



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ZnCrCo ALAŞIM FİLMLEİNİN ELEKTROKİMYASAL**  
**DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU**  
**VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**ÜNZİLE ULUTAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/HATAY**

**EYLÜL-2009**



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ZnCrCo ALAŞIM FİLMLEİNİN ELEKTROKİMYASAL  
DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU  
VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**ÜNZİLE ULUTAŞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya/HATAY**

**EYLÜL-2009**

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnCrCo ALAŞIM FİLMLEİNİN ELEKTROKİMYASAL DEPOLAMA  
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÜNZİLE ULUTAŞ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Prof.Dr. H. Salih GÜDER danışmanlığında hazırlanan bu tez 14/09/2009 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.H.Salih GÜDER Yrd. Doç.Dr.H.Ali ÇETİNKARA Yrd.Doç.Dr. Hakan YETİŞKİN  
Başkan Üye Üye

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

Prof. Dr. Bünyamin YILDIZ  
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma M.K.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

**Proje No: 08M2001**

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

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VI
1.GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	9
3.1. Metal ve Alaşımlar.....	9
3.1.1. Zn, Cr, Co Metallerinin Genel Özellikleri.....	9
3.1.2. Alaşım oluşumu.....	11
3.2. Elektrokimyasal Depozisyon.....	12
3.2.1. Elektrokimyasal Depolamanın Tanımı ve Kullanım Alanları..	12
3.2.2. Elektrokimyasal Depozisyona Atomik Bakış .....	14
3.2.3. Elektrokimyasal Biriktirmeyi Etkileyen Parametreler.....	16
3.2.4. Dönüşümlü Voltametri .....	17
3.2.5. Elektrodepozisyon ile Filmlerin Üretilmesi.....	18
3.3. Korozyon.....	20
3.3.1. Korozyon Oluşum Mekanizması.....	20
3.3.2. Korozyon Çeşitleri.....	21
3.3.3. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	23
3.3.4. Paslanmaz Çeliklerin Korozyonu.....	24
3.3.5. Korozyon Reaksiyonları.....	25
3.3.6. Korozyona Etki Eden Parametreler.....	26
3.3.7. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri.....	27
3.3.8. Sulu Ortamlarda Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler.....	31
3.4. Elektron Mikroskobu.....	33
3.5. Kristalografik Yapı İncelemesi.....	35
3.6. EDX Analizi.....	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	39
4.1. ZnCrCo Alaşım Filmlerinin Üretilmesi.....	39
4.2. Filmlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	40
4.3. Korozyon Testleri.....	47
4.4. Üretilen Filmlerin Morfolojik İncelemeleri.....	54
4.5. Kristalografik Yapı İncelemesi.....	59
4.6. Üretilen Filmlerin EDX Analizi Sonuçları.....	63
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	68
KAYNAKLAR.....	70
TEŞEKKÜR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	74

## ÖZET

**ZnCrCo ALAŞIM FİMLERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ,  
KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bu çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak sanayide yaygın bir biçimde kullanılan, mükemmel mekanik direnç ve korozyon direnci özelliklerine sahip fakat çevre açısından en tehlikeli maddelerden biri olan kadmiyuma alternatif olan çevreci Zn, ZnCo, ZnCrCo alaşım filmleri üretildi. ZnCrCo filmleri üzerine kobalt miktarının etkisinin araştırılması için CoSO<sub>4</sub> miktarları 0.562, 1.124, 2.248 ve 3.372 gr olan 4 farklı ZnCrCo alaşım filmi üretildi. Filmin yapısını etkileyen önemli faktörlerden birisi olan elektrolit pH değerinin film yapısına olan etkisini gözlemek ve en uygun pH değerini bulmak için pH değerleri 3, 3.5, 4 ve 5 olan 4 farklı film oluşturuldu. En uygun pH değerinin 3.5 olduğu tespit edildi. ZnCrCo filmleri de bu pH değeri ile üretildiler. Üretilen filmlerin korozyon özellikleri %3'lük NaCl çözeltisinde hızlandırılmış korozyon testi yöntemi ile incelendi. Yapılan testler sonucunda en iyi korozyon değerinin CoSO<sub>4</sub>= 3.372 gr değerlikli ZnCrCo filminde olduğu görüldü.

Banyo şartlarının filmin oluşumunu nasıl etkilediğini görmek için tüm banyoların dönüşümlü voltametri (DV) grafikleri ölçüldü.

Saf Zn, ZnCo ve ZnCrCo alaşımlarının yapısal özellikleri X-Işını difraksiyon spektrometresi ile incelendi. Yüzey morfolojileri SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile incelendi. Film konsantrasyonları EDX analizi ile tespit edildi.

Sonuç olarak; teknolojide çok yaygın kullanılan AISI 4140 çeliklerinin Zn, ZnCo, ZnCr ve ZnCrCo alaşımları ile kaplanarak korozyon dayanımlarının artırılabilceğini, ZnCrCo alaşımlarının bunlar içinde en iyi korozyon direncine sahip olduğu ve kurban anot olarak davrandığından çeliği koruduğu gözlemlendi. ZnCrCo alaşımlarının anormal biçimde depolandığı görüldü.

2009, 83 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Korozyon; elektrokimyasal depolama; koruyucu kaplama; Zn alaşımları; XRD

## ABSTRACT

**PRODUCTION OF ZnCrCo ALLOY FILMS BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION TECHNIQUE, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF CORROSION PROPERTIES**

In this study Zn, ZnCo, ZnCrCo alloy films were produced by electrochemical deposition technique as an alternative of the cadmium which is widely used in industry, have excellent mechanical and corrosion resistance properties but one of the most dangerous substance to environment. In order to investigate the effect of cobalt amount on ZnCrCo films, the amount of  $\text{CoSO}_4$  (0.562, 1.124, 2.248 and 3.372 gr) was changed to produce four different ZnCrCo alloy films. To observe and find the best electrolyte pH value which is one of the most important factors affecting the film structure four different films were produced under the 3.0, 3.5, 4.0 and 5.0 pH value conditions. The best pH value was found to be 3.5. The ZnCrCo films were produced using this pH value. The corrosion properties of the produced films were investigated by using linear sweep voltammetry method in %3 NaCl solution. After the tests the best corrosion value was seen in the ZnCrCo film with the mass of  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr.

To see how the bath conditions affect the film happening, cyclic voltammetry (C-V) graphs of the all baths were registered.

The structural properties of the pure Zn, ZnCo and ZnCrCo alloys were investigated by X-Ray diffraction spectrometry. The surface morphology was examined with scanning electron microscopy (SEM).

As a result, the corrosion resistance of the AISI 4140 steels, which were widely used in technology, were found to be increased by covering with Zn, ZnCo, ZnCr and ZnCrCo, ZnCrCo alloys providing the best corrosion resistance and it was observed to protect the steel showing sacrificial anode prosperity. ZnCrCo alloys were seen to be stored in the anomalous form.

2009, 83 pages

**Key Words:** Corrosion; electrochemical deposition; protective coating; Zn alloys; XRD

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ**

Zn	Çinko
Cr	Krom
Co	Kobalt
DKE	Doymuş kalomel elektrot
D.V.	Dönüşümlü voltametri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
XRD	X ışınları difraktometresi
EDX	Enerji dağılımlı X ışınları spektrometresi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
P/G	Potansiyostat/galvanostat
R.E.	Referans elektrot
Y.E.	Yardımcı elektrot
Ç.E.	Çalışma elektrodu
$E_d$	Denge potansiyeli
$E_{cor}$	Korozyon potansiyeli
$I_{cor}$	Korozyon akımı
$R_p$	Polarizasyon direnci

**ÇİZELGELER DİZİNİ****Sayfa**

Çizelge 3.1. Korozyon Reaksiyonları.....	26
Çizelge 4.1. ZnCrCo, ZnCo, ZnCr ve CrCo filmlerinin depozisyonunda ve çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan çözelti içerikleri.....	39
Çizelge 4.2. Zn, Cr ve Co depozisyonunun çözelti pH değerine bağlı değişimi .....	63
Çizelge 4.3. Zn, Cr ve Co depozisyonunun CoSO <sub>4</sub> konsantrasyonuna göre değişimi....	64
Çizelge 4.4. CoSO <sub>4</sub> konsantrasyonunun elektrolit ve film kompozisyonuna etkisi.....	65



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Elektroliz devresi.....	1
Şekil 3.1. CHI Marka Potansiyostat.....	14
Şekil 3.2. Düşük indeksli kristal yüzeyinde bazı basit kusurlar.....	15
Şekil 3.3. Metal depozisyonunun ilk ve son durumu.....	16
Şekil 3.4. Dönüşümlü Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi.....	18
Şekil 3.5. ZnCrCo alaşım filmlerinin alt tabakaya biriktirilmesinde kullanılan deneysel sistemin diyagramı .....	19
Şekil 3.6. Krom içeriğinin pasifliğe etkisi.....	24
Şekil 3.7. Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım-potansiyel eğrisi.....	30
Şekil 3.8. SEM Cihazı (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi).....	34
Şekil 3.9. Kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınları.....	35
Şekil 3.10. XRD cihazı.....	36
Şekil 3.11. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi SEM Cihazı.....	37
Şekil 4.1. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$ gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi.....	41
Şekil 4.2. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$ gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi.....	42
Şekil 4.3. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$ gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi .....	43

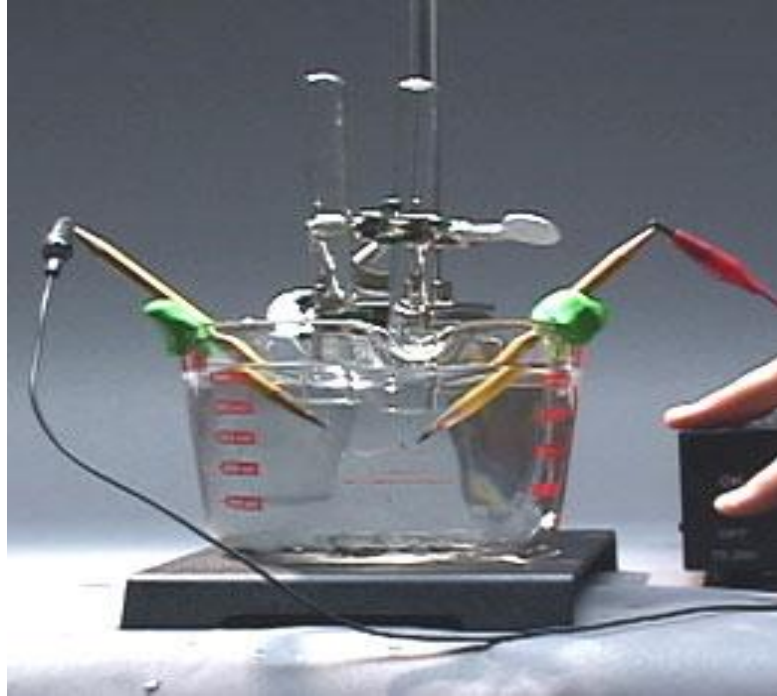
Şekil 4.4. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi.....	43
Şekil 4.5. pH=3.5 değerine sahip a) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =0.562 gr), b) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =1.124 gr), c) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =2.248 gr), d) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr) çözeltilerine ait D.V. eğrileri.....	44
Şekil 4.6. pH=3.5 değerine sahip Zn çözeltisine ait D.V. eğrisi.....	45
Şekil 4.7. pH=3.5 değerine sahip ZnCo çözeltisine ait D.V. eğrisi.....	45
Şekil 4.8. pH=3.5 değerine sahip ZnCr çözeltisine ait D.V. eğrisi.....	46
Şekil 4.9. pH=3.5 ve CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr olarak oluşturulan a) Zn, b) ZnCo, c) ZnCr, ve d) ZnCrCo çözeltilerine ait D.V. eğrileri.....	47
Şekil 4.10. pH=3.5 değerine sahip a) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =0.562 gr), b) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =1.124 gr), c) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =2.248 gr) ve d) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr) çözeltilerine ait akım yoğunluğu–potansiyel eğrileri.....	48
Şekil 4.11. pH=3.5 değerine sahip a) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =0.562 gr), b) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =1.124 gr), c) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =2.248 gr) ve d) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr) çözeltilerine ait potansiyo dinamik polarizasyon eğrileri.....	49
Şekil 4.12. pH=3.5 değerine sahip hızlı korozyon testi yapılmış a) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =0.562 gr), b) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =1.124 gr), c) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =2.248 gr) ve d) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr) çözeltilerine ait akım yoğunluğu –potansiyel eğrileri.....	50
Şekil 4.13. pH=3.5 değerine sahip hızlı korozyon testi yapılmış a) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =0.562 gr), b) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =1.124 gr), c) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =2.248 gr) ve d) ZnCrCo (CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr) çözeltilerine ait potansiyo dinamik polarizasyon eğrileri.....	50

Şekil 4.14. pH=3.5 ve CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr şartlarında oluşturulan a) Zn, b) ZnCr, c) ZnCo ve d) ZnCrCo çözeltilerine ait akım yoğunluğu – potansiyel eğrileri.....	51
Şekil 4.15. pH=3.5 ve CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr oluşturulan a) Zn, b) ZnCr c) ZnCo ve d) ZnCrCo çözeltilerine ait potansiyon dinamik polarizasyon eğrileri.....	51
Şekil 4.16. pH=3.5 ve CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr şartlarında oluşturulan a) ZnCo, b) CrCo ve c) ZnCrCo çözeltilerine ait akım yoğunluğu –potansiyel eğrileri.....	53
Şekil 4.17. pH=3.5 ve CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr şartlarında oluşturulan a) ZnCo, b) CrCo ve c) ZnCrCo çözeltilerine ait potansiyon dinamik polarizasyon eğrileri.....	53
Şekil 4.18. ZnCrCo filmlerinin yüzey morfolojisi a) pH:3.0, b) pH:3.5, c) pH:4.0 ve d) pH:5.0.....	55
Şekil 4.19. ZnCrCo filmlerinin yüzey morfolojisi (pH=3.5) a) CoSO <sub>4</sub> = 0.562 gr b) CoSO <sub>4</sub> =1.124 gr c) CoSO <sub>4</sub> =2.248 gr d) CoSO <sub>4</sub> =3.372 gr .....	56
Şekil 4.20. a) ZnCr, b) CrCo, c) ZnCo ve d) ZnCrCo filmlerinin yüzey morfolojisi (pH=3.5).....	58
Şekil 4.21. Farklı pH değerlikli çözelti banyosunda elde edilen ZnCrCo filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	60
Şekil 4.22. Oda sıcaklığında, CoSO <sub>4</sub> kütlesi a) 0.562 gr b) 1.124 gr c) 2.248 gr d) 3.372 gr olan çözeltilerden üretilmiş ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	60
Şekil 4.23. pH=3.5 değerinde oluşturulan Zn, ZnCr, ZnCo, CrCo ve ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	62
Şekil 4.24. pH=3.5 değerinde oluşturulan Zn, ZnCr ve ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni.....	62

	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.25. Zn, Cr ve Co metallerinin çözelti pH'sına göre depozisyonu.....	64
Şekil 4.26. Zn, Cr ve Co depozisyonunun $\text{CoSO}_4$ konsantrasyonuna göre değişimi.....	66
Şekil 4.27. Depolanan filmdeki kobalt miktarının elektrolitteki kobalt sülfat miktarı ile değişimi.....	66

## 1. GİRİŞ

Korozyon genel anlamda, malzemelerin içinde buldukları ortamlar ile kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyonlar geçirerek bozunmasıdır. Korozyon esnasında oluşan reaksiyonlar materyal/ortam ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton elektrolit olarak korozyona neden olabilmektedir. Korozyona uğrayan bir malzeme üzerinde birbirinden belirli sınırlarla ayrılmış anot ve katot adı verilen iki farklı bölge bulunur. Anotta oksitlenme (korozyon), katotda ise redüklenme işlemi olur (korunur).



Şekil 1.1. Elektroliz devresi

Daha üstün özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesi isteği, araştırmacıları yeni yöntemler veya yeni malzemeler arayışına itmiştir. Mantık gereği çeşitli malzemelerin iyi özelliklerinin bir araya getirilmesi sonucunda, daha iyi özelliklere sahip yeni malzeme elde edilmeye çalışılır. Şayet bileşenlerin olumsuz özellikleri mevcutsa bu özellikler nihai ürüne de yansır. Sıcaklık, nem v.b. diğer kimyasal olumsuzluklar da üretilen yeni malzemeye olumsuzluk olarak yansıtacaktır.

Unutulmamalıdır ki; yeni geliştirilen bir malzemenin korozyon duyarlılığı o materyali oluşturan her bir bileşenin fonksiyonudur.

Yeni geliştirilen malzemelerin metallere, süper alaşımlar ve diğer malzemelere alternatif hale gelmelerinin en önemli nedenleri; yüksek tokluk ve rijitlik, mükemmel aşınma direnci ve üstün yorulma dayanımı sergilemeleridir. Sahip oldukları özgül dayanımlarının üretim yöntemlerine uyarlanabilir olmaları ve estetik görünüşleri ise diğer dikkat çeken özelliklerindedir.

Geliştirilen yeni malzemelerin mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmasını sınırlandıran etmenlerin başında hiç şüphesiz materyalin korozyon dayanımı gelir. Bu nedenle malzemenin korozyon direncinin ne olduğunun tam olarak bilinmesi gerekmektedir.

İyi bilinmektedir ki; endüstri alanında kullanılan malzemelerin mekanik özellikleri kadar elektrokimyasal özellikleri de oldukça önemlidir. Son zamanlarda geliştirilen yeni nesil malzemeler mekanik özellikler açısından ümit verici sonuçlar gösterse de; bu durum korozyon açısından hiç de iç açıcı değildir. Bu nedenle üretilen malzemelerin korozyon dirençlerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Özellikle korozyon direncinin belirlenmesi ve bunun artırılması için yeni yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır (Anonim [www.polimerler.com](http://www.polimerler.com)).

Korozyon direncinin artırılması için çeşitli metal ve alaşımlardan oluşan kaplama filmleri üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu maksatla Çinko ve Çinko alaşımları yüksek korozyon direnci ile dikkat çekici malzemelerdir. Bu alaşımların yeni elementler katılarak derinlemesine araştırılması ve yeni alaşımlar elde edilmesi literatüre önemli katkılarda bulunacaktır.

Çalışmamızda, bu amaçla Zn, ZnCo, ZnCr, CrCo ve ZnCrCo alaşım filmleri; Kilis 7 Aralık Üniversitesi Katıhal Fiziği Araştırma laboratuvarı'nda, CHI marka Potansiyostat kullanarak, elektrokimyasal depolama yöntemi ile, alüminyum altlık üzerine elde edildi. Bu filmlerin kristalografik yapısı x ışını difraktometresi ile, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, konsantrasyonları enerji dağılımlı X ışınları spektrometresi (EDX) ile ve korozyon özellikleri hızlandırılmış korozyon testi ile incelendi.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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.

Prasad ve ark. (2001), ZnCo alaşımlarının elektrodepolanması ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Elektrodepolanan Zn ile ZnCo alaşımını karşılaştırmışlar, ZnCo alaşımının çelik üzerinde artan korozyon direnci gösterdiğini bulmuşlardır.

Ramanauskas ve ark. (2001), elektrodepolanan 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.

Naik ve ark. (2002), Chloride çözeltisinde Zn'nun elektrodepozisyonunu oluşturmuşlar,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , pH, sıcaklık, hücre akımı, akım yoğunluğu, voltaj etkilerini, korozyon, adhezyon ve yumuşaklık özelliklerini incelemişlerdir. Banyo çözeltisindeki  $\text{NH}_4\text{Cl}$  miktarını 200 gr/L,  $\text{ZnCl}_2$  konsantrasyonunu 35 gr/L ve çözelti pH'sını 4 olarak sabitlemişlerdir. 303 K üzerinde sıcaklık artışı parlaklığı azaltmış, 318 K üzerinde mat depolama elde etmişlerdir. Parlak depolama oluşturacak en iyi banyo için akım yoğunluğu 1-8 A/dm<sup>2</sup> olduğunu ve banyo çözeltisinin gerilimi azaldıkça 70 gr/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  konsantrasyonunun arttığını bulmuşlardır. Bu depolamada 96 saatlik korozyon testi sonunda herhangi bir pas gözlenmemiş ve depolamanın iyi bir korozyon direnci olduğunu göstermiştir.

Zhang ve ark. (2001), elektrolizle kaplanan ZnFe alaşımının davranışı üzerinde çalışmışlardır. Hafif asit klorür çözeltilerinden bakır üzerine elektroliz ile kaplanan Zn, ZnFe ve Fe alaşımlarının davranışlarını dönüşümlü voltametri ve sabit polarizasyon tekniği ile araştırmışlardır. Deneysel koşullarda ZnFe alaşım oluşumu esnasında hiçbir potansiyel depolaması gözlenmemiş, üç boyutlu çekirdek mekanizması ve ardından tane büyümesinin olduğunu gözlemlemişlerdir. Deneysel olarak Zn'nun ortak depozisyonunda Fe'in anormal davrandığını bulmuşlardır. Sonucu çekirdek kimyasının ışığında; teorik olarak  $\text{Zn}^{+2}$  iyonunun 4s orbitindeki elektronun enerji seviyesinin  $\text{Fe}^{+2}$  iyonunununkinden büyük olmasıyla yorumlamışlardır.

Kim ve ark. (2003), düşük karbon çelik üzerine kaplanan Zn-Ni, Ni-Cd ve Cd' un korozyon direnci ve hidrojen oluşturma özelliklerinin karşılaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Elektrokimyasal teknik ile yaptıkları karşılaştırmalarda Zn-Ni-Cd alaşımının maximum hidrojen oluşturma özelliği olduğunu bulmuşlardır. Oluşturdukları depozisyonlardaki korozyon çalışmaları Zn-Ni-Cd alaşımının Zn-Ni ve Cd depozisyonlarına göre süper korozyon direncine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Yang ve ark. (2002), Sülfat çözeltisinde kaplanan ZnFe alaşımının elektrodolanması ve bu alaşımların fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. ZnFe alaşımının mükemmel korozyon direnci, yüksek arayüz yapışması, iyi şekil alabilir olması gibi iyi karakteristikleri olduğundan, endüstride, kimyasal ve galvanik metotlarda, otomotiv endüstrisinde önemli olduğunu söylemişlerdir.

Ordine ve ark. (2004), ZnFe ve ZnNi alaşım birikmeleri, bu alaşımların fosfat birleşmesi tarafından değiştirilmesi ve antikorozyon özelliklerinin belirlenmesi amacı ile deney yapmışlardır. Zn alaşımlarında bulunan fosfatın alaşımın antikorozyon özelliklerinin iyileştirilmesinde etkili olabileceğini söylemişlerdir.

Jiang ve ark. (2005), bazik çözeltelerde AZ91 magnezyum alaşımı üzerine kaplanan ZnNi alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. ZnNi kaplamalarının boyanabilirlik özelliğinin korozyon direncini artırabileceğini söylemişlerdir.

Bajat ve ark. (2004), yaptıkları çalışmalarında akım yoğunluğunun; elektrokimyasal depolama ile oluşturdukları ZnFe alaşımlarının korozyon kararlılığını kuvvetle etkilediğini ve  $4 \text{ Adm}^{-2}$  de depolanan alaşımın en alçak korozyon oranı sergilediğini bulmuşlardır. Aynı zamanda kırmızı pas görünümünün en uzun zamanda oluştuğunu belirlemişlerdir.

Yang ve ark. (2006), dekoratif ve koruyucu ZnFe'in elektrodolanmasından sonra düşük karbon çeliğine kaplamışlardır. Teknolojik parametrelerin ZnFe kaplamaları için iyimser sonuçlar gösterdiğini ve düzgün bir ZnFe kaplamasında yüksek korozyon direnci elde edileceğini söylemişlerdir.

Barranco ve ark. (2004), durgun %3 NaCl çözeltisinde çelik üzerinde oluşturulan çinko tabanlı kaplamaların korozyon davranışını EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) tekniği ile incelemişlerdir. 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.

Rashwan (2005), elektrolizle kaplanan ZnCoCu alaşımının davranışı üzerinde çalışmıştır. Sulu metal sülfat banyosundan çelik altlık üzerine ZnCoCu üçlü alaşımının geniş bir kompozisyonunu depolamıştır. Akım yoğunluğunu artırmanın Zn depozisyonu oranını artıracak fakat depolanan bakırı bastıracağını bulmuştur. Bununla birlikte banyo sıcaklığındaki artışın Cu depozisyonunu koruduğunu, depolamadaki Co içeriğinin bu değerlerin değişiminden oldukça etkilendiğini söylemiştir. X-ışını kırınımı çalışmaları yüksek akım yoğunluğunda üretilen depolamanın kübik fazda ( $\text{CuZn}_2$ ) ve zengin Zn alaşımı içerdiğini göstermiştir.

Ishikawa ve ark. (2006), ZnFe ve ZnTi alaşımlarında oluşturdukları yapay pasın yapısını ve oluşumunu incelemişler, titanyumun çinkodan çok daha yüksek korozyon direnci oluşturduğunu bulmuşlardır. Ayrıca Zn-9.8%Ti alaşımının çelik üzerinde Zn-10.7%Al alaşımından daha iyi korozyon direnci oluşturduğunu bulmuşlardır.

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.

Roventi ve ark. (2006), ZnCo alaşımının elektrodpozisyonunda Zn'nun potansiyel altı depozisyonunu engelleyici etkisi üzerinde yaptıkları elektrokimyasal çalışmada Zn yüzdesi arttıkça depozisyon potansiyelinin azaldığını, geri çözünme potansiyelinin arttığını görmüşlerdir. 0.19M  $\text{Co}^{2+}$  içeren banyodaki Zn'nun çok düşük konsantrasyonu ile alaşım depozisyonu oluşumunda hiçbir baskılama gözlemlenmemişlerdir.

Gul, ve ark. (2006),  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  alaşımının yapısal, magnetik ve elektriksel özelliklerini çökme metodu ile sentezlemişlerdir. Çöken parçacıkların boyutunun 16 nm den az, kübik ve spiral yapıda olduğunu, Zn'nun büyük iyonik yarıçapının Co ile karşılaştırıldığında birim hücre parametresinin Zn konsantrasyonu ile doğrudan arttığını görmüşlerdir. Curie sıcaklığının Zn konsantrasyonu ile azaldığını, tüm örnekler için dielektrik sabitinin artan frekans ile azaldığını bulmuşlardır. Dielektrik sabitinin

azalmasını elektronların yer değiştirmesi sonucu oluşan yük polarizasyonuna dayanarak açıklamışlardır.

Hosking ve ark. (2007), ZnMg alaşımı ile kaplanan çeliğin korozyon direnci üzerinde çalışmışlardır. NaCl içeren bir atmosferde, oluşturdukları ZnMg alaşımı ile kaplanan çeliğin yalnız Zn ile kaplanan çelikten daha buyk korozyon direnci gösterdiğini bulmuşlardır.

Tian ve Cheng (2007), NiCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin elektrolitik depolama ile elik boruya kaplanması ve bu kaplamanın yağ, kum ve sulu çimentodaki korozyon ve erozyon direnci üzerinde çalışmışlardır. Elektrolit içindeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacık konsantrasyonu, katodik akım yoğunluğu, elektrot döndürme hızı ve sıcaklık artışı ile kaplamanın korozyon direncinin arttığını bulmuşlardır.

Byk ve ark. (2008), oluşturdukları alaşım üzerinde elektrodopolama halinin etkisi, mikroyapısı ve ZnNi alaşım kaplamalarının korozyon direncini incelemişlerdir. İntermetalik fazda bulunan ve %19 Ni içeren (Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>) ZnNi kaplamasının en yüksek korozyon direncini sergilediğini görmüşlerdir.

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 elik altlıkların korozyon direnci üzerinde araştırmalar yapmıştır. Araştırma sonucu banyodaki Fe içeriğinin artışının ZnFe alaşımının elektrik iletkenliğini artırdığını ve korozyon direncini azalttığını bulmuştur.

Lodhi ve ark. (2007), ZnCo ve ZnCoFe alaşımlarını klorür banyolarından elektrodpozisyon tekniği ile elde etmişlerdir. Elektrolitte Fe<sup>+2</sup> iyonlarının artışının Co içeriğini artırdığını ve Zn birikimini azalttığını bulmuşlardır. Ayrıca Fe<sup>+2</sup> iyonlarının artışı sonucu geçiş akım yoğunluğunun daha düşük bir değere kaydığını ve depozisyondaki Co azalmasının ise daha yüksek bir akım yoğunluğu oluşturduğunu görmüşlerdir.

Ortiz-Aparicio ve ark. (2007), alkaline glycinate çözeltisinde elektrodpozisyon tekniği ile Zn-Co alaşımlarını elde etmişler, bu alaşımları AISI 1018 eliğine kaplamışlardır. Çözeltideki Co konsantrasyonu ve akım yoğunluğu etkisini incelemişler,

Co artışının Zn (002) piki üzerinde etkili olduğunu ve pik şiddetini arttırdığını, akım yoğunluğundaki artışın alaşımların yüzey morfolojisini değiştirdiğini görmüşlerdir.

Karahan (2008), ZnCo alaşımlarını farklı pH değerlerinde elde etmiş, alaşımların karakterizasyonunu ve korozyon özelliklerini araştırmıştır. Araştırma sonucu taneciklerin ortalama boyutunun pH artışıyla büyüdüğünü ve kaplama oluşumunda çözelti pH'ının en uygun değerinin 3 olduğunu bulmuştur. Ayrıca ZnCo alaşım kaplamalarının Zn kaplamalarından daha soy olduğunu ve daha büyük korozyon dirençli olduğunu bulmuştur.

Boshkov ve ark. (2008), elektrodepolanan Zn ve ZnCo alaşımına gömülen nano polimerik parçacıkların korozyon davranışı ve koruyucu yeteneği üzerinde çalışma yapmışlardır. Nanobileşik tabakalarının korozyon direncindeki SPMs (nano boyutlu kararlı polimerik micelle parçacıkları) etkisinin tartışılabilir olduğunu söylemişlerdir.

Tabakovic ve ark. (2008), elektrodepolama yoluyla elde edilen CoFeRh alaşımlarının yüksek korozyon direncini incelemişlerdir. Düşük akım yoğunluğunda ve çözeltinin içindeki düşük  $RhCl_3$  konsantrasyonunda elde edilen CoFeRh alaşımı için en yüksek doyma magnetik akı yoğunluğunun  $B_s=2.4$  T olduğunu ve bu akı yoğunluğunda elektrodepolanan  $Co_{38}Fe_{61}Rh_1$  alaşımının  $E_{cor}=-147$  mV ile nötr ortamda mükemmel korozyon direnci sergilediğini bulmuşlardır.

Karahan ve Ekicibil (2008), elektrodepolanan ZnFeNi alaşımlarının yapısını ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir. ZnFeNi filmlerini Al alttabaka üzerine elektrodepozisyon 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. Titreşimli magnetometre 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.

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.  $Zn_{88}Fe_{10}Ni_2$  alaşımının en büyük korozyon direncine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Söğüt ve ark. (2008),  $Fe_xZn_{1-x}$  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, elektrodepozisyon ve korozyon özelliklerini dönüşümlü voltametri ve sweep voltametri metodu ile karşılaştırmışlardır. AISI 4140 çelik altlığa oluşturulan alaşım kaplamalarının korozyon davranışında banyodaki jelatin içeriğinin etkisini araştırmışlardır. Banyodaki jelatin içeriğinin artışının Zn, ZnFe ve ZnFeNi alaşım depolamalarının korozyon direncini artırdığını ve ZnFeNi depolamalarının içeriğindeki demirin azalmasının da korozyon direncini artırdığını bulmuşlardır.

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

Karahan ve ark. (2009), elektrodepolama yöntemi ile potansiyostatik şartlarda çelik ve alüminyum altlıklar üzerine ZnCo alaşımını üretmiş, bunların yapısal ve korozyon özellikleri üzerine  $CoSO_4$  miktarının etkisini incelemişler, Co miktarının ZnCo alaşımının yapı ve korozyon kararlılığını güçlü bir şekilde etkilediklerini görmüşlerdir. Yüksek Co miktarı içeren Zn alaşımının amorf yapı gösterirken yüksek Zn içeren alaşımın kristal yapıda olduklarını bulmuşlardır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Metal ve Alaşımalar

##### 3.1.1. Zn, Cr, Co Metallerinin Genel Özellikleri

Sembol: Zn

Atom numarası: 30

Atom ağırlığı: 65.409 gr/mol

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 soğutulularak sıvı halde toplanır. Bu yöntemde kayıp çok olduğu için son zamanlarda ZnSO<sub>4</sub> bileşiğinin elektrolizi ile saf olarak eldesi tercih edilmektedir.

Kullanım alanları:

1. Metalleri korozyona karşı korumak amacı ile galvanizlenmesinde,
2. ZnO bileşiği boya, kauçuk, kozmetik, plastik, sabun, printer mürekkebi, ilaç üretiminde,
3. ZnS bileşiği floresans özelliğe sahip olduğu için kol saatlerinde parlak kadranların yapımında ve floresans ışıklarda,
4. Televizyon ekranlarının yapımında,
5. Çinko metali kuru pillerde ve bozuk para yapımında,
6. Otomobil endüstrisinde,
7. Alaşımların eldesinde,
8. İnsan vücudu için önemli bir element olduğu için vitaminlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Sembol: Cr

Atom numarası: 24

Atom ağırlığı: 51.9961 g/mol

Oda koşullarında (25°C 298 K): Gümüşümsü metalik katı

Metal d-blok elementi

Kadmiyum 1761 yılında Johann Gottlob Lehmann'ın Ural dağlarında rastladığı portakal-kırmızı renkli mineral ile oluştu. Bu bileşik krokoid olarak bilinen kurşun kromattır. (PbCrO<sub>4</sub>). 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 (CrO<sub>3</sub>) elde etti. 1778 yılında ise kömür fırınında krom oksidin ısıtılması ile saf krom metalini izole etti. FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cevherinin eritilmiş alkali ile oksidasyonu sonucunda sodyum kromat Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> elde edilir. Bu bileşikteki krom +6 yükseltgenme basamağına sahiptir. Cr<sup>+6</sup> çöktürülür ve daha sonra karbon ile Cr(III) oksit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e indirgenir. Krom(III) oksidin alüminyum veya silikon ile reaksiyonu sonucunda krom metali elde edilir.



Kullanım Alanları:

1. KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> gibi şapları dericilikte ve tekstil sanayide,
2. Kromaj adı verilen kaplamacılıkta,
3. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi az çözünen kromatları boya endüstrisinde pigment olarak,
4. Paslanmaz çelik üretiminde,
5. Korozyonu engellemek amacı ile kaplamacılıkta,
6. Katalizör olarak,
7. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bileşiği yükseltgen ajan olarak ve birçok nicel analizde,
8. Ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır.

Sembol: Co

Atom numarası: 27

Atom ağırlığı: 58,9332 g/mol

Oda koşullarında (25°C 298 K): Metalik gri renkli katı

Metal; d-blok elementidir.

1694-1768 yılları arasında George Brandt tarafından keşfedildi.

Kobaltın doğada bilinen mineralleri Smaltin ( $\text{CoAs}_2$ ), kobaltin ( $\text{CoAsS}$ ), linnatin ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) dir.  $\text{Co}(\text{OH})_3$  ısıtılarak  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oksidine dönüştürülür. Daha sonra bu oksit karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir.



Bir diğer eldesi aşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşir:



Kullanım Alanları:

1. Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı arttırdığı için bir çok üretimde,
2. Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde,
3. Alaşımları türbinli uçak yapımında,
4. Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak,
5. Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta (elektrikle maden kaplama),
6. Yüksek hızlı tekerleklerde,
7. Tuzları, emaye, porselen ve cam boyamak amacı ile,
8. Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak (Anonim 2005) kullanılır.

### 3.1.2. Alaşım Oluşumu

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 ayrılmaktadır: İlk seçenek olarak tek bir cins kristal oluşabilir ( $\alpha$ - 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. Elektrokimyasal Depozisyon

### 3.2.1. Elektrokimyasal Depolamanın Tanımı ve Kullanım Alanları

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 mikrofabrikasyon, kendisine alternatif diğer teknolojiler üzerine bazı avantajlara sahiptir. 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 bir tasarımın dikkatlice dizayn ve üretimini gerektirir. Elektrodepolamanın en önemli aşaması arzu edilen filmin üretilmesini sağlayacak elektrolit kompozisyonunun oluşturulmasıdır. 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, elektro-depolama sistemini dizayn ederken hesaba katılması gereken önemli ayrıntılardır. 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.

Elektrodepolamayı oluşturan banyo kompozisyonunda, pH, akım yoğunluğu, sıcaklık, çalkalama gibi parametreler magnetik özellikleri değiştirebilir.

Bugün elektrokimyasal teknoloji geniş bir şekilde ileri mikroelettronik cihazların yapımında kullanılmaktadır. Bu ileri uygulamalar iki paralel gelişme ile mümkün olmuştur. Bunlar; elektrokimyasal mikrofabrikasyon işlemlerinin temel prensiplerinin (Akım dağılımı, kütle transferi, elektrot kinetikleri, büyütme oranları, asitlik dereceleri, elektro depolamanın yapıldığı altlık özellikleri) teorik olarak anlaşılması ve madde bilimi ve mühendisliğin, deneysel ve teorik aletleri elektrokimyasal yolla üretilen maddelerin özellikleriyle ilişkilendirilmesidir. Elektrokimyasal depozisyon mikrofabrikasyon teknolojisinin ucuzluk avantajı ve yüksek bir kesinlik oranıyla başarılabilmesi sayesinde, elektronik ve mikro sistem endüstrisinde artan bir şekilde rol oynayacağı bilinmektedir.

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 iş

parçalarından metali açık devre çözeltisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır. Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesinde kullanılır. Çevrecidir.



Şekil 3.1. CHI Marka Potansiyostat

### 3.2.2. Elektrokimyasal Depozisyona Atomik Bakış

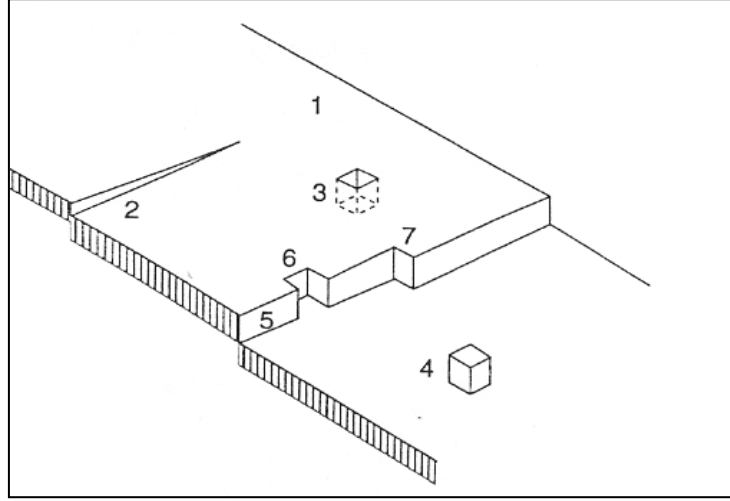
Metallerin elektrodepozisyonuna bakıldığında depozisyon işlemi esnasında çözelti içindeki  $M^{n+}$  metal iyonlarının iyonik metal birim hücre içine transferleri anlaşılmaktadır. Bu durum Denklem 3.1'de en basit şekli ile gösterilmektedir.



Bu reaksiyonda M metalindeki elektron gazının kaynağı olan n elektronlarının transferi söz konusudur. Atomik boyutta elektrodepozisyon 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  $10^8 \text{ cm}^{-2}$  iken bu metaldeki atomların

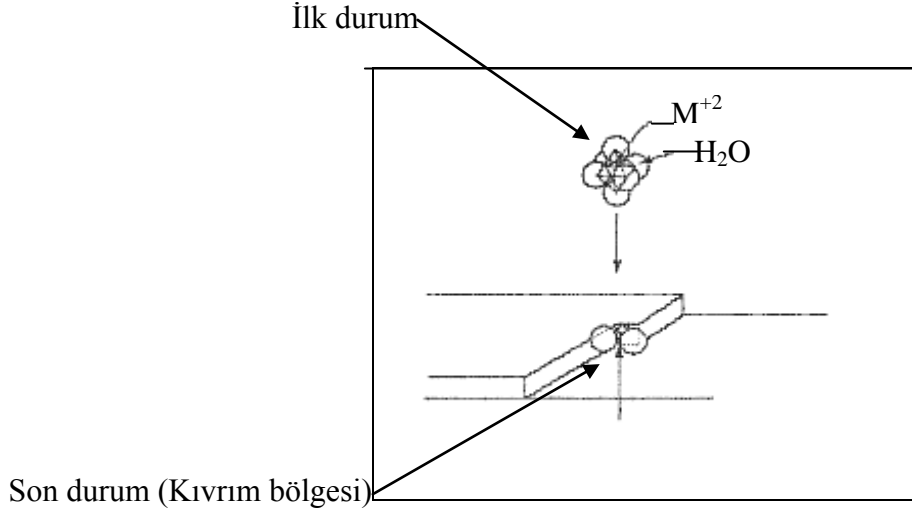
yoğunluğu  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  dir. Gerçek yüzey yapıları pürüzlü yüzeyler olmalarından dolayı ideal yüzeylerden farklıdır. İdeal yüzeyler atomik olarak düzeltilmişlerken gerçek yüzeylerde kusurlar, basamaklar, kıvrımlar, boşluklar ve kümeler yok sayılır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. 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)

Atomik süreçte elektrodpozisyon Denklem (3.8)'deki gibidir. Buradaki sürecin  $\text{Mn}^+$ (çözelti) ile başladığı ve  $\text{Mn}^+$ (kafes) ile tamamlandığı düşünülmektedir. Sulu çözeltideki metal iyonları Denklem 3.8'deki ilk durumdaki yapının su ile birleştirilmiş hale gelmesini  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$  sağlamaktadır. Kristal yapı içindeki kıvrımlara yerleşmekte olan bir M iyonu Şekil (3.3)'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 3.3. Metal depozisyonunun ilk ve son durumu (Schlesinger, M., Paunovic, M.)

### 3.2.3. Elektrokimyasal Biriktirmeyi Etkileyen Parametreler

Elektrokimyasal biriktirme (elektrodepozisyon) tekniğinde oluşan ince filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreleri değiştirerek aranan özelliklere göre manyetik ince film üretmek mümkündür. Elektrodepozisyonu etkileyen parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

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

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

Çözelti pH'ı: Depozisyonu etkileyen faktörlerden biri olan elektrolit pH'ı çözelti içindeki hidrojen iyonlarının bir ölçüsüdür ve;

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \quad (3.9)$$

ifadesi ile verilir. 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: Elektrodepozisyonu 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.

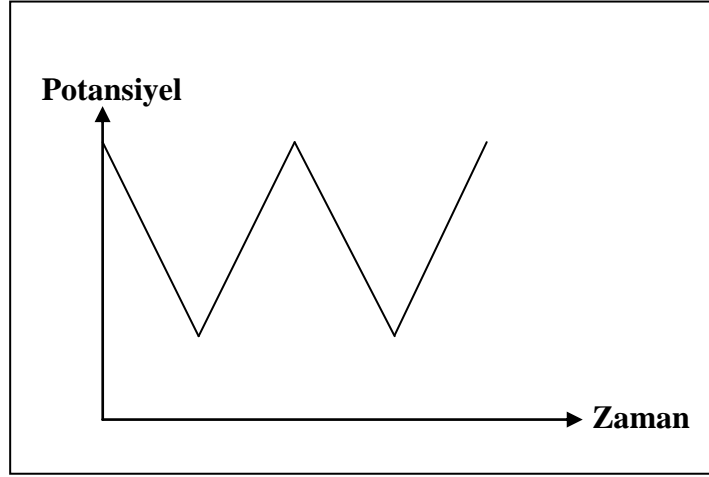
Kimyasal katkı maddeleri: Biriktirme işleminde kullanılan çözelti içine bazen katkı maddeleri katmak gerekmektedir. Burada katkı maddeleri ince film kalitesini arttırmak bazen de oluşmasına yardımcı olmak için kullanılır.

#### **3.2.4. 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. Voltametri çalışmada çalışma elektrotları genellikle polarizasyonu sağlamak için yüzey alanı pek çok uygulamada birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olan mikroelektrotlardır.

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 3.4. Dönüşümlü Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan potansiyelin zamanla değişimi (Skoog, D.A, 1998)

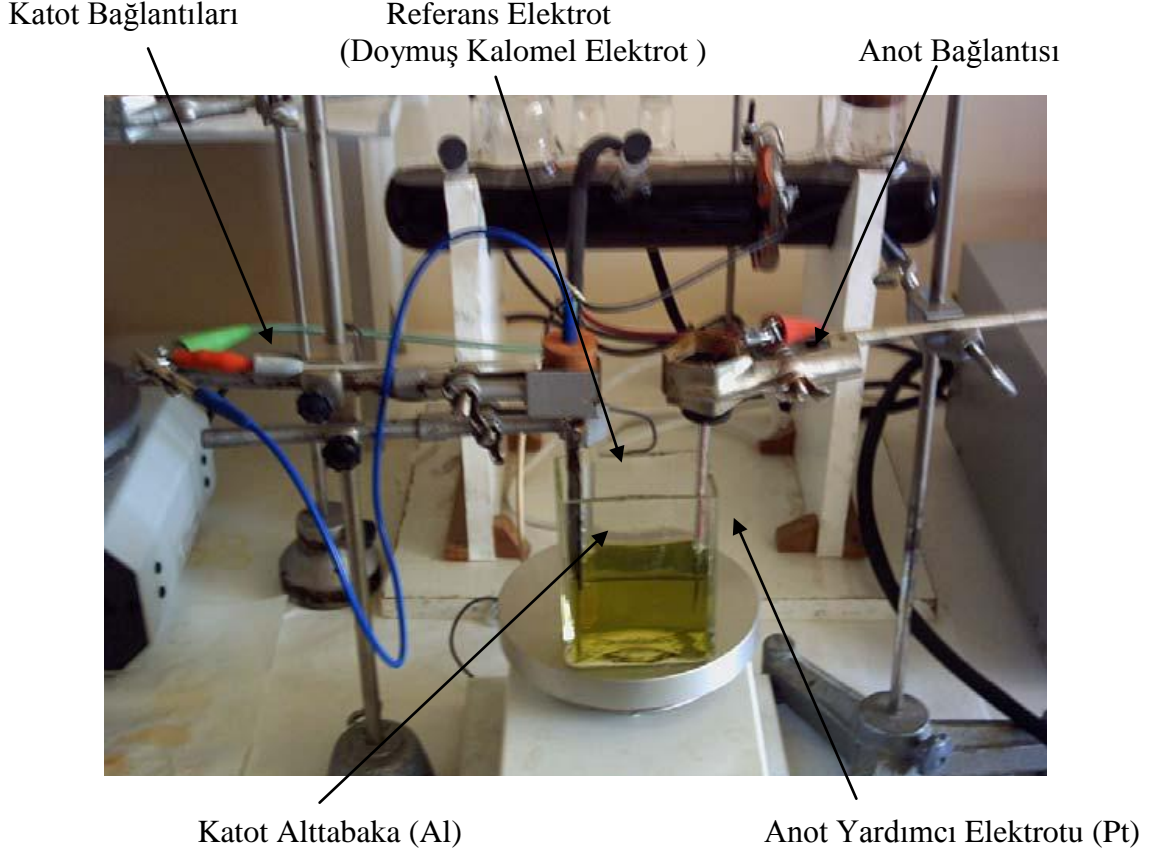
### 3.2.5. Elektrodepozisyon Metodu ile Filmlerin üretilmesi

Filmlerin hazırlanması: Filmlerin biriktirileceği alttabakanın hazırlanması, en uygun biriktirme şartlarının belirlenmesi, filmlerin biriktirme işlemi ve filmlerin alttabakadan sökülmesi işlemlerinin tamamlanmasıyla son bulur.

Kullanılacak olan alttabakanın seçimi ve temizliği çok önemlidir. Alttabaka, depozit edilecek filmin düzgün oluşmasını sağlamak için temiz ve pürüzsüz bir yüzey olmalıdır. Çünkü oluşacak film alttabakanın yapısını kendisine referans alacaktır. Kompak ve pürüzsüz bir kaplama oluşturmak amacıyla alttabakanın yüzeyi mümkün olduğunca düzgünleştirilir. Bunun için alttabakaya mekanik temizleme (zımparalama) yapılır. Zımparalama işleminde sırasıyla 240 ve 400'lük zımpara kâğıtları kullanılmaktadır. Alttabaka bu zımpara kâğıtlarıyla pürüzlülük ortadan kalkana kadar zımparalanır.

Alttabaka temizlendikten sonra üzerine filmin depozit edileceği alan açıkta kalacak şekilde yalıtkan bir malzeme ile boyandıktan sonra çelik alttabaka saf su ve %10'luk  $H_2SO_4$  çözeltisiyle, alüminyum alttabaka ise saf su ve %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanarak temizlenir. Bu işlemin ardından alttabaka yine saf su ile yıkanır, sıcak hava ile kurulanır ve depozisyon işlemi için hazırlanmış olur. Temizlenen alttabaka depozisyon sistemine yerleştirilerek elektrokimyasal işlemler için hazır hale getirilir.

Depozisyon işlemi gerçekleştirildikten sonra filmler alttabakadan özel bir yöntem ile çıkarılır. Alttabakadan çıkarılan filmler kurulama kâğıdı üzerine alınarak muhafaza edilir.



Şekil 3.5. ZnCrCo alaşım filmlerinin alttabakaya biriktirilmesinde kullanılan deneysel sistemin diyagramı

Bu çalışmada filmleri üretmek için Şekil 3.5'deki deneysel sistem kullanıldı. Sistem CHI marka üç elektrotlu potentiostat, bilgisayar, ve elektrokimyasal hücreden (çözelti kabı) oluşmaktadır. Sistem potansiyel kontrollü olarak kullanıldığı zaman, potentiostat çalışma elektrodunun (Ç.E.) potansiyelini referans elektroda (R.E.) göre sabit bir değerde tutulmasını sağlar.

Hazırlanan alttabaka çalışma elektroduna bağlanır ve biriktirme bu elektrot yüzeyinde meydana gelir. Denede yardımcı elektrot (Y.E.) olarak bir platin tel elektrot kullanılmıştır. Platin elektrot çözelti ile reaksiyona girmeyen bir metal olduğundan

özellikle tercih edilmiştir. Y.E'nin amacı Ç.E'nin gerektirdiği akımı sağlamaktır. Y.E'nin konumu ve biçimi Ç.E'nin yüzeyi üzerindeki akım dağılımını belirlediği için önemlidir. Sistemde kullanılan Ç.E.'nin yüzey alanı Y.E.'nin yüzey alanından daha küçüktür.

Homojen bir akım ve potansiyel dağılımı isteniyorsa Y.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  $IxR_s$  kadar bir potansiyel düşmesine sebep olur. Meydana gelen potansiyel düşmesi Y.E. ve Ç.E. arasındaki potansiyel farkından çok daha küçüktür.

CHI marka elektrokimyasal analiz edici cihaz kendi özel yazılımı sayesinde elektrolit ortamındaki değişen verileri anot ve katot yardımı ile bilgisayara aktarmakta, seçilen analiz yöntemine göre eş zamanlı olarak grafiklerini ekrana çizebilmektedir.

### **3.3. Korozyon**

#### **3.3.1. Korozyon Oluşum Mekanizması**

Korozyon, malzeme yüzeyinden başlayan, kimyasal ve elektrokimyasal tepkime sonucunda derinlere doğru ilerleyen, malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olarak tanımlanabilir. 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.

Oluşumunu sağlayan tepkimeye göre iki tür korozyon mekanizması vardır.

1. Kimyasal korozyon mekanizması: Kimyasal korozyon, metalik malzemelerin gazlarla reaksiyonu olarak tanımlanır. Korozyon ürünü olarak ortaya çıkan ve metal yüzeyini örten oksit tabakası iyonik ve elektriksel iletkenliğe sahip elektrolittir.

2. Elektrokimyasal korozyon mekanizması: Elektrokimyasal tepkime, elektrik yükü ayrımını akla getirir. Elektrolitle anot ve katot adı verilen iki elektrot sistemi



oluşur. Elektrolit iyonik iletkenliğe sahiptir. Elektrokimyasal olarak daha soy olan metal katottur. Elektrik ayrımı ile oluşan anyon ve katyonların reaksiyonu elektrokimyasal korozyonu gerçekleştirir. Kimyasal korozyonun da elektrokimyasal mekanizma ile oluştuğu bilinmektedir.

### 3.3.2. Korozyon Çeşitleri

Korozyonu, farklı şekillerde sınıflandırmak mümkündür ancak mühendislik açısından önemli olan, görünüşe göre yapılan sınıflandırmadır.

1. Homojen dağılımlı korozyon: Diğer korozyon türlerine göre metal kaybı fazladır. En yaygın ancak laboratuvar koşullarında saptanabildiği yani önceden kestirilebildiği için en az tehlikeli korozyon türüdür. Bu korozyonda metal ve alaşımların yüzeyleri her yönde aynı şekilde etkilenir ve yaklaşık aynı kalınlıkta aşınmaya uğrarlar. Aşınmadaki eşit dağılımın asıl nedeni anodik ve katodik alanların sürekli yer değiştirmesidir. Çoğu kez dış görünüm bozukluklarına yol açar, fakat ulaşılamayan iç boşluklar da tehlikeli olabilir.

2. Çukurcuk korozyonu: Korozyonun, genellikle çok dar bölgelerde yoğunlaşmasıyla meydana gelir. Çukurcuklar ya da ince kanallar oluşarak parça delinir. Metal yüzeyinde oluşan oyuk morfolojisi, metal ve alaşımların cinsine göre değişir. Çukurcukların çapı, derinliği ve sıklığı malzemeye ve korozif ortama bağlıdır.

Toplam malzeme kaybının az ama korozyon hızının yüksek olduğu tehlikeli bir korozyon türüdür. Birçok metal ve alaşımlarında görülür, ancak teknolojik açıdan paslanmaz çelikler ve alüminyumda önceliklidir. Çukurcuk korozyonu, Cl ve Br iyonları içeren NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NaBr gibi nötr ortamlarda ve bu çözeltileri içeren havalandırılmış ortamlarda görülür.

3. Seçici korozyon: Plastik şekillendirme işleminde, gerilmenin fazla olduğu bölgelerde çok karşılaşılr. Sadece lamel grafitli dökme demirlerde görülür, küresel grafitli dökme demirlerde rastlanmaz.

4. Aralık korozyonu: Dar aralıklarda ve sızdırmazlık yüzeylerinde oluşur. Farklı havalandırma koşullarına bağlı olarak etkinliği değişebilir. Perçinli ve civatalı bağlantılar yerine kaynaklı ve lehimli bağlantılar yeğlenmelidir.

5. Tane sınırı korozyonu: Amorf yapıya sahip tane sınırlarında korozyon sık görülür. Tane sınırlarının potansiyel farkı tane içine oranla büyük olduğundan daha soy

olan tane içi korunur ve tane sınırı korozyona uğrar. Tane sınırında alaşım elementlerinden birinin azalması ve diğerinin artmasıyla meydana gelir. Bu korozyonun en belirgin özelliği ağırlık kaybının az olmasına rağmen hızlı ilerlemesidir. Taneler arası bağ bozulduğunda mekanik dayanım yok olur. Östenitik paslanmaz çeliklerde sık görülen korozyon çeşididir.

6. Tane içi korozyon: Tane sınırının katot, tane içinin anot görevini üstlendiği bu korozyon türü daha çok yük altında çalışan ya da sürekli titreşim zorlamasına maruz kalan parçalarda görülür. Oluşan çatlaklar genellikle gerilmeye yöneliktir. Uygulamada, östenitik paslanmaz çeliklerde görülür.

7. Galvanik korozyon: Birbirleriyle temas halinde olan metal ve alaşımlarının aynı ortamda bulunması sonucunda ortaya çıkar. Bu korozyon türüne neden olacak galvanik eşlemeler, çoğunlukla istem dışı bir tasarım ve üretim gereksinimiyle olur. Aynı ortamda bulunacak metal ve alaşımların, galvanik seriye göre seçilmeleri ve parçalar arasında iyi bir yalıtım yapılması gerekir.

8. Kaplama altı korozyonu: Alüminyum ve alaşımlarında görülen taneler arası korozyonun özel bir şeklidir. Özellikle, endüstriyel ve deniz atmosferinde rastlanır. Hasar, haddelenmiş parçalarda, hadde yönündeki tane sınırlarında oluşur.

9. Mekanik zorlamalı korozyon:

a) Gerilmeli korozyon: Yüksek basınçlı buhar kazanları, içten yanmalı motorların gömlekleri, pompa milleri gibi saldırgan ortamlarla temas halinde bulunan metal yapıların mekanik gerilmeler altında bulunmalarından oluşan korozyon türüdür.

b) Hidrojen bozunması: Kübik hacim merkezli yüksek dayanımlı malzemelerde görülür. Korozyon açısından önemli olan hidrojen, katodik tepkimeyle üretilir. Tepkime sonucunda açığa çıkan hidrojen atomu, malzeme içine yayılır ve sonra hidrojen molekülü oluşturarak iç gerilmelere, dolayısıyla çatlama neden olur.

c) Yorulmalı korozyon: Dinamik yük altında kalan malzemelerde görülen tane içi korozyondur.

d) Erozyonlu korozyon: Metal malzeme ile ortam içi akışkanın bağlı hızının yüksek olduğu, gaz ve sıvıların pompalanmasında kullanılan boru hatlarında ve gemi pervanelerinde, özellikle de T bağlantılar ve dirseklerde görülür.

e) Kavitasyon: Gemi pervaneleri gibi hem malzemenin hem de ortamın hareketli olduğu durumlarda görülür. Hızlı akan sıvının metal yüzeye çarpmasıyla oluşan hava kabarcıklarının yüzeyden tabaka kaldırmasıyla oluşur.

10. Biyolojik korozyon: Biyolojik ortamlarda meydana gelir. Topraktaki mikroorganizmalar neden olur.

11. Fretaj korozyonu: İki metalin birbiriyle sürtünmesi sonucu oluşan korozyondur.

### **3.3.3. Korozyondan Korunma Yöntemleri**

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 bir çok makina parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir.

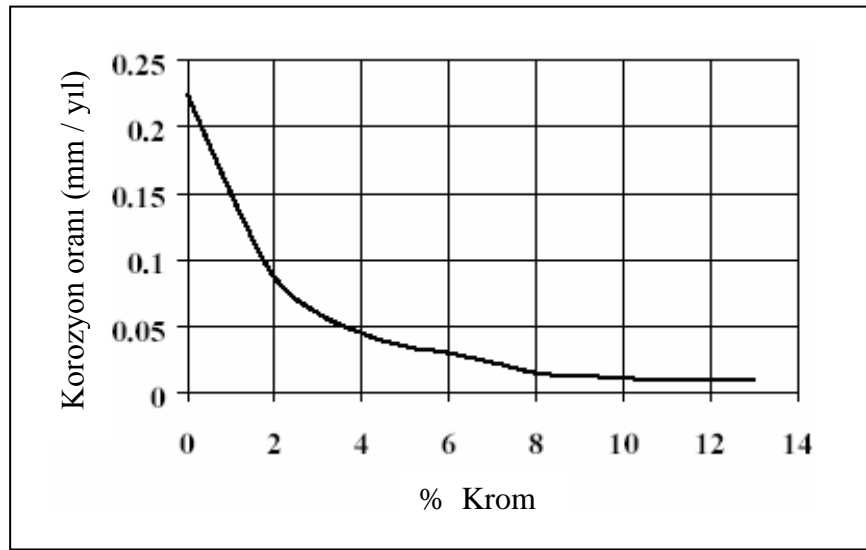
Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Bu zorluk korozyon sebebiyle meydana gelen malzeme ve işçilik kaybı yanında, gözle görülmeyen bazı ikincil kayıpların belirlenmesinden kaynaklanır. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların 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:

- a) Uygun malzeme seçimi,
- b) Malzemeyi uygun bir kaplamayla korumak,
- c) Doğru tasarım,
- d) Katodik koruma,
- e) Anodik koruma,
- f) Ortamın saldırganlığının azaltılması,
- g) Korozyona dayanıklı malzeme seçimi.

### 3.3.4. 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 3.6. 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 çatlama
5. Aralık korozyonu
6. Galvanik korozyon

Üretim denemelerinden ve diğer uygulamalardan görülmüştür ki; paslanmaz çelikler kimyasal çözeltiler ve benzer atmosferlerde karbon çeliklerinden ve diğer metallere 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 koroziyon belirtinin olmadığı görülmüştür (Metals Handbook 1980).

### **3.3.5. Korozyon Reaksiyonları**

Korozyon sırasında anodik (elektron veren, yükseltgenme ) reaksiyonlar ile katodik (elektron alan, indirgenme) reaksiyonları birlikte oluşur. Demir metalinin bulunduğu ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Korozyon Reaksiyonları

Anodik Reaksiyon	$Fe^0$	$\longrightarrow$	$Fe^{+2} + 2e^-$ (İyonlaşma)
Katodik Reaksiyon	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^-$	$\longrightarrow$	$2(OH)^-$
	$2H^+ + 2e^-$	$\longrightarrow$	$H_2$ (Asitli ortamlarda)
Toplam Reaksiyon	$Fe^0 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O$	$\longrightarrow$	$Fe(OH)_2$ (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).

### 3.3.6. Korozyona Etki Eden Parametreler

1. 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.

2. Sıcaklığın etkisi: Ortam sıcaklığının artması iyon hareketini artırarak korozyon hızını artırır. 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.

3. Malzeme seçiminin etkisi: Korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı bir etkidir. 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.

4. 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 yapılardaki 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.

5. 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.

6. Sistemin bulunduğu ortamın oksijen konsantrasyonu: Aynı tip toprak içerisinde çözülmüş 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.

7. 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 1980).

### **3.3.7. 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;

1. Korozyon 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:

$$i_{\text{cor}} = \frac{\Delta m n F}{M S \Delta t} \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte kütle kaybı  $\Delta m$ , korozyona uğrayan metalin çözücüye geçme değeri  $n$ , Faraday sabiti  $F$  (96500 C), zaman aralığı  $\Delta t$ , 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.

2. 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.



3. 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 bir çok 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 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.

4. 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. Bir çok 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.

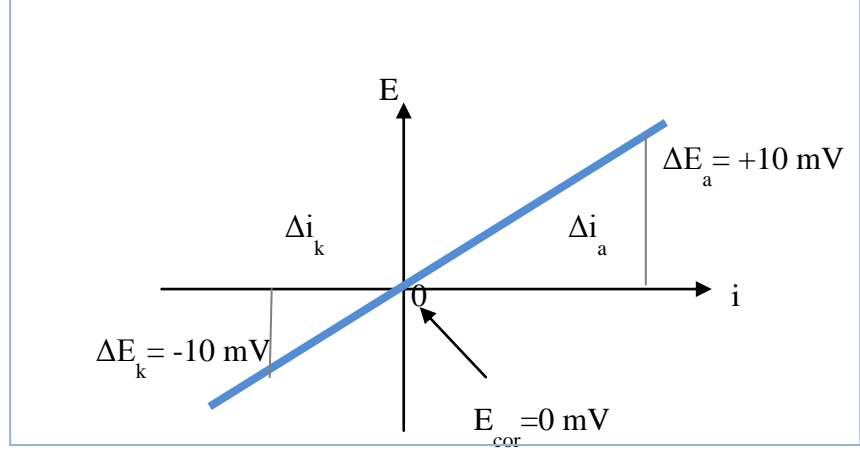
Bu yöntem özellikle, direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisi elde edilemiyorsa korozyon hızının çabuk belirlenmesinde kullanılır.

5. 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  $\Delta E$  ( $\pm 10\text{mV}$ ) potansiyel farkı ile devreden geçen  $\Delta I$  akımı arasında aşağıdaki bağıntının geçerli olabileceğini göstermişlerdir.

$$i_{cor} = \frac{\beta a \beta c (\beta a + \beta c) \Delta I}{2.303 \Delta E} = \frac{\beta a \beta c (\beta a + \beta c) 1}{2.303 R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3.12)$$

Buradaki  $i_{cor}$  korozyon akımını,  $\beta a$  anodik,  $\beta b$  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 3.7. Polarizasyon direncini belirlemek amacıyla çizilen bir akım potansiyel eğrisi

6. 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, elektroorganik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. AC yöntemiyle korozyon hızının bulunmasının esası Stern-Geary eşitliğindeki polarizasyon direncinin belirlenmesidir.

Yöntemin esası, metal/çözelti arayüzeyinde 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).

$$Z = R_s + R_p / (1 + j\omega C R_p) \quad (3.13)$$

### 3.3.8. Sulu Ortamlardaki Korozyon Hızını Etkileyen Faktörler

Sulu ortamlardaki korozyon hızını etkileyen faktörler;

- a) Sıcaklık
- b) Basınç
- c) Yapıtın Geometrik Şekli
- d) Mekanik Faktörler
- e) Biyolojik Faktörler olarak sıralanabilir.

a) Sıcaklık: Sıcaklığın artması ya da azalması özellikle atmosferik bakımdan çok önemlidir. Sıcaklık düştüğü zaman atmosferdeki nem metalik yapıtlar üzerinde yoğunlaşır. Yoğunlaşırken atmosferdeki kirlilikler de nemde çözünür. Atmosferde SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> ve NO<sub>2</sub> gibi gazların bulunması halinde çökelen sıvı, su filmi içinde asit oluşur. Oluşan asit, nemin koroziyon hızını 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:

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (3.14)$$

Burada k hız sabiti, E<sub>a</sub> 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).

b) Basınç: Basınç etkisi hem mekanik hem de elektrokimyasaldır. Metallerin bulunduğu ortama göre, korozyonu azalttığı gibi artırması da söz konusudur. Örneğin,

sağladığı yeterli oksijenle pasifleşen bir yüzeyde, mekanik olarak açılan bir çukurda korozyon hızlı olabilir.

c) 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.

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

e) 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 depolarizasyondur. 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 çözeltiye geçmiş demir iyonları ile demir sülfiti oluşturarak korozyona neden olur:



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

### 3.4. Elektron Mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü elde etmek, oldukça yüksek gerilim altında ivmelendirilmiş elektronların numune üzerine gönderilmesiyle gerçekleştirilir. Görüntü, gönderilen bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında, elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen olayların uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilir.

Taramalı Elektron Mikroskobu; numune hücresi, optik kolon ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan detektörler ve bunların sinyal çoğaltıcıları bulunmaktadır.

Numune üzerine gönderilen yüksek enerjili demet elektronların 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 derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Ayrıca numune atomları ile elektron demeti arasındaki elastik olmayan girişimler sonucunda numunede karakteristik x-ışınları ve sürekli ışınlar da meydana gelmektedir. Karakteristik ışınlar, dalga boyu veya enerji ayırmalı x-ışını analitik sistemlerinde değerlendirildiğinde, numunenin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. 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

saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır ve objektif merceğin altında yer alan üç adet özel silikon detektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Bu oluşan görüntüye geri saçılmış elektron görüntüsü denir.

Geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlara göre numune yüzeyinin daha derin bölgesinden geldiği için görüntünün ayırım gücü düşük olmaktadır. Bu nedenle geri saçılmış elektron görüntüleri en fazla 2000 kat civarında büyötmeye kadar olan incelemelerde kullanılmaktadır (Anonim, 2006).



Şekil 3.8. SEM Cihazı (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi)

Bir numunenin SEM’de görüntüsünün alınması için bir takım hazırlama aşamasından geçmesi gerekmektedir. İlk olarak büyüklüğü uygun olmayan numuneler uygun büyüklüğe getirilir ve özel cımbızlar yardımıyla örnek tutucu disklere yapıştırılır.

Vakumlu püskürtme (Sputtering) cihazı ile iletken olmayan numuneler iletkenlik özelliği kazandırılmak için veya iletken numuneler daha yüksek kaliteli görüntülerin elde edilmesi için Au gibi iletken bir tabaka ile kaplanır. Numune bu aşamada vakum altına alınır. SEM’de sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan veya olmayan numune

incelenebilir. Her çeşit metaller, fiberler, plastikler, polimerler ve parçacıklar (kum, çakıl, polen vb) incelenebilir (Anonim, 2006).

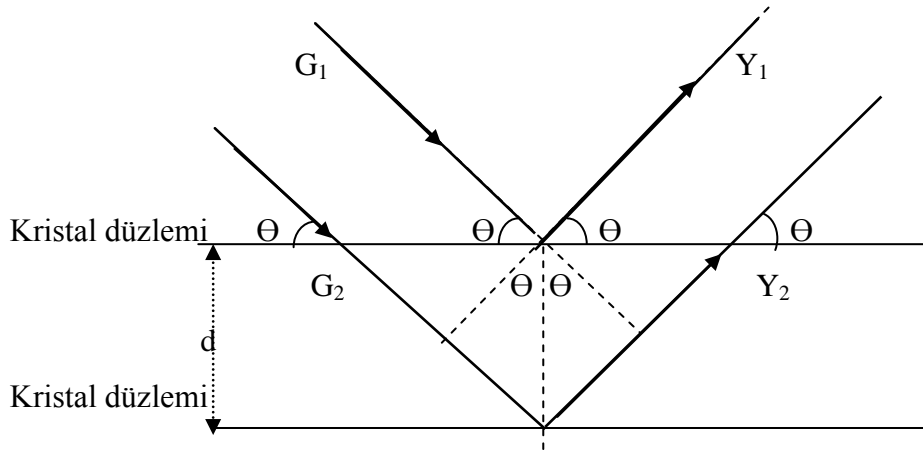
### 3.5. Kristalografik Yapı İncelemesi

Doğada bulunan birçok madde düzenli ve periyodik bir yapıya sahiptir. Bu maddeler içindeki atomlar arası uzaklığın yaklaşık 1-2 Å olduğu bilinmektedir. Bu derece yakın ve sıralı atomlardan oluşan maddelerin kristal yapılarını belirlemek için kullandığımız tekniğe X-Işını Kırınımı ve bu ölçümleri alan cihaza da X-Işını Difraktometresi (XRD) denir.

Madde üzerine x-ışını demeti gönderildiğinde maddenin atomlarından bu x ışını demeti bütün yönlerde saçılacaktır. Saçılma sırasında bazı x-ışınları birbirini yok ederken (yıkıcı girişim) bazıları da birbirini kuvvetlendiren yapıcı girişim oluştururlar. Yapıcı girişim yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelmektedir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.16)$$

Denklem 3.16'da d düzlemler arası mesafe,  $\theta$  düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı,  $\lambda$  ise gelen x-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir.  $n=0$  değerini alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez.  $n$ 'nin en küçük değeri 1 olmalıdır.



Şekil 3.9. Kristal düzlemlerinden yansıyan x-ışınları

Şekil 3.9’da görüldüğü gibi kristal yapı üzerine  $G_1$  ve  $G_2$  ışınları düzlemle  $\theta$  açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak  $Y_1$  ve  $Y_2$  ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı  $2\theta$ ’dır. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde  $\theta$  yerine  $2\theta$  ölçülür (Cullity, 1966).

XRD tekniği kullanılarak alaşımların yapıları da aydınlatılabilmektedir. Alaşım oluşumunda, malzeme içindeki atomların bireyselliğini bozup alaşımlandırılmaları isteniyorsa birbirinin yerini her oranda alabilen atomlara sahip olan maddeler seçilmelidir.

Bir x-ışını kırınım deseni atomların dizilmiş olduğu düzlemleri göstermektedir. İşte bu düzlemler yardımıyla alaşımımızın hangi yapıda kristalleştiğini bulmak mümkün olmaktadır. Filmler için elde edilen x-ışını kırınım desenleri kullanılarak filmlerin atomları arası uzaklıkları, kristal yapıları ve örgü parametreleri gibi bazı özellikleri bulunabilir.



Şekil 3.10. XRD cihazı



### 3.6. EDX Analizi

EDX (Energy Ayrımlı X-Işını Spektroskopisi) analizinde iletken örnek üzerine elektron demeti gönderilir. Elektron demetinin enerjisi 10-20 keV civarındadır. Bunun sebebi iletken maddedeki atomlardan yayımlanan x-ışınlarıdır. X-ışınları madde ile 2 mikron kalınlık civarında etkileşirler. Filmdeki her bir elementin madde içerisindeki resmi elektron demetinin taşınmasıyla SEM'e benzer bir davranış elde edilir.

Elektron demeti bir katı içerisine gönderildiğinde bu katı içindeki elektronlar ile saçılmalara uğrayabilirler. Eğer katı içerisine verilen elektronlar, elektronların orbitallere bağlanma enerjilerinden daha büyükse atom içerisinden bir elektronu söker.

Sonuç olarak, boşalan elektron yörüngesine bir üst yörüngeden başka bir elektronun geçmesiyle bir x-ışını yayınlanır. Her bir elementin elektronik yapısı birbirinden farklı olacağından oluşan x-ışını fotonu her elementten emilecek olan x-ışınlarına bağlıdır. İşte EDX analizinde bu soğrulan x-ışınlarına göre elementler tayin edilir.



Şekil 3.11. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi SEM Cihazı

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde Philips XL-30SFEG marka SEM cihazına EDX dedektörü takılarak, oluşturulan alaşımların elementel içeriği nicel ve nitel olarak bulunmuş ve haritalandırma ile resim üzerinde elementlerin dağılımı izlenmiştir.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

##### 4.1. ZnCrCo Alaşım Filmlerinin Üretilmesi

Zn, ZnCo, ZnCr, CrCo ve ZnCrCo alaşım filmlerinin depozisyonu için hazırlanan çözeltilerin bileşimleri ve depozisyon şartları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak uygun pH değerinin tespiti için filmler farklı pH değerlerine göre büyütülmüştür. Çünkü pH değeri filmin yapısını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu amaçla filmler 3.0, 3.5, 4.0 ve 5.0 pH değerlerinde üretildiler. pH değeri sabitlendikten sonra Zn, ZnCo, ZnCr, CrCo ve CoSO<sub>4</sub> miktarı değiştirilerek ZnCrCo metal alaşımları oluşacak şekilde depozit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Zn, ZnCo, ZnCr, CrCo ve ZnCrCo filmlerinin depozisyonunda ve çözeltilerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan çözelti içerikleri

Çözelti	CrCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> HCH <sub>2</sub> COOH	NH <sub>4</sub> Cl	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CoSo <sub>4</sub>	pH
ZnCrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	0.562 gr	3.5
ZnCrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	0.562 gr	5.0
ZnCrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	0.562 gr	4.0
ZnCrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	0.562 gr	3.0
ZnCrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	1.124 gr	3.5
ZnCrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	2.248 gr	3.5
ZnCrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	3.372 gr	3.5
ZnCr	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	0.000 gr	3.5
CrCo	6.36 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	0.0 gr	3.372 gr	3.5
ZnCo	0.00 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	3.372 gr	3.5
Zn	0.00 gr	8.08 gr	3.816 gr	1.26 gr	2.7 gr	0.000 gr	3.5

Filmlerin oluşturulmasında aşağıdaki sıra takip edilmiştir:

a) Al Altlıklar 1.5x1.5 cm<sup>2</sup> boyutlarında kesilip bir tarafları yalıtkan bir madde ile boyanarak hazırlandı.

b) Film üzerinde oluşabilecek herhangi bir yağ veya oksit tabakası film üzerinde bir depolamaya izin vermeyecek veya hatalı sonuçlara neden olacaktır. Bu nedenle altlıklar temizleme işlemlerine tabi tutuldular. 1 dakika NaOH içinde beklettikten sonra 30 s saf suya daldırılarak altlıklar temizlendi.

c) Beherlerin Hazırlanması: Beherler normal yıkanıp saf su ile çalkaladıktan sonra ters çevrildi.

d) Banyoların Hazırlanması: Beherlere 40 ml saf su konularak içine Çizelge 4.1'deki malzemelerden belirtilen miktarlarda eklendi. Çalışma elektrodu olarak alüminyum alttabaka kullanılmıştır. Bunun nedeni ise oluşan filmlerin alüminyum alttabaka üzerinden kolayca kaldırılmasıdır. Referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır.

Bu çalışmada korozyon özellikleri incelenecek olan kaplamalar AISI 4140 çeliği üzerine, yapısal analiz için üretilen filmler ise alüminyum altlık üzerine büyütülmüş ve iki set film hazırlanmıştır. İstenilen özelliklere uygun olan filmler üretildikten sonra bu filmlerin katottan sökülmesi gerekmektedir. Bu çalışmada çözüldüden çıkarılan katot ile üretilen ZnCrCo, ZnCo, ZnCr, CrCo ve Zn filmleri saf su ile yıkandıktan sonra özel bir yöntem ile alt tabakadan ayrıldılar.

#### **4.2. Filmlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu**

Zn, CrCo, ZnCr, ZnCo ve ZnCrCo filmlerinin Alüminyum alttabaka üzerine depolanmaya başladığı potansiyel değerleri dönüşümlü Voltametri (D.V.) yöntemi ile belirlenmiştir.

Çalışmada ilk olarak değişen  $\text{CoSO}_4$  miktarlarında,  $\text{pH}=3.5$  sabit değerinde ve  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip alüminyum alttabaka üzerine oluşturulan ZnCrCo alayım filmlerinin depozisyonuna ait D.V. eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.1).

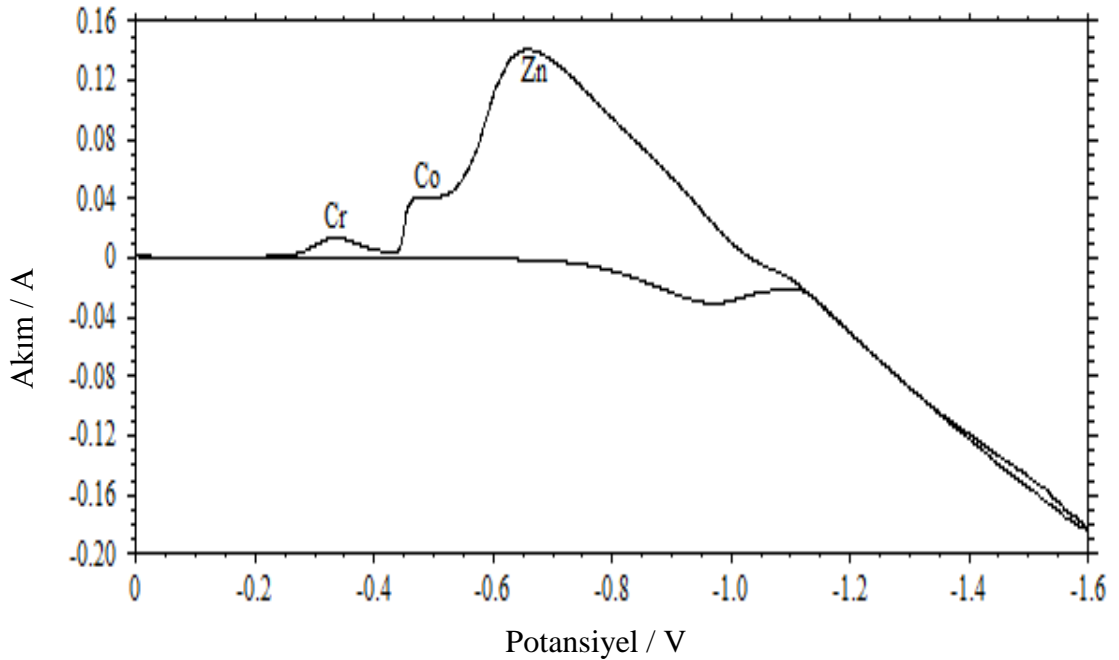
Şekil 4.1'deki grafikte görüldüğü gibi potansiyel taramasında  $-0.70 \text{ Volt}$ 'a kadar çözelti içinden geçen akım sifıra çok yakındır. Akımın oluşmaması bu potansiyele kadar çözeltideki Zn, Cr ve Co iyonlarının çözelti-elektrot ara yüzeyinden elektrot yüzeyine gelmesine yetecek seviyede olmadığını gösterir.

Grafikten de anlaşıldığı gibi katodik potansiyel  $-0.70 \text{ Volt}$  üzerine çıktığında çözelti içindeki elektrotlar arasında giderek artan bir akım gözlenmektedir. Bu da depozisyonun başladığı anlamına gelir. Potansiyel  $-1.13 \text{ Volt}$  değerinde iken bir pik oluşmuş ve potansiyel  $-1.60 \text{ Volt}$  olana kadar akım sürekli artmıştır. Pikin oluştuğu potansiyelden sonra yoğun depolama başlamıştır.

Potansiyel  $-0.95 \text{ V}$  ile  $-1.15 \text{ V}$  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

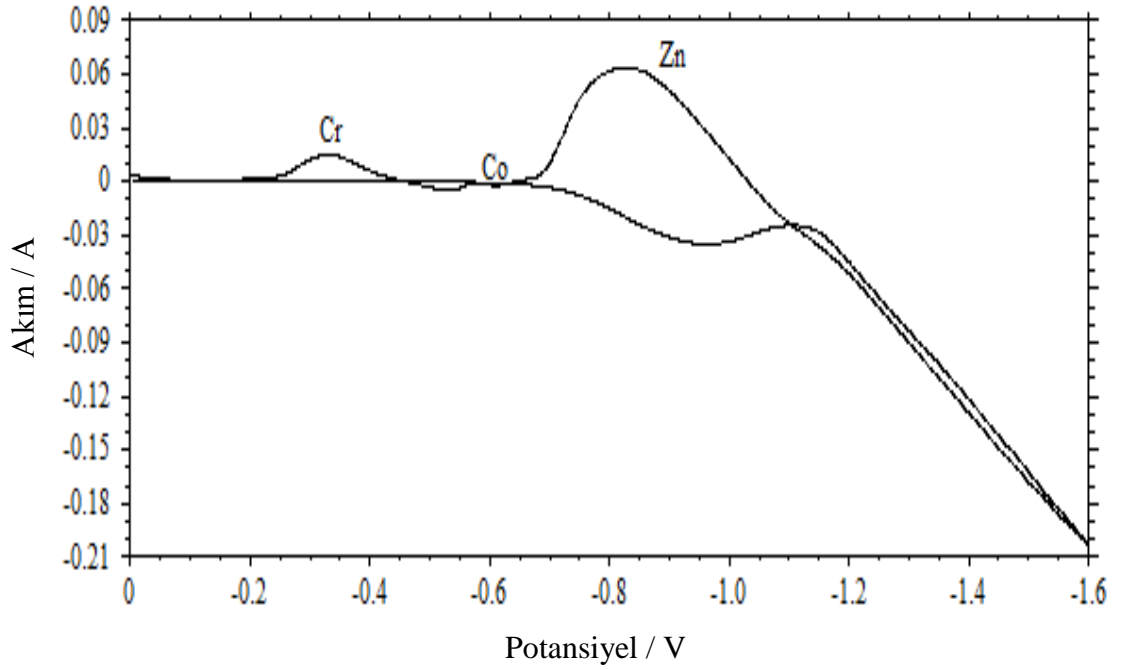
gerçekleştiğini söyleyebiliriz. D.V. eğrilerine bakıldığında 0,00 V değerinden -1.60 V değerine gidiş ile bu değerden 0,00 V değerine geri dönüşte aynı yolu izlemediği görülmüştür. Bunun sebebi potansiyel artarken depozisyonun, azalırken ise çözülmenin gerçekleşmesidir.

Potansiyel taramasına devam ederken -0.70 V civarında bir pik gözlenmiştir. Bu pik tahmin edildiği gibi Zn'nin geri çözünme pikidir. -0.48 V civarında görülen pik Co'nun, -0.33 V civarında görülen pik ise Cr'nin geri çözünme pikidir. Burada Co'nun tek aşamada geri çözündüğü görülmektedir ancak bazı çalışmalarda Co elementi için iki geri çözünme pikinin olduğu görülmüştür (Şafak, 2005).



Şekil 4.1. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$  gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi

Şekil 4.2'de verilen ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr) çözeltisine ait D.V. eğrisine göre depolama potansiyeli yine -0.70 V değerini aldığı anda başlamış ve potansiyel -0.95 V ile -1.15 V değerleri arasında iken akım azalmış, potansiyel altı depolama gerçekleşmiştir. Potansiyel -0.85 V değerinde iken Zn'nin, -0.60 V iken Co'nun ve -0.32 V iken Cr'nin geri çözünme pikleri oluşmuştur.

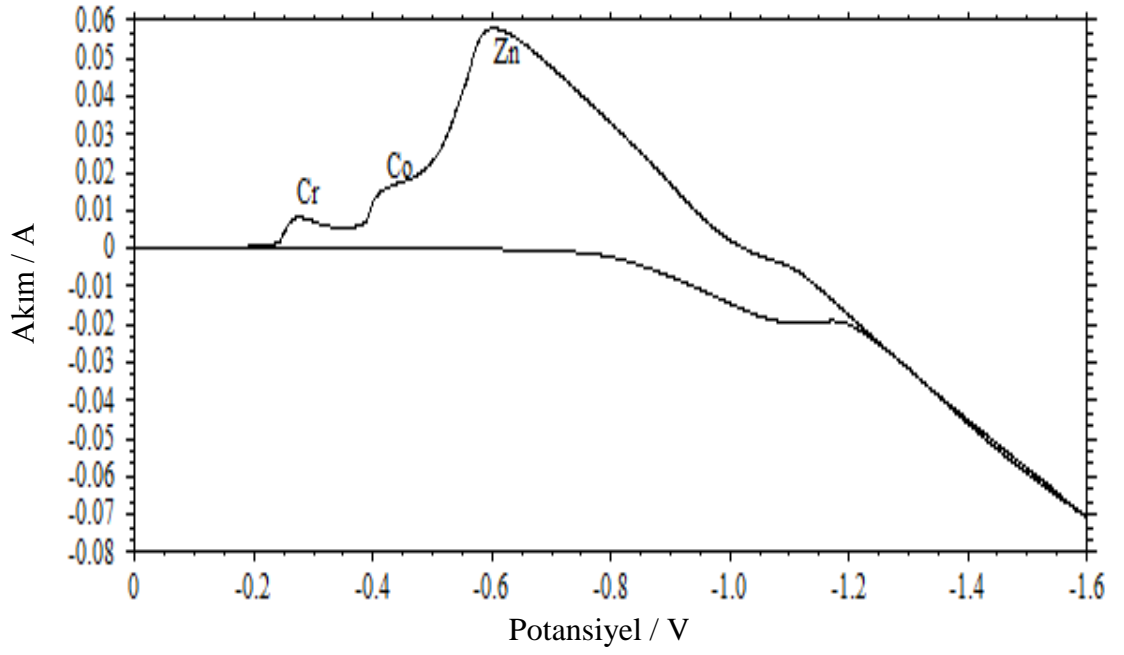


Şekil 4.2. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi

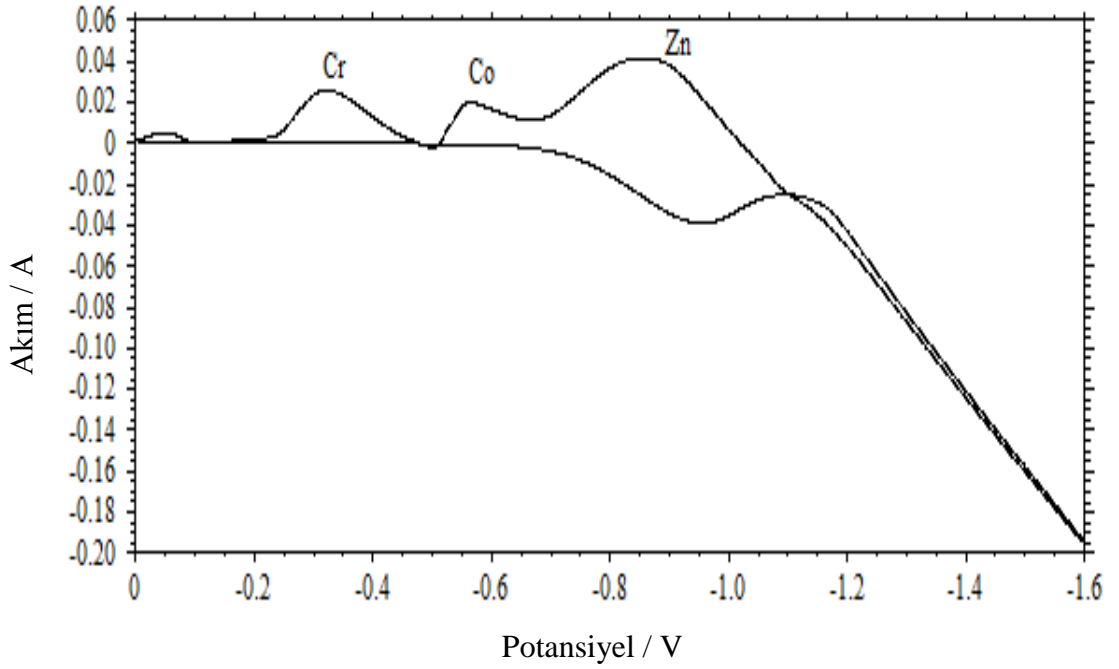
Şekil 4.3'te verilen ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$  gr) çözeltisine ait D.V. eğrisine göre depozisyon yine  $-0.75$  V değerinden sonra başlamış, potansiyel altı depolama  $-1.10$  V ile  $-1.20$  V değerleri arasında gerçekleşmiştir. Zn'nin geri çözünme potansiyeli  $-0.60$  V, Co'nun  $-0.45$  V ve Cr'nin  $-0.27$  V değerlerine kaymıştır. Ayrıca potansiyel  $-2.00$  V'a kadar arttırıldığında diğer çözeltilere göre çok daha küçük bir akım elde edilmiştir.

Şekil 4.4'de verilen pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi incelendiğinde depozisyon potansiyelinin değişmediği ve potansiyel altı depolamanın gerçekleştiği potansiyel değerlerinin  $-1.00$  V ile  $-1.00$  V olduğu görülmüştür. Potansiyel değerleri  $-0.85$  V iken Zn'nin,  $-0.55$  V iken Co'nun,  $-0.35$  V iken Cr'nin geri çözünme pikleri oluşmuştur. Bu grafikte görülen dördüncü pik için Co'nun ikinci çözünme piki olabileceği söylenebilir.

Çözeltideki  $\text{CoSO}_4$  miktarının değişimi depozisyonun başlama potansiyelini etkilememiş fakat çözeltideki metallerin çözünme potansiyellerini değiştirmiştir.



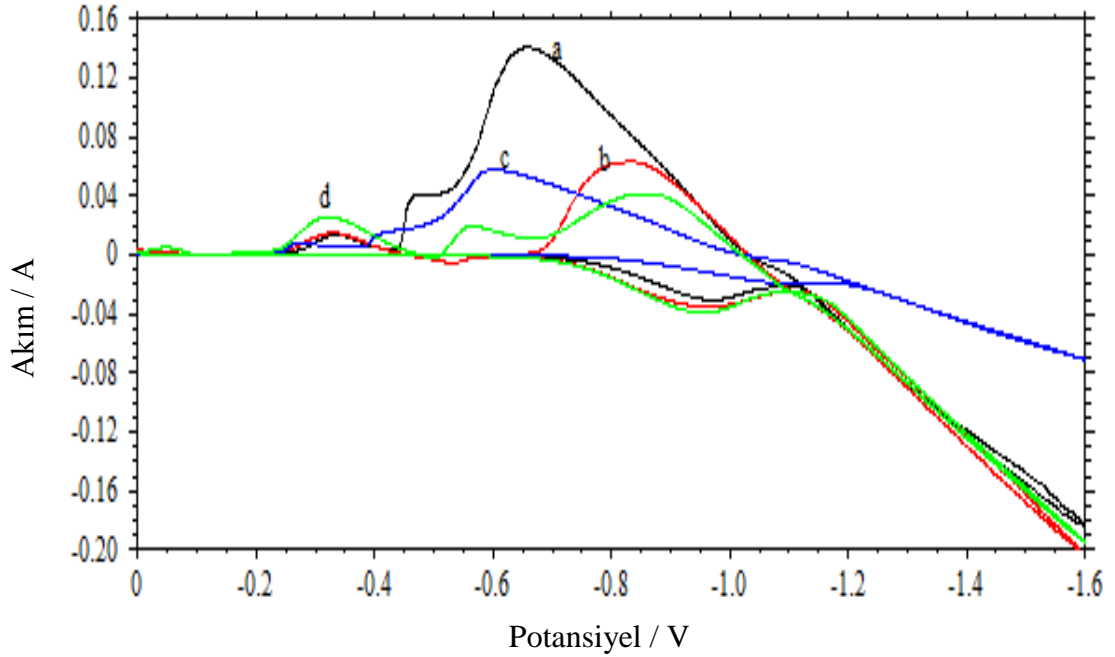
Şekil 4.3. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$  gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi



Şekil 4.4. pH=3.5 değerine sahip ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4= 3.372$  gr) çözeltisine ait D.V. eğrisi

Şekil 4.5'deki grafik yorumlanacak olursa, depolamanın başladığı andaki potansiyel değerleri ile potansiyel altı depolamanın olduğu potansiyel aralıkları bütün çözeltiler için aynı olup çözünme piklerinin olduğu andaki potansiyel değerlerinde

değişmeler gözlenmiştir. Piklerin oluşması ise metallerin elektrot yüzeyinden farklı zamanlarda çözündüklerini ortaya koymuştur. Bu karşılaştırmada depolama ve geri çözünme potansiyelleri açısından en uygun çözeltinin D.V. eğrisi Şekil 4.5.(d)'de verilen ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltisi olduğunu söylemek mümkündür.

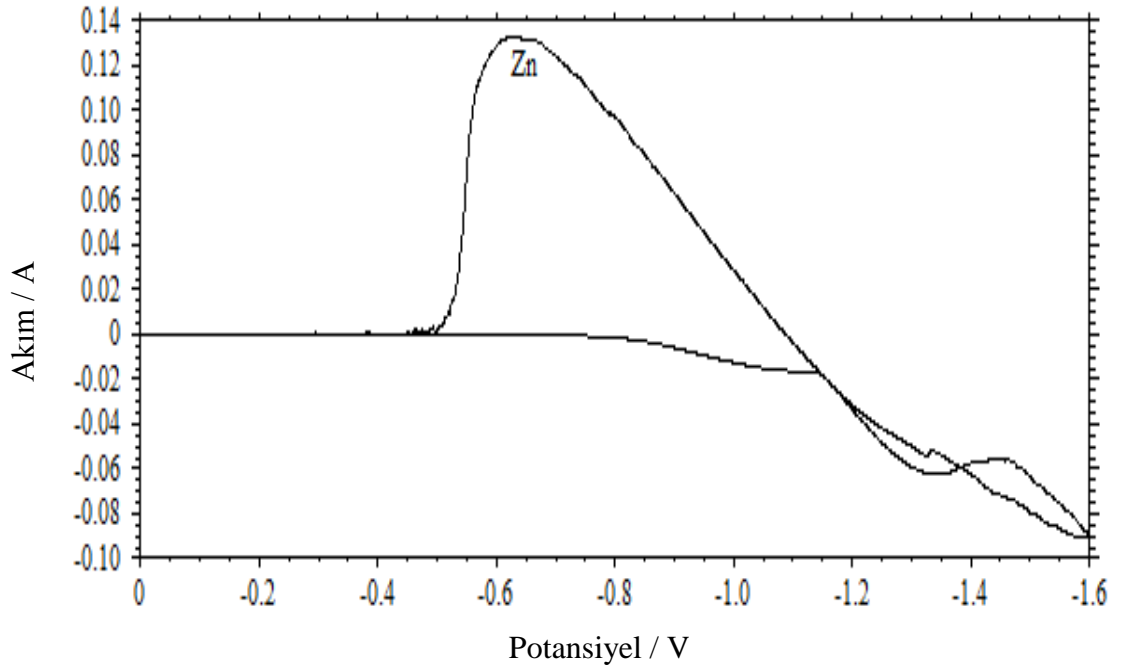


Şekil 4.5. pH=3.5 değerine sahip a) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$  gr) b) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr) c) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$  gr) ve d) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltilerine ait D.V. eğrileri

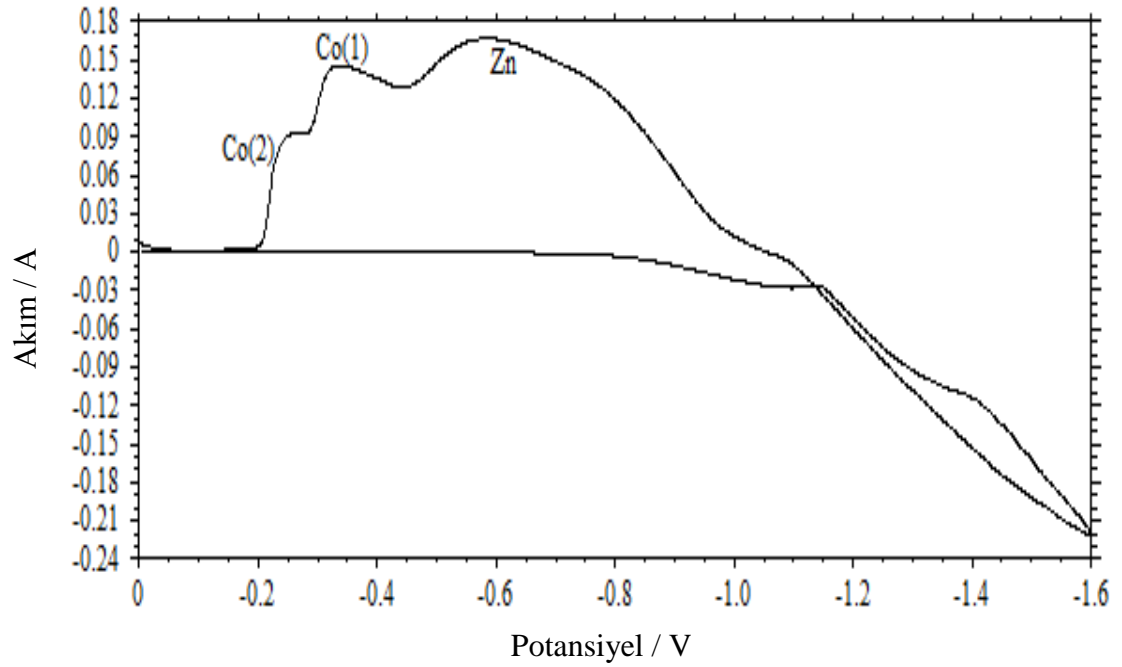
Şekil 4.6'da verilen Zn çözeltisine ait D.V. eğrisini inceleyecek olursak depozisyonun  $-0.80$  V potansiyel değerinde başladığını ve potansiyel altı depolamanın çok az miktarda gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Zn'nin geri çözünme piki  $-0.65$  V potansiyel değerinde oluşmuştur. D.V. eğrisi Şekil 4.3'de verilen ZnCrCo çözeltisi gibi potansiyel değeri  $-1.60$  V'a ulaştığında ancak  $0.09$  A akım geçtiği gözlenmiştir. Bu akım değeri diğer çözeltilerde  $0.20$  A civarındadır.

D.V. eğrisi Şekil 4.7'de verilen pH=3.5 değerine sahip ZnCo çözeltisi için depolama potansiyeli  $-0.80$  V değerindedir. Yine çok az miktarda potansiyel altı depolama gözlenmiş, Zn'nin geri çözünme piki  $-0.60$  V ve Co'nun ise  $-0.33$  V potansiyel değerinde oluşmuştur. Grafikte görülen üçüncü pikin ise Co'nun ikinci geri çözünme piki olabileceği düşünülmüştür.





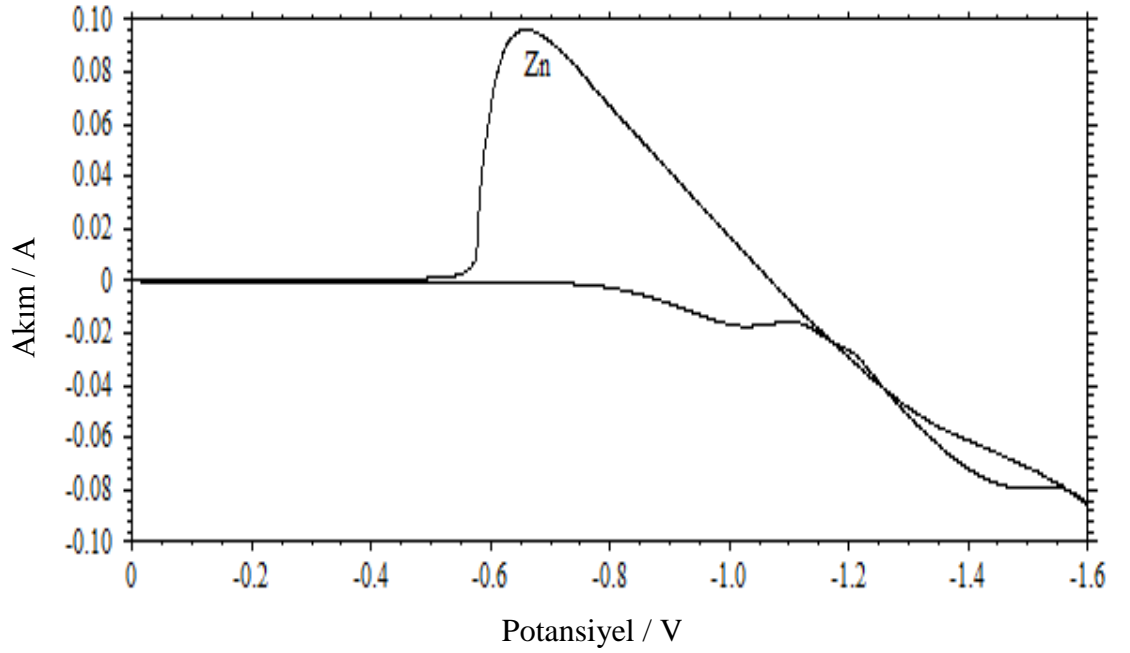
Şekil 4.6. pH=3.5 değerine sahip Zn çözeltisine ait D.V. eğrisi



Şekil 4.7. pH=3.5 değerine sahip ZnCo çözeltisine ait D.V. eğrisi

Şekil 4.8’de verilen pH=3.5 değerine sahip ZnCr çözeltisine ait D.V. eğrisine göre depozisyon -0.55 V potansiyel değerinde başlamış, -1.00 V ile -1.15 V değerleri arasında potansiyel altı depolama gerçekleşmiş ve yine diğer çözeltilere göre daha düşük akım değerlerinde depolama ve çözünme gerçekleşmiştir.

Zn’nin geri çözünme piki -0.65 V potansiyel değerinde oluşmuş, Cr metaline ait geri çözünme piki çok küçük olduğundan gözlenememiştir.

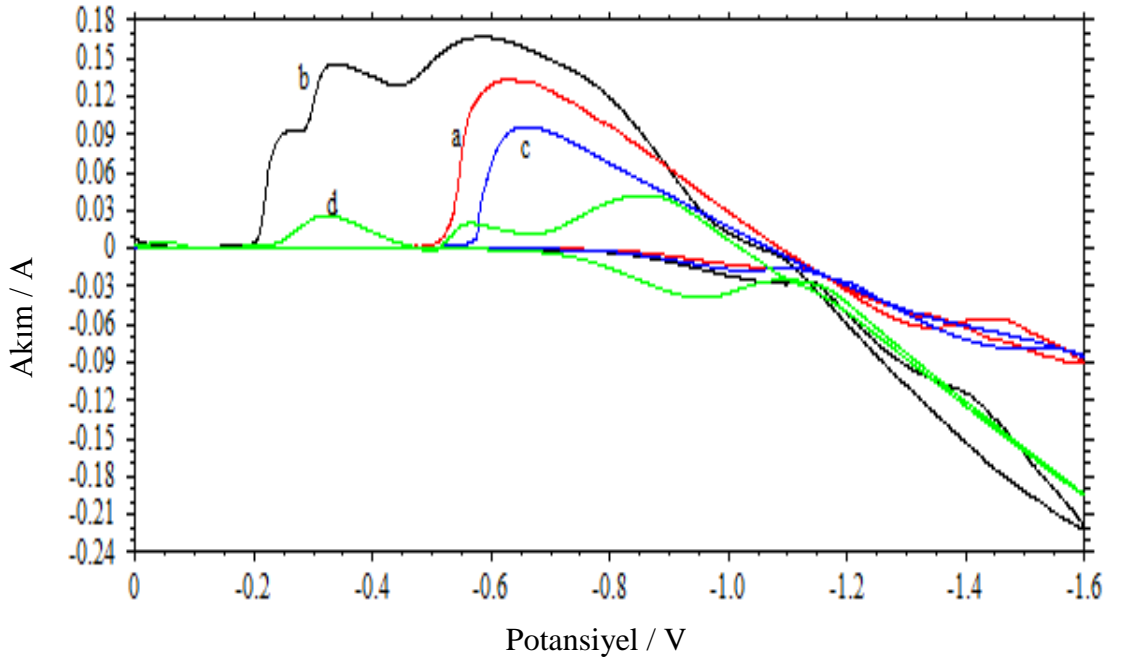


Şekil 4.8. pH=3.5 değerine sahip ZnCr çözeltisine ait D.V. eğrisi

Şekil 4.9’da verilen çözeltilerin D.V. eğrilerini karşılaştıracak olursak ZnCrCo çözeltisinde en düşük depozisyon potansiyeli oluşmuş, en fazla potansiyel altı depolama gerçekleşmiş ve Zn’nin geri çözünme piki en yüksek potansiyel ve en düşük akım değerinde oluşmuştur.

O halde çözeltide Cr’nin etkisi depozisyon potansiyelini azaltmış, potansiyel altı depolamayı artırmıştır. Ayrıca Cr ve Co’nun çözeltilere girmesi Zn’nin geri çözünme potansiyel değerini artırmıştır.

Yapılan tüm karşılaştırmalar sonucu elektrodpozisyon için en uygun çözeltinin pH=3.5 değerinde oluşturulan ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltisi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.9. pH=3.5 ve  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr olarak oluşturulan a) Zn, b) ZnCo, c) ZnCr ve d) ZnCrCo çözeltilerine ait D.V. eğrileri

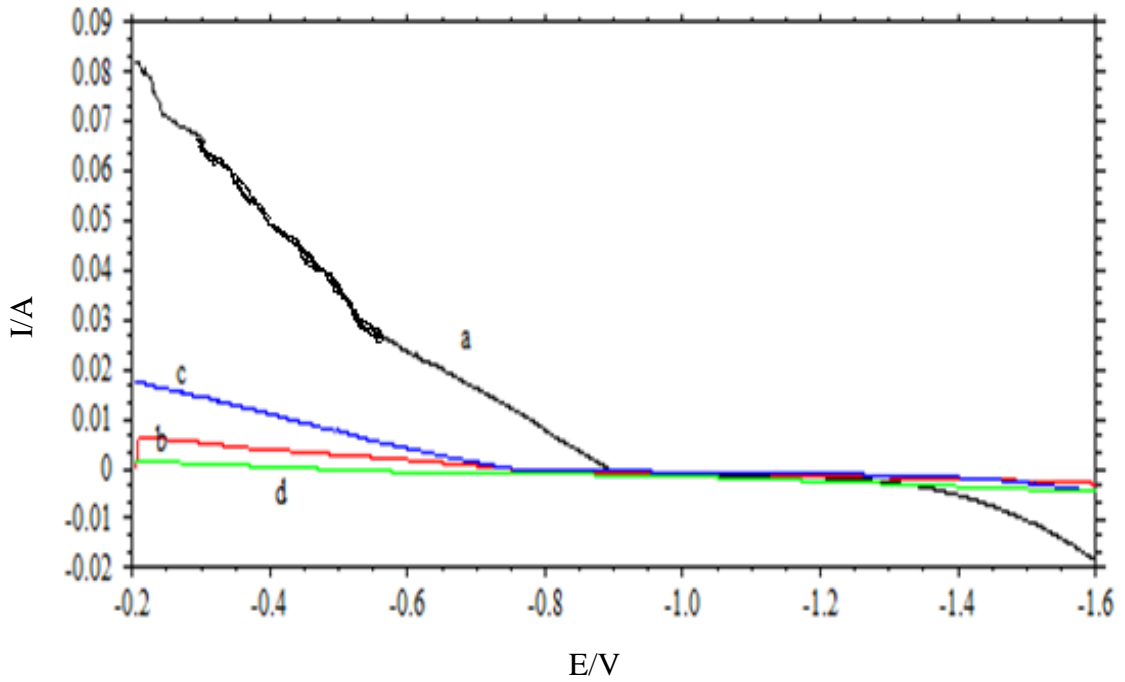
### 4.3. Korozyon Testleri

Çalışmamızın bu bölümünde ZnCrCo, ZnCo, ZnCr, CrCo ve Zn alaşım filmleri AISI 4140 çeliğine kaplandıktan sonra korozyon ve hızlı korozyon testine tabi tutulmuştur. Filmlerin korozyon özellikleri Lineer Sweep Voltametri yöntemi ile incelendi. Korozyon testi için % 3'lük NaCl çözeltisi hazırlandı, kaplamalar 1800 saniye hazırlanan çözelti içinde bekletildi ve akım yoğunluğu – potansiyel eğrileri elde edildi. Bu grafikler ve yorumları aşağıda verilmiştir.

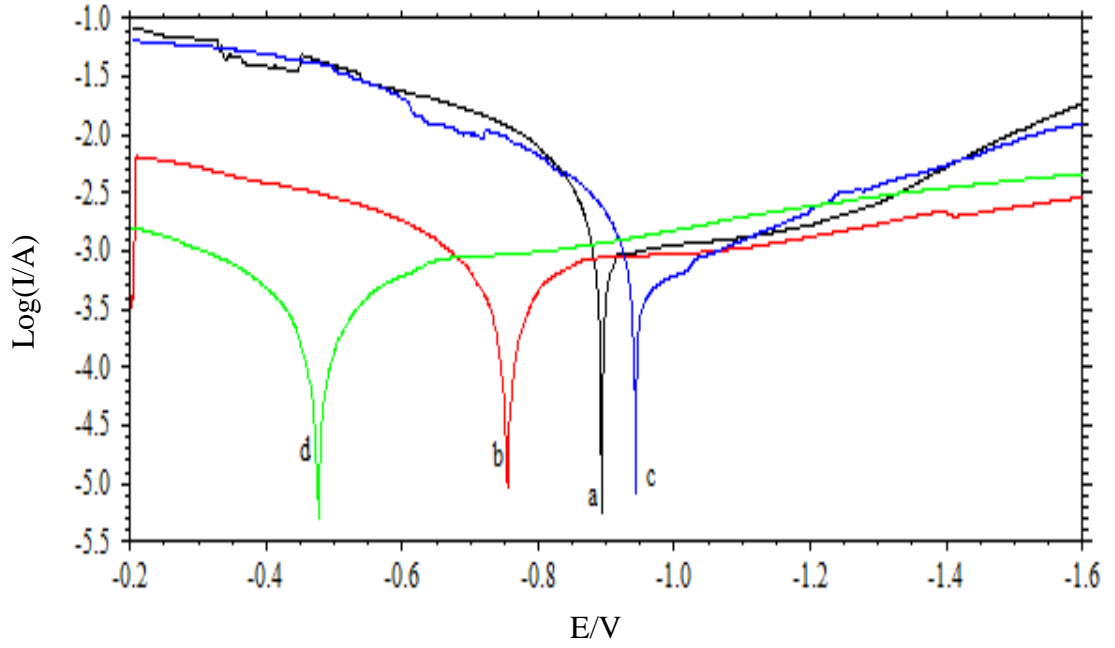
Oluşturulan alaşımlardaki  $\text{CoSO}_4$  miktarının korozyon akımını ve korozyon potansiyelini nasıl etkilediğini araştırmak için Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilen akım yoğunluğu – potansiyel eğrileri incelendi. Grafiklerden de görüldüğü gibi, alaşımdaki  $\text{CoSO}_4$  miktarı arttıkça akım yoğunluğu azalmış fakat 2.248 gr Co içeren banyoda bir miktar artış gözlenmiştir. %3'lük NaCl çözeltisi içinde en az korozyona uğrayan numunenin ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) ve en fazla korozyona uğrayan numunenin ise ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr) olduğu görülmüştür. Ayrıca çözeltinin alaşıma saldırganlığını sıralayacak olursak ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$  gr) > ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$  gr) > ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr) > ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) şeklinde olur.

Şekil 4.11'deki anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) alaşımına ait anodik polarizasyon eğrisinin diğerlerinden farklı karakterde olduğu görülmüştür. Aynı zamanda bu alaşımın anodik akım yoğunluğu diğer alaşımlara göre çok daha küçük, korozyon potansiyeli ise diğer alaşımların korozyon potansiyeline göre daha büyüktür. O halde ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) alaşımının korozyon direncinin diğer alaşımların korozyon direncine göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak  $\text{pH}=3.5$  değerinde oluşturulan ZnCrCo alaşımındaki  $\text{CoSO}_4$  miktarı arttıkça korozyon akımı azalmış, korozyon potansiyeli artmış ve bunlara bağlı olarak korozyon direnci artmıştır. O halde korozyon özelliği en iyi olan numunenin ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) alaşımı olduğu gözlenmiştir.



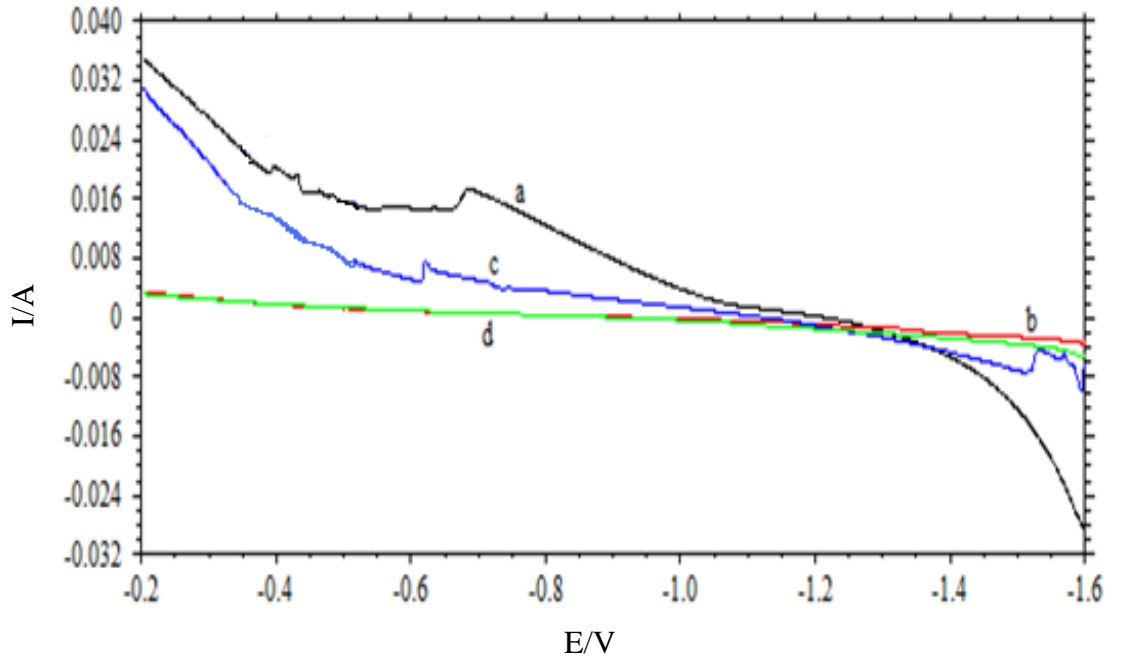
Şekil 4.10.  $\text{pH}=3.5$  değerine sahip a) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$  gr), b) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr) c) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$  gr) ve d) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltilerine ait akım yoğunluğu –potansiyel eğrileri



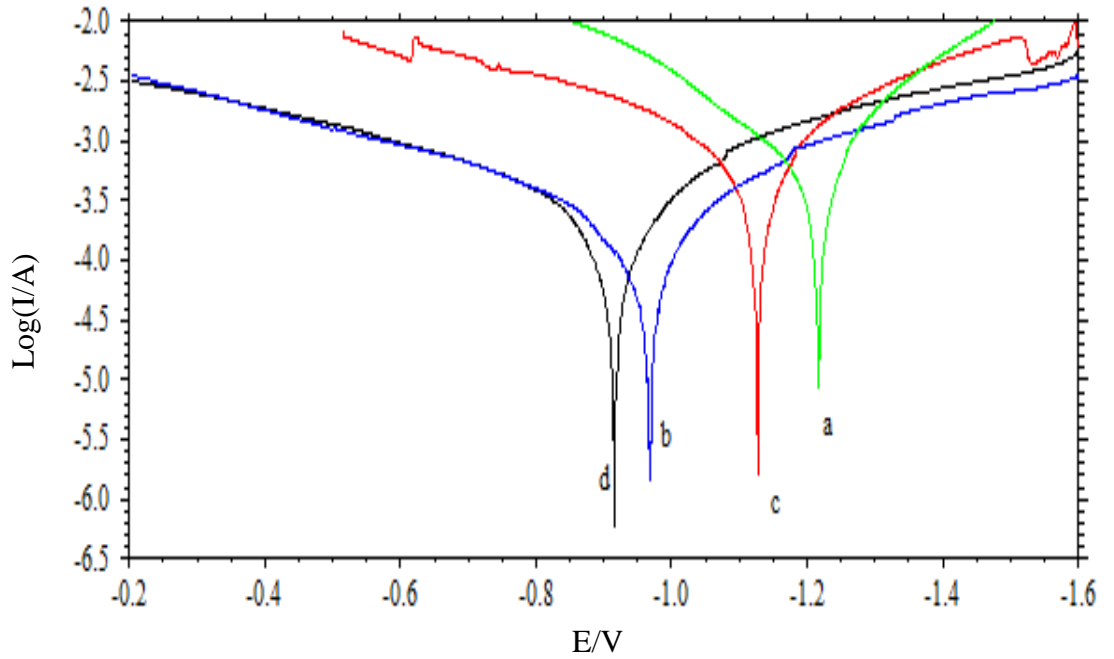
Şekil 4.11. pH=3.5 değerine sahip a) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$  gr), b) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr), c) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$  gr) ve d) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltilerine ait potansiyö dinamik polarizasyon eğrileri

Korozyon deneyinin bu aşamasında değişen Co oranları ile elde edilen ZnCrCo alaşımlarına hızlı korozyon testi uygulandı. Akım–potansiyel eğrileri Şekil 4.12 ve 4.13’deki gibi elde edildi. Grafiklerden de anlaşıldığı gibi, hızlı korozyon doğal olarak tüm alaşımların korozyon akımlarının artmasına, korozyon potansiyellerinin azalmasına ve korozyon direncinin azalmasına neden olmuştur. Ayrıca ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr) alaşımının korozyon akımı ve korozyon potansiyeli değerleri ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) alaşımının değerlerine çok yakın bulunmuştur. Bu da beklenen bir durumdur. Yine alaşımlar içinde ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) alaşımı en iyi korozyon direncine sahip olmuştur.

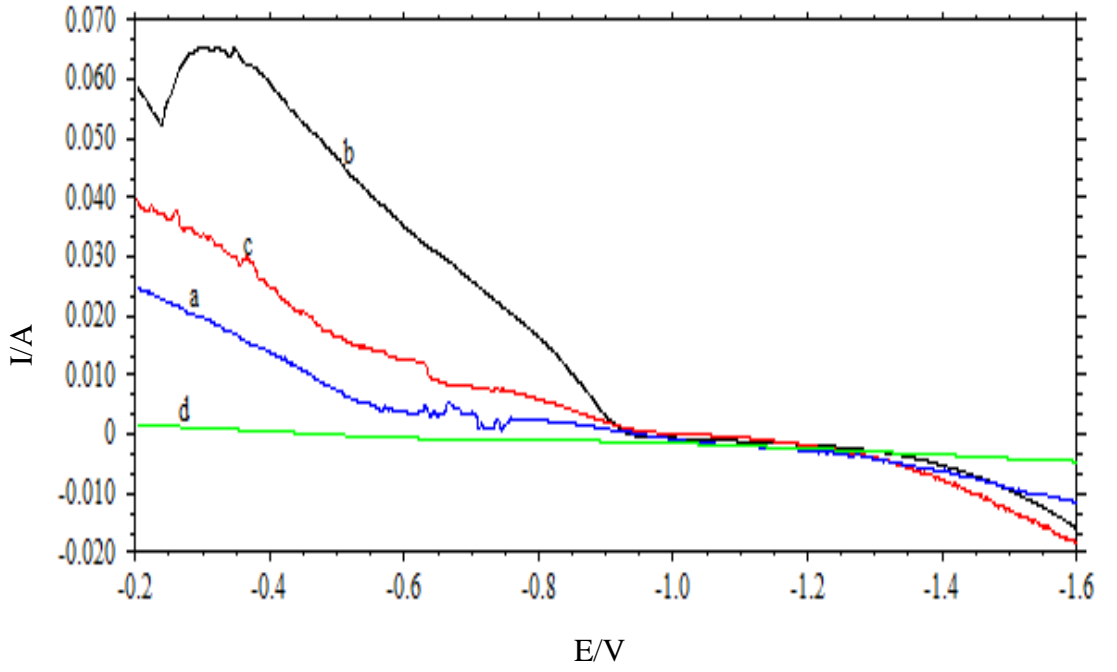
Daha sonra Zn’nin korozyon özelliklerini incelemek amacı ile Zn, ZnCr, ZnCo ve ZnCrCo alaşımları ile kaplanan çelikler korozyon testine tabi tutuldu. Şekil 4.14 ve 4.15’de verilen grafiklerden de anlaşıldığı gibi, Zn’nin Co ile oluşturduğu alaşımın korozyona uğraması sonucu korozyon potansiyeli azalmış ve korozyon akımı artmıştır. Zn’nin Cr ile oluşturduğu alaşımın korozyona uğraması sonucu ise korozyon potansiyeli ve korozyon akımı artmıştır. Akım artışı potansiyel artışından daha büyük olduğu için Cr’nin alaşıma girmesi korozyon direncini azaltmıştır.



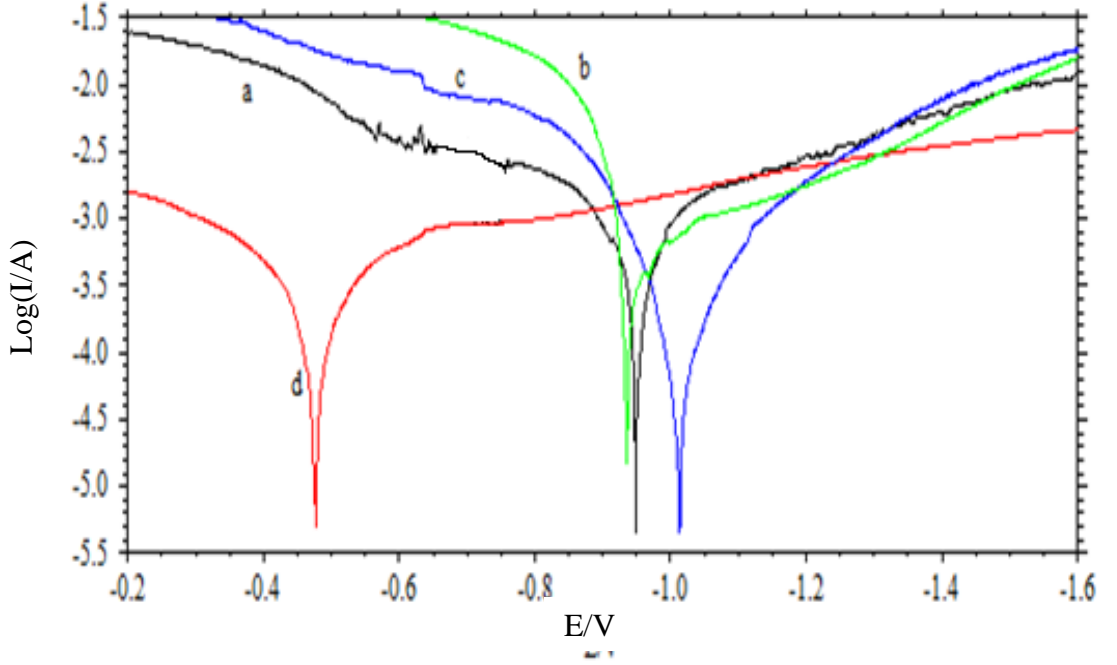
Şekil 4.12. pH=3.5 değerine sahip hızlı korozyon testi a) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$  gr), b) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4= 1.124$  gr), c) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4= 2.248$  gr) ve d) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltilerine ait akım yoğunluğu –potansiyel eğrileri



Şekil 4.13. pH=3.5 değerine sahip hızlı korozyon testi yapılmış a) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=0.562$  gr), b) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=1.124$  gr), c) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=2.248$  gr) ve d) ZnCrCo ( $\text{CoSO}_4=3.372$  gr) çözeltilerine ait potansiyon dinamik polarizasyon eğrileri



Şekil 4.14. pH=3.5 ve  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr olarak oluşturulan a) Zn, b) ZnCr, c) ZnCo ve d) ZnCrCo çözeltilerine ait akım yoğunluğu–potansiyel eğrileri



Şekil 4.15. pH=3.5 ve  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr olarak oluşturulan a) Zn, b) ZnCr, c) ZnCo ve d) ZnCrCo çözeltilerine ait potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Zn'nin Cr ve Co ile oluşturduğu alaşımın korozyona uğraması sonucu korozyon potansiyeli artmış ve korozyon akımı azalmıştır. Buradan ZnCrCo alaşımının yine en iyi korozyon direncine sahip olduğu anlaşılmıştır.

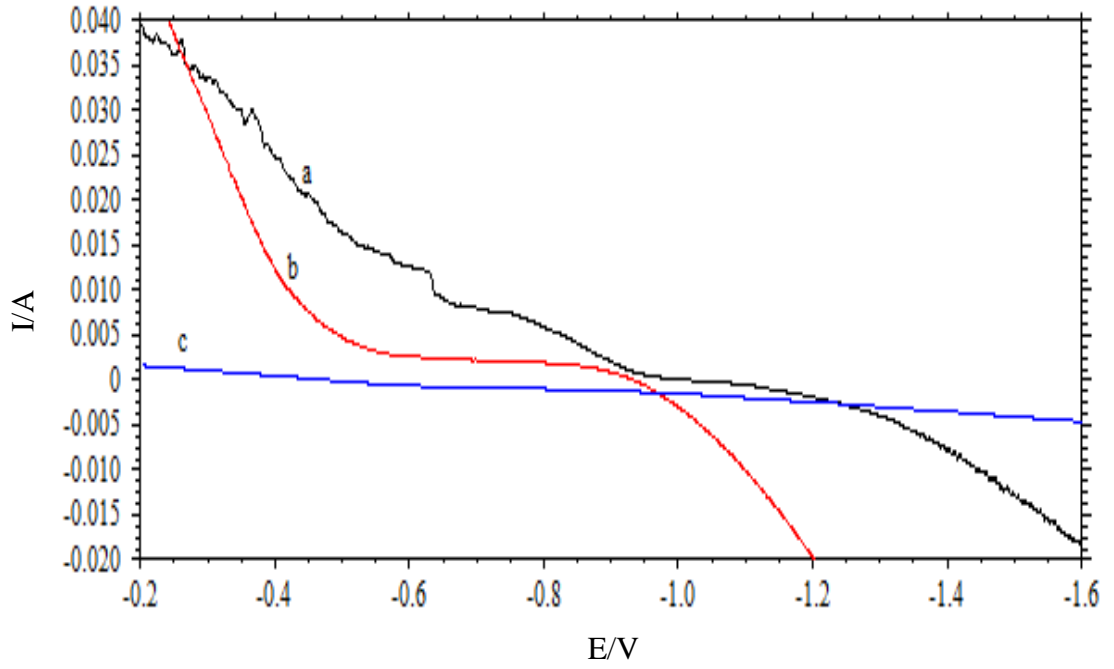
şekil 4.16 ve 4.17'de verilen, pH=3.5 değerinde ve CoSO<sub>4</sub>=3.372 gr olarak oluşturulan ZnCo, CrCo ve ZnCrCo çözeltilerine ait akım potansiyel eğrilerinden yararlanarak Co'nun korozyon direncine etkisi incelenmiştir. ZnCo alaşımı CrCo alaşımına göre daha iyi korozyon davranışı sergilemiştir. Grafikten de görüldüğu gibi ZnCo alaşımının korozyon direnci CrCo alaşımının korozyon direncinden daha büyük bulunmuştur. ZnCo, CrCo ve ZnCrCo alaşım filmlerine ait korozyon testlerinin incelenmesi sonucunda ise ZnCo alaşımının iyi bir korozyon direncine sahip olduğu ancak, banyo pH'ı 3.5 olmak üzere CoSO<sub>4</sub>= 3.372 gr olarak oluşturulan ZnCrCo alaşımının en iyi korozyon davranışını sergilediği görülmüştür.

Karahan (2008) ZnCo alaşım kaplamalarının Zn kaplamalarından daha soy olduğunu ve daha büyük korozyon dirençli olduğunu bulmuştur. Hosking ve ark. (2007), ZnMg alaşımı ile kaplanan çeliğin korozyon direnci üzerine çalışmışlardır. NaCl içeren bir atmosferde; oluşturdukları ZnMg alaşımı ile kaplanan çeliğin yalnız Zn ile kaplanan çelikten daha büyük korozyon direnci gösterdiğini bulmuşlardır.

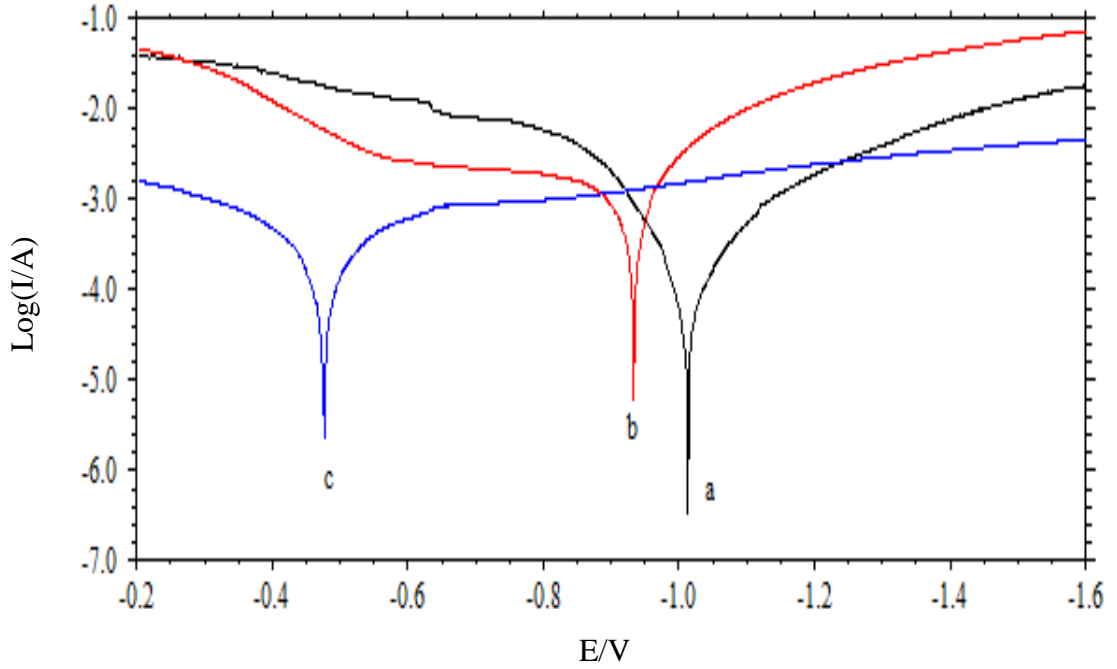
Ramanauskas ve ark. (2001) elektrodepolanan krom kaplı Zn ve Zn alaşımının korozyon davranışını incelemişlerdir. Krom kaplı alaşımlardaki Cr(VI) bileşiklerinin yüksek konsantrasyonunun alaşımda süper korozyon direnci oluşumuna neden olabileceğini söylemişlerdir.

Sonuç olarak; ZnCo ve ZnCr alaşım filmleri çelik üzerinde önemli bir korozyon koruyucusu olarak zaten literatürde kendini ispatlamış alaşımlardır ancak bu iki alaşımın birleşmesi ile elde ettiğimiz ZnCrCo alaşım filminin; Zn, ZnCo ve ZnCr alaşım filmlerine göre daha iyi korozyon davranışını sergilemesi, elektrodepolama yöntemi ile alaşım elde etmenin özel mekanik, kimyasal ve fiziksel yetenekli yeni malzemeler üretmede ne kadar önemli olduğunu göstermesi açısından önemlidir. Bu sonuç Brenner (1963), Afshar (2002), Leith (1999) ve Karahan (2008) ile tam uyum içerisindedir.





Şekil 4.16. pH=3.5 ve  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr olarak oluşturulan a) ZnCo, b) CrCo ve c) ZnCrCo çözeltilerine ait akım yoğunluğu –potansiyel eğrileri



Şekil 4.17. pH=3.5 ve  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr olarak oluşturulan a) ZnCo, b) CrCo ve c) ZnCrCo çözeltilerine ait potansiyel dinamik polarizasyon eğrileri

#### 4.4. Üretilen Filmlerin Morfolojik İncelemeleri

Bu çalışmada elektrokimyasal depolama ile elde edilen Zn, ZnCo, ZnCr, CrCo ve ZnCrCo alaşım filmlerinin SEM görüntüleri; Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde elde edildi. Filmlerin SEM görüntüleri alınırken büyütme oranı 1500x ve 5000x olarak belirlendi. Üretilen filmlerin SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir.

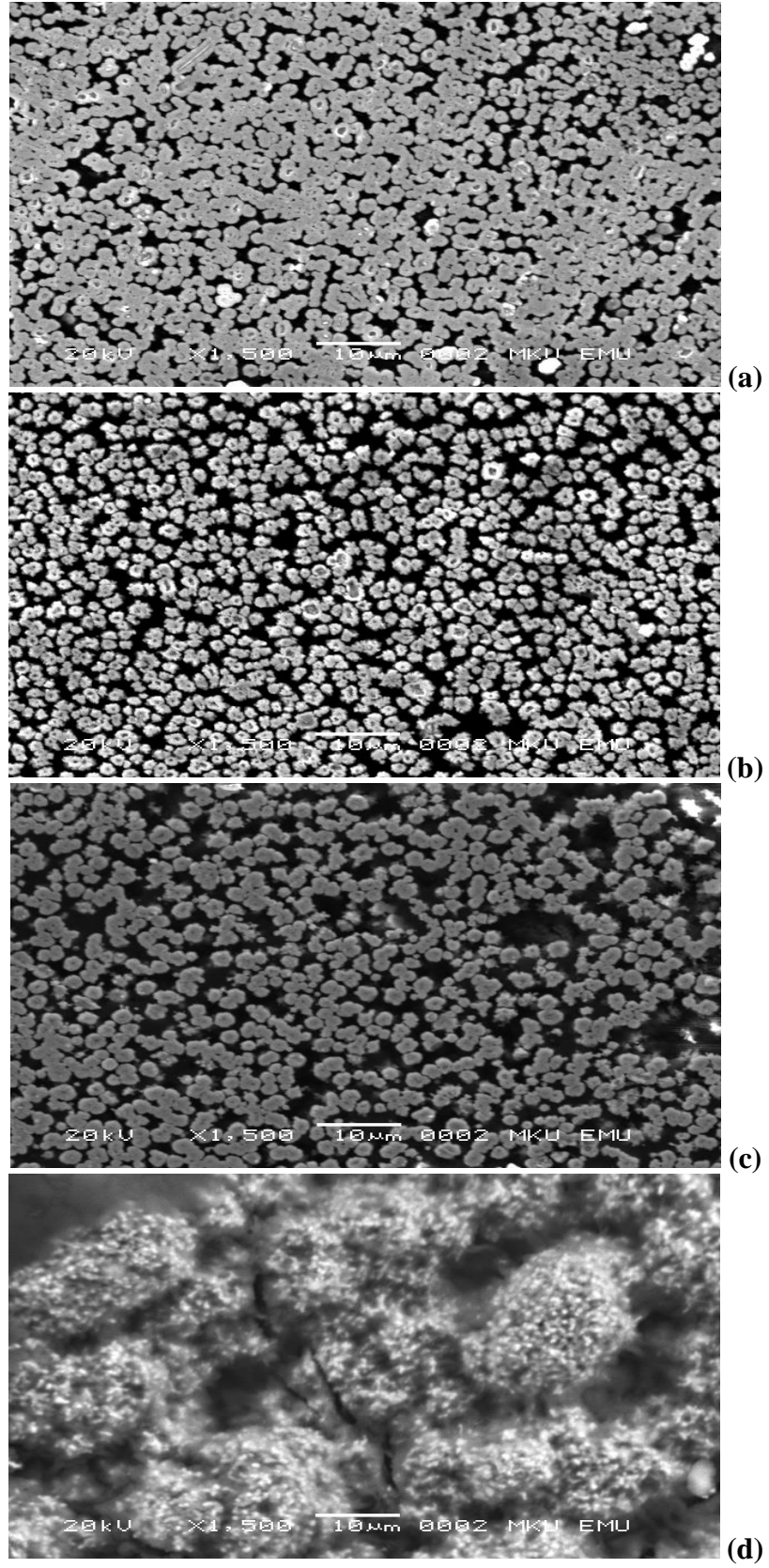
Şekil 4.18'de görülen ZnCrCo filmlerinin morfolojik görüntüleri 1500x büyütme oranı ile elde edilmiştir.

Filmlerin oluşturulduğu çözeltilerin pH değeri arttıkça tanelerin büyüdüğü ve taneler arası boşluğun arttığı görülmüştür. Bu nedenle en uygun pH değeri 3.5 olarak belirlenmiştir. Benzer görüntüleri Karahan (2008) farklı pH değerlerinde oluşturduğu ZnCo filmlerinin yüzey morfolojisinde elde etmiş ve en uygun çözelti pH'nın 3.0 olduğunu belirtmiştir.

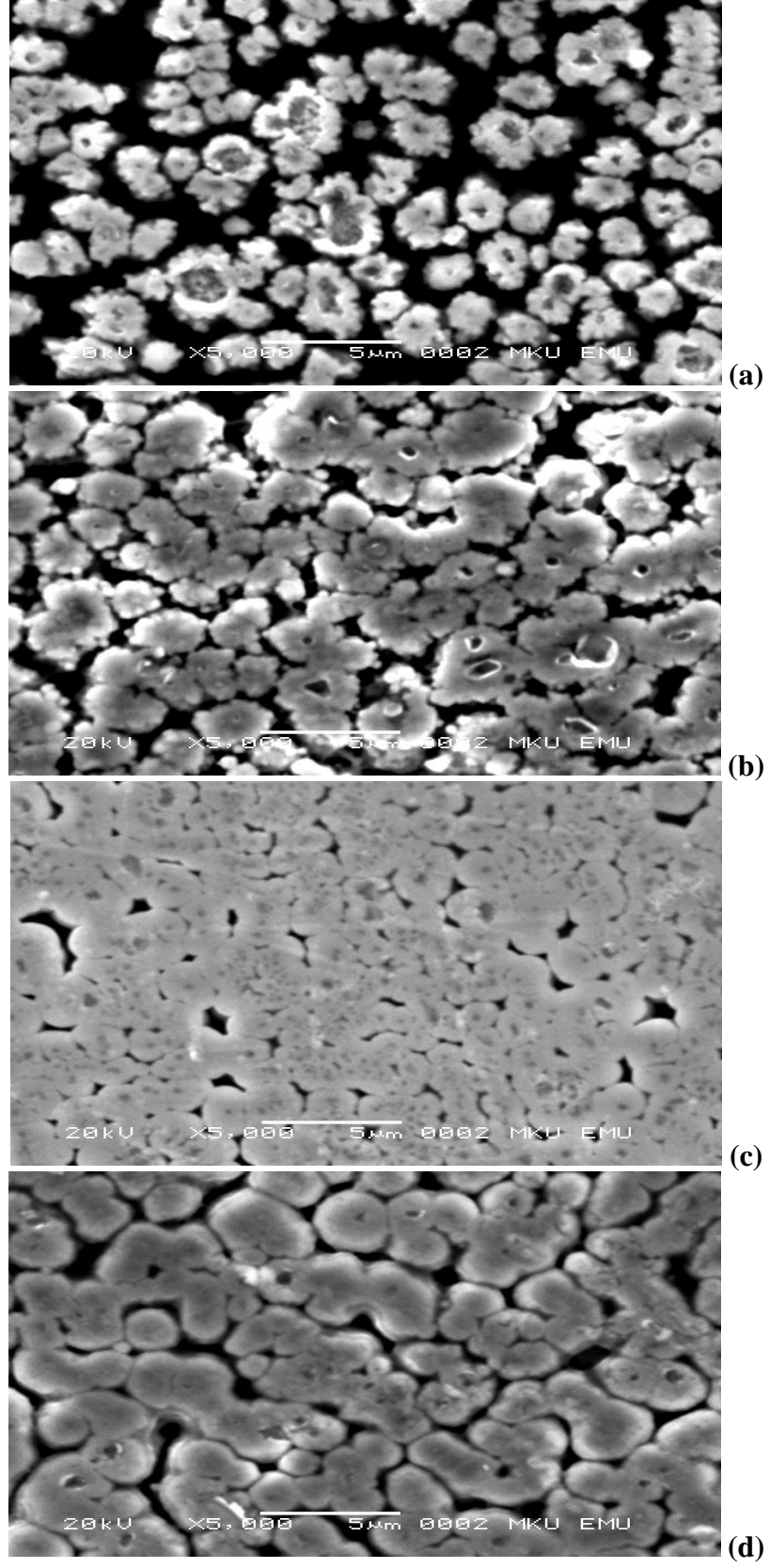
pH=5.0 değerinde oluşturulan filmin yapısında tanecikler bir araya gelerek kümeler oluşturmuştur. Bu olay bize taneler arası adhezyon kuvvetinin azaldığını ve film yüzeyinin pürüzlü olduğunu göstermiştir. Bu görüntünün benzerini Prasad ve ark. (2001) oluşturdukları ZnCo filmlerinin yüzey morfolojisinde akım yoğunluğu artışı sonucu elde etmiştir.

Şekil 4.19'da pH=3.5 değerinde sabit tutularak, değişen CoSO<sub>4</sub> miktarları ile oluşturulan ZnCrCo filmlerinin 5000x büyütme oranı ile elde edilen morfolojik görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden anlaşıldığı üzere banyo çözeltisindeki CoSO<sub>4</sub> miktarı arttıkça taneler büyümüş ve taneler arası boşluklar azalmıştır.

Oluşturulan çözeltideki Co konsantrasyonunun artışı ZnCrCo alaşım filmlerinin yüzey morfolojisini derinden etkilemiştir. Artan Co miktarı film matrisinde yer buldukça tane büyüklükleri bariz biçimde büyümüştür. Bu sonuç literatürde Ortiz-Aparicio ve ark. (2007) tarafından Zn-Co alaşımlarında yapılan çalışma ile benzer görüntüler elde edildi. (Şekil 4.19). Ortiz-Aparicio ve ark. (2007) Alkaline glycinate çözeltisinde elektrodpozisyon tekniği ile Zn-Co alaşımlarını elde etmişler, bu alaşımları AISI 1018 çeliğine kaplamışlardır. Çözeltideki Co konsantrasyonu ve akım yoğunluğu etkisini incelemişler, akım yoğunluğundaki artışın alaşımların yüzey morfolojisini değiştirdiğini görmüşler ve Co konsantrasyonundaki artış ise tane büyüklüğünü azaltmış ve taneler zarif bir görünüm almıştır.



Şekil 4.18. ZnCrCo filmlerinin yüzey morfolojisi a) pH:3.0, b) pH:3.5, c) pH:4.0 ve d) pH:5.0



Şekil 4.19. ZnCrCo filmlerinin yüzey morfolojisi (pH=3.5) a) CoSO<sub>4</sub>=0.562 gr, b) CoSO<sub>4</sub>=1.124 gr, c) CoSO<sub>4</sub>=2.248 gr ve d) CoSO<sub>4</sub>=3.372 gr.

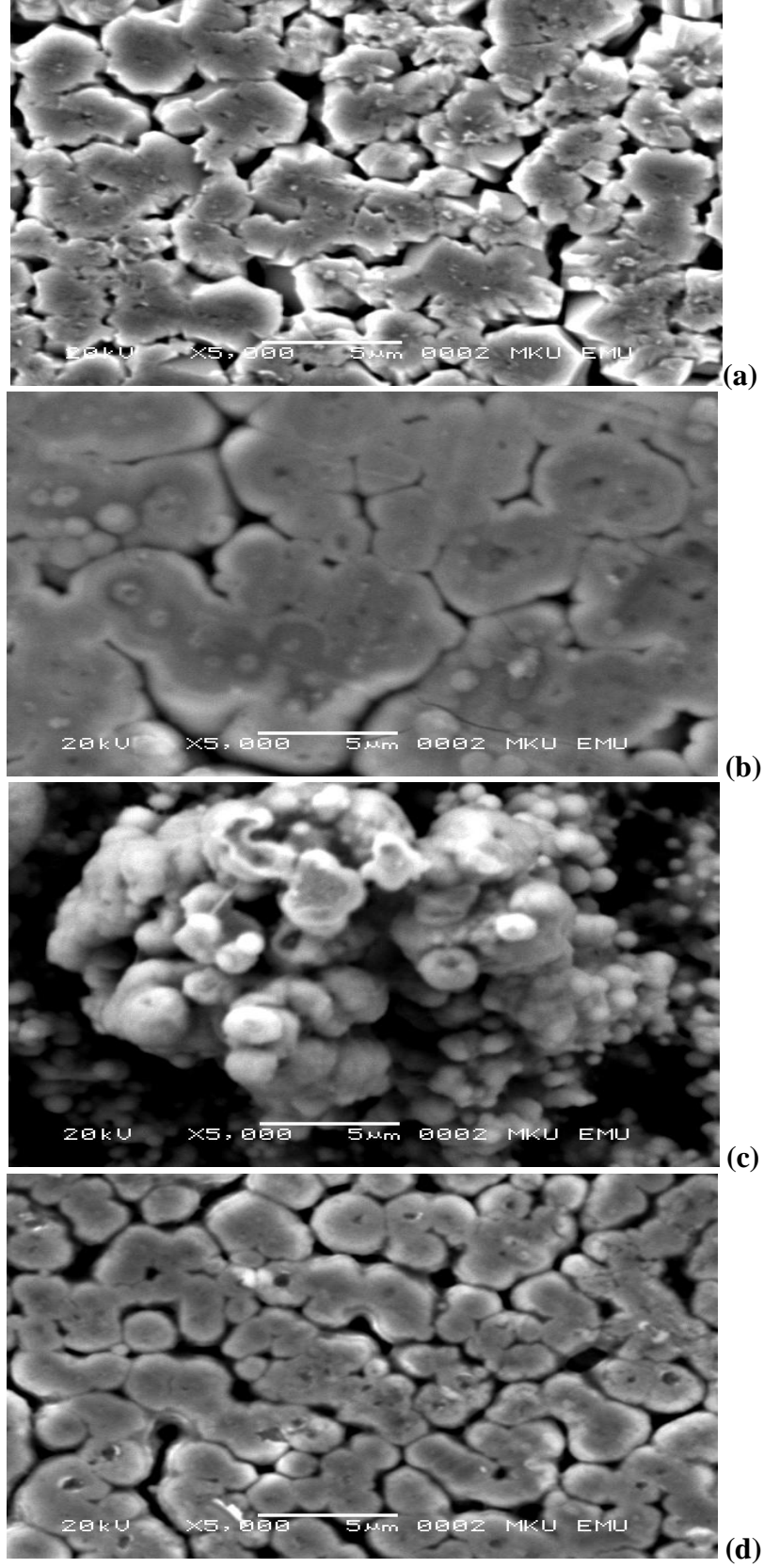
Roventi ve ark. (2006) Oluşturdukları ZnCo alaşımının morfolojik yapısını banyodaki Zn konsantrasyonunun değişimi ile incelemiş, alaşımdaki Zn içeriği arttıkça tane büyüklüğünün azaldığını görmüşlerdir. Banyodaki Zn oranı %19.5 iken çok küçük boyutta taneler oluştuğunu bulmuşlardır. Bizim çözelti banyosunda ise  $\text{CoSO}_4$  miktarı arttıkça tanelerin büyüdüğü görülmüştür.

$\text{CoSO}_4=2.248$  gr değerli ZnCrCo filmde (c)'de görüldüğü gibi tanelerin çok sıkışık olması nedeniyle çatlaklar oluşmuştur. Bu nedenle en elverişli kaplama filminin morfolojik yapısı Şekil 4.19.(d)'de görülen  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr. değerli ZnCrCo filmi olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.20'de ZnCr, CrCo, ZnCo ve ZnCrCo filmlerinin 5000x büyütme oranı ile oluşturulan morfolojik yapıları görülmektedir. ZnCr alaşım filmini oluşturan tanelerin ve taneler arası boşlukların ZnCrCo alaşım filmine göre daha büyük olduğu görülmüştür. CrCo alaşım filmini oluşturan tanelerin oldukça iri ve taneler arası boşlukların yok denecek kadar az olduğu görülmüştür. Bu nedenle filmde çatlamlar gözlenmiştir. ZnCo filmini oluşturan taneler ise kümeler oluşturmuştur. Kümelenme ise film yüzeyinin pürüzlü olduğunu göstermiştir.

Farklı metaller kullanarak elektrodepozisyon yöntemi ile oluşturulan filmlerin SEM kristal yapıları değişmiştir. Bunun nedeni kristal çekirdeklenmesinde metallerin Zn üzerine yaptıkları etkilerin farklılık göstermesidir.

pH=3.5 değerinde  $\text{CoSO}_4=3.372$  gr alınarak üretilen ZnCrCo alaşım filminin morfolojik yapısının incelenmesi sonucunda kaplama maddesi için en uygun malzeme olduğu tespit edildi.



Şekil 4.20. a) ZnCr, b) CrCo, c) ZnCo ve d) ZnCrCo filmlerinin yüzey morfolojisi (pH=3.5)

#### 4.5. Kristalografik Yapı İncelemesi

Bu bölümde elektrodepozisyon ile Zn, ZnCo, ZnCr, CrCo ve ZnCrCo filmlerinin yapısal analizi çözelti pH'ı, depozisyon ve film içindeki Co konsantrasyonuna göre incelenmiştir.

Şekil 4.21'de görüldüğü gibi çözeltinin pH değeri arttıkça oluşan piklerin şiddetleri de artmıştır.

pH=3 değerinde pik gözlenmemesi filmin amorf yapıda olduğunu göstermiştir. pH=4.0 ve pH=5.0 değerlerinde oluşturulan ZnCrCo filmlerine ait kırınım deseninde Zn (102), Zn (200), Cr (110) ve Cr (200) sırasıyla 54°, 82°, 45° ve 65° pikleri zayıf şiddette, Zn(101) 44° piki ise şiddetli olarak gözlenmiştir.

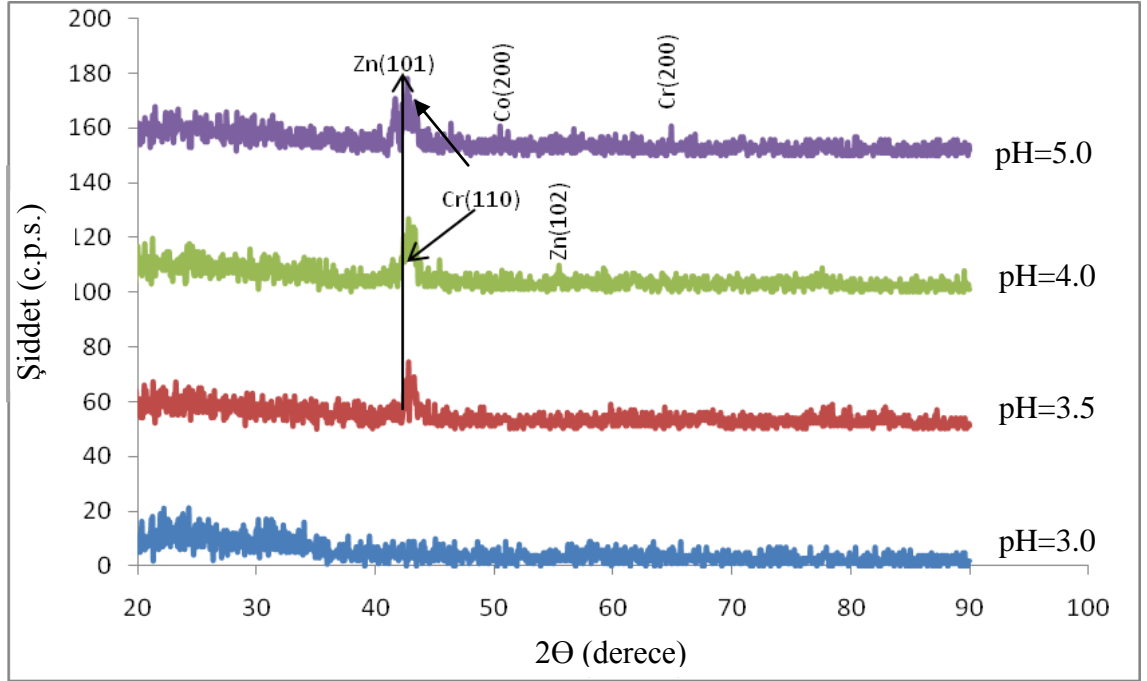
Çözelti pH'ının artışı ile Zn (101) pikinin şiddeti artmıştır. Bu piklerin gözlenmesi pH=4.0 ve pH=5.0 değerlerinde oluşturulan filmlerin deforme olduğunu göstermiştir.

Karahan, (2008) farklı pH değerlerinde oluşturduğu ZnCo filmlerinin x-ışını kırınımı deseninde pH=3.0, pH=4.0 ve pH=5.0 değerlerinde oluşturduğu filmler için (102), (100) ve (103) piklerini görmüş ve sonuç olarak pH değerlerinin 5.0'ten 3.0'e doğru düşmesinin oluşan ZnCo alaşım filmlerinin kristal yapılarını deforme ettiğini söylemiştir.

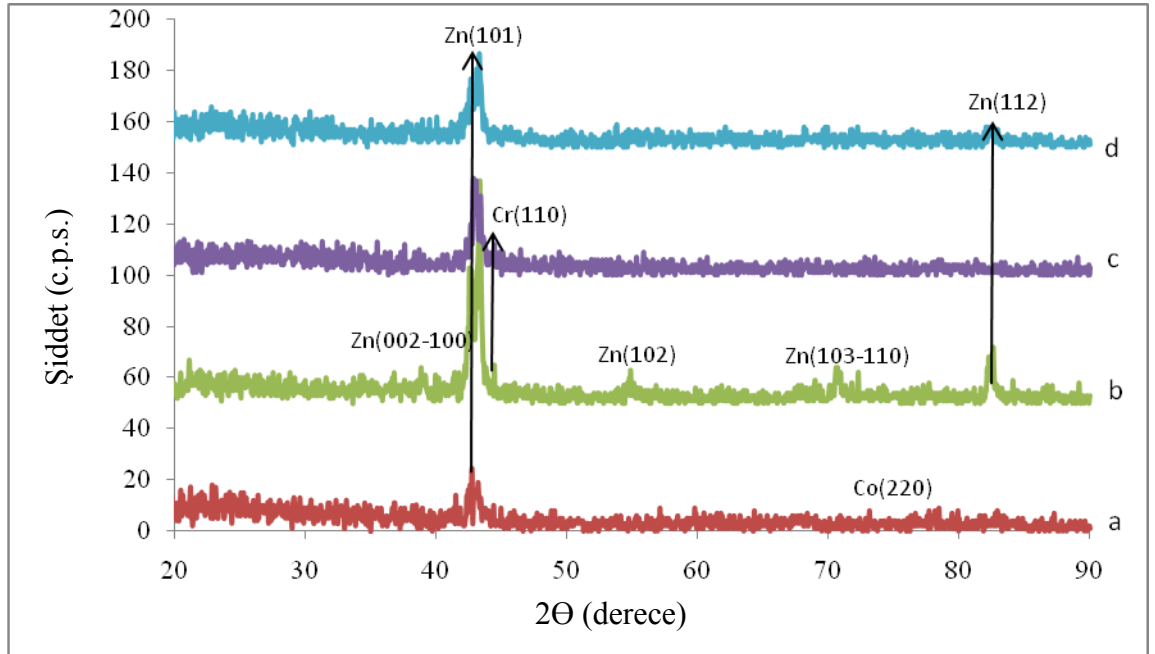
Şekil 4.22'de oda sıcaklığında, çözeltideki CoSO<sub>4</sub> kütlesi değişik miktarlarda alınarak üretilmiş ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Burada CoSO<sub>4</sub> miktarının değişimi filmlerin kristalografik yapısında farklı yönelimler göstermiştir.

Şekil 4.22 (b)'de Zn (002), Zn (100), Zn (102), Zn (103), Zn (112), ve Zn (110) pikleri zayıf şiddette görülmesine rağmen CoSO<sub>4</sub> kütlesi arttığında ve azaldığında sırasıyla şekil 4.22 (c) ve şekil 4.22 (a)'da bu pikler kaybolmuştur. CoSO<sub>4</sub> kütlesi arttıkça Zn (101) 44° pikinin şiddeti ise önce artmış sonra tekrar azalmıştır.

Sonuç olarak CoSO<sub>4</sub> kütlesi 0.562 gr ve 2.248 gr alınarak oluşturulan ZnCrCo filmlerinin amorf yapıda oldukları görülmüştür.



Şekil 4.21. Farklı pH değerlikli çözelti banyosunda elde edilen ZnCrCo filmlerinin x-ışını kırınım deseni.



Şekil 4.22. Oda sıcaklığında,  $\text{CoSO}_4$  kütlesi (a) 0.562 gr, (b) 1.124 gr, (c) 2.248 gr ve (d) 3.372 gr olan çözeltilerden üretilmiş ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni



Ortiz-Aparicio ve ark. (2007) alkaline glycinate çözeltisinde elektrodpozisyon tekniği ile Zn-Co alaşımlarını elde etmişler, bu alaşımları AISI 1018 çeliğine kaplamışlardır. Çözeltideki Co konsantrasyonu etkisini incelemişler, Co artışının Zn (002) piki üzerinde etkili olduğunu ve pik şiddetini arttırdığını görmüşlerdir.

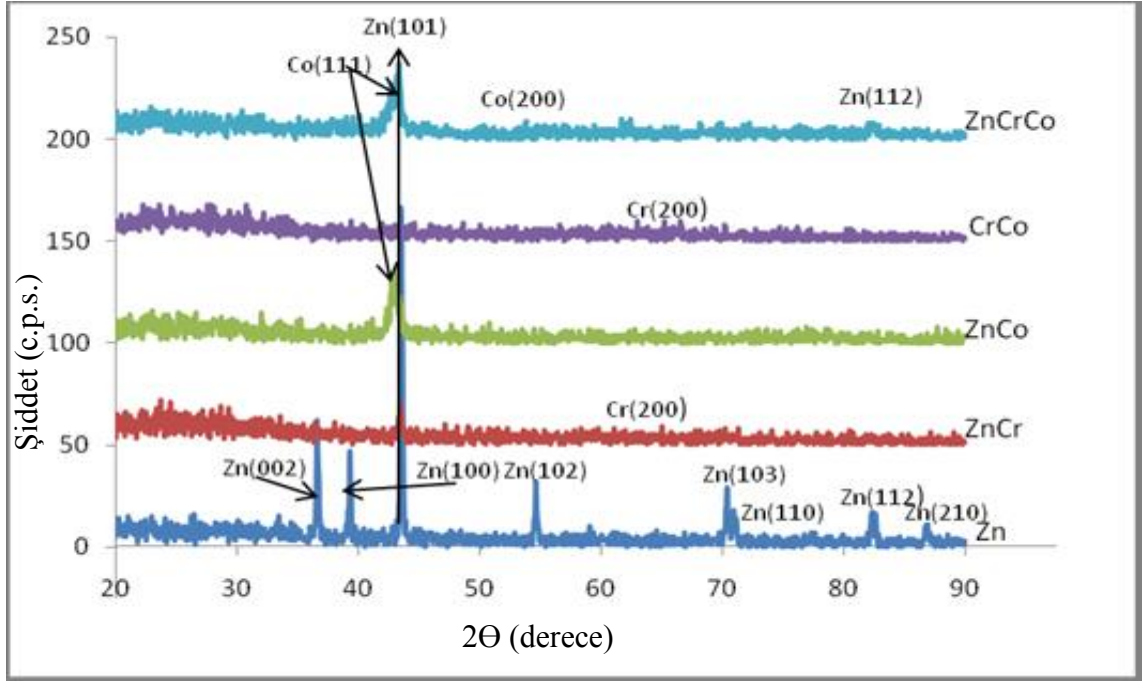
Şekil 4.23'de pH=3.5 değerinde oluşturulan Zn, ZnCr, ZnCo, CrCo ve ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Zn filminin (002), (100), (102), (103), (110), (112) ve (210) pikleri ZnCr alaşım filminde kaybolmuş, Zn (101) pik şiddeti ise zayıflamıştır. Aynı şekilde ZnCo alaşım filmine ait x ışını kırınımı deseninde yalnız Zn (101) piki görülmüştür. CrCo alaşım filminde ise sadece çok zayıf şiddette olmak üzere Cr (200) 65° piki görülmüştür.

Sonuç olarak ZnCr, ZnCo ve CrCo alaşım filmleri için amorf yapıda olduklarını söyleyebiliriz. ZnCrCo alaşım filminin kırınım deseninde ise Zn (101) ve Zn (112) pikleri yanında Co'a ait (111) ve (200) pikleri oluşmuştur. O halde ZnCrCo alaşım kaplamaları Zn ile aynı yapıda olup, farklı kristalografik yönelim göstermiştir.

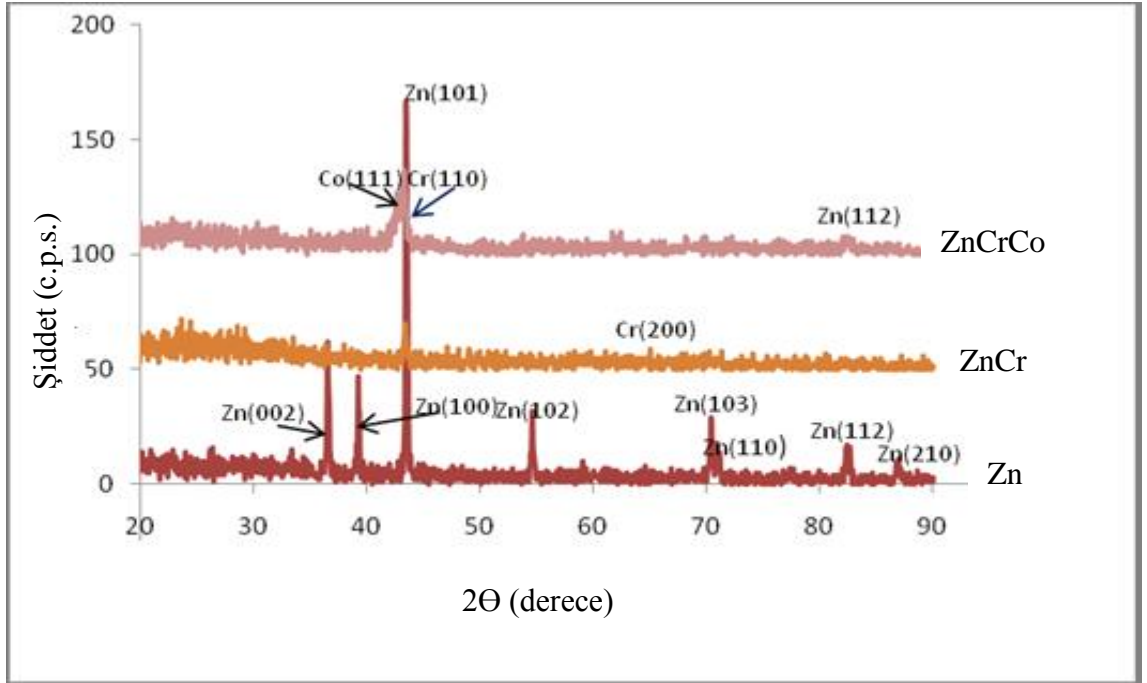
Şekil 4.24'de pH=3.5 değerinde oluşturulan Zn, ZnCr ve ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni görülmektedir. Zn filminin (002), (100), (102), (103), (110), (112) ve (210) piklerinin ZnCr alaşım filminde kaybolduğunu ve Zn (101) pik şiddetinin ise zayıfladığını daha önce belirtmiştik.

ZnCrCo alaşım filminin kırınım deseninde ise Zn (101) ve Zn (112) pikleri yanında Co'a ait (111) ve (200) piklerinin oluşması bu filmin Zn ile aynı yapıda olduğu ve kristalografik yapısında farklı yönelimler gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Üretilen filmlerin kristal yönelimleri elektrolit pH değeri, elektrolite katılan bileşenlerin miktarı, sıcaklık gibi deney şartlarına yakından bağlı olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar Bajat (2002), Oren (1982) tarafından da elde edilmiştir. Filmdeki Zn miktarına bağlı olarak,  $\eta$  fazına ait sinyal daha şiddetli olur. ZnCr filmlerinde Co elementinin varlığı filmlerin pik şiddetinde azalma sağlamıştır.



Şekil 4.23. pH=3.5 değerinde oluşturulan Zn, ZnCr, ZnCo, CrCo ve ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni



Şekil 4.24. pH=3.5 değerinde oluşturulan Zn, ZnCr ve ZnCrCo alaşım filmlerinin x-ışını kırınım deseni

#### 4.6. Üretilen Filmlerin EDX Analizi Sonuçları

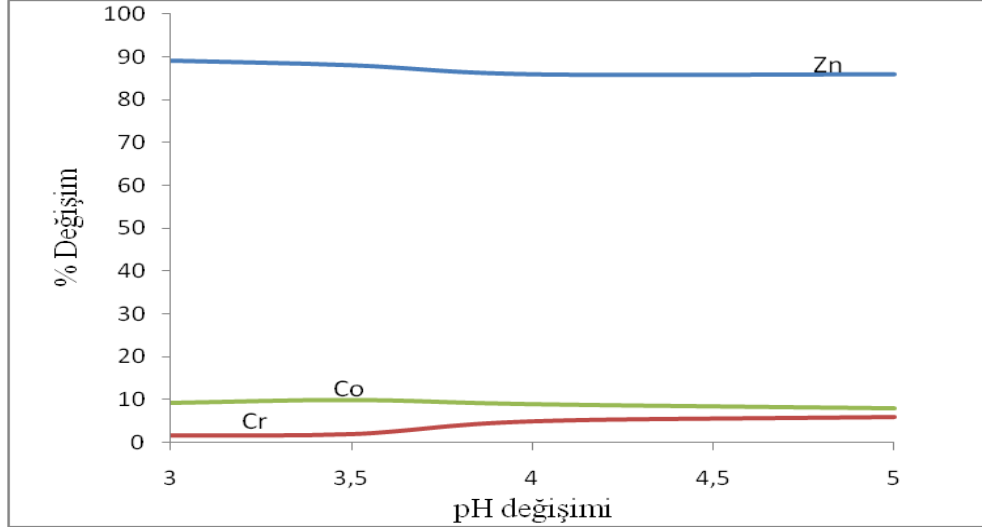
Üretilen Zn, ZnCo, ZnCr ve ZnCrCo filmlerinin EDX analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde, Phillips XL-30S FEG marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

Çizelge 4.2'de verilen değerlerin oluşturduğu Zn, Cr ve Co metallerinin depozisyon yüzdelerinin çözelti pH'ı ile değişimi Şekil 4.25'de görülmektedir. Grafikten de anlaşıldığı gibi çözelti pH'ı arttıkça depolanan Zn yüzdesi azalmakta Cr yüzdesi artmaktadır. Co yüzdesi ise önce artmış sonra tekrar azalmıştır.

Çizelge 4.2. Zn, Cr ve Co depozisyonunun çözelti pH'sına bağlı değişimi

pH	% Zn	% Cr	% Co
3.0	89	1.7	9.3
3.5	88	2.0	10.0
4.0	86	5.0	9.0
5.0	86	6.0	8.0

Karahan (2008), 2.0 ile 6.0 arasında değişen pH değerlerinde oluşturduğu ZnCo depozisyonunda pH artışı sonucu Zn yüzdesinin önce azaldığını sonra tekrar arttığını ve Co yüzdesinin önce arttığını sonra tekrar azaldığını bulmuştur. pH değeri 3.0 ile 5.0 aralığında iken depolanan metal yüzdelerinin değişiminde Karahan ile aynı sonuçlara ulaşılmıştır.



Şekil 4.25. Zn, Cr ve Co metallerinin çözelti pH'sına göre deposiyonu

Çizelge 4.3'te verilen elektrolitteki ve filmlerdeki Zn, Cr ve Co deposiyonunun pH değışimine göre kimyasal kompozisyonları incelendiğinde Zn ve Co'nun anormal depolandığı görülmüştür. Çizelgeden de görüldüğü gibi elektrolitteki çinko miktarı %28 iken filmdeki çinko miktarı % 86 ile % 89 değerleri arasında ölçülmüştür.

Çizelge 4.3. Elektrolitteki ve filmlerdeki Zn, Cr ve Co deposiyonunun pH değışimine göre kimyasal kompozisyonları

Metal	% elektrolit	% film pH= 3.0	% film pH= 3.5	% film pH= 4.0	% film pH= 5.0
% Zn	28	89	88	86	86
% Cr	66	1.7	2	5	6
% Co	6	9.3	10	9	8
Toplam	100	100	100	100	100

Çizelge 4.4'de  $\text{CoSO}_4$  konsantrasyonunun elektrolit ve film kompozisyonuna etkisi görülmektedir.  $\text{CoSO}_4$  konsantrasyonu arttıkça Zn ve Cr yüzdesi azalmış, Co yüzdesi artmıştır. Bu da beklenen bir durumdur.

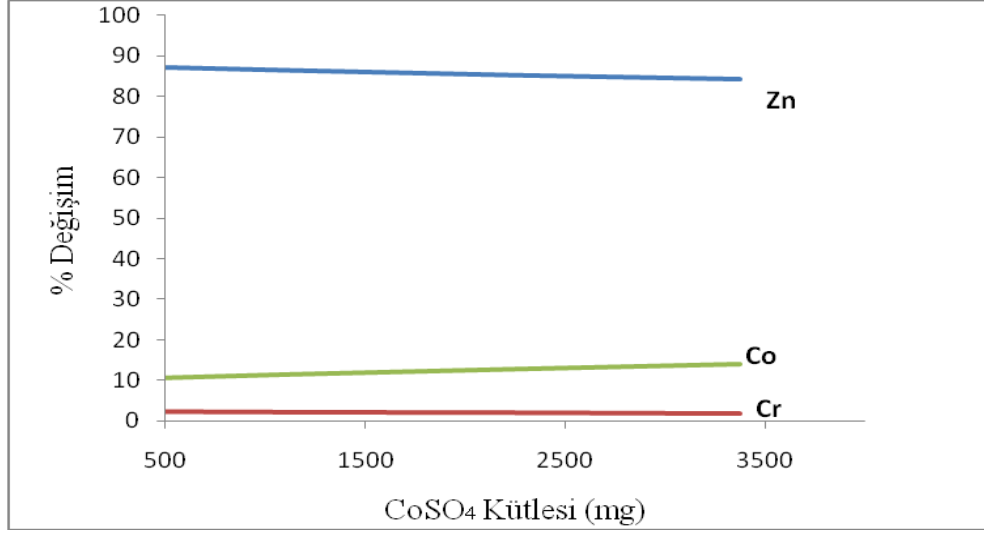
Benzer şekilde; Rashwan (2005) oluşturduğu ZnCoCu depozisyonlarında  $\text{CuSO}_4$  konsantrasyonunu artırdığında Co yüzdesinin değişmediğini, Cu yüzdesinin arttığını ve Zn yüzdesinin ise azaldığını, Glycine konsantrasyonundaki artışın ise depolamadaki Cu ve Zn yüzdesini artırdığını ve Co yüzdesini azalttığını görmüştür.

Lodhi (2007), elektrokimyasal depolama ile oluşturduğu ZnCo depozisyonlarına elektrolitteki Co konsantrasyonunun etkisini incelemiş, Co konsantrasyonunun 0.2 M ile 0.7 M değerleri arasında artışı sonucu depolamadaki Co miktarı artışının % 1 ile % 5 arasında olduğunu bulmuştur. Bizim elektrokimyasal depolama ile oluşturduğumuz ZnCrCo depozisyonlarında elektrolitteki Co konsantrasyonunun artışı sonucu depolamadaki Co miktarı artışının % 2 ile % 4 arasında olduğunu bulduk (Çizelge 4.4).

Şekil 4.26'daki grafik Zn, Cr ve Co depozisyonunun  $\text{CoSO}_4$  konsantrasyonuna göre depozisyonunu göstermektedir. Grafik incelendiğinde depozisyondaki çinko metalinin Co ve Cr metallerine göre anormal depolandığı görülmüştür.

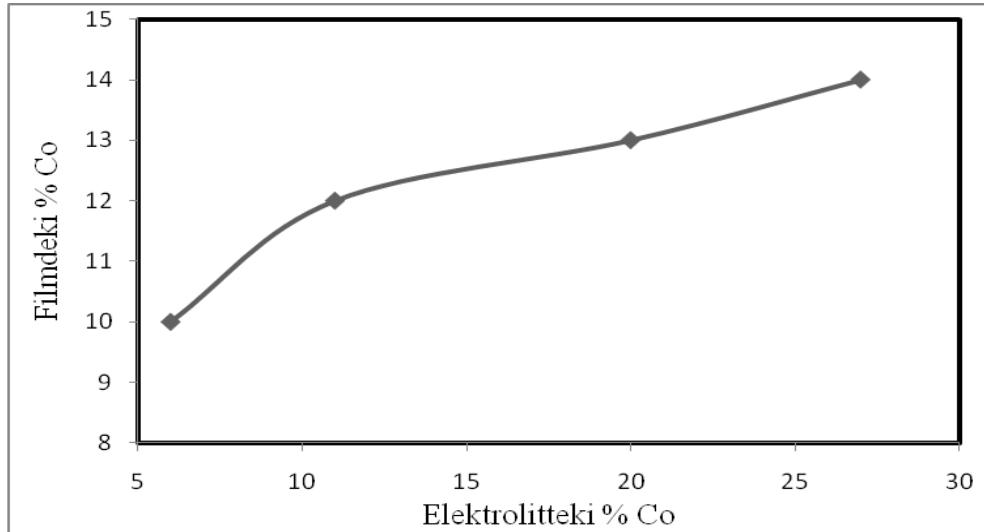
Çizelge 4.4.  $\text{CoSO}_4$  konsantrasyonunun elektrolit ve film kompozisyonuna etkisi

CoSO <sub>4</sub> miktarı	Elektrolit			Film		
	gr / l	% Zn	% Cr	% Co	% Zn	% Cr
14.05	28	66	6	88	2	10
28.10	27	62	11	86	2	12
56.20	24	56	20	85	2	13
84.30	22	51	27	84	2	14



Şekil 4.26. Zn, Cr ve Co depozisyonunun CoSO<sub>4</sub> konsantrasyonuna göre depozisyonu

Bazı çalışmalarda düşük akım yoğunluklarında anormal olmayan depolamalara da rastlanmıştır. Bu tür depolamalarda demir çinkoya göre daha tercihli olarak depolanmaktadır. Şekil 4.27’de depolanmış filmdeki kobalt miktarının elektrolitteki kobalt sülfat miktarı ile olan ilişkisi görülmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi, elektrolitteki kobalt miktarı % 27 iken filmdeki kobalt miktarı % 14 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.27. Depolanmış filmdeki kobalt miktarının elektrolitteki kobalt sülfat miktarı ile değişimi

Kobalt konsantrasyonundaki artış, depolanan filmdeki kobalt miktarında azalmaya neden olmuştur. Çünkü, kobalt iyonlarından daha çok tercihli olarak çinko iyonları depolanmıştır.

Bu sonuç üretilen ZnCrCo alaşım filmlerinin daha az pozitif standart elektrot potansiyelli elementin tercihli depolanması ile tanımlanan anormal beraber depolama olayına uyduğu yani filmlerin anormal depolandığının ispatıdır.

Brenner (1963) Zn'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 içerisinde.

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak sanayide yaygın bir biçimde kullanılan, mükemmel mekanik ve korozyon direnci özelliklerine sahip fakat çevre açısından en tehlikeli maddelerden biri olan kadmiyuma alternatif olan çevreci Zn, ZnCo, ZnCrCo alaşım filmleri üretildi.

İlk olarak filmlerin üretilmesi için en uygun şartları belirlemek amacı ile elektrokimyasal teknikler kullanılarak, filmlerin depolama potansiyelleri, uygun CoSO<sub>4</sub> miktarı tespiti, optimum asitlik derecesi (pH) incelendi.

Yapılan ön çalışmalar sonucunda elektrodpozisyon için çözeltinin en uygun pH değerinin pH=3.5, en uygun voltajın V=-3 Volt olduğu belirlendi. pH=3.5 değerinde CoSO<sub>4</sub> miktarları 14.05 ile 84.30 g/l oranlarında değişen dört farklı ZnCrCo alaşım filmi oda sıcaklığında üretildi.

Üretilen filmler arasında görünüş, opaklık ve hatasızlık açısından en uygun filmin pH=3.5 değerinde içerisinde 84.30 g/l CoSO<sub>4</sub> bulunan ZnCrCo filmi olduğu gözlemlendi. ZnCrCo, ZnCo, ZnCr CrCo ve Zn alaşım filmleri AISI 4140 çeliğine kaplandıktan sonra korozyon ve hızlı korozyon testine tabi tutuldu. Filmlerin korozyon özellikleri Lineer Sweep Voltametri yöntemi ile incelendi. Sonuç olarak ZnCo alaşımının iyi bir korozyon direncine sahip olduğu fakat banyo pH'ı 3.5 olmak üzere CoSO<sub>4</sub>=84.30 gr/l olarak oluşturulan ZnCrCo alaşımının en iyi korozyon davranışı sergilediği bulundu.

ZnCo ve ZnCr alaşım filmleri çelik üzerinde önemli bir korozyon koruyucusu olarak zaten literatürde kendini ispatlamış alaşımlardır ancak bu iki alaşımın birleşmesi ile elde ettiğimiz ZnCrCo alaşım filminin; Zn, ZnCo ve ZnCr alaşım filmlerine göre daha iyi korozyon davranışını sergilemesi, elektrodpolama yöntemi ile alaşım elde etmenin özel mekanik, kimyasal ve fiziksel yetenekli yeni malzemeler üretmede ne kadar önemli olduğunu göstermesi açısından önemlidir. Bu sonuç Brenner (1963), Afshar (2002), Leith (1999) ve Karahan (2008) ile tam uyum içerisindedir.

Elektrokimyasal depolama ile elde edilen ZnCrCo alaşım filmlerinin SEM görüntüleri Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde elde edildi. pH=3.5 değerinde CoSO<sub>4</sub>=84.30 gr/l alınarak üretilen ZnCrCo alaşım filminin morfolojik yapısının incelenmesi sonucunda kaplama maddesi için en uygun malzeme olabileceği bulundu.



Elde edilen filmlerin x-ışını kırınımı desenleri çözelti pH'ına ve çözeltideki Co konsantrasyonuna göre incelendi. pH=4.0 ve pH=5.0 değerlerinde oluşturulan filmlerin deforme olduğu gözlemlendi ve pH=3.0 değerinde pik gözlenmemesi filmin amorf yapıda olduğunu gösterdi. ZnCr, ZnCo ve CrCo alaşım filmleri için amorf yapıda olduğu ve ZnCrCo alaşım filminin kırınım deseninde ise Zn (101), Zn (112) pikleri yanında Co'ya ait (111) ve (200) piklerinin oluşması ZnCrCo alaşım kaplamaları Zn ile aynı yapıda olup, farklı kristalografik yönelimi gösterdiği bulundu. Üretilen filmlerin kristal yönelimleri elektrolit pH değeri, elektrolite katılan bileşenlerin miktarı, sıcaklık gibi deney şartlarına yakından bağlı olduğu görülmüştür. Benzer sonuçlar Bajat (2002), Oren (1982) tarafından da elde edilmiştir.

Üretilen Zn, ZnCo, ZnCr ve ZnCrCo filmlerinin EDX analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde, Phillips XL-30S FEG marka taramalı elektron mikroskopuna EDX dedektörü takılarak yapılmıştır. EDX analizi sonuçları çözelti pH değerine ve çözeltideki CoSO<sub>4</sub> konsantrasyonuna göre incelendi.

Çözelti pH'sı arttıkça depolanan Zn yüzdesi azalmış, Cr yüzdesi artmıştır. Co yüzdesi ise önce artmış sonra tekrar azalmıştır. CoSO<sub>4</sub> konsantrasyonu arttıkça Zn ve Cr yüzdesi azalmış, Co yüzdesi artmıştır. Üretilen ZnCrCo alaşım filmleri daha az pozitif standart elektrot potansiyelli elementin tercihli depolanması ile tanımlanan anormal beraber depolama olayına uyumuş ve filmler anormal depolanmıştır.

Sonuç olarak; teknolojiye çok yaygın kullanılan AISI 4140 çeliklerinin Zn, ZnCo, ZnCr ve ZnCrCo alaşımları ile kaplanarak korozyon dayanımlarının artırılacağı, ZnCrCo alaşımlarının bunlar içinde en iyi korozyon direnci sağladığını ve kurban anot olarak davrandığından çeliği koruduğu gözlemlendi.

Korozyondan kaynaklanan yıllık kaybın 50 milyar dolar olduğu ABD gibi ülkelerde alternatif çözüm olan çinko alaşımlarının ZnCrCo şeklinde üretilmesinin faydalı olacağı yapılan tez çalışmamızda gösterilmiştir. Bir sonraki çalışmada çinko ana matriks madde kalmak koşulu ile çinko içerisine bor ve bor ürünleri katılarak yeni tip filmler elde edilmeye çalışılabilir.

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

- Anonim, 2005. [www.kimyaevi.org/elementler](http://www.kimyaevi.org/elementler)
- Anonim, 2006. <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- Anonim (2006) <http://teknopark.erciyes.edu.tr/sem.htm> (Yazan: Cullity) 1966 X-Işınları Difraksiyonu Çeviren Prof. Dr. Ali Sümer **İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası Gümüşsuyu**
- Anonim, 2005. **Surface and Coating Technology** 197.
- 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.
- 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.
- 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, Newyork**, Vol.II Chapter 31 P. 239.
- Byk, T. V., Gaevskaya, T. V. and Tsybul'skaya, 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.
- Erbil, M., 1985. **Korozyon** Segem, Ankara 31-52.
- Erden, S. ve Değertekin M. C., 2004. Korozyon ve Katodik Koruma, **Kocaeli EMO Şubesi**, İzmit.
- 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.**
- 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.
- 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., 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. 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., Çetinkara, H. A. and Güder, H. S., 2008. Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn–Fe and Zn–Fe–Ni coatings in presence of gelatin as additive. **Institute of Metal Finishing Published by Maney on behalf of the Institute**. DOI 10.1179/174591908X304171.
- 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., Karabulut, O. and Alver, Ü., 2009. A study on electrodeposited Zn-Co alloys, **Physica Scripta** 79.
- 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**
- 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.
- Lallemant, 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., Terryn, 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.
- 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.
- 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 Dobrovolskis, 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.
- 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 gelatin additive. **Surface & Coatings Technology** **xx** (2006) xxx-xxx
- Söğüt, Ö., Bütün, H., Karahan, İ. H., Tıraşoğlu, E. and Apaydın, G., 2008. Investigation by XRF and XRD of Zn and Fe in  $Fe_x Zn_{1-x}$  thin films. **IOP PUBLISHING Phys. Scr.** **78** 065701 (7pp).
- Şafak, Mürşide, 2005. **Co-Cu Alaşım Filmlerin Elektrodpozisyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi**. Yüksek Lisans Tezi, Bursa
- 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.
- Tian, B. R. and Cheng, Y. F., 2007. Electrolytic deposition of Ni-Co- $Al_2O_3$  composite coating on pipe steel for corrosion/ erosion resistance in oil sand slurry. **Electrochimica Acta**, **53** 511-517.
- 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 olan, yol gösteren ve iyi bir bilimsel çalışma ortamı sağlayan danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Hüsnü Salih Güder'e ve sayın Doç. Dr. İsmail Hakkı Karahan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa teşviklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Sermin Örnektekin'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. H. Ali Çetinkara ve Fizik bölümünün tüm hocalarına teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi belirtmek isterim. Ayrıca, analizler sırasında özveriyle yardımda bulunan Mustafa Kemal Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi öğretim üyesi sayın Yrd. Doç. Dr. Abdullah Öksüz'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı sağlayan İstiklal Makzume Anadolu Lisesi müdürüm sayın Özer Hacıkerimli ve idarecilerime, manevi desteğini esirgemeyen hayatımın her aşamasında bana destek olan canım anneme ve babama, aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez yazımı sırasında benden yardımlarını esirgemeyen kardeşim Cevahir Ulutaş Çetin'e ve yüksek lisans öğrencisi Gülşah Aydın'a teşekkür ederim.

## ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Konya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1984 yılında girdiği Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünden 1988 yılında mezun oldu. 1989 yılında Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı İskenderun Cumhuriyet Lisesi'nde Fizik Öğretmeni olarak göreve başladı. Halen İskenderun İstiklal Makzume Anadolu Lisesi'nde görev yapmaktadır.