



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROTLARIN YÜZEYLERİNDE
OLUŞTURULAN FARKLI TABAKALAR İLE ANTİFOULİNG ve
ANTİKOROZİF DAVRANIŞLARIN GELİŞTİRİLMESİ

İBRAHİM FİLAZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HATAY
ŞUBAT 2025



T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROTLARIN YÜZEYLERİNDE
OLUŞTURULAN FARKLI TABAKALAR ile ANTİFOULİNG ve
ANTİKOROZİF DAVRANIŞLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

İBRAHİM FİLAZİ
ORCID:0000-0002-8194-1421

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Danışman
Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
ORCID:0000-0002-3657-8117

HATAY
ŞUBAT-2025

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROTLARIN YÜZEYLERİNDE
OLUŞTURULAN FARKLI TABAKALAR ile ANTİFOULİNG ve
ANTİKOROZİF DAVRANIŞLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

İbrahim FİLAZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez **04/02/2025** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan

Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ
Üye

Prof. Dr. Birgül ÖZCAN
Üye

Prof. Dr. Ahmet Murat GİZİR
Üye

Doç. Dr. Abdurrahman AKDAĞ
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Cengiz KARACA
Enstitü Müdürü

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

Proje No: HMKÜBAP 21.D.009

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

04/02/2025

TEZ BİLDİRİMİ

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

İbrahim FİLAZİ

ÖZET

PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROTLARIN YÜZEYLERİNDE OLUŞTURULAN FARKLI TABAKALAR ile ANTİFOULİNG ve ANTİKOROZİF DAVRANIŞLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Metal endüstrisi uzun yıllardan beri çeşitli şekillerde denizcilik sektörünün içerisinde yer almıştır. Demir çivilerle başlayıp bakır şeritlerle devam eden bu iş birlikleri zamanla gemilerin ana parçalarını ve nihayetinde gövdelerini oluşturma aşamasına erişmiştir. Bugün geldiğimiz noktada ise metal endüstrisi ile deniz endüstrilerini birbirinden ayırmak neredeyse imkansızdır. Paslanmaz çelikler, uzun servis ömürleri nedeniyle denizcilik sektöründe oldukça sık tercih edilen malzemelerdir. Fakat bu malzemeler uzun ömürlerine rağmen hem imalat sırasındaki önlenemeyen kristal yapı hatalarından hem de içeriğindeki metallerin kararlı hale dönüşme isteklerinden dolayı zamanla korozyona uğrar. Denizel ortamlarda korozyon sadece deniz suyundaki korozif iyonlar nedeniyle gerçekleşmez. Deniz ortamındaki mikro ve makro organizmaların çoğu korozyon prosesine katılır ve süreçte rol alır. Biyofouling ve marina etkili korozyon olarak bilinen bu durumlar her yıl denizcilik endüstrisi ve devletler başta olmak üzere pek çok yapıya/kuruluşa/kuruma ciddi maddi, teknik ve manevi hasarlar vermektedir.

Bu çalışmada AISI 316L paslanmaz çelik elektrodun yüzeyi kararlı oksit tabakaları oluşturabilen Cr ve Ni temelli alaşımlarla kaplanmıştır. Bu CrNi alaşım kaplamalardan en yüksek korozyon direnci veren optimize banyo parametrelerine ulaşabilmek için yanıt yüzey tekniği kullanılmıştır. Ayrıca optimize alaşım kaplama banyosuna farklı derişimlerde Na_2MoO_4 tuzu ekleyerek CrNiMo üçlü alaşım kaplama, farklı derişimde MoS_2 nanopartikül katkısı ile CrNi/ MoS_2 nanopartikül katkılı alaşım kaplamalar ve optimize edilmiş Na_2MoO_4 tuz derişimli banyoya farklı derişimlerde MoS_2 eklenerek nanopartikül katkılı üçlü alaşım kaplamalar (CrNiMo/ MoS_2) elde edilmiştir. Alaşım kaplı elektrotların yüzey analizleri ile antikorozyf ve antifouling özellikleri mikrobiyal kontaminasyonlu yapay deniz suyunda incelenmiştir.

Çalışma ile AISI 316L elektrot yüzeyi başarıyla CrNi, CrNiMo, CrNi/ MoS_2 ve CrNiMo/ MoS_2 alaşım kaplamalar ile kaplanmıştır. Yüzey analiz sonuçlarından alaşım kaplamaların farklı yüzey yapısı ve elementel içeriğe sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca elde edilen CrNi temelli alaşım kaplamalar SS yüzeyinde antikorozyf ve antifouling performans sağlamışlardır.

2025, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: krom – nikel – molibden, AISI 316L, elektrokimyasal kaplama, korozyon, yanıt yüzey yöntemi

ABSTRACT

IMPROVEMENT of ANTIFOULING and ANTICORROSIVE BEHAVIORS with DIFFERENT LAYERS CREATED on the SURFACES of STAINLESS STEEL ELECTRODES

The metal industry has been involved in the maritime sector in various ways for many years. Starting with iron nails and continuing with copper strips, these collaborations eventually led to the construction of key ship components and, ultimately, ship hulls. Today, it is almost impossible to separate the metal and maritime industries from each other. Stainless steels are among the most preferred materials in the maritime sector due to their long service life. However, despite their durability, these materials undergo corrosion over time due to unavoidable crystalline structure defects during manufacturing and the inherent tendency of their constituent metals to stabilize. In marine environments, corrosion is not solely caused by corrosive ions in seawater. Many micro- and macro-organisms in the marine environment also contribute to the corrosion process and play a role in its progression. These phenomena, known as biofouling and microbiologically influenced corrosion (MIC), cause significant financial, technical, and structural damage each year, particularly to the maritime industry and governmental institutions, among many others.

In this study, the surface of AISI 316L stainless steel electrodes was coated with Cr- and Ni-based alloys capable of forming stable oxide layers. To achieve optimized bath parameters that provide the highest corrosion resistance among these CrNi alloy coatings, the response surface methodology was employed. Additionally, by adding Na_2MoO_4 salt at different concentrations to the optimized alloy coating bath, CrNiMo ternary alloy coatings were obtained. Furthermore, CrNi/MoS₂ nanoparticle-reinforced alloy coatings were produced by incorporating MoS₂ nanoparticles at various concentrations. Lastly, nanoparticle-reinforced ternary alloy coatings (CrNiMo/MoS₂) were obtained by adding MoS₂ at different concentrations to the Na_2MoO_4 -optimized bath. The surface analyses of the alloy-coated electrodes, along with their anticorrosive and antifouling properties, were examined in microbially contaminated artificial seawater.

With this study the surface of AISI 316L electrodes successfully coated with CrNi, CrNiMo, CrNi/MoS₂, and CrNiMo/MoS₂ alloy coatings. Surface analysis results revealed that the alloy coatings exhibited different surface structures and elemental compositions. Additionally, the obtained CrNi-based alloy coatings demonstrated anticorrosive and antifouling performance on the stainless-steel surface.

2025, 98 pages

Keywords: chromium – nickel – molybdenum, AISI 316L, electrochemical plating, corrosion, response surface methodology

TEŞEKKÜR

Akademik eğitim hayatım süresince beni yönlendiren, çalışma ortamını sağlayan, araştırmalarımın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sürecinde anlayışını, tecrübelerini ve engin bilgilerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a; araştırmam süresince gerekli her durumda yardımlarını esirgemeyen ve tecrübeleriyle çalışmaya yön veren Sayın Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ ve Sayın Prof. Dr. Birgül ÖZCAN'a; çalışmanın mikrobiyolojik tarafındaki malzeme ve kültür destekleri için Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serdal TARHANE'ye; çalışma izinleri ve destekleri konusunda ÇANKAM Müdürü Sayın Prof. Dr. Hakan ÇOLAK'a ve yönetimine; her türlü destekleri için Çankırı Karatekin Üniversitesi Rektörlüğüne; lisansüstü eğitimim boyunca öğrenci odaklı profesyonel yaklaşımlarından bir an için bile vazgeçmeyerek eğitim hayatımdaki her aşamamın düzenli bir şekilde takibini sağlayan ve küçük dahi olsa ilgili her türlü problemi kendi problemleri gibi benimseyerek yardımlarını esirgemeyen Fen Bilimleri Enstitüsü'nün değerli yöneticilerine ve personeline; engin bilgilerini ve tecrübelerini her fırsatta bizlerle paylaşarak yol gösteren Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerine; akademik eğitim hayatımın merkezinde yer alan ve mensubu olmaktan gurur duyduğum Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi'nin kıymetli akademisyenleri, yöneticileri ve personellerine; beni bugünlere kadar getiren, çalışmalarım süresince gereken her durumda desteklerini gördüğüm aileme; arkadaşlarıma ve bu tez çalışmasının hazırlanmasında emeği geçen fakat isimlerini hatırlayamadığım ya da zikredemediğim herkese tüm kalbi duygularımla ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca, bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi BAP koordinatörlüğüne ve çeşitli platformlardaki bu tez ile ilgili çıktılarda yorum, öneri ve eleştiriyle çalışmaya yol gösteren değerli bilim insanlarına da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması	17
3.2. CrNi Alaşım Kaplama ve Banyo Koşullarının Deney Tasarımı	17
3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar	19
3.3.1. Alaşım Kaplama	19
3.3.2. Alaşımların Elektrokimyasal Karakterizasyonu	20
3.3.3. Korozyon Ortam Çalışmaları	20
3.3.3.1. A.C. Empedans (EIS) Ölçümleri	21
3.3.3.2. Tafel Ölçümleri.....	21
3.4. CrNi Alaşım Kaplama ve Banyo Koşullarının Yanıt Yüzey ile Optimizasyonu	21
3.5. Mikroskobik ve Spektroskopik Yüzey İncelemeleri	22
3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri.....	22
3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) İncelemeleri	22
3.5.3. Sıvı Temas Açısı Ölçümleri.....	22
3.6. Biyofilm Tanılama Çalışmaları	23
3.6.1. Kristal Viyole ile Boyama	23
3.6.2. Kritik Nokta Kurutma ile SEM Görüntüleme Hazırlık İşlemleri	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	25
4.1. CrNi Alaşım Kaplama ve Banyo Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu.....	25
4.2. Optimize Parametreler ile Steril Yapay Deniz Suyu (ASW) Ortamında Yapılan CrNi Çalışmaları.....	43
4.3. Biyofouling ve Kaplama Performansı Geliştirme Çalışmaları.....	53
4.3.1. Optimize Parametreler ile Kontamine Yapay Deniz Suyu (ASWBC) Ortamında Yapılan CrNi Çalışmaları	53
4.3.2. SS/CrNi Alaşımına Mo Katkısı Çalışmaları.....	58
4.3.3. MoS ₂ Nanopartikül Katkısı Çalışmaları	67
4.3.3.1. Nanopartikül Katkılı CrNi Alaşım Kaplamaların Özellikleri.....	67
4.3.3.2. Nanopartikül Katkılı CrNiMo _{3,50} Alaşım Kaplamaların Özellikleri.....	76
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	94
EKLER.....	95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri.....	18
Çizelge 3.2. Optimizasyon için çalışılan deney seti.....	18
Çizelge 3.3. Banyo reçetesi ve parametreleri.....	19
Çizelge 4.1. Örneklem Çalışma Karşılaştırma Tablosu (A, B ve C için Çizelge 3.1 referans alınmıştır. X karşılaştırılmaz anlamına gelmektedir.)	25
Çizelge 4.2. İncelenen elektrotların 0. saatteki EDX verileri (%w/w).....	31
Çizelge 4.3. Optimize Banyo Parametreleri.....	42
Çizelge 4.4. SS ve SS/CrNi elektrotların 0. saat ve 240. saat (ASW) EDX verileri (%w/w).....	44
Çizelge 4.5. SS ve SS/CrNi elektrotların 0. saat ve 240. saat (ASW) AFM verileri	46
Çizelge 4.6. SS ve SS/CrNi elektrotların 0. saat ve 240. saat (ASWBC) EDX verileri (%w/w).....	55
Çizelge 4.7. SS ve SS/CrNi için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM Verileri.....	55
Çizelge 4.8. SS, SS/CrNiMo _{2,50} , SS/CrNiMo _{3,50} ve SS/CrNiMo _{4,50} elektrotların 0. saat ve 240. saat ASWBC ortamında kaldıktan sonraki EDX verileri (%w/w)....	60
Çizelge 4.9. SS, SS/CrNiMo _{2,50} , SS/CrNiMo _{3,50} ve SS/CrNiMo _{4,50} elektrotların 0. saat ve 240. saat ASWBC ortamında kaldıktan sonraki AFM Verileri	60
Çizelge 4.10. SS/CrNi/0,50MoS ₂ , SS/CrNi/1,00MoS ₂ ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların EDX verileri (%w/w).....	71
Çizelge 4.11. SS/CrNi/0,50MoS ₂ , SS/CrNi/1,00MoS ₂ ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM Verileri.....	72
Çizelge 4.12. SS/CrNi/0,50MoS ₂ , SS/CrNi/1,00MoS ₂ ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların SS elektroda göre antifouling verileri.....	73
Çizelge 4.13. SS/CrNi/0,50MoS ₂ , SS/CrNi/1,00MoS ₂ ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ elektrotların STA verileri	73
Çizelge 4.14. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ , SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların EDX verileri (%w/w).....	79
Çizelge 4.15. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ , SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM Verileri	80
Çizelge 4.16. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ , SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların SS elektroda göre antifouling verileri.....	81
Çizelge 4.17. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ , SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ elektrotların 0. saat STA Verileri	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Temel olarak biyofilm ve fouling oluşumu (Kaçar, 2009)	3
Şekil 4.1. R2 (—), R6 (—), R9 (—), R10 (—), R14 (—), R16 (—), R17 (—) ve R18 (—) olarak kodlanan elektrotların kronopotansiyometri eğrileri	27
Şekil 4.2. Çıplak SS316L (—), saf Ni (—), R2 (—), R6 (—), R9 (—), R10 (—), R14 (—), R16 (—), R17 (—) ve R18 (—) olarak kodlanan elektrotların Na ₂ SO ₄ + EDTA çözeltisi içindeki LSV eğrileri	29
Şekil 4.3. Çıplak SS316L (a), R2 (b), R6 (c), R9 (d), R10 (e), R14 (f), R16 (g), R17 (h) ve R18 (i) olarak kodlanan elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) 0. saat SEM görüntüleri	30
Şekil 4.4. Korozyon direnci (a), %Cr (b), %Ni (c) ve %Fe (d) yanıtları için gerçek değer – tahmini değer grafikleri	35
Şekil 4.5. Korozyon direnci yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.	38
Şekil 4.6. Korozyon direnci yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.	38
Şekil 4.7. Korozyon direnci yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.	39
Şekil 4.8. %Cr yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.	39
Şekil 4.9. %Cr yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.	39
Şekil 4.10. %Cr yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.	40
Şekil 4.11. %Ni yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.	40
Şekil 4.12. %Ni yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.	40
Şekil 4.13. %Ni yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.	41
Şekil 4.14. %Fe yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.	41
Şekil 4.15. %Fe yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.	41

Şekil 4.16. %Fe yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.	42
Şekil 4.17. SS 0. saat (a), SS 240. saat (ASW) (b), SS/CrNi 0. saat (c), SS/CrNi 240. saat (ASW) (d) SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.18. SS 0. saat (a), SS 240. saat ASW (b), SS/CrNi 0. saat (c), SS/CrNi 240. saat ASW (d) EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe).....	45
Şekil 4.19. SS 0. saat (a), SS 240. saat ASW (b), SS/CrNi 0. saat (c), SS/CrNi 240. saat ASW (d) AFM yüzey modelleri.....	46
Şekil 4.20. SS 0. saat (a) ve SS/CrNi 0. saat sessile drop görüntüleri	47
Şekil 4.21. SS (—), CrNi (—), saf Ni (—) elektrotlarının Na ₂ SO ₄ + EDTA çözeltisi içindeki LSV eğrileri.....	48
Şekil 4.22. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlar için ASW ortamındaki ilk 30 dakikalık OCP-t eğrileri	49
Şekil 4.23. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlar için ASW ortamındaki uzun vadeli OCP-t eğrileri	50
Şekil 4.24. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlarının 240 saat ASW korozi ortamında kaldıktan sonra elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri	51
Şekil 4.25. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlarının 240 saat ASW korozi ortamında kaldıktan sonra elde edilen Tafel eğrileri.....	52
Şekil 4.26. SS (a) ve SS/CrNi (b) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş ve kritik nokta kurutma ile hazırlanmış elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikrografları	54
Şekil 4.27. SS (a) ve SS/CrNi (b) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo).....	55
Şekil 4.28. SS (a) ve SS/CrNi (b) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM yüzey modelleri.....	55
Şekil 4.29. SS (—) ve SS/CrNi (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri.....	57
Şekil 4.30. SS (—) ve SS/CrNi (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri	58
Şekil 4.31. SS/CrNiMo _{2,50} (a), SS/CrNiMo _{3,50} (b) ve SS/CrNiMo _{4,50} (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikrografları	61
Şekil 4.32. SS/CrNiMo _{2,50} (a), SS/CrNiMo _{3,50} (b) ve SS/CrNiMo _{4,50} (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo).....	62
Şekil 4.33. SS/CrNiMo _{2,50} (a), SS/CrNiMo _{3,50} (b) ve SS/CrNiMo _{4,50} (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların AFM yüzey modelleri	63
Şekil 4.34. SS/CrNiMo _{2,50} (a), SS/CrNiMo _{3,50} (b) ve SS/CrNiMo _{4,50} (c) için 0. saat sessile drop görüntüleri	64
Şekil 4.35. SS/CrNiMo _{2,50} (—), SS/CrNiMo _{3,50} (—) ve SS/CrNiMo _{4,50} (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri.....	65
Şekil 4.36. SS/CrNiMo _{2,50} (—), SS/CrNiMo _{3,50} (—) ve SS/CrNiMo _{4,50} (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri	67

Şekil 4.37. SS/CrNi/0,50MoS ₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS ₂ (b) ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) işlenmiş elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikrografları	70
Şekil 4.38. SS/CrNi/0,50MoS ₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS ₂ (b) ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo, ■ S).....	71
Şekil 4.39. SS/CrNi/0,50MoS ₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS ₂ (b) ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların AFM yüzey modelleri	72
Şekil 4.40. SS/CrNi/0,50MoS ₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS ₂ (b), SS/CrNi/1,50MoS ₂ (c) için 0. saat sessile drop görüntüleri	73
Şekil 4.41. SS/CrNi/0,50MoS ₂ (—), SS/CrNi/1,00MoS ₂ (—) ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri	74
Şekil 4.42. SS/CrNi/0,50MoS ₂ (—), SS/CrNi/1,00MoS ₂ (—) ve SS/CrNi/1,50MoS ₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri.....	76
Şekil 4.43. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ (a), SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ (b) ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) işlenmiş elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikrografları	78
Şekil 4.44. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ (a), SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ (b) ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo, ■ S)...	79
Şekil 4.45. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ (a), SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ (b) ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların AFM yüzey modelleri	80
Şekil 4.46. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ (a), SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ (b) ve SS/CrNiMo _{3,5} /1,50MoS ₂ (c) için 0. saat sessile drop görüntüleri	81
Şekil 4.47. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ (—), SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ (—) ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri.....	82
Şekil 4.48. SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂ (—), SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂ (—) ve SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
CrNi	: Krom Nikel
CrNiMo	: Krom Nikel Molibden
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	: X-Ray Analizörlü Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS)
CP	: Kronopotansiyometri
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
EIS	: Elektrokimyasal A.C. Empedans Spektroskopisi
SS	: Paslanmaz Çelik (Stainless Steel)
AISI	: Amerikan Demir ve Çelik Enstitüsü (American Iron and Steel Institute)
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
I_{kor}	: Korozyon Akımı
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
OCP	: Açık Devre Potansiyeli
R^2	: Belirtme Katsayısı
$Pred - R^2$	: Tahmini Belirtme Katsayısı
R^2_{adj}	: Düzeltilmiş Belirtme Katsayısı
ANOVA	: Varyans Analizi (Analysis of Variance)
C.V.	: Varyasyon Katsayısı
SD	: Standart Sapma
PRESS	: Tahmini kalıntı hata kareler toplamı
PBS	: Fosfat Tampon Salın

1. GİRİŞ

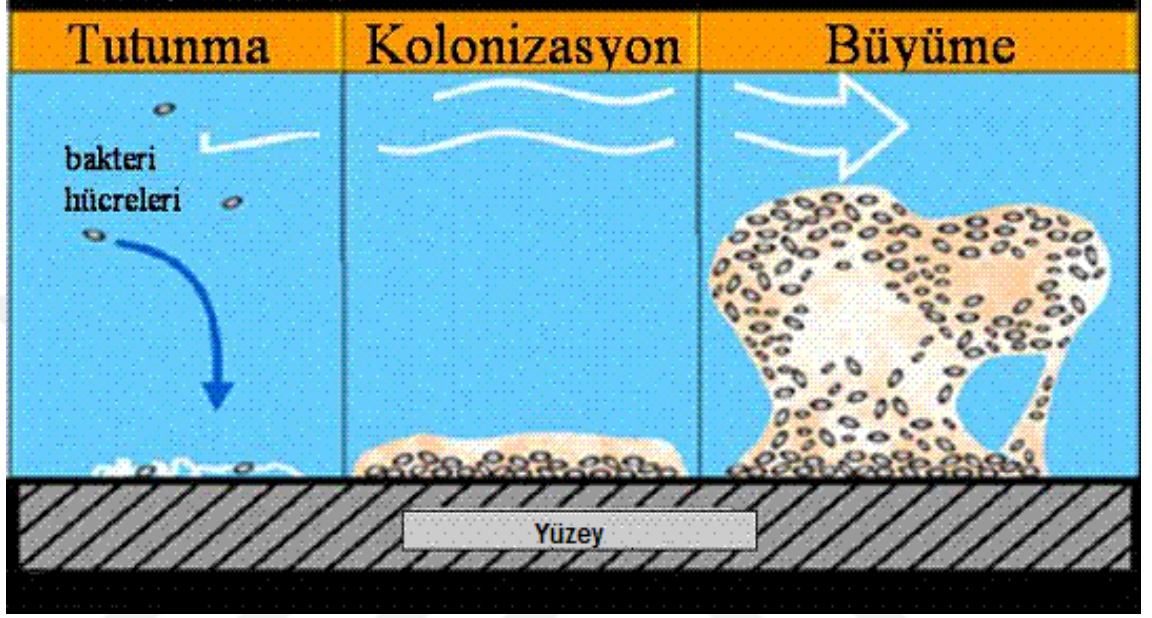
Metaller, insanlık tarihinin her döneminde temel bir rol oynamış ve medeniyetlerin gelişimine yön vermiştir. İlk çağlarda taş devrinden metal devrine geçiş, insanlık tarihindeki en önemli teknolojik ilerlemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Bakır, tunç ve demir çağları, metal kullanımı ve işlenebilirliğinin evrimi ile bu metallerin araç-gereçten silahlara, yapı malzemelerinden sanat eserlerine kadar geniş bir yelpazede nasıl kullanıldığını açıkça göstermektedir. Orta Çağ'dan günümüze kadar metaller, endüstriyel devrim ve teknolojik yeniliklerin merkezinde yer almış, demir ve çelik gibi metaller ise inşaat, ulaştırma ve enerji gibi lokomotif sektörlerde vazgeçilmez hale gelmiştir. Modern dünyada ise metaller, elektronik cihazlardan uzay mühendisliğine kadar geniş bir uygulama alanında kritik öneme sahiptir ve insanlık için sürdürülebilir ve yenilikçi çözümler sunmaya devam etmektedir (Cutler, 2018).

Ancak metallerin bu olağanüstü tarihsel ve teknolojik katkılarına rağmen korozyonun etkileri insanlık tarihinin ayrılmaz bir parçası olarak kalmıştır. Korozyon, metallerin çevresel koşullar altında yavaşça çözüldüğü, oksidasyon ve elektrokimyasal tepkimelerin iş başında olduğu bir süreç olarak özetlenebilir ve bu süreç metalin kimyasal bileşiminde geri dönüşü olmayan değişikliklere yol açar. Zira metaller doğadaki bileşiklerinden enerji harcanarak üretildiklerinden, tekrar ilk hallerine dönme eğilimi özellikle oksijen ve nemin kullanımı ile gerçekleşmektedir. Bu geri dönüşümü olmayan kendiliğinden yürüyen olay, sürekli bozunma yani korozyon olgusunun kaçınılmaz yürütücü gücünü temsil ederken, metalik yapıların direncini ve onların en önemli özelliklerinden biri olan uzun ömürlülüğünü tehdit etmektedir. İlk bakışta korozyon, yalnızca yüzeysel bir bozunma gibi görünebilir, fakat bu süreç, özellikle sanayi devriminden bu yana modern teknolojinin ve mühendisliğin en büyük düşmanlarından biri haline gelmiştir. Paslı bir gemi gövdesi, çürüyen bir boru hattı veya erozyona uğrayan bir köprü ayağı, görkemli yapıları ve sistemleri korozyonun zaman içinde nasıl sessizce yok ettiğinin çarpıcı örnekleridir. Bu savı korozyonun mühendislik ve askeri tarih üzerindeki etkisini çarpıcı bir şekilde ortaya koyabilecek olan HMS Alarm örneği daha net açıklayabilir. 1798 yılında inşa edilen bu İngiliz savaş gemisi, 19. yüzyılın başlarında uzun süre hizmet vermesine rağmen, ciddi bir korozyon problemi yaşamış ve bu durum devrin askeri yetkili ve mühendislerini, korozyonun yıkıcı etkilerinin pratikteki

sonuçlarıyla tanıştırmıştır. Geminin metal birleştirici parçaları ve gövdesi, deniz suyu ve atmosferik koşulların etkisiyle hızla aşınmış, bu da geminin askeri işlevini ciddi şekilde etkileyerek geminin parçalanmasına neden olmuştur. Anlaşılabileceği üzere HMS Alarm'daki bu korozyon örneği, metalik yapılar üzerinde korozyonun ne denli yıkıcı bir etkiye sahip olabileceğini ve ortada hiçbir sorun olmadığı düşünüldüğünde bile bu sürecin ne kadar önemli bir sorun oluşturduğunu gözler önüne sermektedir. Metalik yapılar, insanlık için güvenin, gücün ve sağlamlığın sembolü iken, korozyon bu güveni ve gücü yıkıma dönüştüren doğanın işleyişidir. Bu nedenle, tarih boyunca medeniyetler, korozyonun yıkıcı etkilerine karşı sürekli bir savaş vermişlerdir. Orta Çağ'da, zırhların ve silahların korunması stratejik bir önem taşıırken, modern dünyada köprüler, binalar ve altyapılar korozyon tehdidi altında bulunmaktadır. Korozyon, görünmez bir düşman gibi, sürekli olarak metal yapıları veya malzemeleri aşındırır, onları kırılgan ve tehlikeli hale getirir. Bu süreç, sadece metalin kaybı anlamına gelmez; aynı zamanda bir güven ve zaman kaybıdır. Dünya çapında her yıl milyarlarca dolar, korozyonun neden olduğu hasarları onarmak ve önlemek için harcanmaktadır. Zira, bir köprüdeki korozyon belki de kolaylıkla önlem alınabilecek kadar bir güvenliği tehdit ederken, bir petrol boru hattındaki fark edilemeyecek bir korozyon olayı büyük çevresel felaketlere yol açabilir. Korozyonun yalnızca metalin kimyasal çözülmesi değil, aynı zamanda toplumun güvenliğine, ekonomisine ve sürdürülebilirliğine olan etkileriyle büyük bir tehlike oluşturduğunun anlaşılması insanlık açısından oldukça önemlidir (Trethewey ve Chamberlain, 1988; Koch ve ark., 2001, Anonim, 2010; Üneri, 2011).

Fakat, korozyonun metalik yapılar üzerindeki yıkıcı etkisi, sadece kimyasal ve elektrokimyasal süreçlerle sınırlı değildir. Metallerin maruz kaldığı ortamlar genellikle atmosfer koşullarındadır. HMS Alarm örneğine geri dönecek olursak, geminin gövdesi sadece korozyondan veya tahtakurularından korunma amaçlı değil, aynı zamanda geminin gövdesinde birikerek hızı ve ivmelenmeyi azaltan midye ve benzeri canlılardan korunmak amacıyla bakır ile kaplanmıştır (Field, 1981). Hem felsefi bilimlerde hem de fen bilimlerinde bugün dahi yaşam için suyun önemi tartışılmazdır. Fen bilimleri açısından konuşursak bugüne kadar yapılan abiyogenez araştırmaları bu durumu doğrular nitelikte çalışmalardır ve Miller-Urey deney serileri yaşamın suda başladığını ispatlar niteliktedir (Hill ve Nuth, 2003). Bu nedenle atmosfere açık tüm suların biyolojik açıdan oldukça çeşitli organizmalar içerdiği açıkça söylenebilir. Buradan hareketle atmosfer

koşullarında korozyon dışında biyolojik kirlenme, yani biyofouling gibi ek tehditler ortaya çıkmaktadır. Biyofouling, su altı ve diğer nemli ortamlar gibi metallerin sürekli olarak temas ettiği ortamlarda meydana gelen ve organizmaların bu yüzeylerde büyüyerek bir tabaka oluşturduğu bir süreçtir.



Şekil 1.1. Temel olarak biyofilm ve fouling oluşumu (Kaçar, 2009)

Bu süreçte mikroorganizmalar, algler, yosunlar ve diğer biyolojik organizmalar metal yüzeylere tutunarak veya metal yüzeylerde birikerek kalın bir organik ve inorganik tabaka oluşturur. Bu tabaka metal yüzeylerin doğrudan korozyon ortamına maruz kalmasını artırır ve bu durum metalin yapısal bütünlüğünü ciddi şekilde tehdit edebilir (Shen ve ark., 2024b). Çoğu mikroorganizmanın, özellikle temel besin kaynağı olarak metal veya metal tuzları kullananların metal/çözelti arayüzeyinde kimyasal olarak değişim yaptığı bilinmektedir (Ou-Yahia ve ark., 2018; Maji ve Lavanya, 2024). Bu değişime ise biyofilm denen mikroorganizmaların, çeşitli yüzeyler üzerinde tutunarak salgıladıkları ekstraselüler (hücre dışı) polimerik cıvık-yapışkan matriks (EPS) içinde oluşturdukları yığın neden olmaktadır. Biyofilmlerin temel yapısal bileşeni olan EPS, mikroorganizmaları bir arada tutan bir çimento gibi görev yapmaktadır (Grzegorzcyk ve ark., 2018). Bu tabakalı biyopolimer, yüzeyler suya daldırıldıktan birkaç dakika sonra, yüzeyin su içerisinde kalan kısmında inorganik/organik partikül veya iyonların yüzeye adsorplanması ile 20-80 nm kalınlığında bir ince film şeklinde görülmeye başlar ve bu

ince biyofilm tabakası malzemenin fizikokimyasal özelliklerini değiştirerek yüzeyi mikrobiyolojik yaşam ve gelişim açısından uygun hale getirir (Ou-Yahia ve ark., 2018). Bu tabaka üzerindeki birikme kısaca fouling ya da biyofouling (BF) olarak bilinmektedir (Lewis, 1998) ve metal yüzeylerde mikrobiyal etkili korozyona (MIC) neden olmaktadır (Little ve Lee, 2015; Javed ve ark., 2024).

Nano boyutlarda başlayıp makro canlı yaşamına kadar ev sahipliği yapabilen bu biyofilm tabakası canlılar için her ne kadar bir yaşam ortamı sağlasa da, denizle ilişkili endüstrilerde oldukça ciddi bir sorun haline gelmektedir (Mansfeld, 2007). BF, metallerin çevresel etkilere karşı duyarlılığını artırarak hem korozyonun hızlanmasına hem de yapısal hasarın derinleşmesine neden olabilecek bir süreçtir. Mikroorganizmaların ve alglerin metal yüzeylerdeki EPS tabakasında büyüyerek oluşturduğu kalın biyolojik tabakalar ile bu mikro-ekosistemdeki canlıların metabolik işlevleri sonrası ürettiği enzim, EPS salgıları, inorganik ve organik asit gibi ürünler ile çeşitli etkileşimlerinden kaynaklanan fizikokimyasal ve elektrokimyasal değişimler korozyonun hızlanmasına ve yapısal hasarın derinleşmesine yol açmaktadır. Özellikle EPS gibi organik tabakalar, metal yüzeylerle doğrudan temas halinde olup, korozyonun hızını artıran kimyasal ve biyolojik etkileşimlere zemin hazırlayabilmektedir. Metallerde meydana gelen korozyon hasarının yaklaşık %20'sinin mikrobiyolojik kökenli olduğu öne sürülmektedir (Doğruöz Güngör, 2014). Bu hasarlardan bazıları aşağıdaki gibi açıklanabilir ve örneklendirilebilir:

- BF sonucu metal ve diğer yüzeylerde biriken organizmalar, deniz araçlarının performansını ciddi şekilde etkileyebilir. Gemi gövdelerinde, pervanelerde ve diğer kritik yüzeylerde biriken biyolojik tabakalar, bu araçların manevra kabiliyetini, itiş gücünü ve yüzey pürüzsüzlüğünü önemli ölçüde bozabilir. Bu biyolojik birikintiler, suyun akışını engelleyerek geminin su üzerindeki hareketliliğini azaltabilir ve bu durum, geminin hızını ve yön değiştirme yeteneğini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca, organik birikintiler geminin yüzeyini pürüzlü hale getirir, bu da su direncini ve dolayısıyla yakıt tüketimini önemli ölçüde artırır. Artan yakıt tüketimi, yalnızca işletme maliyetlerini yükseltmekle kalmaz, aynı zamanda çevreye salınan toksik gazların miktarını da artırır. Karbondioksit, azot oksitleri ve diğer kirletici maddeler, deniz yolculuğu sırasında atmosfere salınan gazlar arasında yer alır ve bu gazların artışı, hava kirliliği ve küresel ısınma gibi çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Bunun yanı sıra,

artan yakıt tüketimi ve çevresel kirleticilerin yayılması, deniz taşımacılığının sürdürülebilirliği açısından ciddi endişelere yol açmaktadır. Dolayısıyla, biyofouling'in etkilerinin yönetilmesi hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, biyofouling kontrol stratejileri geliştirmek ve uygulamak hem maliyetleri düşürmek hem de çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltmak için hayati bir adımdır (Champ ve Seligman, 1996; Lewis, 1998; Demirel, 2012; Muthukrishnan ve Dobretsov, 2015).

- Pervanelerde meydana gelen fouling, gemilerin akustik izlerinin değişebilmesine ve bu nedenle filolarda ve denizaltı araçlarında önemli sonar hataların meydana gelmesine neden olabilmektedir. Bu tür hatalar, askeri donanmalarda özellikle kritik sonuçlar doğurabilir ve sonar sistemlerindeki yanlış veriler, gemilerin veya denizaltıların tespit edilme ve hedefleme yeteneklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Yanlış sonar verileri, düşman gemilerin veya denizaltıların yanlış tespit edilmesine veya tamamen gözden kaçırılmasına neden olabilir, bu da stratejik hatalara, operasyonel başarısızlıklara ve hatta dost unsurların hedeflenmesi gibi ölümcül askeri hatalara yol açabilir. Özellikle savaş ortamında, bu tür hataların ölümcül hale gelmesi kaçınılmazdır. Sadece bu etki dahi, askeri ve sivil denizcilik alanlarında anti-biyofouling yönetimi için sürekli yenilikçi çözümler geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır (Chambers ve ark., 2006; Donnelly ve ark., 2019).
- BF sonucu bir bölgeden başka bir bölgeye taşınan istilacı türler, yerleştikleri bölgenin ekolojik dengesini değiştirebilmektedir (Okay, 2004). Bir tür, doğal dağılım alanı dışında yerleştiği yeni ortamlarda önemli değişiklikler yapabilir. Karadeniz'e taşınan deniz salyangozu türü *Rapana venosa*, biyofouling ile taşınan türlerin ekosistemleri etkilediğine dair iyi bir örnektir. *Rapana venosa*, Karadeniz'e giriş yaptıktan sonra yerel deniz faunasıyla rekabete girerek ve mevcut türler üzerinde baskı oluşturarak ekosistem dengesini bozmuştur. Bu istilacı türün varlığı, yerel deniz canlıları üzerinde olumsuz etkiler yaratarak, özellikle de yerel biyoçeşitliliği tehdit etmiştir. Ayrıca, bu türün etkisi sadece ekolojik değil, ekonomik açıdan da önemli sonuçlar doğurmuştur. *Rapana venosa*'nın yayılması, balıkçılık faaliyetlerini ve deniz ekosistemlerinin işleyişini

olumsuz yönde etkilemiş, bu durum da sürdürülebilir yönetim stratejilerinin önemini artırmıştır. Bu örnek, biyofouling'in ve istilacı türlerin ekosistemler üzerindeki potansiyel tehditlerini ve bu tehditlerle başa çıkma gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır (Dağtekin, 2023).

- BF, geminin havuz masraflarını arttırabilmektedir. Gemi gövdelerinde ve diğer yüzeylerde biriken fouling organizmalarının temizlenmesi, genellikle karmaşık ve zaman alıcı bir süreçtir. Bu süreç, geminin havuzda uzun süre kalmasını ve düzenli aralıklarla bakım yapılmasını gerektirir, bu da ek maliyetlere yol açar. Temizlik işlemleri sırasında kullanılan kimyasal temizleyiciler ve mekanik yöntemler, fouling organizmalarını ortadan kaldırmak için gerekli olsa da bu yöntemler çevresel etkiler yaratabilir. Özellikle, bazı kimyasal temizleyiciler ve temizlik sonrası oluşan atıklar, deniz suyu ve kıyı ekosistemlerine zararlı toksinler yayabilir. Bu toksik atıklar, su kalitesini bozabilir ve deniz yaşamını olumsuz yönde etkileyebilir, biyoçeşitliliği tehdit edebilir ve ekosistem dengelerini değiştirebilir. Ayrıca, temizleme işlemleri sırasında oluşan atıkların yönetimi ve bertarafı, çevre düzenlemeleri ve standartları açısından sıkı denetim ve dikkat gerektirir. Temizlik süreçlerinin çevresel etkilerini minimize etmek, sürdürülebilir denizcilik uygulamaları ve çevre koruma stratejileri geliştirmek önemlidir. Bu bağlamda, biyofouling'in hem ekonomik maliyetleri hem de çevresel etkileri, deniz araçlarının bakım ve temizliği ile ilgili stratejilerin yeniden değerlendirilmesi ve daha çevre dostu çözümlerin araştırılması zorunluluğunu ortaya koymaktadır (Demirel, 2012; Gizer ve ark., 2022).
- BF deniz ortamında kullanılan ya da denizle etkileşimde bulunan makineler ve ekipmanlar üzerinde ciddi sorunlara yol açabilir. Bu biyolojik birikintiler, deniz altı ekipmanlarının ve sistemlerinin performansını olumsuz yönde etkileyerek önemli bileşenlerin arızalarına neden olabilir. Örneğin, fouling organizmaları pervanelerde, soğutma sistemlerinde ve su alma noktalarında birikerek, bu kısımların işlevlerini engelleyebilir. Bu tür tıkanmalar ve verim kayıpları, sistemlerin normal çalışmasını bozabilir ve ciddi mekanik arızalara yol açabilir. Bu durum, gemilerin ve deniz platformlarının operasyonel sürekliliğini tehdit edebilir ve zamanında yapılması gereken bakım ve onarımlar, operasyonların aksamasına neden olabilir. Ekipman arızaları ve sistemlerin verimsiz çalışması,

operasyonel kesintilere yol açarak tesislerin ve gemilerin faaliyetlerini durma noktasına getirebilir. Bu tür arızalar hem maliyetleri artırır hem de operasyonel güvenliği tehdit eder. Ayrıca, bu tür olaylar, özellikle denizcilik ve petrol endüstrilerinde, planlanmamış duraklamalara ve büyük çaplı iş gücü kaybına neden olabilir, bu da genel işletme verimliliğini düşürür. Biyofouling'in bu denli geniş kapsamlı etkileri, etkili kontrol ve yönetim stratejilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır (Vinagre ve ark., 2020).

- Daha önce de bahsedildiği üzere metal yüzeylerde BF oluşumu hem mikroorganizmalardan hem de makroorganizmalardan kaynaklanabilen önemli bir sorundur ve bu tür bir fouling, metal yüzeylerde korozyon hızını ciddi oranda arttırabilir. Korozyonun bu tip etkileri birkaç ana başlık altında özetlenebilir (Demirel, 2012; Ou-Yahia ve ark., 2018; Cai ve ark., 2018; Wang ve ark., 2022b; Maji ve Lavanya, 2024; Javed ve ark., 2024; Flemming ve ark., 2024):
 - **Moleküler Filmin Yarattığı Fizikokimyasal Değişiklikler:** Fouling organizmaları, metal yüzeylerinde ince bir film oluşturarak, yüzeyin fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Bu film, metal yüzeyin aktifliğini etkileyebilir ve korozyon sürecini hızlandırabilir.
 - **EPS Katmanının Depolama Yeteneği:** Primer biyofilm oluşumunda önemli bir rol oynayan ekstraselüler polimerik madde (EPS), oksijen ve besinleri depolama kapasitesine sahiptir. Bu, mikroorganizmaların metal yüzeyler üzerinde daha etkin bir şekilde büyüüp çoğalmasına olanak tanır ve yüzey elektrokimyasında oluşturduğu farklar nedeniyle korozyon sürecinin hızlanmasına katkıda bulunur.
 - **Poröz EPS Yapısı:** EPS yapısının yüksek derecede poröz olması, zamanla bu porozitenin gelişmesi, metal yüzeylerinde korozyonun daha da ilerlemesine hatta gözeneklerde seçici/bölgesel bir korozyon olmasına neden olabilir. Poröz yapılar, korozyon ajanlarının metal yüzeylere erişimini kolaylaştırır.
 - **Besin Kullanımı:** Bazı mikroorganizmalar, sülfat, demir ve mangan gibi elementleri besin olarak kullanabilir. Bu tür organizmaların metal yüzeylerde birikmesi, metalin kimyasal bileşimini etkileyebilir ve korozyon süreçlerini hızlandırabilir.

- **Makroorganizmaların Yüzey Tutunması ve Biyo-Korozyona Etkisi:** Kabuklu deniz hayvanları (Barnacle) ve midyeler gibi makroorganizmalar, metal yüzeylere tutunarak biyolojik kirliliğe (biyofouling) neden olabilir ve bazı mikroorganizmalarla birlikte biyo-korozyonu hızlandırabilir. Bu organizmalar, yüzeylere sıkı bir şekilde bağlanarak oksijen seviyelerini ve yüzey kimyasını değiştirebilir, böylece metalin korozyona daha yatkın hale gelmesine neden olabilir.

Sayılan bu nedenlerden ve öngörülemeyen dolaylı hasarlardan dolayı foulingin önlenmesi yani antifouling (AF) yıllardan beri toplulukların, devletlerin, donanmaların ve denizcilik endüstrilerinin gündemindedir. Binlerce yıl önce zift, katran, balmumu gibi ürünlerle ilkel şekilde yapılmaya çalışılan, demircilerin ve tüccarların ortaya çıkışı ile bakır ve bakır alaşımları kullanılarak denenen, sanayi devriminden sonra ise zehirli boyalarla denenen antifouling girişimlerinin temelindeki mantık sürekli olarak aynı kalmıştır: Yüzeyde oluşumu önlemek. Bu mantık elbette en etkili ve neredeyse tek çözümdür. Bu nedenle pek çok disiplin bunu sağlamak için uğraşmaktadır. Bu konuda yapılmış çalışmalara bakıldığında genelde biyosit temelli yaklaşımların en etkili çözümü sağladığı görülmektedir. Fakat bugüne kadar yapılan biyosit bazlı çalışmaların neredeyse tamamı denizel ekosistemde en azından bir canlı türüne yüksek oranda zarar vermiştir. Denizel ortamda hızla pasifleşen ve korozyon ürünleri biyosit gibi davranan bakır gibi metaller bile pek çok deniz canlısına zarar vermiş, hatta bazı bakteriler zamanla bu biyositlere direnç geliştirerek bakır yüzeylerde birikmeye başlamışlardır. Bütün bu durumlara rağmen biyosit temelli çalışmalar, çoğu kaplama tekniklerinin zorluğuna karşı tercih sebebidir ve daha çevreci biyositler pek çok disiplin tarafından halen araştırılmaktadır. Biyosit çalışmalarına ek olarak mekanik temizleme, UV radyasyon, akustik temizleme gibi teknikler geliştirilse de bu tekniklerin kullanımı oldukça sınırlıdır (Okay, 2004; Yebra ve ark., 2004; Chambers ve ark., 2006; Kaçar, 2009; Banerjee ve ark., 2011; Ciriminna ve ark., 2015; Amara ve ark., 2018; Xu ve ark., 2018; Vinagre ve ark., 2020; Wu ve ark., 2024).

Malzeme yüzeylerinin, özellikle metal bazlı yüzeylerin farklı tekniklerle metal ve alaşımlar ile kaplanması çevreye daha az zararlı antifouling tekniklerinden biridir ve bu yöntemlerin başarısı çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir (Wei ve ark., 2024;

Haridharan ve Shiva Kumar, 2024). Bu yöntem aynı zamanda korozyondan koruma alanında uzun yıllardır kullanılan bir teknik olup oldukça yaygın bir şekilde tercih edilmektedir (Özyılmaz ve ark., 2020). Bu kaplamalar malzeme ile ortam arasındaki arayüzeylerde değişiklikler yapmayı amaçlamaktadır. Bu davranış değişikliğine yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik özelliklerin geliştirilmesi veya yüzeylerin daha inert metal oksitler oluşturan elementler ile kaplanarak pasif edilmesi örnek olarak verilebilir. Yüzeylerde bu tip değişiklikler yapılmasının etkili bir şekilde biyofoulingi azalttığına yönelik çalışmalar bulunmaktadır (Banerjee ve ark., 2011; Xu ve ark., 2014; He ve ark., 2019).

Literatür araştırmalarına göre yüzeyler Cr, Ni, Ti, Zn, Ag, Ce, Cu, Mo gibi metaller ile kaplandığında ya da bu metallerin oksitleri/sülfürleri ile modifiye edildiğinde antifouling etkinin arttığı rapor edilmiştir (Kougo ve ark., 2012). Bu kaplamalar/modifikasyonlar farklı şekillerde yüzeye uygulanabilmektedir (Yuan ve ark., 2009). Elektrodepolama, bu işlem için kullanılan tekniklerden biridir. Elektrodepolama sistemi basit olarak katot ve anot olarak adlandırılan iki iletkenin uygun bir kimyasal çözelti (elektrolit) içerisine daldırılarak anot ile katot arasında oluşturulan potansiyel fark yardımıyla katot olarak davranan iletkenin kaplanması olayıdır. Elektrodepolama yöntemi ile kaplamanın kalınlığı, kaplama yüzey alanı, kaplama süresi ve kaplamanın oluşma şartlarına kolayca müdahale edilerek kaplama prosesi yönetilebilmektedir. Ayrıca kaplama süresince ortamdan kaynaklanan oksitlenme, bu teknikte kaplanan yüzey üzerinde fazla bir etki oluşturmamaktadır. Bu teknik, uygulaması kolay ve karmaşık donanım gerektirmeyen bir düzeneğe sahiptir ve neredeyse tüm iletken yüzeylerde, şekil farkı olmaksızın büyük maliyet gerektirmeden kullanılabilir (Üneri, 2011).

Antikorozyon etkisi istenilen kaplamalarda metallerin gözenek büyüklüğünün önemi tartışılmazdır. Diğer taraftan metal oksitler/sülfürler gayet büyük yapılardır. Bu yapıların tuzları olmadan, suda çözünmeyen oksitleri veya sülfürleri kullanılarak herhangi bir metalik kaplamaya dahil edilmesi hem oldukça zordur, hem de elde edilecek kaplama oldukça gözenekli olacaktır (Kougo ve ark., 2012). Fakat bu yapılar nanopartiküller şeklinde alaşıma dahil edilebilir. Literatürde, metalik kaplamalara banyo aşamasında eklenen nanopartiküllerin yüzey özelliklerini ve antikorozyon korumayı geliştirdiğine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Ranganatha ve Venkatesha, 2012; Shourgeshty ve ark., 2017; Nguyen-Tri ve ark., 2018). Ayrıca metallerin büyük kısmının

antifouling etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla metalik kaplamaya eklenecek doğru nanopartiküllerin hem antikoroziif etkiyi hem de antifouling etkiyi beraber oluşturabileceği düşünülmektedir.

Bu  alışma, literatürdeki ve endüstrideki son gelişmelere uygun olarak denizel ortamlarda sıklıkla kullanılan paslanmaz  elik türü AISI 316L (Ren ve Ernst, 2020)  zerinde antifouling ve antikoroziif etkiyi daha çevreci ve yenilikçi şekilde metalik kaplama yoluyla arttırmayı amaçlamaktadır. Bu amaçla AISI 316L paslanmaz  elik (SS) yüzeyi CrNi alaşımı ile kaplanmış, bu alaşım kaplamanın birikme davranışı ile antikoroziif etkisi yanıt yüzey tekniği ile optimize edilmiştir. Elde edilen optimize alaşımın antikorozyon ve antifouling etkilerinin arttırılması için Mo metal katkısı ile etkili üçlü bir alaşım (CrNiMo) elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun yanında ikili ve üçlü alaşımların antikorozyon ve antifouling etkisini geliştirmek için literatürde hem antikoroziif hem de antifouling özelliğe sahip olduğu raporlanan (Alam ve ark., 2018; Steffi ve ark., 2021) MoS₂ nanopartikül katkılı alaşımlar üretilmiştir. Elde edilen alaşım kaplı elektrotların performansları hem antikorozyon hem de antifouling davranışlar açısından değerlendirilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Lloyd ve ark. (2004), yaptıkları çalışmada Ni metaline Cr, Mo ve W alaşımlayarak bu katkıların pasivasyon üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Her alaşım için pasif potansiyel aralığında, sıcaklık fonksiyonlu olarak potansiyostatik deneyler yapılmıştır. Her örnek, daha sonra TOF-SIMS ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. Sonuçta, %20'den fazla Cr içeriğine sahip alaşımlarda çok daha düşük pasif çözünme akımları ve çok daha yavaş dengeye ulaşıldığı bildirilmiştir. Bu alaşımlar ayrıca, pasif akımın sıcaklıkla olan bağımlılığının çok düşük olduğunu göstermiştir. Yüzey analizleri, yüksek-Cr içerikli alaşımlarının, iç Cr-Ni oksit tabakası ve dış Mo/Cr oksitten oluşan katmanlı bir yapı ile daha kalın oksitler oluşturabildiklerini göstermiştir.

Xu ve ark. (2007), yaptıkları çalışma ile Fe substratına elektrodopolama tekniğiyle klorür sülfat banyosundan NiCr alaşımı kaplamış ve kaplama akım yoğunluğu, banyo pH ve sıcaklık değerlerinin hedef kaplama üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda tüm bu etkenlerin kaplama içeriğini etkilediğini belirlemiş ve yüksek Cr içeriği olan bir kaplama için optimize parametreler raporlamışlardır.

Adelkhani ve Arshadi (2009) yaptıkları çalışma ile doğrudan uygulanan akım (DC) ve puls akım (PC) kullanımının Fe-Ni-Cr alaşım kaplamalarının bileşimi ve korozyon direnci üzerindeki etkilerini incelemiştir. Hem DC hem de PC elektrodpozisyonunda, akım yoğunluğunun artmasının Fe ve Ni üzerinde azalan, Cr üzerinde ise artan bir etkiye sahip olduğu; PC ile yüzey çatlamlarının azalabileceği ve bunun korozyon direnci üzerinde olumlu etkileri olabileceği bildirilmiştir.

Yoshida ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada çelikler üzerine yapılan krom-nikel sprej kaplamalarının biyofoulingi azaltıp azaltamayacağını araştırmışlardır. Kaplanan numuneler, Japonya Marina Kawage'deki deniz suyuna iki hafta süreyle daldırılmıştır. Deniz suyu sıcaklığı, batırma testi sırasında 10 ile 15 derece arasında değişmiştir. Biyofouling davranışı, düşük vakumlu SEM ve X-ışını floresan analiz yöntemi ile incelenmiştir. Kaplama ve kaplama olmayan numuneler karşılaştırıldığında, kaplanan numunelerin genellikle daha yüksek antifouling özellikler gösterdiği raporlanmıştır. Ayrıca Cr/Ni sprej kaplamanın oldukça iyi bir antifouling performans gösterdiği belirtilmiştir.

Survilien  ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada Cr (III) oksalat banyosundan elde ettikleri Cr- ve Ni-zengin CrNi alaşımlarının yüzey özelliklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, Ni-zengini alaşımdaki nodüllerin daha küçük boyutlara sahip olduğu, Cr-zengini alaşımın ise nanometre ölçeğinde çatlamış morfolojiye sahip olduğu gösterilmiştir. XPS spektrumlarının analizi sonucunda, hem Ni-zengini hem de Cr-zengini alaşımların yüzeylerinin, esas olarak Cr(OH)₃, Cr(OH)O ve Cr₂O₃ oksit filmleri ile kaplı olduğu, bunun yanı sıra küçük miktarlarda NiO ve organik maddeler de içerdiği bildirilmiştir.

Surviliene ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada glisin ve oksalat banyolarından Cu ve Pt metallerin yüzeylerine CrNi kaplamalar için banyo parametrelerinin hedef alaşım üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, CrNi alaşım kaplamalarının birikme hızı, bileşimi, morfolojisi ve kullanılan çözeltilerin kimyası ele alınmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, oksalat banyosundan Ni ile zengin alaşımın oluşumu, glisin banyosuna kıyasla daha düşük bir negatif potansiyelde başlamaktadır. CrNi alaşım kaplamaları, mikro çatlaklarla birlikte nodüler yapılarla karakterize edilmiştir ve glisin banyosundan elde edilen kaplamalarda gözenekler ve boşluklar bulunurken, oksalat banyosundan elde edilen kaplamalarda gözeneklere rastlanmamıştır. Ni (II) – Cr (III) halkasal yapının, glisin banyosunda kalın CrNi alaşım kaplama elde edilmesini engellediği; ancak oksalat banyosunda, Ni (II) iyonları ile oluşan oksalat komplekslerinin, yapı üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı raporlanmıştır. Çalışma sonucunda çözelti içeriğinin ve tuz derişimlerinin CrNi alaşımının oluşumunu önemli ölçüde etkilediği rapor edilmiştir.

Sheibani Aghdam ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada CrNi alaşım kaplamaları, Cr (III) – Ni (II) banyosunda farklı akım yoğunlukları kullanılarak elde etmiş ve akım yoğunluğunun, kaplamaların birikme hızı, morfolojisi ve kimyasal bileşimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Kaplamaların korozyon performansını %3,5 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ile değerlendirmişlerdir. Kaplamaların tribolojik davranışları, ball-on-disk yöntemiyle incelenmiştir. Çalışmada CrNi alaşım kaplamanın yüzey pürüzlülüğü ile Cr içeriği, akım yoğunluğunun artırılmasıyla optimize edilmiştir. Ayrıca çalışmada çeşitli yüzey özellikleri için farklı akım yoğunlukları optimize edilerek raporlanmıştır.

Alam ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada iki boyutlu (2D) malzemeler olan grafen oksit (GO) ve molibden disülfür'ün (MoS_2) antifouling özelliklerini, QCM-D tartım yöntemiyle bakteri ve doğal organik madde (NOM) birikim kinetiklerini gözlemleyerek araştırmışlardır. Çalışmada Suwannee Nehri humik asidi (SRHA) ve *E. coli* K-12, sırasıyla model NOM ve bakteri olarak kullanılmıştır. Genel olarak, MoS_2 'nin, GO'ya kıyasla biraz daha iyi antifouling özellik gösterdiği bulunmuştur

Alam ve ark. (2019), çalışmalarında GO, rGO ve MoS_2 ile modifiye edilen polipirol (PPy) yüzeylerin antifouling özellikleri incelenmiştir. Çalışmada BSA model kirletici protein olarak kullanılmış ve EQCM-D ile kirleticilerin bağlanma ve serbest bırakılma davranışları analiz edilmiştir. -0.50 V negatif voltaj uygulandığında, rGO-PPy ve MoS_2 -PPy yüzeylerinde BSA bağlanması sırasıyla %92 ve %91 oranında azalmıştır. Çalışma sonucunda rGO-PPy ve MoS_2 -PPy yüzeylerin antifouling performanslarının yüksek olduğu belirtilmiştir.

Demir ve ark. (2020), yaptıkları çalışmada elektrodpozisyon yöntemiyle AISI 1040 yumuşak karbon çeliği üzerine farklı hBN oranına sahip NiCr/hBN kompozit kaplamalar gerçekleştirmişlerdir. NiCr alaşım kaplamalarında bazı çatlaklar gözlemlenirken, NiCr/hBN kompozit kaplamalarda tüm biriktirme koşullarında daha kompakt ve çatlaklardan arınmış yüzeyler elde edildiği raporlanmıştır. Ayrıca çalışmada akım yoğunluğunun kaplama üzerindeki etkisi incelenerek optimal değerler belirlenmiştir.

Steffi ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada, yumuşak çelik panelleri $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ kompoziti ile kaplamış ve elde edilen malzemelerin anti-korozyon ve anti-fouling özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Kaplama uygulaması sonucunda, malzemelerin yüzey hidrofobiklik özelliklerinin iyileştiği ve yüzeyin daha pürüzsüz bir hale geldiği temas açısı analizleri ile doğrulanmıştır. Bunun yanı sıra, tuz püskürtme testleri ile yapılan korozyon incelemelerinde, kaplı malzemelerin korozyon direncinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Anti-fouling performansı açısından, kaplama malzemesinin biyofilm oluşumunu ve diğer biyolojik birikimleri etkili bir şekilde engelleyerek üstün bir performans sergilediği belirtilmiştir.

Son ve ark. (2021), çalışmalarında, CoCrFeMnNi yüksek-entropili alaşımın antifouling özelliklerini, *Ulva fasciata* (yeşil alg) sporları kullanarak araştırmışlardır. Alaşımın, 304 paslanmaz çeliğe kıyasla, doğasından gelen daha üstün bir hidrofobik

davranış gösterdiği ve dolayısıyla yüzeydeki sporlanmanın daha az olduğu, bu nedenle daha yüksek antifouling özellik sergilediği belirtilmiştir. Çalışılan yüksek-entropili alaşımın tespit edilen yüksek ve doğal antifouling özelliği sayesinde deniz sanayileri için potansiyel bir aday malzeme olarak öne çıktığı bildirilmiştir.

Meinhold ve ark. (2022) yaptıkları çalışma ile kalın ve düşük çatlaklı Fe-Cr-Ni kaplamalar için uygun bir kaplama yöntemi geliştirmeye çalışmışlardır. Çalışmada demir-nikel-krom kaplamalar, Cr(III) içeren elektrolit kullanılarak doğru akım (DC), basamaklı doğru akım (stepped DC) ve puls akım (PC) yöntemleriyle elektrodolanmış ve kaplama yönteminin elektrolit yaşlanması, kaplamaların alaşım bileşimi ve mikro yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucu olarak basamaklı-DC ve PC yöntemleri kullanılarak çatlaksız Fe-Cr-Ni kaplamaların başarıyla elde edildiği raporlanmıştır.

Pan ve ark. (2024), yaptıkları çalışmada, Al alaşımları yüzeyine süperhidrofobik kaplamalar geliştirmiştir. Elektrokaplama yöntemiyle üretilen kaplamaların yüksek sertlikte Ni-Cr alaşımlı bir tabaka ve düşük yüzey enerjili stearik asit tabakasından oluştuğu belirtilmiştir. Elde edilen kaplamaların 165° su temas açısına sahip olduğu ve %98,6 korozyon koruma verimliliği sağladığı rapor edilmiştir. Ayrıca kaplamalı alaşımın Leeb sertliğinde %83 artış gözlemlendiği belirtilmiştir.

Shen ve ark. (2024a) marina tipi biyofouling problemini çözmek için Cu-Cr alaşımlı lazer kaplama tabakaları geliştirmiştir. Kaplama tabakalarının, mikro-galvanik hücreler aracılığıyla bakır iyonlarının sürekli salınımını sağlamak ve böylece uzun vadeli ve etkili bir antifouling performansı elde etmek amacıyla tasarlandığı belirtilmiştir. Yapay deniz suyu ortamında farklı Cr derişimlerinin korozyon davranışı ve antifouling performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Cr içeriği arttıkça korozyon ve bakır iyonu salınım hızlarının arttığını, ancak biyofilm oranının azaldığı raporlanmıştır. Bu durum mikro-galvanik hücrelerde Cu açısından zengin matriste korozyonu hızlandıran Cr açısından zengin çökeltilerin artışıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, Cr₂O₃ içeren partiküllerin birikiminin, gevşek ve çatlak yapıya sahip Cu₂(OH)₃Cl tabakasının aşınmasını hızlandırarak bakır iyonlarının uzun süreli sürekli salınımını sağladığı belirtilmiştir; bu durumun kaplama tabakasının etkili antifouling performansını desteklediği raporlanmıştır.

Lu ve ark. (2024) çalışmalarında, molibden disülfid (MoS_2) nanomalzemelerin metallerin korozyon ve aşınma direncini artırmada umut verici uygulamalar gösterse de bu nanomalzemenin aglomerasyona yatkınlığının genel performansını engellediğini belirtmişlerdir. Bu nedenle çalışmalarında, diatomlu toprak (DE) ve molibden disülfid (MoS_2) içeren yapıya dışarıdan desteklenen bir korozyon inhibitörü olarak sodyum molibdat (SM) katkılanmışlardır. Bu katkının, yalnızca MoS_2 için molibden kaynağı sağlamakla kalmadığı, aynı zamanda $\text{DE@MoS}_2\text{-SM}$ mikro kapsüllerinin hazırlanmasına olanak tanıdığı belirtilmiştir. Korozyon testlerinde, bu kompozit kaplamanın saf epoksi kaplamaya kıyasla 2 kat daha yüksek direnç sergilediği ve magnezyum alaşımlarına 40 gün boyunca uzun süreli koruma sağladığı raporlanmıştır. Ayrıca, %3'lük dolgu içeriğinin, 0,55'lik bir sürtünme katsayısını uzun süre boyunca koruyarak dikkate değer bir stabilite ve aşınma direnci gösterdiği belirtilmiştir. Koruma performansı, DE'nin gözenek yapısı, MoS_2 'nin yüksek sertliği ve Na_2MoO_4 'ün engelleyici etkisiyle sağlanan korozyon ve aşınma direncinin sinerjik artışına atfedilmiştir.

Zhai ve ark. (2024), çalışmalarında fotokatalitik MoS_2 malzemenin, görünür ışıkla tepkime göstererek yüksek antibakteriyel verimliliğe sahip ve toksik olmayan özellikleri nedeniyle umut verici bir bakterisit malzeme olarak kabul edildiğini belirtmiş, ancak sulu ortamlardaki uygulamalarının sınırlı olduğunu raporlamışlardır. Çalışmada, bu sorunun giderilmesi için ultrasonik homojenizasyon ve sodyum dodesilsülfat (SDS) kullanılarak MoS_2 ve çinko matrisi kodepozisyon sürecine dahil edilmiş ve $\text{MoS}_2\text{-Zn}$ kaplamaları elde edilmiştir. Ultrasonik ve SDS'nin, MoS_2 'nin ko-depozit yüzeylerdeki dağılmasını ve adsorpsiyonunu güçlü bir şekilde arttırdığı raporlanmıştır. MoS_2 'nin çinko matrisiyle etkili bir şekilde kompozit hale geldiği ve SDS eklemesinin MoS_2 katılımını artırdığı belirtilmiştir. Ayrıca, $\text{MoS}_2\text{-Zn}$ kaplamalarının antibakteriyel performansı, *E.coli*, *S.aureus* ve *B.wiedmannii* gibi tipik fouling bakterileri ile değerlendirilmiştir. $\text{MoS}_2\text{-Zn}$ kaplamasının, bu üç bakteri için %98'in üzerinde bir inhibisyon oranı ile yüksek ve geniş spektrumlu antibakteriyel özellikler sergilediği raporlanmıştır.

Liu ve ark. (2024) çalışmalarında, krom içeriğinin NiCr kaplamanın mikro yapı, mikrosertlik ve aşınma direnci üzerindeki etkisini incelemiştir. Nano-kristalin Ni ve NiCr kaplamaların, pulse akım elektrodopolama yöntemiyle farklı akım yoğunluklarında 30CrNiMo çelik alt tabakasına başarıyla kaplandığı belirtilmiştir. Banyoya formik asit ve sodyum sitrat eklenmesinin, Ni ve Cr'nin ko-depozisyonunu önemli ölçüde hızlandırdığı

raporlanmıştır. Bu kaplamaların, alt tabakanın mikrosertliğini ve aşınma direncini önemli ölçüde artırdığı belirtilmiş, NiCr kaplamanın mikrosertliğinin 603 HV'ye kadar yükseldiği ve saf Ni kaplamayı 119 HV'lik bir farkla geride bıraktığı raporlanmıştır. Çalışmada akım yoğunluğunun, sertlik ve aşınma üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Filazi ve Özyılmaz (2022a), çalışmalarında karbon çeliği (CS) elektrot yüzeyine glisin banyosundan kaplanan krom-nikel (CrNi) alaşımının korozyon direnci üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, CrNi alaşımının karbon çeliği (CS) elektrot yüzeyine kronopotansiyometri yöntemiyle 10 µm kalınlığında kaplandığı belirtilmiştir. SEM ve EDX analizleri ile alaşımın homojen bir şekilde kaplandığı ve çoğunlukla krom içerdiği raporlanmıştır. Korozyon değerlendirmeleri sonucunda CrNi alaşımı ile kaplanmış elektrotların, çıplak CS elektrotlara göre daha yüksek polarizasyon direnci ve daha düşük korozyon akımı gösterdiği belirtilmiştir.

Filazi ve Özyılmaz (2022b), yaptıkları çalışmada AISI 316L elektrotları, farklı Ni konsantrasyonlarına sahip banyolardan 10 µm kalınlığında CrNi alaşımı ile kaplamış ve bu kaplamaların korozyon ve biyofilmlere karşı performanslarını incelemişlerdir. Kaplamaların korozyon performansları %3,5 sodyum klorür sulu çözeltisi (ASW) ve gerçek deniz suyu (RSW) ortamlarında izlenmiştir. Elde edilen empedans verilerine göre ASW ortamı ile RSW ortamındaki sonuçların birbirinden oldukça farklı olduğunu belirtmişlerdir. RSW ortamındaki kaplanmış elektrotlar başarılı bir anti-korozif etki gösterirken, yüksek Ni konsantrasyonlu alaşım kaplamanın ASW ortamında çıplak elektrot ve düşük Ni konsantrasyonlu elektrotlara göre çok daha düşük bir korozyon direnci sergilediği raporlanmıştır. Ancak, bu alaşım kaplamanın, RSW ortamında çıplak metal ve düşük Ni konsantrasyonlu alaşım kaplamalara kıyasla çok daha iyi korozyon performansı sergilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca, DAPI boyama sonrası floresans mikroskobu görüntülerinde, kaplanmış elektrotların yüzeyinde oluşan biyofilm miktarının çıplak elektrotlara göre daha az olduğu ve kaplama üzerindeki Ni içeriği arttıkça biyofilm oluşumunun daha da azaldığı raporlanmıştır.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrotlarının etrafı çözeltiye değecek şekilde dairesel 1 cm² alanlı silindirik AISI 316L (SS) yüzey ile elektriksel bağlantıyı sağlayacak uç kısmı dışında kalın bir polyester tabakası ile kaplanarak elektriksel açıdan yalıtılmıştır. Şerit elektrotlar ise 1 cm² çözeltiye değecek yüzey alanı ile elektriksel bağlantıyı sağlayacak kadar yüzey alanı açıkta kalacak şekilde boyanarak elektriksel açıdan yalıtılmıştır. Hazırlanan çalışma elektrotları kullanılmadan hemen önce sırasıyla 400 ve 1200 gridlik zımpara kağıtlarıyla Metkon Forcipol 2V marka/model polisaj cihazında ıslak olarak zımparalanmış ve saf suyla yıkanmıştır.

3.2. CrNi Alaşım Kaplama ve Banyo Koşullarının Deney Tasarımı

Bu çalışmada ikinci dereceden polinom eşitliği 3.1’de verilen Box-Behnken yanıt yüzey yöntemi tercih edilmiştir. Box-Behnken, dengeli tamamlanmamış bloklar oluşturan ve minimum işlem gerektiren bir deney tasarım tekniğidir (Değirmencioğlu ve Yazgı, 2006; Nikrooz ve ark., 2017). İlgili eşitlikte Y yanıt değişkenini (bağımlı değişken); X_i, X_j tahmin edicileri (bağımsız değişkenler/faktörler); β_0 model sabitini; $\beta_i, \beta_j, \beta_{ij}$ değişken katsayıları (bilinmeyen parametreler); k faktör sayısını; ε_0 deneysel hatayı ifade etmektedir.

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

Çalışmada deney tasarımının yapılması ve sonuçların analiz edilebilmesi için Design Expert yazılımından faydalanılmıştır. Deney setlerinin oluşturulabilmesi için yazılıma Çizelge 3.1’de verilen faktörler ve değerler girilmiştir. Bu faktörler yüzeydeki alaşım kompozisyonunu değiştirebilecek olan majör element derişimleri ile bu majör elementlerin birikim oranını etkileyebilecek akım yoğunluğu parametreleri olup (Xu ve ark., 2007) değerler ön çalışmalar ve literatür araştırmaları ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Yazılıma girilen parametreler ve düzeyleri

Faktör	Birim	Kısaltma	Minimum (-1)	Orta (0)	Maksimum (+1)
Akım Yoğunluğu	mA/cm ²	A	150	225	300
Ni Tuzu Toplam Derişimi	mol/L	B	0,08	0,24	0,40
Cr Tuzu Derişimi	mol/L	C	0,19	0,28	0,37

Çizelge 3.2’de, Çizelge 3.1’e göre yazılıma girilen parametrelere göre Box-Behnken yanıt yüzey tekniğinde 5 orta noktalı olarak yazılım tarafından oluşturulan deney seti verilmektedir. İlgili çizelgedeki ilgili deney tasarım parametreleri Çizelge 3.1’deki kısaltmalara göre kodlanmıştır.

Çizelge 3.2. Optimizasyon için çalışılan deney seti

Set Numarası	A Faktörü	B Faktörü	C Faktörü
1	300	0,24	0,19
2	150	0,08	0,28
3	150	0,24	0,37
4	225	0,24	0,28
5	225	0,24	0,28
6	300	0,08	0,28
7	225	0,24	0,28
8	225	0,24	0,28
9	225	0,40	0,19
10	225	0,40	0,37
11	225	0,24	0,28
12	300	0,24	0,37
13	150	0,24	0,19
14	225	0,08	0,19
15	225	0,24	0,28
16	225	0,08	0,37
17	300	0,40	0,28
18	150	0,40	0,28

Literatür araştırmaları (Firouzi-Nerbin ve ark., 2020; Demir ve ark., 2020) ve ön çalışmalar sonucunda çalışma setindeki “Ni tuzu toplam derişimi (B)” faktörünün banyo reçetesindeki iki farklı nikel tuzu derişimine eşit paylaştırılması uygun görülmüştür.

3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

Tüm elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu hücrede CH Instruments marka 608C model elektrokimyasal çalışma istasyonu (S/N: R0607) ve amper-booster ile gerçekleştirilmiştir. Hücrede karşıt elektrot olarak %99,99 saflıkta 2 cm² yüzey alanına sahip platin levha; referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) elektrot kullanılmıştır. Tüm çalışmalar en az iki paralel olacak şekilde yürütülmüştür.

3.3.1. Alaşım Kaplama

Alaşım kaplama banyo içeriği ve parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. İlgili çizelgedeki ilgili deney tasarım parametreleri Çizelge 3.1'e göre kodlanmıştır. Banyolar taze ASTM Tip 1 ultra saf su ile hazırlanmıştır. Kimyasallar analitik saflıktadır. Tartımlar analitik terazi kullanılarak 1 mg hassasiyette; pH ayarı 20 °C'de %1'lik HCl veya %1'lik NaOH ile yapılmıştır. Sıcaklık K tipi sıcaklık problu termostatlı ısıtıcı ile kontrol edilmiş olup sapma $\pm 0,60$ °C'dir. Karıştırma hızı 150 mL'lik beherde 10x6 mm manyetik balıkla 250 rpm'dir. Kaplamalar kronopotansiyometri tekniği ile elde edilmiş olup, Faraday yasalarından hesaplanan teorik kaplama kalınlığı 10 μm 'dir.

Çizelge 3.3. Banyo reçetesi ve parametreleri

Kimyasal	Derişim (mol L ⁻¹)
CrCl ₃ .6H ₂ O	<i>C</i>
NiSO ₄ .6H ₂ O	<i>B/2</i>
NiCl ₂ .6H ₂ O	<i>B/2</i>
C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik Asit)	0,40
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O (Trisodyum sitrat)	0,36
H ₃ BO ₃	1,00
C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄ (SDS)	$6,935 \times 10^{-4}$
Akım Yoğunluğu (mA cm ⁻²)	<i>A</i>
pH	2,50
Sıcaklık (°C)	33

Banyoya eklenecek molibdat katkısı için analitik saflıkta $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu; nanopartikül katkısı için 90 nm boyut dağılımda MoS_2 nanotozu (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

3.3.2. Alaşımların Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları için 0,50 M Na_2SO_4 ve 0,05 M EDTA tuzlarının karışımından oluşan sulu çözelti elektrolit olarak kullanılmıştır. Alaşım kaplı çalışma elektrotları, saf Ni (%99,99) elektrot ve çıplak SS elektrot bu çözelti içerisinde doğrusal taramalı voltametri tekniğiyle -1,10 ile 1,80 V aralığında 4 mV/s tarama hızında taranarak LSV eğrileri oluşturulmuştur.

3.3.3. Korozi Ortam Çalışmaları

Korozi ortam olarak yapay deniz suyu (KESTER ve ark., 1967) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup, kullanılan su otoklavda 121 °C'de 2 atm. basınçla sterilize edilen ASTM Tip 1 ultra saf sudur. Korozi çözelti hazırlandıktan sonra 4 saat boyunca Sınıf 2 tip biyogüvenlik kabini içinde UV-C lambası altında bekletilmiştir. Optimizasyon işlemleri için deney setleri ile yapılan çalışmalarda ve optimize parametrelerin ilk aşamadaki korozi ortam testlerinde korozi çözelti steril olarak bırakılmıştır (Bu korozi çözelti buradan sonra ASW ortamı olarak ifade edilecektir). Fouling ve korozyon çalışmalarında ise hazırlanan korozi çözelti içerisine %2,0 oranında mikrobiyolojik saflıkta düşük tuzlulukta LB Broth ilave edildikten sonra elde edilen çözeltiye, optik yoğunluğu 1,00 (OD_{600}) olacak şekilde *Bacillus cereus* NCTC 7464 inokülasyonu yapılmıştır (Bu korozi çözelti buradan sonra ASWBC ortamı olarak ifade edilecektir). OD_{600} ölçümleri Thermo Nanodrop 2000c cihazında steril plastik küvetlerle gerçekleştirilmiştir. *B. cereus* türünün kültürasyonu LB broth ve agar besiyerlerinde, 37 °C'de 24 saat süre ile yapılmıştır. Çalışmalar Sınıf 2 tip biyogüvenlik kabini içinde yapılmıştır.

Korozi çözeltilerin hazırlanmasından sonra yapılan tüm çalışmalar açık atmosferik koşullarda aseptik olarak yürütülmüştür.

3.3.3.1. A.C. Empedans (EIS) Ölçümleri

Hazırlanan çalışma elektrotlarının ve çıplak SS elektrotun korozif ortamdaki 240. daldırma saatindeki korozyon davranışları A.C. empedans tekniğiyle $10^5 - 10^{-3}$ Hz aralığında 7 mV genlikte açık devre potansiyel (E_{OCP}) değerinde incelenmiştir. 240 saat sonunda elde edilen veriler ile Z-View2 yazılımında arayüzeyleri temsil eden eşdeğer devre modelleri çizilmiştir.

3.3.3.2. Tafel Ölçümleri

Hazırlanan çalışma elektrotları ve çıplak SS elektrot korozif ortamdaki 240. daldırma saatinde -1,80 ile 1,80 V potansiyel aralığında 4 mV/s tarama hızında Tafel tekniğiyle taranarak anodik polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen verilerden cihaz yazılımı kullanılarak korozyon potansiyeli (E_{kor}) değerleri tespit edilmiştir.

3.4. CrNi Alaşım Kaplama ve Banyo Koşullarının Yanıt Yüzey ile Optimizasyonu

Çizelge 3.2’de verilen deney setleri ile hazırlanan elektrotların 240 saat daldırma sonrası korozif ortamdan elde edilen A.C. empedans verilerinden oluşturulan eşdeğer devrelerinden hesaplanan polarizasyon dirençleri ile kaplama sonrası EDX analizinden elde edilen %Cr, %Ni ve %Fe değerleri (elektrottaki üç farklı noktadan elde edilen değerlerin ortalamaları alınarak hesaplanmıştır) ilgili çalışma setine iki tekrarlı yanıt olarak girilmiştir. Yanıtlar faktörlerin tamamıyla ilişkili olduğundan ve faktörlerin tamamından etkilendiğinden deney seti üç faktörün etkileşimini açıklayabilecek olan kübik model ile $y = f(x)$ fonksiyonuna göre analiz edilmiştir. Analiz sonucunda yanıtların çalışılan faktörlere bağımlı matematiksel denklemleri, ANOVA analizleri ve yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan verilere göre en yüksek korozyon direnci, en yüksek %Cr ve %Ni oranı ve en düşük %Fe oranı verebilecek faktör değerleri yazılıma hesaplattırılmış ve optimal parametre değerleri elde edilmiştir. Elde edilen optimal parametre değerleri Çizelge 3.3’teki banyo reçetesindeki ilgili alanlardaki yerlerinde kullanılarak alaşım kaplamalar elde edilmiş ve çalışmanın biyofouling aşamasında ilgili optimize parametreler kullanılmıştır.

3.5. Mikroskopik ve Spektroskopik Yüzey İncelemeleri

3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Elektrotların Polaroid 545 referansındaki farklı skalalarda 1024x768 piksel boyutlarındaki SEM mikrografları Carl Zeiss Sigma 300 VP marka/model taramalı elektron mikroskobu ile 15 kV akselerasyon voltajında sekonder dedektör kullanılarak 30 µm diyaframda yüksek vakum altında 5,40 saniyelik tarama ile elde edilmiştir. Aynı mikrografların görünen alanındaki elementel dağılımları mikroskopa takılı 129 keV çözünürlüklü EDX dedektörü ile belirlenmiştir.

3.5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) İncelemeleri

Hazırlanan çalışma elektrotlarının ve çıplak SS elektrotun AFM mikrografları Park System NX10 mikroskobunda 50x50 µm alanda 1 Hz tarama hızı ile CONTSCR cantilever kullanılarak kontakt modda yatay olarak elde edilmiştir. Elde edilen Z eksen görüntüleri çizgisel olarak düzeltildikten sonra XEI yazılımında analiz edilmiş ve görselleştirilmiştir.

3.5.3. Sıvı Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan çalışma elektrotlarının ve çıplak SS elektrotun sıvı temas açıları ölçümü sessile drop tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla düz bir yüzeye konumlandırılan elektrot yüzeyine 20 µL taze ASTM Tip 1 saf su damlatılmış ve süreç bir mikroskop kamera ile video kaydına alınmıştır. Stabil damlacığın elde edildiği andaki görüntü ImageJ yazılımında DropAnalysis LBADSA eklentisi yardımıyla incelenerek damlanın temas açısı hesaplanmıştır (Stalder ve ark., 2010).

3.6. Biyofilm Tanılama Çalışmaları

3.6.1. Kristal Viyole ile Boyama

Biyofilm miktarının referans yüzeye göre bağıl olarak tespit edilebilmesi için bu çalışmada kristal viyole ile boyama tekniği kullanılmıştır (Ommen ve ark., 2017). Bu amaçla boyanacak şerit elektrotlar otoklav ile sterilize edilmiş cam tüplerde 3 kez taze tip 1 saf su ile her defasında saf su içerisinde 5 dakika bekletilerek yıkanmış, ardından üzerlerine %0,10'lık sulu kristal viyole çözeltisi eklenmiş ve boyanın yüzeye adsorpsiyonu için 30 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda elektrotlar boya çözeltisinden alınarak saf su ile yıkanmış ve farklı cam tüplere alınarak 30 dakika boyunca oda koşullarında kurutulmuştur. Süre sonunda elektrotların üzerine 4:1 oranında hazırlanan asetik asit (glasiyel) : etanol (%96) desorban çözeltisinden 4 mL eklenerek boyanın çözeltiye desorpsiyonu sağlanmıştır. Elde edilen çözeltinin 590 nm'deki absorbansı, desorban çözelti kör alınarak Thermo Nanodrop 2000c UV-Vis cihazında 12x12 plastik şeffaf küvet içerisinde okunmuştur. Hesaplamalar Eşitlik 3.2'ye göre yapılmıştır. İlgili eşitlikte $A_{\text{çalışma}}$ okunan çalışma elektrotunun absorbansını, A_{ref} ise referans alınan elektrodu ifade etmektedir. Referans olarak SS elektrot alınmıştır ve yüzeyinin %100 foulinge uğradığı kabul edilmiştir. Yüzeyden kaynaklanan etkilerin elimine edilebilmesi için okunan absorbans (A) değerleri, aynı şartlarda hazırlanmış fakat herhangi bir korozyon ortama maruz kalmamış ama korozyon ortama maruz kalan elektrotlarla aynı aseptik koşullarda beklemiş elektrotlardan okunan A değerlerinden çıkarılmıştır.

$$\%Antifouling = \frac{A_{\text{ref}} - A_{\text{çalışma}}}{A_{\text{ref}}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.6.2. Kritik Nokta Kurutma ile SEM Görüntüleme Hazırlık İşlemleri

Fouling ve biyofilm oluşumu sonrası SEM görüntülemelerinin daha doğru şekilde yapılabilmesi için bu çalışmada kritik nokta kurutma tekniği kullanılarak fouling ve korozyon sonrası elektrotlar SEM görüntülemeye hazırlanmıştır. Bu amaçla görüntülenecek şerit elektrotlar otoklav ile sterilize edilmiş cam tüplerde 3 kez taze tip 1 saf su ile her defasında saf su içerisinde 10 dakika bekletilerek yıkanmış, ardından

üzerlerine 7,10 pH'taki 1X PBS tamponunda (137 mM NaCl; 2,70 mM KCl; 10 mM $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 mM K_2HPO_4 içeren steril sulu çözelti) hazırlanmış %3 glutaraldehit çözeltisi eklenmiş ve +4 °C'deki buzdolabında 16 saat bekletilmiştir. Süre sonunda elektrotlar çözeltiden alınarak 3 kez taze tip 1 saf su ile her defasında saf su içerisinde 10 dakika bekletilerek yıkanmıştır. Hazırlanan elektrotlar sırasıyla hacimce %30, %50, %70, %80, %90 ve %96 derişimindeki etanol sulu çözeltilerinin her birinde 10 dakika bekletilmiş ve ardından mutlak etanol içerisinde alınarak Leica CPD300 marka/model kritik nokta kurutma cihazının 15 °C sıcaklıktaki haznesine aktarılmıştır. İlgili haznede sızdırmazlık sağlandıktan sonra elektrotların ortam koşullarına uyum sağlaması için 10 dakika beklenmiş ve ardından 10 kez tekrarda sıvı CO_2 ile yavaş hızda çözücü değişimi yapılmıştır. İşlem %50 karıştırma hızında ve her bir tekrar arasında 2 dakika boşta beklenilerek yapılmıştır. 11. tekrarın gaz dolumu sonrası boşaltma yapılmamış ve hazne 35 °C sıcaklığa yavaş modda getirilerek haznedeki sıvı CO_2 , kritik noktaya getirilmiştir. Elektrotlar kritik noktadaki CO_2 ile 10 dakika kurutulduktan sonra degaz işlemi uygun basınca kadar yavaş olarak yapılmıştır. Kuruyan elektrotlar AuPd alaşımı ile Leica ACE200 marka/model cihazda directional sputtering tekniği ile 10^{-4} bar vakum altında yaklaşık 1,60 nm kalınlıkta kaplanmıştır (Leica Microsystems GmbH, 2014). Görüntüleme koşulları bölüm 3.5.1'de açıklanmıştır. EDX alınan elektrotlarda bu işlem gerçekleştirilmemiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. CrNi Alaşım Kaplama ve Banyo Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu

Şekil 4.1, Çizelge 3.2’de set numaraları sırasıyla 2, 6, 9, 10, 14, 16, 17 ve 18 olan örneklem seçilmiş elektrotların (set numarası ifadesi bundan sonra “R” olarak ifade edilecektir) alaşım kaplama banyoları içerisindeki kronopotansiyometri (CP) voltammogramlarını göstermektedir. Çizelge 3.2’den görülebileceği gibi R2 ile R6 ve R17 ile R18 aynı kaplama banyosunda farklı akım yoğunluklarında; R2 ile R18, R9 ile R14, R10 ile R16 ve R6 ile R17 aynı akım yoğunluğu ve aynı Cr tuzu derişiminde sadece toplam Ni tuzu derişimi değişken kaplama banyolarında; R9 ile R10 ve R14 ile R16 aynı akım yoğunluğunda ve aynı toplam Ni tuzu derişiminde sadece Cr tuzu derişimi değişken kaplama banyolarında çalışılan elektrotlardır. Bu tekil değişimler klasik termodinamik deney yaklaşımı ile karşılaştırma yapmayı mümkün kılmaktadır. Bu yaklaşımla hazırlanan karşılaştırma tablosu Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgede referans alınan faktör sembolleri iki elektrot arasında karşılaştırılabilecek parametreyi belirtmektedir.

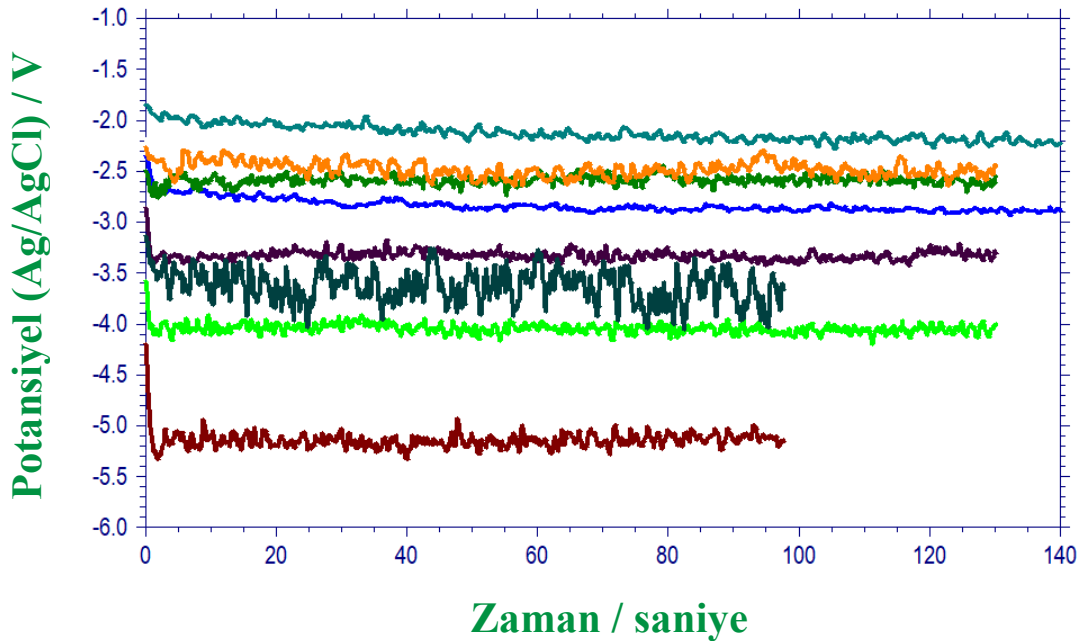
Çizelge 4.1. Örneklem Çalışma Karşılaştırma Tablosu (A, B ve C için Çizelge 3.1 referans alınmıştır. X karşılaştırılamaz anlamına gelmektedir.)

Elektrot	R2	R6	R9	R10	R14	R16	R17	R18
R2		A	X	X	X	X	X	B
R6	A		X	X	X	X	B	X
R9	X	X		C	B	X	X	X
R10	X	X	C		X	B	X	X
R14	X	X	B	X		C	X	X
R16	X	X	X	B	C		X	X
R17	X	B	X	X	X	X		A
R18	B	X	X	X	X	X	A	

Çizelge 4.1 göz önüne alınarak akım yoğunluğu açısından karşılaştırma yapıldığında R2 ve R18 elektrotlara göre daha yüksek akım yoğunluğunda kaplanan R6 ve R17 elektrotların potansiyel değerlerinin daha katodik değerlerde seyrettiği gözlenmiştir. Banyo parametrelerine Ni tuzu toplam derişimi değişimi açısından bakıldığında düşük toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda 150 mA/cm² akım

yoğunluğunda kaplanan R2 elektrotunun, yüksek toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda kaplanan R18 elektrotuna göre potansiyel değerlerinin daha katodik seviyelerde seyrettiği; düşük toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda 300 mA/cm² akım yoğunluğunda kaplanan R6 elektrotunun, yüksek toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda kaplanan R17 elektrotuna göre potansiyel değerlerinin daha katodik seviyelerde seyrettiği; düşük toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda 225 mA/cm² akım yoğunluğunda düşük toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda kaplanan sırasıyla R14 ve R16 elektrotlarının, yüksek toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda kaplanan sırasıyla R9 ve R10 elektrotlarına göre potansiyel değerlerinin daha katodik seviyelerde seyrettiği görülmektedir. Bu sonuçlardan 150 ve 225 mA/cm² akım yoğunluklarında sırasıyla yüksek Ni tuzu derişimli R18 ve R9 ile R10 ortamlarında sentezlenen alaşım kaplamaların yüzey elementel içeriğini veren ağırlıkça yüzde EDX verilerinin olduğu Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi, düşük Ni tuzu derişimli R2 ve R14 ile R16 sentezlenen ortamlara göre Ni miktarlarının oldukça yüksek, Cr miktarının ise oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ağırlıkça yüzde EDX verilerine göre düşük Fe miktarları, yüksek Ni tuzu derişimli R18 ve R9 ile R10 ortamlarında sentezlenen alaşım kaplamaların daha küçük ve az sayıda gözenek yapısına sahip olduğu sonucunu da vermektedir. Çünkü, yüzey analizlerinde tespit edilen Fe miktarı kaplamaların gözeneklerinin tabanındaki Fe miktarı hakkında bilgi vermektedir. Oysa 300 mA/cm² akım yoğunluğunda yüksek Ni tuzu derişimli R17 ortamında sentezlenen alaşım kaplamanın yüzey elementel içeriğine bakıldığında, düşük Ni tuzu derişimli R6 ortamında sentezlenen alaşıma göre, Ni miktarının daha yüksek, Cr miktarının daha düşük olduğu, ancak R6 ortamında sentezlenen alaşım için elde edilen Fe miktarının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Buna göre her üç akım yoğunluğunda yüksek Ni tuzu derişimli kaplama banyolarında elde edilen alaşım kaplamalar için, EDX yüzey analizlerine göre Fe miktarlarının oldukça düşük çıkması, bu banyolarda üretilen alaşım kaplamaların daha sık istiflendiğini ve gözenek büyüklüğü ile sayısının daha düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer taraftan Şekil 4.1’de görülen düşük Ni tuzu derişimli kaplama banyolarında sentezlenen alaşım kaplamaların, yüksek Ni tuzu derişimli kaplama banyolarında sentezlenen alaşım kaplamalara göre daha katodik potansiyellere yönelimleri miktarca yüksek Ni atomlarının, miktarca düşük Cr atomlara göre daha az soy olması ile açıklanabilir. Banyo parametrelerine Cr tuzu derişimi değişimi açısından bakıldığında (R9 ve R10) banyolardaki Cr tuzu derişimi azaldıkça potansiyel

değerlerinin katodik değerlere kaydığı gözlenmiştir. Aynı akım yoğunluğu ve aynı Ni tuzu derişimli olmak üzere düşük Cr tuzu derişimli banyoda (R9) sentezlenen alaşım kaplamanın, yüksek Cr tuzu derişimli banyoda (R10) sentezlenen alaşım kaplamanın ağırlıkça % Cr EDX veri sonuçları sırasıyla 5,27 ve 17,47 olup, banyodaki krom derişiminin artması ile kaplanan alaşım kaplamada krom miktarının arttığı gözlenmekle birlikte alaşım yüzeyinin de daha soy potansiyellere yönelimlerine ışık tutmaktadır. Verilerden açıkça görüldüğü gibi banyo içerikleri ve akım yoğunluğu değışimlerinin elektrotların yüzeyinde elde edilen alaşım kaplamaların elementel yapısı ile ilişkili olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

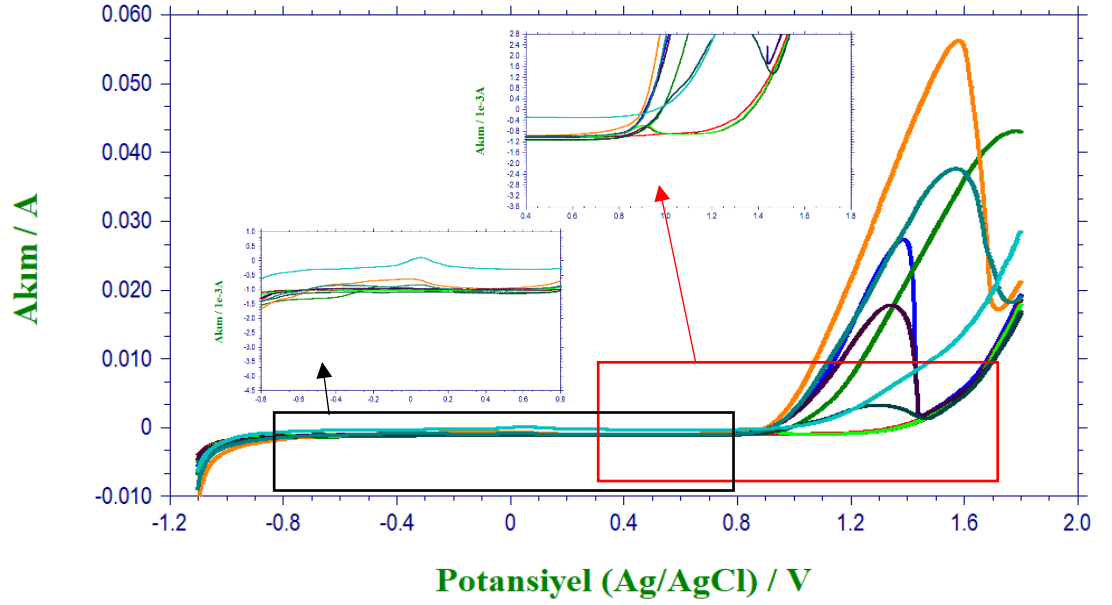


Şekil 4.1. R2 (—), R6 (—), R9 (—), R10 (—), R14 (—), R16 (—), R17 (—) ve R18 (—) olarak kodlanan elektrotların kronopotansiyometri eğrileri

Şekil 4.2, çıplak SS316L, saf Ni (%99,99 Ni), R2, R6, R9, R10, R14, R16, R17 ve R18 olarak kodlanan elektrotların LSV çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniğiyle elde edilen voltammogramları göstermektedir. Bu teknik elektrot yüzeyindeki metallerin cinsine bağılı olarak farklı potansiyellerde çözünmesi sonucu oluşan iyonlar ve EDTA arasında kompleks oluşumu ile elektrotların yüzeyindeki elementel içeriğin elektrokimyasal olarak karakterizasyonunu tanımlamaktadır. Dolayısıyla elektrotların yüzeyindeki alaşım kaplama metal içeriklerine bağılı olarak

farklı potansiyelerde oluşan pikler alaşım tabakanın varlığını ifade etmekle birlikte içeriği hakkında da bilgi vermektedir. Voltammogramlar incelendiğinde her alaşım kaplı elektrot için farklı potansiyelerde farklı pik şiddetlerinin oluşumu, CP sonuçlarını destekleyecek şekilde farklı elementel içeriğe sahip farklı alaşım kaplı elektrotların elde edildiğini göstermektedir. Voltammogramlar incelendiğinde her bir elektrotun çıplak SS316L elektroda göre -0,80 V ile 0,60 V ve 0,60 V ile 1,70 V potansiyel aralıklarında farklı pik potansiyelleri ve pik şiddetlerinin varlığı gözlenmektedir. Voltammogramlardaki -0,80 V ile 0,60 V aralığı incelendiğinde, yaklaşık 0,06 V potansiyel değerinde gözlenen akım artışı saf Ni metalinin çözünmesi ile oluşan Ni^{+2} iyonuna karşılık gelmekte olup, bu potansiyelerde pik oluşumu ise nikel iyonun EDTA ile kompleks oluşumunu ifade etmektedir. Dolayısıyla 0,06 V dolaylarında akım artışı ve/veya pik oluşumu Ni metalinin çözünmesine karşılık gelmekte olup, bu potansiyelerde R10 ve R18 elektrotlar için belirgin pik oluşumu gözlenmiş, diğer elektrotlar için ise çok düşük akım yoğunlukları belirmiştir. R9 elektrot için 0,15 V civarında yayvan tek bir pik ortaya çıktığı görülmüştür. Ayrıca tüm elektrotlarda -0,67 V civarlarında bir akım değişimi görülmüş, fakat R17 elektrot dışında diğer elektrotlar ilgili potansiyel civarlarında belirgin bir pik oluşturmamıştır. Farklı elektrolit ortamlarda hazırlanan elektrotların LSV davranışları, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen alaşım kaplamaların kristal örgülerinin farklı olduğu sonucunu vermektedir. Voltammogramlardaki 0,60 ile 1,80 V potansiyel aralığı incelendiğinde, çalışılan elektrotların belirgin elektrokimyasal farklara sahip olduğu açıkça görülmektedir. İlgili aralıkta gözlenen piklerin SS elektrottan farklı olmasının daha önce belirtildiği gibi alaşım kaplamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Voltammogramlara akım yoğunluğu parametresinin değişimi açısından bakıldığında aynı banyo içeriğinde fakat farklı akım yoğunluğunda kaplanan R2 ve R6 ile R17 ve R18 elektrotların kaplama akım yoğunluğunun azalması ile pik akım değerlerinin arttığı ve pik potansiyel değerlerinin ise katodik potansiyellere kaydığı görülmüştür. Paslanmaz çelik yüzeyine düşük akım yoğunluğunda CrNi kaplanmış R2 ve R18 elektrotların LSV pik akım değerlerinin daha yüksek olması, EDX yüzey analizi veri sonuçlarına göre sırasıyla R6 ve R17 elektrotlarla karşılaştırıldığında daha düşük Cr ve daha yüksek Ni elementel içeriğe sahip olmaları ile ilişkilendirilmiştir. Voltammogramlara banyolardaki toplam Ni tuzu derişimi değişimi açısından bakıldığında ise düşük toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda kaplanan

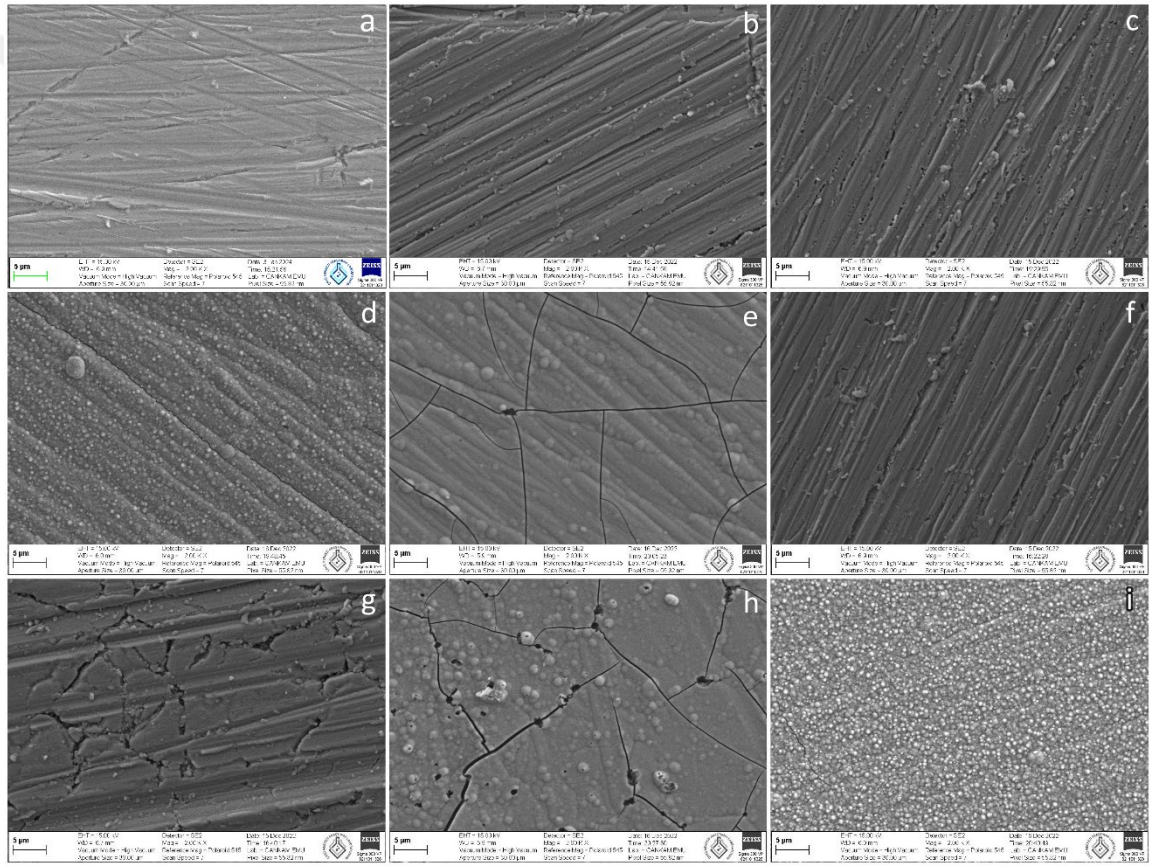
elektrotların, yüksek toplam Ni tuzu derişimine sahip banyoda kaplanan elektrotlara göre piklerin daha katodik bir potansiyellere kaydığı ve pik şiddetlerinin ise düştüğü gözlenmiştir. Aynı kaplama koşullarında banyodaki Cr tuzu derişiminin (R14 ve R16) artması ile pik akım değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. Elektrotların bu davranışı elde edilen CrNi alaşım kaplamalardaki EDX sonuçlarına göre Cr miktarının artmasına bağlanmıştır.



Şekil 4.2. Çıplak SS316L (—), saf Ni (—), R2 (—), R6 (—), R9 (—), R10 (—), R14 (—), R16 (—), R17 (—) ve R18 (—) olarak kodlanan elektrotların $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{EDTA}$ çözeltisi içindeki LSV eğrileri

Çıplak SS316L, R2, R6, R9, R10, R14, R16, R17 ve R18 olarak kodlanan elektrotların SEM mikrografları Şekil 4.3'te, ilgili alanların EDX verileri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir. İlgili mikrograflar incelendiğinde çıplak SS316L yüzeyinde zımpara izleri görünürken, diğer yüzeylerde tabaka benzeri yapıların oluştuğu açıkça görülmektedir. Düşük toplam Ni tuzu derişimli R2 ve R6 banyolarında kaplanan elektrotlarda akım yoğunluğunu derişiminin bu tabakada belirgin bir fark yaratmadığı fakat elementel kompozisyonda krom ve nikel miktarının belirgin bir şekilde deriştiği, düşük toplam Ni tuzu derişimli aynı kaplama banyolarında kaplama akım yoğunluğunun artması ile nikel miktarı azalırken krom miktarının arttığı gözlenmiştir. Yüksek toplam Ni tuzu derişimli R18 ve R17 banyolarında kaplanan elektrotlarda ise akım yoğunluğu derişimi ile benzer şekilde elementel kompozisyon fotoğraflarında da alaşım kristal

örgünün değişimini yansıtan belirgin bir değişimin gözlemlendiği, akım yoğunluğunun artması ile yine alaşım kaplama nikel miktarının azaldığı, krom miktarının ise arttığını gösteren Çizelge 4.2'deki EDX sonuçları elde edilmiştir. Tuz derişimi değişimleri ile beklenildiği gibi elde edilen alaşım kaplama tabakalara belirgin bir şekilde etkilerinin olduğu gözlenmiştir. Alaşım kaplama banyolarında Cr tuzu miktarının artması veya elde edilen alaşım kaplama elementel kompozisyonlarda Cr miktarını arttıran akım yoğunluğu değişiminin literatür (Xu ve ark., 2007) ile paralellik gösterir şekilde elde edilen alaşım tabakalarda çatlakları arttırdığı gözlenmiştir. Ni tuzu derişimi ve elementel kompozisyonadaki Ni oranı artışının ise daha homojen tabakalar oluşturduğu görülmüştür.



Şekil 4.3. Çıplak SS316L (a), R2 (b), R6 (c), R9 (d), R10 (e), R14 (f), R16 (g), R17 (h) ve R18 (i) olarak kodlanan elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) 0. saat SEM görüntüleri

Çizelge 4.2. İncelenen elektrotların 0. saatteki EDX verileri (%w/w)

Elektrot	%Cr	%Ni	%Fe
Çıplak SS316L	16,81	11,29	71,91
R2	14,97	59,71	25,66
R6	44,63	18,64	36,74
R9	5,27	90,95	3,78
R10	17,47	78,49	4,05
R14	23,43	24,82	51,75
R16	36,98	40,29	22,73
R17	19,81	75,71	4,49
R18	6,19	89,55	4,26

Elde edilen tüm verilerden görülebileceği üzere çalışmada tasarlanan deney seti kullanılarak hazırlanan kaplama banyolarında ve ilgili çalışma parametrelerinde SS316L yüzeyinde bir alaşım kaplama elde edilebilmekte ve bu alaşım kaplama CrNi olarak tanımlanabilmektedir. Fakat karşılaştırmalardan da açıkça görülebileceği ve literatürde belirtildiği (Xu ve ark., 2007; Sheibani Aghdam ve ark., 2015; Firouzi-Nerbin ve ark., 2020; Demir ve ark., 2020) gibi kaplama banyolarında bileşenlerin derişimlerinde büyük değişimler ile bu parametreleri önemli kılan akım yoğunluğunun değişimi kaplamaların yapısını ve kompozisyonunu belirgin şekilde etkilemektedir. Fakat klasik tekniklerle aynı anda iki parametre değişiminin herhangi bir performans kriteri üzerine aynı andaki etkisinin açıklanması hem kısıtlayıcı hem de oldukça zor ve karmaşıktır. Özellikle bu gibi çalışmalarda tüm faktörlerin birbiri ile ilişkili olduğu, tek bir parametredeki değişimin bile çok farklı sonuçlar yarattığı gözlenmiştir. Bu nedenle genel olarak, çalışma aralıklarının daraltılması, ufak değişimlerin göz ardı edilmesi vb. gibi yaklaşımlara gidilerek çalışma kapsamı daraltılmaktadır. Ayrıca bu tür klasik yöntemlerle kontrollü faktörlerin geniş bir aralıkta yalnızca birkaçının incelenmesi bile oldukça zaman almaktadır. Bu da deney sonuçlarının değerlendirilmesinde kontrolsüz faktörler nedeniyle hata yapılması olasılığını bazı durumlarda logaritmik ölçekte artırmaktadır. Fakat yanıt yüzey yöntemi (YYY) gibi istatistiksel yaklaşımlar kullanılarak hem deney sayısı en aza indirilebilmekte hem de bilgisayarların katkısıyla deney sonuçları daha kapsamlı bir şekilde, en az hatayla değerlendirilebilmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi bu çalışmada antikorozi performansın banyo ve kaplama parametrelerine bağlı olarak değerlendirilmesi amacıyla Box-Behnken YYY metodu tercih edilmiştir. Zira

Çalışma kapsamındaki tüm faktörler birbiri ile ilişkili olup, tek bir parametredeki değişim bile çok farklı sonuçlar yaratabilmektedir. Box-Behnken, dengeli tamamlanmamış bloklar oluşturan ve çok az işlem gerektiren bir deney tasarımı tekniğidir. Bu yöntemle, faktörlerden biri sabit (orta nokta) tutulurken diğer faktörler kendi aralarında kombinasyonlar oluşturarak farklı değerler alır (Değirmencioğlu ve Yazęı, 2006; Ferreira ve ark., 2007; Tekindal, 2009). Böylece aynı anda en az iki farklı parametre değiştirilerek daha az sayıda deneyle etkili ve anlamlı sonuçlar elde etmek mümkün hale gelmektedir.

EK 1’deki çizelgeler sırasıyla korozyon direncine, sırasıyla alaşımdaki %Cr ile %Ni oranlarına ve SS316L yüzeyinden (tabandan) gelen %Fe oranı cevaplarına göre analiz edilen deney setinin ANOVA verilerini göstermektedir. izelgeler incelendiğinde model p-değerlerinin 0,05 değerinden düşük (anlamlı, significant) olduğu görülmektedir. Bu durum seçilen modellerin çalışmaları değerlendirebilmek için uygun olduğunu göstermektedir (Myers ve ark., 2009). Faktörlerde F değerlerinin (F-value) artıp, p-değeri (p-value) değerlerinin azalması ve kareler toplamının (Sum of Squares) büyümesi faktörlerin yanıt üzerinde olan etki derecesinin arttığını belirtmektedir. Çizelgelere bu açıdan bakıldığında korozyon direnci üzerinde banyodaki metal tuzu derişimlerinin en az etkiye sahip olduğu, akım değerinin ise oldukça yüksek bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Veriler alaşım kompozisyonunun elementel bileşen cevapları açısından incelendiğinde alaşımdaki %Cr içeriğine en yüksek etkinin toplam Ni tuzu derişiminden kaynaklandığı ve bunu akım yoğunluğunun takip ettiği; toplam Ni tuzu derişimi ile akım yoğunluğunun beraber değişiminin etkisinin, Cr tuzu derişimi ile akım yoğunluğunun beraber değişiminin etkisinden daha yüksek olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Normal kaplama davranışı gösteren CrNi alaşımı için kurulan banyoda, nikelin daha düşük indirgenme potansiyeli yüzünden daha kolay iyonlaşabilmesinden dolayı Ni tuzu ile ilgili parametrenin Cr birikimini belirgin bir oranda etkileyebilmesinin mümkün olduğu düşünülmektedir (Pourbaix, 1974). Bu davranış örneklem için seçilen elektrotların incelenen diğer davranışlarında da gözlenmiştir. Buradan hareketle %Ni yanıtı için elde edilen ANOVA verileri incelendiğinde düşüncemize uygun olarak Ni birikimi üzerindeki en yüksek etkinin beklendiği gibi banyodaki toplam Ni tuzu derişiminin olduğu, bunu akım yoğunluğu değişiminin takip ettiği gözlenmiştir. %Fe yanıtına ait ANOVA verileri incelendiğinde akım yoğunluğunun en düşük etkiye, toplam Ni tuzu değişiminin en yüksek etkiye sahip olduğu grlmştir. Tuz derişimlerinin beraber değişimi yanıt

üzerinde en büyük etkiye sahipken, Cr tuzu derişimi ve akım yoğunluğunun beraber değişimi yanıt üzerinde en düşük etkiye sahiptir. Örneklem elektrotlardaki SEM mikrograflarında gözlenen tabaka görüntüleri elde edilen bu bulguları destekler niteliktedir. Ayrıca Ni tuzu derişiminin %Cr birikimi üzerinde büyük bir etkisinin olması ve alaşımdaki %Cr oranı arttıkça kaplamadaki çatlakların artmasının da bu bulguyu desteklediği düşünülmektedir.

ANOVA analizlerinin istatistiksel sonuçlarından yanıtta (bağımlı değişkendeki) değişimin deneydeki faktörlerle (bağımsız değişkenlerle) ne derecede açıklanabildiğini gösteren R^2 değerleri incelendiğinde tüm yanıtlardaki değerlerin 1'e yakın olduğu görülmüştür. R^2 maksimum 1 değerini alabilir ve değeri 1'e yaklaştıkça modelin simüle sonuçları tahmin etmedeki kullanılabilirliği artmaktadır (Akın, 2009). Buna göre korozyon direncinin %82,83 oranında, alaşımdaki %Cr oranının %98,03 oranında, alaşımdaki %Ni oranının %99,49 oranında, tabakanın yüzeydeki kapaticılığı olarak genellenebilecek %Fe oranının ise %99,81 oranında tasarlanan çalışmadaki kontrol edilebilen deneysel faktörlerden etkilendiği ve böylelikle bu yanıtların kontrol/tahmin edilebileceği söylenebilir. Olaya istatistiki açıdan bakılıp R^2_{adj} değerleri değerlendirildiğinde (Aygün, 2012) kullanılan modelin ve bu modelden elde edilen ve sırasıyla Eşitlik 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilen eşitliklerin bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken üzerindeki etkisini açıklamada korozyon direnci yanıtı için %73,87 oranında doğruluk, %36,57 oranında kesinlik; %Cr yanıtı için %97,01 oranında doğruluk, %94,49 oranında kesinlik; %Ni yanıtı için %99,22 oranında doğruluk, %98,39 oranında kesinlik; %Fe yanıtı için %99,71 oranında doğruluk, %99,26 oranında kesinlik sağlayabileceği değerlendirilmektedir. Şekil 4.4 sırasıyla korozyon direnci (R_p), EDX analizi sonucu elde edilen %Cr, %Ni ve %Fe oranları yanıtlarının tahmini değer – gerçek değer (doğruluk – kesinlik) grafiklerini göstermektedir. Grafikler R^2_{adj} değerlerini, ilgili eşitliklerden hesaplanan değerler ve çalışılan gerçek değerlerle temsil etmektedir. Grafiklerden ve R^2_{adj} değerlerinden görüldüğü gibi, EDX verileri için eşitliklerin doğruluğu ve kesinliği yüksek olduğundan işaretçiler grafik doğrusuna daha yakın hatta grafik doğrusu üzerindedir. Korozyon direnci eşitliği için ise işaretçilerin düşük değerlerde küme oluşturduğu yani doğruluğun iyi olduğu fakat kesinliğin sapmalar gösterdiği, yüksek değerler içinse doğrudan sapmalar olduğu görülmüştür. Bilindiği üzere atmosferik korozyon deneyleri pek çok değişkendenden etkilenmektedir. En basitinden sıcaklıktaki birkaç derecelik farklar

bile korozyon davranışlarını etkileyebilmektedir. Daha önce de bahsedildiği gibi klasik yöntemler çalışma zamanını uzatmaktadır. Özellikle korozyon gibi çalışmalarda sürecin uzunluğu göz önüne alındığında klasiğe yakın mantıkta çok geniş data setlerini çalışmak zaman başta olmak üzere pek çok değişkende kayıp yaratacak, deney tasarımı yöntemlerinin çalışılması için pek bir mantık bırakmayacaktır. Ayrıca sürecin gereksiz uzunluğunda değişecek ortam şartları istatistiki verileri olumsuz etkileme potansiyeline sahiptir. Bu nedenlerle kontrollü şartlar oluşturulamamakta ve deney sonuçlarında benzer elektrotlar için dahi sonuç sapmaları olabilmektedir. Nitekim elde edilen eşitliğin tahmini değer üretme olasılığı çok düşük değil, hatta görece yüksektir. Çalışma aralığı içerisinde (ki bu değerler daha önce klasik yöntemlerle çalışılarak belirlenmiş uç noktalardır) yazılımın hesaplarına göre korozyon direnci için yüksek bir sapma gözlenmeyecektir. Tüm verilerde Adeq-Precision değerinin yani sinyal gürültü oranının 4'ten yüksek çıkması bu durumu doğrulamaktadır (Myers ve ark., 2009).

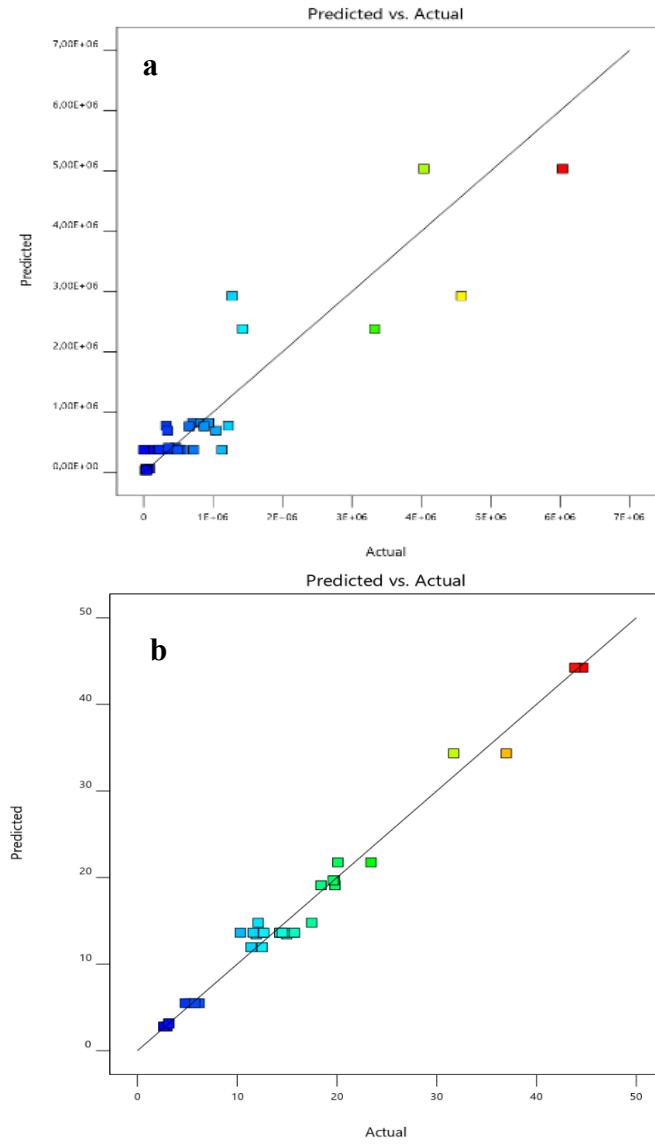
$$\text{Korozyon Direnci (R}_p\text{)} = 373,612 + -651,944 * A + 25,825,4 * B + -9,329,66 * C + 534,034 * AB + 676,908 * AC + -166,923 * BC + 1,13803e+06 * A^2 + -552,010 * B^2 + 740,412 * C^2 + 0 * ABC + 886,924 * A^2B + -1,44512e+06 * A^2C + 1,1725e+06 * AB^2 + 0 * AC^2 + 0 * B^2C + 0 * BC^2 + 0 * A^3 + 0 * B^3 + 0 * C^3 \quad (4.1)$$

$$\%Cr = 13,6258 + 6,41875 * A + -8,95375 * B + 5,46625 * C + -4,2975 * AB + 1,84375 * AC + -0,82375 * BC + -1,37417 * A^2 + 8,32333 * B^2 + -2,84792 * C^2 + 0 * ABC + 0,68375 * A^2B + -3,4425 * A^2C + 4,68375 * AB^2 + 0 * AC^2 + 0 * B^2C + 0 * BC^2 + 0 * A^3 + 0 * B^3 + 0 * C^3 \quad (4.2)$$

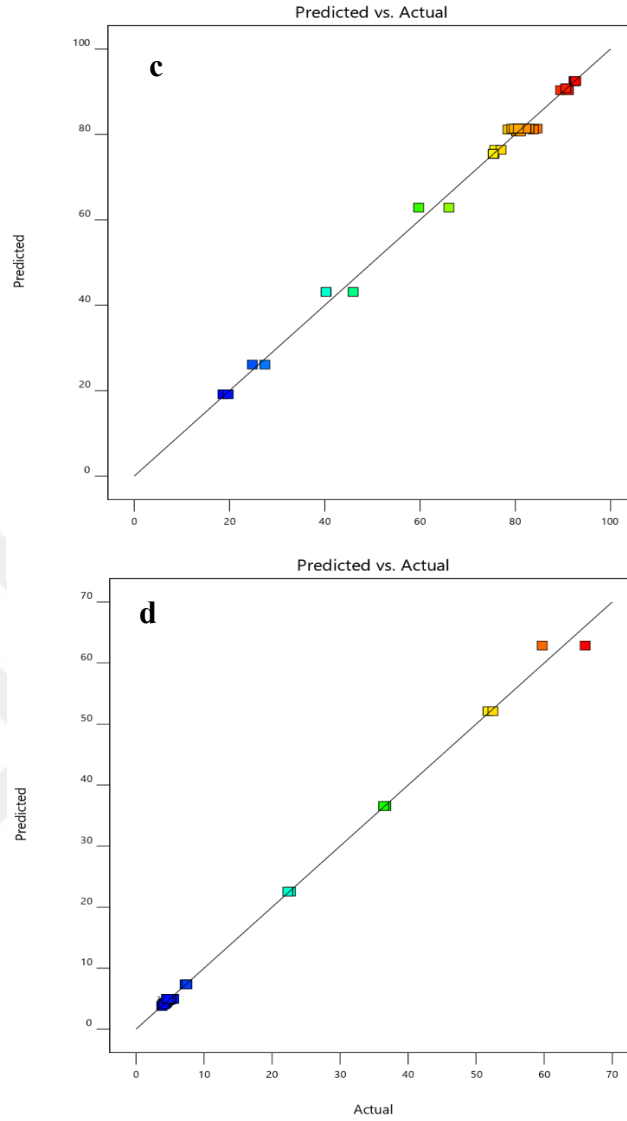
$$\%Ni = 81,3758 + -7,2075 * A + 25,6675 * B + 1,8425 * C + 7,42875 * AB + -1,3325 * AC + -6,655 * BC + 2,91021 * A^2 + -22,0848 * B^2 + 1,00396 * C^2 + 0 * ABC + -4,50375 * A^2B + -3,1325 * A^2C + -7,21625 * AB^2 + 0 * AC^2 + 0 * B^2C + 0 * BC^2 + 0 * A^3 + 0 * B^3 + 0 * C^3 \quad (4.3)$$

$$\%Fe = 4,96667 + 0,79125 * A + -16,6913 * B + -7,32875 * C + 6,66875 * AB + -0,51375 * AC + 7,45875 * BC + 3,36979 * A^2 + 18,6898 * B^2 + -3,03021 * C^2 + 0 * ABC + -6,005 * A^2B + 6,595 * A^2C + -7,27 * AB^2 + 0 * AC^2 + 0 * B^2C + 0 * BC^2 + 0 * A^3 + 0 * B^3 + 0 * C^3 \quad (4.4)$$

Varyasyon katsayıları (C.V.) standart sapmanın, ortalamaya oranını belirtmektedir. Bu değerin büyümesi verilerin ortalamadan uzaklaştığını belirtmektedir (Lazić, 2004). Çizelgedeki C.V. yüzdeleri incelendiğinde sadece korozyon direnci için yüksek bir değer olduğu yani korozyon direnci için elde edilen standart sapmanın, ortalamadan farklı olduğu görülmüştür. Bu istatistiki hatanın giderilmesi için veri setinin genişletilmesi veya veri elemesi yapılması gerekmektedir. Daha önce belirtildiği gibi korozyon çalışmalarında bu tip sapmaların olmasının doğal olduğu, veri elemesinin mantıklı olmayabileceği, fakat bu durumun amacı etkilemeyeceği düşünülmektedir.



Şekil 4.4. Korozyon direnci (a), %Cr (b), %Ni (c) ve %Fe (d) yanıtları için gerçek değer – tahmini değer grafikleri



Şekil 4.4. (Devam) Korozyon direnci (a), %Cr (b), %Ni (c) ve %Fe (d) yanıtları için gerçek değer – tahmini değer grafikleri

Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 korozyon direnci yanıtına ait yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Şekil 4.5'teki grafikler değerlendirildiğinde düşük Cr tuzu derişiminde akım yoğunluğu artışının bir noktaya kadar korozyon direnci üzerinde negatif bir etkisi olduğu, bir noktadan sonra hafif bir artış trendi olduğu görülmüştür. Ni tuzu toplam derişimi artışının ise yüksek akım yoğunluğu değerinde artış gösterdiği, orta değerlerdeki akım yoğunluğu değerlerinde belirgin fark oluşturmadığı, düşük akım yoğunluğu değerlerinde ise belirli bir derişime kadar korozyon direncini arttırdığı, belirli

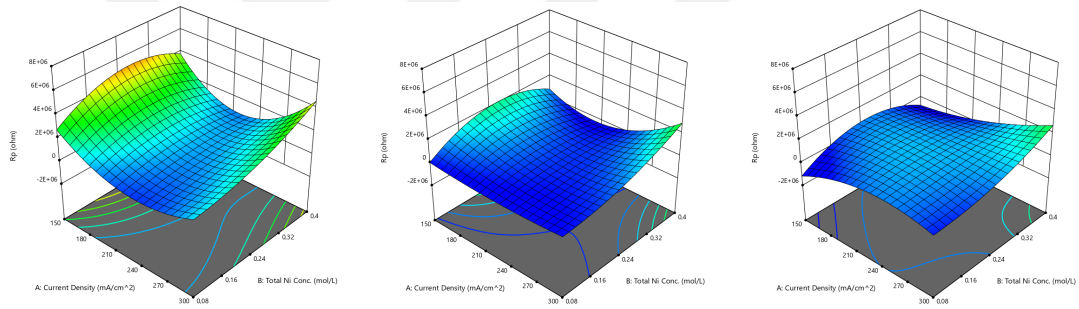
bir değerde ise pik yaptıktan sonra düşüş yarattığı gözlenmiştir. Buna göre düşük Cr tuzu derişiminde düşük akım yoğunluğu ve orta düzeylerde toplam Ni tuzu derişimi kullanımının en yüksek korozyon direncini verdiği söylenebilir. Orta düzeydeki Cr tuzu derişimindeki değışimlere bakıldığında ise korozyon direnci değerlerinin düştüğü, fakat grafiğin tek farkla düşük Cr tuzunda elde edilen grafiğe benzediği görülmektedir. İlgili grafikteki tek fark Ni tuzu toplam derişimi ve akım yoğunluğu en yüksek değerindeyken korozyon direncinde keskin bir artış gözlenmesidir. Cr tuzu derişiminin en yüksek olduğu son grafik incelendiğinde ilk iki grafikten farklı bir grafik elde edildiği görülmüştür. Bu grafikte orta düzeydeki akım yoğunluğu değeri daha iyi sonuçlar verirken, düşük akım değeri daha kötü sonuçlar vermektedir. İkinci grafiğe benzer olarak yüksek akım yoğunluğu ve yüksek Ni tuzu derişiminin korozyon direncinde belirgin bir artış yarattığı görülmüştür. Fakat banyodaki Cr tuzu derişimi artışının korozyon direncini düşürdüğü ve kaplama davranışını negatif etkilediği açıkça görülebilmektedir. Bu durum ANOVA analizlerinde de açıkça görülebilmektedir.

Toplam Ni tuzu derişimine değeri verilerle akım yoğunluğu ve Cr tuzu derişimi değışimlerinin korozyon direnci üzerinde beraber etkisinin incelendiği Şekil 4.6'daki grafiklere bakıldığında düşük toplam Ni tuzu derişiminde Cr tuzu derişiminin yüksek değerlerine kadar akım yoğunluğu artışının korozyon direncini düşürdüğü, yüksek Ni tuzu derişimlerine yaklaşıldıkça orta düzeydeki akım yoğunluğu değeri korozyon direncinde hafif yükselmeler olduğu, düşük ve yüksek akım yoğunluklarında düşüş olduğu görülmektedir. Banyodaki toplam Ni tuzu derişimi arttırıldıkça grafiklerin farklılaşmaya başladığı görülmüş olup orta düzeydeki toplam Ni tuzu derişiminde düşük akım yoğunluğu ve düşük Cr tuzu derişiminde en yüksek direncin elde edildiği, orta düzeylerdeki Cr tuzu değışimleri ve akım yoğunluklarında pek bir değışim olmadığı görülmüştür. Yüksek toplam Ni tuzu için elde edilen grafiğe bakıldığında ise yüksek Cr tuzu derişimi için akım yoğunluğu artışı ile korozyon direncinde yükselme olduğu, düşük Cr tuzu derişimi için düşük akım yoğunluğunda yüksek akım yoğunluğuna doğru alt-kavisli bir grafik elde edildiği görülmüştür. Düşük akım yoğunluğunda Cr tuzu derişimi artışı ise korozyon direncini düşürmektedir.

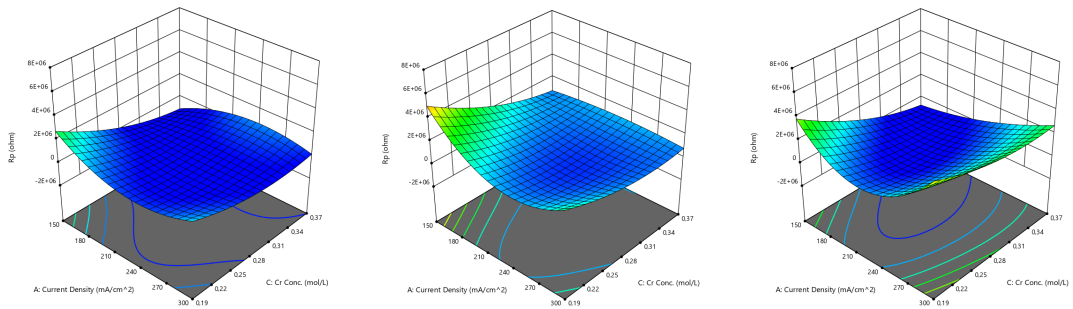
Akım yoğunluğuna değeri verilerle toplam Ni tuzu derişimi ve Cr tuzu derişiminin korozyon direnci üzerindeki beraber etkileri incelendiğinde (Şekil 4.7) düşük akım yoğunluğunda Ni tuzu derişiminin, düşük Cr derişiminde orta değeri pik

yaparak en yüksek korozyon direncini verdiği ve üst-kavisli bir pik izlediği, Cr tuzu derişimi artışının ise korozyon direncini azalttığı görülmüştür. Orta düzeydeki akım yoğunluğunda ise orta düzeydeki toplam Ni tuzu derişiminde en yüksek korozyon direncinin olduğu fakat bu değerlerin orta düzeydeki Cr tuzu derişimlerinde daha düşük olduğu görülmüştür. Yüksek akım yoğunluğu değerinde yüksek toplam Ni tuzu derişimi ve düşük Cr tuzu derişimi değerlerinde en yüksek değerlerin elde edildiği, Cr tuzu derişimi arttıkça korozyon direnci değerlerinin düştüğü, orta düzeydeki toplam Ni tuzu derişimlerinde korozyon direncinin düştüğü fakat uç noktalarda yüksek olduğu görülmüştür.

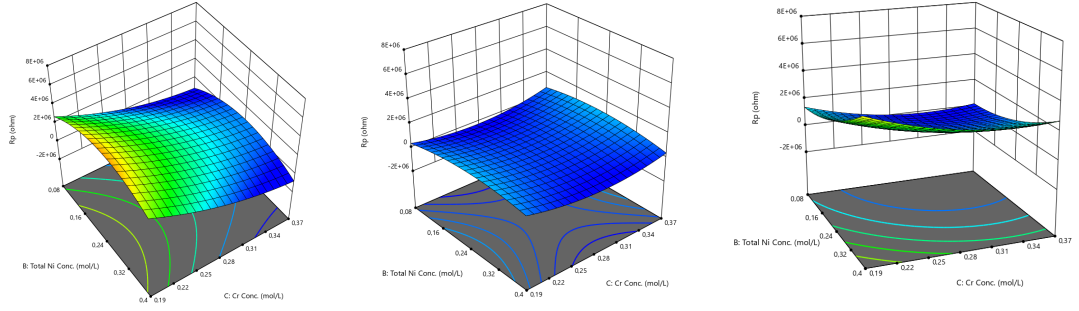
Sonuçlar değerlendirildiğinde korozyon direnci için elde edilen tüm verilerin tutarlı olduğu, düşük Cr tuzu derişimi, düşük akım yoğunluğu ve orta düzeyde Ni tuzu derişiminin en iyi korozyon direncini verdiği görülmüştür.



Şekil 4.5. Korozyon direnci yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.

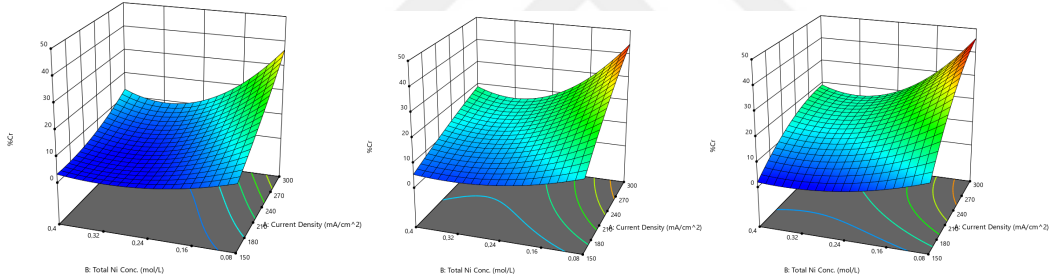


Şekil 4.6. Korozyon direnci yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.

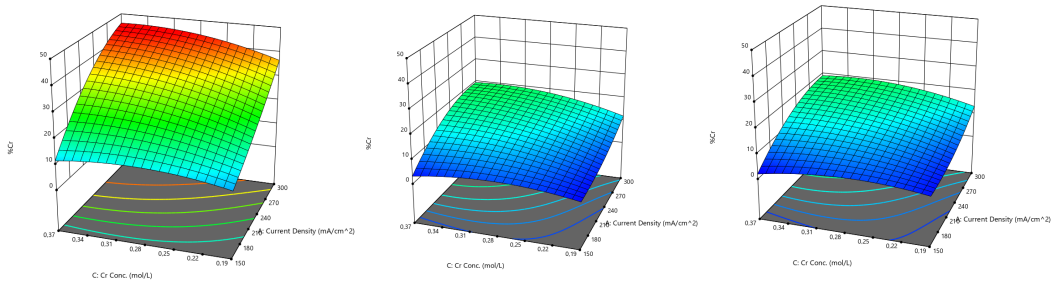


Şekil 4.7. Korozyon direnci yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.

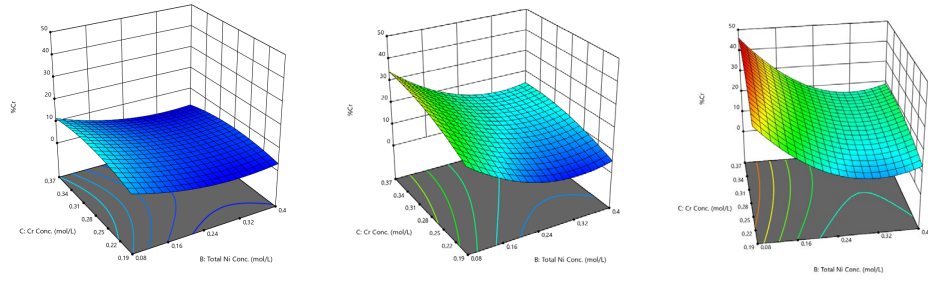
Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 %Cr yanıtına ait yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Tüm grafikler beraber incelendiğinde akım yoğunluğu artışıının düşük toplam Ni tuzu konsantrasyonlarında beklenildiği gibi en yüksek %Cr oranını verdiği, banyodaki toplam Ni tuzu derişimi artışıının ise bu durumu baskıladığı görülmüştür.



Şekil 4.8. %Cr yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.

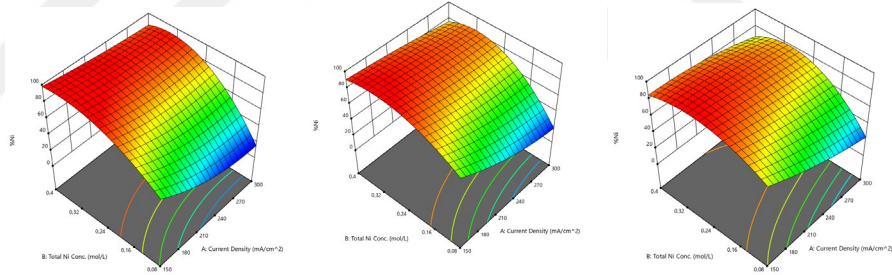


Şekil 4.9. %Cr yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.

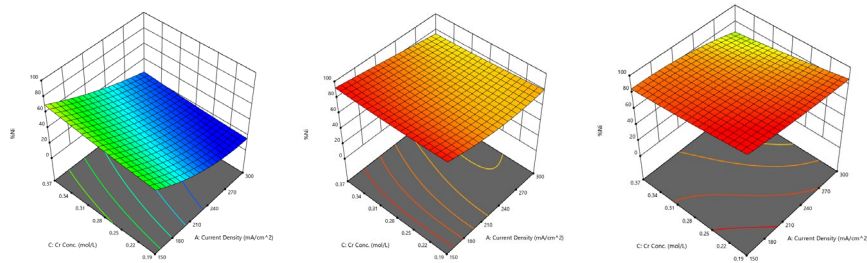


Şekil 4.10. %Cr yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.

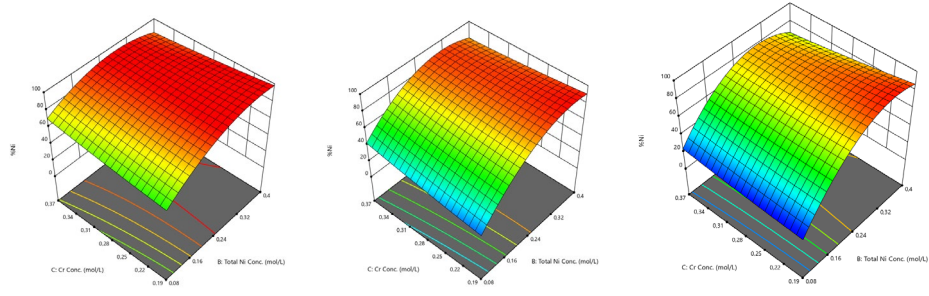
Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 %Ni yanıtına ait yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Tüm grafikler beraber incelendiğinde banyoda artan toplam Ni tuzu derişiminin beklenildiği gibi alaşımdaki %Ni oranını arttırdığı, bu artışların düşük akım yoğunluklarında ve düşük Cr tuzu derişimlerinde daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Elde edilen veriler daha önce bahsedilen normal kaplama davranışını doğrulamaktadır.



Şekil 4.11. %Ni yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.

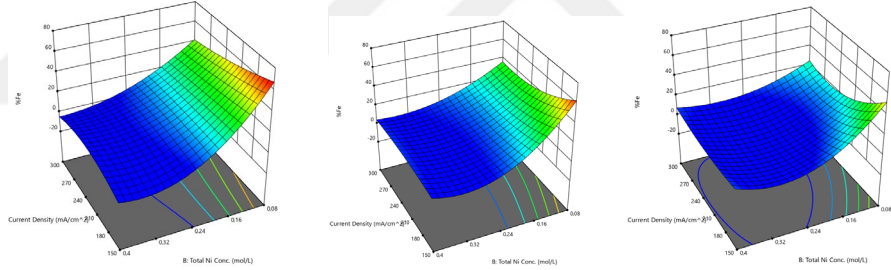


Şekil 4.12. %Ni yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.

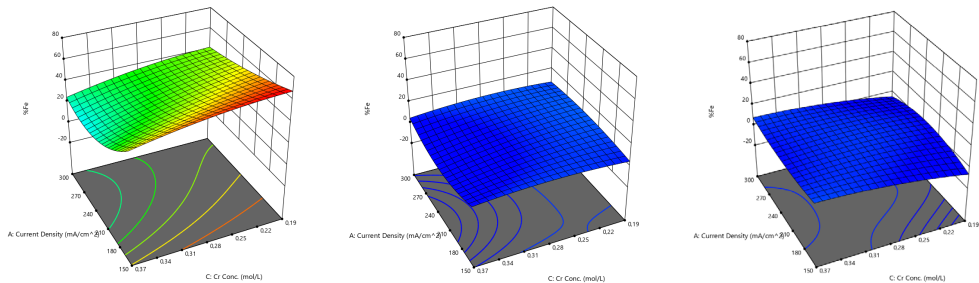


Şekil 4.13. %Ni yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.

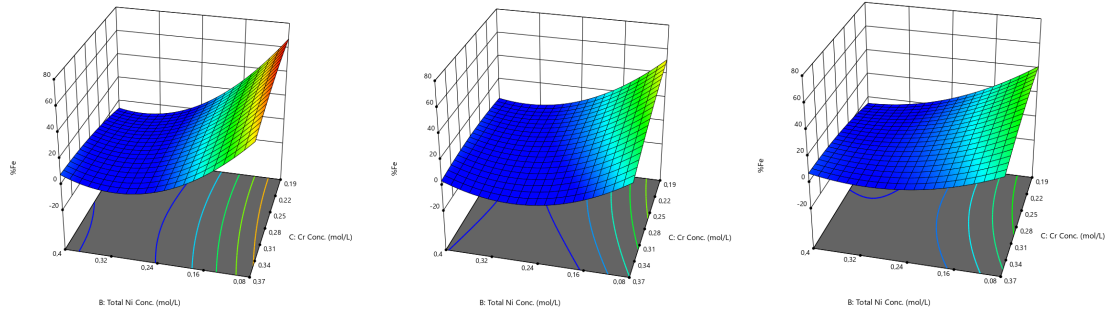
Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 %Fe yanıtına ait yanıt yüzey grafiklerini göstermektedir. Tüm grafikler beraber incelendiğinde düşük akım yoğunluğu ve düşük Ni tuzu derişimlerinde çalışma elektrotundan gelen %Fe oranının arttığı, yüksek akım yoğunluğu ve yüksek Ni derişimlerinde Cr tuzu derişimi minimumda iken %Fe oranının minimum değerler verdiği görülmüştür. Elde edilen veriler SEM & EDX bulgularını doğrulamaktadır.



Şekil 4.14. %Fe yanıtına ait A:B faktörü (akım yoğunluğu: toplam Ni tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde C faktörü (Cr tuzu derişimi) sırasıyla 0,19 – 0,28 – 0,37 değerlerindedir.



Şekil 4.15. %Fe yanıtına ait A:C faktörü (akım yoğunluğu: Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde B faktörü (toplam Ni tuzu derişimi) sırasıyla 0,08 – 0,24 – 0,40 değerlerindedir.



Şekil 4.16. %Fe yanıtına ait B:C faktörü (toplam Ni tuzu derişimi : Cr tuzu derişimi) değişimi yanıt yüzey grafikleri. Soldan sağa doğru grafiklerde A faktörü (akım yoğunluğu) sırasıyla 150 – 225 – 300 değerlerindedir.

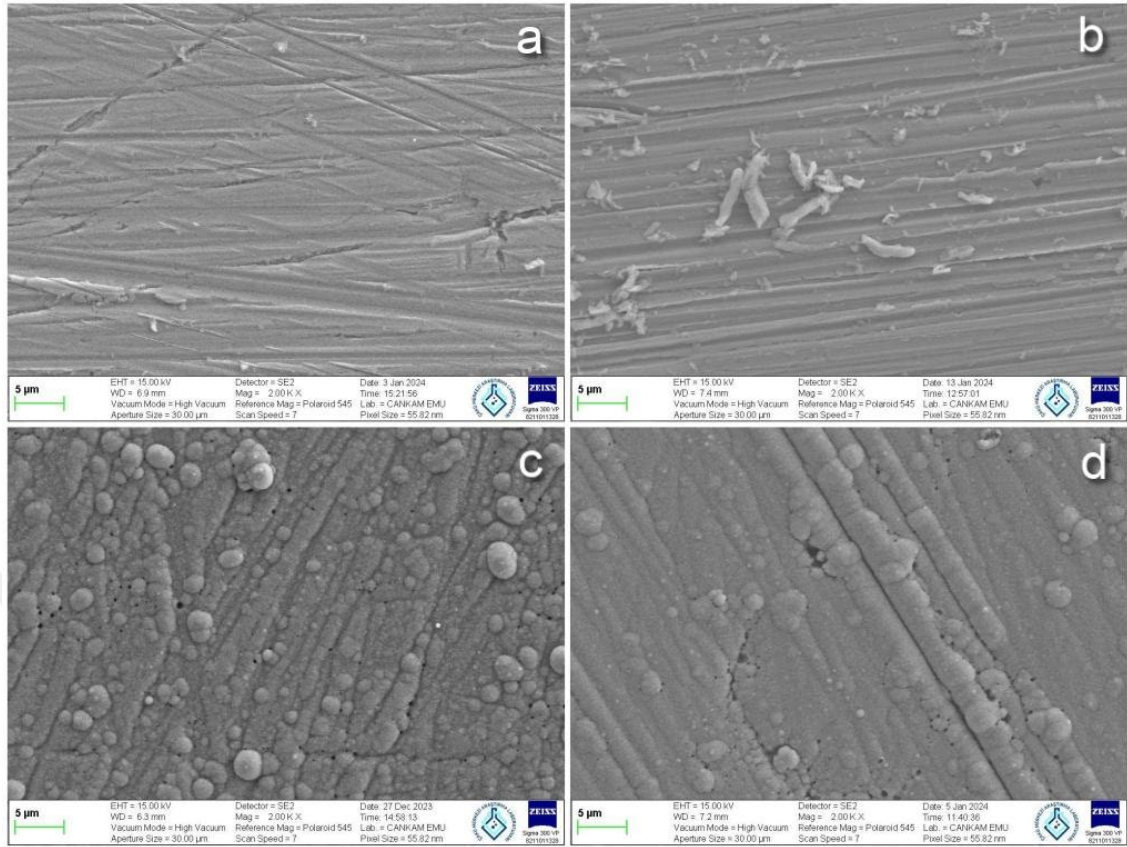
Elde edilen tüm veriler bir bütün olarak değerlendirildiğinde alaşımda en yüksek korozyon direnci, en yüksek %Cr ve %Ni oranı ve en düşük %Fe oranı için yüksek akım yoğunluğu, banyoda yüksek Ni, düşük Cr tuzu derişimleri kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmaktadır. Bu yaklaşımin sayısal değerleri ile oluşturulan optimize banyo reçetesi Çizelge 4.3'te verilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre yaklaşık %63,02 ihtimal ile bu parametreler kullanılarak en verimli kaplama geręekleştirilebilmektedir.

Çizelge 4.3. Optimize Banyo Parametreleri

Kimyasal	Derişim (mol L ⁻¹)
CrCl ₃ .6H ₂ O	0,19
NiSO ₄ .6H ₂ O	0,20
NiCl ₂ .6H ₂ O	0,20
C ₆ H ₈ O ₇ (Sitrik Asit)	0,40
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O (Trisodyum sitrat)	0,36
H ₃ BO ₃	1,00
C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄ (SDS)	6,935×10 ⁻⁴
Akım Yoğunluğu (mA cm⁻²)	300
pH	2,50
Sıcaklık (°C)	33

4.2. Optimize Parametreler ile Steril Yapay Deniz Suyu (ASW) Ortamında Yapılan CrNi Çalışmaları

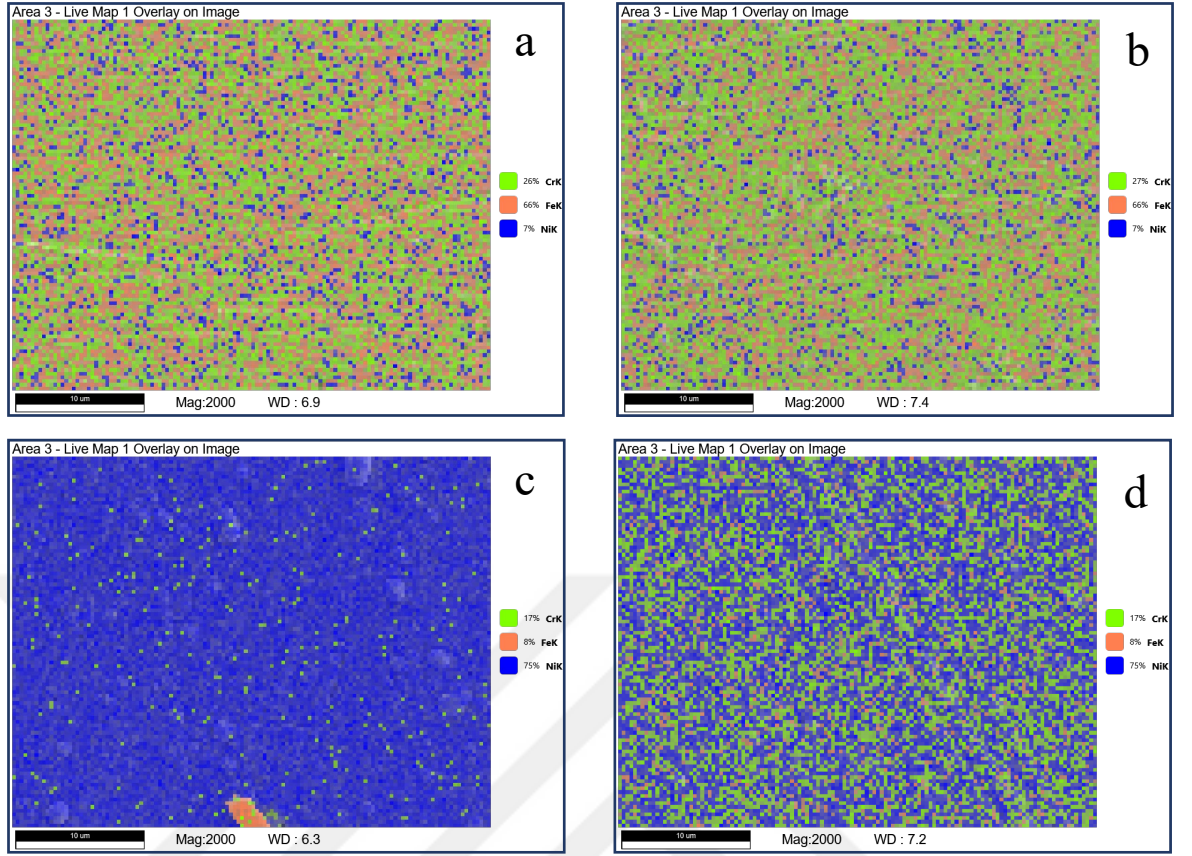
Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 sıfırinci saatte (koroziif ortama maruz kalmadan) ve 240 saat koroziif ortama maruz kaldıktan sonra optimize edilmiş parametrelerle (Çizelge 4.3) kaplanmış AISI SS316L üzerindeki CrNi kaplamanın (SS/CrNi) ve çıplak SS316L (SS) elektrotların sırasıyla SEM mikrograflarını, EDX haritalarını ve AFM görüntülerini; Çizelge 4.4 bu elektrotlar için EDX ile elde edilen elementel bileşimleri, Çizelge 4.5 ise kontakt modda elde edilen AFM verilerini göstermektedir. Koroziif ortam olarak bu aşamada ASW ortamı kullanılmıştır. Veriler incelendiğinde çıplak SS316L yüzeyinde zımpara izleri net bir şekilde görülürken, SS/CrNi yüzeyinde ise homojen dağılmış, pürüzlü ve EDX verilerine göre CrNi olarak tanımlanabilecek çatlaksız bir katman gözlenmektedir. AFM verileri incelendiğinde SS yüzeyine göre belirgin bir kalınlık artışı olduğu ve yüzey pürüzlülüğünün arttığı açıkça görülebilmektedir. Koroziif ortama daldırmadan sonraki mikrograflar ve veriler analiz edildiğinde çıplak SS316L elektrotta olduğu gibi bu katmanın bileşimini ve yapısını yüksek oranda koruduğu, Cr oranının bir miktar arttığı, yüzeydeki tabaka kalınlığının yükseldiği fakat pürüzlülük değerlerinin azaldığı görülmüştür. SS yüzeyinde daha kalın bir tabaka oluşumu gözleendiğinden bu durumun kromun daha kaliteli ve kolay çözünmeyen oksit tabakaları oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



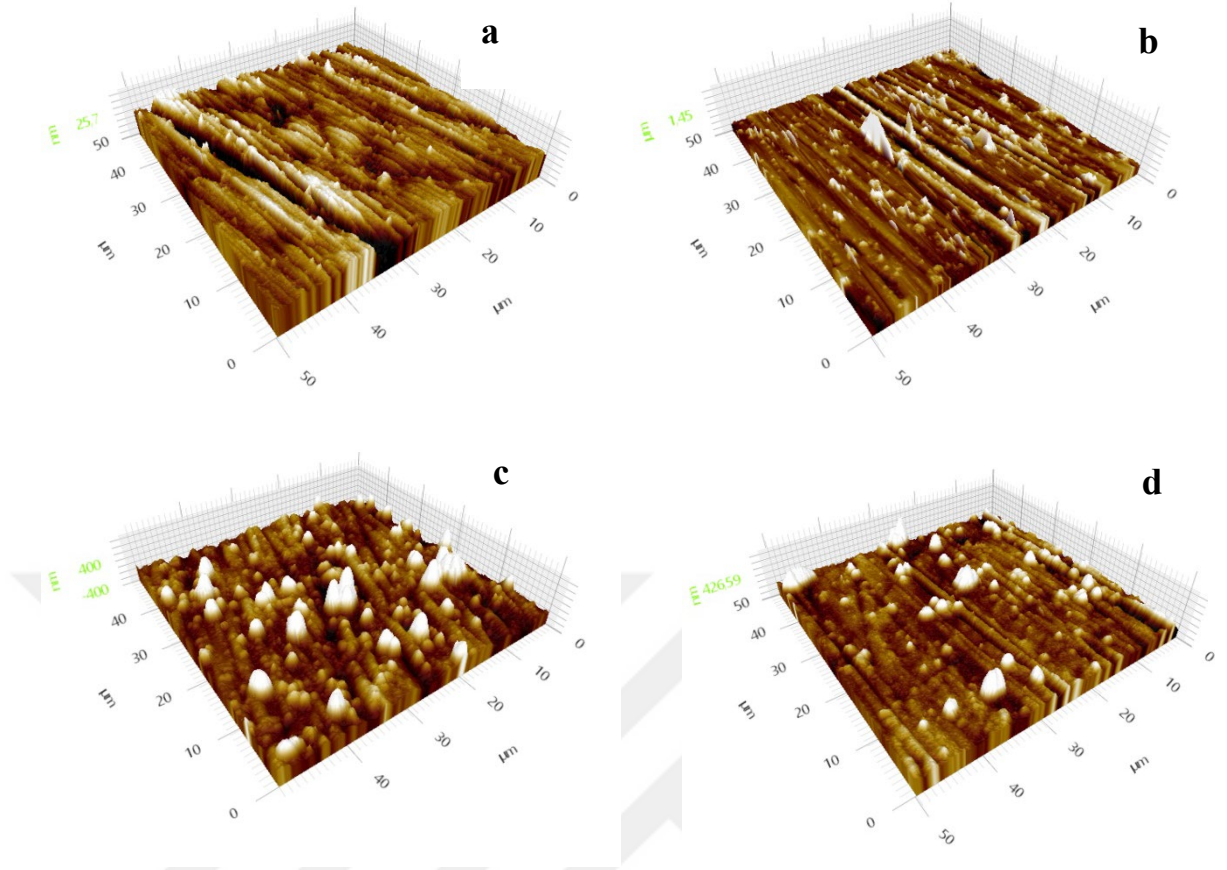
Şekil 4.17. SS 0. saat (a), SS 240. saat (ASW) (b), SS/CrNi 0. saat (c), SS/CrNi 240. saat (ASW) (d) SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM görüntüleri

Çizelge 4.4. SS ve SS/CrNi elektrotların 0. saat ve 240. saat (ASW) EDX verileri (%w/w)

	0. saat			240. saat (ASW)		
Elektrot	%Cr	%Ni	%Fe	%Cr	%Ni	%Fe
SS	16,81	11,29	71,91	17,02	11,12	71,87
SS/CrNi	7,24	88,19	4,58	7,98	87,68	4,33



Şekil 4.18. SS 0. saat (a), SS 240. saat ASW (b), SS/CrNi 0. saat (c), SS/CrNi 240. saat ASW (d) EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe)



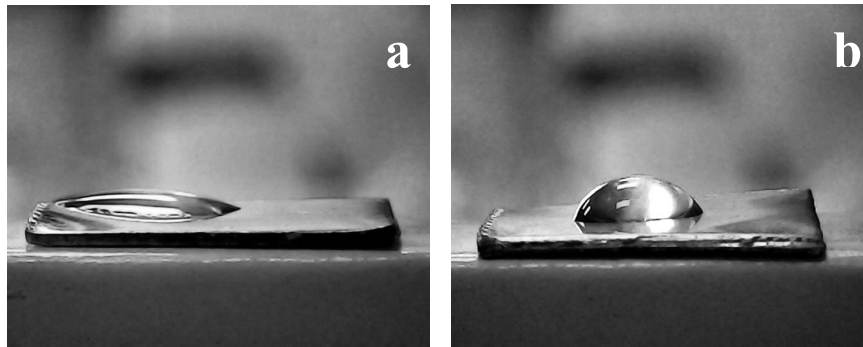
Şekil 4.19. SS 0. saat (a), SS 240. saat ASW (b), SS/CrNi 0. saat (c), SS/CrNi 240. saat ASW (d) AFM yüzey modelleri

Çizelge 4.5. SS ve SS/CrNi elektrotların 0. saat ve 240. saat (ASW) AFM verileri

Elektrot	Pürüzlülük (Rq, nm)	Pürüzlülük (Rq, nm)
	0. saat	240. saat (ASW)
SS	63,44	0,15
SS/CrNi	136,25	99,40

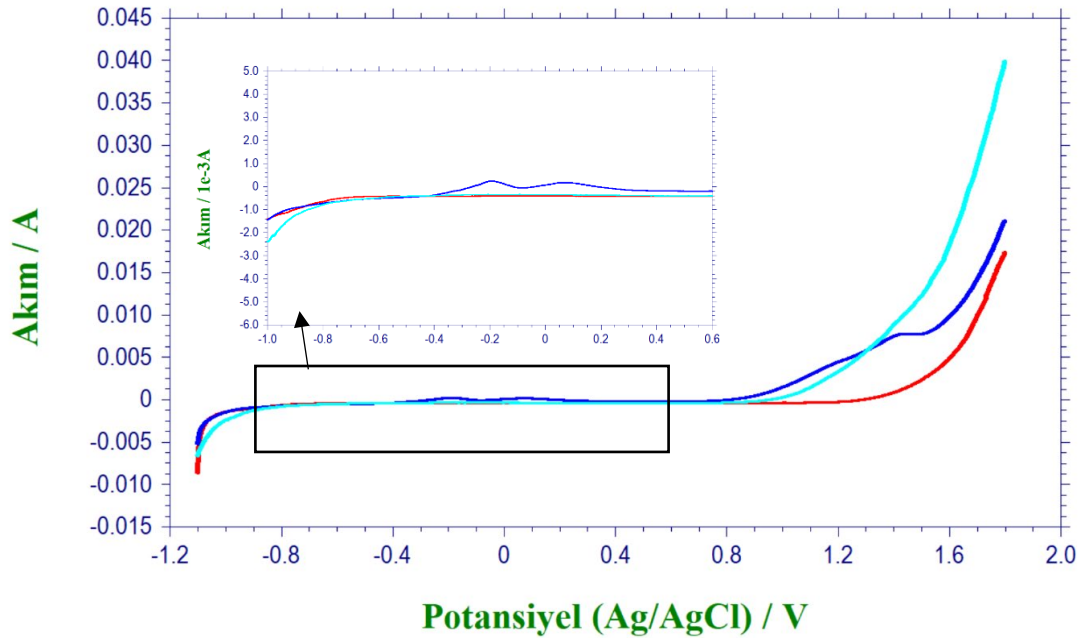
Şekil 4.20, SS ve SS/CrNi elektrotların 0. saatteki sıvı temas açıları ölçümü için saf su damlacığı kullanılarak elde edilmiş sessile drop görüntüsünü göstermektedir. Sessile drop yöntemi, bir yüzey üzerindeki sıvı damlasının şeklini ve temas açısını analiz ederek yüzey enerjisi ve ıslanma özelliklerini incelemek için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, yüzey-sıvı arasındaki adezyon ve sıvının kendi molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerini anlamak açısından önemlidir. Adezyon, sıvı moleküllerinin yüzeye olan çekim kuvvetini ifade eder ve sıvının yüzeye yayılma eğilimini belirler. Daha güçlü bir adezyon, damlanın daha düşük bir temas açısıyla yayılmasına neden olur. Kohezyon ise

sıvı moleküllerinin birbirine olan çekim kuvvetini tanımlar ve damlanın şeklinin korunmasında etkilidir. Kohezyon kuvvetinin yüksek olduğu durumlarda damla, küresel bir forma daha yakın olur. Sessile drop analizinde bu iki kuvvetin etkileşimi, yüzeyin ıslanabilirliği ve enerji profili hakkında bilgi verir (Adamson ve Gast, 1997; Kwok ve Neumann, 1999). Temas açısı 90° 'nin altında olduğunda yüzey hidrofilik olarak değerlendirilir, yani sıvı yüzeye yayılma eğilimindedir. Daha spesifik olarak, temas açısı 0° 'ye yaklaştığında yüzey tamamen hidrofiliktir ve sıvı neredeyse tamamen yayılır. Öte yandan, temas açısı 90° 'nin üzerinde olduğunda yüzey hidrofobik olarak kabul edilir ve sıvı yüzeyde küresel bir formda toplanır. Temas açısı 150° veya daha yüksek olduğunda yüzey süperhidrofobik olarak adlandırılır ve bu durumda su damlası yüzeyle minimum temas eder, adeta yüzey üzerinde yuvarlanır (Neinhuis ve Barthlott, 1997; Bhushan ve Jung, 2011). Biyofilm çalışmalarında yüzeyle ilk temaslar için yüzeyin sıvı temas davranışı oldukça önem taşımaktadır. Zira bilindiği üzere biyofilmin oluşabilmesi için yüzeyde bakteriyel bir tutunma olması gerekmektedir. Yüzeyin hidrofobikliğindeki artış bu tutunacak bakterilerin basit bir yıkama sonrası giderimini kolaylaştırmaktadır (Gün ve Ekinci, 2009). Ayrıca hidrofobik yüzeyler, suyun yüzeye tutunmasını ve yayılarak elektrolitik bir ortam oluşturmalarını engelleyerek korozyon hızını azaltabilir (Mohamed ve ark., 2015). Yapılan ölçüm sonucu SS yüzeyi için sıvı temas açısı (STA) $21,19^\circ$, SS/CrNi için STA $61,04^\circ$ olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.20'den de görüleceği üzere su damlacığı SS elektrot üzerinde yayılmakta, fakat SS/CrNi elektrot üzerinde küresel bir damlacık oluşturmaktadır. Buradan hareketle SS yüzeyinde adezyon kuvvetlerinin, SS/CrNi yüzeyinde ise kohezyon kuvvetlerinin baskın olduğu; bu sebeple SS yüzeyinin hidrofilik, SS/CrNi yüzeyinin ise SS'e göre daha hidrofobik davranış gösterdiğini ortaya koymaktadır.



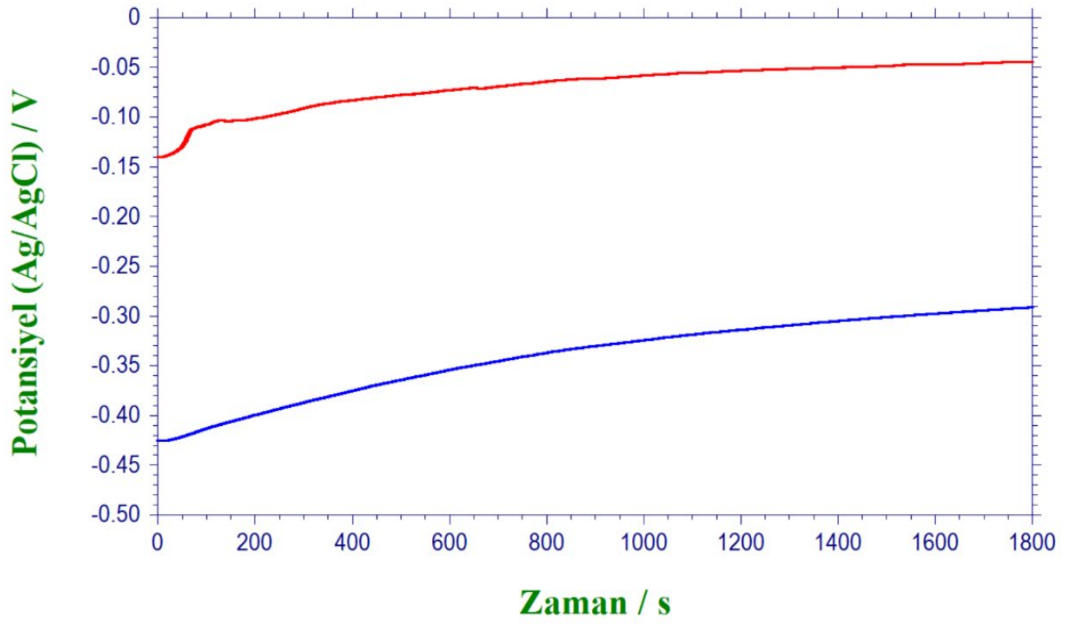
Şekil 4.20. SS 0. saat (a) ve SS/CrNi 0. saat sessile drop görüntüleri

Şekil 4.21, SS, saf Ni (%99,99 Ni) ve SS/CrNi elektrotların LSV voltamogramlarını göstermektedir. Voltamogramlar incelendiğinde SS/CrNi'nin çıplak SS316L elektrota göre -0,20 V; 0,10 V ve 1,40 V potansiyellerinde, akım değerlerinde farklılıklar olduğu görülmüştür. Bu durum yüzeyde SS316L elektrot ile karşılaştırıldığında farklı potansiyellerde çözünen ve EDTA ile kompleksler oluşturan farklı metallerin varlığını göstermektedir. Saf Ni elektrotun voltamogramı incelendiğinde, -0,50 V ve 0,06 V civarında pikler olduğu ve bu piklerin SS/CrNi'de gözlenen piklere benzer olduğu görülmekte olup, bu potansiyellerde farklı formlardaki Ni metalinin çözünerek iyon haline dönüşümünü yansıtmaktadır. Bu potansiyellerde SS/CrNi elektrot için piklerin akım şiddetlerinin SS elektroda göre daha yüksek olması, EDX yüzey analiz sonuçlarına göre alaşım kaplama yüzeyindeki Ni miktarının (%88,19) SS elektrot yüzeyindeki Ni miktarından (%11,29) daha yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. Voltamogramlarda 1,00 V ile 1,60 V aralığı incelendiğinde, yaklaşık 1,45 V potansiyellerde ortaya çıkan pik Cr metalinin çözünmesini işaret etmekle birlikte, oluşan Cr^{+3} iyonlarının ve EDTA ile kompleks oluşturmaya karşılık gelmektedir. Dolayısıyla SS316L, Ni ve SS/CrNi elektrotların LSV sonuçları önemli elektrokimyasal farklılıkları işaret ederken, bu davranışlar SS yüzeyinde CrNi alaşım kaplamanın varlığını ortaya koymaktadır.

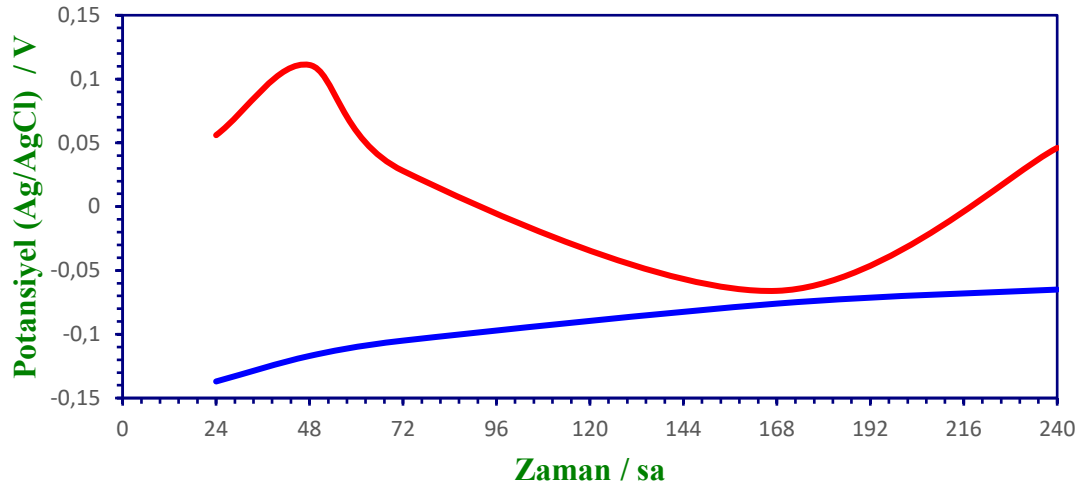


Şekil 4.21. SS (—), CrNi (—), saf Ni (—) elektrotlarının Na_2SO_4 + EDTA çözeltisi içindeki LSV eğrileri

Şekil 4.22, SS ve SS/CrNi elektrotların korozif ortama daldırıldıktan hemen sonraki ilk 30 dakika içinde elde edilen açık devre potansiyeli – zaman (OCP-t) eğrilerini; Şekil 4.23 ise bu elektrotların 240 saat içerisindeki belirli saatlerde alınmış OCP-t eğrilerini göstermektedir. Veriler incelendiğinde ilk 30 dakika içerisinde her iki elektrodunda anodik potansiyellere kayma eğilimi gösterdiği yani pasifleşmeye çalıştığı görülmektedir. Bu davranış SS elektrot için yaklaşık 48. saatten sonra değişmiş ve 72. ile 168. saatler arasında katodik potansiyellere kaymalar gözlenmiştir. Daha sonraki sürelerde tekrar anodik bölgeye doğru yöneldiği görülmektedir. SS elektrodun bu uzun süreçteki bu farklı davranışı yüzeyindeki oksit tabakaların kararlı olmadığını zaman içerisinde çözünüp tekrar oluştuğunu göstermektedir. Oysa SS/CrNi elektrotun potansiyel değerlerinin aynı süreç içerisinde anodik bölgeye doğru kayma eğilimi gösterdiği ve aktif bölge oluşumundan çok pasif bölge oluşumunun baskın olduğunu göstermektedir. Bu durum SS yüzeyindeki CrNi alaşım kaplamanın kararlı ve kristal örgüsünün sık istiflendiğinin de bir göstergesidir.

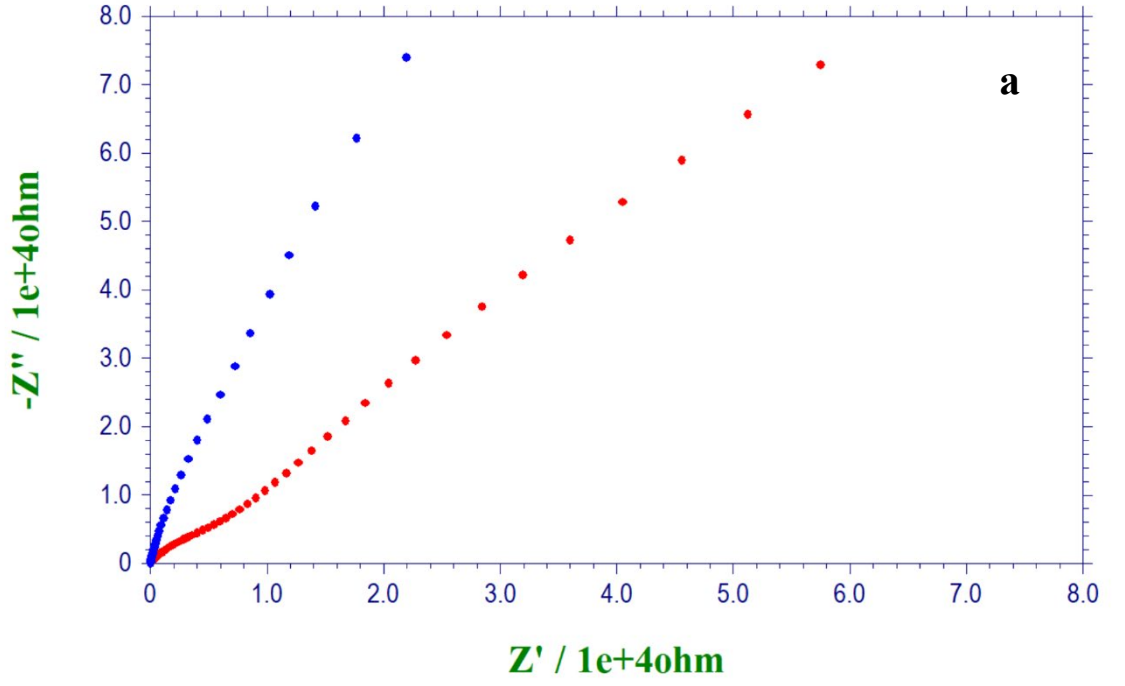


Şekil 4.22. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlar için ASW ortamındaki ilk 30 dakikalık OCP-t eğrileri

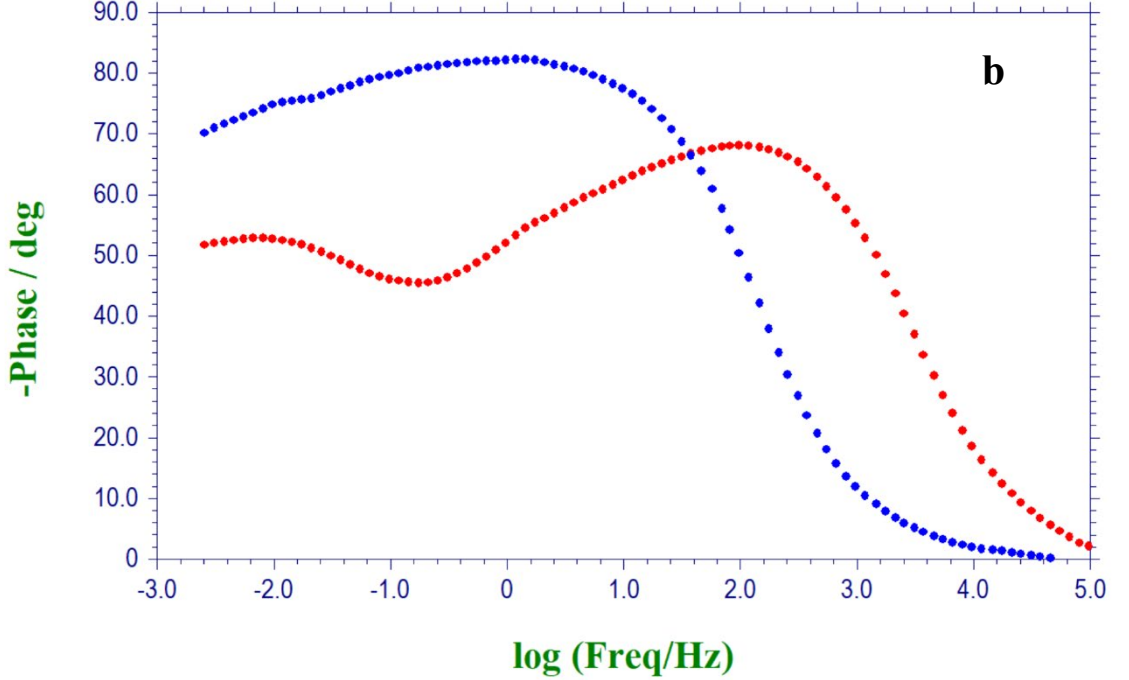


Şekil 4.23. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlar için ASW ortamındaki uzun vadeli OCP-t eğrileri

Şekil 4.24, SS ve SS/CrNi elektrotlar için ASW ortamında 240 saat daldırmadan sonra elde edilen AC empedans verilerinin Nyquist ve Bode eğrilerini göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan bu eğriler yüzeylerin korozif ortamda arayüzey oluşumuna yönelik davranışları hakkında bilgi vermektedir. Her iki elektrotta da düşük frekans bölgesinde korozyon ürünlerinin metal-çözelti arayüzeyinde birikmesinden kaynaklanan ve yüksek bir direnci ifade eden Warburg direnci görülmüştür (Walter, 1986). Bu durum her iki elektrotunda yüzeyinde kaliteli ve porları küçük oksit filmler oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen verilerden Warburg katsayıları hesaplandığında SS için $7,34 \text{ k}\Omega\text{s}^{1/2}$ ve SS/CrNi için $9,47 \text{ }\Omega\text{s}^{1/2}$ değerleri elde edilmiştir. Warburg katsayısı, elektrokimyasal sistemlerdeki difüzyonla ilişkili direnci temsil etmekte ve bu katsayı bir elektrot yüzeyine yaklaşan yük taşıyan iyonların difüzyon hızının etkilerini yansıtmaktadır. Warburg katsayısının büyüklüğü, difüzyon sürecinin daha da zorlaştığını ve iyonların elektrot yüzeyine ulaşma hızının azaldığı anlamına gelmektedir (Özyılmaz ve ark., 2014). Veriler değerlendirildiğinde, SS/CrNi elektrodun yüksek Warburg direncine sahip olması, sık istiflenmiş bir alaşım kaplamayı ve yüzeyinde daha kaliteli bir oksit tabaka oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Bode eğrilerine bakıldığında, düşük frekans bölgesinde SS/CrNi elektrodun daha yüksek faz açısına sahip olması, yüksek korozyon direncini göstermektedir.

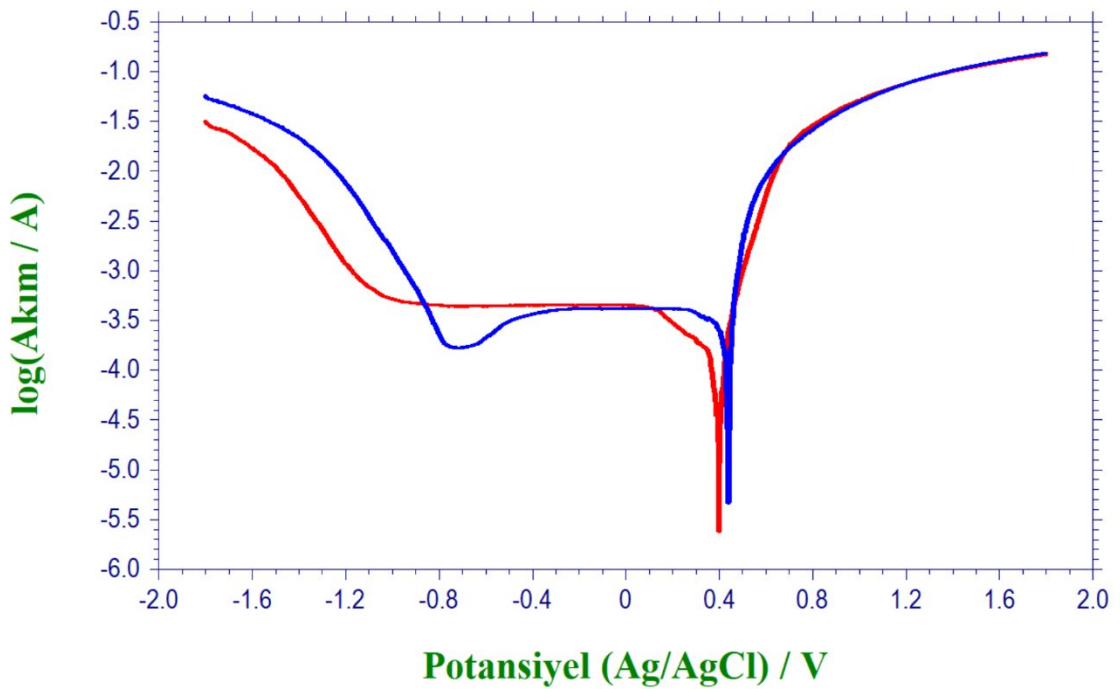


Şekil 4.24. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlarının 240 saat ASW korozif ortamda kaldıktan sonra elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri



Şekil 4.24 (Devam). SS (—) ve CrNi (—) elektrotlarının 240 saat ASW korozif ortamda kaldıktan sonra elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri

Elektrotların Şekil 4.25'deki Tafel eğrileri incelendiğinde, SS ve SS/CrNi elektrotların korozyon potansiyel (E_{kor}) değerleri sırasıyla 400 ve 441 mV olarak tespit edilmiştir. SS/CrNi elektrodun daha anodik korozyon potansiyel değere sahip olması, alaşım kaplama yüzeyinin, SS yüzeyine göre daha pasif bir tabakaya sahip olduğunu göstermektedir. Oluşan bu pasif filmler, SS/CrNi elektrodun korozif ajanlardan kaynaklanan reaksiyonlara karşı daha az duyarlı olmasını sağlamakta ve bu sayede alaşım kaplamanın koruma etkisi artmaktadır. Elektrotların yüzeyindeki metallerin oksidasyonunu yansıtan anodik polarizasyon eğrilerinde E_{kor} dolaylarındaki SS/CrNi elektrodun akım değerlerinin, SS elektrodunkine göre daha düşük olması, SS/CrNi elektrodun korozyon hızının daha düşük olduğunu ve korozif ortamda alaşım kaplamanın SS yüzeyinde korozyon direnci oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. SS (—) ve CrNi (—) elektrotlarının 240 saat ASW korozif ortamda kaldıktan sonra elde edilen Tafel eğrileri

Elde edilen veriler bir bütün içerisinde değerlendirildiğinde Çizelge 4.3'teki parametrelerle elde edilen CrNi kaplamanın SS elektrot yüzeyinde hem kristal yapısı hem de yüzeyinde oluşan oksit tabakalar ile ek korozyon direnci oluşturduğu görülmektedir.

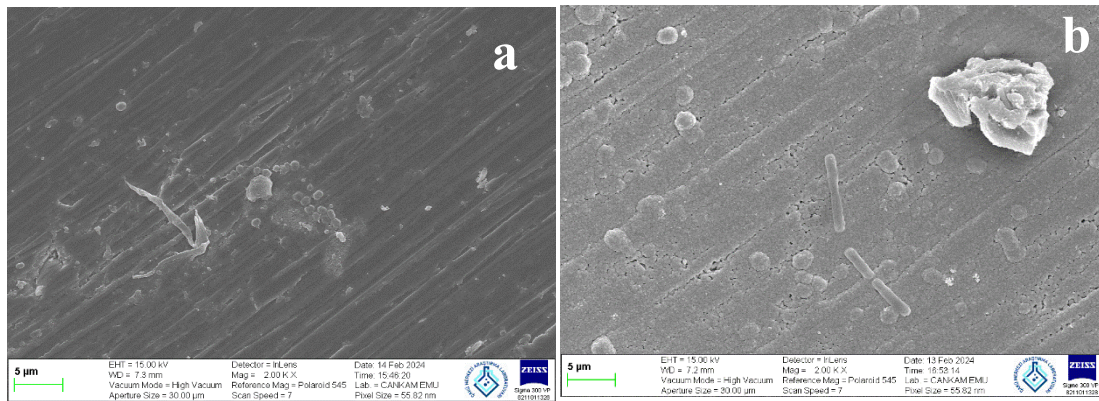
Bundan sonraki alaşım kaplama çalışmalarında izelge 4.3’de verilen optimize CrNi alaşım kaplama banyosu kullanılmıştır.

4.3. Biyofouling ve Kaplama Performansı Geliştirme alışmaları

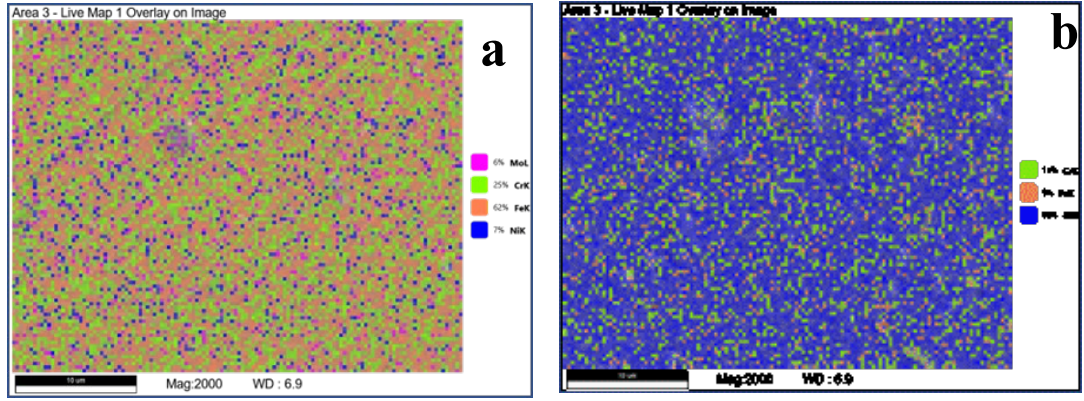
4.3.1. Optimize Parametreler ile Kontamine Yapay Deniz Suyu (ASWBC) Ortamında Yapılan CrNi alışmaları

ASWBC ortamında 240 saat bekletilen ve çıkarıldıktan sonra kritik nokta kurutma ile hazırlanan SS ve SS/CrNi elektrotların SEM mikrografları şekil 4.26’da verilmektedir. Daha nceki veriler ile karşılaştırma yapıldığında SS elektrot yüzeyinde bir film tabakası görünürken, SS/CrNi elektrot yüzeyinde ise pek fazla tabaka gözükmemekte fakat tutunmuş *Bacillus* cinsi bakteri şekline uygun çubuk şeklinde bakterilerin varlığı görülmektedir. %0,10’luk kristal viyole ile yapılan yüzey boyaması (stkarcı ve ark., 2024) sonucu yüzeyde tutunan boyanın kantitatif değerlendirmesi yapıldığında SS/CrNi yüzeyinde SS’e göre %96,70 oranında daha az film oluştuğu tespit edilmiştir. şekil 4.28 ve izelge 4.7’de verilen AFM verileri incelendiğinde, yüzey przllğn temsil eden R_q değeri SS elektrot için 0,51 nm, SS/CrNi elektrot için 0,24 nm tespit edilmiştir. Modellerden yüzeydeki tabakaların kalınlıkları incelendiğinde SS elektrot yüzeyinde SS/CrNi elektroda göre belirgin oranda daha kalın bir tabaka oluştuğu görülmüştür. Bu veriler izelge 4.5’teki 240. saat (ASW) verileri ile karşılaştırıldığında SS elektrodun yüzey przllğnn 240. saatte bakteri içeren ASWBC ortamında arttığı fakat SS/CrNi elektrot için bu değerin çok belirgin oranda azaldığı görülmektedir. Çizelge 4.6’daki EDX verilerine göre, özellikle Fe ve Cr metalince zengin yüzey yapısına sahip SS elektrot yüzeyinde biyofilm gelişimi gözlenirken, SS/CrNi elektrot yüzeyinde biyofilm gelişiminin az olması, *Bacillus cereus* türü bakterinin Ni metalince zengin CrNi alaşım kaplama yüzeyinde tutunma eğiliminde olmadığını yansıtmakta olup, bu durum CrNi kaplamanın daha homojen bir yüzeYE sahip olması sonucunu ortaya koymuştur. Ayrıca bu durum SS elektrot yüzeyinin bakteri içeren koroziF ortamda aktif ve pasif bölge itibari ile farklı çözünme davranışı sergilediği mikro yapılara sahip ve kontrolsüz bir mikrobiyal büyüme sonucunu ortaya koyduğunu göstermektedir. SS/CrNi elektrot yüzeyinde pürüzlülüğün azalması ise, alaşım kaplamanın homojen bir yapıya sahip ve

mikrobiyal büyümenin kontrollü olduğunu yansıtmaktadır. Dolayısıyla SS/CrNi elektrotun, SS elektroda göre daha antimikrobiyal bir davranış sergilediği sonucu ortaya çıkmaktadır. SS ve SS/CrNi elektrotların 240. saat sonraki Çizelge 4.4'te verilen ASW ve Çizelge 4.6'da verilen ASWBC ortamlarının EDX verileri karşılaştırıldığında, SS elektrot için ASWBC ortamında Fe ve Cr metallerinin, ASW ortamına göre daha fazla korozyona uğradığı düşük elementel içeriklerden anlaşılmaktadır. SS/CrNi elektrotun durumu ise Cr metalinin daha fazla korozyona uğradığını, demir metalinin hemen hemen aynı kaldığını göstermektedir. Bu durum korozif ortama eklenen *Bacillus cereus* türü bakterinin Fe ve Cr metallerin korozyona uğramalarına pozitif katkıda bulunduğunu gösterirken, Ni metalince zengin CrNi alaşım kaplamanın korozyonuna etkisinin çok az olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla ASW ortamında SS/CrNi elektrotun korozyon direncinin SS elektroda göre daha yüksek olmasının nedeni de Ni metalince zengin olmasından kaynaklandığı sonucunu ortaya koymaktadır. SS/CrNi elektrot yüzeyinde ASW ortamına göre, daha fazla Ni metali ve daha az Cr metalinin varlığı ile Fe metalinin hata sınırları içerisindeki değişimi AFM sonuçları ile paralellik göstermekle birlikte korozif ortamdaki mikrobiyal türlerin krom oksidasyonunu artırırken, nikelce zengin mikro bölgelerde korozyona negatif etkinin pek fazla olmadığı ancak antifouling etkinin de oldukça sınırlı olduğunu göstermektedir. Bu korozyon davranışları elektrotların yüzeyinde oluşan biyofilmlerin etkilediği mikroskobik olarak SEM fotoğrafları yansıtmaktadır.



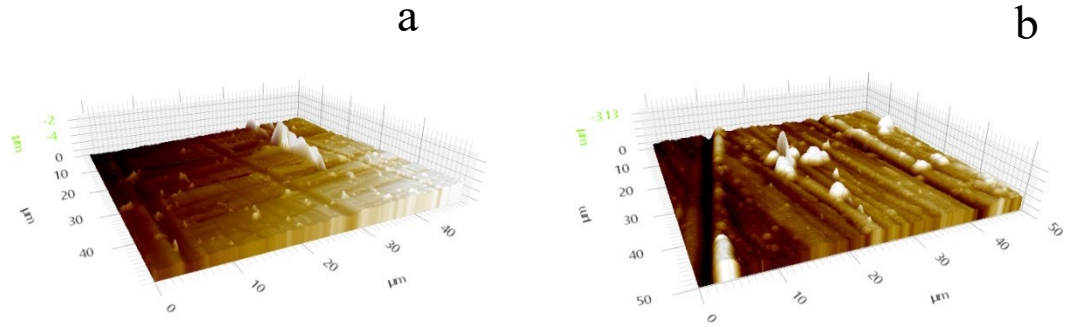
Şekil 4.26. SS (a) ve SS/CrNi (b) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş ve kritik nokta kurutma ile hazırlanmış elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikroğrafları



Şekil 4.27. SS (a) ve SS/CrNi (b) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo)

Çizelge 4.6. SS ve SS/CrNi elektrotların 0. saat ve 240. saat (ASWBC) EDX verileri (%w/w)

Elektrot	0. saat			240. saat (ASWBC)		
	%Cr	%Ni	%Fe	%Cr	%Ni	%Fe
SS	16,81	11,29	71,91	16,32	11,32	70,16
SS/CrNi	7,24	88,19	4,58	4,39	91,25	4,37

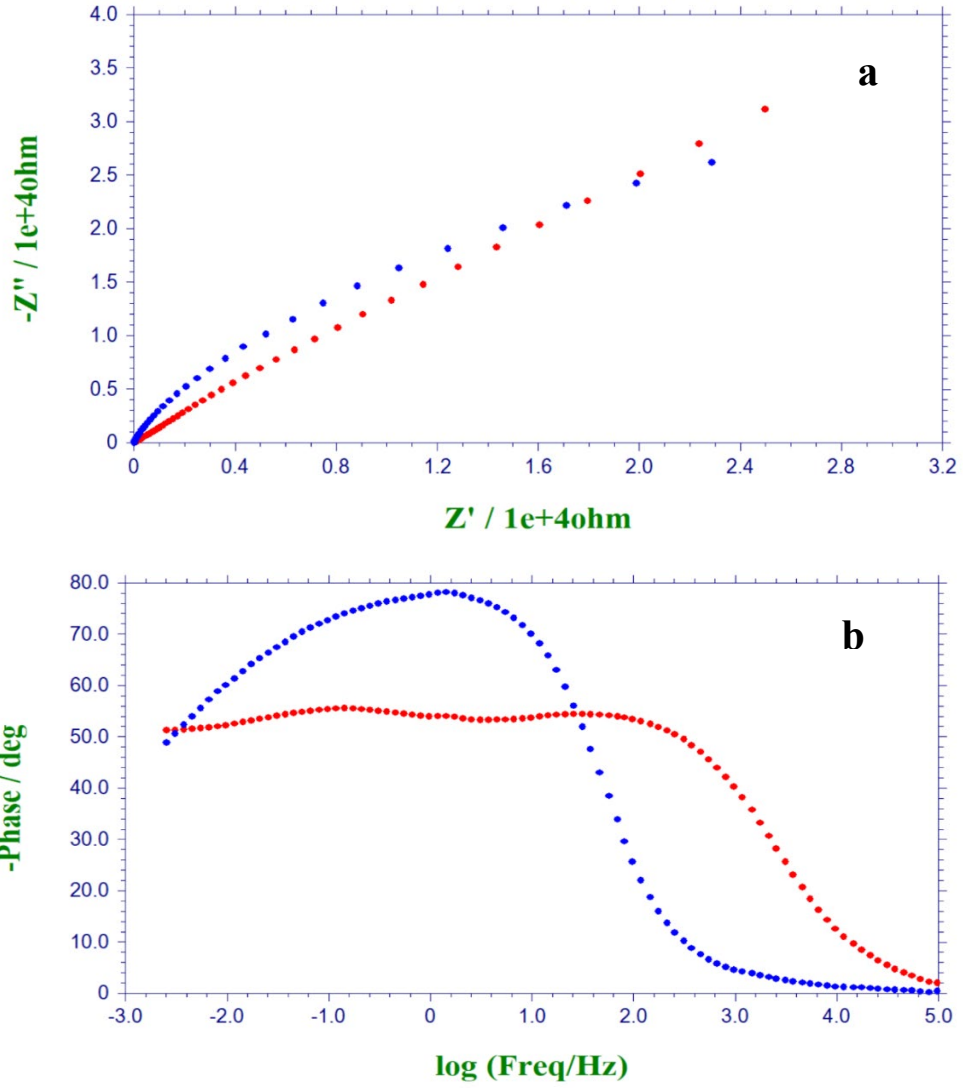


Şekil 4.28. SS (a) ve SS/CrNi (b) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM yüzey modelleri

Çizelge 4.7. SS ve SS/CrNi için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM Verileri

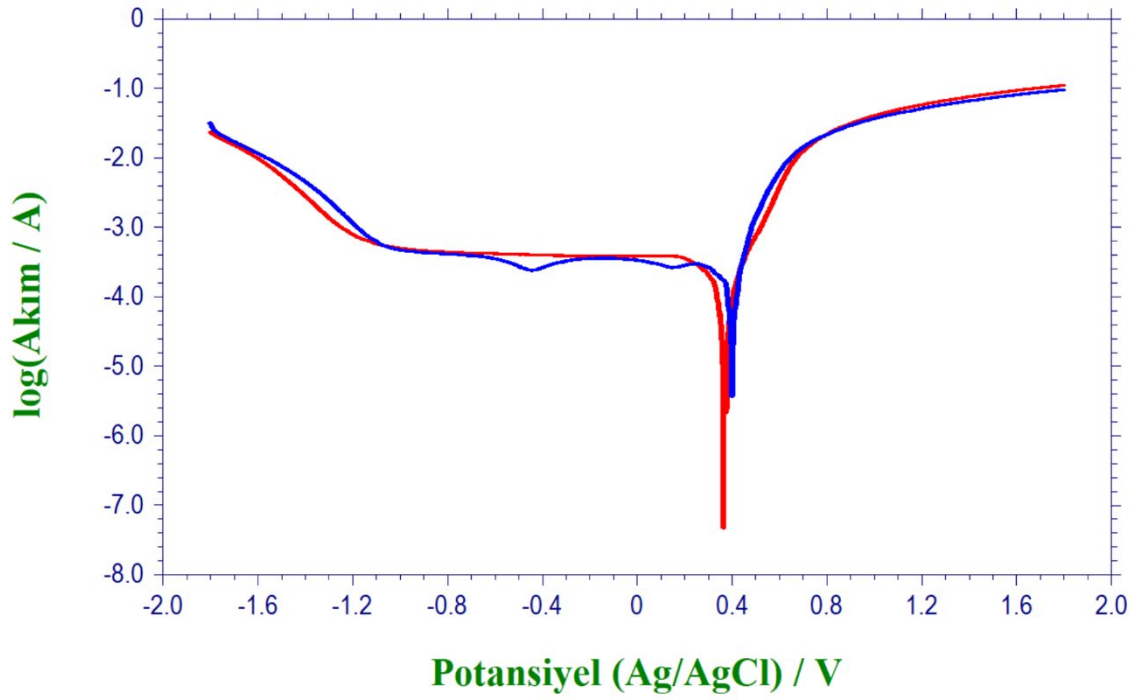
Elektrot	Pürüzlülük (Rq, nm)
	240. saat (ASWBC)
SS	0,51
SS/CrNi	0,24

ASWBC ortamında 240 saat bekletilen SS ve SS/CrNi elektrotların AC Empedans spektroskopisi tekniği ile elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.29'da, Tafel eğrileri ise Şekil 4.30'da verilmektedir. Empedans verileri incelendiğinde SS elektrodun yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncini temsil eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde ise Warburg direncine karşılık gelen bir doğrusal kısım görülmektedir. SS/CrNi elektrot için ise yük transfer direncini ve Warburg direncini içine alan tek bir lup olduğu görülmüştür. Elde edilen verilerden Warburg katsayıları hesaplandığında SS için $2,66 \text{ k}\Omega\text{s}^{1/2}$ ve SS/CrNi için $2,72 \text{ k}\Omega\text{s}^{1/2}$ değerleri elde edilmiştir. Bu verilere göre, SS/CrNi elektrodun ASWBC ortamında da çıplak SS'ten daha yüksek bir korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Her iki elektrodun ASWBC ortamında Warburg katsayılarının ASW ortamına göre daha düşük çıkması, elektrotların yüzeyini biyofilm olarak kaplayan EPS bazlı polisakkarit tabakaların metallerin korozyonunu arttırdığını göstermektedir. Aynı zamanda her iki elektrot için Bode eğrilerindeki düşük frekans bölgelerindeki faz açılarının daha düşük olması, yüzeylerindeki biyofilmlerin korozyon hızına pozitif katkısını ifade etmektedir. Diğer taraftan SS/CrNi elektrodun kısmen de olsa ASWBC ortamında Warburg katsayısının daha büyük olması Ni elementi bakımından zengin olan yüzeyinde oluşan özellikle Ni kaynaklı kararlı oksit tabakaları ile daha etkili bariyer özelliğine sahip olmasını sağlayarak antikorozyif koruma özelliğini ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.29. SS (—) ve SS/CrNi (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri

Şekil 4.30'daki Tafel eğrileri incelendiğinde, SS elektrodun E_{kor} değerinin 365 mV; SS/CrNi elektrodun E_{kor} değerinin 402 mV olduğu tespit edilmiştir. Elektrotların bu E_{kor} değerleri, empedans verilerini desteklemekte olup, SS/CrNi elektrot yüzeyinde Ni oksit filmlerin varlığında pasif bölgelerin çokluğunu, SS elektroda göre aktif bölgelerin daha az olduğunu ifade etmektedir. Bunun yanında SS/CrNi elektrodun E_{kor} değerleri yakınında korozyon akım değerlerinin SS elektroda göre daha düşük olması da CrNi alaşım kaplamanın ve oksit filmlerinin SS elektrot yüzeyinde etkili bir bariyer oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. SS (—) ve SS/CrNi (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri

4.3.2. SS/CrNi Alaşımına Mo Katkısı Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında SS/CrNi elektrodun antikorozyf ve antifouling özellikleri banyoya eklenen MoO_4^{2-} tuzu katkısı ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla optimize kaplama banyosuna 2,50; 3,50 ve 4,50 mmol oranlarına karşılık gelecek şekilde Na_2MoO_4 katkısı yapılmış ve optimize kaplama parametreleriyle SS yüzeyine CrNiMo_x alaşımları (x: Banyodaki mmol cinsinden Na_2MoO_4 derişimi) kaplanmıştır. Şekil 4.31 bu kaplamalar sonucu elde edilen elektrotların 0. saatteki ve ASWBC ortamında 240 saat geçirdikten sonra kritik noktada kurutulan hallerinin SEM mikrograflarını, Şekil 4.32 EDX haritalarını, Çizelge 4.8 EDX verilerini, Şekil 4.33 AFM görüntülerini, Çizelge 4.9 ise AFM verilerini göstermektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde SS elektrot yüzeyindeki molibden içeren CrNi alaşım kaplamaların (CrNiMo_x) farklı kristal yapılaraya sahip olduğu ve her üç elektrodun da çatlaksız homojen kristal örgüleri açıkça görülmektedir. Diğer taraftan kaplama banyosuna eklenen molibdat derişiminin artması ile EDX yüzey sonuçlarına göre elde edilen CrNiMo_x alaşım kaplama içeriklerinde Mo element içeriğinin beklendiği gibi artışı görülmektedir. Alaşım kaplama banyo içerikleri

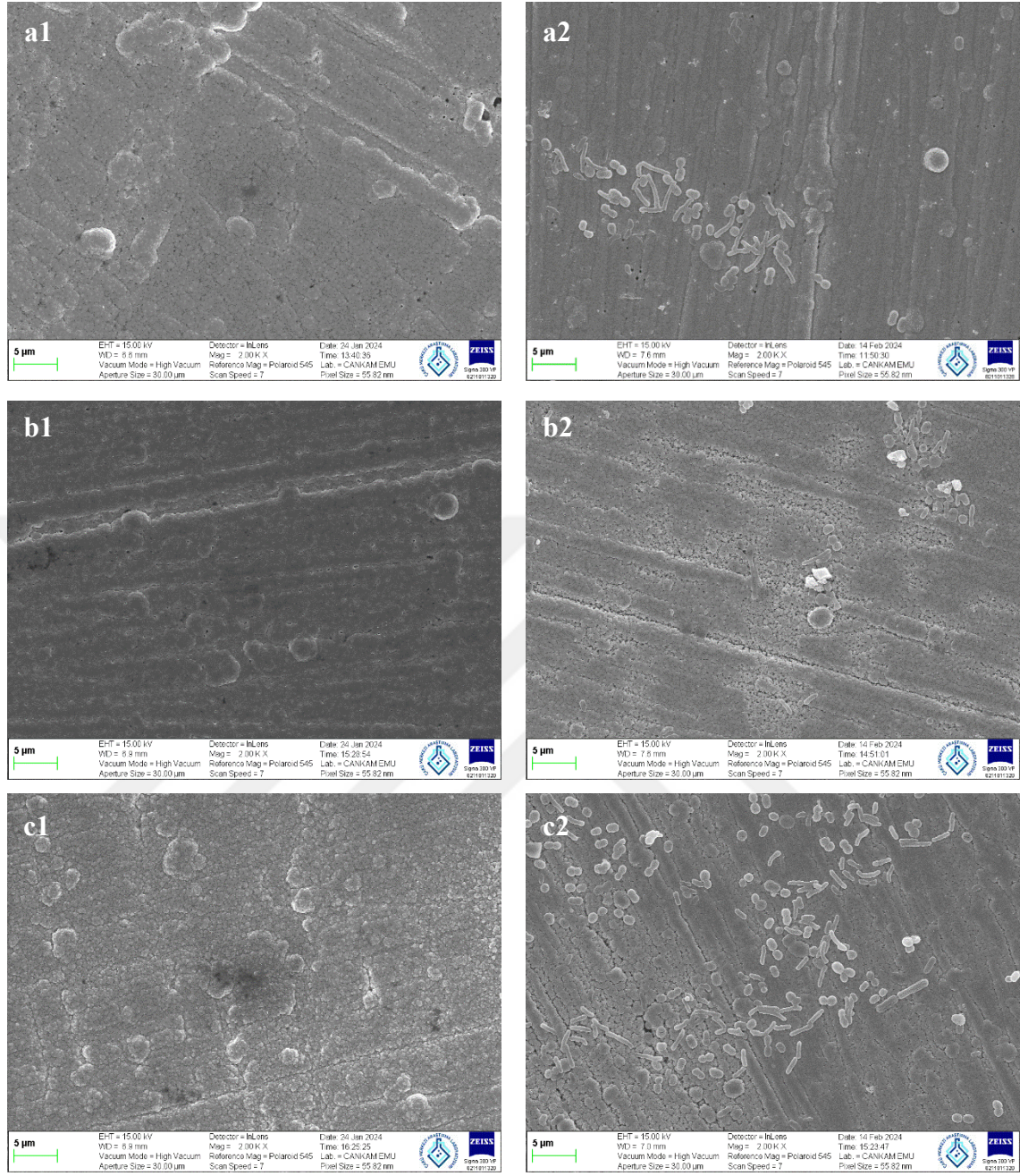
bakımından karşılaştırıldığında, molibdat iyonunun varlığı elde edilen alaşım kaplama içeriklerinden Cr miktarında bir düşüş gözlenirken Ni miktarında bir miktar artış Fe miktarında ise net bir değişim eğilimi gözlenmemiştir. SS/CrNiMo_x elektrotlar 240 saat ASWBC ortamında kaldıktan sonraki verileri incelendiğinde, %Mo oranlarında bir artış olduğu gözlenirken, %Cr oranlarında ise bir azalma (SS/CrNiMo_{2,50} elektrot hariç) olduğu görülmüştür. Elektrotların 240 saat ASWBC ortamında kaldıktan sonraki SEM mikrografları incelendiğinde SS/CrNiMo_{2,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} yüzeylerinde biyofilm ve bakteri kolonileri açıkça görülürken, SS/CrNiMo_{3,50} yüzeyinde bakteri kolonisi ve film yoğunluğunun daha az olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu süre içerisinde CrNiMo_x alaşım kaplama yüzeylerinde korozyon kaynaklı görünen belirgin hasara rastlanmamıştır. Yapılan beş farklı paralel çalışma benzerlik taşımakla birlikte CrNiMo_x alaşım kaplı elektrotların SS elektrota göre antifouling davranışları değerlendirildiğinde, SS/CrNiMo_{2,50} elektrot için %-131,80; SS/CrNiMo_{3,50} elektrot için %58,60 ve SS/CrNiMo_{4,50} elektrot için ise %-197,50 olarak belirlenmiştir. Bu veriler, CrNiMo_x kaplamanın antifouling özelliğine banyoya eklenen Mo katkısının derişime oldukça bağlı olduğunu hatta CrNi alaşım kaplamalarda uygun Mo element miktarının olmaması durumunda fouling özelliğinin artmasına neden olduğunu göstermektedir. EDX verileri incelendiğinde SS/CrNiMo_{3,50} elektrodun Cr ve Mo spotları arasında daha dengeli bir dağılım görülürken, diğer elektrotlarda bu dağılımın dengesiz olduğu görülmüştür. Ayrıca bu dengesiz dağılımlı elektrotlarda tabandan gelen Fe spot sinyalleri daha fazladır. Winiarski ve ark., (2015), belirli derişimlerde Mo katkısının olduğu farklı alaşım kaplamalarda, Mo birikimlerinin alaşım kafes yapılarına hasar verdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca Di Franco ve ark., (2021), yüzeylerin antifouling etkisi ve demir ihtiyaçlarını karşılamak için mikroorganizmaların salgıladıkları salgılarla Fe metalinin çözünme oranlarında bir artış olacağını çalışmalarında ifade etmişlerdir. Şekil 4.33 ve Çizelge 4.9’da sunulan AFM verileri değerlendirildiğinde tüm elektrotlarda başlangıçta tespit edilen pürüzlü yüzeyin 240 saat sonunda yüzeyde oluşan biyofilm kaynaklı tabakalar nedeniyle gömüldüğü, buna bağlı olarak izlenen alandaki yüzey pürüzlülüğünün biyofilm miktarına bağlı olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8. SS, SS/CrNiMo_{2,50}, SS/CrNiMo_{3,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} elektrotların 0. saat ve 240. saat ASWBC ortamında kaldıktan sonraki EDX verileri (%w/w)

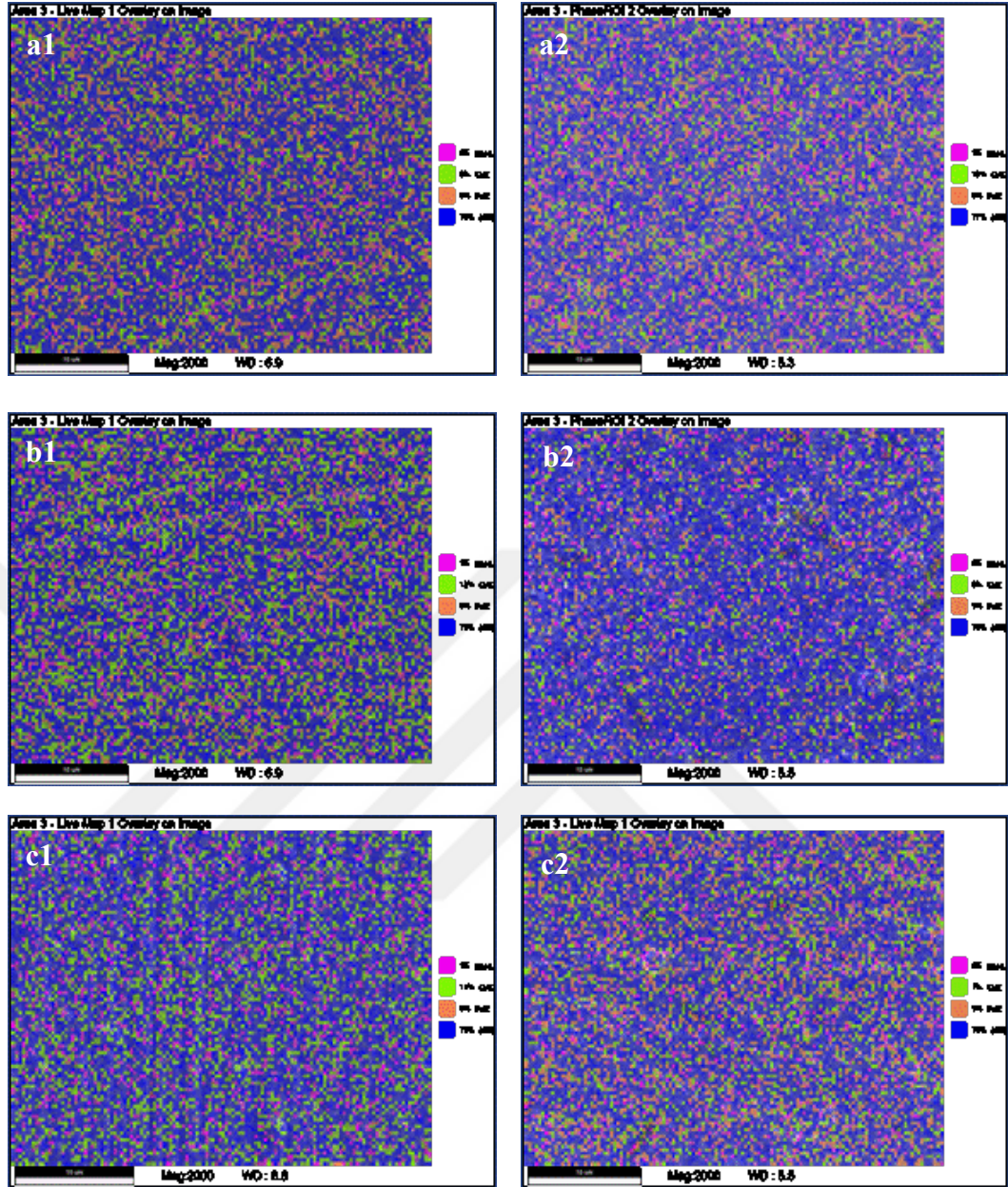
Elektrot	0. saat				240. saat (ASWBC)			
	%Cr	%Ni	%Fe	%Mo	%Cr	%Ni	%Fe	%Mo
SS	16,55	10,96	70,01	2,48	16,32	11,32	70,16	2,20
SS/CrNiMo _{2,50}	3,45	90,94	5,05	0,55	4,36	90,48	4,16	0,99
SS/CrNiMo _{3,50}	5,74	89,39	4,16	0,72	3,59	90,82	4,34	1,25
SS/CrNiMo _{4,50}	4,87	90,09	4,31	0,73	2,61	91,87	4,29	1,23

Çizelge 4.9. SS, SS/CrNiMo_{2,50}, SS/CrNiMo_{3,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} elektrotların 0. saat ve 240. saat ASWBC ortamında kaldıktan sonraki AFM Verileri

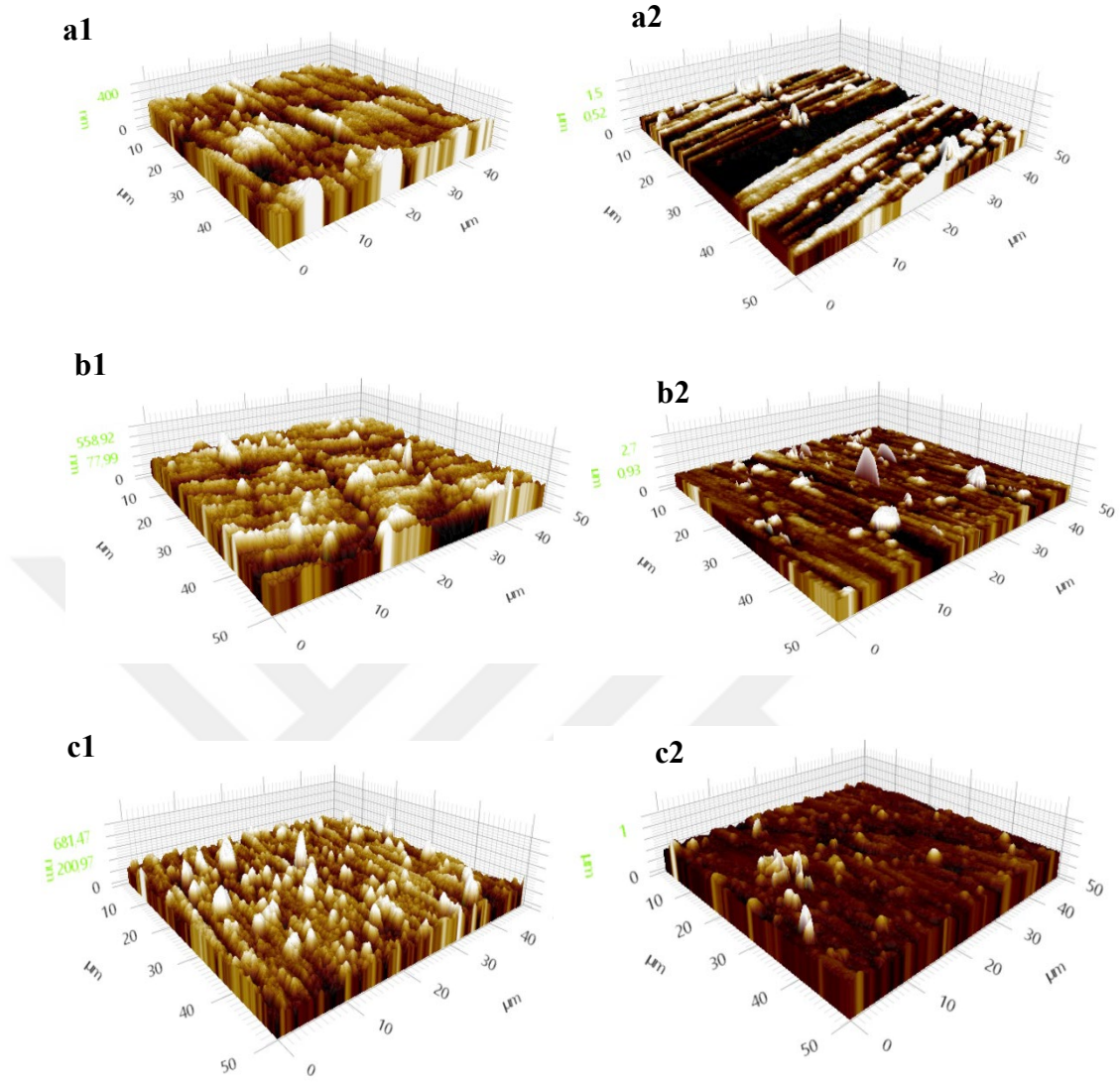
Elektrot	Pürüzlülük (Rq, nm)	Pürüzlülük (Rq, nm)
	0. saat	240. saat (ASWBC)
SS/CrNiMo _{2,50}	109,72	0,15
SS/CrNiMo _{3,50}	117,66	0,15
SS/CrNiMo _{4,50}	97,23	0,11



Şekil 4.31. SS/CrNiMo_{2,50} (a), SS/CrNiMo_{3,50} (b) ve SS/CrNiMo_{4,50} (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikrografları



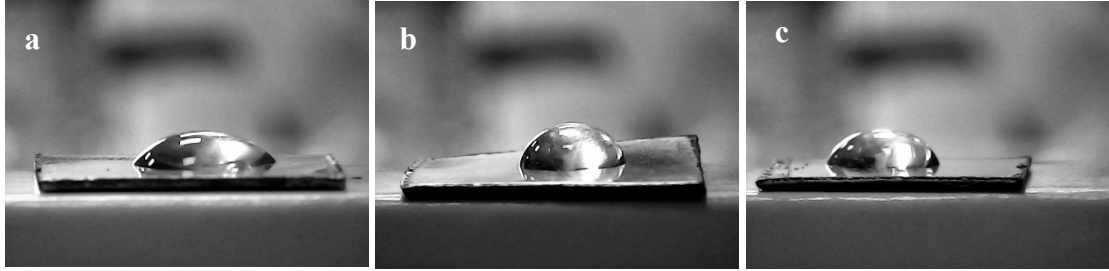
Şekil 4.32. SS/CrNiMo_{2,50} (a), SS/CrNiMo_{3,50} (b) ve SS/CrNiMo_{4,50} (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo)



Şekil 4.33. SS/CrNiMo_{2,50} (a), SS/CrNiMo_{3,50} (b) ve SS/CrNiMo_{4,50} (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların AFM yüzey modelleri

Şekil 4.34, SS/CrNiMo_{2,50}, SS/CrNiMo_{3,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} 0. saatteki sıvı temas açıları ölçümü için saf su damlacığı kullanılarak elde edilmiş sessile drop görüntüsünü göstermektedir. Yapılan ölçüm sonucu SS/CrNiMo_{2,50} yüzeyi için STA 59,88°, SS/CrNiMo_{3,50} için STA 83,71°, SS/CrNiMo_{4,50} için STA 69,12° olarak tespit edilmiştir. SS/CrNiMo_{3,50} elektrot yüzeyinin, diğer elektrotlara göre daha düşük hidrofilik davranış sergilediği görülmüştür. SS/CrNiMo_x elektrotların sıvı temas açısı ölçüm sonuçları Çizelge 4.8'deki EDX verileri ile değerlendirildiğinde yüzeylerindeki alaşım kaplama içeriklerinde artan %Cr miktarına bağlı olarak temas açılarında bir artış görüldüğü tespit edilmiş ve literatürde benzer sonuçlara rastlanmıştır (Wang ve ark., 2022a). Elde edilen

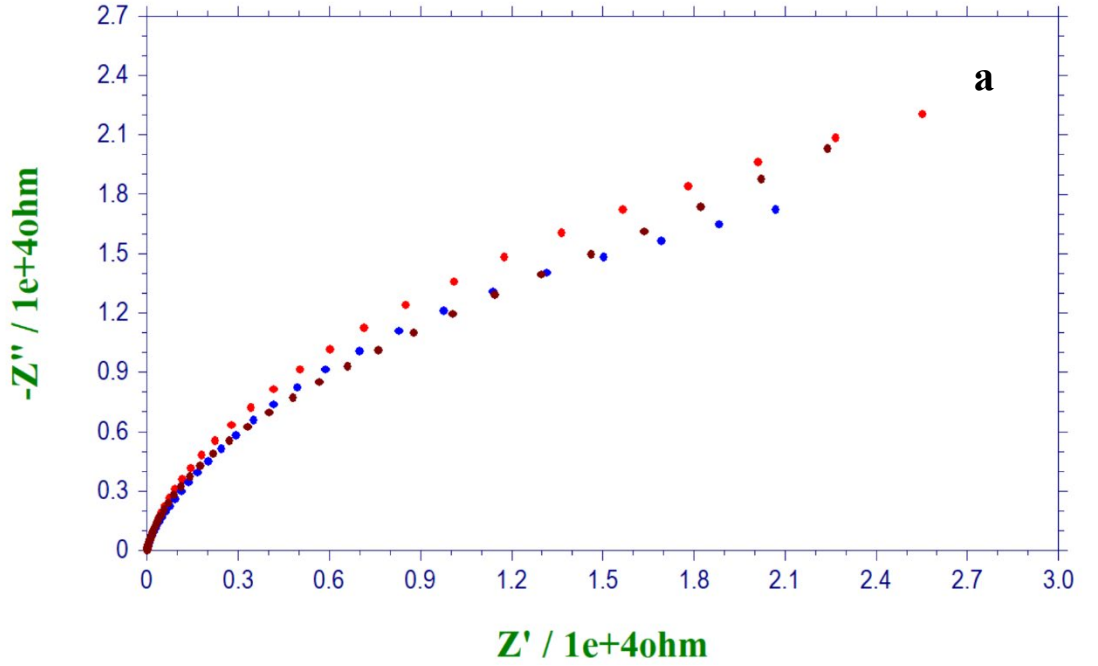
STA verilerinin antifouling hesaplamaları ve mikroskopi bulguları ile uyumluluk göstermekte olduğu düşünülmekte olup, elde edilen verilerden hareketle yüzey temas açısı hidrofobik değerlere ($>90^\circ$) yaklaştıkça ve yüzey pürüzlülüğü arttıkça oluşan biyofilm tabakasında azalma olduğu görülmüştür.



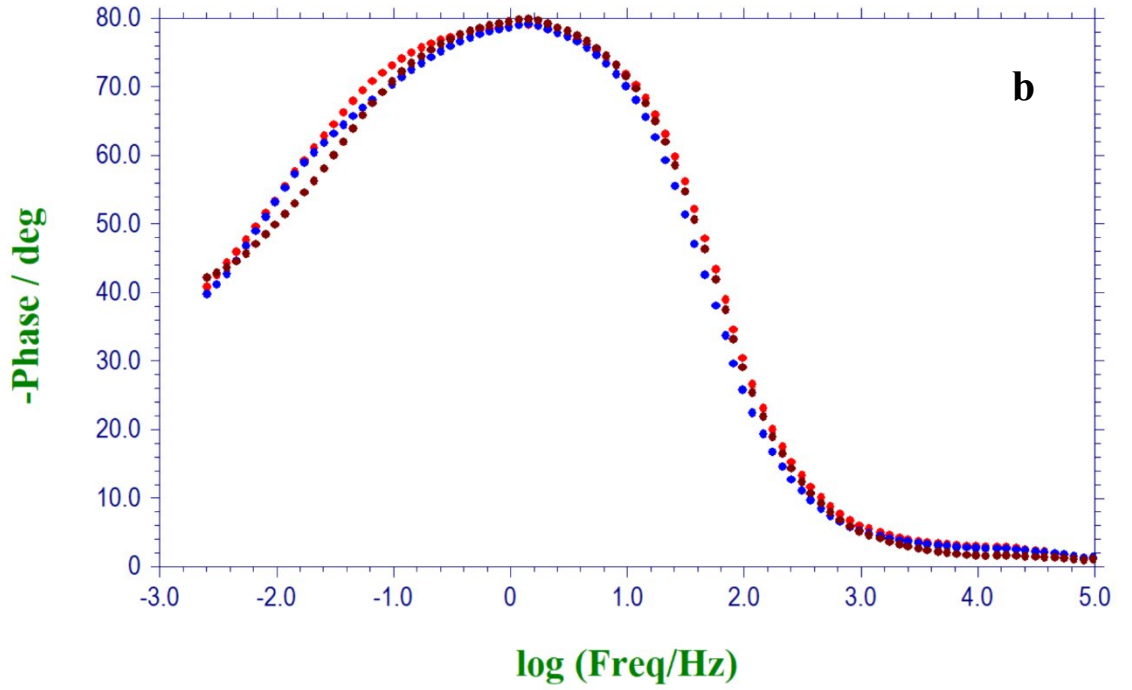
Şekil 4.34. SS/CrNiMo_{2,50} (a), SS/CrNiMo_{3,50} (b) ve SS/CrNiMo_{4,50} (c) için 0. saat sessile drop görüntüleri

SS/CrNiMo_{2,50}, SS/CrNiMo_{3,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} elektrotların 240 saat ASWBC ortamına daldırıldıktan sonra AC empedans spektroskopisi ile elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.35'te görülmektedir. Eğriler incelendiğinde SS/CrNiMo_{2,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} elektrotlarda yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan ve yük transfer direnci ile Warburg direncini de içine alan tek bir lup olduğu, SS/CrNiMo_{3,50} elektrotta ise yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncine karşılık gelen bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde kaplama ve oksit tabaka dirençlerine karşılık gelen bir yarım daire olmak üzere toplamda iki yarım daire gözlenmiştir. Bu yarım dairelere karşılık gelen dirençlerin toplamı polarizasyon direncini oluşturmaktadır. Diğer taraftan düşük frekans bölgesindeki yarım daire Warburg empedansını yansıtmakta olup, korozif ortamdan elektrot yüzeyine iyon ve/veya moleküllerin difüzyonu hakkında bilgi vermektedir. Dolayısıyla bu düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansından hesaplanacak Warburg katsayısının büyüklüğünün artması sınırlı difüzyonu ifade etmektedir. Elektrotların Warburg katsayıları (σ) hesaplandığında SS/CrNiMo_{2,50} için $2,97 \text{ k}\Omega\text{s}^{1/2}$, SS/CrNiMo_{3,50} için $2,42 \text{ k}\Omega\text{s}^{1/2}$, SS/CrNiMo_{4,50} için $2,73 \text{ k}\Omega\text{s}^{1/2}$ değerleri elde edilmiştir. Bu değerler, Mo katkılı elektrotların da difüzyonu zorlaştıracı etkilere sahip ve antikorozyon davranış sergilediğini göstermektedir. Bu değerler Mo katkısız CrNi alaşım kaplamanın değeri ($2,72 \text{ k}\Omega\text{s}^{1/2}$) ile karşılaştırıldığında SS/CrNiMo_{2,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} elektrotların Warburg katsayı değerlerinin daha yüksek, SS/CrNiMo_{3,50} elektrodun ise

daha düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla CrNi alaşım kaplamaya Mo elementinin eklenmesi, CrNi alaşım kaplamanın korozyon direncine etkisinin Mo miktarına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Yüzeyler biyofilm davranışı açısından değerlendirildiğinde, yüzeyde oluşan biyofilmin ek bir direnç oluşturarak kısmen de olsa difüzyonu zorlaştıran bir etkisinin olduğu ve buna bağlı olarak Warburg katsayı değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ancak SS/CrNiMo_x elektrotların 240 saat sonra hem yüzeylerindeki elementel içeriğin belli bir uyum içerisinde değişmemesi, hem de biyofilm davranışlarının çok değişkenlik göstermesi nedeniyle, Mo katkılı alaşım kaplamaların antikorozyf ile antifouling özellikleri arasında çoklu parametrelerden dolayı belli bir neden sonuç ilişkisi sunulamayacağı görülmüştür.

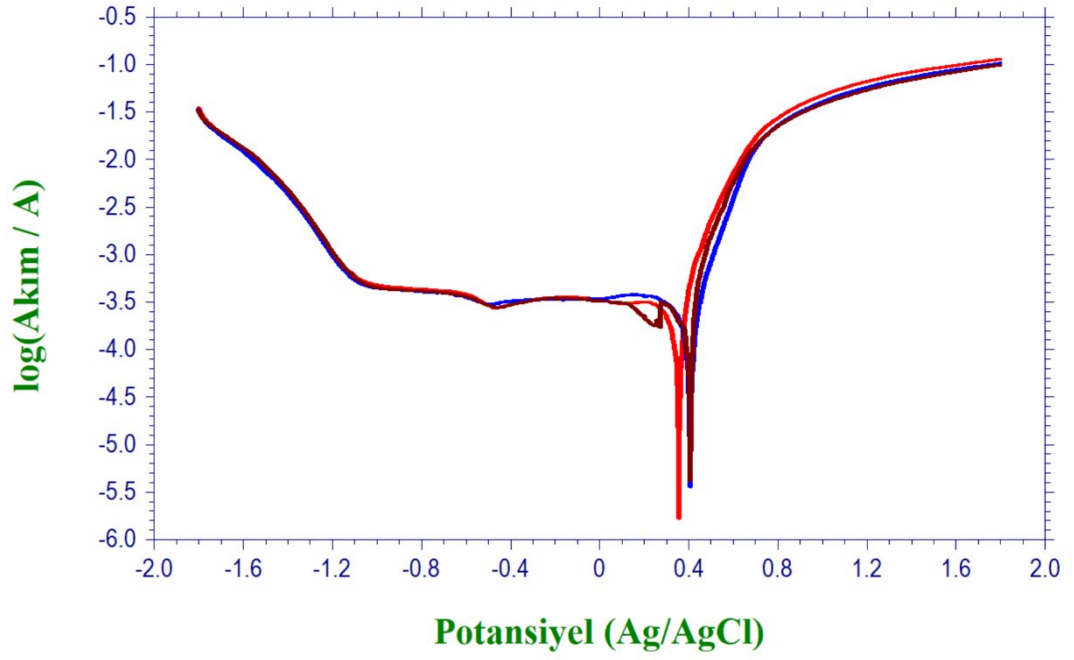


Şekil 4.35. SS/CrNiMo_{2,50} (—), SS/CrNiMo_{3,50} (—) ve SS/CrNiMo_{4,50} (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.35 (Devam). SS/CrNiMo_{2,50} (—), SS/CrNiMo_{3,50} (—) ve SS/CrNiMo_{4,50} (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri

Şekil 4.36'daki Tafel grafikleri incelendiğinde E_{kor} değerleri sırasıyla SS/CrNiMo_{2,50} için 356 mV, SS/CrNiMo_{3,50} için 406 mV, SS/CrNiMo_{4,50} için 408 mV olarak tespit edilmiştir. Buna göre SS/CrNiMo_{3,50} ve SS/CrNiMo_{4,50} elektrotların SS/CrNiMo_{2,50} elektroda göre daha anodik korozyon potansiyeline sahip olduğu, SS/CrNiMo_{3,50} elektrodun SS/CrNiMo_{4,50} elektroda göre hata sınırlarında değerlendirilebilecek oranda katodik bir korozyon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Yani CrNi alaşım kaplamada Mo miktarının artması ile yüzeylerinin pasifleşme eğiliminde olduğu görülmüştür. SS/CrNiMo_x elektrotların E_{kor} değerleri yakınındaki anodik polarizasyon eğrilerinin akım değerleri karşılaştırıldığında, SS/CrNiMo_{3,50} elektrodun akım değerlerinin daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç SS/CrNiMo_{3,50} elektrodun yüzeyinde en az biyofilm oluşumu ile korozyon hızının düşmesini işaret etmektedir. SS/CrNiMo_x elektrotlar kendi içlerinde değerlendirildiğinde daha iyi korozyon direnci ve daha iyi antifouling özellik gösterdiğinden dolayı SS/CrNiMo_{3,50} alaşımı veren 3,50 mM sodyum molibdat tuzu katkılı banyo seçiminin uygun olduğu kanaatine ulaşılmıştır.



Şekil 4.36. SS/CrNiMo_{2,50} (—), SS/CrNiMo_{3,50} (—) ve SS/CrNiMo_{4,50} (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri

4.3.3. MoS₂ Nanopartikül Katkısı Çalışmaları

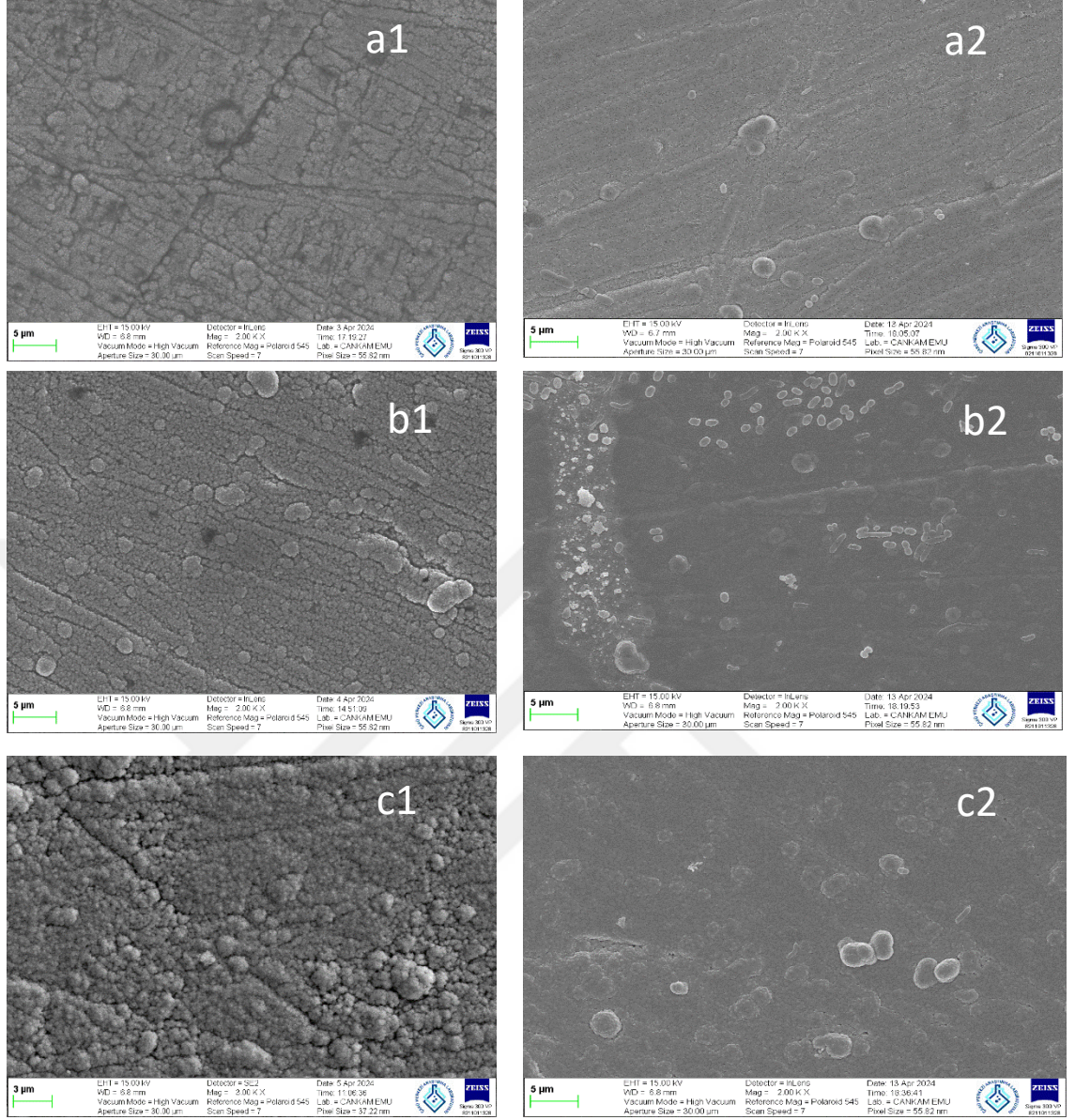
Çalışmanın bu aşamasında SS/CrNi ve SS/CrNiMo_{3,5} elektrotların antikorozyon ve antifouling özellikleri banyoya eklenen MoS₂ nanopartikül katkısı ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla kaplama banyolarına 0,50 g/L; 1,00 g/L ve 1,50 g/L oranlarında nanopartikül katkısı eklenmiştir.

4.3.3.1. Nanopartikül Katkılı CrNi Alaşım Kaplamaların Özellikleri

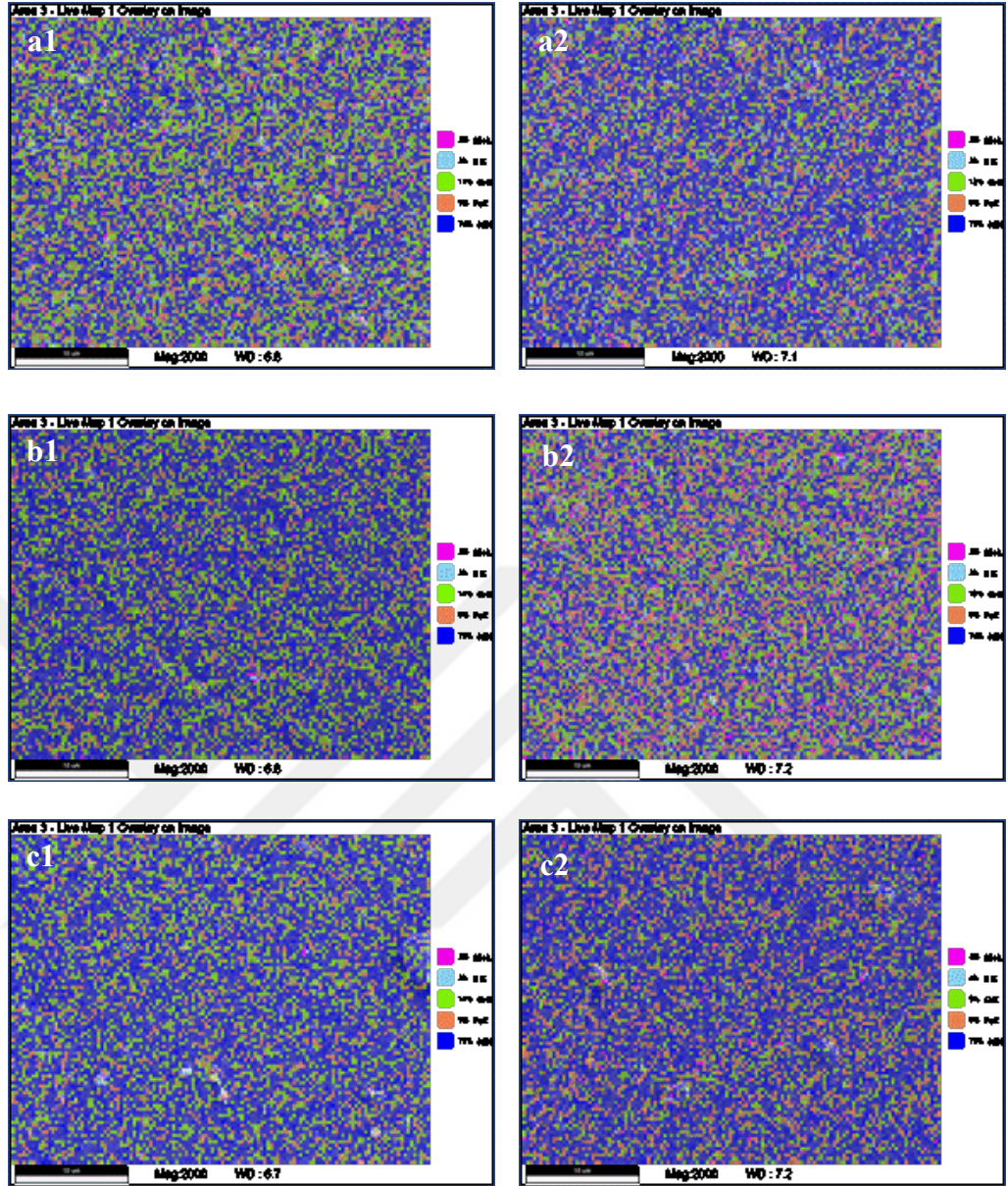
SS/CrNi için nanopartikül katkılı ortamdan elde edilen alaşımların 0. saatteki ve 240 saat ASWBC ortamında bekletildikten sonra kritik noktada kurutularak nanometrik kalınlıkta AuPd kaplanan hallerinin SEM mikrografları Şekil 4.37’de verilmektedir. Mikrograflar incelendiğinde 0. saatte yüzeylerin homojen ve çatlaksız bir tabaka ile kaplı olduğu, nanopartikül içermeyen SS/CrNi kaplama ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.17) SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrotta yüzeydeki globüler birikmelerin daha az olduğu tespit edilmiştir. Kaplama banyosundaki nanopartikül derişiminin artması ile elektrotların yüzeylerindeki globüler birikmelerin daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kaplama

banyosuna eklenen nanopartikül derişiminin artışı ile EDX yüzey sonuçlarına göre alaşım kaplama içeriğinde %Cr miktarında bir artış gözlenirken, %Ni miktarının birbirlerine oldukça yakın olduğu, %Fe miktarlarında değişkenlik söz konusu iken, en yüksek %Mo miktarına ise SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrodun sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrodun yüzeyinde nanopartiküllerin daha fazla olduğu ve alaşım kaplamanın gözeneklerini tıkadığı sonucunu ortaya koymaktadır. Şekil 4.38'deki EDX haritaları ve Çizelge 4.10'daki EDX verilerine göre, 240 saat sonunda tüm elektrotlarda %Mo miktarı değerlerinde artışın gözlenmesi, yüzeylerinde gerçekleşen olası korozyon sonrası nanopartiküllerin ortaya çıkması ve alaşım gözeneklerinin tabanındaki paslanmaz çelik yapısındaki Mo elementinin belirginleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Haritalarda Mo dağılım spotları homojen görünmektedir ve EDX verilerini destekleyecek şekilde 240. saatte spot görünürlükleri belirginleşmiştir. SS/CrNi/0,50MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrotların %Fe miktarlarında 0. saate göre pek bir değişim gözlenmezken, SS/CrNi/1,00MoS₂ elektrodun %Fe miktarının 240 saat sonra arttığı belirlenmiştir. SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrot dışında %Cr değerleri 240. saatte azalış göstermiştir. Diğer taraftan nanopartikül katkılı banyodan elde edilen alaşım kaplanan elektrotların (SS/CrNi/MoS₂) %Cr miktarının, nanopartikül içermeyen SS/CrNi elektrodunkine (%7,24) göre 0. saatte daha düşük olduğu, 240. saat sonra ise SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrodun %Cr miktarının yine düşük olduğu gözlenirken diğer nanopartikül içeren elektrotlarının ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu davranışlar 0. saat için sorgulandığında, kaplama banyosuna eklenen nanopartiküllerin Cr iyonlarının metal/çözelti arayüzeyine difüzyonunu engelleyerek indirgenme miktarında azalma nedeniyle alaşım kaplama içeriğinde Cr element miktarının düşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan bakteri içeren korozyif ortamda 240 saat bekletildikten sonra SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrodun %Cr miktarının, SS/CrNi elektroda göre daha düşük olması, daha önce de bahsedildiği gibi Cr elementince zengin alaşımların bakteri katkısı ile korozyon hızının daha yüksek olmasından dolayı krom element miktarında düşme gözlenmiştir. EDX verileri ve dağılımlar değerlendirildiğinde kullanılan nanopartiküler katkının alaşımda mikro galvanik hücreler oluşturarak yüzeyin elektrokimyasal özelliklerinde değişikliğe yol açtığının söylenebileceği; %Cr oranının 0. ve 240. saatlerdeki davranışlarının bu durumu desteklediği de düşünülmektedir (Mollica, 1992).

Şekil 4.39 ve Çizelge 4.15’de sunulan AFM görüntüleri ve verileri incelendiğinde 1,00 g/L MoS₂ katkı içeren banyo dışında elde edilen kaplamaların başlangıçta pürüzlü olduğu, SS/CrNi/1,00MoS₂ elektrodun 240 saat ASWBC ortamında kaldıktan sonra pürüzlülüğünün arttığı, diğer elektrotların pürüzlülüğünün azaldığı; elektrotların 0. ve 240. saatlerdeki pürüzlülük değerlerinin SS/CrNi elektroda göre daha az olduğu, tüm elektrotların korozi ortamına maruz kalması sonrası yüzeylerinde biyofilm gelişiminin varlığını ve SEM mikrograflarını desteklemektedir. Çıplak SS elektroda göre %96,70 antifouling özellik (%AF) davranışı sergileyen CrNi alaşım kaplamaya belirli miktarlarda MoS₂ nanopartikül eklenmesi ile Çizelge 4.12’de görülen SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrotların sırasıyla %67,40; %56,82 ve %53,32 olarak tespit edilen antifouling davranış değerlerinin CrNi alaşım kaplamaya göre daha düşük olduğu görülmektedir. Buna göre nanopartikül içeren alaşım kaplı tüm elektrotların antifouling özelliğe sahip olduğu görülmekle birlikte bu değerler su temas açısı ile de paralellik teşkil etmekte olup, en yüksek su temas açısına sahip olan SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrodun en etkili antifouling davranışa sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.37’deki 240. saat mikrografları incelendiğinde SS/CrNi/1,00MoS₂ elektrodun yüzeyinde diğer elektrotlara oranla yüzeye gömülü ve tutunmuş olarak daha fazla çubuk şekilli mikroorganizma olduğu, SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrotta belirgin bir film tabakası olduğu ve bu tabaka yüzeyinde belli noktalarda çubuk şekilli mikroorganizma tutulumu görüldüğü, SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrotta ise muhtemel yüzeyde oluşan biyofilmin ince olması kaynaklı, kaplamadan gelen çizgilerin belli olduğu, film yüzeyinde ise diğer elektrotlardan çok daha az, hatta nadir sayılabilecek oranda çubuk şekilli mikroorganizma tutulumu olduğu değerlendirilmiştir.



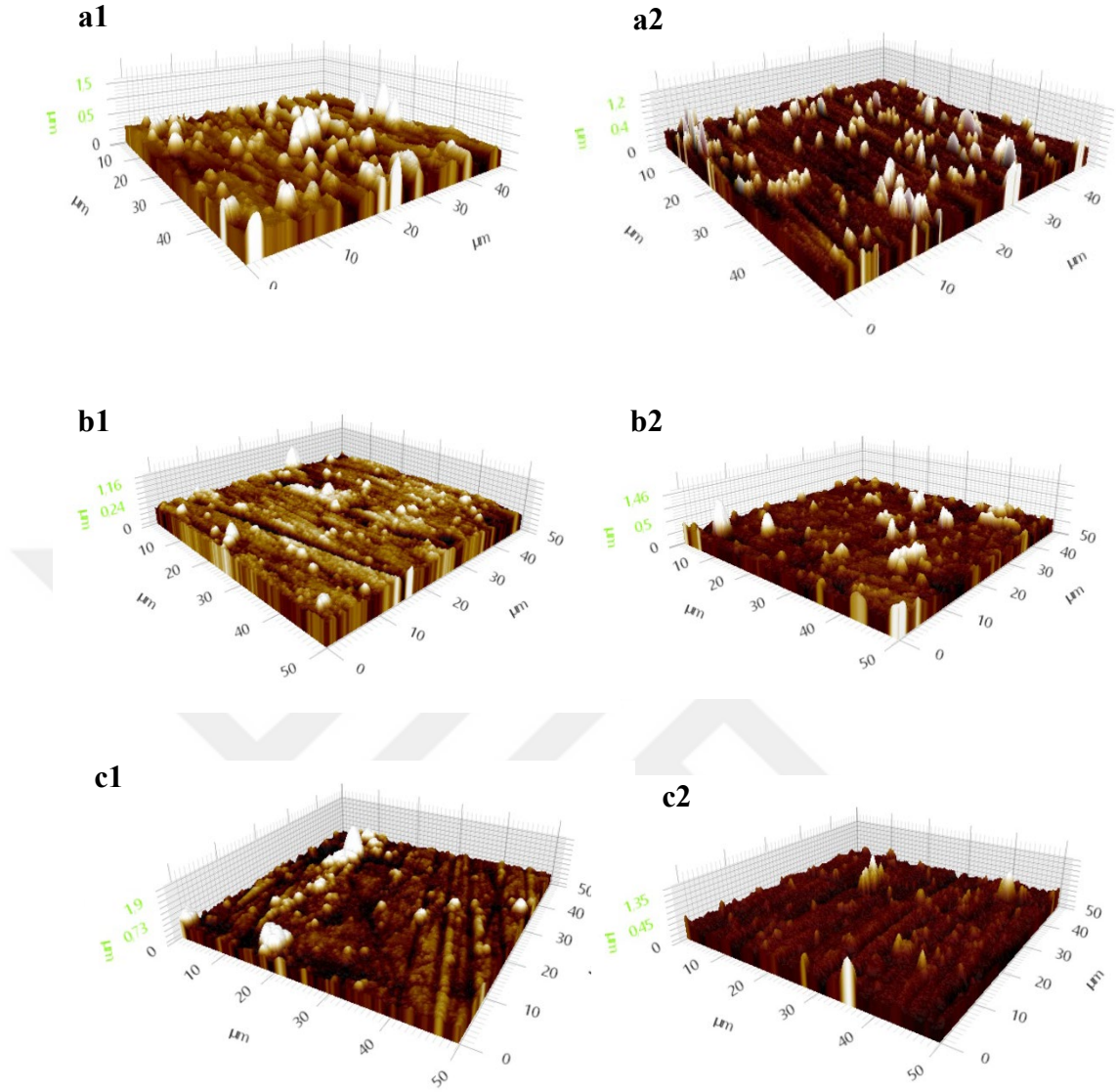
Şekil 4.37. SS/CrNi/0,50MoS₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS₂ (b) ve SS/CrNi/1,50MoS₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) işlenmiş elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikrografları



Şekil 4.38. SS/CrNi/0,50MoS₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS₂ (b) ve SS/CrNi/1,50MoS₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo, ■ S)

Çizelge 4.10. SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların EDX verileri (%w/w)

Elektrot	0. saat				240. saat (ASWBC)			
	%Cr	%Ni	%Fe	%Mo	%Cr	%Ni	%Fe	%Mo
SS/CrNi/0,50MoS ₂	4,96	89,33	5,11	0,60	5,29	88,46	5,10	1,15
SS/CrNi/1,00MoS ₂	5,53	90,73	3,54	0,19	4,56	89,12	5,11	1,22
SS/CrNi/1,50MoS ₂	6,00	89,67	4,07	0,26	4,02	90,71	4,24	1,02



Şekil 4.39. SS/CrNi/0,50MoS₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS₂ (b) ve SS/CrNi/1,50MoS₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların AFM yüzey modelleri

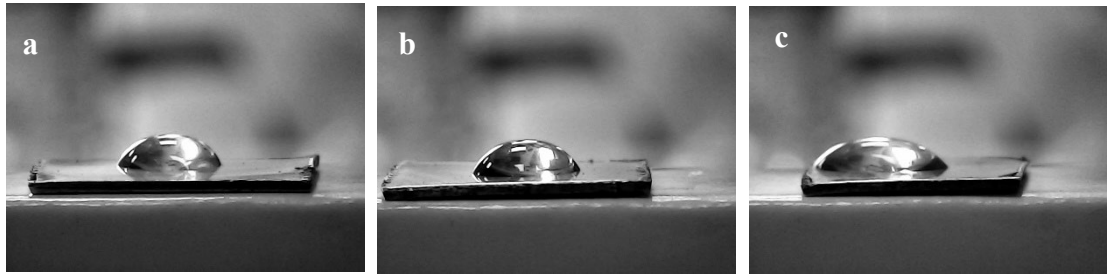
Çizelge 4.11. SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM Verileri

Elektrot	Pürüzlülük (Rq, nm)	Pürüzlülük (Rq, nm)
	0. saat	240. saat (ASWBC)
SS/CrNi/0,50MoS ₂	0,17	0,12
SS/CrNi/1,00MoS ₂	0,10	0,12
SS/CrNi/1,50MoS ₂	0,17	0,13

Çizelge 4.12. SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların SS elektroda göre antifouling verileri

Elektrot	%AntiFouling
SS/CrNi/0,50MoS ₂	67,40
SS/CrNi/1,00MoS ₂	56,82
SS/CrNi/1,50MoS ₂	54,00

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.40’da verilen yüzey sıvı temas açısı verileri ve görüntüleri incelendiğinde ise çıplak SS ve SS/CrNi elektrotlar için ise sırasıyla 21,19° ve 61,04° olarak tespit edilen sıvı temas açılarının, SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrotlarda nanopartikül derişiminin artması ile sırasıyla 68,56°; 64,58° ve 53,32° olarak azaldığı görülmüştür. Görüldüğü gibi alaşım kaplama içeriğinde nanopartikül miktarının artması ile elektrotların yüzeylerinin hidrofilik özelliğinin arttığı ve adezyon kuvvetlerinin baskın olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan CrNi/MoS₂ alaşım kaplamaları belli derişime kadar düşük hidrofilik özellik taşıdığı, yüksek miktarlarda alaşım kaplamaya gömülü ve/veya yüzeyindeki MoS₂ nanopartiküllerin varlığında ise hidrofilik davranış sergilediği ve buna bağlı olarak korozyon ürünlerinin yüzeyde tutunmasına olanak sağlaması itibarı ile biyolojik kirliliğin artmasına katkı yaptığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

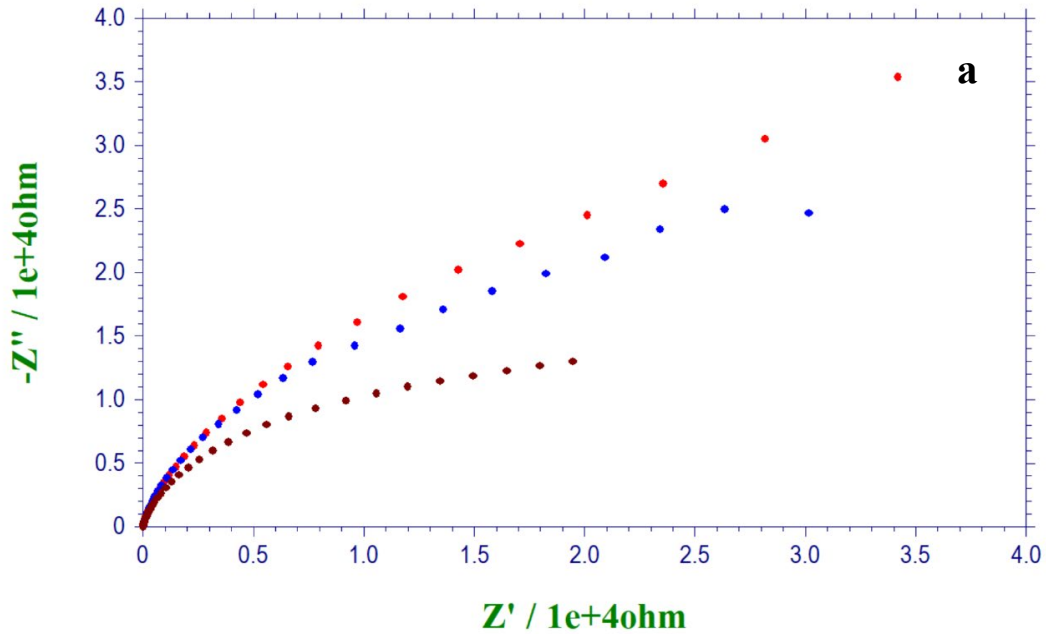


Şekil 4.40. SS/CrNi/0,50MoS₂ (a), SS/CrNi/1,00MoS₂ (b), SS/CrNi/1,50MoS₂ (c) için 0. saat sessile drop görüntüleri

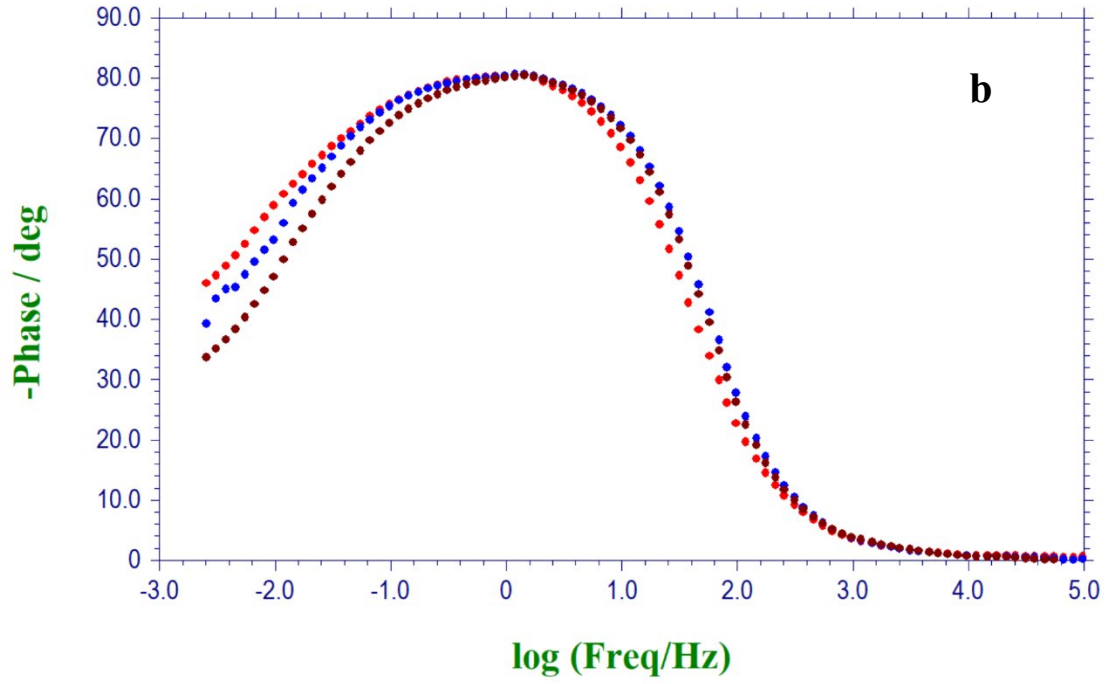
Çizelge 4.13. SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrotların STA verileri

Elektrot	STA (°)
SS/CrNi/0,50MoS ₂	68,56
SS/CrNi/1,00MoS ₂	64,58
SS/CrNi/1,50MoS ₂	53,32

Şekil 4.41, SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist ve Bode eğrilerini göstermektedir. Eğriler incelendiğinde tüm elektrotlarda yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan tek bir lup, yük transfer direnci, kaplama direnci ve oksit tabaka direncini de içine alan toplam direnci yani polarizasyon direncini vermektedir. Düşük frekans bölgesinde Nyquist eğrilerinin oldukça yüksek bir direnci, Bode eğrilerinin yüksek faz açılarını yansıtmaları Warburg empedansının varlığını göstermektedir. Buna göre SS/CrNi/0,50MoS₂, SS/CrNi/1,00MoS₂ ve SS/CrNi/1,50MoS₂ elektrotların Warburg katsayıları (σ) için sırasıyla 3,44 k Ω s^{1/2}, 3,48 k Ω s^{1/2} ve 2,37 k Ω s^{1/2} değerleri elde edilmiştir. Bu değerlerin SS ve SS/CrNi elektrotlar için 2,66 k Ω s^{1/2} ve 2,72 k Ω s^{1/2} olduğu düşünüldüğünde, düşük miktarda nanopartikül içeren alaşım kaplamaların (CrNi/0,50MoS₂ ve CrNi/1,00MoS₂) yüksek Warburg katsayısı sergilemeleri nedeniyle CrNi alaşım kaplamalara göre yüksek korozyon direncine sahip olduklarını göstermektedir. Dolayısıyla bu sonuç CrNi/0,50MoS₂ ve SS/CrNi/1,00MoS₂ elektrotlardaki nanopartiküllerin alaşım kaplamalara ek bir korozyon direnci kazandırdığı ve antifouling gibi antikoroziif özellik de sergiledikleri sonucunu vermektedir.

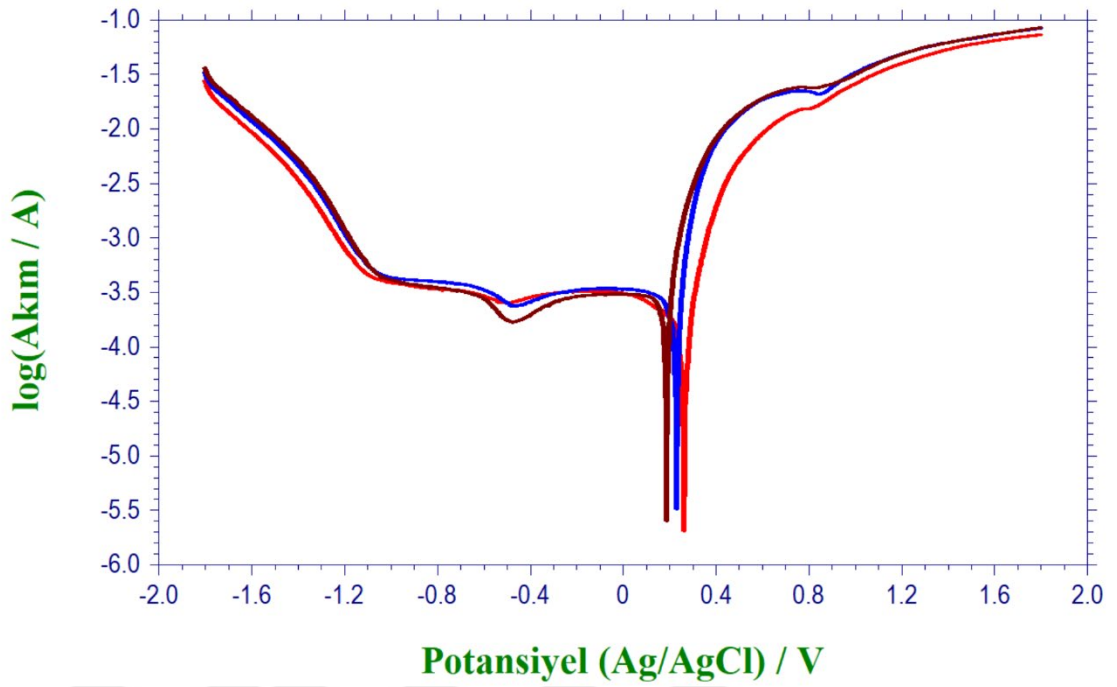


Şekil 4.41. SS/CrNi/0,50MoS₂ (—), SS/CrNi/1,00MoS₂ (—) ve SS/CrNi/1,50MoS₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri



Şekil 4.41 (Devam) . SS/CrNi/0,50MoS₂ (—), SS/CrNi/1,00MoS₂ (—) ve SS/CrNi/1,50MoS₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri

Şekil 4.42'deki Tafel verileri incelendiğinde E_{kor} değerleri sırasıyla SS/CrNi/0,50MoS₂ için 263 mV, SS/CrNi/1,00MoS₂ için 232 mV, SS/CrNi/1,50MoS₂ için 188 mV olarak tespit edilmiştir. CrNi alaşım kaplamada MoS₂ nanopartikül miktarının artması ile korozyon potansiyellerinin azalması, yüzey pasifliğinin azaldığı sonucunu ortaya koymaktadır. Bunun yanında nanopartikül miktarının artması ile korozyon hızını ifade eden korozyon akım değerlerinin de azalması, empedans ölçümleri ile uyumlu olup korozyon direncinin azalmasını yansıtmaktadır. Dolayısıyla SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrodun yüksek Warburg katsayısına ve en düşük korozyon akımına sahip olması nanopartikül katkılı elektrotların içerisinde en etkin korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca SS/CrNi/0,50MoS₂ elektrodun yüksek temas açısına bağlı olarak en yüksek %AF özelliğe sahip olması, düşük derişimli MoS₂ nanopartikül katkılı CrNi alaşım kaplamanın kristal örgüsünün hem antikorozyf hem de antifouling uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir.

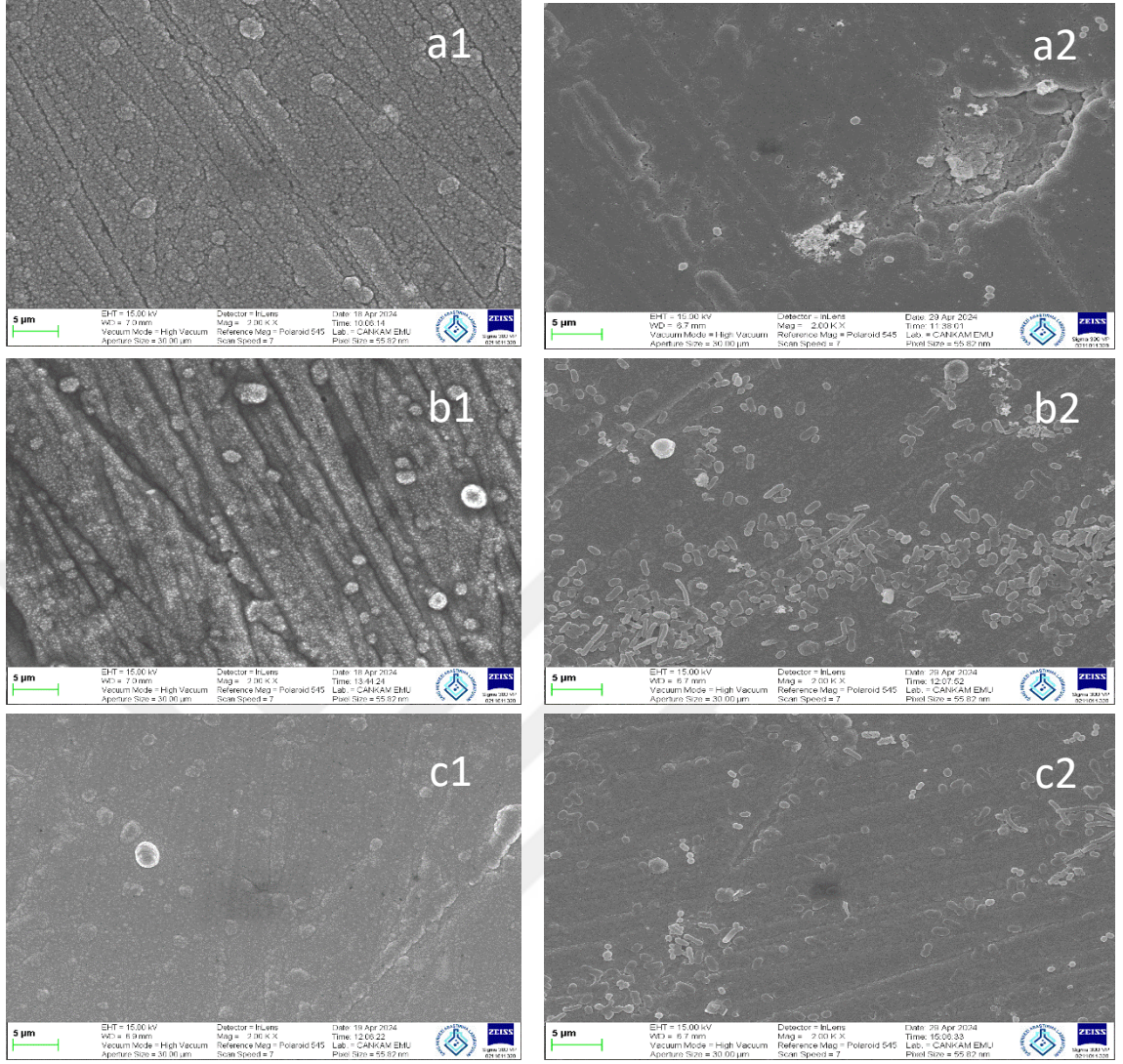


Şekil 4.42. SS/CrNi/0,50MoS₂ (—), SS/CrNi/1,00MoS₂ (—) ve SS/CrNi/1,50MoS₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri

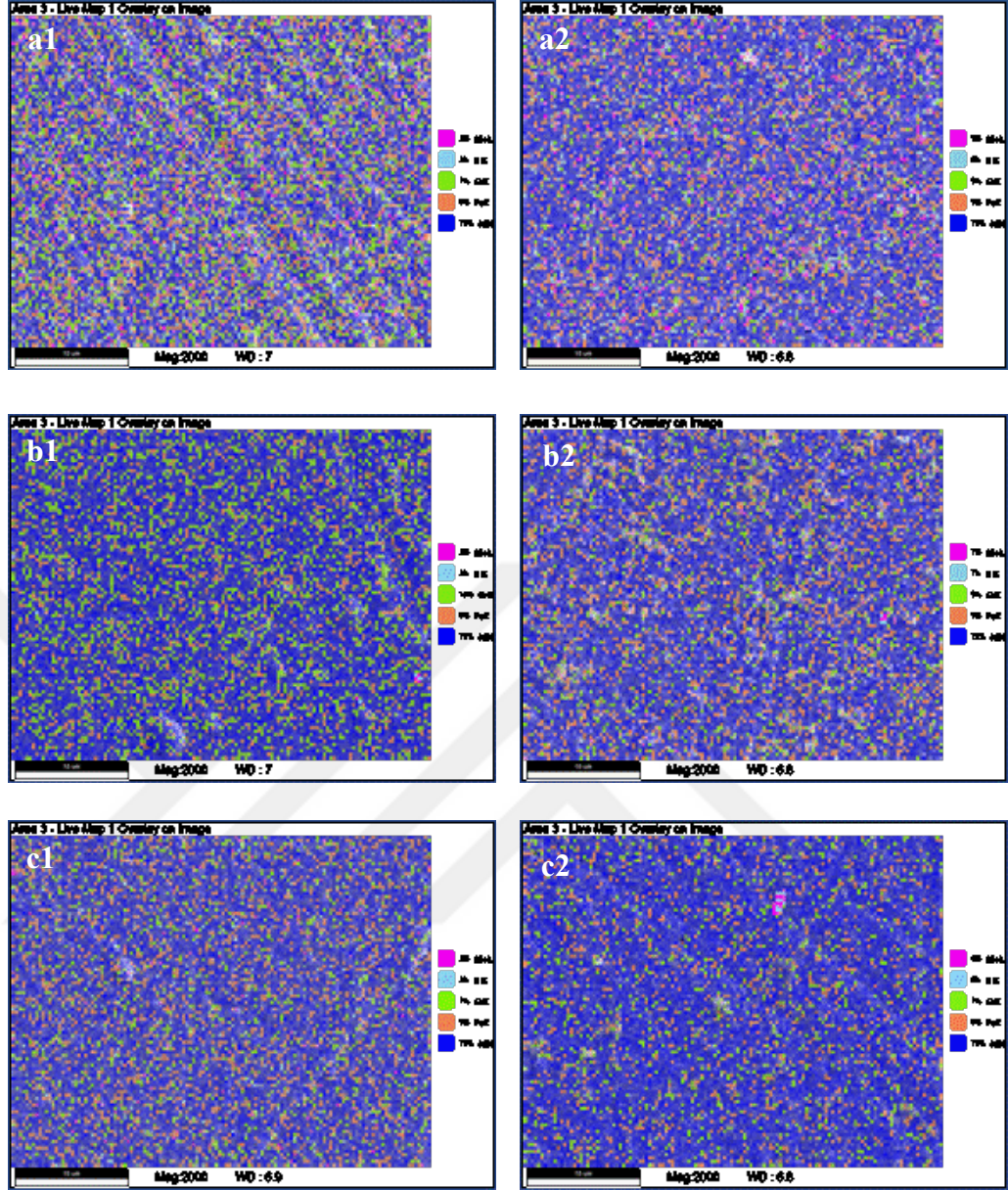
4.3.3.2. Nanopartikül Katkılı CrNiMo_{3,50} Alaşım Kaplamaların Özellikleri

Nanopartikül katkılı CrNiMo_{3,50} alaşımlardan elde edilen elektrotların (SS/CrNiMo_{3,50}/xMoS₂) 0. saatteki ve 240 saat ASWBC ortamında bekletildikten sonra kritik noktada kurutularak nanometrik kalınlıkta AuPd kaplanan hallerinin SEM mikrografları Şekil 4.43’de verilmektedir. Mikrograflar incelendiğinde tüm yüzeylerin SS/CrNiMo_{3,50} ile benzer bir yüzey yapısına sahip homojen ve çatlaksız bir alaşım ile kaplı olduğu görülmüştür. Şekil 4.44’de verilen EDX haritaları ve Çizelge 4.14’te verilen EDX verileri incelendiğinde, Mo elementel içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Alaşım kaplamalardaki bu değişkenlik MoS₂ nanopartiküllerin alaşım kaplama kristallerine katıldığını göstermektedir. Diğer taraftan kaplama banyosuna eklenen nanopartikül katkısının artması ile alaşım kaplama tabanının yüzey yapısını yansıtan Fe elementel içeriğinin artması ise yüzey gözenek yapısının ve sayısının artması olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca bu davranış düşük MoS₂ nanopartikül derişimlerinde alaşım kaplama kristal örgüsünün nanopartiküller tarafından tıkanması olarak da değerlendirilmekle birlikte nanopartikül miktarının kristal örgüde aşırı artışı yüksek

entropi davranışı yanında kristal örgü yapısında sık istiflenmeyi engellediği sonucunu ortaya koymaktadır. 240 saat sonra EDX yüzey analizlerine göre tüm elektrotlar için %Mo miktarının artması, elektrotların korozyonu sonrası açığa çıkan kararlı Mo metalinin ortaya çıkması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan 240 saat korozyon sonrası kaplama banyosuna eklenen MoS₂ nanopartikül katkısının artması ile elde edilen elektrotların EDX yüzey analizlerine göre % Cr elementel içeriğinin arttığı, kısmen de olsa % Fe metal içeriğinin azaldığı görülmüştür. Çizelge 4.15 ve Şekil 4.45'te verilen AFM verileri incelendiğinde 0. saatte SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun pürüzlülük değerinin oldukça yüksek olduğu görülürken, diğer elektrotların ise düşük, birbirine yakın ve SEM mikrografları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. 240. saatte SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun pürüzlülük değerinde düşüş gözlenirken, diğer elektrotların değerlerinde artış ve değerlerin kısmen birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan 240. saat sonra nanopartikül içermeyen SS/CrNiMo_{3,50} elektrodun sahip olduğu 0,15 pürüzlülük değerine göre tüm nanopartikül içeren elektrotların değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum alaşım kaplamaya eklenen nanopartikül ile yüzeylerindeki adsorpsiyonun artmasına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünün arttığını göstermektedir. 240. saat SEM mikrografları incelendiğinde SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ elektrotların yüzeyinde bir film gelişimi olduğu, SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ elektrotta bu filmde lokal hasarlar olduğu, film yüzeylerinde çubuk şekilli bakteriyel birikimlerin olduğu görülmüştür. SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrotta ise bu film tabakası pek belli olmamaktadır fakat yüzeyde tutunmuş bakteri oranının diğer elektrotlara göre oldukça fazla olduğu görülmektedir.



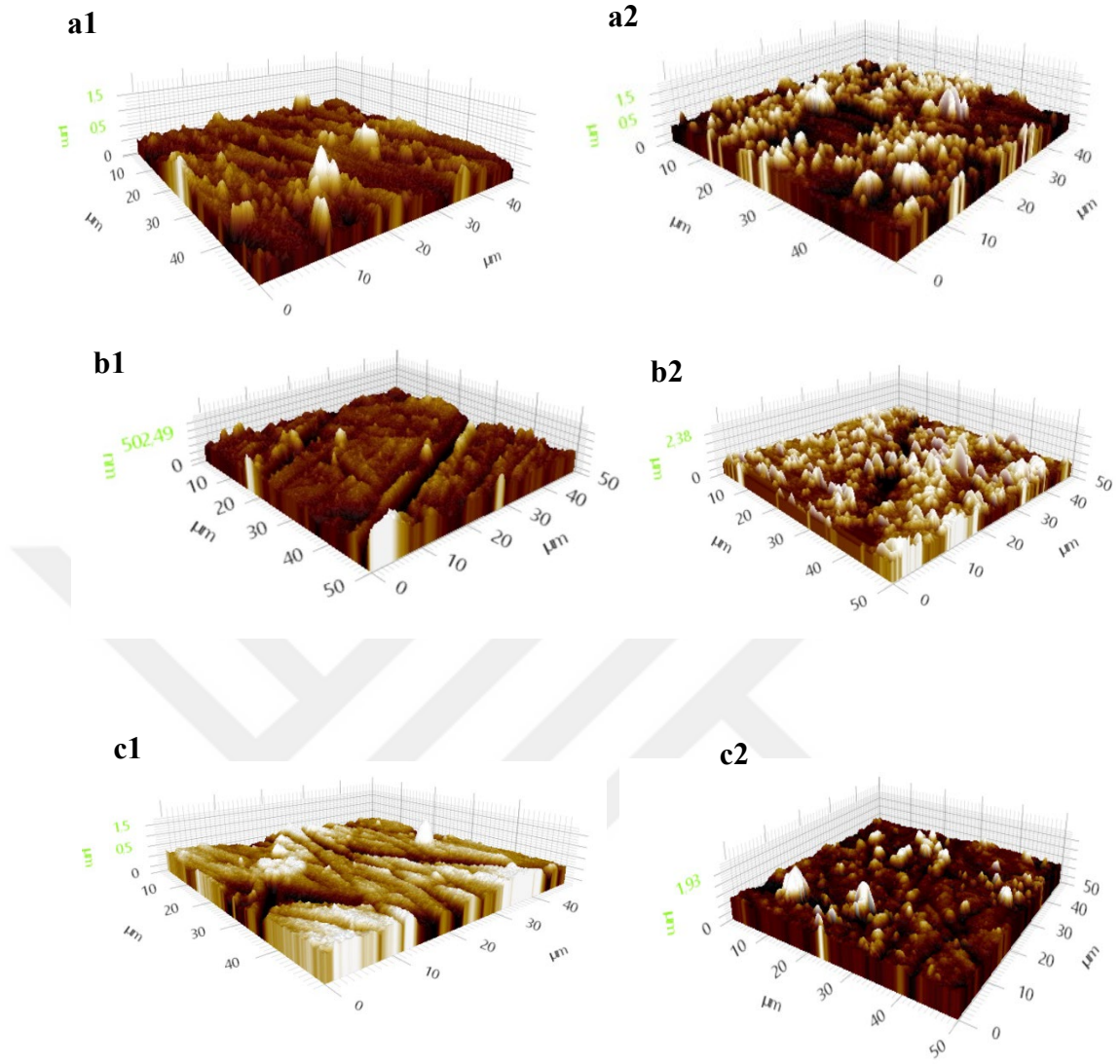
Şekil 4.43. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ (a), SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ (b) ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) işlenmiş elektrotların SE2 dedektörde 2000x yakınlaştırmadaki (Polaroid 545) SEM mikrografları



Şekil 4.44. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ (a), SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ (b) ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların EDX haritaları (■ Cr, ■ Ni, ■ Fe, ■ Mo, ■ S)

Çizelge 4.14. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂, SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların EDX verileri (%w/w)

Elektrot	0. saat				240. saat (ASWBC)			
	%Cr	%Ni	%Fe	%Mo	%Cr	%Ni	%Fe	%Mo
SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂	2,22	94,24	3,18	0,36	1,77	90,50	4,67	3,06
SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂	6,14	89,19	3,78	0,89	2,85	89,76	4,62	2,75
SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂	2,59	91,65	4,85	0,91	3,08	89,80	4,02	3,10



Şekil 4.45. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ (a), SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ (b) ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ (c) için 0. saat (1) ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş (2) elektrotların AFM yüzey modelleri

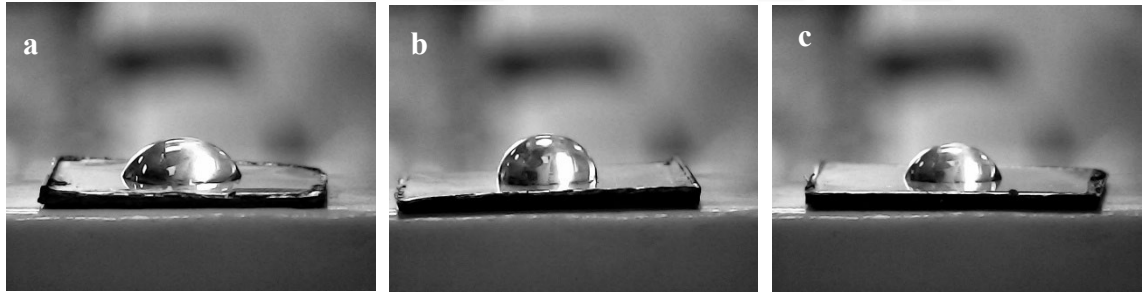
Çizelge 4.15. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂, SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ için 0. saat ve 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların AFM Verileri

Elektrot	Pürüzlülük (Rq, nm)	Pürüzlülük (Rq, nm)
	0. saat	240. saat (ASWBC)
SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂	0,16	0,23
SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂	124,07	0,27
SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂	0,19	0,21

Çizelge 4.16. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂, SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların SS elektroda göre antifouling verileri

Elektrot	%AntiFouling
SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂	-528,30
SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂	30,80
SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂	-608,60

Şekil 4.46 ve Çizelge 4.17’de verilen STA verileri incelendiğinde, nanopartikül içermeyen SS/CrNiMo_{3,50} elektrodun STA 83,71° değerine göre SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun STA değerinin daha yüksek, diğer elektrotlarınkilerin ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun yüzeyinde mikrobiyal ürünlerin tutunmasını engelleyecek hidrofobik yüzey yapısından dolayı Çizelge 4.16’da görülen en iyi %AF performans sergilemesine olanak sağlamıştır. Diğer taraftan SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ elektrotların 0. saatteki yüzey pürüzlülükleri, temas açıları ve antifouling davranışlarının uyumlu olduğu ve birbirini desteklediği görülmüştür.

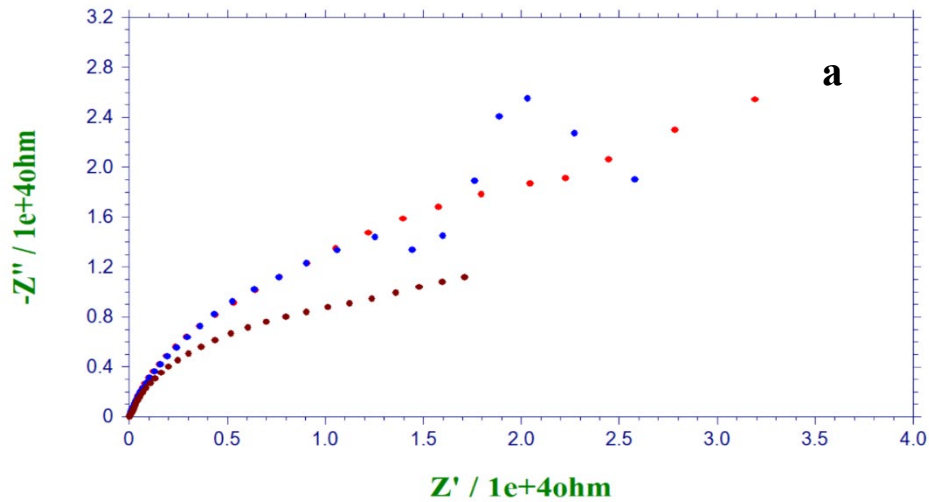


Şekil 4.46. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ (a), SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ (b) ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ (c) için 0. saat sessile drop görüntüleri

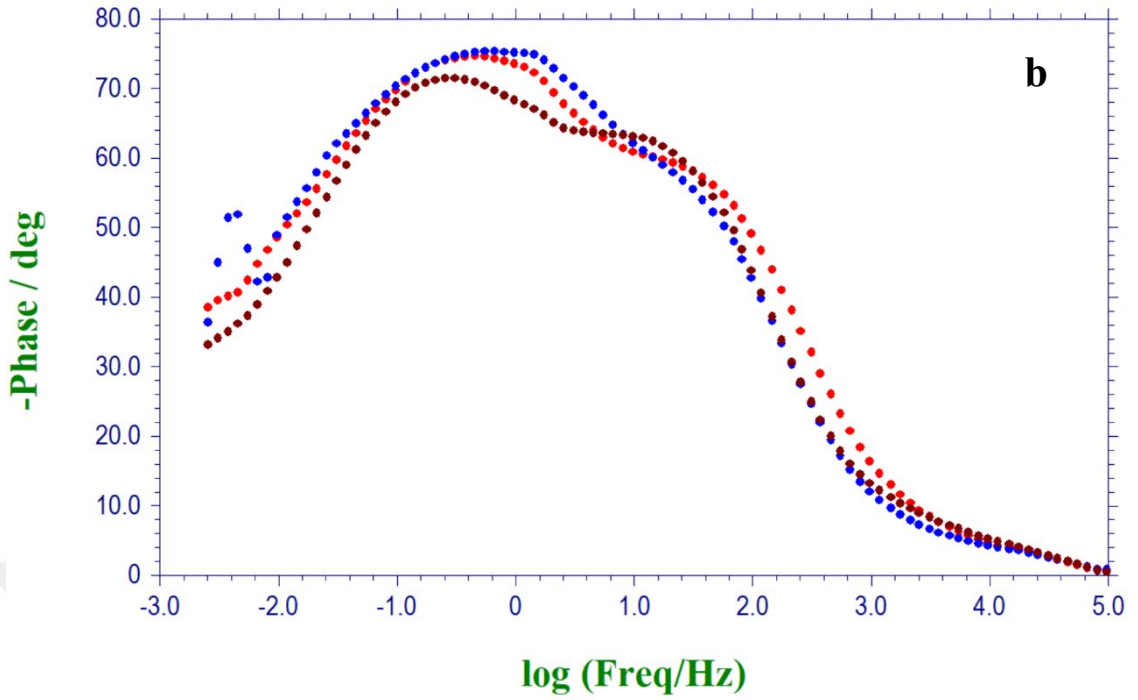
Çizelge 4.17. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂, SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ elektrotların 0. saat STA Verileri

Elektrot	STA (°)
SS/CrNiMo _{3,50} /0,50MoS ₂	68,87
SS/CrNiMo _{3,50} /1,00MoS ₂	91,30
SS/CrNiMo _{3,50} /1,50MoS ₂	75,09

SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂, SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.47'de görülmektedir. Eğriler incelendiğinde tüm elektrotlar için yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncine karşılık bir yarım daire, düşük frekans bölgesinde Warburg direncini yansıtan bir yarım daire olmak üzere bu iki yarım dairenin çaplarının toplamı polarizasyon direncini temsil etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki yük transfer direnci metal/çözelti arayüzeyinin oluşumuna neden olmakla birlikte elektron transferinin bir direnç ile karşılaştığını fakat aynı zamanda yüzeydeki porların bu alışverişe izin verecek oranda büyük ve fazla olduğunu ifade etmektedir. Düşük frekans bölgesindeki difüzyon dirençlerine bakıldığında bu elektrotların yüksek bir antikoroziyon direnç gösterdiği görülmüştür. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂, SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ için Warburg katsayıları (σ) sırasıyla 2,47 k Ω s^{1/2}, 2,51 k Ω s^{1/2} ve 1,60 k Ω s^{1/2} olup SS/CrNiMo_{3,50} için bu değer 2,42 k Ω s^{1/2} olarak tespit edilmiştir. SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ elektrodun Warburg katsayısının nanopartikül içermeyen SS/CrNiMo_{3,50} elektroda göre oldukça düşük, diğer elektrotların değerlerinin ise kısmen de olsa yüksek olduğu tespit edilmiştir. Buna göre yüksek antifouling özellik ve hidrofobik kristal örgü yapısına sahip SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun Warburg katsayısının en yüksek olması en yüksek antikoroziyon davranış sergilediğinin göstermektedir.

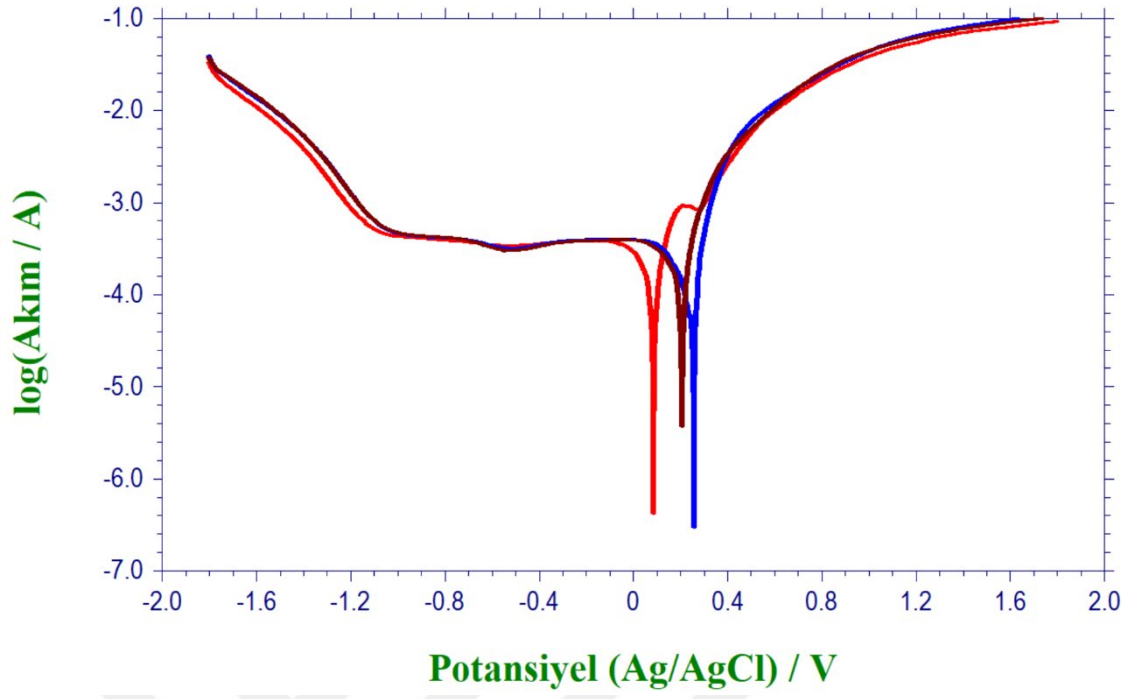


Şekil 4.47. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ (—), SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ (—) ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri



Şekil 4.47 (Devam). SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ (—), SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ (—) ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri

Şekil 4.48'deki Tafel verilerinden, E_{kor} değerleri sırasıyla SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ için 86 mV, SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ için 258 mV, SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ için 207 mV olarak tespit edilmiştir. Buna göre SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun E_{kor} değerinin, diğer elektrotlara göre daha soy potansiyellerde olması hidrofobik yüzey yapısına bağlı olarak pasif bölgelerin zenginliğini ifade etmektedir. SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun bu davranışı akım değerlerinin diğer elektrotlarinkine göre daha düşük olması ile de desteklenmektedir. Dolayısıyla yüzeyinde daha az biyofilm birikimi ile en yüksek %AF oranına sahip olan SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun iyi bir korozyon direncine sahip olduğu yüksek Warburg katsayısı ve en düşük anodik korozyon akımına sahip olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.48. SS/CrNiMo_{3,50}/0,50MoS₂ (—), SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ (—) ve SS/CrNiMo_{3,50}/1,50MoS₂ (—) için 240 saat ASWBC ortamında bekletilmiş elektrotların Tafel eğrileri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

SS316L yüzeyinde en iyi korozyon performansı sergileyecek optimum parametreleri belirlemek için 10 µm kalınlıkta galvanostatik teknikle yanıt yüzey deneysel veri setleri çerçevesinde CrNi alaşım kaplamalar başarı ile elde edilmiştir. Belirlenen optimum koşullara üç farklı derişimde eklenen MoS₂ nanopartikül varlığında SS yüzeyine nanopartikül katkılı CrNi/xMoS₂ alaşım kaplamalar kaplanmıştır. Ayrıca SS316L yüzeyinde hem antikoroziif hem de antifouling açısından farklı yüzey yapısı ve kristal örgü sergileyecek alaşım kaplamalar elde edebilmek için, kaplama banyosuna üç farklı derişimde Na₂MoO₄·2H₂O tuzu eklenerek farklı yapılara sahip CrNiMo alaşımlar SS yüzeyine sentezlenmiştir. Bunun yanında CrNiMo alaşım kaplamalardan en iyi antikoroziif ve antifouling performans sergileyen CrNiMo_{3,5} alaşım kaplama banyosuna üç farklı derişimde MoS₂ nanopartikül eklenerek SS yüzeyine başarı ile kaplanmıştır. SS yüzeyine sentezlenen alaşım kaplamaların farklı kristal örgüye sahip oldukları SEM fotoğraflarının ve EDX yüzey elementel içeriklerinin farklı olmasından anlaşılmıştır. Buna göre yanıt yüzey setleri kapsamında elde edilen alaşım kaplamaların EDX yüzey analizlerine göre kaplamaların büyük çoğunluğunun Ni metalinde zengin olduğu görülmekle birlikte, elementel içerik bakımından çıplak SS elektroda göre alaşım kaplamalar için hem Ni hem de Cr metali bakımından daha yüksek miktarların tespit edilmesi SEM görüntülerini doğrular nitelikte olup, alaşım kaplamaların varlığını kanıtlamışlardır. Ayrıca her deney setinde elde edilen sonuç alaşım kaplamaların yüzey elementel içeriklerinin farklılığı banyo içeriğinin ve akım yoğunluğunun önemi ortaya çıkmıştır. Bunun yanında EDX analizinde yüksek % Fe içeriği sonuçları alaşım kaplamaların gözenek yapısı hakkında bilgi vermiştir.

Çalışmalar kapsamında yapılan analizlerden SEM görüntüleri ile kristal yapıların farklı olduğu, EDX yüzey elementel analizlerden Ni, Cr, Fe ve Mo metallerin farklı elementel içeriklerine, AFM verilerinden farklı yüzey pürüzlülüğüne ve yüzey temas açılarından alaşım kaplamaların büyük çoğunluğunun hidrofilik yapıya sahip olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.

Çıplak SS ve SS/CrNi elektrotların bakteri içeren (ASWBC) ve içermeyen (ASW) koroziif ortamlardaki davranışları karşılaştırıldığında, bakterilerin Cr metalinin korozyon hızını artırdığı, Fe ve Ni metallerine ise pek etki etmediği tespit edilmiştir.

Tüm elektrotlarda alaşım kaplamaların yüzeylerinin başlangıçta pürüzlü olduğu, korozi ortam ASWBC ortamında 240 saat bekledikten sonra bu pürüzlölüklerin belirgin bir şekilde azaldığı görölmüştür. Diğer taraftan alaşım kaplanmış bütün elektrotların 240 saat ASWBC ortamında bekledikten sonra yüzey pürüzlölüklerinin çıplak SS elektrodunkine göre daha düşük olduğu görölmüştür. Nanopartiküller CrNi alaşım kaplamaların yüzey pürüzlölüğünü azaltırken, Mo metalinin eklendiği CrNi alaşım kaplamaların yüzey pürüzlölüğünün arttığı belirlenmiştir.

Alaşım kaplı elektrotların hepsinin sıvı temas açılarının SS elektroda göre daha yüksek olduğu ve kaplamaların yüzeydeki hidrofilikliği azalttığı gözlenmiştir. Diğer taraftan CrNi alaşım kaplamalara ayrı ayrı Mo veya MoS₂ nanopartikül katkısı yapıldığında kaplamaların yüzeyinde belirgin bir hidrofobik davranışa yönelim olduğu gözlenirken, CrNi alaşım kaplamaya hem nanopartikül hem de Mo metal katkısı beraber yapıldığında hidrofobik davranışa yönelimin daha da arttığı belirlenmiştir. Ayrıca alaşım kaplı elektrotların bu davranışı, Alam ve ark., (2018) çalışmaları ile uyumluluk göstermektedir.

SS elektrot yüzeyine kaplanan CrNi alaşım kaplamanın yüksek antifouling davranışa sahip olduğu, banyolara eklenen Na₂MoO₄ tuzu veya MoS₂ nanopartikül katkıları ile elde edilen alaşım kaplamaların kristal viyole boyama sonuçlarına göre antifouling performanslarının çıplak SS elektrottan yüksek, CrNi alaşımdan daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çıplak SS ve alaşım kaplı SS elektrotların tamamı düşük frekans bölgesinde metal yüzeyine sınırlı iyon difüzyonun olduğunu yansıtan Warburg davranışı sergilemişlerdir. Buna göre SS ve SS/CrNi elektrotların bakteri içeren (ASWBC) ve içermeyen (ASW) korozi ortamlardaki davranışları karşılaştırıldığında, her iki elektrodun Warburg katsayısının bakteri varlığında belirgin düştüğü ve mikrobiyal kirliliğin korozyonu arttırdığı belirlenmiştir. Diğer taraftan SS elektrot yüzeyine kaplanan CrNi alaşım kaplamanın SS elektroda göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu ifade eden yüksek Warburg katsayısına sahip olduğu, alaşım kaplama banyosuna eklenen MoS₂ nanopartikül katkısı ile Warburg katsayısının genellikle arttığı, alaşım kaplamalara Mo metalinin veya Mo metali + MoS₂ nanopartikülünün birlikte eklenmesi durumunda Warburg katsayılarının CrNi elektrodunki ile genellikle benzer davranışlar sergilediği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak diğer banyo içerikleri aynı kalmak şartı ile araştırma için değiştirilen metal iyon derişimleri ve akım yoğunlukları arasından, SS yüzeyine sentezlenen CrNi alaşım kaplama için en uygun banyo kompozisyonunun 0,19 M $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile 0,20 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,20 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ derişimlerindeki tuzları içeren banyo, akım yoğunluğunun ise 300 mA/cm^2 olduğu belirlenmiştir. Bu kaplama banyo kompozisyonu kullanılarak, farklı $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu derişimi ortamında elde edilen elektrotlardan SS/CrNiMo_{3,50}; farklı derişimli nanopartikül katkılı elektrotlar arasından SS/CrNi/0,50MoS₂ ve aynı $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu derişimi ile farklı derişimli nanopartikül katkı içeren ortamda elde edilen elektrotlardan SS/CrNiMo_{3,50}/1,00MoS₂ elektrodun hem en iyi antifouling ve hem de en iyi korozyon performans sergiledikleri belirlenmiştir.

Biyofilm içindeki mikroorganizmaların yüzeyde elektrokimyasal heterojenlikler oluşturabildiği bilinmektedir. Bu durumlar, yerel anot-katot alanları oluşturarak mikrogalvanik hücreler şeklinde korozyonu hızlandırabilmekte, yüzeyin elektrokimyasal davranışını değiştirerek biyofilm oluşumunu ve korozyonu hızlandırabilmektedir. Yüzeylerin elektrokimyasal açıdan değerlendirilmesi ve açıklanabilmesi için yüzeylerin “Scanning Kelvin Probe Force Microscopy” gibi tekniklerle incelenmesi gerektiği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasının sonucu olarak AISI SS316L yüzeyinde CrNi alaşımı kullanılarak yüksek bir antikorozyon etki ve yüksek oranda antifouling etkisi oluşturulabilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adamson, A.W. ve Gast, A.P., 1997. **Physical Chemistry of Surfaces**. Wiley, 6. Baskı,
- Adelkhani, H. ve Arshadi, M.R., 2009. Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. **Journal of Alloys and Compounds**, 476 (1–2): 234–237.
- Akın, A., 2009. Bir tekstil yüzey aktif maddesinin H₂O₂/UV-C prosesiyle arıtılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye.
- Alam, I., Guiney, L.M., Hersam, M.C. ve Chowdhury, I., 2018. Antifouling properties of two-dimensional molybdenum disulfide and graphene oxide. **Environmental Science: Nano**, 5 (7): 1628–1639.
- Alam, I., Guiney, L.M., Hersam, M.C. ve Chowdhury, I., 2019. Application of external voltage for fouling mitigation from graphene oxide, reduced graphene oxide and molybdenum disulfide functionalized surfaces. **Environmental Science: Nano**, 6 (3): 925–936.
- Amara, I., Miled, W., Slama, R. Ben ve Ladhari, N., 2018. Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, 57 (December 2017): 115–130.
- Anonim, 2010. ASM and NACE Launch Corrosion Analysis Network.
- Aygün, A., 2012. Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Konya, Türkiye.
- Banerjee, I., Pangule, R.C. ve Kane, R.S., 2011. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. **Advanced Materials**, 23 (6): 690–718.
- Bhushan, B. ve Jung, Y.C., 2011. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, 56 (1): 1–108.
- Cai, W., Wang, J., Quan, X., Zhao, S. ve Wang, Z., 2018. Antifouling and anticorrosion properties of one-pot synthesized dedoped bromo-substituted polyaniline and its composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, 334 (October 2017): 7–18.
- Chambers, L.D., Stokes, K.R., Walsh, F.C. ve Wood, R.J.K., 2006. Modern approaches to marine antifouling coatings. **Surface and Coatings Technology**, 201 (6): 3642–3652.
- Champ, M.A. ve Seligman, P.F., 1996. An Introduction to Organotin Compounds and Their Use in Antifouling Coatings. İçinde: **Organotin**. Springer Netherlands, 1: 1–25, Dordrecht.
- Ciriminna, R., Bright, F. V. ve Pagliaro, M., 2015. Ecofriendly Antifouling Marine Coatings. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 3 (4): 559–565.
- Cutler, C.P., 2018. Use of Metals in Our Society. İçinde: **Metal Allergy**. Springer International Publishing, 3–16, Cham.
- Dağtekin, M., 2023. The invasive mollusk *Rapana venosa* (Mollusca: Neogastropoda: Muricidae) in the mid-southern Black Sea: Distribution, growth, and stock structure. **Acta Ichthyologica et Piscatoria**, 53 (53): 191–199.
- Değirmencioglu, A. ve Yazgı, A., 2006. Tepki Yüzeyleri Metodolojisi “Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon

- Uygulamaları”. **Tarım Makinaları Bilimi Dergisi**, 2 (2): 111–115.
- Demir, M., Kanca, E. ve Karahan, İ.H., 2020. Characterization of electrodeposited Ni–Cr/hBN composite coatings. **Journal of Alloys and Compounds**, 844 : 155511.
- Demirel, Y.K., 2012. Yüzey kirliliğinin gemi direnci üzerindeki etkisinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye.
- Di Franco, F., Tranchida, G., Pupillo, D., Gherzi, G., Cinà, P., Virtanen, S. ve Santamaria, M., 2021. Effect of E. coli biofilm formation and removal on passive films on AISI 316L during fermentation processes. **Corrosion Science**, 185 (November 2020): 1–10.
- Doğruöz Güngör, N., 2014. Endüstriyel Sistemlerde Mikrobiyolojik Korozyon ve Önlenmesi. **Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi**, 3 (1): 26–26.
- Donnelly, B., Bedwell, I., Dimas, J., Scardino, A., Tang, Y. ve Sammut, K., 2019. Effects of Various Antifouling Coatings and Fouling on Marine Sonar Performance. **Polymers**, 11 (4): 663.
- Ferreira, S.L.C., Korn, M. das G.A., Ferreira, H.S., da Silva, E.G.P., Araújo, R.G.O., Souza, A.S., Macedo, S.M., Lima, D. de C., de Jesus, R.M., Amorim, F.A.C. ve Bosque-Sendra, J.M., 2007. Application of Multivariate Techniques in Optimization of Spectroanalytical Methods. **Applied Spectroscopy Reviews**, 42 (5): 475–491.
- Field, B., 1981. Marine Biofouling and its Control: History and State-of-the-Art Review. **OCEANS** 81, 542–544.
- Filazi, İ. ve Özyılmaz, A.T., 2022. Investigation of Anti-Corrosive Properties of CrNi Alloy on Carbon Steel Surface. **5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2022) Proceeding Book**, 319.
- Filazi, İ. ve Özyılmaz, A.T., 2022. Investigation of the Anticorrosive and Antifouling Effect of Different Ni Concentrations CrNi Coatings on AISI 316L Steel. **4th Eurasia Biochemical Approaches & Technologies Congress (EBAT) Abstract Book**, PP05.
- Firouzi-Nerbin, H., Nasirpouri, F. ve Moslehifard, E., 2020. Pulse electrodeposition and corrosion properties of nanocrystalline nickel-chromium alloy coatings on copper substrate. **Journal of Alloys and Compounds**, 822 : 153712.
- Flemming, H., van Hullebusch, E.D., Little, B.J., Neu, T.R., Nielsen, P.H., Seviour, T., Stoodley, P., Wingender, J. ve Wuertz, S., 2024. Microbial extracellular polymeric substances in the environment, technology and medicine. **Nature Reviews Microbiology**, Basımda
- Gerard, A.Y., Kautz, E.J., Schreiber, D.K., Han, J., McDonnell, S., Ogle, K., Lu, P., Saal, J.E., Frankel, G.S. ve Scully, J.R., 2023. The role of chromium content in aqueous passivation of a non-equiatomic Ni₃₈Fe₂₀Cr_xMn₂₁-0.5xCo₂₁-0.5x multi-principal element alloy (x = 22, 14, 10, 6 at%) in acidic chloride solution. **Acta Materialia**, 245 (December 2022): 118607.
- Gizer, G., Önal, U., Ram, M. ve Sahiner, N., 2022. Biofouling and Mitigation Methods: A Review. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, 13 (2): 185.
- Grzegorzczak, M., Pogorzelski, S.J., Pospiech, A. ve Boniewicz-Szmyt, K., 2018. Monitoring of Marine Biofilm Formation Dynamics at Submerged Solid Surfaces With Multitechnique Sensors. **Frontiers in Marine Science**, 5 (October): 1–16.
- Gün, İ. ve Ekinci, F.Y., 2009. Biyofilmler: Yüzeylerdeki Mikrobiyal Yaşam. **Gıda**, 34

- (3): 165–173.
- Haridharan, N. ve Shiva Kumar, R. V., 2024. Anticorrosion and Antifouling Coating Materials. İçinde: **Novel Anti-Corrosion and Anti-Fouling Coatings and Thin Films**. Wiley, 353–398,
- He, X., Cao, P., Tian, F., Bai, X. ve Yuan, C., 2019. Autoclaving-induced in-situ grown hierarchical structures for construction of superhydrophobic surfaces: A new route to fabricate antifouling coatings. **Surface and Coatings Technology**, 357 (July 2018): 180–188.
- Hill, H.G.M. ve Nuth, J.A., 2003. The catalytic potential of cosmic dust: Implications for prebiotic chemistry in the solar nebula and other protoplanetary systems. **Astrobiology**, 3 (2): 291–304.
- Javed, M.A., Ivanovich, N., Messinese, E., Liu, R., Astorga, S.E., Yeo, Y.P., Idapalapati, S., Lauro, F.M. ve Wade, S.A., 2024. The Role of Metallurgical Features in the Microbially Influenced Corrosion of Carbon Steel: A Critical Review. **Microorganisms**, 12 (5): 892.
- Kaçar, A., 2009. Anti-Fouling Boyaların Denizdeki Bakteriyal Biyofilm Gelişimi Üzerine Etkisi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İzmir, Türkiye.
- KESTER, D.R., DUEDALL, I.W., CONNORS, D.N. ve PYTKOWICZ, R.M., 1967. PREPARATION OF ARTIFICIAL SEAWATER. **Limnology and Oceanography**, 12 (1): 176–179.
- Koch, G.H., Brongers, M.P.H., Thompson, N.G., Virmani, Y.P. ve Payer, J.H., 2001. Corrosion costs and preventive strategies in the United States.
- Kougo, T., Kuroda, D., Wada, N., Ikegai, H. ve Kanematsu, H., 2012. Biofouling of various metal oxides in marine environment. **Journal of Physics: Conference Series**, 352 (1)
- Kwok, D.Y. ve Neumann, A.W., 1999. Contact angle measurement and contact angle interpretation. **Advances in Colloid and Interface Science**, 81 (3): 167–249.
- Lazić, Ž.R., 2004. **Design of Experiments in Chemical Engineering**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, Germany.
- Leica Microsystems GmbH, 2014. Application Note Bacteria Protocol.
- Lewis, J.A., 1998. Marine biofouling and its prevention on underwater surfaces. **Materials Forum**, 22 (November): 41–61.
- Little, B.J. ve Lee, J.S., 2015. Microbiologically Influenced Corrosion. İçinde: **Oil and Gas Pipelines**. Wiley, 387–398,
- Liu, Z., Zhang, Q., Zhang, X., Yu, Z., Zhang, X., Mao, Q., Nie, J. ve Zhao, Y., 2024. Electrodeposition of nanocrystalline Ni and NiCr alloy coatings: Effects of Cr content on microhardness and wear resistance improvement. **Journal of Materials Research and Technology**, 30 (January): 3584–3593.
- Lloyd, A.C., Noël, J.J., McIntyre, S. ve Shoesmith, D.W., 2004. Cr, Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity. **Electrochimica Acta**, 49 (17–18): 3015–3027.
- Lu, W., Zhang, X., Yin, C., Zhao, W., Liu, S., Rao, J., Zhang, Y.X. ve Liu, X., 2024. Diatomite@MoS₂ Nanocomposite Layers as Composite Coating Targeting for Mg Alloys Endowed with Properties of Anticorrosion and Antiwear. **Langmuir**, 40 (15): 8233–8247.
- Maji, K. ve Lavanya, M., 2024. Microbiologically Influenced Corrosion in Stainless Steel by *Pseudomonas aeruginosa*: An Overview. **Journal of Bio- and Tribo-**

- Corrosion**, 10 (1): 1–18.
- Mansfeld, F., 2007. The interaction of bacteria and metal surfaces. **Electrochimica Acta**, 52 (27): 7670–7680.
- Meinhold, V., Höhlich, D., Mehner, T. ve Lampke, T., 2022. Electrodeposition of Thick and Crack-Free Fe-Cr-Ni Coatings from a Cr (III) Electrolyte. **Coatings**, 12 (1): 56.
- Mohamed, A.M.A., Abdullah, A.M. ve Younan, N.A., 2015. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, 8 (6): 749–765.
- Mollica, A., 1992. Biofilm and corrosion on active-passive alloys in seawater. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 29 (3–4): 213–229.
- Muthukrishnan, T. ve Dobretsov, S., 2015. Microfouling on biocidal and non-biocidal antifouling coatings. **Journal of Agricultural and Marine Sciences [JAMS]**, 20 (1): 30.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C. ve Anderson-Cook, C.M., 2009. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments**. John Wiley & Sons, Inc., 3. Baskı, New Jersey, USA.
- Neinhuis, C. ve Barthlott, W., 1997. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces. **Annals of Botany**, 79 (6): 667–677.
- Nguyen-Tri, P., Nguyen, T.A., Carriere, P. ve Ngo Xuan, C., 2018. Nanocomposite Coatings: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. **International Journal of Corrosion**, 2018 (ii): 1–19.
- Nikrooz, B., Ebrahimifar, H. ve Zandrahimi, M., 2017. Response surface methodology for manganese coating on AISI 430 and optimization of corrosion property. **Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)**, 24 (2): 162–168.
- Okay, O.S., 2004. Antifouling İçeren Gemi Boyalarının Uluslararası Kurallar Çerçevesinde Kirletici Etkilerinin İncelenmesi. **Gemi Mühendisliği ve Sanayimiz Sempozyumu Bildirileri**, 168–178.
- Ommen, P., Zobek, N. ve Meyer, R.L., 2017. Quantification of biofilm biomass by staining: Non-toxic safranin can replace the popular crystal violet. **Journal of Microbiological Methods**, 141 (August): 87–89.
- Ou-Yahia, D., Cansever, N., Koraichi, S.I. ve Sungur, E.I., 2018. Marine Microbiologically Influenced Corrosion (MMIC): An Overview. **Korozyon Dergisi**, 25 (1–2): 5–10.
- Özyılmaz, A.T., Aydın, A.E. ve Akdağ, A., 2014. Anticorrosive properties with catalytic behaviour of primer PANI film and top PPy coating synthesised in presence of novel norephedrine based amino alcohol compound. **Transactions of the IMF**, 92 (1): 34–40.
- Özyılmaz, A.T., Sangun, M.K., Filazi, İ., Surmelioglu, C. ve Özyılmaz, G., 2020. A Novel Approach to the Synthesis of Alloy: PEG400 Containing ZnNi and ZnNiCr Alloy Coatings and Their Anticorrosion Performance. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 51 (7): 3638–3647.
- Pan, J., Zhou, Y., Li, Y., Wang, B., Li, Y., Chen, Y., Zhang, L., Han, Q. ve Han, J., 2024. Mechanically Durable and Fluorine-Free Ni–Cr Alloy-Based Highly Hard Superhydrophobic Coating on Al Alloy. **Advanced Engineering Materials**, 26 (5).
- Pourbaix, M., 1974. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. National Association of Corrosion Engineers, 2. Baskı, Houston, Texas, United States of America.
- Ranganatha, S. ve Venkatesha, T. V., 2012. Studies on the preparation and properties of

- electroless Ni-W-P alloy coatings and its nano-MoS₂ composite. **Physica Scripta**, 85 (3)
- Ren, Z. ve Ernst, F., 2020. Stress–Corrosion Cracking of AISI 316L Stainless Steel in Seawater Environments: Effect of Surface Machining. **Metals**, 10 (10): 1324.
- Sheibani Aghdam, A., Allahkaram, S.R. ve Mahdavi, S., 2015. Corrosion and tribological behavior of Ni–Cr alloy coatings electrodeposited on low carbon steel in Cr (III)–Ni (II) bath. **Surface and Coatings Technology**, 281 : 144–149.
- Shen, Y., Liu, Z., Kong, Y., Wang, X., Li, J., Ning, H. ve Pan, C., 2024. Effect of Cr content on micro-galvanic dissolution behavior and corrosion characteristics of Cu–Cr alloy laser cladding layer in a simulated seawater environment. **Applied Surface Science**, 647 (2): 158972.
- Shen, Y., Ma, R., Wei, J., Wang, C., Dong, J. ve Xu, D., 2024. Influence of sea sand and *Shewanella* algae on the corrosion behavior of 316 stainless steel in marine environment. **Corrosion Science**, 235 (April): 112200.
- Shourgeshty, M., Aliofkhazraei, M., Karimzadeh, A. ve Poursalehi, R., 2017. Corrosion and wear properties of Zn–Ni and Zn–Ni–Al₂O₃ multilayer electrodeposited coatings. **Materials Research Express**, 4 (9)
- Son, S., Kim, S., Kwak, J., Gu, G.H., Hwang, D.S., Kim, Y.T. ve Kim, H.S., 2021. Superior antifouling properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. **Materials Letters**, 300 (May): 130130.
- Stalder, A.F., Melchior, T., Müller, M., Sage, D., Blu, T. ve Unser, M., 2010. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 364 (1–3): 72–81.
- Steffi, A.P., Balaji, R., Chen, S., Prakash, N. ve Narendhar, C., 2021. Rational Construction of SiO₂/MoS₂/TiO₂ Composite Nanostructures for Anti-Biofouling and Anti-Corrosion Applications. **ChemistrySelect**, 6 (5): 917–927.
- Survilienė, S., Češūnienė, A., Jasulaitienė, V. ve Jurevičiūtė, I., 2012. The use of XPS for study of the surface layers of CrNi alloys electrodeposited from the Cr(III)+Ni(II) bath. **Applied Surface Science**, 258 (24): 9902–9906.
- Surviliene, S., Češūnienė, A., Selskis, A. ve Butkienė, R., 2013. Effect of Cr(III)+Ni(II) solution chemistry on electrodeposition of CrNi alloys from aqueous oxalate and glycine baths. **Transactions of the IMF**, 91 (1): 24–31.
- Tekindal, M.A., 2009. Yanıt yüzeyi metodu ve bir uygulama. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye.
- Trethewey, K.R. ve Chamberlain, J., 1988. **Corrosion for Students of Science and Engineering**. Longman Scientific & Technical, Burnt Mill, UK.
- Üneri, S., 2011. **Korozyon ve Önlenmesi**. Korozyon Derneği, 3. Baskı, Ankara, Türkiye.
- Üstükarıcı, H., Özyılmaz, G. ve Özyılmaz, A.T., 2024. Marine antifouling properties of enzyme modified polyaniline coated stainless steel surface. **Enzyme and Microbial Technology**, 172 (October 2023): 110340.
- Vinagre, P.A., Simas, T., Cruz, E., Pinori, E. ve Svenson, J., 2020. Marine Biofouling: A European Database for the Marine Renewable Energy Sector. **Journal of Marine Science and Engineering**, 8 (7): 495.
- Walter, G.W., 1986. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, 26 (9): 681–703.
- Wang, L., Wu, Y., Yu, S., Liu, Y., Shi, B., Hu, E. ve Hei, H., 2022. Investigation of hydrophobic and anti-corrosive behavior of Cr-DLC film on stainless steel bipolar

- plate. **Diamond and Related Materials**, 129 : 109352.
- Wang, Y., Zhang, R., Duan, J., Shi, X., Zhang, Y., Guan, F., Sand, W. ve Hou, B., 2022. Extracellular Polymeric Substances and Biocorrosion/Biofouling: Recent Advances and Future Perspectives. **International Journal of Molecular Sciences**, 23 (10)
- Wei, X., Liao, Z., Liang, Y., Zhang, L., Wang, L., Chen, B. ve Shen, J., 2024. Superhydrophobic Fe-based amorphous alloy coatings with excellent anti-fouling and anti-corrosion properties by picosecond laser texturing. **Applied Surface Science**, 642 (September 2023): 158612.
- Winiarski, J., Laszczyńska, A. ve Szczygieł, B., 2015. An electrochemical study on the influence of sodium molybdate on electrodeposition process and phase composition of ternary Zn–Ni–Mo alloy coatings. **Transactions of the IMF**, 93 (5): 267–274.
- Wu, S.S., Wu, S.S., Xing, S., Wang, T., Hou, J., Zhao, Y. ve Li, W., 2024. Research Progress of Marine Anti-Fouling Coatings. **Coatings**, 14 (9): 1227.
- Xu, F., Qiu, Z., Qiu, R., Yang, J. ve Lin, C., 2018. Zwitterionic molecule layer for inhibiting microbial corrosion of copper alloy. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, 65 (1): 46–52.
- Xu, L., Gong, Z., Tang, J., He, Q., He, N. ve Du, J., 2007. Ni-Cr alloy electrodepositing technology on Fe substrate and coating performance. **Journal of Central South University of Technology**, 14 (2): 181–185.
- Xu, L.Q., Pranantyo, D., Liu, J.B., Neoh, K.-G., Kang, E.-T., Ng, Y.X., Lay-Ming Teo, S. ve Fu, G.D., 2014. Layer-by-layer deposition of antifouling coatings on stainless steel via catechol-amine reaction. **RSC Adv.**, 4 (61): 32335–32344.
- Yebra, D.M., Kiil, S. ve Dam-Johansen, K., 2004. Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. **Progress in Organic Coatings**, 50 (2): 75–104.
- Yoshida, K., Kanematsu, H., Kuroda, D., Ikigai, H., Kogo, T. ve Yokoyama, S., 2012. Biofouling of Cr-nickel spray coated films on steel surfaces. **Journal of Physics: Conference Series**, 352 (1)
- Yuan, S.J., Liu, C.K., Pehkonen, S.O., Bai, R.B., Neoh, K.G., Ting, Y.P. ve Kang, E.T., 2009. Surface functionalization of Cu-Ni alloys via grafting of a bactericidal polymer for inhibiting biocorrosion by *Desulfovibrio desulfuricans* in anaerobic seawater. **Biofouling**, 25 (2): 109–125.
- Zhai, X., Jiang, Z., Zhang, Y., Sun, J., Ju, P., Jiang, Q., Wang, Y., Duan, J. ve Hou, B., 2024. Ultrasound assisted electrodeposition of photocatalytic antibacterial MoS₂-Zn coatings controlled by sodium dodecyl sulfate. **Ultrasonics Sonochemistry**, 102 (7): 106749.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, ilköğrenimini Antakya’da tamamladıktan sonra, lise eğitimini Hatay Erol Bilecik Anadolu Teknik Lisesi’nde Bilişim Teknolojileri alanında tamamlamıştır. 2015 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Açıköğretim Fakültesi’nden Bilgisayar Programcılığı önlisans derecesi ve Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi’nden Kimya lisans derecesi, 2023 yılında İstanbul Üniversitesi AUZEF İş Sağlığı ve Güvenliği bölümünden lisans derecesi ile mezun olmuş, yüksek lisans eğitimini Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’nde 2018 yılında tamamlamıştır. Bilişim ve kimya sektörlerinde uzun yıllar teknik danışmanlık, yöneticilik ve AR&GE faaliyetlerinde bulunan yazar, 2021 yılından bu yana Çankırı Karatekin Üniversitesi’nde Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

EKLER

EK 1

Çizelge EK1.1. Korozyon Direnci Yanıtına ait ANOVA Verileri

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	5,408E+13	12	4,507E+12	9,25	< 0.0001	<i>significant</i>
A	3,400E+12	1	3,400E+12	6,98	0,0146	
B	5,336E+09	1	5,336E+09	0,0109	0,9176	
C	6,963E+08	1	6,963E+08	0,0014	0,9702	
AB	2,282E+12	1	2,282E+12	4,68	0,0411	
AC	3,666E+12	1	3,666E+12	7,52	0,0116	
BC	2,229E+11	1	2,229E+11	0,4573	0,5056	
A²	1,130E+13	1	1,130E+13	23,19	< 0.0001	
B²	2,659E+12	1	2,659E+12	5,46	0,0286	
C²	4,784E+12	1	4,784E+12	9,82	0,0047	
ABC	0,0000	0				
A²B	3,147E+12	1	3,147E+12	6,46	0,0183	
A²C	8,353E+12	1	8,353E+12	17,14	0,0004	
AB²	5,499E+12	1	5,499E+12	11,28	0,0027	
AC²	0,0000	0				
B²C	0,0000	0				
BC²	0,0000	0				
A³	0,0000	0				
B³	0,0000	0				
C³	0,0000	0				
Pure Error	1,121E+13	23	4,874E+11			
Cor Total	6,529E+13	35				

SD	6,981E+05	R²	0,8283
Mean	9,631E+05	R²_{adj}	0,7387
C.V. %	72,49	Pred-R²	0,3657
		Adeq Precision	11,9226

Çizelge EK1.2. %Cr Yanıtına ait ANOVA Verileri

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	3605,57	12	300,46	95,60	< 0.0001	<i>significant</i>
A	329,60	1	329,60	104,87	< 0.0001	
B	641,36	1	641,36	204,05	< 0.0001	
C	239,04	1	239,04	76,05	< 0.0001	
AB	147,75	1	147,75	47,01	< 0.0001	
AC	27,20	1	27,20	8,65	0,0073	
BC	5,43	1	5,43	1,73	0,2017	
A²	16,48	1	16,48	5,24	0,0315	
B²	604,61	1	604,61	192,36	< 0.0001	
C²	70,78	1	70,78	22,52	< 0.0001	
ABC	0,0000	0				
A²B	1,87	1	1,87	0,5950	0,4484	
A²C	47,40	1	47,40	15,08	0,0008	
AB²	87,75	1	87,75	27,92	< 0.0001	
AC²	0,0000	0				
B²C	0,0000	0				
BC²	0,0000	0				
A³	0,0000	0				
B³	0,0000	0				
C³	0,0000	0				
Pure Error	72,29	23	3,14			
Cor Total	3677,86	35				

SD	1,77	R²	0,9803
Mean	15,45	R²_{adj}	0,9701
C.V. %	11,48	Pred-R²	0,9449
		Adeq Precision	38,8974

Çizelge EK1.3. %Ni Yanıtına ait ANOVA Verileri

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	16055,43	12	1337,95	371,21	< 0.0001	<i>significant</i>
A	415,58	1	415,58	115,30	< 0.0001	
B	5270,56	1	5270,56	1462,30	< 0.0001	
C	27,16	1	27,16	7,54	0,0115	
AB	441,49	1	441,49	122,49	< 0.0001	
AC	14,20	1	14,20	3,94	0,0592	
BC	354,31	1	354,31	98,30	< 0.0001	
A²	73,91	1	73,91	20,51	0,0002	
B²	4256,62	1	4256,62	1180,99	< 0.0001	
C²	8,80	1	8,80	2,44	0,1319	
ABC	0,0000	0				
A²B	81,14	1	81,14	22,51	< 0.0001	
A²C	39,25	1	39,25	10,89	0,0031	
AB²	208,30	1	208,30	57,79	< 0.0001	
AC²	0,0000	0				
B²C	0,0000	0				
BC²	0,0000	0				
A³	0,0000	0				
B³	0,0000	0				
C³	0,0000	0				
Pure Error	82,90	23	3,60			
Cor Total	16138,33	35				

SD	1,90	R²	0,9949
Mean	73,30	R²_{adj}	0,9922
C.V. %	2,59	Pred-R²	0,9839
		Adeq Precision	64,2983

Çizelge EK1.4. %Fe Yanıtına ait ANOVA Verileri

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	11208,14	12	934,01	1002,27	< 0.0001	<i>significant</i>
A	5,01	1	5,01	5,37	0,0297	
B	2228,78	1	2228,78	2391,66	< 0.0001	
C	429,68	1	429,68	461,09	< 0.0001	
AB	355,78	1	355,78	381,78	< 0.0001	
AC	2,11	1	2,11	2,27	0,1459	
BC	445,06	1	445,06	477,59	< 0.0001	
A²	99,10	1	99,10	106,34	< 0.0001	
B²	3048,51	1	3048,51	3271,30	< 0.0001	
C²	80,14	1	80,14	85,99	< 0.0001	
ABC	0,0000	0				
A²B	144,24	1	144,24	154,78	< 0.0001	
A²C	173,98	1	173,98	186,69	< 0.0001	
AB²	211,41	1	211,41	226,86	< 0.0001	
AC²	0,0000	0				
B²C	0,0000	0				
BC²	0,0000	0				
A³	0,0000	0				
B³	0,0000	0				
C³	0,0000	0				
Pure Error	21,43	23	0,9319			
Cor Total	11229,57	35				

SD	0,9653	R²	0,9981
Mean	13,42	R²_{adj}	0,9971
C.V. %	7,19	Pred-R²	0,9926
		Adeq Precision	101,8183