

Magnezyum Alaşımı AZ63' ün pH 7' deki
Korozyon Davranışının Elektrokimyasal Empedans
Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması

İlter Mehmet Güneşdoğdu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN 2007

Investigation Of The Corrosion Behavior
Of AZ63 Magnesium Alloy At pH7
With Electrochemical Impedance Spectroscopy

İlter Mehmet Güneşdoğdu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgy Engineering

JUNE 2007

Magnezyum Alaşımı AZ63' ün pH 7' deki Korozyon Davranışının
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması

İlter Mehmet Güneşdoğdu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Anık

HAZİRAN 2007

İlter Mehmet GÜNEŞDOĞDU' nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Magnezyum Alaşımı AZ63’ ün pH 7’ deki Korozyon Davranışının Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemiyle Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Doç. Dr. Mustafa ANIK

Üye : Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Üye : Doç. Dr. Aysel YURT

Üye : Y. Doç. Dr. Nemci GÖNEN

Üye : Y. Doç. Dr. Bedri BAKSAN

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖZET

AZ63 döküm ve AZ63 homojen alaşımlarının elektrokimyasal davranışları, rotasyonlu ve rotasyonsuz koşullarda, KOH ile pH' ı 7' ye getirilmiş, H₃PO₄ ile tamponlanmış K₂SO₄ çözeltisinde, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi tekniği kullanılarak incelenmiştir. AZ63 döküm ve homojen alaşımlarının korozyon direncinin, yüzeyde oluşan oksit filmin kalınlığı ile ilgili olduğu görülmüştür. Orta frekans kapasitif döngüsünün katı-oksit fazda gerçekleşen iyon transferinden kaynaklandığı tahmin edilmiştir. Koruyucu oksit tabakasının oluşmasının bir sonucu olarak alaşımın çözünme oranı düştüğünde, düşük frekans indüktif döngüsünün görünmeme gibi bir eğilimi bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum, EIS, AZ63 ve Korozyon.

SUMMARY

The EIS technique was used to investigate the electrochemical reaction behaviors of as-cast and homogenized AZ63 alloys in $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KOH}$ buffered K_2SO_4 solution at pH7 with and without rotation. The corrosion resistances of as-cast and homogenized AZ63 alloys were directly related with the stability of the oxide layer formed on the alloy surface. It was thought that the medium frequency (mf) capacitive loop arose from the ion transfer in the solid oxide phase. The low frequency (lf) inductive loop had tendency of disappear when the dissolution rate of the alloy was decreased as a result of the formation of a protective oxide layer.

Keywords: Magnesium, EIS, AZ63, and Corrosion.

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tez çalışmalarında, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Doç. Dr. Mustafa ANIK hocama, her zaman yanımda olan Erhan KÖRPE hocama, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili nişanlım Yeliz' e ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. MAGNEZYUM - ALÜMİNYUM - ÇİNKO (AZ) ALAŞIMLARININ KOROZYON ÖZELLİKLERİ	4
2.1 Elementlerin Korozyon Davranışına Etkileri	5
2.2 Yüzey Filminin Yapısı	7
2.3 β Fazının Korozyona Etkisi	9
3. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİ	13
3.1 AC Devre Teorisi ve Karmaşık Empedans Değerlerinin Gösterimi	13
3.1.1 Verilerin gösterimi	18
3.1.2 Elektrokimya doğrusal bir sistem midir?	22
3.1.3 Sabit durumlu sistemler	24
3.1.4 Zaman ve frekans alanları ve dönüşümleri	24
3.1.5 Elektrik devre elemanları	26
3.1.6 Devre elemanlarının seri ve paralel kombinasyonu	27
3.2 Fiziksel Elektro Kimya ve Eşdeğer Devre Elemanları	29
3.2.1 Elektrolit direnci	29
3.2.2 Çift katman kapasitansı	30
3.2.3 Polarizasyon direnci	31
3.2.4 Yük transfer direnci	32

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.2.5 Difüzyon	35
3.2.6 Sabit faz elemanı	36
3.2.7 Sanal indüktör	37
3.3 Ortak Eşdeğer Devre Modelleri	37
3.3.1 Model 1, Randles hücresi	38
3.3.2 Model 2, karışık kinetik ve difüzyon kontrolü	42
3.4 Model Parametrelerinin Verilerden Çıkarılması	47
3.4.1 Modellerin özgünlüğü	48
3.5 Magnezyumun EIS Yöntemi ile İncelenmesi	50
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	62
4.1 Deney Çözeltilisinin Hazırlanması	62
4.2 Elektrotun Hazırlanması	62
4.3 Kullanılan Cihazlar ve Elektrokimyasal Metotlar	62
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
5.1 Döküm ve Homojen AZ63 Alaşımlarının Mikro Yapısı	64
5.2 Homojenleştirme Isıl İşlemi	65
5.3 Mg-Al-H ₂ O pH Denge Diyagramı	67
5.4 AZ63 Döküm ve Homojen Alaşımlarının Potansiyodinamik Davranışı	69
5.5 AC Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Deneyleri	72
5.6 Model Devreden Elde Edilen $Z_{Gerçek} - Z_{Sanal}$ İlişkisi Ve İlgili Eşitlikler	89
6. GENEL SONUÇLAR	93
KAYNAKLAR DİZİNİ	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 XPS sonucunda elde edilen model	9
3.1 Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı	15
3.2 Lissajous şeklinin kaynağı	17
3.3 Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği	19
3.4 Tek zaman sabitine sahip basit eşdeğer devre	19
3.5 Tek zaman sabitine sahip Bode grafiği	21
3.6 Pseudo doğrusallığı gösteren akım-voltaj eğrisi	23
3.7 Zaman Alanı' nda iki sinüs dalgası	25
3.8 Frekans Alanı' nın da iki sinüs dalgası	25
3.9 Seri Empedans' lar	28
3.10 Paralel Empedans' lar	28
3.11 Randles hücrenin eşdeğer devresi	38
3.12 1 mm/yıl korozyon oranı için Nyquist grafiği	39
3.13 1 mm/yıl korozyon oranı için Bode grafiği	41
3.14 Bir Warburg Empedansı için Nyquist grafiği	42
3.15 Bir Warburg Empedansı için Bode grafiği	43
3.16 Karışık kinetik ve yük transfer kontrolü eklenmiş eşdeğer devre	44
3.17 Karışık kontrol devresi için Nyquist grafiği	45
3.18 Karışık kontrol devresi için Bode grafiği	46
3.19 İki zaman sabitli spektrum	48
3.20 İki zaman sabitine sahip eşdeğer devre modelleri	49
3.21 Şematik Nyquist Diyagramları	56
5.1 a) AZ63 döküm ve b) AZ63 homojen alaşımlarının SEM görüntüleri	66
5.2 Mg-H ₂ O, Al-H ₂ O sistemleri için üst üste bindirilmiş potansiyel pH diyagramları	68
5.3 AZ63 döküm ve AZ63 homojen alaşımlarının pH 7' de a) rotasyonsuz ve b) rotasyonlu ortamda ki Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri	71

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.4 AZ63 döküm alaşımının pH 7’de ve rotasyonsuz a) katodik potansiyelde, b) anodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları	73
5.5 AZ63 homojen alaşımının pH 7’de ve rotasyonsuz koşullarda a) katodik potansiyelde, b) anodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları	75
5.6 AZ63 döküm alaşımının pH 7’ de ve rotasyonlu koşulda a) anodik potansiyelde, b) katodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları	77
5.7 AZ63 homojen alaşımının pH 7’ de ve rotasyonlu koşulda a) katodik potansiyelde, b) anodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları	79
5.8 AZ63 homojen ve AZ63 döküm alaşımları için uygulanan model devre ..	80
5.9 AZ63 homojen ve AZ63 döküm için pH 7’de a) rotasyonsuz koşulda, b) rotasyonlu koşulda yük transfer direnci	83
5.10 AZ63 homojen ve AZ63 döküm alaşımları için pH 7’ de a) rotasyonsuz koşulda, b) rotasyonlu koşulda yüzey film direnci	86
5.11 AZ63 homojen ve AZ63 döküm alaşımları için pH 7’ de a) rotasyonsuz koşulda, b) rotasyonlu koşulda orta frekans kapasitif lupa ait direnç	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
3.1	Ortak devre elemanları	27
3.2	Modellerde kullanılan devre elemanları	38
5.1	AZ63 döküm ve homojen alaşımlarının kimyasal bileşimi	64

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Magnezyum alaşımları otomotiv, askeri uçak ve nükleer endüstri gibi birçok alanda kullanılmıştır. Otomotiv endüstrisi, gelişmeler için daha fazla baskı uygulamaktadır. Magnezyum alaşımları Avrupa otomotiv endüstrisinde direksiyon, direksiyon mili, torpido paneli, kolluklar, dişli kutusu, iç döşeme, depo kaplaması gibi kısımların dış yüzeylerini kaplamak için kullanılmıştır. Uzay, uçak ve diğer uygulamalarda ki gelişmelere rağmen, asıl başarılı uygulamalar otomotiv endüstrisinde yaşanmıştır. Bisiklet şasisi gibi birçok uygulamada, magnezyum alaşımının hafifliği ön plana çıkmıştır [1].

Malzemeler açısından, yeni araştırmalar ve teknolojiler geliştirilmesinin en önemli amacı, yakıt tüketimi ile açığa çıkan CO₂ miktarını azaltmak ve tükenmekte olan yakıt kaynaklarını korumaktır. Bu açıdan her geçen gün araştırmalar, malzemenin önemini daha da fazla ortaya koymaktadır. Parçaları daha hafif bir malzemedan yapılacak olan araçta, dolayısıyla yakıt tüketimi de azalacaktır [2]. Magnezyum çok aktif bir metaldir [1, 2, 4, 5]. Magnezyumun otomotivde esas kullanım alanı vites bölgesi ve aracın iç kısmıdır. Magnezyumun otomobilin bagaj kapağındaki uygulamasına bakıldığında, bagaj kapağında doğrudan bir ağırlık karşılaştırması yapılırsa çelik 10.5 kg, alüminyum 8.5 kg, magnezyum - alüminyum bagaj kapağı 5.4 kg olduğu görülmüştür. Kapı iç kısmı magnezyum için oldukça iyi bir adaydır. Orta ve uzun vadede bir araçta gövde ve iskelet uygulamalarında 100 kilogramdan fazla magnezyum kullanımı mümkün hale gelecektir [2].

1996 yılında VW/Audi tarafından tanıtılan AZ91' den B80 vites kutusu yapılmıştır. Yüksek saflıkta bir alaşım olan AZ91, kromlanmadan ya da mum kaplamadan kullanılabilir. Yüksek performanslı vites kutuları ve karter de, 130°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yeterli dayanıma sahip olmaları, büyük önem taşımaktadır. Bu

nedenle bu alanda geniş bir araştırma projesi başlatılmıştır [2]. Benzer şekilde magnezyum alaşımlarının en geniş uygulamalarından biri, Volkswagen motorlarında görülmüştür [22].

Magnezyum ve alaşımlarının yapısal uygulamalarda kullanımı artacağı beklenmekle birlikte, yapısal olmayan uygulamalarda kullanımı için de uygun özelliklerdedirler [21]. Magnezyum - alüminyum - çinko alaşımlarının hafiflik özelliğinin kullanıldığı bir başka kullanım alanı da yapı malzemelerini korozyondan korumak için kurban anot ve pil anodu olarak da kullanılmasıdır. Magnezyum pilleri, çinko esaslı ticari pillere göre, birkaç üstün özelliğe sahiptirler [5]. Son zamanlar da magnezyum alaşımları bilgisayar disket sürücülerini ve süper market kasalarında ki manyetik kart okuyucularında kullanılmaktadır [26].

Yüksek sertlik/ağırlık (özgül mukavemet) oranına olan gereksinim magnezyum - alüminyum - çinko alaşımını otomotiv endüstrisindeki en çekici alaşımlardan biri yapmıştır [3]. Bununla birlikte magnezyum alaşımlarının düşük korozyon direnci, düşük mukavemet arttırabilme yeteneği ve zayıf sünekliği, konstrüksiyon uygulamalarında bu alaşımların kullanımını kısıtlamaktadır [5]. Magnezyum içeren alaşımların düşük korozyon direnci genelde teknolojik gelişim demir, bakır ve nikel temelli katışıkların galvanik saldırılarından kaynaklanmaktadır [3].

Alüminyum ve çinko, magnezyuma katılan asıl alaşımlama elementleridir. Magnezyumun alüminyum ile alaşımlanması, genellikle korozyon direncini arttırmaktadır. Alüminyum ve çinko alaşımlama elementleri, başlangıçta alaşımın oksitlenme hızını arttırmaktadırlar. Alüminyum ve çinko, magnezyuma katılan asıl alaşımlama elementleri olup, magnezyuma yeterli bir mukavemet kazandırmak için kullanılmaktadırlar. İkili ve ya üçlü alaşımlardaki çinko varlığı, film özellikleri üzerine önemli etkisi vardır [5].

Magnezyum – alüminyum – çinko alaşımlarından en çok tercih edileni AZ91 çift fazlı alaşımıdır. α -Mg matrisi, saf magnezyumla aynı kristal yapıya sahip, α Mg-Al-Zn katı çözeltilisidir. β çökeltileri ise yarı iletken $Mg_{17}Al_{12}$ olarak adlandırılır fakat çoğu zaman Mg_4Al_3 olarak da bilinmektedir [4].

Görüldüğü gibi, magnezyum ve alaşımlarının birçok uygulaması bulunmaktadır. Magnezyumun alüminyum ve çinko ile yaptığı alaşımlar, endüstride büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle AZ63 döküm ve AZ63 homojen alaşımlarının elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, endüstriyel uygulamalara katkı sağlayacaktır.

BÖLÜM 2

MAGNEZYUM - ALÜMİNYUM - ÇİNKO (AZ) ALAŞIMLARININ KOROZYON ÖZELLİKLERİ

Magnezyum alaşımları, bazik çözeltilerde oldukça kararlıyken nötr ve asidik ortamlarda yüksek hızlarda çözünürler. Sulu çözeltiler malzemelerin korozyonuna neden olurlar. Sulu çözeltilerdeki korozyon hızı, sıvının hacmi, hareketi, sıcaklığı ve konsantrasyonundan etkilenmektedir. Klorür iyonları, nötr durumdaki sulu çözeltilerde, magnezyumun korozyonunu hızlandırmaktadır [5]. Su içerisinde bulunan küçük miktarlardaki çözünmüş tuzlar, koruyucu filmi lokal olarak bozarlar ve çukurcuk korozyonuna yol açarlar. Nitratlar, sülfatlar ve fosfatlar magnezyumu korozyona uğratarlar fakat korozyonun büyüklüğü klorürlerle aynı olmaz. Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} ve ClO_4^- gibi anyonlar içeren çözeltilerde korozyon hızı oldukça yüksek olup akım yoğunluğu ile birlikte potansiyelde çok az bir kaymaya sebebiyet verirler [5, 7]. Havadaki su buharı korozyon direncini düşürür. % 80' lik kısmi nemlilik, korozyon direncini önemli ölçüde etkiler. Magnezyum, yağ içerisinde korozyona oldukça dirençlidir. Çoğu yağlar içerisindeki Ca ve Mg tuzlarının varlığı korozyonu önlemeye eğilimlidir. Elektrolitik saflıktaki magnezyumun ve alaşımlarının 100 °C' deki sodyum klorür çözeltisine daldırılması sırasındaki korozyon hızları oda sıcaklığındaki korozyon hızlarının yaklaşık iki katıdır. Hava veya oksijen içerisindeki su buharı, 100 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda Mg ve alaşımlarının oksitlenme hızını şiddetlice artırır. Sıcaklığın artışı saf magnezyuma göre üçlü alaşımlarda korozyon hızının daha fazla artmasına neden olur. Çözeltinin karıştırılması veya koruyucu film oluşumunu önleyen ya da koruyucu filmi bozan herhangi bir işlem uygulanması daha yüksek korozyon hızlarına neden olur. Oksit/hidroksit tabakasına verdiği zarardan dolayı, alaşımda yüzey film dirençlerinde azalma beklenir.

Korozyondan koruma yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Yüksek saflıkta alaşımlar: Safsızlıkları tolerans limitlerinin altına çekmek.

- Yeni alaşımlar: Yeni elementler, fazlar ve mikro yapı dağılımlarına sahip alaşımlar geliştirmek.
- Yüzey modifikasyonu: İyon implantasyonu ve lazer tavlama işlemini içerir.
- Koruyucu filmler ve kaplamalar: Genellikle Mg alaşımlarına uygulanan koruyucu ve dekoratif işlemler; kimyasal işlemler, anotlama, organik kaplamalar, elektro kaplama vb. gruplara ayrılabilir.

2.1 Elementlerin Korozyon Davranışına Etkileri

Magnezyum elementinin atom çapı 0.32 nm olduğundan Al, Zn, Ce, Y, Ag, Zr ve Th gibi elementlerle alaşım oluşturmak için uygun büyüklüktedir [18]. Magnezyum alaşımları yüksek özgül dayanıma, iyi dökülebilirlik özelliklerine ve yüksek sönümleme kapasitesine sahiptirler [19]. Magnezyum ve alaşımları manyetik değildirler, yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptirler. Magnezyum bilinen bütün metotlarla işlenebilir ve şekillendirilebilir. Nispeten düşük ergime sıcaklığı (650°C) ve iyi kaynak kabiliyetine sahiptir [6, 17].

Korozyon direnci, özellikle magnezyum alaşımı belli safsızlık elementleri içerdiğinde ve klor iyonları gibi saldırgan elektrolit türüne maruz kaldığında zayıftır. Bununla birlikte magnezyum alaşımlarının düşük korozyon direnci, düşük mukavemet arttırabilme yeteneği ve zayıf sünekliği, konstrüksiyon uygulamalarında bu alaşımların kullanımını kısıtlamaktadır. Magnezyum alaşımı üzerinde oluşan oksit filmi; kırsal, endüstriyel ve deniz ortamında atmosferik korozyona maruz kalan magnezyuma önemli bir koruma sağlayabilir [5]. Çoğu durumda magnezyum ve alaşımlarının korozyonu lokal korozyon şeklinde başlar; ancak bazen korozyon yüzeysel ve yaygın halde olur. Magnezyum ve alaşımlarının korozyon morfolojisi, alaşımın kimyasal bileşimine ve çevresel koşullara bağlıdır. Birçok magnezyum alaşımının zayıf korozyon direncine sahip olmasının iki ana nedeni vardır. Birincisi, ikincil fazların veya safsızlıkların sebep olduğu iç galvanik korozyon; ikincisi ise magnezyum üzerinde oluşan yarı pasif hidroksit filmidir [5]. Magnezyum alaşımları galvanik korozyona karşı oldukça

hassastırlar. Galvanik korozyon genellikle magnezyumun katoda bitişik kısmında şiddetlice lokalleşmiş korozyon tipinde gözlenir. Ni, Fe ve Cu gibi düşük hidrojen polarizasyonuna sahip metaller magnezyum için etkin katotlar oluştururlar ve şiddetli galvanik korozyona neden olurlar [5, 12, 15]. Oluşan hidroksit yüzey filmi magnezyum ve alaşımlarına sadece zayıf bir çukurcuk korozyonu direnci sağlar.

Magnezyum alaşımlarının nötr ve bazik tuzlu sulardaki korozyonu tipik olarak çukurcuk şeklinde meydana gelir. Magnezyum alaşımlarında aralık korozyonu gözlenmemiştir. Çünkü magnezyum, konsantrasyondaki oksijen yoğunluğu farklılıklarına karşı oldukça duyarsızdır. Magnezyum alaşımlarındaki gerilmeli korozyon kırılması çoğunlukla transgranüler (taneler arası) türündendir [6, 14, 16]. Alüminyum ve çinko gibi alaşımlama elementleri gerilmeli korozyon kırılmasına katkıda bulunurlar. Çinko içeren alaşımlarda sadece akma gerilmesine yakın gerilmelerde gerilmeli korozyon kırılması olur. Klorür içeren nötr çözeltilerde ve hatta damıtılmış su içerisinde bu tür kırılmaya duyarlıdırlar. Magnezyum alaşımları florür içeren çözeltiler içerisinde gerilmeli korozyon kırılmasına karşı dirençlidirler [6]. Artan sıcaklıkla birlikte oksitlenme hızı da önemli derecede artar. Alüminyum ve çinko gibi çoğu alaşımlama elementleri oksitlenme hızını arttırır. Küçük miktarlarda Ce ve La içeren bir alaşımın saf magnezyumdan çok aşağıda bir oksitlenme hızına sahip olduğu bulunmuştur [6].

Magnezyum ve alaşımlarının korozyon davranışına etki eden faktörlerden bazıları çevre, sıcaklık, yüzey durumu, alaşımın bileşimi, metal safsızlıkları, mikro yapı, diğer malzemelerle temas ve iç gerilmelerdir. Belli toleransların aşılması durumunda Fe, Ni, Cu ve Co' in magnezyum alaşımlarının korozyon direncine kötü yönde önemli derecede etki yaparlar [5]. Zr alaşımları tuzlu çözeltiler içerisinde genellikle iyi korozyon direncine sahiptirler ve demir ile nikel karşı pek duyarlı değildirler. Magnezyum, Zr ile alaşımlandığında Fe' in çoğu Zr ile bileşik yaparak çözünmeyen partiküller oluşturur. Al ve Zn, magnezyuma katılan asıl alaşım elementleri olup, magnezyuma yeterli bir mukavemet kazandırmak için kullanılır. Küçük miktarlardaki mangan ilavesi (yaklaşık %3) ise, magnezyumun korozyon direncini düşüren Fe, Cu ve

Ni gibi safsızlıkları çöktirmek için kullanılır. Magnezyumun alüminyum ile alaşımlanması genellikle korozyon direncini artırır. İkili veya üçlü alaşımlardaki Zn varlığı, film özellikleri üzerinde kesin bir etkiye sahiptir. Tolerans limiti aşıldığında, Zn tolerans limitlerini artırabilir ve safsızlıkların etkisini azaltabilir. Saf magnezyuma % 1' lik Zn ilavesi, Ni' in tolerans limitini artırır. Y, nadir toprak elementleri, Li, Si, Pb, Ca ve P da magnezyum alaşımlarının korozyon davranışı üzerinde bir miktar etkilidir. $Mg_{17}Al_{12}$ fazının (β fazı), kendini çevreleyen magnezyum matrisine göre klorür çözeltisi içerisinde soy olduğu, bir korozyon engeli gibi hareket ettiği ve bu fazın dağılımının magnezyum - alüminyum alaşımlarının korozyon direncini belirlediği bulunmuştur [5]. β fazına ilaveten, magnezyum - alüminyum alaşımlarındaki en güçlü katotlar, demirce zengin çöktelti fazlarıdır (muhtemelen Fe / Al intermetalığı) [5].

2.2 Yüzey Filminin Yapısı

Empedans diyagramlarındaki ilk kapasitif döngülerin, yük iletimi ve yüzey oksit filminden kaynaklandığı fikri savunulmuştur [10, 11]. XPS sonuçları yüzey filminin, üç farklı katmanı içerebileceğini göstermektedir. İç katman Al_2O_3 ' e zengindir. Orta katman esas olarak MgO içerir ve dış katman ise $Mg(OH)_2$ ' dir. Bu üç tabaka arasında belirgin sınırlar olmayabilir. Bir katmandan diğer katmana geçişte kompozisyonlarda azar – azar değişim gözlenebilmektedir. MgO, pasif hidroksit $Mg(OH)_2$ oluşturmak için su ile reaksiyona girer. Böylece yüzey filminin en tepesinde XPS sonuçlarının makul yorumlanması ile ortaya çıkarılan hidrürleşmiş $Mg(OH)_2$ bulunur. Esas çözeltideki magnezyum ve alüminyum oksitlerinin pasif oluşu, orta ve iç katmanın anlaşılması için önem taşımaktadır [4].

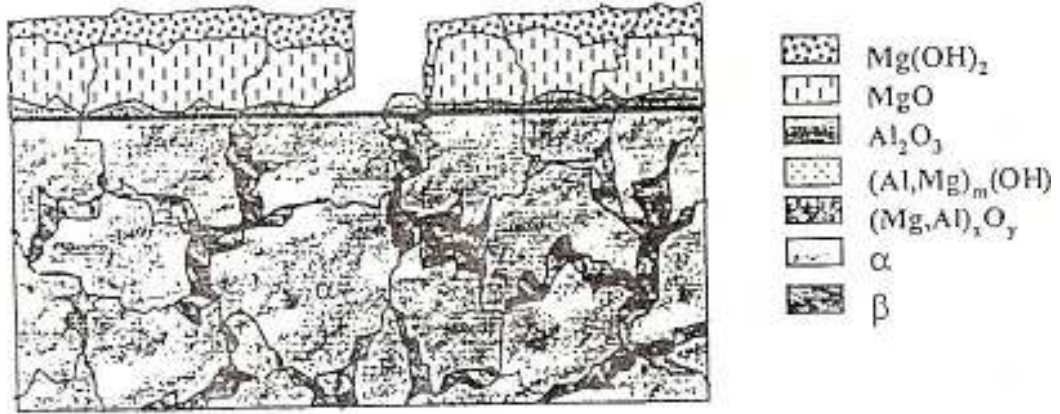
Herhangi bir pH değerinde MgO ve $Mg(OH)_2$ durgundur. AZ63 alaşımı çözeltiye dâhil olduğu zaman, magnezyum ve alüminyum oksitlerin ilk olarak oluşması beklenir. Dış katmanda alüminyum oksitinin bir kısmının çözünmesi ile MgO ayrılmaktadır. Film / çözelti ara yüzeyindeki MgO, su ile reaksiyona girer ve $Mg(OH)_2$ oluşur [4].

İç katman çok sıklıdır fakat Al_2O_3 ' seçimli çözünümünün olduğu diğer iki fazdan da çok incedir. Al_2O_3 bu iç katmanın aşağı yukarı bileşimini göstermektedir. Bu iç katman $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ şeklinde formüle edilmektedir. İç katman, paslanmaz çeliklerin pasif filmine benzer şekilde elektronik kondüktör (iletken) gibi farz edilebilir. Diğer iki katman diğer korozyon ürünleri gibi iletkenlik özelliğine sahip değildir. Fakat iyonik iletkenliği iç katmandan daha iyidir [4].

Çözelti / film ara yüzeyindeki magnezyum / hidroksit ve alaşım / film ara yüzeyindeki magnezyum / alüminyum oksit Şekil 2.1' e ki film tabakalarının modeline dayandırılmaktadır [4, 23, 24, 25].

İç ve dış katmandaki alüminyum konsantrasyonu, alaşımdaki alüminyum miktarı ile doğru orantılıdır. Loose (1998), β fazı yüzeyindeki filmin pasif olduğunu ileri sürmüştür. Aynı nedenle α fazındaki iç katman (β fazındaki film) iyon geçidini sınırlarken, kolay elektron geçişini ve delikleri takip eden bir yarı iletken olabilmektedir. Pasif filmin, geniş pH aralığında durgun olması, buna örnek olabilir. Böylece Lunder, film kalınlığının pH' ın düşmesi ile artacağını söylemiştir [4].

Korozyon ürünleri, bileşimdeki yüzey filminden farklıdır. Bunlar esas olarak, alüminyumdan ziyade magnezyum iyonları kompozisyonundandır. Korozyon süresince metalik yapıdan az bir miktar alüminyum uzaklaştığında, temel olarak magnezyumun çözündüğü görülmüştür. Bundan dolayı XPS analizleri süresince, korozyon ürünlerinin sinyali ile bağlantılı yüzey filminden sinyaller alınır ve böylece magnezyum sinyalleri, analizde çoğalmış olur [4].



Şekil 2.1. XPS sonucunda elde edilen model

2.3 β Fazının Korozyona Etkisi

Magnezyum – alüminyum – çinko alaşımı otomotiv endüstrisi için cazip alaşımlardan biridir. Düşük korozyon direnci, düşük mukavemet arttırabilme yeteneği ve zayıf sünekliği kullanım alanını kısıtlamaktadır [3, 5]. Bununla beraber doğada yaygın olarak bulunmaktadır [20]. Magnezyum içeren alaşımların düşük korozyon direnci genelde Fe, Cu ve Ni temelli katışıkların galvanik saldırılarından kaynaklanır [3, 10, 12]. Magnezyum – alüminyum – çinko alaşımı mikro yapısının da onun korozyon davranışı üzerinde önemli bir etkisinin olduğu bildirilmiştir [3, 8, 14]. Tanecik kenarları üzerinde hızla oluşan β fazında korozyon engeli olarak davrandığı görüşünde uzlaşmıştır [3, 5, 8, 13, 14]. Ayrıca matris α fazda, alüminyum içeriğindeki artış magnezyum – alüminyum – çinko alaşımının aşınma direncini, nötr pH koşullarında artırmaktadır [3, 6, 7].

Magnezyum – alüminyum – çinko alaşımlarında β fazının morfolojisine bağlı olarak çözünme davranışında çift rol oynayabileceği görülmüştür. β fazının korozyona karşı yüksek direnci yüzeyinde oluşan bu ince pasif filmin varlığına dayandırılmıştır. β fazının hacimsel büyüklüğünün küçük olması durumunda α matrisinin korozyonunu hızlandıracağı, bununla birlikte hacimsel büyüklüğünün yeterli olması durumunda alaşımın toplam korozyonunu önleyecek anodik bir engel olarak hareket edebileceği görülmüştür.

Ambat (2000) ve arkadaşlarının yapmış olduğu deneyde, döküm yöntemiyle hazırlanan magnezyum – alüminyum – çinko alaşımının korozyonu ve elektrokimyasal davranışına mikro yapının etkileri, pH 7,25 %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Bu durumda alüminyum konsantrasyonu %8’ den daha az olan bölgeler, yüksek alüminyum ve β fazı miktarlılarla karşılaştırıldığında korozyon direnci daha düşüktür. Tane boyutlarına göre yapılan karşılaştırmalarda, en küçük tane boyutu ve en ince β faz dağılımına sahip döküm malzeme, yüksek korozyon direnci ve daha iyi pasifleşme göstermiştir [12, 13]. Korozyona uğramamış ve korozyonlu yüzeylerin XRD verileri korozyon boyunca alaşım yüzeyinden çıkan β fazı artıklarını göstermektedir. Döküm korozyon ürünü az miktarda β fazıyla, magnezyum ile alüminyumun oksitlerini, MgO ve Mg(OH)₂ içermektedir.

Döküm magnezyum – alüminyum – çinko alaşımlarının korozyon davranışı mikro yapıya (β fazı varlığı ve çekirdeklenme) ve maruz kalınan ortama bağlıdır. Mikro yapı birincil α , ötektik α ve β fazlarını içermektedir [5, 12]. Magnezyum – alüminyum – çinko alaşımında β faz büyüklüğü katılaşma miktarına bağlıdır. β fazı α matrisinden daha katodik potansiyele sahiptir [12, 13]. Magnezyum – alüminyum – çinko alaşımlarındaki bu durum, β fazının boyutu, uzaysal dağılımı ve çekirdeklenmeyle birlikte, alaşımın yüzeyini elektrokimyasal olarak heterojen yapmaktadır [8, 12]. Kaba ve büyük β faz yapısına sahip döküm numuneler ile önemli miktar gözenek içeren ince tane yapısına sahip döküm numuneleri karşılaştırıldıklarında, korozyon direncinde önce bir düşüş ve bunu takip eden 6 günlük

işlemede bir artış gözlenmiştir [12]. İnce taneli döküm numunesinde, işlem sırasında korozyon direncinde hafif bir yükselme eğilimi ve ardından durağan bir düşüş gözlenmiştir. Korozyon her iki durumda da birincil α faz üzerinde başladığı ileri sürülmüştür [12]. Kaba taneli döküm numunede bu durum yüzeyde açıkça görülürken muhtemelen ince tane dökümde bu özellikler çok açık değildir. pH 7.25' de Mg kararsızdır (yani korozyona uğrayabilir) fakat alüminyum pasiftir. Bundan dolayı pH 7.25' de korozyon direnci en yüksek değeri almıştır. % 3.5 NaCl eklenmesi, korozyon direncini ince ve kaba taneli döküm numuneleri için yaklaşık 4 kat azalmıştır [12]. Kaba taneli döküm numune için, birkaç bölgede hidrojen çıkışının çok şiddetli olduğu görülmüştür. Numunelerin her yerinde hidrojen çıkışı olmadığı da önemle belirtilmiştir. Yüzeyin temizlenmesinden sonra bu alanlarda geniş çukurcuklar görülmüştür [12].

% 3.5 NaCl içeren çözeltide ince ve kaba taneli döküm numunelerde gözlenen korozyon dirençlerinin aşırı düşüşü, klor iyonlarının çözünme reaksiyonundaki katılımı ile açıklanmıştır [12]. Magnezyum yüzeyine klor iyonlarının adsorpsiyonu, $Mg(OH)_2$ ' yi kolay çözünen $MgCl_2$ ' ye dönüştürmektedir. Döküm numunede yüksek korozyon direnci, ince tane yapısı ile, daha iyi pasifleşme ise β fazının yapıya iyi dağılımı ile ilişkilendirilebilir [10]. α taneleri ince ve β fraksiyonu çok düşük değilse β fazında oluşan oksit filmi neredeyse süreklidir. β fazında oluşan film yüksek miktardaki alüminyum içeriğinden dolayı daha kararlıdır. Kararlı sürekli oksit filmi bariyer gibi davranır yani α fazı çözünmesi engellenir. İnce tane yapısına sahip döküm numunede β tanelerinin birbirine yakın olmasından dolayı yüzeyde oluşan film süreklidir. Diğer yandan, kaba taneli numunede β taneleri arası mesafe tanelerin kaba olmasından dolayı fazladır, bu nedenle yüzeyde oluşacak olan yüzey filmi süreksizdir [12].

Yüzeyde gerçekleşen β kazınması, β azalmasına neden olur. XRD verileri kaba taneli yapının yüzeyinden β fazı kazınmasının oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Buna karşın ince taneli döküm numunede β kazınması nispeten düşüktür. Mg-Al veya Mg-Al-Zn alaşımları olsa da pH 7.25' de gereken korumanın sağlanabilmesi için alüminyum miktarının % 8' den fazla olması gereklidir [12]. Kaba taneli döküm

numunesinde korozyon, β fazını kazıyarak bu faza bitişik yerlerden başlamaktadır [12]. Bu fazı çevreleyen yüksek Al içerikli bölgenin genişliği nispeten küçüktür. Korozyon çoğunlukla β fazıyla çevrili tanelerden başlar ve sonunda çözünmemiş β fazı ağılı hücrenel yapıya ulaşır. Malzemedeki alüminyum içeriğini artırmak, potansiyeli anodik yönde değiştirir [12]. Çalışmada alüminyumca zengin bölgelerin yüksek miktarda çinko içerdiği bulunmuştur [12]. Korozyon özellikleri karşılaştırıldığında, kaba taneli dökümde derin çukurcuklar gözlenmiştir [12]. Bu bölgelerin (tane içleri) nispeten daha az alüminyum içerdiği bulunmuştur. İnce taneli döküm numunenin korozyon özelliği, nispeten geniş birincil α fazında yayılmıştır. Magnezyum – alüminyum – çinko alaşımlarının korozyon davranışı, öncelikle tane boyutu ile β fazının dağılımı ve mikro yapıdaki alüminyum ile çinkonun dağılımına bağlıdır. Sıkı bir β fazı ağı, çözünmeye karşı bir bariyer olsa da alüminyum ve çinkonun optimum miktarı, α fazının korozyon direnci için önemlidir [12]. Ayrıca yüksek alüminyum içeriği korozyon direncinin gelişmesine yardım eden β' nın kazanmasını azaltacaktır [12].

Homojenleştirilmiş alaşımdaki korozyon bölgeleri dökme alaşım yüzeyleriyle karşılaştırıldığında daha geniş ve sığdır. β fazının α fazına göre katodik olmasından dolayı hidrojen çıkışı, tercihen onu etkili bir katot yapmak için β fazı üzerinde yer alır. Diğer yandan, α taneleri ince ve β fraksiyonu çok düşük değilse β fazında oluşan oksit filmi neredeyse süreklidir. β fazında oluşan film yüksek miktardaki Al içeriğinden dolayı daha kararlıdır. Kararlı sürekli oksit filmi bariyer gibi davranır yani α fazı çözünmesi engellenir. Bu oluşum için β fazı arasındaki ara partikül mesafesi çok geniş olmamalıdır [4].

BÖLÜM 3

ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ YÖNTEMİ

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Teorisi mümkün olduğunca matematik ve elektrik teorilerinden uzak bir şekilde anlatılmaya çalışılmıştır.

Konu beş ana başlık altında incelenmiştir. Bunların ilk dördü EIS teorisini açıklamaya yöneliktir. Beşincisi ise çalışma konusu olan magnezyum ile ilişkilidir. Bunlar;

1. AC devre teorisi ve Karmaşık Empedans değerlerinin gösterimi
2. Fiziksel elektrokimya ve devre elemanları
3. Yaygın eşdeğer devre modelleri
4. Model parametrelerinin, Empedans değerlerin den çıkarılması.
5. Magnezyumun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi

3.1 AC Devre Teorisi ve Karmaşık Empedans Değerlerinin Gösterimi

Elektrik direnci, devre elemanının elektriğin akımına direnç gösterme yeteneğidir. Ohm kanunu (3.1 Denklemi), direnci E voltajı ve I akımı arasındaki oran olarak tanımlar.

$$R = \frac{E}{I} \quad 3.1$$

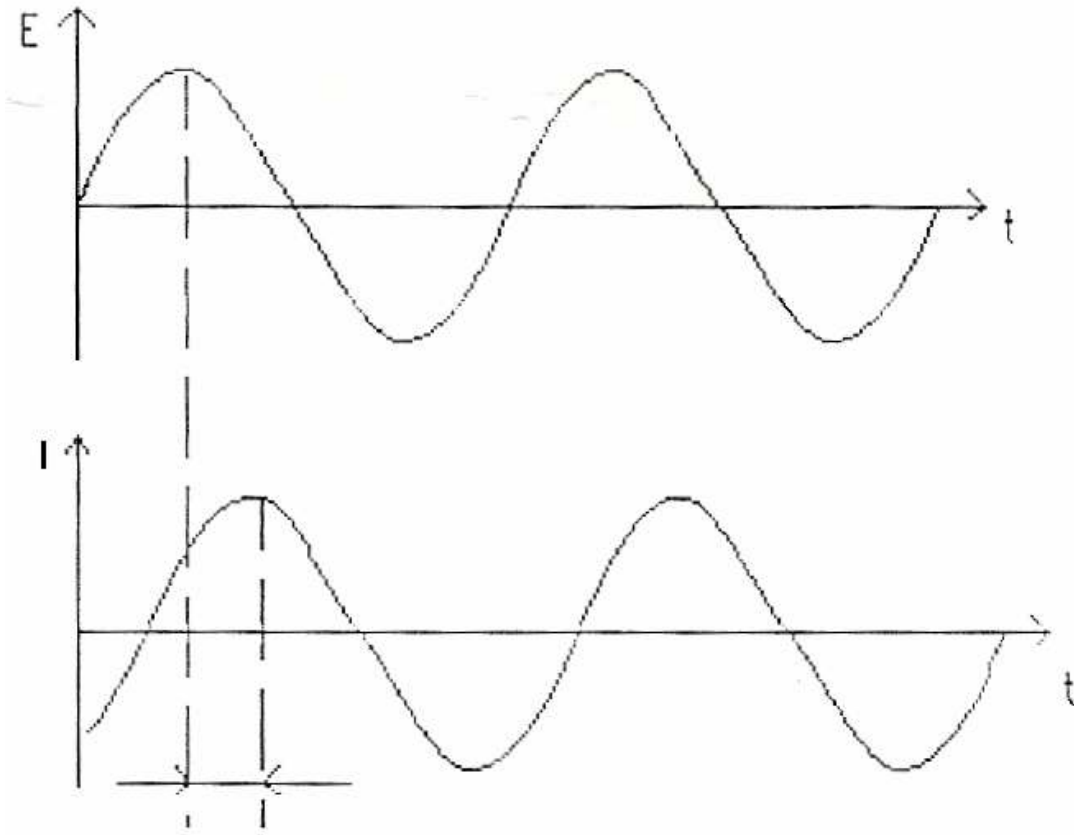
İdeal direnç iyi bilinen bir ilişki olsa da, kullanımı yalnızca tek bir devre elemanı ile sınırlıdır. İdeal bir direnç birçok basitleştirici özelliğe sahiptir:

- Bütün akım ve gerilim değerlerinde Ohm kanununa uyar.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- Dirence rağmen AC akım ve gerilim sinyalleri aynı fazdadır.

Gerçekte daha da karmaşık davranış gösteren devre elemanları mevcuttur. Bu elemanlar bizi basit direnç kavramını terk etmemize zorlar. Bunun yerine daha genel bir devre parametresi olan empedans kullanılır. Direnç gibi, empedans da bir devrede elektrik akımının akmasına karşı direnebilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Direncin tersine, Empedans yukarıdaki basitleştirilmiş özelliklere sınırlı değildir.

Elektrokimyasal empedans genellikle elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulayarak ve hücreden geçen akım ölçülerek hesaplanır. Tetikleyici sinüzoidal potansiyel uyguladığımızı varsayalım. Bu potansiyele oluşan cevap, uyarım frekansını ve harmoniklerini içeren bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali sinüs fonksiyonlarının bir toplamı olarak (Fourier Serisi) analiz edilebilir [31].

EIS normalde küçük bir uyarım sinyali ile ölçülür. Böyle yapılmasının sebebi hücrenin cevabının doğrusal gibi gözükmesini sağlamaktır. Doğrusallık izleyen bölümde daha ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Bir doğrusal (veya doğrusal gibi görünen) sistemde, faz kayması ile beraber sinüzoid potansiyeline karşı oluşan cevap aynı frekanstaki bir sinüzoid olacaktır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım cevabı

Uyarım sinyali, zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilen aşağıdaki şekildedir [31].

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

3.2

$E(t)$, t_r anındaki potansiyeldir, E_0 sinyalin genliğidir (büyüklüğü), ω ise açısal frekanstır. Açısal frekans (radyan/saniye olarak ifade edilir) ile f (Hz ile ifade edilir) frekansı arasındaki ilişki;

$$\omega = 2\pi f \quad 3.3$$

Doğrusal bir sistemde, cevap sinyali I_t , faz olarak kaymıştır ve farklı bir genliğe sahiptir, I_0

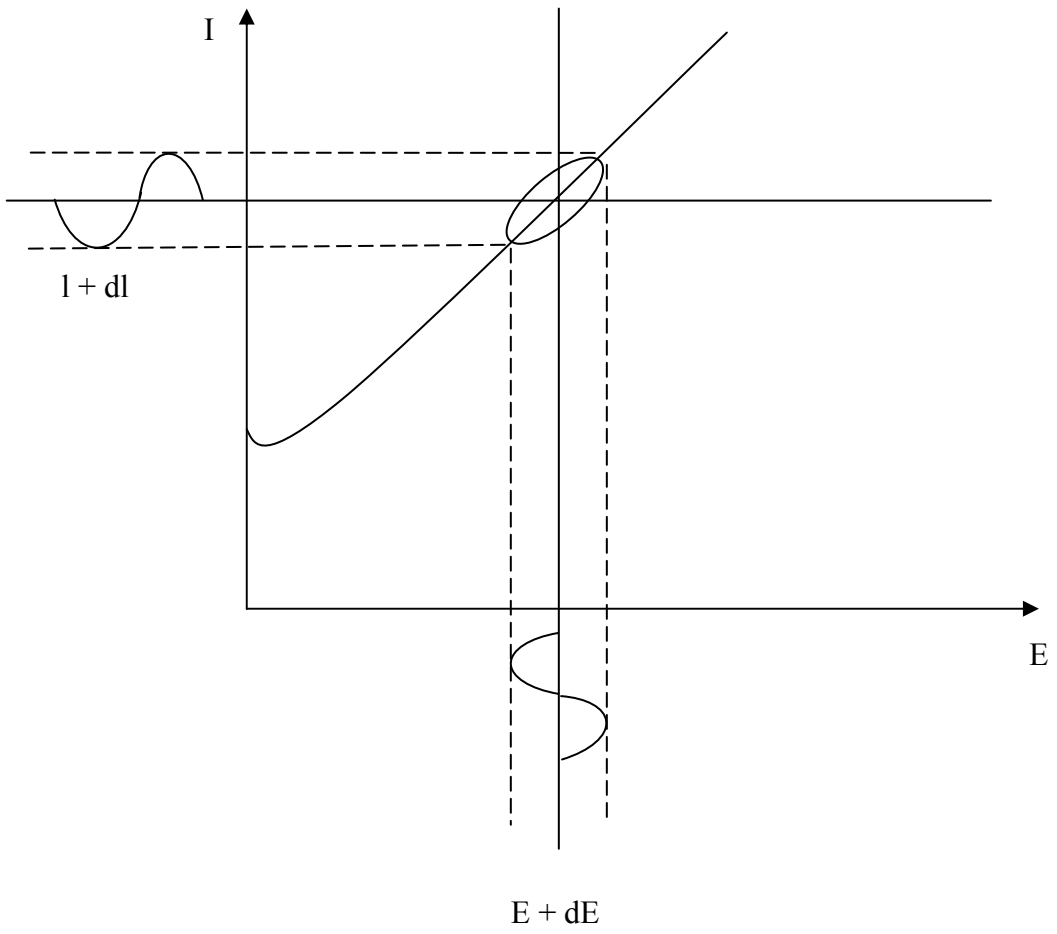
$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad 3.4$$

Ohm kanununa benzer bir ifade sistemin empedansını şu şekilde hesaplamamızı sağlar;

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad 3.5$$

Bu yüzden empedans, bir büyüklük - Z_0 , ve bir faz kayması - ϕ ile ifade edilmiştir.

Eğer uygulanan sinüs sinyalini grafiğin x-ekseninde ve sinüs yanıt (tepki) sinyalini $I(t)$ y-ekseninde çizersek, bir oval meydana gelir (Şekil 3.2). Bu oval “Lissajous şekli” olarak bilinir. Osiloskop ekranından Lissajous şekillerini incelemek kilitleyici yükselteçler ve frekans yanıt analizörleri var olmadan önce Empedans ölçümlerinde kabul edilen bir yöntemdir [31].



Şekil 3.2. Lissajous şeklinin kaynağı

Eulers eşitliği kullanılarak,

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad 3.6$$

Empedansı karmaşık bir fonksiyon olarak ifade etmek mümkündür. Potansiyel,

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad 3.7$$

olarak tanımlanırsa ve akım cevabı,

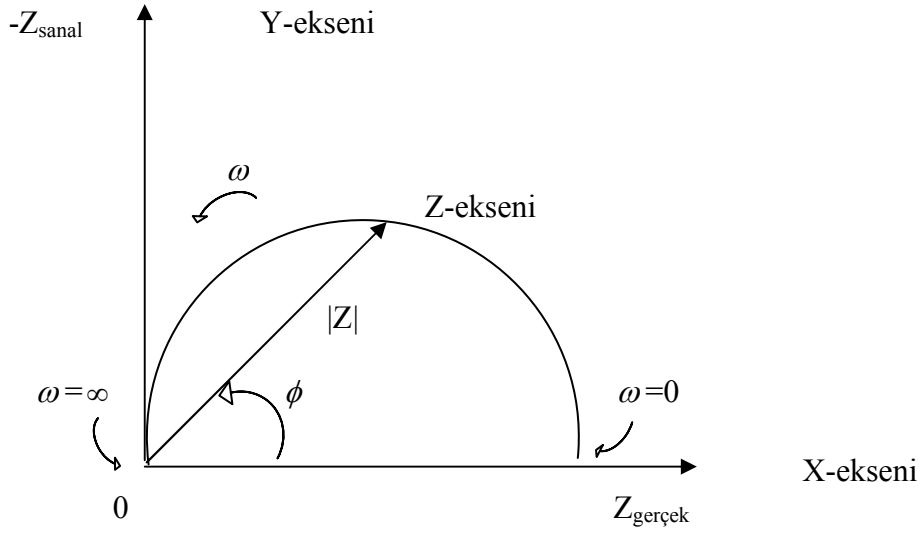
$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\phi) \quad 3.8$$

olarak tanımlanırsa. Böylece empedans bir karmaşık sayı olarak ifade edilmiş olur,

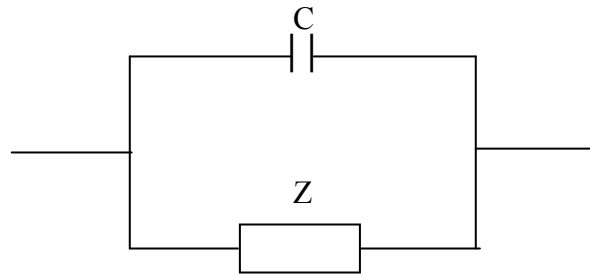
$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad 3.9$$

3.1.1 Verilerin gösterimi

Bir önceki bölümde Denklem 3.9 incelendiğinde. $Z(w)$ ifadesi bir gerçek ve bir sanal kısımdan oluştuğu görülmüştür. Eğer gerçek kısım grafiğin Z ekseninde ve sanal kısmı Y ekseninde çizilirse, bir “Nyquist grafiği” elde edilir (Şekil 3.3). Bu çizimde y-ekseninin eksi olduğuna ve Nyquist grafiğindeki her noktanın bir frekanstaki empedans değeri olduğuna dikkat edilmelidir [31].



Şekil 3.3. Empedans vektörüne sahip Nyquist grafiği.



Şekil 3.4. Tek zaman sabitine sahip basit eşdeğer devre

Şekil 3.3 düşük frekanslı verilerin grafiğinin sağ tarafında ve daha yüksek frekanslıların da solda olduğunu gösterecek şekilde işaretlenmiştir. Bu frekans arttıkça Empedansın genelde düştüğü EIS verileri için doğrudur (her devre için doğru olmayabilir) [31].

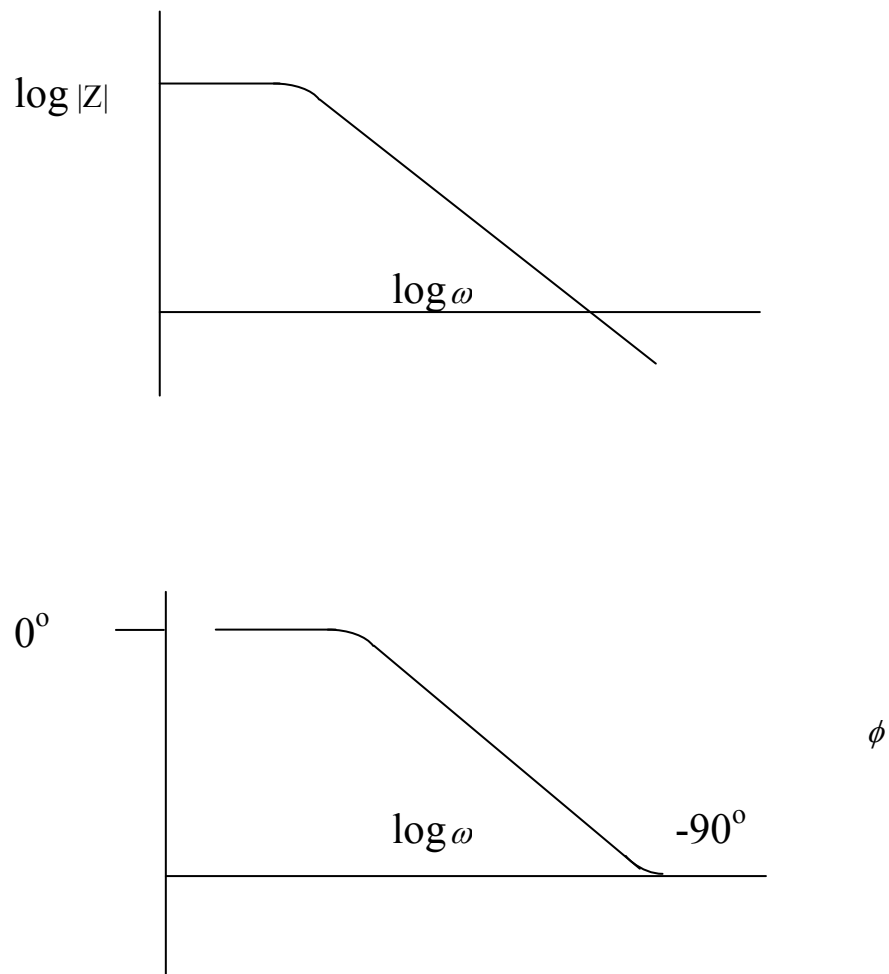
Nyquist grafiğinde Empedans $|Z|$ uzunluğundaki bir vektör olarak gösterilebilir. Bu vektör ile x-ekseni arasındaki açı ϕ dir [31].

Nyquist grafikleri bir eksikliğe sahiptir. Grafiğin üzerindeki herhangi bir veri noktasına baktığımızda bu noktayı kaydetmek için hangi frekansın kullanıldığını bilmek mümkün olmayabilir.

Şekil 3.3' teki Nyquist grafiği Şekil 3.4' teki elektriksel devreden oluşmuştur. Yarım daire tek "zaman sabiti" nin özelliğidir. Elektrokimyasal Empedans grafikleri çoğu kez birçok zaman sabiti içerir. Çoğunlukla bir veya daha fazla yarım dairenin ancak bir kısmı görünür.

Diğer popüler gösterim metodu da "Bode grafiği" [31] dir. Empedans log frekansı ile x-ekseni üzerine ve hem empedansın mutlak değeri ($|Z|=Z_0$) ve hem de faz kayması y-ekseni üzerine çizilir [31].

Şekil 3.4' teki elektrik devresi için oluşan Bode grafiği Şekil 2.5' te gösterilmiştir. Nyquist grafiğinin tersine, Bode grafiği frekans bilgisini açık olarak göstermektedir [31].



Şekil 3.5. Tek zaman sabitine sahip Bode grafiği

3.1.2 Elektrokimya doğrusal bir sistem midir?

Elektrik devre teorisi doğrusal ile doğrusal-olmayan sistemler (devreler) arasında ayırım yapar. Doğrusal devrelerin empedans analizi doğrusal olmayan devrelerinkinden daha kolaydır [31].

Aşağıdaki doğrusal sistem ile ilgili tanımlama Oppenheim and Willsky' nin Signals and Systems' in den alınmıştır [31].

Doğrusal bir sistem, “süper pozisyon” un önemli bir özelliğine sahip olanıdır. Eğer giriş (input) birçok sinyalin ağırlıklı toplamından oluşuyorsa, basit olarak çıkış (output) da “süper pozisyon” dur. Bir başka deyişle sistemin her sinyale verdiği cevapların ağırlıklı toplamı “süper pozisyon” dur [31].

Matematiksel olarak, $y_1(t)$ nin, devamlı bir zaman sisteminin, $x_1(t)$ 'e olan cevabı olsun ve $y_2(t)$ de, $x_2(t)$ girişine denk gelen bir çıkış olsun. Böylece sistem doğrusaldır.

Eğer:

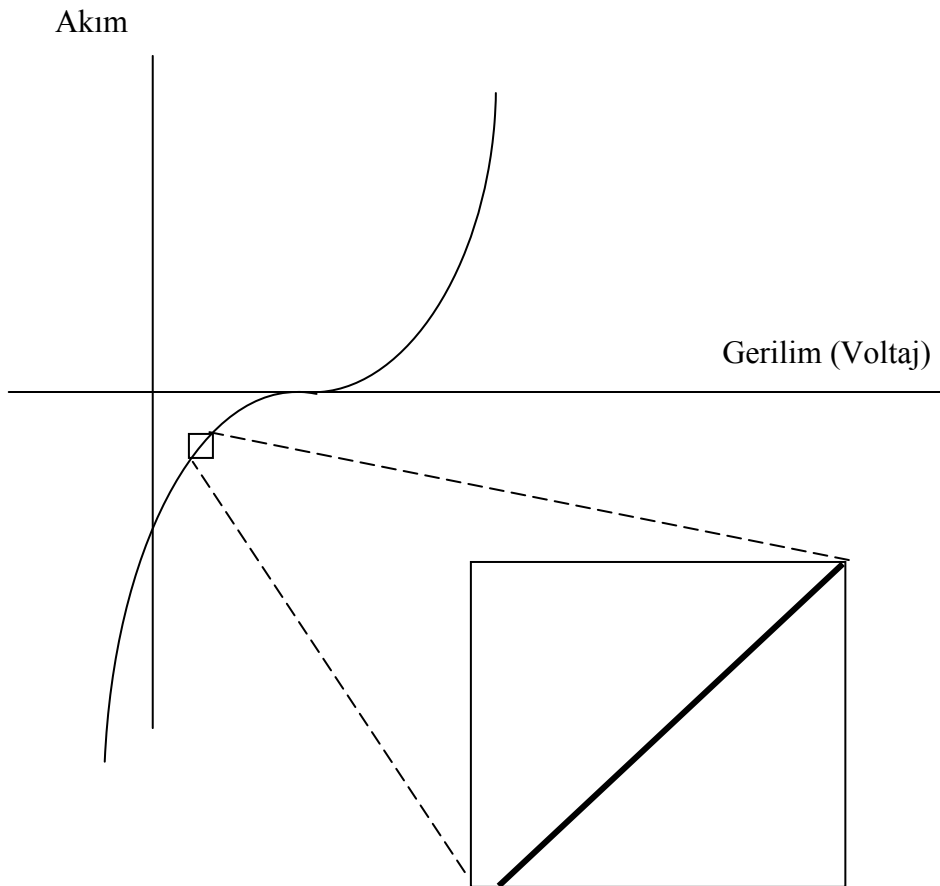
1) $x_1(t) + x_2(t)$ olan cevap $y_1(t) + y_2(t)$ ise

2) a $x_1(t)$ ' e olan cevap a $y_1(t)$ ise.

Potansiyel uygulanmış bir elektrokimyasal hücre için giriş (input) potansiyeldir ve çıkış (output) da akımdır. Elektrokimyasal hücreler doğrusal değildir. Gerilimin iki katına çıkarılması, akımın iki katına çıkacağı anlamını taşımamaktadır.

Ancak, Şekil 3.6 elektrokimyasal sistemlerin nasıl “pseudo-lineer” (sözde doğrusal) olabileceği gösterilmektedir [31]. Hücrenin akım-gerilim eğrisinin yeterince küçük bir bölümüne bakıldığında, doğrusalmış gibi görünür [31].

Normal bir EIS deneyinde, küçük bir AC sinyali (1-10 mV) hücreye uygulanır. Sinyal bir hücrenin akım-voltaj eğrisindeki bir pseudo-doğrusal segmente (bölüm) yetecek kadar küçüktür. Hücrenin DC potansiyeline olan doğrusal olmayan cevabını ölçemezsiniz çünkü EIS’ de yalnızca uyarım frekansındaki hücre akımı ölçülmektedir [31].



Şekil 3.6. Pseudo doğrusallığı gösteren akım-voltaj eğrisi

Eğer sistem doğrusal değilse, akım cevabı uyarım frekansından harmonikler içerecektir [31].

Bazı araştırmacılar bu olguyu kullanmışlardır. Doğrusal sistemler harmonikler üretmemelidir, yani belirgin bir harmonik cevabının varlığı veya yokluğu sistemin doğrusallığını belirlemeye izin verebilmektedir. Diğer araştırmacılar isteyerek daha büyük değerli uyarım potansiyelleri kullanmışlardır. Onlar harmonik cevabını hücrenin akım-voltaj eğrisinin eğriliğini tahmin etmek için kullanır [31].

3.1.3 Sabit durumlu sistemler

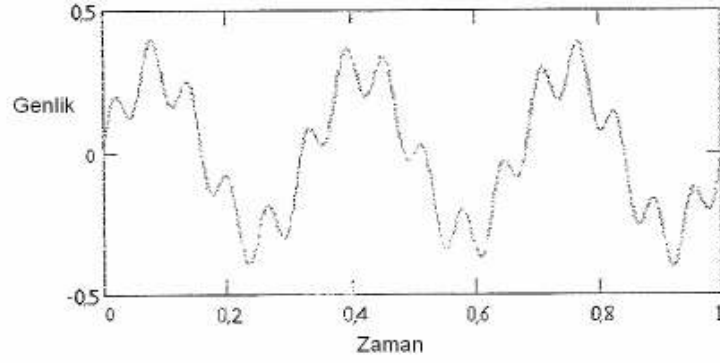
EIS spektrumunu ölçmek zaman almaktadır (çoğunlukla saatlerce). Ölçülen sistemin EIS' yi ölçmek için gerekli süre boyunca sabit bir durumda olması gerekmektedir. EIS ölçümlerinde ve analizindeki sorunların ortak bir nedeni, ölçülen sistemdeki kaymalardır. Pratikte sabit durumun elde edilmesi zor olabilmektedir. Çözelti katışıklarının emilmesi dolayısıyla, bir oksit tabakasının gelişmesi, çözültide tepkime ürünlerinin artması, kaplamanın bozulması, ısı değişiklikleri, hücrenin değişmesine sebep olabilecek sadece birkaç tane etkidir [31].

Standart EIS analiz araçları sabit bir durumda olmayan bir sistemde aşırı olarak doğru olmayan sonuçlar verebilir.

3.1.4 Zaman ve frekans alanları ve dönüşümleri

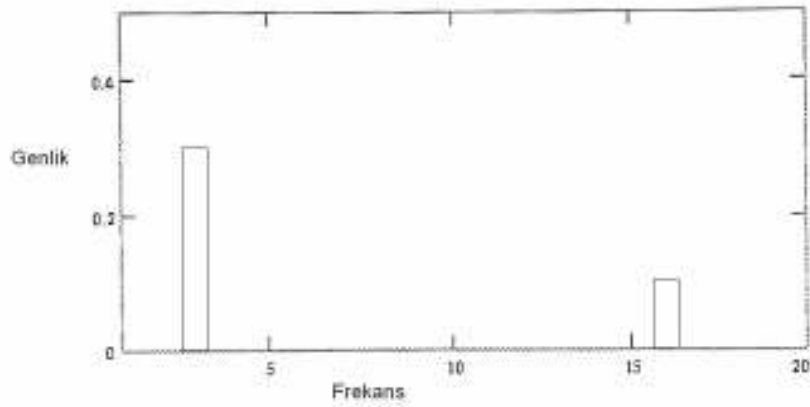
Sinyal işleme teorisi “Veri Alanları” ile ilgilidir. Aynı veriler farklı alanlarda da ifade edilebilir. EIS’ de bu alanlardan iki tanesini kullanılır. Bunlar; zaman alanı ve frekans alanıdır [31].

Zaman Alanı'nda, sinyaller, sinyal genliği (büyüklüğü) – zaman olarak ifade edilir. Şekil 3.7' de bu, üst üste konmuş iki sinüs dalgasından oluşmuş bir sinyal için gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Zaman Alanı'nda iki sinüs dalgası

Şekil 3.8, aynı verileri Frekans Alanı'nda göstermektedir. Veriler büyüklük-frekans olarak çizilmiştir.



Şekil 3.8. Frekans Alanı'nın da iki sinüs dalgası

Bir Alan' dan diğ er Alan' a geçmek için "Fourier Dönüşümü" ve "Ters Fourier Dönüşümü" kullanılmaktadır [31]. Ortak terim, FFT, hızlı bilgisayarla gerçekleştirilen Fourier Dönüşümü' nü işaret etmektedir. Bu dönüşümlerin detaylı incelemesi burada yapılmamıştır [31].

Modern EIS sistemlerinde düşük frekans verileri genelde Zaman Alanı' nda ölçülmektedir. Kontrol eden bilgisayar, hücreye uygulanan sinüs dalgasına bir Dijital Analog Dönüştürücü (DAC) vasıtasıyla bir dijital yaklaştırma (yuvarlama) uygulamaktadır. Akım cevabı, Dijital Analog Dönüştürücü (DAC) vasıtasıyla ölçülür. Bir FFT akım sinyalinin frekans domainine dönüştürmek için kullanılır [31].

3.1.5 Elektrik devre elemanları

EIS verileri çoğunlukla bunları bir eşdeğer elektrik devre modeline uygulayarak (yerleştirerek) analiz edilmektedir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu rezistanslar, kondansatörler, indüktörler gibi ortak devre elemanlarıdır. Kullanışlı olması amacıyla modeldeki elemanlar sistemin fiziksel elektrokimyasında bir karşılığının olması gerekmektedir. Örnek olarak, çoğu model hücrenin çözelti direncini modelleyen bir direnç içermektedir [31].

Standart devre elemanlarının empedansı ile ilgili bir miktar bilgi bu yüzden oldukça faydalı olacaktır. Çizelge 3.1 ortak devre elemanlarını, akım-gerilim eşitliklerini ve empedanslarını listelemektedir.

Dikkat edilecek olursa, direncin Empedans' ı, frekansa bağımsızdır ve yalnızca gerçel bileşenine sahiptir. Sanal Empedans olmadığına göre dirençten geçen akım, gerilimle aynı fazdadır [31].

Çizelge 3.1. Ortak devre elemanları

Bileşen	Akım-Gerilim	Empedans
rezistör	$E=IR$	$Z = R$
indüktör	$E=L di/dt$	$Z = j\omega L$
kondansatör	$I=C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

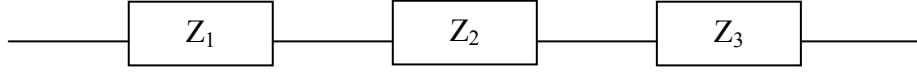
İndüktörün Empedans' ı frekans arttıkça artmaktadır. İndüktörler sadece sanal empedans bileşenine sahiptir. Sonuç olarak indüktör akımının fazı, gerilime göre $+90^\circ$ kaymıştır [31].

Bir kondansatörün Empedans - frekans davranışı indüktörünkine terstir. Bir kondansatörün Empedans' ı frekans arttıkça azalmaktadır. Kondansatörler yalnızca Sanal Empedans bileşenine sahiptir. Kondansatör' den geçen akım gerilime göre -90° kaymıştır [31].

3.1.6 Devre elemanlarının seri ve paralel kombinasyonu

Çok az elektrokimyasal hücre tek bir eşdeğer devre elemanı ile modellenebilmektedir. Bunun yerine, EIS modelleri birbirine bağlı birden fazla elemandan oluşmaktadır. Elemanların hem seri hem de paralel kombinasyonu bulunmaktadır [31].

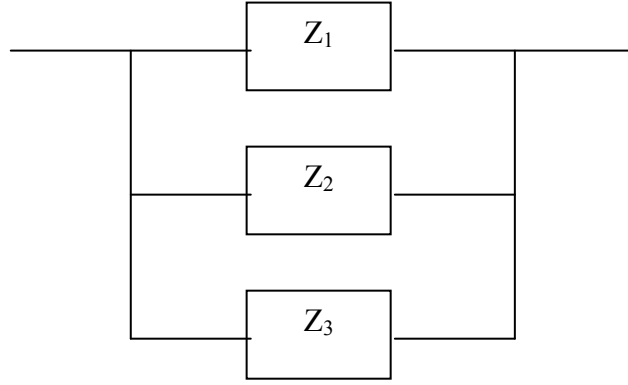
Seri ve paralel kombinasyonlardaki devre elemanlarının empedansını tanımlayan basit formüller bulunması bizler için avantaj sağlamaktadır [31].



Şekil 3.9. Seri Empedans' lar

Seri bağlanmış doğrusal empedans elemanlarının eşdeğer (toplam) Empedansı denklem 3.10' da verildiği gibi hesaplanabilmektedir.

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad 3.10$$



Şekil 3.10. Paralel Empedans' lar

Paralel doğrusal empedans elemanları için toplam Empedans denklem 3.11' de verildiği gibi hesaplanabilmektedir.

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad 3.11$$

Direnç ve Empedansın her ikisi de dirençler seri birleştirilince artar.

Kondansatörler seri bağlandığında, Empedans artmakta, fakat Kapasitans düşmektedir. Bu Kapasitans ile Empedans arasındaki ters ilişkinin bir sonucudur [31].

3.2 Fiziksel Elektro Kimya ve Eşdeğer Devre Elemanları

3.2.1 Elektrolit direnci

Çözelti direnci genelde bir elektrokimyasal hücredeki empedansla ilgili olan belirgin bir etkidir. Modern bir 3 elektrotlu potansiyostat (gerilimölçer) çözelti direncini sayan ve referans elektrotlar arasında dengelemektedir. Fakat referans elektrot ile çalışan elektrot arasındaki herhangi bir çözelti direnci, hücre modellenirken mutlaka dikkate alınmalıdır [31].

İyonik çözeltinin direnci iyonik yoğunluğa, iyonların tiplerine, sıcaklık ve akımın taşındığı alanın geometrisine bağlıdır. Alanı A ve uzunluğu l olan, düzgün bir akım taşıyan bir alanda direnç denklem 3.12' deki gibi tanımlanır [31].

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad 3.12$$

R çözelti direncidir. Çözeltinin iletkenliği, k, çözelti direnci hesaplamalarında daha çok kullanılır. Çözelti direnci ile ilişkisi denklem 3.13' deki gibidir [31].

$$R = \frac{1}{k} \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow k = \frac{l}{RA} \quad 3.13$$

Standart kimya dokümanları, belirli çözeltiler için k değerlerini listeleyebilmektedir. Diğer çözeltiler için, belirli iyon iletkenlikleri için hesaplanabilir. k nin birimi S/m (Siemens / metre) dir. Siemens ohm' un karşıtıdır, yani $1 \text{ S} = 1/\text{ohm}$.

Ne yazık ki birçok elektrokimyasal hücre belirli bir elektrolit alanda düzgün bir akım dağılımına sahip değildir. Bu nedenle çözelti direncini hesaplamadaki en büyük problem akımın akış yolunu ve akımı taşıyan elektrolitin geometrisini belirlemekle ilgilidir. İyonik iletkenliklerden pratik dirençler hesaplamakla ilgili farklı yaklaşımların daha kapsamlı irdelemesi, bu tezin kapsamı dışındadır.

Çözelti direnci genellikle iyonik iletkenliklerden hesaplamak yerine bu direnç deneysel EIS verilerine uygun bir model uygulayarak bulunur [31].

3.2.2 Çift katman kapasitansı

Bir elektriksel çift katman bir elektrot ile onu çevreleyen elektrolit arasındaki ara yüzeyde bulunur. Bu çift katman çözeltideki iyonlar elektrot yüzeyine yapıştıkça oluşmaktadır. Elektrottaki yükler, bu iyonlardaki yüklerden ayrıdır. Bu ayrışma çok küçüktür, angstrom mertebesindedir (1 angstrom = 1.0×10^{-10} metre).

Yükler kondansatörden bir yalıtkan tarafından ayrılmıştır. Bir elektrolite batırılmış çıplak bir metalin üstünde, elektrot alanının her santimetrekaresine yaklaşık olarak 30 μF kapasitans bulunacağı tahmin edilebilir [31].

Çift katman kapasitansın değeri, elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyonik yoğunluklar, iyonların çeşitleri, oksit katmanları, elektrot pürüzlülüğü, katışık emilimi vs. gibi birçok değişkene bağlıdır [31].

3.2.3 Polarizasyon direnci

Ne zaman bir elektrotun potansiyeli açık devredeki değerinden uzaklaştırılırsa, bundan elektrotu polarize etmek olarak bahsedilebilir. Elektrot polarize edildiğinde, bu elektrot yüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla, akımın geçmesine neden olabilir. Geçen akımın miktarını, reaksiyonların kinetiği ve reaksiyona katılan maddelerin elektrolite doğru veya ondan uzağa doğru olan difüzyonu tarafından kontrol edilebilir [31].

Hücrelerde açık devrede, bir elektrotun düzgün (düzgün dağılımlı) aşınmaya uğradığı kabul edilirse, açık devre potansiyeli iki farklı elektrokimyasal reaksiyonun arasındaki denge ile kontrol edilebilir. Reaksiyonlardan biri katodik akım diğeri de anodik akım üretir. Açık devre potansiyeli katodik ve anodik akımların eşit olduğu potansiyelde son bulur. Her iki reaksiyonun akım değeri, korozyon akımı olarak bilinir [31].

Karma potansiyel kontrolü ayrıca hücrelerde (elektrotun aşınmaya uğramadığı) de olur. Bu bölüm korozyon reaksiyonlarını irdelese de terminolojideki değişiklikler bunu korozyon olmayan durumlar için de uygulanabilir yapıyor [31].

Basit, kinetik olarak kontrol edilen iki reaksiyon gerçekleşirken, hücrenin potansiyelin akımla olan ilişkisi Butler - Volmer eşitliği [31] olarak da bilinen denklem 3.14' de verilmiş olan eşitlikle ifade edilir.

$$I = I_{\text{corr}} \left(10^{\frac{(E-E_{\text{OC}})}{\beta_a}} - 10^{\frac{-(E-E_{\text{OC}})}{\beta_c}} \right) \quad 3.14$$

- I : amp olarak ölçülen hücre akımı,
 I_{corr} : amp olarak korozyon akımı
 E_{OC} : volt olarak açık devre potansiyeli
 b_a : volt/decade anodik Beta katsayısı
 b_c : volt/decade katodik Beta katsayısı

Eğer denklem 3.14' de küçük bir sinyal yaklaşırma uygulanırsa, denklem 3.15 ifadesi elde edilebilir.

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a - \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad 3.15$$

Denklem 3.15, iki yeni bir parametre sunmaktadır. R_p , polarizasyon direncidir. İsminden de tahmin edilebileceği gibi polarizasyon direnci aynen direnç gibi davranır. Eğer Tafel sabiti bilinirse, I_{corr} u, R_p ' den denklem 3.15' i kullanarak hesaplanabilir. Ardından da I_{corr} da korozyon hızını (oranını) hesaplamada kullanılabilir [31].

Hücre modelleri irdelendiğinde, R_p daha iyi anlaşılacaktır [31].

3.2.4 Yük transfer direnci

Benzer bir direnç, kinetik olarak kontrol edilen tek bir kimyasal reaksiyon ile oluşturulmuştur. Bu durumda karışık bir potansiyel bulunmaz, bunun yerine dengedeki tek bir reaksiyon mevcuttur [31].

Elektrolit ile temasta olan bir metal bileşiği göz önüne alındığında; metal molekülleri elektrolitik olarak denklem 3.16' ya göre çözünebilir [31].



Denklem 3.16 eşitliği, daha genel olarak denklem 3.17' e göre ifade edilebilir [31].



Denklem 3.16, ileri reaksiyonda elektronlar metale girer ve metal iyonları elektrolit içine çözünür. Böylece yük taşınımı gerçekleşir [31].

Yük transfer reaksiyonu belli bir hıza sahiptir. Hız, reaksiyonun çeşidine, sıcaklığa, reaksiyon ürünlerinin yoğunluğuna ve potansiyele bağlıdır [31].

Potansiyel ile akım arasındaki genel ilişki denklem 3.18' verildiği gibidir.

$$i = i_0 \left[\frac{C_o}{C_o^*} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad 3.18$$

i_0 : Transfer akım yoğunluğu

C_o : Elektrot yüzeyindeki oksidan yoğunluğu

C_o^* : Yığındaki oksidan yoğunluğu

C_R : Elektrot yüzeyindeki redükleyici yoğunluğu

F : Faraday sabiti

T : Sıcaklık

R : Gaz sabiti

α : Reaksiyon sırası

n : Elektron sayısı

h : Yüksek potansiyel ($E-E_0$)

Yüksek potansiyel, h , polarizasyon derecesini ölçer. Reaksiyon için, elektrot potansiyeli eksi denge potansiyelidir [31].

Yığındaki yoğunluk elektrot yüzeyi ile aynı olduğunda, $C_o=C_o^*$ ve $C_R=C_R^*$. Bu denklem 3.18' i, denklem 3.19 şeklinde basitleştirilebilir.

$$i = i_0 \left[e^{\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{-(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right] \quad 3.19$$

Denklem 3.19' daki eşitliğe, “Butler - Volmer Eşitliği” [31] denir. Polarizasyon sadece yük transfer kinetiğine bağlı olduğu zaman uygulanabilir [31].

Karıştırma difüzyon etkisini azaltabilir ve $C_o=C_o^*$ ve $C_R=C_R^*$ önermelerinin geçerli olmasını sağlar [31].

Yüksek potansiyel, h , çok küçük olduğun da ve elektrokimyasal sistem dengede iken, yük transfer direnci eşitliği denklem 3.20' deki gibi olur.

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad 3.20$$

Bu eşitlikten transfer akım yoğunluğu, R_{ct} bilindiğinde hesaplanabilir.

3.2.5 Difüzyon

Difüzyondaki Empedans, Warburg Empedans' ı olarak bilinir. Bu Empedans, potansiyel dalgalanmasının frekansına bağlıdır. Yüksek frekanslarda Warburg Empedansı [31] küçüktür. Bunun sebebi, yayılan tepkime bileşenlerinin çok hızlı hareket etmemesi ile ilişkilendirilebilir. Düşük frekanslarda tepkime bileşenlerin daha uzağa yayılması ile Warburg Empedans' ı artacaktır [31].

Sonsuz Warburg Empedans' ı ile ilişkili eşitlik denklem 3.21' de verilmiştir [31].

$$Z = \sigma (\omega)^{-1/2} (1-j) \quad 3.21$$

Nyquist grafiğinde, sonsuz Warburg Empedans' ı 0.5 eğime sahip çapraz bir çizgi olarak görünmektedir. Bode grafiği üzerinde, Warburg Empedans' ı 45° lik faz kayması göstermektedir [31].

Denklem 3.21' de σ , Warburg katsayısıdır. Warburg katsayısı denklem 3.22 verilmiştir.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_O^* \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad 3.22$$

w = Açısal frekans

D_o = Oksidanın difüzyon katsayısı

D_R = Redükleyicinin difüzyon katsayısı

A = Elektrotun yüzey alanı

n = Transfer edilen yük sayısı

C* = Yayılan türlerin kütle konsantrasyonu (mol/cm³)

Bu türdeki Warburg Empedans' ı ancak difüzyon katmanı sonsuz kalınlığa sahip olduğunda geçerlidir. Çoğunlukla bu olmamaktadır. Eğer difüzyon katmanı sınırlıysa, düşük frekanslardaki Empedans denklem 3.21' deki eşitliğe uymayacaktır. Bu durumda, Empedans denklem 3.23' de verildiği gibi olacaktır [31].

$$Z_0 = \sigma \omega^{1/2} (1-j) \tanh\left(\sigma \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}\right) \quad 3.23$$

d = Nernst difüzyon katman kalınlığı

D = Yayılan türlerin difüzyon katsayılarının ortalama bir değeri.

Daha genel olan eşitlik “Sonlu Warburg” olarak adlandırılır [31].

3.2.6 Sabit faz elemanı

EIS deneylerindeki kapasitörler genelde ideal bir şekilde davranmazlar. Bunun yerine aşağıda da belirtildiği gibi bir sabit faz elemanı (CPE) gibi davranırlar. Kapasitörün Empedans' ı denklem 3.24' de verildiği gibidir [31].

$$Z = A(j\omega)^{-\alpha} \quad 3.24$$

Bu eşitlik bir kapasitörü tanımlarken A sabiti = $1/C$ (kapasitansın tersi) ve $\exp(\alpha)=1$ dir. Bir sabit faz elemanı için $\exp(\alpha)$ 1'den küçüktür [31].

Gerçek hücreler üzerindeki çift katman kapasitörü, kapasitör gibi davranmak yerine bir sabit faz elemanı (CPE) olarak davranır. Çift katmanın ideal olmayan davranışı üzerine birçok teori öne sürülmüştür. Fakat hiçbiri evrensel olarak kabul

görmemiştir. Birçok durumda α basit (ampirik) sabit olarak ele alınabilir ve uygulamalarda onun fiziksel özelliği dikkate alınmayabilir [31].

3.2.7 Sanal indüktör

Bir elektrokimyasal hücrenin Empedansı indükleyici gibi görünüyör olabilir. Emilim süreci ve elektrokimyasal reaksiyonun her ikisi de potansiyele bağımlıdır. Bu bağımlılıkların net sonucu hücre akımındaki bir indüktif faz kayması olabilir. İndüktif davranış ayrıca homojen olmayan akım dağılımı, hücre kaynaklı indüktans ve potansiyostat kusurları sonucu olabilir. Bu durumlarda EIS ölçümlerinde bir hata oluşabilir [31].

3.3 Ortak Eşdeğer Devre Modelleri

Bu modeller basit EIS verilerini dönüştürmek amacıyla kullanılabilir. Bu modellerin birçoğu Echem Analist EIS300 analiz paketinde standart modeller olarak eklenmiştir [31].

Eşdeğer devrelerde kullanılan bileşenler çizelge 3.2' de verilmiştir. Geçirgenlik ve empedans için her eleman için verilmiştir [31].

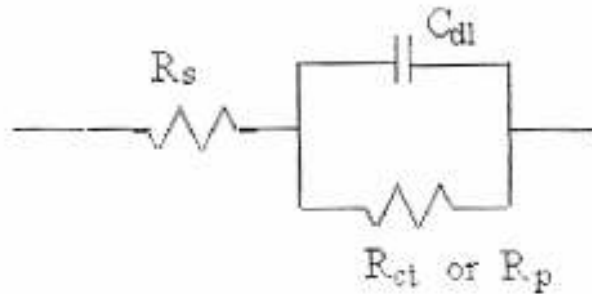
Çizelge 3.2' deki eşitliklerde kullanılan bağımlı değişkenler R, C, L, Y_0 , B ve α ' dır. EIS' de bunlar, uyuşma parametreleri olarak kullanır [31].

Çizelge 3.2. Modellerde kullanılan devre elemanları

Eşdeğer Eleman	Kabul	Empedans
R	$1/R$	$j\omega C$
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega L$	$j\omega L$
W (Sonsuz Warburg)	$Y_0\sqrt{j\omega}$	$1/Y_0\sqrt{j\omega}$
O (Sonlu Warburg)	$[Y_0\sqrt{j\omega}]Coth(B\sqrt{j\omega})$	$Tanh(B\sqrt{j\omega})/[Y_0\sqrt{j\omega}]$
Q (CPE)	$Y_0(j\omega)^\alpha$	$1/Y_0(j\omega)^\alpha$

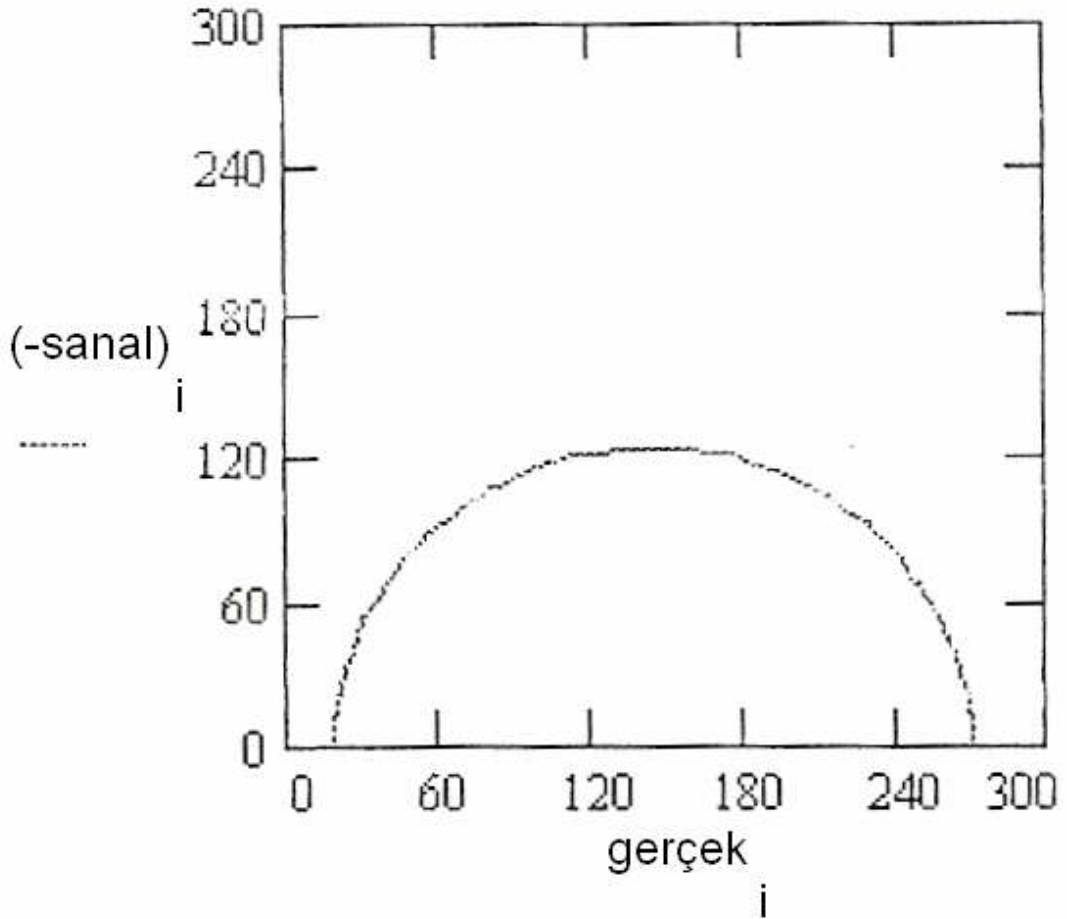
3.3.1 Model 1, Randles hücresi

Randles hücresi, en basit ve en çok bilinen hücre modellerinden biridir. Bir çözelti direnci, bir çift katman kapasitörü ve bir yük transfer veya polarizasyon direnci içerir. Kendi açısından kullanışlı olmasının yanı sıra Randles hücre modeli, diğer daha karmaşık modeller için genellikle bir başlangıç noktasıdır [31]. Randles hücrenin eşdeğer devresi Şekil 3.11' te gösterilmiştir [31]. Çift katman kapasitansı, yük transfer reaksiyonu dolayısıyla Empedans' la paraleldir [31].



Şekil 3.11. Randles hücrenin eşdeğer devresi [31].

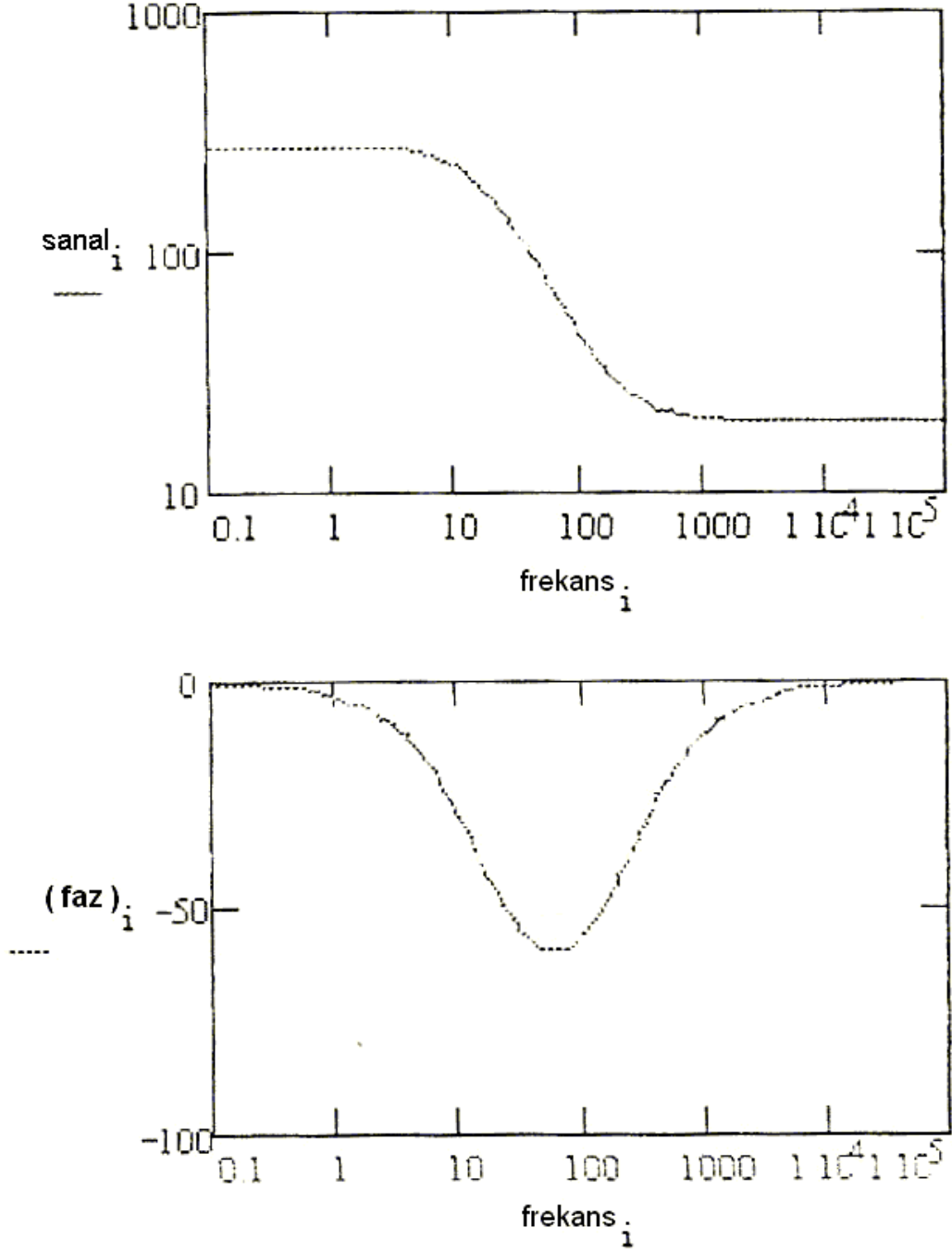
Şekil 3.12 tipik bir Randles hücrenin Nyquist grafiğidir [31]. Bu grafikteki parametreler 1 santimetrekare elektrodun 1 mm/yıl'lık sabit bir korozyona uğradığı varsayılarak hesaplanmıştır. Makul varsayımlar b katsayıları, metal yoğunluğu ve eşdeğer ağırlık için yapılmıştır. Bu şartlar altında polarizasyon direnci 250Ω olarak hesaplanmıştır. $40 \mu\text{F}$ 'lık bir kapasitans ve 20Ω 'luk bir çözelti direnci ayrıca varsayılmıştır [31].



Şekil 3.12. 1 mm/yıl korozyon oranı için Nyquist grafiği

Bir Randles hücresi için Nyquist grafiği her zaman bir yarım dairedir [31]. Çözelti direnci ile yüksek frekans kesişimindeki gerçel eksen değeri okunarak bulunabilir. Bu grafiğin orijinine yakın olan kesişimdir. Hatırlanmalıdır ki bu grafik $R_S = 20 \Omega$ ve $R_P = 250 \Omega$ kabul edilerek hesaplanmıştır. Diğer kesişimdeki düşük frekans gerçel eksen değeri, polarizasyon direnci ile çözelti direncinin toplamıdır. Bununla birlikte yarım dairenin çapı polarizasyon direncine eşittir (250Ω) [31].

Şekil 3.13 aynı hücre için Bode grafiğidir. Çözelti direnci ve çözelti direnci ile polarizasyon direncinin toplamı, büyüklük grafiğinden okunabilir. Tamamen kapasitif Empedansın tersine faz açısı 90° ye ulaşmaz. Eğer R_S ve R_P daha fazla farklı tutulsaydı faz 90° ye yaklaşabilirdi [31].

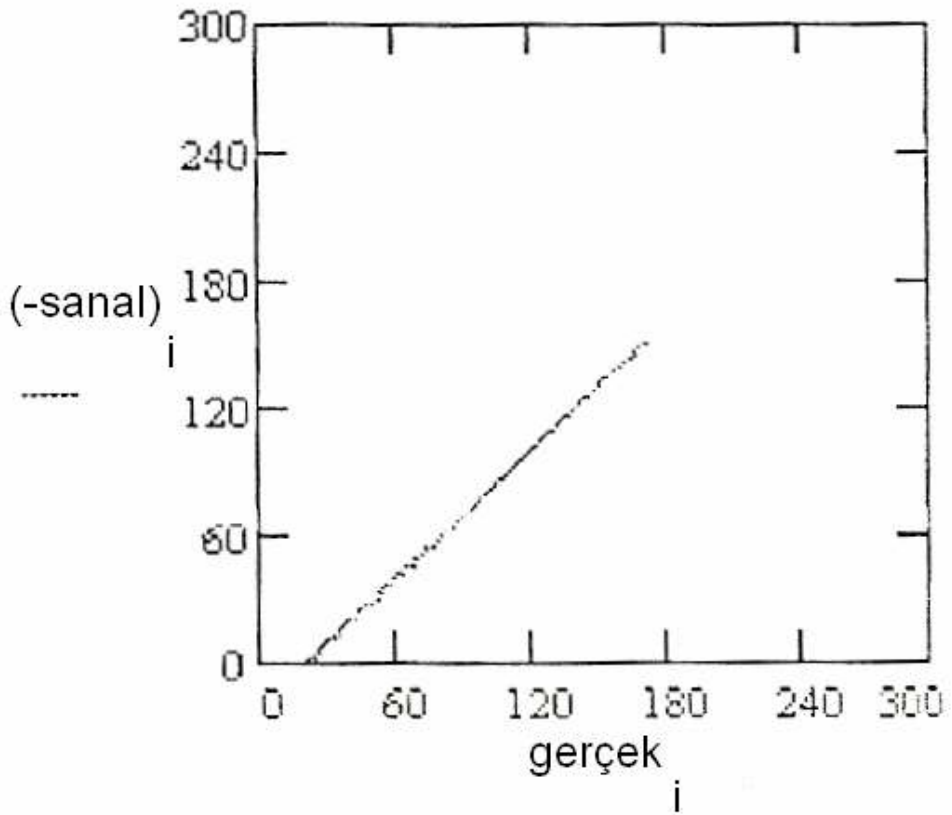


Şekil 3.13. 1 mm/yıl korozyon oranı için Bode grafiği.

3.3.2 Model 2, karışık kinetik ve difüzyon kontrolü

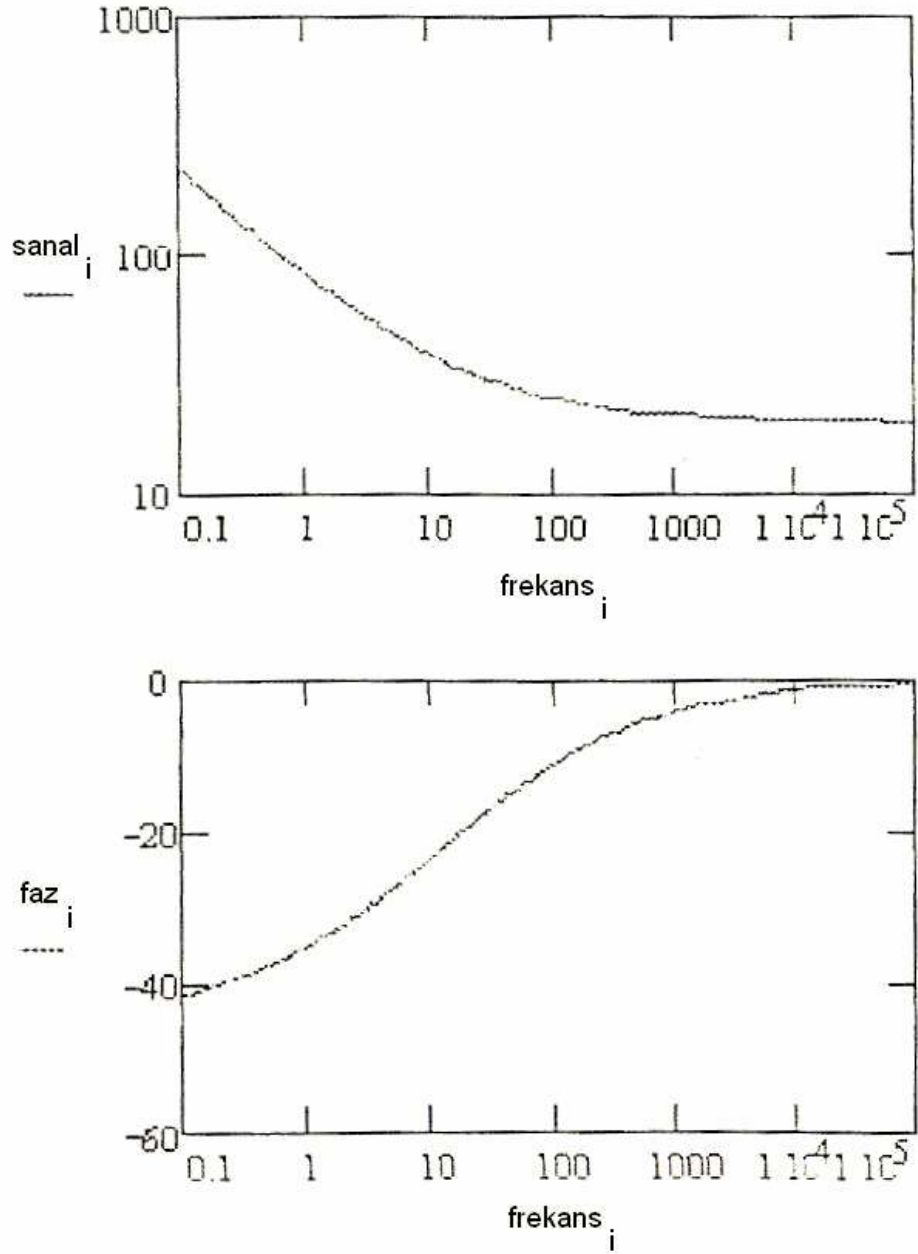
Öncelikle, hücre Empedansı olarak yalnızca bir dizi çözelti direncinin bulunduğu yarı-sonsuz difüzyonun hız belirleyici adım olduğu bir hücre varsayılmaktadır [31].

Bu hücre için Nyquist grafiği Şekil 3.14' de verilmiştir. $R_s = 20 \text{ W}$ olarak varsayılmıştır. Warburg katsayısı, oda sıcaklığında iki elektronlu bir transfer, $100 \mu\text{M}$ çözelti (yığın, dış çözelti) yoğunluğuna sahip tek bir türün difüzyonu ve 1.6×10^{-5} olan tipik difüzyon katsayısı için $120 \Omega \text{sn}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Warburg Empedansı'nın 45° eğime sahip düz bir çizgi olarak görüldüğüne dikkat edilmelidir [31].



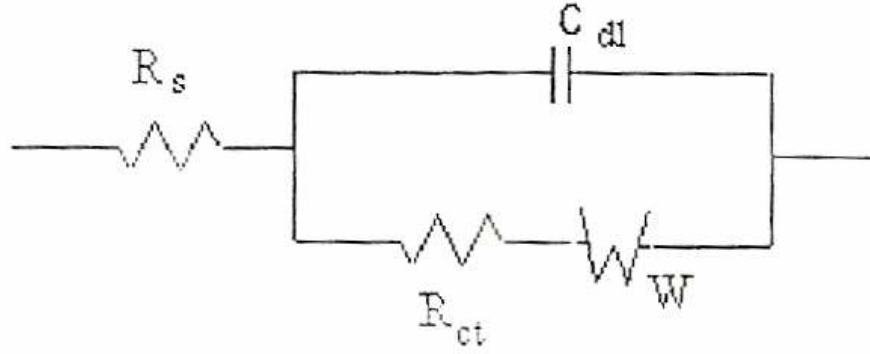
Şekil 3.14. Bir Warburg Empedansı için Nyquist grafiği

Aynı veriler Bode formatında Şekil 3.15' de sunulmuştur. Bir Warburg Empedansının faz açısı 45° dir [31].



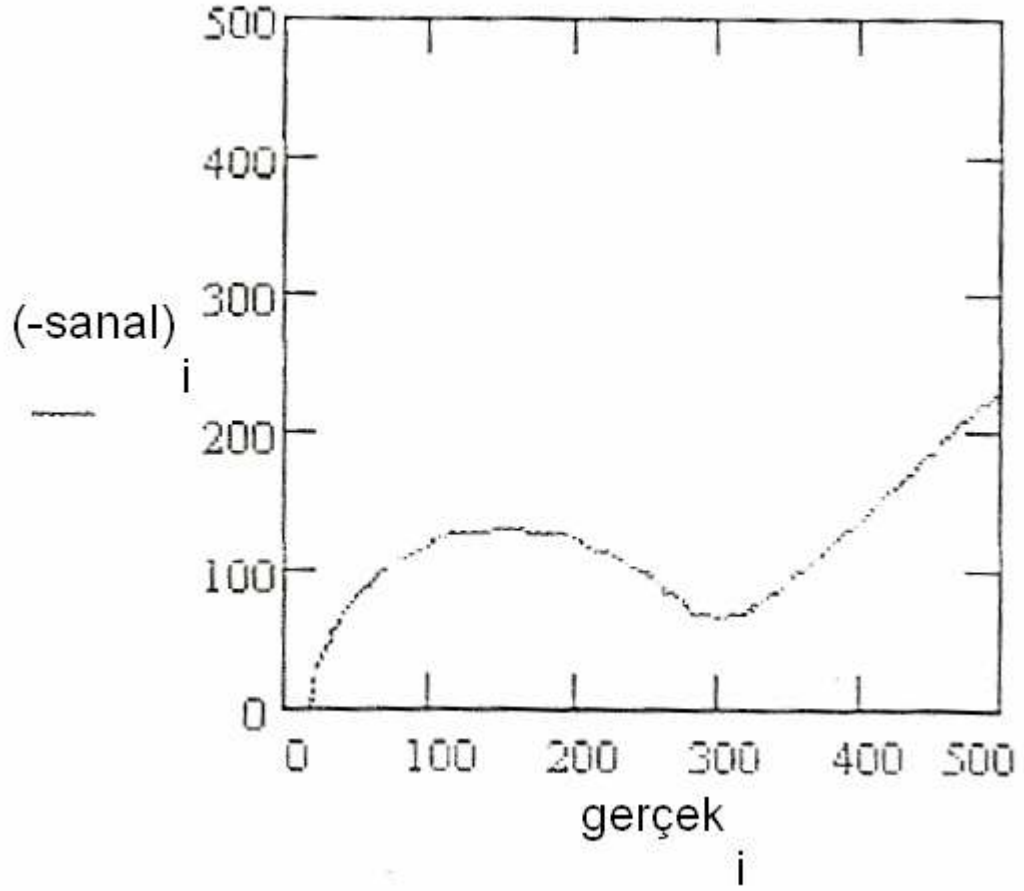
Şekil 3.15. Bir Warburg Empedansı için Bode grafiği

Bir çift katman kapasitansı ve bir yük transfer Empedansı eklenirse, Şekil 3.16’ da ki eşdeğer devre elde edilir [31].



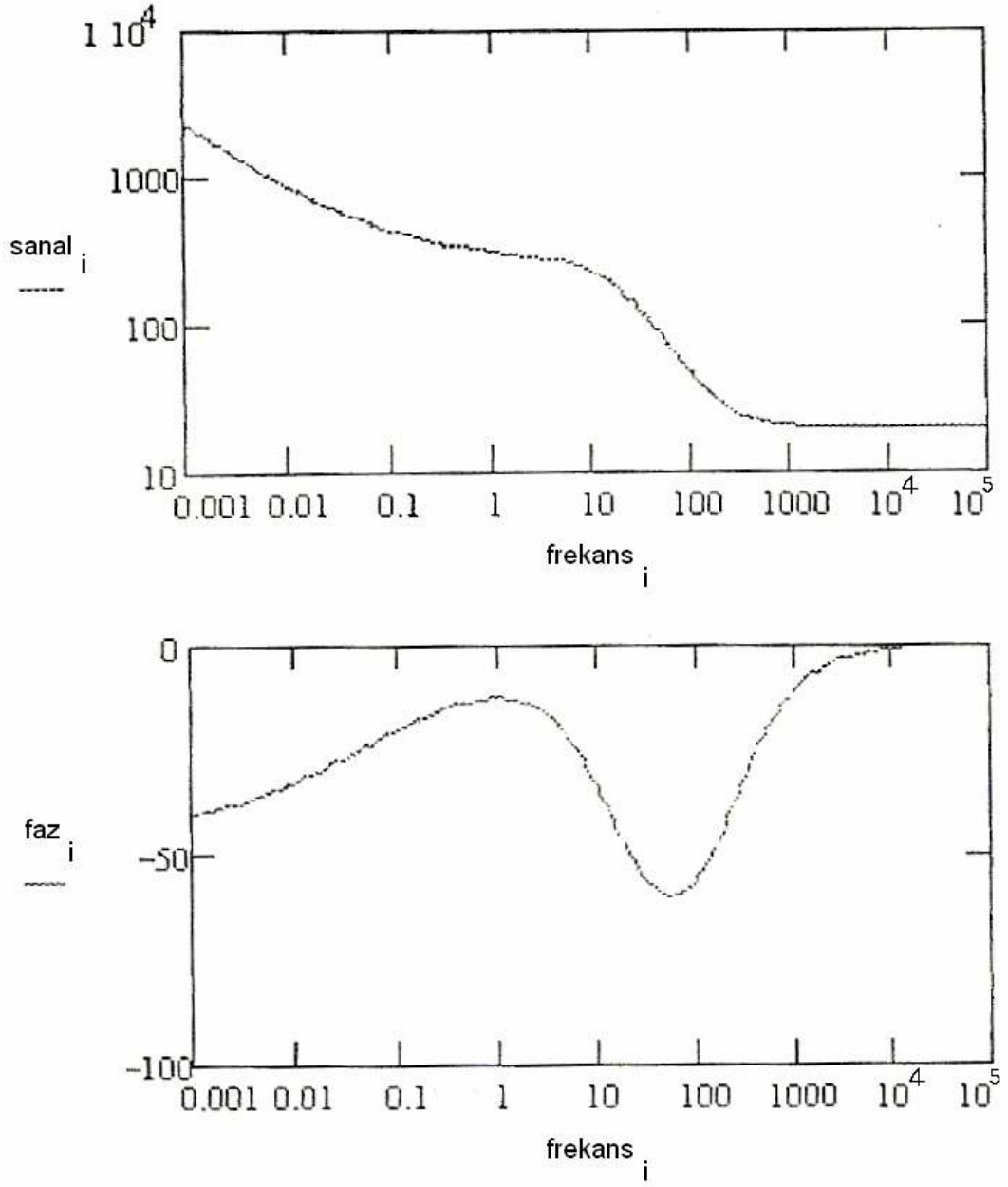
Şekil 3.16. Karışık kinetik ve yük transfer kontrolü eklenmiş eşdeğer devre.

Şekil 3.16’ daki devre, polarizasyonun kinetik ve difüzyon proseslerinin kombinasyonu sonucu olduğu bir hücreyi modeller. Bu devre için Nyquist grafiği Şekil 3.17’ de verilmiştir. Yukarıdaki örnekte de olduğu gibi Warburg katsayısı yaklaşık olarak $150 \text{ W sn}^{-1/2}$ olarak varsayılmıştır. Diğer varsayımlar, $R_s = 20 \text{ } \Omega$, $R_{ct} = 250 \text{ } \Omega$ ve $C_{dl} = 40 \text{ } \mu\text{F}$ ’ dır [31].



Şekil 3.17. Karışık kontrol devresi için Nyquist grafiği

Aynı veriler için Bode grafiği Şekil 3.18’ de verilmiştir. Düşük frekans sınırı kapasitör ile Warburg Empedansı’ nın, büyüklük eğimi ve faz farklılıklarını daha iyi göstermek için 1 mHz’ in altına çekilmiştir. Fazın düşük frekansta 45° ye yaklaştığına dikkat edilmelidir [31].



Şekil 3.18. Karışık kontrol devresi için Bode grafiği.

3.4 Model Parametrelerinin Verilerden Çıkartılması

EIS verileri genelde bir eşdeğer devre modeli olarak analiz edilir. Analiz yapılırken; modeldeki empedans ve ölçülen veriler ile örtüşen bir model bulunmaya çalışılır [31].

Modeldeki elektriksel bileşenlerin çeşitleri ve aralarındaki bağlantılar modelin empedans spektrumunun şeklini belirler. Model parametreleri (mesela bir rezistansın direnç değeri) spektrumdaki her özelliğin boyutunu (büyüklüğünü) belirler. Bu faktörlerin her ikisi de modelin empedans spektrumunun ölçülen bir EIS spektrumu ile ne derecede örtüştüğünü etkilemektedir [31].

Fiziksel bir modelde, modeldeki her bir bileşenin koşulsuz olarak elektrokimyasal hücredeki bir fiziksel süreçten gelmesi istenir. Daha önce bahsedilen tüm modeller fiziksel modellerdir. Verilen bir hücreye hangi fiziksel modelin uygun olduğunun seçimi hücrenin fiziksel özellikleriyle ilgili bilgilerden yapılır. Deneyimli EIS analizcileri hücrenin EIS spektrumunun şeklini, bu hücre için olası fiziksel modeller arasından seçmede yardımcı olması için kullanırlar. Eşdeğer Devre Modellemesi kısmındaki uygulama, EIS verilerine fiziksel model seçmeyle ilgili güzel bir örnektir [31].

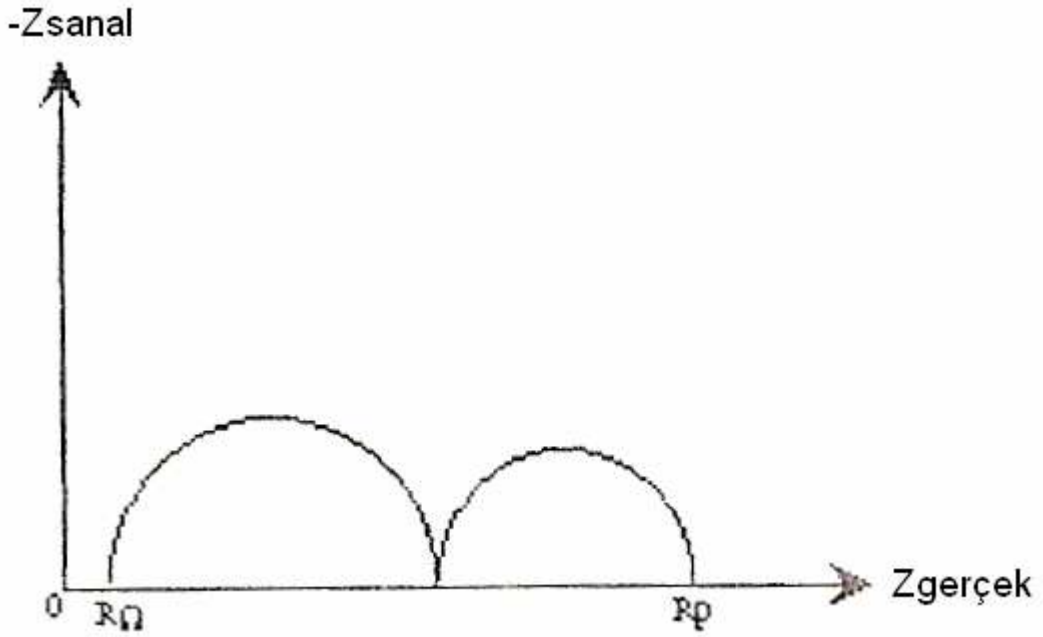
Modeller kısmen veya tamamen deneysel olabilir. Bu çeşit bir modeldeki devre bileşenler hücredeki fiziksel süreçlere ait değildir. Bu model modelin empedansı ile, ölçülen empedans arasındaki mümkün olan en iyi uyuşmayı vermesi için seçilmiştir [31].

Deneysel bir model, bir spektrumdan bileşen empedanslarını başarılı bir şekilde çıkararak oluşturulabilir. Bir empedansın çıkarılması spektrumu basitleştirirse, bu bileşen modele eklenir ve sonraki bileşen empedansı basitleştirilmiş spektrumdan çıkarılır. Bu işlem spektrum tamamen ortadan kalktığında sona erdirilir ($Z=0$) [31].

Görüldüğü gibi, fiziksel modeller deneysel (ampirik) modellere göre genellikle daha çok tercih edilirler [31].

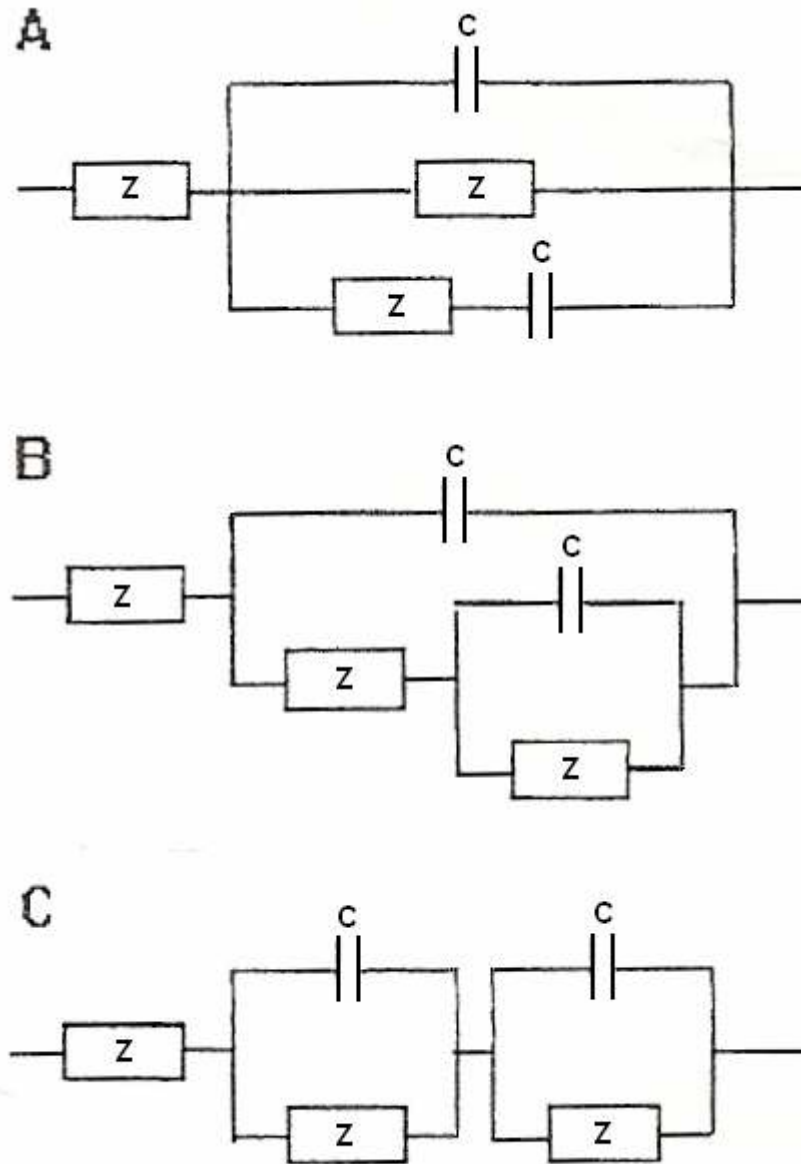
3.4.1 Modellerin özgünlüğü

Şekil 3.19' te gösterilen empedans spektrumu iki adet tanımlanan zaman sabiti göstermektedir.



Şekil 3.19. İki zaman sabitli spektrum

Bu spektrum Şekil 3.20' de gösterilen eşdeğer devrelerin herhangi biriyle modellenebilir [31].



Şekil 3.20. İki zaman sabitine sahip eşdeğer devre modelleri

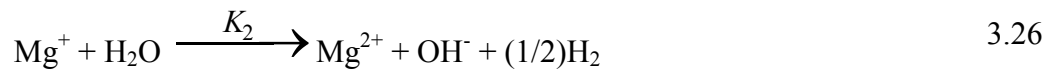
Görüldüğü üzere, spektrumu tanımlayan tek bir eşdeğer devre yoktur. Veri dizisine iyi bir uyumu sağlayan bir eşdeğer devrenin hücrenin doğru bir fiziksel modelini sunduğu varsayılmaz [31].

Hatta fiziksel modeller bile bu anlamda şüphe altındadır. Mümkün olduğu zaman fiziksel model kullanılmadan önce doğrulanmalıdır. Modeli doğrulamanın bir yolu tek bir hücre bileşenin değiştirmektir (örneğin boya katmanının kalınlığını arttırmak). Bu durumda Empedans spektrumunda beklenen değişiklikler gözlenebiliyor mu kontrol edilmelidir [31].

DeneySEL modeller daha da fazla dikkatle ele alınmalıdır. Modele çokça devre elemanı ekleyerek her zaman iyi görünen bir uyum elde edilebilir. Ne yazık ki, bu elemanlar incelemek istediğiniz hücre süreçleriyle az bir alakaya sahip olabilir. Bu elemanlardaki değişikliklerle sonuçlar çıkarmak özellikle tehlikelidir. DeneySEL modeller bu yüzden mümkün olduğunca en az sayıda eleman kullanmalıdır [31].

3.5 Magnezyumun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi

Oluşan anodik reaksiyonlar aşağıdaki gibi açıklanabilir.



Metalik magnezyumun anodik çözünmesinin ilk adımında, denklem 3.25 bir elektrokimyasal reaksiyonla Mg^+ iyonları üretmektedir. Bu adım hız belirleyici adım olarak tanımlanabilir. K_{1+} ve K_{1-} , sırasıyla denklem 3.25' de ileri ve geri reaksiyon hızlarıdır. Denklem 3.26, kimyasal hidrojen oluşum reaksiyonudur. Bu aşamada Mg^+ , Mg^{+2} , ye yükseltgenir. Denklem 3.25' de gerçekleşen reaksiyon en yavaş gerçekleşen reaksiyon olduğundan hız belirleyicidir. K_{1+} ve K_{1-} , K_2 ' den çok daha küçük olmalıdır. Mg^+ ara türlerinin yoğunluğu (C_m), Mg^{+2} yoğunluğundan çok daha düşük olmalıdır. Reaksiyonların (denklem 3.25, 3.26, 3.27) tek başlarına çok karmaşık süreçler olabileceği göz önüne alınmalıdır. Her biri, çok daha fazla, ayrıntılı ara adımlardan oluşabilir ve reaksiyonların hızını etkileyebilecek 3.25, 3.26, 3.27 denklemlerinde olmayan başka maddeler içerebilir [11].

I_1 ve I_3 ' nin, denklem 3.25 ve 3.27' in akım yoğunlukları olduğu kabul edilirse;

$$I_1 = FK_{1+} - FC_m K_{1-} \quad 3.28$$

$$= Fk_{1+} \exp(E/\beta_{1+}) - FC_m k_{1-} \exp(-E/\beta_{1-}) \quad 3.29$$

$$I_3 = I_{30} \exp(-E/\beta_3) = 2FK_3 = 2Fk_3 \exp(-E/\beta_3) \quad 3.30$$

- E : Elektrot potansiyeli
 F : Faraday sabiti
 k_{1+}, k_{1-}, k_3 : Sırasıyla denklem 3.25 ve 3.27' in elektro-kimyasal reaksiyon sabitleridir.
 $\beta_{1+}, \beta_{1-}, \beta_3$: k_{1+}, k_{1-}, k_3 reaksiyon sabitlerine denk gelen Tafel sabitleri

Kısmi koruyucu yüzey filmi, magnezyumun korozyon sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Yüzey filminin hasarlı bölgesi (θ), uygulanan potansiyelin veya akım yoğunluğunun artmasıyla artmaktadır [11, 27, 28, 30]. Mükemmel yüzey filmi ile kaplanmış ($1-\theta$), bölgenin üzerinde, katodik hidrojen oluşumu (I_{cp}) ve anodik magnezyum çözünmesi (I_{ap}) bulunmaktadır [11]. Bu nedenle magnezyum elektrotunun

toplam elektrokimyası, yani anodik ve katodik reaksiyonları (I_{cp} ve I_{ap}), yüzey filminin bozulmuş olan bölümünde ve yüzey filmin üzerinde oluşan reaksiyonların toplamıdır ve şöyle açıklanabilir [11];

$$I_a = \theta I_{ao} + (1 - \theta) I_{ap} \quad 3.31$$

$$I_c = \theta I_{co} + (1 - \theta) I_{cp} \quad 3.32$$

I_{ao} ve I_{co} , yüzey filminin bozulmuş bölgesindeki filmsiz yüzey ile ilişkili anodik ve katodik elektrokimyasal prosesler şöyle ifade edilebilir [11];

$$I_{ao} = I_1 \quad 3.33$$

$$I_{co} = I_2 \quad 3.34$$

I_{cp} ve I_{ap} , I_1 ve I_3 ' e göre büyüklük olarak daha küçüktür, çünkü bu reaksiyonların film ile kaplanmış yüzeylerde genelde gerçekleşmesi çok zordur. Bu yüzden, I_{cp} ve I_{ap} , film yüzeyi herhangi bir bozulmuş bölgeye sahipse genellikle ihmal edilebilirler. I_{cp} ve I_{ap} , ancak magnezyum yüzeyi mükemmel bir tabaka ile kaplandığı zaman hesaba katılmalıdır [11].

Kaplamanın bozuk olduğu bazı bölgelerin olduğu durumda, film bulunmayan bölge $1 > \theta > 0$ olarak ifade edilebilir. $I_{ao} \gg I_{ap}$ ve $I_{co} \gg I_{cp}$ olduğundan, 3.31 ve 3.32 denklemleri aşağıdaki gibi yazılabilir [11];

$$I_a = \theta I_1 \quad 3.35$$

$$I_c = \theta I_3 \quad 3.36$$

Bütün yüzey filmi kaplanması olması durumunda, $\theta \rightarrow 0$, 3.31 ve 3.32 denklemleri, 3.37 ve 3.38 denklemleri şeklini alır [11];

$$I_a = I_{ap} \quad 3.37$$

$$I_c = I_{cp} = I_{pc} \exp(-E/\beta_{pc}) \quad 3.38$$

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını incelemek için çok kullanışlı bir tekniktir. Bir elektrokimyasal korozyon sistemi genelde birçok farklı bireysel reaksiyon prosesinden oluşmaktadır. Farklı reaksiyon prosesleri, herhangi bir elektrot potansiyelinde farklı reaksiyon hızına sahiptir. Değişen elektrot potansiyeline verdikleri cevaplar da farklıdır. Bir reaksiyon prosesi, ancak eğer uygulanan potansiyelin değişim miktarı süreç hızı ile uyuyorsa, belirgin bir akım üretir. Bundan dolayı eğer farklı frekanslara sahip bir dizi küçük AC potansiyel değişimleri bir elektrota uygulanırsa, reaksiyon süreçlerinde bulunan reaksiyon sürecinin cevabı farklı frekans aralıklarında oluşur. Bu cevaplar incelenerek bireysel süreçler anlaşılabilir [11].

EIS' de ölçülen değer, $Z(\omega)$, elektrot yüzeyinin elektrokimyasal empedansdır. Uygulanan potansiyel $E = E_0 \sin(\omega t)$ ve sonuçta ortaya çıkan akım yoğunluğu $i = i_0 \sin(\omega t + \phi)$ arasında, frekansa bağlı oran faktörü $Z(\omega) = E(\omega)/i(\omega)$; ω uygulanan frekans, ϕ potansiyel ve akım yoğunluğu arasındaki faz açısıdır. $Z(\omega)$ kompleks değerli bir vektör niteliği taşır. $Z'(\omega)$ gerçel, $Z''(\omega)$ sanal bileşen ve $j = \sqrt{-1}$ olduğu kabul edilir. $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Ortak veri gösterim Nyquist grafiğidir; şekil 3.21' de görüleceği gibi x- eksenini $Z'(\omega)$ ve y- eksenini $Z''(\omega)$ olarak adlandırılmıştır. Son akım, uygulanan potansiyel ile aynı frekansta olursa Empedans basit bir dirence eşit olacaktır. Eğer $\phi=0$ olursa, $Z''=0$ ve $Z(\omega) = Z'(\omega) = R$ (R saf direnç) olur. Bu Z' ekseninde bir nokta olarak ifade edilebilir [11].

Eğer faz açısı, $\phi = +90^\circ$ ise Empedans, $Z' = 0$ ve $-Z'' \geq 0$ sahip bir kapasitansa eşit olacaktır. Şayet, $\phi = -90^\circ$ ise Empedans, $Z' = 0$ ve $-Z'' \leq 0$ e sahip bir indüktöre eşit olacaktır [11].

Bir elektrot sisteminin küçük bir AC uyarıcı potansiyeline olan cevabı iki kısımdan oluşmaktadır. Bir tanesi frekansın bir fonksiyonu olan Faradaik olmayan ΔI_{NF} akım yoğunluğudur. Sebebi, elektrot ile çözelti ara yüzeyi boyunca yük biriktirici ve yük azaltıcı proseslerdir. Diğer cevap ΔI_F Faradaik akım yoğunluğudur. ΔI_F , elektrot reaksiyonlarının hızındaki değişimleri ifade etmektedir. Bu yüzden ara yüzey, bir C_{dl} çift katman kapasitansından ve bir Y_F Faradaik geçirgenlikten oluşan bir paralel devreye eşittir. Elektrot için geçirgenlik Y (veya Z Empedansı) olarak tanımlanabilir [11].

$$\frac{1}{Z} = y = j\omega C_{dl} + Y_F \quad 3.39$$

Difüzyonun reaksiyona dahil edilmediği durumda Faradaik süreçlerin analizi için bir teori geliştirmiştir. Eğer elektrot reaksiyonu, bir X yüzey durum değişkeni tarafından kontrol ediliyorsa, Y_F - Faradaik geçirgenliği aşağıdaki (denklem 3.40) şekilde ifade edilebilir [11].

$$Y_F = 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X) (\partial X' / \partial E) / [j\omega - \partial X' / \partial X] \quad 3.40$$

$X' = \partial X / \partial t$ ve geçici direnç R_{ct} olarak aşağıda (denklem 3.41' de) verilmektedir;

$$R_{ct} = \partial E / \partial I_F \quad 3.41$$

Denklem 3.40' deki ifade geliştirilerek denklem 3.41' deki forma getirilebilir [11, 29].

$$Y_F = 1/R_F + (\partial I_F / \partial X)(dX/dE) / [1 - j\omega / \partial X' / \partial X] \quad 3.42$$

Benzer şekilde ifade etmek gerekirse denklem 3.43 elde edilir.

$$Y = j\omega C_{dl} + 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X)(dX/dE) / [1 - j\omega / \partial X' / \partial X] \quad 3.43$$

Şekil 3.21' de a ve b, Nyquist diyagramları tahmini olarak denklem 3.43' ün şeklini göstermektedir. C_{dl} çift katman kapasitansından dolayı bütün yüksek frekans aralıklarında bir kapasitif lup bulunmaktadır.

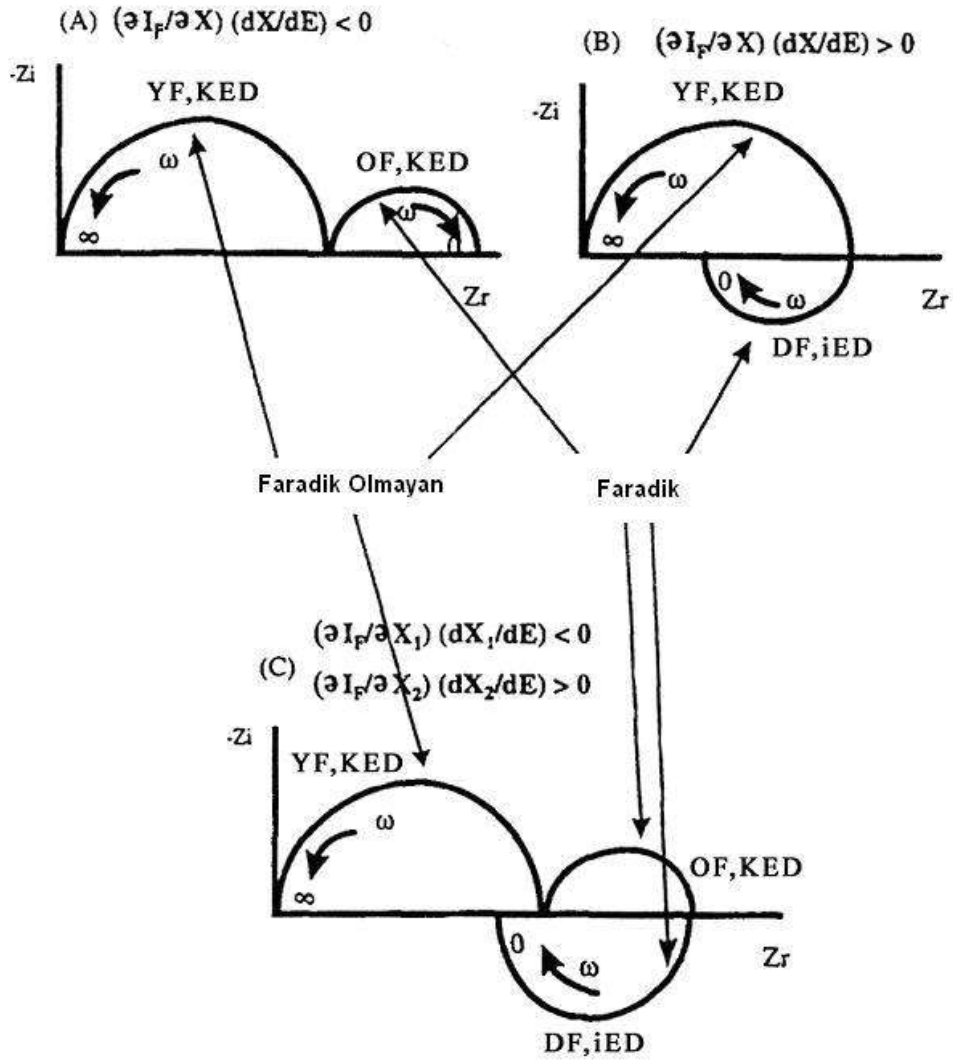
Şekil 3.21 a, buna ek olarak, $(\partial I_F / \partial X)(\partial X / \partial E) < 0$ iken Faradaik elektrokimyasal reaksiyon süreçlerinden dolayı olan orta frekanslarda bir kapasitif lup olduğunu göstermektedir. Şekil 3.21 b, $(\partial I_F / \partial X)(\partial X / \partial E) > 0$ iken düşük frekans aralığında bir indüktif özelliğin bulunduğunu göstermektedir.

Eğer elektrot süreçlerini kontrol eden iki yüzey durum değişkeni varsa ve bu iki değişken X_1 ve X_2 birbirinden bağımsız ise, elektrotun geçirgenliğinin aşağıdaki gibi açıklanabilir [11,29].

$$Y_F = 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X_1)(dX_1/dE) / [1 - j\omega / (\partial X'_1 / \partial X_1)] \\ + (\partial I_F / \partial X_2)(dX_2/dE) / [1 - j\omega / (\partial X'_2 / \partial X_2)] \quad 3.44$$

Faradaik ve Faradaik olmayan süreçler bir araya getirildiğinde denklem 3.45 şeklinde olacaktır.

$$Y = j\omega C_{dl} + 1/R_{ct} + (\partial I_F / \partial X_1)(dX_1/dE) / [1 - j\omega / (\partial X'_1 / \partial X_1)] \\ + (\partial I_F / \partial X_2)(dX_2/dE) - [1 - j\omega / (\partial X'_2 / \partial X_2)] \quad 3.45$$



Şekil 3.21. Şematik Nyquist Diyagramları (YF=Yüksek Frekans, OF=Orta Frekans, DF=Düşük Frekans, KED=Kapasitif Elektrik Devre, İED=İndüktif Elektrik Devre)

Şekil 3.21. c Nyquist diyagramı, orada iki kapasitif lup ve bir indüktif lup bulunduğunu göstermektedir. Yüksek frekans aralığındaki kapasitif lup esas olarak C_{dl} ve R_{ct} den kaynaklanmaktadır. Orta frekans (OF) ve düşük frekans aralığında, iki luptan biri kapasitif diğeri indüktif olan iki kapasitif elektrik devre, denklem 3.45' deki son iki teriminin sonucudur [11, 29].

Denklem 3.25 ve 3.27' deki reaksiyon dizisi iki bağımsız yüzey durum değişkenini içermektedir: θ , yüzeyin filmsiz bölgesi ve C_m , Mg^+ konsantrasyonu olması durumunda denklem 3.46 ve 3.47 elde edilir.

$$X_1 = \theta \quad 3.46$$

$$X_2 = C_m \quad 3.47$$

Uygulanan elektrot potansiyeli E arttırıldıkça ilk değişken olan θ artmıştır. $\theta \neq 0$ iken, denklem 3.48 elde edilir.

$$d\theta/dE > 0 \quad 3.48$$

Anodik ve katodik akım yoğunluklarının farkı her zaman Faradaik akım yoğunluğunu vermektedir. Denklem 3.49 elde edilir.

$$I_F = I_a - I_c \quad 3.49$$

$\theta \neq 0$ iken, denklem 3.35 ve 3.36' ye göre denklem 3.50 elde edilir.

$$I_F = \theta (I_1 - I_3) \quad 3.50$$

Magnezyum anodik olarak polarize edildiğinde ölçülen akım yoğunluğu artan potansiyelle sabit ve monoton olarak artmıştır. $I_F > 0$ ve $I_1 - I_3 > 0$, anodik akım yoğunluğu, θ arttıkça artmalıdır. Sonuçta;

$$\partial I_F / \partial \theta = I_1 - I_3 > 0 \quad 3.51$$

Denklem 3.48 ve 3.51 birleştirildiğinde 3.52 denklemi elde edilir.

$$(\partial I_F / \partial \theta) (d\theta / dE) > 0 \quad 3.52$$

Denklem 3.52, Nyquist diyagramının θ yüzey durum değişkeni ile ilişkili bir indüktif lup içermesi gerektiği göstermektedir.

Bunun tersine, katodik polarizasyon kısmı için $I_F < 0$ veya $I_1 - I_3 < 0$ dir. 3.53 ve 3.54 denklemleri elde edilir.

$$\partial I_F / \partial \theta = I_1 - I_3 > 0 \quad 3.53$$

$$(\partial I_F / \partial \theta) (d\theta / dE) < 0 \quad 3.54$$

θ nin değişiminin sebep olduğu bir kapasitif lup beklenebilir.

Özet olarak, denklem 3.52 ve 3.54 ilk durum değişkeninin (θ), yüzey filminin hasarlı olan bölümünü, anodik olarak polarize edilmiş magnezyum için EIS diyagramında bir indüktif lup ve katodik olarak polarize olmuş magnezyum için bir kapasitif lup vermektedir. Bu tahminler kısmen koruyucu yüzey filmi içindir. Şayet yüzey filmi mükemmel ise, yani $\theta = 0$, bu döngüler olmayacaktır.

İkinci değişken C_m için, $\theta \neq 0$ olduğunda denklem 3.30' in denklem 3.50' de yerine koyulması ile 3.55 denklemi elde edilir.

$$I_F = \theta(FK_{1+} - C_m FK_{1-} - I_3) \quad 3.55$$

3.55 denklemi sonucunda 3.56 denklemi elde edilir.

$$\partial I_F / \partial C_m = -\theta FK_{1-} < 0 \quad 3.56$$

Elektrot sistemi durgun halden iken AC empedans deneyi gerçekleştirildiğinden,

$$dC_m/dt = \theta(K_{1+} - C_m K_{1-} - C_m K_2) = 0 \quad 3.57$$

$$C_m = K_{1+}/(K_{1-} + K_2) \quad 3.58$$

$$dC_m/dE = [(K_{1+}/\beta_{1+})(K_{1-} + K_2) + K_{1+}K_{1-}/\beta_{1-}]/(K_{1-} + K_2)^2 \quad 3.59$$

$$\begin{aligned} dC_m/dE &= [(K_{1+}/\beta_{1+})(K_{1-} + K_2) + K_{1+}K_{1-}/\beta_{1-}]/(K_{1-} + K_2)^2 \\ &= (2K_{1+}K_{1-} + K_{1+}K_2)/[\beta(K_{1-} + K_2)]^2 \end{aligned} \quad 3.60$$

Kısaca denklem 3.25 ve 3.27 için reaksiyonların transfer parametreleri yaklaşık 0.5 ve eşit olduğunu varsaydığımızda, $\beta_2 = \beta_{1-} = \beta_{1+} = \beta$ olacaktır. Denklem 3.59 şu şekilde yeniden denklem 3.60' da ki gibi yazılabilir.

$$dC_m/dE > 0 \quad 3.61$$

$$(\partial I_F / \partial C_m)(dC_m/dE) < 0 \quad 3.62$$

Denklem 3.62' ün anlamı, eğer magnezyum yüzey filmi mükemmel değilse, yani $\theta \neq 0$, Mg^+ ara türleri EIS diyagramında bir kapasitif lup üretmektedir. Fakat mükemmel film durumunda, $\theta = 0$ ise, eşitlik geçerliliğini kaybeder. C_m göz önünde bulundurulmadığından, I_F ' nin C_m ile bir alakası kalmaz. Böylece EIS diyagramında C_m tarafından oluşturulan bir kapasitif lup olmayacaktır.

Anodik olarak polarize edilmiş magnezyum elektrotlar orta ve düşük frekans aralıklarında bir kapasitif ve bir indüktif lup sergilemektedirler. İndüktif lup esas olarak kısmen koruyucu yüzey filmi, kapasitif lup bozulmuş kısımdaki Mg^+ iyon yoğunluğu ile ilişkilendirilmektedir. Magnezyum katodik olarak polarize edildiğinde ise orta ve düşük frekansta kapasitif ve indüktif lup görülmektedir. Oldukça negatif katodik potansiyelde, magnezyum yüzeyinin tam bir film kaplanmasıyla tutarlıdır. Bu durumda θ ve C_m artık yüzey durum değişkenleri değildir. Mükemmel film sadece, kapasitans (C_{dl}) ile dirence (R_{ct}) eşit olan bir ara yüz boyunca paralel bir bağlantı devresi olarak davranmaktadır. Bu yüzden Nyquist Diyagramlarında bir tane kapasitif lup bulunmaktadır. E_{corr} deki magnezyum için Nyquist Diyagramları anodik ve katodik potansiyeldeki durumların arasında bir durumu gösterir. E_{corr} da, θ ve C_m hala durum değişkenleridir, yani Nyquist Diyagramları anodik olarak polarize edilmiş magnezyumun diyagramları ile benzerlik göstermektedir.

Yüksek frekans aralığında Nyquist Diyagramları her zaman kapasitif bir lupa sahiptir. Bu durum, $R_{ct} // C_{dl}$ devresinden kaynaklanmaktadır. C_{dl} , $50\mu F/cm^2$ olarak sabitlenmiştir. Potansiyelin artması ile C_{dl} nin artmasının sebebi, artan potansiyel ile yüzey filminin hasarlı alanları artmaktadır ve hasarlı alanın reaksiyon direnci filmle kaplanmış alanından daha düşük olmasıdır. Anodik kısımda artan uygulanan potansiyel ile R_{ct} ' deki düşüşün nedeni benzer şekilde açıklanabilir. Yüzey filminin bozuk kısmı artan potansiyelle arttı ve bozuk alanın reaksiyon direnci filmle kaplanmış alandan çok daha düşük olacaktır. R_{ct} korozyon potansiyeline yakın olan katodik potansiyelde maksimum değere sahiptir. R_{ct} daha negatif potansiyelerde azalmaktadır. Potansiyel aşırı negatif olduğu durumda yüzeyde neredeyse mükemmel bir film vardır [11].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını incelemek için kullanışlı bir yöntemdir. Yapılan çalışmada AZ63 alaşımının elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için bu faydalı yöntem kullanılmıştır. Bu sebeple elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminin teorisi anlatılmaya çalışılmıştır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1 Deney Çözeltisinin Hazırlanması

Deney çözeltisinin hazırlanmasında çifte damıtılmış su kullanılmıştır. Çözelti deneylerden önce argon gazı ile oksijenden arındırılmış ve bu işlem deney boyunca sürdürülmüştür. Test çözeltileri, 0.1 M H_3PO_4 tampon çözeltisi kullanılarak ve gerekli miktarda KOH eklenerek pH 7' de sabitlenmiştir. 0.1 M K_2SO_4 destek elektrolit olarak, tüm test çözeltilerinde kullanılmıştır.

4.2 Elektrotun Hazırlanması

Elektrokimyasal deneylerde kullanılan numuneler, teflondan bir silindirik parçanın içine yerleştirilmiştir. Teflon yatak ile elektrot arasındaki boşluk, epoksi ile doldurulmuştur. Epoksinin sertleşmesi beklenmiştir. Her deneyden önce, deneyde kullanılacak elektrodun yüzeyi (0.5 cm^2) 800, 1000, 1200 meş' lik zımpara kağıdı ile zımparalanmış ve 1µm elmas pasta ile parlatılmıştır. Elmas pasta kalıntıları, aseton ve iki kez damıtılmış su kullanılarak, elektrot yüzeyinden arındırılmıştır.

4.3 Kullanılan Cihazlar ve Elektrokimyasal Metotlar

Bir çalışma elektrotu (alaşım numunesi), bir yardımcı elektrot (platin kablo ağı) ve bir referans elektrottan oluşan standart üç elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler DC105 ve EIS300 korozyon analiz yazılımlarına sahip olan bir bilgisayar ve bu bilgisayar tarafından kontrol edilen bir Gamry Model PC4/300 mA potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Döner disk elektrot deneyleri (RDE) EG&E 616

Model dönen düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler rotasyonsuz (0 devir/dakika) ve rotasyonlu (1000 devir/dakika) koşullarda uygulanmıştır. Elektriksel bağlantı, elektrodun arkası RDE düzeneğe bağlanarak sağlanmıştır. Bütün deneyler 800 mililitre hacimli cam bir hücrede gerçekleştirilmiştir.

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, potansiyeli E_0 -200 mV' den (E_0 açık devre potansiyelidir) $-1.20V$ veya $-1.00V$ ' a kadar 1 mVs^{-1} ' lik adımlarla ve dakikada 1000 dönüşte (1000 RPM) elde edilmiştir. Her polarizasyon deneyi, elektriksel olarak sabit bir hal elde etmek amacıyla elektrot 1 saat boyunca E_0 ' da tutuktan sonra gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Döküm ve Homojen AZ63 Alaşımlarının Mikro Yapısı

AZ63, %6 Al - %3 Zn içeren döküm ve homojen alaşımların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.1.a ve Şekil 5.1.b’ de verilmiştir. Döküm alaşımı, α matris fazı ile $\alpha+\beta$ ötektik faz karışımından oluşmaktadır. Şekil 5.1.a’ da açık renkli kısımlar, tane sınırları boyunca uzanan ve alüminyumca zengin $\alpha+\beta$ ötektik faz karışımını göstermektedir. Ötektik faz karışımı içerisinde bulunan β fazı yarı iletken $Mg_{17}Al_{12}$ olarak adlandırılırken, kullanıcılar tarafından Mg_4Al_3 olarak da bilinmektedir. Koyu bölge ise düşük miktarda alüminyumun çözüldüğü α matris fazını göstermektedir. Şekil 5.1.b’ de homojenleştirilmiş AZ63 alaşımının mikrofrafı görüldüğü gibi tek renktedir. Homojenleştirme işlemi ile ötektik faz karışımı, yapı boyunca çözüldürülmüştür.

Alaşımların % ağırlık olarak kimyasal bileşimi çizelge 5.1’ deki gibidir.

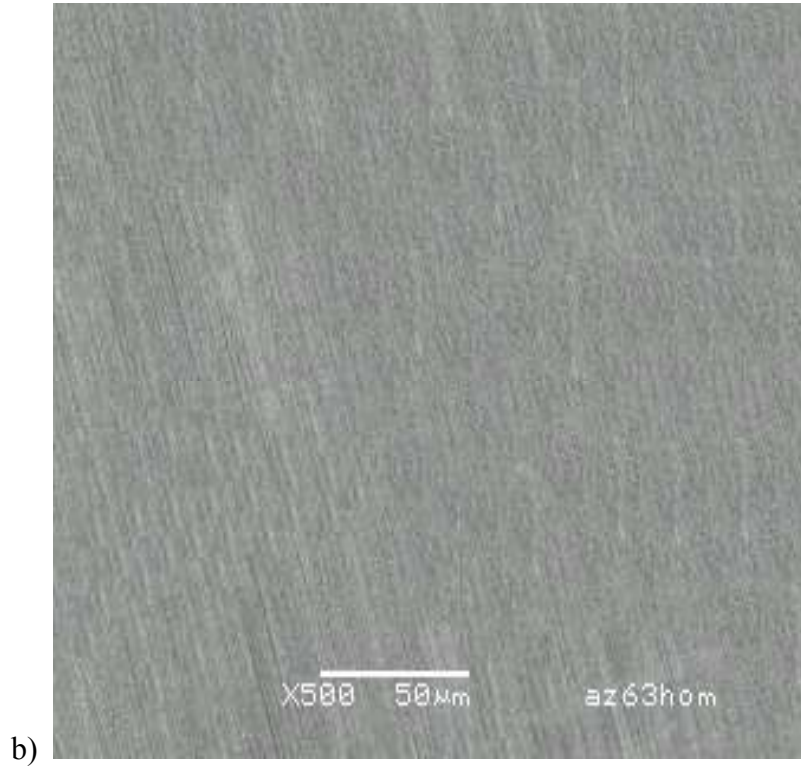
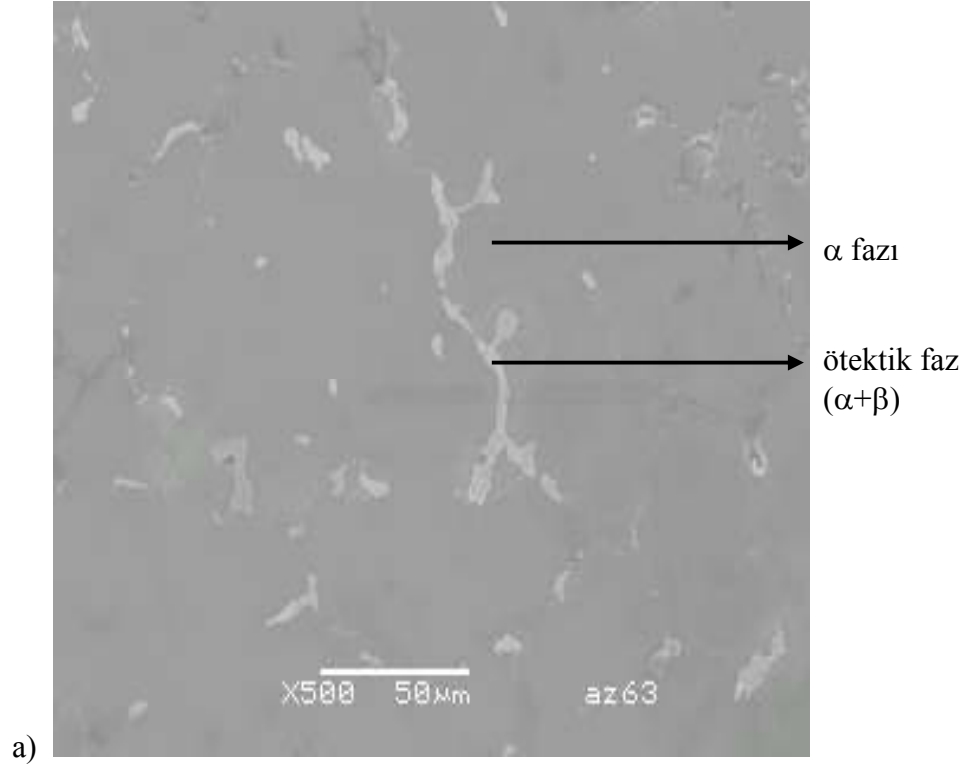
Çizelge 5.1. AZ63 döküm ve homojen alaşımlarının kimyasal bileşimi

Alaşım	Al	Zn	Cu	Ni	Mn	Si
AZ63 Döküm	5.65	2.7	0.08	0.01	0.11	0.12
AZ63 Homojen	5.65	2.7	0.08	0.01	0.11	0.12

5.2 Homojenleştirme Isıl İşlemi

Döküm numunenin mikro yapısının birincil α , ötektik α ve β çökeltisi içerdiği belirtilmişti. Döküm numune, 420°C' de 24 saat bekletilir ve hızlı şekilde soğutularak alüminyumun yapıya homojen bir biçimde dağılması sağlanmıştır. Şekil 5.1.b' de tek fazlı yapıdan görüldüğü gibi uygulanan homojenleştirme işleminin yeterli olduğu anlaşılmaktadır. Homojenleştirme ısıl işlemi ile α taneleri önemli ölçüde alüminyumca zenginleşmektedir.

24 saat için 420°C' deki homojenleştirme ısıl işlemi döküm numune için β çökeltisini çözmede etkili bulunmuştur [6].

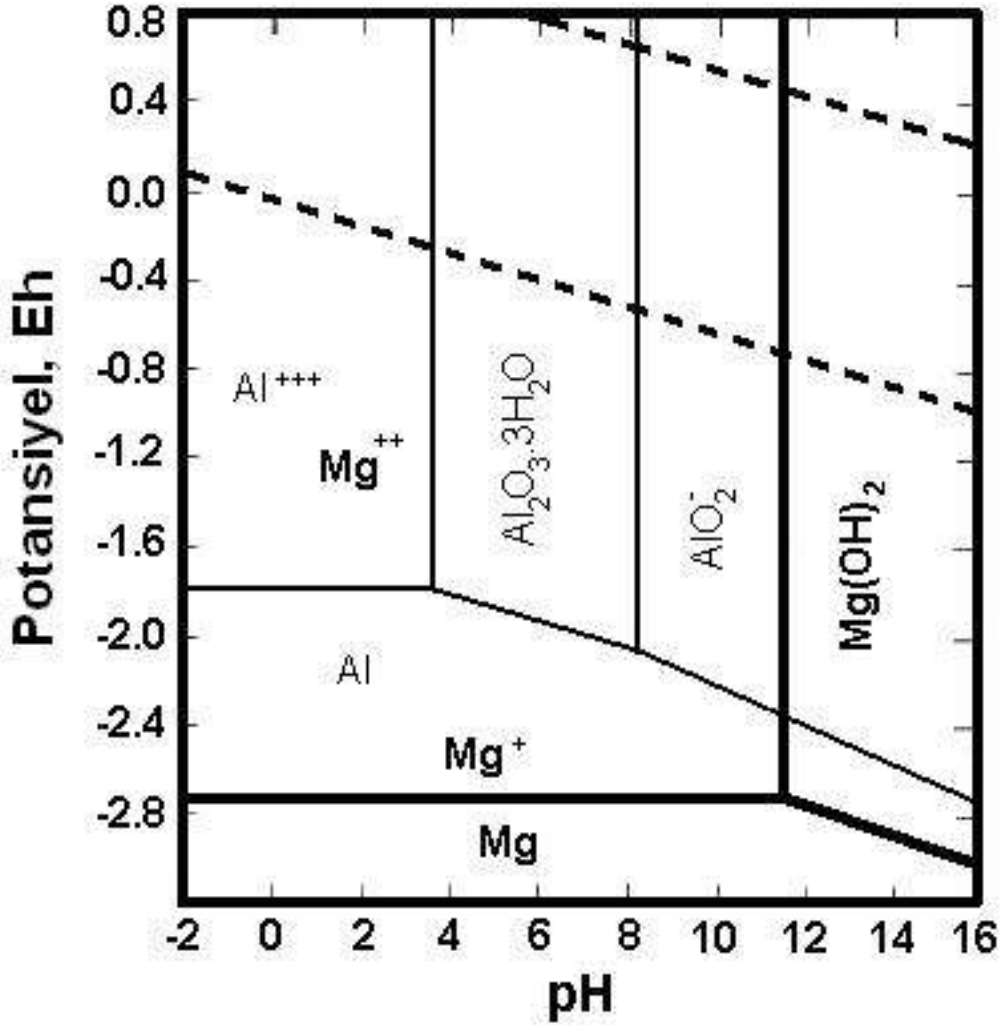


Şekil 5.1. a) AZ63 döküm, b) AZ63 homojen alaşımlarının SEM görüntüleri.

5.3 Mg-Al-H₂O pH Denge Diyagramı

Mg-H₂O ile Al-H₂O sistemlerinin potansiyel pH diyagramları birlikte Şekil 5.2.'de sunulmuştur. Bu diyagramda toplam çözünmüş metal aktivitesi 10⁻⁶ dır. Şekildeki kesikli çizgiler suyun kararlı olduğu yeri göstermektedir; (1atm) su, üstteki kesikli çizginin üstünde moleküler oksijene bozunmakta ve alttaki kesikli çizginin altında ise moleküler hidrojene bozunmaktadır. Kalın çizgiler ve harfler Mg-H₂O sistemine, ince çizgi ve harfler Al-H₂O sistemine aittir.

Diyagramda magnezyum için kararlı bölge -2.8Volt'un altındadır ve pH 11' in altında Mg⁺ ile Mg⁺⁺ iyonları aktif çözünmektedir. pH 11 ve üzerinde, metal yüzeyinde Mg(OH)₂ oluşumu beklenmektedir. Alüminyum nötr koşullarda pasif halde iken çok asidik ve çok bazik koşullarda ise aktif çözünmektedir. Bu çalışmada yapılan deneyler pH 7 koşullarında gerçekleştirilmiştir. Diyagramdan anlaşılacağı üzere pH 7' de sadece alüminyumun pasif olduğu görülmektedir.



Şekil 5.2. Mg-H₂O, Al-H₂O sistemleri için üst üste bindirilmiş potansiyel pH diyagramları [3].

5.4 AZ63 Döküm ve Homojen Alaşımlarının Potansiyodinamik Davranışı

Homojenleştirilmiş AZ63 ve döküm AZ63 alaşımlarının pH 7' de rotasyonsuz Potansiyodinamik davranışı Şekil 5.3.a' da sunulmuştur. Şekil 5.3.' te kesikli çizgiler AZ63 döküm alaşımının ve düz çizgiler AZ63 homojen alaşımının Potansiyodinamik eğrilerini göstermektedir. AZ63 döküm ve AZ63 homojen alaşımlarının rotasyonsuz ve pH 7' de korozyon potansiyelleri sırasıyla -1,48V ve -1,53V' tur (5.3 denklemi). Şekil 5.3.a' da döküm AZ63 alaşımının korozyon potansiyeli homojen alaşımınkinden yüksektir. Bu durum yüzeyde oluşan iç sıkı Al_2O_3 / MgO ve dış gevşek $Mg(OH)_2$ oksit tabaka kalınlığına bağlanabilir. Homojen AZ63 yüzeyinde oluşan oksit/hidroksit tabakası daha incedir. Bu durum, rotasyonsuzda homojen AZ63 alaşımının korozyon potansiyelinin, döküm alaşımınkine göre daha düşük olması ile ilişkilendirilebilir. Korozyon direnci koruyucu film tabakası kalınlığı ile orantılı olarak değişmektedir [4]. Koruyucu film tabakası kalınlığı arttıkça korozyon direnci artacaktır. Potansiyel - pH diyagramlarından da görüleceği gibi $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, pasif film yapısını oluşturmaktadır [4]. Rotasyonsuz, pH 7' de anodik (i_a) ve katodik (i_c) akımları 5.1 ve 5.2 denklemlerinde verildiği gibidir.

$$i_a(AZ63D) < i_a(AZ63H) \quad 5.1$$

$$i_c(AZ63D) < i_c(AZ63H) \quad 5.2$$

$$E_{kor}(AZ63D) > E_{kor}(AZ63H) \quad 5.3$$

Döküm ve homojenleştirmiş AZ63 alaşımları pH 7' de ve rotasyonlu polarizasyon davranışları Şekil 5.3.b' de gösterilmiştir. Rotasyonlu, pH 7' de homojenleştirilmiş AZ63 ve döküm AZ63 alaşımlarının korozyon potansiyelleri -1,59V' tur (5.6 denklemi). Rotasyonlu, pH 7' deki anodik (i_a) ve katodik (i_c) akımları 5.4 ve 5.5 denklemlerinde verildiği gibidir.

$$i_a(AZ63H) < i_a(AZ63D) \quad 5.4$$

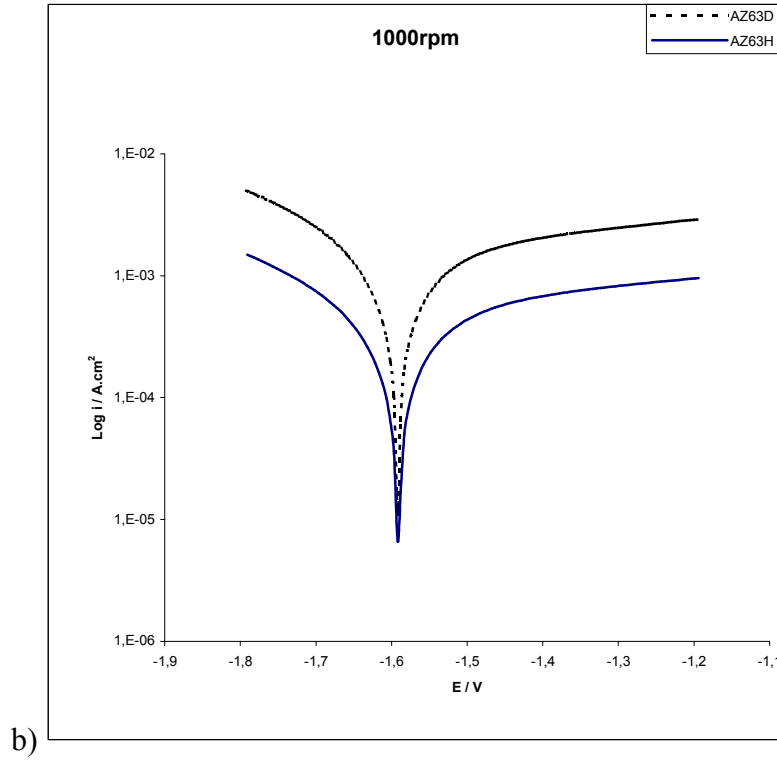
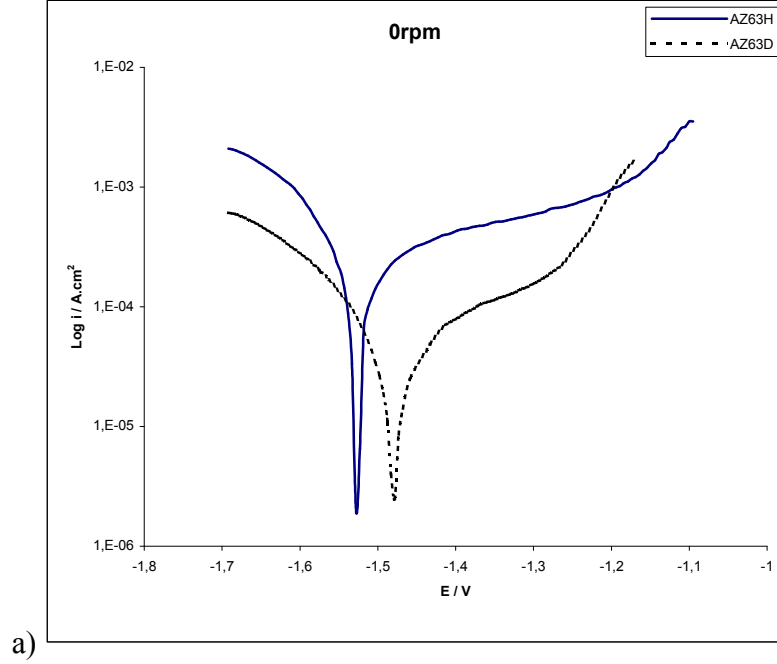
$$i_c(AZ63H) < i_c(AZ63D) \quad 5.5$$

$$E_{kor}(AZ63H) = E_{kor}(AZ63D) \quad 5.6$$

Katodik akımın büyüklüğü, yüzeyin elektrik iletkenliği ile alakalıdır ve bileşime bağlı olarak oksit/hidroksit katmanın özellikleri tarafından kontrol edilir. AZ63 homojen alaşımının korozyon direncinin yüksek olmasını yapıda bulunan α katı çözültisi içindeki alüminyumun yükselmesiyle yüzeyde oluşan $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ film tabakasının oluşması ve kalınlaşmasına bağlanabilir [23]. β fazı, α matrisinden daha katodik potansiyele sahiptir [12, 13]. Korozyon, β fazını çevreleyen bölgelerde daha etkilidir [12]. Bu durum, β tanelerinin matris ile olan fiziksel bağlantısını zayıflatmaktadır. Hidrodinamik etki, β kazanmasına neden olmaktadır [12]. Bu nedenle Şekil 5.3.b' de uygulanan rotasyon ile çözünme daha hızlı gerçekleşeceğinden numune yüzeyindeki koruyucu film tabakasının oluşumu kısmen önlenmektedir. Görüleceği üzere rotasyon uygulandığında döküm alaşımın anodik ve katodik akımları homojenleştirilmiş olana göre daha yüksektir.

AZ63 döküm ve homojen alaşımlarının Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri birbirleri ile benzerlik göstermektedir. AZ63 homojen alaşımında anodik ve katodik akımlar, AZ63 döküm alaşımınıninkine göre daha büyüktür (5.1 ve 5.2 denklemleri). Alaşımlar, katodik akımlarda polarize edilmeye başlanır. Yüzeyde oluşan film tabakası korozyon potansiyeline kadar kalınlaşma eğilimindedir ve süreklilik arz eder [12]. Korozyon potansiyeli aşıldıktan bir süre sonra film tabakası süreksizleşmeye başlar. Yüzeyden çözünen metal miktarı artar. Döküm alaşımında, bu kendini yüzeyde küçük alanda derin çukurcuklar halinde gösterirken, homojen alaşımda geniş yüzeyde sığ halde korozyon şeklinde kendini göstermektedir [4, 12].

Song (1999) ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma da bu durumu destekler niteliktedir. Katodik potansiyellerde numunelerin (döküm) yüzeyi parlak kalmakta ve polarizasyon ölçümleri boyunca hiç değişmemektedir. Korozyon potansiyeli çevresinde çukurcuk korozyonu, yüzeyde yer değiştirmekte ve bölgesel korozyon alanı, potansiyelin ve zamanın artmasıyla genişlemektedir [8].



Şekil 5.3. AZ63 döküm ve AZ63 homojen alaşımlarının pH 7' de a) rotasyonsuz, b) rotasyonlu ortamda Potansiyodinamik Polarizasyon eğrileri

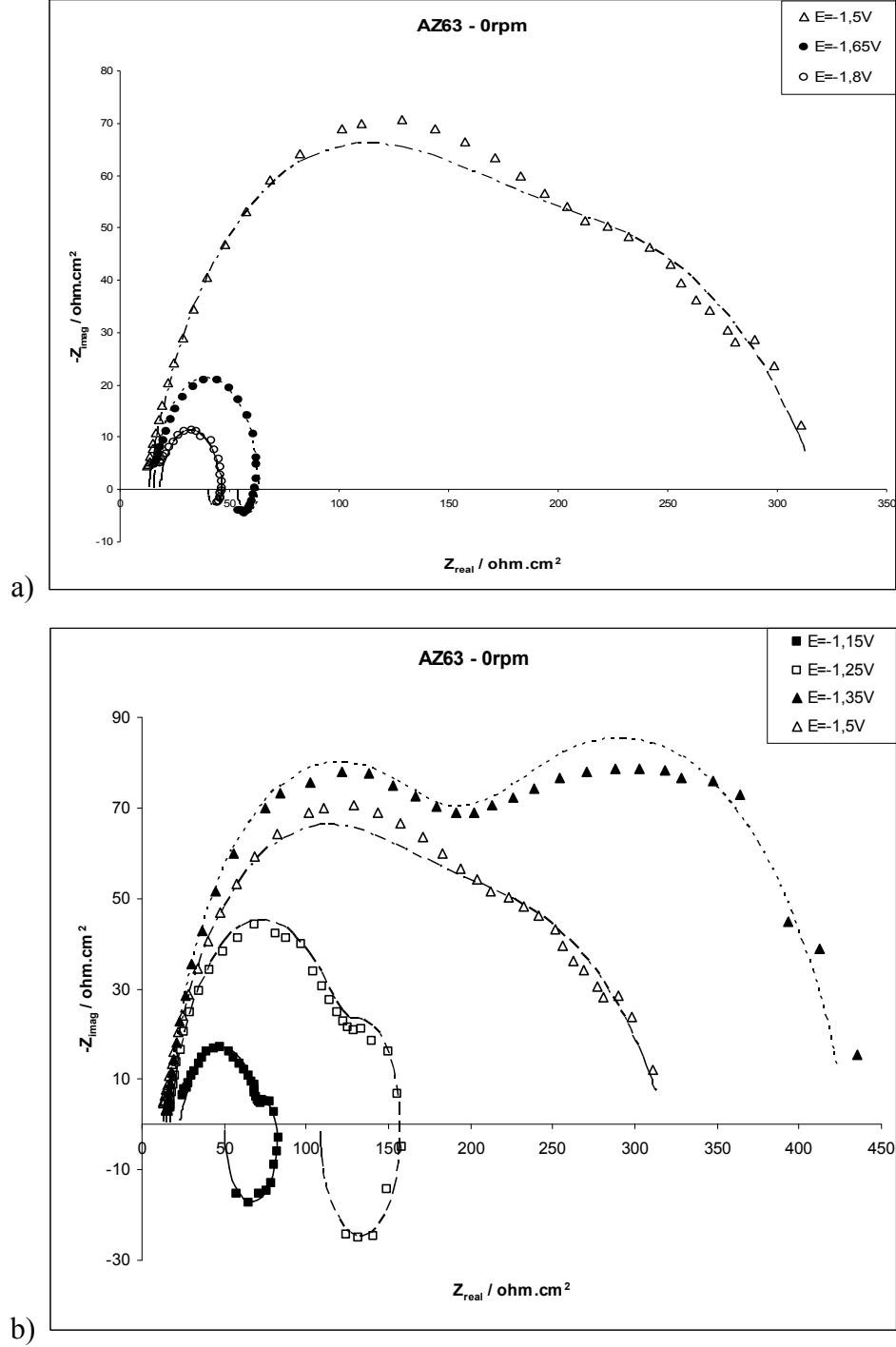
5.5 AC Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Deneyleri

Korozyon hasarı elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal ölçümler korozyon mekanizmalarını ilgilendirmektedir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), korozyon çalışmalarında kullanılan yararlı bir tekniktir. Bu çalışmada AZ63 döküm ve AZ63 homojen alaşımları incelenmiştir. AZ63 homojen ve AZ63 döküm alaşımları korozyon potansiyeli ile anodik ve katodik potansiyellerindeki elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS, Nyquist) diyagramları şekillerde gösterilmiştir.

Rotasyonsuz pH7' de AZ63 döküm alaşımının katodik potansiyellerinin incelendiği Nyquist diyagramları şekil 5.4.a' da gösterilmiştir. $-1.8V$ ile $-1.65V$ potansiyellerinde, yüksek frekans kapasitif lupu takip eden düşük frekans indüktif lup görülmektedir. $-1.5V$ potansiyelinde yüksek frekans kapasitif lup ve orta frekans kapasitif lup görülmektedir.

Rotasyonsuz pH7' de AZ63 döküm alaşımının anodik potansiyelleri Şekil 5.4.b' de görülmektedir. $-1.35V$ ' ta yüksek frekans kapasitif lupu takip eden orta frekans kapasitif lup görülmektedir. Anodik potansiyel arttıkça, düşük frekans indüktif lup küçülmektedir. $-1.25V$ ile $-1.15V$ ' ta yüksek frekans kapasitif lup, orta frekans lupu ve bunları takip eden düşük frekans indüktif lup görülmektedir.

Şekil 5.4.a' da alaşımın korozyon potansiyeline yaklaştıkça (potansiyel arttırılırken) yüksek frekans lupu büyümekte, orta frekans lupu oluşmakta ve düşük frekans lupu bulunmamaktadır. Bu durum yüzeyde oluşmuş olan yüzey filmine ve yük transferine bağlanabilir. Şekil 5.4.b' de alaşımın korozyon potansiyeli aşıldığında $-1.35V$ (uygulanan en düşük anodik) potansiyelde yüksek frekans lupunun, en büyük değerlerini aldığı ve orta frekans lupunun saçılmaya başladığı görülmektedir. Anodik potansiyel arttıkça yüksek frekans ve orta frekans luplarında ani düşüş ile birlikte indüktif lupların oluşmaya başladığı görülmektedir. Oluşan bu indüktif luplar, potansiyel daha da arttırıldığında küçülmektedir.

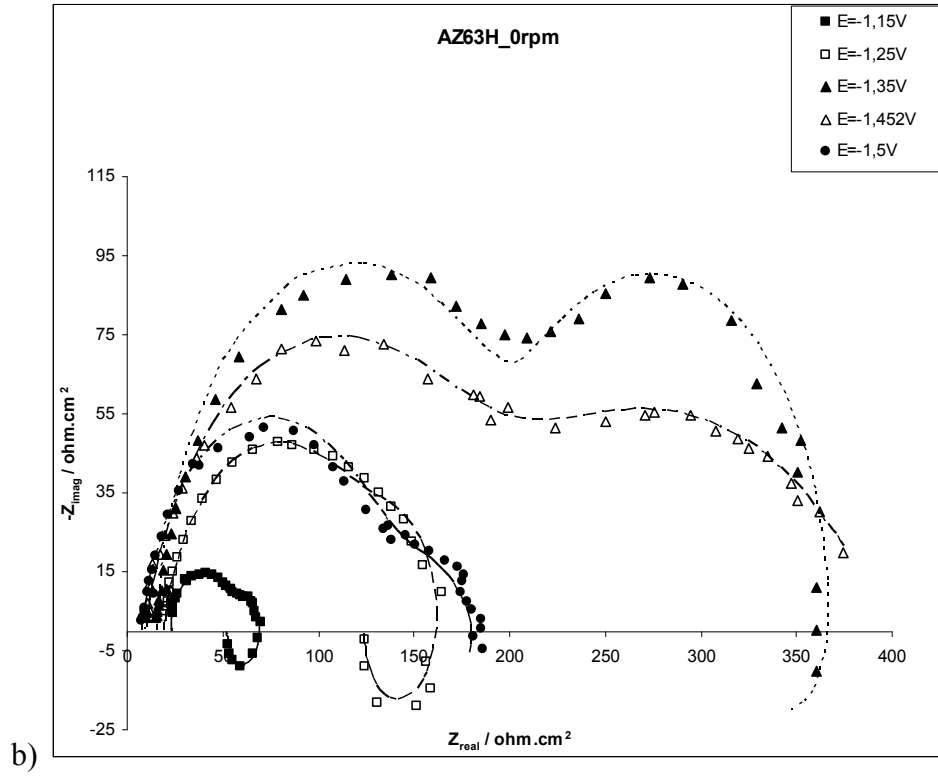
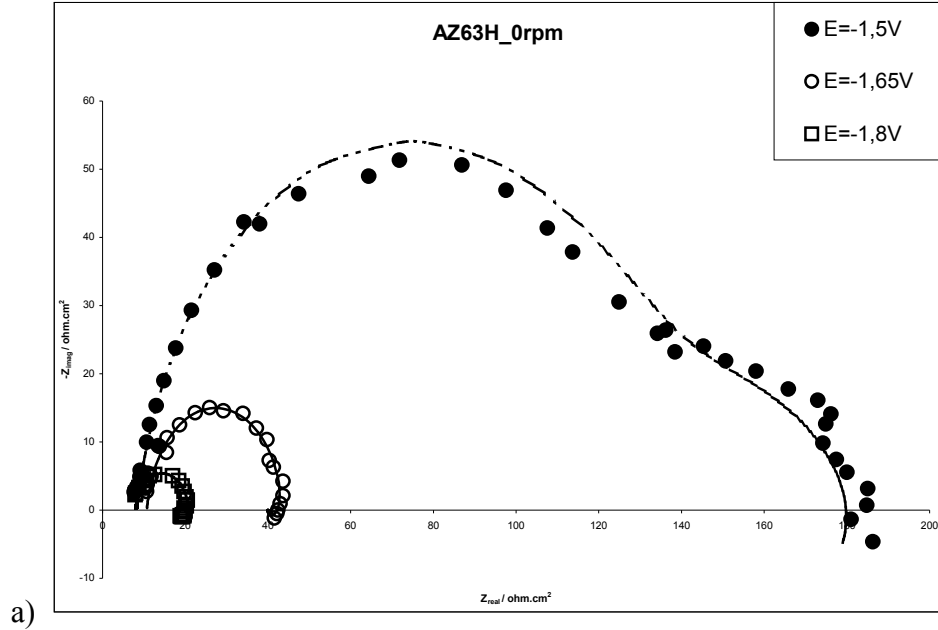


Şekil 5.4. AZ63 döküm alaşımının pH 7’de ve rotasyonsuz a) katodik, b) anodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları

Şekil 5.5.a' da rotasyonsuz pH7' de AZ63 homojen alaşımında, -1.8V ve -1.65V potansiyellerinde, yüksek frekans kapasitif lupu, potansiyelin artması ile büyümektedir. Bu potansiyelerde kaybolmaya yüz tutmuş indüktif luplar görülmektedir. -1.5V potansiyelinde yüksek frekans lupu ve bunu takip eden orta frekans lupu ile birlikte saçılma gösteren indüktif lup görülmektedir. Korozyon potansiyeline yaklaşıldıkça yüksek ve orta frekans lupları büyümektedir.

Şekil 5.5.b incelendiğinde rotasyonsuz ortam için AZ63 homojen alaşımında -1.452V potansiyelinde, yüksek frekans kapasitif lup ve orta frekans kapasitif lup görülmektedir. -1.35V potansiyelinde yüksek frekans kapasitif lup ile orta frekans kapasitif lup en büyük değeri almakta iken kaybolmaya yüz tutmuş indüktif lup görülmektedir. Şekilde -1.25V ile -1.15V potansiyellerinde, yüksek frekans kapasitif lup, orta frekans kapasitif lup ile bunu takip eden indüktif lup görülmektedir.

Şekil 5.5.a' da uygulanan potansiyel arttırıldıkça yüksek frekans luplarının büyümekte olduğu ve indüktif lupların kaybolmaya yüz tutmuş olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeline yaklaşıldıkça yüksek frekans lupunun büyümekte olduğu, orta frekans lupunun oluştuğu görülmektedir. Şekil 5.5.b' de alaşımın korozyon potansiyeli aşıldığında -1.35 V potansiyeline kadar yüksek frekans ve orta frekans luplarının büyümekte olduğu bu potansiyelin aşılması ile yüksek ve orta frekans luplarının ani bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu durum -1.35V potansiyeli civarında koruyucu film tabakasının çözünmesi ile ilişkilendirilebilir. Aşırı anodik gerilmelerde oksit tabakasında yerel olarak çözümler görülmektedir. Düşük frekans indüktif lupları -1.25V potansiyelinin altında saçılmaya uğradığı görülmektedir. -1.25V potansiyelinde düşük frekans indüktif lupu belirgin şekilde olduğu görülmekte iken bu potansiyelin aşılması ile küçülme eğiliminde olduğu görülmektedir.

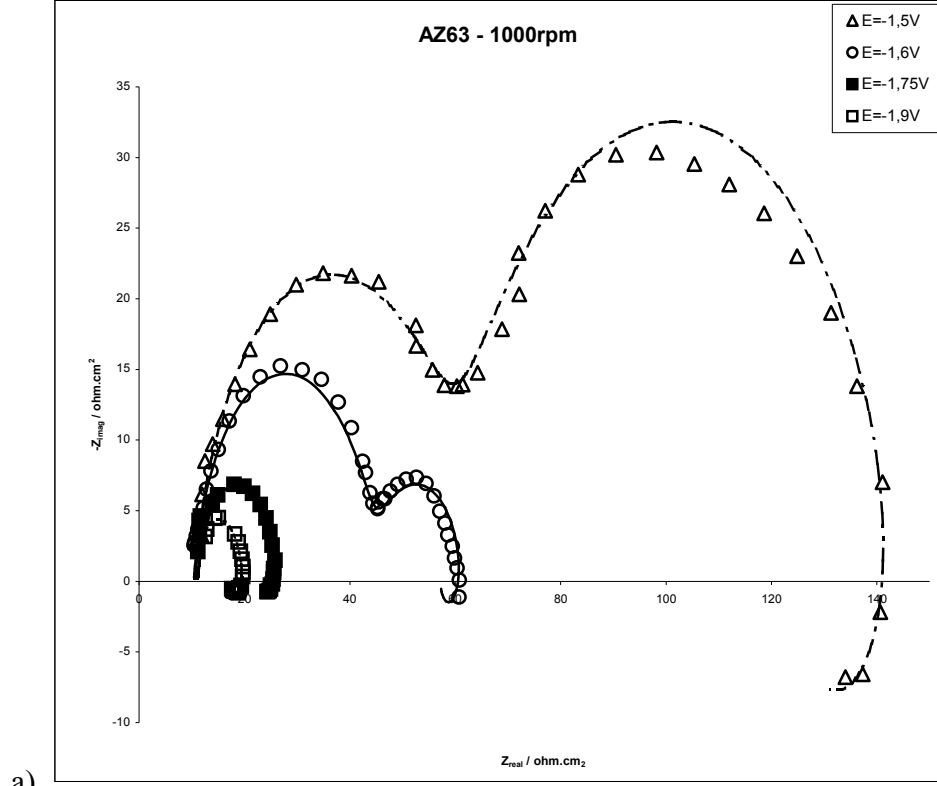


Şekil 5.5. AZ63 homojen alaşımının pH 7' de ve rotasyonsuz koşullarda
a) katodik, b) anodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları

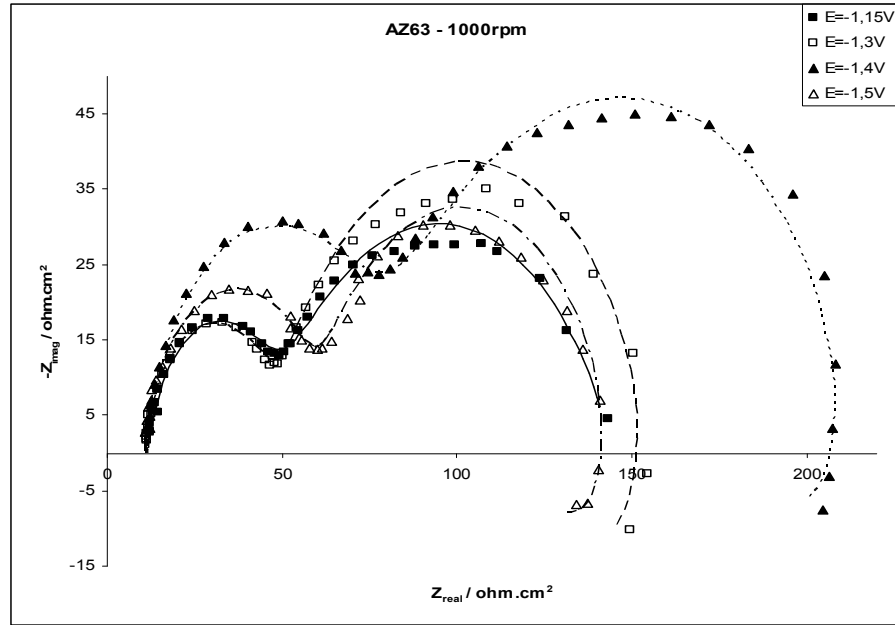
Şekil 5.6.a' da rotasyonlu ortamda AZ63 döküm alaşımında $-1.9V$ ve $-1.75V$ potansiyellerinde, yüksek frekans lup ile düşük frekans indüktif lupun ortaya çıktığı görülmektedir. $-1.6V$ ile $-1.5V$ potansiyellerinde, yüksek frekans kapasitif lup, orta frekans kapasitif lup ve bunu takip eden indüktif lup görülmektedir.

Şekil 5.6.b' de rotasyonlu ortamda AZ63 döküm alaşımında $-1.4V$ potansiyelinde kapasitif lup ve orta frekans kapasitif lup en büyük değerini almaktadır ve aynı zamanda indüktif lup görülmektedir. $-1.3V$ potansiyelinde, yüksek frekans kapasitif lup, orta frekans kapasitif lup ve bunu takip eden indüktif lup görülmektedir. $-1.15V$ potansiyelinde yüksek frekans ve orta frekans lupları görülmektedir.

Şekil 5.6.a' da uygulanan potansiyel arttırıldıkça yüksek frekans ve orta frekans luplarının büyümekte olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeline yaklaşıldıkça yüksek frekans lupunun büyümekte olduğu, orta frekans lupunun oluştuğu görülmektedir. $-1,6V$ potansiyelinin aşılmasının ardından orta frekans luplarının yüksek frekans luplarından daha büyük olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeli aşıldığında, $-1.4V$ potansiyelinde yüksek frekans ve orta frekans luplarının en büyük değerlerini aldığı Şekil 5.6.b' de gösterilmektedir. $-1.4V$ potansiyeli aşıldığında orta frekans ve yüksek frekans luplarının küçülmekte olduğu görülmektedir.



a)



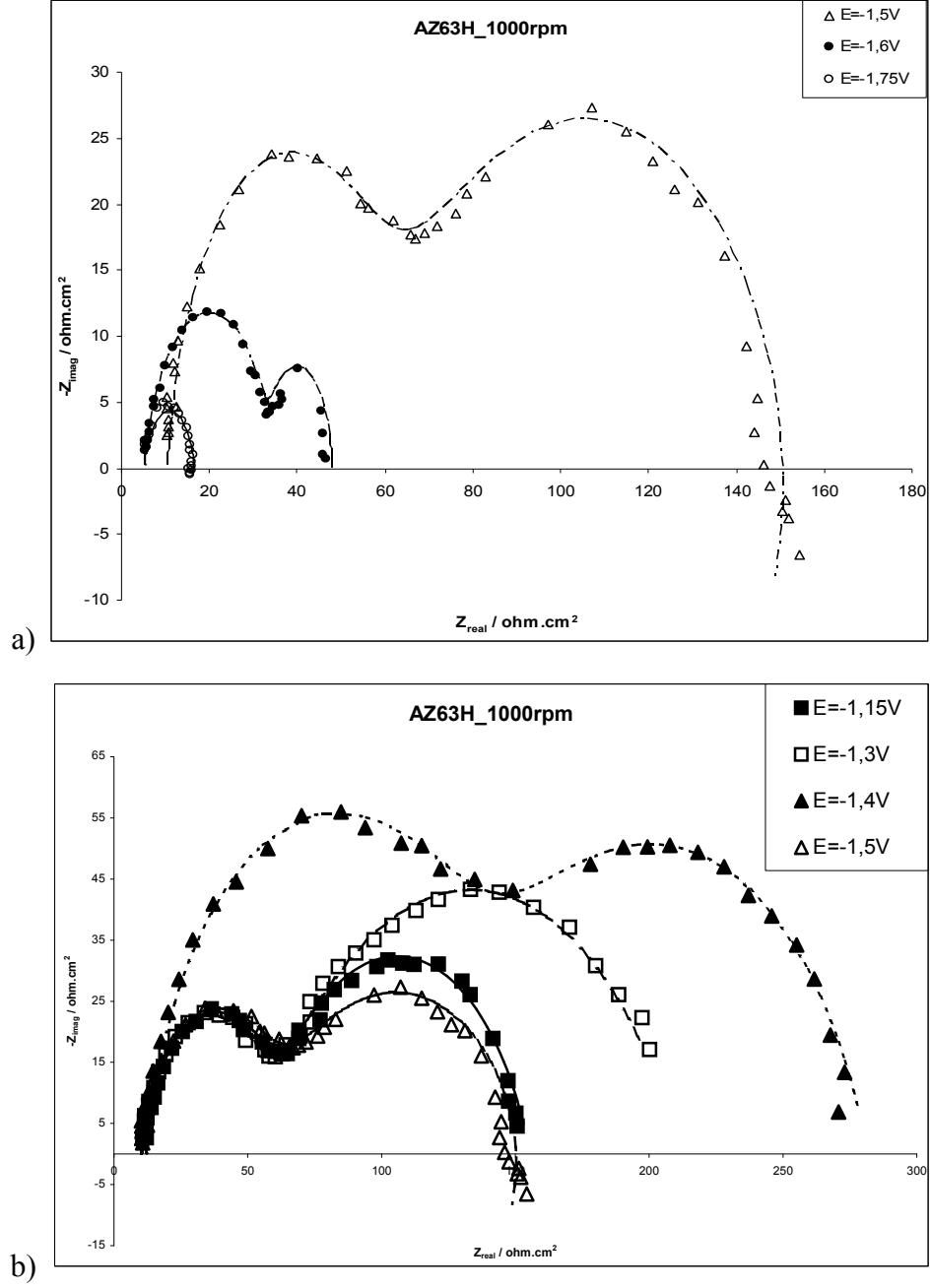
b)

Şekil 5.6. AZ63 döküm alaşımının pH 7' de ve rotasyonlu koşulda
a) anodik, b) katodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları

Şekil 5.7.a' da rotasyonlu ortamda AZ63 homojen alaşımında, -1.75V potansiyelinde yüksek frekans kapasitif lup ve çok belirgin olmayan düşük frekans indüktif lup görülmektedir. -1.6V ve potansiyelinde yüksek frekans kapasitif lup ve onu takip eden orta frekans kapasitif lup görülmektedir. -1.5V potansiyelinde yüksek frekans kapasitif lup, orta frekans kapasitif lup ve bunları takip eden saçılma gösteren indüktif lup görülmektedir.

Şekil 5.7.b' de rotasyonlu ortamda pH7' de AZ63 homojen alaşımında, -1.4V ve -1.3V potansiyellerinde yüksek frekans kapasitif lup ve bunu takip eden orta frekans kapasitif lup görülmektedir. -1.4V potansiyelinde, yüksek frekans kapasitif lup ve orta frekans kapasitif lup, en büyük değerdedir. -1.5V potansiyelinde yüksek ve orta frekans kapasitif lupları ile beraber yok olmaya yüz tutmuş indüktif luplar görülmektedir. -1.5V, -1.3V ve -1.15V potansiyelleri incelendiğinde, yüksek frekans kapasitif lupların yaklaşık aynı değerde olduğu görülmektedir.

Şekil 5.7a' da uygulanan potansiyel arttırıldıkça yüksek frekans lupları büyümekte ve indüktif lupun yok olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyeline yaklaşıldıkça yüksek frekans ve orta frekans kapasitif lupu büyümekte ardından gelen indüktif lup saçılmaktadır. Şekil 5.7b' de korozyon potansiyelinin aşılması ile yüksek ve orta frekans lupları en büyük değerlerini aldığı görülmektedir. Uygulanan potansiyel arttırıldıkça yüksek frekans lupları yaklaşık aynı değerleri aldığı ancak orta frekans luplarının bir miktarda olsa düşüş gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.7. AZ63 homojen alaşımının pH 7' de ve rotasyonlu koşulda
a) katodik, b) anodik potansiyelde elde edilen EIS diyagramları

AZ63 döküm ve AZ63 homojen alaşımlarının empedans verilerinin açıklanabilmesi için Şekil 5.8’ de sunulmuş olan model devre geliştirilmiştir. Bu model ile ilgili eşitlikler son bölümde verilmiştir.

R_s : çözelti direnci,

C_{dl} : çift katman kapasitansı,

R_{ct} : yük transfer direnci,

Q_1 : film kapasitansını veren sabit faz elementi,

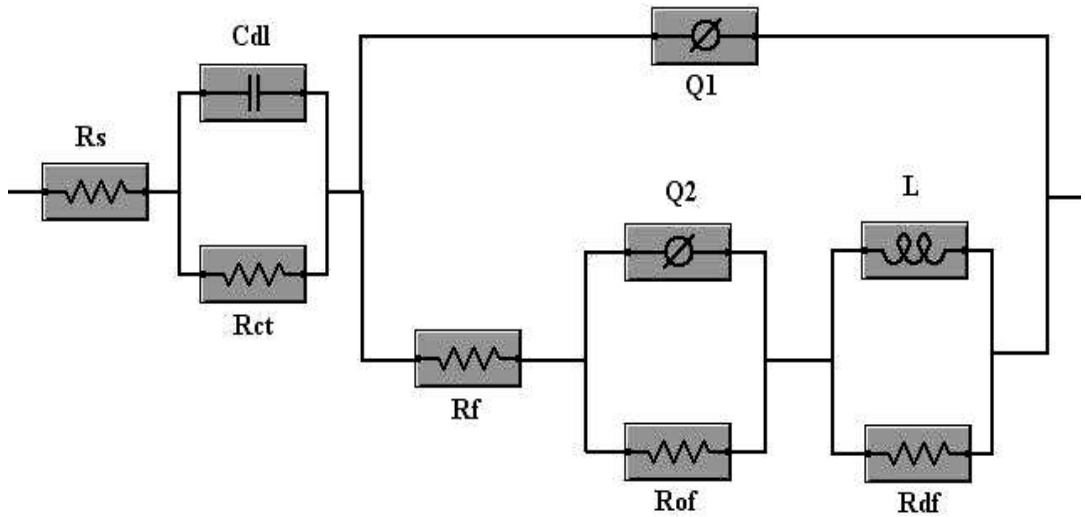
R_f : film direnci,

Q_2 : orta frekans kapasitif lupuna ait sabit faz elementi,

R_{of} : orta frekans kapasitif lupuna ait direnç (orta frekans direnci),

L : düşük frekans indüktif lupuna ait indüktans,

R_{df} : düşük frekans indüktif lupuna ait direnci (düşük frekans direnci)



Şekil 5.8. AZ63 homojen ve AZ63 döküm alaşımları için uygulanan model devre

Elektrokimyasal sistemlerde pürüzlülük ve homojen olmama gibi sebeplerden dolayı yüzeyler her zaman ideal kapasitans gibi davranmazlar. Bu nedenle kapasitans yerine (C), sabit faz elementi (Q) kullanılmıştır. Hesaplamalarda elde edilen C_f ve C_{of} değerleri de aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$C=Q^{1/n}.R^{(1-n)/n} \quad 5.7$$

Çift katman kapasitansı $50\mu F/cm^2$ olarak sabitlenmiştir. Bu durumda yük transfer direnci değerlerinin sıfıra yaklaştığı görülmektedir.

Nyquist diyagramlarından görüldüğü üzere yüzey oksit film direnç değerleri, $-1.30V$ ile $-1.40V$ aralığına kadar artmakta ve bu aralığın aşılması ile hızla düşmektedir. Düşük anodik aşırı gerilmeleri ile ($-1.30V$ ile $-1.40V$ aralığında) film dirençlerinde görülen artış, yüzey oksit film tabakasında alüminyumun artmasıyla açıklanabilir. Muhtemelen $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ tipindeki tabakanın oluşması ve kalınlaşması, alaşım yüzeyindeki bu tabakanın pH7' de daha koruyucu olmasını sağlamaktadır.

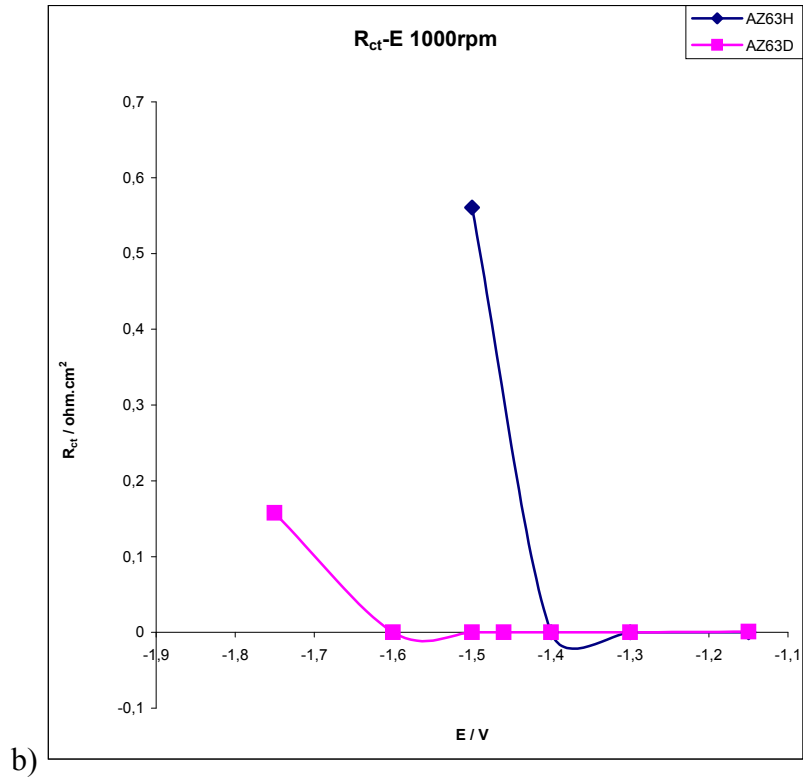
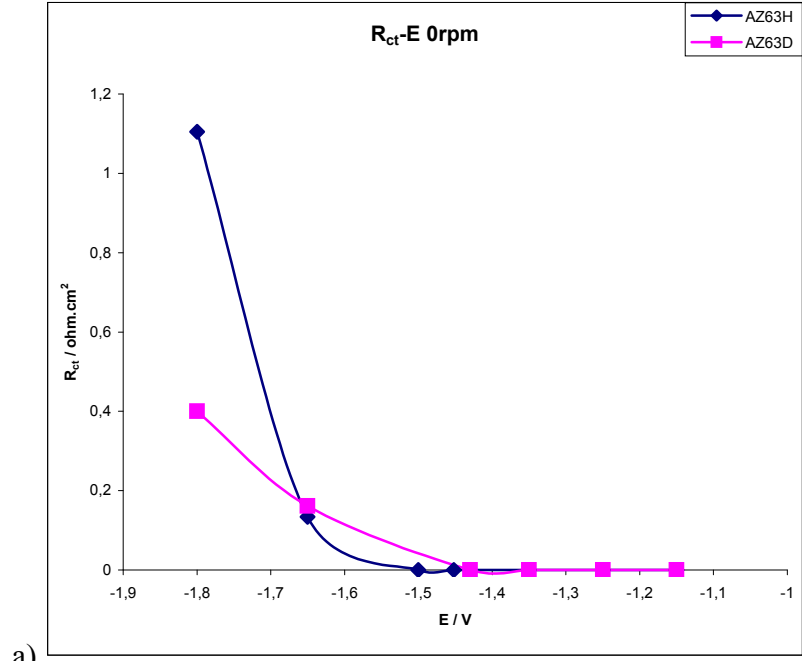
Yüksek frekans luplarının, yük transfer ve yüzey oksit filminden kaynaklandığı savunulmuştur [3, 5, 6, 7, 9, 24]. Yapmış olduğumuz deney yöntemi uygulandığında, yük transfer direnci ve yüzey film direnç değerlerini elde etmek mümkündür.

Şekil 5.9.a' da rotasyonsuz koşulda, pH 7' de AZ63 döküm alaşımının yük transfer direnci, $-1.8V$ ile $-1.43V$ potansiyelleri arasında hızlı bir düşüş göstermektedir. $-1.43V$ potansiyelinin aşılması ile yük transfer direnci sıfırda sabitlenmektedir.

Şekil 5.9.a' da rotasyonsuz koşulda, pH 7' de, $-1.8V$ ile $-1.15V$ potansiyel aralığında incelenmiş olan AZ63 homojen alaşımı için $-1.8V$ ile $-1.5V$ potansiyelleri arasında yük transfer direnci keskin bir düşüş göstermekte iken $-1.5V$ potansiyelinin aşılması ile yük transfer direnci sıfırda sabitlenmektedir.

Şekil 5.9.b' de rotasyonlu koşulda, pH7' de AZ63 döküm alaşımının yük transfer direnci, -1.6V potansiyeline kadar hızlı bir düşüş göstermektedir. -1.6V potansiyelinin üzerine çıkıldığında yük transfer direncinin sıfır değerini aldığı görülmektedir.

Şekil 5.9.b' de rotasyonlu koşulda, pH7' de AZ63 homojen alaşımının yük transfer direnci, -1.5V ile -1.4V potansiyel aralığında keskin bir düşüş göstererek -1.4V ve üzerinde ki potansiyelerde, sıfır değerini aldığı görülmektedir.



Şekil 5.9. AZ63 homojen ve döküm alaşımları için pH 7' de
a) rotasyonsuz, b) rotasyonlu koşulda yük transfer direnci

Şekil 5.10.a' da rotasyonsuz pH 7' de, AZ63 döküm alaşımının yüzey film direnci, -1.8V potansiyelinden -1.35V potansiyeline kadar yükseliş göstermiş olup -1.35V potansiyelinde 185 ohm.cm² değerini almıştır. Yüzey film direnci -1.35V potansiyelinden -1.15V potansiyeline kadar düşüş göstermektedir.

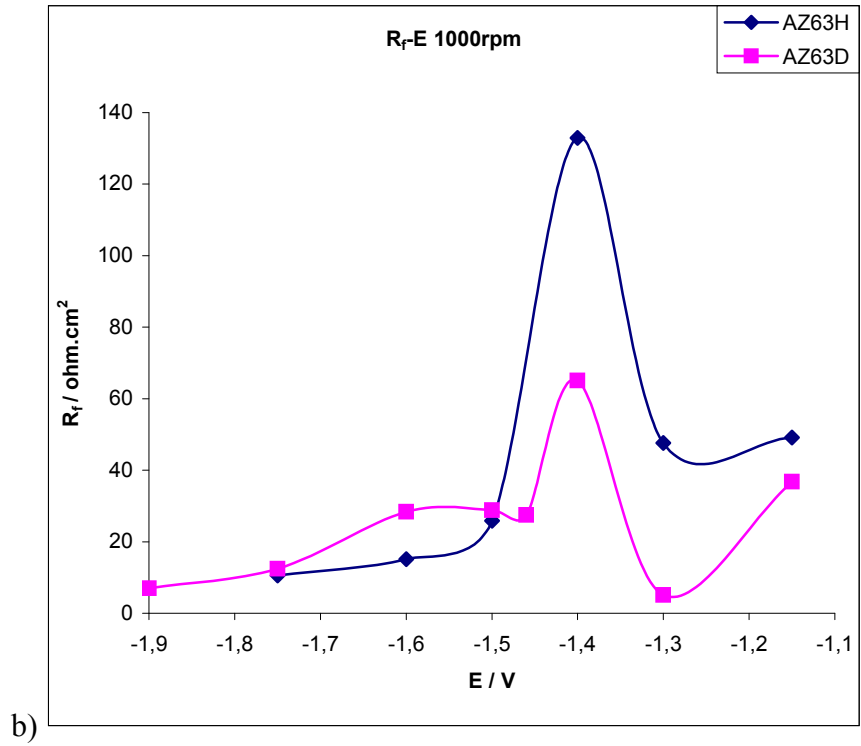
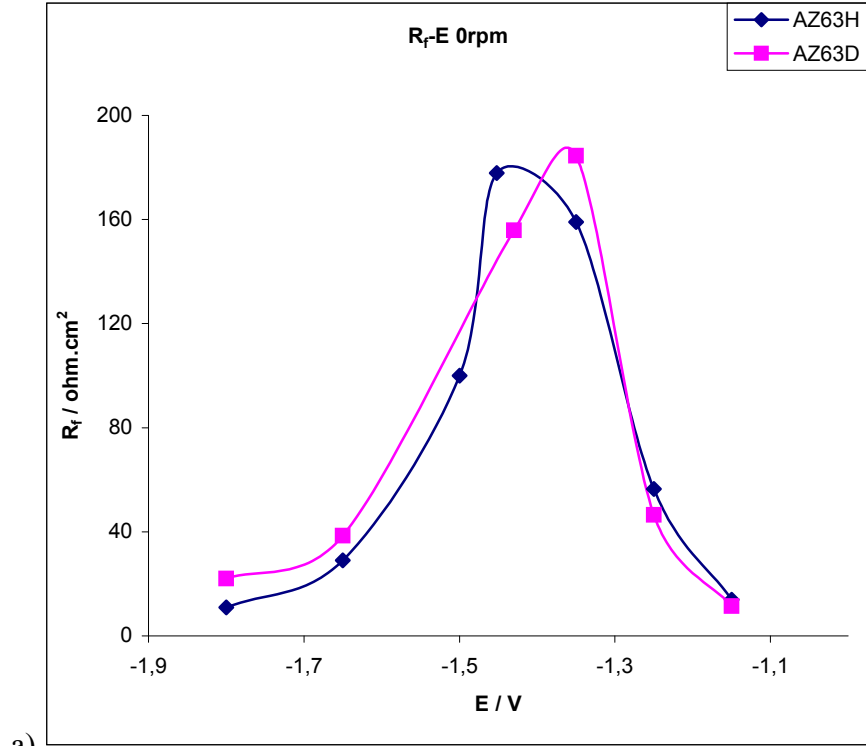
Şekil 5.10.a' da rotasyonsuz pH 7' de, AZ63 homojen alaşımının yüzey film direnci, AZ63 döküm alaşımı ile benzerlik göstermektedir. -1.8V potansiyelinden -1.45V potansiyeline kadar yükseliş göstermiş olup -1.45V potansiyelinde 178 ohm.cm² değerini almıştır. Yüzey film direnci -1.45V potansiyelinden -1.15V potansiyeline kadar düşüş göstermektedir.

Şekil 5.10.b' de rotasyonlu koşulda, pH 7' de, AZ63 döküm alaşımının yüzey film direnci, -1.46V potansiyeline kadar yükselme eğilimdedir. Yüzey film direnci -1.46V potansiyelinden -1.4V potansiyeline kadar ani bir şekilde yükselmekte ardından -1.3V potansiyeline kadar ani bir düşüş göstererek 5 ohm.cm² ile en düşük değerini almıştır. -1.3V potansiyelinden -1.15V potansiyeline kadar tekrar yükseliş göstermiştir.

Şekil 5.10.b' de rotasyonlu koşulda, pH 7' de, AZ63 homojen alaşımının yüzey film direnci, -1.5V potansiyeline kadar yükselme eğilimdedir. Yüzey film direnci -1.5V potansiyelinden -1.4V potansiyeline kadar ani bir şekilde yükselmekte ardından -1.3V potansiyeline kadar ani bir düşüş göstererek 48 ohm.cm² değerini almıştır. -1.3V potansiyelinden -1.15V potansiyeline kadar tekrar yükseliş göstermiştir.

Şekil 5.10.' da rotasyonun film direncine olan etkisi açıkça görülebilmektedir. Rotasyon her iki alaşımında film direncini düşürmektedir. Ancak bu düşüş, döküm alaşımında çok daha yüksektir. Rotasyonsuz yapılan deneyde AZ63 döküm alaşımının yüzey film direnci 185 ohm.cm², AZ63 homojen alaşımının yüzey film direnci 178 ohm.cm² iken Rotasyonlu yapılan deneyde AZ63 döküm alaşımının yüzey film direnci 133 ohm.cm², AZ63 homojen alaşımının yüzey film direnci ise 65 ohm.cm² dir.

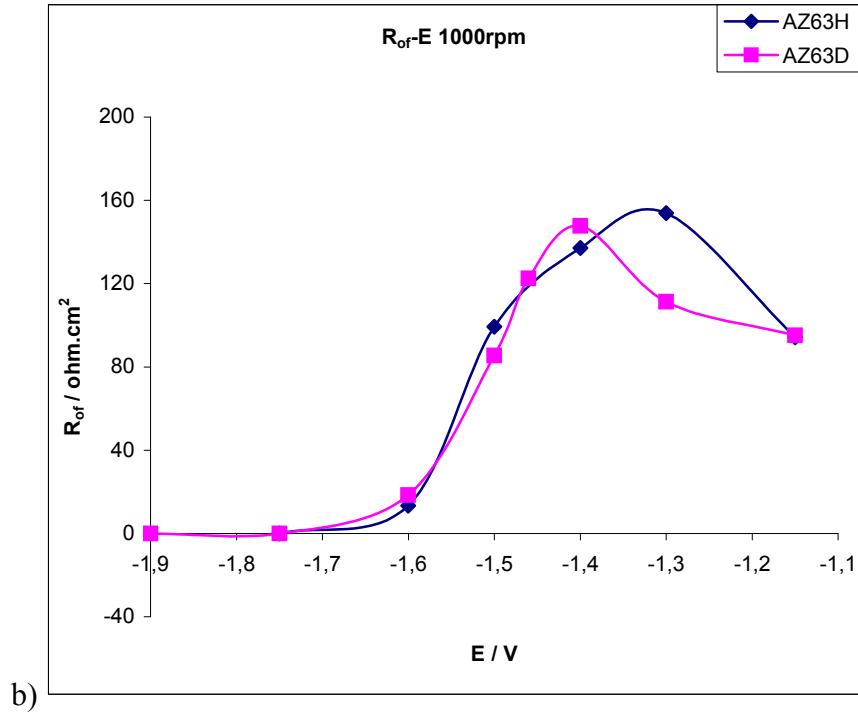
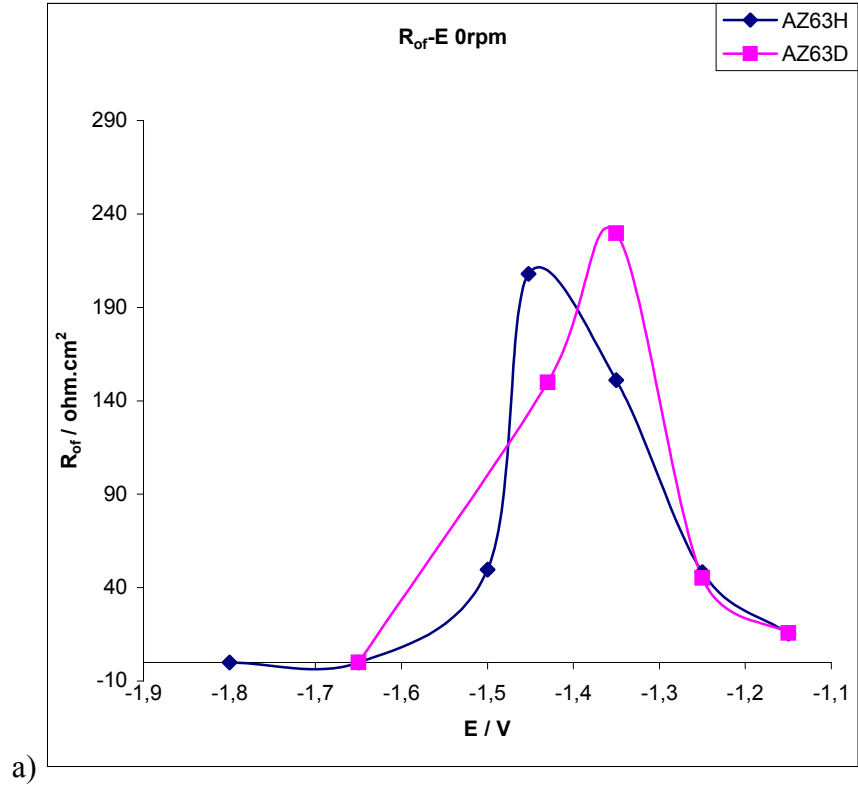
Rotasyonlu koşulda AZ63 döküm ve homojen alaşımları için $-1.4V$ potansiyelinde en yüksek yüzey film dirençlerini göstermişlerdir. Şekil 5.10.b' de görüldüğü gibi rotasyon uygulandığında, oksit/hidroksit tabakasına verdiği zarardan dolayı, her iki alaşımda da yüzey film dirençlerinde azalma görülmüştür. Görüldüğü üzere döküm alaşımın yüzey film direncindeki düşüş homojen alaşımdan daha fazladır. Muhtemelen bu düşüş, alaşımın yüzeyinde bulunan β parçacıklarının kopması veya kazınması sonucu oluşmaktadır.



Şekil 5.10. AZ63 homojen ve AZ63 döküm alaşımları için pH 7' de
a) rotasyonsuz koşulda, b) rotasyonlu koşulda yüzey film direnci

Şekil 5.11.a' da pH7' de rotasyonsuz koşulda AZ63 homojen alaşımı için orta frekans kapasitif lupuna ait direnç $-1.452V$ potansiyeline kadar parabolik bir yükseliş göstermekte ve ardından $-1.15V$ potansiyeline kadar düşüş göstermektedir. Aynı ortamda AZ63 döküm alaşımında $-1.65V$ potansiyeli ile $-1.35V$ potansiyeli aralığında, orta frekans kapasitif lupa ait direnç artış göstermektedir. $-1.35V$ potansiyelinin aşılması ile $-1.15V$ potansiyeline kadar direnç düşüş göstermektedir.

Şekil 5.11.b' de pH7' de rotasyonlu koşulda AZ63 homojen alaşımı için orta frekans kapasitif lupuna ait direnç $-1.75V$ potansiyelinden $-1.3V$ potansiyeline kadar yükseliş göstermektedir. $-1.3V$ potansiyelinden $-1.15V$ potansiyeline kadar, direnç düşüş göstermektedir. Aynı ortamda döküm alaşımı -1.9 ile $-1.75V$ potansiyellerinde orta frekans kapasitif lupuna ait direnç durağan halde iken; bu potansiyelin aşılması ile $-1.4V$ potansiyeline kadar hızlı bir artış göstermektedir. $-1.4V$ ile $-1.15V$ potansiyel aralığında direnç düşüş göstermektedir.



Şekil 5.11. AZ63 homojen ve AZ63 döküm alaşımları için pH 7' de
a) rotasyonsuz, b) rotasyonlu koşulda orta frekans kapasitif lupa ait direnç

Orta frekans direnç değerlerinin uygulanan potansiyele bağlı değişimi tamamen oksit film direnç değerlerinin potansiyele bağlı gösterdiği değişim eğilimini yansıtmaktadır. Song (1998) ve arkadaşlarına göre of lupları hasara uğrayan oksit bölgelerinde yığılan Mg^{+} iyon konsantrasyonundan kaynaklanmaktadır. Baril (2001) ve arkadaşları orta frekans lupu ile ilgili olarak kalınlaşan oksit filmindeki taşınım süreci ile ilişkilendirmektedir. Yapmış olduğumuz deney Baril ve arkadaşlarını destekler nitelikte olup, orta frekans kapasitif lupundan elde edilen dirençlerin potansiyele bağlı değişimi tamamen oksit film dirençlerinin potansiyele bağlı değişimine benzemektedir (Şekil 5.11). Oksit film dirençlerindeki artış koruyucu oksit tabakasının kalınlaşmasıyla taşınım sürecine olan direncin de arttırmaktadır. Yüksek anodik aşırı gerilmelerde (-1,15V) oksit tabakasında bulunan yerel hasarlar, film direncini ve oksit tabakasında gerçekleşen süreçlere olan direnci düşürmektedir [32].

Düşük frekans indüktif luplar genelde $Mg(OH)^{+}$ ya da $Mg(OH)_2$ gibi türlerin yüzeye adsorbsiyonu ile oluştuğu öne sürülmektedir [4, 11, 10, 24]. Yapılan deneyde görülmüştür ki; düşük frekans lupları koruyucu oksit filmi kalınlaşınca küçülmekte ya da tamamen kaybolmakta, koruyucu oksit filmi hasara uğrayınca da tekrar büyümeye başlamaktadır. $Mg(OH)^{+}$ ya da $Mg(OH)_2$ yüzeye adsorbsiyonun, yüzeyde koruyucu bir tabakanın olmadığı durumda gerçekleşeceğini söylemek yanlış olmayacaktır [23, 24].

5.6 Model Devreden Elde Edilen $Z_{Gerçek} - Z_{Sanal}$ İlişkisi Ve İlgili Eşitlikler

- τ : Zaman Sabiti ($\omega = 2\pi f$)
- w : Açısal Hız
- f : Frekans
- R_s : Çözelti Direnci
- Q_1 : Film kapasitansını veren sabit faz elementi
- n : $0,5 \leq n \leq 1$ arasında değişen bir sabittir
- $R_1 (R_f)$: Film Direnci

- L_1 : Düşük frekans indüktif lupuna ait indüktans
 $R_2 (R_{of})$: Mg^+ iyonlarının sebep olduğu direnç
 j : Karmaşık sayı sembolü ($j = \sqrt{-1}$)
 Z, X : Empedans
 Z_{sanal} : Sanal Empdans
 $Z_{gerçek}$: Gerçek Empedans

n değeri 1 ise sabit faz elementi kapasitansa eşit olmaktadır.

Bilindiği gibi elektrokimyasal sistemlerde pürüzlülük ve homojen olmama gibi sebeplerden dolayı yüzeyler her zaman ideal kapasitans gibi davranmazlar. Sabit faz elementi ile kapasitans arasındaki ilişki, τ kavramı yardımıyla aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\tau = (QR)^{1/n} \quad 5.8$$

$$C = Q\tau^{(1-n)} \quad 5.9$$

Bu nedenle kapasitans yerine (C) sabit faz elementi (Q) kullanılmıştır. Hesaplamalarda elde edilen C_f ve C_{of} değerleri de denklem 5.7' ye göre hesaplanmıştır.

Şekil 5.8' de verilen elektrokimyasal empedans spektroskopisi model devresine göre ortaya çıkan empedans eğrilerinin hesaplanmasında aşağıdaki formül esas alınmıştır.

$$Z_{Toplam} = Z_{gerçek} - jZ_{sanal} = R_s + Z_1 + Z_4 \quad 5.10$$

$$Z_1 = \frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dl} R_{ct}} \quad 5.11$$

$$Z_2 = \frac{R_{of}}{1 + (j\omega)^{n_2} Q_2 R_{of}} \quad 5.12$$

$$Z_3 = \frac{j\omega R_{df} L}{R_{df} + j\omega L} \quad 5.13$$

$$\frac{1}{Z_4} = \frac{1}{R_f + Z_2 + Z_3} + \frac{1}{X_{Q_1}} \quad 5.14$$

$$X_{Q_1} = \frac{1}{(j\omega)^{n_1} Q_1} \quad 5.15$$

$$X_3 = j\omega L \quad 5.16$$

$$j^n = \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) + j \sin\left(n \frac{\pi}{2}\right) \quad 5.17$$

5.14 denkleminde 5.12 ve 5.13 denklemleri yerlerine yerleştirilip, ortaya çıkan denklemde 5.15, 5.16 ve 5.17 denklemleri yerlerine konulduğunda denklem 5.18 elde edilir.

$$Z_4 = \frac{x_1 + jx_2}{x_3 + jx_4} \left(\frac{x_3 - jx_4}{x_3 - jx_4} \right) \quad 5.18$$

Ortaya çıkan 5.18 denklemiyle 5.10 eşitliği 5.11 eşitliğinde yerine koyulduğunda 5.19 ve 5.20 eşitlikleri elde edilmektedir.

$$Z_{gerçek} = \frac{x_1 x_3 + x_2 x_4}{x_3^2 + x_4^2} + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega C_{dl} R_{ct}} + R_s \quad 5.19$$

$$-jZ_{sanal} = \frac{x_1 x_4 - x_2 x_3}{x_3^2 + x_4^2} \quad 5.20$$

Empedans eğrilerinin x – ekseni 5.19 denklemindeki $Z_{gerçek}$ 'i, y – ekseni ise 5.20 denklemindeki $-jZ_{sanal}$ 'ı göstermektedir.

BÖLÜM 6

GENEL SONUÇLAR

AZ 63 alaşımının yüzey/oksit tabakasında oluşan koruyucu film, korozyon direncinde büyük rol oynamaktadır.

AZ63 alaşımlarında ilk oluşan yüksek frekans kapasitif lupları, yüzey oksit filmi ile alakalıdır. Orta frekans kapasitif lup yüzey filmindeki taşınım ile ilgilidir. Düşük frekans kapasitif lup, yüzeydeki oksit filminin kaybolması sonucunda, yüzeye absorbe olan $Mg(OH)_2$ ve MgO ile ilgilidir [4].

AZ63 döküm ve homojen alaşımlarının EIS diyagramları incelendiğinde, katodik eğrilerde potansiyel arttırıldıkça lupların genel olarak artış gösterdiği görülmektedir. Anodik potansiyel eğrilerde korozyon potansiyelin aşılmasının ardından $-1.40V$ ile $-1.35V$ potansiyel aralığında en yüksek değerleri aldığı ve bu potansiyel aralığının aşılması ile lupların genel olarak düşüş gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.10 incelendiğinde yüzey film dirençlerinin $-1.40V$ ile $-1.35V$ potansiyel aralığında maksimum olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyelinin aşılması ile yüzey ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$) filminde lokal çözünmeler görülür. -1.40 ile -1.35 V potansiyel aralığının aşılması ile yüzey filminin süreksizleşerek koruyuculuk özelliğinin azalmaktadır. Nyquist diyagramları ve yüzey film direnç eğrilerinden elde edilen veriler bunu desteklemektedir.

Hidrodinamik etki, yüzeyde oluşan film tabakasına, önemli ölçüde hasar verir. Döküm alaşımında bu hasar homojen alaşıma göre daha fazla olmaktadır. Bu durum; döküm alaşımında ötektik faz karışımı içerisinde β , faz olarak bulunurken, homojen alaşımında α matris içerisine dağılmış halde bulunması ile ilişkilendirilebilir. Alaşım yüzeyine uygulanan hidrodinamik etki β kazınmasını desteklemektedir. Döküm

numunede meydana gelen β kazınması ile yüzey düzgünlüğü bozulmaktadır, bununla beraber yüzey alanı genişlemektedir. Yüzeyde meydana gelen form bozuklukları çukurcuk korozyonuna dönüşüm gösterebilmektedir. Homojen alaşımda β fazı bulunmadığından β kazınması olmamaktadır. Dolayısı ile döküm alaşımda hidrodinamik etki ile yüzeydeki hasarın daha fazla olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] **Mordike, B.L., Ebert, T.**, 2001. Magnesium Properties, Applications, Potential, *Material Science and Engineering A*, **302**, 37-45.
- [2] **Friedrich, H., Schumann, S.**, 2001. Research For a “New Age Of Magnesium” in The Automotive Industry, *Journal of Materials Processing Technology*, **117**, 276-281
- [3] **Anık, M., Avcı, P., Tanrıverdi, A., Çelikyürek, İ., Baksan, B., Gürler, R.**, 2006. Effect Of The Eutectic Phase Mixture On The Anodic Behaviour Of Alloy AZ91, *Materials and Design*, **27**, 347-355
- [4] **Song, G., Atrens, A., Wu, X., Zhang, B.**, 1998. Corrosion Behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride, *Corrosion Science*, **40**, 1769-1791
- [5] **Altun, H., Sen, S., Gavgalı, M.**, Magnezyum Alaşımlarının Korozyon Özellikleri, *Atatürk Üniversitesi, Makine Mühendisliği, Erzurum, Türkiye*, 70-83
- [6] **Aung, N.N., Zhou, W.**, 2002. Effect Of Heat Treatment On Corrosion And Electrochemical Behaviour Of AZ91D Magnesium Alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, **32**, 1397-1401
- [7] **Makar, G.L., Kruger, J.**, 1993. Corrosion Of Magnesium, *International Materials Reviews*, **38**, 138-153
- [8] **Song, G., Atrens, A., Dargusch, M.**, 1999. Influence Of Microstructure On The Corrosion Of Diecast AZ91 D, *Corrosion Science*, **41**, 249-273
- [9] **Brillas, E., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Perez, E., Rodriguez, R.M.**, 1998. Electrochemical Oxidation Of High Purity And Homogeneous Al-Mg Alloys With Low Magnesium Contents, *Electrochimica Acta*, **43**, 799-812
- [10] **Baril, G., Blanc, C., Pebere, N.**, 2001. AC Impedance Spectroscopy In Characterizing Time-Dependent Corrosion Of AZ91 And AM50 Magnesium Alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, **148**, B489-B496

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [11] **Song G. Atrens A., John D. ST, Wu, X., Naim J.**, 1997. The Anodic Dissolution Of Magnesium in Chloride And Sulphate Solutions, *Corrosion Science*, **39**, 1981-2004
- [12] **Ambat, R., Aung, R.R., Zhou, W.**, 2000. Evaluation of Microstructural Effects on Corrosion Behaviour of AZ91D Magnesium Alloy, *Corrosion Science*, **42**, 1433-1455
- [13] **Song, G., Bowles, A.L., StJohn, D.H.**, 2004. Corrosion Resistance of Aged Die Cast Magnesium Alloy AZ91D, *Materials Science and Engineering, A* **366**, 74-86
- [14] **Moreira, A.H., Benedetti, A.V., Sumodjo, P.T.A., Garrido, J.A., Cobat, P.L.**, 2002. Electrochemical Behaviour of Heat – Treated Al – Zn – Mg in Chloride Solutions Containing Sulphate, *Electrochimica Acta*, **47**, 2823-2831
- [15] **Froats, A., Aune T.K., Hawke D., Unsworth W., Hillis J.**, 1987. 9th Ed., Vol13 , ASM Int., *Materials Park, Metals Handbook*, 740-754
- [16] **Emley, E.F.**, 1966. Principles of Magnesium Technology, *Pergamon Pres, New York*
- [17] **Doruk, M.**, 1982. Korozyon ve Önlenmesi, *ODTÜ Mühendislik Fakültesi, Ankara*
- [18] **Polmear, I.J.**, 1989. Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals, 2nd Editions., *Sevenoaks*
- [19] **Shreir, L.L.**, 1965. *Corrosion, Newnes – Butterworths*, Vol.1, Ch.4, 86-100
- [20] **Murray, R.W., Hillis, J.**, 1990. Magnesium Finishing; *Chemical Treatment and Coatint Practises, Detroid*, SAE Thecical Paper Series 900 791

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [21] **Mezoff, J.G.**, 1988. Advances in Magnesium Alloys and Composites, International Magnesium Association and the Non – Ferrous Metals Committee, TMS, *Phoenix, Arizona*, 1-23
- [22] **Hawke, D.**, 1975. Corrosion and Wear Resistance Of Magnesium Die Castings, SYCE 8th Int. *Die Casting Exposition and Congress, Detroit*
- [23] **Balerini, G., Bardi, U., Bignucolo, R., Ceraolo, G.**, 2005. About Some Corrosion Mechanisms Of AZ91 Magnesium Alloy, *Corrosion Science*, **47**, 2173-2184
- [24] **Zucchi, F., Grassi, V., Fignani, A., Monticelli, C., Trabanelli, G.**, 2006. *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, 195-204
- [25] **Mathieu, S., Rapin, C., Steinmetz, J., Steinmetz, P.**, 2003. A Corrosion Study Of The Main Constituent Phases Of AZ91 Magnesium Alloy, *Corrosion Science*, **45**, 2741-2755
- [26] **Song, G.L., Atrens, A.**, 1999. *Advanced Eng. Materials* 1, 11
- [27] **Perrault, G.G.**, 1978, In *Encyclopedia Of Electrochemistry Of The Elements*, Vol.VIII,ed. Bard, A.J., Marcel Dekker, p.262 New York
- [28] **Petrova L.M., Krasnoyarskii, V.V.**, 1987, *Protection Of Metals*, 23(3), 342
- [29] **Cao,Chu-nan.**, 1994, *Chinese Society Of Corrosion and Protection Of Metals*, Corrosion, Electrochemistry ed.
- [30] **Song G., Atrens A.,John, D. ST., Nairn, J., Li, Y.**, 1997. The Electrochemical Corrosion Of Pure Magnesium In 1N NaCl, *Corrosion Science*, **39**, 855-875
- [31] http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [32] **Ank, M., Celikten, G.,** 2007. Analysis of the electrochemical reaction behavior of alloy AZ91 by EIS technique in H₃PO₄/KOH buffered K₂SO₄ solutions”, *Corrosion Science*, **49**, 1878-1894