Daha Fazla Korozyon Korunması İçin Çelik Üzerine Nano Katmanlı PVD Kaplamaların Geliştirilmesi

Hafizittin Hakan YUDAR

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2023

Development of Nano-Layer PVD Coatings on Steel for More Corrosion Protection

Hafizittin Hakan YUDAR

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

January 2023

Daha Fazla Korozyon Korunması İçin Çelik Üzerine Nano Katmanlı PVD Kaplamaların Geliştirilmesi

Hafizittin Hakan YUDAR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Suat PAT

YÖK 100/2000 Doktora Bursiyeri
Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler Alt Alanı
Ocak 2023

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalı Doktora öğrencisi **Hafizittin Hakan YUDAR**'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Daha Fazla Korozyon Korunması İçin Çelik Üzerine Nano Katmanlı PVD Kaplamaların Geliştirilmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Suat PAT

İkinci Danışman **:** -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Şadan KORKMAZ

Üye : Doç. Dr. Berrin DURAN

Üye : Doç. Dr. Mehmet ÖZKAN

Üye : Doç. Dr. Zehra Nur ÖZER

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Suat PAT danışmanlığında hazırlamış olduğum "Daha Fazla Korozyon Korunması İçin Çelik Üzerine Nano Katmanlı PVD Kaplamaların Geliştirilmesi" başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 10/01/2023

Hafizittin Hakan YUDAR

İmza

ÖZET

Korozyon metal ve alaşımlarının daha kararlı yapıda bileşik oluşturma eğilimleri nedeniyle, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimlerdir. Sınırlı metal kaynağından ötürü korozyon metallerde ciddi kayıplara neden olmaktadırlar. Bu nedenle günümüzde korozyonu yavaşlatmak için birçok yeni teknik geliştirilmektedir. Bu tekniklerden biri koruyucu kaplama olup uygulama kolaylığı, düşük maliyeti ve ayarlanabilir anti-korozyon özelliklere sahiptir.

Bu tez çalışması kapsamında, metallerdeki korozyonun önlenebilmesi için nano katmanlı kaplama yapısı oluşturacak materyallerin tespiti ve korozyon korumaya yönelik çoklu katmalı bir yapının oluşturulması amaçlanmıştır. Çoklu katmalar çinko, grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit malzemeler kullanılarak TVA yöntemi ile alttaş olan düşük karbonlu çelik üzerine kaplamasının gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kaplamaların alttaştaki fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin korozyon üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PVD, TVA, korozyon, nano kaplama, elektrokimyasal test, Çinko, Grafen tabanlı malzemeler, Düşük karbonlu çelik

SUMMARY

Corrosion is the change in physical, chemical and mechanical properties as a result of chemical and electrochemical reactions due to the tendency of metals and alloys to form more stable compounds. Corrosion causes serious losses in metals due to limited metal resources. Therefore, many new techniques are currently being developed to slow down corrosion. One of these techniques is a protective coating, which has ease of application, low cost and adjustable anti-corrosion properties.

Within the scope of this thesis, it is aimed to determine the materials that will form the nano-layer coating structure to prevent corrosion in metals and to create a multi-layered structure for corrosion protection. Multi-layered zinc, graphene, graphene oxide, and reduced graphene oxide materials were used to coat the substrate on low-carbon steel by the TVA method. The effects of the physical and electrochemical properties of the applied coatings on the substrate on corrosion were investigated.

Keywords: PVD, TVA, corrosion, nano-coating, electrochemical test, Zinc, Graphene-based materials, Low carbon steel

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenerek yaklaşımı ve önerileri ile beni yönlendiren, bilimsel deneyimleri ve engin bilgi birikimini paylaşan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Suat Pat'a en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Gerek deneysel gerekse teorik çalışmalarda yardımlarını ve deneyimini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Şadan Korkmaz'a çok teşekkür ederim.

Bana maddi manevi her konuda destek olup bugünlere gelmemde emekleri olan sevgili aileme destekleri için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**

SUMMARY ..... **vii**

TEŞEKKÜR ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xv**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xvi**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **4**

2.1. Korozyon ve Oluşumu 4

2.2. Korozyon Türleri 9

2.3. Korozyona Etki Eden Parametreler 10

2.4. Korozyon Önleme Yöntemleri 12

2.5. Kaplama 14

2.6. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi ile İnce Film Üretimi 18

2.7. İnce Filmde Katmanlı Yapı ve Korozyon 22

2.8. Grafen, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit ve Korozyon 25

3. MATERYAL VE YÖNTEM **31**

3.1. Kullanılan Malzemeler 31

3.1.1. 6224 Erdemir Kalite Saç 31

3.1.2. Çinko (Zn) 32

3.1.3. Grafen 34

3.1.4. Grafen Oksit 35

3.1.5. İndirgenmiş Grafen Oksit 36

3.2. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Kaplama Yöntemi 38

3.2.1. TVA'nın Çalışma Prensibi 39

3.2.2. TVA Sistem Ekipmanları 40

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.3. Elektrokimyasal Ölçümler....45
3.3.1. Açık devre potansiyeli Ölçümü (OCP).... 48
3.3.2. AC empedans spektroskopi Ölçümü 50
3.3.3. Çevrimsel Voltametri Ölçümü (CV) 54
3.3.4. Korozyon Potansiyel Ölçümü.... 57
3.3.5. Potansiyodinamik Ölçümü.... 57
3.4. Temas Açısı Ölçümleri....61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 63
4.1. Alttaş Üzerinde Yapılan Çalışmalar....63
4.2. Kaplama Prosesinin Hazırlanması....64
4.3. Elektrokimyasal Analizde Kullanılan Sistemin Hazırlanması 66
4.4. Temas Açısı Ölçümü Alınacak Sistemin Hazırlanması 67
4.5. Tek Katmanlı Kaplamaların Analizi 68
4.6. İki Katmanlı Kaplamaların Analizi 84
4.7. Üç Katmanlı Kaplamaların Analizi....101
4.8. Dört Katman Kaplamaların Analizi 116
5. SONUÇ VE ÖNERİLER....128
KAYNAKLAR DİZİNİ....132

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Metal yüzeyde korozyon oluşumu 4
2.2. Pas oluşumu 5
2.3. Korozyon oluşumuna örnek 6
2.4. Korozyonun maliyet etkileri 6
2.5. Metalde korozyon oluşumu 8
2.6. Başlıca korozyon türleri 9
2.7. Kaplamalı alttaşta korozyon ilerleme şeması 15
2.8. Geleneksel korozyon kaplama metodolojisi 15
2.9. Kaplamalı alttaşta korozyon yapısı 16
2.10. Yüzey kaplama yöntemleri 17
2.11. Korozyon önleme için kullanılan kaplama yöntemleri 18
2.12. CVD kaplama yöntemi 19
2.13. PVD kaplama yöntemi 20
2.14. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri 21
2.15. TVA sistemi şematiği 22
2.16.Tek katmanda mikro çatlaklar 23
2.17. Çok katmanlı yapıda korozyon 24
2.18.Kaplama katmanına göre korozyon ilerlemesi 25
2.19. Karbonun farklı allotrop yapıların gösterimi 26
2.20. Grafenin kullanım alanları 27
2.21. Grafen filminin korozyona karşı etkisi 28
2.22. Grafitten, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit eldesi 29
2.23. Grafen moleküllerin dizilimi ve yapısal görünümü 30
3.1. 6224 kalite saç rulosu 32
3.2. Kullanılan Zn elementi 33
3.3. Grafen malzemesi 34
3.4. Grafen oksit malzemesi 36
3.5. İndirgenmiş grafen oksit malzemesi 37
3.6.TVA sistemi 39
3.7.TVA üretim yöntem simülasyonu 40
3.8. Vakum odası 41
3.9. TVA elektrotlarının düzeni 42
3.10. Prof. Dr. Engin ARIK güç kaynağı 43
3.11. Vakum için (a) mekanik pompa ve (b) turbomoleküler pompa 44
3.12. (a) Basınç ölçer ve (b) turbonun kontrol ünitesi 44
3.13. Akım-voltaj ölçüm cihazı 45
3.14. Elektrokimyasal ölçüm cihazı 46
3.15. Solüsyona daldırılmış üç elektrot modeli 47
3.16. Açık devre potansiyeli grafiği 49
3.17. Teorik EIS spektrumu ve bölgeleri 50
3.18. Fit edilmiş Nyquist ve basit devresi 51
3.19. EIS tarafından en çok incelenen elektrokimyasal eş değer devreler 53
3.20. Korozyon ortamı için kullanılan eşdeğer devre modeli 54
3.21. Potansiyel zaman grafiği 55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

3.22 Potansiyel akım eğrisi örneği 56
3.23. Polarizasyon eğrisi 58
3.24. Tipik bir Tafel ekstrapolasyon korozyon analizi grafiği 59
3.25. Temas açısı ölçüm cihazı 61
3.26. Farklı temas açıları 62
4.1. 6224 kaplamasız alttaş 63
4.2. Numune taşıma/saklama kutusu 64
4.3. Alttaşın TVA sistemine yerleştirilmesi 65
4.4. Numunelerin kaplanma anı 66
4.5. Elektrokimyasal ölçüm için hazırlanan düzenek ve bağlantı şekilleri 67
4.6. Su damlasının yüzeye damlatılma anının fotoğrafı 68
4.7. Tek katmanlı numunelerin açık devre potansiyeli karşılaştırması 70
4.8. Tek katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları 71
4.9. Tek katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları 71
4.10. Kaplamasız (a) ve tek katmanlı (b) numunelerden elde edilen eş değer devre şemaları 72
4.11. Tek katmanlı numunelerde inhibitör etkinliği 73
4.12. Tek katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması 74
4.13. (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler 75
4.14. (a) Kaplaması, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinin CV karşılaştırmaları 76
4.15. Tek katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması 77
4.16. Tek katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinin polarizasyon eğrileri 78
4.17. Tek katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması 79
4.18. Tek katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinde Tafel polarizasyon eğrileri 80
4.19. Tek katmanlı numunelerin kaplama etkinlik karşılaştırması 81
4.20. Tek katmanlı numunelerin korozyon hızı karşılaştırması 81
4.21. Tek katmanlı numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon 82
4.22. Tek katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası fotoğrafı 83
4.23. (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (d) D4 numunelerinin temas açıları 84
4.24. İki katmanlı numunelerin açık devre potansiyeli karşılaştırması 86
4.25. İki katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları 87
4.26. İki katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları 87
4.27. Kaplamasız (a) ve iki katmanlı (b) numunelerden elde edilen eş değer devre şemaları 88
4.28. İki katmanlı numunelerde inhibitör etkinliği 89
4.29. İki katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması 90
4.30. (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerinde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler 92
4.31. (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerin CV karşılaştırmaları 93

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

4.32. İki katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması 94
4.33. İki katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerinin polarizasyon eğrileri 95
4.34. İki katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması 96
4.35. İki katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerin polarizasyon eğrileri 97
4.36. İki katmanlı numunelerin kaplama etkinlik karşılaştırması 98
4.37. İki katmanlı numunelerin korozyon hızı karşılaştırması 99
4.38. İki katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon 100
4.39. İki katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası fotoğrafı 100
4.40. (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (d) D8, (e) D9, (f) D10 numunelerinin temas açıları 101
4.41. Üç katmanlı numunelerin açık devre potansiyeli karşılaştırması 103
4.42. Üç katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları 103
4.43. Üç katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları 104
4.44. Kaplamasız (a) ve üç katmanlı (b) numunelerden elde edilen eş değer devre şemaları 105
4.45. Üç katmanlı numunelerde inhibitör etkinliği 106
4.46. Üç katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması 107
4.47. (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler 108
4.48. (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerinin CV karşılaştırmaları 109
4.49. Üç katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması 109
4.50. Üç katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerinin polarizasyon eğrileri 110
4.51. Üç katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması 111
4.52. Üç katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerin polarizasyon tafel eğrileri 112
4.53. Üç katmanlı numunelerin kaplama etkinlik karşılaştırması 113
4.54. Üç katmanlı numunelerin korozyon hızı karşılaştırması 113
4.55. Üç katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon 114
4.56. Üç katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası fotoğraf 115
4.57. (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerinin temas açıları 116
4.58. Dört katmanlı numunenin açık devre potansiyeli karşılaştırması 117
4.59. Dört katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları 118
4.60. Dört katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları 118
4.61. Kaplamasız (a) ve dört katmanlı (b) numuneden elde edilen eş değer devre şemaları 119
4.62. Dört katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması 121
4.63 (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler 122
4.64. (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinin CV karşılaştırmaları 122
4.65. Dört katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması 123
4.66. Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinin polarizasyon eğrileri 123
4.67. Dört katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması 124

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

Şekil **Sayfa**

4.68. (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerin polarizasyon tafel eğrileri 125
4.69. Dört katmanlı numunenin korozyon hızı karşılaştırması 126
4.70. Dört katman numunenin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon 126
4.71. Dört katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası numune fotoğrafı 127
4.72. (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinin temas açıları 127
5.1. Tüm numunelerde kaplama etkinlik yüzdesi karşılaştırmaları 130
5.2. Tüm numunelerde korozyon hızı karşılaştırmaları 130

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Çeşitli metal alaşımlarının farklı şartlardaki korozyon miktarları 8
3.1. DD13 için kimyasal özellikleri 32
3.2. DD13 için fiziksel özellikleri 32
3.3. Zn özellikleri 33
3.4. Grafen özellikleri..... 35
3.5. Grafen oksit özellikleri..... 36
3.6. İndirgenmiş grafen oksit özellikleri 37
4.1. Kaplamada kullanılan malzemeler 64
4.2. Dört farklı malzeme ile gerçekleştirilen deneyler 65
4.3. Tek katmanlı kaplama parametreleri..... 69
4.4. Tek katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri 72
4.5. Tek katmanlı numunelerin polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri... 78
4.6. Tek katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametleri 80
4.7. İki katman kaplama parametreleri..... 85
4.8. İki katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri 89
4.9. İki katmanlı numunelerin polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri..... 95
4.10. İki katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametleri 98
4.11. Üç katman kaplama parametreleri..... 102
4.12. Üç katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri..... 105
4.13. Üç katmanlı numunelerin polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri 110
4.14. Üç katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametleri..... 112
4.15. Dört katman kaplama parametreleri..... 116
4.16. Dört katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri 119
4.17. Dört katmanlı numunenn polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri. 124
4.18. Dört katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri 125

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
m	Çözünmüş metalin kütlesi
I	Akım
t	Zaman
Aw	Atom birim ağırlığı
n	Elektronun mol sayısı
F	Faraday sabiti
nm	Nanometre
$\bar{e}$	Elektronu
E_0	Hücrenin standart elektrot potansiyeli
R	Gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık,
C_O	Yükseltgenmiş numunelerin konsantrasyonunu
C_R	İndirgenmiş numunelerin konsantrasyonunu
R_s	Çözelti direnci
R_p	Polarizasyon direnci
CPE_{dl}	Sabit faz elemanı
E_{pa}	Yükseltgenme voltaj değerleri
E_{pc}	İndirgenme voltaj değerleri
I_{pa}	Yükseltgenme voltajına karşılık akım değeri
I_{pc}	İndirgenme voltajına karşılık akım değeri
D	Difüzyon katsayısı
A	Elektrotun alanı
C	Reaktant malzemenin konsantrasyonu
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
I_{cor}	Korozyon akımı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
R_p	Polarizasyon direnci
W	Kütle kaybı
Fe	Demir
H_2	Hidrojen
O_2	Oksijen
$Fe(OH)_2$	Demir(II) Hidroksit
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	Kimyasal Buhar Kaplama
DD13	6224 Erdemir kalite saç
Zn	Çinko
Gr	Grafen
GO	Grafen Oksit
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
TVA	Termiyonik Vakum Ark
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDX	Enerji dağılımlı X ışınları spektrometresi
WE	Çalışan elektrot
CE	Karşıt elektrot
RE	Referans elektrot
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
R	İndirgene reaksiyonu
O	Yükseltgenme reaksiyonu
OCP	Açık devre potansiyeli
OCV	Açık devre voltajı
CV	Çevrimsel voltametri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Korozyon, metal ve metal alaşımlarının bulundukları çevresel ortam ile oksitlenme veya kimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybederek kullanılmaz hale gelmesidir. Çevremizde sıkça karşılaştığımız olaylardan biri olan demirin paslanması bunun en açık kanıtıdır Korozyon sonucunda kaybedilen metal kendi maliyetinin çok üstünde ekonomik kayıplara neden olmakta, yapılan yatırımların verimini etkilemekte ve ülke ekonomisine kayıp olarak yansımaktadır. Korozyon oluşumu ile ülkemizde de her yıl yüksek miktarlarda ürün ve maddi kayıplar meydana gelmektedir. Ülkemizde bu bilincin oluşabilmesi için; öncelikli olarak akademik altyapının oluşması, bilgi eksikliğinin giderilmesi için Sanayi Bakanlığı içerisinde, 1971 yılında Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkez kurulmuş olup korozyon hakkındaki etkili ve yararlı çalışmaları olmuştur. Başlangıçta korozyon konusuyla ilgili seminerler için konunun uzmanları 'Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı' aracılığıyla dış ülkelerden getirilmiş bilgi birikimi oluşturulmuştur.

Bazı metaller korozyona karşı daha dirençli olmasına rağmen, malzemelerin zamanla korozyona uğraması kaçınılmaz bir doğal fenomendir. Korozyona maruz kalma süresi ve bu olguyu etkileyen malzeme üzerindeki gerilmeler ile iç ve dış faktörler bunlardan sadece birkaçıdır. Metallerin doğada tekrar kararlı haline dönme eğilimleri yüksek olması sonucunda metalik malzemeler, içinde bulundukları ortamın elemanları ile reaksiyona girerek öncelikle iyonik hale ve oradan da başka elementlerle bileşik hale dönme eğilimindedir. Sonuç olarak metal ve alaşımları zamanla kimyasal, fiziksel, mekanik gibi bazı özellikleri değişimlere ve bozunumlara uğramaktadır. Korozyon hem metal ve alaşımlarının oksitlenmesine ve bu reaksiyonunun vermiş olduğu zarara denilmektedir (Leygraf vd. 2016; Fontana ve Greene 2018; Wang vd. 2019a).

Atmosfer etkisinde kalan çelik binalar, köprüler, direkler, enerji nakil hatları, çelik çatılar, baraj kapakları, cebri borular, gemiler, korkuluklar, tanklar, depolar, araç parçaları vb., metalik yapılar beklenenden daha kısa süreler içinde korozyon nedeniyle kullanılmaz hale gelmektedir. Bu nedenlerle korozyon oluşumu kontrol altına alınmalı ve korozyon

kayıpları mümkün olduğu kadar azaltılmalıdır. Bunun başarılabilmesi için; korozyonun nedenlerinin incelemesi, mevcut denetim tekniklerini bilinmesi, korozyonu etkileyen tasarım faktörlerini inceleyerek ne gibi bir tasarım yapılması gerektiğinin bilincinde olunmalıdır (Fontana ve Greene 2018).

Deniz suyu içerisinde korozyon ve etkilerine maruz kalan parçalar korozyona dayanıklı alaşımlardan yapılmış olsalar bile hareketli deniz suyu ile temasları neticesinde yapılarında statik elektrik birikerek potansiyel farkları artar, bu da korozyon hızlarını artırmaktadır. Metali bu olumsuzluktan korumanın yollarından biri de metal yüzeyini kaplamaktır. Metal yüzeyini korumak aslında metalin tamamını korumak manasına gelmektedir. Metal yüzeyinde ufak bir noktada başlayan korozyon zamanla metalin iç kısımlarına doğru ilerleyerek, malzemenin çürümesine ve servis dışı kalmasına sebep olabilmektedir. Bu da metalik malzemenin kullanımdaki ekonomik ömrünü kısaltmaktadır. Dünyada yıllık üretimi gerçekleştirilen demirin 1/5'inin bu şekilde kullanılamaz hale gelmektedir (Leygraf vd. 2016).

Korozyon olayına aynı zamanda sıcaklık faktörü de eşlik ediyorsa, metalin uygun bir kaplama seçilerek efektif bir kaplama tekniği ile kaplanması gerekmektedir. Geniş sıcaklık skalaları göz önüne alındığında, kaplama malzemesi seçimi önem arz etmektedir.

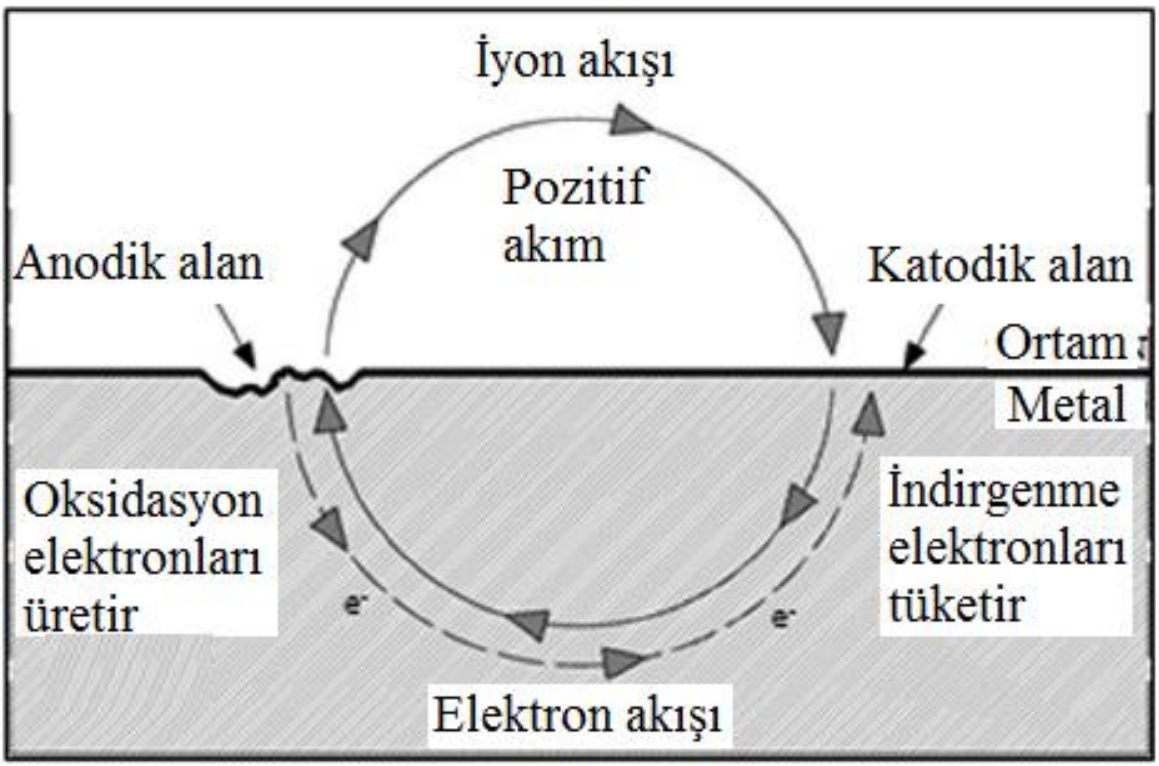
Günümüzde endüstriyel metal parçalar çoğunlukla galvaniz veya sprey kaplama yöntemleri ile kaplanarak korozyona karşı önleme çalışmaları gerçekleştirilmektedir. Ancak bu kaplama metodolojisi ile kaplama kalınlıkları mikron seviyesinde gerçekleştirildiğinden dolayı parçaların kalınlık toleransları göz önüne alındığında ikinci bir katman ile kaplanması zor olmaktadır. Tek katmanlı yapıda ise korozyon önleyici kaplama tabakasının aşılmasında ortam faktörü direk metal yüzeyle temas sağlayacağı için parçanın kullanım ömrü oldukça düşmektedir. Ömür düşümünün önüne geçilebilmesi için ise kaplama tabakasının en az iki veya daha fazla olması gerekmektedir. Ancak mevcut endüstride, korozyon kaplama amacı ile kullanılan yöntemler hem ürünün var olan toleranslarından kaynaklı hem de oluşacak olan kaplama kalınlığından ötürü çok katmanlı kaplamalara uygun değildir. Bu nedenle çok katmanlı kaplamaların her katmanını nano olarak kaplanmasına olanak tanıyan fiziksel

buhar biriktirme kaplama tekniği kullanılacaktır. Böylece önceki kaplama tekniklerinde tek katmanlı kaplama ile elde edilen kaplama kalınlığında çok katmanlı yapı oluşturulabilecektir. Çok katmanlı yapı ile her bir katmanda korozyon ilerleme hızı düşeceğinden dolayı ürünün kullanım ömrü oldukça uzun olması amaçlanmaktadır (Fontana ve Greene 2018; Talbot ve Talbot 2018).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Korozyon ve Oluşumu

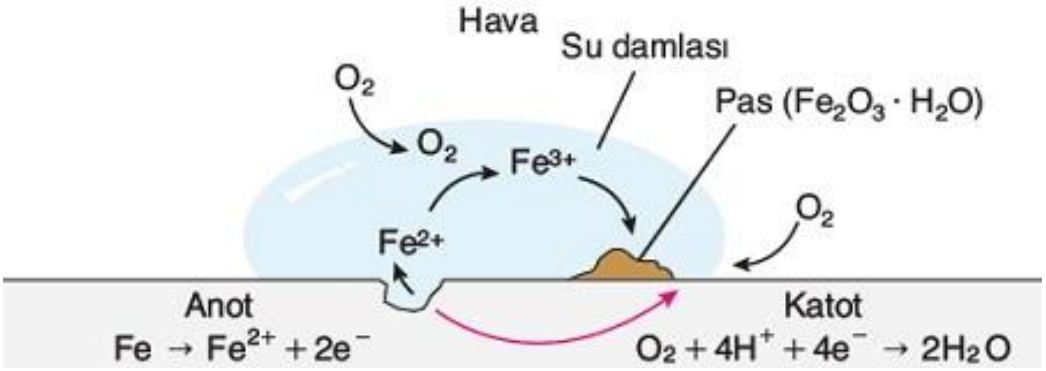
Genel olarak korozyon; maddelerin özel olarak metal ve alaşımlarının çevrenin etkileriyle şekil 2.1'de görüldüğü üzere kimyasal ve elektrokimyasal değişim veyahut fiziksel bir çözünme sonucunda aşınması olayıdır. Korozyon metallerde kütle kaybına sebebiyet vererek dayanımda ve kullanım ömründe azalma meydana getirmekte ve oluşan kimyasal reaksiyonlarla da malzemenin özelliklerini değiştirebilmektedir (Bata vd. 2017; Gupta vd. 2018; Xie vd. 2019).



Şekil 2.1. Metal yüzeyde korozyon oluşumu (Di Benedetti vd. 2013)

En genel tanımı ile korozyon şekil 2.2'deki gibi metallerin çevresel etkilerle etkileşime girerek bünyesinde fiziksel ve kimyasal değişikliklerin oluşmasıdır. Korozyon

metallerin kimyasal veya elektrokimyasal olarak aşınmaları ve doğada bulundukları bileşiklere dönüşme eğilimleridir (Di Benedetti vd. 2013; Bata vd. 2017; Gangopadhyay ve Mahanwar 2018; Gupta vd. 2018).



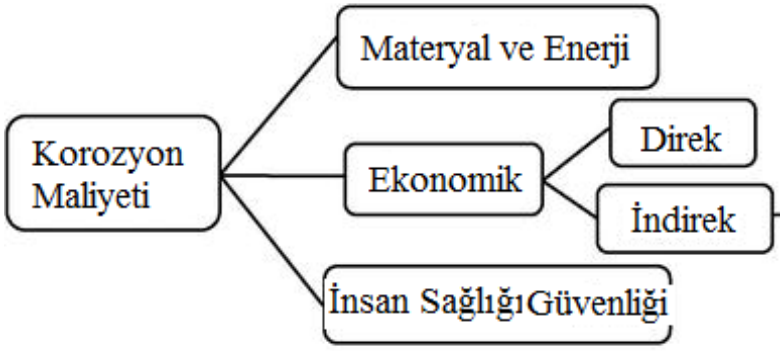
Şekil 2.2. Pas oluşumu (Siyavula 2019)

Korozyon hasarı sonucu işlevini yitirmiş olan parçalara örnek olarak şekil 2.3'teki parça gösterilmektedir. Görüldüğü üzere korozyon hasarı sonucu parça işlevini tamamen yitirmiş ve kullanılması sakıncalıdır. Tasarım aşamasında belirlenen dayanım ve kullanım amacını karşılayamayacak şekilde korozyona uğramış parçanın yenisi ile değiştirilmesi ilave maliyet ortaya çıkmaktadır. Yenileme ile parça için kullanılacak olan hammaddenin azalması manasına gelmektedir (Di Benedetti vd. 2013; Bata vd. 2017; Gangopadhyay ve Mahanwar 2018). Korozyon sonucunda oluşabilecek kritik parçalardaki beklenmedik bozulmalar, parçanın kullanıldığı araç dolayısı ile çevrenin ve kişinin zarar görmesine neden olmaktadır (Gangopadhyay ve Mahanwar 2018; Goni ve Mazumder 2019). Korozyon sadece doğrudan ürün kaybına yol açtığı gibi ürünü şekil 2.3'te görüldüğü üzere pas oluşumu ile kullanılmaz hale dönüşmektedir (EL-Mahdy vd. 2000; Gupta vd. 2018).



Şekil 2.3. Korozyon oluşumuna örnek (Gangopadhyay ve Mahanwar 2018)

Korozyonun oluşumundan dolayı ürünün kullanılamamasına engellenmekte ve böylece ürünün kullanılamamasından dolayı korozyon maliyeti meydana gelmektedir. Korozyon maliyetini oluşturan etkenler ise materyal ve enerji, ekonomik ve insan sağlığı ve güvenliğini olup şekil 2.4'te görülmektedir (Bata vd. 2017; Gangopadhyay ve Mahanwar 2018).



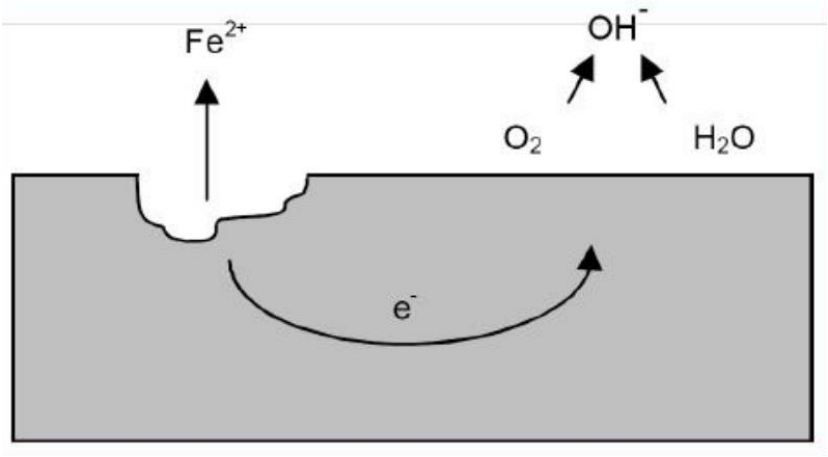
Şekil 2.4. Korozyonun maliyet etkileri (Goni ve Mazumder 2019)

Korozyon sebebi ile oluşan ekonomik kayıpların bir ülkenin gayri safi milli hasılasının (GSMH) %6'lara kadar çıktığı bilinmektedir. Korozyon etkisinin ülke ekonomisi için de oldukça önemli olduğu anlaşılmaktadır. Korozyon önleme çalışmalarına en önemli ilgi kaynağı ise parçaların daha geç oksitlenmesini sağlayarak hammadde kaybının önüne geçilmesinden hammadde rezervlerinin korunması sağlanmaktadır. Özellikle bazı metal rezervlerinin hızla azalmakta olduğu dikkate alınırsa, korozyona ilginin zamanla daha da artması kaçınılmazdır (Gangopadhyay ve Mahanwar 2018; Goni ve Mazumder 2019).

Korozyon metallerde çevresel etkiler ile metal yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal bozulmalar meydana gelmesidir. Metaller maden olarak çıkarıldıkları oksitli bileşimlerinden fırınlar aracılığı ile ayrılarak kararsız hale getirildiğinden sahip oldukları kararlı yapıya dönme eğilimindedirler. Bu nedenle kararlı hale dönebilmek için normal ortamlarda bile kolaylıkla korozyona uğrayabilmektedirler. Korozyon reaksiyonlarında depolanan fazla enerji boşa çıkan metaller oksitli hallerine dönme yolunu seçmektedirler. Eğer korozyon gaz ortamında ise kimyasal bir olay, sulu bir ortamda ise elektrokimyasal bir olay olarak adlandırılmaktadır. Metalleri sudaki çözünmüş havanın oksijeni ile girdiği etkileşimle tepkimeye girerek çözünür ve tepkime sonucu oluşan demir iyonları su ve oksijen ile demir hidroksiti meydana getirmektedir. Bu tepkimenin formülüzasyonu denklem 2.1 ve denklem 2.2'de gösterilmektedir. Metaldeki korozyon oluşumu ise şekil 2.5'te gösterilmiştir (EL-Mahdy vd. 2000; Bata vd. 2017; Gangopadhyay ve Mahanwar 2018; Gupta vd. 2018; Pisarek 2019).

$$Fe + {}^{1}/_{2}\, O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \qquad (2.1)$$

$$2Fe(OH)_2 + {}^{1}/_{2}\, O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \qquad (2.2)$$



Şekil 2.5. Metalde korozyon oluşumu (Yalçın ve Koç 1991)

Korozyon hızı, meydana gelen birim kütle kaybı olarak belirlenmektedir. Kütle azalması yönteminde, oluşan korozyon metalde oluşan kütle azalması olarak da tanımlanmaktadır. Korozyon oluşum hızında çevre etkenleri ve hava şartları en önemli etkenlerdir. Çeşitli metal alaşımlarında farklı atmosferik şartlarda gerçekleştirilen 10 yıllık deney sonucunda elde edilen mm/yıl cinsinden korozyon miktarları çizelge 2.1'de gösterildiği gibidir (Yalçın ve Koç 1991; Friel 1986; Bata vd. 2017).

Çizelge 2.1. Çeşitli metal alaşımlarının farklı şartlardaki korozyon miktarları

Korozyona Uğrayacak Metal Cinsi	Atmosfer Şartlarında Korozyon Ortamları (mm/yıl)		
	Endüstriyel	Deniz	Kırsal
Alüminyum	0,81	0,71	0,025
Bakır	1,19	1,32	0,58
Kurşun	0,43	1,41	0,48
Çinko	5,13	1,6	0,86
Metal Çeliği	13,72	6,35	5,08
İklim Çeliği	2,54	3,81	1,27

Metallerde korozyon sonucu oluşacak olan kütle kaybı denklem 2.3'te görülen Faraday Kanunu ile hesaplanabilmektedir.

$$M = \frac{I.t.A_w}{n.F} \tag{2.3}$$

Bu denklemde, M çözünmüş metalin kütlesi, I akım (A), t zaman (sn), Aw demir atom birim ağırlığı, n demir atom değerliliği ve F faraday sabiti (96500 Coulomb) olarak tanımlanmaktadır (Goni ve Mazumder 2019).

2.2. Korozyon Türleri

Korozyon oluşumu ürünlerin bulundukları ortamın farklılık göstermesi sebebiyle malzemede gösterdiği korozyon oluşum önem derecesi de her korozyon türü için birbirinden farklıdır. Başlıca korozyon çeşitleri; üniform, çukur-çatlak, galvanik, taneler arası, seçici, hız etkili, aşınma ve yüksek sıcaklık korozyonu gibi tüm bu korozyon tipleri ise şekil 2.6'da gösterildiği gibidir. Şekil 2.6'da görülen korozyon tipleri göz ile belirlenebilenler, özel teçhizatla belirlenebilenler ve mikroskop yardımı ile belirlenebilenler olmak üzere 3 ana gruba ayrılmaktadır (Bata vd. 2017; Kim vd. 2017; Gangopadhyay ve Mahanwar 2018; Noumbissi vd. 2019; Pisarek 2019).



Şekil 2.6. Başlıca korozyon türleri (Noumbissi vd. 2019)

Metal yüzeylerin her bir noktasında eşit olarak korozyona uğraması uniform korozyon olarak adlandırılmakta ve en az korkulan korozyon tipi olarak kabul edilmektedir. Metal ve alaşımlarında bölgesel olarak delikler oluşabilmektedir. Bu korozyon tipi çukurcuk olarak adlandırılmaktadır. Çukurcuk korozyonu en fazla zarar verici korozyon tipleri arasındadır. Farklı tür metal malzemelerin birleştirilmesi ile meydana getirilen ürünlerin nemli ortamlarda uğradığı korozyon türüne galvanik korozyon denmektedir. Ürün grubu içindeki metallerden potansiyeli daha negatif olan metalin anodu oluşturması ile ürün korozyona uğramaktadır. Bu ürün grubunda katodik olan metalde korozyon etkisi gözlenmemektedir. Metalin bulunduğu ortam ile yüzey arasında mekanik ve kimyasal etkinin kombinasyonu ile oluşan korozyon türü erozyon korozyonudur. Metal yüzeyde sürekli akışkan akması, toprakla taşlanma gibi mekanik etkilerle korozif ortamın sürekli değişmesi ile kütle kaybının gerçekleşmesidir. Özellikle paslanmaz çelikler gibi pasifleşebilen metallerin halojen iyonları nedeni ile delinmesi ve ortaya çıkan çıplak metal yüzeyin diğer kesimlere karşı anot oluşturmaktadır. Anot yüzey katot kısmı koruyacağı için devamlı iyon transferi gerçekleşir ve böylece deliğin derinleştiği oyuk korozyonu meydana gelmektedir. Belli bir yük altında birbirleri ile temas halinde olan metal yüzeylerde ileri geri hareket sonucu oluşan sürtünme kazımalı korozyonuna neden olmaktadır. Paslanmaz krom, krom-nikel çelikleri ile alüminyum-bakır alaşımlarında çoğunlukla görülen tane sınırlarındaki fazların, çökelmelerin, safsızlıkların veya intermetalik fazların oluşturduğu potansiyel farklılıklardan dolayı taneler arası korozyon meydana gelmektedir. Metal malzemelerde bulunan dış ve iç gerilmelerin herhangi bir şekilde ortaya çatlak başlangıcına neden olması ile oluşan korozyon gerilmeli korozyondur. Dinamik olan yükler altında oluşan çatlak başlangıcı mikro bölgelerde oluşup korozyon tipine yorulmalı korozyon denmektedir (Zarras ve Stenger-Smith 2014; Fernandes ve Montemor 2015; Anaee ve Hameed Abdulmajeed 2016; Kuruvila vd. 2018; Pedeferri 2018; Noumbissi vd. 2019; Zhang vd. 2021).

2.3. Korozyona Etki Eden Parametreler

Metal korozyonu, metalin üretim prosesinin tamamlanması ise başlamakta ve meydana gelen korozyon hızı birçok etkene bağlıdır. Korozyonu neden olan etkenler ise;

- Ortamın etkisi
- Sıcaklık etkisi,
- Malzeme seçiminin etkisi,
- Taneler arası özellik farklılıkların etkisi,
- Zemin elektriksel özgül direnci etkisi olarak sıralanmaktadır.

Korozyon birçok faktöre bağlı olmakla birlikte büyük oranda ortam şartlarıyla ilgilidir. Ortamın sahip olduğu nem oranı, alkalik, havadaki oksijen veya suyun geçirgenliği, akımlar, çeşitli bakteriyel ortamlar korozyonu başlatıcı veya hızlandırıcı etkenlerdir (Odio vd. 2014).

Sıcaklık etkisi malzemenin bulunduğu ortamdaki iyonların hareketiyle ilişkilidir. Sıcaklık artışı ile birlikte iyonlar hareketlenir ve dolayısıyla korozyon hızı da artmaktadır. Aynı zamanda sıcaklığın artışı ortamdaki oksijen konsantrasyonunu düşürmekte ve dolayısıyla korozyon hızını azaltıcı etki de bulunmaktadır. Ancak etki iyon hareketlerinden kaynaklı korozif etkiyle kıyaslandığında korozyon hızına etkisi oldukça düşük kalmaktadır (Melchers 2002).

Aralarında potansiyel olarak farka sahip olan metallerin kullanılmasında ise korozyon etkisini hızlandırıcı bir faktör olarak ele alınabilmektedir. Bu nedenle farklı malzemelerin birleştirilmesinden oluşturulmuş ürünlerde galvanik korozyona sebebiyet vermemek için birbirlerine karşı etkileşimi minimize etmek için plastik esaslı ara parçalar kullanılmalı ya da korozyonik etki oluşturmayan birbirlerine uyumlu malzemeler seçilmesine dikkat edilmelidir (Bahadori 2014).

Metal malzemeleri oluşturan tanelerin boyutları ve konsantrasyonları arasındaki farkların oluşturduğu tane sınırı sayesinde korozyon mekanizması etkili bir çalışma gerçekleştirir. Ürün malzeme olarak paslanmaz çelikten imal edilmiş olsa da kaynak gibi imalat süreçlerinde işlem görmesi korozyona uğrama etkisini arttırabilmektedir. Bu nedenle korozyona engel olabilmek için tanecik yapısının değiştirmeden imalat işlemlerini gerçekleştirebilecek yöntemler kullanılmalıdır (Liu vd. 2015).

Kullanılan malzemeler elektriksel olarak düşük özgül dirence sahip olduğu bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha etkin olması sağlamakta ve böylece korozyonun gelişimi hızlanmış olup korozyonun anodik ve katodik arasındaki serbest enerji farkı nedeniyle oluşumuna tam bir örnektir (Song vd. 2012).

2.4. Korozyon Önleme Yöntemleri

Korozyonun, metal ile çevresi arasında, metalin özelliklerinde değişikliklere neden olan ve neticesinde metalin, çevrenin veya bir parçasını oluşturdukları teknik sisteminde önemli ölçüde işlevsel bozulmasına yol açabilecek fiziksel etkileşime neden olduğu bilinmektedir. Bu elektrokimyasal olay dünya endüstrisindeki en ciddi mühendislik problemlerinden birisi olup korozyondan kaynaklı olarak her yıl milyarlarca dolar kayıp yaşanmaktadır. Korozyon kayıplarının mümkün olan minimuma düşürmek amacıyla uygun malzeme seçimi, uygun tasarım, yüzey kaplamaları, boyama, katodik koruma, anodik koruma ve ortamın saldırganlığının azaltılması gibi yöntemler geliştirilebilmiştir (Syed vd. 2017; Zhang vd. 2019).

Korozyondan korunmak için kullanılan yöntemler yedi ana başlık altında toplanmaktadır. Bunlar:

- Katodik koruma,
- Uygun malzeme seçimi,
- Isıl işlem uygulama,
- Uygun tasarım,
- İnhibitör kullanımı,
- Pasivasyon
- Yüzey kaplama olarak ele alınmaktadır.

Katodik koruma aktif bir metal (kurban metal) kullanılarak korozyona uğrayacak olan metalin korunmasını ifade etmektedir. Çoğunlukla yeraltında bulunan binlerce boru,

iskele, tank ve kablo gibi ürünlerde uygulanmaktadır. Ana üründen yaklaşık 3 m gibi bir uzaklığa gömülen metal bir kablo yardımıyla ana ürüne bağlanarak korozyona karşı etkin koruma sağlanmaktadır (Chen vd. 2009).

Malzemede korozyon etkisini minimize etmek için en önemli olan husus ortama uygun malzeme seçimidir. Metallerin korozyona karşı sahip oldukları dirençler birbirlerinden farklılık gösterdiğinden korozyona karşı dayanımı arttırmak için uygun ortamda uygun alaşımlar kullanılmaktadır. Kullanılan bazı alaşımlar malzemenin korozyon dirençlerini direk arttırır iken bazı alaşımlar malzemeyi stabilize etmekte bazı alaşımlarda gözeneksiz oksit tabaka oluşturarak korozyona karşı etki sağlamaktadırlar (Larché ve Dézerville 2011).

Parçada kullanılan malzeme döküm olmasından kaynaklı bileşim farkı meydana gelmektedir. Parçayı homojen hale getirebilmek için homojenizasyon, çözündürme veya stabilizasyon gibi işlemler uygulanmaktadır. Uygulanan işlemler ile parçanın korozyon direnci artmaktadır (Misyura vd. 2021).

Kullanılan parçanın korozyona karşı olan eğilimini en aza indirebilmek için kullanılan diğer bir yöntem ise tasarımının uygun yapılmasıdır. Birbirlerine temas halinde olan parçaların birleşim bölgelerinin korozyon oranını arttırmayacak bir malzeme kullanarak parçada korozyon direnci arttırılmaktadır (Navarro vd. 2019).

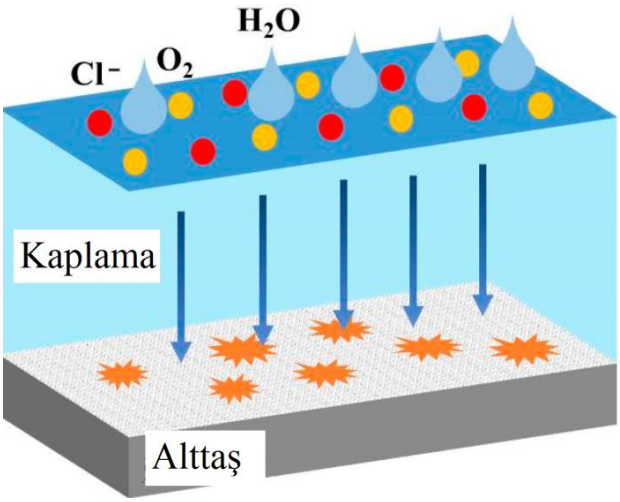
Parçanın korozyon hızı, ortama az miktarda bile olsa inhibitörler eklenerek ihmal edilebilecek düzeyde yavaşlatılabilmektedir. İnhibitör olarak kullanılan bazı materyaller metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak parçada oluşacak korozyon tepkime hızını yavaşlatmaktadır. Bu etki tamamen parçanın yüzey ve ortamın sahip olduğu koşullara tamamen bağlıdır (Sanni vd. 2019).

Genellikle galvanizleme işleminden sonra kaplanan malzemeyi tuzlu sudan daha fazla korunmasını sağlamak için kullanılan pasivasyon, metal yüzeyine koruyucu bir kromat tabaka biriktirilen bir yöntemdir (Hou vd. 2022).

Yüzey kaplamalar metal veya metal olmayan tüm malzemeler için kullanılabilmektedir. Uygulamada korozyona karşı en fazla olarak çinko (galvanizleme) ve alüminyum kaplama kullanılsa da sıcak daldırma, elektrolitik kaplama, akımsız kaplama, püskürtme, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerde kullanılmaktadır (Croll 2020).

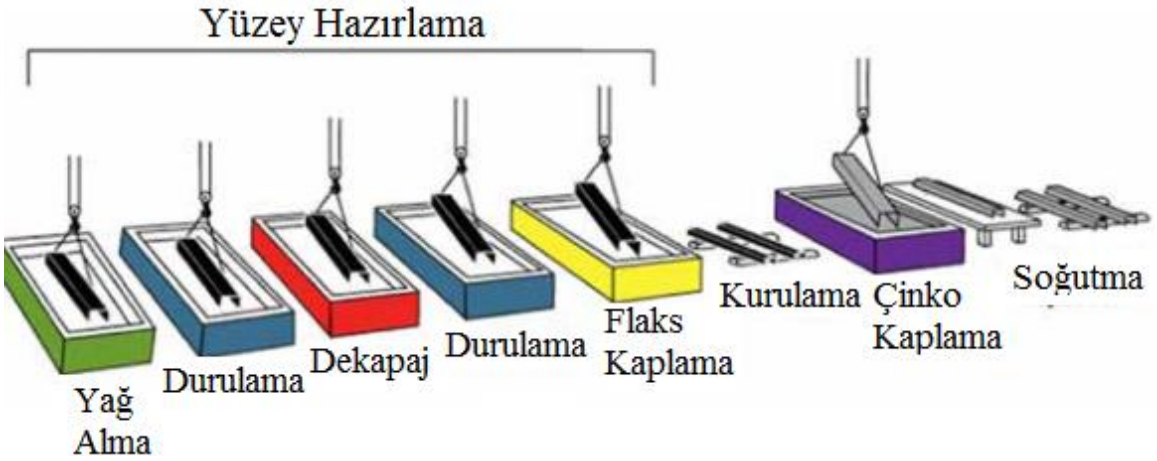
2.5. Kaplama

Korozyonu önlemenin en etkin yolu malzemelerin yüzeyinde şekil 2.7'de görüldüğü üzere kaplama yapılması yöntemidir. Bu amaçla taban malzemeler üzerine yapılan kaplamalar, metal ve çevresi arasında bir engel oluşturarak ve/veya içlerindeki korozyon önleyici kimyasal mevcudiyeti sayesinde taban malzemeyi korozyona karşı koruyabilmektedir. Korozyon aşınmasını önlemek için aktif ve pasif olmak üzere iki farklı koruma metodu bulunmaktadır. Aktif korozyon koruması ile korozyon sürecine müdahale ederek korozyon reaksiyonu hızını azaltmayı amaçlanmakta iken pasif korozyon koruması ile çelik yüzeyini aşındırıcı maddelerden, kaplamalardan, inhibitörlerden korumayı amaçlanmaktadır (Allahyarzadeh vd. 2017; Zhang vd. 2019; Dou vd. 2021).



Şekil 2.7. Kaplamalı alttaşta korozyon ilerleme şeması (Dou vd. 2021)

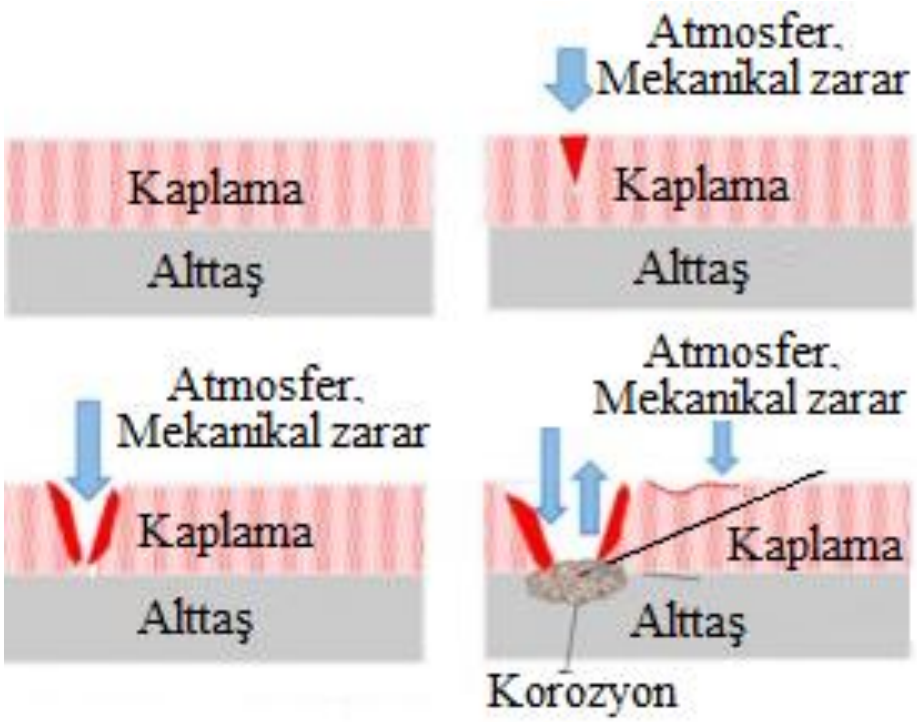
Yüzeyi korozyondan önlemede günümüzde çinko kaplama metodolojisi kullanılmaktadır. Erimiş çinko banyosu içine şekil 2.8'deki gibi sıra ile daldırılan ürünlerde geçirimsiz bir katman elde edilmektedir (Sirin 2020; Di Franco vd. 2021).



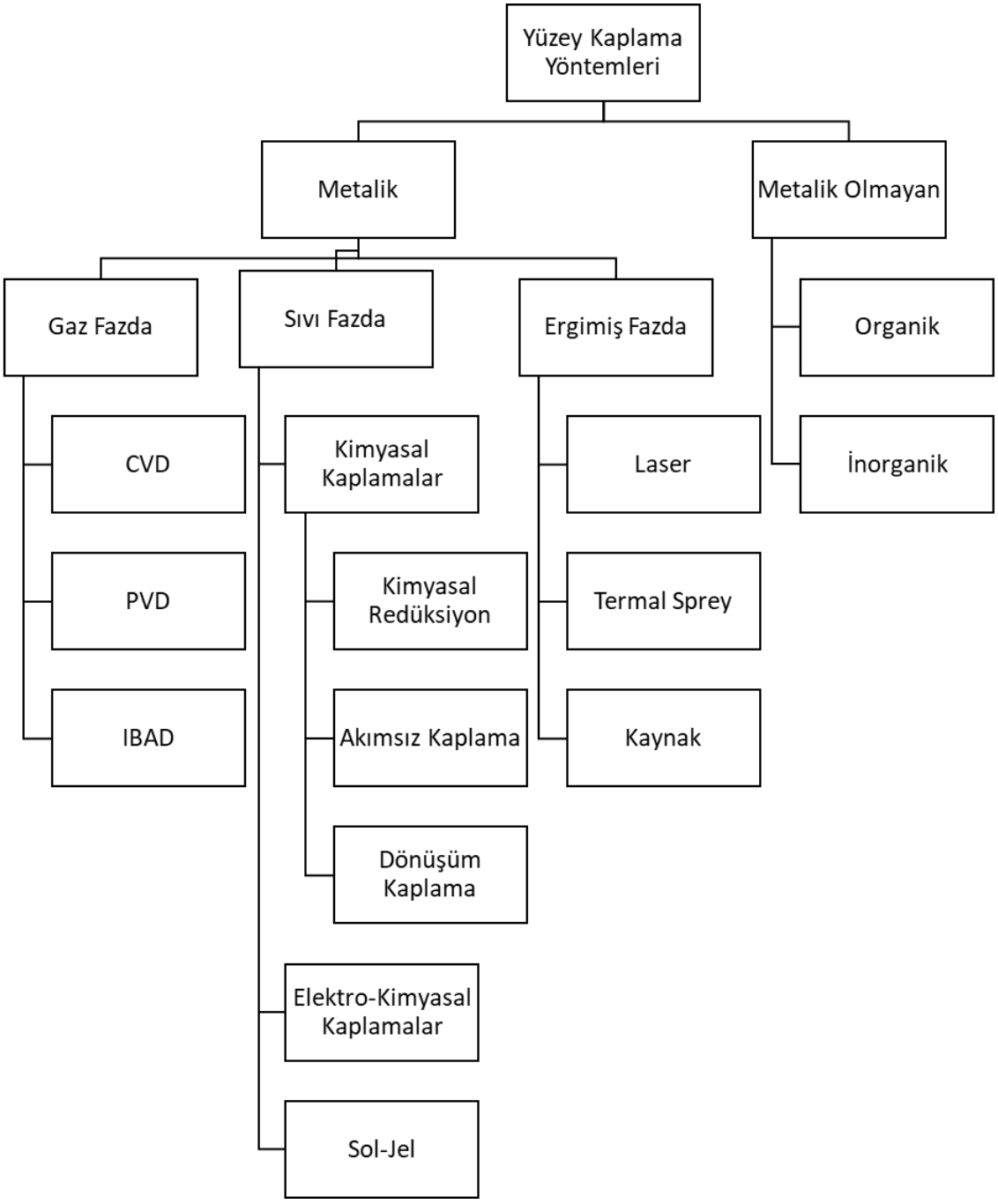
Şekil 2.8. Geleneksel korozyon kaplama metodolojisi (Yener 2018)

Ürün üzerinde direk nem teması olmadan korozyon oluşumu meydana gelmemektedir. Ancak çinko kaplama atmosfer şartlarında su ve kirleticiler nedeni ile bozulmaya uğrayarak şekil 2.9'da şematize edildiği gibi yavaş bir aşınmaya maruz

kalmaktadır. Kaplamanın aşınma süresi kaplama kalınlığı ile orantılı olup şekil 2.10'daki farklı yüzey kaplama uygulamalar ile kaplamanın direnç süresi uzatılmaya çalışılır (Sen ve Tareq 2016; Yener 2018; Shen vd. 2022; Kumar vd. 2021).



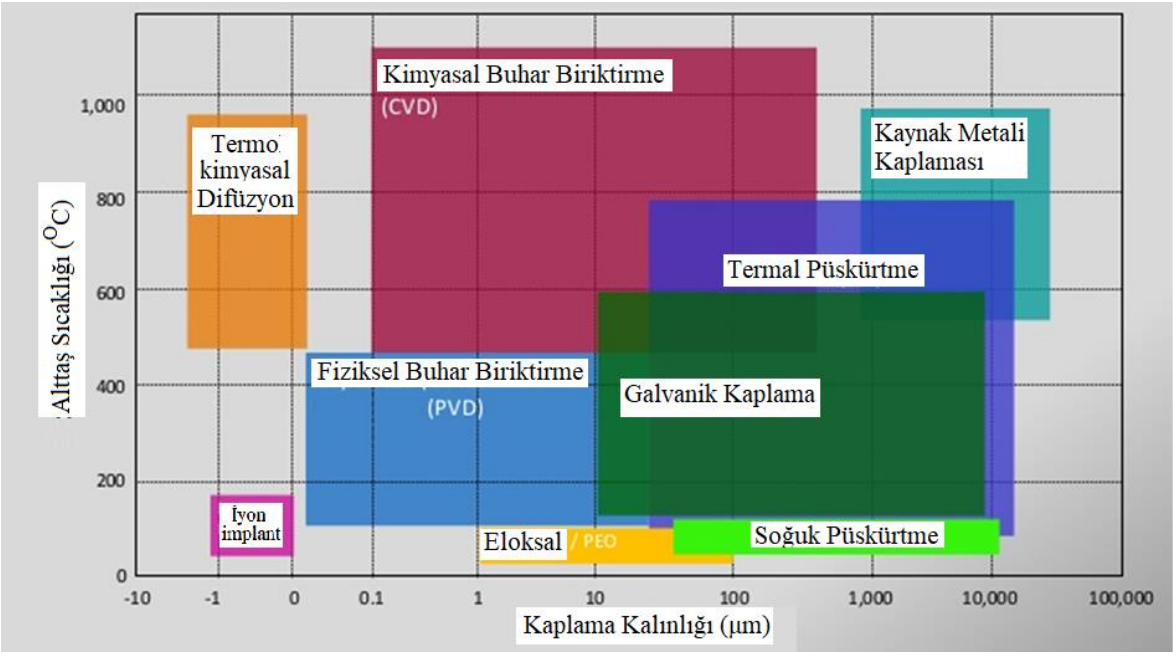
Şekil 2.9. Kaplamalı alttaşta korozyon yapısı (Habib vd. 2021)



Şekil 2.10. Yüzey kaplama yöntemleri (Saygılı ve Çakmak 2020)

2.6. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi ile İnce Film Üretimi

Optiksel, dekoratif, termal ya da elektriksel iletken, hacimli malzemeye göre düşük maliyet beklentisi doğrultusunda ürünlerin kaplamalarının gerçekleştirilmesi için şekil 2.11'de görülen ince film kaplama yöntemleri kullanılır (Lei vd. 2018; Rajan ve Arockiarajan 2021; Saygılı ve Çakmak 2020).

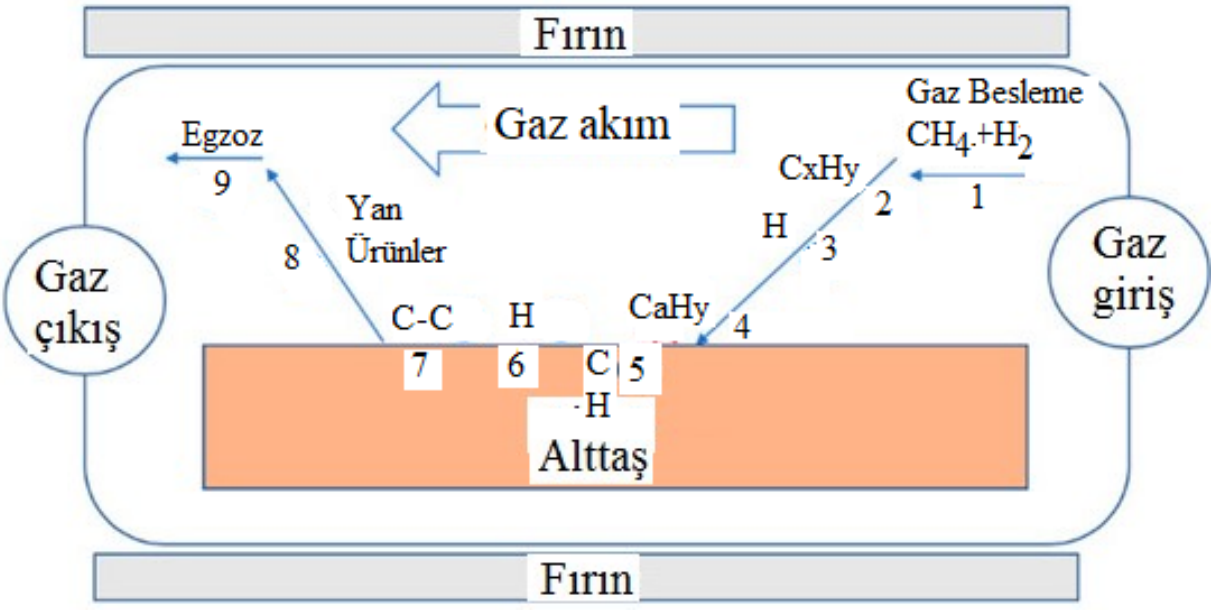


Şekil 2.11. Korozyon önleme için kullanılan kaplama yöntemleri (Saygılı ve Çakmak 2020)

Kaplama yöntemlerinden en temel olanları vakum teknolojisinin gelişmesi ile birlikte "Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)" ve "Kimyasal Buhar Kaplama (CVD)" yöntemleridir. Sert kaplama olarak kullanılan çoğu malzeme yüksek erime sıcaklıklarına sahip olup bu malzemeleri eritip atmosfer ortamında malzemeler ile kaplama yapılması mümkün değildir. Bu nedenle düşük basınç ortamlarında malzemelerin erime ve buharlaşma sıcaklıkları düşeceğinden dolayı bütün malzemelerin kaplanması mümkün olabilmektedir (Korkmaz 2017; Pat vd. 2018; Aida vd. 2020; Das vd. 2021; Gupta vd. 2021).

PVD ve CVD yöntemi arasında teknik farklılıklar bulunmaktadır. PVD yönteminde düşük sıcaklık değerlerinde kaplama yapılır iken CVD yönteminde ise 1000ºC gibi yüksek sıcaklık değerlerine gerek vardır. PVD yönteminde kullanılan gazlar çevre dostu olan gazlar olup CVD yönteminde ise kullanılan gazlar çevreye zararlıdır (Ginting vd. 2018; Kara ve Öztürk 2018; He vd. 2020; Das vd. 2021; Gupta vd. 2021).

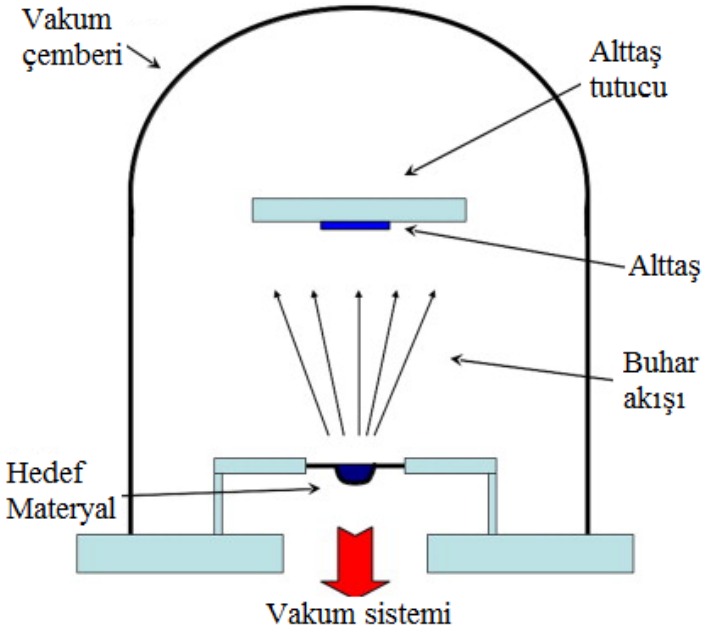
CVD, her metal ile birlikte karbon ve silisyum gibi metalik olmayan elementlerinde kaplamada kullanımının gerçekleştirilebildiği bir yöntemdir. Bu yöntemde karbürler, nitritler, oksitler ve intermetalik malzemeler gibi birçok bileşikler de kaplanabilmektedir. Bu yöntem ile yarı iletkenler ve diğer elektronik aletlerin üretim işleminde, takımlarda, aşınmaya ve korozyon dirençli parçaların kaplanmasında, optik, yekpare parçalar, çok küçük tozlar ve yüksek dayanımlı fiberler uygulamalarında şekil 2.12'deki kaplama işlemi uygulanabilmektedir (Anisur vd. 2018; Huang vd. 2018; Doyle vd. 2020; Saeed vd. 2020; Das vd. 2021).



Şekil 2.12. CVD kaplama yöntemi (Saeed vd. 2020)

Yüzey mühendisliği uygulamalarında PVD en çok tercih edilen kaplama yöntemlerindendir. Bu yöntem metal ve alaşımların, iletken, yarı iletken ve yalıtkan

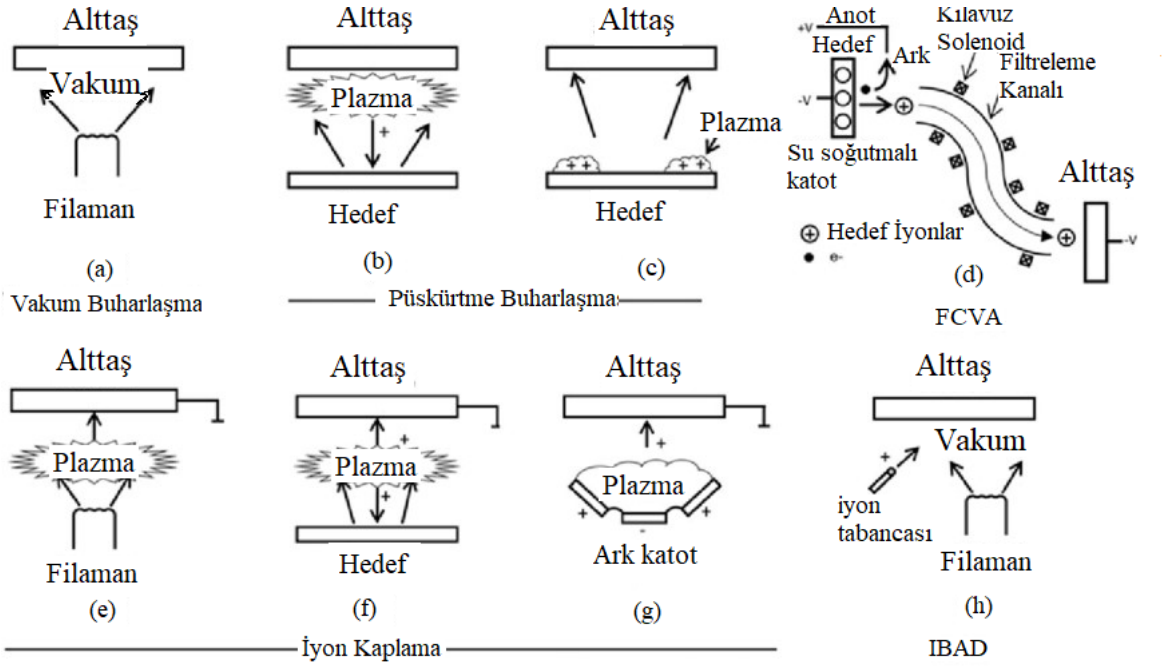
malzemelerin ticari olarak kaplanmasında yoğun olarak kullanılmaktadır. PVD yönteminde düşük basınçlı gaz veya vakum ortamında katı hedef malzemenin buharlaştırılarak alttaş yüzeyinde yoğunlaştırılarak gerçekleştirilen şekil 2.13'teki gibi atomik bir kaplama sürecidir. Bu yöntem ile kaplama 1000 nm'ye kadar kalınlığa sahip olarak gerçekleştirilebilir iken kaplama kalınlığını çok katmanlı kaplama yaparak arttırılabilmektedir (Abela 2010; Martín-Palma ve Lakhtakia 2013; Korkmaz 2017; Baptista vd. 2018; Baumgarten vd. 2021; Sousa vd. 2021).



Şekil 2.13. PVD kaplama yöntemi (Martín-Palma ve Lakhtakia 2013)

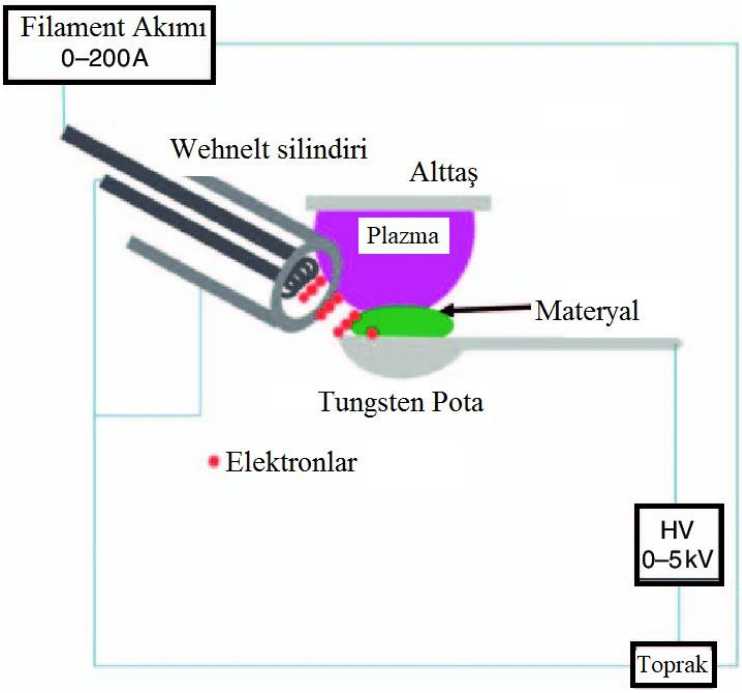
PVD kaplama yöntemleri arasında en bilinenleri iyon kaplama, manyetik sıçratma ve termal buharlaştırmadır. Tüm PVD yöntemlerinin ortak noktası kaplama işlemlerinin düşük basınç ya da vakum ortamında gerçekleşmesidir. PVD kaplama yöntemlerinde kaplama ortamının elde edilebilmesi için ortak olarak vakum odası, vakum pompaları ve eğer ortama gaz verilecek ise gaz enjeksiyon sistemi bulunmaktadır (Özkan vd. 2012; Yudar vd. 2017; Pat vd. 2018; Pat vd. 2019; Saygılı ve Çakmak 2020).

PVD yapı itibari ile düşük sıcaklıkta nanometre kalınlığında, düzgün, uyumlu ve yüksek kaliteli film kaplanması gerçekleştirilmesine imkan tanımaktadır. PVD yöntemi sert kaplamalar, aşınma direncini artırmak, makine parçalarının sürtünmesini azaltmak, dekoratif uygulamalar, implantların ve tıbbi aletlerin korunması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Böylece şekil 2.14'te görüldüğü üzere birçok kaplama metodu bulunan PVD sert kaplamadaki yüzey pürüzlülüklerini ve diğer kusurları engellemektedir (Korkmaz vd. 2012; Şilik vd. 2017; Yudar vd. 2017; Lei vd. 2018; Saygılı ve Çakmak 2020; Wu vd. 2020; Topçu vd. 2021).



Şekil 2.14. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri (Wu vd. 2020)

PVD yöntemlerinden biri şekil 2.15'te görüldüğü üzere termal vakum ark (TVA) kaplama yöntemidir. Bu yöntem şekil 2.15'te deki şematik görselde görüldüğü üzere hedef malzemenin buharlaştırılıp yönlendirilerek alttaşa kaplanması üzerinedir. Hedef malzemeleri buharlaştırabilmek için şekil 2.15'te görülen telden akım geçirerek yüksek enerjili elektronlar kullanılmaktadır. Bu kaplama yöntemi ile gelişmiş optiksel, yüksek iletkenlik ve dekoratif gibi özellikler gösteren kaplama işlemleri gerçekleştirilebilmektedir (Pat vd. 2013).



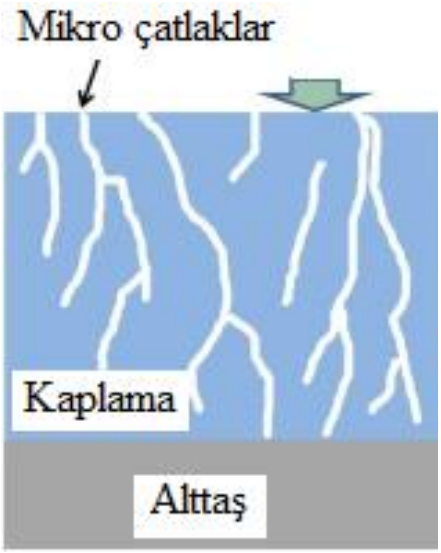
Şekil 2.15. TVA sistemi şematiği (Pat vd. 2013)

2.7. İnce Filmde Katmanlı Yapı ve Korozyon

İnce filmler tek tek atom ya da moleküllerin mevcut alttaş üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilir iken kaplama kalınlığı olarak 2-3 nm ile 100 nm arasında nano boyuta sahiptir. İnce film kaplamalarda çok az materyalle işlemler gerçekleştirilerek ekonomik açıdan diğer kaplama proseslerine göre fayda daha uygundur. Ayrıca ince filmler yüksek dayanıklılık, verimlilik, yüksek kapasite üretim gibi birçok avantaja sahiptir. Kullanılacak olan üretim materyallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ön planda tutularak istenilen kriterlere uyarlanabilen ince filmler üretilebilmektedir.

Korozyon önleme amacı ile çoğunlukla kaplamalar tek katmanlı olarak yapılmaktadır. Bu kaplamalar sıcaklık, nem, basınç, ortamın asitlik derecesi (PH), elektriksel ve manyetik alan gibi çevresel veya dışarıdan uygulanan etkilere karşı koruma sağlayabilmektedir. Ancak tek katmanlı kaplamalarda çoğunlukla taneler arası boşluk kararsızlığı veya kaplamanın maruz kaldığı mekanik etki sonucunda kaplamada çatlak

oluşumu şekil 2.16'da görüldüğü gibi meydana gelebilmektedir (Gao vd. 2020; Dorofeeva vd. 2022).

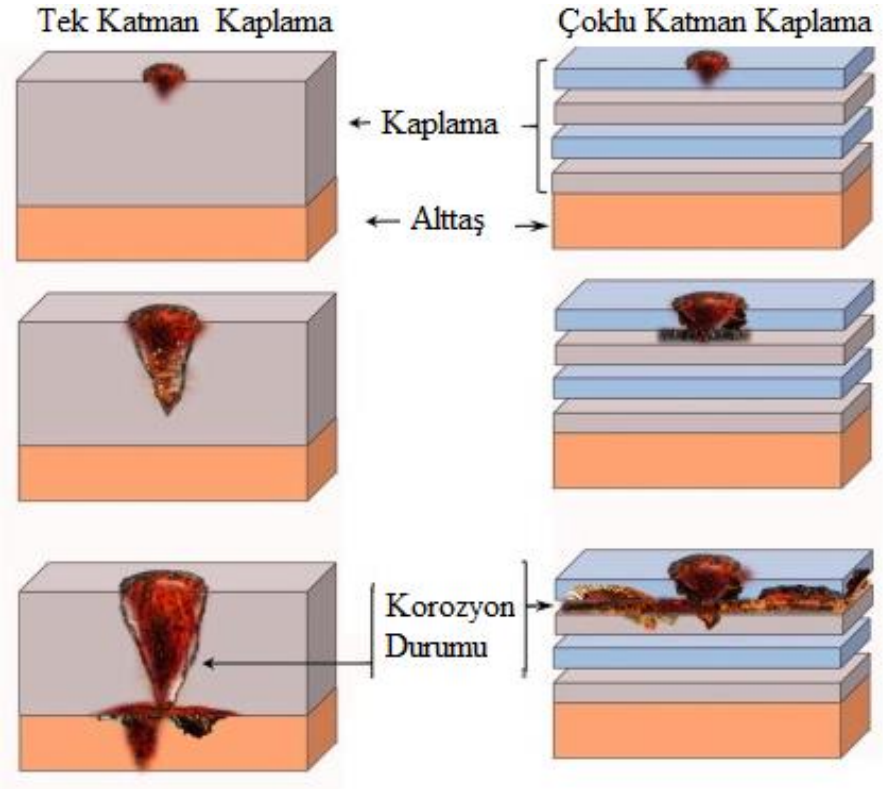


Şekil 2.16.Tek katmanda mikro çatlaklar (Gao vd. 2020)

Tek katmandaki gözenek ve kusur boyutları sorunları şekil 2.17'deki gibi kaplamadaki katman sayısını arttırarak gerçekleştirilebilmektedir. Çok katmanlı yapıların oluşumu heterojen tabakalar arasındaki ara yüzeylerin oluşumu, kaplamada atomların difüzyonunu engelleyebilmektedir. Böylece kristalitlerin büyümesi engellendiği için korozyon oluşumu da engellenir. Kaplamadaki şekil 2.18'deki gibi katman sayısındaki artış korozyon engellenmesindeki etkiyi arttırabilir. Bu nedenle kaplamanın çok katmanlı olması kullanılan çelikler alttaşların korozyonunda azaltıcı bir etken olabilir (Elias vd. 2016; Rashmi vd. 2017; Chen vd. 2020).

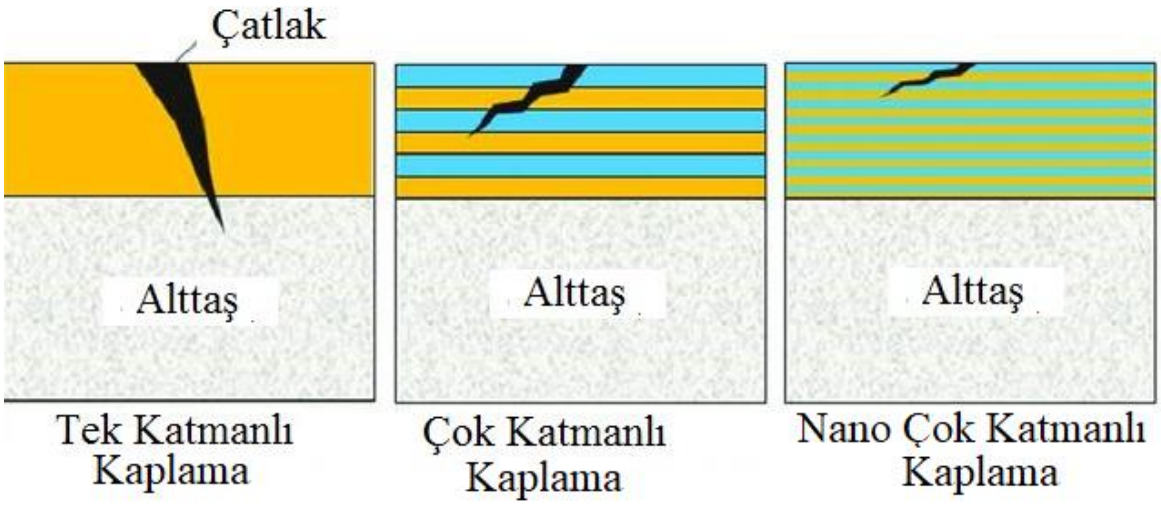
Gelişen nanoteknoloji ile birlikte kompleks davranışlar sergileyebilen yeni nesil yapıların oluşturulabilmesi de mümkündür. Böylece metal yapıların korozyona karşı korunumlarının arttırılabilmesi için yeni malzeme, kaplama tasarımı ve yöntemi geliştirilmesinin de önü açılmıştır. Korozyon ilerleme hızının yavaşlatılması için kaplama katmanları ultra ince, nano yapıda oluşturulması üzerine çalışılmakta ve sonucunda şekil

2.17’deki gibi korozyon hızı oldukça düşerek alttaşa ulaşımı engellenebilecektir (Calderon vd. 2019; Manivannan vd. 2021).



Şekil 2.17. Çok katmanlı yapıda korozyon (Rashmi vd. 2017)

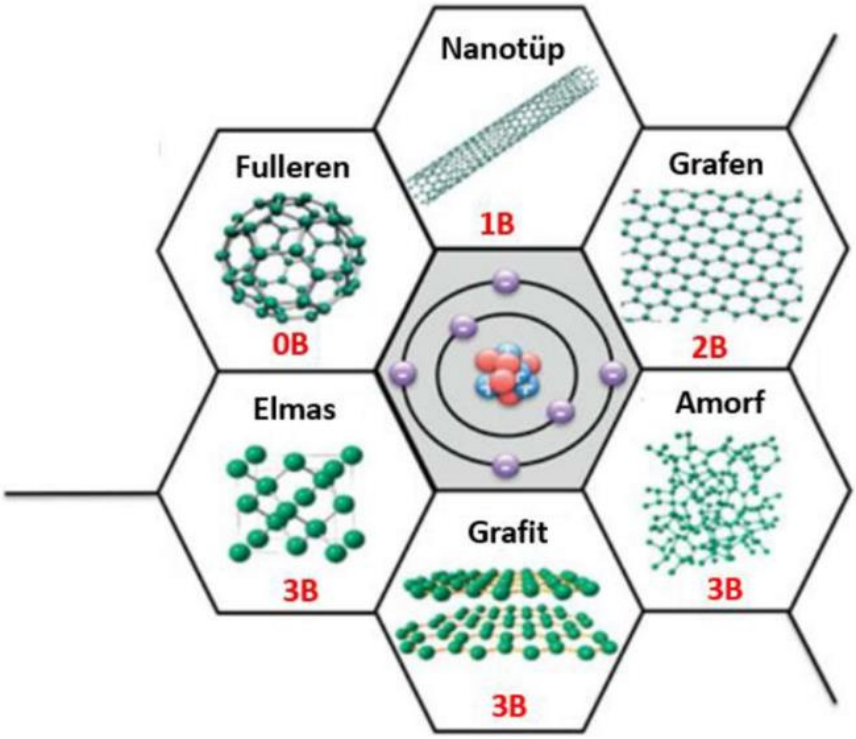
Korozyon ilerlemesini daha üst katmanlarda durdurmak, korozyon hızını düşürmek için tek katmanlı kaplama yerine hedeflenen çok katmanlı yapıdaki katman boyutları nano seviyesinde oluşturulup bir yapı tasarlanması şekil 2.18’de görüldüğü gibidir. Şekil 2.18’de tek katmanlı kaplamaya sahip olan bir yapı ile çok katmana sahip bir yapı ve son olarak çok katmanlı bir yapı olup katmanları nano boyutlarında olan bir yapı karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırma aracılığıyla korozyonun alttaşa ulaşma hızında büyük bir düşüş görülmekte olup nano mertebede gerçekleştirilecek olan korozyon önleyici kaplama çalışmalarının önünü açmaktadır (Elias vd. 2016)



Şekil 2.18.Kaplama katmanına göre korozyon ilerlemesi (Elias vd. 2016)

2.8. Grafen, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit ve Korozyon

Karbon atomları, doğa için özel bir element olup gezegenimizin toplam kütlesinin sadece % 0.2‘sini oluşturmaktadır. Serbest karbon atomu yapısında 1s kabuğunda iki elektronu, 2s ve 2p kabuklarında bağ oluşturmaya hazır dört değerlik elektronu bulunmakla birlikte toplam altı elektron bulunduran bir yapıya sahiptir (Georgakilas vd. 2012). Ayrıca karbon sp, sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi yapabilme kabiliyetine sahip olup farklı formlar oluşturmakla kalmayıp aynı zamanda 0B, 1B, 2B ve 3B formlar da oluşturmaktadır. Şekil 2.19’da görüldüğü üzere Fulleren 0B, nanotüp 1B, grafen 2B, elmas ve grafit ise 3B’lu formlara örnek olmaktadır (Gogotsi 2015).



Şekil 2.19. Karbonun farklı allotrop yapıların gösterimi (Gogotsi 2015)

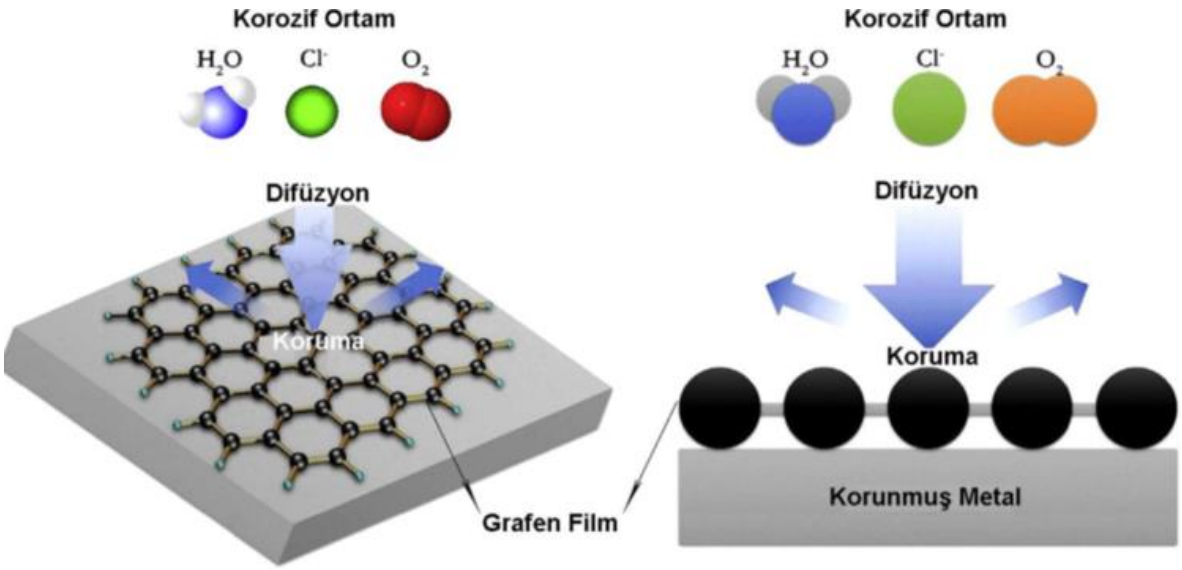
Grafen, tek sıra bir karbon tabakasından oluşan, 2-boyutlu olarak malzeme ve grafit formlarının yapıtaşı olarak tanımlanmakta olup hem temel özellikleri, hem de uygulama alanları dolayısıyla oldukça ilgi çeken bir maddedir (Kuang vd. 2013). Grafenin sahip olduğu olağanüstü mekanik, elektrik ve termal özellikleri, 2004'te keşfedilmesiyle, malzemenin nano-elektroniklerden sensörlere kadar çeşitli uygulama alanlarında karbon nanotüplerin bir alternatifi olarak görmemizi sağlamıştır. (Jiang vd. 2014). Grafen üzerine yapılan yoğun araştırmalar ile grafenin 4840-5300 W/mK civarında üstün ısıl iletkenliğe, 1000 GPa young modülüne ayrıca, iyi bir korozyon bariyeri olduğu bulunmuştur (Balandin vd. 2008; Lee vd. 2008; Kousalya vd. 2013).

Tek katmanlı grafen levha ve çok katmanlı grafen levha dahil olmak üzere Grafen, altıgen bir kristal yapı içinde sıkıca paketlenmiş şekildeki C atomlarından oluşturulur. Bu grafen yapıları şekil 2.20'de görüldüğü üzere kullanım alanlarına sahiptir (Wang vd. 2019b).



Şekil 2.20. Grafenin kullanım alanları

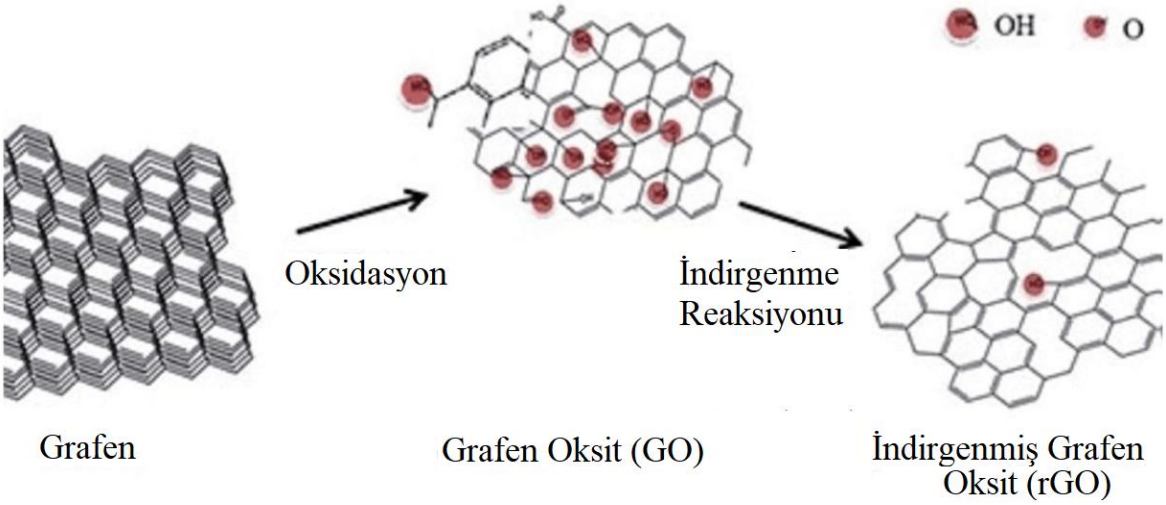
Metallerde korozyon önleyici kaplama olarak kullanılacak takviye malzemesinin hafif, atomik boyutta ince, sızdırmaz, inert, aşınmaya karşı dirençli ve mekanik olarak dayanıklı olması gerekir. Grafen yapı olarak son derece geçirimsiz bir özelliğe sahip olduğundan korozyon bariyeri açısından oldukça iyi bir malzemedir. Grafenin atom yarıçapı oldukça küçük olmasıyla helyum atomları bile grafen yapısının içerisinden geçemez. Grafenin hidrofobik özelliklere sahip olması korozyon önleyici kaplamalarda istenilen bir özelliktir. Ayrıca bal peteği örgüsünde düzenlenmiş grafenin iki boyutlu yapıda oluşu, kimyasal olarak inert davranması, üstün mekanik özellikleri de grafenin korozyona karşı etkinliğini göstermektedir. Grafenin sahip olduğu kimyasal kararlılığı, termal kararlılığı ve mükemmel koruma özelliği sayesinde metallerin korozyona karşı etkileşimi minimize edilmektedir. Grafen sayesinde su ve hava gibi korozif ortamlarda metallerin korozyon hızları şekil 2.21'de görüldüğü üzere önemli ölçüde azalmaktadır (Kirkland vd. 2012; Zhou vd. 2013; Kyhl vd. 2015; Liu vd. 2018; Ding vd. 2018).



Şekil 2.21. Grafen filminin korozyona karşı etkisi (Ding vd. 2018)

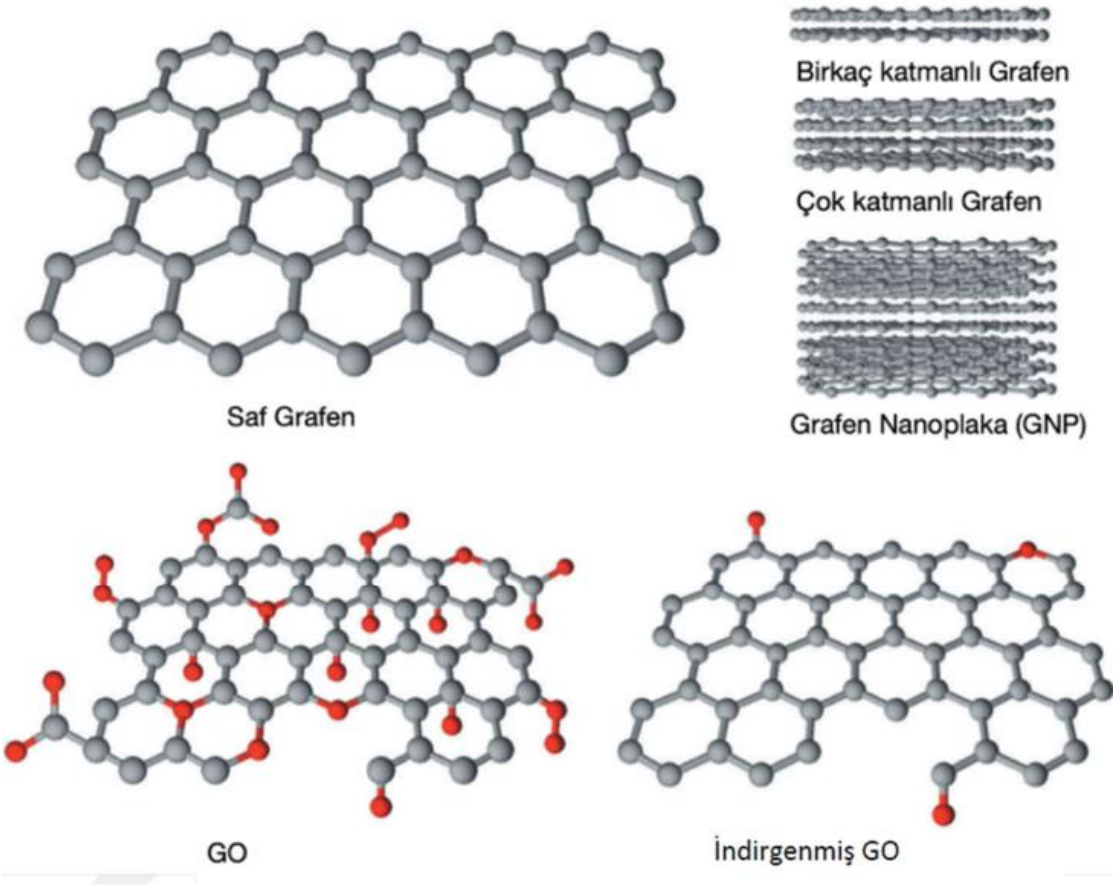
Saf grafenin şekil 2.22'de görüldüğü üzere bozularak okside uğraması sonucunda grafen oksit (GO) yapısı oluşmakta ve grafene göre yapısında daha fazla fonksiyonel gruplar içermektedir. GO yapısal olarak büyük ölçüde sp2 karbon atomlarından kısmen de oksijenli fonksiyonel grupları taşıyan sp3 karbon atomlarından ve altıgen kafes yapısına sahip karbon ağından oluşmaktadır. GO yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar (hidroksil, epoksi ve karboksi gibi) karbon atomlarına kovalent bağ yapmaktadır. Ancak bu oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı GO'yu yalıtkan yapmaktadır (Chen vd. 2012; Du ve Cheng 2012). Grafen oksitin hidrofilik yapısı sayesinde, sumoleküllerinin grafit oksit tabakalarının arasına girmesini kolaylaştırır ve 0.6 nm'den 1.2nm'ye kadar değişken tabaka ayrımı sağlanabilir (Buchsteiner vd. 2006).

Grafenden oksidasyon yöntemi ile elde edilen GO'ın elektriksel ve ısıl iletkenliğini arttırmak için şekil 2.22'de görüldüğü üzere indirgenme işlemi yapılır ve böylece indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilir (Du ve Cheng 2012). rGO elde edilmesi için kimyasal proseste hidrozin, sülfür gibi indirgeyici bileşikler kullanılmaktadır (Tiyek vd. 2016).



Şekil 2.22. Grafitten, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit eldesi (Tiyek vd. 2016)

Grafen, GO ve rGO şekil 2.23'te görülen yapıların elde edilmesi ile birlikte korozyon önleme amacıyla farklı formasyonlar ile birlikte kullanımı üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. 2011 yılında Uruchurtu ve ekibi tarafından ilk kez grafenin korozyon önlemesi amacıyla çalışma yapılmıştır. Bu çalışma kapsamında Hummers metoduyla grafen sentezlendikten sonra termal kendi kendine indirgeme metodu kimyasal olarak modifiye edilmiş olan grafeni (CMG) korozyon önleme amacıyla katkı maddesi olarak kullanmıştır (Romo vd. 2011). Grafenin sentezinin kolay ve ekonomik olmaması nedeniyle ticari olarak üretimi daha basit olan GO ile korozyon önleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Jibin Pu ve ekibinin yapmış olduğu çalışma kapsamında kimyasal soyma yöntemi denilen bir yöntem ile farklı en/boy oranlarında GO'lar sentezlenmiş su bazlı epoksi reçine elde edilerek korozyon önleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Jiang vd. 2018). Grafenin metallerde korozyon performansını arttırmak için farklı şekillerde kullanımını Huang ve ekibinin tarafından gerçekleştirilmiştir. Huang ve ekibi tarafından polisitiren içerisine modifiye grafen eklenerek kaplama geliştirmişlerdir (Chang vd. 2012). Grafen ve korozyon üzerine yapılan bir diğer çalışmada Rahsepar ve ekibinin yapmış olduğu çalışmadır. Bu çalışmada grafen, çinkoca zengin epoksi kaplamaya eklenmiş ve korozyon performansı karşılaştırılmıştır (Schriver vd. 2013).



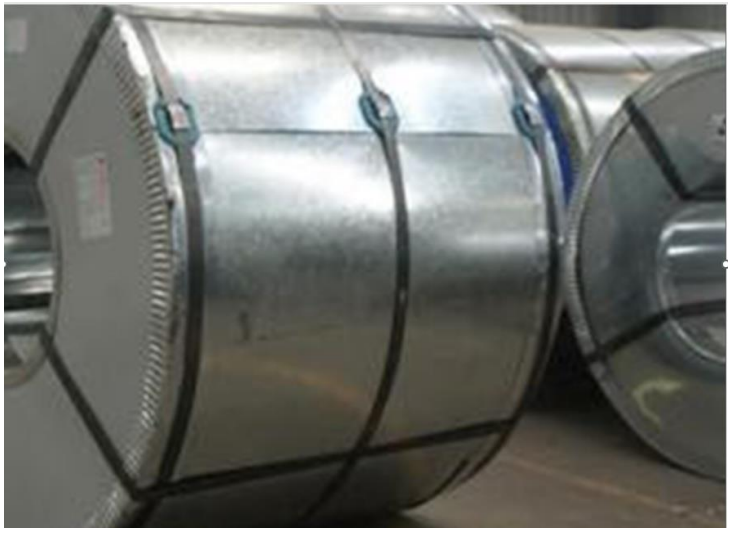
Şekil 2.23. Grafen moleküllerin dizilimi ve yapısal görünümü (Papageorgiou vd. 2017)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. 6224 Erdemir Kalite Saç

İmalat sektöründe genel kabul gören 6mm'den fazla kalınlığa sahip olan yassı malzemelere plaka, 6 mm'den daha ince olan malzemelere ise saç denmektedir. Pek çok nitelikli çalışma sonuçlarına dayanılarak otomobil üretiminde saç kalınlıkları seçim kriterlerine ve güvenlik seviyelerine göre belirlenmektedir. Otomotivde çekme mukavemetini arttırabilmek için %0,25 değerinin altında karbon yüzdesine sahip olan saç malzemeler tercih edilmektedir. Bu tip malzemeler düşük karbonlu olarak da ifade edilmektedir. Bu deney kapsamında alttaş malzeme olarak şekil 3.1'de de bir görseli bulunan Erdemir firmasından tedarik edilen 6224 kalite (DD13) saç kullanılmıştır. Deney kapsamında kullanılan alttaşın kimyasal özellikleri %0.07 karbon, %0,025 potasyum, %0,025 silisyum ve %0,35 Mangan oranlarına sahip düşük karbonlu çelik olup çizelge 3.1'de gösterilmektedir. Alttaşın fiziksel özellikleri ise 170-310 N/mm^2 akma dayanımına, 400 N/mm^2 çekme dayanımına ve %28-%33 uzama miktarına sahip olup çizelge 3.2'deki gibidir (Cojocaru vd. 2019; Erkin 2020; Tuyan ve Demirer 2020; Bouhamed vd. 2021; Keran vd. 2021).



Şekil 3.1. 6224 kalite saç rulosu

Çizelge 3.1. DD13 için kimyasal özellikleri

C(%)	P(%)	S(%)	Mn(%)
0,07	0,025	0,025	0,35

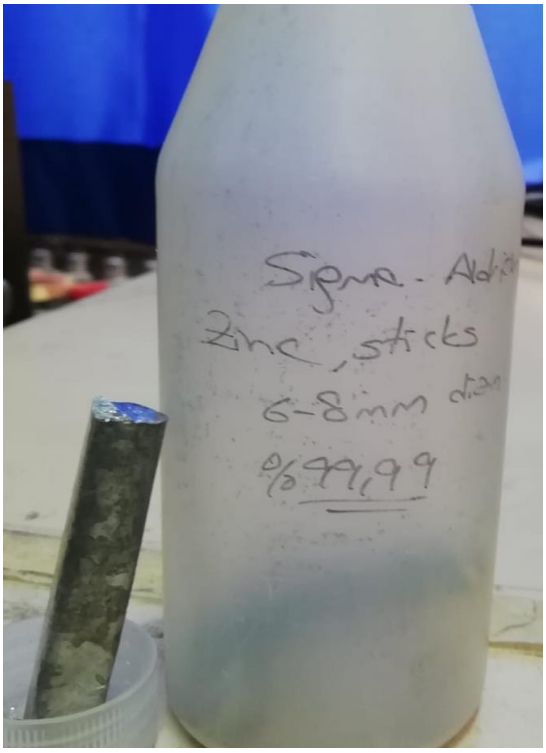
Çizelge 3.2. DD13 için fiziksel özellikleri

Akma Dayanımı (N/mm^2)	Çekme Dayanımı (N/mm^2)	Uzama (%)
170-310	400	28-33

3.1.2. Çinko (Zn)

Çinko kaplamalar, çelik malzemeler katodik, çinko kaplamalar ise anodik davrandığından dolayı metal koruması için çinko kaplama kullanılması oldukça yaygındır. En önemli özelliği ise çinkonun sahip olduğu elektrokimyasal özelliği nedeniyle metallerin paslanma olgusuna karşı koruyuculuk sağlayan en iyi madenlerden olmasıdır. Çinko malzemesinin popüler bir kaplama materyali olarak tercih edilmesinin gerekçesi kaplamanın kullanım amaçlarını engellememesi, esnek, ucuz, kolay ve sorunsuz kaplama metotlarına sahip olup malzeme ile iyi bir bütünleşme göstermesidir. Kaplama işleminde kullanılan çinko şekil 3.2'de gösterilmekte olup hegzagonal kristal yapıda, %99,99 saflıkta 7,14 g/cm^3 yoğunlukta,

419,5^{o}C erime noktasına ve 25,39J/molK ısıl kapasite değerlerine sahip olduğu çizelge 3.3'te görülmektedir (Baker vd. 2000; Yudar vd. 2017; Ye vd. 2019).



Şekil 3.2. Kullanılan Zn elementi

Çizelge 3.3. Zn özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Saflık	%	99,99
Yoğunluk	g/cm^3	7,14
Erime noktası	^{o}C	419,5
Kaynama noktası	^{o}C	906
Isıl kapasite	J/molK	25,39
Termal İletkenlik	W/cmK	1,20
Kristal Yapısı		Hegzagonal

En önemli uygulama alanı çeliğin korozyona karşı korunması üzerinedir. Korumasız bırakılan malzemelerin Dünya'ya maliyeti tahmini her yılda artış gösterdiğini göz önüne alarak yaklaşık 2,2 trilyon dolar seviyelerinde olup çinkonun yıllık olarak üretiminin beşte üçü metalleri paslanmaya karşı korumak için galvanizleme işlemlerine harcanmaktadır (Yudar vd. 2017; Yener 2018).

3.1.3. Grafen

Grafen, sp2 bağları ile karbon atomlarının bal peteği örgüsü dizilimi ile oluşan 2 boyutlu bir malzemedir. Grafenin yapısındaki kovalent bağlar yapıyı şekillendirir iken pi bağları ise elektron iletimine katkı sağlamaktadır. Yüksek elektron mobilitisine izin vermektedir. Çalışmanın gerçekleştirilmesi için kullanılacak olan grafen nanotoz olup şekil 3.3'te gösterildiği gibidir. İlgili malzeme ise %99,9 saflığa, 1400-1900 s/m iletkenliğe, 320m^2/g yüzey alanına ve altıgen kristal yapısına sahip olduğu özellikler ise çizelge 3.4'te gösterildiği gibidir (Novoselov vd. 2004; Manasoglu vd. 2019; Çıplak ve Yıldız 2019; Mindivan vd. 2019).



Şekil 3.3. Grafen malzemesi

Çizelge 3.4. Grafen özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Saflık	%	99,9+
İletkenlik	s/m	1400-1900
Yüzey Alanı	m^2/g	320
Çap	μm	1,5
Kalınlık	nm	3
Tip		Nano toz
Renk		Siyah
Kristal Yapısı		Altıgen

3.1.4. Grafen Oksit

Grafen oksit (GO), ilk olarak grafitin oksidasyonu ve katmanlarına ayrıştırılmasıyla sentezlenen grafenin oksitlenmiş formu olup malzeme görseli şekil 3.4'teki gibidir. Grafenin yapı taşı olan sp^2 bağ yapısının oksidasyonla bozulması, grafen oksidin ayırt edici özellikler göstermesine neden olmaktadır. GO, geçirmiş olduğu oksidasyonun derecesine göre düşük elektrik iletkenliği göstermesi nedeniyle yarı iletken gibi davranış sergileyebilir. GO yapısında farklı ve değişen miktarlarda fonksiyonel gruplar, oksidasyon seviyesine bağlı olarak hidrofilik özellik göstermesine neden olur. GO tabakaları elektriksel olarak yüklü ve hidrofilik yapı sonucunda yüksek oranda dağılabilirlik göstermektedirler. Geniş bir konsantrasyon aralığında su bazlı kararlı dispersiyonlar oluşturabilmelerine neden olmaktadır. Bu çalışmada kullanılacak olan GO ise %99,5 saflığa, %68,55 karbona, %30,90 oksijene ve altıgen kristal yapısına sahip olup özellikler çizelge 3.5'te gösterilmektedir (Abu Bakar vd. 2019; Arora ve Srivastava 2019; Ebrahimi vd. 2019; Gao vd. 2019; Karacif ve Candemir 2022; Liu vd. 2019; Lou vd. 2021; Zehri vd. 2022).



Şekil 3.4. Grafen oksit malzemesi

Çizelge 3.5. Grafen oksit özellikleri

Özellik	Birim	Değer
Saflık	%	99,5
C	%	68,55
O	%	30,90
Çap	μm	2
Kalınlık	nm	1
Tip		Nano toz
Renk		Kehribar
Kristal Yapısı		Altıgen

3.1.5. İndirgenmiş Grafen Oksit

Grafen oksidin indirgenmesi ile grafene yakın özelliklere sahip nanomalzeme olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit yapıları kimyasal, termal ya da foto-termal indirgenme yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Ciddi indirgenme işlemleri sonrası rGO, GO'nun kimyasal oksidasyonu ile sentezinden kaynaklı artık oksijen ve yapısal kusurları içermektedir. İndirgenme sonucunda C / O oranı ne kadar yüksekse, rGO'nun özellikleri saf grafene oldukça benzerdir.

GO'nun indirgenmesi ile yapısal özellikleri olan mekanik mukavemet, kararlılık, dağılabilirlik ve reaktivitesinde büyük değişkenliklere neden olmaktadır. Bu değişimler oksijen içeren bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılmasıyla sp2 yapısının değişimi ile ilgilidir. Aynı zamanda GO'nun indirgenmesi ile malzemedeki elektrik iletkenliğinin, yüzey alanının artmasıdır. Yüzey alanının artması rGO'nun GO'ya göre daha hidrofobik özellik göstermesine neden olmaktadır. rGO, birebir saf grafen özellikler göstermese de işlevsellik, elektrik ve ısıl iletkenlik, kolay hammadde temini, ucuz ve ölçeklenebilir üretim süreci gibi avantajlara sahiptir. Kullanımı gerçekleştirilecek olan rGO malzemenin görseli şekil 3.5'te gösterilmekle birlikte malzeme %99,5 saflığa, 1562 m^2/g yüzey alanına ve altıgen kristal yapıya sahip olup ilgili bilgiler çizelge 3.6'daki gibidir (Bordbar-Khiabani vd. 2019; Çıplak ve Yıldız 2019; Ebrahimi vd. 2019; Li vd. 2019; Lou vd. 2021; Shen vd. 2020).



Şekil 3.5. İndirgenmiş grafen oksit malzemesi

Çizelge 3.6. İndirgenmiş grafen oksit özellikleri

Özellik	Değer
Saflık (%)	99,5
Yüzey Alanı (m^2/g)	1562
Çap (μm)	1-5
Kalınlık (nm)	0,5-2
Tip	Nano toz
Renk	Siyah
Kristal Yapısı	Altıgen

3.2. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Kaplama Yöntemi

Romanya Ulusal Lazer Plazma ve Radyasyon Fiziği Enstitüsünde Geavit MUSA ve arkadaşları tarafından 1983 yılında 10^{-6} torr gibi yüksek vakum koşullarında anot materyalin plazmasının üretilmesini sağlayan termiyonik vakum ark adıyla anılan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yeni adlandırma da termiyon tanım olarak yüksek sıcaklıkta materyalden elektriksel yüklü parçacığın yayınımı olması nedeni ile verilmiştir (Musa vd. 1983; Richardson 1909; Elmas vd. 2019; Pat vd. 2019; Özkan vd. 2022).

TVA sisteminin sahip olduğu anot materyalinin yüksek vakum ortamında plazmasının meydana gelmesi esnasında herhangi bir tampon gazın kullanılmaması ile oluşan deşarj sayesinde TVA sisteminde gaz karışımı içermeyen saf metal plazması meydana gelmektedir. Bu yöntem ile erime sıcaklığı düşük ya da yüksek fark etmeksizin metal, seramik veya yarı iletken gibi hemen hemen istenilen her materyalin plazması üretilebilmektedir. Ayrıca TVA yöntemi sayesinde istenilen her materyal üzerine kaplama yapılabilmektedir (Korkmaz vd. 2012; Özen vd. 2015; Özgür vd. 2019; Pat vd. 2019; Manivannan vd. 2021).

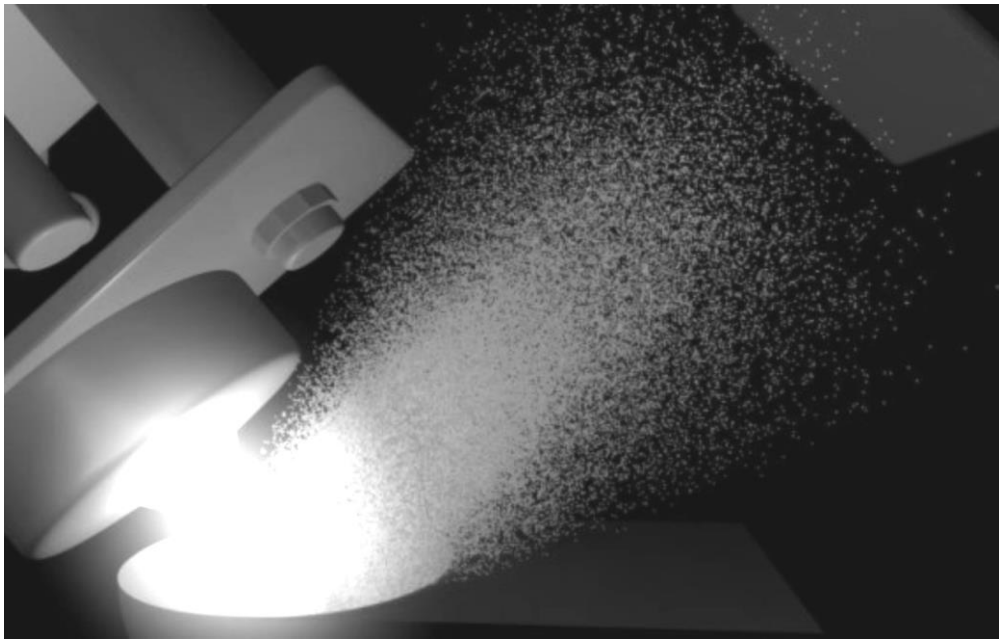
Tez kapsamında gerçekleştirilen kaplamalar için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Plazma Fiziği ve Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı Nano Kaplama Geliştirme ve Analiz Biriminde özel olarak geliştirilen ve şekil 3.6’da görülen sistem kullanılmıştır.



Şekil 3.6.TVA sistemi

3.2.1. TVA'nın Çalışma Prensibi

TVA yönteminin özgünlüğü elektron tabancası ve yüksek voltaj kaynağının plazma oluşması için aynı anda kullanılmasıdır. Malzemenin buharlaşması anot içerisindeki malzemenin katot filaman tarafından üretilen ve iki elektrot tarafından hızlandırılan elektronlar ile bombardıman edilerek elde edilmektedir. İnce film, anotta bulunan malzeme buharlaşarak ve plazma oluşturarak alttaş üzerinde toplanması ile elde edilmesi şekil 3.7'de ayrıntılı bir olarak görülmektedir. Bu yöntemin yüksek saflık derecesi ve iyonların enerjisi gibi iki büyük avantajı bulunmaktadır. Yüksek saflık derecesi kaplama anında herhangi bir tampon gaz kullanılamaması ile elde edilmektedir. İyon enerjisi ise katot potansiyelin düşmesi ile doğru orantılıdır.



Şekil 3.7.TVA üretim yöntem simülasyonu

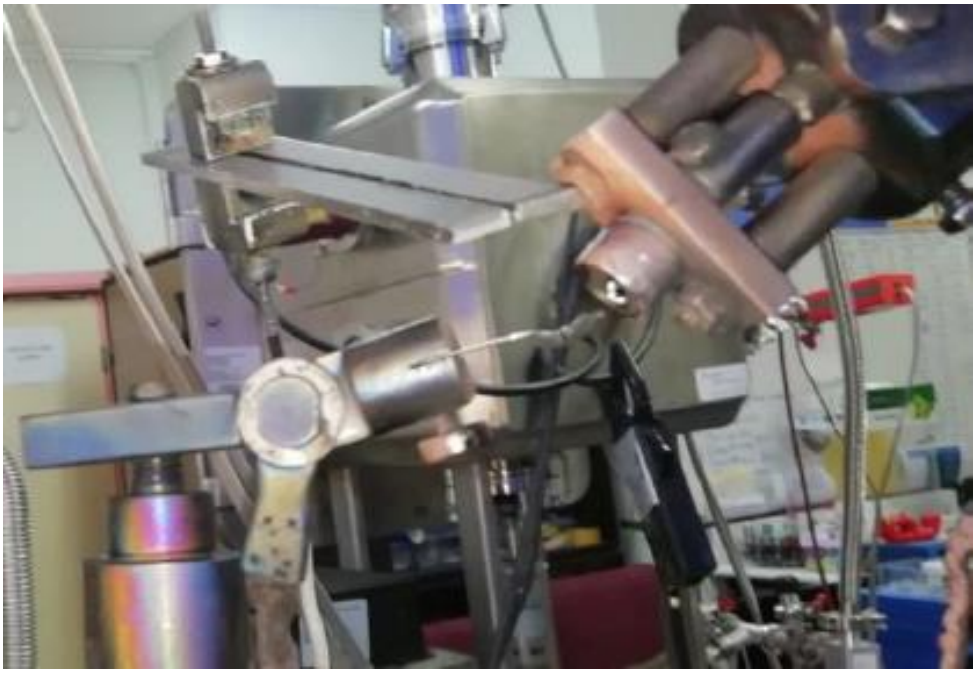
3.2.2. TVA Sistem Ekipmanları

TVA sistemini, vakum odası, elektrotlar, güç kaynakları, vakum sistemleri, basınç ölçüm sistemleri ve akım-voltaj ölçüm sistemlerinin birleşiminden meydana gelmektedir. İnce film kaplama işlemi, şekil 3.8'de gösterilen yüksekliği 400 mm, eni 400 mm ve derinliği 400 mm olan 10^{-7} torr'a kadar ultra yüksek vakumlama değerlerine kadar dayanabilen dörtgensel bir formda tasarlanmış ve ön kısmı açılabilir bir şekilde paslanmaz çelikten özel olarak imal edilmiş olan vakum odasında gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde bir tablo üzerine yerleştirilmiş olan elektrot sistemi ve alttaşlar vakum odası içerisine kolayca konumlandırılabilmektedir. Sistemde görülen çıkış noktaları vakum kayıplarının önlenebilmesi için sızdırmazlık özelliği bulunan özel bir lastik, vidalar ve kapak yardımı ile kapatılmaktadır. Vakum odasında elektrik bağlantılarının, basınç, akım, voltaj ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesi için bazı özel çıkış alanları bulunmaktadır. Sistemdeki katot ve anot kısa devrelerinin önlenebilmesi amacıyla özel geliştirilmiş seramik yalıtkanlar kullanılmaktadır.



Şekil 3.8. Vakum odası

TVA sistemi, kaplama işleminin gerçekleştirilmesini sağlayan katot ve anot olarak adlandırılan şekil 3.9'da gösterilen elektrot sistemine sahiptir. Bu sistemler vakum odası içerisine serbest bir biçimde konumlandırılabilecek şekilde tasarlanmıştır. Katot elektrotu; sarmal bir yapıya sahip olan filament ve 20 mm çapında ve 8,5 mm ön delik çapına sahip molibden malzemeden yapılmış bir Wehnelt silindirinden oluşmaktadır. Silindirin amacı elektron demetinin anot üzerine odaklanmasını sağlamaktır. Tüm bu sistem, elektrik bağlantıları ile birlikte elektron tabancası adı ile de anılmaktadır. Anot elektrotu ise tungsten gibi dayanıklı bir materyalden yapılmış kaşık şekilli bir pota ve elektrik bağlantı elemanları bulunmaktadır.



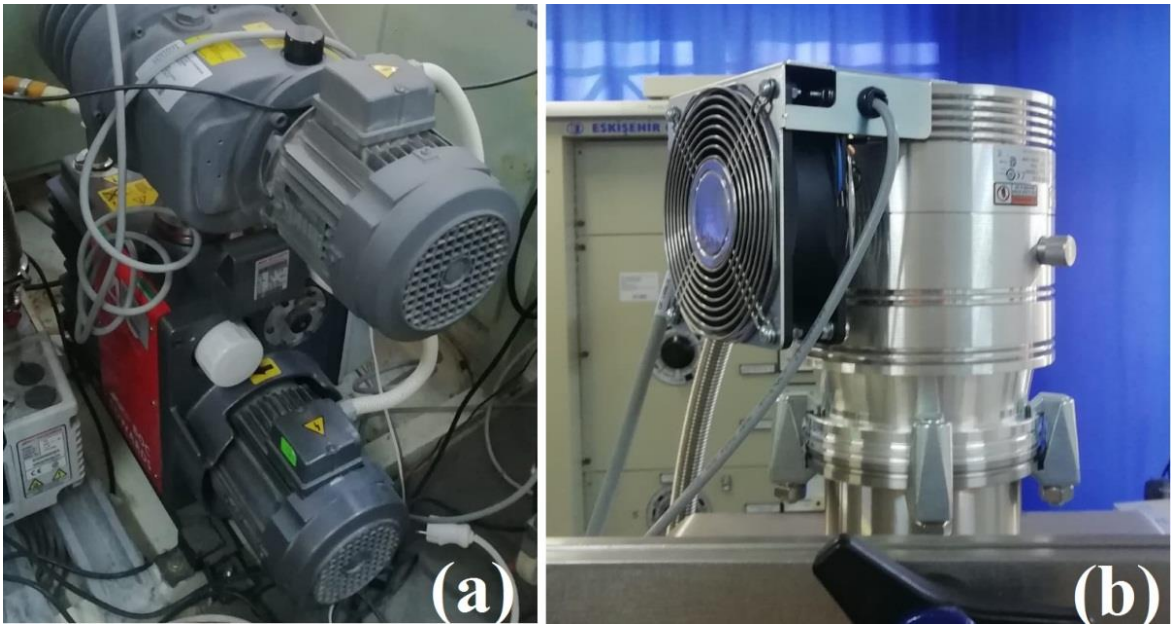
Şekil 3.9. TVA elektrotlarının düzeni

TVA sisteminde şekil 3.10’da görülen ve TVA sistemine özel olarak Eskişehir Osmangazi Laboratuvarlarında tasarlanıp üretilmiş Prof. Dr. Engin ARIK güç kaynağı kullanılmıştır. Şekil 3.10’daki güç kaynağı panosu üzerinde kaynağa ait açma kapama düğmeleri, sigortaları ve voltaj kademesi arttırmaya yarayan özellikleri bulunmaktadır. Güç kaynağı tasarım olarak 0-2000A yüksek akım ve 0-5000V yüksek voltaj üretebilecek kapasiteye sahiptir.



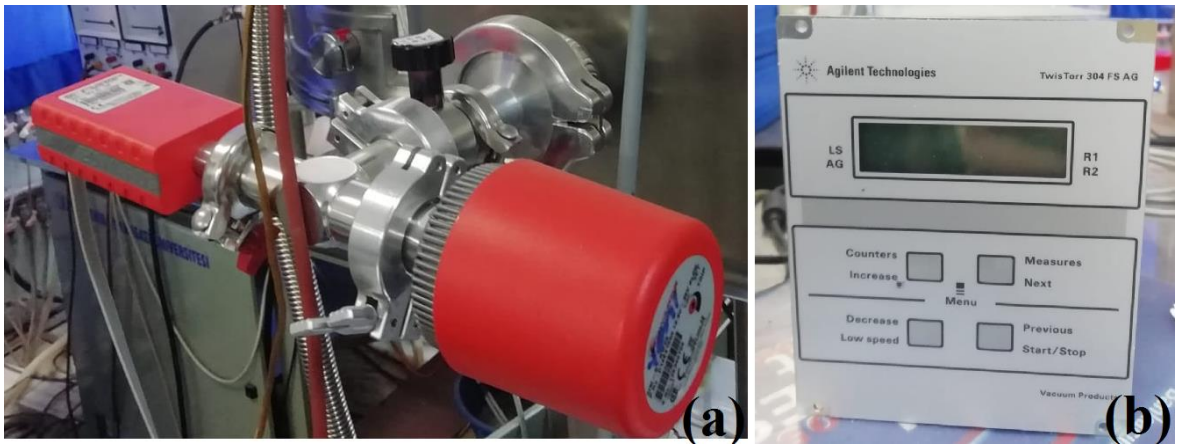
Şekil 3.10. Prof. Dr. Engin ARIK güç kaynağı

Vakum odasının istenilen seviyede vakumlanabilmesi için şekil 3.11'de görüldüğü üzere iki tip vakumlama aracı kullanılmıştır. Kaba vakumlama işlemi için şekil 3.11(a)'da görülen Edwards E2M40/EH250 marka ve modele sahip bir mekanik pompa kullanılmıştır. Mekanik pompa yardımı ile vakum odasının basıncı 10^{-3} torr'a kadar indirilmesi sağlanabilmektedir. Mekanik pompa ile 10^{-3} torr'a kadar vakumlanabilen vakum odası 10^{-7} torr'a kadar vakumlanabilmesi için şekil 3.11(b)'de görülen Agilent TwisTorr 304FS Turbomoleküler pompa (75Vac 1010Hz 150W) kullanılmaktadır.



Şekil 3.11. Vakum için (a) mekanik pompa ve (b) turbomoleküler pompa

Vakum odası 10^{-3} ve 10^{-7} torr arasında değişen basınca kadar düşebilmesiyle basınç değerlerinin doğru skalada tespit edebilmesi için şekil 3.12'deki cihazlar kullanılmaktadır. Bu cihazlar şekil 3.12(a)'da düşük basınç değerinin tespit edilebilmesi Edwards Active Inverted Magnetron Gauge AIM-S basınçölçer ve şekil 3.12(b)'de ise düşük basınç değerinin okunabilmesi için Edwards TIC Instrument Controller D39701000'dır.



Şekil 3.12. (a) Basınç ölçer ve (b) turbonun kontrol ünitesi

Yüksek akım ve voltaj değerlerinin ölçülebilmesi için uygun dirençler ile özel olarak tasarlanmış şekil 3.13'te görülen ampermetre ve voltmetreler kullanılmaktadır. Ampermetre ve voltmetre ile elektronlar arasındaki deşarj akımı, voltaj değeri ve voltaj düşümleri ölçülebilmektedir.



Şekil 3.13. Akım-voltaj ölçüm cihazı

3.3. Elektrokimyasal Ölçümler

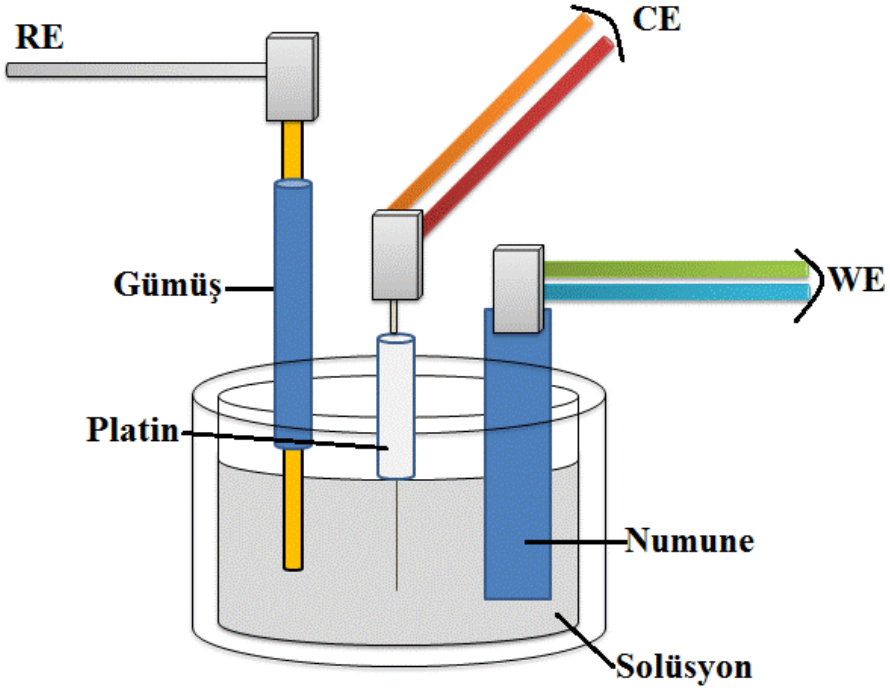
Korozyon, doğası gereği yavaş bir süreç olup tipik bir korozyon hızı, yılda 0,254 milimetre (mmpy) kadar olmaktadır. En iyi korozyon tespiti testleri ise numunedeki kütle kaybı ölçümleridir. Ancak bu ölçümler günler, haftalar veya aylar sürmesinden dolayı oldukça yavaş kalmaktadır. Elektrokimyasal ölçüm tekniği ile korozyon süreci hızlandırmak için polarize edilir ve böylelikle ölçümler dakikalar içerisinde gerçekleştirilmektedir.

Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilebilmesi amacıyla Gamry marka Reference 3000 model cihaz kullanılmaktadır. Görseli Şekil 3.14'te gösterildiği gibi olup ölçümler Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Plazma Fiziği ve Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı Nano Kaplama Geliştirme ve Analiz Birimi laboratuvarında alınmıştır.



Şekil 3.14. Elektrokimyasal ölçüm cihazı

Cihaz ölçüm amacıyla kullanılabilen altı adet kabloya sahip olup ölçümler üç uç yöntemi ile yapılmaktadır. Bu kablolar çalışan elektrot (working elektrot) (WE), karşıt elektrot (Counter elektrot) (CE), referans elektrottan (RE) oluşmaktadır. Boş kalan son uç ise system gorund olup ölçüm sistemine dahil edilmeyip boşta bırakılmaktadır. Tüm bu elektrotlar bir potansiyometreye bağlı olup üç elektrot sisteminin tipik düzeneğinin bir görseli şekil 3.15'te görüldüğü gibidir. Bu sistemde WE numuneye bağlanır iken CE platin gibi reaktif olmayan bir malzemeye, RE ise gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl)'ye bağlanarak analiz işlemleri gerçekleştirilmektedir (Çinar Demir 2020).



Şekil 3.15. Solüsyona daldırılmış üç elektrot modeli

Bu sistem aracılığı ile ilgili numunenin açık devre potansiyeli, AC empedans spektroskopi, çevrimsel voltametri, potansiyodinamik, korozyon potansiyel ölçümleri Gamry Reference 3000 cihazı ve Gamry Framework yazılımı aracılığı ile gerçekleştirilmeye hazır haldedir.

Elektron kaynağı olarak davranan metalik bir malzemenin sıvıya daldırılması sonucu redoks reaksiyonu oluşmakta ve bu reaksiyon denklem 3.1'de görülen reaksiyon gerçekleşmektedir.

$$O(sulu) + n\bar{e} \leftrightarrow R(sulu) \tag{3.1}$$

Bu reaksiyonda O yükseltgenmişi, $\bar{e}$ ise elektronu ve R indirgenmişi temsil etmektedir. Elektron transferi dengeye ulaşıncaya kadar elektrot ve çözelti arasında toplam yük dengesi ayrımı gelişip potansiyel bir fark oluşacaktır.

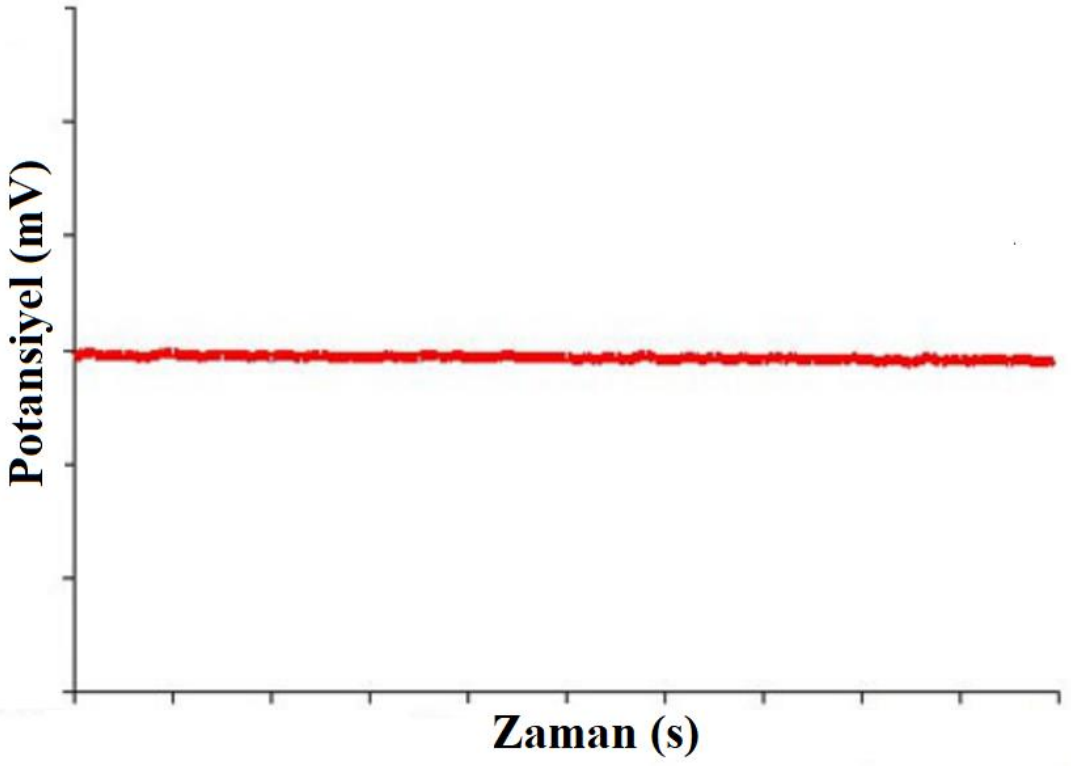
Redoks sistemi potansiyel tarama boyunca dengede olmasıyla O ve R'nin yüzey konsantrasyonları ile potansiyelin elde edilmesi için denklem 3.2'deki formül kullanılmıştır.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \tag{3.2}$$

Denklem 3.2'de E^0 hücrenin standart elektrot potansiyeli, R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, n elektronun mol sayısı, F faraday sabiti, C_O ve C_R yükseltgenmiş ve indirgenmiş numunelerin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

3.3.1. Açık devre potansiyeli Ölçümü (OCP)

Açık devre potansiyeli (OCP), tüm elektrokimyasal korozyon deneylerinin başlangıç ölçümleridir. OCP, açık bir devrenin terminal uçları ayrıldığında mevcut olan voltaj olup harici yük bulunmaması manasına gelmektedir. Negatif yönde OCP değerlerinde akım geçmemektedir. OCP, metalin elektrolite daldırıldığında açık devre potansiyel özelliğini benimsemektedir. OCP ölçümlerine ait olan örnek grafik şekil 3.16'da gösterildiği gibidir (Ibrahim vd. 2002; Rodríguez vd. 2009; Yudar vd. 2018a).



Şekil 3.16. Açık devre potansiyeli grafiği

Elektrokimyasal bir hücrede, iki metalin bir elektrolite daldırılması ile her ikisi de açık devre potansiyeli meydana getirmektedir. Elektrota bir voltmetre bağlanıp potansiyel farkı (iki elektrot arasındaki potansiyel farkı) ölçülebilmektedir. Bu potansiyel fark, nihai olarak, oksitlenme veya indirgenme yeteneğini tanımlanmaktadır (Yudar vd. 2018a; El Boraei ve Ibrahim 2020).

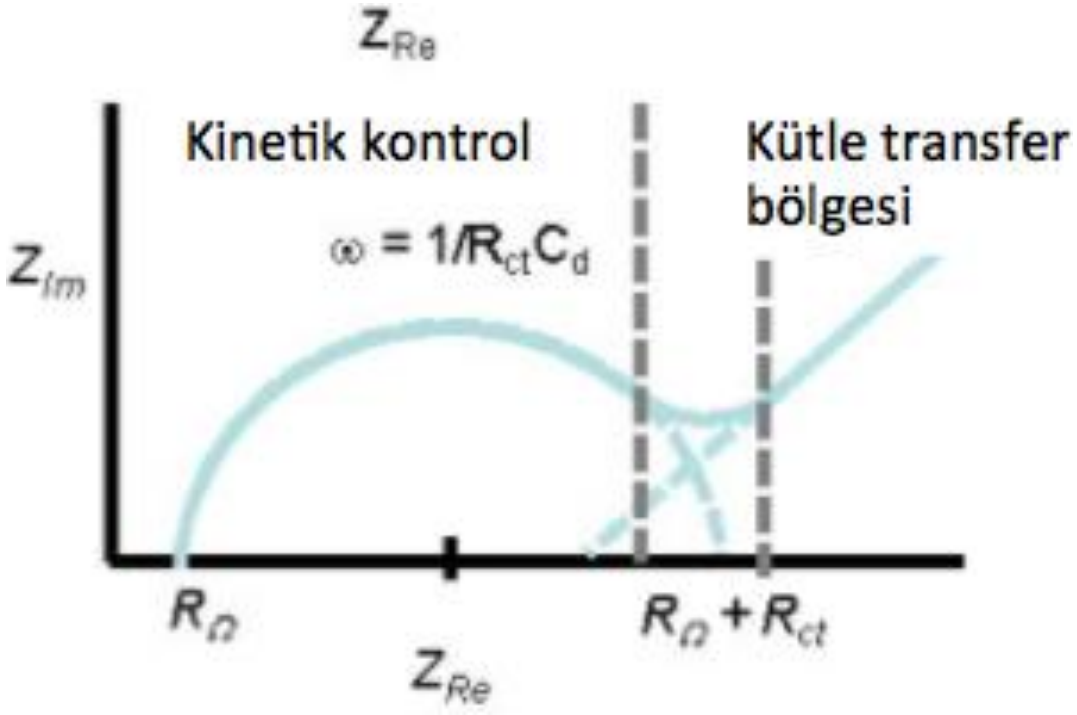
OCP, açık devre voltajı (OCV), sıfır-akım potansiyeli, korozyon potansiyeli, denge potansiyeli olarak bilinen pasif bir yöntemdir. OCP, metalik malzemelerin belirli bir ortamda elektrokimyasal korozyon reaksiyon etkisi hakkında bilgi edinilebileceği için korozyon endüstrisinde oldukça önemlidir.

Denklem 3.1'de gösterilen reaksiyonun n sayıda elektron transferiyle ve E_0 potansiyeliyle indirgenmekte olduğunu varsaydığımızda böyle bir reaksiyonda OCP değerinin ölçülmesi denklem 3.2'deki Nernst denkleminde C_O/C_R oranının bulunması

anlamına gelmektedir (Ibrahim vd. 2002; Rodríguez vd. 2009; Yudar vd. 2018b; Alex Peroff 2019).

3.3.2. AC empedans spektroskopi Ölçümü

AC empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri ile oluşturulan Nyquist eğrisi numunedeki yük transferi, direnç ve hızı hakkında bilgi vermektedir. Ölçüm sonucunda bulunan Nyquist eğrisinin çapı küçük ise numunenin daha düşük dirence ve daha hızlı yük geçişine sahip olduğunu göstermektedir. EIS ölçümleri ile teorik olarak elde edilen grafik şekil 3.17'de gösterilmektedir. Bu grafik kaplama ile çözelti arasında meydana gelen reaksiyonları göstermektedir (Yudar vd. 2018a; Dalvand vd. 2019; Goni ve Mazumder 2019).

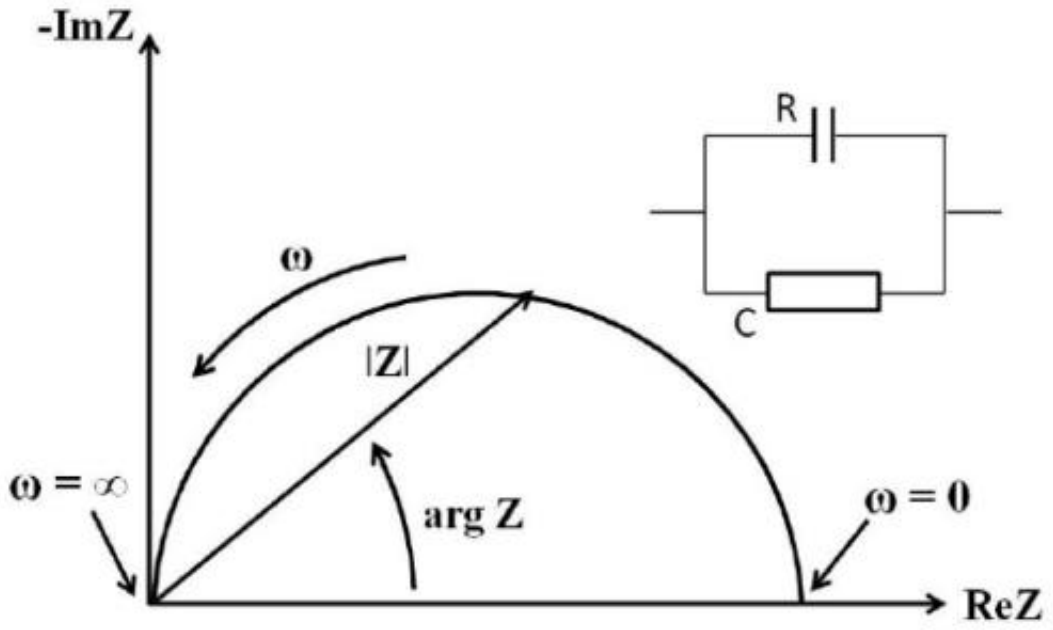


Şekil 3.17. Teorik EIS spektrumu ve bölgeleri

Daha küçük yük transfer direnç değerinin varlığı, elektrokimyasal ölçümde elektrot ve elektrolit arasında etkili bir elektron transferinin gerçekleştiğini ifade etmektedir. Ayrıca

Nyquist eğrisinin döngü yarıçapının artması frekansın büyüdüğünü göstermekte olup Elektrolitlerin sızmasını engelleyen kararlı bir yapı oluşturması nedeni ile malzemelerin korozyon direncinde gelişme olarak yorumlanabilmektedir (Vázquez ve González 2007; Yudar vd. 2018a).

Ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist eğrisine fit yapılarak şekil 3.18'deki grafik elde edilmiş olup ilgili fit devresinin ise basit RC eş değer devresi olduğu görülebilmektedir (Lin vd. 2015; El Boraei ve Ibrahim 2020).



Şekil 3.18. Fit edilmiş Nyquist ve basit devresi

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(jw)^n} \tag{3.3}$$

Denklem 3.3'te n değerine göre sabit faz elementi direncini n = 0 olup ve Q = R olması, kapasitansı n = 1 olup Q = C olması, indüktansı n = -1 olup, Q = L olması ve Warburg empedansını n = 0.5 olup, Q = W olması belirlemektedir. Nyquist grafiğinin gerçek (Z') ve sanal (Z") kısımlarının hesaplanması ise denklem 3.4, denklem 3.5 ve denklem 3.6'daki

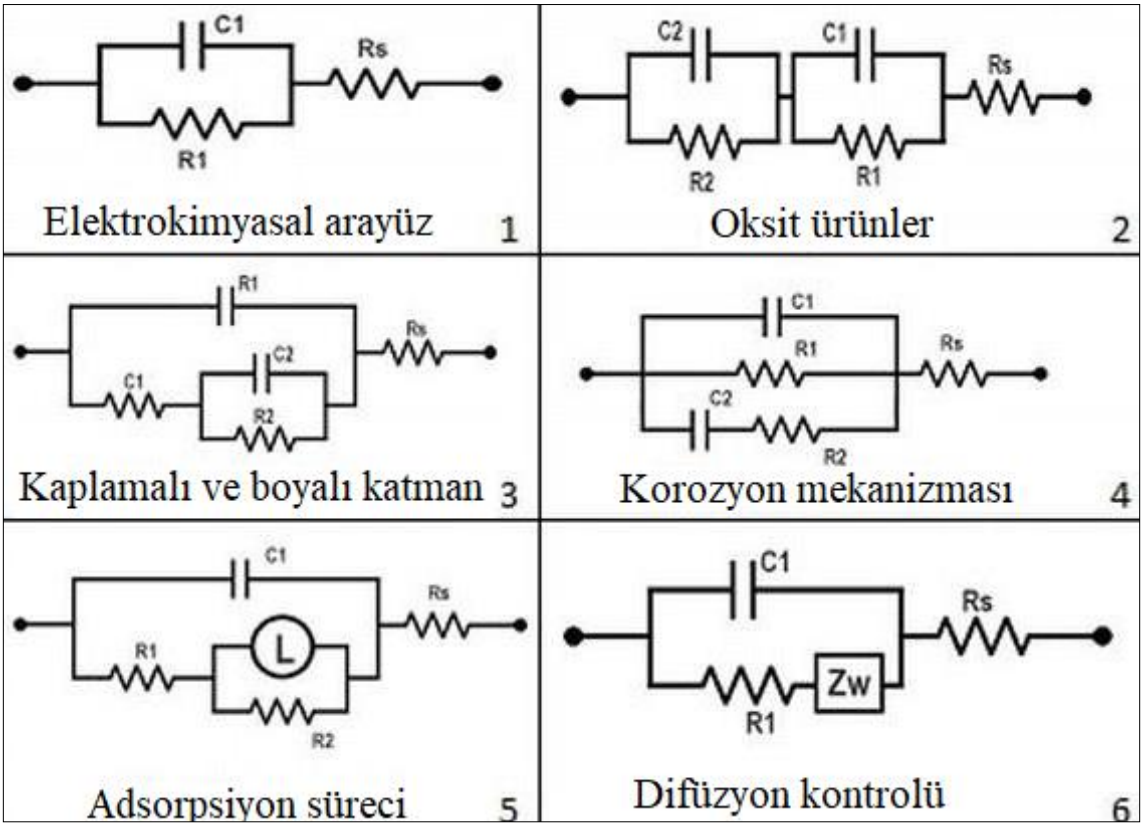
denklemler aracılığı ile gerçekleştirilmektedir (Vázquez ve González 2007; Çinar Demir 2020).

$$Z_{CPE} = Z = Z' + Z'' \tag{3.4}$$

$$Z' = \frac{R_p}{1+(wCR_p)^2} \tag{3.5}$$

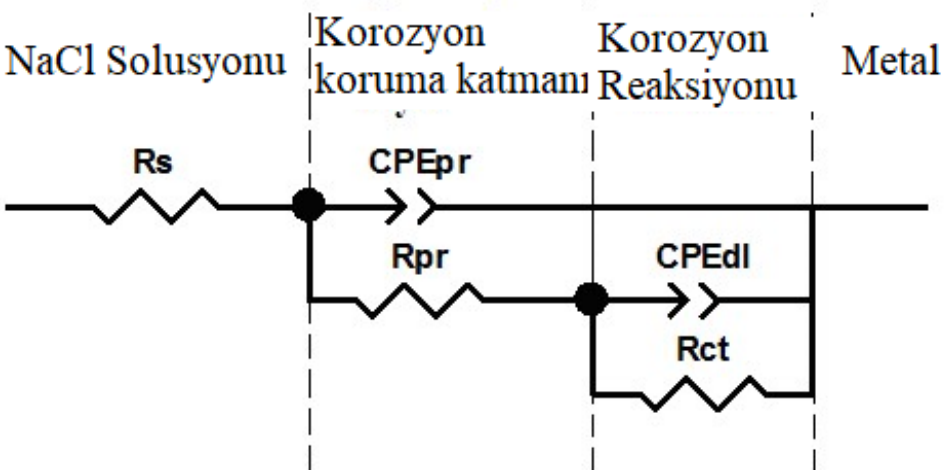
$$Z'' = \frac{wCR_p{}^2}{1+(wCR_p)^2} \tag{3.6}$$

EIS verileri genellikle |Z| modül ve faz açısı ϕ, frekans alanının fonksiyonları olup Zgerçel (Z') ile Zsanal (Z") karmaşık düzlem formu tarafından sürdürülür ve genellikle eşdeğer elektrik devresi (EEC) olarak bilinen belirli bir fiziko-elektrik modeliyle matematiksel bir korelasyonla yorumlanmaktadır. Bu model eş değer devre olarak adlandırılmakta ve devreler ölçülen yüzeyin yapısına göre farklılıklar göstermektedir. Bu devre genel olarak birbirlerine seri veya paralel olarak bağlanmış olan dirençler (R), kapasitörler (C) ve indüktörler (L) gibi devre elemanların düzenlenmesiyle oluşturulmaktadır. Bu devre elemanları genel olarak elektron yük transferi, difüzyon prosesleri, elektrokimyasal çift tabakanın kapasitansının belirlenmesi, iyon adsorpsiyon mekanizması, kütle transfer kinetiği, kaplama bütünlüğünün karakterizasyonu, elektriksel direnç gibi gerçek sistemlerin elektrokimyasal prosesleri ile doğrudan ilgili olup EIS spektrumlarını anlamaya ve tanımlamaya yardımcı olabilecek en yaygın elektrokimyasal süreçlerin bazılarının simüle edilmesi ve yorumlanması için tasarlanmış farklı EEC modelleri şekil 3.19'da görülmektedir. Şekil 3.19'daki modeller EIS tarafından en çok incelenen elektrokimyasal süreçleri modellemekte olup elektron transferi (1), oksit ürünler ve kaplamaları (2,3), korozyon mekanizmasını (4), adsorbsiyon (5) ve iyon difüzyon (6) süreçlerini ifade etmektedir (Herrera Hernández vd. 2020).



Şekil 3.19. EIS tarafından en çok incelenen elektrokimyasal eş değer devreler

Aşındırıcı ortam/korozyon ürünleri/metal sistemlerin elektrokimyasal incelemelerinde yaygın olarak kullanılan bir eşdeğer devreyi şekil 3.20 temsil etmektedir. Burada çözelti direnci (Rs), polarizasyon direnci (Rp) ve sabit faz elemanından (CPE_{dl}) oluşmaktadır. Rs, elektrokimyasal hücre empedansının önemli bir parametresi olup yüzey alanına, sıcaklığa, iyon tipine ve iyonik konsantrasyon ile bağlantılıdır. Rp değeri ise korozyon ile ters orantılı olup yüksek Rp değeri malzemelerdeki korozyon direncinin yüksek olduğu manasına gelmektedir. CPE elektrot potansiyeli ise sıcaklık, iyonik konsantrasyonlar, iyon tipi, oksit katmanları, elektrot pürüzlülüğü ve safsızlık gibi pek çok faktöre bağlı olup elektriksel çift tabakanın ideal olmayan kapasitif davranışını modellemek için kullanılmaktadır (Liu vd. 2013; Yudar vd. 2018a; Goni ve Mazumder 2019; Çinar Demir 2020; El Boraei ve Ibrahim 2020).



Şekil 3.20. Korozyon ortamı için kullanılan eşdeğer devre modeli

Eş değer devre ile elde edilen parametreler ile inhibitör etkinliği ($\%\eta_R$) hesaplaması gerçekleştirilebilmektedir. İnhibitör etkinlik ile gerçekleştirilen kaplamaların alttaşın yüzeyini başarılı bir şekilde kaplanmasının gerçekleşme etkinliğini tespit etmek için hesaplanan bir parametredir. Bu hesaplamada denklem 3.7 kullanılmaktadır (Deyab vd. 2017; Liu vd. 2013)

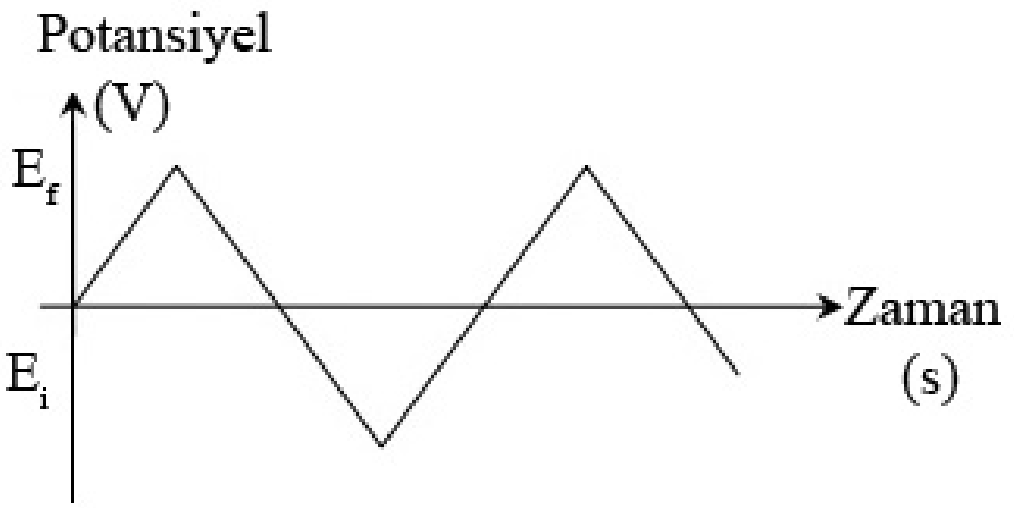
$$\eta_R = \frac{(R_T)_{Kaplı} - (R_T)_{Alttaş}}{(R_T)_{Kaplı}} x100 \quad (3.7)$$

Bu denklemde R_T numunelerin eş değer devre aracılığı ile bulunan tüm dirençlerin toplamını ifade etmektedir.

3.3.3. Çevrimsel Voltametri Ölçümü (CV)

Voltametri çalışma, elektrotunun polarize olma şartlarında akımın uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Voltametri ölçümlerde genellikle polarizasyonu sağlamak için yüzey alanı pek çok uygulamada birkaç milimetre kare olan numuneler kullanılmaktadır. Voltameri, numunelerin inorganik, fiziko ve biyokimyasal gibi

çeşitli ortamlarda elektrot yüzeyindeki elektron aktarım (yükseltgenme-indirgenme) işlemlerinin incelenebilmesi için kullanılan bir tekniktir. Voltametri hazırlanan bir çözelti içerisindeki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının sonucunda madde miktarı tayininde kullanılan bir yöntemdir. Voltametri ile ilgili potansiyelin zamana göre değişim görseli şekil 3.21'deki gibidir. Bu tarama yöntemine lineer tarama voltametrisinde denmektedir (Ibrahim vd. 2002; Abela 2010; Yudar vd. 2018a; El Boraei ve Ibrahim 2020).

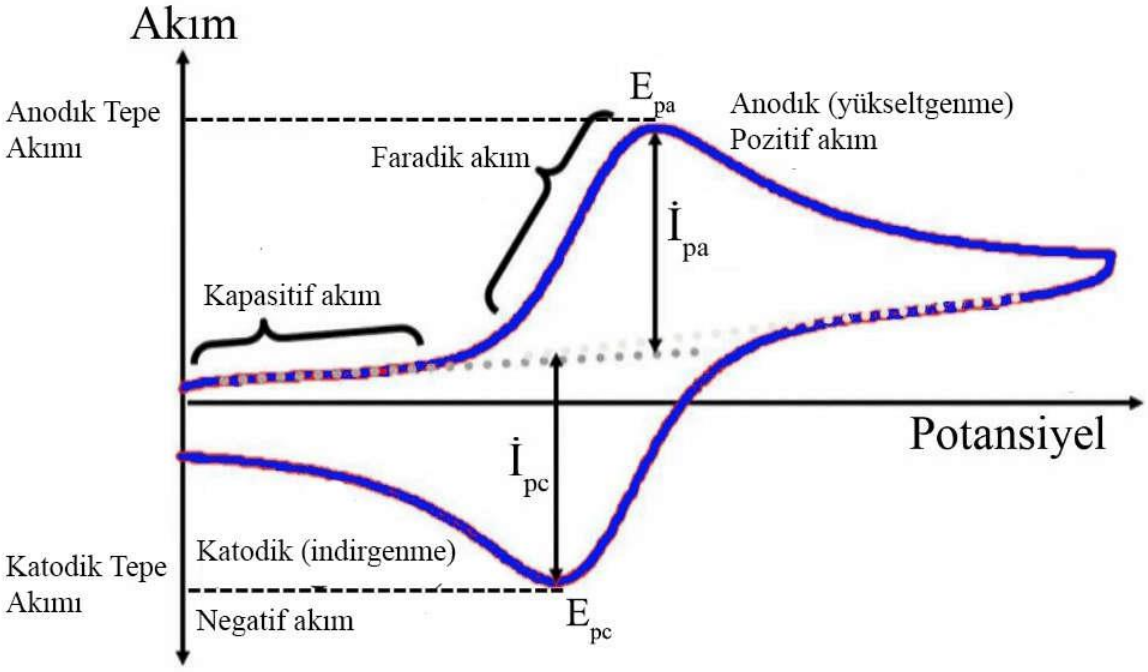


Şekil 3.21. Potansiyel zaman grafiği

Çevrimsel voltametri yöntemi ise voltajın hem pozitif hem de negatif yönde tarama yapması ile lineer tarama potansiyelin yönünün art arda değiştirerek elde edilen yapılan tarama yöntemidir. Yapılan bu tarama ile birlikte şekil 3.22'deki akım voltaj eğrisi ortaya çıkmaktadır. Uygulanan tarama yönteminde potansiyel E_i ve E_f arasında değerlerin gidip gelmesi (ileri-geri tarama) ile redoks potansiyelleri belirlenebilmektedir. Redoks potansiyellerinin belirlenmesi ile redoks işlemin termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonları ve yüzeyde toplanma işleminin kinetiği hakkında bilgiler sunmaktadır (Ibrahim vd. 2002; Abela 2010; Yudar vd. 2018b).

Eğer numune ilk önce indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirilmekte ise şekil 3.22'deki gibi ilk yarım çevrimde pozitif başlangıç potansiyeli gözlenir ve anodik akım gözlemlenmektedir. Ölçümün gerçekleştirildiği çözelti aktif olmamasından dolayı ileri

tarama anında ortaya çıkan reaksiyon ürünleri geri taramada katodik akım oluşmasını sağlamaktadır. Şekil 3.22'de görüldüğü üzere anodik akımın en fazla olduğu yere anodik tepe denilir iken katodik akımın en fazla olduğu yere ise katodik tepe denmektedir (Abela 2010; Yudar vd. 2018a; El Boraei ve Ibrahim 2020).



Şekil 3.22 Potansiyel akım eğrisi örneği

Şekil 3.22'de E_{pa} ve E_{pc} voltaj değerleri yükseltgenme (anodik) ve indirgenme (katodik) tepe değerlerini, I_{pa} ve I_{pc} akımları ise tepe potansiyellerine karşılık gelen akım değerlerini ifade etmektedir. Akım değerlerinin tespiti için 298°K'de denklem 3.8'de görülen Randles-Ševćik denkleminden yararlanılmaktadır.

$$I_P^{Tersinir} = \pm(2.686x10^5)n^{3/2}v^{1/2}D^{1/2}AC \quad (3.8)$$

Bu denklemdeki n elektronun mol sayısı, v tarama hızını (volt/saniye), D difüzyon katsayısı, A elektrotun alanı (cm^2) ve C reaktant malzemenin konsantrasyonu (mol/cm^3) ifade etmektedir. Eşitlikteki artı (+) ve eksi (-) yükseltgenmeyi ve indirgenmeyi temsil etmektedir.

3.3.4. Korozyon Potansiyel Ölçümü

Metal ile elektriksel bağlantıların yokluğunda metal tarafından kabul edilen denge potansiyeline korozyon potansiyeli ölçümü (E_{corr}) denmektedir. E_{corr} ölçümü yapılan her elektrokimyasal korozyon ölçümlerinden önce numunenin sabit duruma ulaştığından emin olmak için gerçekleştirilmesi gereken ölçümdür. E_{corr} genel itibari ile deneyde sıfır akım noktasının belirlemek için kullanılmaktadır. E_{corr}'un ölçülmesi ve elektrokimyasal deneye başlamadan önce E_{corr}'un sabit olması için yeterli zaman tanınması gereklidir. E_{corr}'un sabit bir eğri olması çeşitli korozyon reaksiyonlarının sabit bir hız aldığını belirtmek içindir. E_{corr}'un sabit bir değere gelmesi ile korozyon deneylerine başlanması alınacak ölçümlerin doğruluğu açısından önemlidir (Ibrahim vd. 2002; Forsén vd. 2007; Rodríguez vd. 2009; Abela 2010; Meng vd. 2013; Song 2013; Popov 2015; Koyun ve Güven 2017; El Boraei ve Ibrahim 2020).

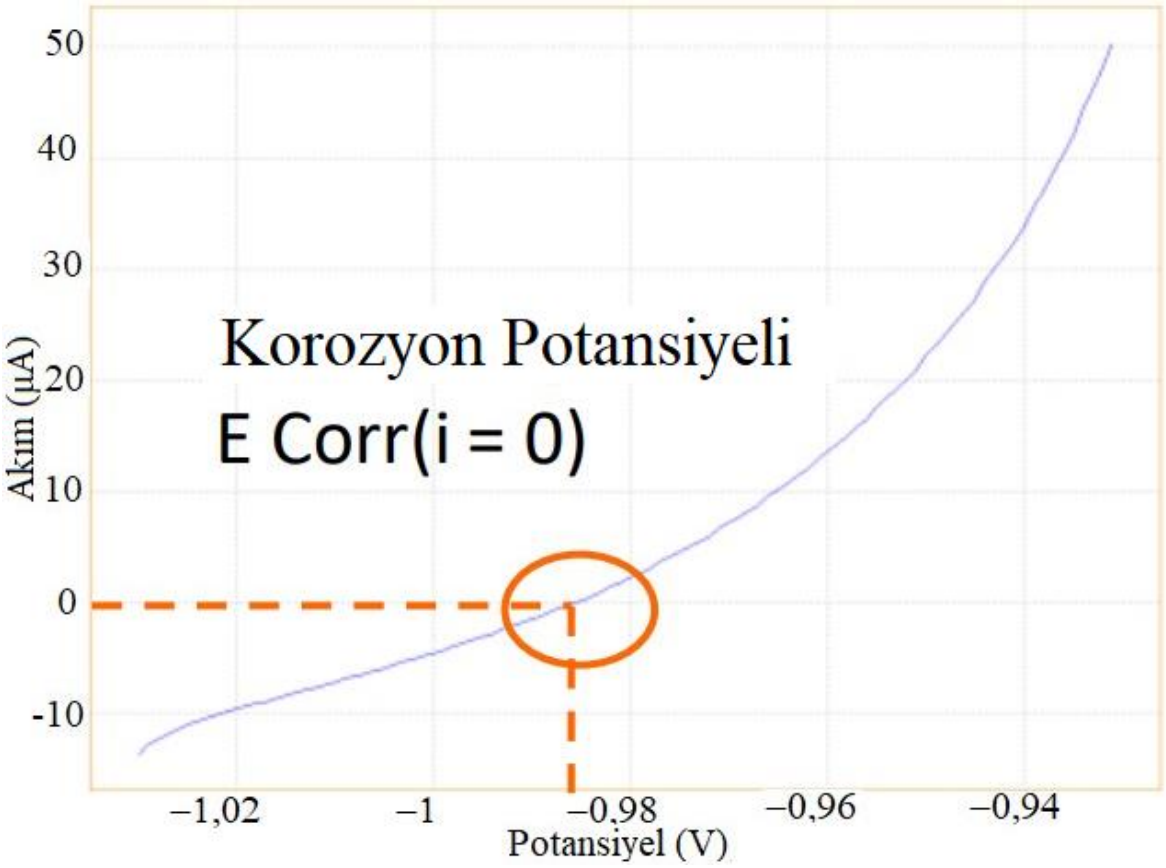
3.3.5. Potansiyodinamik Ölçümü

Korozyon metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların oluşup dengeye gelmesiyle oluştuğu bilinmektedir. Korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeylerin birbirlerinden ayrılmadığı ve iki kutup arasındaki akım ölçülerek korozyonun hızı belirlenebilmektedir. Ayrıca bu yöntemde akım-potansiyel ölçümü elde edilmektedir. Eğer potansiyel sabit tutularak akım değerlerinin değişiminin ölçümü gerçekleştirilmesine potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyel değerlerine karşılık gelen akım değerlerinin ölçülmesine ise potansiyodinamik yöntemdir. Potansiyostatik yöntem ile metal ve alaşımların pasifleşme yöntemi incelenir iken potansiyodinamik yönteminde ise metal yüzeyinde oluşan birçok farklı reaksiyon incelenebilmektedir (Ibrahim vd. 2002; Meng vd. 2013; Popov 2015; Deyab vd. 2017; Goni ve Mazumder 2019).

Korozyon potansiyeli ölçümünde net bir akım değeri bulunmaktadır. Ancak toplam anodik akım ile toplam katodik akımın eşit olduğunda net akım değeri elde edilememektedir. Bu doğrudan ölçülemeyen bu akıma korozyon akımı (I_{corr}) denilmektedir. Korozyon potansiyelinden başlanarak anodik ve katodik yöndeki yarı logaritmik akım-potansiyel

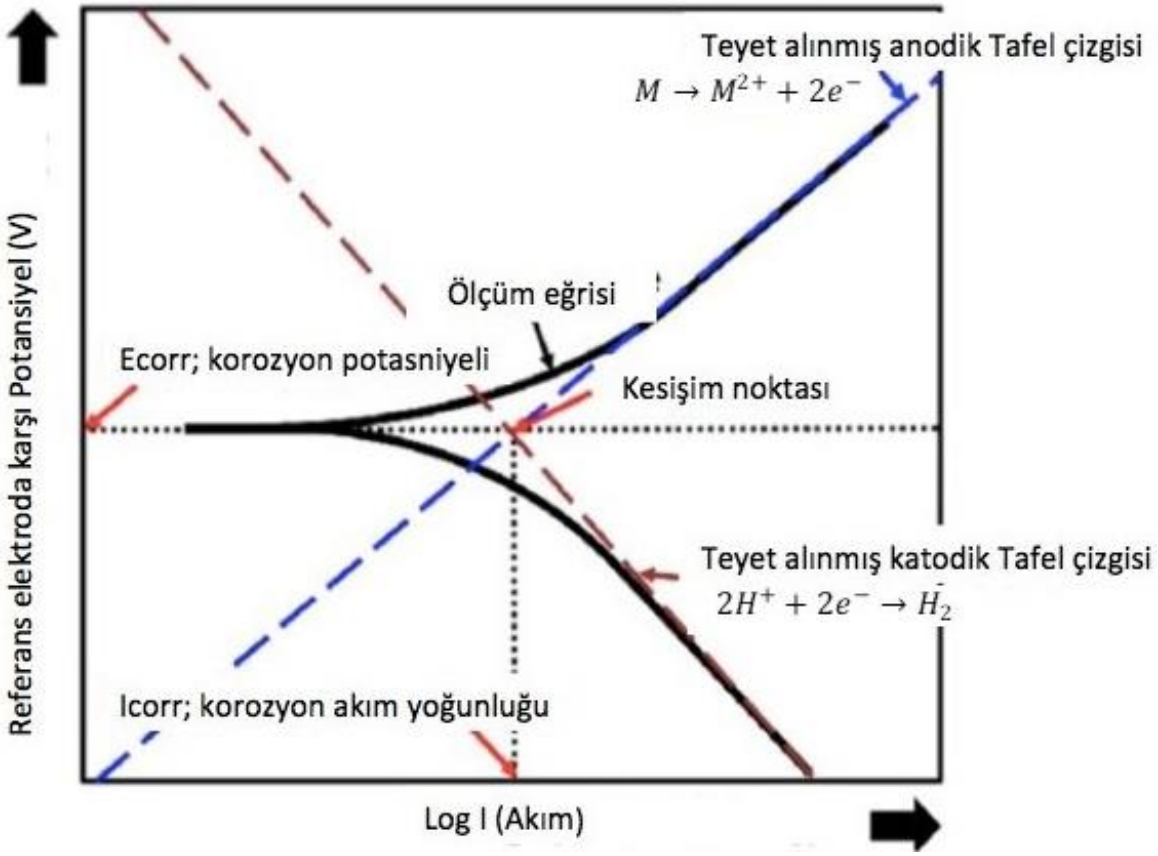
eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinmektedir. Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru tahmin edildiği korozyon potansiyelinde kesişmekte ve bu noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli (E_{corr}) olarak adlandırılmakta iken buna karşı gelen akım ise korozyon akımı olarak ifade edilmektedir (Abela 2010; Meng vd. 2013; Popov 2015; Deyab vd. 2017; Goni ve Mazumder 2019; El Boraei ve Ibrahim 2020).

Tafel ile işlem yapabilmek ve tafel eğrisinden korozyon değerlerini hesaplayabilmek için ilk önce korozyon potansiyel (E_{corr}) değerinin bulunması gerekmektedir. E_{corr} değeri ise potansiyodinamik ölçümde elde edilen şekil 3.23'te görülen akım potansiyel polarizasyon grafiğinden elde edilmektedir. Şekil 3.23'teki grafikte akım değeri sıfır (i=0A) noktasına eğri üzerinde karşı gelen potansiyel değeri E_{corr} olarak bulunur (ElectroChem SAS 2020).



Şekil 3.23. Polarizasyon eğrisi

Şekil 3.24'te görüldüğü üzere E-logI polarizasyon eğrisi elde edilmiştir. Uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bir bölge oluşmaktadır. Lineer olarak oluşan bölgeler Tafel Bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Korozyona uğrayan numunenin anodik ve katodik Tafel Eğrileri deneysel olarak belirlenmektedir. Bu eğrileri çizilmesinde kullanılacak olan potansiyel aralık korozyonun hızının belirleneceği yönteme göre değişiklik göstermektedir.



Şekil 3.24. Tipik bir Tafel ekstrapolasyon korozyon analizi grafiği

Korozyon hızı denklem 3.9'da görüldüğü üzere korozyon akımının elektron yüzey alanına bölünmesi ile elde edilmektedir (Ibrahim vd. 2002; Deyab vd. 2017; Goni ve Mazumder 2019; El Boraei ve Ibrahim 2020).

$$Korozyon\ Hızı = \frac{\Delta W}{AxT} \tag{3.9}$$

Bu denklemde W kütle kaybını (mg), A yüzey alanı (cm^2), T ise uygulanan zamanı (saat) ifade etmektedir. Bulunan E_{corr}'a karşılık gelen akım ise I_{corr} değeridir. I_{corr} değerinin bulunması ile birlikte numunenin korozyon miktarı hesaplamaları da gerçekleştirilmektedir. Korozyon miktarı hesaplamasında denklem 3.10 kullanılmaktadır (Rodríguez vd. 2009; El Boraei ve Ibrahim 2020).

$$i_{corr} = korozyon\ oranı(\frac{mm}{yıl}) = \frac{3.27x10^{-3} I_{corr} ew}{\rho} \quad (3.10)$$

Bu denklemde ew ve ρ öz ağırlık ve çalışma elektrotunun yoğunluğunu temsil etmektedir. I_{corr} değeri Tafel ekstrapolasyon ifadesinden türetilmekte ve I_{corr} değeri kaplama yapılmış malzemenin iyonik çözeltisinde korozyona uğradığı süreyi göstermektedir. Bu değerim büyük olması ürünün kadar hızlı korozyon uğrayacağını ifade etmektedir. Bu değerin kullanımı genellikle kaplamalı ve kaplamasız ürünlerin korozyona dayanım süresini kıyaslanma amacı ile kullanılmaktadır(Ibrahim vd. 2002; Rodríguez vd. 2009; Goni ve Mazumder 2019; El Boraei ve Ibrahim 2020).

Korozyon hızının tafel eğrisinden elde edilen veriler aracılığı ile elde edilmesi için denklem 3.11'deki fonksiyon kullanılmıştır.

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2{,}3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (3.11)$$

B_a ve B_c değerlerinin ölçülemediğinde veya çok duyarlı bir sonuç istenmediğinde i_{corr} değerinin bulunabilmesi amacıyla B değerleri yerine 0,026V kabul edilerek EIS ölçülen R_p değerlerinden korozyon akımı i_{corr} değeri denklem 3.12'deki gibi hesaplanabilir.

$$i_{corr} = \frac{0{,}026}{R_p} \quad (3.12)$$

Tafel ekstrapolasyon eğrisinden elde edilen bir diğer denklem ise kaplama etkinlik yüzdesi (%İE)'dir. Kaplama etkinlik yüzdesi denklem 3.13 ile hesaplanıp kaplamanın korozyona karşı etkinliğinin belirlenir.

$$Kaplama\ Etkinlik\ Yüzdesi\ (\%İE) = -\frac{İcorr_{(kaplamasız)} - Icorr}{İcorr_{(kaplamasız)}} x100 \qquad (3.13)$$

Bu denklemde İcorr tafel eğrisinden elde edilen kaplamalı ve kaplamasız numunelerin korozyon akımını ifade etmektedir.

3.4. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı, bir sıvının katı bir yüzey ile yaptığı açı olarak tanımlanır ve yüzeyin sahip olduğu özelliğe değişiklik göstermektedir. Temas açısını ölçmek için kullanılan cihaz Attension Tensiometer Theta Lite olup şekil 3.25'te gösterilmektedir.

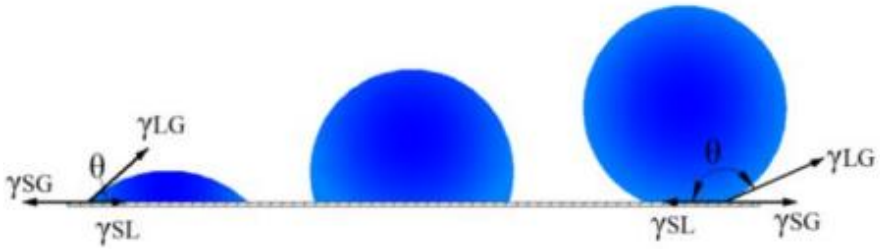


Şekil 3.25. Temas açısı ölçüm cihazı

Temas açısı ölçümü, cihazın sahip olduğu iğnenin ucundan damlatılan sıvının plakaya/alttaşa teması ile gerçekleştirilir. Bu esnada damlanın teması ile birlikte kamera

kaydı bir süre gerçekleştirilir. Böylece damlanın yüzey ile etkileşimi incelenir ve temas açısı olan θ değme açısı ile belirlenir. Temas açısının yüzeyin ıslanabilirlik derecesi ile ilgili olup sıvı yüzeyde ne kadar küre şeklinde olursa açı da oldukça büyük olmaktadır. Bu açının büyüklüğü kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne ile doğrudan ilişkilidir (Düzyol 2016; Kibar 2016).

Mükemmel ıslanabilirlik temas açısının θ<90° olması ile sıvı katı yüzey üzerinde yayıldığında malzeme hidrofilik özellik göstermektedir. Eğer temas açısı değeri θ>90° olduğunda yüzeyin hidrofobik özellik gösterdiği anlaşılır. Temas açısının θ>140° olmasında ise yüzey süper hidrofobik olarak tanımlanır. Hidrofobik malzemelerin suyu ittirmeleri malzemelerin daha iyi korozyon önleyici özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Farklı temas açılarına göre malzeme yüzeyindeki ıslanabilirlik şekil 3.26'da gösterildiği gibidir (Düzyol 2016; Kibar 2016).



Şekil 3.26. Farklı temas açıları

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Alttaş Üzerinde Yapılan Çalışmalar

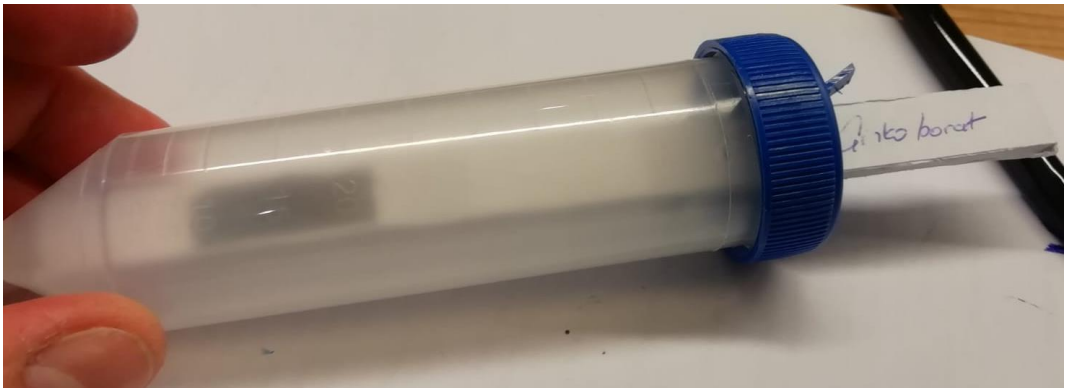
Tez kapsamında otomotiv sektöründe oldukça yoğun olarak kullanılan şekil 4.1'de de görülen Erdemir 6224 kalite saç elde ile kaplama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kaplama denemeleri 10x1x0,3 cm^3 boyutunda alttaşlar üzerinde gerçekleştirilmiş ve korozyon ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.1. 6224 kaplamasız alttaş

Kaplama aşamalarında belirtilen boyutlarda hazırlanmış olan tüm alt TVA kaplama sistemine yerleştirilmeden önce standart olarak saf su ve pas sökücü yardımı ile temizlenmiştir. Saf su ile temizlenmesinin nedeni saç üzerinde olabilecek toz ve yağ tabakalarının temizlenmesi için iken pas sökücü sıvı ise sacın açık havada kaplamasız olarak beklemesinden dolayı uğrayacağı oksitlenme etkisini minimize edecektir. Böylece alttaş üzerine yapılacak olan kaplama alttaş yüzeyine daha iyi etkileşime girecektir.

Numuneler kaplama işlemleri sonrası herhangi bir çevresel etkiye maruz kalmaması için şekil 4.2'de görülen taşıma sistemi geliştirilmiştir. Böylece numune darbe, çarpma gibi etkilere minimum maruz kalır iken oksitlenme etkisi de kapalı bir taşıma kutusu olmasından dolayı minimize edilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.2. Numune taşıma/saklama kutusu

4.2. Kaplama Prosesinin Hazırlanması

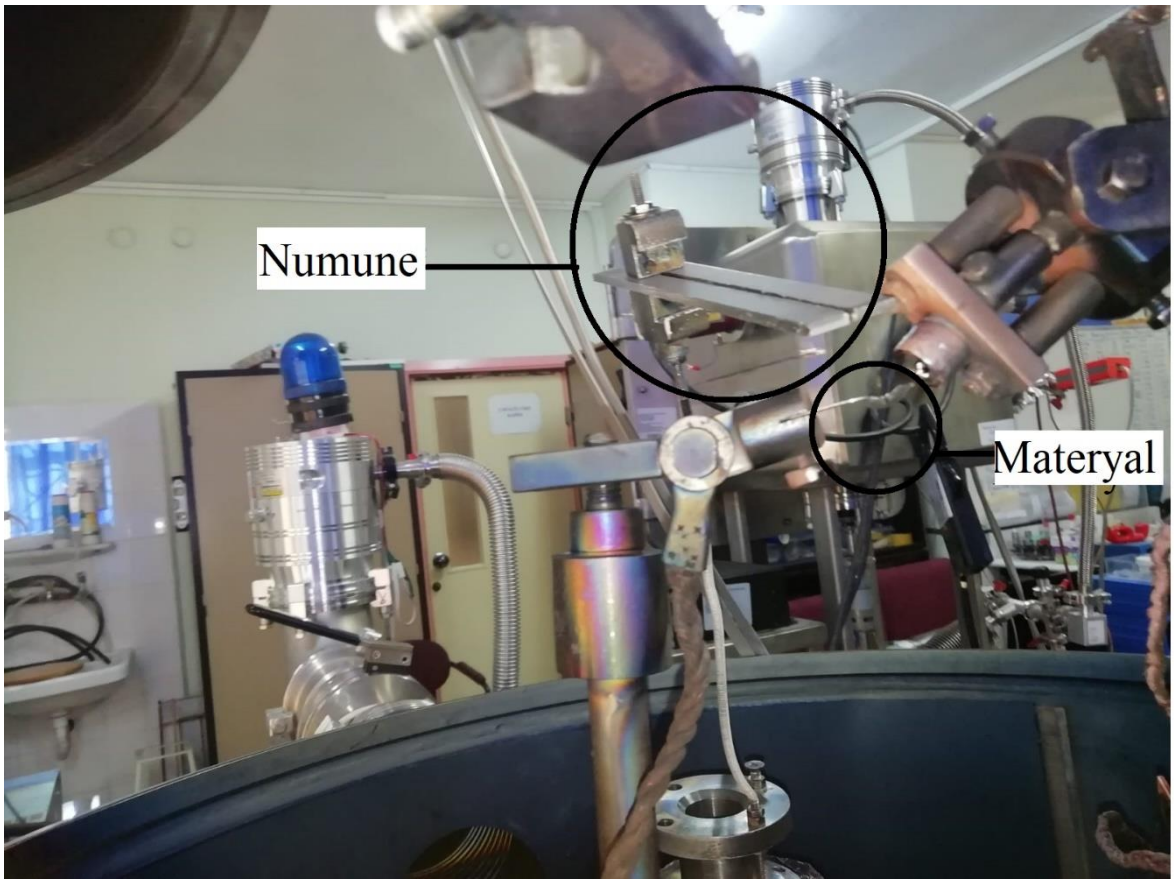
Kaplamada hedef malzemeler olarak %99,999 saflıkta çizelge 4.1'de görülen Zn, Gr, GO, ve rGO elde edilen Zn, Zn:Gr, Zn:GO ve Zn:rGO varyasyonları kullanılmıştır. Elde edilen varyasyonlar ile ilk katman oluşturulup ikinci, üçüncü ve dördüncü katmanları bu varyasyonların kombinasyonları ile elde edilmiştir. Bu tez kapsamında ince film kaplaması TVA tekniği ile 4 farklı malzemeden çizelge 4.2'de görülen 14 ayrı varyasyona sahip deney gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi için sırası ile malzemeler TVA sisteminin içerisindeki tungsten potaya yerleştirilip kaplanacak olan alttaş malzemelerin konulduğu tutucu arasında sabit olarak 30 mm mesafeye yerleştirilmiştir. Böylece şekil 4.3'te de görüldüğü üzere sistem kaplama işleminin gerçekleştirilmesi için hazırdır.

Çizelge 4.1. Kaplamada kullanılan malzemeler

Malzemeler	**Kaplamada Kullanılan Malzemeler**
Zn	Zn
Gr	ZnGr
GO	Zn:GO
rGO	Zn:rGO

Çizelge 4.2. Dört farklı malzeme ile gerçekleştirilen deneyler

Katman Sayısı	Deney No	Sırası ile Kullanılan Malzeme
Tek Katman Kaplamalar	D1	ZnGr
	D2	Zn
	D3	Zn:GO
	D4	Zn:rGO
İki Katman Kaplamalar	D5	ZnGr/Zn
	D6	Zn/ Zn:GO
	D7	Zn:Gr/ Zn:GO
	D8	Zn:GO/ Zn:rGO
	D9	Zn:Gr/ Zn:rGO
	D10	Zn/ Zn:rGO
Üç Katman Kaplamalar	D11	Zn:Gr/Zn/Zn:GO
	D12	Zn/ Zn:GO/ Zn:rGO
	D13	Zn:Gr/Zn:GO/Zn:rGO
Dört Katman Kaplamalar	D14	Zn:Gr/ Zn/ Zn:GO/ Zn:rGO



Şekil 4.3. Alttaşın TVA sistemine yerleştirilmesi

Hazırlıkların ve kontrollerin tamamlanması ile birlikte kaplanacak olan numune ve hedef malzemeler vakum odasına konularak vakum odasının kapağı kapatılıp ortam şartlarından ayrılan vakum odası mekanik pompa ile 10^{-6} torr basınç değerine kadar vakumlanarak kaplama işlemine hazır hale getirilir. Böylece şekil 4.4'te görüldüğü gibi kaplama işlemleri gerçekleştirilir ve tüm kaplama işlemlerinde tekrarlanır.

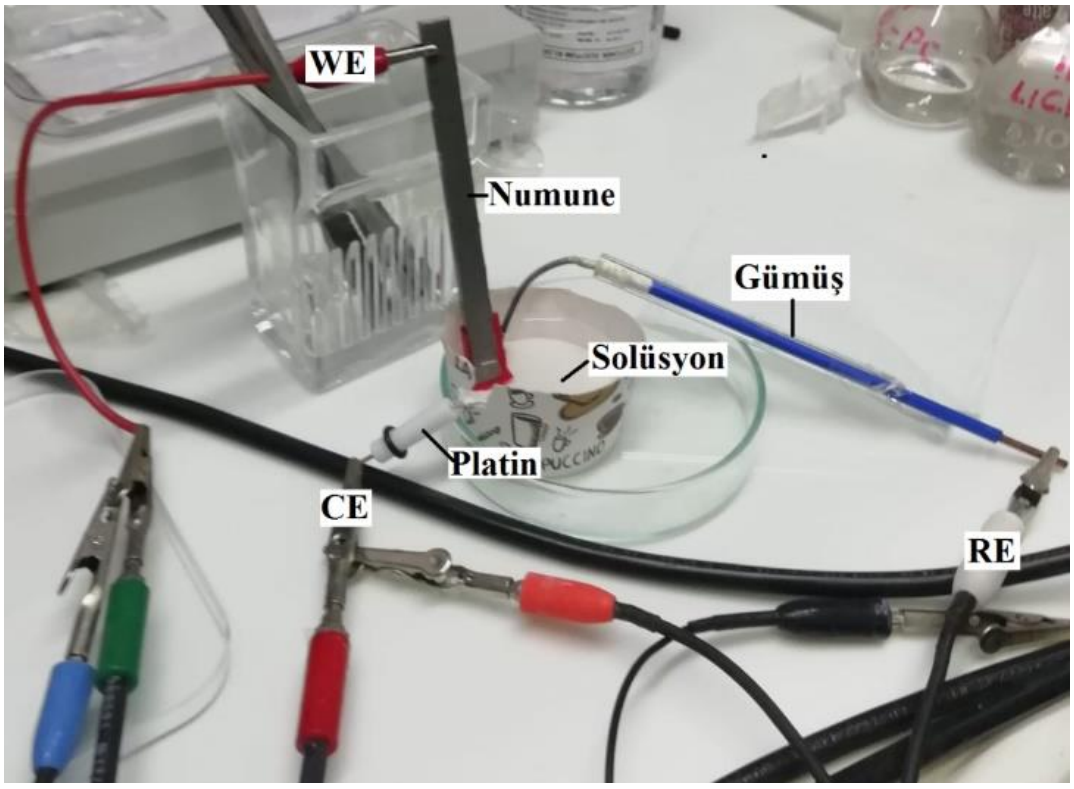


Şekil 4.4. Numunelerin kaplanma anı

4.3. Elektrokimyasal Analizde Kullanılan Sistemin Hazırlanması

Belirlenen malzemeler ile kaplaması gerçekleştirilen numunelerin korozyon davranışları incelenmesi için elektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntem için Gamry Reference 3000 cihazı ile Gamry Framework yazılımı kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçüm için şekil 4.5'te görülen düzenek ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te çalışan elektrot (WE) numuneye, karşıt elektrot (CE) platin uca ve referans elektrot (RE) ise gümüş çubuğa bağlanmaktadır. Test düzeneğindeki ölçümlerin gerçekleşmesi için steril

izotonik sodyum klorür (NaCl) (100 ml çözelti de 0,9 g sodyum klorüre) solüsyonu kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçüm ile açık devre potansiyeli (OCP), AC empedans spektroskopi (EIS), çevrimsel voltametri (CV), korozyon potansiyeli (CP) ve potansiyodinamik (PP) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçüm alınacak olan tüm numunelerin 1 cm^2'lik kesit alanını kapsayacak şekilde olmak üzere numunelerin kaplı yüzeyleri ya da ölçüm alınacak yüzeyleri çözeltiye maruz kalabilecek şekilde bırakılmak üzere kalan kısımları yalıtkan bir bant ile kapatılmıştır. Böylece kaplamasız olan kısımların elektrokimyasal ölçüme etkisi engellenmiş olacaktır.



Şekil 4.5. Elektrokimyasal ölçüm için hazırlanan düzenek ve bağlantı şekilleri

4.4. Temas Açısı Ölçümü Alınacak Sistemin Hazırlanması

Temas açısı ölçümü ile yüzeyin hidrofobikliği veya hidrofilikliği incelemek amacıyla kullanılmaktadır. Damlacığın yüzey ile teması ile belli temas açıları meydana gelmektedir. Bu açı büyüklüğü kohezyon ve adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlı olarak

değişmektedir. Temas açısı ölçümünün gerçekleştirilebilmesi için kullanılacak olan Attension Tensiometer Theta Lite cihazı ve ölçüm esnasında kullanılacak içerisinde saf su bulunduran özel damlatma şırıngası hazır bulundurulur. Sisteme, ilgili numune şekil 4.6'da görüldüğü üzere yerleştirilerek sistemin sahip olduğu mikroskop ve dijital görüntü aracılığı ile su damlacığının damlaması sağlanır.



Şekil 4.6. Su damlasının yüzeye damlatılma anının fotoğrafı

4.5. Tek Katmanlı Kaplamaların Analizi

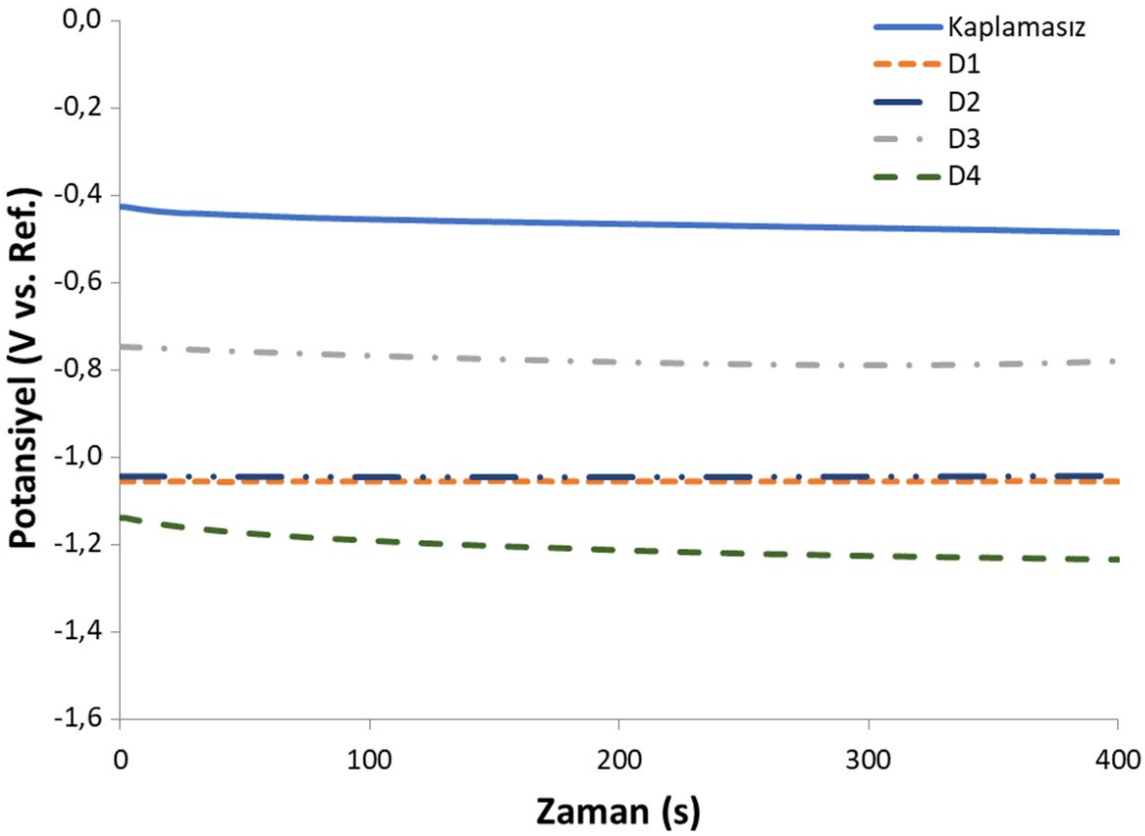
Gerçekleştirilen çalışma kapsamında ZnGr, Zn, ZnGO, Zn:rGO malzemeler ile 6224 kalite saç üzerine ilk kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Böylece 4 farklı malzeme ile tek katmanlı yapılar hazırlanmıştır. Tek katmanlı yapının oluşturulmasındaki amaç katman sayısının arttırımının gerçekleştirilmesi ve katman sayısına bağlı olarak korozyon etkisinin faydası olup olmadığının tespitinin yapılabilmesi içindir. Gerçekleştirilen ZnGr (D1), Zn (D2), ZnGO (D3), Zn:rGO (D4) kaplamaların kaplama parametreleri çizelge 4.3'te görüldüğü gibi olup kaplama işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Her katman kaplama ile

birlikte korozyon değerlerinin ölçülebilmesi için elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3. Tek katmanlı kaplama parametreleri

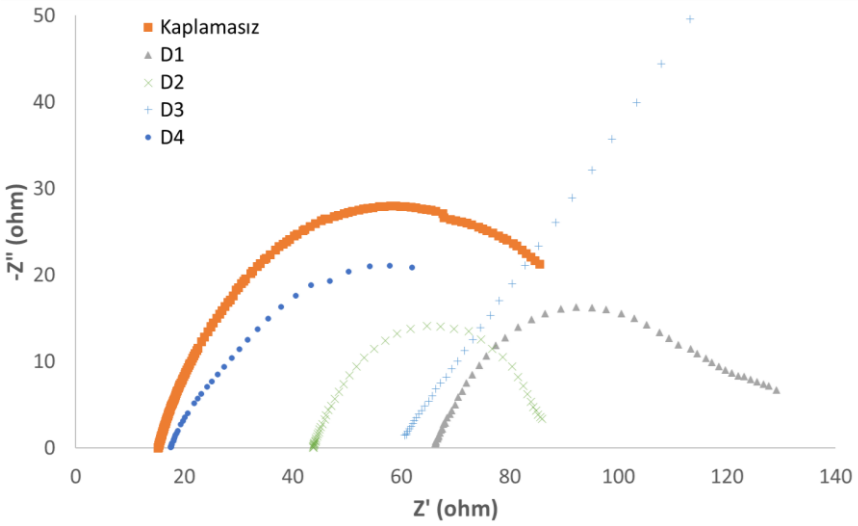
Deney No	Kullanılan Malzeme	Filaman Voltaj (V)	Akım (A)	Deşarj Akımı (A)	Hızlandırma Voltajı (V)	Basınç (torr)	Kaplama Süresi (sn)
D1	ZnGr	19	21,8	0,5	500	$1{,}4x10^{-4}$	60
D2	Zn	23	15	0,4	400	$3{,}5x10^{-5}$	180
D3	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1{,}5x10^{-4}$	105
D4	Zn:rGO	20	22,2	0,55	400	$1x10^{-4}$	760

İlk ölçüm olan açık devre potansiyel (OCP) ölçümü tek katmanlı kaplamalı numuneler ve kaplamasız numune için 400 sn boyunca gerçekleştirilmiştir. Yapılan OCP ölçümü ile birlikte şekil 4.7'deki grafik elde edilmiştir. Genel olarak şekil 4.7'deki OCP ölçümlerde numunelerin yüzeyinde atmosferik şartlardan dolayı oluşmuş olan doğal oksidin oranı ve çözünmesinden kaynaklı olarak değerlerin negatif yöne kaydığı görülmektedir. Oksitlenme oranı ne kadar fazla ise negatife yöne daha keskin bir biçimde kayma gözlenebilmektedir. Ayrıca numunelerde negatif bölgenin kayması da ölçüm alınan numunede aktif bir yüzeyin var olduğunun göstergesidir. Kaplamasız, D1, D2, D3 ve D4 numunelerinin OCP ölçüm sonuçları incelendiğinde elde edilen eğriler sabit olarak ilerlediği görülmüştür. Eğrilerin sabit olması numuneler üzerindeki atmosferik oksitlenmenin söküldüğünü ifade etmektedir. Her bir numune için gerçekleştirilen ölçümler sonucunda şekil 4.7'deki gibi elde edilen eğriler incelendiğinde kaplı olan numunelerin potansiyel değerlerinin beklenildiği üzere kaplamasız olan numunenin değerinden daha altta değerlere sahip olduğu görülmektedir.

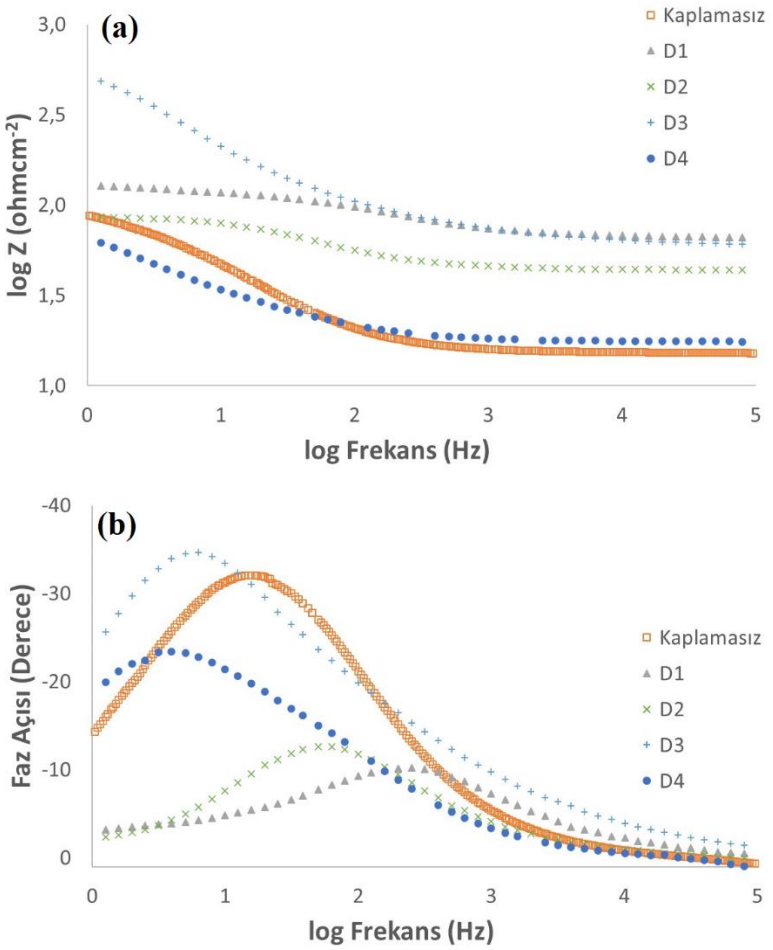


Şekil 4.7. Tek katmanlı numunelerin açık devre potansiyeli karşılaştırması

OCP ölçümünün gerçekleştirilmesi sonrası tek katmanlı numunelerin AC empedans spektroskopi (EIS) ölçümü gerçekleştirilmiştir. EIS tekniğinde, tüm numunelerin ölçümleri 10^5 - 10^0 Hz frekans aralığında 10 mV genlik kullanılarak 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan EIS ölçümü sayesinde şekil 4.8'deki Nyquist eğrileri ve şekil 4.9'da ise Bode grafikleri elde edilmiştir. Numunelerin EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist eğrileri elektrokimyasal hücrenin frekansının bir işlevi olarak kaplamalı ve kaplamasız numunelerin korozyona karşı dirençlerini ifade etmektedir.

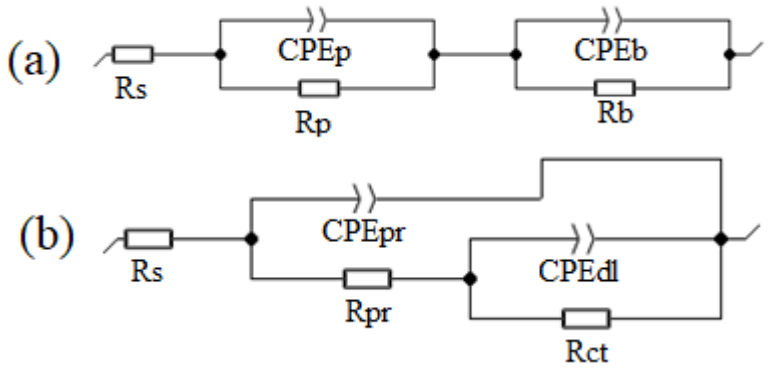


Şekil 4.8. Tek katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları



Şekil 4.9. Tek katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları

Korozyon, metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transferinden elde edilen eğrinin gerçek empedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekans bölgeleri arasındaki fark yük transfer direncini ifade etmektedir. EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist diyagram verileri EC-lab programı aracılığı ile sahip oldukları eşdeğer devreleri belirlenmiştir. Metal/çözelti ara yüzeyinde elde edilen eş değer devre şekil 4.10'da görüldüğü gibidir.



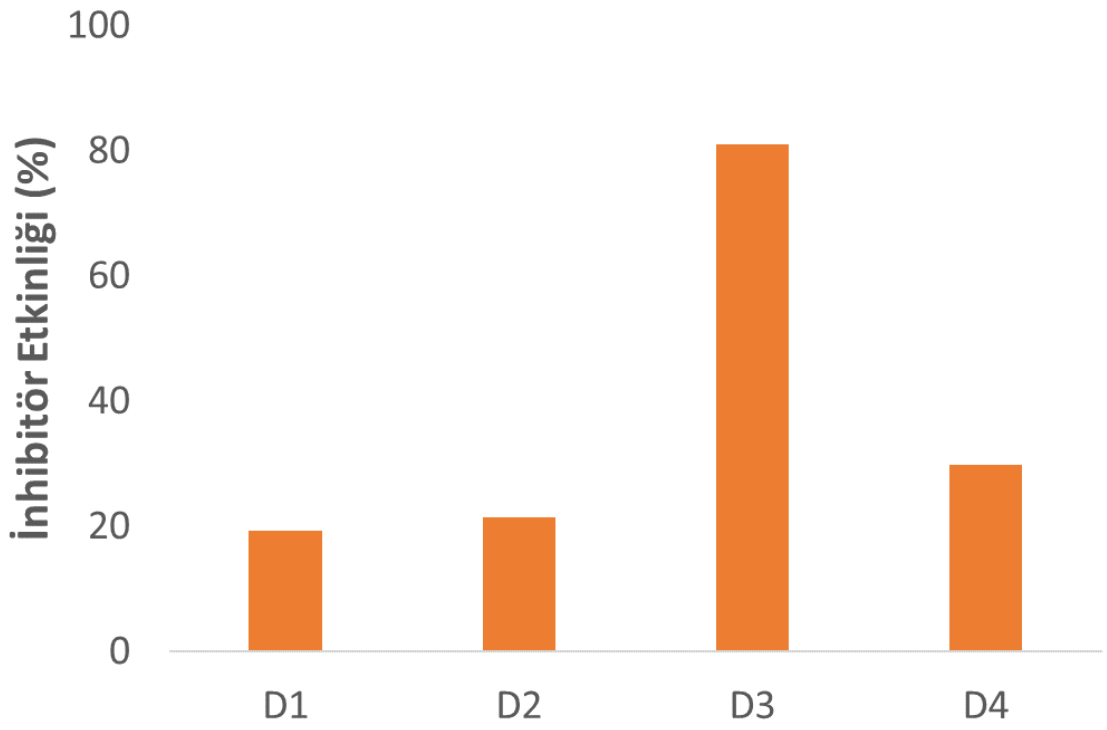
Şekil 4.10. Kaplamasız (a) ve tek katmanlı (b) numunelerden elde edilen eş değer devre şemaları

Eş değer devre ile elde edilen parametreler ve değerler çizelge 4.4'te verildiği gibidir. Elde edilen devre elemanları olan R_s çözelti direncini, R_p/ R_{pr} kaplama direncini, R_b/Rct ise yük transfer direncini ifade etmektedir. Q ise kaplama ve çift tabaka kapasitansıdır. Burada uygun bir fit yapabilmek için CPE sabit faz elementi ve n faz kayması değeri kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Tek katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri

Devre	**Birim**	**Kaplamasız**	**D1**	**D2**	**D3**	**D4**
R_s	ohm	14,98	67,24	43,8	63,82	17,44
CPE_p/CPE_{pr}	$F*s^{(a-1)}$	$2,0x10^{-6}$	$8,5x10^{-4}$	$5,2x10^{-4}$	$6,6x10^{-4}$	$3,9x10^{-3}$
n_{pr}		0,5	0,4	0,7	0,6	0,6
R_p/R_{pr}	ohm	$8,2x10^{-5}$	$5,9x10^{-1}$	25,56	258	23,19
CPE_b/CPE_{dl}	$F*s^{(a-1)}$	$1,2x10^{-3}$	$5,1x10^{-5}$	$1,3x10^{-3}$	$2,8x10^{-3}$	$5,7x10^{-6}$
n_{dl}		0,7	0,8	0,4	0,1	0,6
R_b/R_{ct}	ohm	90,58	62,87	17,56	234,3	109,6
Chsq		$4,9x10^{-2}$	$6,1x10^{-2}$	$7,0x10^{-4}$	$1,0x10^{-1}$	$8,4x10^{-3}$
η_R	(%)	-	19	21	81	29

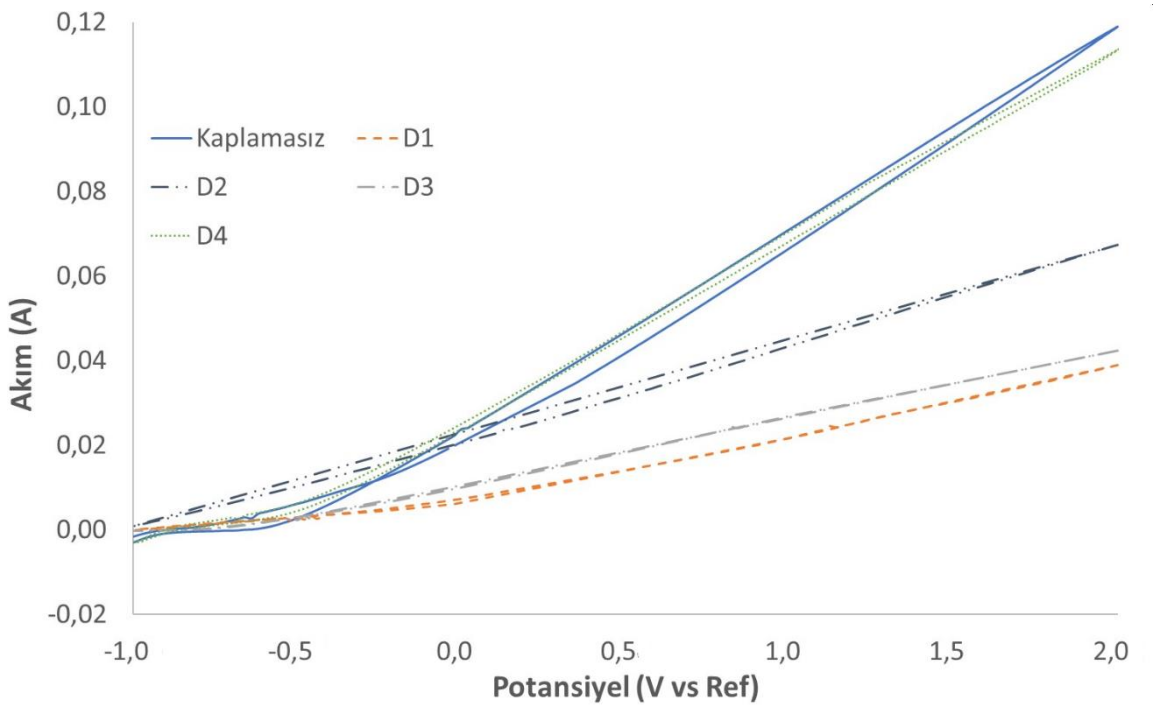
Gerçekleştirilen analiz ile birlikte elde edilen veriler doğrultusunda tüm numunelerde kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği inhibitör etkinliği ($\%\eta_R$) değeri ile tespit edilmiş ve diğer numuneler ile karşılaştırması şekil 4.11'de gösterilmektedir. Bir yüzeyin kaplama ile örtünmesine göre korozif etkinin azalması ile birlikte metaldeki kütle kaybı da azalacak olup inhibitör etkinliği artacaktır. Sonuç olarak numunelerin elde edilen inhibitör etkinliği ($\%\eta_R$) incelendiğinde inhibitör etkinliği en fazla olan numunenin D3 olduğu görülmektedir. D3 kaplamasının metal yüzeyi en iyi şekilde örttüğü şekilde yorumlanabilir.



Şekil 4.11. Tek katmanlı numunelerde inhibitör etkinliği

Üçüncü elektrokimyasal ölçüm ise çevrimsel voltametri (CV) ölçümüdür. Bu test ile NaCl iyonu içeren solüsyonda 6224 kalite saç üzerindeki korozyon etkisi incelenmektedir. Bu aşamada tek çevrim ölçüm alınmış olup kaplamanın korozyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ölçüm 0,9 M NaCl çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, 2,0 V ve -1,0 V arasında oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler ile tek katmanlı kaplamalar için şekil 4.12'de görülen tek çevrim I-V eğrisi elde edilmiştir.

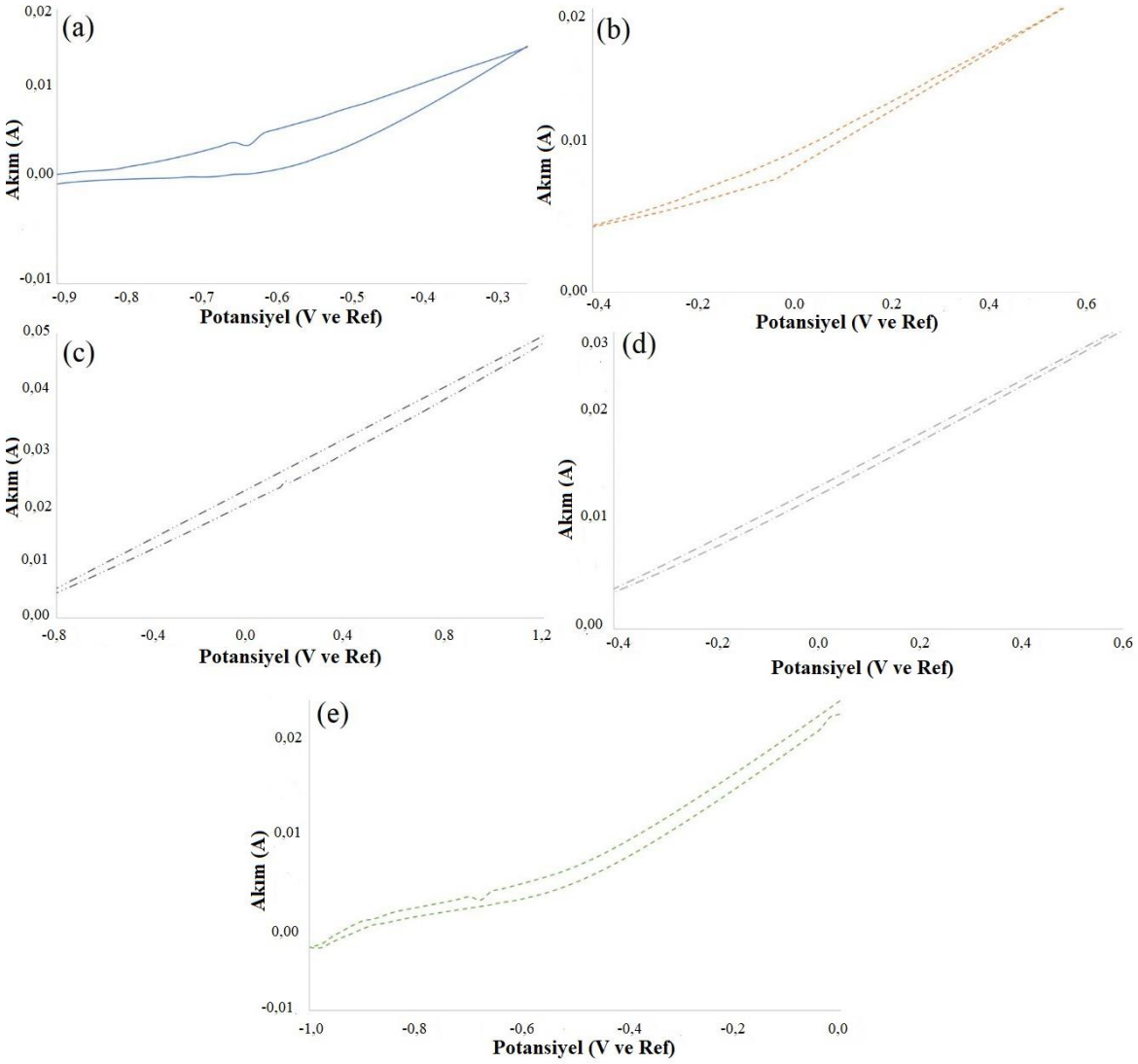
Tarama hızının yüksek olarak seçilmesi ile Epit'i daha pozitif değerlere kaydırıp çeliğin çukurlaşma korozyon eğilimini azaltması sağlanmaktadır. Tarama hızının yüksek olması ile çukurlaşma sürecinin oluşumu için gerçekleşmesi gereken Cl^- iyonlarının tabakayı parçalayıp metal yüzeye ulaşması için gereken sürenin gerçekleşmemesi sağlanır. Böylece Cl^- iyonlarının korozyon sürecine karşı agresifliğini engellenerek korozyon süreci daha da geciktirilmektedir.



Şekil 4.12. Tek katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.13'teki görseller incelendiği zaman grafikler üzerinde aktif çözünme bölgesinde kalıcı pasif bölgesinde önce anaodik bir tepe (A) içerdiği görülmektedir. Bu anodik pikin oluşması ve belirginliği numunelerde demir hidroksit oluşumunun oranından kaynaklanmaktadır. Anodik yüzeyde olan demir oksit konsantrasyonun çözünürlük sınırını aşmasıyla yüzeyde katı oksit çökelmesi meydana gelmektedir. Anodik polarizasyonun belirli bir kritik potansiyele ulaştığında çukurlaşma potansiyeli Epit değeri çukurlaşma saldırısının başladığı ve büyümesini gösteren herhangi bir işaret olmadan aniden yükselme eğilimi göstermektedir. Potansiyeli tersine çevrilmesiyle birlikte çukurlaşma tam tersi bir yapı sergileyerek oluşan tüm çukurlar hızla azalmıştır. Çukurlarda biriken Cl^- iyonlarının

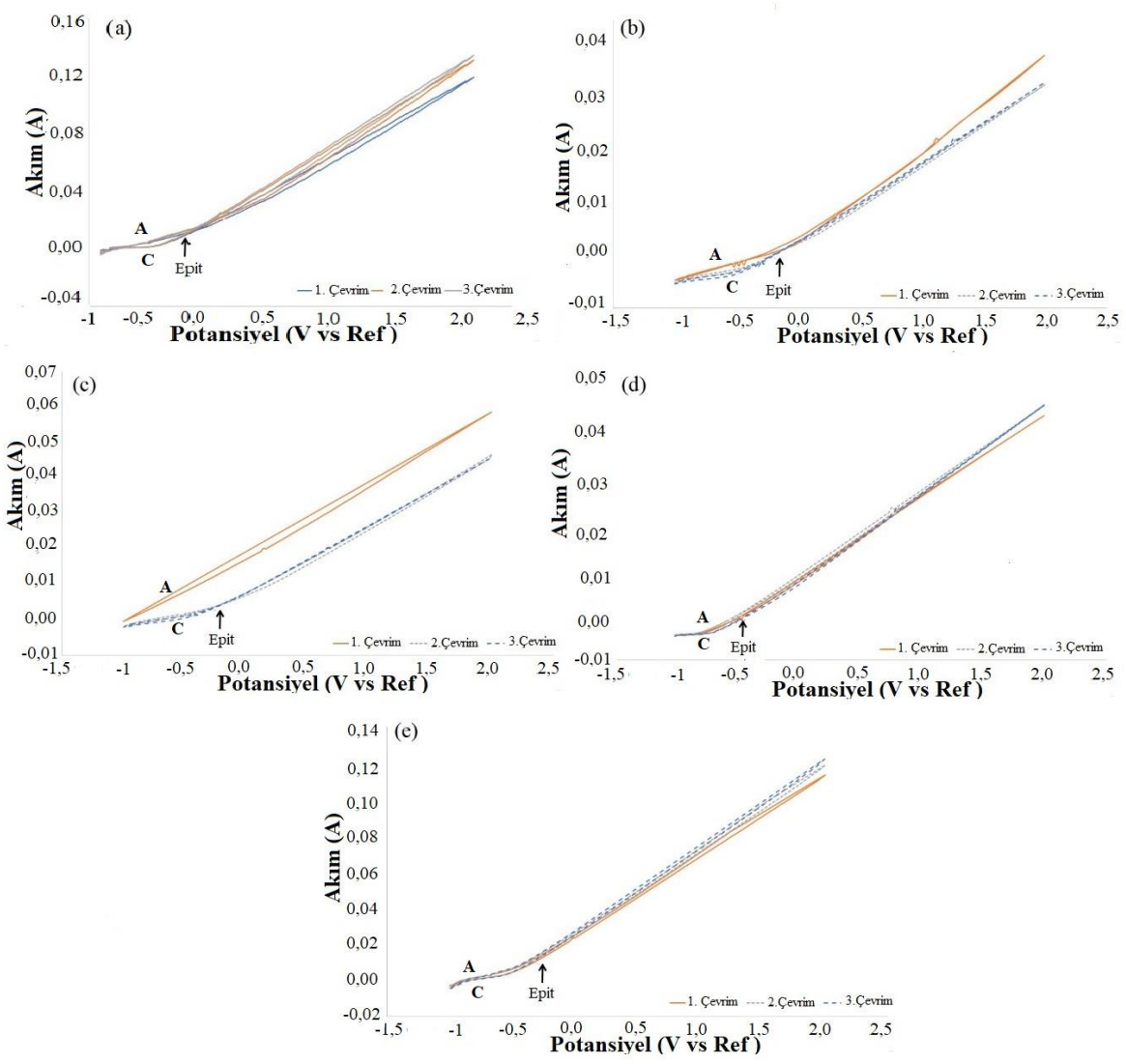
uzaklaştırılması ile gerçekleştirilebilmektedir. Geri taramada ise katodik tepe noktası meydana gelmiştir. Katodik tepe noktası korozyon ürününün ve elektrot yüzeyinde çöken oyuk korozyon ürünlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.13. (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler

D1, D2, D3 ve D4 numunelerinin CV'ye göre değişimleri şekil 4.14'te incelenmiştir. CV'de birden fazla potansiyel-akım taraması gerçekleştirilmiş olup her bir taramadaki değişimler incelenmiştir. Numunelerinin çevrimlerinin karşılaştırılmalarında Epit'te (kuyruk kısımlarında) büyük farklılıklar göstermektedir. Numunelerdeki çukurlaşma

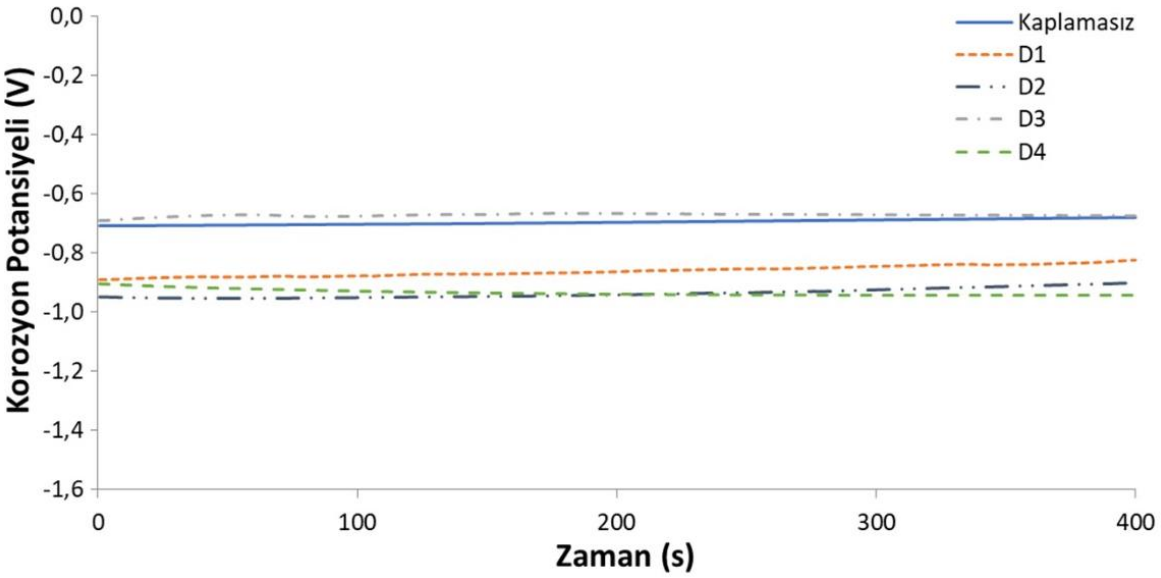
korozyon eğilimi ile kuyruk kısmının büyüklüğü ve pozisyonu ilişkilidir. Epit'in pozitif değerlere kayması numunelerdeki çukurlaşma korozyonu eğiliminin azaldığını ifade etmektedir.



Şekil 4.14. (a) Kaplaması, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinin CV karşılaştırmaları

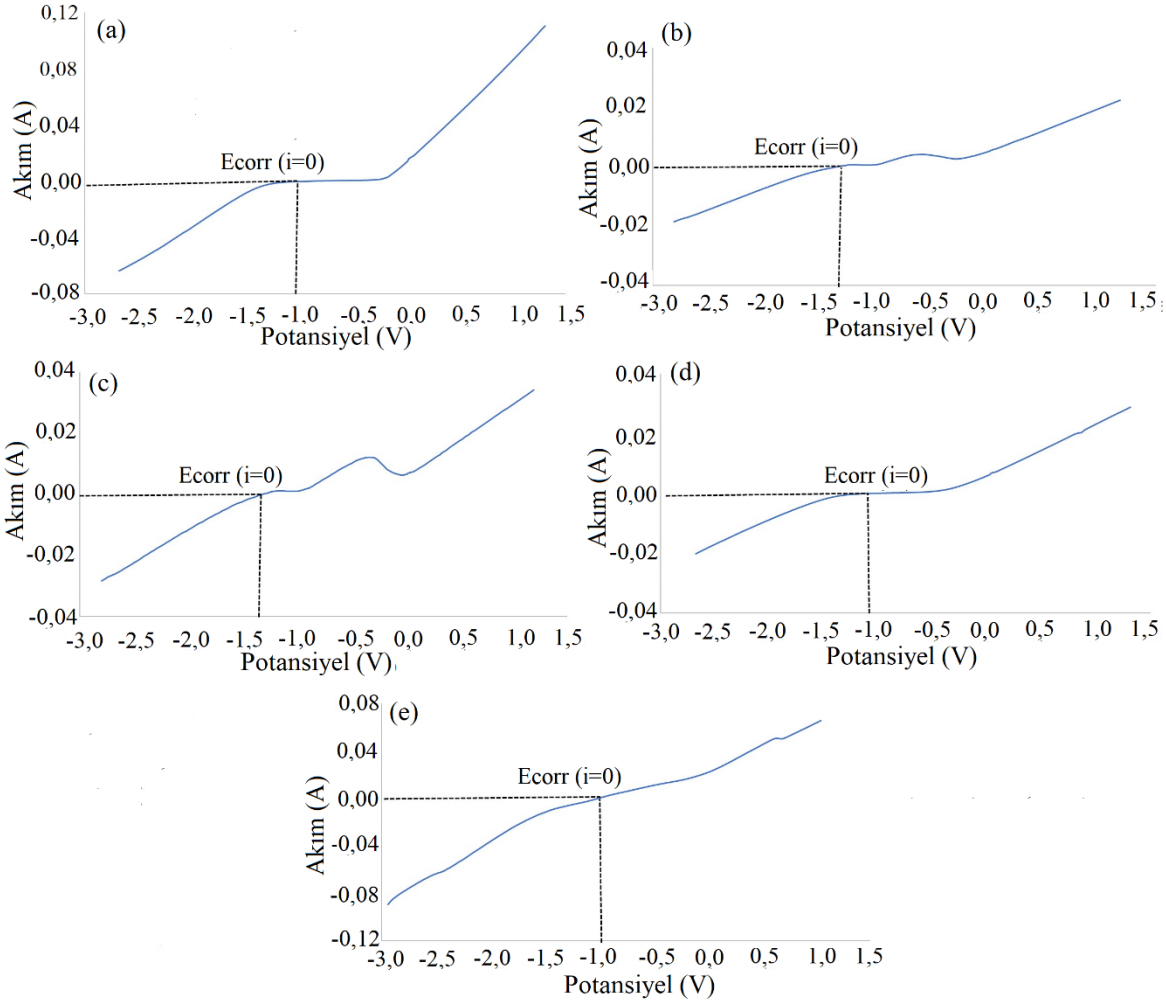
Açık devre korozyon potansiyel ölçümü zamanla değişimi korozyonun başlaması ve ilerlemesi ile ilgili önemli bilgiler verebilmektedir. Numunelerinin açık devre korozyon

potansiyelinin zamanla değişimi şekil 4.15'te verilmiştir. Elde edilen ölçümle sonucunda numunelerin sabit olarak davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.15. Tek katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması

Potansiyodinamik ölçümler şekil 4.16, şekil 4.17 ve şekil 4.18'deki gibi olup 30 mV/s tarama hızında (-2) – (+2) V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.16'da tek katmanlı numuneler için polarizasyon ölçüm eğrileri bulunmakta olup bu eğri ile tafel eğrileri için korozyon potansiyel değeri bulunmaktadır. Şekil 4.16'daki grafikte akım değerinin sıfır olduğu noktaya karşılık gelen potansiyel değeri korozyon potansiyel değerini vermektedir. Şekil 4.16'daki grafik yardımı ile tespit edilen potansiyel korozyon değerleri çizelge 4.5'te gösterilmektedir.

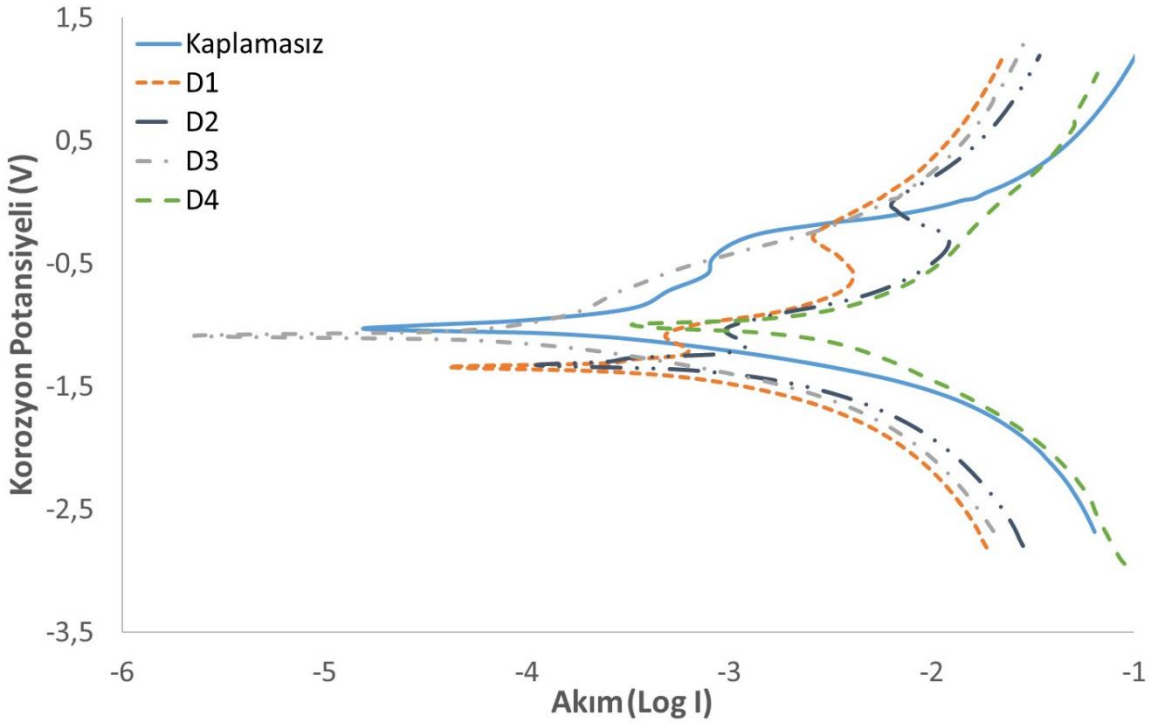


Şekil 4.16. Tek katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinin polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.5. Tek katmanlı numunelerin polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri

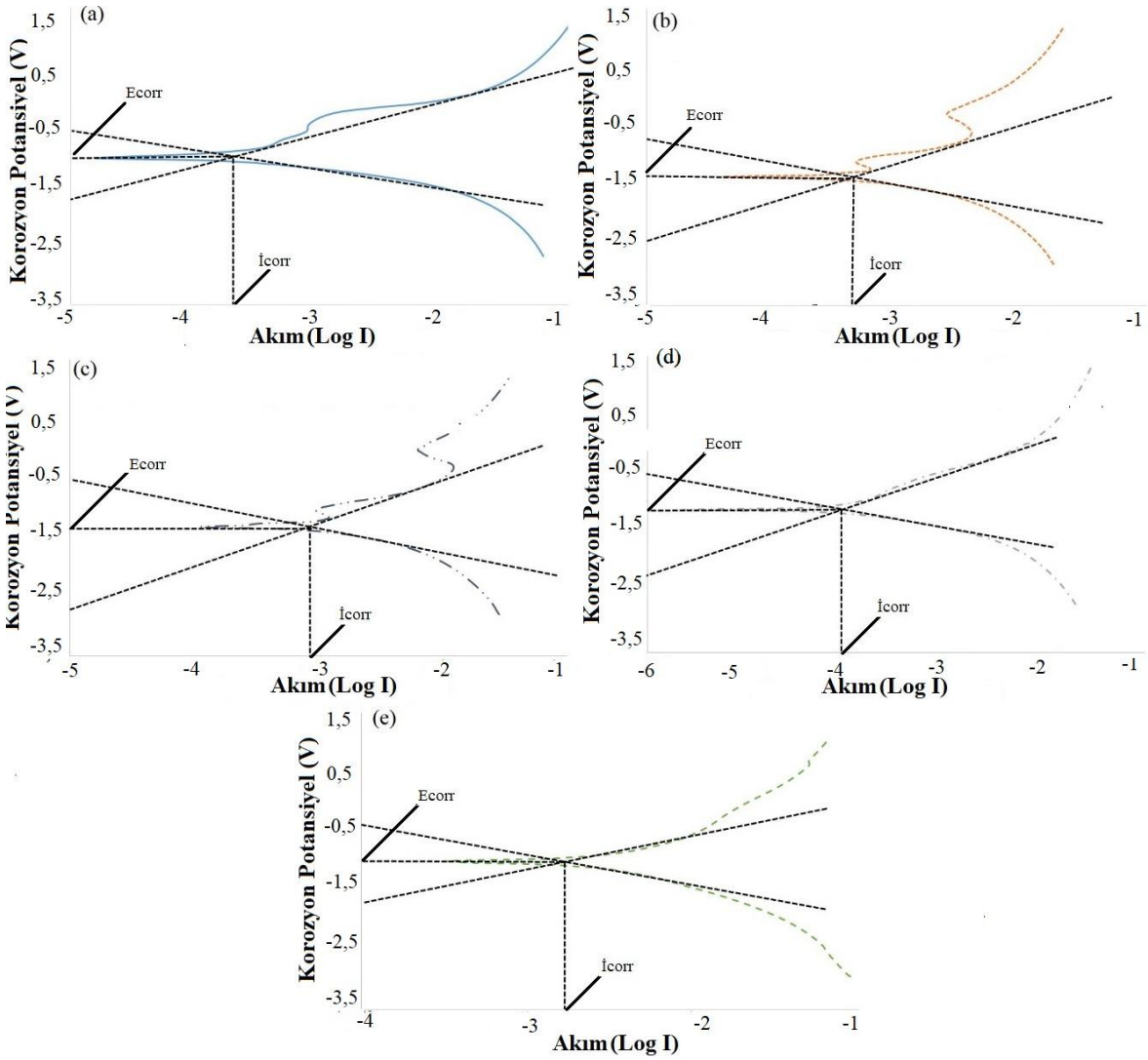
Parametreler	**Birim**	**Kaplamasız**	**D1**	**D2**	**D3**	**D4**
E_{corr}	mV	-1031,3	-1349,1	-1304,9	-1090,0	-999,1

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve tüm tek katmanlı numuneler için Tafel eğrileri şekil 4.17'deki gibidir.



Şekil 4.17. Tek katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması

Elde edilen tafel eğrileri şekil 4.18'de görüldüğü üzere gerçekleştirilen analiz sonrası çizelge 4.6'daki veriler elde edilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla ise çizelge 4.6'da görülen korozyon hızı, korozyon oranı ve kaplama etkinlik yüzdesi verilen denklem (3.8), (3.9) ve (3.10)'dan yararlanılarak çözümlenmiştir.

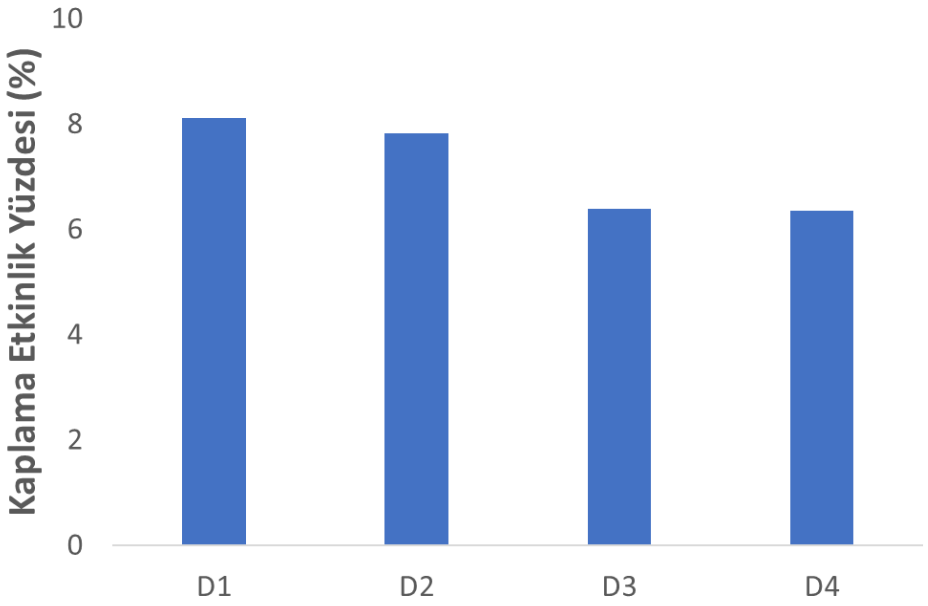


Şekil 4.18. Tek katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (e) D4 numunelerinde Tafel polarizasyon eğrileri

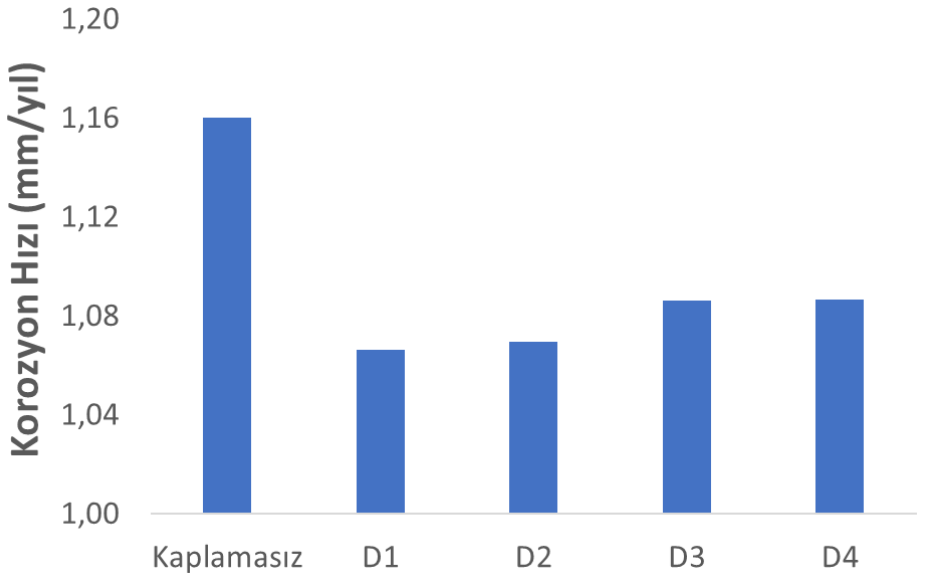
Çizelge 4.6. Tek katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametleri

Parametreler	**Birim**	**Kaplamasız**	**D1**	**D2**	**D3**	**D4**
I_{corr}	μAcm^{-2}	988,9	908,7	911,7	925,7	926,1
E_{corr}	mV	-1031,3	-1349,1	-1304,9	-1090,0	-999,1
β_a	mV dec^{-1}	875,8	1084,2	1235,9	1287,3	214
β_c	mV dec^{-1}	510,5	629,6	494,5	897,9	259,3
Korozyon Hızı	mm/yıl	1,16	1,07	1,07	1,09	1,09
Kaplama Etkinlik Yüzdesi	%	-	8,1	7,8	6,4	6,3

Çizelge 4.6'daki veriler ile elde edilen şekil 4.19'daki kaplama etkinlik yüzdesi karşılaştırması ve şekil 4.20'deki korozyon hızı karşılaştırmaları ile D3 ve D4 numunelerinin diğer numunelere göre çelik korozyonunu önlemede daha etkili olduğu belirlenmiştir. Ancak diğer D1 ve D2 numunelerini de oldukça yüksek etkinlik gösterdiği görülmektedir.



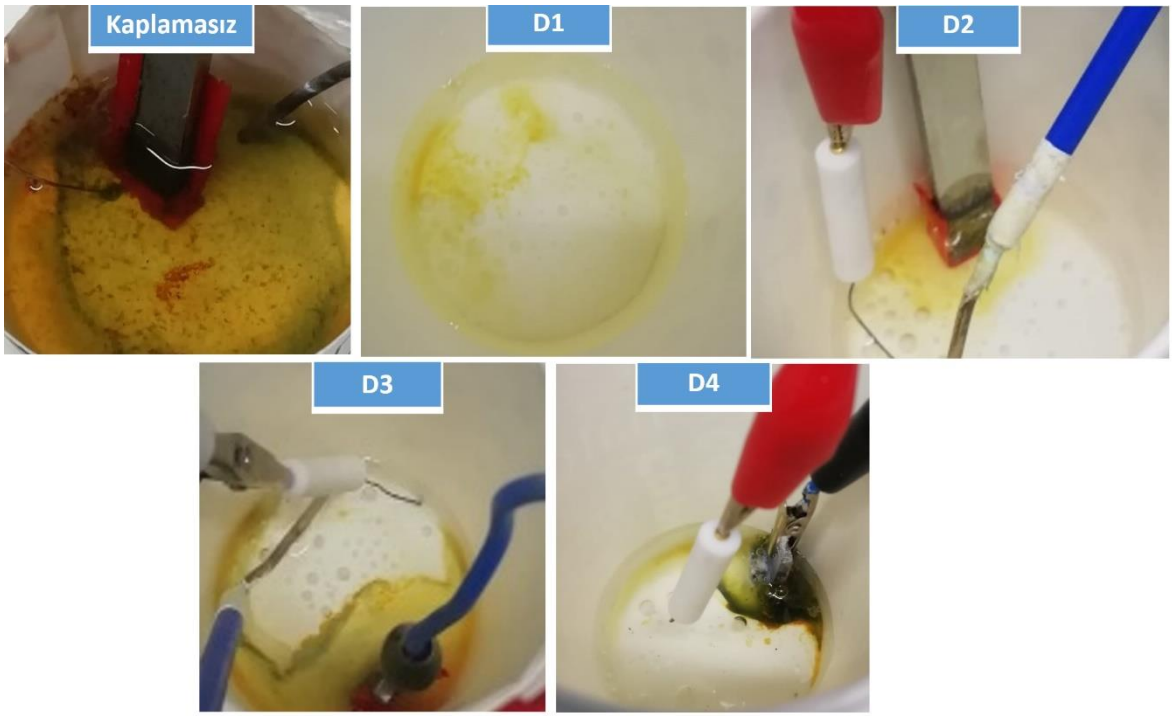
Şekil 4.19. Tek katmanlı numunelerin kaplama etkinlik karşılaştırması



Şekil 4.20. Tek katmanlı numunelerin korozyon hızı karşılaştırması

D1, D2, D3 ve D4 numunelerinin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda testin gerçekleştirildiği solüsyon şekil 4.21'de ve ilgili numuneler ise şekil 4.22'de görüldüğü gibidir.

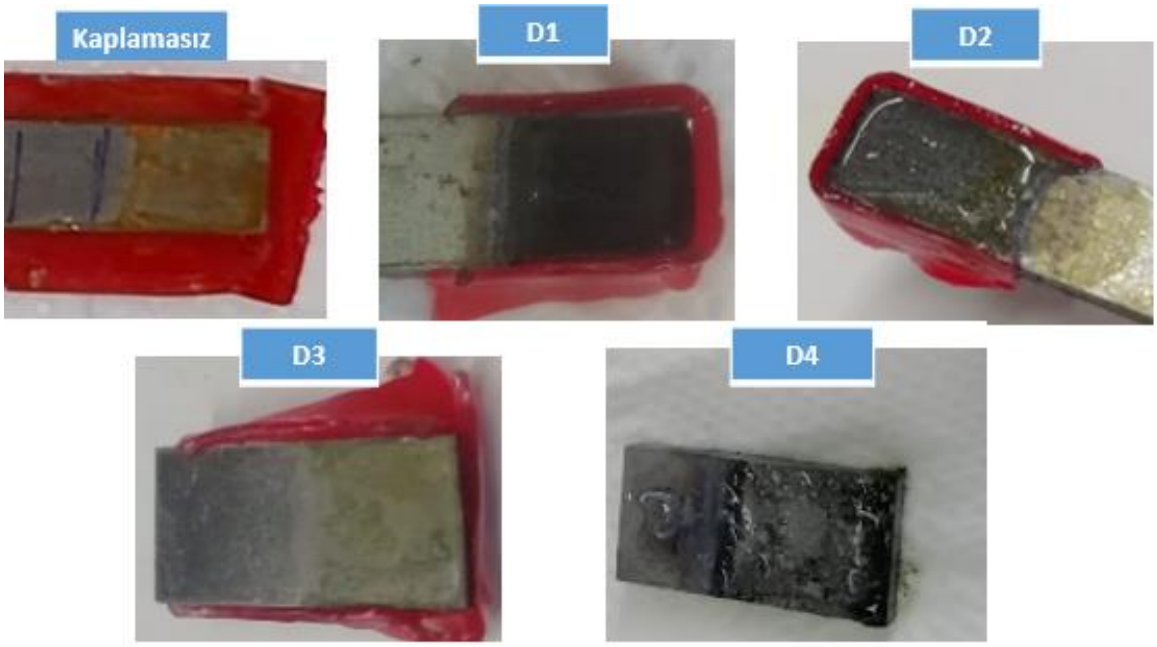
Kaplamasız olan numunenin şekil 4.21'deki çözeltisi incelendiğinde diğer kaplı olan numunelerin çözeltilerine göre oldukça fazla sarı pas yapısı görülmektedir. Kaplamaların korozyon önleme açısından başarı sağladığını ifade etmektedir. Kaplı numunelerde ise D1 ve D2 numuneleri sarı çözelti açısından etkin koruma sağladığı görülmektedir. Ancak D4 çözeltisindeki siyahlaşan sıvı bize numunedeki korozyonun alttaşa ulaştığını ifade etmektedir.



Şekil 4.21. Tek katmanlı numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon

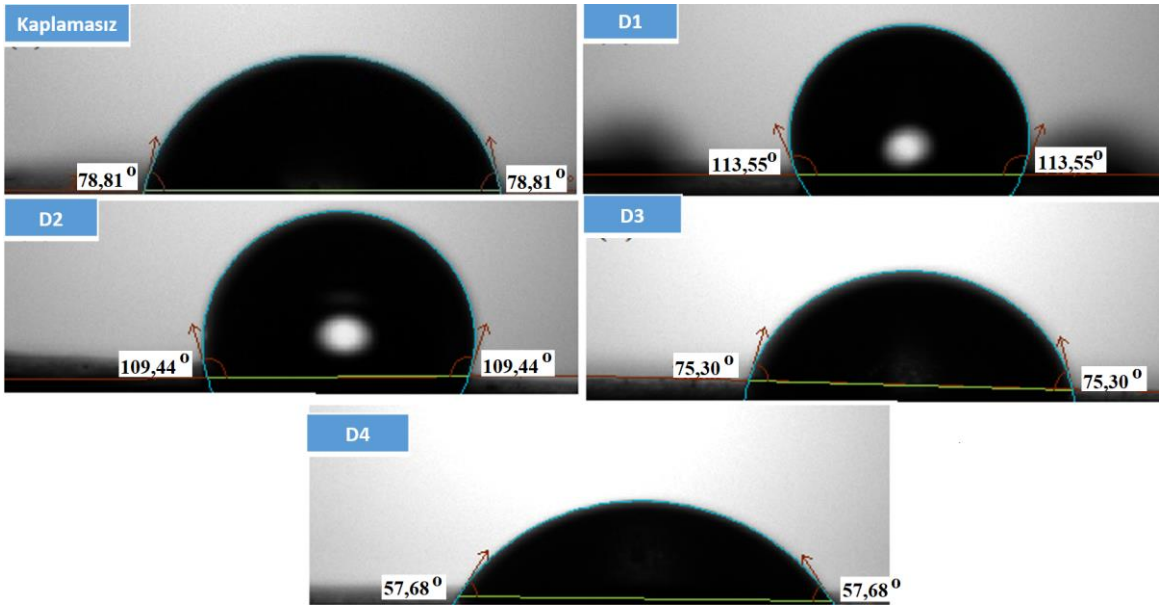
Elektrokimyasal teste tabi tutulmuş şekil 4.22'deki numuneler incelendiğinde kaplamasız numunenin en fazla korozyona uğradığı görülmektedir. Kaplı numuneler kendi aralarında incelendiğinde ise D1 numunesinin ve hafif sarı yapı görülse de D2 numunesinin

başarılı bir koruma sağladığı, D3 numunesinde yoğunlaşan bir pas yapısı görülmekle birlikte D4 numunesinde ise korozyon alttaşa ulaştığı görülmektedir.



Şekil 4.22. Tek katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası fotoğrafı

Kaplamasız yüzey ile D1, D2, D3 ve D4 numunelerinin temas açısı karşılaştırmaları şekil 4.23'te gösterildiği gibidir. Bu ölçüm ile birlikte korozyon önleme açısından en fazla hidrofobik özelliği gösteren numuneler D1 ve D2 numuneleridir. D3 ve D4 numuneleri hidrofilik özellik göstermiştir.



Şekil 4.23. (a) Kaplamasız, (b) D1, (c) D2, (d) D3 ve (d) D4 numunelerinin temas açıları

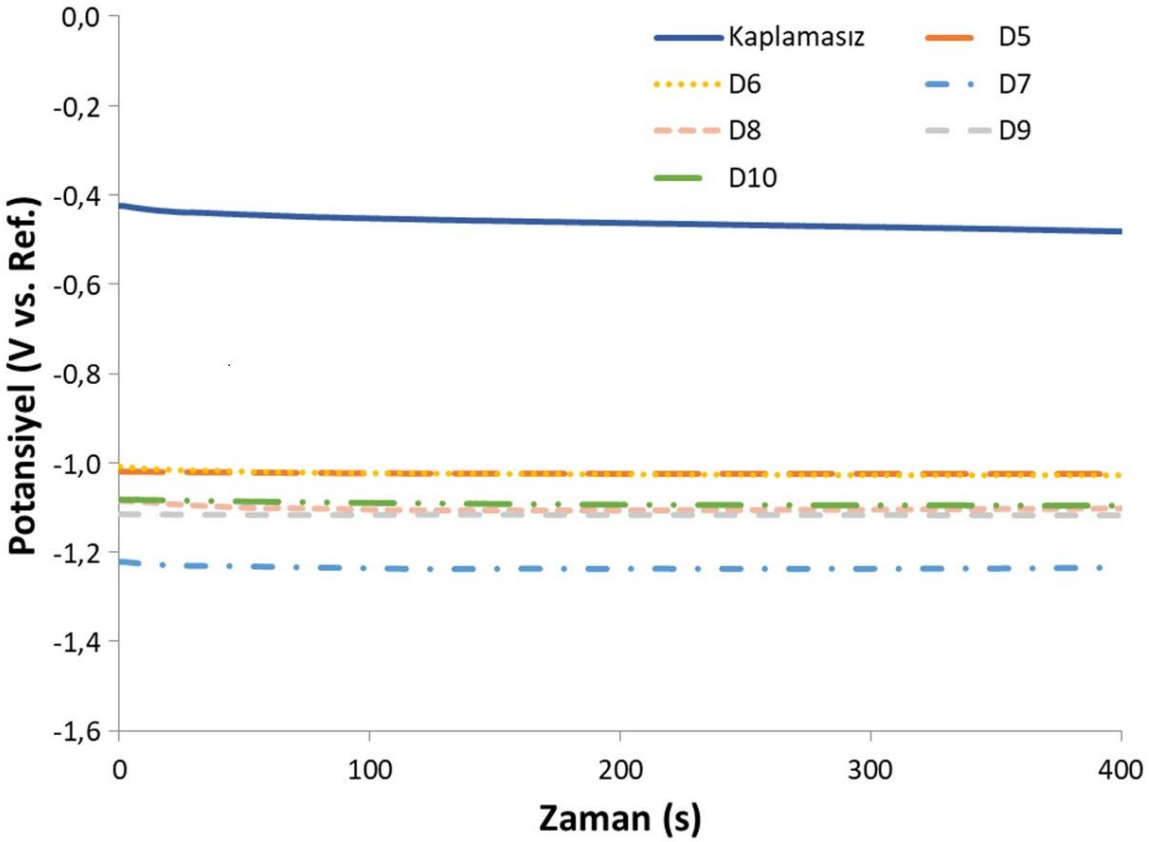
4.6. İki Katmanlı Kaplamaların Analizi

ZnGr, Zn, ZnGO, Zn:rGO malzemeler ile 6224 kalite saç üzerine ilk kaplamalar gerçekleştirilmiştir. İlk katmanları kaplamaları gerçekleştirilen numunelerde ikinci katmanlar oluşturulması için aynı malzemelerden kombinasyon oluşturulmuştur. Böylece aşamada ZnGr/Zn (D5), Zn/ZnGO (D6), ZnGr/ZnGO (D7), ZnGO/Zn:rGO (D8), ZnGr/ZnrGO (D9) ve Zn/Zn:rGO (D10) kaplamaları elde edilmiştir. Bu kaplama çalışması ile ikinci katman kaplamanın korozyon oluşumu üzerindeki etkisi incelenebilecektir. Gerçekleştirilen ZnGr/Zn (D5), Zn/ZnGO (D6), ZnGr/ZnGO (D7), ZnGO/Zn:rGO (D8), ZnGr/ZnrGO (D9) ve Zn/Zn:rGO (D10) kaplamaların kaplama parametreleri çizelge 4.7'de görüldüğü gibi olup kaplama işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Her katman kaplama ile birlikte korozyon değerlerinin ölçülebilmesi için elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.7. İki katman kaplama parametreleri

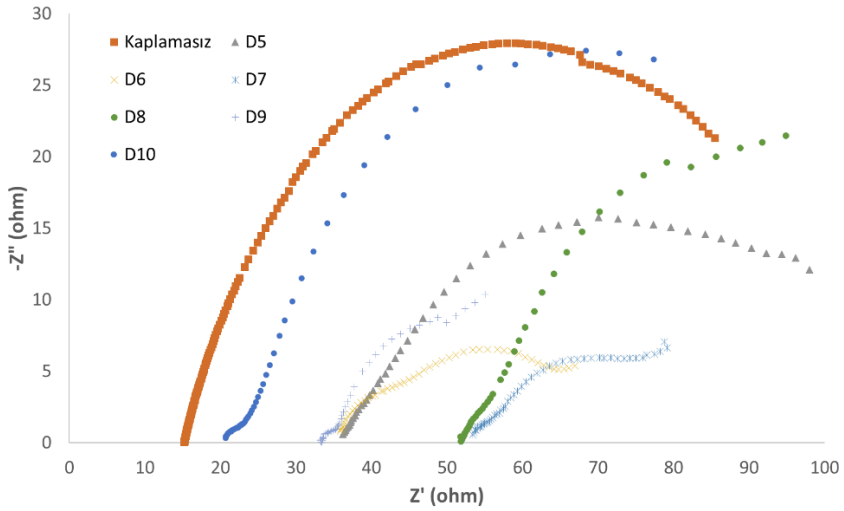
Deney No	Katman No	Kullanılan Malzeme	Filaman Voltaj (V)	Akım (A)	Deşarj Akımı (A)	Hızlandırma Voltajı (V)	Basınç (torr)	Kaplama Süresi (sn)
D5	1	ZnGr	19	21,8	0.5	500	$1,4x10^{-4}$	60
	2	Zn	23	15	0.4	400	$3,5x10^{-5}$	180
D6	1	Zn	23	15	0,4	400	$3,5\ x10^{-5}$	180
	2	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1,5\ x10^{-4}$	105
D7	1	Zn:Gr	19	21,8	0,5	500	$1,4\ x10^{-4}$	60
	2	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1,5\ x10^{-4}$	105
D8	1	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1,5\ x10^{-4}$	105
	2	Zn:rGO	20	22,2	0,55	400	$1\ x10^{-4}$	760
D9	1	Zn:Gr	19	21,8	0,5	500	$1\ x10^{-4}$	60
	2	Zn:rGO	20	22,2	0,55	400	$1\ x10^{-4}$	760
D10	1	Zn	23	15	0,4	400	$3,5\ x10^{-5}$	180
	2	Zn:rGO	20	22,2	0,55	400	$1\ x10^{-4}$	760

OCP ölçümü iki katmanlı kaplamalı numuneler ve kaplamasız numune için 400 sn boyunca gerçekleştirilmiştir. Yapılan OCP ölçümü ile birlikte şekil 4.24'teki grafik elde edilmiştir. Genel olarak şekil 4.24'teki OCP ölçümlerde numunelerin yüzeyinde atmosferik şartlardan dolayı oluşmuş olan doğal oksidin oranı ve çözünmesinden kaynaklı olarak değerlerin negatif yöne kaydığı görülmektedir. Oksitlenme oranı ne kadar fazla ise negatife yöne daha keskin bir biçimde kayma gözlenebilmektedir. Ayrıca numunelerde negatif bölgenin kayması da ölçüm alınan numunede aktif bir yüzeyin var olduğunun göstergesidir. Kaplamasız, D5, D6, D7, D8, D9 ve D10 numunelerinin OCP ölçüm sonuçları incelendiğinde elde edilen eğriler sabit olarak ilerlediği görülmektedir. Numuneler üzerindeki atmosferik oksitlenmenin söküldüğünü göstermektedir. Her bir numune için gerçekleştirilen ölçümler sonucunda şekil 4.24'teki gibi elde edilen eğriler incelendiğinde kaplı olan numunelerin potansiyel değerlerinin beklenildiği üzere kaplamasız olan numunenin değerinden daha altta değerlere sahip olduğu görülmektedir.

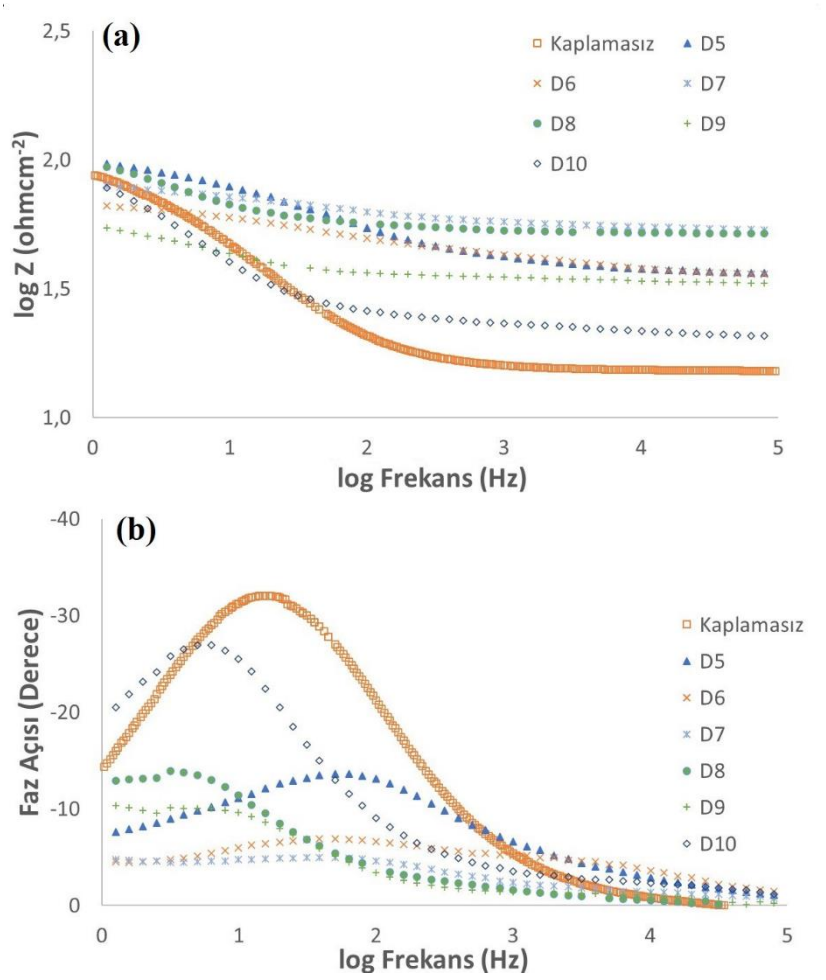


Şekil 4.24. İki katmanlı numunelerin açık devre potansiyeli karşılaştırması

OCP ölçümünün gerçekleştirilmesi sonrası tek katmanlı numunelerin AC empedans spektroskopi (EIS) ölçümü gerçekleştirilmiştir. EIS tekniğinde, tüm numunelerin ölçümleri 10^5 - 10^0 Hz frekans aralığında 10 mV genlik kullanılarak 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan EIS ölçümü sayesinde şekil 4.25'teki Nyquist eğrileri ve şekil 4.26'da ise Bode grafikleri elde edilmiştir. Numunelerin EIS ölçümü ile elde edilen Numunelerin EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist eğrileri elektrokimyasal hücrenin frekansının bir işlevi olarak kaplamalı ve kaplamasız numunelerin korozyona karşı dirençlerini ifade etmektedir.

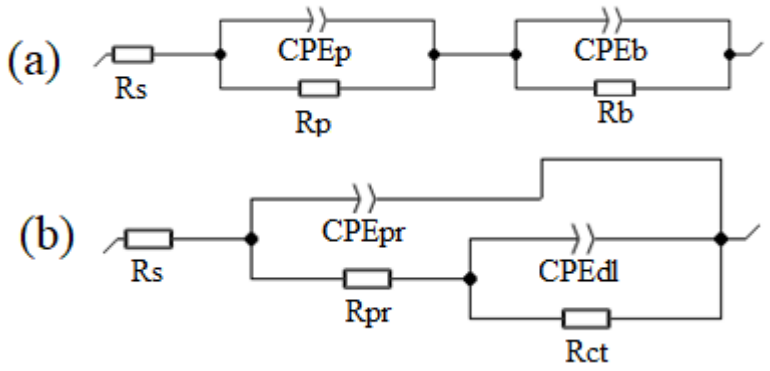


Şekil 4.25. İki katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları



Şekil 4.26. İki katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları

Korozyon, metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transferinden elde edilen eğrinin gerçek impedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekans bölgeleri arasındaki fark yük transfer direncini ifade etmektedir. EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist diyagram verileri EC-lab programı aracılığı ile sahip oldukları eşdeğer devreleri belirlenmiştir. Metal/çözelti ara yüzeyinde elde edilen eş değer devre şekil 4.27'de görüldüğü gibidir.



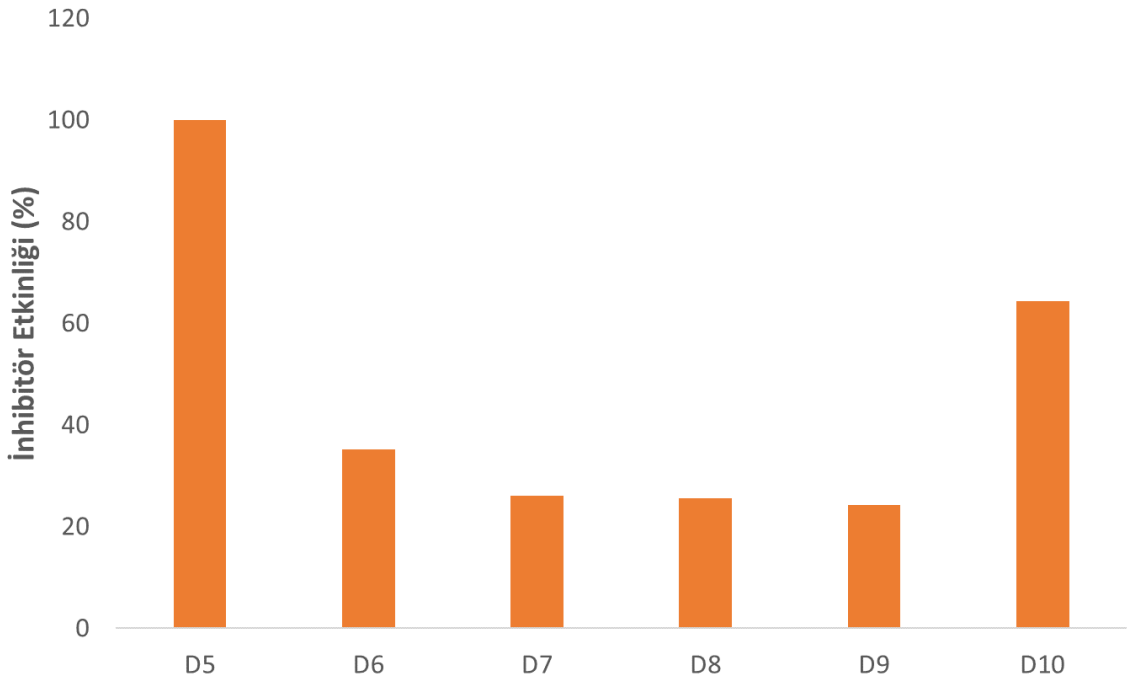
Şekil 4.27. Kaplamasız (a) ve iki katmanlı (b) numunelerden elde edilen eş değer devre şemaları

Eş değer devre ile elde edilen parametreler ve değerler çizelge 4.8'de verildiği gibidir. Elde edilen devre elemanları olan R_s çözelti direncini, R_p/ R_{pr} kaplama direncini, R_b/Rct ise yük transfer direncini ifade etmektedir. Q ise kaplama ve çift tabaka kapasitansıdır. Burada uygun bir fit yapabilmek için CPE sabit faz elementi ve n faz kayması değeri kullanılmıştır.

Çizelge 4.8. İki katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri

Devre	Birim	Kaplamasız	D5	D6	D7	D8	D9	D10
R_s	ohm	14,98	15,95	33,79	52,83	51,6	32,45	92,42
CPE_p/CPE_{pr}	$F*s^{(a-1)}$	$2x10^{-6}$	$1,0\ x10^{-3}$	$4,1\ x10^{-3}$	$6,1\ x10^{-3}$	$4,1\ x10^{-3}$	$1,7\ x10^{-2}$	$7x10^{-5}$
n_{pr}		0,5	0,06	0,3	0,4	0,5	0,3	$1x10^{-1}$
R_p/R_{pr}	ohm	$8,2\ x10^{-5}$	37,79	4,915	24,82	21,32	8	117,9
CPE_b/CPE_{dl}	$F*s^{(a-1)}$	$1,2\ x10^{-3}$	$2,7\ x10^{-4}$	$9,1\ x10^{-6}$	$1,8\ x10^{-6}$	$2,6\ x10^{-4}$	$3,3\ x10^{-4}$	$2,08x10^{-3}$
n_{dl}		0,7	0,6	0,3	0,7	1	0,9	$7x10^{-1}$
R_b/R_{ct}	ohm	90,58	1,89E+09	39,4	65,08	68,94	98,96	85,22
Chsq		$4,9\ x10^{-2}$	$1,6\ x10^{-3}$	$2,9\ x10^{-3}$	$2,8\ x10^{-3}$	$1,5\ x10^{-3}$	$1,1\ x10^{-3}$	$7,61x10^{-3}$
η_R	(%)	-	99	35	26	25	24	64

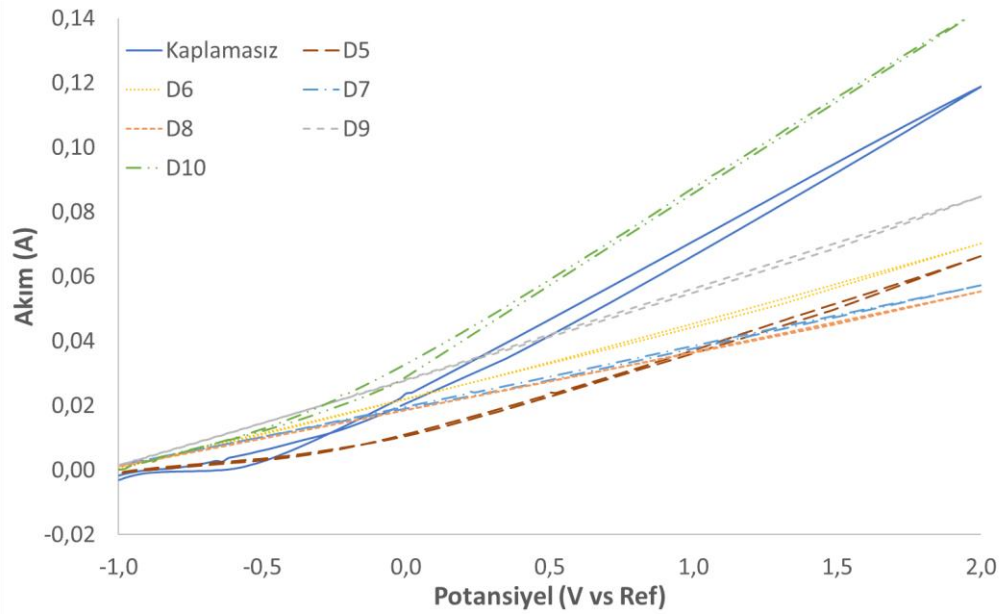
Gerçekleştirilen analiz ile birlikte elde edilen veriler doğrultusunda tüm numunelerde kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği inhibitör etkinliği ($\%\eta_R$) değeri ile tespit edilmiş ve diğer numuneler ile karşılaştırması şekil 4.28'de gösterilmektedir. Bir yüzeyin kaplama ile örtünmesine göre korozif etkinin azalması ile birlikte metaldeki kütle kaybı da azalacak olup inhibitör etkinliği artacaktır. Sonuç olarak numunelerin elde edilen inhibitör etkinliği ($\%\eta_R$) incelendiğinde inhibitör etkinliği en fazla olan numunenin D5 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28. İki katmanlı numunelerde inhibitör etkinliği

Çevrimsel voltametri (CV) ölçümü ile NaCl iyonu içeren solüsyonda 6224 kalite saç üzerindeki korozyona etkisi incelenmektedir. Bu aşamada tek çevrim ölçüm alınmış olup kaplamanın korozyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ölçüm 0,9 M NaCl çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, 2,0 V ve -1,0 V arasında oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler ile tek katmanlı kaplamalar için şekil 4.29'da görülen tek çevrim I-V eğrisi elde edilmiştir.

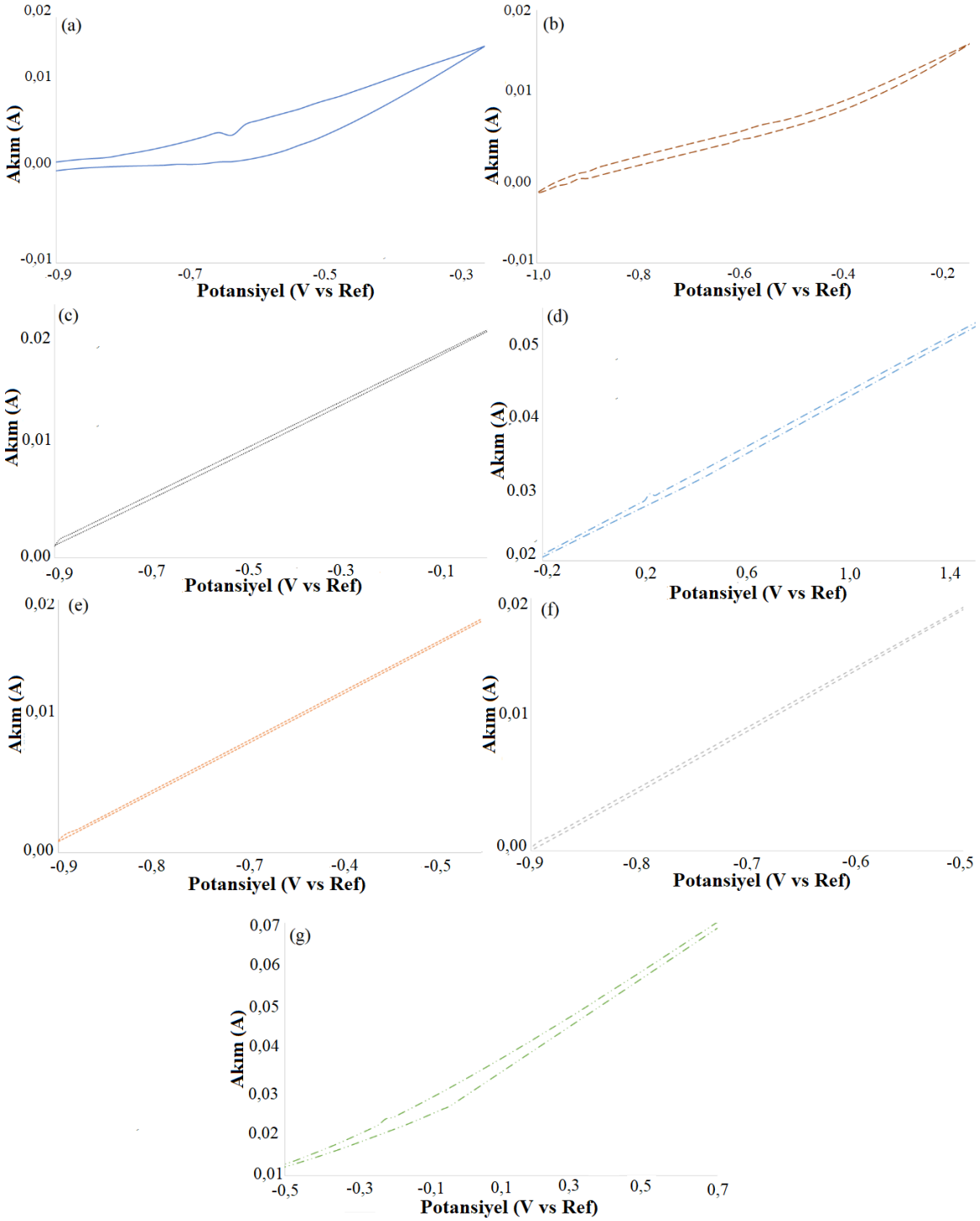
Tarama hızının yüksek olarak seçilmesi ile Epit'i daha pozitif değerlere kaydırıp çeliğin çukurlaşma korozyon eğilimini azaltması sağlanmaktadır. Tarama hızının yüksek olması ile çukurlaşma sürecinin oluşumu için gerçekleşmesi gereken Cl^- iyonlarının tabakayı parçalayıp metal yüzeye ulaşması için gereken sürenin gerçekleşmemesi sağlanır. Böylece Cl^- iyonlarının korozyon sürecine karşı agresifliğini engellenerek korozyon süreci daha da geciktirilmektedir.



Şekil 4.29. İki katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.30'daki görseller incelendiği zaman grafikler üzerinde aktif çözünme bölgesinde kalıcı pasif bölgesinde önce anaodik bir tepe (A) içerdiği görülmektedir. Bu anodik pikin oluşması ve belirginliği numunelerde demir hidroksit oluşumunun oranından

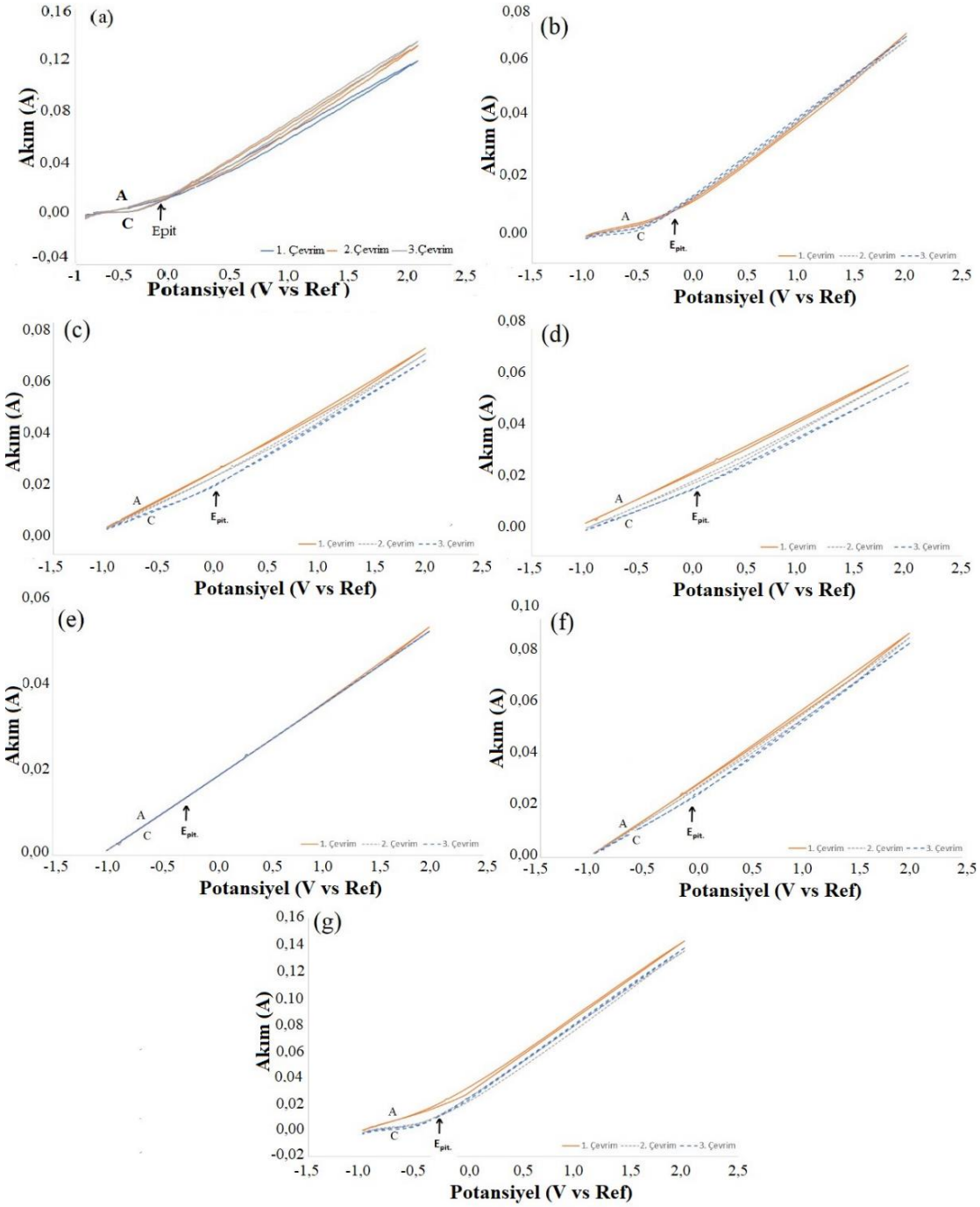
kaynaklanmaktadır. Anodik yüzeyde olan demir oksit konsantrasyonun çözünürlük sınırını aşmasıyla yüzeyde katı oksit çökelmesi meydana gelmektedir. Anodik polarizasyonun belirli bir kritik potansiyele ulaştığında çukurlaşma potansiyeli Epit değeri çukurlaşma saldırısının başladığı ve büyümesini gösteren herhangi bir işaret olmadan aniden yükselme eğilimi göstermektedir. Potansiyeli tersine çevrilmesiyle birlikte çukurlaşmayla tam tersi bir yapı sergileyerek oluşan tüm çukurlar hızla azalmıştır. Çukurlarda biriken Cl^- iyonlarının difüzyon yolu ile uzaklaştırılması ile gerçekleştirilebilmektedir. Geri taramada ise katodik tepe noktası meydana gelmiştir. Katodik tepe noktası korozyon ürününün azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.30. (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerinde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler

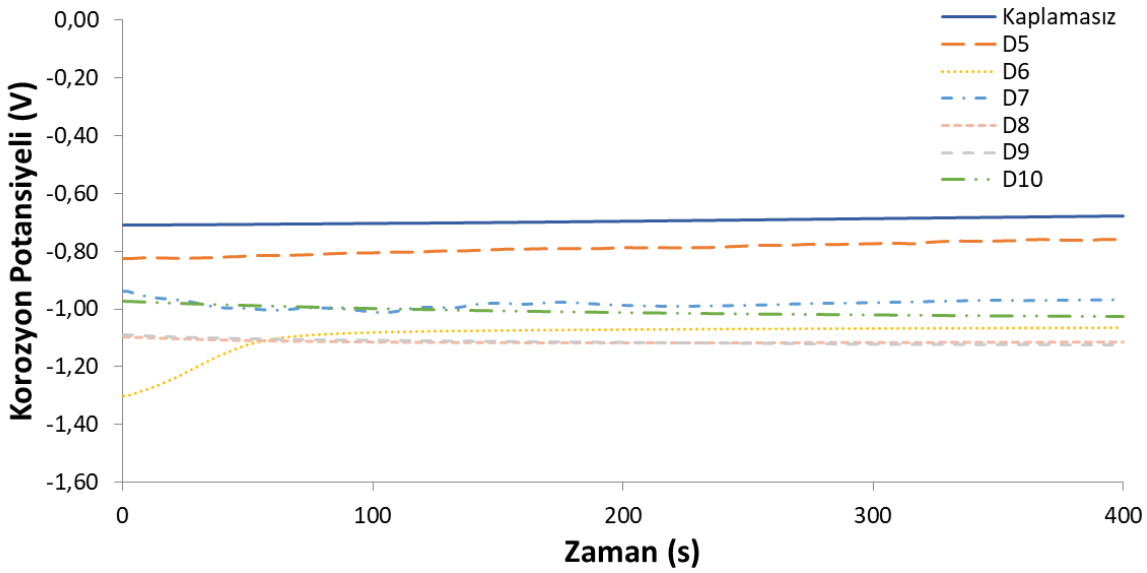
D5, D6, D7, D8, D9 ve D10 numunelerinin CV'ye göre değişimleri şekil 4.31'de incelenmiştir. Numunelerinin çevrimlerinin karşılaştırılmalarında Epit'te (kuyruk

kısımlarında) büyük farklılıklar göstermektedir. Numunelerdeki çukurlaşma korozyon eğilimi ile kuyruk kısmının büyüklüğü ve pozisyonu ilişkilidir. Epit'in pozitif değerlere kayması numunelerdeki çukurlaşma korozyonu eğiliminin azaldığını ifade etmektedir.



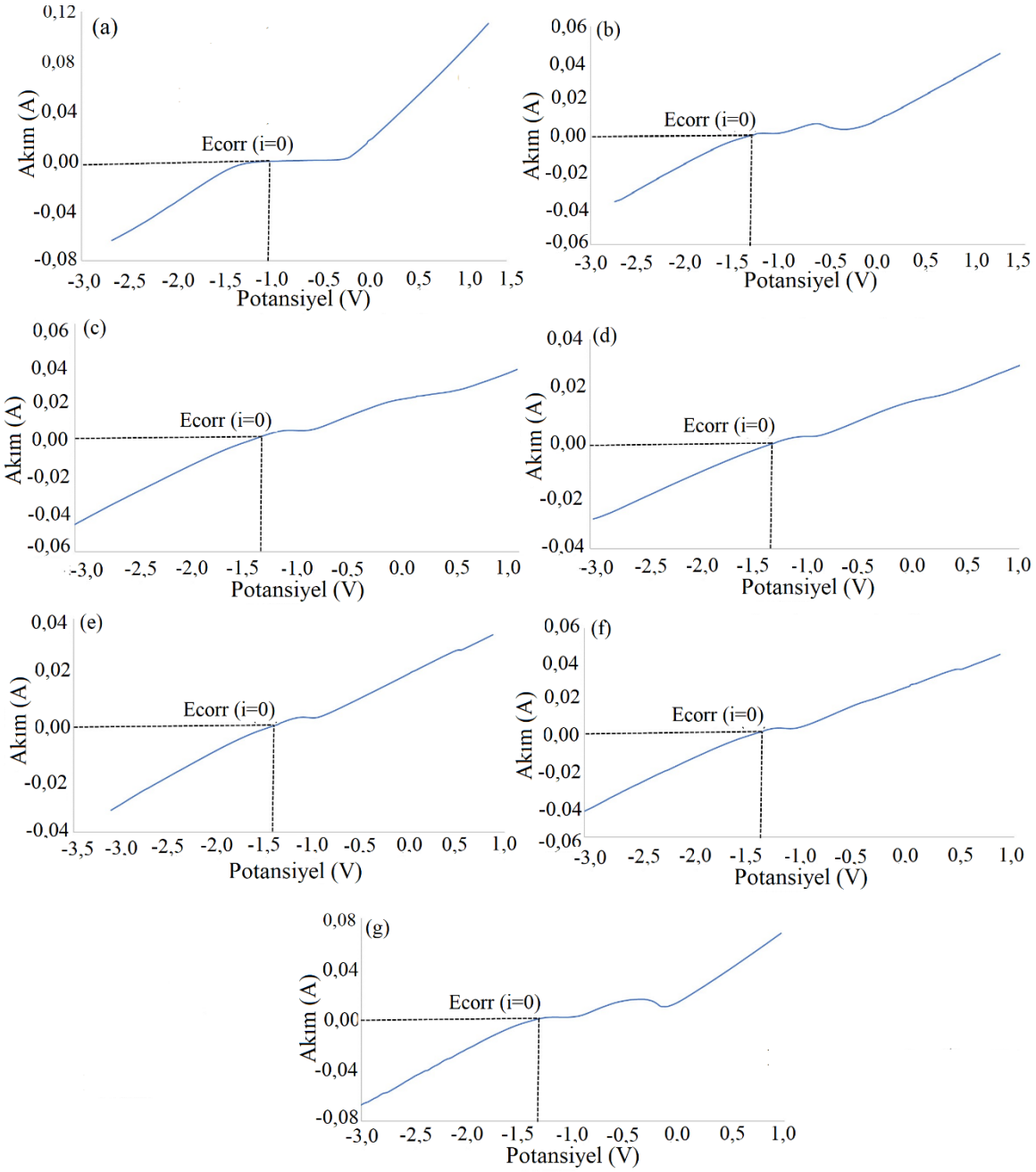
Şekil 4.31. (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerin CV karşılaştırmaları

Açık devre korozyon potansiyel ölçümü zamanla değişimi korozyonun başlaması ve ilerlemesi ile ilgili önemli bilgiler verebilmektedir. Numunelerinin açık devre korozyon potansiyelinin zamanla değişimi şekil 4.32'de verilmiştir. 400 sn ölçüm sonucunda numunelerin sabit olarak davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.32. İki katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması

Potansiyodinamik ölçümler şekil 4.33, şekil 4.34 ve şekil 4.35'teki gibi olup 30 mV/s tarama hızında (-2) – (+2) V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.33'te iki katmanlı numuneler için polarizasyon ölçüm eğrileri bulunmakta olup bu eğri ile tafel eğrileri için korozyon potansiyel değeri bulunmaktadır. Şekil 4.33'teki grafikte akım değerinin sıfır olduğu noktaya karşılık gelen potansiyel değeri korozyon potansiyel değerini vermektedir. Şekil 4.33'teki grafik yardımı ile tespit edilen potansiyel korozyon değerleri çizelge 4.9'da gösterilmektedir.

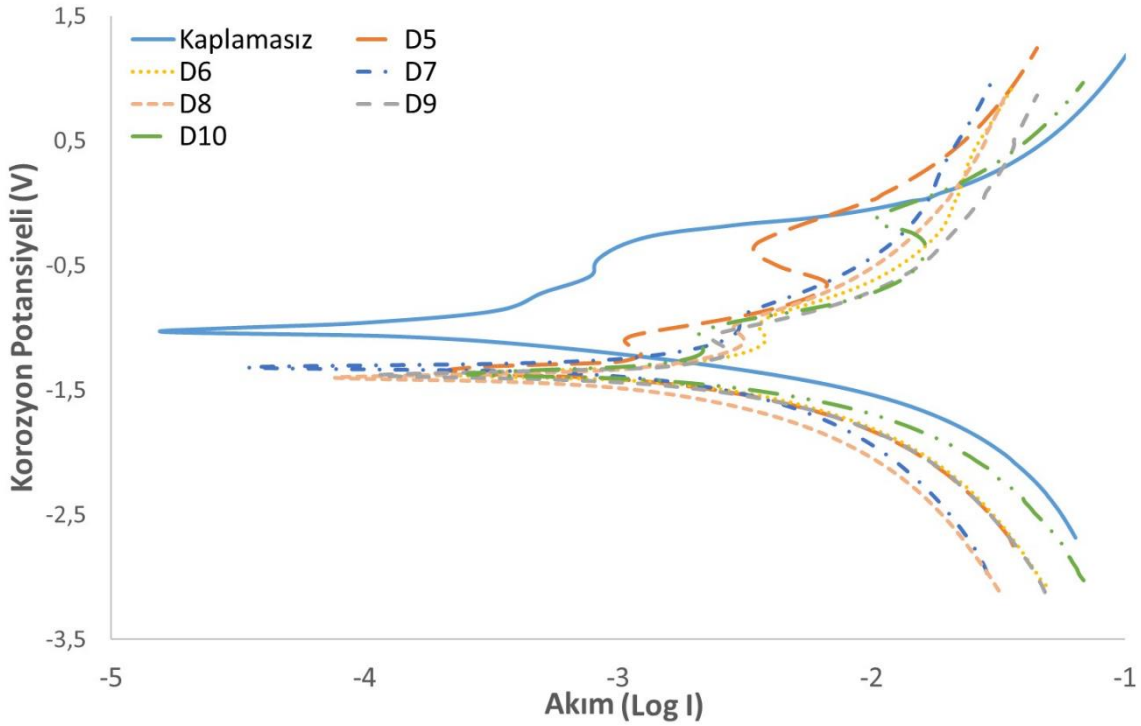


Şekil 4.33. İki katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerinin polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.9. İki katmanlı numunelerin polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri

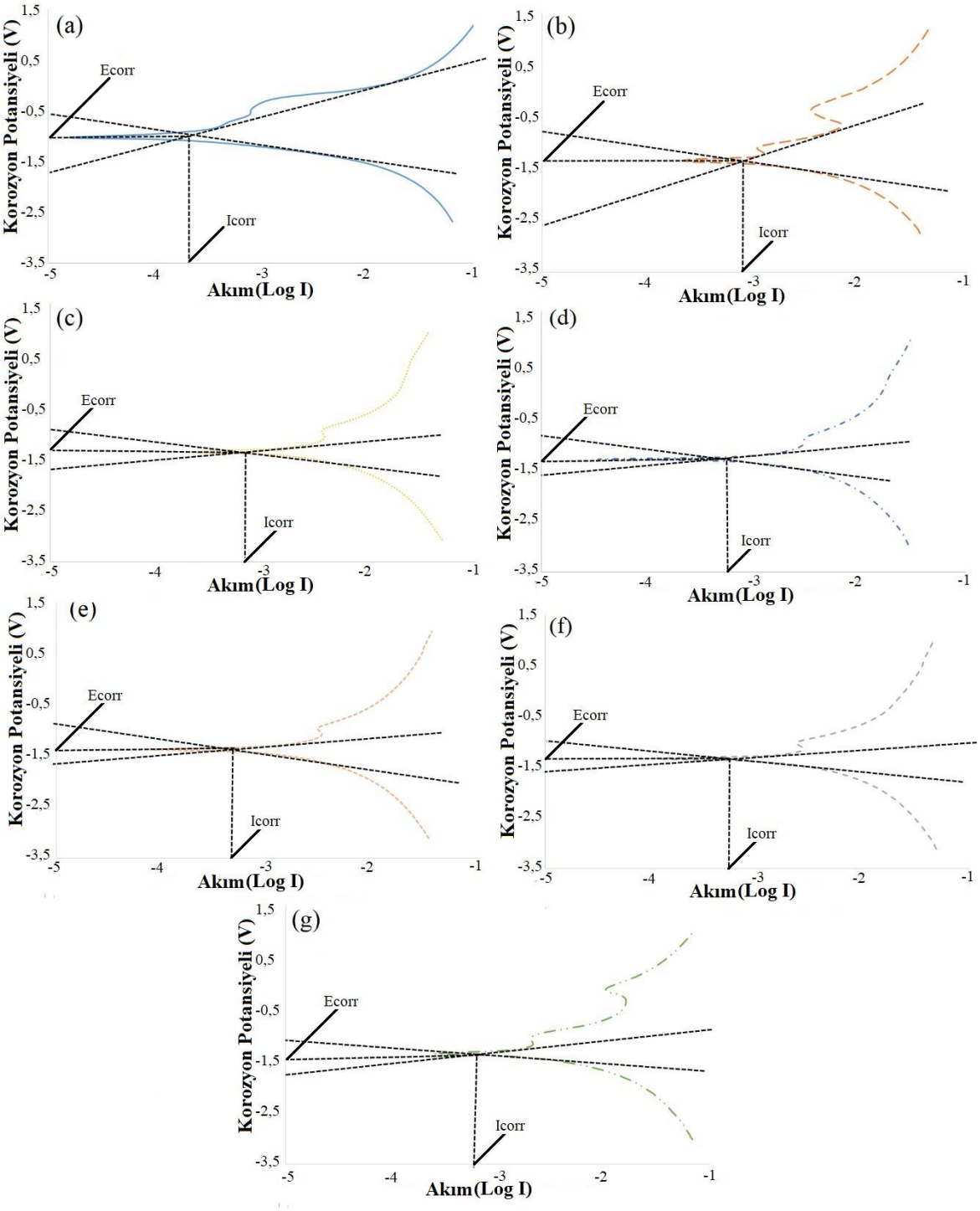
Parametre	**Birim**	**Kaplamasız**	**D5**	**D6**	**D7**	**D8**	**D9**	**D10**
E_{corr}	mV	-1031,3	-1379,9	-1369,6	-1324,2	-1407,9	-1387,4	-1384,0

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve tüm iki katmanlı numuneler için Tafel eğrileri şekil 4.34'teki gibidir.



Şekil 4.34. İki katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması

Elde edilen tafel eğrileri şekil 4.35'te görüldüğü üzere gerçekleştirilen analiz sonrası çizelge 4.10'daki veriler elde edilmiştir. Şekil 4.35'teki grafikler ile elde edilen veriler yardımıyla çizelge 4.10'da görülen korozyon hızı, korozyon oranı ve kaplama etkinlik yüzdesi verilen denklem (3.8), (3.9) ve (3.10)'dan yararlanılarak çözümlenmiştir.

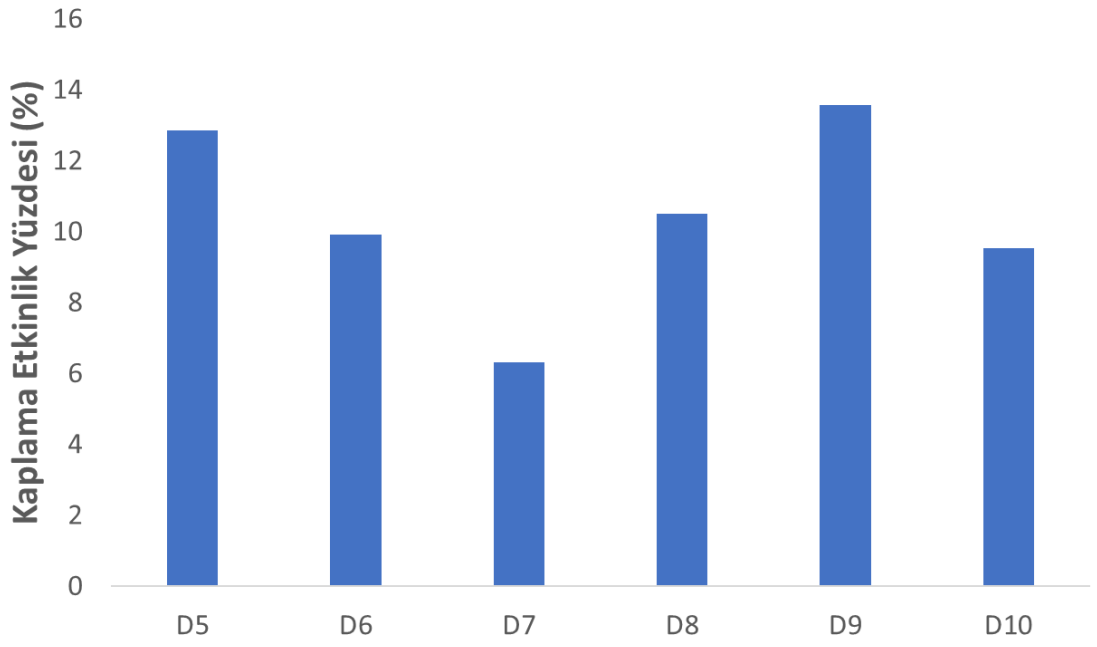


Şekil 4.35. İki katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (e) D8, (f) D9 ve (g) D10 numunelerin polarizasyon eğrileri

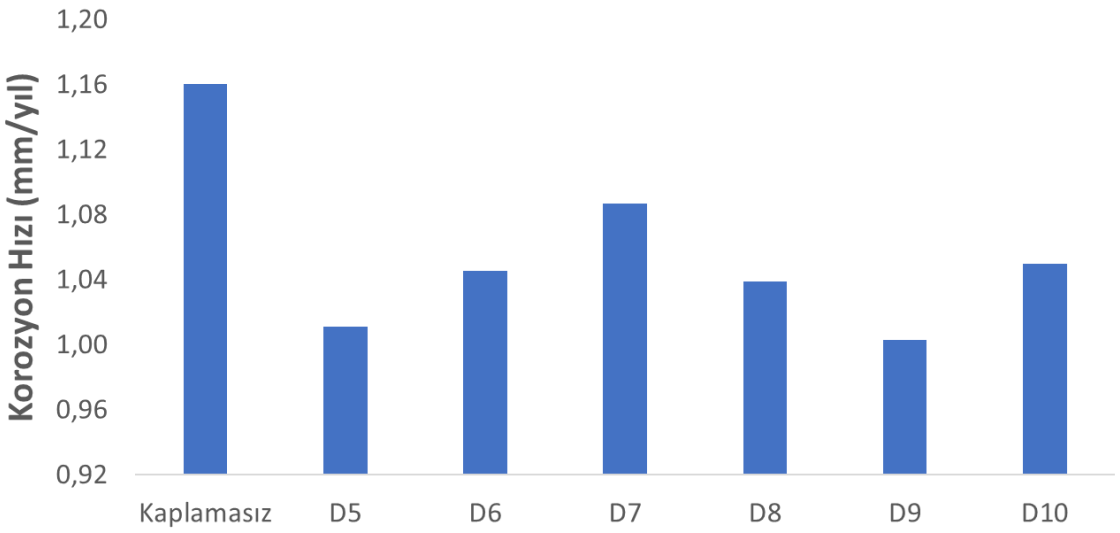
Çizelge 4.10. İki katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametleri

Parametre	Birim	Kaplamasız	D5	D6	D7	D8	D9	D10
I_{corr}	μAcm^{-2}	989,9	861,9	890,9	926,5	885,2	854,9	894,7
E_{corr}	mV	-1031,3	-1379,9	-1369,6	-1324,2	-1407,9	-1387,4	-1384,0
β_a	mV dec^{-1}	875,8	1055,2	280,2	482,6	445,3	306,9	429,8
β_c	mV dec^{-1}	510,5	278,6	288,1	389,9	443,1	282,8	188,3
Korozyon Hızı	mm/yıl	1,16	1,01	1,05	1,09	1,04	1,00	1,05
Kaplama Etkinlik Yüzdesi	%	-	12,8	9,9	6,3	10,4	13,5	9,5

Çizelge 4.10'daki veriler ile elde edilen şekil 4.36'daki kaplama etkinlik yüzdesi karşılaştırması ve şekil 4.37'deki korozyon hızı karşılaştırmalarında iki katmanlı kaplamalı numunelerde D5 numunesinin başarılı olduğu görülmektedir.



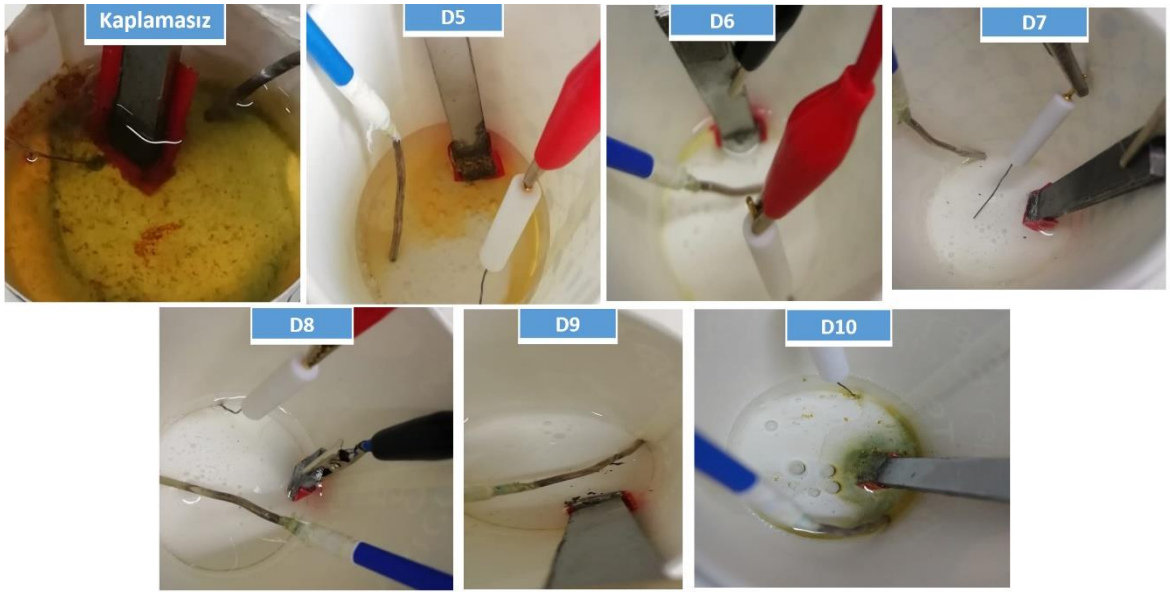
Şekil 4.36. İki katmanlı numunelerin kaplama etkinlik karşılaştırması



Şekil 4.37. İki katmanlı numunelerin korozyon hızı karşılaştırması

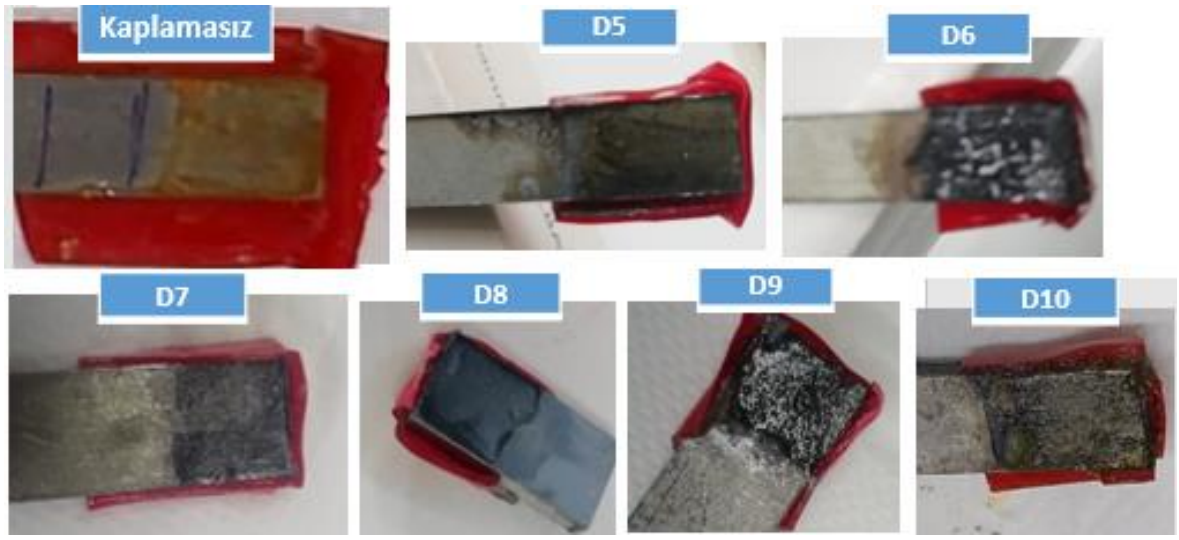
D5, D6, D7, D8, D9 ve D10 numunelerinin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda testin gerçekleştirildiği solüsyon şekil 4.38'de ve ilgili numunelerin fotoğrafı ise şekil 4.39'da görüldüğü gibidir.

Kaplamasız olan numunenin şekil 4.38'deki çözeltisi incelendiğinde diğer kaplı olan numunelerin çözeltilerine göre oldukça fazla sarı pas yapısı görülmekte olup kaplamaların korozyonu önleme açısından başarı sağladığını ifade etmektedir. Kaplı numunelerde ise sarı çözelti açısından etkin koruma sağladığı görülmektedir. Ancak D10 çözeltisindeki siyahlaşan sıvı bize numunedeki korozyonun alttaşa ulaştığını ifade etmektedir.



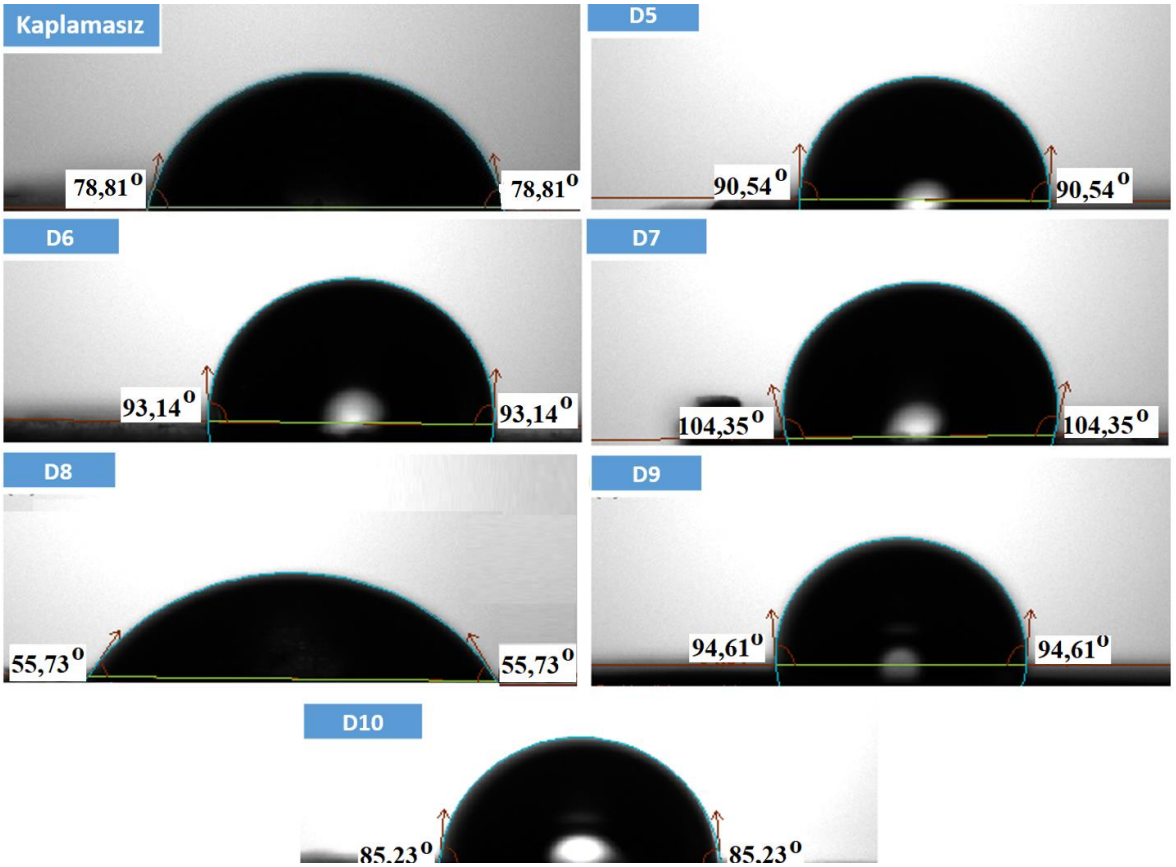
Şekil 4.38. İki katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon

Elektrokimyasal teste tabi tutulmuş şekil 4.39'daki numuneler incelendiğinde kaplamasız numunenin en fazla korozyona uğradığı görülmektedir. Kaplı numuneler kendi aralarında incelendiğinde ise D5 numunesinde hafif sarı yapı görülmekte olup diğer kaplı numunelere göre D10 numunesinde ise korozyon alttaşı tahrip etmeye başladığı görülmektedir.



Şekil 4.39. İki katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası fotoğrafı

Kaplamasız yüzey ile kaplı numunelerinin temas açısı karşılaştırmaları şekil 4.40'da gösterildiği gibidir. Bu ölçüm ile birlikte korozyon önleme açısından en fazla hidrofobik özelliği gösteren numuneler D5, D6, D7 ve D9 numuneleri olup. D8 ve D10 numuneleri hidrofilik özellik gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.40. (a) Kaplamasız, (b) D5, (c) D6, (d) D7, (d) D8, (e) D9, (f) D10 numunelerinin temas açıları

4.7. Üç Katmanlı Kaplamaların Analizi

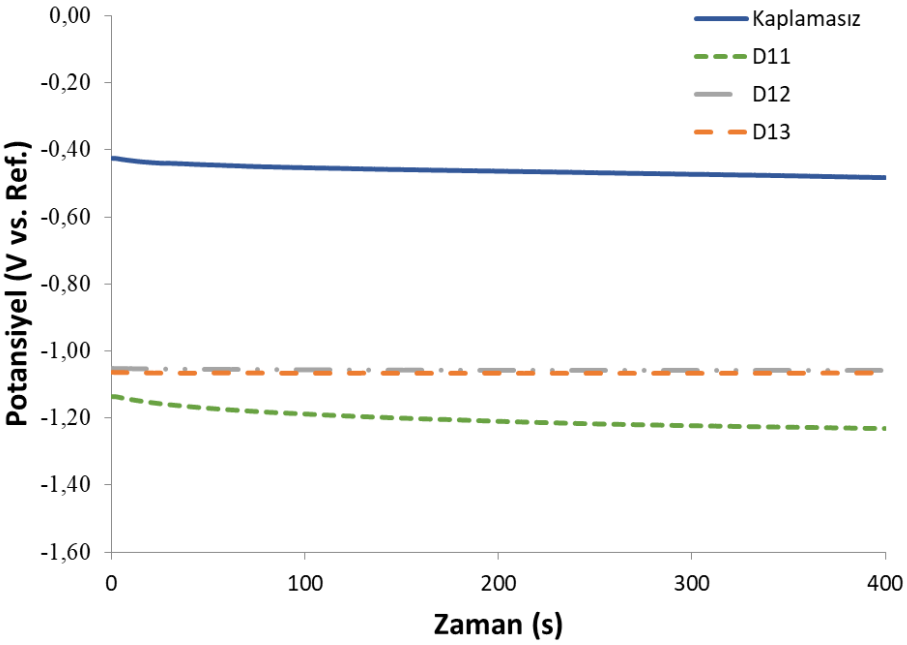
ZnGr, Zn, ZnGO, Zn:rGO malzemeler ile 6224 kalite saç üzerine ilk kaplamalar gerçekleştirilmiş ve bu katmanların üzerine ikinci katmanlar inşaa edilmiştir. Bu aşamada ikinci katmanları oluşturulan numunelerin ZnGr, Zn, ZnGO, Zn:rGO malzemelerden oluşturulan kombinasyonlar ile üçüncü katmanları inşaa edilmiştir. Böylece bu aşamada

ZnGr/Zn/ZnGO (D11), Zn/ZnGO/Zn:rGO (D12), ZnGr/ZnGO/Zn:rGO (D13) kaplamaları elde edilmiştir. Bu kaplama çalışması ile üçüncü katman kaplamanın korozyon oluşumu üzerindeki etkisi incelenebilecektir. Gerçekleştirilen ZnGr/Zn/ZnGO (D11), Zn/ZnGO/Zn:rGO (D12), ZnGr/ZnGO/Zn:rGO (D13) kaplamaların kaplama parametreleri çizelge 4.11'de görüldüğü gibi olup kaplama işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.11. Üç katman kaplama parametreleri

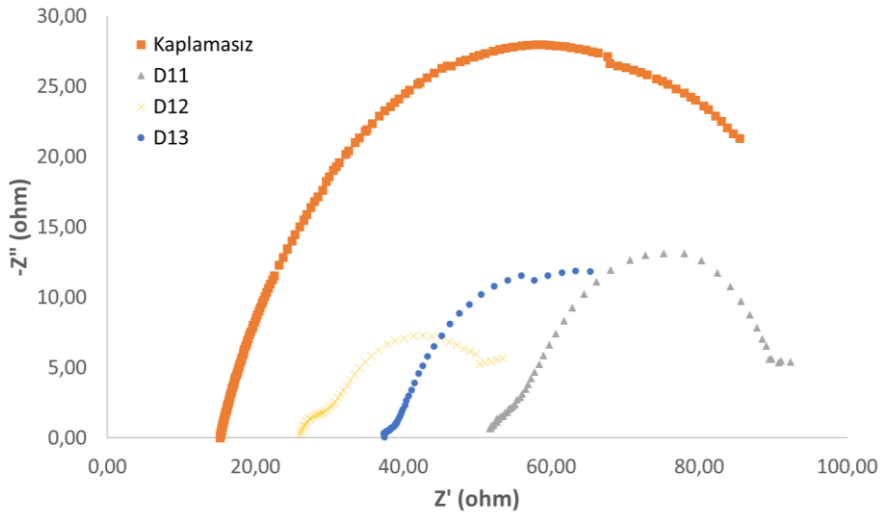
Deney No	Katman No	Kullanılan Malzeme	Filaman Voltaj (V)	Akım (A)	Deşarj Akımı (A)	Hızlandırma Voltajı (V)	Basınç (torr)	Kaplama Süresi (sn)
D11	1	Zn:Gr	19	21,8	0.5	500	$1,4 \times 10^{-4}$	60
	2	Zn	23	15	0.4	400	$3,5 \times 10^{-5}$	180
	3	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1,5 \times 10^{-4}$	105
D12	1	Zn	23	15	0,4	400	$3,5 \times 10^{-5}$	180
	2	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1,5 \times 10^{-4}$	105
	3	Zn:rGO	20	22,2	0,55	400	1×10^{-4}	760
D13	1	Zn:Gr	19	21,8	0,5	500	$1,4 \times 10^{-4}$	60
	2	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1,5 \times 10^{-4}$	105
	3	Zn:rGO	20	22,2	0,55	400	1×10^{-4}	760

OCP ölçümü üç katmanlı kaplamalı numuneler ve kaplamasız numune için 400 sn boyunca gerçekleştirilmiştir. Yapılan OCP ölçümü ile birlikte şekil 4.41'deki grafik elde edilmiştir. Genel olarak şekil 4.41'deki OCP ölçümlerde numunelerin yüzeyinde atmosferik şartlardan dolayı oluşmuş olan doğal oksidin oranı ve çözünmesinden kaynaklı olarak değerlerin negatif yöne kaydığı görülmektedir. Oksitlenme oranı ne kadar fazla ise negatife yöne daha keskin bir biçimde kayma gözlenebilmektedir. Ayrıca numunelerde negatif bölgenin kayması da ölçüm alınan numunede aktif bir yüzeyin var olduğunun göstergesidir. En yüksek negatife kayma D11 numunesinde gözlenmiştir. Kaplamasız, D11, D12 ve D13 numunelerinin OCP ölçüm sonuçları incelendiğinde elde edilen eğriler sabit olarak ilerlediği görülmüştür. Numuneler üzerindeki atmosferik oksitlenmenin söküldüğünü göstermektedir. Her bir numune için gerçekleştirilen ölçümler sonucunda şekil 4.41'deki gibi elde edilen eğriler incelendiğinde kaplı olan numunelerin potansiyel değerlerinin beklenildiği üzere kaplamasız olan numunenin değerinden daha altta değerlere sahip olduğu görülmektedir.

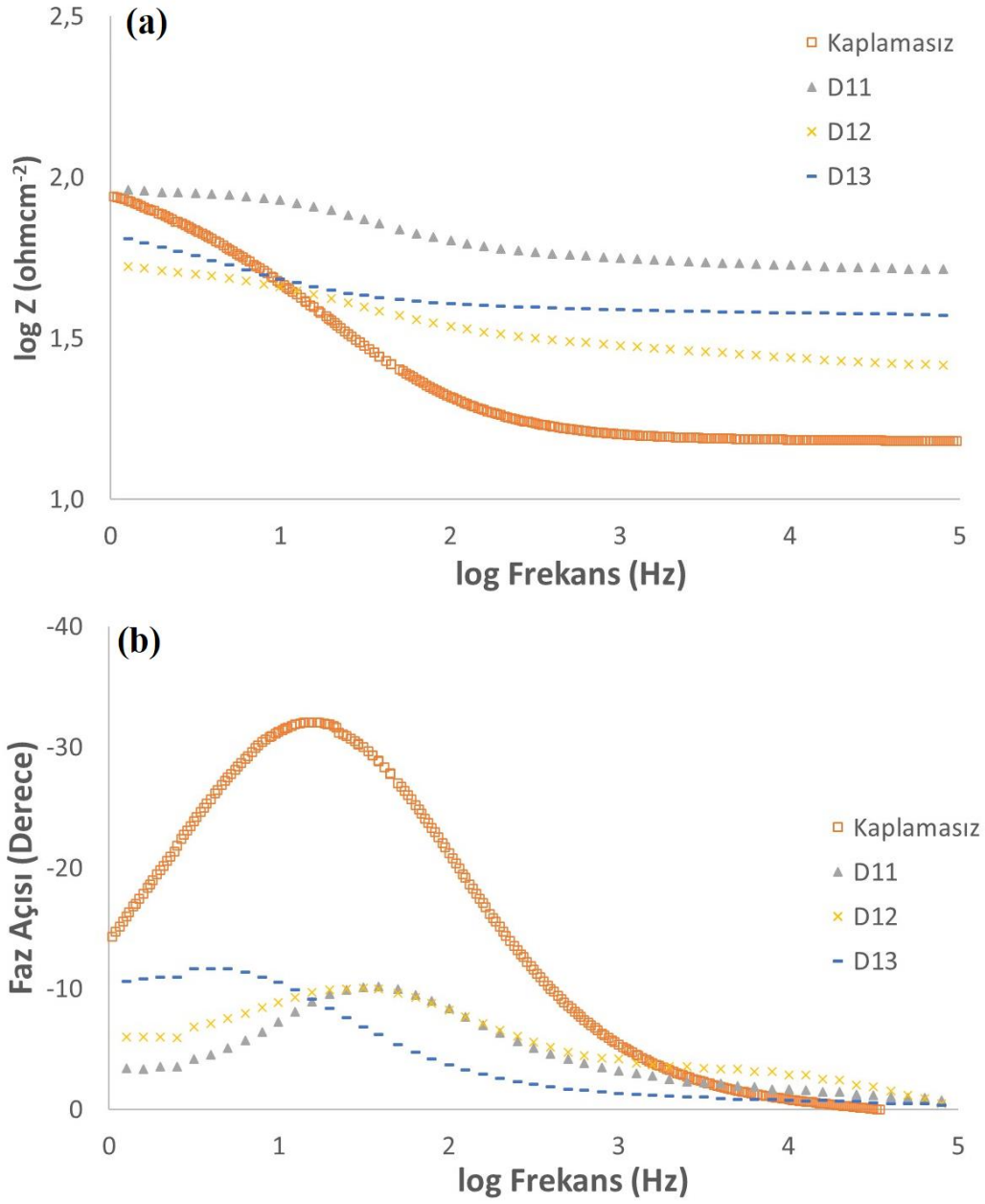


Şekil 4.41. Üç katmanlı numunelerin açık devre potansiyeli karşılaştırması

EIS tekniğinde, tüm numunelerin ölçümleri 10^5 - 10^0 Hz frekans aralığında 10 mV genlik kullanılarak 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan EIS ölçümü sayesinde şekil 4.42'deki Nyquist eğrileri ve şekil 4.43'teki Bode grafikleri elde edilmiştir. Numunelerin EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist eğrisi kaplamalı ve kaplamasız numunelerin korozyona karşı dirençlerini ifade etmektedir.

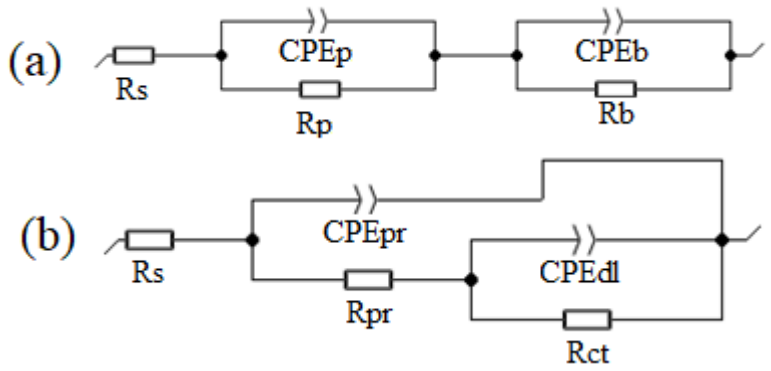


Şekil 4.42. Üç katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları



Şekil 4.43. Üç katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları

Korozyon, metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transferinden elde edilen eğrinin gerçek impedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekans bölgeleri arasındaki fark yük transfer direncini ifade etmektedir. EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist diyagram verileri EC-lab programı aracılığı ile sahip oldukları eşdeğer devreleri belirlenmiştir. Metal/çözelti ara yüzeyinde elde edilen eş değer devre şekil 4.44'te görüldüğü gibidir.



Şekil 4.44. Kaplamasız (a) ve üç katmanlı (b) numunelerden elde edilen eş değer devre şemaları

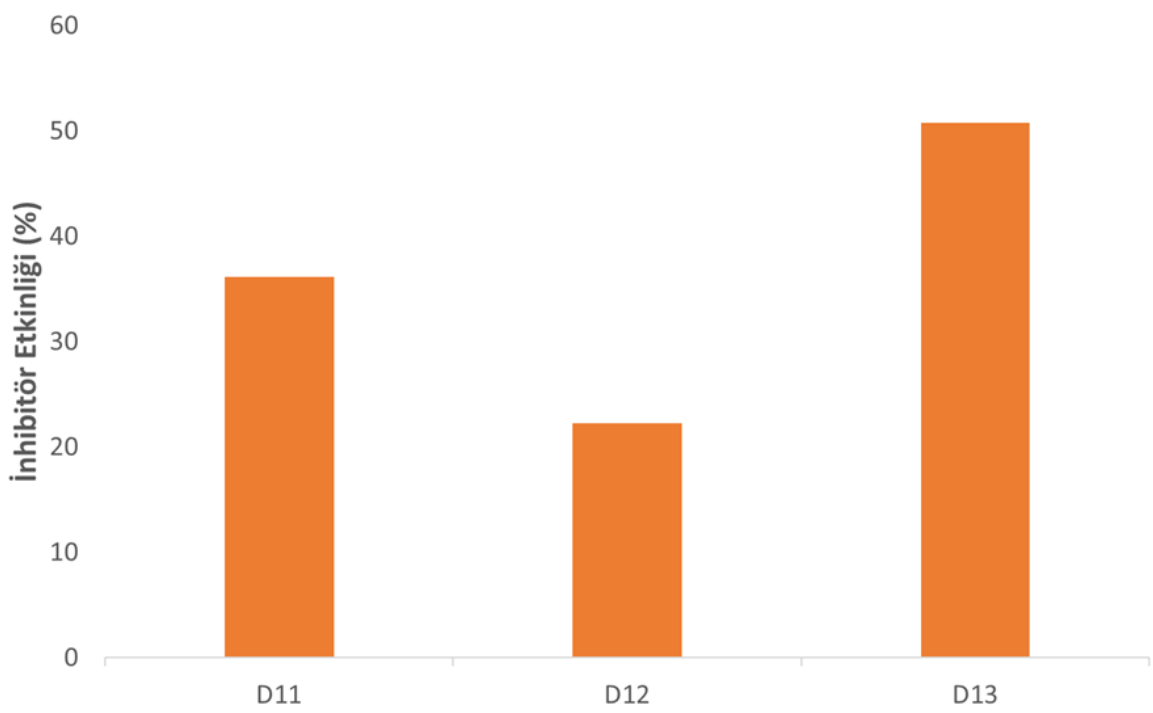
Eş değer devre ile elde edilen parametreler ve değerler çizelge 4.12'de verildiği gibidir. Elde edilen devre elemanları olan R_s çözelti direncini, R_p/ R_{pr} kaplama direncini, R_b/Rct ise yük transfer direncini ifade etmektedir. Q ise kaplama ve çift tabaka kapasitansıdır. Burada uygun bir fit yapabilmek için CPE sabit faz elementi ve n faz kayması değeri kullanılmıştır.

Çizelge 4.12. Üç katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri

Devre	**Birim**	**Kaplamasız**	**D11**	**D12**	**D13**
R_s	ohm	14,98	51,3	25,06	37,06
CPE_p/CPE_{pr}	$F*s^{(a-1)}$	$2x10^{-6}$	$2,7\ x10^{-4}$	$4,6\ x10^{-3}$	$6,6\ x10^{-3}$
n_{pr}		0,5	0,6	0,4	0,4
R_p/R_{pr}	ohm	$8,2\ x10^{-5}$	6,613	15,88	4,771
CPE_b/CPE_{dl}	$F*s^{(a-1)}$	$1,2\ x10^{-3}$	$3,9\ x10^{-4}$	$1,7\ x10^{-4}$	$7,6\ x10^{-4}$
n_{dl}		0,7	0,8	0,9	0,8
R_b/R_{ct}	ohm	90,58	36,14	22,25	50,72
Chsq		$4,9\ x10^{-2}$	$2,8\ x10^{-3}$	$2,9\ x10^{-3}$	$3,6\ x10^{-4}$
η_R	(%)	-	12	67	14

Gerçekleştirilen analiz ile birlikte elde edilen veriler doğrultusunda tüm numunelerde kaplamaların başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği inhibitör etkinliği (%η_R) değeri ile tespit edilmiş ve diğer numuneler ile karşılaştırması şekil 4.45'te gösterilmektedir. Bir yüzeyin kaplama ile korozif etkinin azalması ile birlikte metaldeki kütle kaybı da azalacak olup

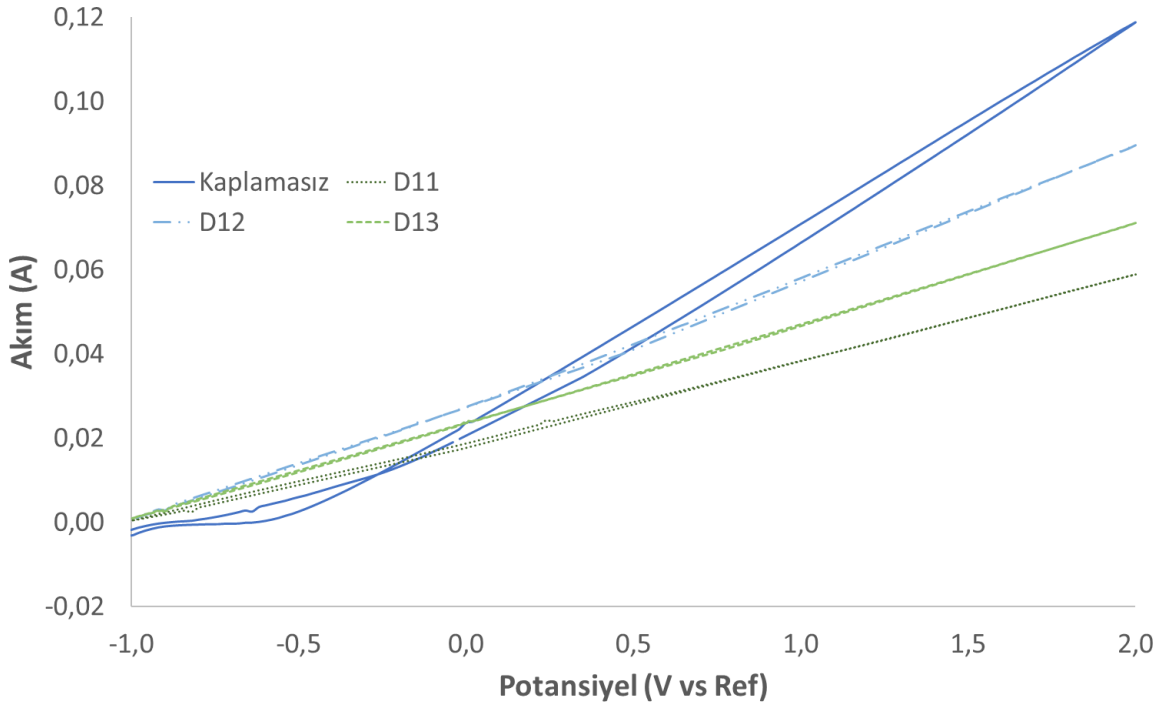
inhibitör etkinliği artacaktır. Sonuç olarak numunelerin elde edilen inhibitör etkinliği (%η_R) incelendiğinde inhibitör etkinliği en fazla olan numunenin D12 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.45. Üç katmanlı numunelerde inhibitör etkinliği

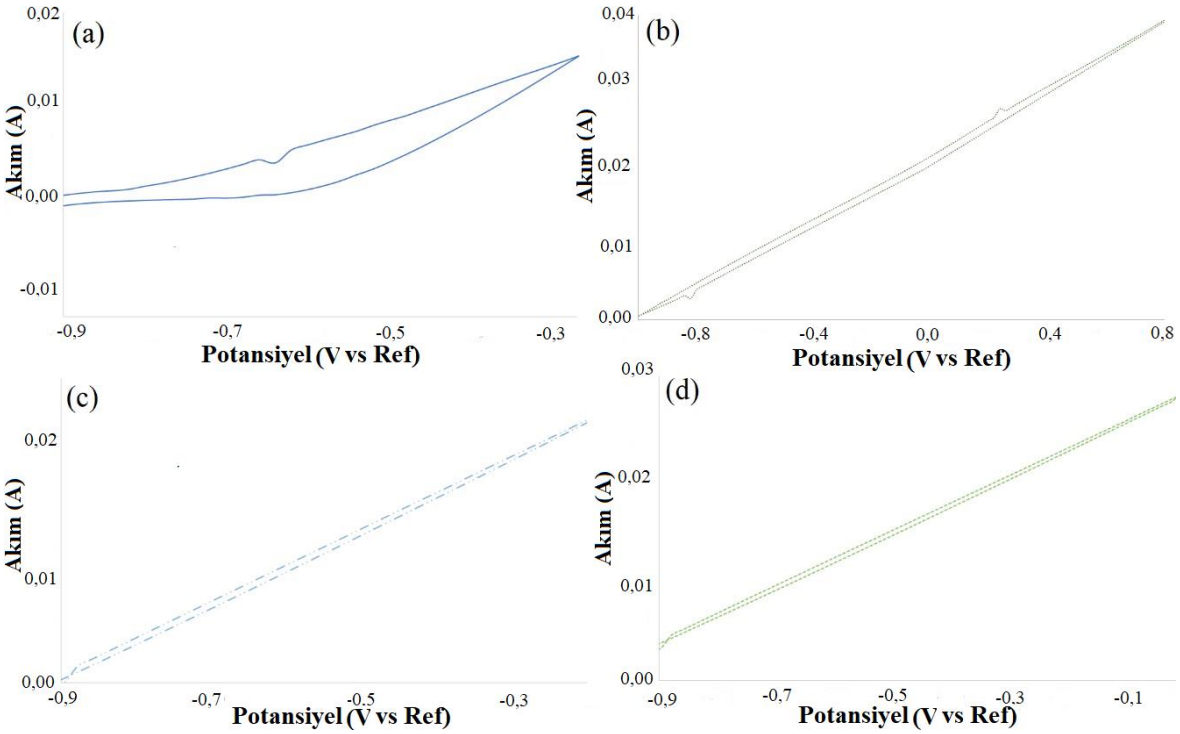
Çevrimsel voltametri (CV) ölçümü ile NaCl iyonu içeren solüsyonda 6224 kalite saç üzerindeki korozyon etkisi incelenmektedir. Bu aşamada tek çevrim ölçüm alınmış olup kaplamanın korozyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ölçüm 0,9 M NaCl çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, 2,0 V ve -1,0 V arasında oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler ile tek katmanlı kaplamalar için şekil 4.46'da görülen tek çevrim I-V eğrisi elde edilmiştir.

Tarama hızının yüksek olarak seçilmesi ile daha pozitif değerlere kaydırıp çeliğin çukurlaşma korozyon eğilimini azaltması sağlanmaktadır. Tarama hızının yüksek olması ile çukurlaşma sürecinin oluşumu için gereken Cl^- iyonlarının tabakayı parçalayıp metal yüzeye ulaşması için gereken sürenin gerçekleşmemesi sağlanır.



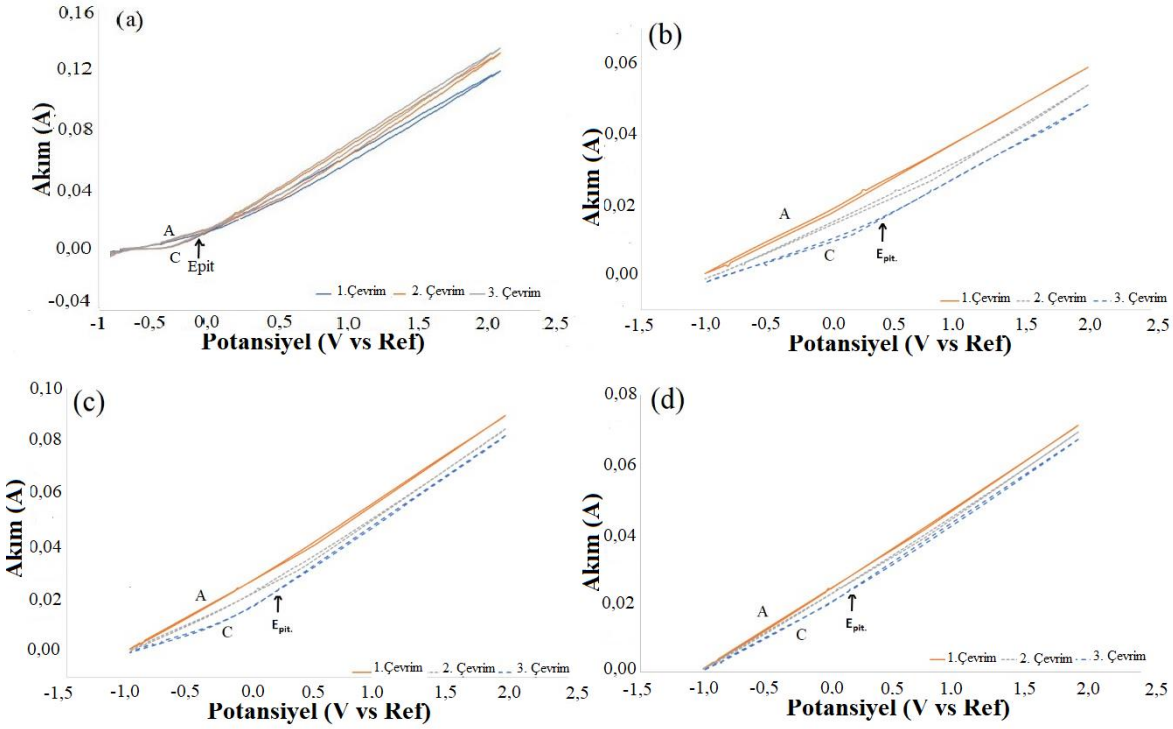
Şekil 4.46. Üç katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.47'deki görseller incelendiği zaman grafikler üzerinde aktif çözünme bölgesinde kalıcı pasif bölgesinde önce anaodik bir tepe (A) içerdiği görülmektedir. Bu anodik pikin oluşması ve belirginliği numunelerde demir hidroksit oluşumunun oranından kaynaklanmaktadır. Anodik yüzeyde olan demir oksit konsantrasyonun çözünürlüğü aşmasıyla yüzeyde katı oksit çökelmesi meydana gelmektedir. Anodik polarizasyonun belirli bir kritik potansiyele ulaştığında çukurlaşma potansiyeli Epit değeri çukurlaşma saldırısının başladığı ve büyümesini gösteren herhangi bir oksijen olmadan aniden yükselme eğilimi göstermektedir. Potansiyeli tersine çevrilmesiyle birlikte çukurlaşma tam tersi bir yapı sergileyerek hızla azalmıştır. Çukurlarda biriken Cl^- iyonlarının difüzyon yolu ile uzaklaştırılması ile gerçekleştirilebilmektedir. Geri taramada ise katodik tepe noktası meydana gelmiştir. Katodik tepe noktası korozyon ürününün azalmasından kaynaklanmaktadır.



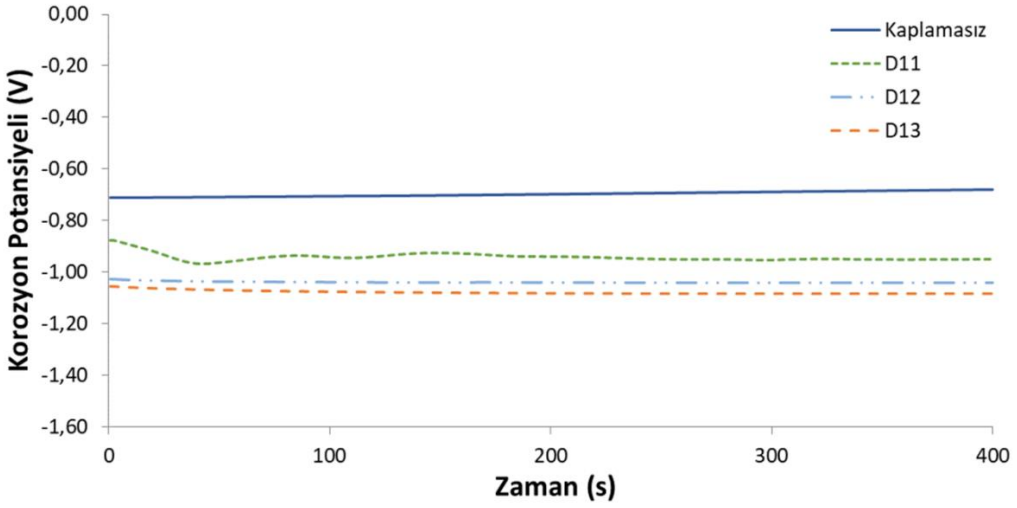
Şekil 4.47. (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler

D11, D12 ve D13 numunelerinin CV'ye göre değişimleri şekil 4.48'de incelenmiştir. Numunelerinin çevrimlerinin karşılaştırılmalarında Epit'te (kuyruk kısımlarında) büyük farklılıklar göstermektedir. Numunelerdeki çukurlaşma korozyon eğilimi ile kuyruk kısmının büyüklüğü ve pozisyonu ilişkilidir.



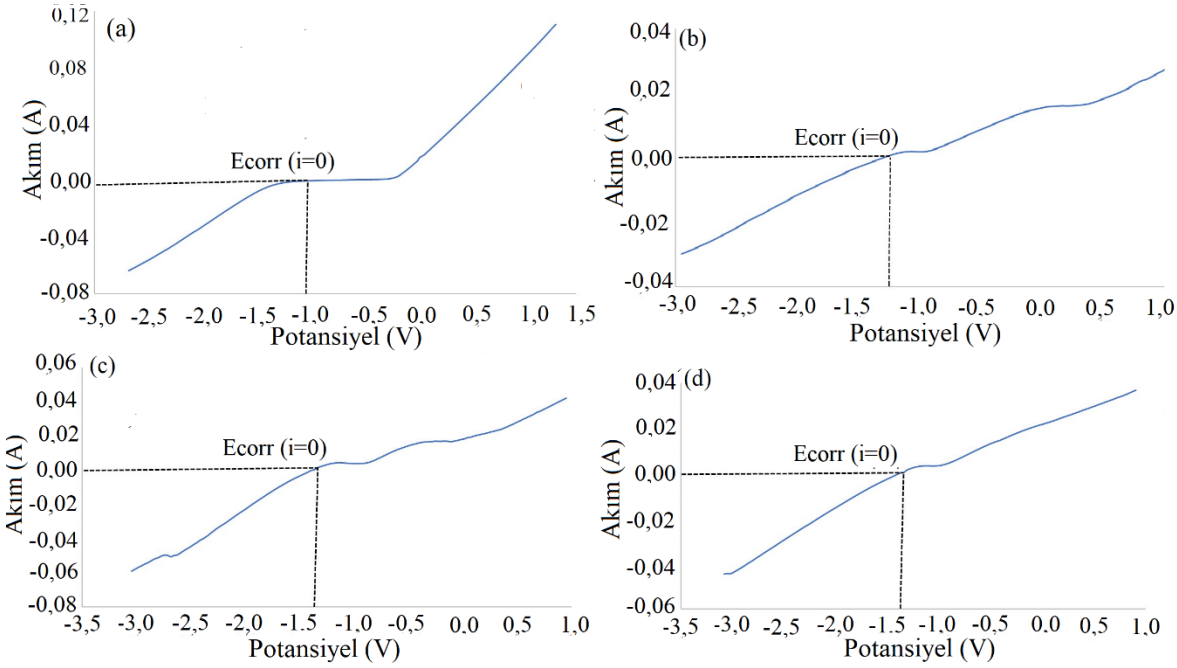
Şekil 4.48. (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerinin CV karşılaştırmaları

Açık devre korozyon potansiyel ölçümü zamanla değişimi korozyonun başlaması ve ilerlemesi ile ilgili önemli bilgiler verebilmektedir. Numunelerinin açık devre korozyon potansiyelinin zamanla değişimi şekil 4.49'da verilmiştir. 400 sn ölçüm sonucunda numunelerin sabit olarak davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.49. Üç katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması

Potansiyodinamik ölçümler şekil 4.50, şekil 4.51 ve şekil 4.52'deki gibi olup 30 mV/s tarama hızında (-2) – (+2) V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.50'de üç katmanlı numuneler için polarizasyon ölçüm eğrileri bulunmakta olup bu eğri ile tafel eğrileri için korozyon potansiyel değeri bulunmaktadır. Şekil 4.50'deki grafikte akım değerinin sıfır olduğu noktaya karşılık gelen potansiyel değeri korozyon potansiyel değerini vermektedir. Şekil 4.50'deki grafik yardımı ile tespit edilen potansiyel korozyon değerleri çizelge 4.13'de gösterilmektedir.

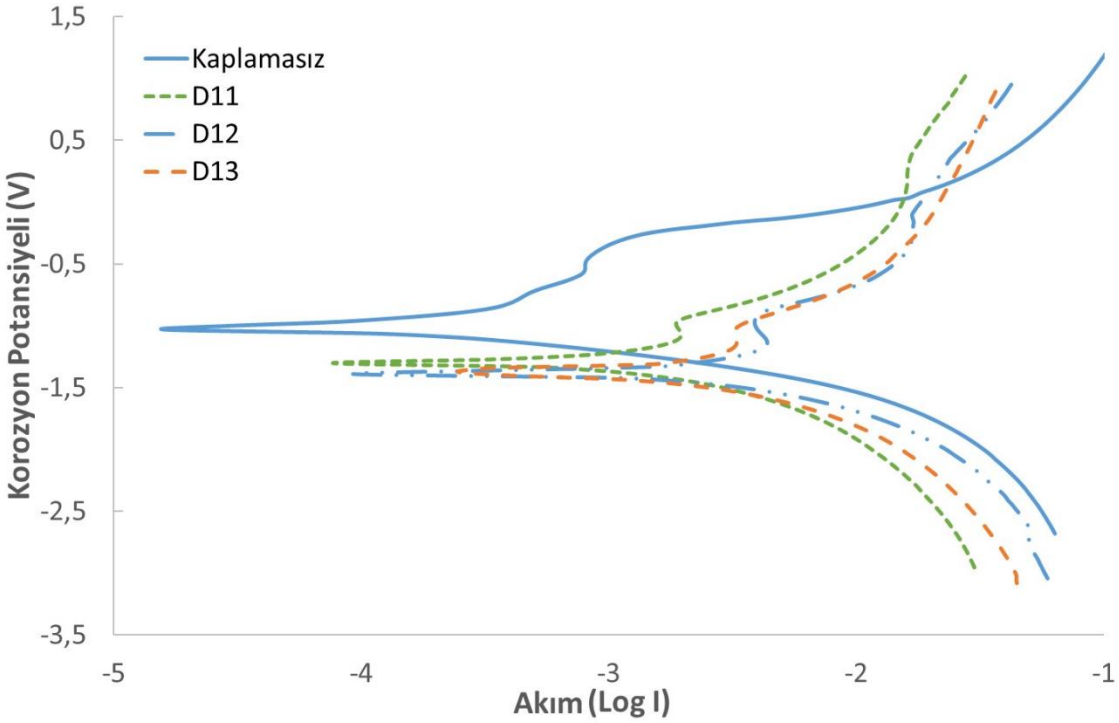


Şekil 4.50. Üç katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerinin polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.13. Üç katmanlı numunelerin polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri

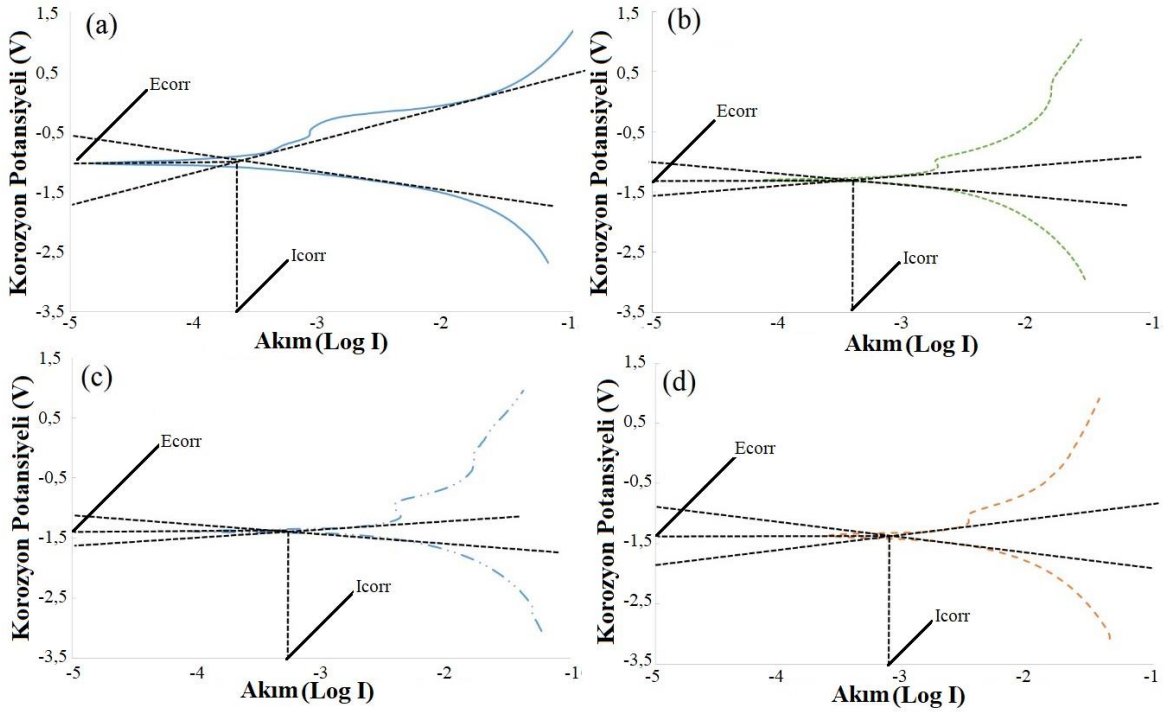
Parametre	**Birim**	**Kaplamasız**	**D11**	**D12**	**D13**
E_{corr}	mV	-1031,3	-1289,9	-1391,4	-1387,8

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve tüm üç katmanlı numuneler için Tafel eğrileri şekil 4.51'deki gibidir.



Şekil 4.51. Üç katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması

Elde edilen tafel eğrileri şekil 4.52'de görüldüğü üzere gerçekleştirilen analiz sonrası çizelge 4.14'teki veriler elde edilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla ise çizelge 4.14'te görülen korozyon hızı, korozyon oranı ve kaplama etkinlik yüzdesinin bulunmasında denklem (3.8), (3.9) ve (3.10)'dan yararlanılmıştır.

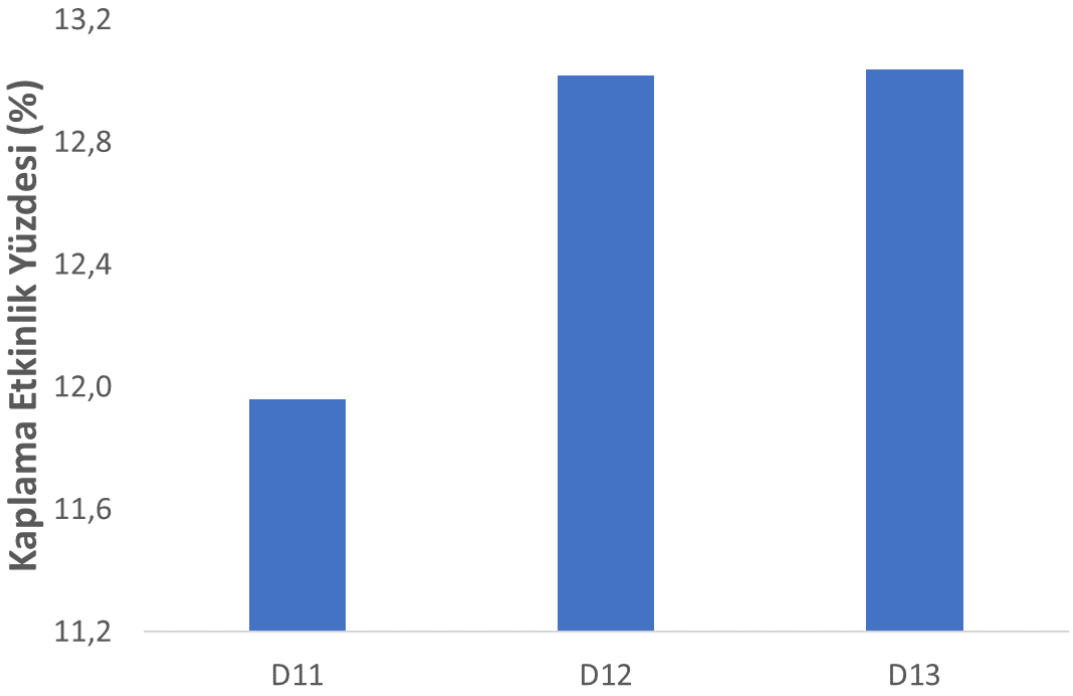


Şekil 4.52. Üç katmanlı (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerin polarizasyon tafel eğrileri

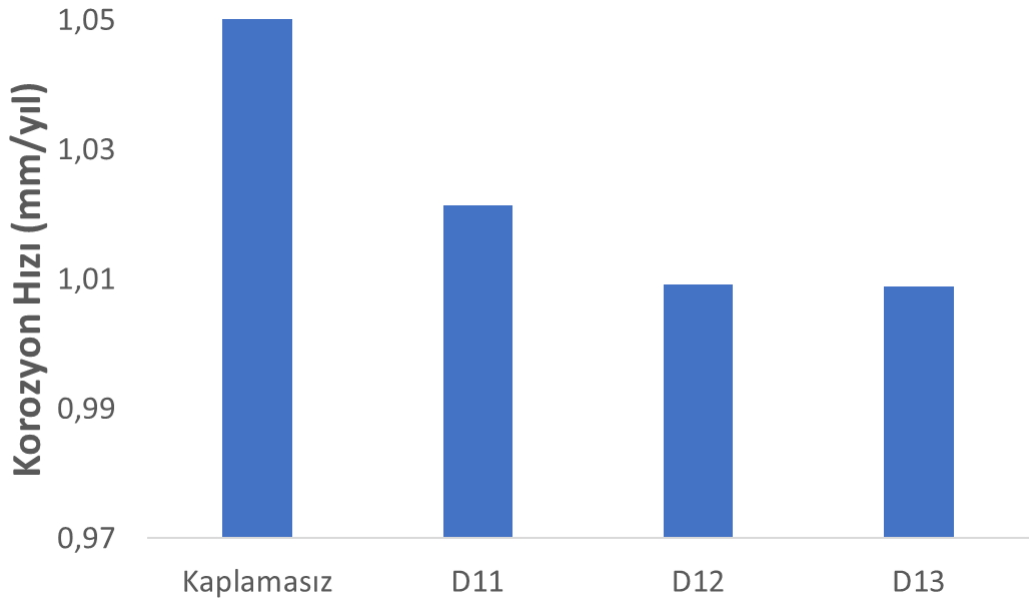
Çizelge 4.14. Üç katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametleri

Parametre	Birim	Kaplamasız	D11	D12	D13
I_{corr}	μAcm^{-2}	988,9	870,7	860,2	860,0
E_{corr}	mV	-1031,3	-1289,9	-1391,4	-1387,8
β_a	mV dec^{-1}	875,8	505,5	429,8	311,2
β_c	mV dec^{-1}	510,5	402,2	173,7	243,5
Korozyon Hızı	mm/yıl	1,16	1,02	1,01	1,01
Kaplama Etkinlik Yüzdesi	%	-	11,96	13,02	13,04

Çizelge 4,14'teki veriler ile elde edilen şekil 4.53'teki kaplama etkinlik yüzdesi karşılaştırması ve şekil 4.54'teki korozyon hızı karşılaştırmalarında üç katmanlı kaplamanın korozyonunu önlemede etkili olduğu görülmüştür. Yapılan analizde kaplı numuneler arasında en iyi etkinin D11 ve D13 numuneleri olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.53. Üç katmanlı numunelerin kaplama etkinlik karşılaştırması



Şekil 4.54. Üç katmanlı numunelerin korozyon hızı karşılaştırması

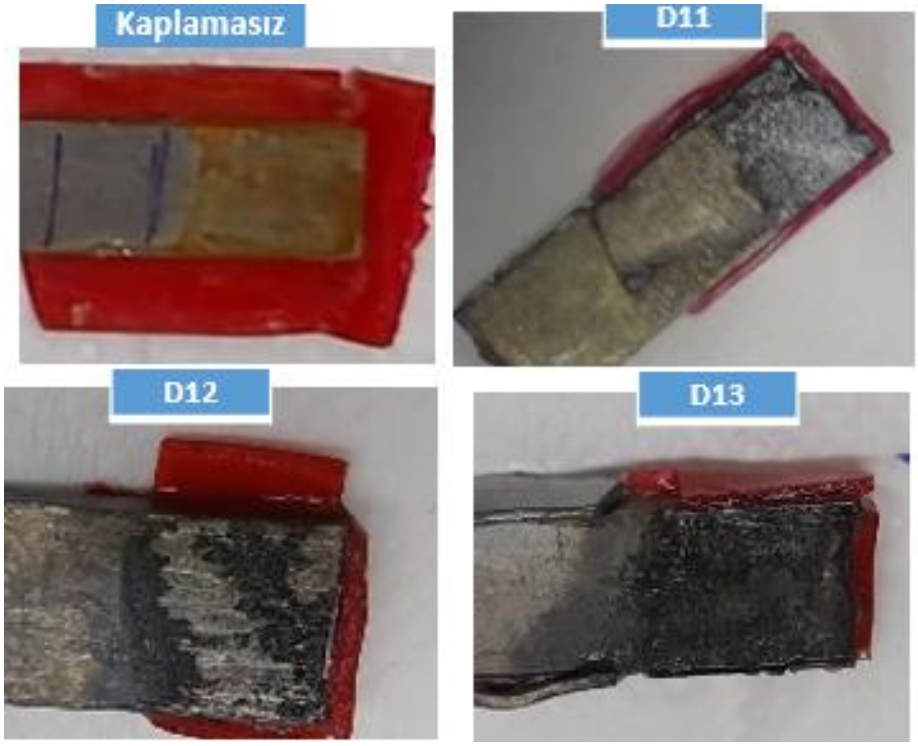
D11, D12 ve D13 numunelerinin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda testin gerçekleştirildiği solüsyon şekil 4.55'te ve ilgili numunelerin fotoğrafı ise şekil 4.56'da görüldüğü gibidir.

Kaplamasız olan numunenin şekil 4.55'teki çözeltisi incelendiğinde diğer kaplı olan numunelerin çözeltilerine göre oldukça fazla sarı pas yapısı görülmekte ve katmanlı kaplamanın korozyonu önleme açısından başarı sağladığını ifade etmektedir. Kaplı numunelerde ise D11 ve D13 numunelerinin etkin koruma açısından başarı sağladığı görülmektedir. Ancak D12 çözeltisinin içerisinde parçacıklar bulunduğu görülmesi korozyonun D12 numunesinin alttaşına ulaşıp alttaşa zarar verdiğini göstermektedir.



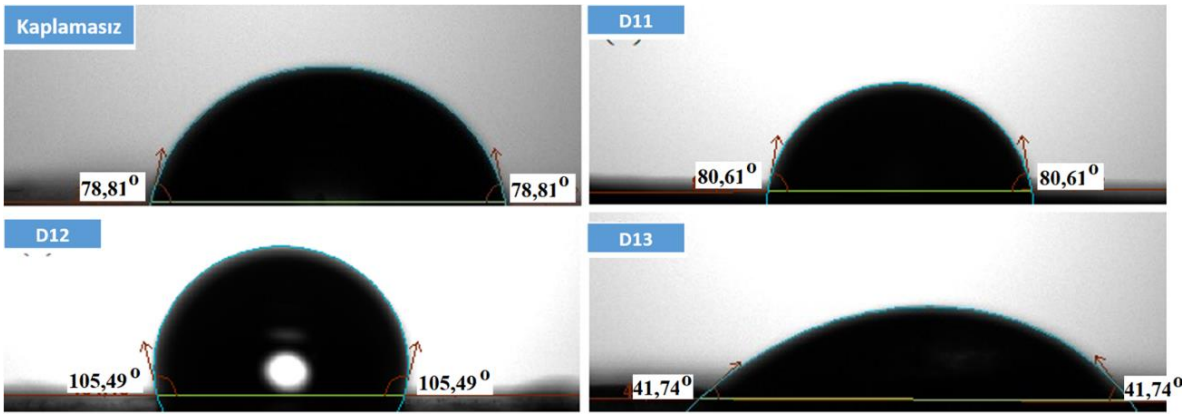
Şekil 4.55. Üç katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon

Elektrokimyasal teste tabi tutulmuş şekil 4.56'daki numuneler incelendiğinde kaplamasız numunenin en fazla korozyona uğradığı görülmektedir. Kaplı numuneler kendi aralarında incelendiğinde ise D11 ve D13 numunelerinin yüzey yapılarının bozulmadığı ancak D12 numunesinin yüzey yapısında kaplama kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.56. Üç katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası fotoğraf

Kaplamasız yüzey ile D11, D12 ve D13 numunelerinin temas açısı karşılaştırmaları şekil 4.57'de gösterildiği gibidir. Bu ölçüm ile birlikte korozyon önleme açısından en fazla hidrofobik özelliği gösteren numuneler D11 ve D12 numuneleridir. D13 numunesi ise hidrofilik özellik göstermiştir.



Şekil 4.57. (a) Kaplamasız, (b) D11, (c) D12 ve (d) D13 numunelerinin temas açıları

4.8. Dört Katman Kaplamaların Analizi

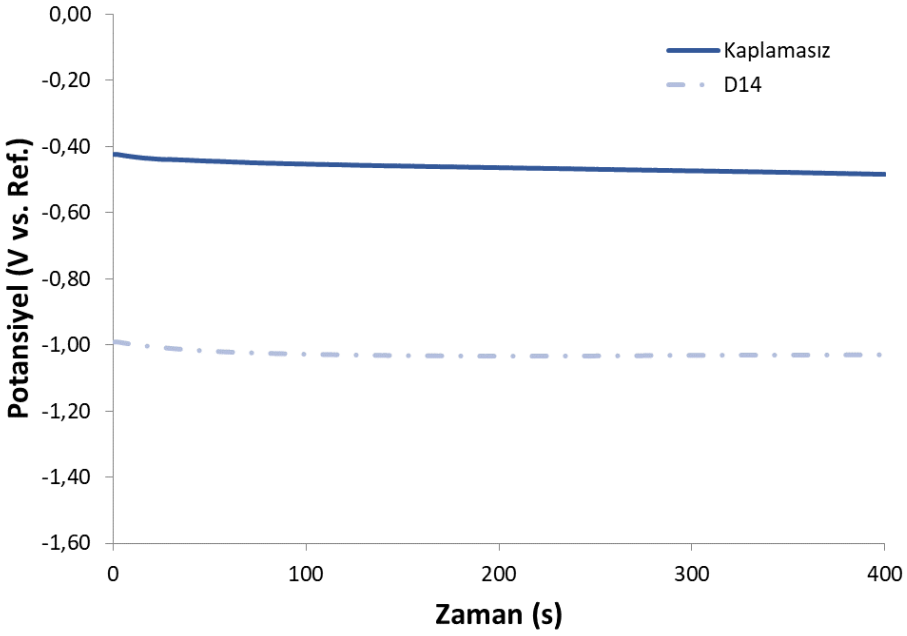
ZnGr, Zn, ZnGO, Zn:rGO malzemeler ile 6224 kalite saç üzerine ilk kaplamalar gerçekleştirilmiş ve bu katmanların üzerine ikinci ve üçüncü katmanlar inşaa edilmiştir. Bu aşamada dördüncü katmanın inşaası gerçekleştirilmiştir. Böylece ZnGr/Zn/ZnGO/Zn:rGO (D14) kaplaması elde edilmiştir. Bu kaplama çalışması ile dördüncü katmanın kaplamanın korozyon oluşumu üzerindeki etkisi incelenebilecektir. Gerçekleştirilen ZnGr/Zn/ZnGO/Zn:rGO (D14) kaplamasının parametreleri çizelge 4.15'te görüldüğü gibi olup kaplama işlemi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Her katman kaplama ile birlikte korozyon değerlerinin ölçülebilmesi için elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.15. Dört katman kaplama parametreleri

Deney No	Katman No	Kullanılan Malzeme	Filaman Voltaj (V)	Akım (A)	Deşarj Akımı (A)	Hızlandırma Voltajı (V)	Basınç (torr)	Kaplama Süresi (sn)
D14	1	Zn:Gr	19	21,8	0.5	500	$1{,}4x10^{-4}$	60
	2	Zn	23	15	0.4	400	$3{,}5\ x10^{-5}$	180
	3	Zn:GO	21,1	18,5	0,5	700	$1{,}5\ x10^{-4}$	105
	4	Zn:rGO	20	22,2	0,55	400	$1\ x10^{-4}$	400

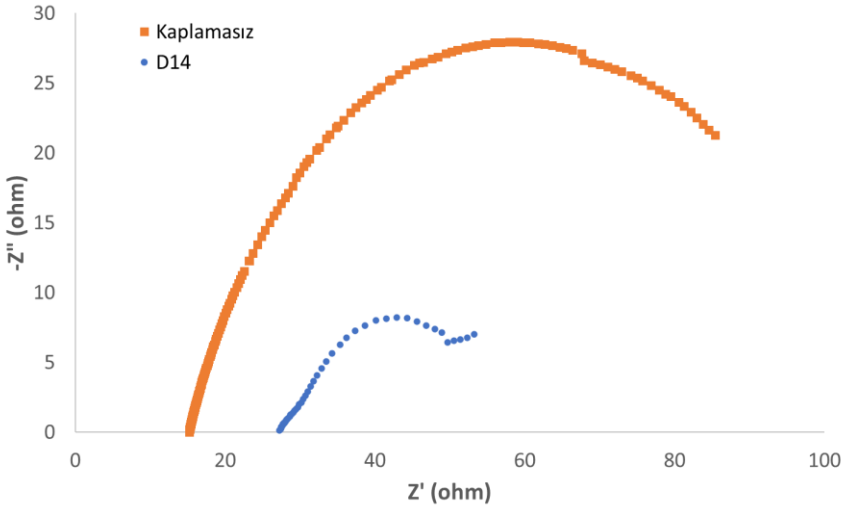
OCP ölçümü üç katmanlı kaplamalı numuneler ve kaplamasız numune için 400 sn boyunca gerçekleştirilmiştir. Yapılan OCP ölçümü ile birlikte şekil 4.58'teki grafik elde edilmiştir. Genel olarak şekil 4.58'teki OCP ölçümlerde numunelerin yüzeyinde atmosferik

şartlardan dolayı oluşmuş olan doğal oksidin oranı ve çözünmesinden kaynaklı olarak değerlerin negatif yöne kaydığı görülmektedir. Oksitlenme oranı ne kadar fazla ise negatife yöne daha keskin bir biçimde kayma gözlenebilmektedir. Ayrıca numunelerde negatif bölgenin kayması da ölçüm alınan numunede aktif bir yüzeyin var olduğunun göstergesidir. Kaplamasız ve D14 numunelerinin OCP ölçüm sonuçları incelendiğinde elde edilen eğriler sabit olarak ilerlediği görülmüştür. Her bir numune için gerçekleştirilen ölçümler sonucunda şekil 4.58'teki gibi elde edilen eğriler incelendiğinde kaplı olan numunenin potansiyel değerlerinin beklenildiği üzere kaplamasız olan numunenin değerinden daha altta değerlere sahip olduğu görülmektedir.

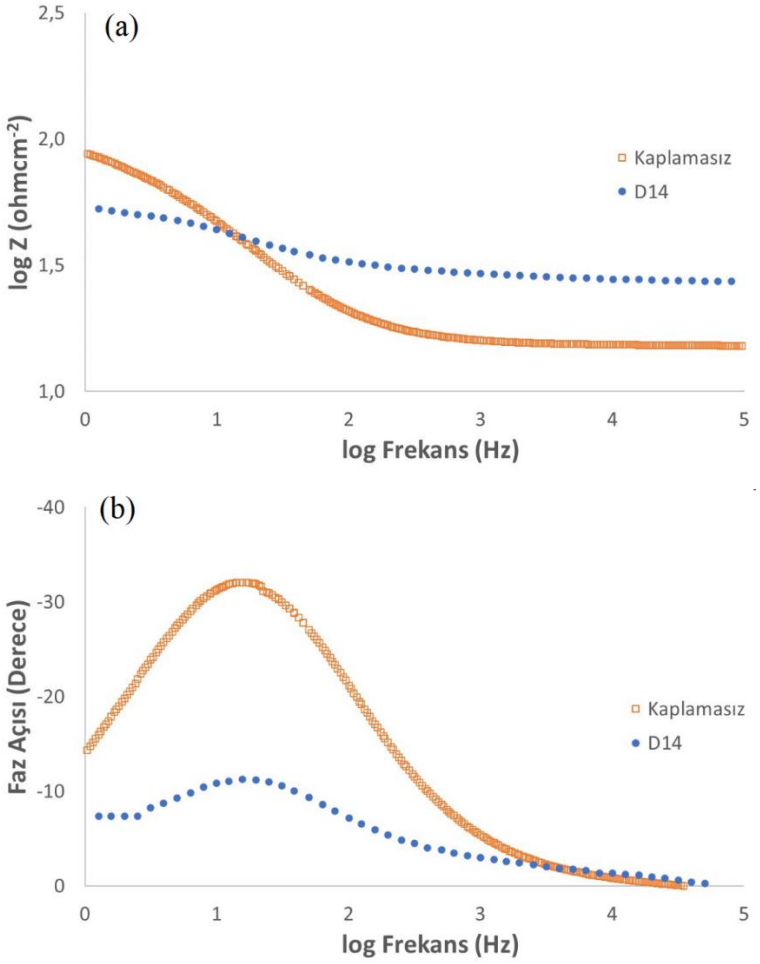


Şekil 4.58. Dört katmanlı numunenin açık devre potansiyeli karşılaştırması

EIS tekniğinde, tüm numunelerin ölçümleri 10^5 - 10^0 Hz frekans aralığında 10 mV genlik kullanılarak 1 mV tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Yapılan EIS ölçümü sayesinde şekil 4.59'daki Nyquist eğrileri ve şekil 4.60'da ise Bode eğrileri elde edilmiştir. Numunelerin EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist eğrisi kaplamalı ve kaplamasız numunelerin korozyona karşı dirençlerini ifade etmektedir.

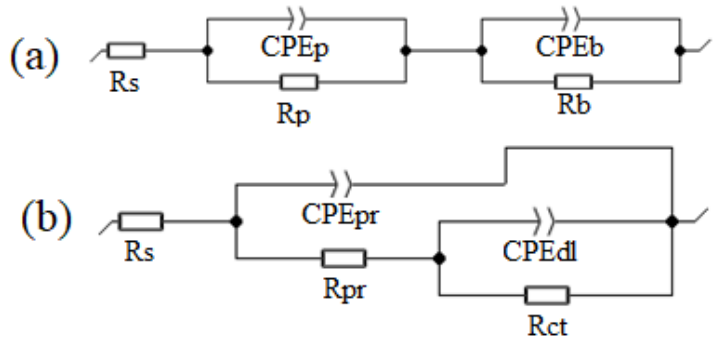


Şekil 4.59. Dört katmanlı numunelerin Nyquist eğrileri karşılaştırmaları



Şekil 4.60. Dört katmanlı numunelerin (a) direncinin ve (b) faz açısının frekansa göre Bode eğrileri karşılaştırmaları

Korozyon, metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yük transferinden elde edilen eğrinin gerçek empedans ekseninde en düşük ve en yüksek frekans bölgeleri arasındaki fark yük transfer direncini ifade etmektedir. EIS ölçümü ile elde edilen Nyquist diyagram verileri EC-lab programı aracılığı ile sahip oldukları eşdeğer devreleri belirlenmiştir. Metal/çözelti ara yüzeyinde elde edilen eş değer devre şekil 4.61'de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.61. Kaplamasız (a) ve dört katmanlı (b) numuneden elde edilen eş değer devre şemaları

Eş değer devre ile elde edilen parametreler ve değerler çizelge 4.16'da verildiği gibidir. Elde edilen devre elemanları olan R_s çözelti direncini, R_p/ R_{pr} kaplama direncini, R_b/Rct ise yük transfer direncini ifade etmektedir. Q ise kaplama ve çift tabaka kapasitansıdır. Burada uygun bir fit yapabilmek için CPE sabit faz elementi ve n faz kayması değeri kullanılmıştır.

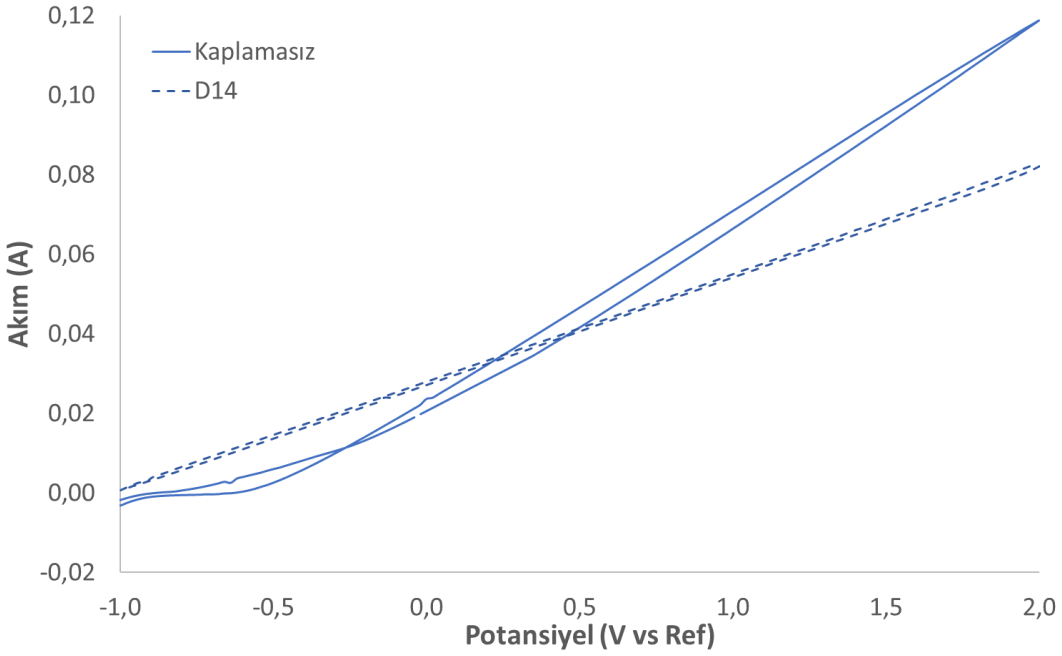
Çizelge 4.16. Dört katmanlı numunelerin eş devre parametre değerleri

Devre	**Birim**	**Kaplamasız**	**D14**
R_s	ohm	14,98	27,03
CPE_p/CPE_{pr}	$F*s^{(a-1)}$	$2x10^{-6}$	$4,1x10^{-3}$
n_{pr}		0,5	0,5
R_p/R_{pr}	ohm	$8,2x10^{-5}$	11,41
CPE_b/CPE_{dl}	$F*s^{(a-1)}$	$1,2x10^{-3}$	$1,6x10^{-4}$
n_{dl}		0,7	1
R_b/R_{ct}	ohm	90,58	23,68
Chsq		$4,9x10^{-2}$	$3,5x10^{-3}$
η_R	(%)	-	69

Gerçekleştirilen analiz ile birlikte elde edilen veriler doğrultusunda tüm numunelerde kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği inhibitör etkinliği ($\%\eta_R$) değeri ile tespit edilmiştir. Bir yüzeyin kaplama ile korozif etkinin azalmasıyla birlikte metaldeki kütle kaybı da azalacak olup inhibitör etkinliği artacaktır. Sonuç olarak numunelerin elde edilen inhibitör etkinliği ($\%\eta_R$) incelendiğinde D14 numunesinin inhibitör etkinliği kaplamasız numuneye göre olduğu görülmektedir.

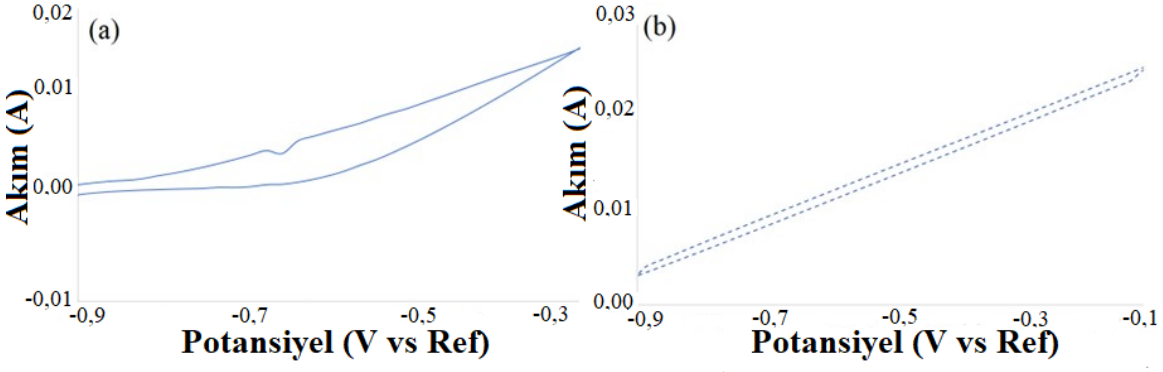
Çevrimsel voltametri (CV) ölçümü ile NaCl iyonu içeren solüsyonda 6224 kalite saç üzerindeki korozyona etkisi incelenmektedir. Bu aşamada tek çevrim ölçüm alınmış olup kaplamanın korozyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ölçüm 0,15 M NaCl çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, 2,0 V ve -1,0 V arasında oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler ile tek katmanlı kaplamalar için şekil 4.62'de görülen tek çevrim I-V eğrisi elde edilmiştir.

Tarama hızının yüksek olarak seçilmesi ile Epit'i daha pozitif değerlere kaydırıp çeliğin çukurlaşma korozyon eğilimini azaltması sağlanmaktadır. Tarama hızının yüksek olması ile çukurlaşma sürecinin oluşumu için gerçekleşmesi gereken Cl^- iyonlarının tabakayı parçalayıp metal yüzeye ulaşması için gereken sürenin gerçekleşmemesi sağlanır. Böylece Cl^- iyonlarının korozyon sürecine karşı agresifliğini engellenerek korozyon süreci daha da geciktirilmektedir.



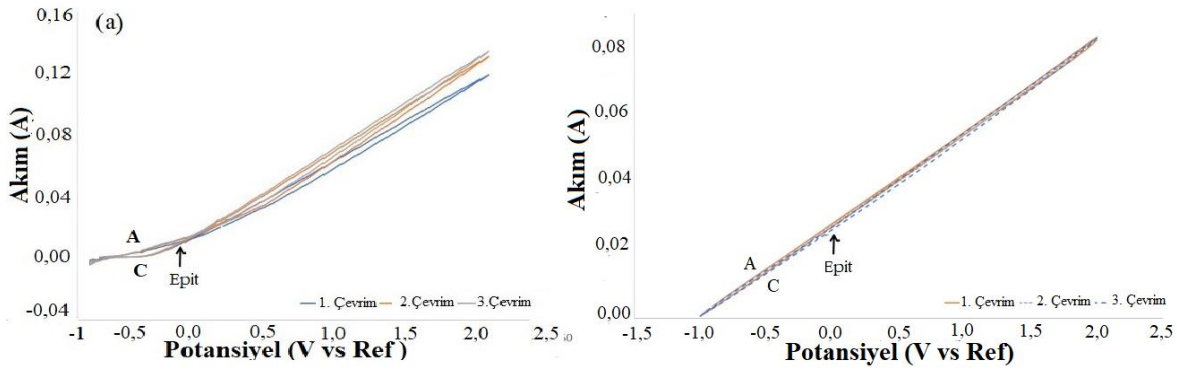
Şekil 4.62. Dört katmanlı numunelerin I-V eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 4.63'teki görseller incelendiği zaman grafikler üzerinde aktif çözünme bölgesinde kalıcı pasif bölgesinde önce anaodik bir tepe (A) içerdiği görülmektedir. Bu anodik pikin oluşması ve belirginliği numunelerde demir hidroksit oluşumunun oranından kaynaklanmaktadır. Anodik yüzeyde olan demir oksit konsantrasyonun çözünürlük sınırını aşmasıyla yüzeyde katı oksit çökelmesi meydana gelmektedir. Anodik polarizasyonun belirli bir kritik potansiyele ulaştığında çukurlaşma potansiyeli Epit değeri çukurlaşma saldırısının başladığı ve büyümesini gösteren herhangi bir işaret olmadan aniden yükselme eğilimi göstermektedir. Potansiyeli tersine çevrilmesiyle birlikte çukurlaşmanın tam tersi bir yapı sergileyerek oluşan tüm çukurlar hızla azalmıştır. Çukurlarda biriken Cl^- iyonlarının difüzyon yolu ile uzaklaştırılması ile gerçekleştirilebilmektedir. Geri taramada ise katodik tepe noktası meydana gelmiştir. Katodik tepe noktası korozyon ürününün azalmasından kaynaklanmaktadır.



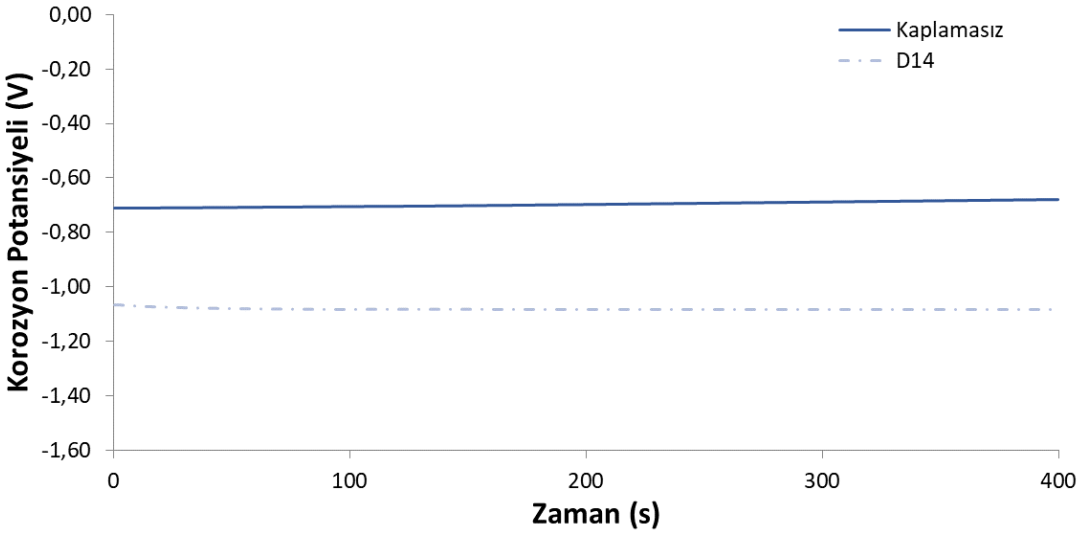
Şekil 4.63 (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinde I-V ölçümünde anodik-katodik tepeler

D14 numunesinin CV'ye göre değişimleri şekil 4.64'te incelenmiştir. CV'de birden fazla potansiyel-akım taraması gerçekleştirilmiş olup her bir taramadaki değişimler incelenmiştir. Numunelerinin çevrimlerinin karşılaştırılmalarında Epit'te (kuyruk kısımlarında) büyük farklılıklar göstermektedir. Numunelerdeki çukurlaşma korozyon eğilimi ile kuyruk kısmının büyüklüğü ve pozisyonu ilişkilidir. Epit'in pozitif değerlere kayması numunelerdeki çukurlaşma korozyonu eğiliminin azaldığını ifade etmektedir.



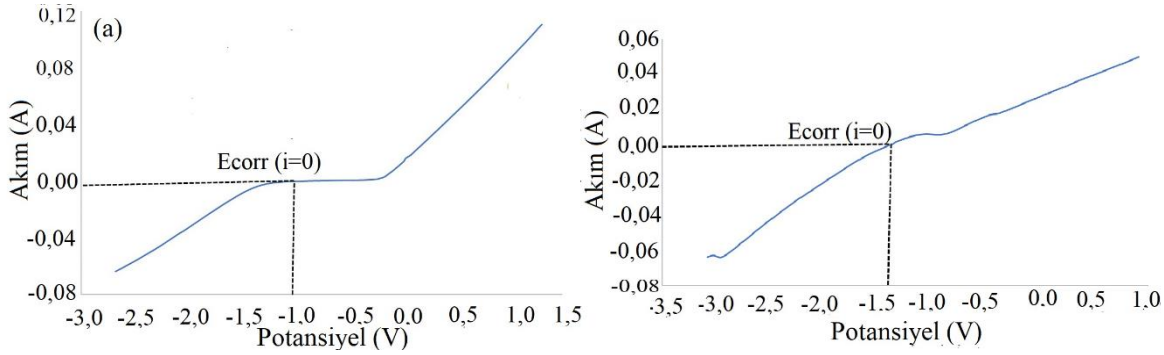
Şekil 4.64. (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinin CV karşılaştırmaları

Açık devre korozyon potansiyel ölçümü zamanla değişimi korozyonun başlaması ve ilerlemesi ile ilgili önemli bilgiler verebilmektedir. Numunelerinin açık devre korozyon potansiyelinin zamanla değişimi şekil 4.65'te verilmiştir. 400 sn ölçüm sonucunda numunelerin sabit olarak davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.65. Dört katmanlı numunelerin açık devre korozyon potansiyeli karşılaştırması

Potansiyodinamik ölçümler şekil 4.66, şekil 4.67 ve şekil 4.68'deki gibi olup 30 mV/s tarama hızında (-2) – (+2) V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.50'de üç katmanlı numuneler için polarizasyon ölçüm eğrileri bulunmakta olup bu eğri ile tafel eğrileri için korozyon potansiyel değeri bulunmaktadır. Şekil 4.66'daki grafikte akım değerinin sıfır olduğu noktaya karşılık gelen potansiyel değeri korozyon potansiyel değerini vermektedir. Şekil 4.66'daki grafik yardımı ile tespit edilen potansiyel korozyon değerleri çizelge 4.17'de gösterilmektedir.

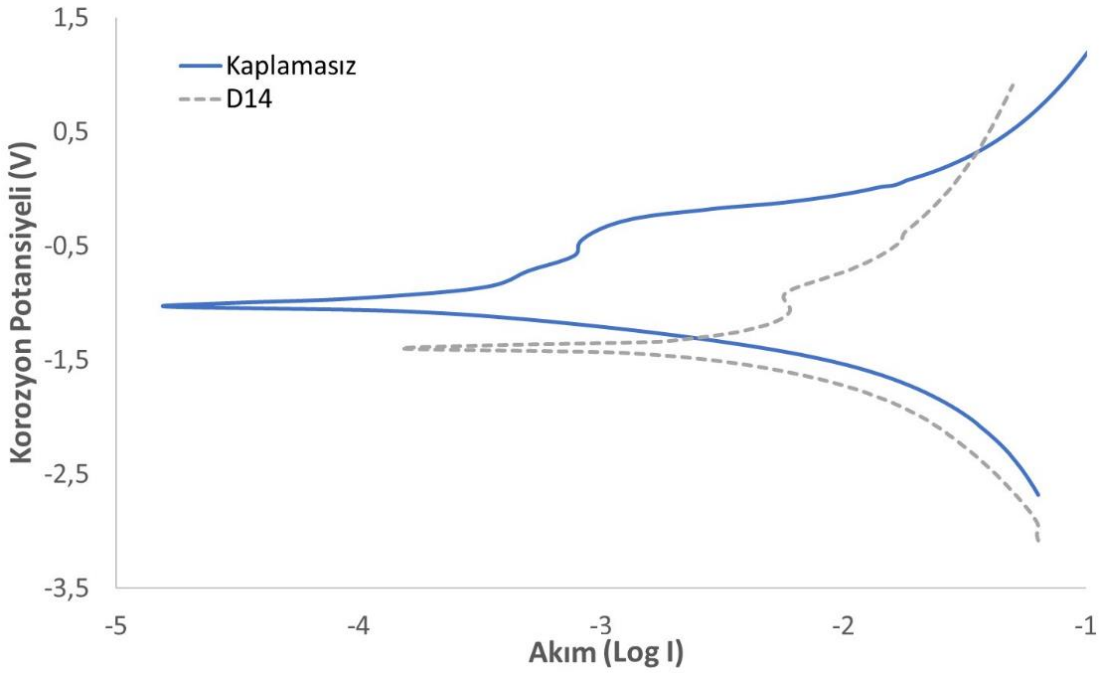


Şekil 4.66. Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinin polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.17. Dört katmanlı numunenn polarizasyon eğrisinden elde edilen korozyon potansiyel değeri

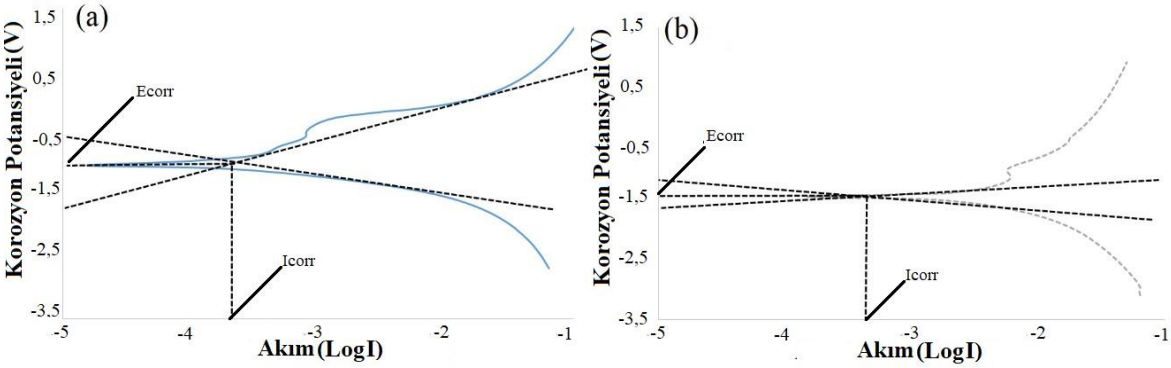
Parametre	Birim	Kaplamasız	D14
E_{corr}	mV	-1031,3	-1411,8

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve tüm üç katmanlı numuneler için Tafel eğrileri şekil 4.67'deki gibidir.



Şekil 4.67. Dört katmanlı numunelerin potansiyodinamik eğrilerinin karşılaştırılması

Elde edilen tafel eğrileri şekil 4.68'de görüldüğü üzere gerçekleştirilen analiz sonrası çizelge 4.18'deki veriler elde edilmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla ise çizelge 4.18'de görülen korozyon hızı, korozyon oranı ve kaplama etkinlik yüzdesinin bulunmasında denklem (3.8), (3.9) ve (3.10)'dan yararlanılmıştır.

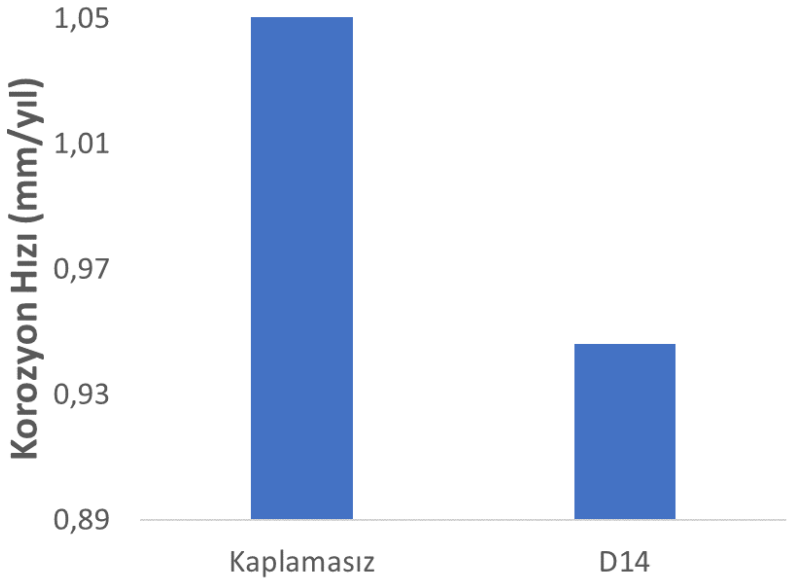


Şekil 4.68. (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerin polarizasyon tafel eğrileri

Çizelge 4.18. Dört katmanlı numunelerin Tafel eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Parametre	**Birim**	**Kaplamasız**	**D14**
I_{corr}	μAcm^{-2}	988,9	806,4
E_{corr}	mV	-1031,3	-1411,8
β_a	mV dec^{-1}	875,8	224,3
β_c	mV dec^{-1}	510,5	150,1
Korozyon Hızı	mm/yıl	1,16	0,95
Kaplama Etkinlik Yüzdesi	%	-	18,45

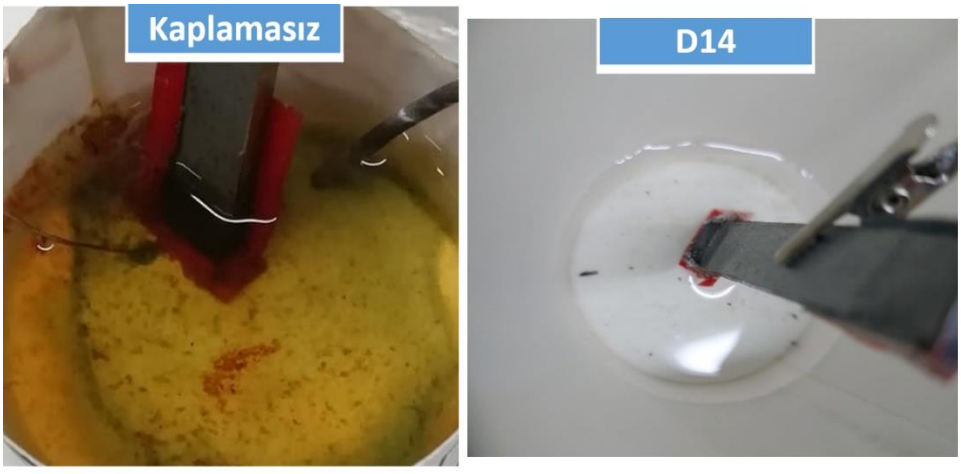
Çizelge 4.18'de elde edilen veriler ile kaplama etkinlik yüzdesi dört katmanlı kaplamanın kaplamasız numuneye göre kaplama etkinliğinin iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca şekil 4.69'da görüldüğü üzere dört katmanlı kaplamanın diğer kaplamalara göre daha etkin korozyon hızı kaplamasız numuneye göre oldukça düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.69. Dört katmanlı numunenin korozyon hızı karşılaştırması

D14 numunesinin elektrokimyasal ölçümleri sonucunda testin gerçekleştirildiği solüsyon şekil 4.70'de ve ilgili numunelerin fotoğrafı ise şekil 4.71'de görüldüğü gibidir.

Kaplamasız olan numunenin şekil 4.70'deki çözeltisi incelendiğinde diğer kaplı olan numunenin çözeltisine göre oldukça sarı renk hiç görülmemektedir. Oluşturulan yapının korozyon açısından diğer numunelere göre oldukça başarılı olduğunu göstermektedir.



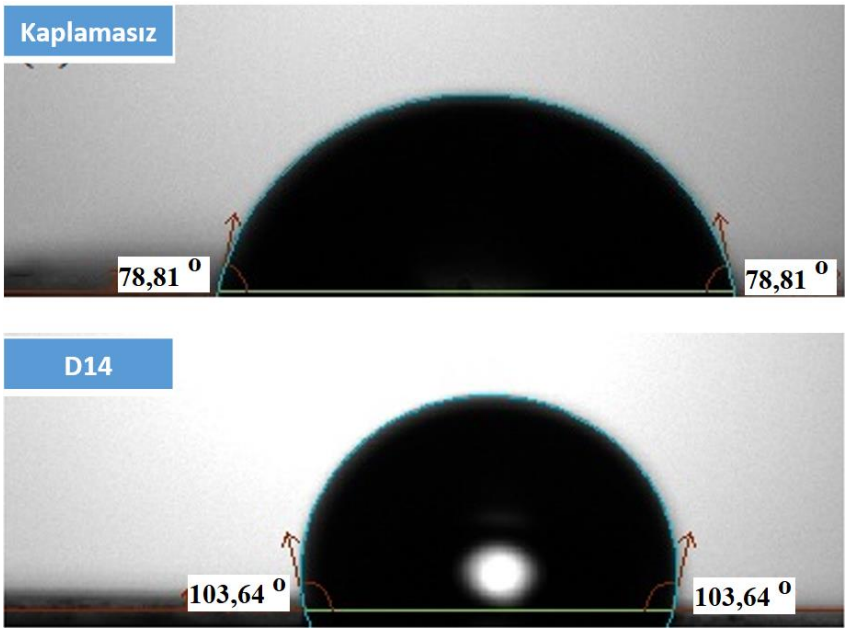
Şekil 4.70. Dört katman numunenin elektrokimyasal ölçüm sonrası solüsyon

Elektrokimyasal teste tabi tutulmuş şekil 4.71'deki numuneler incelendiğinde kaplamasız numunenin korozyona uğradığı görülmektedir. D14 dört katmanlı numunenin ise yüzey yapısının bozulmadığı görülmektedir.



Şekil 4.71. Dört katman numunelerin elektrokimyasal ölçüm sonrası numune fotoğrafı

Kaplamasız ile D14 numunelerinin temas açısı karşılaştırmaları şekil 4.72'deki gösterildiği gibidir. Bu ölçüm ile birlikte D14 numunesi korozyon önleme açısından hidrofobik özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.72. (a) Kaplamasız ve (b) D14 numunelerinin temas açıları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında Zn, ZnGr, ZnGO ve Zn:rGO malzemelerin varyasyonları kullanılarak ince filmler 6224 Erdemir kalite saçın üzerine termiyonik vakum ark tekniği ile kaplanmıştır. İlgili malzemelerden Zn tabanlı olarak oluşturulan Zn, ZnGr, ZnGO ve Zn:rGO ile tek katmanlı yapı, ilgili malzemelerin varyasyonları ile birlikte iki, üç ve dört katmanlı yapıları kaplama tekniği ile 14 farklı numune oluşturulmuştur. Üretilen ince filmlerden oluşturulan katmanların elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri uygun analiz cihazları ile korozyon yapıları incelenmiştir.

6224 Erdemir kalite saç üzerine üretilen yapının korozyona karşı sergilediği elektrokimyasal özellikleri açık devre potansiyeli (OCP), AC empedans spektroskopi ölçümü, çevrimsel voltametri (CV) ölçümü, korozyon potansiyel ölçümü ve potansiyodinamik ölçümü yapılarak incelenmiştir. Oluşturulan her bir katman için belirtilen ölçümler tekrarlanmış ve tüm yapıların korozyona karşı olan davranışları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Korozyon önleme amacıyla oluşturulan yapıların açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri 400 sn boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm aracılığıyla numunelerde keskin bir değişim gözlenmemiş olup kaplı olan tüm numuneler kaplamasız olan alttaşın altında değer bulmuştur. Ayrıca numunelerde görülen negatif yöne kayışlar atmosferik şartlardan dolayı oluşan doğal oksidin varlığından kaynaklı olup numunelerde aktif bir yüzeyin olduğunun göstergesidir.

Numunelerde, AC empedans spektroskopi (EIS) ölçümü 10^5 - 10^0 Hz frekans aralığında 10 mV genlik kullanılarak 1 mV tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucunda tüm numuneler için Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin incelendiğinde korozyonu ifade eden eş değer devrelerin de oluştuğu görülmüştür. Eşdeğer devre ile elde edilen parametreler aracılığıyla kaplamanın inhibitör etkinliği tespit edilmiştir.

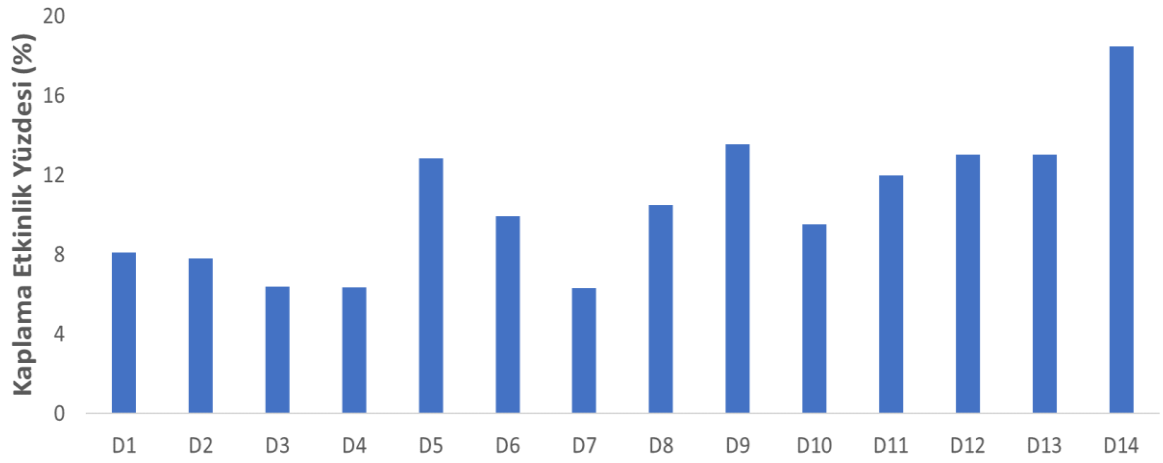
İnhibitör etkinliği korozyon için önemli bir değer olup kaplamanın yüzeyi örtme oranı olarak ifade edilmektedir. Her bir katmanın inhibitör etkinliğinin kendi aralarında incelediğimizde en iyi orana tek katmanlı yapıda D3 (Zn:GO) olarak kodlanan numunenin, iki katmanlı yapıda ise D5 (ZnGr/Zn) kodlu numunenin, üç katlı yapıda ise D12 (Zn/ Zn:GO/ Zn:rGO) kodlu numunenin dört katlı numunede ise D14 (Zn:Gr/ Zn/ Zn:GO/ Zn:rGO)'ün olduğu gözlemlenmiştir.

Numunelerin çevrimsel voltametri (CV) ölçümü ise 0,15 M NaCl çözeltisinde 100 mVs^{-1} tarama hızında, 2,0 V ve -1,0 V aralığında oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm ile numunelerin hem kendi aralarındaki I-V değişimleri hem de numunelerin çevrimlerine göre CV değişimleri gözlemlenmiştir. Ölçüm hızının yüksek olması nedeniyle CV ve I-V taramalarında anodik ve katodik tepelerin çok belirgin olmadığı görülmektedir. Numunelerdeki Epit değişimi korozyon değişimi hakkında ayrıntılı bir bilgi vermektedir. Numunelerin I-V eğrileri katman bazlı olarak karşılaştırıldığında tek katmanlı numune için D1 (ZnGr) kodlu numune, iki katmanlı numune için D5 (ZnGr/Zn), D7 (Zn:Gr/ Zn:GO) ve D8 (Zn:GO/ Zn:rGO) numuneleri, üç katmanlı numuneler için D11 (Zn:Gr/Zn/Zn:GO) numunesi, dört katmanlı numune için ise D14 (Zn:Gr/ Zn/ Zn:GO/ Zn:rGO) numunesinin en iyi Epit değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm numunelerin CV karşılaştırmaları incelendiğinde ise numunelerde çukurlaşma korozyon eğilimi ile kuyruk kısmının büyüklüğü ile ilişkili olduğu görülmüştür.

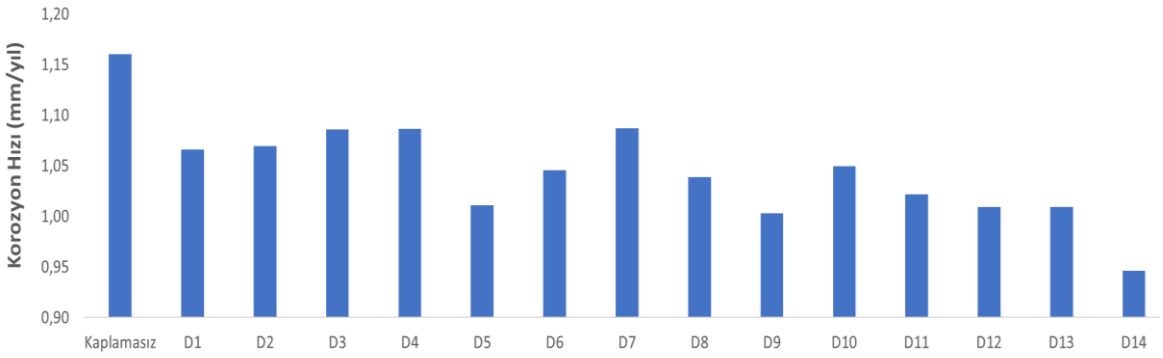
Açık devre korozyon potansiyel (ECP) ölçümü 400 sn boyunca gerçekleştirilen numunelerde korozyonun başlaması ve ilerlemesi ile ilgili bilgiler edinilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda numunelerde keskin bir değişim gözlenmemiş ve kaplı numuneler alttaş değerinin altında değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Potansiyodinamik polarizasyon ölçümü tüm numuneler için 30 mV/s tarama hızında (-2) – (+2) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm ile metal yüzeyindeki kaplama ile zayıflayan bölgelerde oluşan korozyon ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda elde edilen tafel eğrilerinden elde edilen değerler sonucunda katman bazlı karşılaştırması yapıldığında şekil 5.1'de görülen kaplama etkinlik yüzdesi ve şekil 5.2'de görülen korozyon

hızı karşılaştırmaları elde edilmiştir. Bu grafiksel karşılaştırmalar incelendiğinde katman sayısının artmasının korozyona karşı başarılı olduğu görülmektedir. Böylece D14 (Zn:Gr/ Zn/ Zn:GO/ Zn:rGO) kodlu dört katmanlı numunenin kaplama etkinliği ve korozyon hızı açısından etkindir.



Şekil 5.1. Tüm numunelerde kaplama etkinlik yüzdesi karşılaştırmaları



Şekil 5.2. Tüm numunelerde korozyon hızı karşılaştırmaları

Tüm bu ölçüm sonuçları ve yapılan karşılaştırmalar aynı zamanda elektrokimyasal ölçüm yapılan NaCl çözeltisinin son hali ve ölçüm sonrası numunelerin sahip olduğu yüzey durumlarını gösteren görseller ile de desteklenmiştir.

Korozyon için önemli olan diğer bir ölçüm olan temas açısı ile tek katmanlı numunelerde D1(ZnGr) ve D2 (Zn) kodlu numunelerin hidrofobik, iki katmanlı numunelerde D5 (ZnGr/Zn), D6 (Zn/ Zn:GO), D7 (Zn:Gr/ Zn:GO) ve D9 (Zn:Gr/ Zn:rGO) kodlu numunelerin hidrofobik, üç katmanlı numunelerde ise D11 (Zn:Gr/Zn/Zn:GO) ve D12 (Zn/ Zn:GO/ Zn:rGO) kodlu numunelerin hidrofobik ve dört katmanlı olarak oluşturulan D14 (Zn:Gr/Zn/Zn:GO/Zn:rGO) kodlu numunenin de hidrofobik özellik gösterdiği görülmüştür.

Sonuç olarak elde edilen ölçümlerin, değerlerin ve görsellerin karşılaştırılmasıyla D14 (Zn:Gr/Zn/Zn:GO/Zn:rGO) dört katmanlı numuneyi oluşturan materyallerin ve katmanların tek tek ve gruplar halinde incelenmesi sonucunda korozyona karşı en elverişli yapı olacağı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarda ise katman sayısının arttırılarak ya da dört farklı katman yerine ikişerli gruplar halinde benzer çok katmanlı yapının oluşturulması ile korozyon yapısındaki değişimler incelenebilir. Ayrıca geliştirilen teknik havacılık ve otomotiv sanayinde 6224 kalite saçtan imal edilen parçalar için kullanılabilirliği başarılı bir şekilde ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abela, S.: Physical vapour deposition of magnesium alloys. Içinde: Dong, H. (ed.) Surface Engineering of Light Alloys. ss. 294-322. Woodhead Publishing (2010)

Abu Bakar, N.H., Ali, G.A.M., Ismail, J., Algarni, H., Chong, K.F.: Size-dependent corrosion behavior of graphene oxide coating. Prog. Org. Coat. 134, 272-280 (2019). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.011

Aida, H., Watanuki, R., Ito, A.: High-speed epitaxial growth of Y3Fe5O12 thick film with high magnetization on (420) Y3Al5O12 substrate using metal-organic chemical vapor deposition. Mater. Lett. 276, 128228 (2020). https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128228

Alex Peroff: Open Circuit Potential (OCP), https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/basic-methods/open-circuit-potential-ocp/, (2019)

Allahyarzadeh, M.H., Aliofkhazraei, M., Rouhaghdam, A.S., Torabinejad, V., Alimadadi, H., Ashrafi, A.: Electrodeposition mechanism and corrosion behavior of multilayer nanocrystalline nickel-tungsten alloy. Electrochimica Acta. 258, 883-899 (2017). https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.139

Anaee, R., Hameed Abdulmajeed, M.: Tribocorrosion. Program adı: Ekim 26 (2016)

Anisur, M.R., Chakraborty Banerjee, P., Easton, C.D., Singh Raman, R.K.: Controlling hydrogen environment and cooling during CVD graphene growth on nickel for improved corrosion resistance. Carbon. 127, 131-140 (2018). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.079

Arora, S., Srivastava, C.: Microstructure and corrosion properties of NiCo-graphene oxide composite coatings. Thin Solid Films. 677, 45-54 (2019). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.03.011

Bahadori, A.: Corrosion and materials selection: a guide for the chemical and petroleum industries. John Wiley & Sons (2014)

Baker, M.A., Gissler, W., Klose, S., Trampert, M., Weber, F.: Morphologies and corrosion properties of PVD Zn–Al coatings. Surf. Coat. Technol. 125, 207-211 (2000). https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00550-2

Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N.: Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. Nano Lett. 8, 902-907 (2008). https://doi.org/10.1021/nl0731872

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J., Pinto, G.: Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands. Coatings. 8, 402 (2018). https://doi.org/10.3390/coatings8110402

Bata, E., Lentzaris, K., Lekatou, A., Barkoula, N., Poulia, A., Sfikas, A., Karantzalis, A.: Effect of Solid Particle Erosion on the Aqueous Corrosion Behaviour of a Ti6Al4V Sheet. Mater. Sci. Eng. Adv. Res. 26-33 (2017). https://doi.org/10.24218/msear.2017.4S

Baumgarten, L., Szyjka, T., Mittmann, T., Materano, M., Matveyev, Y., Schlueter, C., Mikolajick, T., Schroeder, U., Müller, M.: Impact of vacancies and impurities on ferroelectricity in PVD- and ALD-grown HfO2 films. Appl. Phys. Lett. 118, 032903 (2021). https://doi.org/10.1063/5.0035686

Bordbar-Khiabani, A., Ebrahimi, S., Yarmand, B.: Highly corrosion protection properties of plasma electrolytic oxidized titanium using rGO nanosheets. Appl. Surf. Sci. 486, 153-165 (2019). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.026

Bouhamed, A., Ben Said, L., Jrad, H., Wali, M., Dammak, F.: Ductile Damage Prediction of DD13 Sheet Material in Single Point Incremental Forming Process. Içinde: Kharrat, M., Baccar, M., ve Dammak, F. (ed.) Advances in Mechanical Engineering, Materials and Mechanics. ss. 70-76. Springer International Publishing, Cham (2021)

Buchsteiner, A., Lerf, A., Pieper, J.: Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering. J. Phys. Chem. B. 110, 22328-22338 (2006). https://doi.org/10.1021/jp0641132

Calderon, S., Alves, C.F.A., Manninen, N.K., Cavaleiro, A., Carvalho, S.: Electrochemical Corrosion of Nano-Structured Magnetron-Sputtered Coatings. Coatings. 9, 682 (2019). https://doi.org/10.3390/coatings9100682

Chang, C.-H., Huang, T.-C., Peng, C.-W., Yeh, T.-C., Lu, H.-I., Hung, W.-I., Weng, C.-J., Yang, T.-I., Yeh, J.-M.: Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites. Carbon. 50, 5044-5051 (2012). https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.043

Chen, D., Feng, H., Li, J.: Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. Chem. Rev. 112, 6027-6053 (2012). https://doi.org/10.1021/cr300115g

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chen, T., Zheng, Z., Liang, G., Fan, P.: A New Design of a Thin-Film Thermoelectric Device Based on Multilayer-Structure Module. Nanomaterials. 10, 990 (2020). https://doi.org/10.3390/nano10050990

Chen, X., Li, X.G., Du, C.W., Cheng, Y.F.: Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating. Corros. Sci. 51, 2242-2245 (2009)

Cojocaru, R., Boţilă, L.N., Ciucă, C., Radu, B., Verbiţchi, V., Perianu, I.A.: General Aspects Concerning Possibilities of Joining by Friction Stir Welding for some of Couples of Materials Usable in the Automotive Industry. Adv. Mater. Res. 1153, 27-35 (2019). https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1153.27

Croll, S.G.: Surface roughness profile and its effect on coating adhesion and corrosion protection: A review. Prog. Org. Coat. 148, 105847 (2020)

Çıplak, Z., Yıldız, N.: The effect of Ag loading on supercapacitor performance of graphene based nanocomposites. Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 27, 65-76 (2019). https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1504022

Çinar Demir, K.: Elektrodepozisyon Yapılan ZnO İnce Filmlerinin Korozyon Davranışı. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg. (2020). https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.617532

Dalvand, R., Mahmud, S., Seeni, A.: Chemical Sensing Performance of Flower-Like ZnO/PSi Nanostructures via Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique. J. Electron. Mater. 48, 1604-1611 (2019). https://doi.org/10.1007/s11664-018-06892-y

Das, S., Guha, S., Ghadai, R., Sharma, A.: Influence of nitrogen gas over microstructural, vibrational and mechanical properties of CVD Titanium nitride (TiN) thin film coating. Ceram. Int. 47, 16809-16819 (2021). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.254

Deyab, M.A., Fouda, A.S., Osman, M.M., Abdel-Fattah, S.: Mitigation of acid corrosion on carbon steel by novel pyrazolone derivatives. RSC Adv. 7, 45232-45240 (2017). https://doi.org/10.1039/C7RA08761F

Di Benedetti, M., Loreto, G., Matta, F., Nanni, A.: Acoustic Emission Monitoring of Reinforced Concrete under Accelerated Corrosion. J. Mater. Civ. Eng. 25, 1022-1029 (2013). https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000647

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Di Franco, F., Zaffora, A., Megna, B., Santamaria, M.: Heterogeneous crystallization of zinc hydroxystannate on galvanized steel for enhancing the bond strength at the rebar/concrete interface. Chem. Eng. J. 405, 126943 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126943

Ding, R., Li, W., Wang, X., Gui, T., Li, B., Han, P., Tian, H., Liu, A., Wang, X., Liu, X., Gao, X., Wang, W., Song, L.: A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide. J. Alloys Compd. 764, 1039-1055 (2018). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.133

Dorofeeva, T., Gubaidulina, T., Sergeev, V., Fedorischeva, M.: Si-Al-N-O Multi-Layer Coatings with Increased Corrosion Resistance Deposited on Stainless Steel by Magnetron Sputtering. Metals. 12, 254 (2022). https://doi.org/10.3390/met12020254

Dou, B., Xiao, H., Lin, X., Zhang, Y., Zhao, S., Duan, S., Gao, X., Fang, Z.: Investigation of the Anti-Corrosion Properties of Fluorinated Graphene-Modified Waterborne Epoxy Coatings for Carbon Steel. Coatings. 11, 254 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11020254

Doyle, P.J., Zinkle, S., Raiman, S.S.: Hydrothermal corrosion behavior of CVD SiC in high temperature water. J. Nucl. Mater. 539, 152241 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152241

Du, J., Cheng, H.-M.: The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. Macromol. Chem. Phys. 213, 1060-1077 (2012). https://doi.org/10.1002/macp.201200029

Düzyol, S.: Cevher Hazırlama İşlemlerinde Yüzey Gerilimi Ve Temas Açısı Ölçümünün Genel Bir Değerlendirmesi. (2016)

Ebrahimi, S., Bordbar-Khiabani, A., Yarmand, B., Asghari, M.A.: Improving optoelectrical properties of photoactive anatase TiO2 coating using rGO incorporation during plasma electrolytic oxidation. Ceram. Int. 45, 1746-1754 (2019). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.057

El Boraei, N.F., Ibrahim, M.A.M.: Comparative study on the corrosion behaviour of Lord Razor Blade Steel (LRBS) in aqueous environments. J. Taibah Univ. Sci. 14, 423-436 (2020). https://doi.org/10.1080/16583655.2020.1742473

ElectroChem SAS, O.: Polarization for Corrosion (Tafel), (2020)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Elias, L., Bhat, K.U., Hegde, A.C.: Development of nanolaminated multilayer Ni–P alloy coatings for better corrosion protection. RSC Adv. 6, 34005-34013 (2016). https://doi.org/10.1039/C6RA01547F

EL-Mahdy, G., Nishikata, A., Tsuru, T.: Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cycle wet - Dry condition. Corros. Sci. 42, 183-194 (2000). https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00057-8

Elmas, S., Korkmaz, Ş., Pat, S.: Investigation of physical properties and surface free energy of produced ITO thin films by TVA technique. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30, 8876-8882 (2019). https://doi.org/10.1007/s10854-019-01215-1

Erkin, M.: DD11 VE DD13 Çeliklerinin Farklı Akım Türleri İle Kaynağında Isı Transferinin Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Analizi, (2020)

Fernandes, J.S., Montemor, F.: Corrosion. Içinde: Gonçalves, M.C. ve Margarido, F. (ed.) Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design. ss. 679-716. Springer International Publishing, Cham (2015)

Fontana, M.G., Greene, N.D.: Corrosion Engineering. McGraw-Hill (2018)

Forsén, O., Aromaa, J., Hakonen, T., Rintamäaki, K.: Corrosion in the overhead system of a sour water stripper. Içinde: Harston, J.D. ve Ropital, F. (ed.) Corrosion in Refineries. ss. 73-78. Woodhead Publishing (2007)

Friel, J.J.: Atmospheric Corrosion Products on Al, Zn, and AlZn Metallic Coatings. CORROSION. 42, 422-426 (1986). https://doi.org/10.5006/1.3584923

Gangopadhyay, S., Mahanwar, P.A.: Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review. J. Coat. Technol. Res. 15, 789-807 (2018). https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6

Gao, F., Du, A., Ma, R., Lv, C., Yang, H., Fan, Y., Zhao, X., Wu, J., Cao, X.: Improved corrosion resistance of acrylic coatings prepared with modified MoS2 nanosheets. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 587, 124318 (2020). https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124318

Gao, F., Hu, Y., Gong, Z., Liu, T., Gong, T., Liu, S., Zhang, C., Quan, L., Kaveendran, B., Pan, C.: Fabrication of chitosan/heparinized graphene oxide multilayer coating to improve corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloys. Mater. Sci. Eng. C. 104, 109947 (2019). https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109947

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A.B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K.C., Hobza, P., Zboril, R., Kim, K.S.: Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. Chem. Rev. 112, 6156-6214 (2012). https://doi.org/10.1021/cr3000412

Ginting, A., Skein, R., Cuaca, D., Herdianto, Pieter, Masyithah, Z.: The characteristics of CVD- and PVD-coated carbide tools in hard turning of AISI 4340. Measurement. 129, 548-557 (2018). https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.07.072

Gogotsi, Y.: Not just graphene: The wonderful world of carbon and related nanomaterials. MRS Bull. 40, 1110-1121 (2015). https://doi.org/10.1557/mrs.2015.272

Goni, L.K.M.O., Mazumder, M.A.J.: Green Corrosion Inhibitors. IntechOpen (2019)

Gupta, A., Kumar, A., Baskaran, T., Arya, S.B., Khatirkar, R.K.: Effect of Heat Input on Microstructure and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Shielded Metal Arc Welds. Trans. Indian Inst. Met. 71, 1595-1606 (2018). https://doi.org/10.1007/s12666-018-1294-z

Gupta, G., Tyagi, R.K., Rajput, S.K., Saxena, P., Vashisth, A., Mehndiratta, S.: PVD based thin film deposition methods and characterization / property of different compositional coatings - A critical analysis. Mater. Today Proc. 38, 259-264 (2021). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.132

Habib, S., Shakoor, R.A., Kahraman, R.: A focused review on smart carriers tailored for corrosion protection: Developments, applications, and challenges. Prog. Org. Coat. 154, 106218 (2021). https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106218

He, Q., Paiva, J.M., Kohlscheen, J., Beake, B.D., Veldhuis, S.C.: An integrative approach to coating/carbide substrate design of CVD and PVD coated cutting tools during the machining of austenitic stainless steel. Ceram. Int. 46, 5149-5158 (2020). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.259

Herrera Hernández, H., M. Ruiz Reynoso, A., C. Trinidad González, J., O. González Morán, C., G. Miranda Hernández, J., Mandujano Ruiz, A., Morales Hernández, J., Orozco Cruz, R.: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. Içinde: El-Azazy, M., Min, M., ve Annus, P. (ed.) Electrochemical Impedance Spectroscopy. IntechOpen (2020)

Hou, D., Zhang, K., Hong, F., Wu, S., Wang, Z., Li, M., Wang, M.: The corrosion deterioration of reinforced passivation film: The impact of defects. Appl. Surf. Sci. 582, 152408 (2022)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Huang, W.-H., Lin, C.-H., Lin, B.-S., Sun, C.-L.: Low-Temperature CVD Graphene Nanostructures on Cu and Their Corrosion Properties. Materials. 11, 1989 (2018). https://doi.org/10.3390/ma11101989

Ibrahim, M.A.M., Korablov, S.F., Yoshimura, M.: Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments. Corros. Sci. 44, 815-828 (2002). https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00102-0

Jiang, F., Liu, Z., Yang, F., Zhong, Z., Sun, S.: Investigations on tool temperature with heat conduction and heat convection in high-speed slot milling of Ti6Al4V. Int. J. Adv. Manuf. Technol. 96, 1847-1858 (2018). https://doi.org/10.1007/s00170-018-1733-3

Jiang, K., Li, J., Liu, J.: Electrochemical codeposition of graphene platelets and nickel for improved corrosion resistant properties. RSC Adv. 4, 36245 (2014). https://doi.org/10.1039/C4RA06043A

Kara, F., Öztürk, B.: Comparison and optimization of PVD and CVD method on surface roughness and flank wear in hard-machining of DIN 1.2738 mold steel. Sens. Rev. 39, 24-33 (2018). https://doi.org/10.1108/SR-12-2017-0266

Karacif, K., Candemir, D.: The Effects of Different Surface Treatments before Coating on Corrosion Behavior of Aluminum Alloy Coated with Graphene Oxide. Gazi Mühendis. Bilim. Derg. (2022)

Keran, Z., Stojanović, I., Novak, A.H., Runje, B., Razumić, A., Vidović, D.: Corrosion Resistance of Open Die Forged Austenitic Stainless Steel Samples Prepared with Different Surfaces. Sustainability. 13, 5871 (2021). https://doi.org/10.3390/su13115871

Kibar, A.: An investigation of droplet bubble and liquid jet dynamics on superhydrophobic and hydrophobic surfaces. Pamukkale Univ. J. Eng. Sci. 22, 613-619 (2016). https://doi.org/10.5505/pajes.2016.07088

Kim, S., Le, T.-H., Park, C.S., Park, G., Kim, K.H., Kim, S., Kwon, O.S., Lim, G.T., Yoon, H.: A Solution-Processable, Nanostructured, and Conductive Graphene/Polyaniline Hybrid Coating for Metal-Corrosion Protection and Monitoring. Sci. Rep. 7, 15184 (2017). https://doi.org/10.1038/s41598-017-15552-w

Kirkland, N.T., Schiller, T., Medhekar, N., Birbilis, N.: Exploring graphene as a corrosion protection barrier. Corros. Sci. 56, 1-4 (2012). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.003

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Korkmaz, Ş.: Termiyonik Vakum Ark İle Üretilen InGaAsN İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özellikleri. Uludağ Univ. J. Fac. Eng. 22, 121-128 (2017). https://doi.org/10.17482/uumfd.336442

Korkmaz, Ş., Pat, S., Ekem, N., Zafer Balbağ, M., Temel, S.: Thermal treatment effect on the optical properties of ZrO2 thin films deposited by thermionic vacuum arc. Vacuum. 86, 1930-1933 (2012). https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.002

Kousalya, A.S., Kumar, A., Paul, R., Zemlyanov, D., Fisher, T.S.: Graphene: An effective oxidation barrier coating for liquid and two-phase cooling systems. Corros. Sci. 69, 5-10 (2013). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.12.014

Koyun, T., Güven, Ş.Y.: Galvanik Korozyon ve Alüminyum-Bakır Üzerine Deneysel Bir Çalışma. Mühendis. Bilim. Ve Tasar. Derg. 5, (2017). https://doi.org/10.21923/jesd.51532

Kuang, D., Xu, L., Liu, L., Hu, W., Wu, Y.: Graphene–nickel composites. Appl. Surf. Sci. 273, 484-490 (2013). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.066

Kumar, M.K.P., Rekha, M.Y., Srivastava, C.: Electrogalvanization using new generation coatings with carbonaceous additives: progress and challenges. Corros. Rev. 39, 15-26 (2021). https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0035

Kuruvila, R., Kumaran, S.T., Khan, M.A., Uthayakumar, M.: A brief review on the erosion-corrosion behavior of engineering materials. Corros. Rev. 36, 435-447 (2018). https://doi.org/10.1515/corrrev-2018-0022

Kyhl, L., Nielsen, S.F., Čabo, A.G., Cassidy, A., Miwa, J.A., Hornekær, L.: Graphene as an anti-corrosion coating layer. Faraday Discuss. 180, 495-509 (2015). https://doi.org/10.1039/C4FD00259H

Larché, N., Dézerville, P.: Review of material selection and corrosion in seawater reverse osmosis desalination plants. Desalination Water Treat. 31, 121-133 (2011)

Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J.: Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. Science. 321, 385-388 (2008). https://doi.org/10.1126/science.1157996

Lei, Z., Zhang, Q., Zhu, X., Ma, D., Ma, F., Song, Z., Fu, Y.Q.: Corrosion performance of ZrN/ZrO 2 multilayer coatings deposited on 304 stainless steel using multi-arc ion plating. Appl. Surf. Sci. 431, 170-176 (2018). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.273

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Leygraf, C., Wallinder, I., Tidblad, J., Graedel, T.: Atmospheric Corrosion. Wiley & Sons. (2016)

Li, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Xing, T., Chen, G.: A facile approach to prepare a flexible sandwich-structured supercapacitor with rGO-coated cotton fabric as electrodes. RSC Adv. 9, 4180-4189 (2019). https://doi.org/10.1039/C9RA00171A

Lin, D., Tang, W., Harrison, A., Jemere, A.: Self-assembled nanostructures for bioanalysis. (2015)

Liu, J., Liu, T., Guo, Z., Guo, N., Lei, Y., Chang, X., Yin, Y.: Promoting Barrier Performance and Cathodic Protection of Zinc-Rich Epoxy Primer via Single-Layer Graphene. Polymers. 10, 591 (2018). https://doi.org/10.3390/polym10060591

Liu, W., Liu, Y., Lin, Y., Zhang, Z., Feng, S., Talha, M., Shi, Y., Shi, T.: Effects of graphene on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on D16T Al alloy. Appl. Surf. Sci. 475, 645-659 (2019). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.233

Liu, X.Y., Li, M.J., Gao, F., Liang, S.X., Zhang, X.L., Cui, H.X.: Effects of aging treatment on the intergranular corrosion behavior of Al–Cu–Mg–Ag alloy. J. Alloys Compd. 639, 263-267 (2015)

Liu, Y., Li, H., Li, Z.: EIS Investigation and Structural Characterization of Different Hot-Dipped Zinc-Based Coatings in 3.5% NaCl Solution. Int J Electrochem Sci. 8, (2013)

Lou, G., Shen, L., Qian, Y., Chen, Y., Bai, H., Cheng, H., Xu, J., Yang, Y.: Study on the antibacterial and anti-corrosion properties of Ni-GO/Ni-rGO composite coating on manganese steel. Surf. Coat. Technol. 424, 127681 (2021). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127681

Manasoglu, G., Celen, R., Kanik, M., Ulcay, Y.: Electrical resistivity and thermal conductivity properties of graphene-coated woven fabrics. J. Appl. Polym. Sci. 136, 48024 (2019). https://doi.org/10.1002/app.48024

Manivannan, R., Sundararaj, S., Dheenasagar, R., Giridharan, K., Sivaraman, P.R., Udhayarani, V.: Influence of Al2O3, SiC and B4C covalent multilayer PVD coating on surface properties of HSS rod. Mater. Today Proc. 39, 700-707 (2021). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.225

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Martín-Palma, R.J., Lakhtakia, A.: Vapor-Deposition Techniques. Içinde: Lakhtakia, A. ve Martín-Palma, R.J. (ed.) Engineered Biomimicry. ss. 383-398. Elsevier, Boston (2013)

Melchers, R.E.: Effect of temperature on the marine immersion corrosion of carbon steels. Corrosion. 58, (2002)

Meng, J., Sun, W., Tian, Z., Qiu, X., Zhang, D.: Corrosion performance of magnesium (Mg) alloys containing rare-earth (RE) elements. Içinde: Song, G.-L. (ed.) Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. ss. 38-60. Woodhead Publishing (2013)

Mindivan, F., Aydin, K., Mindivan, H.: Elektrolitik Kaplanmış Nikel/Grafen Kompozit Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu. Nevşehir Bilim Ve Teknol. Derg. 8, 29-36 (2019). https://doi.org/10.17100/nevbiltek.633289

Misyura, S.Y., Feoktistov, D.V., Morozov, V.S., Orlova, E.G., Kuznetsov, G.V., Islamova, A.G.: Effect of heat treatment on corrosion of laser-textured aluminum alloy surfaces. J. Mater. Sci. 56, 12845-12863 (2021)

Musa, G., Betiu, N., Mustata, I., Baltog, A., Popescu, A.: Low-Voltage Arc-Welding In Vacuum. EDITURA ACADEMIEI ROMANE CALEA VICTORIEI 125, BUCHAREST 79717, ROMANIA (1983)

Navarro, I.J., Marti, J.V., Yepes, V.: Reliability-based maintenance optimization of corrosion preventive designs under a life cycle perspective. Environ. Impact Assess. Rev. 74, 23-34 (2019)

Noumbissi, S., Scarano, A., Gupta, S.: A Literature Review Study on Atomic Ions Dissolution of Titanium and Its Alloys in Implant Dentistry. Materials. 12, 368 (2019). https://doi.org/10.3390/ma12030368

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A.: Electric field effect in atomically thin carbon films. Science. 306, 666-669 (2004). https://doi.org/10.1126/science.1102896

Odio, B.O., Chinwuko, E.C., Chukwuneke, J.L., Sinebe, J.E.: Investigation of the effect of corrosion on mild steel in five different environments. Int J Sci Technol Res. 3, 306-310 (2014)

Özen, S., Pat, S., Şenay, V., Korkmaz, Ş., Geçici, B.: Some Physical Properties of the SiGe Thin Film Coatings by Thermionic Vacuum Arc (TVA). J. Nanoelectron. Optoelectron. 10, 56-60 (2015). https://doi.org/10.1166/jno.2015.1693

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özgür, M., Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoğlu, C., Demirkol, U., Elmas, S., Özen, S., Korkmaz, Ş.: Sn doped ZnO thin film deposition using thermionic vacuum arc technique. J. Alloys Compd. 774, 1017-1023 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.020

Özkan, M., Ekem, N., Balbag, M.Z., Pat, S.: ZnSe nanocrystalline thin films deposition on Si substrate by thermionic vacuum arc. Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Mater. Des. Appl. 226, 103-108 (2012). https://doi.org/10.1177/1464420711433095

Özkan, M., Erdem, S.S., Mohammadigharehbagh, R., PAT, S.: The effect of Cu doping on optical and surface properties of ZnO thin films fabricated by thermionic vacuum arc (TVA) deposition. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 33, 1030-1038 (2022). https://doi.org/10.1007/s10854-021-07374-4

Papageorgiou, D.G., Kinloch, I.A., Young, R.J.: Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. Prog. Mater. Sci. 90, 75-127 (2017). https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004

Pat, S., Korkmaz, Ş., Özen, S., Şenay, V.: Optical, surface and magnetic properties of the Ti-doped GaN nanosheets on glass and PET substrates by thermionic vacuum arc (TVA) method. Part. Sci. Technol. 37, 333-338 (2019). https://doi.org/10.1080/02726351.2017.1368753

Pat, S., Özmumcu, M., Ekem, N., Özkan, M., Korkmaz, Ş., Balbağ, M.: Antireflective Coating on Polyethylene Terephthalate by Thermionic Vacuum Arc. J. Plast. Film Sheeting. 26, 259 (2013). https://doi.org/10.1177/8756087910392082

Pat, S., Şilik, E., Musaoğlu, C., Özen, S., Mohammadigharehbagh, R., Yudar, H.H., Korkmaz, Ş.: Cubic BN thin film deposition by a RF magnetron sputtering. Vacuum. 157, 31-35 (2018). https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.08.027

Pedeferri, P.: General Principles of Corrosion. Içinde: Pedeferri, P. (ed.) Corrosion Science and Engineering. ss. 1-16. Springer International Publishing, Cham (2018)

Pisarek, Z.: Failure of a steel boiler chimney caused by corrosion of the structural shell plate. MATEC Web Conf. 284, 09007 (2019). https://doi.org/10.1051/matecconf/201928409007

Popov, B.N.: Galvanic Corrosion. Içinde: Popov, B.N. (ed.) Corrosion Engineering. ss. 239-287. Elsevier, Amsterdam (2015)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Rajan, S.T., Arockiarajan, A.: Thin film metallic glasses for bioimplants and surgical tools: A review. J. Alloys Compd. 876, 159939 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159939

Rashmi, S., Elias, L., Chitharanjan Hegde, A.: Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel. Eng. Sci. Technol. Int. J. 20, 1227-1232 (2017). https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.10.005

Richardson, O.W.: LXXVII. Thermionics. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 17, 813-833 (1909). https://doi.org/10.1080/14786440608636659

Rodríguez, M., Carranza, R., Rebak, R.: Crevice Corrosion of Alloy 22 at open circuit potential in chloride solutions at 90 ºC. Program adı: Ocak 1 (2009)

Romo, L., Cruz-Silva, R., Sepúlveda-Guzman, S., Menchaca-Campos, C., Uruchurtu Chavarín, J.: The Effect of a Chemically Modified Graphene in Water Based Corrosion Coating. ECS Trans. 36, 111-118 (2011). https://doi.org/10.1149/1.3660604

Saeed, M., Alshammari, Y., Majeed, S.A., Al-Nasrallah, E.: Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. Molecules. 25, 3856 (2020). https://doi.org/10.3390/molecules25173856

Sanni, O., Fayomi, O.S.I., Popoola, A.P.I.: Eco-friendly inhibitors for corrosion protection of stainless steel: an overview. İçinde: Journal of physics: conference series. s. 042047. IOP Publishing (2019)

Saygılı, Y.S., Çakmak, B.: Toprak İşleme Makinalarının Aktif Elemanlarında Yüzey Kaplama Uygulamaları. Turk. J. Agric. - Food Sci. Technol. 8, 92-99 (2020). https://doi.org/10.24925/turjaf.v8isp1.92-99.3994

Schriver, M., Regan, W., Gannett, W.J., Zaniewski, A.M., Crommie, M.F., Zettl, A.: Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse Than Nothing. ACS Nano. 7, 5763-5768 (2013). https://doi.org/10.1021/nn4014356

Sen, A., Tareq, M.S.: Effect of Zinc Coating Thickness on the Corrosion Behavior of Galvanized Corrugated Iron Sheets in Fresh Water, Brine (3.5%NaCl) and Sea Water Environments. Int. J. Sci. Eng. Investig. 5, 134-137 (2016)

Shen, J., Li, D., Xu, B., Xiong, X., Guan, J., Gao, Y.: Study on the Corrosion Characteristics of Grounding Materials in Acid Red Soil. Coatings. 12, 111 (2022). https://doi.org/10.3390/coatings12020111

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shen, L., Li, Y., Zhao, W., Wang, K., Ci, X., Wu, Y., Liu, G., Liu, C., Fang, Z.: Tuning F-doped degree of rGO: Restraining corrosion-promotion activity of EP/rGO nanocomposite coating. J. Mater. Sci. Technol. 44, 121-132 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.09.043

Sirin, S.Y.: Drying of steel pipes at a hot-dip galvanizing plant by induction heating. Mater. Test. 62, 291-298 (2020). https://doi.org/10.3139/120.111485

Siyavula: Reactions of metals with oxygen. İçinde: Natural Sciences Grade 9. , Sasol (2019)

Song, G.-L.: Corrosion behavior and prevention strategies for magnesium (Mg) alloys. Içinde: Song, G.-L. (ed.) Corrosion Prevention of Magnesium Alloys. ss. 3-37. Woodhead Publishing (2013)

Song, J., Wang, L., Zibart, A., Koch, C.: Corrosion protection of electrically conductive surfaces. Metals. 2, 450-477 (2012)

Sousa, V.F.C., Silva, F.J.G., Alexandre, R., Fecheira, J.S., Silva, F.P.N.: Study of the wear behaviour of TiAlSiN and TiAlN PVD coated tools on milling operations of pre-hardened tool steel. Wear. 476, 203695 (2021). https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203695

Syed, J.A., Tang, S., Meng, X.: Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application. Sci. Rep. 7, 4403 (2017). https://doi.org/10.1038/s41598-017-04651-3

Şilik, E., Pat, S., Özen, S., Mohammadigharehbagh, R., Yudar, H.H., Musaoğlu, C., Korkmaz, Ş.: Electrochromic properties of TiO2 thin films grown by thermionic vacuum arc method. Thin Solid Films. 640, 27-32 (2017). https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.073

Talbot, D.E.J., Talbot, J.D.R.: Corrosion Science and Technology. , CRC Press (2018)

Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S., Karataş, Ş., Yazıcı, M.: Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. SAÜ Fen Bilim. Enstitüsü Derg. 20, 349 (2016). https://doi.org/10.16984/saufenbilder.29009

Topçu, B., Uzunömeroğlu, A., Pat, S.: Enhancing The Corrosion Resistance of Reinforced Concrete Rebar by The Implementation of Anti Corrosive Coatings with Using TVA System. Int. Congr. Phenomenol. Asp. Civ. Eng. 6 (2021)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tuyan, M., Demirer, A.: Sac Kalıplama Prosesinde DD13 ve S355MC Malzemelerin Yırtılma Probleminin İncelenmesi ve Çözümü. Eur. J. Sci. Technol. (2020). https://doi.org/10.31590/ejosat.828066

Vázquez, G., González, I.: Diffusivity of anion vacancies in WO3 passive films. Electrochimica Acta. 52, 6771-6777 (2007). https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.102

Wang, Y., Gu, Z., Liu, J., Jiang, J., Yuan, N., Pu, J., Ding, J.: An organic/inorganic composite multi-layer coating to improve the corrosion resistance of AZ31B Mg alloy. Surf. Coat. Technol. 360, 276-284 (2019)(a). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.125

Wang, Y., Xie, K., Fu, T., Shi, C.: Vibration response of a functionally graded graphene nanoplatelet reinforced composite beam under two successive moving masses. Compos. Struct. 209, 928-939 (2019)(b). https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.11.014

Wu, Y., Wang, S., Komvopoulos, K.: A review of graphene synthesis by indirect and direct deposition methods. J. Mater. Res. 35, 76-89 (2020). https://doi.org/10.1557/jmr.2019.377

Xie, W., Ding, J., Wei, X., Wang, W., Xia, G., Xing, J.: Corrosion Resistance of Stainless Steel and Pure Metal in Ternary Molten Nitrate for Thermal Energy Storage. Energy Procedia. 158, 4897-4902 (2019). https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.703

Yalçın, H., Koç, T.: Demir çelik yapıların korozyonu ve katodik koruması. , İller Bankası Genel Md (1991)

Ye, C., Jia, L., Xu, G., Wang, F., Wang, X., Zhang, H.: Microstructure and initial corrosion behavior of double-layer Zn-Al-Mg coatings produced by PVD. Surf. Coat. Technol. 366, 214-226 (2019). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.029

Yener, L.: Çinko madenciliğimizi nasıl bir gelecek bekliyor. EMTİA Dünya. 71, 42-73 (2018)

Yudar, H.H., Pat, S., Korkmaz, Ş., Özen, S., Pat, Z.: Optical, surface, and microstructural properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ thin films coated by RF magnetron sputtering. Part. Sci. Technol. 36, 1037-1042 (2018)(a). https://doi.org/10.1080/02726351.2017.1340378

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yudar, H.H., Pat, S., Korkmaz, Ş., Özen, S., Şenay, V.: Zn/ZnSe thin films deposition by RF magnetron sputtering. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28, 2833-2837 (2017). https://doi.org/10.1007/s10854-016-5866-6

Yudar, H.H., Pat, S., Özen, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoğlu, C., Korkmaz, Ş., Pat, Z.: Microstructural, surface and electrochemical properties of the nano layered LiCoO 2 thin film cathode for Li ion battery. Vacuum. 152, 248-251 (2018)(b). https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.043

Zarras, P., Stenger-Smith, J.D.: Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction. Içinde: Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. ss. 3-28. Elsevier (2014)

Zehri, A., Nylander, A., Nilsson, T.M.J., Ye, L., Fu, Y., Liu, J.: Graphene Oxide and Nitrogen-Doped Graphene Coated Copper Nanoparticles in Water-Based Nanofluids for Thermal Management in Electronics. J. Nanofluids. 11, 125-134 (2022). https://doi.org/10.1166/jon.2022.1816

Zhang, G., Jiang, E., Wu, L., Ma, W., Yang, H., Tang, A., Pan, F.: Corrosion protection properties of different inhibitors containing PEO/LDHs composite coating on magnesium alloy AZ31. Sci. Rep. 11, 2774 (2021). https://doi.org/10.1038/s41598-021-81029-6

Zhang, J., Zhang, W., Wei, L., Pu, L., Liu, J., Liu, H., Li, Y., Fan, J., Ding, T., Guo, Z.: Alternating Multilayer Structural Epoxy Composite Coating for Corrosion Protection of Steel. Macromol. Mater. Eng. 304, 1900374 (2019). https://doi.org/10.1002/mame.201900374

Zhou, F., Li, Z., Shenoy, G.J., Li, L., Liu, H.: Enhanced Room-Temperature Corrosion of Copper in the Presence of Graphene. ACS Nano. 7, 6939-6947 (2013). https://doi.org/10.1021/nn402150t