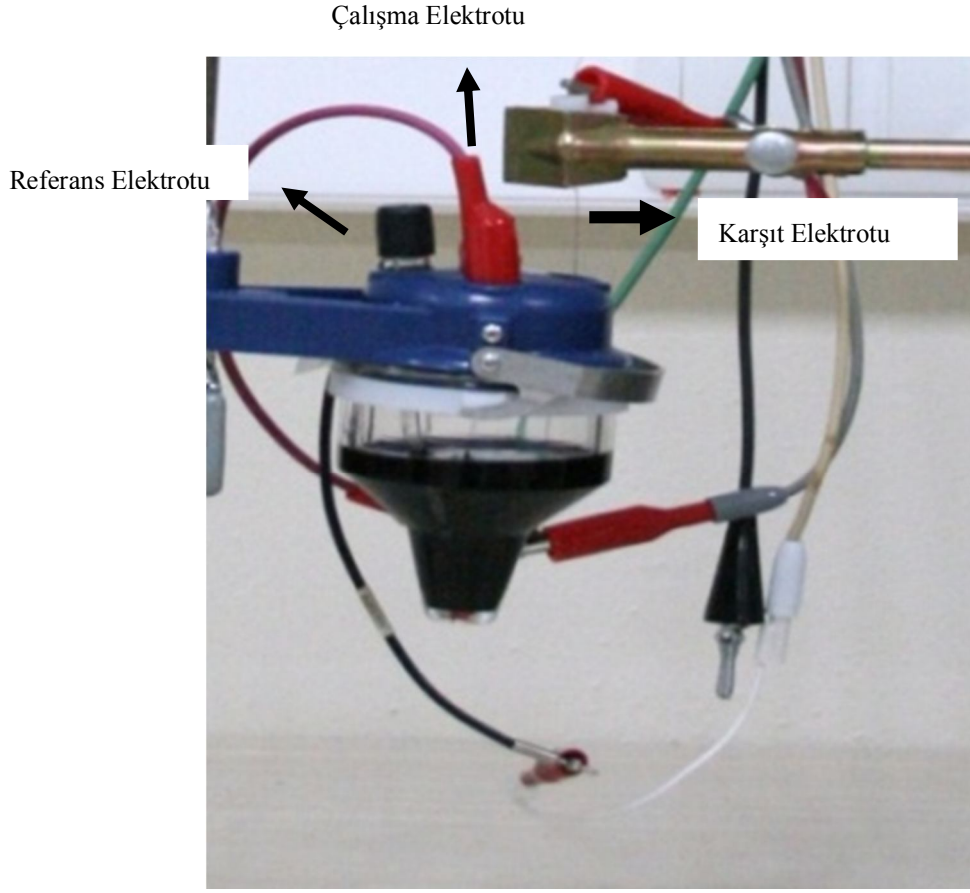
Elektrolitler organik tuzların asit veya bazların yeterli iletkenliği sağlayan sulu çözültülerini içerirler. Belli durumlarda erimiş tuzlar sulu olmayan çözültüler ve hatta katı hal elektrolitleri özel uygulamalarda kullanılabilir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal depolama hücresi ve hücre ile ilgili temel kavramlar

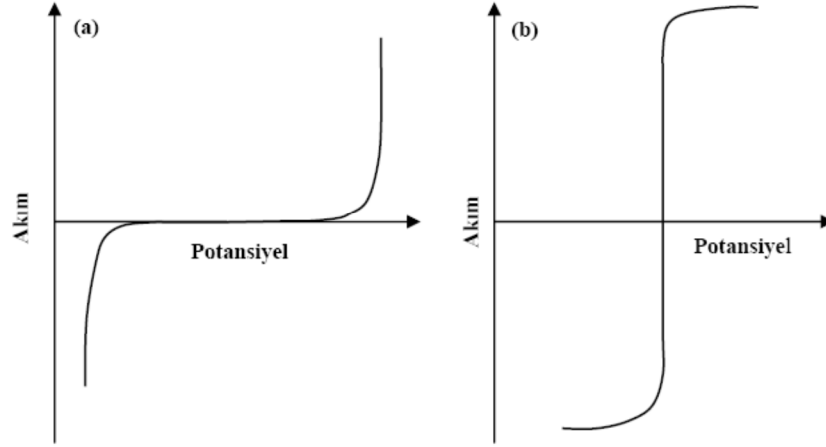
Şekil 3.2’de şematik bir elektrokimyasal depolama hücresi bulunmaktadır. Şekille ilgili şu yorumlar yapılabilir:

- Anot, katot ve elektrolite ilaveten anodik reaktant ve katodik reaktant öğeleri de elektrokimyasal depolamanın bir parçasıdır.
- Elektrolitteki akım; pozitif yüklü katyonların (Katoda doğru yol alırlar) ve negatif yüklü anyonların (Anoda doğru yol alırlar) iki doğrultuda hareketi ile sağlanır. Elektrotlardaki ve dış elektrik devresindeki akım doğrudan ve elektron hareketi ile sağlanır.
- Elektrokimyasal reaksiyonlar iki elektrotun reaksiyonlarının bileşenidir. Sistem elektriksel olarak nötrdür. Toplam katodik akım anodik akıma eşittir ve terstir.
- Elektrot reaksiyonları elektrolit ve elektrot arasındaki çok sınırlı bir ara yüzeyde cereyan eder. Bu yüzden bir elektronik ve iyonik iletken arasındaki yük transferi gibi elektrot reaksiyonlarının belirlenmesi mümkündür. Böyle reaksiyonlar doğada heterojendir.



Şekil 3.3. Elektrokimyasal depolama hücresi

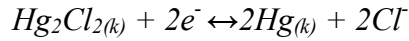
Referans Elektrot: Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Şekil 3.4’de ideal polarize ve polarize olmayan elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları verilmektedir. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.



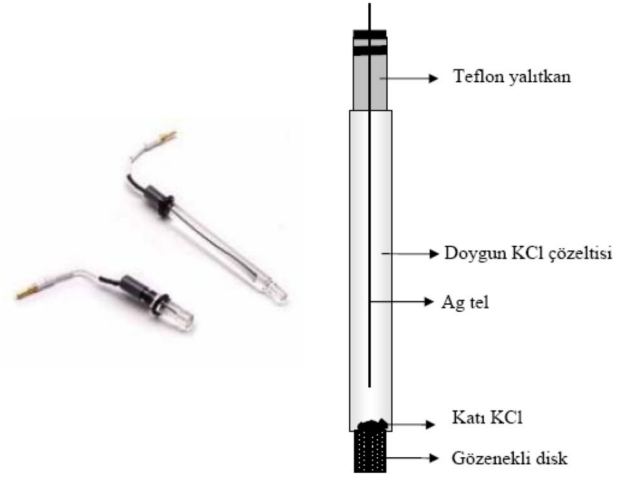
Şekil 3.4. İdeal polarize (a) ve ideal polarize olmayan (b) elektrotlar için akım-potansiyel diyagramları

İdeal bir referans elektrot;

- Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır (Ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner).
- Sıcaklık değişimiyle potansiyelde çok küçük bir histerisis gösterir.
- Doygun kalomel referans elektrotun potansiyeli, standart hidrojen elektrotuna karşı, 25°C'de 0.244 V'dur. Hazırlanışının kolaylığından dolayı en çok kullanılan referans elektrotlardan birisidir. Bu elektrotta, aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon meydana gelir.

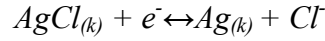


- Gümüş-gümüş klorür referans elektrotu, laboratuvar şartlarında kolaylıkla hazırlanabilen ve yine en kullanışlı olan referans elektrotlardan birisidir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot (Alanyalıoğlu, 2006)

- Gümüş-gümüş klorür referans elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, 25 °C’de 0.199 V’dur ve elektrotta aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon meydana gelir (Alanyalıoğlu, 2006).



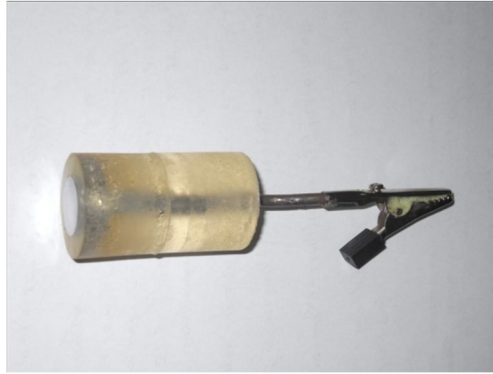
- 60 °C’ın üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmeleri gümüş-gümüş klorür referans elektrotların, standart kalomel elektrotlara göre avantajlıdır. Ayrıca, civa (I) iyonları, gümüş iyonlarına göre daha fazla numune bileşeniyle reaksiyona girerler ve bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir. Çalışmalarımızda referans elektrot olarak Ag/AgCl KCl (sa’d) referans elektrotlar kullanıldı.

Karşit Elektrotlar: Karşit elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşit elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda karşit elektrot olarak platin tel elektrotlar (Şekil 3.6) kullanıldı (Alanyalıoğlu, 2006).



Şekil 3.6. Platin karşıt elektrotlar (Alanyalıoğlu, 2006)

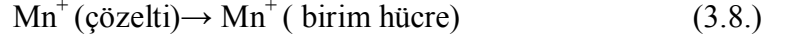
Çalışma Elektrotları: Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş, alüminyum ve bazı metaller tercih edilir. Şekil 3.7’de voltametrik çalışmalarda kullanılan bir AISI 4140 çelik çalışma elektrotu görölmektedir (Alanyalıoğlu, 2006).



Şekil 3.7. Voltametri tekniğinde kullanılan AISI 4140 çelik çalışma elektrodu

3.2.1.1. Elektrokimyasal Depolamaya Atomik Bakış

Metallerin elektrokimyasal depolamaya bakıldığında depolama işlemi esnasında çözelti içindeki Mn^+ metal iyonlarının iyonik metal birim hücre içine transferleri anlaşılmaktadır. Bu durum denklemde en basit şekli ile gösterilmektedir.

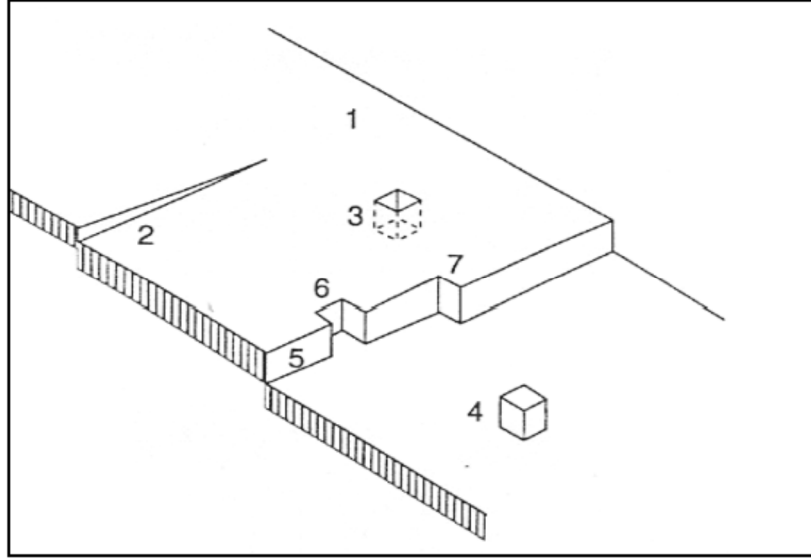


Bu reaksiyonda M metalindeki elektron gazının kaynağı olan n elektronlarının transferi söz konusudur. Atomik boyutta elektrokimyasal depolama süreci yukarıdaki denklemle verilebilmektedir.

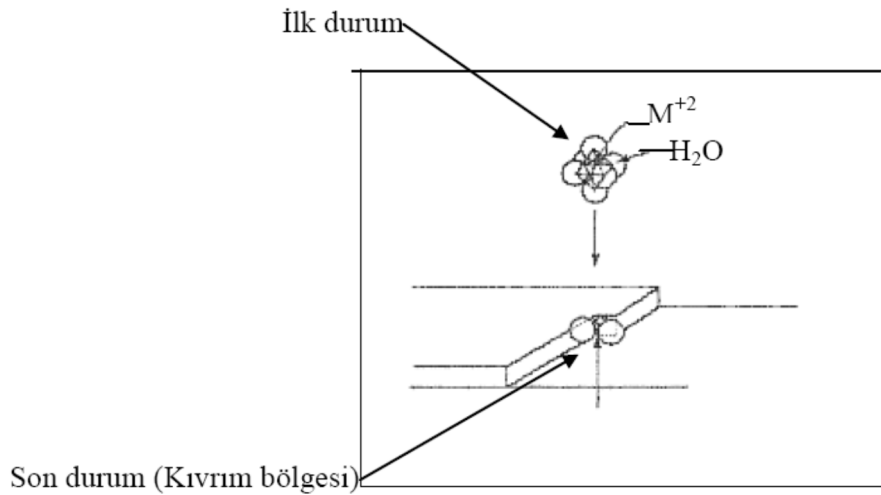
Burada asıl düşünülmesi gerekli olan şey metalin basit karakteristik açıdan hacim ve yüzey yapısının özellikleridir. Yüzey ideal ve gerçek olmak üzere ikiye ayrılır. İdeal yüzeylerde kafes kusurları yoktur. Gerçek yüzeylerde çeşitli kusurlar vardır. Örneğin bir metaldeki boşlukların yoğunluğu 10^8 cm^{-2} iken bu metaldeki atomların yoğunluğu 10^{15} cm^{-2} dir. Gerçek yüzey yapıları pürüzlü yüzey olmalarından dolayı ideal yüzeylerden farklıdır. İdeal yüzeyler atomik olarak düzeltilmişken gerçek yüzeylerde kusurlar, basamaklar, kıvrımlar, boşluklar ve kümeler yok sayılır (Şekil 3.8) (Ulutaş, 2009).

Atomik süreçte elektrokimyasal depolama denklem (3.8)'deki gibidir. Buradaki sürecin Mn^+ (çözelti) ile başladığı ve Mn^+ (kafes) ile tamamlandığı düşünülmektedir. Sulu çözültideki metal iyonları denklem 3.8'deki ilk durumdaki yapının su ile birleştirilmiş hale gelmesini $[M(H_2O)_x]^{n+}$ sağlamaktadır. Kristal yapı içindeki kıvrımlara yerleşmekte olan bir M iyonu Şekil 3.9'de görüldüğü gibi su molekülü ile çevrelenmiş şekilde bulunmaktadır. Bu kıvrımlara temas etme denklem (3.8)'in tamamında bakıldığında iki mekanizma ile gerçekleşir:

- (1) Basamak sınır iyon-transfer mekanizması
- (2) Set iyon-transfer mekanizması.



Şekil 3.8. Düşük indeksli kristal yüzeyinde bazı basit kusurlar: 1) Kusursuz yüzey, 2) Çatlaklardan ortaya çıkan boşluk kusurları; 3) Dizilişteki boşluklar; 4) Dizilişteki iyonlar; 5) Yüzeydeki basamak kaymaları, çıkıntı; 6) Çıkıntılardaki boşluklar; 7) Çıkıntı basamaklarındaki kıvrımlar (Modern Electroplating Mordechay Schlesinger, Milan Paunovic)



Şekil 3.9. Metal depolamanın ilk ve son durumu (Schlesinger, M., Paunovic, M.)

3.2.1.2. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Parametreler

Elektrokimyasal depolama tekniğinde oluşan ince filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreleri değiştirerek aranan özelliklere göre manyetik ince film üretmek mümkündür. Elektrokimyasal depolamayı etkileyen parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1) Depolama potansiyeli
- 2) Çözelti pH
- 3) Akım yoğunluğu
- 4) Elektrolit sıcaklığı
- 5) Çözelti içine katılan kimyasal maddeler.

Depolama potansiyeli: İyi ince film üretebilmek için depolama potansiyeli önemli rol oynamaktadır. Burada uygulanacak olan potansiyel aralığı dönüşümlü voltmetri ile belirlenebilir. Bu uygulanan potansiyel film kalitesi ve parlaklığı için önemlidir.

Çözelti pH'ı: Depolamayı etkileyen faktörlerden biri olan elektrolit pH'ı çözelti içindeki hidrojen iyonlarının bir ölçüsüdür. Çözeltideki pH değerinin değişmesi çözelti içindeki H iyonlarının konsantrasyonunun artması veya azalması anlamına gelmektedir. H iyonlarının çıkması sonucunda da film kalitesi etkilenir ve akım verimliliği değişir.

Akım yoğunluğu: Elektrokimyasal depolamayı etkileyen faktörlerden biri de akım yoğunluğudur. Akım yoğunluğu elektrot yüzeyinin birim alanı başına geçen akım olarak tanımlanır. Bu özellik yüzey morfolojisini ve filmin kristal yapısını etkileyebilir. Kaliteli ince film üretmek için düşük akım yoğunlukları tercih edilir.

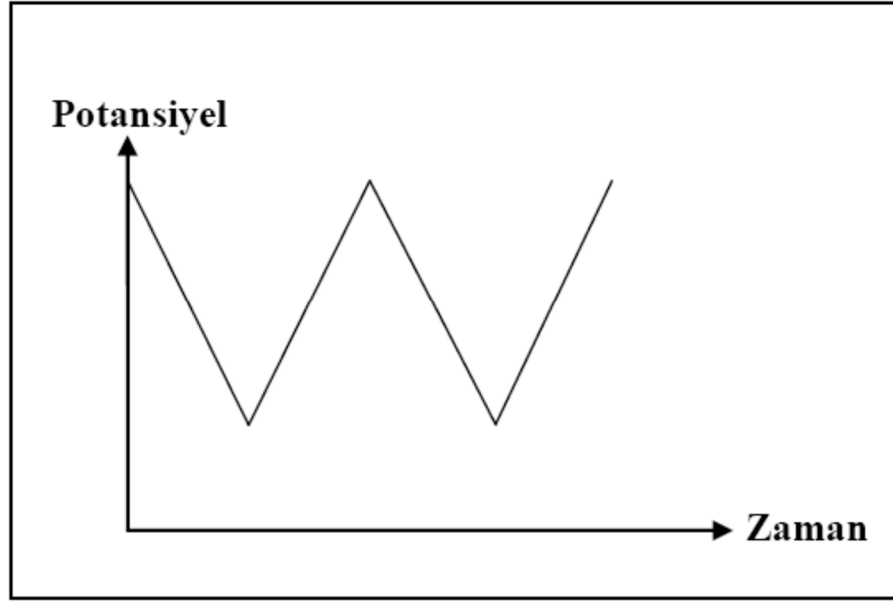
Kimyasal katkı maddeleri: Biriktirme işleminde kullanılan çözelti içine bazen katkı maddeleri katmak gerekmektedir. Burada katkı maddeleri ince film kalitesini arttırmak bazen de oluşmasına yardımcı olmak için kullanılır (Ulutaş, 2009).

3.2.1.3.Dönüşümlü Voltametri

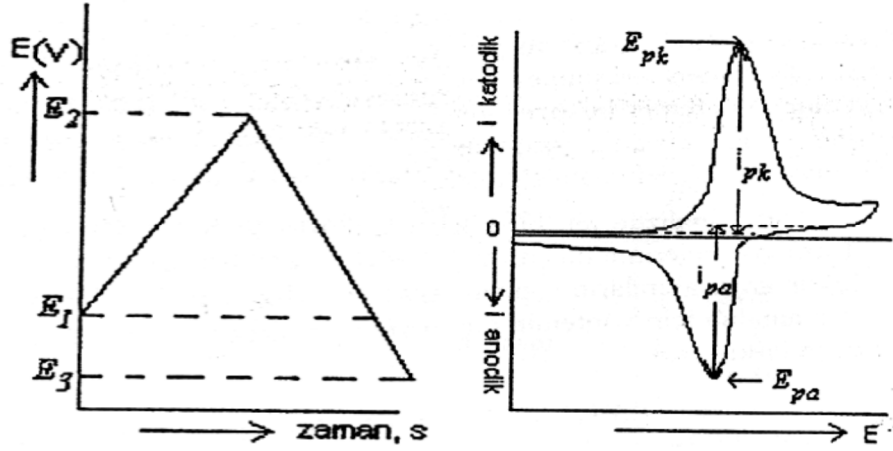
Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analitik hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir. Voltametriye çalışma elektrotları genellikle polarizasyonu sağlamak için yüzey alanı pek çok uygulamada birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olan mikroelektrotlardır (Ulutaş, 2009).

Voltametri, inorganik, fiziko ve biyokimyacılarca çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için kullanılması oldukça yaygındır. Voltametri bir çözelti içindeki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile madde miktarı tayininde kullanılan bir yöntemdir. Dönüşümlü Voltametri ise voltajın hem pozitif hem de negatif yönde voltaj taraması yapılan yöntemdir.

Dönüşümlü Voltametri yönteminde akım voltaj eğrisi ortaya çıkmaktadır. Her maddenin bir indirgenmeye başladığı potansiyel noktası vardır. Dönüşümlü Voltametri'de maddelerin bu indirgenme potansiyelleri bulunabilmektedir.



Şekil 3.10. Dönüşümlü Voltametrinin elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi (Skoog, D.A, 1998)

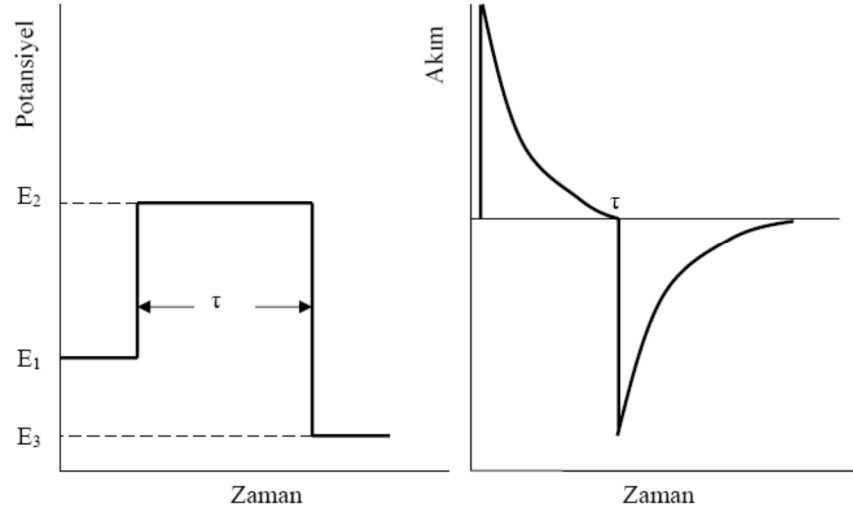


Şekil 3.11. a) Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi b) Tersinir bir elektrot olayı için akım-potansiyel eğrisi (Baycan, 2006)

DV' de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorbsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik verilerde bulunabilir. DV' de genellikle katodik ve anotik yöndeki

tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir (Baycan, 2006).

3.2.1.4.Kronoamperometri



Şekil 3.12. Kronoamperometri tekniğinde uygulanan potansiyel sonucu elde edilen akım zaman grafiği

Kronoamperometri tekniğinde, karıştırılmayan bir çözeltide, çalışma elektrotunun potansiyeli τ süresi için reaksiyonun olmadığı bir potansiyelden (E_1), reaksiyonun olduğu bir potansiyele (E_2), sonra tekrar reaksiyonun olmadığı bir potansiyele (E_3) değiştirilir ve oluşan akım zamana karşı grafik edilir (Şekil 3.12.). Bu grafiğe kronoamperomogram denir. Kronoamperometrinin uyarma sinyali kare dalga voltajsinyalidir. Kronoamperometri tekniği, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının açıklanması için oldukça faydalı bir tekniktir (Alanyalıoğlu, 2006).

3.2.1.5.Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi

Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin tafel bölgelerinin korozyon

potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akım yani korozyon hız belirlenir. Anodik ve katodik tafel bölgeleri bir arada elde edilmediği zaman sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Korozyon olaylar bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanır. Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımın indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (Ed), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımın toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli denir. Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ama toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akım denir.

Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu, metalin korozyon hızını verir. Akım-potansiyel eğrileri, ya akım ya da potansiyellerden birinin kontrollü olarak değiştirilmesiyle diğerinin aldığı değerler grafiğe geçirilerek elde edilir. Korozyona uğrayan bir metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel yoldan belirlenir. Deney sonuçlar grafiğe geçirildiğinde çizgisel olan kısımlar uzatılır ve kesim noktalarında o sistem için korozyon hızı bulunur (Akkum, 2006).

3.2.2. Korozyon

3.2.2.1.Korozyon Oluşum Mekanizması

Genel olarak, malzemelerin içinde buldukları ortamlar ile kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar geçirerek bozunmasına korozyon denmektedir. Metaller, soy olanlar dışında, doğada saf halde bulunmazlar. Oksit, sülfat veya karbonat bileşikleri halindedirler. Teknik yöntemlerle enerji verilerek cevherlerden saf metaller elde edilirler. Örneğin, demirin korozyonu ile oluşan pasın kimyasal analizi sonucunda

demir oksit olduğu görülmüştür.

Endüstride kullanılan demir de zaten doğadaki demir oksit filizlerinden elde edilir. Bu yolla kazanılmış her metal, başlangıç durumuna yani doğada bulunduğu daha kararlı oksit, sülfat gibi bileşiklere dönme eğilimindedir. Uygun koşullara ulaşıldığında da ilk durumlarına dönerler. Korozyonu, kimyasal ya da elektrokimyasal yolla gerçekleşen bu şekildeki bir geçiş olarak tanımlamak da mümkündür.

3.2.2.2. Korozyon Türleri

Meydana gelme şekline göre iki çeşit korozyon türü vardır. Bunlar; kimyasal ve elektrokimyasal korozyonlardır.

3.2.2.2.1. Kimyasal Korozyon

Metal malzemenin doğrudan korozyon yapıcı elementlerle elektron alış verişinde bulunup iyonlaşması ile meydana gelen korozyon türüne “kimyasal korozyon” denir. Kimyasal korozyon genellikle yüksek sıcaklıkla meydana gelmektedir. Bundan dolayı bu korozyon türü, yüksek fırınlarda yapılan tavlama veya haddehanelerde yapılan sıcak biçimlendirme işlemleri sırasında meydana gelmektedir. Kimyasal korozyonda genellikle korozyon etkili madde oksijendir. Oksijen ile bileşik yapan metal malzemelerin üzerinde oksit tabakası denilen koyu renkli kabuk (tufal) oluşmaktadır.Örneğin: $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$ (Magnezyumoksit)(Güler, 2007).

3.2.2.2.2. Elektrokimyasal Korozyon

Metal malzemelerin, iyonlarına ayrışabilen bir elektrot yardımıyla elektron alış veriş sonucunda iyonlaşması ve bileşik yapması ile meydana gelen korozyona

“elektrokimyasal korozyon” denir (Güler, 2007).

Elektrokimyasal korozyon bir elektroliz olayıdır. Elektroliz olayı için gerekli olan elektrolit, sıvı bir çözelti olabileceği gibi toprak, beton veya değişik türdeki kimyasal tuzlar da olabilmektedir.

Kendi eriyiklerinde oluşan çözeltilere iyon gönderilebilen metallere “aktif metal”, gönderemeyenlere ise “pasif metal” veya “asal metal” denilmektedir. Elektroliz olayında potansiyel gerilimi fazla olan metal, diğerlerinden daha asal özelliklere sahiptir. Bir elektroliz işleminde asallığı az olan metal iyonlaşır ve diğerinden fazla korozyona uğrar.

Metallerin yüzeyleri, açık havada ve rutubetli ortamlarda, elektrokimyasal korozyon sonucu bir oksit tabakası ile kaplanmaktadır. Bu durum demir malzemelerde sıkça görülmektedir. Demir malzemeler, hava ve suyun etkisiyle iyonlaşarak, $Fe(OH)_2$ bileşiği (pas) oluştururlar ve korozyona uğrarlar.

Metal ve alaşımlarda değişik korozyon türlerine rastlanır. Bu korozyon türleri ortam şartlarına, oluşum durumuna, malzemeye zarar verme şekline vb. birtakım sebeplere bağlı olarak çeşitli şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemelerde görülen belli başlı korozyon türleri; homojen korozyon, galvanik korozyon, çukurcuk korozyonu, aralık korozyonu, taneler arası korozyon ve gerilmeli korozyon şeklinde sıralanabilir. Bunların haricinde az da olsa görülen bazı korozyon türleri de bulunmaktadır. Bu korozyon türleri aşağıda açıklanmaktadır.

*Homojen Dağılımlı Korozyon:*En yaygın görülen korozyon türü olup, metal yüzeyinde çok sayıda olan ve birbirine yakın konumda bulunan mikroanot ve mikrokatot bölgesi arasındaki elektrokimyasal etki ile meydana gelir. Katot ve anot bölgelerinin sürekli yer değiştirilmeleri nedeniyle metal yüzeyi homojen olarak korozyona uğrar ve korozyon hızının hemen hemen her yerde sabit olduğu kabul edilir. Bu tür korozyon genelde atmosfere veya homojen ortamlarda bulunan alaşımsız çelikler, az alaşımlı çelikler, çinko, galvanizli çelikler ve belirli ölçüde de bakır ve bakır alaşımlarında görülür. Homojen dağılımlı korozyon diğer korozyon türlerinden daha fazla metal kaybına yol açar. Ancak, bu korozyonun hızı basit deneylerle

belirlenebildiğinden korozyon ortamına bırakılan parçaların ömürlerine ilişkin tahminlerde bulunabilir. Bu nedenle homojen dağılımlı korozyondan fazla korkulmaz. Bu korozyon yüzey kaplama, katodik koruma veya korozyon önleyici madde kullanmak suretiyle kontrol edilebilir (Güler, 2007).

Galvanik Korozyon: Bu tip korozyon, korozyon ortamında birbirine temas eden farklı türden metal veya alaşımların temas yüzeylerinde meydana gelir. Bu korozyonda aktif olan metalde korozyon hızlanırken, daha soy olan metallerin korozyonu yavaşlar veya tamamen önlenir. Örneğin; deniz suyu ortamında pirinç malzemelerle temas eden çelik vidalarda veya bir su ısıtıcısındaki bakır ve çelik boruların bağlantı yerlerinde bu tür korozyon meydana gelir.

Çukurcuk Korozyonu: Metal malzeme yüzeyinin çok dar bölgelerinde çukurcuk oluşumuna neden olan bir korozyon türüdür. Korozyon ile oluşan çukurcukların büyüklüğü ve sıklığı malzeme ve ortama göre değişir. Çukurcuk korozyonu sonucunda meydana gelen toplam malzeme kaybı, homojen dağılımlı korozyon sonucunda meydana gelen malzeme kaybindan çok daha azdır. Ancak, çukurcuk korozyonuna uğrayan parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelebilirler. Ayrıca, çukurcukların diplerinde meydana gelen gerilme yığılması malzemenin çatlamasına yol açabilir. Metal malzemelerde bozunuma yol açması, yaygın olması ve kontrolünün zor olması gibi nedenlerden dolayı çukurcuk korozyonu en tehlikeli korozyon türlerinden biri olarak kabul edilir. Çukurcuk korozyonu genellikle klor ve brom iyonları içeren nötr ortamlarda görülür. Sodyum klorür ve oksijen bakımından zengin olan deniz suyu çukurcuk korozyonu için en uygun ortamı oluşturur. Örneğin; deniz suyuna bırakılan paslanmaz çelikler kısa zamanda çukurcuk korozyonuna maruz kalarak bozunuma uğrarlar. Ortamın durgun olması çukurcuk korozyonunu hızlandırırken, hareketli olması bu korozyonu yavaşlatır. Şöyle ki; deniz suyunun pompalanmasında kullanılan paslanmaz çelikten yapılmış parçalar sürekli çalışma koşullarında korozyona tam direnç gösterirken, çalışma durdurulduktan sonra çok çabuk korozyona uğrarlar.

Aralık Korozyonu: Malzeme veya malzemelerden üretilen çeşitli sistemlerde bulunan dar aralık veya bölgelerde meydana gelen korozyon türüdür. Aralığı oluşturan eleman veya parçaların her ikisinin de metal olması gerekmez. Parçalardan biri lastik veya cam olabilir. Bu korozyon; malzemelerde bulunan çatlaklarda kir ve tufal

tabakalarının altında veya makine parçalarının montajında giderilmeyen dar bölge ve aralıkların içinde başlar. Göz önünde bulunmayan bölgelerde meydana geldiği için kolayca fark edilmeyebilir. Bu korozyon, aralık içerisindeki elektrolitte oksijenin az olması nedeniyle meydana gelir. Bu korozyonda elektrolit kılcallık etkisi ile aralığın içine girer. Korozyon, aralığın içinde ve dışında oksijen reaksiyonu ile başlar ve aralığın içindeki oksijeni tamamen tüketir. Aralığın dışı hava ile temasta olduğundan burada bulunan elektrolit oksijen bakımından daha zengindir. Ancak, elektrolit aralığın hava almasını yani oksijenin aralığa girmesini engeller. Bu durumda elektrolit içerisindeki oksijen oranında farklılık meydana gelir. Aralık dışında kalan bölge oksijeni bol olduğundan katot, aralık içinde kalan bölge ise oksijeni az olduğundan anot görevi yapar. Bu nedenle söz konusu aralık korozyona uğrar.

Taneler Arası Korozyon: Korozyon olayının malzemenin tane sınırlarına yakın bölgelerinde yoğunlaşması sonucunda ortaya çıkan bir bozunma türüdür. Bu korozyon, metal veya alaşımların tane sınırlarıyla diğer bölgeleri arasında bir gerilim farkının meydana gelmesi durumunda ortaya çıkar. Bu tip korozyon, bir katı çözelti içerisinde bir fazın çökmesi sonucunda meydana gelir. Tane sınırlarındaki çökelmenin hızlı olması nedeniyle tane sınırlarına yakın bölgeler çökeltiyi oluşturan element bakımından fakirleşir. Bu durum tane sınırları ile diğer bölgeler arasında bir gerilim farkı oluşturur. Bunun sonucunda tane sınırları tercihli olarak korozyona uğrar.

Bu tip korozyon daha çok ostenitik paslanmaz çelikler ve alüminyum-bakır alaşımlarında görülür. Bu korozyon sonucunda taneler bütünlük ve şekillerini korurken, taneler arasındaki bağ bozunuma uğrar. Örneğin; taneler arası korozyona uğrayan ostenitik paslanmaz çeliği elle ezerek toz haline getirmek mümkündür.

Gerilmeli Korozyon: Gerilmeli korozyon, gerilme ve korozyon etkisiyle metal malzemelerde meydana gelen bozunma, olarak tanımlanabilir. Bu korozyon tane sınırlarında çatlak oluşturarak, malzemelerin dayanımını azaltır. Bozunma parça yüzeyinde bulunan çatlaklarda veya gerilme yığılmasına yol açan diğer geometrik düzensizliklerde başlar. Gerilmeli korozyonun en belirgin özelliği, kimyasal ve mekanik etkilerin birbirini destekler nitelikte olmasıdır. Gerilmeli korozyon, korozif ortamda bulunan korozyona duyarlı malzemelerde çekme gerilmesi etkisiyle çatlak oluşması ve ilerlemesi şeklinde meydana gelen bir olaydır. Oluşan çatlaklar hem

gerilme, hem de korozyonun etkisiyle belirli hızlarda malzemenin içine doğru ilerler. Parçanın kesiti uygulanan yükü taşıyamayacak duruma geldiğinde ani kopma meydana gelir (Güler, 2007).

Üniform Korozyon (Genel Korozyon): Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede inceler.

Seçimli Korozyon: Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır.

Erozyonlu Korozyon: Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda (borular, dirsekler, valfler, pompalar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştiriciler vb.) söz konusu olabilir.

Kaçak Akım Korozyonu: Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin; bir yeraltı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir (Güler, 2007).

3.2.2.3.Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyonu tamamen önlemek kesinlikle mümkün değildir. Ancak korozyona karşı imalat veya kullanım aşamalarında alacağımız önlemlerle korozyonu yavaşlatabiliriz. Fakat öncelikli olarak korozyonu kontrol etmek gerekmektedir.

Çok sayıda korozyon çeşidi endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık bulunan tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıt araçları, yeraltı boru

hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir.

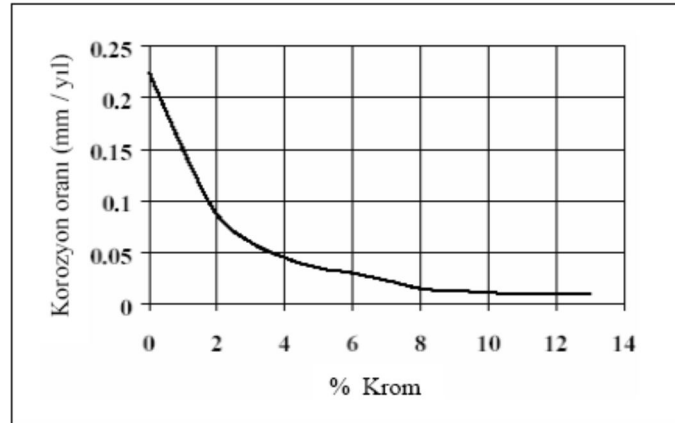
Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Bu zorluk korozyon sebebiyle meydana gelen malzeme ve işçilik kaybı yanında, gözle görülmeyen bazı ikincil kayıpların belirlenmesinden kaynaklanır. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gerekir. Örneğin bir doğal gaz borusunun veya ana su borusunun korozyon sebebiyle bir kaç gün devre dışı kalması ile meydana gelen kayıplar hesap edilemeyecek kadar büyüktür. Ayrıca metalleri korozyondan korumak üzere kullanılan boyalar, kalay ve çinko ile yapılan kaplamalar da korozyon kaybı olarak kabul edilmelidir. Korozyon kayıplarını mümkün olduğunca azaltmak amacıyla aşağıda verilen çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Ulutaş, 2009):

1. Uygun malzeme seçimi,
2. Malzemeyi uygun bir kaplamayla korumak,
3. Anodik koruma,
4. Ortamın saldırganlığının azaltılması,
5. Saf metal kullanımı,
6. Alaşım elementi katma,
7. Isıl işlem,
8. Uygun tasarım,
9. Korozyona dayanıklı malzeme kullanımı,
10. Katodik koruma,
11. Korozyon önleyicisi (inhibitör) kullanımı,
12. Pasifleştiricilerin kullanılması,

3.2.2.4.Paslanmaz Çeliklerin Korozyonu

Paslanmaz çeliklerin en önemli özelliği korozyon dirençlerinin yüksek olması sebebiyle geniş kullanım alanı bulmalarındır. Sanılanın aksine, doğru kullanılmazlarsa paslanmaz çelikler de korozyona uğrarlar.

Paslanmaz çeliklerin iyi korozyon direnci göstermelerinin sebebi, oksitlenme ortamlarında çok ince görünmez bir yüzey film tabakası oluşturmalarıdır. Bu film, çeliği saldırgan ortamdan koruyan bir oksit tabakasıdır. Çeliğe krom eklendiği zaman korozyon oranındaki hızlı indirgenmenin %10 civarında olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni sözü geçen koruyucu tabaka ya da pasif filmin dizilişidir. Tam ve sürekli bir pasif film oluşturmak için çelikteki kromun ağırlıkça oranı en az %10.5 olması gerekir. %17 krom oranına kadar pasiflik artan krom miktarıyla beraber hızlı bir şekilde artar. Bu nedenle çoğu paslanmaz çelik %17–18 oranında krom içerir.



Şekil 3.13. Krom içeriğinin pasifliğe etkisi

Dolayısıyla paslanmaz çeliklerdeki en önemli alaşım elementi kromdur. Ayrıca molibden, nikel ve azot da paslanmaz çeliklerin korozyon direncini arttırmak için kullanılabilir. Bazı elementlerde korozyon ortamına göre seçilip kullanılarak korozyon direncini arttırırlar. Örnek olarak sülfürik asit için bakır ve bazı gazlardaki yüksek sıcaklık korozyonu için alüminyum verilebilir.

Paslanmaz çelikler, pasif film oluşturmak için mutlaka oksitlenmelidirler.

Ortamdaki saldırganlık arttıkça oksitleyiciler de artmalıdır. Pasifliğin sürekliliğini sağlamak için metal yüzeyinde oksitleyiciler tüketilir. Bu yüzden oksitlenme için sürekli kaynak sağlanmalıdır. Paslanmaz çeliklerin pasiflik eğilimi o kadar büyüktür ki az miktarda oksitlenme malzemesi pasiflik için yeterli olur. Su ve hava gibi zayıf oksitlenme ortamları bile paslanmaz çeliklerin pasifleşmesini sağlar. Pasif filmin, boya tabakasına göre bir üstünlüğü de kendini yenileyebilmesidir. Pasif filme verilen kimyasal veya mekanik hasar düzeltilebilir ya da oksitlenme ortamında yeniden pasifleşebilir. Kimyasal işlemlerin uygulandığı endüstrilerde paslanmaz çeliklerde meydana gelen etkileri sıralarsak;

1. Genel korozyon
2. Oyuklanma korozyonu
3. Taneler arası korozyon
4. Gerilmeli korozyon çatlaması
5. Aralık korozyonu
6. Galvanik korozyon

Üretim denemelerinden ve diğer uygulamalardan görülmüştür ki; paslanmaz çelikler kimyasal çözeltiler ve benzer atmosferlerde karbon çeliklerinden ve diğer metallerden daha dirençlidirler. Paslanmaz çelik nötr ya da düşük indirgenme ortamlarında kullanıma uygun, hidroklorik asit gibi güçlü indirgenme ortamlarında kullanıma uygun değildir. Taze su olarak isimlendirilen nehir ve göllerden gelen sularda, paslanmaz çelikler yüksek korozyon direncine sahiptirler. Yapılan denemelerde, 430-201-202-204 tipi paslanmaz çeliklerde, 7 yılda taze suda kayda değer hiçbir korozif belirtinin olmadığı görülmüştür (Metals Handbook 1980).

3.2.2.5.Korozyon Reaksiyonları

Korozyon sırasında anodik (elektron veren, yükseltgenme) reaksiyonlar ile katodik (elektron alan, indirgenme) reaksiyonları birlikte oluşur (Şengil, 1992, Erdoğan,

2002 Güler, 2007). Demir metalinin bulunduğu ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Korozyon Reaksiyonları (Güler, 2007)

Anodik Reaksiyon	Fe	\rightarrow	$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$ (İyonlaşma)
Katodik Reaksiyon	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	\rightarrow	$2(\text{OH})^-$ H_2 (Asitli ortamlarda)
Toplam Reaksiyon	$\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Pas)

Korozyon reaksiyonunun yürütücü kuvveti, reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji yani serbest entalpi azalışıdır. Termodinamik olarak bir reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için, reaksiyonun serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gerekir. Buna göre herhangi bir metalin belli bir ortamda korozyona uğrayıp uğramayacağı, serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir. Eğer serbest entalpi değişiminin işareti pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Bunun tersi, yani serbest entalpi değişiminin negatif olması, korozyon olayının olabileceğini gösterir. Ancak bazı hallerde metalin termodinamik açıdan korozyona uğraması beklendiği halde, pratikte reaksiyonun yürümediği veya önemsiz derecede yavaş yürümekte olduğu görülür. Bu durum kabuk oluşumu ve pasifleşme gibi sebeplerle reaksiyon hızının azalmasından kaynaklanır (Erden ve Değertekin, 2004).

3.2.2.6.Korozyona Etki Eden Parametreler

Korozyon hızına etki eden birçok etken parametre bulunmaktadır. Bunlardan bazıları:

Ortamın etkisi: Metallerin korozyona uğrama hızı büyük ölçüde bulunduğu ortamla alakalıdır. Ortamdaki nem miktarı, asitlik – baziklik durumu, havanın oksijenin

veya suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akımlar ve çeşitli bakteriler korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı etken olarak karşımıza çıkar (Güler, 2007).

Sıcaklığın etkisi: Ortam sıcaklığının artması iyon hareketini arttırarak korozyon hızını arttırır. Sıcaklığın artmasının oksijen konsantrasyonunu düşürücü ve dolayısıyla korozyon hızını düşürücü etkisi de vardır. Ancak bu etki iyon hareketinin artmasından dolayı olan reaksiyonların yanında oldukça zayıf kalmaktadır.

Malzeme seçiminin etkisi: Korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı bir etkendir. Mesela çok düşülen bir hata olarak çelik sacdan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik civata ve contalar buldukları bölgede galvanik korozyona sebep olmaktadır. Bu tip durumlarda ana yüzeye civatalar ile contalar, plastik civatalar ile izole edilmelidir.

Taneler arası özellik farkları: Metallerin tane boyutları arasındaki farklar ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar neticesinde iki tanenin sınırı korozyon başlangıcı için uygun bir ortam oluşturur. Çok düşülen bir hata olarak paslanmaz çelik malzemeden imal edilen tanklar ve benzeri yapılarıdaki kaynak bölgeleri üretici tarafından hiç beklemediği halde korozyona uğramaktadır. Bu korozyonun önüne geçmenin yolu ya elektrotlu kaynak kullanmamak ya da önleyici olarak galvanik anotlu katodik koruma sistemi uygulamaktır.

Sistem dizaynı: Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın (su vb) birikmesini engellemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca arasında sıvı birikintisine sebep olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmalıdır.

Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu: Aynı tip toprak içerisinde çözünmüş hava konsantrasyonu her yerde aynı olmayabilir. Farklı havalandırma koşullarındaki sistemlerde yan yana duran sistem bir bölgede anot iken hemen yanındaki bölgede katot görevi görerek elektrokimyasal korozyona sebep olabilir (Güler, 2007).

Zemin elektriksel özgül direncinin etkisi: Düşük elektriksel özgül dirençli bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha aktif olmasına sebep

olmaktadır. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir (Metals Handbook).

3.2.2.7. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Bir metalin korozyona uğraması, iletken bir ortamda çözünmesi demektir. Çözünmenin az ya da çok olması, bulunduğu çevresel faktörlere bağlıdır ve metalin korozyona olan yatkınlığının bir ifadesidir. Bu ifade, korozyon hızı adı altında değişik yöntem ve şekillerle saptanır. Korozyon hızını belirlemek için kullanılan yöntemleri şöyle sıralayabiliriz (Aksüt, 1989; Üneri, 1998).

Kimyasal yoldan korozyon hızı;

Korozif ortamda bulunan metalin kütle kaybının ölçülmesi: Bu yöntemle korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür ya da uygun çözücüde çözünerek metal yüzeyinden uzaklaşması gerekir. Korozyon akımı Faraday yasalarından yararlanılarak şu eşitliğe göre bulunabilir:

$$i_{cor} = \frac{\Delta m n F}{M S \Delta t} \quad (3.9.)$$

Bu eşitlikte kütle kaybı Δm , korozyona uğrayan metalin çözücüye geçme değeri n , Faraday sabiti F (96500 C), zaman aralığı Δt , metalin mol kütlesi M ve yüzey alanı ise S olarak verilmiştir. Korozyon hızını kütle kaybı yöntemiyle belirlemek hem zaman alır hem de kesin sonuç vermeyebilir. Bu yüzden günümüzde elektrokimyasal yöntemlerle akım-potansiyel eğrilerinin incelenmesi daha çok önem kazanmıştır.

Gaz ölçüm metodu: Korozyon süresince oluşan gaz ürünlerinin miktarı belirlenerek de tepkimeye giren madde miktarı dolayısıyla korozyon hızı bulunur. Örneğin, korozyon esnasında oluşan hidrojen miktarı ölçülebilir.



Tafel ekstrapolasyon yöntemi: Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon akımı yani

korozyon hızı belirlenir. Anodik ve katodik tafel bölgeleri bir arada elde edilmediği zaman sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Korozyon olayları bir tek çözünme tepkimesinden oluşmaz. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi birlikte yürür. Özellikle alaşımlar için bu tepkimeler daha çok karmaşıktır. Bu yüzden elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel kuramından yararlanılır.

Tek bir elektrokimyasal olayda, yükseltgenme akımının indirgenme akımına eşit olduğu potansiyele denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyele ise korozyon potansiyeli (E_{cor}) denir.

Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ancak toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı (I_{cor}) denir. Korozyon akımının elektrodun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu (i_{cor}), metalin korozyon hızını verir.

Katodik polarizasyon eğrilerinde tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu: Katodik polarizasyon eğrileri yardımı ile korozyon hızı belirleme yöntemi ilk defa 1955'te Stern (1958) tarafından önerilmiştir. Önerilen yöntem ile yalnızca katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Ancak, bu yöntemin uygulamasında bir çok sınırlama vardır. Doğruluğundan emin olmak için tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesine uzanmalıdır. Birçok korozyon sistemlerinde, bu duruma derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilemez. Ayrıca, bu yöntem yalnız bir indirgenme olayı içeren sisteme uygulanır. Çünkü birden çok indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde tafel bölgesinde sapma olur.

Bu yöntem özellikle, direnç polarizasyonu nedeniyle anodik tafel eğrisi elde edilemiyorsa korozyon hızının çabuk belirlenmesinde kullanılır.

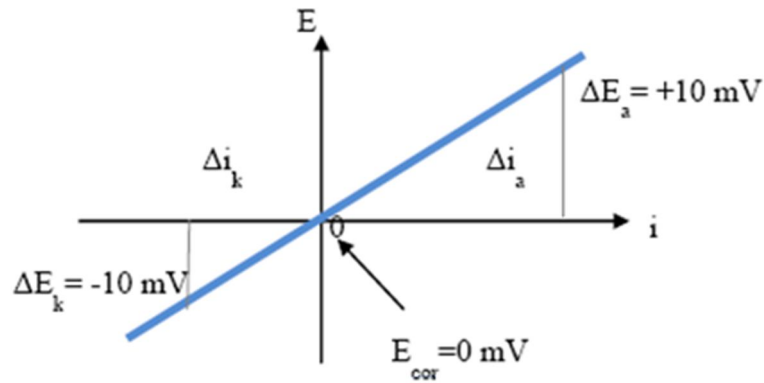
Lineer polarizasyon yöntemi: Günümüzde, korozyon hızının belirlenmesinde polarizasyon direnci yöntemi veya çizgisel polarizasyon yöntemi yaygın olarak

kullanılmaktadır. Bu yöntem ile ilk çalışmayı yapanlar 1955'te Simmons, 1957'de Skold ve Larson'dur. Adı geçen bilim adamları, yapmış oldukları deneylerde potansiyel ile katodik ve anodik akım arasında doğrusal bir ilişkinin varlığını ortaya çıkarmışlardır. Yöntemin kurama bağlı temelleri ise 1957'de Stern ve Geary (Stern ve Geary, 1957; Stern, 1958; Üneri, 1987) tarafından verilmiştir.

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeline yakın olarak uygulanan ΔE ($\pm 10\text{mV}$) potansiyel farkı ile devreden geçen ΔI akımı arasında aşağıdaki bağıntının geçerli olabileceğini göstermişlerdir.

$$i_{cor} = \frac{\beta a \beta c (\beta a + \beta c) \Delta I}{2.303 \Delta E} = \frac{\beta a \beta c (\beta a + \beta c) 1}{2.303 R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.11.)$$

Buradaki i_{cor} korozyon akımını, βa anodik, βb katodik Tafel doğrularının eğimidir. Burada, eğim polarizasyon direncinin tersi olup; $\Delta I / \Delta E = 1 / R_p$ 'dir. R_p polarizasyon direncini göstermektedir. Akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal kısmının eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak da korozyon hızı belirlenebilir.



Şekil 3.14. Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi

Alternatif akım empedans yöntemi: Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan

alternatif akım empedans ölçme tekniği ile korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektro organik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemiyle korozyon hızının bulunmasının esası Stern-Geary eşitliğindeki polarizasyon direncinin belirlenmesidir.

Yöntemin esası, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmıştır. Bulunan polarizasyon direnci (R_p) değeri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır (Erbil, 1987).

$$Z = R_s + R_p / (1 + j\omega C R_p) \quad (3.12.)$$

3.2.2.8.Sulu Ortamlardaki Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler

Sulu ortamlardaki korozyon hızını etkileyen faktörler;

Sıcaklık: Sıcaklığın artması ya da azalması özellikle atmosferik bakımdan çok önemlidir. Sıcaklık düştüğü zaman atmosferdeki nem metalik yapıtlar üzerinde yoğunlaşır. Yoğunlaşırken atmosferdeki kirlilikler de nem de çözünür. Atmosferde SO_2 , SO_3 ve NO_2 gibi gazların bulunması halinde çökelen sıvı, su filmi içinde asit oluşur. Oluşan asit, nemin koroziyonunu artırır.

Sıcaklığın yükselmesi ile metalik yapıt üzerindeki nem buharlaşır ancak içinde bulunan safsızlıklar metal yüzeyinde kalır. Sıcaklık tekrar düştüğünde yeni nem ve yeni safsızlıklar metal yüzeyinde çökelmiş bulunan eski safsızlıklar üzerinde çökerek safsızlığın derişimini artırır. Sıcaklığın periyodik olarak değişmesi süresince bu çökelmeler devam edeceğinden ortam gittikçe daha koroziyon ve dolayısıyla korozyon gittikçe daha tehlikeli hale gelir. Sıcaklığın korozyon hızına etkisi Arrhenius bağıntısıyla verilebilir:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (3.13.)$$

Burada k hız sabiti, E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklığı vermektedir.

Genellikle sıcaklık arttıkça korozyon hızı artar. Aktivasyon enerjisini belirlemek, akım yoğunluğu-sıcaklık değişiminin grafiğe geçirilmesiyle bulunan eğimden hesaplamak mümkün olup, bu tepkimenin oluşumunu anlamamızı sağlar(Shreir, 1979; Bazzi vd, 1995).

Basınç: Basınç etkisi hem mekanik hem de elektrokimyasaldır. Metallerin bulunduğu ortama göre, korozyonu azalttığı gibi arttırması da söz konusudur. Örneğin, sağladığı yeterli oksijenle pasifleşen bir yüzeyde, mekanik olarak açılan bir çukurda korozyon hızlı olabilir.

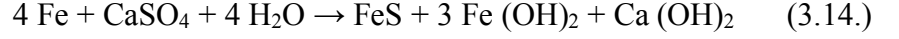
Yapıtın Geometrik Şekli: Yapıtların geometrisi çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Fakat mümkün olduğunca yapıt geometrisi homojen olmalıdır. Örneğin malzemeler tasarlanırken keskin dirsekli ve ölü noktalı yerlerin olmasından kaçınılmalıdır. Yoksa yanlış tasarım iş kazalarına ya da boru hatlarında çatlak oluşumuna olanak verir. Özellikle boru sistemlerinde yapılacak korumada anot yerlerini seçerken, aktif potansiyel ya da korumaya karşı ölü noktalar bırakmayacak şekilde seçilmelidir.

Mekanik Faktörler: Mekanik gerilimler korozyon hızını etkileyen bir diğer faktördür. Metallerin hazırlanması sırasındaki gerilimler daha çok ısıl işlemlerden kaynaklanır. Ayrıca dövme, çekiçleme, kalıplama vb. işlemlerde gerilimler oluşturur.

Biyolojik Faktörler: Mikrobiyolojik korozyon, organizmaların metabolik faaliyetleri sonucunda direkt ve indirekt olan korozyon işlemiyle metalin bozunmasıdır. Bu faktör, yer altında gömülü yapıların korozyonunda önemlidir. Aerobik ve anaerobik bakteriler korozyonu hızlandırıcı ortam oluşturur. Doğrudan korozyona katılan mikroorganizmalar da söz konusudur. Bazı sülfat indirgeyici bakteriler, hidrojenaz enzimi içerirler ve bu enzim sayesinde H_2 'yi enerji kaynağı olarak kullanabilirler.

Korozyon işlemiyle ilişkili biyokimyasal reaksiyon için klasik olan teori hidrojenaz enzimiyle katodik depolamadır. Metal yüzeyinden H_2 'nin uzaklaştırılması

hidrojenaz enzimi sayesinde olur. Bu etki çukur korozyonunda ikinci bir role sahiptir. Anerobik bakteriler metabolizmalarında elektron alıcısı olarak sülfatları, hidrojen sülfite indirger bu da çözeltiliye geçmiş demir iyonları ile demir sülfidi oluşturarak korozyona neden olur:



Mikrobiyolojik bakteriler kadar makrobiyolojik organizmalarda (mantarlar, küfler vb.) korozyona neden olurlar. Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için katodik koruma yapılabilir (Erbil 1984).

3.2.3. Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu genel olarak cisimden saçılan elektronların görüntülenmesi üzerine kuruludur. Maddeyle etkileşen elektronların dalga boyu bu görüntülemenin nanometre boyutlarında yapılmasına olanak sağlar. Bu tip mikroskoplar, elektron enerjisine ve ölçüm aletinin çalışma moduna göre, geçirimli elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, düşük enerjili elektron mikroskobu gibi farklı sınıflara ayrılır. Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili elektron demetinin numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Yörünge elektronları ile olan diğer girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederler. İkincil elektron olarak adlandırılan bu elektronlar yüzeyin altında 10 nm veya daha düşük derinliklerden geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik girişimler sonucunda numunede karakteristik X-ışınları ve sürekli ışınlar da meydana gelir. Numune üzerine odaklanan elektron demeti, numune atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları numune atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak numune yüzeyinden geri saçılır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak adlandırılır. Objektif merceğin altında yer alan üç adet silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlara

göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü daha düşük olmakta, en fazla 2000 büyütme kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır (Kahraman, 2010).

Bu tez çalışmasında üretilen ZnCr ve jelatin katkılı ZnCr alaşım filmlerinin yapıları Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma Uygulama Merkezi'nde bulunan Jeol marka JSM-5500LV taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.



Şekil 3.15. M.K.Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi SEM cihazı

3.2.4. Kristalografik Yapı Analizi (XRD)

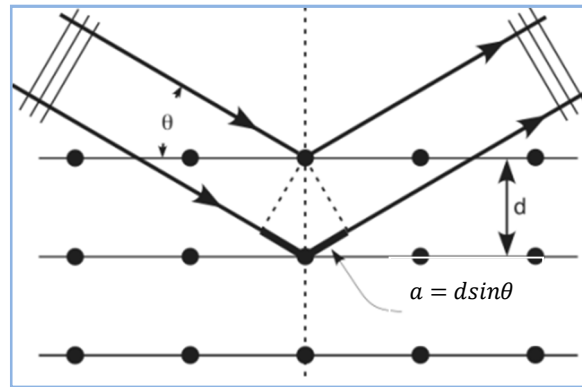
X-ışını kullanılarak kristal düzlemlerinin tayini ve örgü sabitlerinin bulunması, atomik düzlemlerden yansıyan X-ışını dalgalarının girişim yapması ve bunların algılanarak anlamlandırılması esasına dayanır. Bu yöntemde numune yüzeyine herhangi bir θ açısı ile gönderilen X-ışını demeti atomik örgü içine girer (Şekil 3.16). Gönderilen ışınlardan birinin üst atomik tabakadan, diğerinin alt atomik tabakadan yansıdığını düşünelim. Bu durumda ikinci ışın $2a$ mesafesi kadar fazladan yol alacaktır. Eğer $2a$ mesafesi gelen X-ışınının dalga boyunun tam katlarına denk gelirse iki ışın da aynı fazda olur (Kahraman, 2010).

$$2a = n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.15.)$$

Denklem (3.15.)'deki ifadeye Bragg eşitliği denir. Bu eşitlikten yola çıkılarak

numune yüzeyi belirli bir açı aralığında tarandığı zaman, $2a$ mesafesinin dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu durumlara ait açılar, numuneyi meydana getiren atomik düzlemler hakkında bize bir bilgi verir. Bir X-ışını difraktometresi temel olarak; monokromatik X-ışını üretebilen bir kaynak, gonyometre ve dedektörden meydana gelmektedir. Gonyometre yardımıyla istenen değer aralığında numune yüzeyine gönderilen ışınlar yansıdıktan sonra dedektör tarafından sayılarak bilgisayara gönderilir. Sayım miktarına karşılık 2θ grafiği çizildiğinde belirli açılara karşılık pikler elde edilir. Herbir pik açısından Bragg eşitliği kullanılarak atomik düzlemler arası d mesafesi ve örgü sabitleri bulunabilir. Bu yöntemle binlerce kristalin malzemenin kırınım desenleri farklı zamanlarda farklı çalışma grupları tarafından elde edilmiş ve merkezi Amerika'da bulunan Uluslararası Difraksiyon Data Merkezi (ICDD) tarafından toplanıp düzenlenmiştir. Kristalografide mikron altı parçacık veya kristalitlerin boyutlarının hesabında denklem (3.17.)'da verilen Scherrer formülünden yararlanılır (Kahraman, 2010).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.16.)$$



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

$$D = \frac{K\lambda}{bcos\theta} \quad (3.17.)$$

Denklem (3.17.)’da; D tane boyutu, K Scherrer sabiti (0.89), λ kullanılan X-ışınının dalga boyu, b pikin yarı maksimumdaki genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeri ve θ ise değerlendirilen pikin Bragg yansıma açısıdır. Scherrer formülü sadece nano boyutlu parçacıkların boyutlarının tespiti için uygun olup, $0.1 \mu\text{m}$ ’den daha büyük boyutlu parçacıklar için kullanılamaz (Cullitty ve Stock, 2001; Glatter ve Klatky, 1982).



Şekil 3.17. K.S.Ü Fen Edebiyat Fakültesi araştırma laboratuvarı XRD Cihazı

3.2.5. X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF)

X-ışınları Floresan (XRF) spektroskopisi elementel analiz ve kimyasal analiz amacıyla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin başlıca avantajları kısa analiz süresi, duyarlılık, kullanım kolaylığı, hasarsız inceleme yöntemi olması ve düşük fiyatlı ekipmanlarla gerçekleştirilebilmesidir (Anonim, 2010b).

X-ışınlarına maruz kalan malzemelerin atomları iyonize olurlar. İyonize olan atomlar bir veya daha fazla sayıda elektron kaybederler. Yüksek enerjili X-ışınları atomların daha içteki yörüngelerinden elektronların koparılmasını sağlayabilir. İç

yörüngeden elektron yitilmesi bu yörüngede bir boşluk oluşmasına ve üst yörüngelerdeki elektronları bu boşluğu doldurmasına neden olmaktadır. Bu durumda iki yörünge arasındaki enerji farkına karşılık gelecek şekilde foton biçiminde enerji açığa çıkar. Bu ışınım malzemede bulunan atomların karakteristik enerjisine sahip radyasyon biçiminde gerçekleştirir. Bu enerjilerin tespit edilmesi ile malzeme niceliksel ve niteliksel olarak karakterize edilir.



Şekil 3.18. M.K.Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi XRF Cihazı

3.2.6. Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi (ICP)

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

10.000 K sıcaklığındaki argon plazmaya beslenen analiz edilecek cözeltide bulunan elementlerin iyonize edilmesi; iyonize elementlerin atomlarının yaydıkları emisyonun belirlenmesi ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir. Örnekteki tüm elementlerin derişimleri 1 ile 2 dakika arasında değişen oldukça kısa bir sürede ölçülür. Bu amaçla kullanılan optik sistemin uzunluğu ve hareket kesinliği cihazın hassasiyet etkileyen en önemli faktörlerdir (Anonim, 2010a).



Şekil 3.19. M.K. Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi ICP cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Elektrodepolama Metodu ile Filmlerin Üretilmesi

Filmlerin hazırlanması: Filmlerin biriktirileceği alt tabakanın hazırlanması, en uygun biriktirme şartlarının belirlenmesi, filmlerin biriktirme işlemi ve filmlerin alt tabakadan sökülmesi işlemlerinin tamamlanmasıyla son bulur.

Kullanılacak olan alt tabakanın seçimi ve temizliği çok önemlidir. Alt tabaka, depozit edilecek filmin düzgün oluşmasını sağlamak için temiz ve pürüzsüz bir yüzey olmalıdır. Çünkü oluşacak film alt tabakanın yapısını kendisine referans alacaktır. Kompak ve pürüzsüz bir kaplama oluşturmak amacıyla alt tabakanın yüzeyi mümkün olduğunca düzgünleştirilir. Bunun için alt tabakaya mekanik temizleme (zımparalama) yapılır. Bu işlemde sırasıyla 240 ve 400'lük zımpara kâğıtları kullanılmaktadır. Alt tabaka bu zımpara kâğıtlarıyla pürüzlülük ortadan kalkana kadar zımparalanır. Zımparalama işleminden sonra kimyasal temizlik işlemi yapılır. Bu nedenle filmler aşağıda sıralanan kimyasal temizleme işlemlerine tabi tutuldu (Karahana, 2002).

- Deiyonize su ile iyice yıkandı.
- Alkali kızgın NaOH çözeltisinde dağlandı.
- Deiyonize su ile iyice yıkandı.
- %5'lik HCl çözeltisinde 3-4 saniye bekletildi.
- Deiyonize su ile iyice yıkandı.
- HF'li su içerisinde bir müddet bekletildi.
- Deiyonize su ile iyice yıkandı.

Bu şekilde temizlenen altlıklar daha sonra 1cm x 2cm ebatlarında kesilerek depolamaya hazır hale getirildi.

Depolama işlemi gerçekleştirildikten sonra filmler alt tabakadan özel bir yöntem ile çıkarıldı. Alt tabakadan çıkarılan filmler kurulama kâğıdı üzerine alınarak muhafaza edildi.



Şekil 4.1. Filmleri üretmek için kullanılan sistem

Bu çalışmada filmleri üretmek için Şekil 4.1'deki deneysel sistem kullanıldı. Sistem Parstat marka üç elektrotlu potentiostat, bilgisayar ve elektrokimyasal hücreden (çözelti kabı) oluşmaktadır. Sistem potansiyel kontrollü olarak kullanıldığı zaman, potansiyostat çalışma elektrodunun (Ç.E.) potansiyelini referans elektroda (R.E.) göre sabit bir değerde tutulmasını sağlar.

Hazırlanan alt tabaka çalışma elektroduna bağlanır ve biriktirme bu elektrot yüzeyinde meydana gelir. Deneyde karşıt elektrot (K.E.) olarak bir platin tel elektrot kullanılmıştır. Platin elektrot çözelti ile reaksiyona girmeyen bir metal olduğundan özellikle tercih edilmiştir. K.E'nin amacı Ç.E'nin gerektirdiği akımı sağlamaktır. K.E'nin konumu ve biçimi Ç.E'nin yüzeyi üzerindeki akım dağılımını belirlediği için önemlidir. Sistemde kullanılan Ç.E'nin yüzey alanı K.E'nin yüzey alanından daha büyüktür.

Homojen bir akım ve potansiyel dağılımı isteniyorsa K.E.'un Ç.E.'den mümkün olduğu kadar uzağa konması gerekir. R.E. ise Ç.E.'ye mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir. Ç.E. ve R.E. arasındaki mesafe, bu iki elektrot arasında $I \times R$ s kadar bir potansiyel düşmesine sebep olur. Meydana gelen potansiyel düşmesi K.E. ve Ç.E. arasındaki potansiyel farkından çok daha küçüktür.

Parstat marka elektrokimyasal analiz edici cihaz kendi özel yazılımı sayesinde

elektrolit ortamındaki değişen verileri anot ve katot yardımı ile bilgisayar ortamına aktarmakta, seçilen analiz yöntemine göre eş zamanlı olarak grafiklerini ekrana çizebilmektedir.

4.1.1. ZnCr ve ZnCr-Jelatin Filmlerinin Üretilmesi

ZnCr ve Jelatin katkılı ZnCr alaşım filmlerinin depolamasını içeren çözeltilerin bileşimleri ve depolama şartları verilmiştir.

Bu çalışmada farklı pH değerlerinde, farklı sıcaklıklarda, farklı krom miktarlarında sabit akıma karşı Jelatin katkılayarak metal ince filmler elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. ZnCr filmlerin depolamasında kullanılan çözelti içerikleri (40 ml DISU)

ÇÖZELTİ	CrCl ₃ .6H ₂ O	N ₂ HCH ₂ COOH	NH ₄ Cl	H ₃ BO ₃	ZnCl ₂	pH
ZnCr	6.36 g.	8.08 g.	3.816 g.	1.26 g.	2.7 g.	2.0
ZnCr	6.36 g.	8.08 g.	3.816 g.	1.26 g.	2.7 g.	2.5
ZnCr	6.36 g.	8.08 g.	3.816 g.	1.26 g.	2.7 g.	3.0
ZnCr	6.36 g.	8.08 g.	3.816 g.	1.26 g.	2.7 g.	3.5

Çizelge 4.2. ZnCr filmlerin depolamasında kullanılan Cr miktarına göre çözelti içerikleri (40 ml DISU)

ÇÖZELTİ	CrCl ₃ .6H ₂ O	N ₂ HCH ₂ COOH	NH ₄ Cl	H ₃ BO ₃	ZnCl ₂	pH
ZnCr	4.24 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0
ZnCr	5.30 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0
ZnCr	6.36 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0
ZnCr	7.42 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0

Çizelge 4.3. Jelatin katkılı ZnCr filmlerinin depoziyonunda kullanılan çözelti içerikleri (40 ml DISU)

ÇÖZELTİ	CrCl ₃ .6H ₂ O	N ₂ HCH ₂ COOH	NH ₄ Cl	H ₃ BO ₃	ZnCl ₂	GELATİN	pH
ZnCr-Jelatin	6.36 g.	8.08 g.	3.816 g.	1.26 g.	2.7 g	0.004 g.	3.0
ZnCr-Jelatin	6.36 g.	8.08 g.	3.816 g.	1.26 g.	2.7 g	0.008 g.	3.0
ZnCr-Jelatin	6.36 g.	8.08 g.	3.816 g.	1.26 g.	2.7 g.	0.012 g.	3.0

Çizelge 4.4. ZnCr-Jelatin filmlerinin depoziyonunda kullanılan çözelti içerikleri ve sıcaklık değişim tablosu (40 ml DISU)

Sıcaklık (°C)	Çözelti	CrCl ₃ .6H ₂ O	N ₂ HCH ₂ COOH	NH ₄ Cl	H ₃ BO ₃	ZnCl ₂	pH
30	ZnCr-Jelatin	6.36 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0
35	ZnCr-Jelatin	6.36 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0
40	ZnCr-Jelatin	6.36 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0
45	ZnCr-Jelatin	6.36 g	8.08 g	3.816 g	1.26 g	2.7 g	3.0

Filmlerin oluşturulmasında aşağıdaki sıra takip edilmiştir;

- a) Al altlıklar 1x2 cm² boyutlarında kesilip depolanacak kısmın dışında kalan yerler yalıtkan malzemeyle kaplanır.
- b) Film üzerinde oluşabilecek herhangi bir yağ veya oksit tabakası Al altlık üzerinde kaplanabilmesi için altlıklar metal temizliğine tabii tutulurlar.
- c) Kullanılacak cam malzemeler cam temizlik işlemlerinden geçirilir.
- d) Banyolar 40 ml. DISU içine yukarıdaki çözelti miktarları kullanılarak hazırlanır. Burada ince film kaplanacak malzeme olarak Al altlıklar kullanıldı. Kullanılmasının sebebi Al üzerinden filmin çabuk çıkmasıdır. Elektrodopolama sonucunda oluşan ince film özel işlemlerde Al altlıktan çıkarıldı. Referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır.

Bu çalışmada korozyon özellikleri incelenecek olan kaplamalar AISI 4140 çeliği

üzerine, yapısal analiz için üretilen filmler ise alüminyum altlık üzerine büyütülmüş ve istenilen özelliklere uygun filmler üretilmiştir.

4.2. Filmlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Al ve AISI 4140 çelik altlık üzerine yapılan ZnCr ince filmler, çözeltiye katılan Jelatin miktarına ZnCr filmlerinin Alüminyum alt tabaka üzerine depolanmaya başladığı potansiyel değerleri Dönüşümlü Voltametri (D.V.) yöntemi ile belirlenmiştir.

Al altlık üzerine üretilen ince filmler Şekil 4.2 ve Şekil 4.4 incelendiğinde başta çözeltinin açık devre potansiyeli pozitif değerde olduğu için çözeltiye gerilim uygulanmasıyla akım değeri 0.6 A'den giderek azalmıştır. Negatif yönde uyguladığımız potansiyel -0.86V olduğunda ise akım sıfır olmuştur ve -1.15 V değerine kadar sabit kalmıştır.

Grafikten de anlaşılacağı gibi katodik potansiyel -1.15 V değerinden sonra katodik akımda hızlı bir düşüş başlamıştır. Bu da depolamanın başladığı anlamına gelmektedir.

Bu D.V eğrilerine bakıldığında 0.00 V değerinden -2.00 V değerine gidiş ile bu değerden 0.00 V değerine geri dönüşte aynı yolu izlemediği görülmüştür. Bunun sebebi potansiyel artarken depolamanın gerçekleştiğini, azalırken ise çözülmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elektrodepolama için en uygun çözeltinin pH=3.0 değerinde oluşturulan 6.36 g. Cr çözeltisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

AISI 4140 çelik altlık üzerine üretilen ince filmler Şekil 4.3 ve Şekil 4.5 incelendiğinde başta çözeltinin açık devre potansiyeli pozitif değerde olduğu için çözeltiye gerilim uygulanmasıyla akım değeri 0.6 A'den giderek azalmıştır. Negatif yönde uyguladığımız potansiyel -0.4V olduğunda ise akım sıfır olmuştur ve -0.7 V değerine kadar sabit kalmıştır.

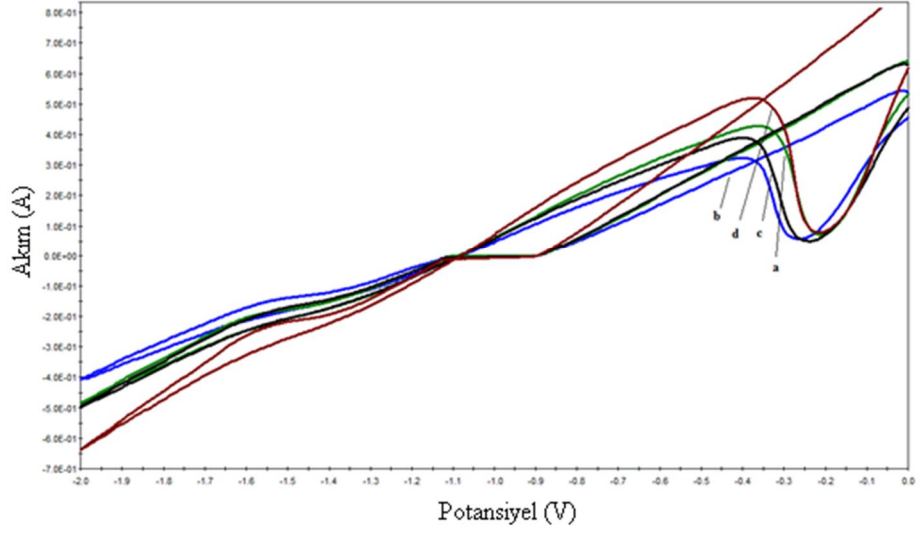
Grafikten de anlaşılacağı gibi katodik potansiyel -1.15 V ile -1.7 V değerleri arasında iken katodik akım azalmıştır. Akımın azalması ters yönde bir akımın oluşacağı anlamına gelmez. Bu potansiyel değerleri arasında küçük çapta depolama başlamıştır. Bu depolamaya potansiyel altı depolama denir. Bu durumda katot üzerindeki birikme işleminin daha yavaş gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Bu D.V eğrilerine bakıldığında 0.00 V değerinden -2.00 V değerine gidiş ile bu değerden 0.00 V değerine geri dönüşte aynı yolu izlemediği görülmüştür. Bunun sebebi potansiyel artarken depolamanın, azalırken çözülmenin gerçekleşmesidir.

Potansiyel taraması devam ederken farklı miktarlarda katılan Cr çözeltisine ait piklerin -0.6 V civarındaki pikin Zn'nin geri çözünme piki, -0.26 civarında görülen pik Cr'nin geri çözünme pikidir.

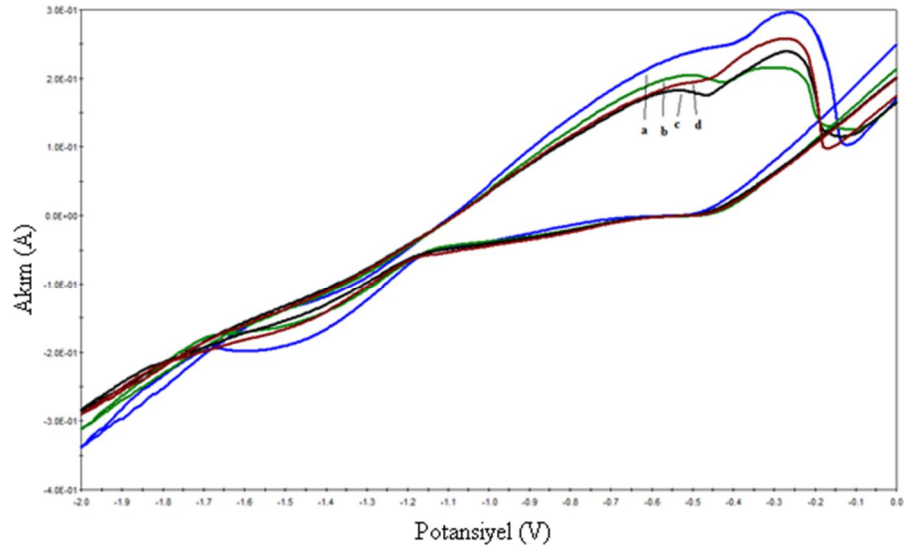
Potansiyel taraması devam ederken 6.36 g. Cr içeren ZnCr çözeltisine farklı miktarlarda katılan jelatin çözeltisine ait piklerin -0.63 V civarındaki pikin Zn'nin geri çözünme piki, -0.32 civarında görülen pik Cr'nin geri çözünme piki olduğu görülmüştür.

Çözeltideki jelatin miktarının değişimi depolamanın başlama potansiyelini etkilememiş fakat çözeltideki metallerin çözünme potansiyellerini değiştirmiştir.

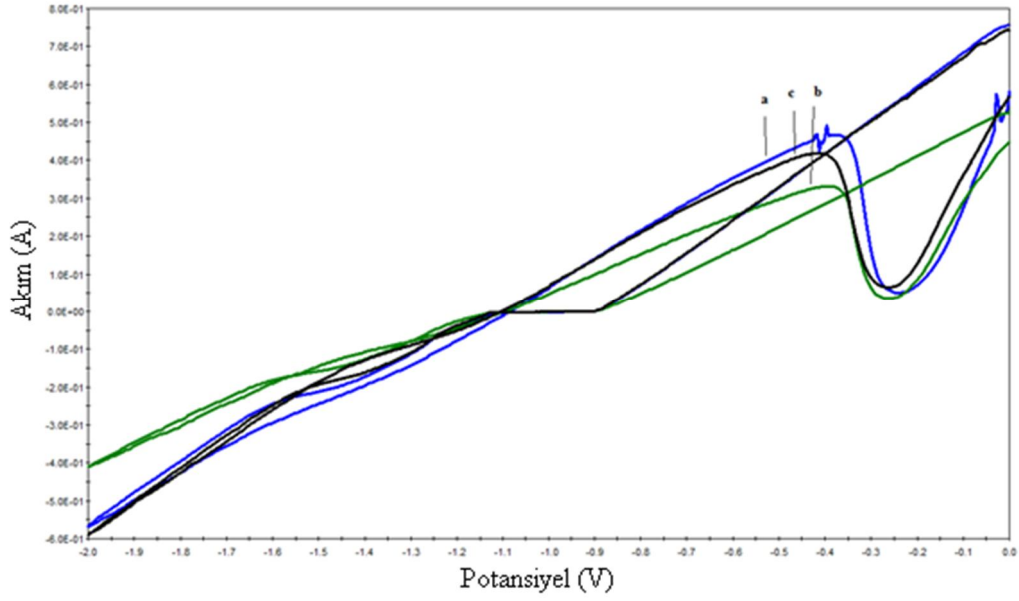
Yapılan bu karşılaştırmalar sonucu elektrodpozisyon için en uygun çözeltinin -1.45 V değerinde 6.36 g. Cr ve 0.008 g jelatin katkılı ZnCr çözeltisi olduğu sonucuna varılmıştır.



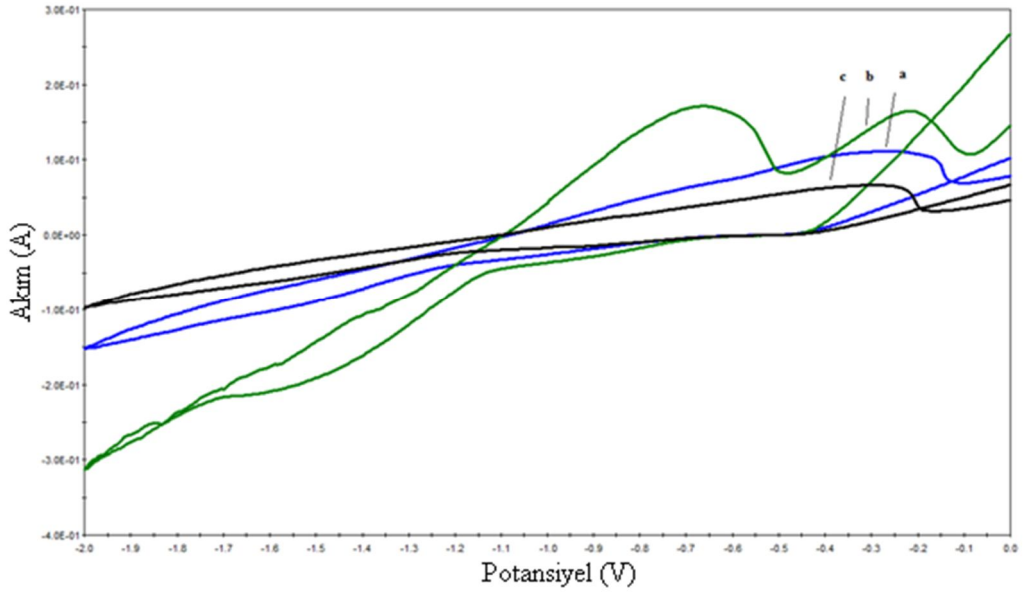
Şekil 4.2. Al altlık üzerine farklı Cr miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım – potansiyel grafiği a) 4.24 g., b) 5.30 g., c) 6.36 g., d) 7.42 g.



Şekil 4.3. AISI 4140 Çelik altlık üzerine farklı Cr miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım-potansiyel grafiği a) 4.24 g. b) 5.30 g. c) 6.36 g. d) 7.42 g.



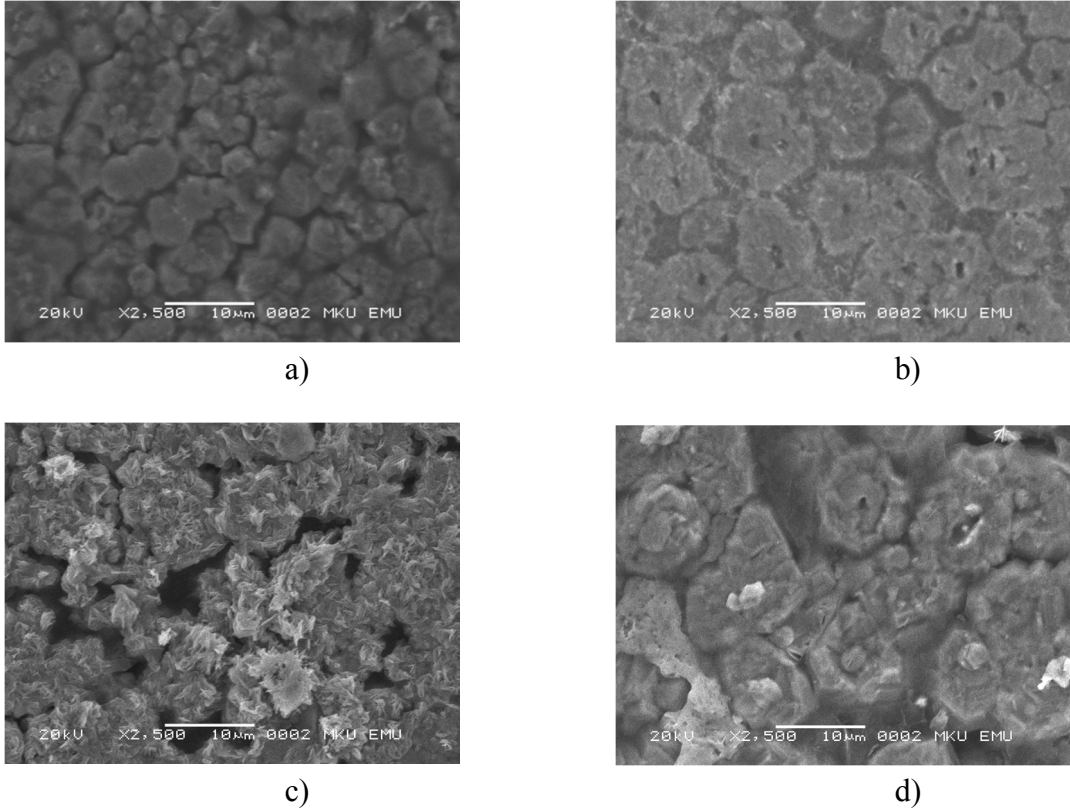
Şekil 4.4. Al altlık üzerine farklı jelatin miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım – potansiyel grafiği a) 0.004 g., b) 0.008 g., c) 0.012 g.



Şekil 4.5. AISI 4140 Çelik altlık üzerine farklı jelatin miktarlarına göre hazırlanmış ZnCr çözeltilerin akım-potansiyel grafiği a) 0.004 g., b) 0.008g., c) 0.012 g.

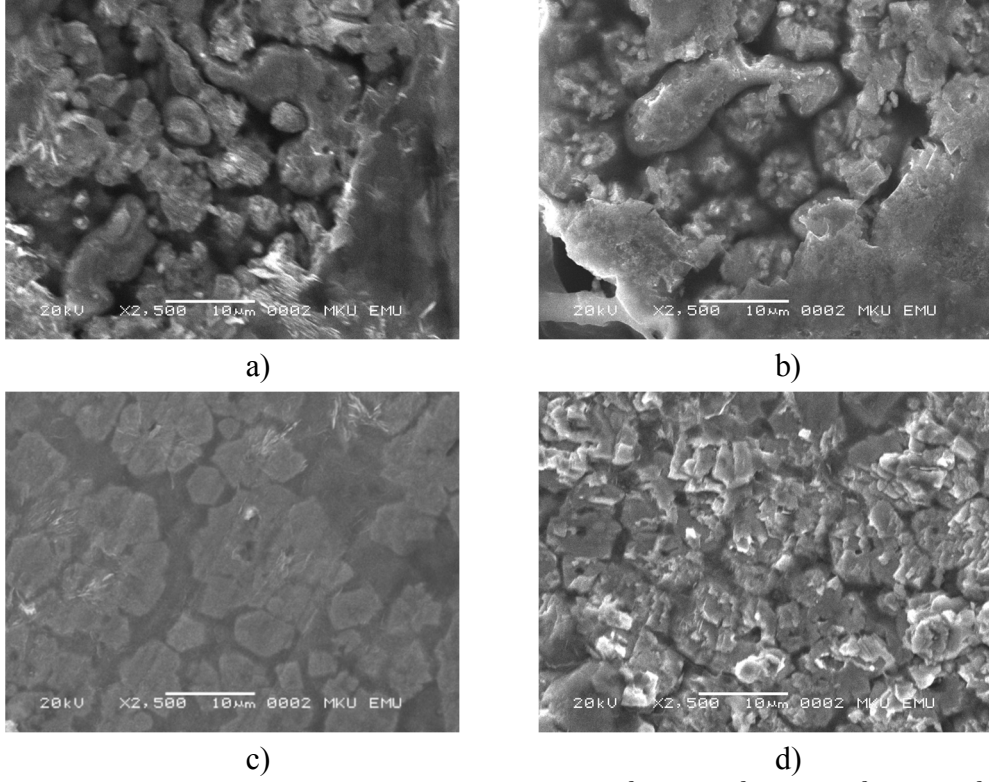
4.3. Üretilen Filmlerin Morfolojik İncelemeleri

Bu çalışmada elektrokimyasal depolama ile elde edilen farklı parametrelerdeki ZnCr ve ZnCr-jelatin alaşım filmlerinin morfolojik görüntüleri M.K.Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan SEM kullanılarak elde edildi. Filmlerin SEM görüntüleri alınırken büyütme oranı 2500X olarak belirlendi.



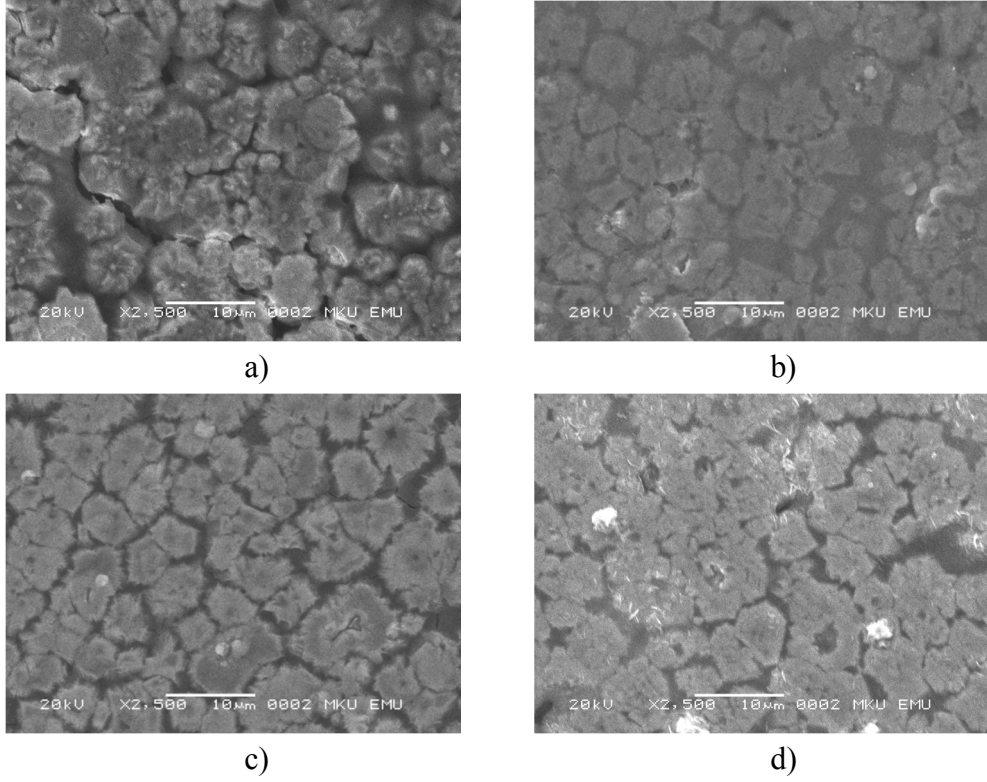
Şekil 4.6. ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) pH:2.0 b) pH:2.5 c) pH:3.0 d) pH:3.5

Şekil 4.6'da filmlerin altlık yüzeyine iyi tutunmuş olduğu gözlenmektedir. Filmlerin oluşturulduğu çözeltinin pH değeri arttıkça birim yüzeyler arasındaki parçacık miktarının azaldığı gözlemlenmektedir. Ayrıca ortalama tanecik boyutlarını arttırdığı ve taneciklerin birleşerek yığınlar meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Farklı pH değerlerinde oluşturulan ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisinde en uygun çözelti pH'nın 3.0 olduğunu belirtmiştir (Karahana 2008).



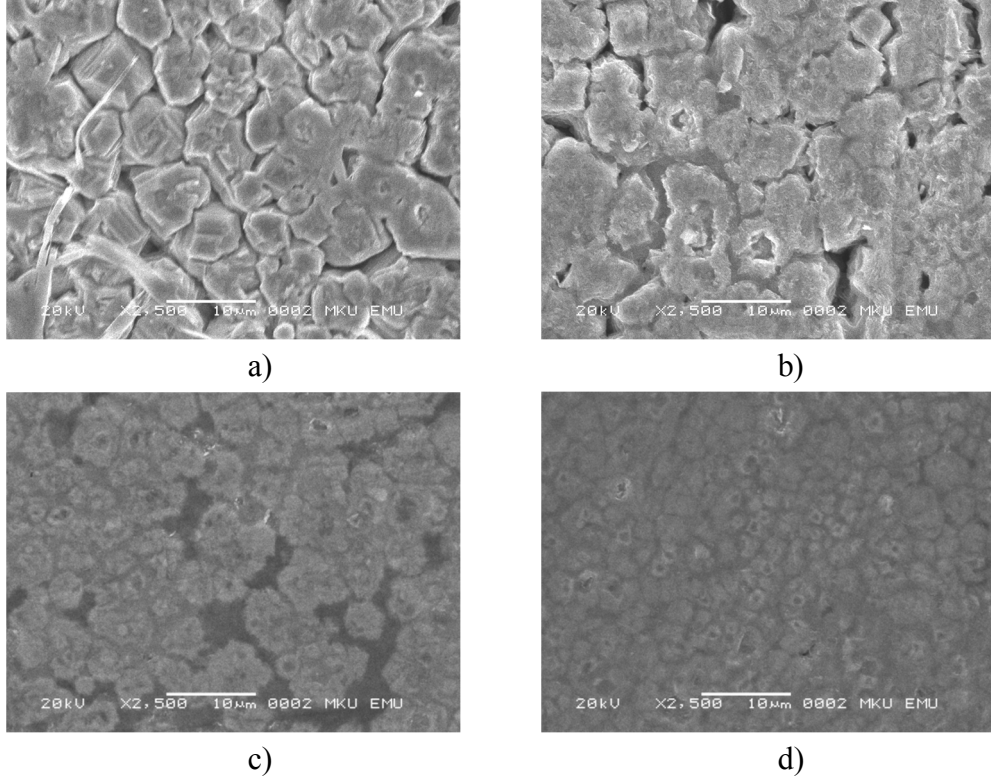
Şekil 4.7. ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) 30° C b) 35° C c) 40° C d) 45° C

Şekil 4.7’de filmlerin oluşturulduğu çözeltinin sıcaklığı arttırıldığında filmlerin altlık yüzeyine iyi tutunmuş olduğu gözlenmiştir. Banyo sıcaklığının artması filmin morfolojisinde kayda değer değişmeler meydana getirmiş taneciklerin birleşerek yığınlar oluşturduğu gözlenmiştir.



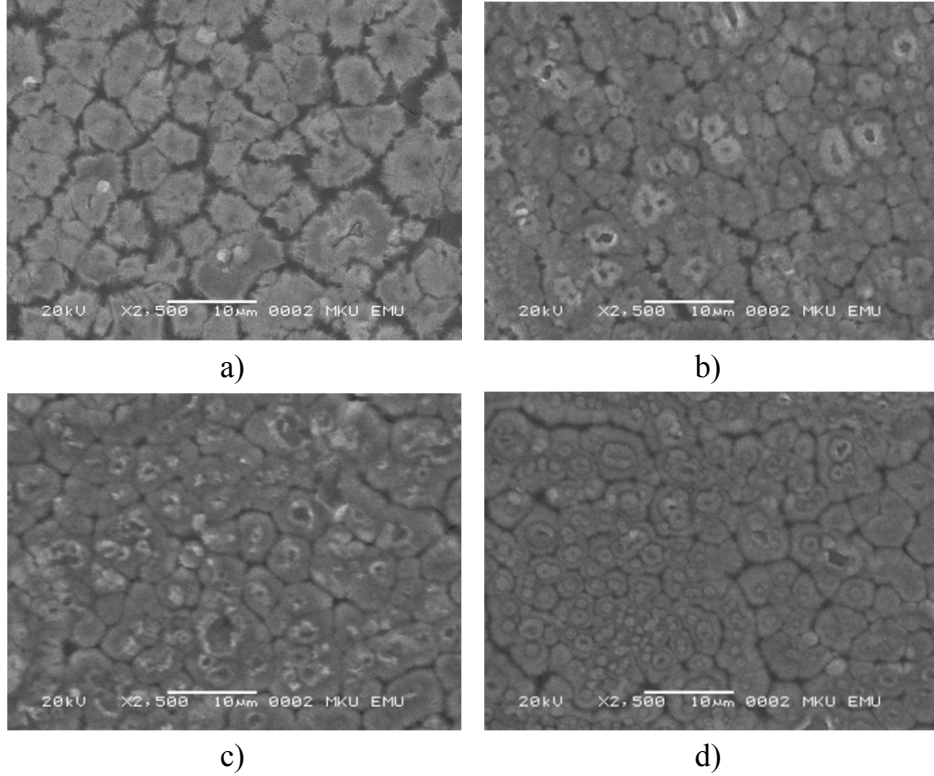
Şekil 4.8. ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) 4.24 g. Cr, b) 5.30 g. Cr, c) 6.36 g. Cr, d) 7.42 g. Cr

Şekil 4.8’de filmin oluşturulduğu çözeltide Cr miktarının artmasıyla filmin homojen sürekli, belirgin taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Cr miktarı arttıkça tanecikler arasında boşlukların azaldığı ve tanecik boyutlarının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.9. ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) 150 mA b) 200 mA c) 250 mA d) 300mA

Şekil 4.9’da farklı sabit akım değerlerinde elde edilen filmlerde taneciklerin altlık yüzeyine iyi tutunmuş, homojen ve sürekli olduğu görülmektedir. Akımın artması filmin morfolojisinde değişiklikler meydana getirmiştir. Filmlerde tanecikler birleşerek yığınlar meydana getirmiş ve taneler arasındaki boşluklar azalmıştır.



Şekil 4.10. ZnCr filmlerinin yüzey morfolojisi a) Jelatinsiz b) 0.004 g. Jelatin, c) 0.008 g. Jelatin d) 0.012 g. Jelatin

Şekil 4.10'da jelatin miktarının filmlerin yüzey morfolojisine etkileri incelenmiştir. Şekillere bakıldığında filmlerin altlık yüzeyine iyi tutunmuş, homojen ve sürekli olduğu gözlenmektedir. Banyodaki jelatin varlığı, kaplamanın morfolojisindeki çekirdeklenme ve büyümeye etki ettiği gözlenmektedir. Jelatinsiz ortamda filmlerin belirgin şekilde birbirinden ayrılmış taneciklerden meydana geldiği görülmektedir. Jelatin miktarının artmasıyla, birim yüzeyler arasındaki parçacık miktarının arttığı gözlenmektedir. 0.012 g. jelatin katıldığında filmin sürekli hale geldiği ve tanecik sınırlarının kaybolmaya başladığı görülmektedir.

Farklı miktarlarda Cr ve jelatin kullanılarak elektrodepolama yöntemi ile oluşturulan filmlerin kristal yapıları değişmiştir. Bunun nedeni kristal çekirdeklenmesinden kaynaklanmaktadır.

pH=3 değerinde 6.36 g. Cr ve 0.008 g. jelatin alınarak üretilen ZnCr alaşım filminin morfolojik yapısının incelenmesi sonucunda kaplama maddesi için en uygun malzeme olduğu tespit edildi.

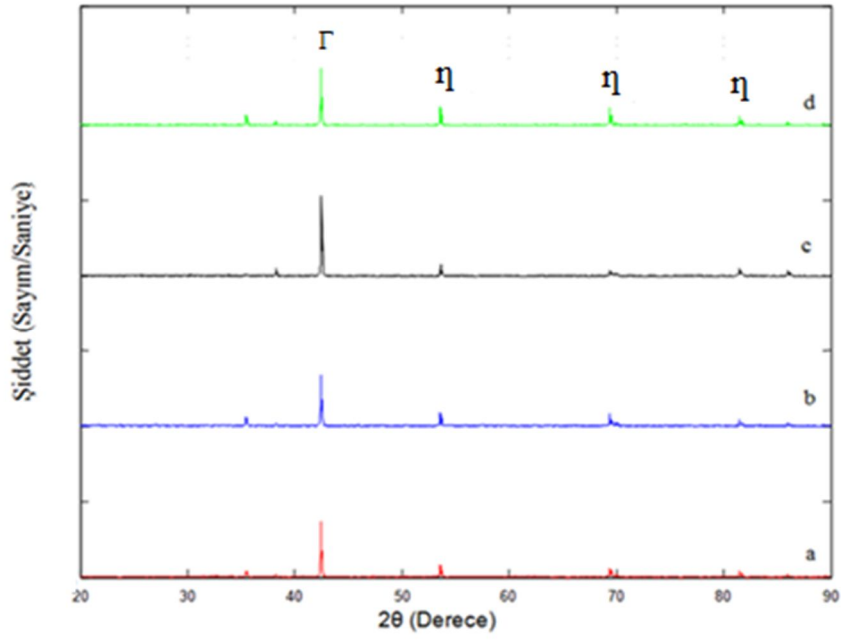
4.4. Kristalografik Yapı İncelemesi

Farklı parametrelerde üretilen ZnCr filmlerinin kristalografik yapı incelemeleri X-ışını difraktometre cihazı ile $2\theta=20-90$ aralığında alınmıştır. Farklı parametrelerde üretilen numunelere ait XRD cihazıyla ölçülen kırınım desenleri aşağıdaki şekillerde (Şekil 4.11 - Şekil 4.15) verilmiştir.

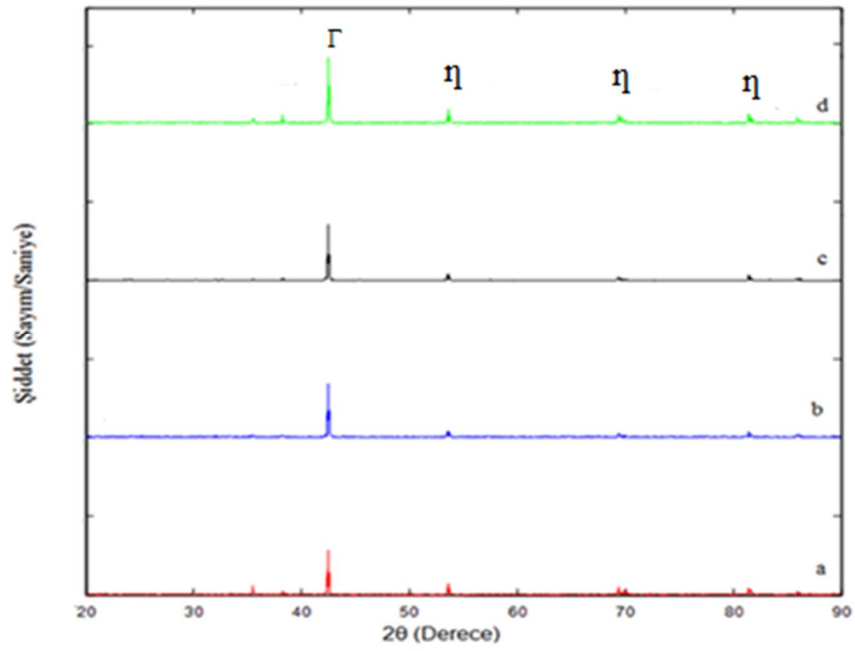
Bu grafiklerde, elektrodepolama ile ZnCr, jelatin katkılı ZnCr filmlerinin yapısal analizi gösterilmektedir. Sırasıyla farklı pH değerleri (pH=2, pH=2.5, pH=3, pH=3.5), farklı reaksiyon sıcaklıklarında (30°C, 35°C, 40°C, 45°C), film içerisindeki farklı Cr konsantrasyon değerlerinde (4.24 g., 5.30 g., 6.36 g., 7.42 g.), farklı sabit akım değerlerinde (150 mA, 200 mA, 250 mA, 300 mA) ve farklı miktarlarda jelatin katılarak (0.004 g, 0.008 g, 0.012 g) üretilen ZnCr numunelerinin XRD’de ölçülen kırınım desenleri incelenmiştir.

Bu grafiklere bakıldığında Zn’nin $2\theta= 54.321, 70.075, 82.087$, değerlerinde pikler verdiği görülmüştür. Bu değerler Uluslararası Toz Numune Difraksiyon Komitesi (JCPDS)’nin 01-087-0713 kart numarası ile tanımlanan Zn hegzagonal yapı pikleriyle uyumluluk göstermektedir.

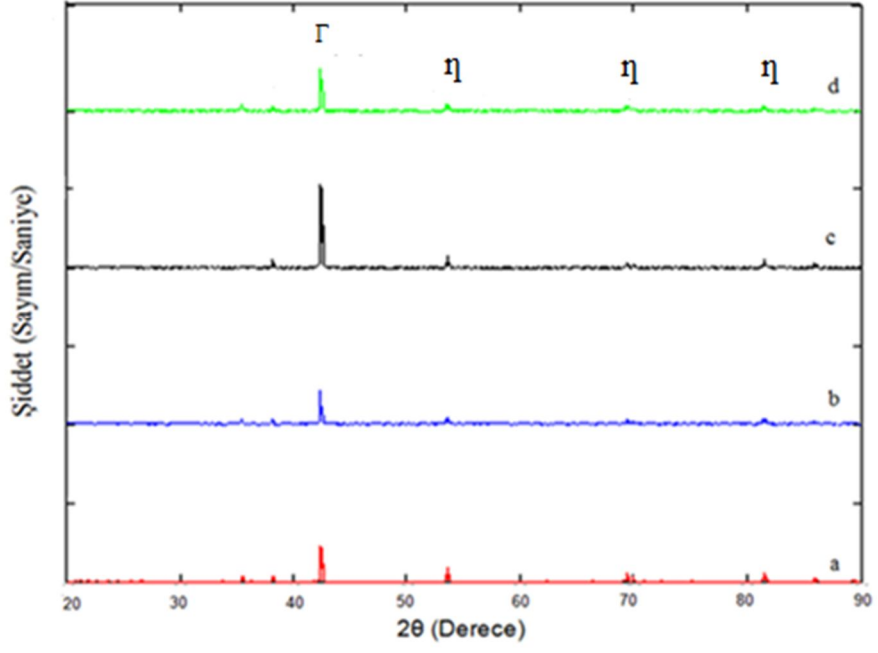
Boiadjieva ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada bcc yapısındaki $\Gamma(\text{Zn,Cr})$ alaşımına ait piki ve hcp yapısındaki $\eta(\text{Zn})$ fazına ait pikleri gözlemlemişlerdir. Bizim çalışmamızda da Boiadjieva ve ark. (2004) çalışmasına uyumlu şekilde benzer pikler gözlemlenmiştir.



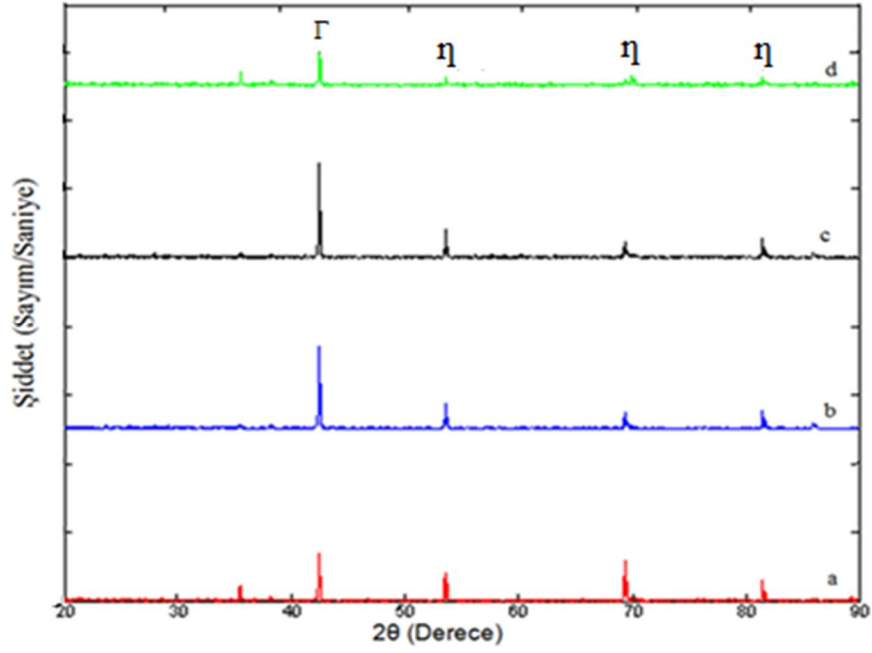
Şekil 4.11. X-Işını kırınım deseni ph değişim grafiği a) pH:2.0 b) pH:2.5 c) pH:3.0 d) pH:3.5



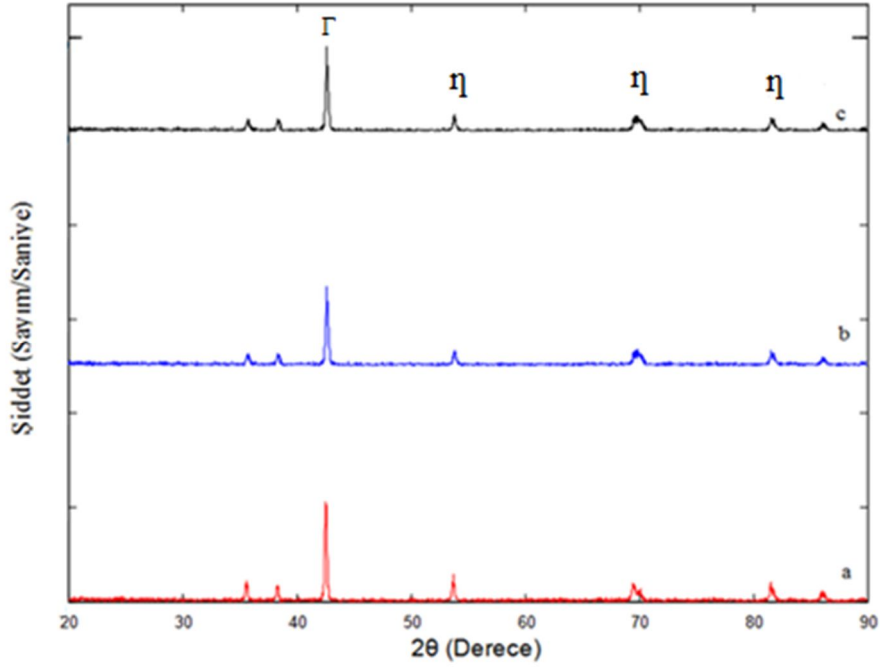
Şekil 4.12. X-Işını kırınım deseni sıcaklık değişim grafiği a) 30° C b) 35° C c) 40° C d) 45° C



Şekil 4.13. X-Işını kırınım deseni Cr miktarı değişim grafiği a) 4.24 g. Cr, b) 5.30 g. Cr, c) 6.36 g. Cr, d) 7.42 g. Cr



Şekil 4.14. Sabit akım altında ZnCr filmlerinin kırınım deseni karşılaştırma grafiği a) 150 mA b) 200 mA c) 250 mA d) 300 mA



Şekil 4.15. ZnCr filmlerini kırınım deseni karşılaştırma grafiği a) 0.004 g. Jelatin b) 0.008 g. Jelatin c) 0.012 g. Jelatin

Şekil 4.11'deki XRD desenleri incelendiğinde $\Gamma(\text{Zn, Cr})$ alaşımına ait 43.22' deki pikin artan pH değerleriyle pH:3 değerine kadar şiddetinin arttığı sonra bir miktar azaldığı gözlemlendi. Bu bize en iyi kristalleşmenin pH:3 değerinde gerçekleştiğini gösterdi.

Şekil 4.12'deki XRD desenleri incelendiğinde banyo sıcaklığının artmasıyla birlikte kristalleşmenin arttığı görülmektedir. Dolayısıyla en iyi kristal yapıya 45 °C üretilen filmlerde olduğu söylenebilir.

Şekil 4.13'teki XRD desenleri incelendiğinde banyodaki Cr miktarının artması filmin kristal yapısında değişmelere neden olduğu gözlemlenmiştir. 6.36 g.'a kadar artan Cr miktarı bcc yapısındaki $\Gamma(\text{Zn,Cr})$ alaşımına ait 43.2' deki pikin şiddetinin artmasına neden olduğu ve 6.36 g. değerinden sonraki banyodaki Cr miktarının artışı $\Gamma(\text{Zn,Cr})$ alaşımına ait pikin şiddetinin azalmasına neden olduğu gözlenmektedir. Buna göre en iyi kristalleşme 6.36 g. Cr miktarında gerçekleştiği söylenebilir.

Şekil 4.14'deki XRD desenleri incelendiğinde, sabit akım altında depolamada akımın değişen değerleri filmin kristal yapısında değişimlere neden olmaktadır. Akımın artan değerleriyle $\Gamma(\text{Zn,Cr})$ alaşımına ait pikin şiddetinde 250 mA değerine kadar artış gözlenirken, hcp yapısındaki $\eta(\text{Zn})$ fazına ait piklerin şiddetinde azalma gözlemlendi. Ancak $\Gamma(\text{Zn,Cr})$ pikinde gözlemlenen artışın $\eta(\text{Zn})$ pikindeki azalışa nisbeten çok daha fazla olmasından dolayı en iyi kristalleşmenin 250 mA değerinde gerçekleştiği söylenebilir.

Şekil 4.15'deki XRD desenleri incelendiğinde, banyoya eklenen jelatinin filmin kristal yapısını değiştirdiği gözlemlenmektedir. Artan jelatin oranı $\Gamma(\text{Zn,Cr})$ alaşımına ait pikin şiddetinde azalmaya neden olduğu gözlemlenmektedir. XRD desenine göre en iyi kristalleşmenin 0.004g jelatin içeren banyoda gerçekleştiği söylenebilir.

ZnCr, ZnCr-Jelatin alaşım filminin kırınım deseninde ise üretilen filmlerin kristal yönelimleri elektrolit pH değeri, elektrolite katılan bileşenlerin miktarı, sıcaklık gibi deney şartlarına yakından bağlı olduğu görülmüştür (Bajat, 2002, Oren, 1982).

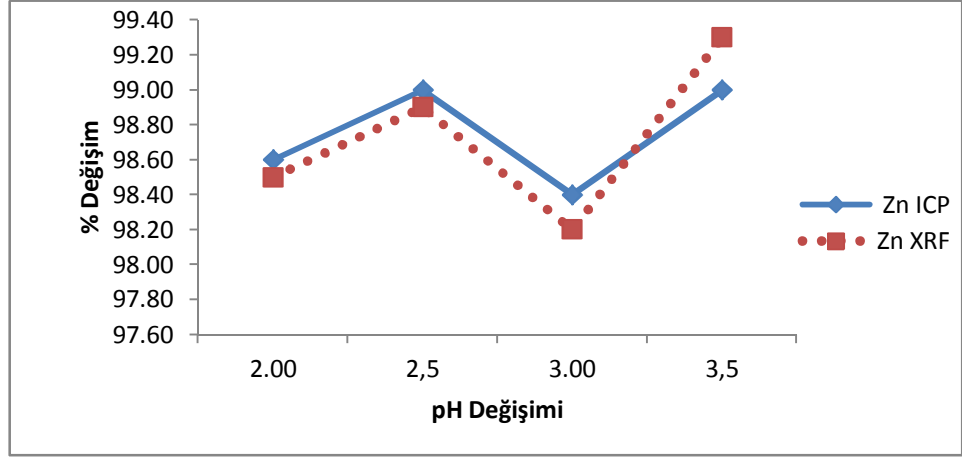
4.5. Üretilen Filmlerin ICP ve XRF Analizi Sonuçları

Üretilen ZnCr, Jelatin katkılı ZnCr filmlerinin ICP ve XRF analizleri M.K.Ü Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır.

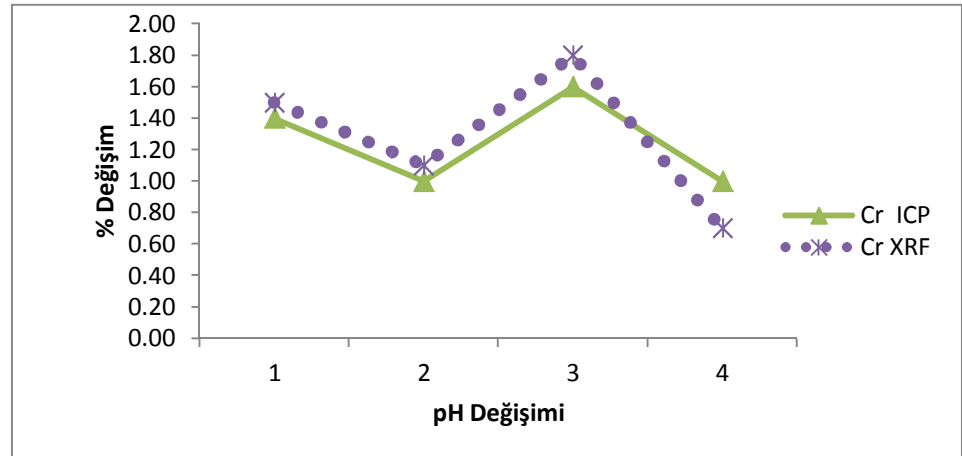
Çizelge 4.5. Zn, Cr depolamanın çözelti pH değerine bağlı değişimi

pH Değişimi	ICP		XRF	
	%Zn	%Cr	%Zn	%Cr
2.0	98.6	1.4	98.5	1.5
2.5	99.0	1.0	98.9	1.1
3.0	98.4	1.6	98.2	1.8
3.5	99.0	1.0	99.3	0.7

Çizelge 4.5’de verilen değerlerin oluşturduğu Zn, Cr metallerinin depolama yüzdeleri, çözeltinin pH’ı arttıkça Zn miktarının azalmakta Cr miktarının arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.16.).



a)



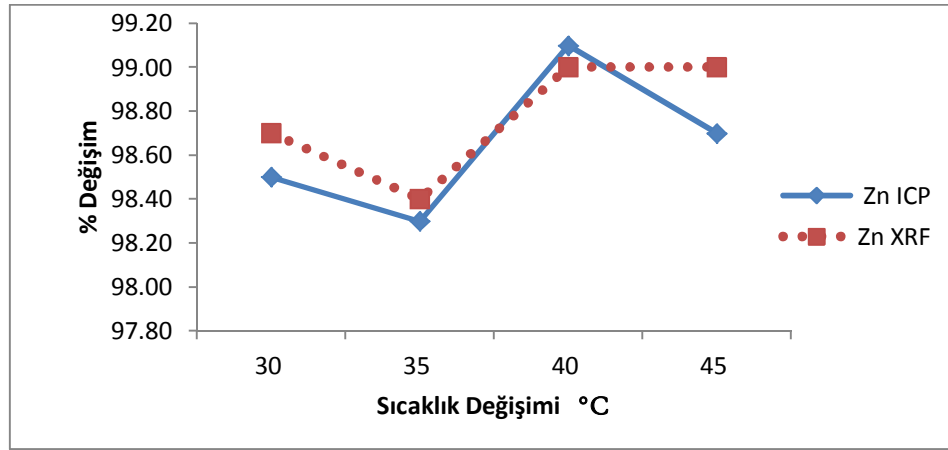
b)

Şekil 4.16. Çözelti pH’sına bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn b) Cr

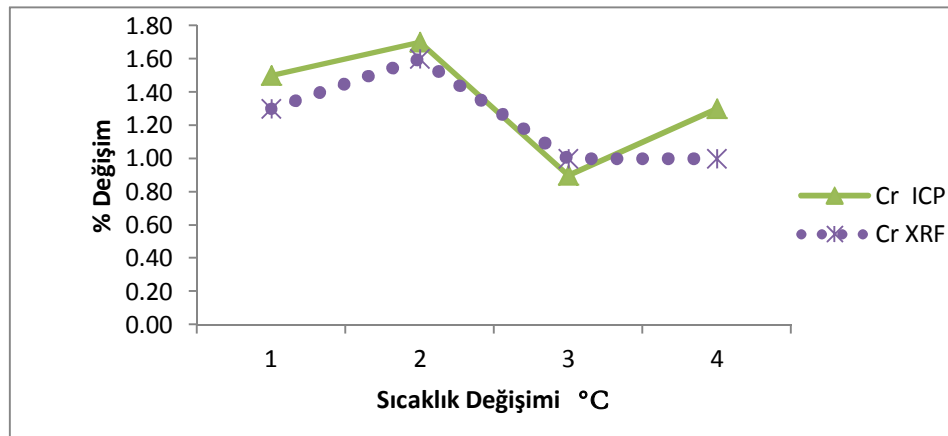
Çizelge 4.6. Zn, Cr depolamanın çözelti sıcaklığına bağlı değişimi

Sıcaklık Değişimi	ICP		XRF	
	%Zn	%Cr	%Zn	%Cr
30 °C	98.5	1.5	98.7	1.3
35 °C	98.3	1.7	98.4	1.6
40 °C	99.1	0.9	99.0	1.0
45 °C	98.7	1.3	99.0	1.0

Çizelge 4.6'da verilen değerlerin oluşturduğu Zn, Cr metallerinin depolama yüzdeleri, çözeltinin sıcaklığı arttıkça Zn miktarı azalmakta, Cr miktarı arttığı gözlenmekte, belli sıcaklıktan sonra yeniden azaldığı gözlenmektedir (Şekil 4.17.).



a)



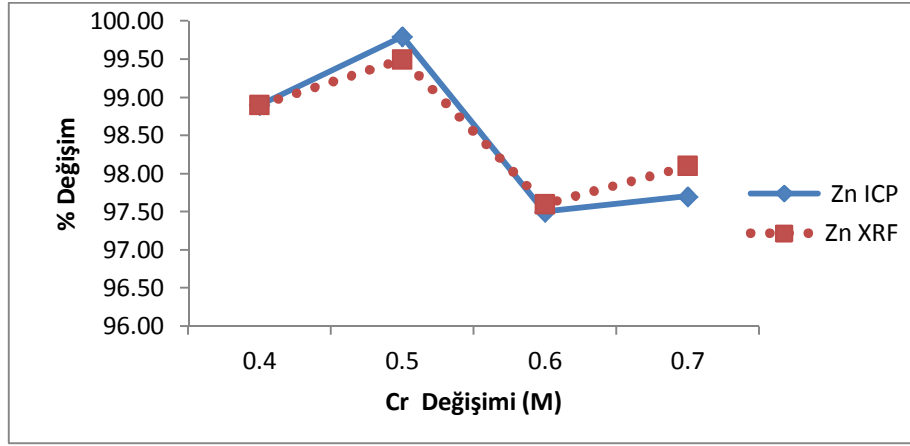
b)

Şekil 4.17. Çözelti sıcaklığına bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn b) Cr

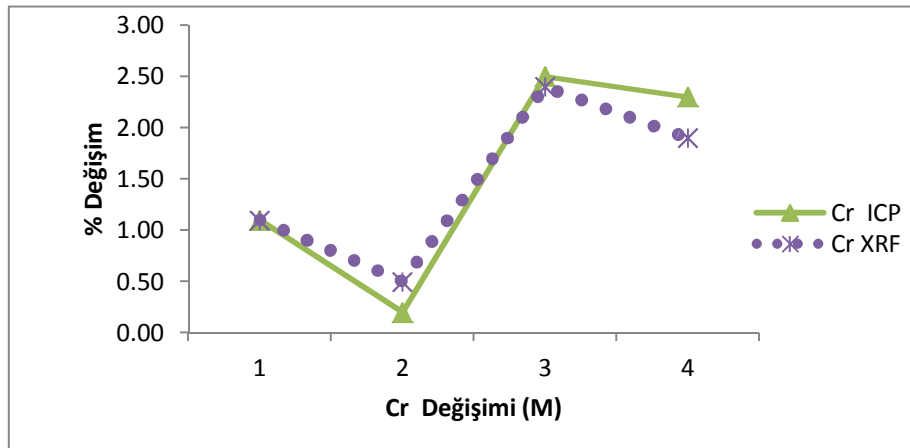
Çizelge 4.7. Zn, Cr depolamanın çözeltideki Cr molaritesine bağlı değişimi

Cr Miktarı (M)	ICP		XRF	
	%Zn	%Cr	%Zn	%Cr
0.4	98.9	1.1	98.9	1.1
0.5	98.1	1.9	98.1	1.9
0.6	97.5	2.5	97.6	2.4
0.7	97.7	2.3	98.1	1.9

Çizelge 4.7’de verilen değerlerin oluşturduğu Zn, Cr metallerinin depolama yüzdeleri, çözeltideki Cr miktarının arttıkça Zn miktarının azalmakta Cr miktarı arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.18.).



a)



b)

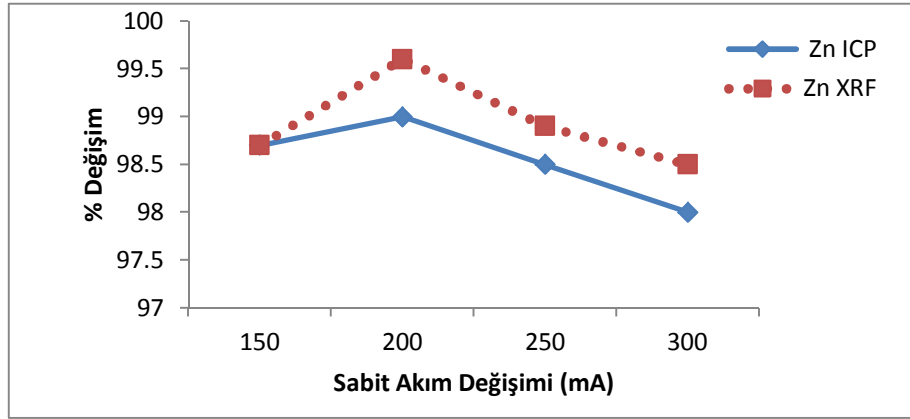
Şekil 4.18. Çözeltideki Cr Molaritesine bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği

a) Zn b) Cr

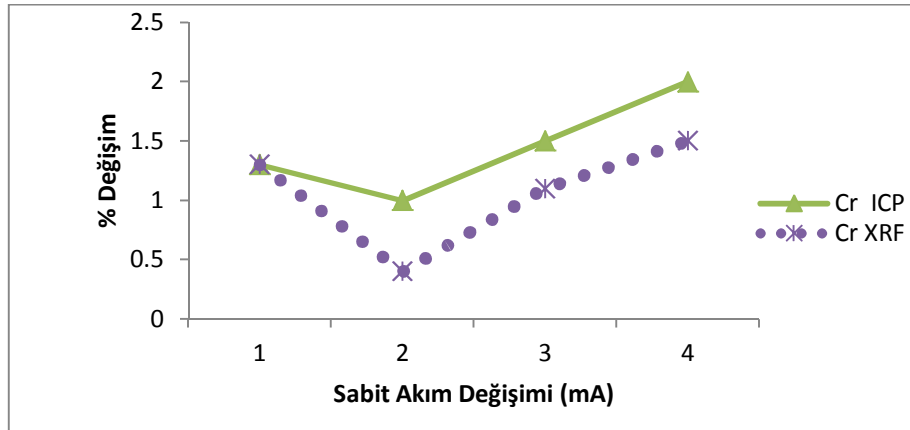
Çizelge 4.8. Zn, Cr depolamanın sabit akım değerine bağlı değişimi

Sabit Akım	ICP		XRF	
	%Zn	%Cr	%Zn	%Cr
150 mA	98.7	1.3	98.7	1.3
200 mA	99	1.0	99.6	0.4
250 mA	98.5	1.5	98.9	1.1
300 mA	98	2.0	98.5	1.5

Çizelge 4.8’de verilen değerlerin oluşturduğu Zn, Cr metallerinin depolama yüzdeleri, çözeltideki farklı akım değerleri arttıkça Zn miktarının azalmakta Cr miktarının arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.19.).



a)



b)

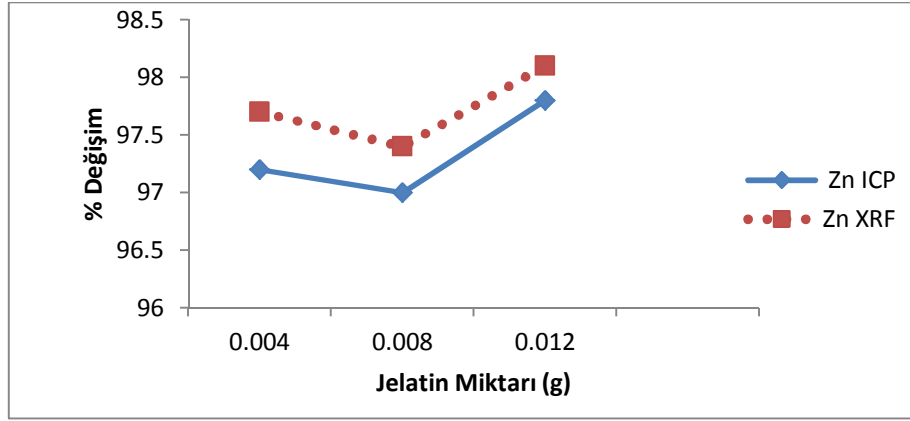
Şekil 4.19. Çözeltideki sabit akım değerine bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği

a) Zn b) Cr

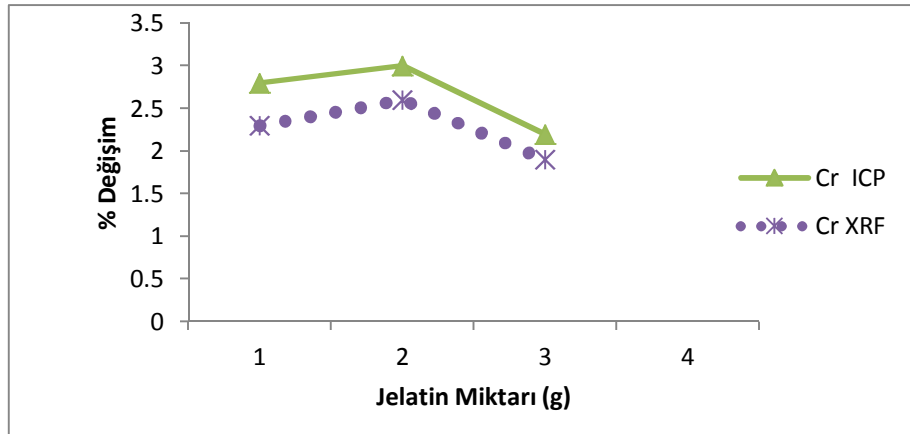
Çizelge 4.9. Zn, Cr depolamanın çözeltideki jelatin miktarına bağlı değişimi

Jelatin Miktarı (g)	ICP		XRF	
	%Zn	%Cr	%Zn	%Cr
0.004	97.2	2.8	97.7	2.3
0.008	97.0	3.0	97.4	2.6
0.012	97.8	2.2	98.1	1.9

Çizelge 4.9'da verilen değerlerin oluşturduğu Zn, Cr metallerinin depolama yüzdeleri, çözeltideki jelatin miktarı artması Zn miktarı azaltmakta, Cr miktarı artmakta ve sonra jelatin miktarının artması Cr miktarını azalttığı gözlenmektedir (Şekil 4.20.).



a)



b)

Şekil 4.20. Çözeltideki jelatin miktarına bağlı Zn, Cr depolamanın değişim grafiği a) Zn

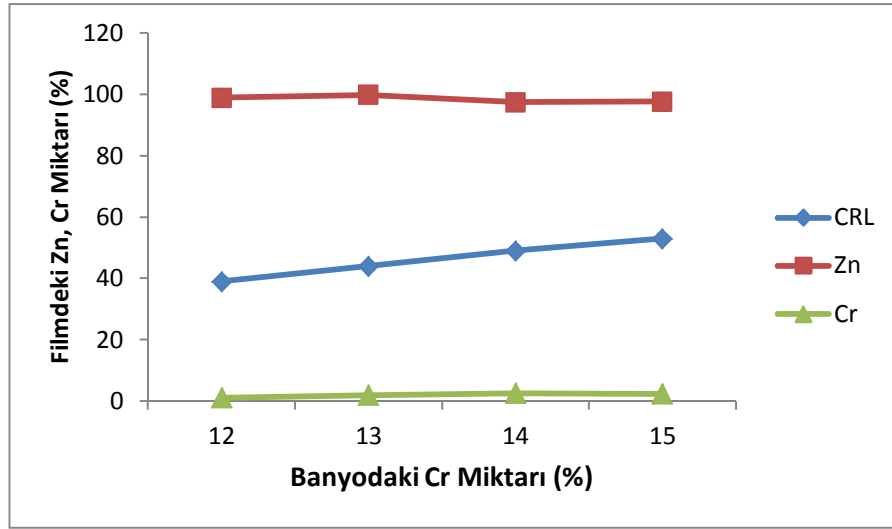
b) Cr

Verilen değerlerin oluşturduğu Zn, Cr metallerinin depolama yüzdeleri ICP ve XRF cihazlarındaki ölçümler birbirleriyle uyum içindedir.

Çizelge 4.7’de verilen çözeltideki Cr değişimine karşı filmde depolanan Cr değişim yüzdesine Şekil 4.21’de verilmiştir. Ayrıca bileşim referans çizgisi (Composition Reference Line: CRL) grafiği birlikte gösterilmiştir. (Wilcox ve Gabe, 1993). CRL denklemi:

$$CRL = \frac{c(Cr^{2+})}{[c(Zn^{2+}+Cr^{2+})]} \quad (4.1.)$$

Burada $c(Cr^{2+})$ ve $c(Zn^{2+})$ krom ve çinko konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 4.21. Çözeltideki Cr değişimine karşı filmde depolanan Zn, Cr değişim miktarı grafiği

Çizelge 4.7’de verilen değerlerle çözeltideki Cr miktarındaki artışla birlikte tercihli olarak Cr iyonları depolanmıştır. Bu sonuç üretilen ZnCr alaşım filmlerinin daha az pozitif standart elektrot potansiyeli elementin tercihli depolanması ile tanımlanan anormal depolama olayına uyduğu yani filmlerin anormal depolandığının ispatıdır.

Brenner(1963) Z’nin demir grubu elementler ile yaptığı alaşımları anormal depolama olarak sınıflandırmıştır. Elde edilen eğilim Ortiz-Aparicio ve ark.(2007), Bedir ve ark(2006) tarafından yapılan çalışmalarla da uyum içerisindedir.

4.6. Korozyon Testleri

Çalışmanın bu bölümünde ZnCr ve ZnCr-Jelatin alaşım filmleri AISI 4140 çeliğine kaplandıktan sonra korozyon testine tabi tutulmuştur. Filmlerin korozyon özellikleri Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile incelenmiştir. Korozyon testi için kütlece % 5 NaCl çözeltisi hazırlandı. Kaplamalar 1000 s. süre ile korozyon testine tabi tutuldu.

Oluşturulan alaşımdaki Cr miktarının korozyon akışını ve korozyon potansiyelini nasıl etkilediğini araştırmak için Şekil 4.22'da verilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri incelendi. Grafiktende görüldüğü gibi alaşımlardaki Cr miktarı arttıkça akım yoğunluğu azalmış fakat 7.42 g.'lık Cr banyoda bir miktar azalma gözlenmiştir. Kütlece % 5 NaCl çözeltisinde en az korozyona uğrayan numunenin 6.36 g.'lık Cr olduğu gözlemlenmiştir.

pH=3 değerinde oluşturulan ZnCr alaşımındaki Cr miktarını arttırdıkça korozyon akımı azalmış, korozyon potansiyeli artmış ve buna bağlı olarak korozyon direnci artmıştır. Korozyon özelliği en iyi olan numunenin 6.36 g. Cr alaşımı olduğu gözlemlenmiştir.

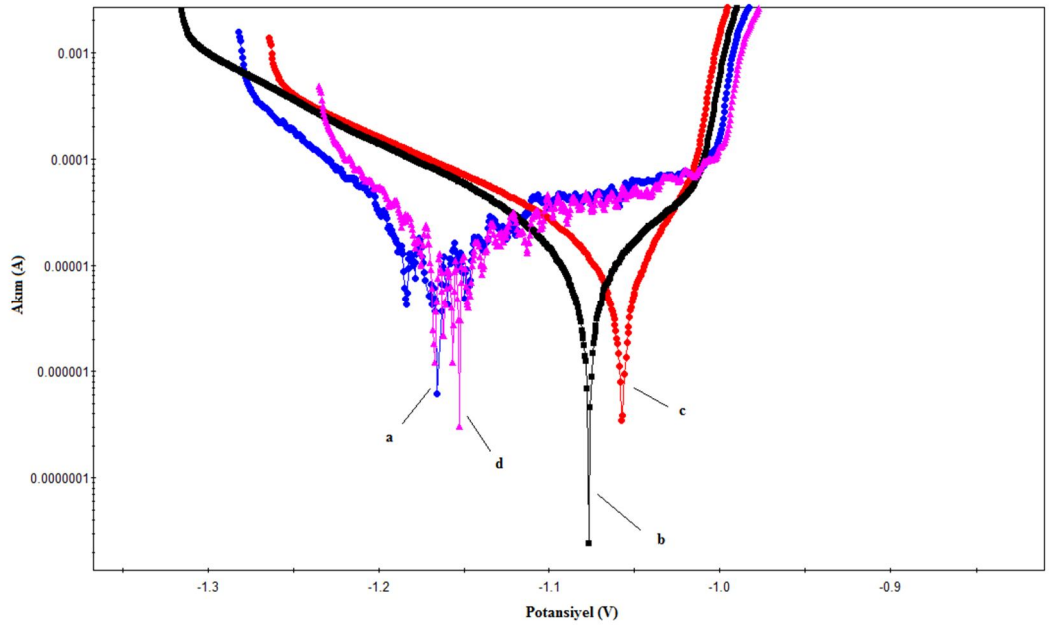
Ramanauskas ve ark.(2001) elektodepolanan Cr kaplı Zn ve Zn alaşımının korozyon davranışını incelemiştir. Cr kaplı alaşımlardaki Cr(VI) bileşiklerinin yüksek konsantrasyonunun alaşımda süper korozyon direnci oluşumuna neden olabileceğini söylemiştir.

Oluşturulan 6.36 g.'lık ZnCr alaşımı içerisine jelatin miktarının korozyon akışını ve korozyon potansiyelini nasıl etkilediğini araştırmak için Şekil 4.22'da verilen tafel eğrileri incelendi. Grafiktende görüldüğü gibi alaşımlardaki jelatin miktarı arttıkça anodik akım yoğunluğu azalmış fakat 0.012 g. jelatin içeren banyoda azalma gözlenmiştir. Kütlece % 5 NaCl çözeltisinde en az korozyona uğrayan numunenin 0.008 g. jelatin içeren çözeltinin olduğu gözlemlenmiştir.

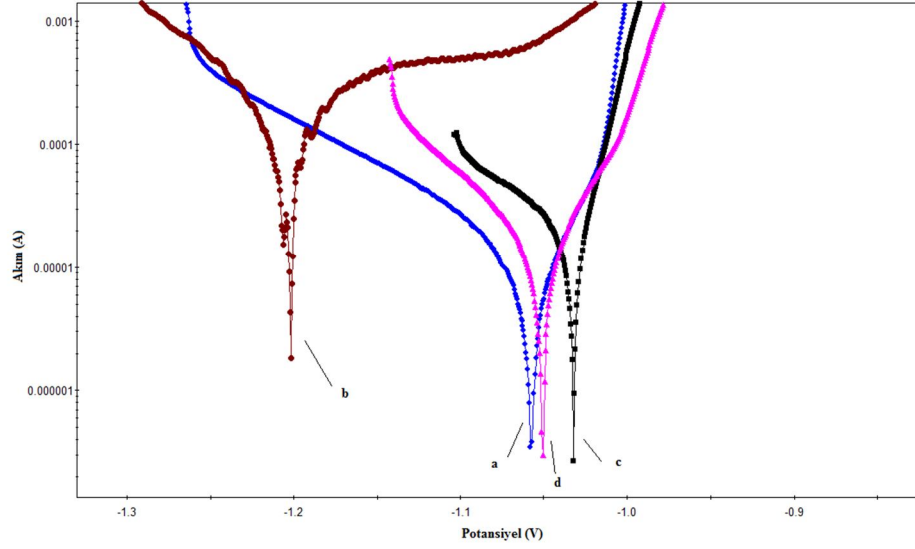
pH=3 değerinde 6.36 g. Cr içeren ZnCr alaşımındaki jelatin miktarını arttırdıkça korozyon akımı azalmış, korozyon potansiyeli artmış ve buna bağlı olarak korozyon direnci artmıştır. Korozyon özelliği en iyi olan numunenin 0.008 g. jelatin içeren

alaşımın olduğu gözlemlenmiştir

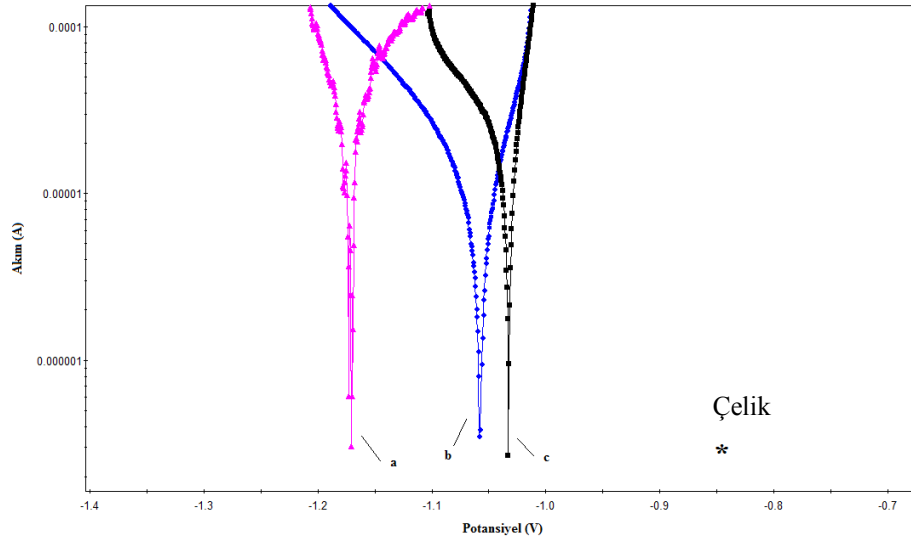
Zn alaşımları içerisinde Cr katılması, alaşım filmlerinin AISI 4140 çelik üzerinde önemli bir korozyon koruyucusu olarak kullanılan literatürde kendini ispatlamış bir yöntemdir. Bu çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemi ile jelatin katılarak üretilen ZnCr alaşım filmi, ZnCr alaşım filmine göre daha iyi korozyon davranışı sergilediği görülmüştür. Sonuç olarak, mekanik, kimyasal ve fiziksel olarak dayanıklı yeni alaşımları elde etmek açısından elektrokimyasal depolama önemli bir yöntemdir.



Şekil 4.22. Farklı Cr miktarlardaki çözeltilerin korozyon grafikleri a) 4.24 g. b) 5.30 g. c) 6.36 g., d) 7.42 g.



Şekil 4.23. Farklı jelatin katkıları ZnCr alaşımının korozyon grafiği. a) jelatinsiz, b) 0.004 g., c) 0.008 g., d) 0.012 g.



Şekil 4.24. Korozyon grafiği karşılaştırılması a) Zn, b) 6.36 g. Cr / ZnCr, c) 0.008 g. jelatin / ZnCr

Şekil 4.24.'te Zn, Cr eklenmiş ZnCr alaşımı, ve 0.008g jelatin eklenmiş ZnCr alaşımı korozyon grafiği karşılaştırılması görülmektedir. Ayrıca Karahan (2009), yaptığı analizde 4140 çeliğin korozyon potansiyelinin -8.4 V olarak bulmuş ve bu değer Şekil 4.24'te yıldız olarak gösterilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak sanayide yaygın bir biçimde kullanılan, mükemmel mekanik ve korozyon direnci özelliklerine sahip, aynı zamanda çevre açısından en tehlikeli maddelerden biri olan kadmiyuma alternatif olan çevreci ZnCr alaşım filmleri ve jelatin katkılı ZnCr alaşım filmleri üretildi.

Filmlerin üretilmesi için görünüş, opaklık ve hatasızlık açısından en uygun şartları belirlemek üzere Zn miktarı sabit tutularak elektrokimyasal depolama teknikleri aracılığıyla, en uygun gerilim değeri (V), Cr miktarı (M) ve asitlik derecesi (pH) belirlendi. Çalışmalar sonucunda elektrokimyasal depolama için çözeltinin en uygun gerilim değerinin -1.45 V, Cr miktarının 6.36 g. ve asitlik derecesi değerinin pH=3 olduğu belirlendi.

ZnCr ve jelatin katkılı ZnCr alaşım filmleri, AISI 4140 çeliğine kaplandıktan sonra hızlı korozyon analizi yapıldıktan sonra filmlerin korozyon özellikleri lineer tafel ekstrapolasyon yöntemi ile incelendi. Bu analizler sonucunda 0.008g jelatin katkılı ZnCr alaşımının en iyi korozyon davranışı sergilediği sonucuna ulaşıldı.

ZnCr alaşım filmleri çelik üzerinde önemli bir korozyon koruyucusu olarak literatürde kendini ispatlamış alaşımlardır. Bu çalışmada yapılan jelatin katkılı ZnCr filmlerinin, ZnCr alaşım filmlerine göre daha iyi korozyon davranışını sergilediği gözlenmiştir. Bu durum elektrodepolama yöntemi ile alaşım elde etmenin, mekanik, kimyasal ve fiziksel açıdan yeni malzemeler üretmede önemli olduğunu göstermiştir.

Bu araştırmada, sanayi üretiminde korozyondan kaynaklanan kayba bir çözüm olan Zn alaşımlarına farklı miktarlarda Cr ve jelatin katılarak üretilmesinin faydalı olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Bir sonraki çalışmada çinko ana matriks madde kalmak koşulu ile çinko içerisine farklı elementler katılarak yeni tip filmler elde edilmeye çalışılabilir. Ayrıca, dönüşümlü voltametri ölçümlerinde gözlemlenen potansiyel altı depolama bölgeleri dar bir voltaj alanında çalışılarak nanometre boyutlu filmler elde edilerek nanoteknolojik kaplamalar elde edilip literatüre katkıda bulunulabilir.

KAYNAKLAR

- Afshar, A.G. Dolati, and M. Ghorbain, 2002. Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions. **Mater. Chem. Phys.** 77, 352.
- Akkum, Volkan, 2006, Galvanik anotla yapılan katodik koruma uygulamalarında anot verimliliğinin belirlenmesi ve ölçülmesi, **Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.**
- Alanyalıoğlu, M., 2006, S, Se Ve Te'ün Potansiyel Altı Depozisyonu ve Pbs, Pbse ve Pbte'ün Yeni Bir Lektrodepozisyon Öntemi İle Sentezi ve Karakterizasyonu, , Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.**
- Altunbaş, E, 2008, Polirodaninin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.**
- Anonim, 2005. www.kimyaevi.org/elementler
- Anonim, 2006a. <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- Anonim, 2006b. <http://teknopark.erciyes.edu.tr/sem.htm> (Yazan: Cullity) 1966 X-İşinleri Difraksiyonu Çeviren Prof. Dr. Ali Sümer **İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu.**
- Anonim, 2010a, <http://www.cercom.itu.edu.tr/icp.htm>, 15.11.2010
- Anonim, 2010b, <http://www.cercom.itu.edu.tr/xrf.htm>, 15.11.2010
- Anonim, 2010c, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodyodik/kullanim2.html>
- Aydoğan, H., 2003, Malzeme Bilimi Eğitimi Çoklu Ortamın Kullanılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.**
- Bajat, J. B., Miskovic-Stankovic, V. B., Maksimovic, M. D., Drazic, D. M. and Zec, S., 2004. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Fe alloys **J. Serb. Chem. Soc.** 69(10)807-815.
- Barranco, V., Feliu, Jr. S. and Feliu, S., 2004. EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. **Part 1:directly exposed, coatings Corrosion Science** 46 2203–2220.
- Baycan, F., 2006, Zopiklon' Un Voltametrik Metotlar ile Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Kantitatif Tayini, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.**
- Bedir, M., Bakkaloğlu, Ö. F., Karahan, İ. H. and Öztaş, M., 2006. **Pramana Journal of Physics** (A study on electrodeposited NiFe alloy films).
- Boshkov,N., Tsvetkova, N., Petrov, P., Koleva, D., Petrov, K., Avdeev, G., Tsvetanov, Ch., Raichevsky,G. and Raicheff, R., 2008. Corrosion behaviour and protective ability of Zn and Zn-Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles **Applied Surface Science** 254 5618-5625.
- Brenner, A., 1963. Electrodeposition of alloys principle and practice. **Academic Press**, Vol. II Chapter 31 P. 239, **Newyork.**
- Byk, T. V., Gaevskaya, T. V. and Tsybulskaya, L. S., 2008. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. **Surface & Coatings Technology**, 202 5817-5823.
- Digenis, G.A., Gold, T. B., shah, V.P., Cross-linking of jelatin capsules and relevance to

- their in vitro-in vivo performance, *J. Pharm. Sci.*, 83, (1994), 915-921.
- Erbil, M., 1985. **Korozyon Segem, Ankara** 31-52.
- Erden, S. ve Değertekin M. C., 2004. Korozyon ve Katodik Koruma, **Kocaeli EMO Şubesi, İzmit.**
- Erdoğan, M., 2002, Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri”, Nobel Yayın Dağıtım, **Ankara.**
- Gül İ.H, Abbasi, A.Z. Amin, F., Anis-ur-Rehman, M. and Maqsood, A., 2006. Structural, magnetic and electrical properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** Handbook of Pharmacoopae Excipients, American Pharmaceutical Association, 1986, **Washington.**
- Güler, H., 2007, Çinko-Alüminyum Alaşımlarının Korozyon Davranışına Alaşım Elementlerinin Etkisinin Yapay Sınır Ağıyla Tahmini, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.**
- Hosking, N. C., Ström, M. A., Shipway, P. H. And Rudd, C. D., 2007. Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel. **Corrosion Science**, 49 3669-3695.
- Ishikawa, T., Murai, M., Kandori, K. and Nakayama, T., 2006. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn-Fe and Zn-Ti alloys. **Corrosion Science**, 48 3172-3185.
- Jiang, Y. F. ,Liu, L. F., Zhai, C. Q., Zhu, Y. P. and Ding, W. J., 2005. Corrosion behavior of pulse-plated Zn-Ni alloy coatings on AZ91 magnesium alloy in alkaline solutions. **Thin Solid Films**, 484 232-237.
- Kaftan, M.A., 2006, Çelik Yapılarda Korozyon Oluşumu ve Korozyondan Korunma Yöntemlerinin Maliyet Açısından Karşılaştırılması, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi.**
- Kahraman, S. 2010, ZnO Yarıiletken Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi.**
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., (2004), “Metallerin Çevresel Etkileri-I”, *Metalurji Dergisi*, s. 47-53, Sayı 136.
- Karahan, İ. H., 2002, Elektrokimyasal depolama Yoluyla Elde Edilen Co-Cu Alaşım Filmlerinin Yapısal ve Magnetorezistans Özellikleri, , Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.**
- Karahan, İ. H. and Güder, H. S., 2009. Electrodeposition and properties of Zn, Zn–Ni, ZnFe and Zn–Fe–Ni alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**
- Karahan, İ. H. ve Ekicibil A., 2008. Structure and magnetic properties of electrodeposited ZnFeNi alloys. **Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications vol. 2**, no. 11, november 2008, p. 746 – 750.
- Karahan, İ. H., Çetinkara, H. A. and Güder, H. S., 2008. Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn–Fe and Zn–Fe–Ni coatings in presence of jelatin as additive. **Institute of Metal Finishing Published by Maney on be half of the Institute.** DOI 10.1179/174591908X304171.
- Karahan, İ. H., Karabulut, O. and Alver, Ü., 2009. A study on electrodeposited Zn-Co alloys, **Physica Scripta** 79.
- Karahan, İ.H., 2007. A study on electrodeposited $Zn_{1-x}Fe_x$ alloys. **J. Matter Science**, 42:10160–10163 DOI 10.1007/s10853-007-2116-6.

- Karahan, İ.H., 2008. Electrodeposition and Properties of ZnFeNi Alloys. **The Physical Society of the Republic of China**. <http://PSROC.phys.ntu.edu.tw/cip>
- Karahan, İ.H., 2008a. Effect of pH on the deposition properties of electrodeposited ZnCo coatings formed by potentiostatic technique on AISI 4140 stainless steel. **Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications**. Vol. 2, No. 12, December 2008, p. 828 – 832.
- Karahan, İ.H., 2009, A study on electrodeposited Zn-Co alloys, *Phys.Scr.* 79, (2009), 055801, (6pp).
- Kasaplar, Goncagül, 2007, Aliminyum Yüzeyindeki Oksit Tabakasının Okzalik Asit Anodizing Yöntemiyle Geliştirilmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi**.
- Keleş, H., 2008, Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi**.
- Kim, H., Popov, B. N. and Chen, K. S., 2003. Comparison of corrosion –resistance and hydrogen permeation properties of Zn-Ni, Zn-Ni-Cd and Cd coatings on low- carbon steel. **Corrosion Science**, 45 1505-1521.
- Lallemand, F., Ricq, L., Deschaseaux, L., De.Vettor, E. and Beçot P., 2005. **Surface and Coating Technology**, 197.
- Leith, S. D., Ramli, S. and Schwartz, D. T., 1999. Characterization of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($0.10 < x < 0.95$) electrodeposition from a family of sulfamate-chloride electrolytes. **Electrochem. Soc.** 146, 1431.
- Lodhi,Z.F., Mol, J.M.C., Hovestad, A., Terry, H. and J.H.W. de Wit, 2007. Electrodeposition of Zn–Co and Zn–Co–Fe alloys from acidic chloride electrolytes. **Surface & Coatings Technology**, 202 84–90.
- Martidale, the Extra Pharmacopeae, 29th Ed. London: The Pharmaceutical Press 1985
- Metals Handbook, 1980. Prof. Dr.-Ing. A.Halim DEMİRCİ **Malzeme Bilgisi ve Malzeme Muayenesi**).
- Naik, Y.A., Venkatesha, T.V., and Nayak , P.V., 2001. Electrodeposition of Zinc from Chloride Solution **Turk J Chem.** 26 (2002) , 725 -733.TÜBİTAK.
- Ordine, A. P., Diaz, S. L., Margarit, I. C. P. and Mattos, O. R., 2004. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation anticorrosion properties. **Electrochimica Acta**, 49 2815-2823.
- Oren, Y. and Landau, U., 1982. Dendritic growth studies in acidic Zinc Chloride solutions. **Electrochim. Acta** 27 739.
- Ortiz-Aparicio, J.L., Meas, Y., Trejo, G., Ortega, R., Chapman, T.W., Chainet, E. and Ozil, P., 2007. Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. **Electrochimica Acta.** 52 4742-4751.
- Özyılmaz, A.T., 2004, Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin Kaplamanın Demirli Malzemenin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi**.
- Paunovic, M. and Schlesinger, M. **Modern Electroplating**.
- Prasad, K. A., Giridhar, P., Ravindran, V. and Muralidharan, V.S., 2001. Zinc-cobalt alloy electrodeposition and characterization. **Central Electrochemical Research Institute. Karaikudi 630006, India**.
- Ramanauskas , R., Muleshkova, L., Maldonado, L. and Dobrovolskıs, P., 1998. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy

- electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests **Corrosion Science**, 401-410.
- Ramanauskas, R., Gudaviciute, L., Diaz-Ballote, L., Bartolo-Perez, P. and Quintana, P., 2001. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits **Surface and Coatings Technology**, 140 109-11.
- Rashwan, S.M., 2005. Study on the behaviour of Zn-Co-Cu alloy electroplating. **Materials Chemistry and Physics**, **89** 192–204.
- Remington's Pharmaceutical sciences, 18th ed., Pennsylvania: Mack Printing Company, 1990
- Roventi, G., Bellezze, T. and Fratesi, R., 2006. Electrochemical study on the inhibitory effect of the underpotential deposition of zinc on Zn-Co alloy electrodeposition. **Electrochimica Acta**, 51 2691-2697.
- Skoog, D.A, Holler F.J. and Nieman T.A., 1998. **Principles of Instrumental Analysis**, Harcourt Brace & Company, Çeviri Ed. Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., Bilim Yayıncılık, 591.
- Soares, M. E., Souza, C. A. C. and Kuri, S. E., 2006. Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and jellatin additive. **Surface & Coatings Technology (2006)**.
- Söğüt, Ö., Bütün, H., Karahan, İ. H., Tıraşoğlu, E. and Apaydın, G., 2008. Investigation by XRF and XRD of Zn and Fe in Fe x Zn1-x thin films. **IOP PUBLISHING Phys. Scr.** **78** 065701 (7pp).
- Süleyman Kahraman, ZnO Yarıiletken Yapıların Üretilmesi, Karakterizasyonu, 2001, **Yükseklisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi.**
- Şafak, Mürşide, 2005. Co-Cu Alaşım Filmlerin Elektrodpozisyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi. **Yüksek Lisans Tezi, Bursa.**
- Şengil, İ.A., 1992, Korozyon, İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası.
- Tabakovic, I., Riemer, S., Vas'ko, V. and Kief, M., 2008. Electrodeposition of CoFeRh alloys with high saturation magnetic flux density and high corrosion resistance. **Electrochimica Acta**, 53 8008-8014.
- The United States Pharmacopeia XXII, Easton: Mack publishing Co. 1991.
- Tian, B. R. and Cheng, Y. F., 2007. Electrolytic deposition of Ni-Co-Al₂O₃ composite coating on pipe steel for corrosion/ erosion resistance in oil sand slurry. **Electrochimica Acta**, 53 511-517.
- Türkiye Korozyon derneği, <http://www.korozyondernegi.org.tr/tr/>, tarih :15.11.2010
- Ulutaş, Ü., 2009, ZnCrCo Alaşım Filmlerinin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi ile Üretimi, Karakterizasyonu ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi, **Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi.**
- Üneri, S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, **Korozyon Derneği Yayını, Ankara.**
- Wilcox G D ve Gabe D R, 1993, Corros. Sci. 35, 1251.
- Yang, C. Q., Zhou, Y. C. and Long, Z. L., 2002. Electrodeposition and physico-chemical properties of Zn-Fe alloy coatings from sulfate solution. **Journal of Materials Science Letters**, 21. 1677-1680.
- Yang, Z. N., Zhang, Z. and Zhang, J. Q., 2006. Electrodeposition of decorative and protective Zn-Fe coating onto low-carbon steel substrate. **Surface & Coatings Technology**, 200 4810- 4815.
- Zhang, Z., Leng W.H., Shao, H.B., Zhang, J.Q., Wang, J.M. and Cao, C.N., 2001. Study on the behavior of Zn-Fe alloy Electroplating. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 516 127–130

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük bir titizlik, sabır ve özveriyle bana destek olup yol göstererek bilimsel çalışma ortamı sağlayan danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. H.Ali ÇETİNKARA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmanın çeşitli aşamalarında bilgilerinden yararlandığım, katkılarını esirgemeyen bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Hüsnü Salih GÜDER'e; özellikle laboratuvar çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve deneyimlerini paylaşarak bana yol gösteren sayın Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın her aşamasında teknik destek ve bilgilerini esirgemeyen Mühendislik Fakültesi öğretim üyesi Dr. Yakup KUTLU'ya; yüksek lisansa teşvik ederek teknik destek sağlayan Öğr. Gör. Mustafa YENİAD'a ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında görüşlerinden yararlandığım Uz. Dr. İbrahim ŞİLFELER'e ve Arş. Gör. Süleyman KAHRAMAN'a teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Ali TOZAR'a ve Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nün tüm öğretim elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, yaşamım boyunca her zaman maddi ve manevi desteklerini gördüğüm anne ve babama; çalışmalarım boyunca fedakârlık göstererek sabır, moral ve desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Semiha ŞERİFOĞLU'na ve oğlum Kazım Eren ŞERİFOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Hatay ili Yayladağı ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Antakya'da tamamladı. Lisans öğrenimini, 1996 yılında başladığı Erzurum Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun olarak tamamladı. Aynı yıl Milli Eğitim Bakanlığı'nda öğretmen olarak göreve başladı. Halen Samandağ Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi'nde görev yapmakta olup, evli ve bir çocuk babasıdır.