KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DÜŞÜK KARBONLU ÇELİKLERİN NANO MALZEMELERLE KAPLANMASI

ÜMRAN BAŞKAYA

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DÜŞÜK KARBONLU ÇELİKLERİN NANO MALZEMELERLE KAPLANMASI

ÜMRAN BAŞKAYA

Yrd.Doç.Dr. Halil İbrahim ÜNAL
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Sibel ZOR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Ahmet ÜNAL
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.06.2015

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çelikler kullanım koşullarına ve ortamın etkisine de bağlı olarak korozyona uğramaktadır. Korozyondan koruma amacıyla endüstride yaygın olarak çinko kaplama tercih edilmektedir. Ancak galvaniz kaplamalar özellikle klorür iyonu gibi saldırgan ortamlarda altlık malzemeyi beklenen oranda koruyamamaktadır. Bu yüzden bu çalışmada çinko kaplama içerisine farklı miktarlarda TiO_2 ve WO_3 nano partikülleri takviyesi ile saha ömrünün arttırılması amaçlanmıştır.

Çalışmamın her aşamasında bana yol gösteren, araştırmalarımın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde emeği geçen danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a ve deneysel çalışmalarımın yürütülmesi için gerekli ortamı sağlayan, tecrübe ve bilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Sibel ZOR'a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, deneysel çalışmalarımın değerlendirilmesinde fikirlerinden yararlandığım, Sayın Yrd.Doç.Dr. Hakan ATAPEK'e teşekkürlerimi sunarım. Numunelerimin hazırlanması aşamasındaki özverisi ve desteği için Ar-Ge Laboratuvarı çalışanlarından Burhan KÜÇÜK ve Murat SEVER'e teşekkür ederim.

Arkadaşlarım Ar.Gör. Gülşah AKTAŞ, Seda ÇETİNTAŞ ve Ali ÖZÜREDİ'ye manevi desteklerinden ve araştırmalarıma sağladıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim. Tüm eğitim ve öğrenim hayatım boyunca beni daima destekleyen, sıkıntılarımı gideren annem Muhterem YETİŞ'e ve her konuda desteğini esirgemeyen eşim Aykut BAŞKAYA'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez Kocaeli Üniversitesi Araştırma fonu tarafından (2013/060) desteklenmiştir.

Haziran – 2015 Ümran BAŞKAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 3
1.1. Korozyon 3
1.2. Korozyonun Sınıflandırılması 3
1.2.1. Kimyasal korozyon 4
1.2.2. Elektrokimyasal korozyon 4
1.2.3. Homojen korozyon 7
1.2.4. Bölgesel korozyon 8
1.2.4.1. Makro korozyon 8
1.2.4.2. Mikro korozyon 13
1.3. Termodinamik Açıdan Korozyon 16
1.4. Potansiyel- pH (Pourbaix) Diyagramları 16
1.5. Korozyon Hızının Belirlenmesi 17
1.5.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi 18
1.5.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi 20
1.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi 21
1.6. Korozyondan Korunma Yöntemleri 21
1.6.1. Metalik kaplama 22
1.6.1.1. Nano kompozit kaplama 25
2. MALZEME VE YÖNTEM 28
2.1. Altlık Malzemenin Özellikleri 28
2.2. Metalografik İşlemler ve Mikroskobik İncelemeler 29
2.3. Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 Nano Kompozit Kaplama 29
2.4. Elektrokimyasal Ölçümler ve Daldırma Testi 31
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 33
3.1. Mikro Yapısal Karakterizasyon 33
3.2. Elektrokimyasal Ölçümlerin Değerlendirilmesi 44
3.2.1. Tafel ölçümleri 44
3.2.2. Lineer polarizasyon ölçümleri 46
3.2.3. Elektrokimyasal impedans (EIS) ölçümü 50
3.2.4. Dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry) ölçümü 52
3.3. Mikro Yapısal Özelliklerin Korozyona Etkisi 53
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 60
KAYNAKLAR 62
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 67
ÖZGEÇMİŞ 68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Büyütülmüş metal yüzeyindeki bölgesel korozyon hücrelerinin şematik gösterimi....5
Şekil 1.2. Asidik ortamda çinkonun korozyonu ile ilgili elektrokimyasal reaksiyonlar....6
Şekil 1.3. Homojen korozyon....8
Şekil 1.4. Paslanmaz çelik borudaki çukurcuk korozyonun görüntüsü....11
Şekil 1.5. Bakır sıcak su hattında meydana gelen erozyon korozyonu....12
Şekil 1.6. Paslanmaz çelik (AISI 316) pompa kanadında meydana gelen kavitasyon korozyonu....12
Şekil 1.7. İki perçinli levha arasında oluşan aralık korozyonunun şematik gösterimi....13
Şekil 1.8. Deniz suyuna maruz bırakılan çekme çubuğu....15
Şekil 1.9. Yumuşak çelik levhada görülen yorulma korozyonu çatlakları (x250 büyütme)....15
Şekil 1.10. Pourbaix diyagramında yer alan bölgelerin gösterimi....17
Şekil 1.11. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri....19
Şekil 1.12. Nano kompozit kaplamanın şematik gösterimi....25
Şekil 1.13. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi....27
Şekil 2.1. Çalışma elektrodu....28
Şekil 2.2. Güç kaynağı (GW PPE-3323 RS 232C) ve kaplama işlemi....31
Şekil 2.3. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üçlü elektrot sistemi....32
Şekil 3.1. Altlık malzeme olarak kullanılan St37 çeliğinin ışık mikroskobundan alınan mikro yapı görüntüsü....33
Şekil 3.2. TiO_2 (a) ve WO_3 (b) nano partiküllerin SEM mikrografları....34
Şekil 3.3. Zn kaplamanın (a), 1g/l TiO_2 (b) ve 4g/l TiO_2 (c) içeren Zn-TiO_2, 1g/l WO_3 (d) ve 4g/l WO_3 (e) içeren Zn- WO_3 nano kompozit kaplamaların kesit SEM mikrografları....35
Şekil 3.4. Zn kaplamanın 2500x (a), 5000x (b) büyütmelerdeki yüzey SEM mikrografı....36
Şekil 3.5. Zn-TiO_2 (1g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 2500x, (b) 5000x büyütmelerdeki yüzey SEM mikrografı....37
Şekil 3.6. Zn- TiO_2 (1g/l) nano kompozit kaplama yüzeyi SEM mikrografı (a); oksijen (b); titanyum (c) element haritaları (mapping) görüntüsü....38
Şekil 3.7. Zn- TiO_2 (4g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 2500x; (b) 5000x büyütmelerdeki yüzey SEM mikrografı....38
Şekil 3.8. Zn- TiO_2 (4g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 10000x büyütmedeki yüzey SEM mikrografı; (b) EDX analizi....39
Şekil 3.9. Zn-WO_3 (1g/l) (a) 2500x, (b) 5000x....40
Şekil 3.10. Zn-WO3 (4g/l) (a) 2500x, (b) 5000x....40
Şekil 3.11. Zn-WO_3 (1g/l) nano kompozit kaplamanın (a): 10000x büyütmedeki yüzey SEM mikrografı; (b) EDX analizi....41

Şekil 3.12. Zn-WO_3 (4g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 2500x büyütmedeki yüzey SEM mikrografı; (b) EDX analizi 42
Şekil 3.13. Zn-TiO_2 (4g/l) (a) ve Zn-WO_3 (4g/l) (b) nano kompozit kaplamaların X-ray spektrumları 43
Şekil 3.14. St 37 çeliğinin, Zn kaplamanın ve farklı miktarlarda (1g/l ve 4g/l) nano parikül içeren Zn-TiO2 nano kompozit kaplamaların %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrileri 44
Şekil 3.15. St 37 çeliğinin, Zn kaplamanın ve farklı miktarlarda (1g/l ve 4g/l) nano parikül içeren Zn-WO3 nano kompozit kaplamaların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrileri 45
Şekil 3.16. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki St37 çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi 47
Şekil 3.17. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi 47
Şekil 3.18. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-TiO_2 (1g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi 48
Şekil 3.19. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-TiO2 (4 g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi 48
Şekil 3.20. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-WO_3 (1 g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi 49
Şekil 3.21. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-WO_3 (4 g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi 49
Şekil 3.22. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn kaplama ve Zn-TiO2 (1 g/l ve 4 g/l) nano kompozit kaplamaların EIS eğrileri 51
Şekil 3.23. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn kaplama ve Zn-WO3 (1 g/l ve 4 g/l) nano kompozit kaplamaların EIS eğrileri 51
Şekil 3.24. TiO_2 ve WO_3 nano partiküllerini içeren kaplama çözeltisinin CV eğrileri 52
Şekil 3.25. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan altlık malzemenin 24 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1000x; (b) 3000x 53
Şekil 3.26. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan altlık malzemenin 72 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1000x; (b) 3000x 54
Şekil 3.27. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan altlık malzemenin 120 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1000x; (b) 3000x 54
Şekil 3.28. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn kaplamanın 24 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1500x; (b) 3000x 55
Şekil 3.29. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn kaplamanın 72 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1500x; (b) 3000x 56
Şekil 3.30. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn kaplamanın 120 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1500x; (b) 3000x 56
Şekil 3.31. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano SEM kompozit kaplamaların 24 saat sonraki 1500 x büyütmedeki yüzey SEM mikrografları (a) 1g/l TiO_2; (b) 4g/l TiO_2; (c) 1g/l WO_3; (d) 4g/l WO_3 57
Şekil 3.32. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano SEM kompozit kaplamaların 72 saat sonraki 1500 x büyütmedeki yüzey SEM mikrografları (a) 1g/l TiO_2; (b) 4g/l TiO_2; (c) 1g/l WO_3; (d) 4g/l WO_3 58

Şekil 3.33. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano SEM kompozit kaplamaların 120 saat sonraki 1500x büyütmedeki yüzey SEM mikrografları (a) 1g/l TiO_2; (b) 4g/l TiO_2; (c) 1g/l WO_3; (d) 4g/l WO_3 59

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Standart elektromotor kuvvet serisi (emf) 9
Tablo 2.1. St37 çeliğinin kimyasal kompozisyonu 28
Tablo 2.2. Kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri.....30
Tablo 3.1. Her kaplamadaki çinkonun kristal boyutu 43
Tablo 3.2. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki kaplamalı ve kaplamasız çeliğin elektrokimyasal ölçüm sonuçları.....45
Tablo 3.3. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki kaplamalı ve kaplamasız çeliklerin lineer polarizasyon eğrilerinden elde edilen Rp değerleri.....50

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi, (J)
cm : Santimetre
E : Potansiyel, (mV)
E_{kor} : Korozyon potansiyeli, (mV)
g/L : Gram/litre
I : Akım yoğunluğu, (A/dm^2)
I_{kor} : Korozyon akım yoğunluğu, (μA)
mA : Mili amper
mm : Milimetre
mV : Milivolt
mV/s : Milivolt/saniye
R : Direnç, (Ω)
Rp : Polarizasyon direnci, ($k\Omega$)
V : Volt
Z' : Reel direnç, ($k\Omega$)
Z'' : Sanal direnç, ($k\Omega$)
Ba : Anodik tafel eğimi, (mV/dec)
βc : Katodik tafel eğimi, (mV/dec)

Kısaltmalar

CA : Chronoamperometry (Kronoamperometri)
CTAB : Cetyltrimethylammonium bromide (Setil Trimetil Amonyum Bromür)
CV : Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltametri)
DC : Direct Current (Doğru Akım)
EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi)
EMF : Electromotive Force (Standart Elektromotor Kuvvet Serisi)
LM : Light Microscopy (Işık Mikroskobu)
LP : Linear Polarization (Lineer Polarizasyon)
OCP : Open circuit potential (Açık Devre Potansiyeli)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
XRD : X-Ray Diffraction (X Işını Kırınım Yöntemi)

DÜŞÜK KARBONLU ÇELİKLERİN NANO MALZEMELERLE KAPLANMASI

ÖZET

Bu çalışmada, St 37 kalite çeliğinin yüzeyi farklı oranlarda (1 ve 4 gr) WO_3 ve TiO_2 nano partikül içeren Zn ile elektroliz yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Kaplama sonrası yüzeyin mikroyapısında ve korozyon davranışında meydana gelen değişimler nano partikülün türü ve miktarının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında, Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano kompozit kaplamaların korozyon davranışı % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde tafel, lineer polarizasyon (LP), elektrokimyasal empedans (EIS) ve dönüşümlü voltmetri (CV) ölçümleri ile belirlenmiştir. İkinci aşamada, kaplanmış ve kaplanmamış çelikler tuzlu su içerisinde 24, 72 ve 120 saat etkileştirilerek zamanın bir fonksiyonu olarak yüzey mikroyapısında meydana gelen değişimler ışık mikroskobu (LM) ve tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışma kapsamında, (i) nano partikül katkısı ile kaplama yapısının inceldiği, (ii) nano partiküllerin yüzeyde aglomerat halinde bulunduğu ve hacimsel miktarlarının artan katkı oranı ile arttığı, (iii) Zn ile kaplanmış çelik yüzeylerin kaplanmamış yüzeye kıyasla daha yüksek korozyon direnci gösterdiği, (ii) nano partikül katkısı ile korozyon direncinin daha da geliştiği, (iii) WO_3 nano partikül içeren kaplamanın ve TiO_2 içeren kaplamaya göre daha katodik davrandığı, (iv) artan partikül miktarının katodik davranışı arttırdığı ve böylece korozyon direncini arttırdığı, (v) ferritik St 37 çeliğinde 24 saat sonrası sadece tane sınırlarının anodik çözündüğü ve artan zaman ile birlikte tane sınırlarına ek olarak tane içi çukurcuk korozyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Mikroyapı, Nano Partikül, Zn Kaplama.

NANO MATERIAL COATING OF LOW CARBON STEEL

ABSTRACT

In this study, different amounts (1 and 4g/l) WO_3 and TiO_2 nano particles were embedded in Zn coating electrodeposited on St 37. The microstructural changes and corrosion behavior of nano composite coating was investigated as a function of the type and amount of oxide particle. In the first stage of the study, corrosion behavior of Zn-TiO_2 and Zn-WO_3 nano composite coatings were determined using tafel, linear polarization (LP), electrochemical impedance (EIS) and cyclic voltammetry (CV) in 3.5% NaCl solution. In the second stage, surface degradation of uncoated and coated steels as a function of immersion time (24, 72 and 120h) were also characterized using scanning electron microscope (SEM) and light microscope (LM) to observe the inhibition effect of nano particles. It was found that (i) the nano composite coatings have finer grain compared to pure zinc coating, (ii) as amount of nano particles increase, volumetric amount of agglomeration increase in the coating, (iii) Zn coating has higher corrosion resistance according to uncoated steel, (iv) nano particles improve corrosion resistance, (v) WO_3 oxide dispersed composite coating exhibits more cathodic behavior compared to TiO_2 oxide dispersed, (vi) cathodic behavior enhances by increasing oxide particles and thus corrosion resistance improves, (vii) only grain boundaries anodic dissolution in ferritic St 37 steel after 24h and pitting corrosion occurs also with time.

Keywords: Corrosion, Microstructure, Nano Particle, Zn Coating.

GİRİŞ

Düşük karbonlu çelikler iyi şekillendirebilme, kaynaklanabilme özelliklerinin yanı sıra üretim maliyetinin de ucuz olması nedeniyle inşaat sektöründe, boru hatlarında, köprülerde ve otomotiv parçalarında geniş bir kullanım alanına sahiptir (Callister, 2001; ASM Handbook, 2004). Ancak zaman ve ortam etkisi ile korozyona uğrarlar. Korozyon kayıplarını azaltmak ve çeliğin korozyon direncini arttırmak için kaplama, boyama, katodik koruma ve inhibitörle koruma gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır (ASM Handbook, 2004; Talbot, 1998; Revie, 2011).

Endüstriyel uygulamalarda çeliğin korozyon direncini arttırmak için en çok tercih edilen kaplamalardan biri çinko (Zn) kaplamadır. Korozif bir ortamda Zn kaplama yüzeyinde beyaz pas olarak bilinen ve bir tür korozyon ürünü olan oksidik bir tabaka oluşur (ASM Handbook, 1994). Bu tabaka, çelik ile ortam arasında bariyer görevini üstlenmekte ve böylece çeliğin korozyonunu engellenmektedir. (ASM Handbook, 2003; Ashby ve Jones, 1996). Ancak, Zn kaplama özellikle Cl^- iyonu içeren ortamlarda kolayca çözünebilmekte ve korozyon direncini daha da geliştirmek için nano kompozit kaplamaların kullanımı yaygınlaşmaktadır. Nano kompozit kaplamalara olan ilgi sağladıkları yüksek aşınma direnci, sertlik ve yüksek korozyon direnci nedeniyle son 20 yıldır artmaktadır (ASM Handbook, 2001; Vaezi ve diğ., 2008; Sancakoğlu ve diğ., 2011; Chen ve diğ., 2012). Bu tür kaplamalar, nano boyutta çözünmeyen polimer (PTFE, PE), metal oksit (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2) ve/veya metal karbürlerin (SiC, WC) kaplama işlemi sırasında kaplama metali ile birlikte yüzeye taşınmasıyla elde edilmektedir (Llewellyn ve Hudd, 1998; Saji ve Thomas, 2007; Shi ve diğ., 2006; Ranganatha ve diğ., 2010; Pouladi ve diğ., 2012; Shibli ve Chacko, 2011; Vlasa ve diğ., 2010; Praveen ve diğ., 2007; Praveen ve Venkatesha, 2008; Gomes ve diğ., 2010; Punith ve diğ., 2012; Praveen ve diğ., 2007). Nano partiküllerin yüzey kaplamalarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine olan etkileri literatürde birçok çalışmaya konu olmuştur. Ranganatha ve arkadaşları, CTAB (cetyltriammonium bromide) ve CeO_2 nano partikülün Zn kaplamanın morfolojisine ve korozyon davranışına olan etkisini araştırmış olup partikül etkisi ile

çinkonun kristalografik yapısının değiştiği ve CTAB/CeO_2 nano partikül katkısı ile kaplamanın korozyon direncinin arttığı sonucuna varmıştır (Ranganatha ve diğ., 2012). Shibli ve Chacko, farklı miktarlarda kullanılan CeO_2 nano partikülünün Zn kaplamanın korozyon direncine, sertliğine ve yapısına olan etkisi üzerinde çalışmış olup artan nano partikül miktarının bir fonksiyonu olarak hem sertliğin hem de yapışmanın arttığını ve kaplamanın poroz yapısının azaldığını belirlemiştir (Shibli ve Chacko, 2008). Praveen ve Venkatesha'nın Zn kaplamaların sertlik, korozyon ve aşınma direnci üzerine etkilerini içeren çalışmaları da nano bileşen olarak gerek karbon tüplerin gerekse de TiO_2 bileşenlerin kaplama özelliklerini iyileştirdiğini ortaya koymuştur (Praveen ve diğ., 2007; Praveen ve Venkatesha, 2008). Aynı zamanda Zn-ZrO_2 ve Zn-YSZ (Ytria ile stabilize edilmiş zirkonya) gibi nano kompozit kaplamalarda da nano partikül katkısı ile yüzey korozyon direncini arttığı belirlenmiştir (Vathsala ve Venkatesha, 2008; Xia ve diğ., 2009). Gomes ve arkadaşları % 1,5 TiO_2 nano partikülü kullanarak, elde ettikleri Zn ve ZnNi kaplamaların morfolojilerinde ve korozyon özelliklerinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Bu kapsamda, karakterizasyon çalışmalarında XRD ve SEM cihazını kullanarak, nano partikülün Zn plakalarının kristal boyutunu değiştirdiği ve tafel ölçümleri ile de korozyon direncinin arttığı tespit edilmiştir (Gomes ve diğ., 2010). Vlasa ve arkadaşları farklı nano partikül boyutuna sahip TiO_2 ile çinko kaplamalar yaparak korozyon direncine olan etkisini elektrokimyasal yöntemler ile araştırmıştır. Ancak farklı boyutlardaki nano partiküller farklı yüzey özelliklerine sahip olsa da kaplamanın korozyon direncini arttırdığı gözlemlenmiştir (Vlasa ve diğ., 2010).

Bu çalışmada, düşük karbonlu St 37 çeliğinin korozyon direncini arttırmak için farklı miktarlarda TiO_2 ve WO_3 nano partikülleri kullanılarak Zn nano kompozit kaplamalar yapılmıştır. Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano kompozit kaplamaların korozyon davranışı % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde tafel, lineer polarizasyon (LP) ve dönüşümlü voltmetri (CV) ölçümleri ile belirlenmiş olup elde edilen bulgular kaplanmamış ve sadece Zn kaplı malzemeler ile karşılaştırılmıştır. Tüm bunların yanında kaplanmış ve kaplanmamış çeliklerin tuzlu su içerisinde 24, 72 ve 120 saat etkileşimi sonrası yüzey mikroyapısında meydana gelen değişimler ışık mikroskobu (LM) ve tarama elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Korozyon

Korozyon birçok şekilde oluşabilirken, genellikle metallerin bulundukları ortamla yaptığı kimyasal ve/veya elektrokimyasal reaksiyon sonucu metalde meydana gelen bozulmalar olarak tanımlanmaktadır (ASM Handbook, 2003). Korozyonun gerçekleşebilmesi için metal, ortam ile temas halinde olmalıdır. Bu niteliği nedeniyle de korozyon metal yüzeyinden başlamaktadır (ASM Handbook, 1994).

Korozyon olayı metalin kullanıldığı her alanda kendini göstermektedir. Açık atmosferde bulunan tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıt araçları, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, baraj kapakları, buhar kazanları, depolar ve birçok makina parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Kullanılan metaller korozyona uğrayarak servis ömürlerinden daha kısa sürede işletme dışı kalmaktadır. Bu yüzden korozyon olayı ekonomik açıdan da incelenmelidir. Çünkü Dünya çelik üretiminin dörtte biri korozyon ile kaybedilmektedir. Korozyon sonucu kaybedilen metal kendi maliyetinin çok üzerinde ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Çünkü ham madde kaybının yanı sıra üretim ve işçilik maliyetleri de kayıp olarak düşünülmelidir. Diğer taraftan korozyon kayıpları yalnız çelik endüstrisini değil, yapılan bütün yatırımları etkileyerek ülke ekonomisini etkilemektedir. Korozyon kayıpları ülkelerin gayri safi milli hasılasının yaklaşık % 3-4'ü kadardır. Yapılan araştırmalar sonunda 2012 yılında Türkiye'nin korozyona ait toplam maliyeti 75 milyar 650 milyon dolar olarak hesaplanmıştır. Korozyon; güvenlik, ekonomiklik ve koruma bakımından önemli bir konudur (URL-1; URL-2; Revie, 2011).

1.2. Korozyonun Sınıflandırılması

Metaller içinde bulundukları ortamın özelliklerine göre çeşitli şekillerde korozyona uğrarlar. Bundan dolayı korozyon; korozyon mekanizmasına (kimyasal, elektrokimyasal korozyon), korozyona sebep olan ortama (kuru, sulu korozyon) ve

korozyona uğrayan metallerin görünüşüne (homojen, bölgesel korozyon) göre sınıflandırılabilir. Kuru korozyon, homojen korozyon ve kimyasal korozyon aynı anlamdadır, ayrıca sulu korozyon, bölgesel korozyon ve elektrokimyasal korozyonun da aynı anlamı taşıdığı söylenebilir (Alp ve diğ., 2006).

1.2.1. Kimyasal korozyon

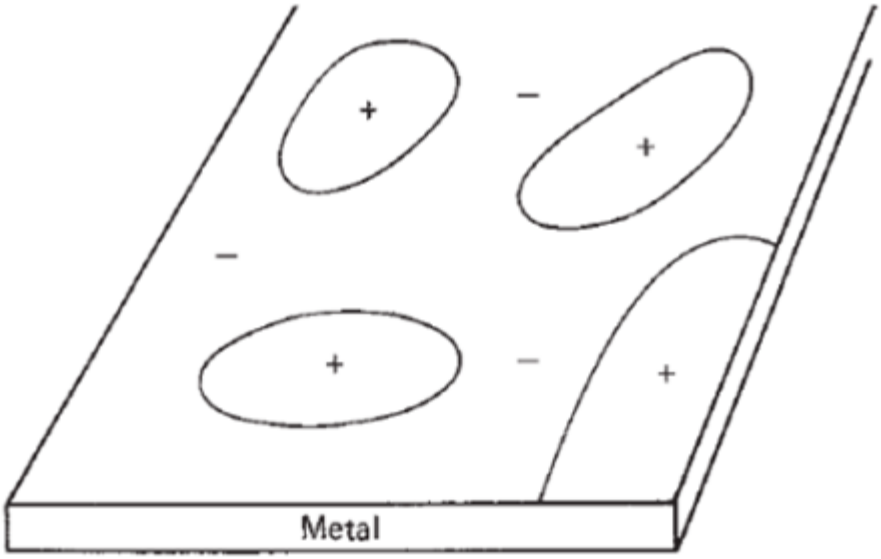
Hava veya diğer gaz ortamlarında oluşan bir korozyon türüdür. Atmosferik koşullarda en önemli korozif maddeler O_2, H_2S ve halojenlerdir. Kimyasal reaksiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelmektedir. En yaygın örneği ise yüksek sıcaklıklarda demir ve çelik malzemelerin yüzeyinde oluşan oksit (tufal) tabakasıdır (Alp ve diğ., 2006).

1.2.2. Elektrokimyasal korozyon

Elektrokimyasal korozyonun oluşabilmesi için anot, katot, elektrolit ve elektron transferine ihtiyaç vardır. Bunlardan bir tanesinin dahi olmadığı durumlarda korozyon gerçekleşmez. Anotta yükseltgenme, katotta indirgenme elektrokimyasal reaksiyonları eş zamanlı gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal korozyonda oluşan bu sisteme korozyon hücresi veya galvanik hücre denir.

Korozyonun oluşması için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Tek bir metal, elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Elektrokimyasal korozyon birbiri ile elektriksel ve elektrolitik teması olan ve aralarında potansiyel fark oluşan iki metalik bölge veya nokta arasında oluşur. Metalin yapısal, kimyasal, mekanik veya ısıl farklılıklar gösteren bölgeleri arasında, farklı iki metalin birbirine temas etmesi ve ortamın katodik olarak indirgenebilen bileşenlerinin metalin değişik bölgelerinde farklı oranlarda bulunmasıyla potansiyel farklılıklar oluşmaktadır.

Bu bölge veya noktalardan potansiyel bakımından daha asil (soy) olanın yüzeyinde katodik reaksiyon gerçekleşirken daha aktif olan diğer bölge veya noktada anodik reaksiyon gerçekleşmektedir. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon hücreleri oluşmaktadır.



Şekil 1.1. Büyütülmüş metal yüzeyindeki bölgesel korozyon hücrelerinin şematik gösterimi (Revie ve Uhlig, 2008)

Metal kuru kaldığı sürece bölgesel etki görülmezken, su veya sulu çözeltiye maruz kaldığında suyla temas eden metal yüzeyindeki bazı bölgeler anot, bazı bölgeler de katot gibi davranır (Şekil 1.1). Bu anodik ve katodik bölgeler arasında akım iletimi başlarsa, metal korozyona uğrar (Revie ve Uhlig, 2008).

Anot ile katot arasındaki elektron akımı metal üzerinden gerçekleşir. Korozyon olayı sırasında anotta gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonu ile metal elektron vererek iyon halinde çözeltiye geçer Eşitlik (1.1).

$$Me \rightarrow Me^{+2} + 2e^{-} \qquad (1.1)$$

Katotta ise metalin indirgenmesi yerine, içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak çeşitli redüksiyon reaksiyonları meydana gelir. Katot reaksiyonu; elektrolit ortamın pH derecesine ve elektrolit içerisindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır.

Doğal elektrolit içinde meydana gelen korozyon olaylarında katotta Eşitlik (1.2) ve Eşitlik (1.3) ile verilen iki reaksiyon gerçekleşmektedir (Yalçın ve Gürü, 2007; Zeren, 2006).

*Asit ortamında katot reaksiyonu, [H^{+}] iyonunun redüksiyonu ile gerçekleşir. Çözelti içerisinde bulunan [H^{+}] elektron alarak H_2 gaz çıkışına yol açar ve metal tamamen

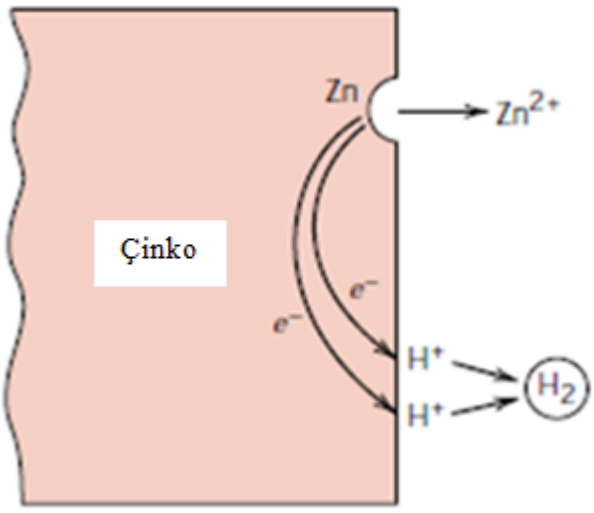
tükeninceye kadar bu reaksiyon devam eder. Hidrojen gazı çıkışı için elektrolit pH derecesinin küçük olması gerekir.

$$2H^{+2}+2e^{-}\rightarrow H_2 \qquad (1.2)$$

*Nötr ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu, su içinde çözünmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksil iyonu haline indirgenmektedir.

$$^1/_2\, O_2+H_2O+2e^{-}\rightarrow 2OH^{-} \qquad (1.3)$$

Doğal su içerisinde pH genellikle 7'den daha yüksek olduğundan, doğal sular içerisinde birinci reaksiyon gerçekleşmez. Doğal sular ve zeminler içindeki korozyon olayları daha çok ikici reaksiyonda olduğu gibi katotta oksijen indirgenmesi ile oluşmaktadır. Su içinde bulunan az miktardaki çözünmüş oksijen bile korozyon için yeterli olabilmektedir. Metal yüzeyinin her bölgesi aynı derecede oksijen almayabilir. Daha fazla oksijen alan bölgeler katot, az oksijen alan bölgeler ise anot olarak davranır (Yalçın ve Gürü, 2007; Zeren, 2006).



Şekil 1.2. Asidik ortamda çinkonun korozyonu ile ilgili elektrokimyasal reaksiyonlar (Callister, 2001)

$[H^{+}]$ iyonları içeren asit çözeltisine daldırılan çinko metalinin yüzeyindeki bazı bölgelerde çinko oksidasyona veya korozyona uğradığı Şekil 1.2'de verilmiştir. Eşitlik (1.4)'e göre Zn metali iki elektron vererek korozyona maruz kalmaktadır (Callister, 2001).

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-} \quad (1.4)$$

Bu elektronlar [H^{+}] iyonlarının olduğu kısımlara transfer olarak Eşitlik (1.5)'e göre azalmaktadır.

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad (1.5)$$

Oksidasyon veya indirgeme reaksiyonları oluşmaksızın, toplam elektrokimyasal reaksiyon Eşitlik (1.4) ve Eşitlik (1.5)'in toplamıdır.

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$$

$$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{+2} + H_2 \quad (1.6)$$

Bir diğer örnek ise çözünmüş oksijen içeren suda bulunan demirin oksidasyonunu göstermektedir. Bu proses iki adımdan oluşmaktadır. İlkinde Fe, $Fe(OH)_2$ olarak Fe^{+2}'ye oksitlenmiştir.

$$Fe + \frac{1}{2}O_2H_2O \rightarrow Fe^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 \quad (1.7)$$

İkinci adımda, Eşitlik (1.8)'e göre $Fe(OH)_3$ oluşmaktadır. Demir yüzeyinde oluşan $Fe(OH)_3$ bir korozyon ürünüdür.

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \quad (1.8)$$

Oksidasyon sonucu olarak, metal iyonları Eşitlik (1.4)'teki gibi ya çözelti içerisine hareket eder ya da Eşitlik (1.8)'deki gibi çözünmeyen metal dışı bileşikler olarak oluşmaktadır (Callister, 2001).

1.2.3. Homojen korozyon

Metal yüzeyinde eş değer şiddette korozyon meydana gelmektedir. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada yaklaşık olarak aynı oranda azalmaktadır. Homojen korozyonun yol açtığı metal kaybı diğer korozyon türlerine göre oldukça yüksektir. Ancak basit laboratuvar deneyleri yapılarak korozif ortama maruz kalan metalin

servis ömrünün kolayca hesaplanması mümkündür. Bundan dolayı en az korkulan korozyon türüdür (Zeren, 2006).



Şekil 1.3. Homojen korozyon (Zeren, 2006)

1.2.4. Bölgesel korozyon

Bölgesel korozyon homojen olarak gerçekleşmez, yöresel olarak gerçekleşmektedir. Bundan dolayı homojen korozyonda olduğu gibi kontrol altında tutmak kolay değildir. Mühendislik açısından daha önemli olan bölgesel korozyon makro ve mikro korozyon olarak ayrılmıştır. Aşağıda en çok karşılaşılan bölgesel korozyon türleri verilmiştir (Zeren, 2006).

1.2.4.1. Makro korozyon

Makro korozyon yüzeye açık olan korozyondur. Yani gözle görülebilmektedir.

Galvanik korozyon: Korozif ortamda birbirine temas eden farklı türden metal veya alaşımların temas yüzeylerinde oluşan bir korozyondur. Temas halindeki farklı metaller arasında potansiyel farklılıklar meydana gelmektedir. Oluşan galvanik pil nedeniyle aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevini üstlenerek korozyona sebep olur.

Bir metalin iyonlarının 1 molar konsantrasyonundaki çözelti içinde 25 °C'de gösterdiği potansiyele "standart elektrot potansiyeli" denir. Metallerin standart elektrot potansiyellerine göre sıralandıkları Standart Elektromotor Kuvvet Serisi (EMF) Tablo 1.1'de verilmiştir. Bu liste standart hidrojen elektrodu referans alınarak hazırlanmıştır. Listenin altına doğru inildikçe metallerin aktifliği yani oksidasyona duyarlılığı da artmaktadır. Sodyum ve potasyum en aktif metallerdir. Listenin üst taraflarına doğru çıkıldıkça ise metaller daha soy davranmaktadır. Bu doğrultuda altın ve platinin kimyasal olarak en kararlı metaller olduğu söylenebilir.

Tablo 1.1. Standart elektromotor kuvvet serisi (emf) (Callister, 2001)

	Elektrot reaksiyonları	Standart elektrot potansiyeli (Volt)
↑	$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$	+ 1,420
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1,229
	$Pt^{+2} + 2e^- \rightarrow Pt$	+ 1,2
	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+ 0,800
Katodik	$Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$	+ 0,771
	$O_2 + 2H_2O + 4e- \rightarrow 4(OH^-)$	+ 0,401
	$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$	+ 0,340
	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,000
	$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb$	- 0,126
	$Sn^{+2} + 2e \rightarrow Sn$	- 0,136
	$Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0,250
	$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co$	- 0,277
	$Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd$	- 0,403
	$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$	- 0,440
	$Cr^{+3} + 3e^- \rightarrow Cr$	- 0,744
Anodik	$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$	- 0,763
	$Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,662
	$Mg^{+2} + 2e^- \rightarrow Mg$	- 2,363
	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	- 2,714
↓	$K^+ + e^- \rightarrow K$	- 2,924

Temas halindeki metallerden hangisinin anot hangisinin katot olarak davrandığı metallerin elektrot potansiyellerine bakılarak karar verilir. Bu listede alt sırada bulunan bir metal, kendinden daha yukarıda olan metallere göre anot konumundadır. Örneğin çelik ile bakır galvanik çiftinde, çelik anot gibi davranarak korozyona uğramaktadır.

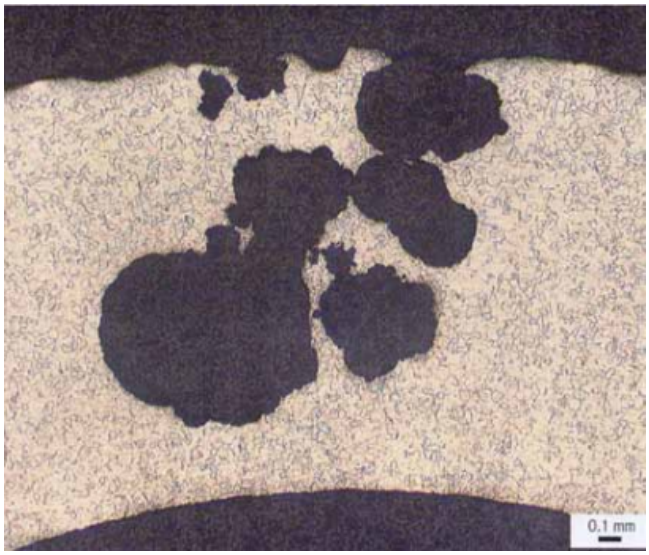
Galvanik hücrede korozyon hızı;

- Yürütücü kuvvet olan anot ve katot arasındaki potansiyel farka,
- Elektrolitin iletkenliğine,
- Katot/Anot yüzey alanı oranına bağlı olarak değişmektedir.

Elektrolitin iletkenliği yüksek olduğunda korozyon yoğun bir şekilde meydana gelmektedir. Düşük olduğu durumda ise metallerin temas ettikleri yüzeyde dar bir alanda şiddetli olarak oluşmaktadır. Katot yüzey alanı büyük, anot yüzey alanı küçük olması katot/anot yüzey alanı oranının büyük olması anot akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Bundan dolayı korozyon dar bir yüzeyde şiddetli olarak gerçekleşmektedir.

Çukurcuk (Pitting) korozyonu: Çukurcuk korozyonu özellikle klor ve brom iyonları içeren ortamlarda kendini göstermektedir. Metal yüzeyinde oluşan çok sayıda çukurcuklar nedeniyle genellikle karıncalanma gibi görünmektedir. Korozyon sonucu oluşan çukurcuklar gittikçe büyüyerek metalin o noktadan çok kısa sürede delinmesine neden olmaktadır. Üstten görünüşü küçük bir nokta gibi görünse de metalin içerisine doğru genişleyerek büyümeye devam etmektedir. Toplam metal kaybı homojen dağılımlı korozyona kıyasla çok küçüktür. Ancak parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelmektedir. Ayrıca, çukurcuk diplerinde oluşan mekanik gerilim yoğunlaşması, dayanıklılık kaybı yanında yorulmalı korozyon ve gerilmeli korozyon olarak bilinen çatlama olaylarını başlatabilir. Bozucu etkisi, yaygınlığı ve kontrolündeki güçlükler nedeni ile çukurcuk korozyonu en korkulan korozyon türlerinin başında gelmektedir URL-3; Revie ve Uhlig, 2008).

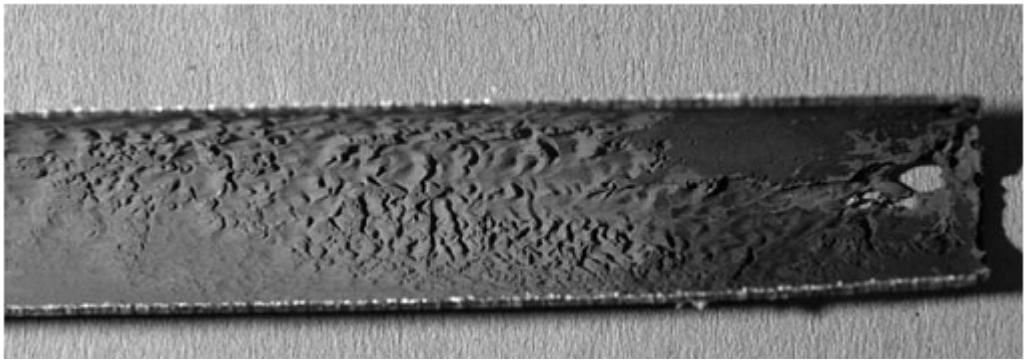
Özellikle paslanmaz çelik, alüminyum alaşımları ve titanyum alaşımları gibi malzemelerin yüzeyinde oluşan pasif tabaka korozyon direncini geliştiren önemli bir mekanizmadır. Ancak klor iyonları içeren bir ortama maruz kaldıklarında, pasif tabakanın bir noktadan bozunarak korozyona uğraması halinde o bölgeler aktif hale gelmektedir. Aktif bölgelerin yüzey alanı, pasif tabaka ile kaplı alana kıyasla çok küçüktür. Bu nedenle hızla çözünme gerçekleşerek, yer yer çukurcuklar oluşmaktadır (Revie, 2011). Paslanmaz çeliklere yaklaşık %2 molibden alaşım elementinin ilavesi bu korozyona direnci önemli oranda arttırmaktadır (Callister, 2001; Newman, 2010).



Şekil 1.4. Paslanmaz çelik borudaki çukurcuk korozyonun görüntüsü (Newman, 2010)

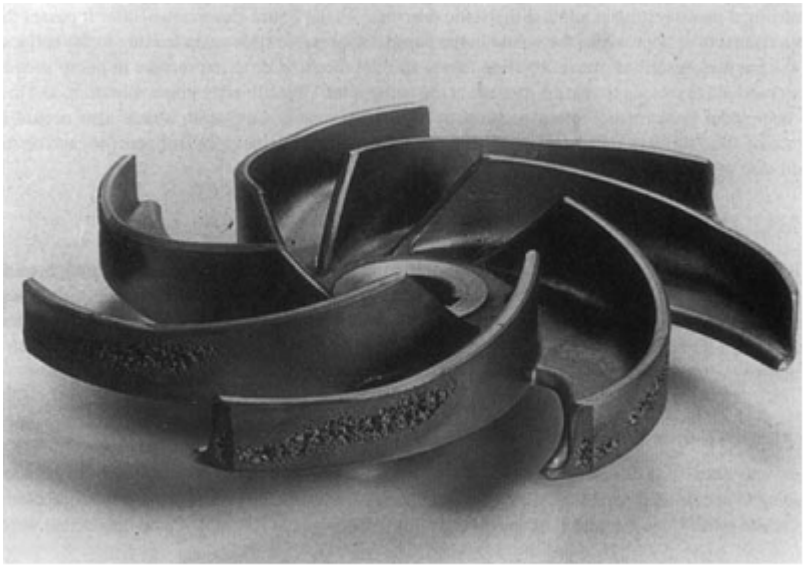
Erozyon korozyonu: Metaller akışkan bir sıvıya maruz kaldıklarında korozyona uğrarlar. Akışkan hareketinin bir sonucu olarak, metal yüzeyinde kimyasal atak ve mekanik aşınma birlikte meydana gelmektedir. Korozif sıvının hareketleri nedeniyle yüzeydeki koruyucu pasif tabaka aşınarak, çıplak yüzey ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde korozyon ivme kazanarak devam etmektedir (Callister, 2001; Talbot ve Talbot, 1998; Revie, 2011).

Akışkan hızının artması ve akışkan içerisinde katı partiküllerinin yer alması korozyon hızının artmasına neden olmaktadır. Erozyon korozyonu genellikle boru hatlarında, büküm noktalarında, dirseklerde ve ani çap değişiminin gerçekleştiği yerlerde görülmektedir. Ani çap değişimi ile o bölgelerde türbülans meydana gelmektedir. Erozyon korozyonunu önlemek için; akışkandaki türbülans ve çarpma etkisini elimine edecek dizaynlar gerçekleştirilmeli ve akışkanın içinde katı partiküllerin yer alması önlenmelidir (Callister, 2001; Talbot ve Talbot, 1998; Revie, 2011).



Şekil 1.5. Bakır sıcak su hattında meydana gelen erozyon korozyonu (Revie, 2011)

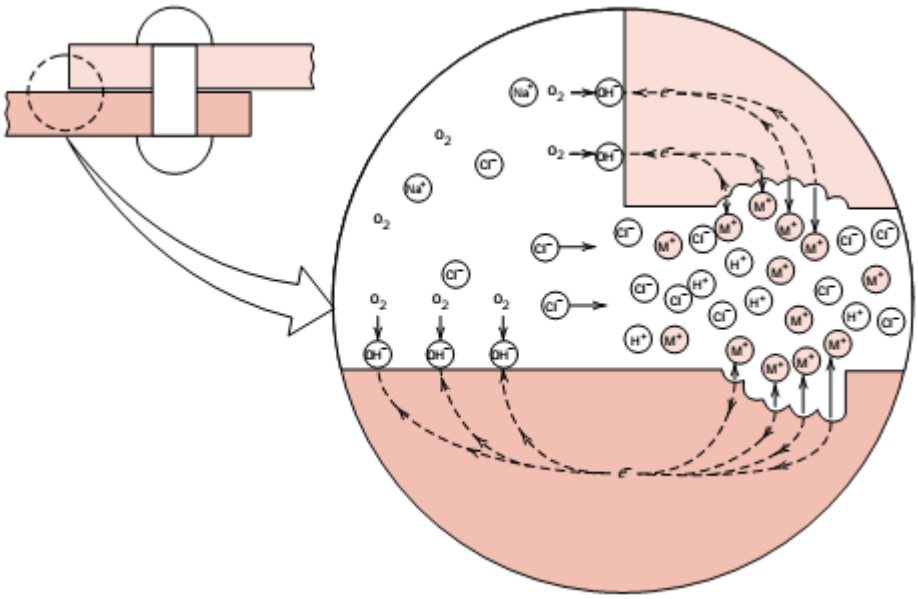
Kavitasyon korozyonu: Akışkan içerisindeki basınç değişimleri nedeniyle buhar kabarcıkları oluşmaktadır. Bu buhar kabarcıkları da metal yüzeyine temas ederek, yüzeyde kavitasyona (oyuk-çukur) neden olur. Kavitasyon genellikle pompalar, valfler, pervaneler ve motor kanatlarında meydana gelir. Bu şekildeki malzeme tahribatı, bölgesel ve ani olarak meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimlerinden kaynaklanır (Revie, 2011; Talbot ve Talbot, 1998; Revie ve Uhlig, 2008; ASM Handbook, 2003).



Şekil 1.6. Paslanmaz çelik (AISI 316) pompa kanadında meydana gelen kavitasyon korozyonu (Revie, 2011)

Aralık korozyonu: Korozyonun oluşumu çukurcuk korozyonuna benzerdir. Bu korozyonun oluşabilmesi için, aralığın elektrolitin içerisine girmesine izin verecek kadar geniş ve tıkanıklığın oluşabileceği kadar da dar olması gerekmektedir. Aralık ile etrafındaki bölge arasındaki oksijen konsantrasyonu veya metal iyonu

konsantrasyonunun farklı olması bu korozyonun oluşumuna neden olmaktadır. Aralığın içerisine oksijen girdikten sonra, metal oksidasyona uğramakta ve küçük hacmi nedeniyle oksijenini hızla kaybetmektedir. Bu yüzden oksijen reaksiyonu sadece aralığın dışında devam etmektedir. Şekil 1.7'de görüldüğü gibi aralık içinde çözünmenin devam etmesi nedeniyle, bu bölge metal iyonlarınca zengin bir hale gelmektedir. Ayrıca içerdiği yüksek miktarda H^+ ve Cl^- iyonları nedeniyle pasif tabanın bozunmasına da neden olmaktadır.



Şekil 1.7. İki perçinli levha arasında oluşan aralık korozyonunun şematik gösterimi (Callister, 2001)

Aralık korozyonu özellikle conta, cıvata, vida ve kelepçe bağlantılarında karşımıza çıkmaktadır. Bunu önlemek için aralık oluşumunu engelleyecek şekilde kaynak dikişi yapılabilir. Ayrıca metal aksam üzerinde biriken kir ve tortularda aralık korozyonuna neden olduğundan, sıvı depoların dibine çökelen katı parçacıklar sürekli uzaklaştırılmalı veya buna göre dizayn edilmelidir (Callister, 2001; Revie, 2011; Talbot ve Talbot, 1998; ASM Handbook, 2003; Revie ve Uhlig, 2008).

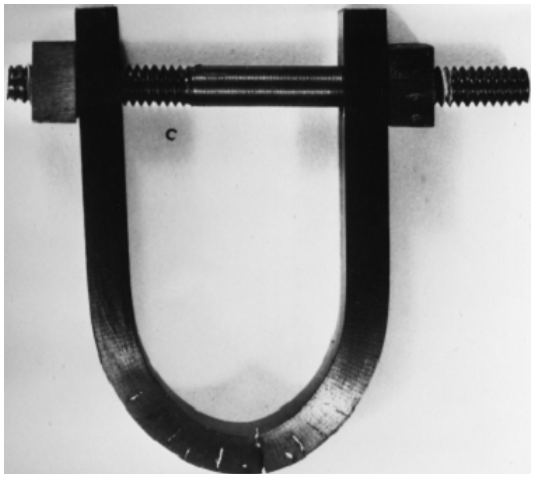
1.2.4.2. Mikro korozyon

Seçici korozyon: Elektrokimyasal gerilim dizisinde birbirinden çok uzakta bulunan iki farklı elementten birinin tercihli olarak çözünmesiyle seçici korozyon meydana gelmektedir. Yani alaşım içerisinde yer alan elementlerden biri öncelikli olarak çözünmekte, aktif davranış sergilemektedir. Bu korozyon tipine örnek olarak pirinç

alaşımları ile grafit dökme demirleri verilebilir. Pirinç alaşımlarında çinko öncelikli olarak çözünmekte ve poroz/gözenekli bakır matriksi geriye kalmaktadır. Pirinç alaşımlarında meydana gelen seçici korozyonu önlemek amacıyla, içerdiği çinko miktarı %15'in altına düşürülmeli ve yaklaşık %1 kadar kalay eklenmelidir. Ayrıca arsenik, antimon, fosfor gibi inhibitörler de eklenerek korozyon kontrol altına alınabilir. Seçici korozyona bir diğer örnek ise, grafit dökme demirlerinde demirin karbona göre önce korozyona uğraması ve grafitin iskelet halinde kalmasıdır. Korozyon sonucu yapıda mukavemet kaybı meydana gelmektedir (Revie ve Uhlig, 2008; Revie, 2011).

Taneler arası korozyon: Korozyon olayı malzemenin tane sınırlarında oluşmakta ve bununla birlikte çok küçük ağırlık kayıpları yaşanmasına rağmen, mukavemet ve süneklik kayıpları yaşanmaktadır. Bu şekilde malzeme çok kısa sürede tüm kesit alanı boyunca bozunarak, kullanılmaz hale gelmektedir. Taneler arası korozyonda; tane sınırları anot, tane içi ise katot gibi davranmaktadır. Bu korozyona uğrayan malzemelerin içerisinde özellikle paslanmaz çelikler ve alüminyum alaşımları yer almaktadır. Paslanmaz çeliklerin kaynak işlemi sırasında karbon ile krom birleşerek $Cr_{23}C_6$ çökeltisi tane sınırlarında oluşmakta ve bu bölgelerin etrafı kromca fakirleşmektedir. Sonuç olarak da konsantrasyon farkı nedeniyle korozyon tane sınırlarında meydana gelmektedir. Bunu önlemek amacıyla karbon miktarı %0,03'ün altına indirilmeli ve krom karbür oluşumunu engellemek amacıyla Nb veya Ti eklenmelidir (Revie ve Uhlig, 2008; Talbot ve Talbot, 1998).

Gerilmeli korozyon: Korozif ortam ile gerilmenin eş zamanlı malzemeye etki etmesi sonucunda ortaya çıkan korozyon türüdür. Bozunma parça yüzeyindeki çatlaklardan ve/veya gerilme yığılmalarına neden olan geometrik düzensizliklerden başlamaktadır. Gerilme korozyonu çatlakları; tane içi ve/veya tane sınırlarından ilerlemekte olup, kırılma türü gevrek bir karakteristik sergilemektedir. Bu korozyonun önlenmesi için malzemeye etki eden gerilmenin azaltılması, ortama uygun malzeme seçimi ve ortam saldırganlığının azaltılması gerekmektedir (Revie ve Uhlig, 2008; Talbot ve Talbot, 1998; Callister, 2001).



Şekil 1.8. Deniz suyuna maruz bırakılan çekme çubuğu (Callister, 2001)

Yorulmalı korozyon: Dinamik yük altında çalışan malzemelerde görülmektedir. Zaman içerisinde yorulan malzeme, dayanacağı gerilmeden daha küçük gerilmeye dahi maruz kalmış olsa dayanamayarak kırılmalar meydana gelmektedir. Korozyon ve yorulma sonucu oluşan çatlaklar genellikle tane içinden ilerlemektedir (Callister, 2001; Revie ve Uhlig, 2008; Talbot ve Talbot, 1998).



Şekil 1.9. Yumuşak çelik levhada görülen yorulma korozyonu çatlakları (x250 büyütme) (Callister, 2001)

1.3. Termodinamik Açıdan Korozyon

Endüstriyel malzemelerin tamamı doğada kararlı bileşikler halinde yer almaktadır. Üretim metalürjisinin enerji harcayan redükleyici yöntemleri ile metal bileşikleri metal haline döndürülür. Yani doğada oksit ve sülfür bileşikleri halinde bulunan metaller, ortamdaki oksijen ile oksitlenerek aslında ilk hallerine dönme eğilimi içermektedirler. Bu durum korozyon mekanizmalarının temelini oluşturmaktadır. Bu nedenle korozyonu tamamen önlemek birçok durumda imkânsıza yakındır (Zeren, 2006).

Korozyon olayının ve genelde kimyasal reaksiyonların kendiliğinden yürüyüp yürüyemeyeceği termodinamik açıdan belirlenmektedir. Termodinamik yasalarına göre bir kimyasal reaksiyon Gibbs serbest enerji değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir ancak pozitif ise ($\Delta G > 0$), korozyon olayının gerçekleşemeyeceği kesin olarak söylenebilir. O halde belli bir ortamda anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonunun serbest enerji değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği teorik olarak belirlenebilir. Ancak termodinamik olarak korozyon hızı hakkında bir fikir edinebilmek mümkün değildir. Korozyon hızı reaksiyon kinetiği incelenerek anlaşılabilir. Örneğin pasifleşme nedeniyle korozyon hızı pratikte önemsiz sayılacak kadar küçük kalabilir (Zeren, 2006).

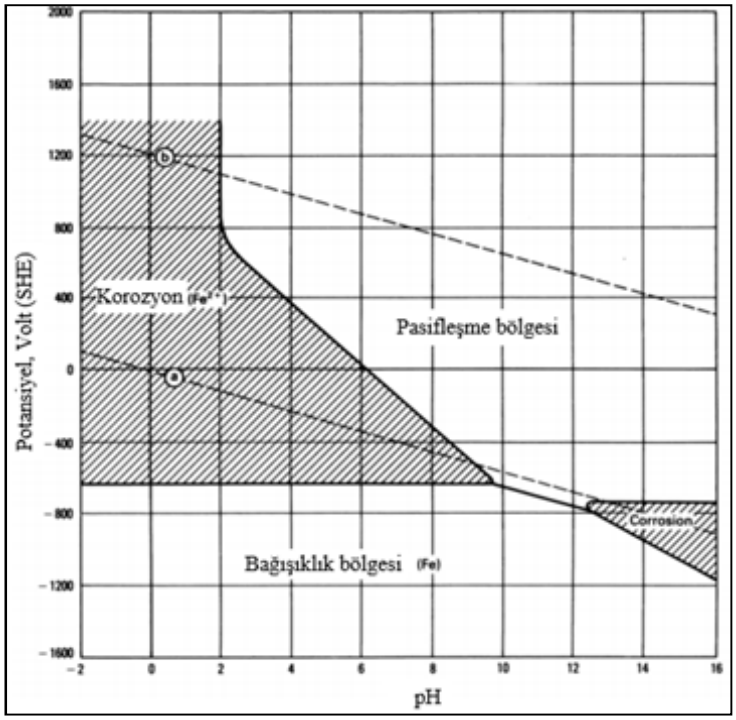
1.4. Potansiyel- pH (Pourbaix) Diyagramları

Pourbaix diyagramlarından yararlanarak bir korozyon olayının olup olmayacağı hakkında bilgi sağlanabilir. En genel anlamda, metal iyonları ve oksitlerin termodinamik kararlılığa sahip oldukları alanları gösterir, yani faz diyagramı niteliği taşımaktadır. Pourbaix diyagramlarının başlıca kullanım yerleri:

- Bir reaksiyonun kendiliğinden yürüme yönünün önceden tahmini,
- Korozyon ürünlerinin bileşimlerinin tahmini
- Korozyon ortamında korozyon azaltıcı ya da önleyici değişmelerin tahmin edilmesidir (Revie, 2011).

Şekil 1.10'da görüldüğü gibi Pourbaix diyagramı üç ana bölgeden oluşmaktadır. Metal, bağışıklık bölgesinde yer aldığında korozyondan söz edilmemektedir. Pasif

bölgede ise korozyon olasıdır fakat korozyon hızı çok düşüktür. Bu nedenle metalin korozyona uğramadığı varsayılabilir. Termodinamik hesaplar sonucu metalin aktif bölgede bulunması ise metalin hızla korozyona uğrayacağını göstermektedir (Pourbaix, 1973; Talbot ve Talbot, 1998; Perez, 2004; ASM Handbook, 2003).



Şekil 1.10. Pourbaix diyagramında yer alan bölgelerin gösterimi (ASM Handbook, 2003)

Pourbaix diyagramları metallerin termodinamik kararlılığa sahip pasiflik, bağışıklık ve korozyon bölgelerini teorik olarak göstermektedir. Bu nedenle ortamda bulunan çeşitli maddelerin özellikle klorür gibi aktif iyonların veya eklenen inhibitörlerin metalin denge durumlarını değiştirebileceğini göz önünde bulundurmak gerekir. Bu bakımdan bir metal ya da alaşımın bulunduğu ortamda korozyon, pasiflik ya da bağışıklık bölgesinin hangisinde olduğunu belirlemek için Pourbaix diyagramları, elektrokimyasal kinetikten yararlanarak çizilen akım potansiyel eğrileri ile birlikte incelenmelidir (Talbot ve Talbot,1998).

1.5. Korozyon Hızının Belirlenmesi

Metallerin korozyona eğilimi elektromotor kuvvet serisindeki yerlerine göre belirlenmektedir. Negatif elektrot potansiyeline sahip elementler aktiflerdir. Yani hidrojen iyonu ile eşleştirildiklerinde kolay iyonize olmaktadırlar. Pozitif olanlar ise

aktif değillerdir, yani zor iyonize olurlar ve soy metaller olarak adlandırılırlar. Diğer taraftan, alüminyum veya titanyum gibi elementler negatif potansiyel değerlerine sahip olmalarına karşın, yüzeylerindeki pasif bir oksit tabakası nedeniyle, korozyona karşı dirençlidirler. Aktif metallerin korozyon hızları pasiflere göre daha yüksek olup, her bir metalin bulunduğu ortamda göz önüne alınarak korozyon hızı değişiklik göstermektedir.

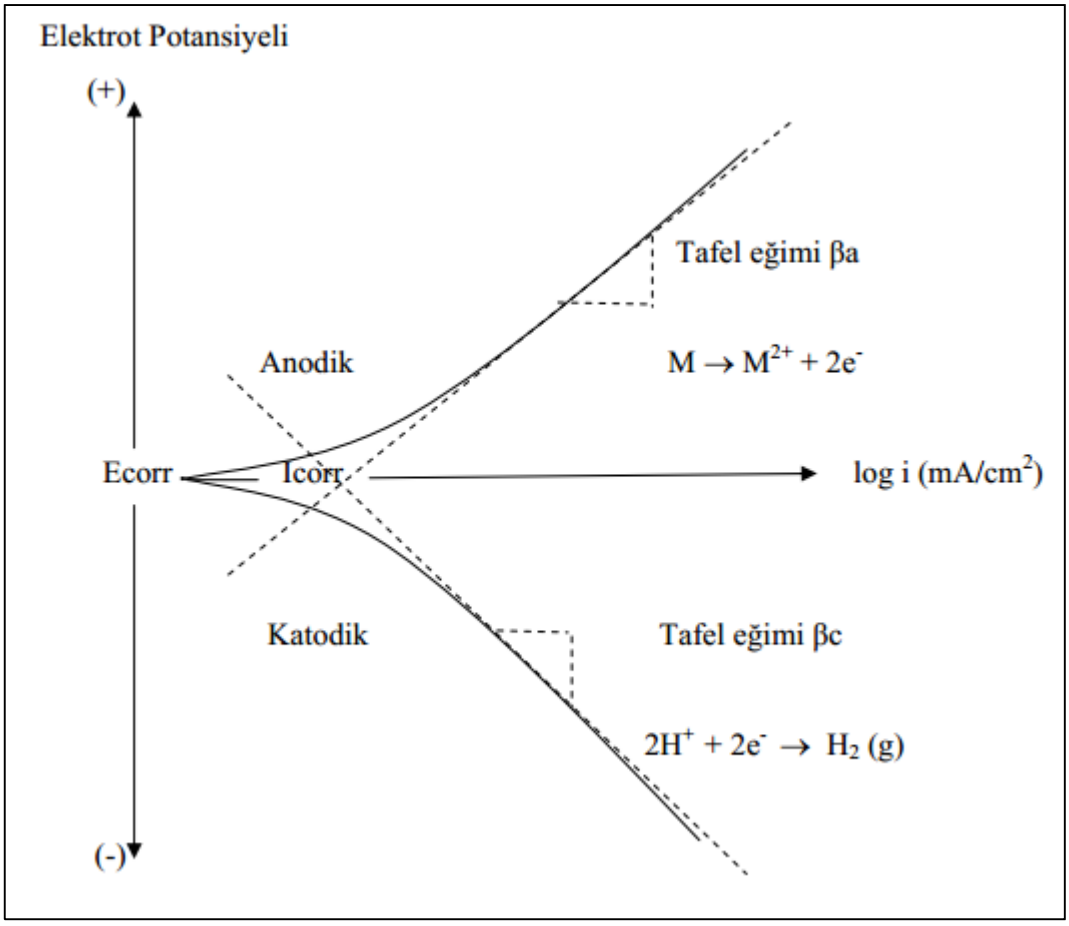
Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Başlangıçta korozyon hızı yalnızca ağırlık kaybı yöntemi ile tayin edilmiştir. Korozyon hızının tayininde günümüzde de kullanılmakta olan bu yöntemin başlıca iki sakıncası vardır. Ağırlık kaybı yöntemi ile duyarlı bir korozyon hızı tayininde çok uzun bir zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer taraftan elde edilen korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir. Bundan dolayı aşağıda belirtilen elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızı belirlenmektedir.

- Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
- Lineer polarizasyon yöntemi ve
- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi.

1.5.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların oluşup dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik reaksiyonda açığa çıkan elektron katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Bu yöntemle korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak kabul edilir. Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kayıt edilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir. Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel Eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrileri çizebilmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yönteme göre seçilir. Şekil 1.12'de görülen E – log i polarizasyon eğrisi elde edilir.

Şekilden de görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bölge oluşuyor. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere "Tafel Bölgesi" denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinir (Şekil 1.11). Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımı korozyon hızı hakkında bilgi verir (Yakar, 2006).



Şekil 1.11. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri (Yakar, 2006)

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilip korozyon hızı bulunur. Yani Tafel ekstrapolasyon yönteminde anodik ve katodik tafel eğrilerinin çizgisel olan kısımları azaltılıp kesim noktalarından korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur. Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değere yani Ekor'a ulaşır. Buna karşılık gelen akımda Ikor korozyon akımı olur (Yakar, 2006).

1.5.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Korozyon hızı belirlemenin bir diğer yolu da polarizasyon direnci yöntemidir. Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde korozyon potansiyeli civarında uygulanan ΔI akımı ile oluşan ΔE potansiyel farkı arasında Eşitlik (1.9) ile verilen doğrusal bağıntı vardır.

$$\Delta E/\Delta I = \beta a.\beta c/[2{,}303\ Ikor\ (\beta a+\beta c)] \quad (1.9)$$

Buradan Ikor çekilirse:

$$Ikor = 1/Rp\langle[\beta a.\beta c]/2{,}303\ (\beta a+\beta c)\rangle \quad (1.10)$$

Burada Rp polarizasyon direnci ve βa, βc sırasıyla anodik ve katodik tafel eğimleridir.

Bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a kadar uygundur. Denklem bazı ihmaller yapılarak aşağıdaki Eşitlik (1.12) yazılabilir.

$$\beta a.\beta c/[2{,}303\ (\beta a+\beta c)] = B \quad (1.11)$$

$$Ikor = B.\ \Delta I/\Delta E \quad (1.12)$$

Buradan Ikor deneysel değerlerin denklemde yerine koyulması ile bulunabilir. Doğru sonuçlar için βa ve βc polarizasyon eğrilerinden elde edilmeli, yaklaşık sonuçlarda ise βa ve βc 0,12 V kabul edilip yani B 0,026 V kabul edilerek elde edilebilir.

Metot hem doğru hem de alternatif akım tekniklerine uygulanabilir. Alternatif akım tekniklerinde ΔE / ΔI = Rp alınıp denklemde Eşitlik (1.12) yazılırsa Ikor = B / Rp bulunur. Rp'yi hesaplamak için ΔE - ΔI eğrileri çizilmelidir. Bu da değişken bir direnç sağlayan güç kaynağından elektrot ile karşı elektrot arasına potansiyeller uygulayıp akım değerleri ölçülerek yapılır. Bu metotta uygulanan potansiyelin değişme hızı 0,1 – 10 mV arasındadır. Yavaş potansiyel değişimlerinde daha doğru sonuç elde edilir (Yakar, 2006).

1.5.3. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi

Bir devredeki bütün toplam dirence impedans denir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniğinde metal yüzeyine uygulanan alternatif akım frekansına bağlı olarak iki farklı direnç değeri elde edilir. Bunlardan biri reel direnç (Z'), diğeri ise sanal dirençtir (Z"). Elde edilen sonuçlar Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde gerçekleştirilir. Korozyon hızı belirlemek amacıyla yapılan ölçümler açık devre potansiyelinde yapılır. Genel olarak 5-10 mV genlik uygulanır.

Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılamamasıdır.

İmpedans ölçümleri korozyon çalışmaları, metal kaplama çalışmaları yarı iletken elektrotların özelliklerinin incelenmesi, biyosensör, iletken polimer özelliklerinin incelenmesi, biyolojik sistemler, ince organik film özelliklerinin tespiti, bataryalarda, yarı iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Bard ve diğ., 2001).

1.6. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyonun önlenebilmesi için öncelikle iyi algılanması gerekmektedir. Bu doğrultuda değerlendirdiğimizde korozyon için iki kavram bilinmelidir. Birincisi, korozyon doğal bir olaydır ve bir elektrolit içinde aralarında potansiyel farkı bulunan iki metal varsa veya aynı metal yüzeyinde aynı noktalar arasında potansiyel farkı mevcut ise orada korozyon meydana gelmektedir. İkincisi, korozyon akımına neden olan koşullar anlaşılırsa korozyon denetlenebilir ve korozyondan kaçınılabilir. Örneğin söz konusu çevre için en uygun metali seçebiliriz, yani zarar verecek kadar potansiyel farkı göstermeyen bir metali tercih edebiliriz. Bazen bu seçim açık ve kolaydır, bazen de bir uzmandan danışmanlık alınmasına gerek duyulabilir.

Modern kimyasal prosesler için korozyona dayanıklı malzemeler kullanılmakta, bazen ise cihazların ömrünü uzatmak için ortamın ayarlanması, saldırganlığının azaltılması tercih edilmektedir. Örneğin; otomobil radyatörlerin yenime uğramasını

engellemek amacıyla inhibitörler eklenmektedir. İnhibitörler ortamı tepkime vermeyecek bir duruma getirirler veya bir filim oluşmasını sağlarlar.

Doğal korozyon akımına karşı koymak için elektrik akımı uygulayabiliriz ki, buna katodik korunma denir. Ayrıca metal yüzeyini başka bir metal veya boya ile kaplayarak ortam (elektrolit) ile teması kesilerek korozyona karşı korunabilmektedir.

Yukarıdaki kısa açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, çoğu kez korozyonu denetleyebiliriz ve eğer korozyon denetlenebilirse, her yıl makinaların korozyonu ile yok olan milyonlarca liranın kurtarılmasına yardımcı oluruz.

1.6.1. Metalik kaplama

Elektrolitik metal kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyine elektrokimyasal metotlarla metalik film oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, altlık malzeme uygun bir elektrolite (kaplama banyosuna) daldırılır ve katot olarak kullanılır. Anot olarak çözünen metal (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) veya çözünmeyen kurşun (yüksek saflıkta) tercih edilir. Ancak yüzeyde oluşturulacak kaplamanın altlık metale iyi yapışabilmesi için, ana metalin yüzeyinin temiz olması, herhangi bir film veya oksit tabakasını içermemesi gerekmektedir. Yani başarılı bir kaplama elde edilebilmesi için öncelikli olarak ana metal düzgün bir şekilde yüzey hazırlama işlemine tabi tutulmalıdır (ASM Handbook, 2003).

Yüzey kaplama işlemlerinde en önemli aşamanın kaplama tabakasının uygulanmasından önce altlık malzemesinin hazırlanması olduğu, kirletici atıkların altlık ile kaplama tabakasının hem elektriksel hem de yapısal sürekliliğini bozan bir engel olduğu ifade edilmektedir. Bundan dolayı yüzeydeki yağın, cila atıklarının ve oksitlerin giderilmesi gerekmektedir. Bu doğrultuda yüzeyin durumuna göre yağ alma işlemi, asitle temizleme, mekanik temizleme, elektrolitik ve kimyasal parlatma tekniklerinden bir veya bir kaçı kullanılarak yüzey kaplama işlemine hazır hale getirilmektedir. Örneğin; paslanmaz çelikler gibi korozyon direnci yüksek metallerin oksitleri malzeme yüzeyine daha sıkı bağlı oldukları için, daha kuvvetli asitlere ya da alkali temizlemeye ihtiyaç duyabilmektedir (ASM Handbook, 2003).

Katotta bir metalin çökelmesi bir kristalleşme olayı olup, kaplamanın özellikleri kristalin yapısı ve büyüklüğüne bağlıdır. Kristallerin oluşma şekli iki etkene bağlı olarak değişmektedir:

- Kristallerin oluşum hızı,
- Kristallerin büyüme hızı.

Eğer büyüme hızı, oluşum hızından çok daha büyük ise kaplama büyük kristaller, aksi halde küçük kristaller oluşur. Kısaca; kristallerin oluşumunu kolaylaştıran parametreler ile kaplamalar yapıldığında küçük taneli, ince ve sıkı bir kaplama elde edilir.

Kaplamanın etkinliği ve homojenliği; kaplama banyosunun kompozisyonundan ve elektroliz koşullarından direkt olarak etkilenmektedir. İlgili parametreler; akım yoğunluğu, konsantrasyon, karıştırma, sıcaklık, altlık malzemesinin yüzeyi, pH ve dağıtma gücü olarak belirtilebilir (Mellor, 2006).

- Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğunun karşıt iki etkisi bulunmaktadır. Akım yoğunluğunun artışı ile kristallerin oluşum hızı artarak, ince taneli kristaller oluşur. Daha da artarsa, katot yüzeyinde deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından, katotta bir fakirleşme meydana gelmekte olup, bunun sonucunda homojen olmayan, siyah ve süngerimsi bir kaplama oluşur. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun arttığının bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

- Konsantrasyon ve Karıştırma: Konsantrasyon kaplamanın yasını direkt olarak etkilemektedir. Düşük konsantrasyonda ince taneli, yüksek konsantrasyonda ise daha iri taneli kristaller oluşur. Katot bölgesindeki yerel fakirleşmeyi ortadan kaldırmak için elektrolitin veya katodun hareket ettirilmesi yararlıdır. Ancak hava ile de hareket ettirildiğinde dipteki tortuların parça yüzeyine yapışması söz konusu olacağından, hava ile hareket kullanılacaksa düşük basınç tercih edilmelidir. Banyonun belirli aralıklarla filtre edilmesi de gereklidir.

- Sıcaklık: Sıcaklığın iki zıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu artırarak küçük kristallerin, diğer taraftan ise katot polarizasyonunu azaltarak iri kristallerin oluşumuna neden olmaktadır. Bundan dolayı her kaplama için optimum koşullar belirlenmeli ve o parametreler çerçevesinde çalışılmalıdır.

- Asıl metalin yüzeyi ve elektrolitin kimyasal kompozisyonu: Boşluklu bir yapıdaki metal parçasının yüzeyine yapılacak kaplamanın da kalitesi doğal olarak bozuk olacaktır. Yüzeyi parlatılmış bir malzeme üzerinde kaplamanın çekirdeklenmesi daha kolay olacaktır. Dolayısıyla parçanın daha önceki üretim aşamaları da kaplama kalitesini etkiler. Kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstündür. Banyoya ilave edilen parlatıcı, parlak taşıyıcı ve iletkenlik katkı maddesi gibi maddelerin bazılarının az miktarı da çoğu da zararlı olmaktadır.

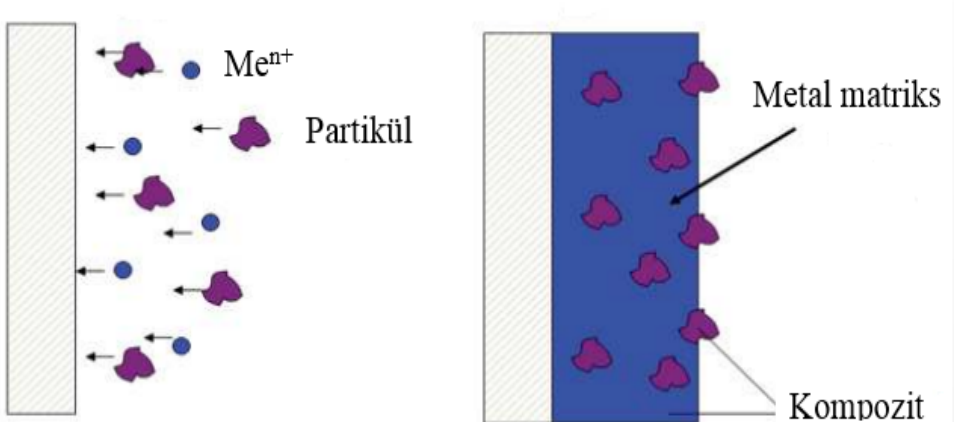
- pH'ın etkisi: Elektrolitler, asidik (nikel, asitli bakır ve çinko gibi) ya da alkali ve alkali siyanür formasyonunda (siyanürlü çinko, kadmiyum, altın ve gümüş gibi) hazırlanırlar. Kaplamanın gerekli pH değerinin altında veya üstünde yapılması kaplama kalitesini bozar. Sürekli hatlarda alkali banyolardan asidik kaplamalara geçişlerde, nötrleme gibi pH değerini etkileyecek proses adımlarına dikkat edilmelidir.

- Dağıtma Gücü (kaplama gücü): Kaplama kalınlığının kesit boyunca eşdeğer olması gereklidir. Bu durum; düzgün yüzeyli olmayan, şekillendirilmiş bir malzeme yüzeyinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin gösterdiği özelliğe dağıtma (dağılma) veya kaplama gücü (iktidarı) denir. Düzgün olmayan yüzeyli bir parçanın anoda yakın kısımları daha kalın bir tabaka ile kaplanır. Ohm kanununa göre yakın noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir elektro motor kuvvet meydana gelir ki, bu düşünülen nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır. Bunun sonucu; anoda uzak olan noktalar hesaplamanın gösterdiğinden daha yüksek bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Çözeltinin iletkenliğinin fazla olması da kaplama gücünü arttırır. Sıcaklık artışı iletkenliği arttırsa da polarizasyonu daha da arttıracağından kaplama gücünü azaltmış olur. Kaplama kalınlığı; malzemenin banyoda kalma süresi ile akım yoğunluğuna (A/dm^2) bağlı olarak değişmektedir (URL-4).

1.6.1.1. Nano kompozit kaplama

Bir malzemenin nano boyut olarak sayılması için boyutlarının 100nm'den küçük olması gerekir. Çalışmalarda; nano kompozit kaplamalar için Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 ve Cr_2O_3 gibi oksitler, SiC, WC ve TiC gibi karbürler ya da Si_3N_4 gibi nitrürler kullanılmıştır. 1970 ve 1980'li yıllarda kaplamaların korozyon direnci, mekanik özellikleri ve aşınma direnci özelliklerinin arttırılması ile ilgili çalışmalar ve araştırmaların üzerinde durulmaya başlanmıştır. Bu doğrultuda çeşitli nano partiküller kullanılarak denemeler yapılmış ve özellikleri incelenmiştir.

Nano kompozit kaplamalar, matriks ve matriks içerisine gömülü nano partiküllerden oluşmaktadır. İlgi kaplamanın elde edilişi ise kısaca dört adımdan oluşmaktadır: (i) süspansiyon içerisindeki partiküllerde yüzey yükünün oluşumu, (ii) partiküllerin süspansiyondan elektrot yüzeyine taşınması, (iii) partikül-elektrot etkileşimi ve (iv) büyüyen metal katmanı ile birlikte eş zamanlı olarak kaplama içerisine girmesi, partikül birleşmesi. Bu durum şematik olarak Şekil 1.12'de verilmiştir (Mellor, 2006; Gomes, 2011).



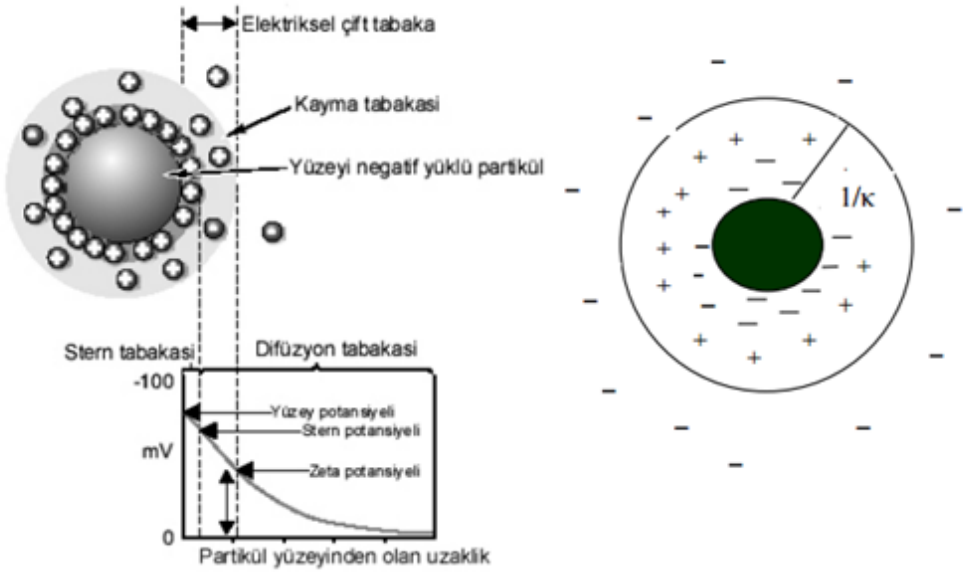
Şekil 1.12. Nano kompozit kaplamanın şematik gösterimi (Gomes ve diğ., 2011)

Özellikle son yıllarda nano kompozit kaplamalara olan ilgi artmaktadır. Çünkü kompozit kaplama içerisinde yer alan partikül ve matriksin özellikleri birleşerek, farklı kombinasyonlar ortaya çıkmaktadır. Ancak kaplamanın üretimi aşamasında bazı güçlükler bulunmaktadır. Elektrolit içerisinde yer alan nano partiküllerin yüzey enerjileri fazla olduğu için diğer partiküle bağlanarak yüzey enerjisini azaltma eğilimindedir. Bu şekilde birleşme eğilimi nedeniyle aglemeratlar oluşmaktadır. Her

ne kadar aglemerasyon olsa da, mekanik karıştırma ile oluşan aglemerasyonun tekrar ayrılması mümkündür. Ancak aglemerasyonu en başından en aza indirebilmek için yüzey aktifleştirici (surfactant) kullanımı ve karıştırma işlemi önem kazanmaktadır. Yüzey aktifleştirici katkılar genellikle; metalik kristalin boyutunu ve şeklini kontrol ederek, daha parlak ve pürüzsüz yüzeylerin elde edilmesi amacıyla kullanılır. Ayrıca partiküllerin dağılımı ve yüzey yükünün ayarlanması da yüzey aktifleştiricilerinin kullanımı ile mümkün kılınmaktadır (Gomes ve Silva, 2006; Farzaneh ve diğ., 2013).

Partikül yüzeyinden belli bir uzaklıkta bulunan iyonlar hareket eden partikül ile birlikte sürüklenmemektedir. Bu iyonlardan pozitif yüklü olanlarına katyon; negatif yüklü olanlarına anyon denir. Yüklü bir parçacık, parçacığın yüküne ters yükte olan iyonlar tarafından parçacığa doğru çekilir ve parçacığın yüzeyinde hapsolur. Mesela negatif yüklü bir parçacık ortamda bulunan iyonlar ile elektrostatik etkileşime girerek pozitif iyonları kendine doğru çeker, negatif iyonları iter. Parçacık yüzeyinin hemen dışında pozitif iyonların yüzeye sıkı bağlı olduğu bir bölge vardır. Bu bölgeye Stern katmanı denir. Stern katmanından sonra bir difüzyon bölgesi vardır. Bu bölgede iyonlar difüzyon ile hareket etmektedirler. Difüzyon bölgesi içindeki hayali bir düzlem vardır. Bu düzlem içinde kalan pozitif iyonlar parçacık ile beraber hareket ederken bu bölgenin dışındakiler bağımsız olarak hareket ederler. Bu hayali düzleme kayma düzlemi denir. Stern katmanındaki elektrik potansiyeline stern potansiyeli denirken, kayma düzlemindeki elektrik potansiyel zeta potansiyeli olarak tanımlanır (Şekil 1.13). Zeta potansiyeli; elektroforez, elektroosmoz, akma potansiyeli ve çökme potansiyeli olmak üzere dört temel teknikle ölçülmektedir. Zetametre ile ölçülür ve birimi mili volttur (mV).

Zeta potansiyeli; kolloidal sistemlerin birçok özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı partiküller arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve birçok durumda partiküllerin kararlılığından sorumludur. Zeta potansiyelinin ölçümü ile dispersiyon ve aglemerasyon oluşumları hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Kısacası; zeta potansiyel ne kadar yüksek olursa, kolloidal dağılımların kararlılığı da o kadar yüksek olmaktadır.



Şekil 1.13. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi (Güven, 2005)

Uygun yüzey aktifleştiricinin eklenmesi; sadece partiküllerin yüzey yükü ve ıslatılabilirliğinin artmasıyla süspansiyonun kararlılığını arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda pozitif yükü arttırarak katot yüzeyindeki partiküllerin elektrostatik olarak yüzeye tutunmasını da artırmaktadır. Bu bilgiler ışığında değerlendirildiğinde; kullanılan yüzey aktifleştirici katkıların nano partiküllerin etrafını sararak, zeta potansiyelini arttırdığı ve böylece aglemerasyonu önlediği söylenebilir (Güven, 2005; Gül, 2012).

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Altlık Malzemenin Özellikleri

Korozyon kayıplarını azaltmak ve çeliğin korozyon direncini arttırmak için deneysel çalışmada kullanılan St37 çeliğine çinko nano kompozit kaplama yapılmış olup, kullanılan altlık malzemeye ait kimyasal kompozisyon Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. St37 çeliğinin kimyasal kompozisyonu

	Kimyasal kompozisyonu				
Malzeme	C	Si	Mn	P	S
St 37	0,217	0,001	0,426	0,026	0,022

Elektrokimyasal ölçümlerin ve ilgili malzemenin yüzeyine kaplamanın gerçekleştirilebilmesi için, kullanılan çalışma elektrotları 10 x 50 (çap x uzunluk) mm boyutlarında hazırlanmıştır. Akım geçişini sağlamak amacıyla, hazırlanan silindir çelik çubukların bir ucu bakır tel vidalanmıştır. Ölçümlerde kullanılan çeliğin yüzey alanı 78,5 mm^2 olup, diğer yüzeylerin korozyondan ve kaplamadan etkilenmemesi için polyesterle kalıplanmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Çalışma elektrodu

2.2. Metalografik İşlemler ve Mikroskobik İncelemeler

Çalışma kapsamında gerek kaplama öncesi yüzey hazırlığı gerekse de altık malzemenin incelenmesine yönelik metalografik işlemler yapılmıştır. Kalıplanan deneysel numuneler; Metkon Gripo 2V metalografi cihazında sırasıyla 180, 400, 800 ve 1200 no'lu zımparalar ile zımparalanmış, 3 μm'luk elmas pasta kullanılarak parlatılmıştır. Kaplama yapılacak numuneler, parlatma işleminden sonra aseton ve saf su ile yüzeyleri yıkanmıştır. Ardından H_2O:HCl (1volume:1volume) çözeltisine 15 saniye daldırılmıştır. Bu işlemden sonra çelik yüzeyi tekrar saf su ile yıkanarak bekletilmeden kaplama çözeltisine daldırılmıştır. Kaplanan çelikler elektrokimyasal ölçümlerin yapılacağı korozyon hücresine aktarılmıştır.

Daldırma testinde, kaplanmamış ve kaplanmış 10 x 10 mm boyutlarındaki St37 çelik plakalar kullanılmıştır. Daldırma testi ve kaplama işlemi öncesinde; çelik plakalara da silindir çalışma elektrotlarına uygulanan metalografik işlemler uygulanmıştır. DC yöntemi ile Zn ve nano kompozit kaplanan ve kaplanmamış çelikler daldırma testinin yapılacağı % 3,5 NaCl çözeltisine aktarılarak zamana bağlı incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Kaplanmamış çeliğin faz bileşenlerinin belirlenmesi için numuneler % 3'lük nital ile dağlanmıştır. Dağlanmış konumdaki numuneler, Zeiss Axiotech 100 model ışık mikroskobu (LM) ile incelenmiştir. % 3,5 NaCl çözeltisinde kaplanmamış ve kaplanmış çeliklerin yüzeylerinde zamanın bir fonksiyonu olarak oluşan korozyonun incelenmesi ise Jeol JSM 6060 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3. Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 Nano Kompozit Kaplama

Yüzey hazırlığı tamamlanan çelik numuneler asidik kaplama banyosuna daldırılmıştır. Kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Kaplama çözeltisinde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır.

Şekil 5.1: Kaplama banyosundaki nano partiküllerin homojen olarak disperse olması nano kompozit kaplamanın başarılı bir şekilde elde edilmesi açısından önemlidir. Nano partiküller sahip oldukları yüksek yüzey enerjilerini azaltmak için

aglemerasyon olma eğilimindedirler. Deneysel çalışmada, aglemerasyonu önlemek için Tablo 2.2'de belirtildiği üzere 2 g/L miktarda CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) katyonik surfactant kullanılmıştır (Sancakoğlu ve diğ., 2011; Kumar ve diğ., 2012; Lee ve diğ., 2007; Gomes ve da Silva Pereira, 2006; Erler ve diğ., 2003; Gül, 2012). Ayrıca kaplama öncesinde, nano partikül içeren kaplama çözeltileri 1 saat ultrasonik karıştırıcıda, ardından 3 saatte manyetik karıştırıcıda karıştırılarak homojen çözelti elde edilmeye çalışılmıştır.

Tablo 2.2. Kaplama banyosunun kimyasal bileşenleri

Bileşen	Konsantrasyon (M)	(g/L)	Kaplama Koşulları
$ZnSO_4$	0,4	115,01	Anot: Kurşun (% 99)
			Katot: St 37
Na_2SO_4	0,4	56,81	pH: 2,10
H_3BO_3	0,4	24,73	Sıcaklık: 30 °C
H_2SO_4	0,02	1,12 mL	Akım: 3 A/dm²
CTAB		2	Kaplama süresi: 60 dk.
TiO_2		1 ve 4	
WO_3		1 ve 4	

Kaplama işlemi, GW marka PPE-3323 RS-232C model programlanabilir güç kaynağı kullanılarak DC yöntem ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2). Kaplama boyunca manyetik karıştırıcının hızı 250 rpm'de sabit tutulmuştur. Kaplamada saf kurşun plaka anot olarak, düşük karbonlu çelik elektrot numuneler (St 37) ise katot olarak kullanılmıştır (Tablo 2.2). Kullanılan kurşun plakanın boyutları; 2 x 20 x 100(kalınlık x genişlik x uzunluk) mm olup, uzun kenarı 70mm ve kısa kenarı 30mm olacak şekilde parça "L" biçiminde hazırlanmıştır. Güç kaynağının "+" ucu kurşun elektroda bağlanırken "–" ucu da çelik elektroda bağlanmıştır. Kaplama işlemi boyunca, çelik üzerinden geçen akım yoğunluğunun $3A/dm^2$ olması sağlanmıştır. Zn kaplama, Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano kompozit kaplamalar, anot-katot arası mesafenin 2 cm olduğu asidik elektroliz banyosu kullanılarak elde edilmiştir.

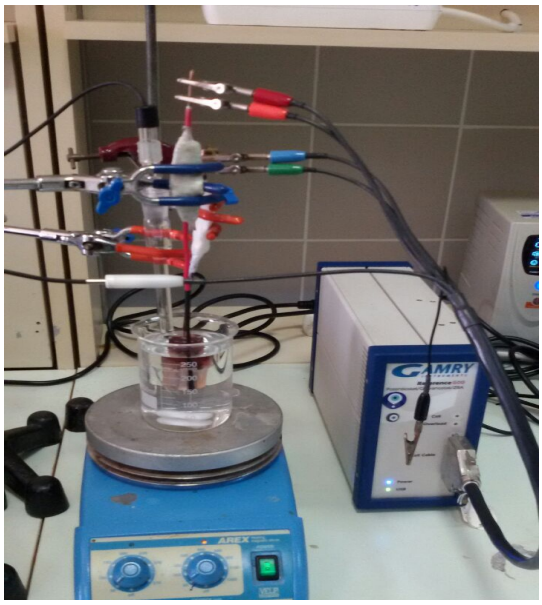


Şekil 2.2. Güç kaynağı (GW PPE-3323 RS 232C) ve kaplama işlemi

Kaplama işleminden sonra, kaplanan numunelerin yüzeyleri saf su ile yıkanarak elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği korozyon hücresine bekletilmeden aktarılmıştır.

2.4. Elektrokimyasal Ölçümler ve Daldırma Testi

Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot sistemi kullanılarak % 3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış-kaplanmamış çelik, platin tel ve doygun kalomel elektrot; sırasıyla çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır (Şekil 2.3). Elektrokimyasal ölçümlerde (tafel, linear polarization direnci ve dönüşümlü voltametri) Gamry Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılmıştır. Tafel ölçümleri, açık devre potansiyelinden itibaren -0,25 V/ +0,25 V potansiyel aralığı ve 5mV/s tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesinde açık devre potansiyelinin dengeye gelmesi için 1 saat beklenilmiştir. Lineer polarizasyon ölçümleri, açık devre potansiyelinde – 20 mV/+20 mV aralığında ve 1mV tarama hızında yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry) ölçümü ise referans elektroda karşı -1,5 V/0V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızı kullanılarak asidik kaplama çözeltisi içerisinde tek çevrim kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



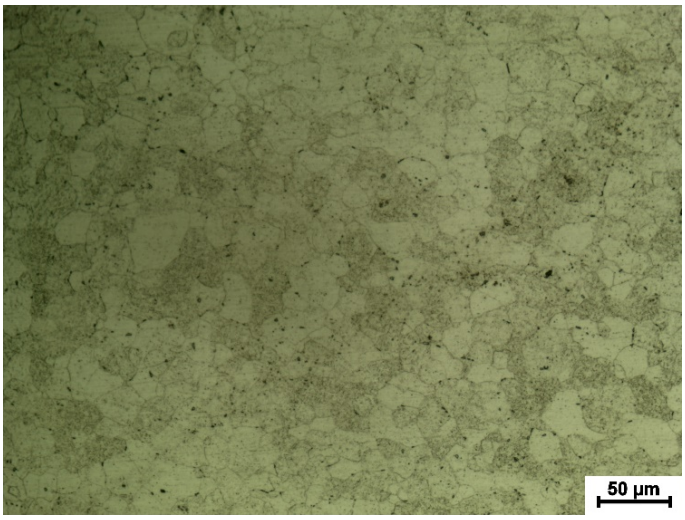
Şekil 2.3. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üçlü elektrot sistemi

Daldırma testlerinde, kaplanmamış ve kaplanmış 10 x 10 mm boyutlarındaki St37 çelik plakalar kullanılmıştır. Çalışma kapsamında, kaplanmamış ve kaplanmış çelikler % 3,5 NaCl çözeltisinde içerisinde 24, 72 ve 120 saat etkileştirilerek tipik daldırma testleri yapılmıştır. Zamanın bir fonksiyonu olarak yüzey mikroyapısında meydana gelen değişimler SEM kullanılarak karakterize edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

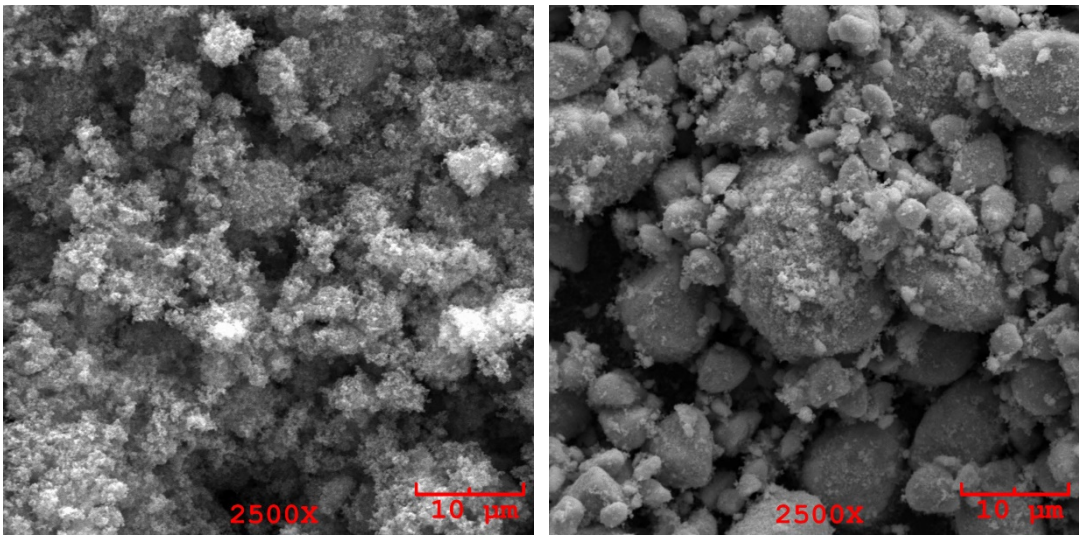
3.1. Mikro Yapısal Karakterizasyon

St 37 çeliği metalurjik olarak herhangi bir ısıl işlem görmediği konumda tipik ferritik ve perlitik bir yapıya sahiptir. Şekil 3.1'de altlık malzeme olarak seçilen St 37 çeliğine ait poligonal ferritce zengin matriks yapısı yer almaktadır. Çelikte perlit yapısı daha çok tane sınırlarında çok ince bir bölgede mevcuttur.



Şekil 3.1. Altlık malzeme olarak kullanılan St37 çeliğinin ışık mikroskobundan alınan mikro yapı görüntüsü

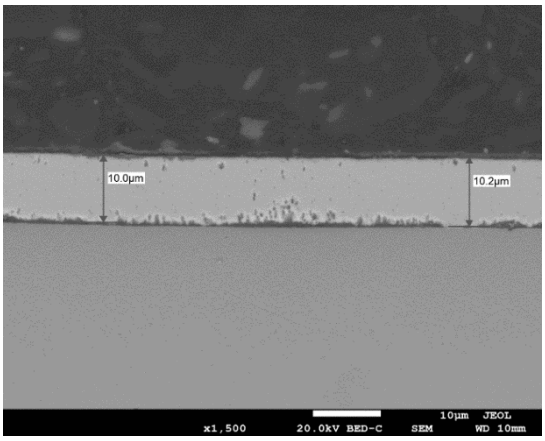
TiO_2 ve WO_3 nano partikülleri taramalı elektron mikroskobunda karakterize edildi. Şekil 3.2'de verilen SEM mikrografları değerlendirildiğinde WO_3 nano partikülünün TiO_2 nano partikülüne göre aglemerasyon eğiliminin daha fazla olduğu gözlemlendi.



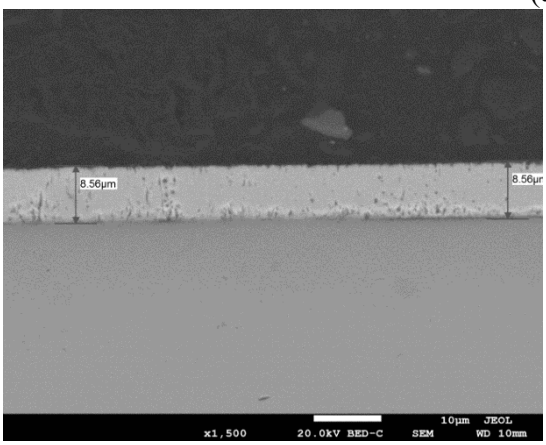
(a) (b)

Şekil 3.2. TiO_2 (a) ve WO_3 (b) nano partiküllerin SEM mikrografları

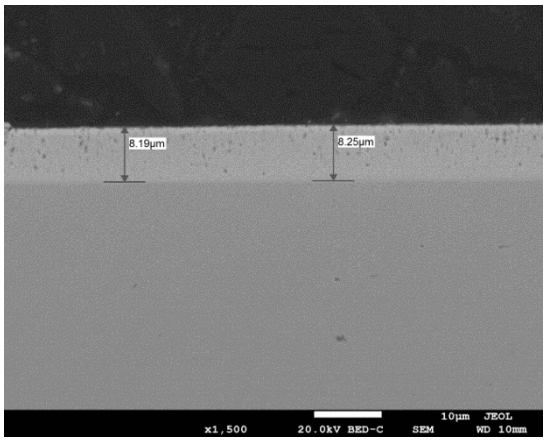
Şekil 3.3'te çinko kaplama ve farklı miktarlarda nano partikül içeren nano kompozit kaplamaların kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Kaplama kalınlığı Zn kaplamada yaklaşık olarak 10µm olarak belirlenmiştir. Zn-TiO_2 nano kompozit kaplamada ise nano partikül miktarının 1g/l'den 4g/l'ye çıkarılması ile kaplama kalınlığı 8,56µm'den 8,22µm'ye azaldığı gözlemlenmiştir.WO_3 nano partikülü içeren kaplamada da benzer bir durum belirlenmiş ve artan nano partikül miktarı ile kaplama kalınlığının 8,53µm ve 6,38µm aralığında değiştiği tespit edilmiştir.



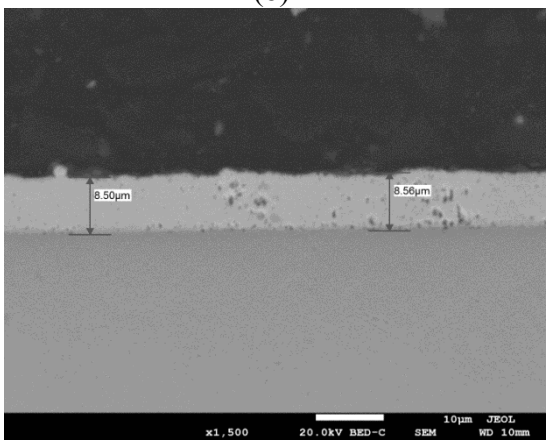
(a)



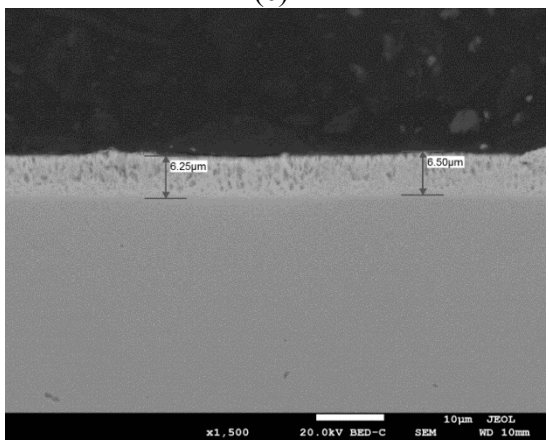
(b)



(c)



(d)

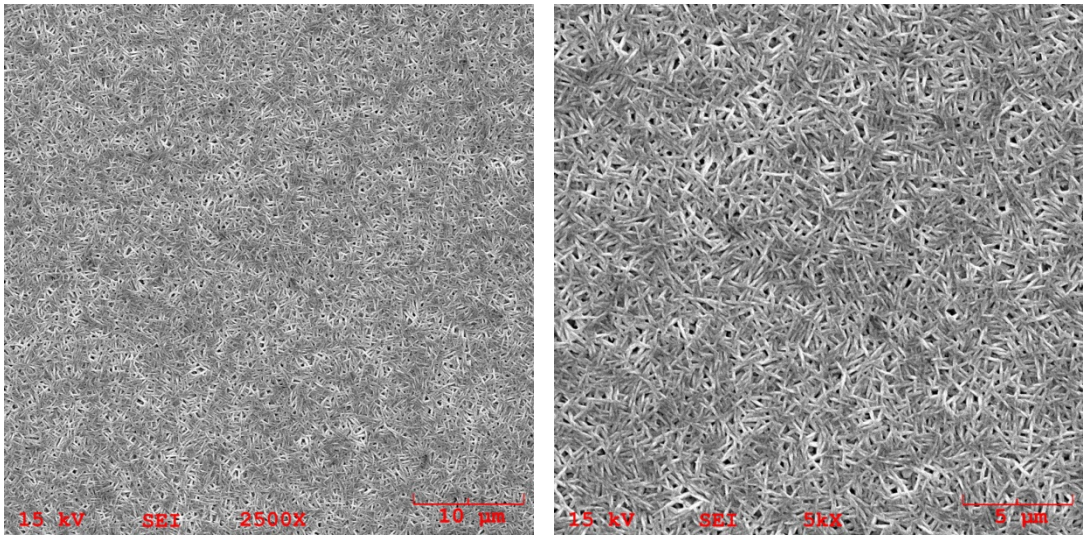


(e)

Şekil 3.3. Zn kaplamanın (a), 1g/l TiO_2 (b) ve 4g/l TiO_2 (c) içeren Zn-TiO_2, 1g/l WO_3 (d) ve 4g/l WO_3 (e) içeren Zn- WO_3 nano kompozit kaplamaların kesit SEM mikrografları

Yüzeyi hazırlanmış ilgili altık malzemenin Zn ile elektroliz yöntemi kullanılarak kaplanma sonrası yüzey içyapısı Şekil 3.4'te verilmiştir. Bilindiği üzere, Zn hegzagonal sistemde kristallenen bir metaldir. Kaplama yüzeyinde gözlenen

plakavari düzlemler kristal geometrisinden kaynaklanmadır (Nayana ve Venkatesha, 2011; Park ve Szpunar, 1998; Raeissi ve diğ., 2003).

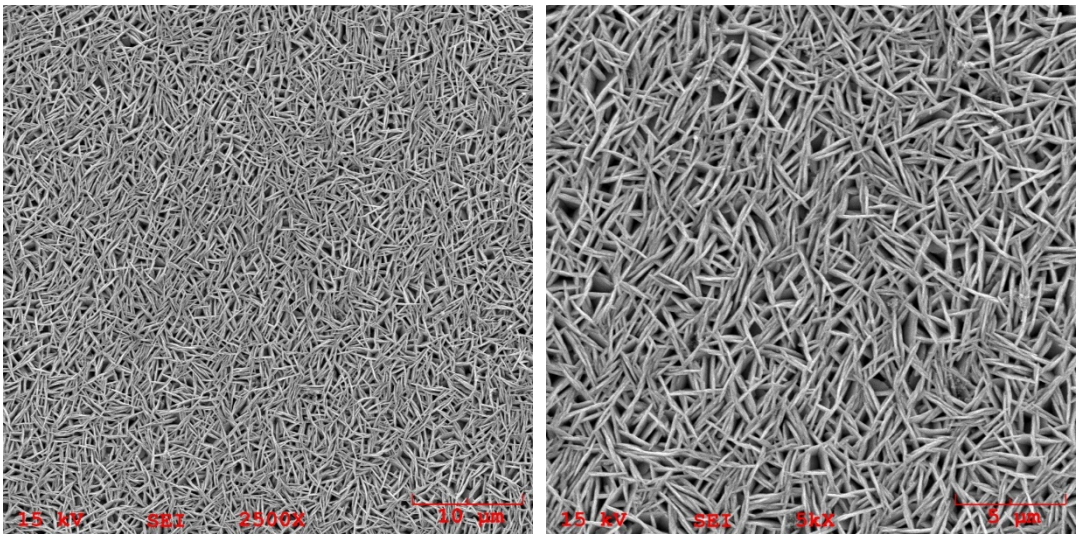


(a) (b)

Şekil 3.4. Zn kaplamanın 2500x (a) ve 5000x (b) büyütmelerdeki yüzey SEM mikrografı

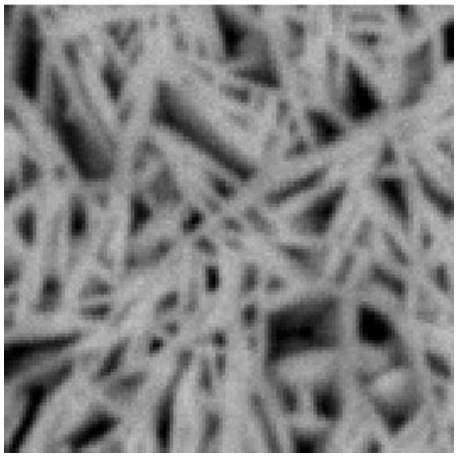
Şekil 3.5-3.12, deneysel çalışmada farklı miktarda metal oksit içeren Zn nano kompozit kaplamaların yüzey mikrograflarını göstermektedir. Metal oksit içermeyen çinko kaplamaya kıyasla oksit içeren kaplama yüzeylerindeki çinko plakalarının daha ince olduğu SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Ayrıca 1g/l ve 4g/l titanyum oksit içeren kompozit kaplamaya ait mikrograflar arasında da farklılıklar oluşmuş ve artan nano oksit miktarına bağlı olarak Zn plakalarının daha da inceldiği gözlemlenmiştir. Elektroliz işlemi sırasında çekirdeklenme ve çekirdeklenen tanelerde gerçekleşen büyüme hızı arasında ilişki vardır. Eğer büyüme hızı yavaş gerçekleşirse, yapı daha ince taneli olmaktadır. Nano partiküller, kaplama esnasında plaka düzlemlerinin çekirdeklenmesini takiben büyümesine engel teşkil etmekte olup kaplama yapısını inceltmektedir. Bununla birlikte 1g/l TiO2 içeren nano kompozit kaplama yüzeyinde yüksek büyütmelerdeki yüzey incelemelerinde dahi belirgin bir aglomerasyon tespit edilmemiştir. 20.000x büyütmede Zn-TiO2 (1g/l) kaplama yüzeyine mapping (haritalama) yapılarak; özellikle çinko plakalarının üzerine çökelen oksijen ve titanyumun varlığı belirlenmiştir (Şekil 3.6) (Vaezi ve diğ., 2008; Sancakoğlu ve diğ., 2011; Shi ve diğ., 2006; Ranganatha ve diğ., 2010; Pouladi ve diğ., 2012; Shibli ve Cahcko, 2011; Ranganatha ve diğ., 2012; Shibli ve Cahcko, 2008; Praveen ve Venkatesha, 2008; Praveen ve diğ., 2007; Vathsala ve Venkatesha, 2011; Xia ve diğ.,

2009; Kumar ve diğ., 2012; Lee ve diğ., 2007; Erler ve diğ., 2003; Xia ve diğ., 2012; Zhou ve Shen, 2013; Aal ve diğ., 2008; Baghery ve diğ., 2010, Boshkov ve diğ., 2008).

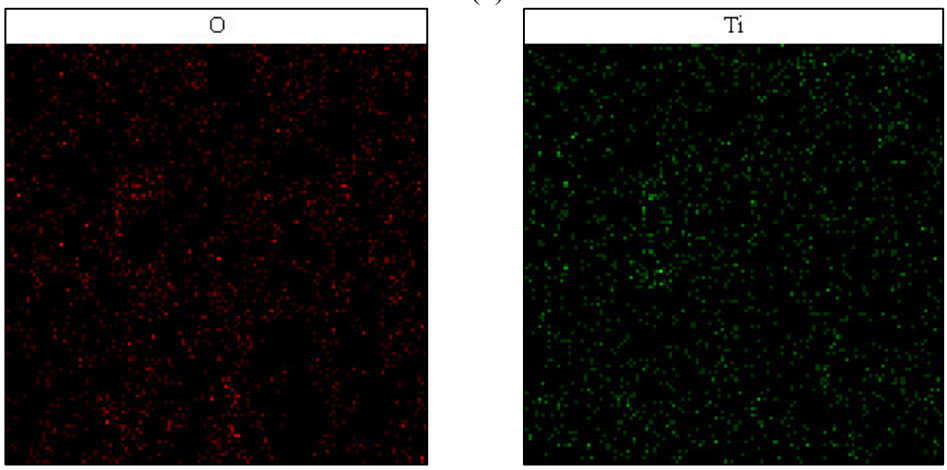


(a) (b)

Şekil 3.5. Zn-TiO_2 (1g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 2500x ve (b) 5000x büyütmelerdeki yüzey SEM mikrografi

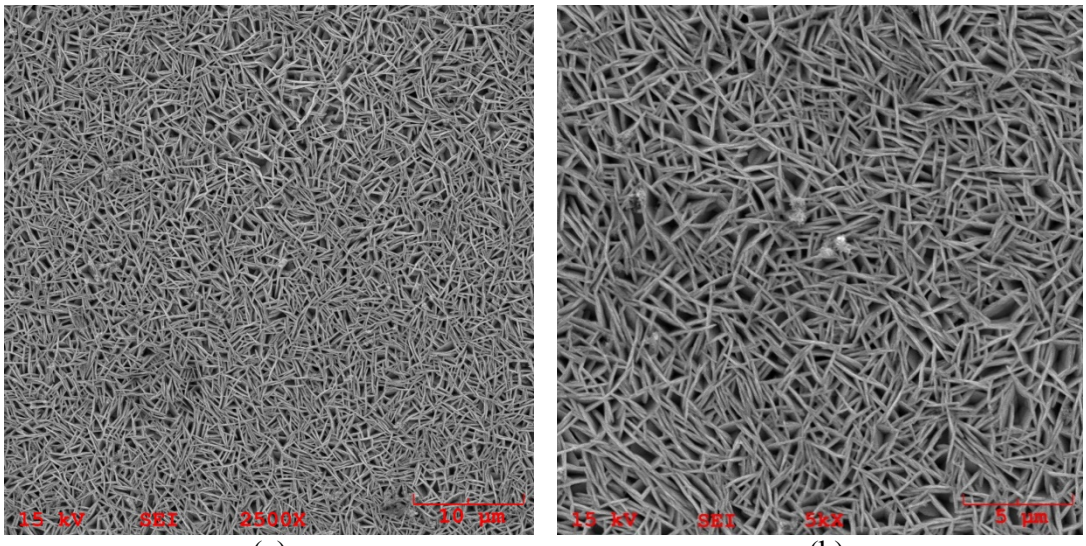


(a)



(b) (c)

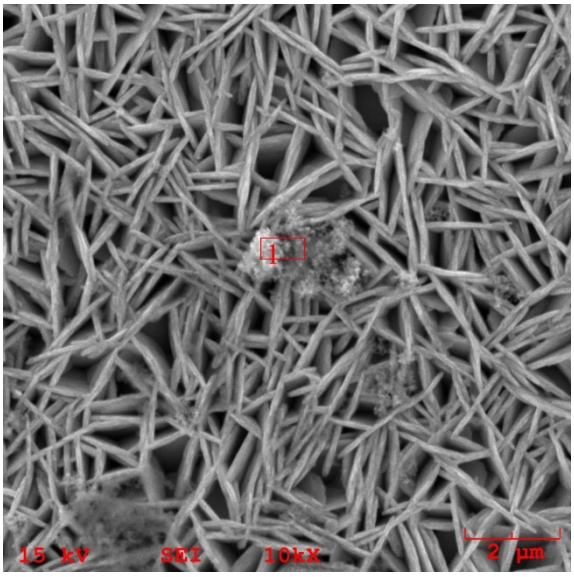
Şekil 3.6. Zn- TiO_2 (1g/l) nano kompozit kaplama yüzeyi SEM mikrografı (a), oksijen (b) ve titanyum (c) element haritaları (mapping) görüntüsü



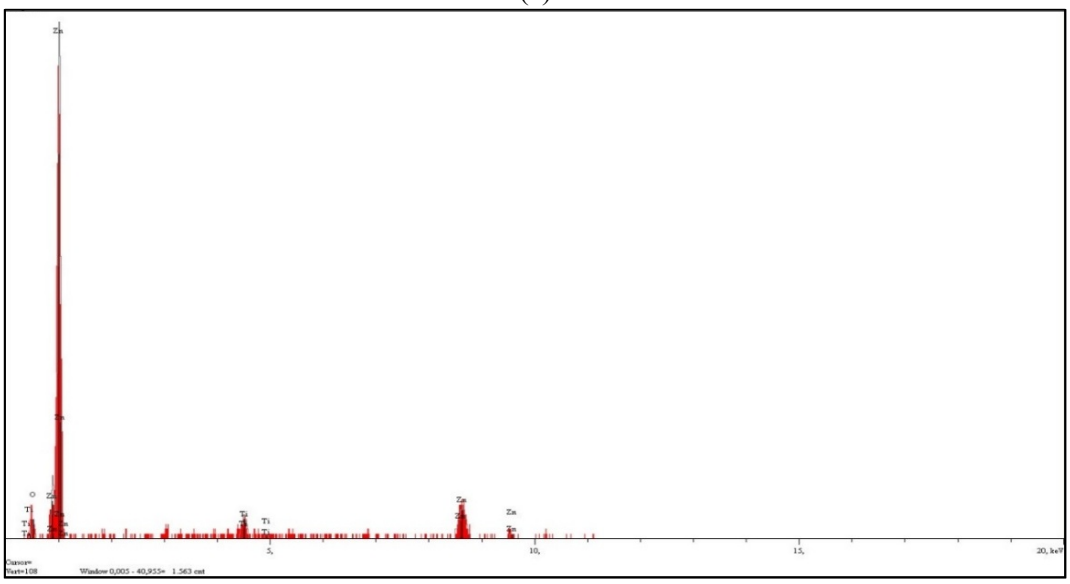
(a) (b)

Şekil 3.7. Zn- TiO_2 (4g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 2500x ve (b) 5000x büyütmelerdeki yüzey SEM mikrografı.

Nano partikül miktarının 1g/l'den 4g/l'ye çıkarılmasıyla kaplama yüzeyinde aglemerasyonun başladığı tespit edilmiştir. Aglemerasyonun varlığı nedeniyle, 1g/l TiO_2 içeren kaplama yüzeyine yapılan mapping işlemine gerek duyulmadan 1 numaralı aglemerasyon bölgesine EDX yapılmıştır. Yapılan EDX ile ağırlıkça % 7,591 titanyum, % 4,150 oksijen ve % 88,260 çinko içerdiği belirlenmiştir (Şekil 3.8b).



(a)

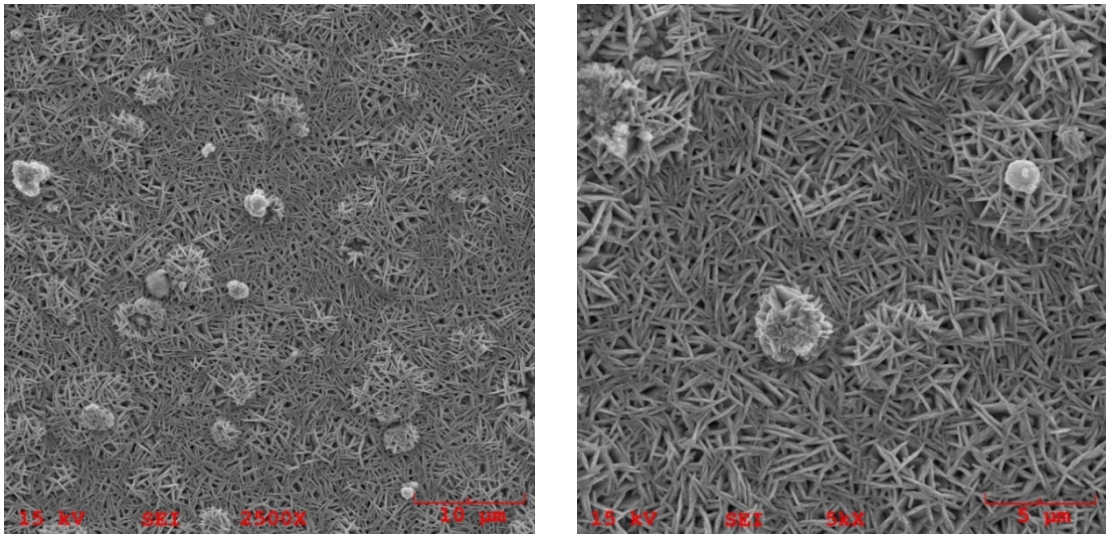


(b)

Şekil 3.8. Zn- TiO_2 (4g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 10000x büyütmedeki yüzey SEM mikrografı ve (b) EDX analizi

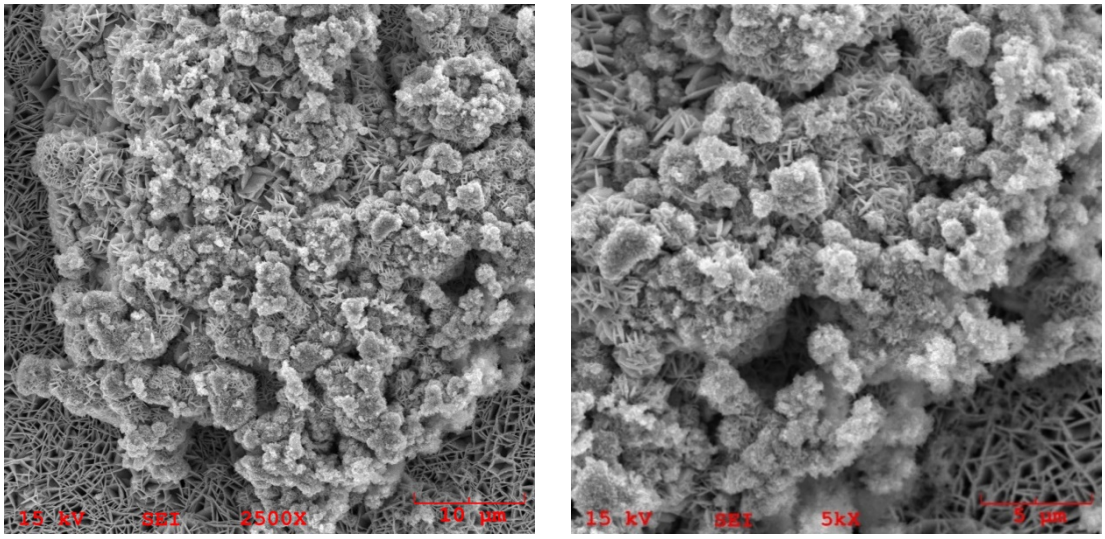
WO_3 içeren kaplama yüzeyinde de diğer nano kompozit kaplamada olduğu gibi kaplama yapısında incelme gerçekleşmiştir. Şekil 3.9 ve 3.10'dan da görüldüğü gibi

nano partikül türü ve miktarına bağlı olarak yapısal değişimler gerçekleşmiştir. Her iki metal oksit içeren nano kompozit kaplamada yapı incelmiştir. Ancak WO_3 içeren kaplamada aglemerasyon oluşmuş ve nano partikül miktarın artması ile birlikte aglemerasyonun hacimsel miktarı da artmıştır. Bu ise deneysel çalışmada kullanılan iki farklı elementin birbirine göre farklı yüzey enerjilerden kaynaklı istenmeyen bir durum olup, Şekil 3.2'de de gösterilmiştir (Behzadnasab ve diğ., 2011).



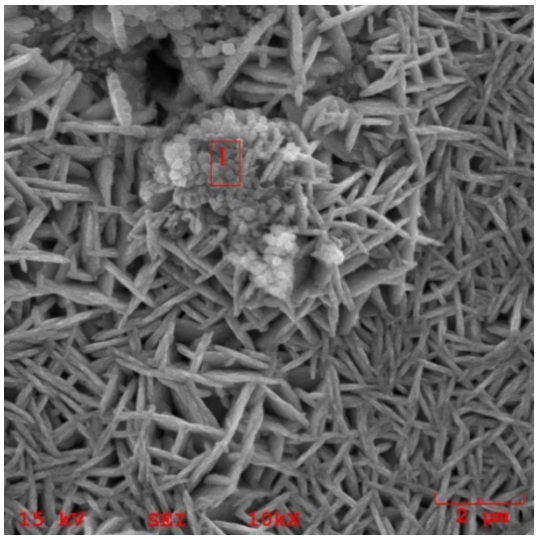
(a) (b)

Şekil 3.9. Zn-WO_3 (1g/l) (a) 2500x; (b) 5000x

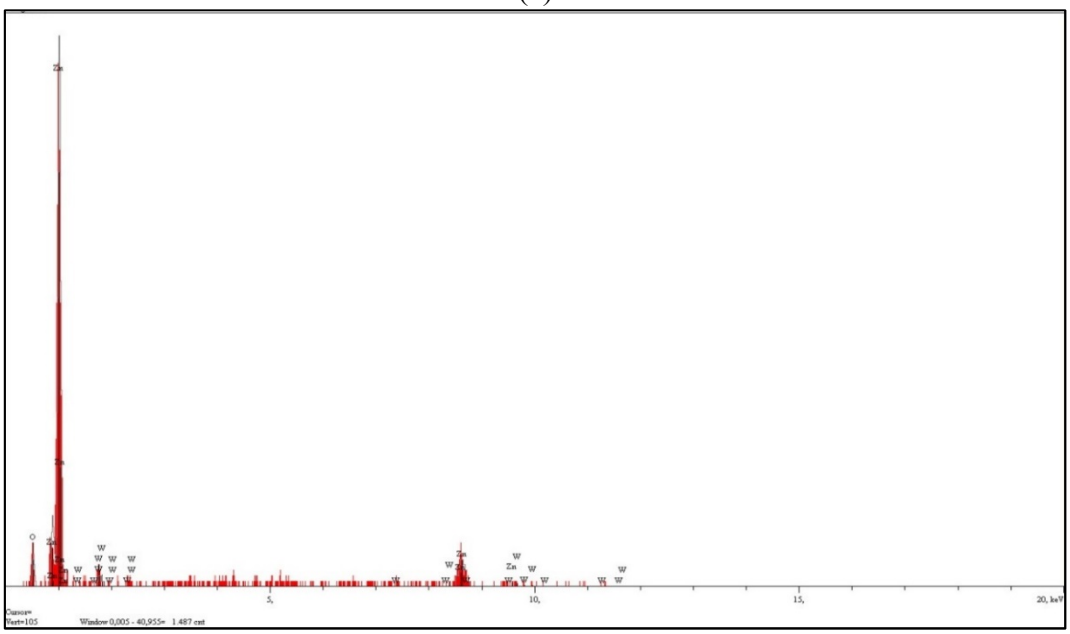


(a) (b)

Şekil 3.10. Zn-WO3 (4g/l) (a) 2500x; (b) 5000x

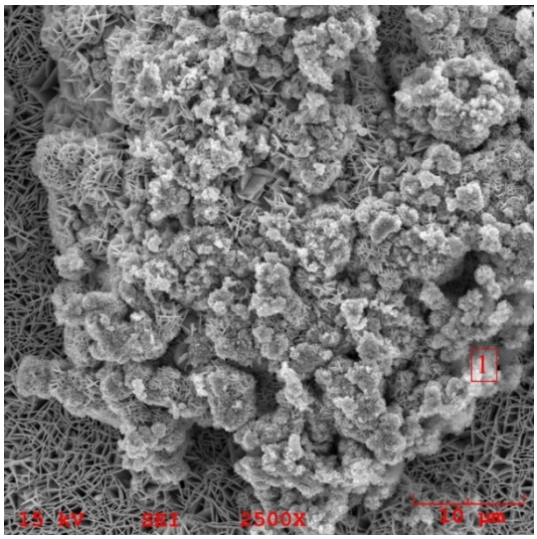


(a)

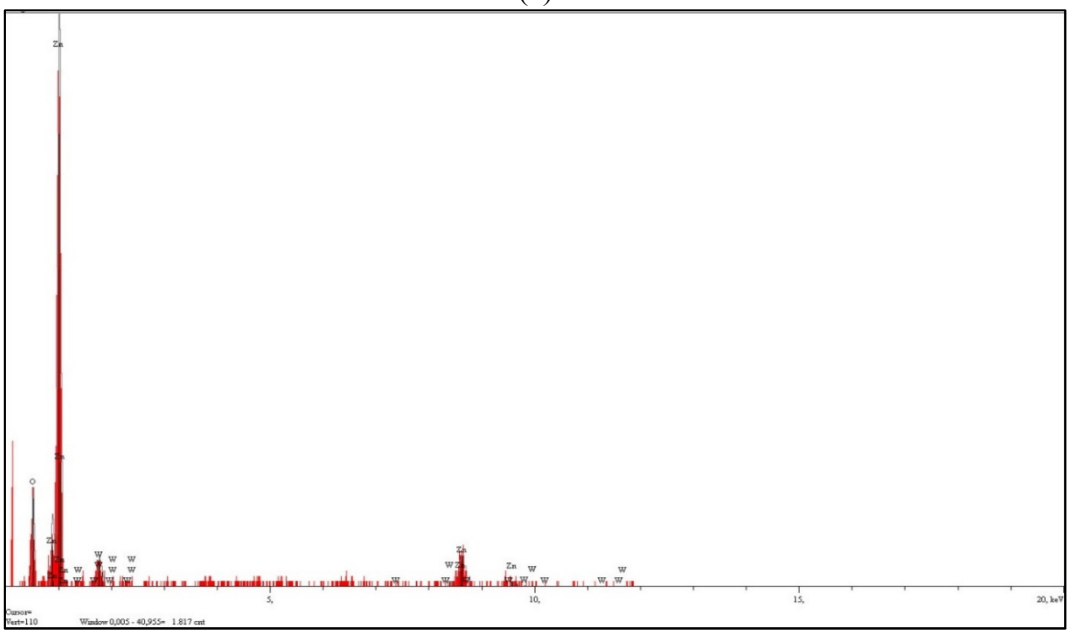


(b)

Şekil 3.11. Zn-WO_3 (1g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 10000x büyütmedeki yüzey SEM mikrografı ve (b) EDX analizi



(a)



(b)

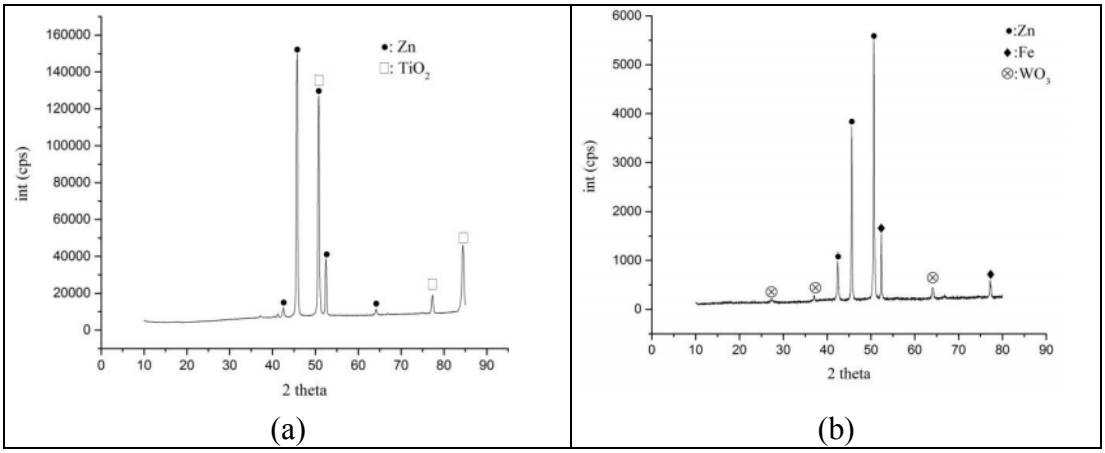
Şekil 3.12. Zn-WO_3 (4g/l) nano kompozit kaplamanın (a) 2500x büyütmedeki yüzey SEM mikrografı ve (b) EDX analizi

Aglemerasyon bölgelerindeki çinko plakalarının inceliği de Şekil 3.11 ve 3.12'de yer alan mikrograflarda görülmektedir. Bu durum nano partküllerin plaka üzerine çökelerek daha fazla çekirdeklenme alanı yaratması ve çinko plakalarının büyüme hızını azaltması ile açıklanmaktadır.

Şekil 3.11 ve 3.12'de WO_3 içeren aglemerasyon bölgelerine yapılan EDX analizleri verilmiştir. EDX analiz sonuçları da artan nano partikül miktarına bağlı olarak, aglemerasyon içerisindeki ağırlıkça yüzdesel tungsten miktarının % 30,738 değerinden, % 32,104 değerine arttığını göstermiştir. Bölgesel olarak yapılan EDX

analiz sonuçları kaplama yapısındaki değişimlerin nedenini sayısal olarak destekler niteliktedir.

SEM mikrografları nano partikül miktarının artması ile birlikte kaplamadaki çinko plaka boyutlarının da azaldığını göstermiştir. Ancak kaplamanın kristal boyutlarının sayısal olarak elde edilebilmesi amacıyla XRD cihazı ve Scherrer eşitliği kullanılarak değerlendirilmiştir. Şekil 3.13 ve Tablo 3.1'de XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 3.13 EDX analizlerinin yanı sıra kaplamada TiO_2 ve WO_3 metal oksitlerinin içerdiğini de göstermektedir. Elde edilen sonuçlar SEM mikrograflarını destekler nitelik taşımakta olup, nano partikül ilavesi ve artan nano partikül miktarı ile Zn plaka boyutlarını azalttığını ifade etmektedir.



Şekil 3.13. Zn-TiO_2 (4g/l) (a) ve Zn-WO_3 (4g/l) (b) nano kompozit kaplamaların X-ray spektrumları

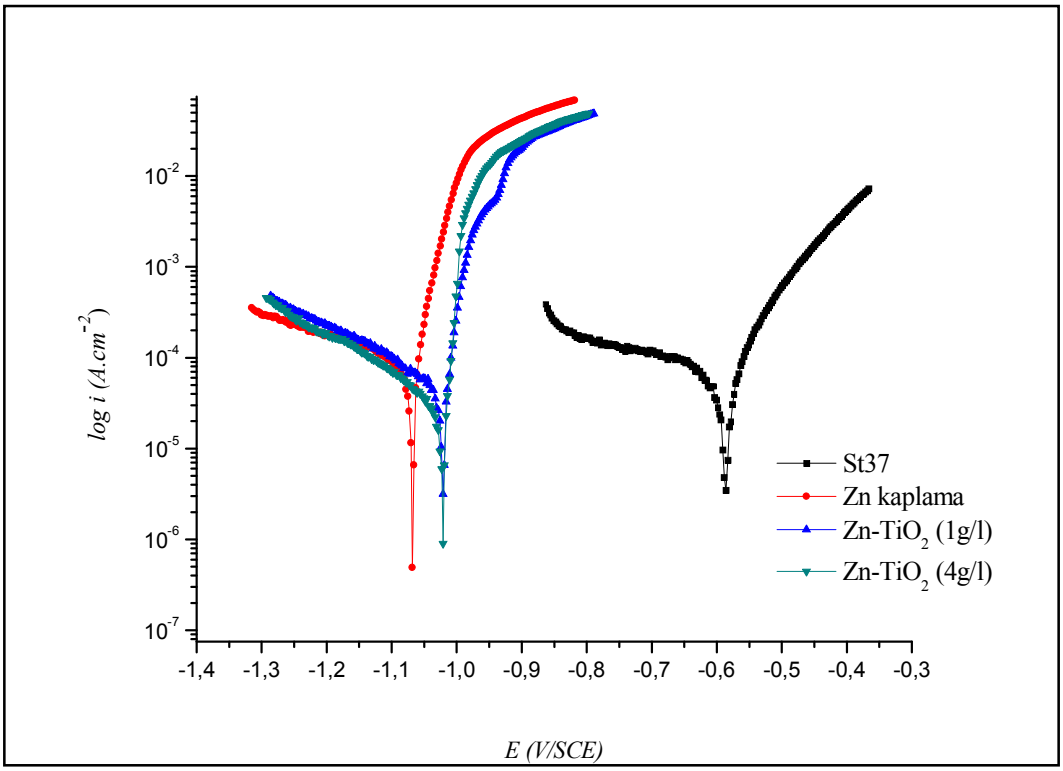
Tablo 3.1. Her kaplamadaki çinkonun kristal boyutu

Malzeme	Kristal boyutu, nm
Zn kaplama	3,36
Zn-TiO_2 (1 g/l) nano kompozit kaplama	3,23
Zn-TiO_2 (4 g/l) nano kompozit kaplama	2,96
Zn-WO_3 (1 g/l) nano kompozit kaplama	3,14
Zn-WO_3 (4 g/l) nano kompozit kaplama	2,80

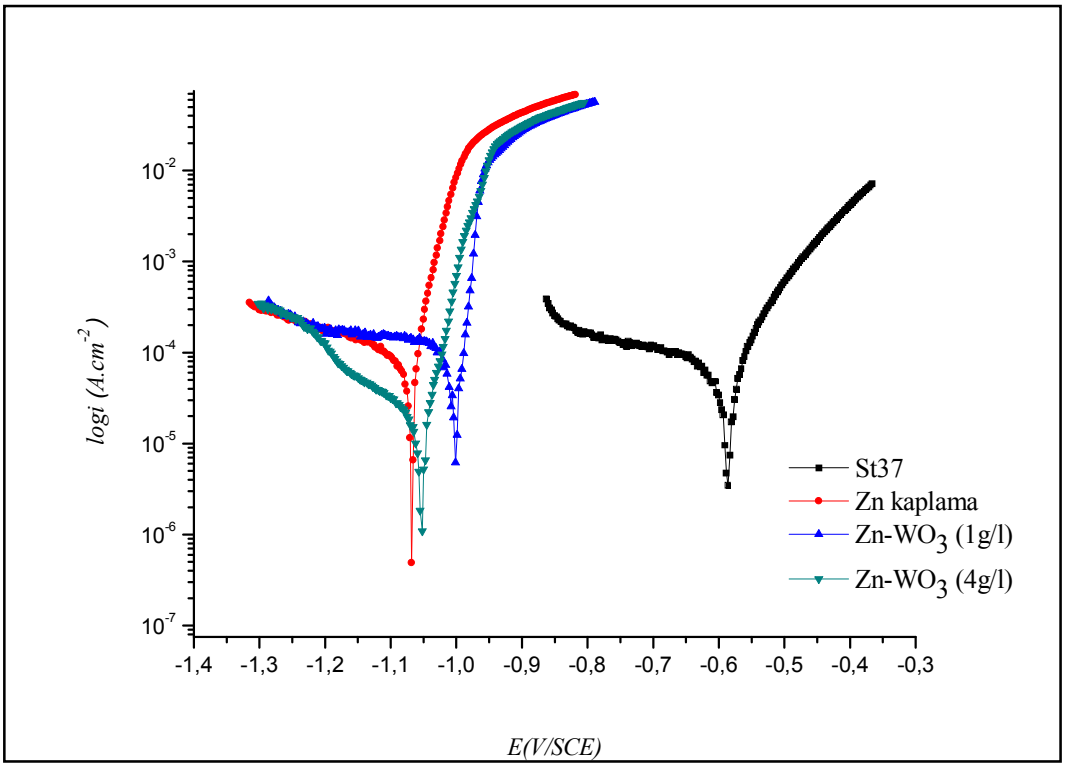
3.2. Elektrokimyasal Ölçümlerin Değerlendirilmesi

3.2.1. Tafel ölçümleri

Kaplanmamış çeliğin ve Zn, Zn-TiO_2 (1,4 g/l), Zn-WO_3 (1,4g/l) kaplanmış çeliğin polarizasyon eğrileri Şekil 3.14 ve 3.15'te verilmiştir. Her iki nano partikül de miktarın bir fonksiyonu olarak ayrı değerlendirmeye tabi tutulmuş böylece daha sade grafiksel gösterim elde edilmiştir. Polarizasyon eğrileri ekstrapole edilerek; Ekor (korozyon potensiyeli), Ikor (korozyon akım yoğunluğu) ve korozyon hızı değerleri bulunmuştur. Elde edilen değerler Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. St 37 çeliğinin, Zn kaplamanın ve farklı miktarlarda (1g/l ve 4g/l) nano partikül içeren Zn-TiO2 nano kompozit kaplamaların %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrileri



Şekil 3.152. St 37 çeliğinin, Zn kaplamanın ve farklı miktarlarda (1g/l ve 4g/l) nano parikül içeren Zn-WO3 nano kompozit kaplamaların % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrileri

Tablo 3.2. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki kaplamalı ve kaplamasız çeliğin elektrokimyasal ölçüm sonuçları

	Ekor	Ikor ($\mu A.cm^{-2}$)	Korozyon hızı(mpy)
St 37	-587,0mV	127,0	74,11
Zn coated	-1,070 V	68,60	40,12
Zn-TiO_2 (1g/l)	-1,020 V	48,50	28,25
Zn-TiO_2 (4g/l)	-1,020 V	24,40	14,20
Zn-WO_3 (1g/l)	-1,000 V	40,30	23,49
Zn-WO_3 (4g/l)	-1,050 V	16,00	9,483

Zn kaplamanın korozyon potansiyeli, kompozit kaplamaların korozyon potansiyelleri kaplanmamış çeliğin korozyon potansiyeline göre daha pozitif değerlere kaymıştır. Ayrıca nano partikül katkısı ve her bir nano partikül miktarının artması ile korozyon akım yoğunluğu azalmaktadır. St37 çeliğinin korozyon akım yoğunluğu 127,00 µA iken Zn kaplamayla 68,40 µA değerine azalmıştır. Nano partikül cinsinin ve miktarının bir fonksiyonu olarak bu değer TiO_2 nano partikülünde 24,00 µA değerine, WO_3 nano partikülünde ise 16,00 µA değerine kadar düşmüştür. Buna göre; TiO_2 ve WO_3 nano pariküllerinin katkısı ile elde edilen nano kompozit kaplamalar, Zn kaplamanın korozyon direncini arttırmıştır.

$$2Zn+O_2 \rightarrow 2ZnO \quad (3.1)$$

$$ZnO+2Cl \rightarrow ZnCl_2+O^{-2} \quad (3.2)$$

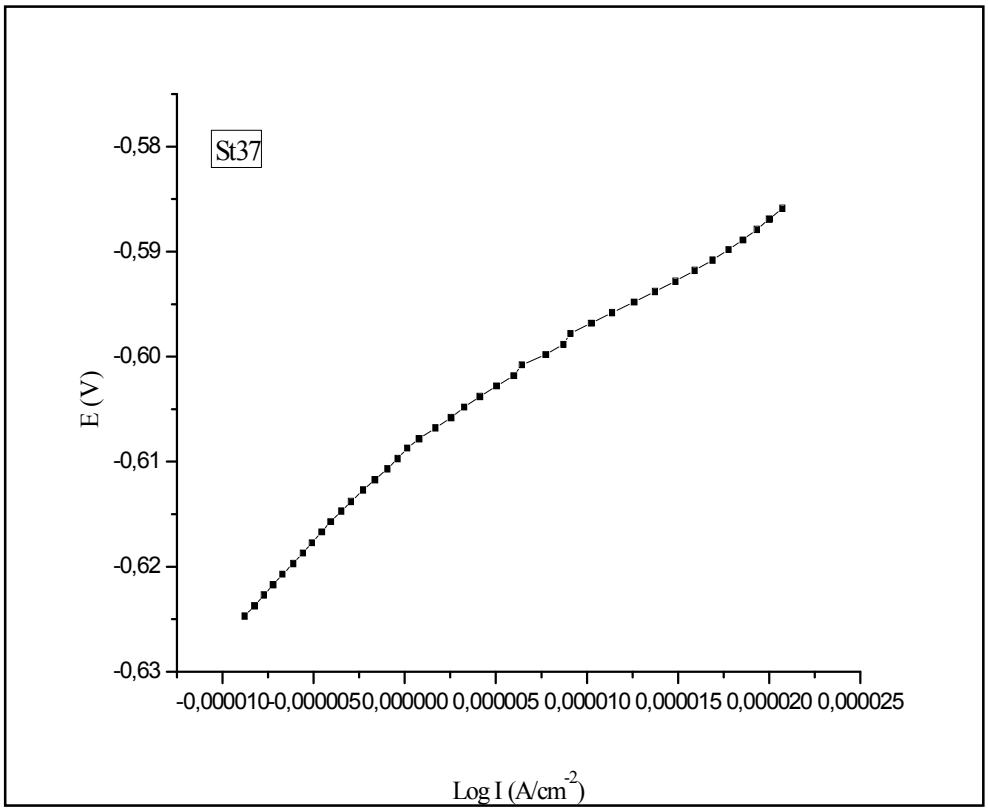
$$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (3.3)$$

$$4Zn^{+2}+4OH^-+ZnCl_2 \rightarrow ZnCl_2(Zn[OH]_2)_4 \quad (3.4)$$

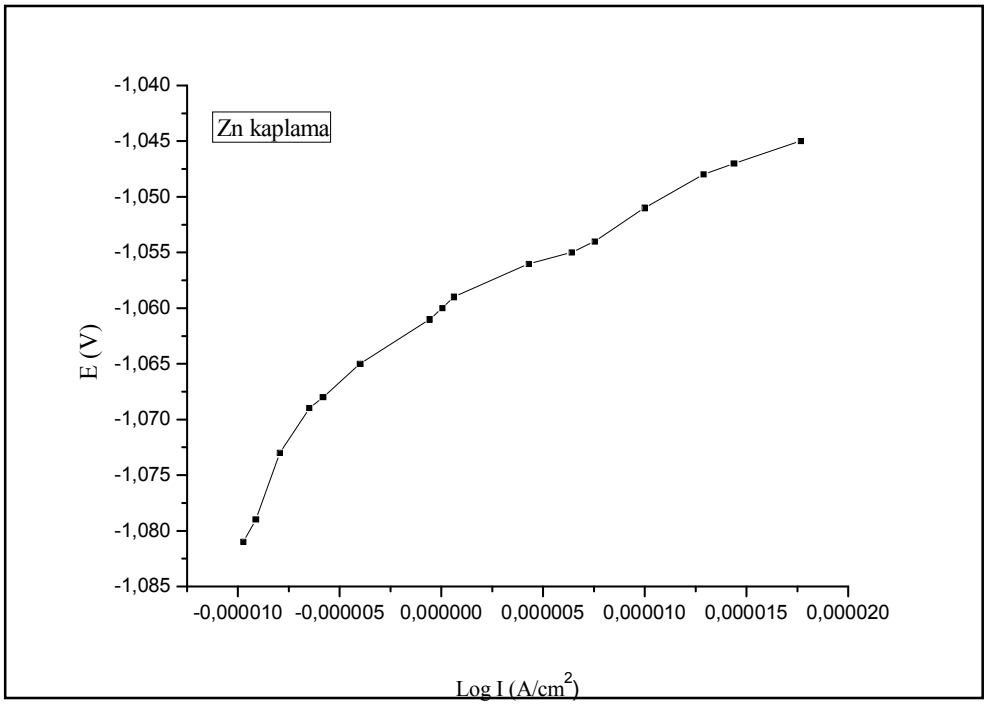
Yukarıdaki reaksiyonlara göre, çinko metal yüzeyinde ZnO, $ZnCl_2$, $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ gibi korozyon ürünleri oluşur. Ancak zaman içerisinde oluşan bu pasif tabakaların bozunmasıyla yüzey tekrar korozyona maruz kalmaktadır. Kompozit kaplamalardaki nano partiküller korozyon oluşum mekanizmasına etki etmemekte ancak oluşturduğu pasif tabakanın yapısını değiştirerek daha kararlı olmasını sağlamaktadır. Bu durum da çeliğin korunması açısından önemlidir.

3.2.2. Lineer polarizasyon ölçümleri

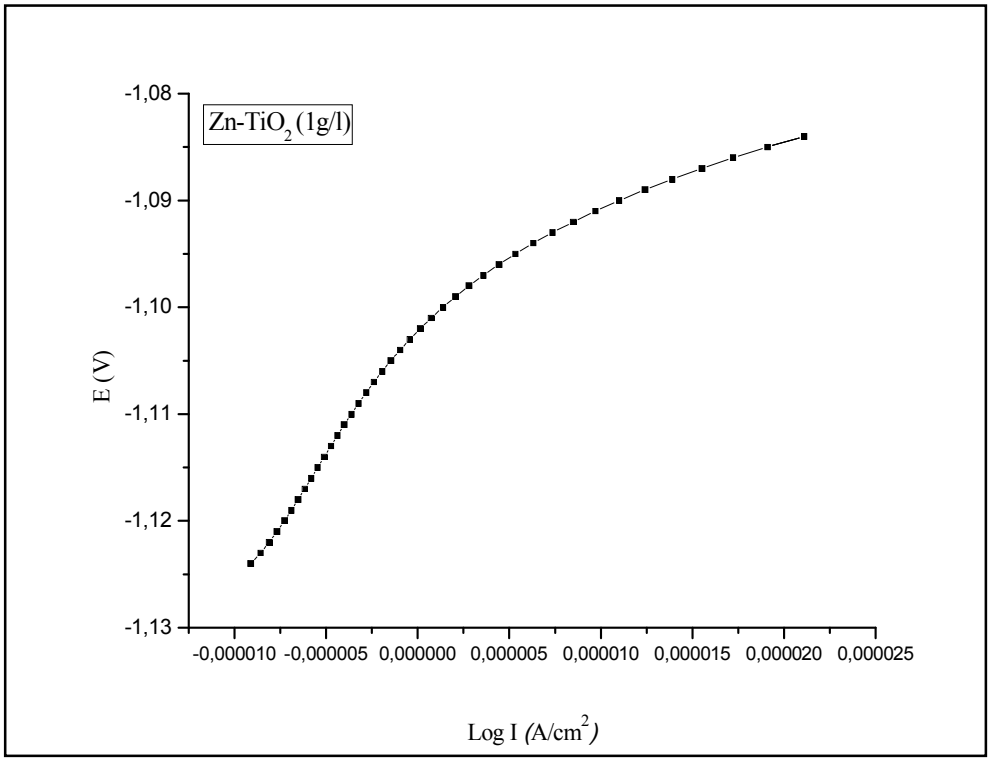
Deneysel çalışma kapsamında altlık kaplanmış ve kaplanmamış malzemelerin elektrokimyasal davranışı lineer polarizasyon ölçümleri yapılarak da değerlenmiştir. Şekil 3.16-21'de tüm malzemelere ait lineer polarizasyon eğrileri gösterilmiştir. Lineer polarizayon eğrilerinden elde edilen Rp değerleri ise Tablo 3.3'te verilmiştir. Elde edilen Rp değeri, korozif ortam ile metal ara yüzündeki direnç değerini ifade etmekte olup, korozyon akım yoğunluğu ile ters orantılıdır. Rp değerinin artması korozyon direncinin arttığını göstermektedir. Bu doğrultuda Tablo 3.3 incelendiğinde, 4g/l TiO_2 içeren Zn-TiO_2 kompozit kaplamanın Rp değeri 3,221 kΩ iken 4g/l WO_3 içeren Zn-WO_3 nano kompozit kaplamanın Rp değeri ise 3,555 kΩ'dur. Zn kaplamaya eklenen nano partiküllerin Rp değerini arttırdığı yani korozyon direncini geliştirdiği anlaşılmaktadır.



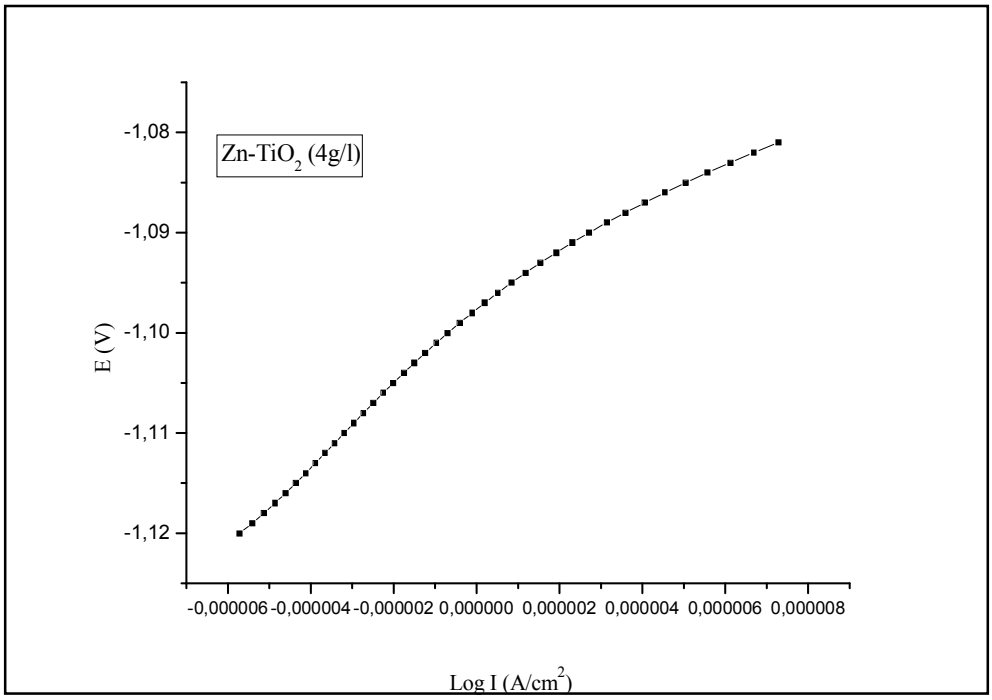
Şekil 3.36. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki St37 çeliğinin lineer polarizasyon eğrisi



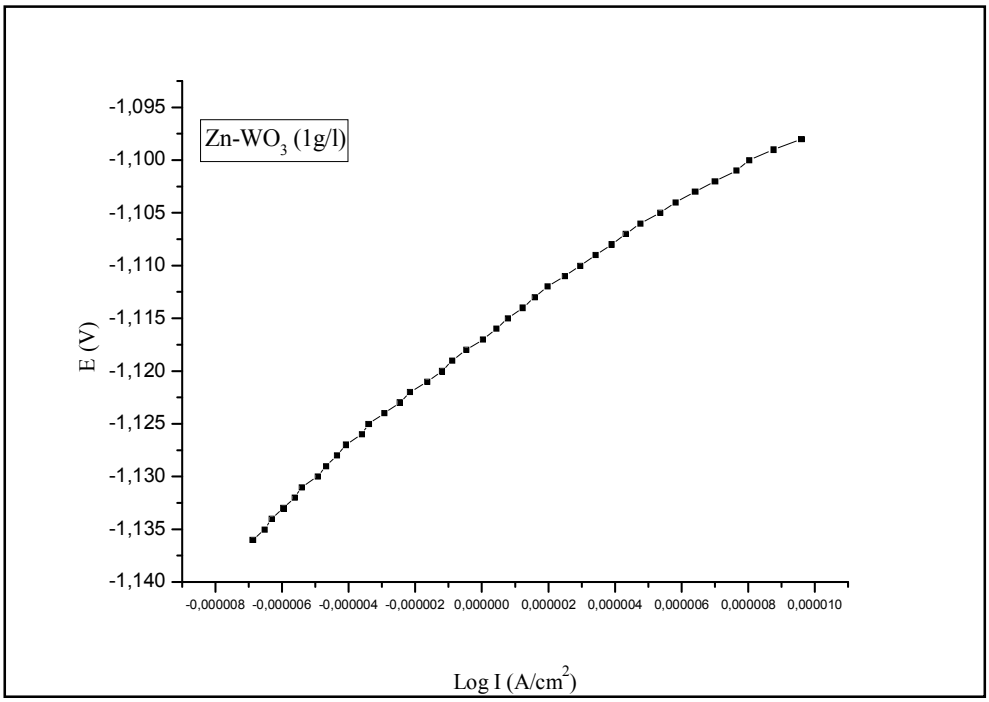
Şekil 3.17. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi



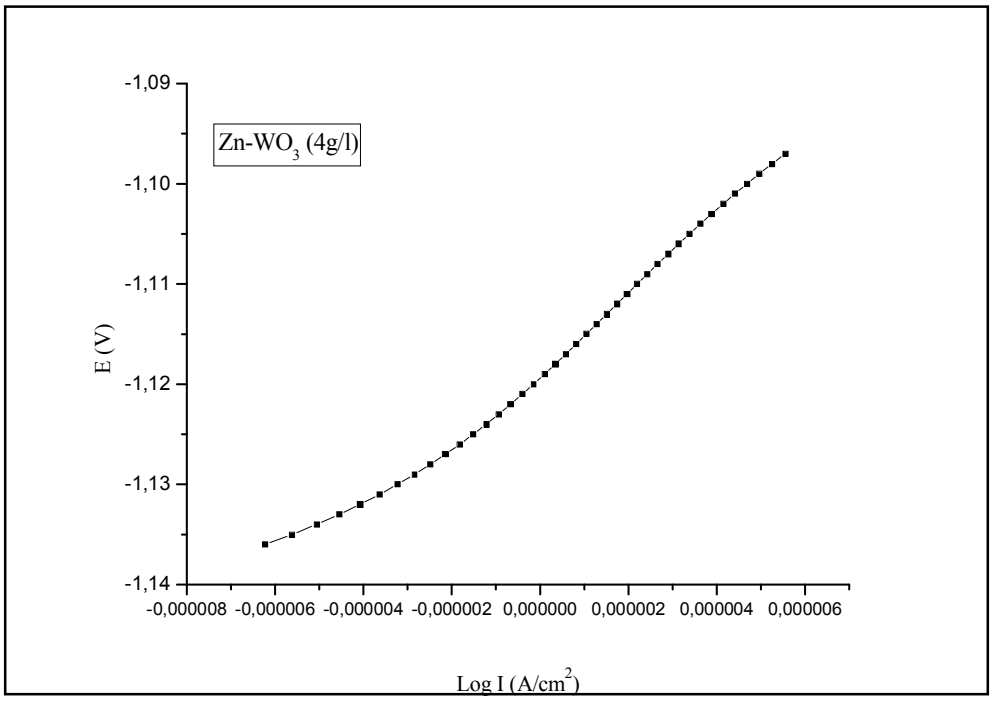
Şekil 3.18. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-TiO2 (1g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 3.19. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-TiO2 (4 g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi



Şekil 3.4. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-WO_3 (1 g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi



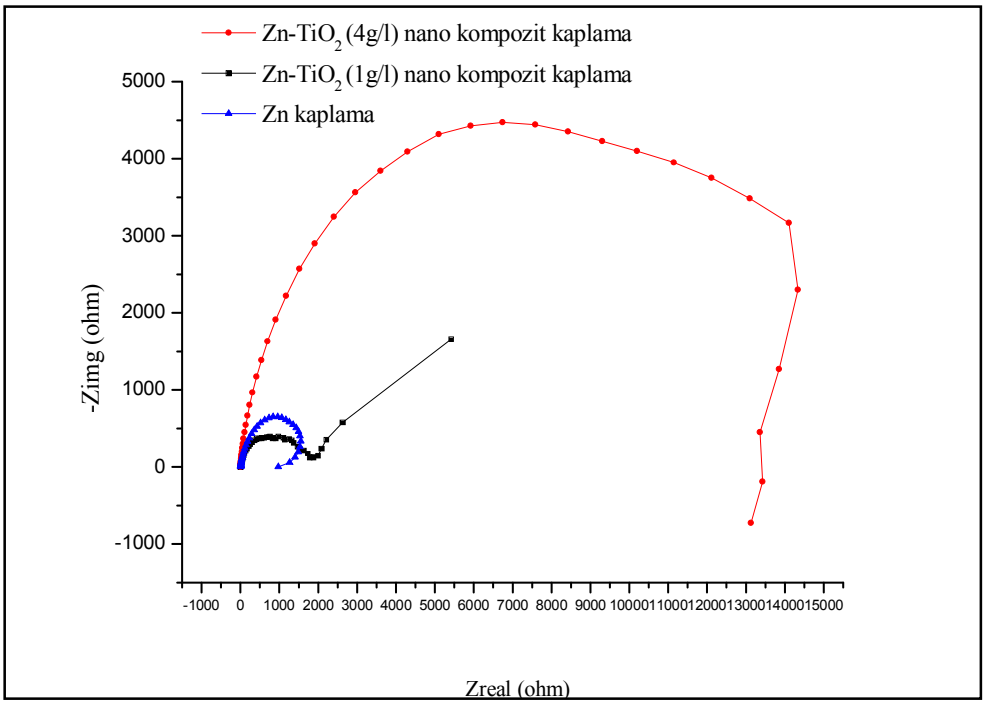
Şekil 3.5. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn-WO_3 (4 g/l) nano kompozit kaplamanın lineer polarizasyon eğrisi

Tablo 3.3. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki kaplamalı ve kaplamasız çeliklerin lineer polarizasyon eğrilerinden elde edilen Rp değerleri

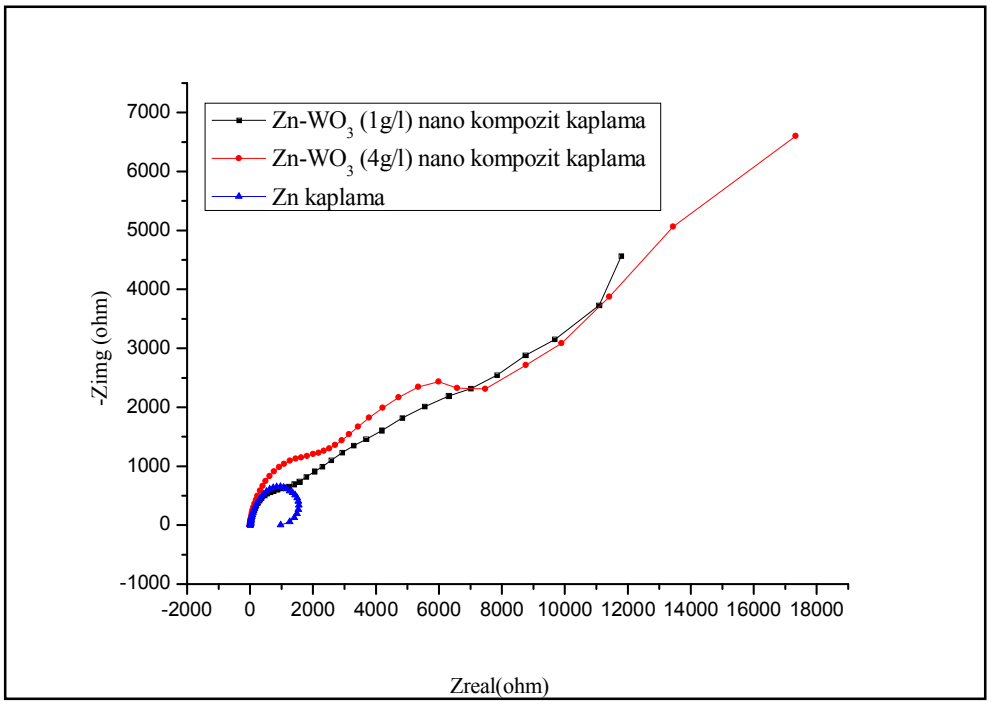
Malzeme	Rp (kΩ)
St37	1,290
Zn coated	1,350
Zn-TiO_2 (1g/l)	1,503
Zn-TiO_2 (4g/l)	3,221
Zn-WO_3 (1g/l)	2,374
Zn-WO_3 (4g/l)	3,555

3.2.3. Elektrokimyasal impedans (EIS) ölçümü

İmpedans ölçümü sonuçları Şekil 3.22-23'te verilmiştir. Diyagram ile eşdeğer devre şeması tam olarak uyum sağlayamadığından, şemaya göre değerlendirme yapılamamıştır. Sadece polarizasyon direnci sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Polarizasyon direnci değeri, yarım dairenin bittiği kısma denk gelen değer veya daireden sonra oluşan uzantıya karşılık gelen değer alınarak yorumlanmıştır. Bu kapsamda; Zn kaplama için polarizasyon direnci 1,705 kΩ iken, nano partikül miktarı ve cinsine bağlı olarak değişmiştir. TiO_2 ilavesi ile Zn kaplamanın direnci artmış ve 1g/l'deki yaklaşık 1,600 kΩ olan değer 14,34 kΩ'a yükselmiştir. WO_3 ilavesinde ise artan nano partikül miktarına bağlı olarak, 11,79 kΩ'dan 17,33 kΩ'a yükseldiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, nano partikül katkısının ve miktarsal artışının kaplama direncini de artırdığını ortaya koymuştur.



Şekil 3.22. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn kaplama ve Zn-TiO2 (1 g/l ve 4 g/l) nano kompozit kaplamaların EIS eğrileri

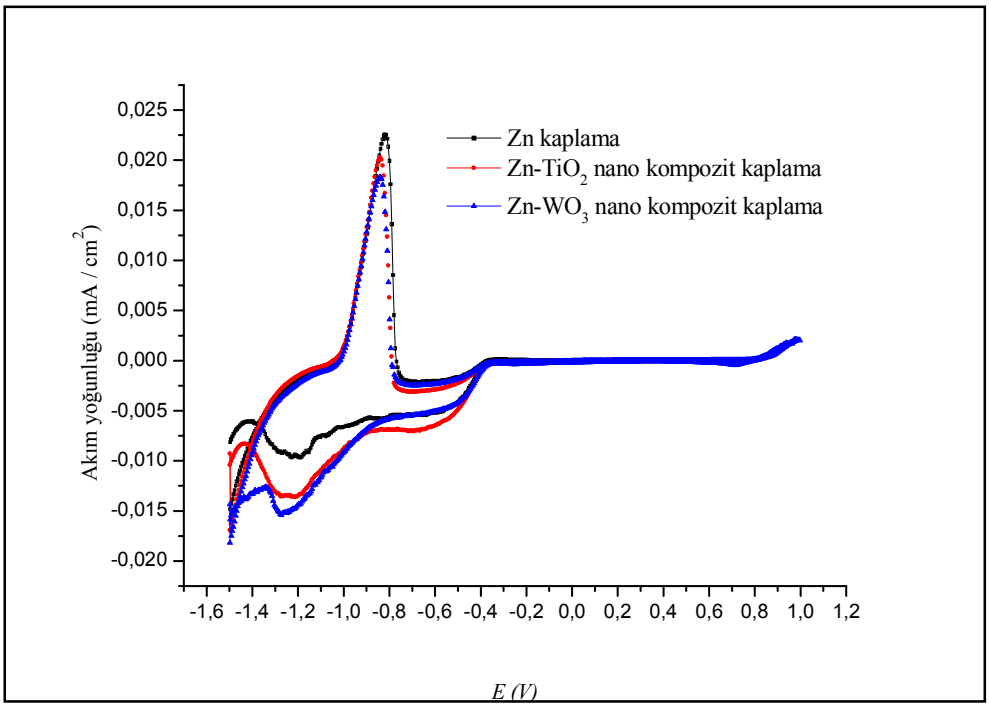


Şekil 3.23. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki Zn kaplama ve Zn-WO3 (1 g/l ve 4 g/l) nano kompozit kaplamaların EIS eğrileri

3.2.4. Dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry) ölçümü

Dönüşümlü voltametri ölçümlerinin incelenmesi ile sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürüyemeyeceğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür.

Kaplanmış ve kaplanmamış çeliklerde korozyon direncini belirlemek için dönüşümlü voltametri ölçümleri de yapılmış olup Şekil 3.24'te malzemelere ait CV eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde, TiO_2 ve WO_3 nano partikülleri soy oldukları için onlara ait herhangi bir yükseltgenme ve/veya indirgenme pikine rastlanılmamıştır. Ancak Zn kaplamaya kıyasla anodik pikin akım değerlerinde azalma görülmüştür. Akım değerlerindeki azalma en fazla WO_3 nano partikülünde olmaktadır. Bu durum WO_3 nano partikülünün Zn kaplamanın korozyon direncini etkili olarak geliştirdiğini ifade etmektedir.



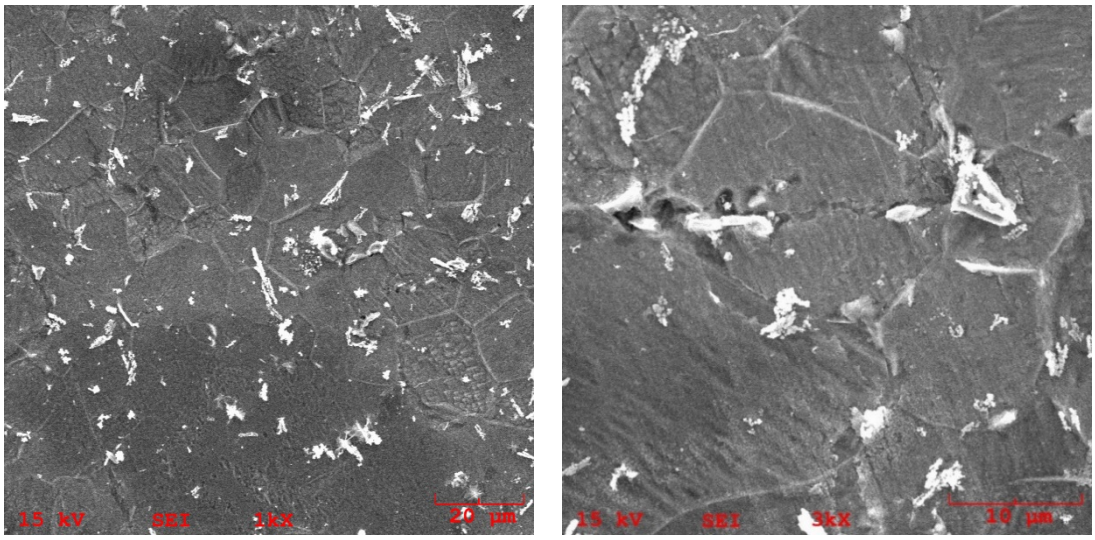
Şekil 3.24. TiO_2 ve WO_3 nano partiküllerini içeren kaplama çözeltisinin CV eğrileri

Elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen tüm sonuçlar incelendiğinde birbirlerini desteklediği görülmektedir.

3.3. Mikro Yapısal Özelliklerin Korozyona Etkisi

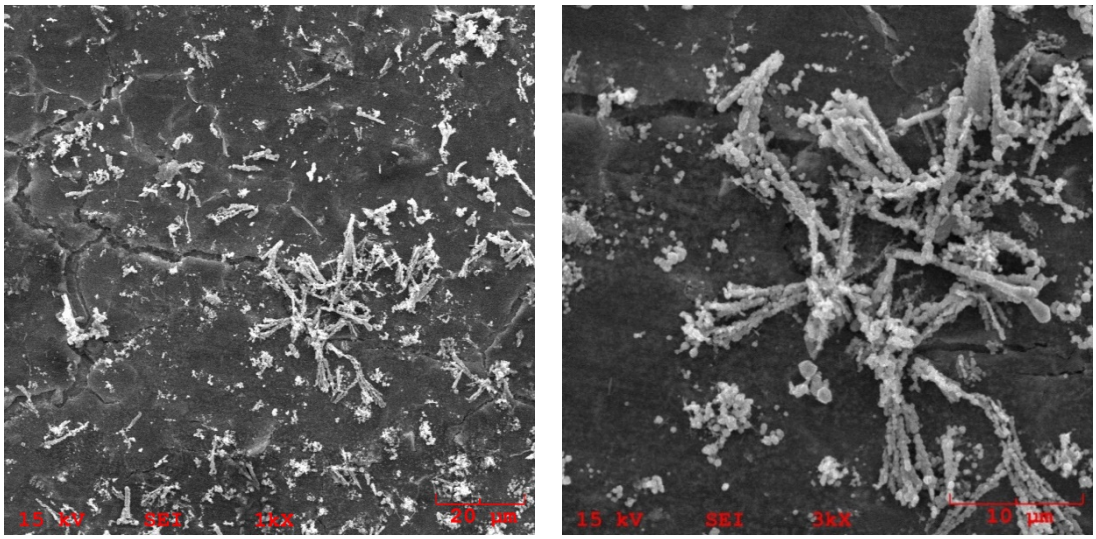
Elektrokimyasal ölçümler, kaplanmamış çeliğin Cl^- içeren çözelti içerisinde kaplanmış çeliklere kıyasla daha anodik davranacağı ortaya koymuştur. Bu ölçümler aynı zamanda nano kompozit kaplamaların sadece Zn ile kaplanmış yüzeye göre de daha katodik davrandığını göstermiştir. Bu bölümde, zamanın bir fonksiyonu olarak ortamın (% 3,5 NaCl çözeltisi) kaplanmış ve kaplanmamış çeliklerin korozyon davranışı üzerine etkisi yüzey incelemeleri ile ortaya konulmuştur.

Şekil 3.25-3.27'de yer alan SEM mikrografları korosif çözeltinin 24, 72 ve 120 saat sonrasında altlık malzemenin yüzeye verdiği tahribatı göstermektedir. St 37 çeliğinin 24 saat sonraki korozyon yüzeyi incelendiğinde, yüksek enerjili tane sınırlarının anodik davranıp yenime uğradı tespit edilmiştir (Şekil 3.25).



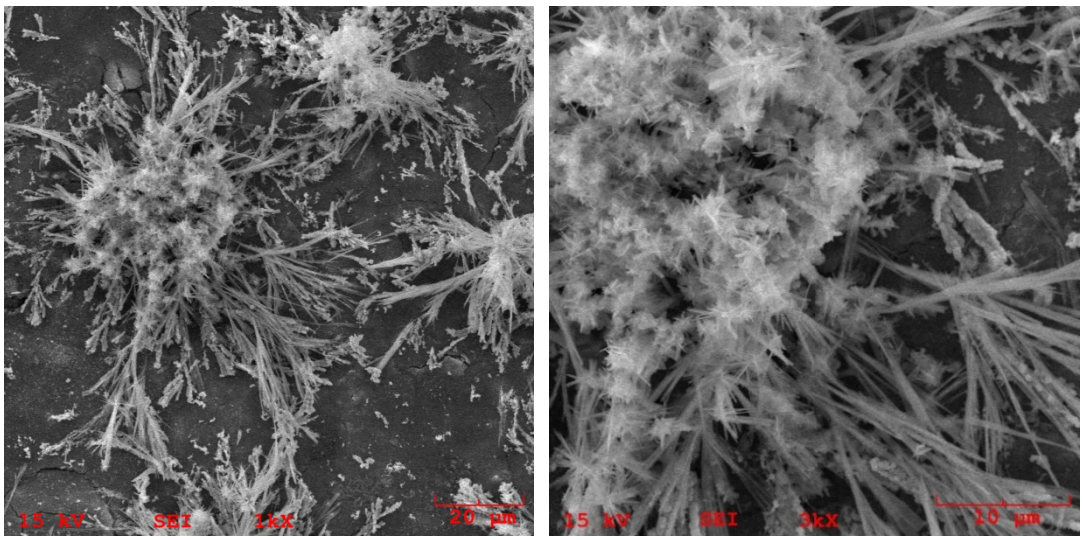
(a) (b)

Şekil 3.6. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan altlık malzemenin 24 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1000x; (b) 3000x



(a) (b)

Şekil 3.7. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan altlık malzemenin 72 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1000x; (b) 3000x



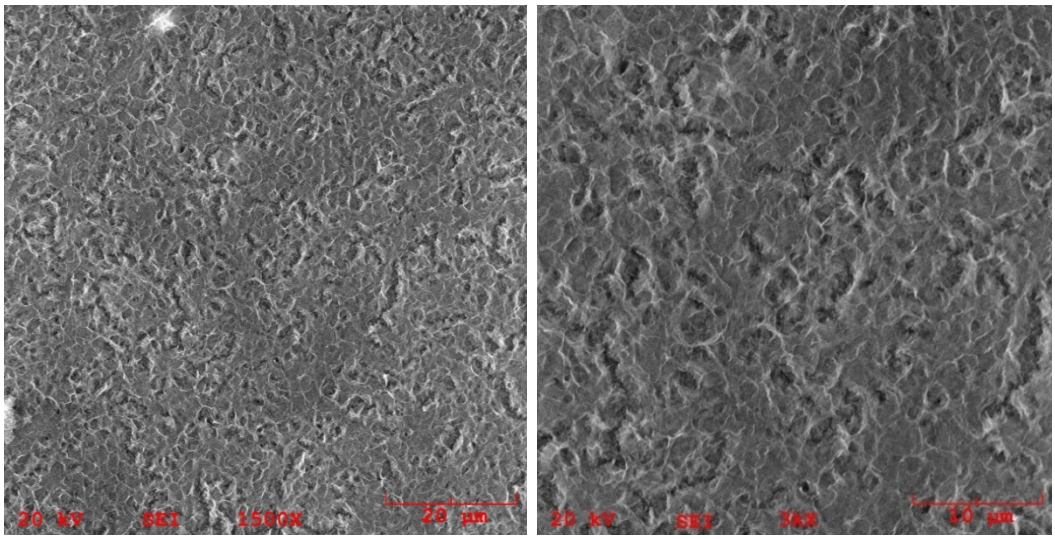
(a) (b)

Şekil 3.8. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan altlık malzemenin 120 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1000x; (b) 3000x

Artan zamanla birlikte yüzeyde kararlı pasif tabaka oluşamadığından korozyon hızla ilerlemiş olup SEM mikrograflarından da görüleceğe üzere tane sınırlarının kalınlığı ve derinliği ilk 24 saat sonrasına göre artmıştır. Aynı zamanda tane sınırlarının tamamının anodik tüketilmesine ek olarak tane içerisinde de çözünme gerçekleşmiştir (Şekil 3.26 ve 3.27). Zaman içerisinde çözeltideki Cl^- iyonları ile çelik yüzeyi arasındaki reaksiyon artmakta ve buna bağlı olarak SEM görüntülerinde beyaz kontrastta gözlenen korozyon ürünlerinin ($FeCl_2$, $Fe(OH)_2$ vb.) hacimsel

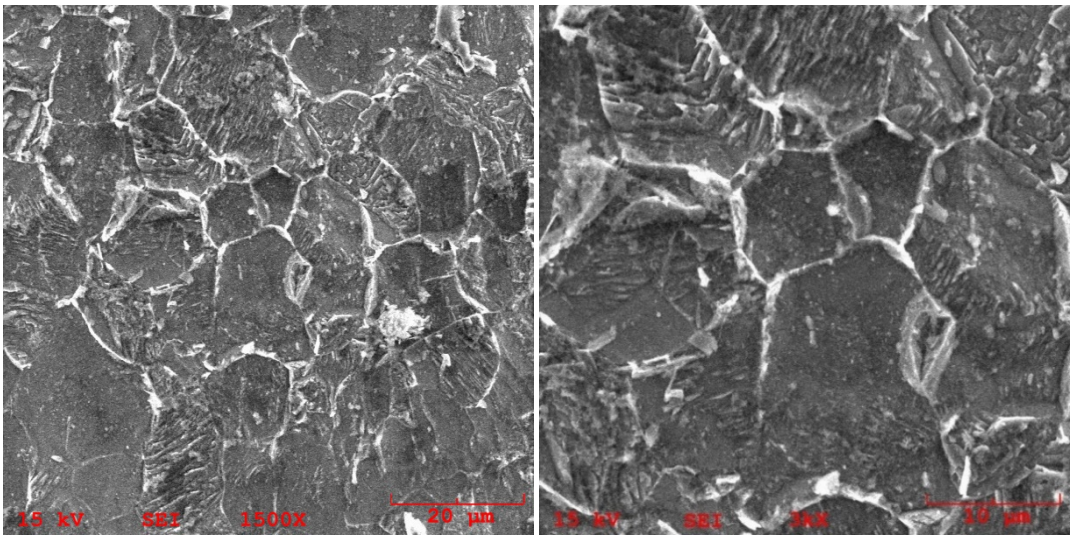
miktarı nispeten artmaktadır. Bu korozyon ürünleri de zamanla morfolojik değişime de uğramıştır (Tamura, 2008).

Zn kaplanmış altlık malzemenin zamanla yüzeyinde meydana gelen korozyon nedenli değişimler Şekil 3.28-3.30'da verilmiştir. Çinko metalin sodyum klorür çözeltisi ile etkileşiminde meydana gelen korozyon ürünleri $ZnCl_2$ ve $Zn(OH)_2$ vb. içerikli olup bu ürünler aynı zamanda bir pasif tabaka oluşturabilmektedir (Fuente ve diğ., 2007; Zhang, 1996; Aal ve diğ., 2008). Bu çalışmada da, 24 saat sonrasında kaplama yüzeyinde bahsedilen tabakalar gözlemlenmiştir (Şekil 3.28). Artan zamanla, kaplanmamış malzemenin korozyon davranışına benzer olarak tane sınırlarında anodik çözünmeler gerçekleşmiştir. 72 saat ve 120 saat sonrası etkileşim yüzeyleri tane sınırları boyunca ilerleyen korozyonun zamanla etkisinin arttırdığı ve Şekil 3.25'te gösterildiği üzere orijinal çelik matriksinde yer alan poligonal tane yapısını ortaya çıkarmıştır (Şekil 3.29 ve 3.30). Tane yüzeylerinde çukurcukların var olması korozyonun etkin olarak devam ettiğini ve pasif tabakanın kararlı olmadığını göstermektedir (Zhang, 1996; Aal ve diğ., 2008).



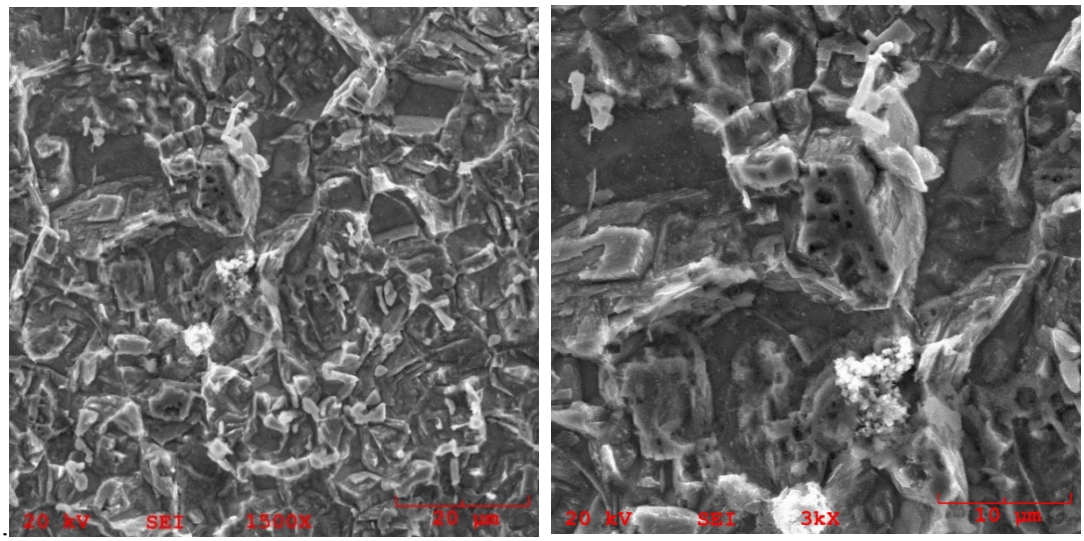
(a) (b)

Şekil 3.9. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn kaplamanın 24 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1500x; (b) 3000x



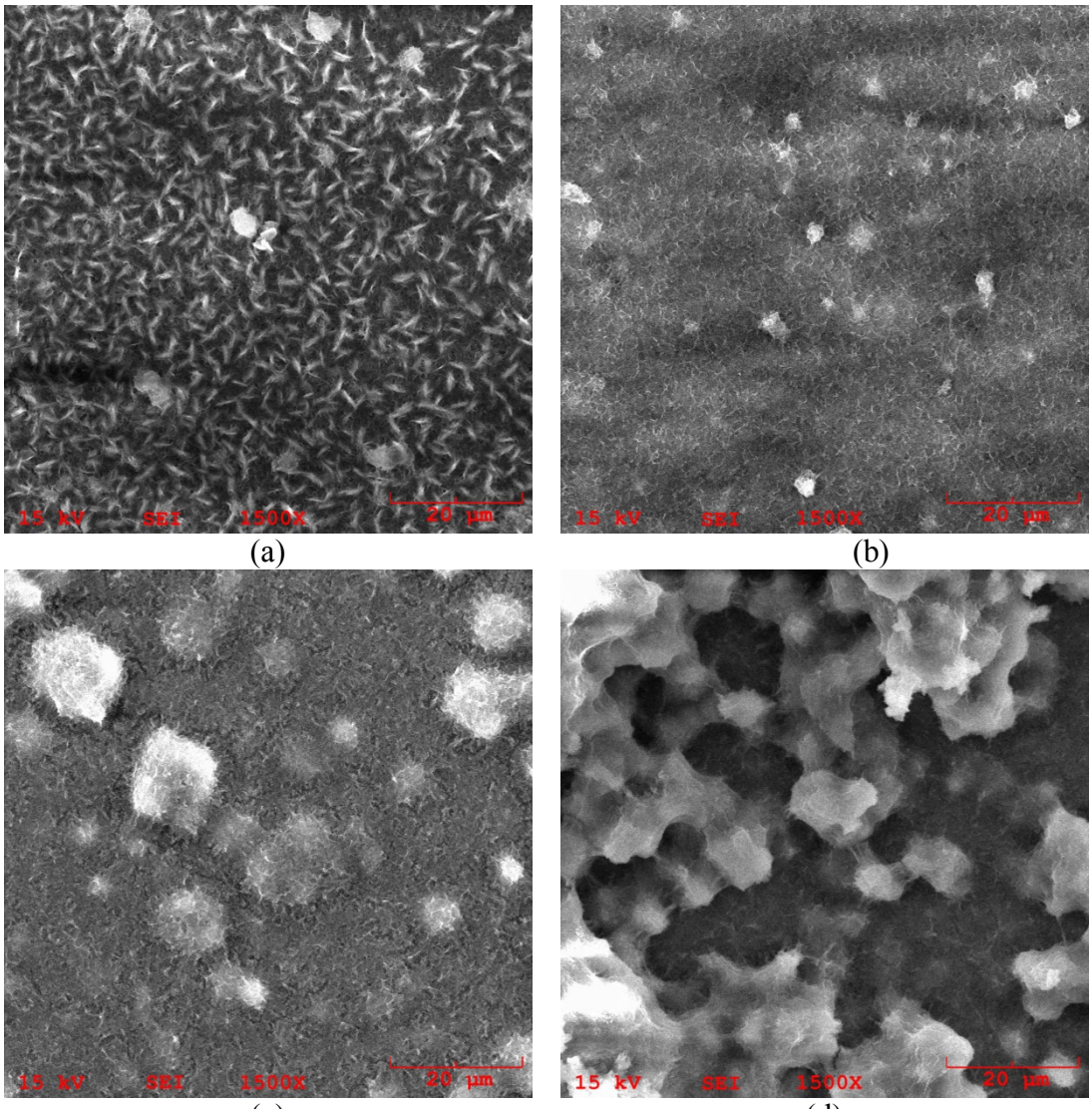
(a) (b)

Şekil 3.10. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn kaplamanın 72 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1500x; (b) 3000x



(a) (b)

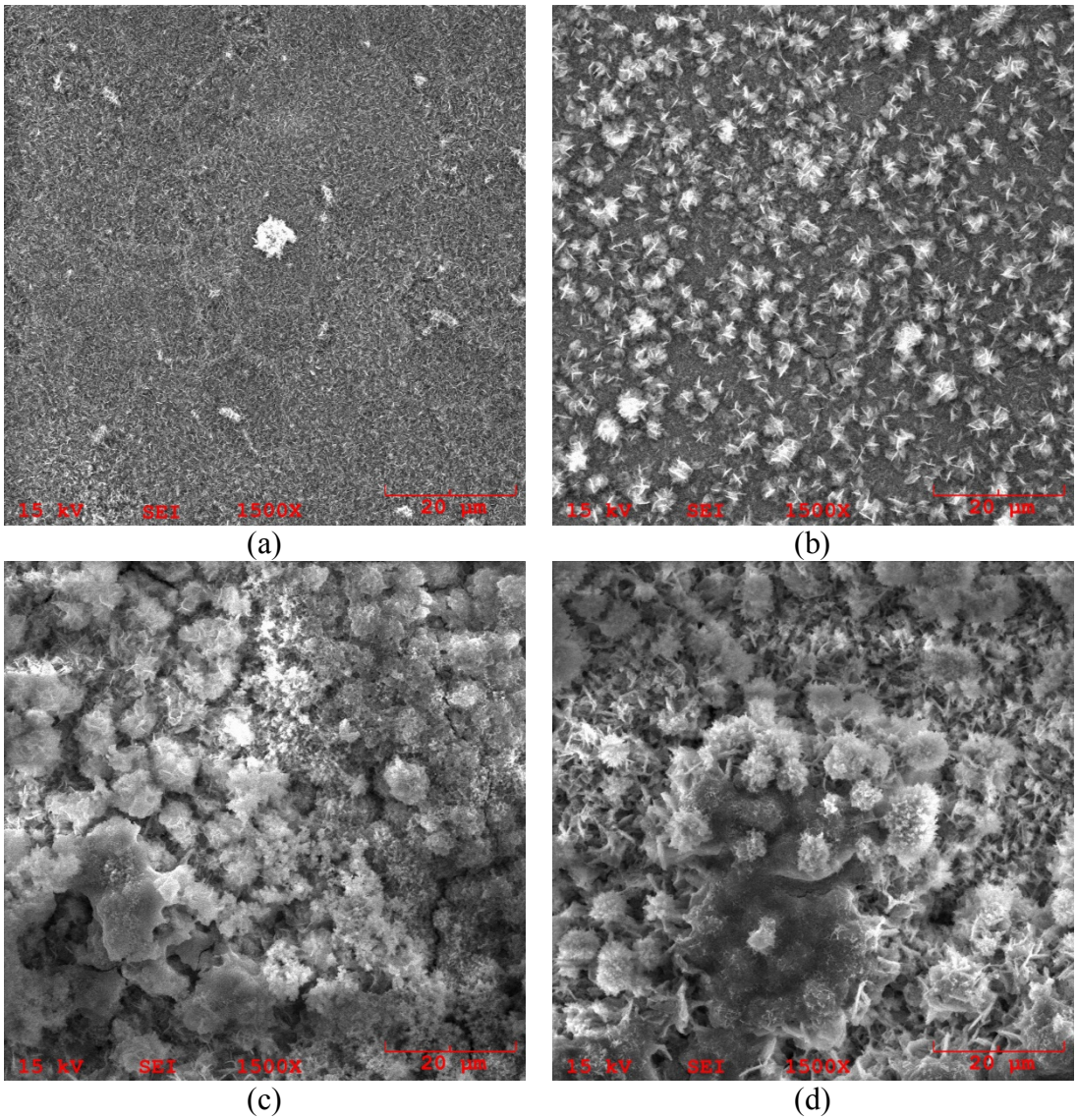
Şekil 3.30. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn kaplamanın 120 saat sonraki yüzey SEM mikrografları (a) 1500x; (b) 3000x



Şekil 3.31. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano SEM kompozit kaplamaların 24 saat sonraki 1500 x büyütmedeki yüzey SEM mikrografları (a) 1g/l TiO_2; (b) 4g/l TiO_2; (c) 1g/l WO_3; (d) 4g/l WO_3

TiO_2 ve WO_3 içeren nano kompozit kaplamaların 24 saat sonrası korozyon yüzeyleri Şekil 3.31'da verilmiştir. Yüzeyler, önceden bahsedilen pasif tabakaları içermektedir. Elektrokimyasal ölçümlerden de tespit edildiği üzere nano partikül içeren kaplamalar korozyon direncini geliştirmiştir. Ölçümler sonrası tespit edilen korozyon direncindeki artışın nedeni iki mekanizmanın gerçekleşmesi ile açıklanabilir (Baghery ve diğ., 2010). Bu mekanizmaların birincisi, kaplamada inert fiziksel bariyer olarak hareket eden nano partiküllerin kaplamanın morfolojisini değiştirerek hem korozyonun başlamasını hem de ilerlemesini engellemesidir. Bu tür bir etki nano partikül katkısı içeren çinko kaplamalarda gösterilmiş olup, Zn kaplama yapısı

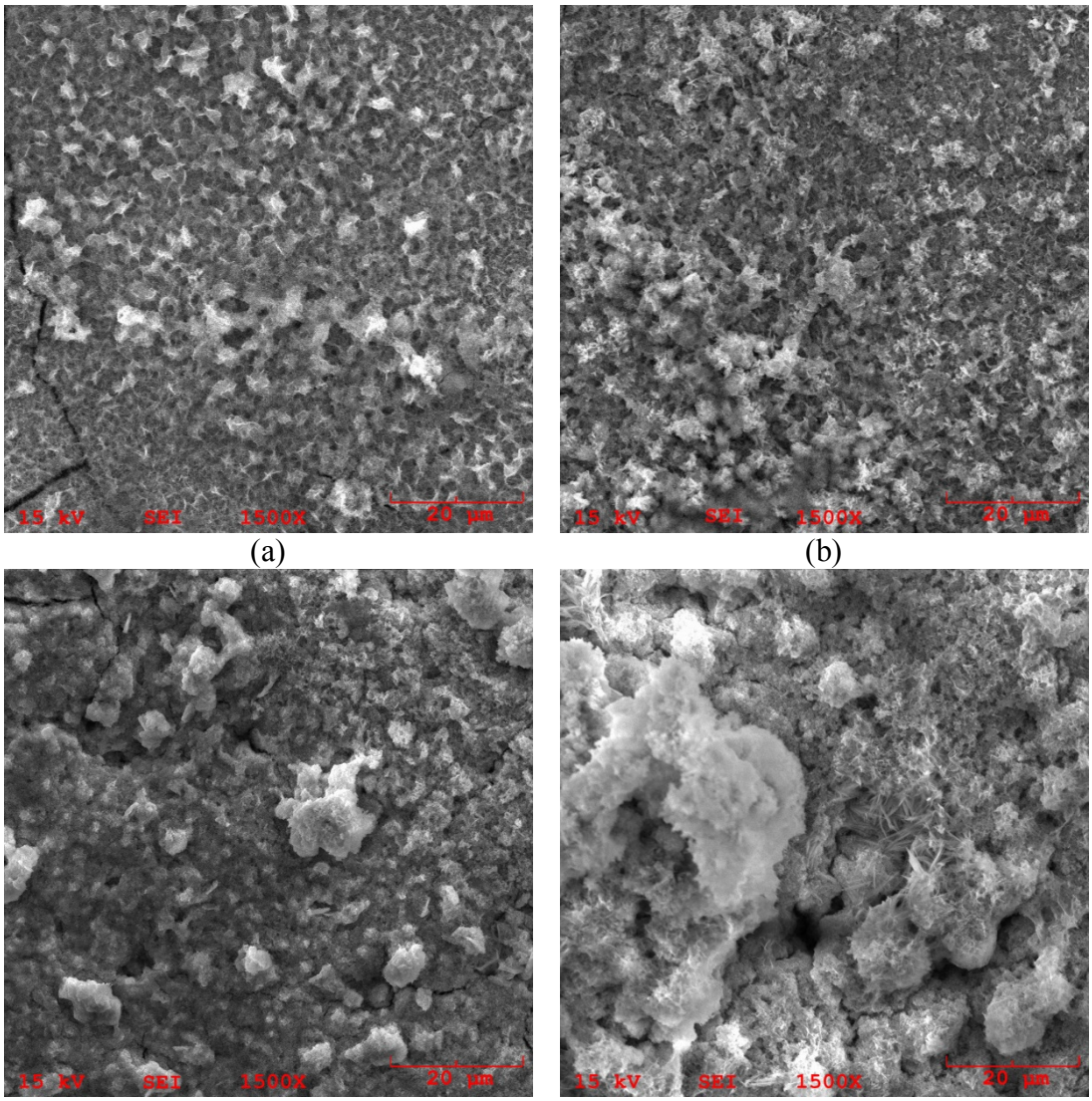
daha ince bir yapıya dönüşmüştür. Diğer mekanizmada ise inert olan nano partiküllerin potansiyeli çinko matrikse göre daha yüksek olduğundan katot olarak davranmakta ve metal matriks ise anot olarak davranış sergilemektedir. Bu şekilde oluşan mikro galvanik hücrelerden dolayı bölgesel korozyon engellenmekte ve genel korozyon oluşumu kolaylaşmaktadır (Saji ve Thomas, 2007;Baghery ve diğ., 2010; Boshkov ve diğ., 2008; Koleva ve diğ., 2010). Zamanın korozyonun etkin olarak devam etmesine ve pasif tabakanın kararlılığını olan katkısı Şekil 3.32 ve 3.33'te yukarıdan bahsedilen esaslar doğrultusunda örneklenmiştir.



(a) (b)

(c) (d)

Şekil 3.112. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano SEM kompozit kaplamaların 72 saat sonraki 1500 x büyütmedeki yüzey SEM mikrografları (a) 1g/l TiO_2; (b) 4g/l TiO_2; (c) 1g/l WO_3; (d) 4g/l WO_3



(a) (b)

(c) (d)

Şekil 3.123. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan Zn-TiO_2 ve Zn-WO_3 nano SEM kompozit kaplamaların 120 saat sonraki 1500x büyütmedeki yüzey SEM mikrografları (a) 1g/l TiO_2; (b) 4g/l TiO_2; (c) 1g/l WO_3; (d) 4g/l WO_3

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında; St 37 çeliğinin, Zn kaplamanın ve nano kompozit kaplamaların korozyon davranışları karşılaştırılmış olup, nano partikül miktarının ve nano partikül cinsinin (TiO_2 ve WO_3) kaplamanın korozyon direncine ve kaplama yapısına olan etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Mikroskobik incelemelerde, altlık malzemenin poligonal ferrit tanelerinden oluştuğunu, Zn kaplamanın yüzeyde bazal düzlemleri boyunca büyüyen bir yapıda olduğunu ve nano partiküllerin elektroliz sırasında altlık malzeme üzerinde kristallenen Zn yapısını daha da incelttiği gözlenmiştir. Ayrıca bu incelemeler, titanyum oksite göre daha yüksek yüzey enerjisine sahip olan tungsten oksitlerin kaplamalarda daha yoğun aglomerasyonlar oluşturabileceğini göstermiştir.

2. Elektrokimyasal ölçümler nano kompozit kaplamaların kaplanmamış altlık malzemeye ve Zn kaplanmış malzemeye göre daha korozyon dirençli olduğunu göstermiştir. Ölçümler, artan partikül miktarı ile korozyon direncinin arttığını ortaya koymuştur. Partikül türünün etkisi de bu ölçümler ile belirlenmiş olup tungsten oksit bileşen titanyum oksit bileşene göre her iki konsantrasyonda da direncin artmasına neden olmuştur.

3. SEM incelemeleri zamanla tüm malzeme yüzeylerinde belirgin bir bozunumun gerçekleştiğini göstermiştir. Ferritik St 37 çeliğinde korozyonun öncelikli olarak tane sınırlarından ilerlemekte ve zamanla tane içerisinde çukurcuklar oluşturmaktadır. Korozif şartlarda, Zn kaplamanın yüzeyinde oluşan pasif film tabakası kaplanmamış altlık malzemede bahsedilen korozyon davranışının daha uzun sürelerde ortaya çıkmasına neden olmuştur. Yüzeyde meydana gelen bozunumlar açısından, Zn kaplamada oluşturulan yapısal değişimlerin doğrudan bir etkisi vardır. Zn ile kaplanmış çelik yüzeylerin kaplanmamış yüzeye kıyasla daha az bozunuma uğradığı ve bu bozunumun artan nano partikül katkısı ile daha da azaldığı gözlenmiştir. SEM görüntülemelerde, elektrokimyasal ölçüm sonuçlarına benzer olarak kaplamada

tungsten oksitlerin yer almasının yüzeyde daha az bozunum sağlamasından dolayı kaplamanın korozyon direncini arttırdığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

Aal A. A., Barakat M. A., Mohamed R. M., Electrophoreted Zn-TiO_2-ZnO nanocomposite coating films for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 4577-4583.

Alp A., Arıkan M. M., Aslanoğlu Z., Çelik E., Elkoca O., Erdem G., Karakaş Y., Kılıç Y., Koç M., Mahmutoğlu M. Z., Özbek İ., Savaş G., Soykan H. Ş., Üstel F., *Çelik Yüzeylerin kaplanması*, 1. basım, Erdemir Bilim ve Teknoloji Serisi, Zonguldak, 20-28, 2006.

Ashby M. F., Jones D. R. H., *Engineering materials*, 2nd ed., Butterworth Heinemann, UK, 12-246, 1996.

ASM Handbook, *Composites*, 1st ed., ASM International, Ohio, 380-382, 2001.

ASM Handbook, *Corrosion: fundamentals, testing, and protection*, 9th ed., ASM International, Ohio, 50-1990, 2003.

ASM Handbook, *Metallography and microstructures*, 1st ed., ASM International, Ohio, 1384-1435, 2004.

ASM Handbook, *Surface engineering*, 2nd ed., ASM International, Ohio, 1070-1741, 1994.

Baghery P., Farzam M., Mouavi A. B., Hosseini M., Ni-TiO_2 nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear, *Surface and Coating Technology*, 2010, **204**, 3804-3810.

Bard A. J., Faulkner L. R., *Electrochemical Methods*, 2nd ed, John Wiley and Sons, Inc. New York, 386-406, 2001.

Behzadnasab M., Mirabedini S. M., Kabiri K., Jamali S., Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO_2 nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science*, 2011, **53**, 89-98.

Boshkov N., Tsvetkova N., Petrov P., Koleva D., Avdeev G., Tsvetanov C., Raichevsky G., Raicheff R., Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn-Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles, *Applied Surface Science*, 2008, **254**, 5618-5625.

Callister W. D., *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, 5thed, Wiley, NY, 62-230, 2001.

Chen W., Wang L., Gao W., Synthesis of Zn-Bi nano composite coatings by an ionic co-discharge process, *Chem Eng J*, 2012, **192**, 242-245.

Erler F., Jakob C., Romanus H., Spiess L., Wielage B., Lampke T., Steinhauser S., Interface behaviour in nickel composite coatings with nano-particles of oxidic ceramic, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 3063-3070.

Farzaneh A., Mohammadic M., Ehteshamzadeh M., Mohammadid F., Electrochemical and structural properties of electroless Ni-P-SiC nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, 2013, **276**, 697-704.

Fuente de la D., Castaňo J. G., Morcillo M., Long-term atmospheric corrosion of zinc, *Corrosion Science*, 2007, **49**, 1420–1436.

Gomes A., Almeida I., Frade T., Taraves A. C., Zn-TiO_2 and ZnNi-TiO_2 nanocomposite coatings: corrosion behaviour, *Materials Science Forum Vols*, 2010, **636**, 1079-1083.

Gomes A., da Silva Pereira M. I., Pulsed electrodeposition of Zn in the presence of surfactants, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 1342–1350.

Gomes A., Pereira I., Fernández B., Pereiro R., *Advanced in nanocomposites-synthesis, characterization and industrial applications*, 1st ed., Intech, Croatia, 503-526, 2011.

Gül H., Kılıç F., Uysal M., Aslan S., Alp A., Akbulut H., Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition, *Applied Surface Science*, 2012, **258**, 4260-4267.

Güven G., Eş boyutlu, katyonik, fonksiyonel grup içeren /içermeyen, manyetik yüklü nano partiküllerin sentezi, karakterizasyonu ve nükleik asit uygulamaları, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, 183849.

Koleva D. A., Boshkov N., Bachvarov V., Zhan H., de Wit J. H. W., Van Breugel K., Application of PEO_{113}-b-PS_{218} nano-aggregates for improved protective characteristics of composite zinc coatings in chloride-containing environment, *Surface Coating Technology*, 2010, **204**, 3760-3772.

Kumar C. M. P., Venkatesha T. V., Chandrappa K. G., Effect of surfactants on co-deposition of B_4C nanoparticles in Zn matrix by electrodeposition and its corrosion behavior, *Surface Coating Technology*, 2012, **206**, 2249-2257.

Lee H. K., Lee H. Y., Jeon J. M., Codeposition of micro- and nano-sized SiC particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating, *Surface Coating Technology*, 2007, **201**, 4711-4717.

Llewellyn D. T., Hudd R. C., *Steels metallurgy and applications*, 3rd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 85-96, 1998.

Mellor B. G., *Surface coatings for protection against wear*, 1st ed., CRC Press, New York, 232-241, 2006.

Nayana K. O., Venkatesha T. V., Synergistic effects of additives on morphology, texture and discharge mechanism of zinc during electrodeposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, **663**, 98-107.

Newman R., Pitting corrosion of metals, *The Electrochemical Society Interface*, 2010, **19**, 33-38.

Park H., Szpunar J. A., The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings, *Corrosion Science*, 1998, **40**, 525-545.

Perez N, *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, 2004.

Pouladi S., Shariat M. H., Bahrololoom M. E., Electrodeposition and characterization of Ni-Zn-P and Ni-Zn-P/nano SiC coatings, *Surface Coating Technology*, 2012, **213**, 33-40.

Pourbaix M., *Lectures on electrochemical corrosion*, 1st ed., Plenum Pres, New York, USA, 185, 1973.

Praveen B. M., Venkatesha T. V., Electrodeposition and properties of Zn-nanosized TiO_2 composite coatings, *Apply Surface Science*, 2008, **254**, 2418-2424.

Praveen B. M., Venkatesha T. V., Naik Y. A., Prashantha K., Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating, *Surface Coating Technology*, 2007, **20**, 5836-5842.

Praveen B. M., Venkatesha T. V., Naik Y. A., Prashantha K., Corrosion behavior of Zn-TiO2 composite coating, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2007, **37**, 461-465.

Punith Kumar M. K., Venkatesha T. V., Pavithra M. K., Nithyananda Shetty A., A study on corrosion behavior of electrodeposited Zn-Rutile TiO2 composite coatings, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2012, **42**, 1426-1434.

Raeissi K., Saatchi A., Golozar M. A., Effect of nucleation mode on morphology and texture of electrodeposited zinc, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003, **33**, 635-642.

Ranganatha S., Venkatesha T. V., Vathsala K., Development of electroless Ni-Zn-P/nano-TiO_2 composite coatings and their properties, *Apply Surface Science*, 2010, **256**, 7377-7383

Ranganatha S., Venkatesha T. V., Vathsala K., Kumar M. K. P., Electrochemical studies on Zn/nano CeO_2 electrodeposited composite coatings, *Surface Coating Technology*, 2012, **208**, 64-72.

Revie R. W., Uhlig H. H., *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed., Wiley, USA, 9-374, 2008.

Revie R. W., *Uhlig's corrosion handbook*, 3th ed., Wiley, Canada, 8-224, 2011.

Saji V. S., Thomas J., Nanomaterials for corrosion control, *Current Science*, 2007, **92**, 51-55.

Sancakoglu O., Culha O., Toparli M., Agaday B., Çelik E., Co-deposited Zn-submicron sized Al_2O_3 composite coatings: production, characterization and micromechanical properties, *Mater Design*, 2011, **32**, 4054-4061.

Shi L., Sun C., Gao P., Zhou F., Liu W., Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, *Apply Surface Science*, 2006, **252**, 3591-3599.

Shibli S. M. A., Chacko F., Development of nano CeO_2-incorporated high performance hot-dip zinc coating, *Surface Coating Technology*, 2008, **202**, 4971-4975.

Shibli S. M. A., Chacko F., Development of nano TiO_2-incorporated phosphate coatings on hot dip zinc surface for good paintability and corrosion resistance, *Apply Surface Science*, 2011, **257**, 3111-3117.

Talbot D., Talbot J., *Corrosion science and technology*, 2nd ed., CRS Press, USA, 181-286, 1998.

Tamura H., The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel, *Corrosion Science*, 2008, **50**, 1872-1883.

URL-1: http://ekonomi.haber7.com/sosyal-guvenlik/haber/1041322-756-milyar-dolar-paslandi, (Ziyaret tarihi: 19 Mayıs 2014).

URL-2: https://dosya.sakarya.edu.tr/Dokumanlar/2013/304/905097582_2.pdf (Ziyaret tarihi: 19 Mayıs 2014).

URL-3: http://www.nace.org/Pitting-Corrosion/, (Ziyaret tarihi: 19 Mayıs 2014).

URL-4: http://www.galvanoteknik.org/galvanoteknik-e-kitap.html (Ziyaret tarihi: 19 Mayıs 2014).

Vaezi M. R., Sadrnezhaad S. K., Nikzad L., Electrodeposition of Ni-SiC nano composite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics, *Colloids Surf A*, 2008, **315**, 176-182.

Vathsala K., Venkatesha T. V. , Zn-ZrO_2 nano composite coatings: electrodeposition and evaluation of corrosion resistance, *Apply Surface Science*, 2011, **257**, 8929-8936.

Vlasa A., Varavara S., Pop A., Bulea C., Muresan L.M., Electrodeposited Zn-TiO_2 nanocomposite coatings and their corrosion behavior, *Journal Applied Electrochemstry*, 2010, **40**, 1519-1527.

Xia F., Liu C., Ma C., Chu D., Miao L., Preparation and corrosion behavior of electrodeposited Ni–TiN composite coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, **35**, 295-299.

Xia X., Zhitomirsky I., McDermid J. R., Electrodeposition of zinc and composite zinc-yttria stabilized zirconia coatings. *Journal Materials Processing Technology*, 2009, **209**, 2632-2640.

Yakar E., Elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirol ve polianilin ile kaplanmış alüminyum asidik korozyonunun önlenmesinde farklı anyonların etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 198665.

Yalçın H., Gürü M., *Malzeme bilgisi*, 2. basım, Palme, Ankara, 199-201, 2007.

Zeren M., *Korozyon ve Korozyondan Korunma*, 4. basım, Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Ders notu, Kocaeli, 2006.

Zhang X. G., *Corrosion and electrochemistry of zinc*, 1st ed., Plenum Press, USA, 1996.

Zhou X., Shen Y., Beneficial effects of CeO_2 addition on microstructure and corrosion behavior of electrodeposited Ni nanocrystalline coatings, *Surface and Coating Technology*, 2013, **235**, 433-446.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Erten Ü., Ünal H. İ., Zor S., Atapek Ş. H., Structural and electrochemical characterization of Zn-TiO_2 and Zn-WO_3 nano composite coatings electrodeposited on St 37 steel, *Journal Applied Electrochemistry*, DOI: 10.1007/s10800-015-0865-5.

Zor S., **Erten Ü.**, Bingöl D., Investigation of the effect of physical conditions of a coating bath on the corrosion behavior of zinc coating using response surface methodology, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, **51**, 305-310.

Karakulak E., Yamanoğlu R., **Erten Ü.**, Zeren A., Zor S., Zeren M., Investigation of corrosion and mechanical properties of Al–Cu–SiC–xNi composite alloys, *Materials and Design*, 2014, **59**, 33-37.

Erten Ü., Zor S., Ünal H. İ., Atapek Ş. H., Effect of nano composite coating on the corrosion behavior of St 37 steel, *VIth Metallurgical Conference*, Ohrid, Makedonya, 29-31 Mayıs 2014.

Erten Ü., Ünal H. İ., Zor S., Gökergil H. M., Effect of Ni-Co coating on corrosion behavior of 0.8 % C steel, *10th International Electrochemistry Meeting*, Konya, Türkiye, 4-8 Eylül 2013.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa'da tamamladı. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne girdi. 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı. 2013-2014 yılları arasında Çelik Halat ve Tel Sanayi A.Ş. firmasında proses geliştirme mühendisi olarak görev yaptı. 2014 yılında Ereğli Demir Çelik Fabrikaları T.A.Ş. fabrikasının Ar-Ge merkezinde proje yöneticisi/araştırmacı unvanı ile işe başladı.