

**KETONİK BAZLI REÇİNELERLE PASLANMAZ ÇELİK
VE BAKIRIN KOROZYONUNUN ÖNLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimyager Kerim ÇOBAN
(509041214)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Temmuz 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : 1.1.1.1 Doç.Dr. Esmâ SEZER
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Seniha GÜNER (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Tezim sırasında bana maddi ve manevi konuda yardımlarını esirgemeyen sayın öğretim üyesi Doç. Dr. Esmâ Sezer'e, sentezlediği maddelerle tezime katkıda bulunan Doç. Dr. Nilgün Kızılcan' a ve empedans ölçümlerinin gerçekleştirilmesi ve yorumlanması sırasındaki katkılarından dolayı Araş. Gör. Elif Parlak'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım sırasında ilgi ve alakayı esirgemeyen İTÜ Fiziksel Kimya Anabilim dalında çalışanlarına teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca tüm hayatım boyunca sevgi ve desteğini sunan aileme de teşekkür ederim.

Mayıs 2006

Kerim Çoban

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. KOROZYONUN TANIMI VE ÖNEMİ	2
2.1. Korozyon Türleri	3
2.2. Korozyona Etki Eden Parametreler	7
2.3. Korozyonun Termodinamiği	8
2.3.1. Serbest enerji	8
2.3.2. Hücre Reaksiyonu ve elektromotor kuvveti	9
2.3.3. Potansiyel-pH diyagramları	10
2.4. Korozyona Elektrokimyasal Yaklaşım	12
2.5. Korozyon Ölçüm Teknikleri	14
2.5.1. Elektrokimyasal olmayan yöntemler	14
2.5.2. Elektrokimyasal yöntemler	15
2.5.2.1. Tafel ekstrapolasyonu	15
2.5.2.2. Lineer polarizasyon	16
2.5.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	17
2.5.2.4. Kronopotansiyometri	24
2.5.2.5. Kronoamperometri	24
2.5.2.6. Elektrokimyasal gürültü yöntemi (ENM)	25
2.6. Korozyon Hızı	25
2.7. Korozyonun Önlenmesi	26
2.7.1. Alaşım yaparak korozyonunun önlenmesi	26
2.7.2. Korozyona neden olan maddeleri uzaklaştırarak korozyonun önlenmesi	27
2.7.3. Katodik koruma ile korozyonun önlenmesi	27
2.7.4. Anodik koruma ile korozyonun önlenmesi	27
2.7.5. Yüzeyin malzeme ile kaplanarak korozyonun önlenmesi	28
2.7.5.1. Metalik kaplama	28
2.7.5.2. Organik kaplamalar	29
2.7.6. İnhibitörler ve korozyonun önlenmesi	33
2.8. Çelik ve korozyonu	35
2.8.1. Demir- krom sistemi	36

3. DENEYSSEL BÖLÜM	38
3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	38
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	38
3.3. Deneysel Çalışmalar	42
3.3.1. Kaplama işlemi	42
3.4. Deneysel Sonuçlar	42
3.4.1. Reçinelerin paslanmaz çelik ve bakırın korozyonunu önlemedeki etkilerinin tafel ekstrapolasyon yöntemi ile incelenmesi	42
3.4.1.1. Paslanmaz çelik metali (PC)	43
3.4.1.2. Bakır metali (Cu)	45
3.4.2. Reçinelerin paslanmaz çelik ve bakırın korozyonunu önlemedeki etkilerinin empedans yöntemi ile incelenmesi	48
3.4.2.1. Paslanmaz çelik metali (PC)	48
3.4.2.2. Bakır metali (Cu)	50
3.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler	53
3.4.4. Porozite Değerleri	54
3.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan ölçümler	56
3.5. Sonuçlar ve Tartışma	58
KAYNAKLAR	61
EKLER	67
ÖZGEÇMİŞ	93

KISALTMALAR

CB_{ZA}-F	: Sikloheksanon-benzaldehit-formaldehit
MA-AF	: Maleik anhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit
BPDA-AF	: Bifenil-tetra-karboksilik-dianhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit
CB₆F	: Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit
BenzCB₆F	: Benzoillenmiş sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit
AsCB₆F	: Asetillenmiş sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit
AsCB_{As}F	: Asetillenmiş Sikloheksanon Bisfenol Asetofenon-Formaldehit
DDSA-AF	: Dodesenilsüksinik-anhidrit-Asetofenon-formaldehit
CHCAF	: Sikloheksanon-sitrikasit-formaldehit
H₂SO₄	: Sülfürik asit
DCM	: Diklorometan
Ac	: Aseton
Et-OH	: Etilalkol
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
ENM	: Elektrokimyasal Gürültü Metodu (Electrochemical Noise Spectroscopy)
SRET	: Taramalı Referans Elektrot Tekniği)Scanning Reference Electrode Technique)
ICP	: İletken Polimerler (Inherently Conducting Polymers)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Micrograph)
XPS	: X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Elektriksel birimler	23
Tablo 3.1 Kullanılan reçinelerin isimleri ve sembolleri	38
Tablo 3.2 PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde farklı reçinelerle kaplanmadığı ve kaplandığı durumlarda elde edilen korozyon değerleri	45
Tablo 3.3 Cu metali için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde farklı reçinelerle kaplanmadığı ve kaplandığı durumlarda elde edilen korozyon değerleri.....	48
Tablo 3.4 PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde empedans değerleri	52
Tablo 3.5 Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde empedans değerleri	52
Tablo 3.6 Farklı reçinelerle kaplanmış paslanmaz çelik için porozite değerleri.....	55
Tablo 3.7 Farklı reçinelerle kaplanmış bakır için porozite değerleri.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Zn-H ₂ O sisteminin potansiyel-pH diyagramı	12
Şekil 2.2 : Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni. a) Pil (Uhlig,1963) b) Galvanik korozyon hücresi. (Tamashov, 1966).....	13
Şekil 2.3 : Korozyona uğrayan bir metalin katodik polarizasyon eğrisini gösteren Tafel Ekstrapolasyonu.....	15
Şekil 2.4 : Lineer Polarizasyon eğrisi.....	16
Şekil 2.5 : Lineer bir sistemde elde edilen sinüzoidal akım eğrisi.....	20
Şekil 2.6 : Nyquist diyagramı.....	21
Şekil 2.7 : Bode diyagramı.....	22
Şekil 2.8 : Pseudo Lineerliğini gösteren akıma karşı potansiyel grafiği.....	23
Şekil 2.9 : Demir-Krom sistemi için denge faz diyagramı.....	36
Şekil 3.1 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve CB _{ZA} -F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	43
Şekil 3.2. : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve MA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	44
Şekil 3.3 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve BPDA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	44
Şekil 3.4 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve CB ₆ F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	44
Şekil 3.5 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve CB _{ZA} -F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 3.6 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve MA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 3.7 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve BPDA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 3.8 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, kaplanmadığı ve CB ₆ F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri	47
Şekil 3.9 : 10kHz-10mHz aralığında 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde PC için Nyquist Diyagramı.....	48
Şekil 3.10 : 10kHz-10mHz aralığında 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde PC için Bode diyagramı.....	49
Şekil 3.11 : 10kHz-10mHz aralığında 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde PC için Bode Fazı diyagramı.....	49
Şekil 3.12 : 10 dk ve 30 dk CB _{ZA} -F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz- 10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde Nyquist diyagramı	49
Şekil 3.13 : 10 kHz-10 mHz aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Cu için Nyquist diyagramı.....	51

Şekil 3.14 : 10 kHz-10 mHz aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Cu için Bode diyagramı.....	51
Şekil 3.15 : 10 kHz-10 mHz aralığında 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde Cu için Bode Fazı diyagramı	51
Şekil 3.16 : 10 dk ve 30 dk CB _{ZA} -F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı	52
Şekil 3.17 : PC için (a) kaplanmadığı sırasıyla (b) AsCB _{As} F (c) CHCAF (d) BenzCB ₆ F (e)AsCB ₆ F (f) DDSA-AF (g) MA-AF (h) BPDA-AF (i) CB _{ZA} -F (k) CB ₆ F reçineleriyle kaplandığı durumlarda açık devre potansiyelinin zamanla değişimi.....	53
Şekil 3.18 : Bakır için (a) kaplanmadığı sırasıyla (b) DDSA-AF (c) CHCAF (d) BPDA-AF(e) BenzCB ₆ F (f) MA-AF (g) CB ₆ F (h) CB _{ZA} -F (i) AsCB ₆ F (k) AsCB _{As} F reçineleriyle kaplandığı durumlarda açık devre potansiyelinin zamanla değişimi.....	54
Şekil 3.19 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde (a) kaplanmamış (b) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı (c) korozyona uğradıktan sonraki durumlarda SEM görüntüleri.....	55
Şekil 3.20 : Cu metali için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde (a) kaplanmamış (b) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı (c) korozyona uğradıktan sonraki durumlarda SEM görüntüleri.....	56
Şekil A.1 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	66
Şekil A.2 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) AsCB ₆ F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	66
Şekil A.3 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) AsCB _{As} F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	67
Şekil A.4 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	67
Şekil A.5 : PC için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) CHCAF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	67
Şekil A.6 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	68
Şekil A.7 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) AsCB ₆ F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	68
Şekil A.8 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) AsCB _{As} F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	68
Şekil A.9 : Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	69

ŞekilA.10	: Cu için 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) CHCAF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.....	69
ŞekilA.11	: 10 dk CB _{ZA} -F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	70
ŞekilA.12	: 10 dk CB _{ZA} -F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı...	70
ŞekilA.13	: ○) 10 dk kaplama ■) 30 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı.....	71
ŞekilA.14	: 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	71
ŞekilA.15	: 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Bode Fazı diyagramı...	71
ŞekilA.16	: ○) 10 dk ■) 30 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz- 10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	72
ŞekilA.17	: 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	72
ŞekilA.18	: 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı....	73
ŞekilA.19	: ○) 10 dk ■) 30 dk CB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	73
ŞekilA.20	: 10 dk CB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	74
ŞekilA.21	: 10 dk CB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı....	74
ŞekilA.22	: ○) 10 dk ■) 30 dk BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz- 10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	74
ŞekilA.23	: 10 dk BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	75
ŞekilA.24	: 10 dk BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı...	75
ŞekilA.25	: ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı	76
ŞekilA.26	: 10 dk AsCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	76
ŞekilA.27	: 10 dk AsCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı...	77
ŞekilA.28	: ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB _{As} F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	77
ŞekilA.29	: 10 dk AsCB _{As} F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	78
ŞekilA.30	: 10 dk AsCB _{As} F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı.....	78

ŞekilA.31 : ○) 10 dk ■) 30 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	79
ŞekilA.32 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	79
ŞekilA.33 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı.....	79
ŞekilA.34 : ○) 10 dk ■) 30 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	80
ŞekilA.35 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	80
ŞekilA.36 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı..	80
ŞekilA.37 : 10 dk CB _Z A-F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde Bode diyagramı.....	81
ŞekilA.38 : 10 dk CB _Z A-F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı..	81
ŞekilA.39 : ○) 10 dk ■) 30 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	82
ŞekilA.40 : 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	82
ŞekilA.41 : 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı....	82
ŞekilA.42 : ○) 10 dk ■) 30 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	83
ŞekilA.43 : 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	83
ŞekilA.44 : 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı.....	84
ŞekilA.45 : ○) 10 dk ■) 30 dk CB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	84
ŞekilA.46 : 10 dk CB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	85
ŞekilA.47 : 10 dk CB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı...	85
ŞekilA.48 : ○) 10 dk ■) 30 dk BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı.....	86
ŞekilA.49 : 10 dk BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	86

ŞekilA.50 : 10 dk BenzCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı.....	87
ŞekilA.51 : ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı.....	87
ŞekilA.52 : 10 dk AsCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	87
ŞekilA.53 : 10 dk AsCB ₆ F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Bode Fazı diyagramı..	88
ŞekilA.54 : ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB _{As} F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı.....	88
ŞekilA.55 : 10 dk AsCB _{As} F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde , Bode diyagramı.....	88
ŞekilA.56 : 10 dk AsCB _{As} F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı...	89
ŞekilA.57 : ○) 10 dk ■) 30 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Nyquist diyagramı.....	89
ŞekilA.58 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Bode diyagramı.....	89
ŞekilA.59 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı.....	90
ŞekilA.60 : ○) 10 dk ■) 30 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz- 10 mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı.....	90
ŞekilA.61 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde, Bode diyagramı.....	90
ŞekilA.62 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H ₂ SO ₄ içerisinde ,Bode Fazı diyagramı...	91

SEMBOL LİSTESİ

f	: Frekans
R_p	: Polarizasyon direnci
R_s	: Çözelti direnci
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitans
τ	: Yükleme-boşalma transfer zamanı
Pt	: Platin
PAR 2263	: Parstat 2263 electrochemistry technique
PC	: Paslanmaz çelik
Cu	: Bakır
I_{corr}	: Korozyon akımı
E_{corr}	: Korozyon potansiyeli
I	: Akım
i	: Akım yoğunluğu
A	: Alan
β_a	: Anodik Tafel eğimi
β_c	: Katodik Tafel eğimi

KETONİK BAZLI REÇİNELERLE PASLANMAZ ÇELİK VE BAKIRIN KOROZYONUNUN ÖNLENMESİ

ÖZET

Korozyon kayıpları, hem ekonomik, hem çevre kirliliği hem de yarattığı tehlikeli durumlar göz önüne alındığında oldukça önemlidir ve bu konudaki çalışmaların artırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle ekonomik olarak oldukça yüklü miktarda kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada, yeni sentezlenen karboksil, hidroksil ve asetil fonksiyonlu değişik ketonik bazlı reçineler paslanmaz çelik ve bakır gibi çok kullanılan metallerin asidik ortamlardaki korozyonunun önlenmesindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla diklorometanda hazırlanan reçine çözeltilerine farklı sürelerde, daldırma yöntemiyle farklı kalınlıklarda ince filmler oluşturulmuştur. Bu filmlerin 1 N H₂SO₄ ortamında, anodik ve katodik polarizasyon eğrileri elde edilerek Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon davranışları incelenmiştir. Kullanılan reçinelerden paslanmaz çelik için en iyi inhibisyon, %97 ile sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit (CB₆F), bakır için %98 ile sikloheksanon-sitrik-asit-formaldehit (CHCAF) reçine kaplamalarıyla sağlanmıştır.

Tablo 1 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde farklı reçinelerle kaplanmadığı ve kaplandığı durumlarda elde edilen korozyon değerleri.

PC	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	β _a (mV)	β _c (mV)	%inhibisyon	korozyon hızı (mm/yıl)
Kaplanmamış	470	1,6	243	160	0	2*10 ⁻²
CB _{ZA} -F	468	0,19	165	109	88	1,9*10 ⁻³
MA-AF	390	0,43	714	162	73	5,2*10 ⁻³
BPDA-AF	465	0,09	144	139	94	1,0*10 ⁻³
CB ₆ F	493	0,05	135	120	97	6,1*10 ⁻⁴
BenzCB ₆ F	375	0,53	582	198	67	6,4*10 ⁻³
AsCB ₆ F	354	0,13	232	135	91	1,6*10 ⁻³
AsCB _{As} F	376	0,8	372	183	50	9,8*10 ⁻³
DDSA-AF	411	0,09	150	105	94	1,2*10 ⁻³
CHCAF	453	0,24	192	124	85	3,0*10 ⁻³

Tablo 1 ' de paslanmaz çeliğe ait korozyon değerleri görülmektedir

Ayrıca aynı filmlerin karakterizasyonları ve polarizasyon dirençlerinin belirlenmesi ve kapasitif özelliklerinin incelenmesi amacıyla empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Empedans sonuçlarına göre polarizasyon dirençlerinin reçine ile kaplama yapıldıktan sonra arttığı görülmüştür. Bu durum yüzeyde koruyucu bir film tabakasının oluştuğunu göstermiştir. Yine empedans hesaplamalarından elde edilen τ değeri yük transfer süresini göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen değerler literatürde belirtilen $9 \cdot 10^{-5}$ sn ile kıyaslandığında yük transferinin çok yavaş olduğu görülmüştür [73]. Kaplama ile elektrolit arasında yük geçişinin yavaş olması yüzeyde dirençli bir filmin olduğunu göstermiştir. Kronopotansiyometri metoduyla da yüzeyde dirençli bir filmin olup olmadığı belirlenmiştir. Açık devre potansiyelinin zamanla çok az değiştiği ya da sabit kaldığı durumlar elde edilmiş bu da yüzeyde kararlı bir filmin oluştuğunu göstermiştir. Yine bu çalışmada kaplamaların elektron mikroskopuyla SEM ölçümleri alınmış, paslanmaz çelik ve bakır elektrotların yüzeylerinde homojen bir filmin varlığı tespit edilmiştir.

Tüm deneysel sonuçlar göz önüne alındığında farklı yapıda ketonik bazlı reçineler kullanılarak paslanmaz çelik ve bakırın yüzeyinde koruyucu ince filmler oluşmuş ve korozyon önemli ölçüde engellenmiştir.

CORROSION INHIBITION OF STAINLESS STEEL AND COPPER BY USING KETONIC BASED RESINS

SUMMARY

Corrosion lost are important when economical aspect, environmental pollution and risks that causes big damages are considered and studies in this area should be improved. For this purpose in this study, effect of some newly synthesized carboxyl, hydroxyl, acetyl functionalized ketonic based resins on corrosion inhibition of metals such as stainless steel and copper was investigated in acidic medium. Metals were immersed in resin solutions which are prepared in dichloromethane and thin films with different thickness were obtained. Anodic and cathodic polarization curves of this film were obtained in 1 N H₂SO₄ medium and corrosion currents were obtained by Tafel extrapolation. The best inhibition was obtained with cyclohexanone-bisfenol-C-formaldehyde (CB₆F) resin with 97% for stainless steel and cyclohexanone-citric acid-formaldehyde (CHCAF) with 98% for copper.

Table 1: Corrosion values for bare and coated stainless steel electrode

PC	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	β _a (mV)	β _c (mV)	%inhibition	corrosion rate (mm/yıl)
Kaplanmamış	470	1,6	243	160	0	2*10 ⁻²
CB _{ZA} -F	468	0,19	165	109	88	1,9*10 ⁻³
MA-AF	390	0,43	714	162	73	5,2*10 ⁻³
BPDA-AF	465	0,09	144	139	94	1,0*10 ⁻³
CB ₆ F	493	0,05	135	120	97	6,1*10 ⁻⁴
BenzCB ₆ F	375	0,53	582	198	67	6,4*10 ⁻³
AsCB ₆ F	354	0,13	232	135	91	1,6*10 ⁻³
AsCB _{As} F	376	0,8	372	183	50	9,8*10 ⁻³
DDSA-AF	411	0,09	150	105	94	1,2*10 ⁻³
CHCAF	453	0,24	192	124	85	3,0*10 ⁻³

Impedance measurements were used for characterization and to obtain polarization resistance and to investigate the capacitive behaviour of electrodes. Polarization resistances increased according to impedance results. This result showed that protective film was obtained on the metal surface. In addition, τ value which was obtained from impedance calculations showed the charge-discharge time. These

values are compatible with value of 9×10^{-5} seconds in literature [73]. The changing of open circuit potential vs time was investigated by using chronopotentiometry method. Open circuit potential has no change or less. In this case, this result showed that stable film was on the metal surface. And then homogenous film was found by using scanning electron microscope (SEM).

All experiments results showed that protective films were obtained on the metal surfaces which are stainless steel and copper and corrosion was prevented.

1. GİRİŞ

Korozyon, demir, bakır gibi endüstriyel kullanımı büyük olan metal ve alaşımları için hem ekonomik hem de teknik açıdan önemli bir konu olmaya devam etmektedir. Gittikçe azalan hammadde kaynakları ve korozyonun yol açtığı kayıplar göz önüne alındığında konunun önemi açığa çıkmaktadır.

Korozyonla uğranılan kayıpların geri kazanılmasında izlenecek temel ilke bu alandaki bilgi ve deneyimlerin en iyi şekilde değerlendirilmesi ve geliştirilmesidir.

Bu açıdan ele alındığında korozyonun önlenmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. Bu konudaki çalışmalardan biri de yüzeyi kaplayarak korozyonun önlenmesidir. Yüzey kaplama ile tamamen olmasa da metaller korozyona karşı korunabilmektedirler.

Bu çalışmada farklı ketonik bazlı reçineler kullanılarak paslanmaz çelik ve bakırın yüzeyleri kaplanmış ve bu reçine kaplamaların korozyon önlemedeki etkileri test edilmiştir.

2. KOROZYONUN TANIMI VE ÖNEMİ

Korozyon, bir metalin bulunduğu ortam içerisinde kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulması şeklinde tanımlanabilir. Bazı fiziksel olaylarla meydana gelen durumlar ise korozyon değil aşınmadır [1]. Korozyon ayrıca metal ile yüzey arasında meydana gelen ve metalik malzemelerin zarar görmesine neden olan bir olaydır. Bundan başka korozyon ekonomik açıdan büyük kayıplara sebep olan ve insan hayatını zora sokan bir olaydır. Korozyonun doğrudan ve dolaylı olarak yol açtığı ekonomik kayıplar önemini belirleyen en önemli göstergedir. Yapılan araştırmalara göre ülkemizde korozyon ve korozyondan doğan hasarlar gayri safi milli hasılanın yaklaşık %2 -5 'i kadardır. Yine bakırın korozyonu insan sağlığı için zararlı olduğundan yıllarca kalayla kaplanmıştır. Ayrıca uçaklarda bazı önemli maddelerin korozyonu nedeni ile kırılması uçağın düşmesine ve can kaybına neden olabilir. Korozyon sınırlı metal kaynaklarının da israfına neden olan bir olaydır. Yine daha bir çok alanda da korozyon olayı karşımıza çıkmaktadır. Örneğin: Otomobil ve diğer araçlarda korozyon, atmosfere açık alan ve malzemelerde, elektronik malzemelerde korozyon, otoyol ve köprülerde korozyon, binalarda ve ev eşyalarında korozyon, doğal ve atık su sistemlerinde, rafinerilerde, denizlerde, toprak altında kullanılan sistemlerde. Bu nedenlerden dolayı korozyon önlenmesi gereken bir olay haline gelmiştir [1].

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Açık atmosferde bulunan tanklar , depolar, direkler, korkuluklar, taşıt araçları, yer altı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalardaki kimyasal sıvı kapları, borular ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon nedeniyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir.

Korozyonla uğranılan kayıpların geri kazanılmasında izlenecek temel ilke bu alanda mevcut bilgi ve deneyimlerin en iyi biçimde kullanılmasıdır. Hangi maddelerin,

hangi koşullarda hangi metaller için etkili olacağının belirlenmesi deneysel çalışmaların yapılmasını gerektirir. Bu konuda literatürde birçok çalışma mevcuttur. Korozyonun önlenmesinde kullanılan değişik yöntemlerden birisi de polimerik film kaplamaları yüzeyi korozyondan korumaktır [2, 4, 40,41, 37, 47, 48, 24].

Çeliğin korozyonu korozyon konusunda uzun süredir üzerinde çalışılmakta olan ve yıllık 100 milyon dolarlık bir harcamaya sahip önemli bir problemdir [3]. Korozyonla savaşmak için yüzey kaplama, koruyucu inhibitörler kullanma ve çinko kaplama gibi daha birçok yöntem kullanılmıştır [4]. alışmalar sonucunda çok iyi koruma teknikleri bulunmuştur.

Korozyondan korunma konusu yıllardan beri dile getirilen ancak bir türlü gereken önemin verilmediği, son yıllarda Avrupa Birliği sürecine girilmesiyle birlikte yabancı standartların ve yabancı yatırımcıların dayatması ve ülkemizdeki bilinçli yetişmiş eleman sayısının artması neticesinde yavaş yavaş hak ettiği konuma ulaşmaktadır.

2.1. Korozyon Türleri

Homojen korozyon; Metal yüzeyinde eşdeğer şiddette oluşan korozyon türüdür. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Atmosfer ortamında ve herhangi bir dış etkenden etkilenmeyen tamamı aynı cins malzemeden üretilmiş olan metaller homojen korozyona uğrar.

Galvanik korozyon; Farklı potansiyel farkta iki malzemenin bir arada kullanılmasından ya da zemin yapısının farklılığından kaynaklanan korozyon cinsidir. Farklı malzeme kullanımından kaynaklanan korozyon; farklı potansiyelde iki metal birbiriyle temas halinde iken aralarında bir galvanik pil oluştururlar ve aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevi görerek aktif metalde korozyona sebep olur. Örneğin bakır ile çeliğin temas etmesi durumunda bakırdan dolayı elik korozyona uğrayacaktır.

Çatlak korozyon; Metal yüzeyinde bulunan bir çatlak içinde veya dar bir aralıkta oluşan korozyon türüdür. Bu korozyonun temel nedeni, çatlak içi ile evre elektrolit arasında oksijen konsantrasyonu veya metal iyonu konsantrasyonunun farklı oluşudur. Çatlağın dış kısımları katot olacağından bu bölgede korozyon görülmez.

Oyuklanma korozyonu; Korozyonun çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu derin ve dar oyuklar şeklinde meydana gelen korozyona oyuklanma korozyonu denir. Bu çukurların derinliği, yaklaşık olarak çapı büyüklüğündedir. Çukurların ağız bölgeleri genellikle korozyon ürünleri ile doludur. Metal yüzeyinde karıncalanma görünümünde, tehlikeli bir bölgesel hasardır. Korozyonun sebep olduğu malzeme kaybı diğer homojen korozyonlara göre çok az olmasına rağmen parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Bu bakımdan en tehlikeli korozyon çeşididir. Oyuklar çekirdeklenme ve ilerleme aşaması olmak üzere 2 aşamada meydana gelir. Oyuğun çekirdeklenmesi için pasif filmin hasara uğraması gerekir. Oyuk çekirdeklendiği zaman ilerlemesi oyuğun tabanında artan asitlik sebebiyle oyuk içindeki metal çözünmesinin artması ile olur.

Tanelerarası korozyon; Metal atomları daima geometrik bir düzen içinde kristalleşir. İki veya daha fazla metalden oluşan homojen yapıdaki alaşımlar da belli bir düzen içinde kristalleşir. Bunlara katı çözeltiler denebilir. Heterojen yapıdaki alaşımlarda ise, iki veya daha fazla katı fazlı karışım söz konusudur. Böyle bir alaşımda kristaller homojen bir yapıda değildir. Taneler arası korozyon, taneler arası sınır çizgilerinde meydana gelir. Bu bölgelerde metallere göre daha düşük konsantrasyonda bulunur. Bu nedenle sınır çizgileri korozyon için uygun bir ortam oluşturur. Paslanmaz çelikte kaynak yapılan bölgede bu tip taneler arası korozyon olayı meydana gelir.

Tabakalaşma korozyonu; Taneler arası korozyon, ekstrüzyon veya hadde yüzeyine paralel olarak gerçekleşirse buna “tabakalaşma korozyonu “ denir. Alüminyum ve alaşımlarında görülen bu tür korozyonda hasar, haddeleme yönünde uzamış tane sınırlarında meydana gelir. Korozyona uğramış metal tabakalar birbirinden ayrılır ve oluşan korozyon ürünleri malzemenin tabakalar halinde birbirinden ayrılmasına sebep olur.

Seçimli korozyon; Bir alaşım içinde bulunan metallere birinin diğerinden önce korozyona uğramış halidir. %70 Cu + %30 Zn’den oluşan pirinç içinde bulunan Zn kolayca korozyona uğrayabilir. Korozyon sonucu, alaşım yüzeyinde Zn konsantrasyonu azalır ve normal sarı renk, bakır kırmızısına dönüşür. Çok sık rastlanan bu seçimli korozyon olayına “çinko azalması” adı verilir.

Erozyon korozyonu; Özellikle boru sistemlerinde ve limanlarda çok rastlanan bu tür korozyonda metal ile korozyon ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma hızı artar. Metal yüzeyinde delikler, oluklar ve hendekler oluşur. Su içinde hareket halindeki birçok yapıda kendini gösterir. Ortamda katı parçacıkların varlığı korozyon hızını daha da artırır.

Biyolojik korozyon; Bazı topraklarda metalleri kimyasal ya da elektrokimyasal olarak etkileyen bakteri ve mikroplar bulunabilir. Bu durum, dökme demirde fark edilen ve genellikle grafitlenme olayı ile açıklanan hızlı korozyonun da başlıca sebeplerindendir. Bakteriler içerisinde en tehlikeli olanı, sülfat indirgeyen bakterilerdir. Bu bakteriler, topraktaki sülfatları indirgeyerek, demir alaşımlarını çok çabuk etkilediği bilinen H_2S 'ı serbest hale geçirirler.

Kaçak akım korozyonu; Toprak zemin içerisinde tren, tramvay ve metro gibi raylı taşıtların kaçak akımı yeraltı borularında çok şiddetli ve hızlı korozyona sebep olur. Hattın her noktasında toprağa doğru bir akım oluşur ve metal Faraday Kanununa göre korozyona uğrar. Bilhassa raylı taşıttan yayılan kaçak akım negatif kutbun raya bağlandığı nokta civarında borudan tekrar raya döner ve korozyon riski oluşturur.

Kaplama bozukluğu korozyonu; Kaplama yapılmış bir metalin potansiyeli ile kaplamasız metalin potansiyeli birbirinden farklıdır. İşçilik hataları nedeniyle kaplamanın bazı bölgelerinin bozulması veya delinmesi halinde bu bölgeler anot olacaktır ve korozyona uğrayacaktır. Bu tip korozyon metal yüzeyinde çok küçük bölgelerde yoğunlaşan bir korozyondur.

Gerilmeli korozyon; Çekme gerilmesine maruz ve saldırgan bir ortamda bulunan korozyona duyarlı malzemelerde ortaya çıkar. Çekme gerilmesine dik bölgesel çatlakların oluşumu ile malzeme hasara uğrar.

Kavitasyon korozyonu; Kavitasyon korozyonu hızla akan sıvıların malzeme yüzeyine yakın bölümlerinde oluşan alçak basınç kabarcıklarının büyümesi ve patlaması ile meydana gelir. Oluşan şok dalgaları yüzeye çarparak malzeme yüzeyini örten tabakayı tahrip ederler. Açığa çıkan metal çözünerek korozyona uğrar. Bu tür korozyona uğrayan yüzeylerin görünümü kaba ve deliklidir, oyuklar sıktır, yüzeyde petek görünümü oluşur.

Bıçak çizgisi korozyonu ; Stabilize edilmiş paslanmaz çelikler, (Ti ve Nb'lu çelikler) $1100^{\circ}C$ 'a ısıtıldığı zaman (Genellikle kaynak sırasında) Ti ve Nb karbürler çözünür.

Hızla soğutulduğunda çözelti içinde kalırlar. Daha sonra metal Krom Karbür çökelme sıcaklığına ısıtıldığı zaman Ti ve Nb karbür oluşturamaz ve alaşım sanki stabil olmamış gibi davranır. Korozyon hasarı kaynağa komşu çok dar bir bölgede meydana gelir.

Aralık korozyonu; Perçin, cıvata, conta gibi altı örtülü yüzeylerde ve aralıklarda meydana gelen önemli bir korozyondur. Aralık korozyonunun meydana gelmesi için aralığın çözeltinin girebileceği kadar geniş, aynı zamanda çözeltinin çıkamayacağı kadar dar olmalıdır. Sistemin mekanizması; aralık içinde bulunan sözü geçen çözelti durgun olduğu için gerekli oksijen kısa zamanda tükenir. Böylece aralığın içi ve dışı arasında oksijen iyonu konsantrasyon farkı aralık korozyonuna sebep olur.

Ayrıca korozyon türlerini kimyasal ve elektrokimyasal olarak da ikiye ayırabiliriz;

Elektrokimyasal korozyon; Elektrokimyasal korozyon, farklı iki metalin, adi sıcaklıklarda ve içinde sıvı bulunan ortamlarda elektrolitik içinde aşırı şekilde oluşan elektron alış verişi ile bir elektrik akımının meydana gelmesi ve bunun sonucu olarak oluşan anodik ve katodik bölgeler arasında metallere birinin (anod) aşınması (çözülmesi) şeklinde ortaya çıkar. Üç çeşit elektrokimyasal korozyon vardır. Asitlerin etkisi, galvanik çiftlerin etkisi ve farklı havalanma etkisi ile oluşan elektro kimyasal korozyon olarak adlandırılır.

Kimyasal korozyon; Bir metalin çevresinde bulunan gazların etkisi ile korozyona uğraması kimyasal korozyon olarak adlandırılır. Bu olay oksijenle birleşme veya en basit anlamda yanma olayıdır. Genellikle metalin yüzeyinde çok küçük gözeneklere oksijen gazının etkiyerek demir oksit haline gelmesidir. Yüzeyde oluşan bu oksit film tabakasına pas denir ve yüzeyine derinlemesine nüfuz eder. Pasın oluşumu havada bulunan CO₂ ve ısı etkisi ile artış gösterir. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen kırmızı kan rengindeki pas gözenekli gevrek yapıda olduğundan demir metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka temin etmez, ve metal tükeninceye kadar devam eder. Bu nedenle demir ve alaşımlarının korozyonu konusunda kullanıldığı yerlere dikkat etmek gerekir.

2.2. Korozyona Etki Eden Parametreler

Ortamın Özelliklerinin Etkisi; Bir çelik malzemede oluşacak korozyon hızı, öncelikle metalin içinde bulunduğu ortamın cinsi ve özelliklerine bağlıdır. Ortamın korozif özelliği, geniş ölçüde ortamın bileşimiyle değişir. Bunlardan nem miktarı, asitlik, baziklik, havanın, oksijenin ve suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akım ve biyolojik organizmalar vb. ortamın direncine etki ederler. Yüksek dirençli ortamlarda korozyon yavaş olur. Ortamdaki su ve tuz oranı arttıkça ortamın iletkenliği ve korozyon hızı artar. Ortamın içindeki metalik yapılar, yüzeydeki su filmi ve bunun içindeki çözülmüş oksijenin etkisiyle korozyona uğrarlar. Ortamda hareket olmadığı için su ve oksijen gibi korozif maddelerin metal yüzeyine erişmesi ortamın yapısı ve bileşimi ile yakından ilgilidir.

Sıcaklığın etkisi; Ortam sıcaklığının artması iyon hareketini arttırarak korozyon hızını arttırır. Ortam sıcaklığı -50 ile $+50$ °C arasında değişen toprak 0 °C donar ve iyon hareket hızı minimuma düşer. Sıcaklığın artmasının oksijen konsantrasyonunu düşürücü ve dolayısıyla korozyon hızını düşürücü etkisi de vardır. Ancak bu etki iyon hareketinin artmasından dolayı olan reaksiyonların yanında oldukça zayıf kalmaktadır.

Malzeme Seçiminin Etkisi; Korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu bağlatıcı ve hızlandırıcı bir etkendir. Mesela çok düşülen bir hata olarak çelik saçtan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik civata ve contalar buldukları bölgede galvanik korozyona sebep olmaktadır. Bu tip durumlarda ana yüzeye civatalar ya da contalar plastik civatalar ile izole edilmelidir.

Taneler Arası Özellik Farkları; Metallerin tane boyutları arasındaki farklar ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar neticesinde iki tanenin sınırı korozyon başlangıcı için uygun bir ortam oluşturur. Çok düşülen bir hata olarak paslanmaz çelik malzemedan imal edilen tanklar ve benzeri yapılardaki kaynak bölgeleri üretici tarafından hiç beklemediği halde korozyona uğramaktadır. Bu korozyonun önüne geçmenin yolu ya elektrodlu kaynak kullanmamak yada önleyici olarak galvanik anotlu katodik koruma sistemi uygulamaktır.

Sistem Dizaynı; Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın (su vb) birikmesini engellemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca arasında sıvı birikintisine sebep olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmalıdır.

Sistemin Bulunduğu Ortamın Oksijen Konsantrasyonu; Aynı tip toprak içerisinde çözülmüş hava konsantrasyonu her yerde aynı olmayabilir. Farklı havalandırma koşullarındaki sistemlerde yan yana duran sistem bir bölgede anot iken hemen yanındaki bölgede katot görevi görerek elektrokimyasal korozyona sebep olabilir.

Zemin Elektriksel Özgül Direncinin Etkisi; Düşük elektriksel özgül dirençli bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha aktif olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir.

2.3. Korozyon Termodinamiği

2.3.1. Serbest Enerji

Metallerin sulu ortamlar içindeki tutumları yani çözünüp çözünmeyecekleri, elektrokimyasal korozyon olarak tanımlanan reaksiyona uyarlı olan serbest enerji değişimi ile belirlenir. Serbest enerji kavramı termodinamiğin birinci ve ikinci kuramlarını aşağıda verilen ortak ifadesinden kolayca görülebilir:

$$dG = VdP - SdT - \delta\omega' \quad (2.1)$$

Korozyon olayının olduğu sabit basınç ve sıcaklık koşulu için bu ifade :

$$dG = -\delta\omega' \quad (2.2)$$

şekline indirgenir. $\delta\omega'$ terimi, sistemin dış basınca karşı yaptığı işin dışındaki bütün enerji türlerini kapsar. Elektrokimyasal sisteminde ω' , elektrokimyasal hücre tarafından yapılan elektrik işidir. Elektrokimyasal reaksiyon esnasında iletilen, elektrik yükü miktarı, 1 gram elektron yükü ile (Faraday, $F = 96,494$ kulon) hücrenin dış devresinden geçen gram elektronların sayısının (n) çarpımıdır. E potansiyel farkı ile çalışan bir hücrenin n gram elektronun iletimi esnasında yaptığı iş nFE dir. Bu değeri yukarıdaki ifadede yerine koyarak:

$$\Delta G = - nFE \quad (2.3)$$

bulunur. Potansiyel farkı E, hücrenin elektromotor kuvveti (emk) olarak adlandırılır. E' nin birimi volt ise serbest enerji değişimi ΔG jul olarak bulunur.

Serbest enerji değişimi reaksiyon eğiliminin ölçüsüdür. Reaksiyonun oluşabilmesi için ΔG ' nin negatif olması gerekir. Reaksiyon eğilimi ΔG ' nin negatif değeri ile artar. Bu kurama uygun olarak korozyon eğilimi de E' nin pozitif değeri ile artar [24].

2.3.2. Hücre Reaksiyonu ve Elektromotor Kuvveti

Korozyon eğiliminin tayini için hücre elektromotor kuvvetinin hesaplanabilmesi gerekecektir. Bu ise hücre reaksiyonunun bilinmesiyle mümkündür. Hücre reaksiyonu en genel şekliyle aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:



Bu reaksiyona uyarlı olan serbest enerji değişimi (dengesizlik hali için)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a^q * a^r / a^l * a^m) \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte R gaz sabitesini, T mutlak sıcaklığı a ise reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu ortaya çıkan maddelerin aktivitelerini gösterir. ΔG^0 , ΔG nin serbest seçimimize açık olan bazı standart koşullardaki (birim aktivite) değeridir. ln-terimi önündeki ifadenin denge haline ($\Delta G = 0$ veya $E = 0$) uyarlı olan değeri denge sabitesidir. Son eşitlikte ,

$$\Delta G = - nFE \text{ ve } \Delta G^0 = - nFE^0 \quad (2.6)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln (a^q * a^r / a^l * a^m) \quad (2.7)$$

bulunur ki bu elektromotor kuvveti sıcaklık ve aktivitelere bağlı olarak veren Nernst denkleminin tanınmış ifadesidir. E^0 , E nin standart koşullardaki değeridir.

Nernst denklemi ile çalışabilmenin önemli şartı aktivitenin tariflenmesidir. Aktivite reaksiyona katılan maddelerin etkili konsantrasyonlarıdır ve gerçek konsantrasyonları düzeltme sayıları ile çarparak elde edilirler. Düzeltme sayıları gerçek konsantrasyonlara bağlı olarak tablolar halinde verilir. Katıların, elektronların ve reaksiyonları esnasında konsantrasyonu çok az değişen maddelerin aktiviteleri 1 dir. Gazların gerçek aktiviteleri yerine kısmi basınçlarını kullanmak doğruya çok yakın sonuçlar verir.

Elektrokimyasal hücre içinde gerçekleştirilen tüm değişim elektrot reaksiyonlarının toplamıdır. Aynı şekilde hücrenin elektromotor kuvvetini de elektrot potansiyellerinin (yani anot ve katotta oluşan) toplamı olarak tarif etmek mümkündür. Elektrot potansiyeli, E , Nernst denkleminde hesaplanır. R ve F in sayısal değerlerini Nernst denkleminde yerine koyarak ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ için:

$$E = E^{\circ} - 0,0592/n \log (a^q * a^r / a^l * a^m) \quad (2.8)$$

elde edilir. Bu denklemde, E elektrot potansiyeli (veya elektrot reaksiyonuna uyarlı olan denge potansiyeli), E° ise $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ deki standart elektrot potansiyelidir.

2.3.3. Potansiyel-pH diyagramları

Korozyon olayına termodinamik yaklaşım yolu Pourbaix'in geliştirdiği potansiyel-pH diyagramları ile genelleştirilmiştir. Potansiyel-pH diyagramları, en genel anlamda, metal, iyon ve oksitlerin termodinamik kararlılığa sahip oldukları alanları gösterirler ve böylece bir faz diyagramı niteliğindedirler. Komşu alanları birbirinden ayıran sınırlar kimyasal ve elektrokimyasal dengeleri tanımlarlar [6]. Potansiyel- pH diyagramlarının önemli yönlerini basit bir sistemde anlatılırsa:

Zn-H₂O sistemi :

İlk önce Zn-H₂O sisteminde elektrik yükü ayırımına yer vermeyen bir reaksiyonu (kimyasal reaksiyon) ele alalım:



Kimyasal denge koşulunu bu reaksiyona uygulayarak ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ için

$$\log (\text{Zn}^{++}) = 10,96 - 2\text{pH} \quad (2.10)$$

bulunur. $(\text{Zn}^{++}) = 1$ için sonuç $\text{pH} = 5,48$ dir. Bu örnekten görüldüğü gibi kimyasal dengeyi tanımlayan tek değişken pH -değeridir. Bu nedenle potansiyel-pH diyagramında kimyasal dengeye uyarlı sınırlar potansiyel eksenine paralel doğrulardır.

Şimdi de, hidrojen iyonuna yer vermeyen şu reaksiyon incelenirse:



Nernst denklemini uygulayarak ve $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ için

$$E = -0,763 + 0,0295 \log (Zn^{++}) \quad (2.12)$$

bulunur. $(Zn^{++}) = 1$ için sonuç $E^0 = 0,763$ voltur (indirgenme potansiyeli). Bu sonuca göre hidrojen iyonlarına yer vermeyen elektrokimyasal reaksiyonlar belirli potansiyellerle tanımlanırlar. Buna karşılık elektrokimyasal denge pH değeri ile etkilenmez. Bu tür reaksiyonlara potansiyel-pH diyagramlarında uyarlı olan sınırlar pH eksenine paralel doğrulardır.

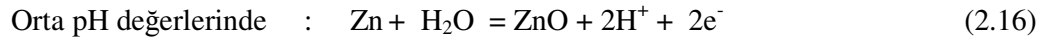
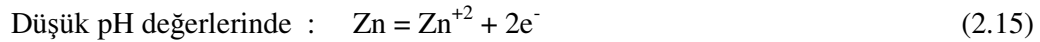
Şimdi de, hidrojen iyonlarına yer veren bir başka reaksiyona Nernst denklemi uygulanırsa, (25 °C için)



$$E = -0,439 - 0,0592 \text{ pH} \quad (2.14)$$

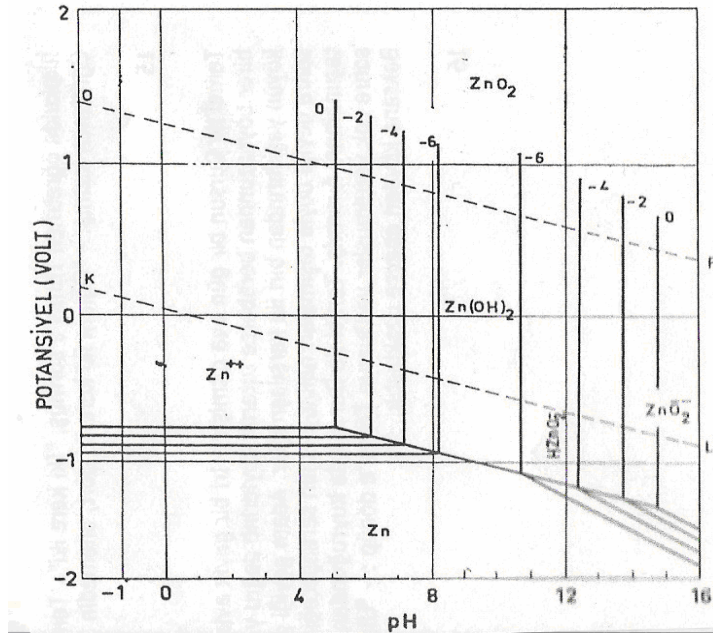
bulunur. Bu tür reaksiyonların tanımladığı denge hem potansiyele hem de pH değerine bağlıdır ve potansiyel-pH denge diyagramlarında her iki eksene de paralel olmayan doğrularla belirlenir.

Zn-H₂O sisteminin potansiyel-pH diyagramı çözünür ve çözünmez maddeler arası reaksiyonlar dikkate alınarak aşağıdaki şekil 2.1'de verilmiştir. Bu diyagrama bakılırsa çinkonun farklı pH alanlarında farklı anodik reaksiyonlar ile çözünerek korozyon ürünlerine dönüşebildiği görülür:



Her reaksiyonun oluşabildiği pH alanları iyonik aktivitelerle kesin olarak sınırlarlar. Şekil 2.1' de bu sınırlar dört ayrı aktivite için gösterilmiştir.(0,-2,-4,-6 sayıları aktivitelerin logaritmalardır.)

Metallerin sulu çözeltiler içindeki tutumlarını belirleyen en önemli faktör korozyon ürünlerinin su içinde çözünür olup olmadıklarıdır.



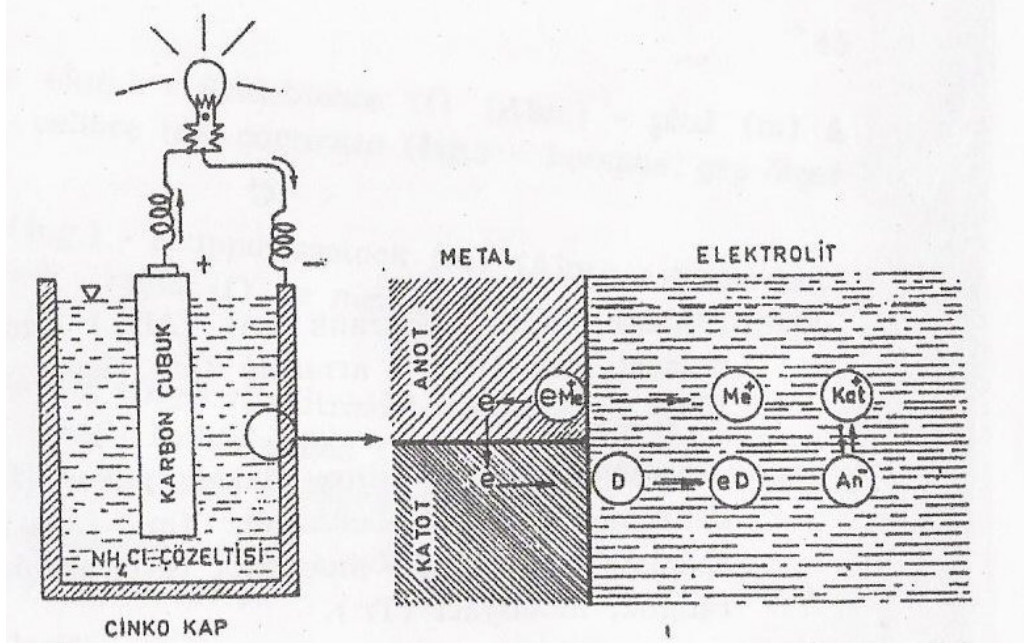
Şekil 2.1: Zn-H₂O sisteminin potansiyel-pH diyagramı

Çözünür korozyon ürünlerinin metal yüzeyini örterek koruyucu bir tabakaya dönüşmeleri ve böylece korozyon olayını yavaşlatmaları beklenemez. Örneğin, Zn⁺⁺, HZnO₂⁻, ZnO₂⁻ su içinde çözünürler. Böylece, bu iyonların kararlı oldukları alanlar korozyon olayının süreklilik gösterdiği koşulları (potansiyel-pH değeri) belirler. Diğer yandan su içindeki çözünürlüğü sınırlı korozyon metal yüzeyini örterek korumaları mümkündür. Aslında yapısı hatalı ve metal yüzey üzerine iyi yapışmayan tabakaların koruyucu olmaları beklenemez. Bu nedenle, var oldukları termodinamik hesaplar sonucu gösterilebilen bu tür ürünlerin koruyucu olarak gerçek değerleri ancak deneylerle ölçülebilir. Örnek olarak seçilen Zn-H₂O sisteminde ZnO (sulanmış ZnO, Zn(OH)₂ dir.) su içindeki çözünürlüğü sınırlı olan üründür. Çinko, ZnO in kararlı olduğu alan içinde korunur. Metallerin örtücü bir tabaka ile korunmaları pasifleşme olarak tanımlanır.

2.4. Korozyona Elektrokimyasal Yaklaşım

Korozyon olayını elektrik enerjisi üretiminde kullanılan pil modeli ile tariflemek kısıklık ve açıklık sağlar [5]. Şekil 2.2 de görülen kuru pil elektrik yüklü parçacıkların, yani iyonların hareketine izin veren elektrolitle (NH₄Cl çözeltisi) iletken iki elektrottan (karbon çubuk ve çinko kap) meydana gelir. Her iki elektrot elektrolitle temas halindedir. Karbon çubuk ve çinko kap iletken bir telle bağlanınca

pilin elektrik enerjisi ürettiği devre üzerinde bulunan bir elektrik lambasının yanması ile kolayca görülebilir. Buraya kadar kısaca tariflenmiş olan pil düzeni içinde gerçekleştirilen olay kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümüdür. Bu dönüşüm elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektrot olayları ile sağlanır. Çinko-elektrolit ara yüzeyinde yer alan olay kimyasal oksitlenmedir. Yani çinko çözünür ve sulandırılmış çinko iyonları olarak çözeltilmeye karışır. Buna karşılık karbon-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen olay indirgenmedir. Bu iki olayın toplamı pil içinde gerçekleştirilen tüm kimyasal değişimdir.

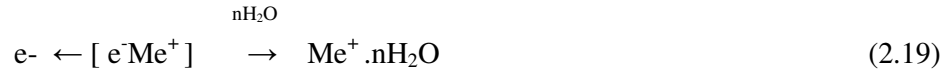


Şekil 2.2 : Korozyonun elektrokimyasal oluşum düzeni. a) Pil (Uhlig,1963).
b) Galvanik korozyon hücresi. (Tamashov, 1966).

Burada anlatılan sisteme uyan her hücre galvanik hücredir. Yüzeyinde kimyasal indirgenmenin olduğu elektrot katot ve kimyasal oksitlenme yoluyla çözünen elektrot da anot olarak adlandırılır. Anodik olay esnasında üretilen elektronlar metalik yolu izleyerek katot-elektrolit ara yüzeyine ulaşırlar. Bu elektronlar katodik olayda harcanarak kaybolurlar. Bu tariflemeden çıkan önemli sonuç her iki elektrot olayının da elektrik yükü ayrımı ile oluştuğudur. O halde elektrot olayları elektrokimyasal olaylardır. Elektrik akımının metal içindeki taşıyıcıları elektronlar, elektrolit içindeki taşıyıcıları ise iyonlardır. Böylece galvanik devreye seri giren iki dirençten (metalik yolun direnci = hücrenin dış direnci ve iki elektrot arasındaki elektrolitin direnci = hücrenin iç direnci) meydana gelir. Halen geçerli olan tariflere

göre elektrik akımının metal içindeki yönü katottan anoda doğrudur yani elektronların akış yönünün zıttıdır. Bu akım pozitif olarak belirlenir. Anodun çözünme hızı hücreden geçen akım ile doğru orantılıdır (Faraday' ın İkinci Kuramı). Korozyonun elektrokimyasal mekanizmasını galvanik hücredeki olayları inceleyerek şu şekilde özetleyebiliriz:

1. Anodik olay ; Anodik olay metal atomlarının negatif yük kaybederek iyonlaşmaları ve pozitif yüklü metal iyonlarının da su molekülleri ile birleşerek elektrolitle karışmalarıdır. Anodik olay denklem 2.19 daki genel formülle gösterilir :



2. Katodik olay ; Katodik olayın görevi anodik olayla üretilen elektronları harcamaktır. Katodik olayın oluşabilmesi için elektron yüklenebilen iyon veya moleküllere ihtiyaç vardır. Bu özellikteki iyon veya molekülleri D simgesi ile göstererek katodik olayı :



formülü ile gösterilebilir [5].

3. Elektrik akımı iletimi ; Anodik ve katodik olaylar, elektrokimyasal farkları olan mikro alanlar üzerinde yoğunlaşırlar. Böylece anodik ve katodik alanlar arasındaki elektrik akımı bazı hallerde ihmal edilemeyecek dirençlerle engellenebilir. Anodik ve katodik alanlar metalin tüm kesit alanı ile birbirlerine bağlı olduklarından elektronik direnç çok düşüktür. Elektrolit içindeki elektrik akımı iyonların hareketini gerektirir. İyonların hareketini engelleyici en önemli faktör metal üst yüzeyini kaplayan tabakalardır. Bu koşullar altında elektrolitik direncin (iç direnç) yüksek değerlere ulaşması ve hatta korozyon hızını kontrol eden ana faktör olması mümkündür [5].

2.5. Korozyon Ölçüm Teknikleri

2.5.1. Elektrokimyasal Olmayan Yöntemler

- Kütle kaybının belirlenmesi
- Delinme hızının belirlenmesi

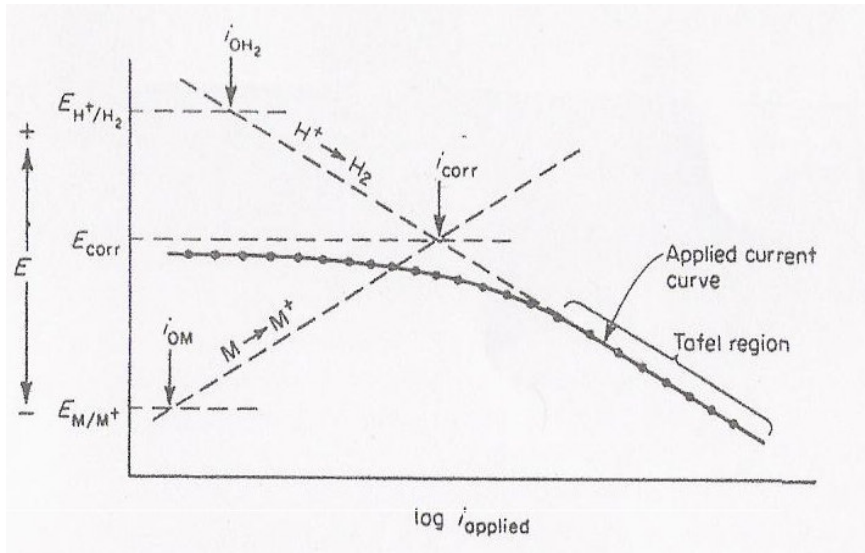
- Gerilim-Kopma zamanının belirlenmesi
- Direnç ölçülmesi
- Çeşitli analitik yöntemler

2.5.2. Elektrokimyasal Yöntemler

2.5.2.1. Tafel Ekstrapolasyonu

Korozyon hızının belirlenmesinde tafel ekstrapolasyon metodu Wagner ve Traud tarafından karma potansiyel teorisini doğrulamak için kullanılmıştır. Bu teknikte anodik ve katodik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılır. Katodik polarizasyon verilerini ölçmek daha kolay olduğu için tercih edilir. Üzerinde çalışılacak, korozyon ölçümü yapılacak metal, çalışan elektrot, katodik akım kaynağı yardımcı elektrottur ve genellikle platindir. Ölçülen akım değeri amperdir. Çalışan elektrodun referans elektroda göre potansiyeli ölçülür [7,8]. Pratikte direncin azalmasıyla akım artar.

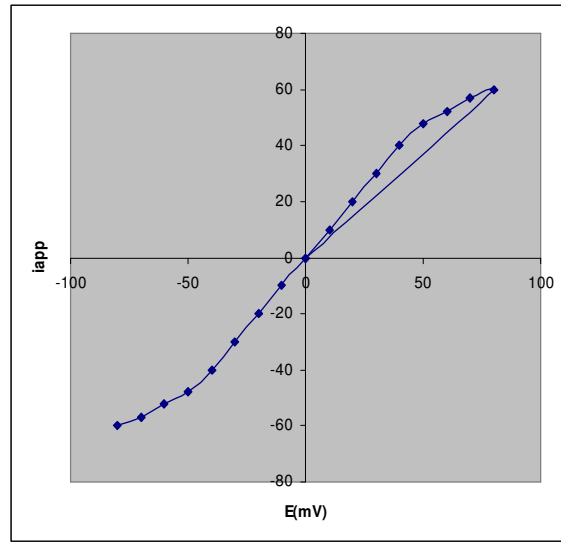
Bir M metalini asit çözeltisine daldırdığımızı ve bu sistemi bir potansiyometreye bağladığımızı düşünelim. Daha sonra katodik yönde akım uygulanırsa potansiyometre örneğin referans elektroda göre korozyon potansiyel değerini verir. Buradan elde edilen potansiyel verilerini akımın logaritmasına karşı grafikte gösterilirse şekil 2.3' teki katodik Tafel polarizasyon eğrisi elde edilir.



Şekil 2.3 : Korozyona uğrayan bir metalin katodik polarizasyon eğrisini gösteren Tafel Ekstrapolasyonu.

Bu grafikten de görüldüğü üzere akım eksenini logaritmiktir. Eğriye bakılırsa düşük akımlarda lineer değilken akım arttıkça lineerliğin de arttığı görülür. Korozyon potansiyelinden 50 mV daha fazla olan kısım grafikte genellikle daha lineerdir ve bu bölgeye Tafel bölgesi denir. Yine bu eğride hidrojen gazının oluştuğu ve metalin çözüldüğü bölgeler de görülmektedir. Bu şekilde yapılan polarizasyon ölçümlerinden korozyon hızını hesaplayabilmek için Tafel bölgesi ekstrapole edilir yani bu çizgiden bir eğim çizgisi geçirilir ve anodik bölge ile kesiştirilir. İki bölgenin kesişim noktasının yatay bileşeni korozyon akımını, dikey bileşeni korozyon potansiyelini verir. Korozyon potansiyelinde hidrojenin oluşum hızı metalin çözünme hızına eşittir. İdeal koşullarda Tafel ekstrapolasyon metodunun doğruluğu ağırlık kaybı metoduyla eşdeğerdir ya da ondan daha iyidir. Bu teknikle oldukça düşük korozyon hızlarını daha kısa sürede ölçmek mümkündür. Ölçüm hızlı olmasına karşın sonuçların doğruluk değeri yüksektir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi sadece tek bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Çünkü birden fazla indirgenme reaksiyonu Tafel bölgesinin bozulmasına neden olur.

2.5.2.2. Lineer Polarizasyon



Şekil 2.4 : Lineer Polarizasyon eğrisi.

Lineer polarizasyon metodunda 10 mV potansiyel içinde lineerlik söz konusudur. Bu potansiyel aralığında lineer bölge elde edilmiştir. Bu eğride korozyon potansiyeli

aşırı gerilim olarak kullanılmaktadır ve aşırı gerilime karşı uygulanan anodik ve katodik akım bölgeleri de iyi bir lineerlik göstermektedirler.

Lineer polarizasyon eğrisi sistemin kinetik parametreleri ile ilgilidir ve şu şekilde gösterilir;

$$\Delta E / \Delta i_{app} = \beta_a * \beta_c / [2,3 * i_{corr} * (\beta_a + \beta_c)] \quad (2.21)$$

Formülde gösterilen β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik reaksiyonların Tafel eğimleridir.

$\Delta E / \Delta i_{app}$ oranı dirençtir ve birimi ohm (volt/amper) 'dir. Grafikten de görüldüğü üzere bu oranı (eğimi) bulup β_a ve β_c değerlerini de biliniyorsa korozyon akımı (hızı) hesaplanabilir.

Elektrokimyasal Korozyon hızı ölçümlerinin avantajları:

- * Çok düşük korozyon hızları çok kısa bir sürede ölçülebilir.
- * Bu ölçümler çok iyi sonuç verirler.

2.5.2.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır ve resistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak da bilinir [9].

$$Z=E / I \quad (2.22)$$

Çözelti direnci elektrokimyasal bir hücrenin elektrokimyasal empedans ölçümlerinde önemli bir faktördür. Üç elektrotlu bir sistemde çözelti direnci potansiyostatta yardımcı elektrot ile referans elektrot arasında ölçülür [10]. Bununla birlikte referans elektrotla çalışan elektrot arasında çözelti direnci de dikkate alınmalıdır. İyonik çözeltilerdeki direnç iyon konsantrasyonuna, sıcaklığa ve alana bağlıdır. Sınırlanmış alan A, uzunluk l ile gösterilirse çözelti direnci, R ;

$$R = \rho * l / A \quad (2.22)$$

formülüyle gösterilir.

Çözeltinin iletkenliği, κ , çözeltinin direnç hesaplamalarında çok sık kullanılır.

Çözelti direnciyle arasındaki bağıntı ;

$$\kappa = 1 / RA \quad (2.23)$$

κ 'nın birimi siemens / metre ' dir.

Ama bir çok elektrokimyasal hücre elektrolit içerisinde homojen bir akıma sahip değildir. Bu durum da çözelti direncinin hesaplamasında problem olur [11].

Neyse ki hesaplamalarda genellikle iyonik iletkenlik kullanılmaz .

Açık devre potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığı zaman elektrot polarize olur. Elektrot polarize olduğu zaman da elektrot yüzeyinde elektro kimyasal reaksiyonlara karşı bir akım oluşur [12]. Akımın miktarı reaksiyon kinetiği ve reaktanların elektrot yüzeyine doğru gelip gitmesi ile kontrol edilir. Açık devrede homojen korozyon meydana gelen hücrelerde açık devre potansiyeli farklı elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından kontrol edilir. Bu reaksiyonlardan birisi katodik akım ve diğer anodik akımı üretir. Açık devre potansiyeli katodik ve anodik akımın eşit olduğu potansiyelde sonlanır [13].

Kinetik olarak kontrol edilen basit iki reaksiyonda hücre potansiyeli akımla ilgilidir ve Butler-Volmer denklemiyle şu şekilde gösterilir ;

$$I = I_{\text{corr}} * [10^{(E-E_{\text{oc}})/\beta_a} - 10^{(E-E_{\text{oc}})/\beta_c}] \quad (2.24)$$

Formülde;

I, amper olarak ölçülen akım

I_{corr} , amper olarak ölçülen korozyon akımı,

E_{corr} , volt olarak korozyon potansiyeli,

β_a , anaodik beta katsayısı,

β_c , katodik beta katsayısı,

olarak ifade edilir.

Benzer bir direnç tek kontrollü elektro kimyasal reaksiyon tarafından oluşturulur. Bu durumda karma potansiyel yoktur ve dengede tek bir reaksiyon vardır. Bir metal tabakası elektrolitle temas halinde olursa metal molekülleri aşağıdaki denkleme göre elektriksel olarak çözünür.



ya da genel olarak;



formülüyle gösterilir.

Bu indirgenme yükseltgenme reaksiyonunda elektronlar metale geçerken metal iyonları çözeltiye difüze olurlar, yük transferi gerçekleşir. Bu yük transferi sabit bir hızda gerçekleşir. Bu hız reaksiyon türüne, sıcaklığa, ürünlerin konsantrasyonuna ve potansiyellerine bağlıdır [14].

Potansiyel ve akım arasındaki genel bağıntı ;

$$i = i_0 \left[\frac{C_0}{C_0^*} \exp(\alpha n F \eta / RT) - \frac{C_R}{C_R^*} \exp[-(1-\alpha) \alpha n F \eta / RT] \right] \quad (2.27)$$

i_0 , değişim akım yoğunluğu,

C_0 , elektrot yüzeyinde yükseltgen konsantrasyonu,

C_0^* , çözeltideki yükseltgen konsantrasyonu,

C_R , elektrot yüzeyinde indirgen konsantrasyonu,

C_R^* , çözeltideki indirgen konsantrasyonu,

F, Faraday sabiti ,

T, sıcaklık,

R, gaz sabiti,

α , reaksiyon derecesi,

n, elektron sayısı,

η , aşırı gerilim ($E - E_0$),

Aşırı gerilim polarizasyon derecesinin bir ölçüsüdür, elektrot potansiyelinin denge potansiyelinden farkıdır [15].

Çözeltideki konsantrasyon ile elektrot yüzeyindeki konsantrasyon aynı ise , $C_0 = C_0^*$,
ve $C_R = C_R^*$ formül;

$$i = i_0 \left[\exp(\alpha n F \eta / RT) - \exp[-(1-\alpha) \alpha n F \eta / RT] \right] \quad (2.28)$$

şeklini alır. Bu denklem Butler-Volmer denklemi olarak bilinir. Çözeltiyi karıştırmak konsantrasyonun homojen olmasını sağlar [16].

Aşırı gerilim çok düşük ve sistem dengede olduğu zaman yük transfer direnci için formül ;

$$R_{ct} = RT / n F i_0 \quad (2.29)$$

şeklini alır.

Bu formül kullanılarak da yük transfer direnci biliniyorsa değişim akım yoğunluğu bulunabilir.

İki iletken plaka iletken olmayan ortamla (dielektrik) birbirlerine bağlandığı zaman kapasitör oluşur. Kapasitansın değeri plakaların büyüklüğüne, plakalar arasındaki mesafeye ve dielektrik ortamın özelliklerine bağlıdır [17]. Bunlar arasındaki bağıntı ,

$$C = \epsilon_0 * \epsilon_r * A / d \quad (2.30)$$

ϵ_0 , elektriksel geçirgenlik,

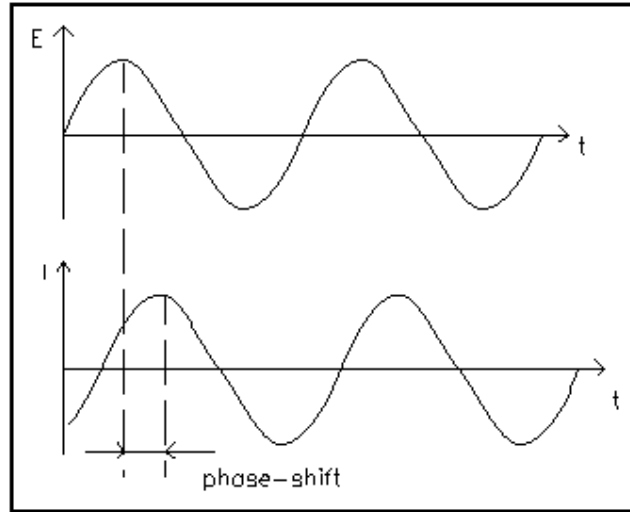
ϵ_r , bağlı elektriksel geçirgenlik,

A, bir plakanın alanı,

d, plakalar arasındaki mesafe olarak ifade edilir.

Elektriksel geçirgenlik fiziksel bir sabit olmasına karşın bağlı elektriksel geçirgenlik metale bağlıdır.

Empedans ölçümünde dışarıdan sinüzoidal bir potansiyel uygulanır ve sistem bu potansiyele akım olarak cevap verir. Şekil 2.5' te uygulanan potansiyele karşılık elde edilen sinüzoidal eğrileri görülmektedir.



Şekil 2.5 : Lineer bir sistemde elde edilen sinüzoidal akım eğrisi

Uyarma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak açıklanır ve şu formülle ifade edilir;

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.31)$$

E(t), t_r zamanındaki potansiyeldir. E₀ sinyalin genliğidir ve ω açısal frekanstır.

Açısal hız ile (ω), rad/sn , frekans (hertz) arasındaki bağıntı şu şekilde verilir ;

$$\omega = 2\pi f \quad (2.32)$$

Lineer bir sistemde, yanıt sinyali I_t dir ve I_0 farklı genliğine sahiptir. Buna göre I_t

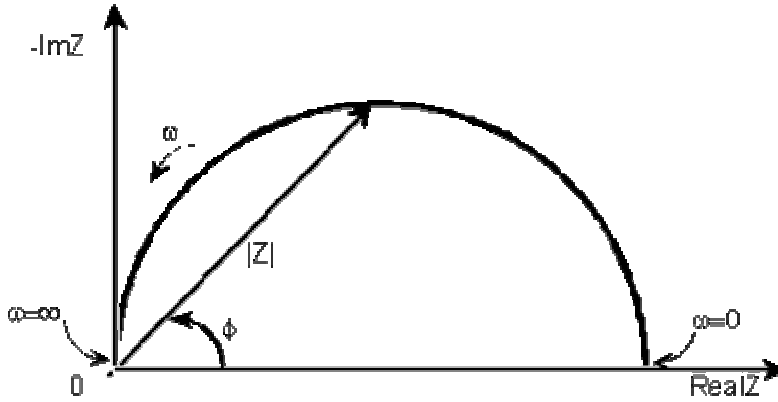
$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (2.33)$$

Formülüyle ifade edilir. Burada ϕ fazdaki kaymadır [18].

Empedansın hesaplamasında ohm kanununa paralel bir denklem şu şekilde yazılabilir;

$$Z = E(t) / I(t) = E_0 \cos(\omega t) / I_0 \cos(\omega t - \phi) = Z_0 \cos(\omega t) / \cos(\omega t - \phi) \quad (2.34)$$

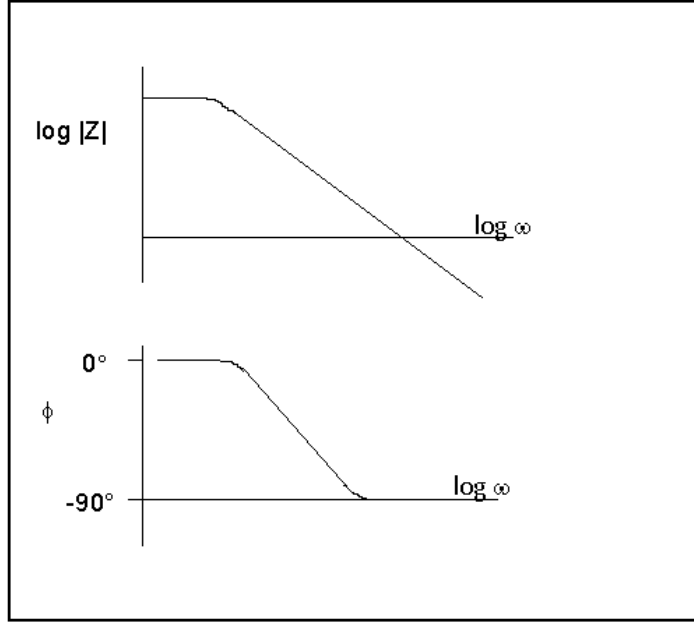
Nyquist eğrisi alternatif akım empedans veri değerlendirmeleri için kullanılan yaygın bir tekniktir. Aşağıdaki grafikten çözelti direnci (R_s) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri bulunabilir [19].



Şekil 2.6 : Nyquist diyagramı

Bode eğrisi de empedans ($|Z|$) ve çift tabaka kapasitesinin (C_{dl}) bulunmasında kullanılan diğer bir grafikdir.

Elektrot ve çözelti arasında bir tabaka oluşur. Bu tabaka, çözülden gelen iyonlar tarafından oluşturulur. Bu iyonlar elektrot yüzeyinde tutunurlar. Yüzeyde oluşan bu film kapasitör özelliği gösterir. Bu da çift tabaka kapasitesi olarak bilinir. Çift tabaka kapasitesinin değeri elektrot potansiyeli, sıcaklığa, iyon konsantrasyonu, iyon türleri, oksit tabakası gibi faktörlere bağlıdır [20].



Şekil 2.7 : Bode diyagramı

$$C_{dl} = 1/Z \quad (2.35)$$

formülü bize çift tabaka kapasitans değerini verir. Yine bu grafikten R_p ve R_s değerleri bulunabilir.

Daha düşük frekanslı R_p ölçümlerine alternatif olarak Bode grafiği kullanılabilir. Bazı durumlarda bu grafik daha iyi ekstrapolasyon sağlar.

Bazı elektrokimyasal proseslerde birden fazla hız belirleyen adım vardır. Her adım toplam reaksiyon hız sabitini etkiler. Elektrokimyasal empedans deneyleri reaksiyonların bağıl hızları ve reaksiyon zamanları hakkında bilgi sağladıkları için bu adımlardan farklıdır.

Warburg eğrisi denge akımının bileşenlerinde bir difüzyon elementi olup olmadığını tayin edilmesinde kullanılır.

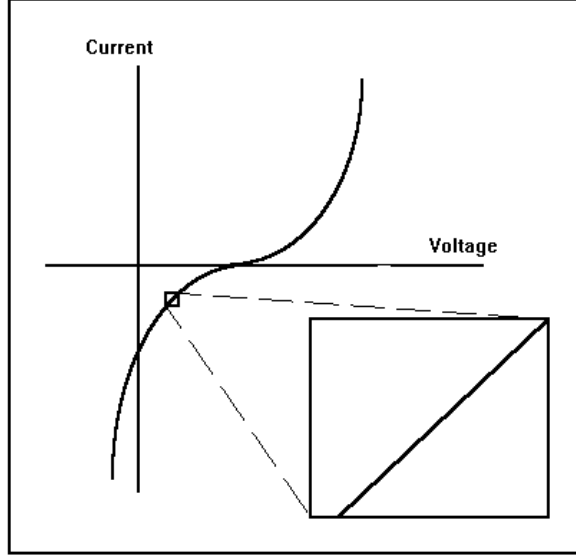
$$Z_w = (2\sigma)^{1/2} / \omega^{1/2} \quad (2.36)$$

Buradan difüzyon katsayısı σ hesaplanabilir.

Elektrik akım teorisi lineer ve lineer olmayan sistemler arasındaki farkı belirtir.

Lineer sistemde potansiyostata bağlı bir elektrokimyasal hücrede giriş potansiyel, çıkış akım olur. Ama elektrokimyasal hücreler lineer değildir. Bununla birlikte şekil

2.8’ de elektrokimyasal bir hücrenin nasıl pseudo lineer olabileceği görülmektedir [21].



Şekil 2.8 : Pseudo Lineerliğini gösteren akıma karşı potansiyel grafiği

Eğer sistem lineer değilse akım olarak verilen eğri harmonik olur.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri çok zaman alır ve sapmalar da bazen problem olabilir. Bununla birlikte ölçüm boyunca sistemde değişiklik olmaması gerekir. Fakat ölçüm boyunca sistemin sabit kalması beklenemez. Çünkü çözeltinin sıcaklığı değişebilir, çözeltide reaksiyon olabilir, oksit tabakası oluşabilir, tabaka kalınlığı artabilir ya da çevresel faktörlerden çözelti (sistem) etkilenebilir. Bu yüzden elektrokimyasal empedans analizleri her zaman kesin sonuç vermeyebilirler. Elektrokimyasal empedans spektroskopik veriler genellikle elektriksel devre modeli ile analiz edilirler. Bu modelde devre birimleri resistör, indüktör ve kapasitörlerdir.

Tablo 2.1’ de yaygın olarak kullanılan elektriksel birimler gösterilmektedir.

Tablo 2.1 : Elektriksel birimler

Bileşen	Akım-potansiyel ilişkisi	Empedans
direnç	$E = IR$	$Z = R$
indüktör	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
kapasitör	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Tabloya bakılırsa resistörün empedansı frekanstan bağımsızdır ve sadece tek bir bileşene sahiptir. Çünkü sanal empedans yoktur ve resistör boyunca akım

potansiyelle aynı fazdadır. İndüktörün frekansı artarsa empedansı da artar. İndüktörler sadece sanal empedans bileşenine sahiptir. Sonuç olarak indüktörün akımı potansiyelle 90 derecelik açı yapar. Bir kapasitörün empedansa karşı frekans davranışı indüktörün zıttıdır. Bir kapasitörün frekansı artarken empedansı azalır. Kapasitörler aynı zamanda sanal empedans bileşenine sahiptirler. Bir kapasitör boyunca akım potansiyelle 90 derecelik açı yapar [22].

2.5.2.4. Kronopotansiyometri

Bu yöntemde, sabit bir akım uygulanarak potansiyelin zamanla değişimi ölçülür. Potansiyel değişiminin zamanla sabit kalması ya da çok fazla değişmemesi kaplamanın kararlı olduğunu gösterir. Elde edilen sigmoidal eğride görülen her bir yükseklik elektroaktif türlerin redoks potansiyelini gösterir. Bu potansiyellerin meydana geldiği zaman aralığı da yine bu türlerin konsantrasyonu ve difüzyon katsayısı ile ilgilidir.

Kronopotansiyometrik deneylerde çalışan elektrotla yardımcı elektrot arasına önceden belirlenmiş akım uygulanır ve çalışan elektrodun potansiyeli zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir.

Basit bir elektron-transfer reaksiyonu için ikinci Fick kanununun matematiksel olarak değiştirilmesiyle Sand denklemi elde edilir;

$$i * \tau^{1/2} = (\pi^{1/2} / 2) * (z_A - z_B) * F * A * D^{1/2} * C^{bulk} \quad (2.37)$$

τ , burada potansiyelin değişmeye başladığı andan itibaren büyük sapmaların olduğu ana kadar geçen süredir. Polarizasyonun başlangıcında akım çift tabaka kapasitansına etki ettiği için bu süreyi kesin olarak belirlemek mümkün olmayabilir. Bu yüzden bu yöntem kantitatif ölçümlerin kullanılmasında tercih edilmez.

2.5.2.5. Kronoamperometri

Bu yöntemde, başlangıç potansiyeli, E_0 , ile E_1 potansiyel aralığında akımın zamanla değişimi ölçülür. Kimyasal kinetik incelemelerde kullanılan bir tekniktir.

Elde edilen akım-zaman grafiğinin oluşmasında şu sistemler etkilidir;

- a. Kütle-transfer kontrollü sistem
- b. Kinetik kontrollü sistem
- c. Karma kontrollü sistem

İlk durumda heterojen elektron transfer adımı oldukça hızlıdır ve tüm proses elektroaktif türlerin elektrot/elektrolit ara yüzeyine varış hızına bağlıdır. İkinci Fick kanununun basit bir sayısal değişimiyle Cottrell bağıntısı elde edilir;

$$i = [(Z_A - Z_B) * F * A * D^{1/2} * C^{bulk}] / (\pi^{1/2} * \tau^{1/2}) \quad (2.38)$$

bu formülde i , A , D ve C^{bulk} sırasıyla akım, elektrodun alanı, difüzyon katsayısı ve çözelti konsantrasyonudur. Z_A ve Z_B ise A ve B türlerinin yükleridir.

Yük transfer hızı çok yavaş ise elektrot yüzeyinde çok büyük bir değişiklik olmaz.

Bu durumda, çözelti reaksiyon hızının belirlenmesinde yük transfer adımı, kütle transfer adımından daha fazla rol oynadığı söylenebilir.

2.5.2.6. Elektrokimyasal Gürültü Yöntemi (ENM)

Elektrokimyasal gürültü analiz metodu korozyon hızının tespitinde kullanılan yeni bir metottur. Bu yöntem bölgesel korozyonunun ölçülmesinde güvenilir sonuçlar verir. Elektrokimyasal gürültü metodunun en iyi avantajı polarize olmuş elektrotlara ihtiyaç duyulmamasıdır. Elektrot polarize olmamasına rağmen diğer polarizasyon tekniklerinden daha iyi sonuçlar verir. Elektrokimyasal gürültü metal yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal prosesler sonucunda akım ve potansiyeldeki küçük değişimlerle ortaya çıkar. Bu değişimler birbirinden farklıdır. Çünkü yüzeyde meydana gelen korozyonun özellikleri farklıdır. Oluşan gürültülerin kaynağı homojen dağılımlı korozyon, çukurcuk korozyonu, kütle transfer akışı, tanecik oluşumu ve dağılımından dolayı meydana gelen akım ve potansiyeldir.

Elektrokimyasal gürültü ölçümleri akım ve potansiyele karşı zaman grafikleri çizilerek oluşur. Bu ölçümler iki şekilde yapılabilir [23]. Birincisinde tek bir örneğin potansiyel gürültüsü düşük gürültülü bir referans elektroda karşı yapılır. İkincisi de özdeş iki elektrot arasındaki akım gürültüsü ölçülebilir. Bu şekilde yapılan iki tekniği birleştirmek mümkündür. Özdeş iki elektrot arasındaki akım gürültüsünü ölçerken aynı zamanda düşük gürültülü referans elektroda karşı ya da üçüncü bir elektroda karşı potansiyel gürültüsü ölçülebilir.

2.6. Korozyon Hızı

Endüstride korozyon hızı milimetre/yıl ve miliinch / yıl olarak da tespit edilmektedir.

Bu hesaplama yapılırken aşağıdaki formül kullanılmaktadır.

$$\text{Korozyon hızı} = C \cdot (EW / d) \cdot (I_{\text{corr}} / A) \quad (2.39)$$

Bu formülde EW eşdeğer ağırlık, A örneğin alanı (cm²), d örneğin yoğunluğu (g/ml), C ise dönüşüm sabitidir. C'nin değeri 1,287*10⁵ olursa korozyon hızı milinch / yıl, C'nin değeri 3,268*10³ korozyon hızı milimetre/yıl olarak bulunur.

2.7. Korozyonun Önlenmesi

Korozyonla uğranılan kayıpların geri kazanılmasında izlenecek temel ilke bu alanda mevcut bilgi ve deneyimlerin en iyi biçimde kullanılmasıdır. Hangi maddelerin, hangi koşullarda hangi metaller için etkili olacağını belirlemek deneysel çalışmaların yapılmasını gerektirir. Bu konuda literatürde birçok çalışma mevcuttur. Korozyonun önlenmesinde kullanılan değişik yöntemlerden birisi de polimerik film kaplamaları yüzeyi korozyondan korumaktır [1,31,34,41,42,24].

Metaller üzerinde, aşınma oluşturan korozyondan korunmanın değişik yolları vardır.

Bunlar;

Alaşım yaparak,

Korozyon oluşturan maddeleri uzaklaştırarak,

Katodik koruma,

Anodik koruma,

Yüzeyin bir başka maddeyle kaplanmasıyla yapılan korozyondan korunmadır.

2.7.1. Alaşım Yapararak Korozyonun Önlenmesi

Katık elemanı olarak korozyona dayanıklı, malzemeler kullanıldığı takdirde alaşımın özellikleri değiştiğinden korozyon dayanımı da artacaktır.

Alaşım yaparak korunma ekonomik olarak pahalıya mal olan bir yöntemdir. paslanmaz çelikler bunun en güzel örneğidir. Çeliklere paslanmaması için katılan krom maliyeti etkiler. Alaşım elemanı olarak krom çelikten önce yüzeyde oksit tabakası oluşturarak çeliği oksitlenmeye karşı korumuş olur. Pahalı olmasına karşılık korozyondan korunmanın en iyi yoludur.

2.7.2. Korozyona Neden Olan Maddeleri Uzaklaştırarak Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu meydana getiren sudaki oksijenin bir miktarını uzaklaştırmak mümkündür. Özellikle kalorifer tesisatında kullanılan suyun oksijeni bu şekilde düşürülebilir. Potasyum katılmış su kullanıldığında otomobil radyatörlerinde korozyon önenebilir.

2.7.3. Katodik Koruma İle Korozyonun Önlenmesi

Anot konumunda ki malzemelerin konumu değiştirilerek yapılan korunmadır. Malzemenin iyonlaşarak (-) yük kazanmasını önlemek için kendisi (-) yüklü duruma getirilir. Bunun içinde malzemeye dışardan doğru bir akım verilir.

Katodik korunmanın bir diğer yöntemi ise, korozyona uğrayacağı düşünülen ortama malzemedan daha kolay korozyon etkisinde kalabilecek başka bir malzeme konulmasıyla gerçekleştirilir. Örnek olarak kalorifer kazanlarının içine çinko malzeme konularak yapılan koruma gösterilebilir. Çinko, kazanı oluşturan malzemedan daha kolay aşınacağı için, diğer malzemeleri korozyona karşı korumuş olur.

2.7.4. Anodik Koruma ile Korozyonun Önlenmesi

Galvanik anot, bir yapıyı katodik olarak korumak üzere kullanılan ve bulunduğu ortamda pozitif iyon halinde çözünerek akım üretimini sağlayan elektrottur. Korozyona uğramakta olan bir metale kendinden daha aktif olan bir metal (galvanik anot) bağlanacak olursa, bu durumda katot reaksiyonu için gerekli olan elektronlar galvanik anot olarak bağlanan metalin kendiliğinden yürüyen yükseltgenme reaksiyonu ile sağlanır. Böylece korunan metal yüzeyindeki bütün anodik reaksiyonlar tam olarak durur. Galvanik anotlu katodik koruma da bu temel ilkeye dayanır.

Bir çelik boru hattını galvanik anotlarla katodik olarak korumak için, boru hattına kendinden daha aktif bir metal örneğin magnezyum anot bağlanır. Böylece oluşan galvanik pilde magnezyum anot, çelik boruda katot olur. Anotta magnezyum çözünerek elektron açığa çıkarır. Bu elektronlar katodik reaksiyon elektron ihtiyacını karşılar. Sistemin kendiliğinden çalışabilmesi için anot ve katot arasında devre direncini yenebilecek kadar bir potansiyel farkın olması gerekir.

2.7.5. Yüzeyin Malzeme ile Kaplanarak Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu engellemek için, son yıllarda en çok gelişen korunma yöntemleri bu grupta toplanır. Dış etkiler malzeme yüzeyinde, istenmeyen bozukluklara meydan vermemesi için, dış etkilere dayanıklı malzeme ile kaplanır.

Koruyucu malzemeleri iki grupta toplamak mümkündür: metaller ve organik maddeler.

2.7.5.1. Metalik Kaplamalar

Ekonomik yönüyle, alaşım yapmak yerine korozyona dayanıklı metaller korunacak yüzeylere elektroliz yoluyla kaplanır. Kaplama işleminde kullanacağımız metallerin seçim sırası şu şekilde sıralanır:

Çinko	Kurşun	Krom	Nikel
Kadmiyum	Bakır	Kalay	Altın

Elektrolitik kaplamaların özellikleri kaplama koşullarına hayli duyarlıdır. Kaplama banyosunun bileşimi, sıcaklığı ve kaplama akım yoğunluğu önemli etkenlerdir. Bu koşullar kontrol edilerek arzulanan sertlik ve parlaklıkta kaplamalar elde edilir. Banyo sıcaklığının artırılması üzerine sertlik düşer. Böylece yumuşak, parlak olmayan ve belirli olasılıklarla çatlaksız kaplamalar elde edilir. Kullanıcı amacına uygun olarak bu özellikler arasında bir seçim yapma durumundadır.

Metal kaplamalar kaplanmış oldukları metal yüzeyin elektro kimyasal özelliklerini değiştirerek korozyonu önler. Metal kaplamalar yüzeyi (özellikle çelik yüzeyi) korozyondan iki ayrı şekilde korur.

1. Kaplama metali ortama daha dayanıklıdır.
2. Kaplama metali, kaplandığı metale göre anottur ve metali katodik olarak korur.

Kaplama olarak hangi metalin seçileceğine aşağıdaki faktörler göz önüne alınarak ekonomik değerlendirme sonucu değer verilir:

1. Korozyon şiddeti
2. Yapının ömrü
3. Malzemenin biçimi ve boyutları
4. Metalik faktörler
5. Yüzeyin dekoratif görünümü

Endüstriyel uygulamada çeliği korozyondan korumak amacıyla büyük ölçüde kullanılan metaller: çinko, kadmiyum, alüminyum, kalay, nikel, bakır, krom, kurşun ve bunların alaşımlarıdır. Atmosfer etkilerinden ötürü meydana gelen korozyona karşı daha çok çinko ve alüminyum kaplamalar kullanılır.

Metal kaplama yapımında değişik yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar sırasıyla:

* Sıcak daldırma

* Sıcak püskürtme

elektrolit kaplama yöntemleridir [25].

2.7.5.2. Organik Kaplamalar

Organik kaplamaların en önemli temsilcisi boyalardır. Boyalar, pigment adı verilen çok ince parçacıklarla bunları askıda tutan uygun özellikteki taşıyıcıların karışımından oluşurlar [26,27]. Genellikle metal oksitler olan pigmentler boyanan metalin yüzeyi ile reaksiyona sağlam tutunan ve zamanla herhangi bir değişikliğe uğramayan tabakalar oluştururlar. Ayrıca redoks potansiyeli soy kromatlar ve diğer türden pigmentler, örneğin çelik üzerine uygulandığında, iki değerli demir iyonları ile indirgenerek krom oksit veya krom demir spinelinden bileşen kalın tabakaların oluşumunu sonuçlandırır. Taşıyıcılar havada kuruyan yağlardır. Kuruma süreci oksitlenme ve polimerizasyona uğrayarak katılaşma dönemlerinin toplamıdır. Ancak boyaların korozyon dayancını çok yönlü geliştirmek için taşıyıcı olarak sentetik reçinelere de yer verilir. Sentetik reçineler çözücülerin buharlaşması ile katılırlar. Taşıyıcıların katılaşmasını sağlamak için katalizörlerden yararlanır.

Geliştirilmiş çok sayıda boya türleri arasından kullanım alanına en uygun olanı seçmek başarı sağlamanın ilk koşuludur. Sıcaklığa sınırlı ölçüde dayanıklı olmaları organik kaplamaların kullanımında dikkate alınmalıdır. Örneğin yağlar ve klorlu kauçuk için izin verilebilir en yüksek sıcaklık 80 °C, alkid reçineler için 120 °C, poliüretan ve epoksi reçineler için 150 °C ve sıcaklığa dayanıklı çinko tozu boyaları için ise 400 °C.

Ayrıca kullanılan kaplama için kullanılan reçineler suda çözünmemeli, erimemelidir [28,29].

Atmosfere doğrudan terk edilen dış kaplamalar genellikle iki kat halinde uygulanır. Bunlardan birincil (astar) olanın işlevi, yukarıda değinildiği üzere kimyasal reaksiyonlarla metal yüzeyini korozyona karşı korumaktır. İkincil (örtü) olanın işlevi

ise su ve oksijenin geçişini engellemektir. Ancak organik kaplamalarda iyi sonuç alabilmenin en önde gelen koşulu yüzey hazırlamadır. Yüzey hazırlama işleminin boya ömrü üzerinde ne kadar etkili olduğunu görmek için şu örneklere bakalım: Çelik için ; Boyanan yüzey sıcak haddelemeden arta kalan oksit tabakaları ile kaplı ise boya ömrü yaklaşık 5 yıl, yüzeyde mevcut pas tabakaları fırça kullanarak elle temizlenmişse 6 yıl, yüzey kimyasal yolla temizlenmişse 8 yıl ve yüzey kum püskürtme yöntemi ile temizlenip kabalaştırılmışsa 11 yıl kabul edilebilir.

Boyaların boşluksuz ve sürekli bir tabaka oluşturmaları için en az 125 µm kalınlığında olmaları gerekir.

Yine kauçuk kaplamaların da çok iyi koruma sağladıkları söylenebilir. Kauçuk güneş ışığına ve atmosferik koşullara dayanıklıdır [28,29].

Yüzeyde koruyucu polimerik filmler ile koruma yöntemleri arasında en çok kullanılan tekniklerden birisi polianilin ve türevlerinin kullanılarak yüzey kaplama ile korozyon önlenmesidir [30,31]. DeBerry 'nin yaptığı ilk çalışmalarda elektrokimyasal olarak yüzeyde polianilin filmi oluşturulmuş daha sonraki çalışmalarda konsantre polianilin çözeltisi kullanılmıştır. Polianilin, pasifleştirici bir tabaka etkisi oluşturarak korozyona karşı koruma sağlar [32,33]. Asidik ortamda kaplanan yüzey pasifleşmiş ve korozyon hızı düşürülmüştür [34].

Aynı zamanda polianilin, emeraldin bazının iletken olmayan formları da pasif oksit tabakası olarak önerilebilir. Bazı durumlarda emeraldin bazı iletken emeraldin tuzundan daha iyi korozyon önleyicidir [35,36].

Başka bir çalışmada polianilin kaplı çelik levhalar elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve elektrokimyasal gürültü metotlarıyla incelenmiştir [37].

1988 ' de yapılan çalışmalarda ilk polianilin içeren boyalar yapılmıştır [38]. Daha sonraki beş yılda organik dağılımlı saf polianilin kaplamalar elde edilmiştir. Bu kaplamalar normal çelik, paslanmaz çelik ve bakır üzerinde de uygulanmıştır. Korozyon potansiyelleri daha sabit bir aralıkta değişmiştir. Korozyon akımı ise fark edilir bir şekilde azalmıştır. SEM ve XPS ile yapılan incelemelerde polianilin kaplama ve metal yüzeyi arasında oksit tabakası oluşmuştur [39]. Bu yıllarda antikorozyon boyalar kullanılmasına rağmen, polianilin kaplamanın korozyon önlemedeki etkileri ilk Mengoli tarafından 1981' de incelenmiştir. Daha sonra bu

konu genişletilmiş ve alüminyum [40], bakır [41], titanyum [42], demir [43], paslanmaz çelik [44,45] ve karbon çeliğin korozyonunun önlenmesi konularında çalışılmıştır [46].

Kaplama formülasyonlarında ağır metallerin kullanımıyla birlikte çevresel kaygılar artmıştır. Bu da yeni kaplama tekniğinin kullanılması gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Bu yöntem ICP (inherently conducting polymers) tekniğidir. Bu teknikte polianilin, politiyofen ve polipirol gibi iletken polimerler kullanılmaktadır. Ayrıca bu teknikte kaplama yüksek gerilim uygulanarak yapılmaktadır [46].

Ayrıca kimyasal olarak sentezlenen polianilin filmlerinin paslanmaz çelik üzerinde kaplanması ve sülfürik asit çözeltisinde korozyonu önlemedeki [47] etkisini Auger derinlik grafik metodu (OCP) ve taramalı referans elektrot tekniği (SRET) ile başka bir çalışmada incelemiştir [47].

Literatürde iletken polimer olarak polianilin içeren alkid reçineleri ve termoplastik kaplamalarla karbon çeliğin korozyona karşı korunması ile ilgili çalışma yapılmıştır.[48]. Burada termoplastik polimerlerin kaplamalarıyla polianilin içeren alkid reçinelerin kaplamaları arasında karşılaştırma yapılmıştır. Korozyona karşı direnci tespit edip iletken polimer olarak polianilin içeren alkid reçineleriyle karşılaştırmak amacıyla üç farklı termoplastik sistem seçilmiştir [48]. Bu sistemler vinil kopolimer, iki akrilik polimerin türü ve fenoksi reçineleridir. Yapılan kaplamalar spektrokimyasal ve termal yolla fizikokimyasal olarak karakterize edilmiştir. Sonuçta termoplastik polimer kaplamaların iletken polimerli alkid reçinelerine göre daha düşük korozyon direnci bulunmuştur. Bu duruma karşın yine de fenoksi reçineleri daha büyük korozyon direnci göstermişlerdir. Ayrıca yapılan çalışmada termoplastik polimerlerin ve alkid reçinelerin korozyon mekanizmalarının farklı olduğu görülmüştür [48].

Shu-Yong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada iki farklı epoksi reçineleri kullanılmış ve kaplamada polimerik yapının etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada reçinelerin hacimsel yapıları da incelenmiştir. Bilindiği üzere reçineler suyu absorplamakta ve absorplanan su reçinelerin mekaniksel ve termal özelliklerinin yanı sıra korozyon önleyici etkisini de değiştirmektedir. 1980' lerde reçinelerin su absorplaması ve nasıl etkilendiği konusu üzerinde ilginç çalışmalar yapılmıştır [49,50]. Bundan başka bu çalışmada kaplamanın yapısının kaplama-metal

arayüzünün dışına doğru homojen olmadığı da görülmüştür. Bu da korozyon önlenmesini etkilemektedir[50].

Bir başka çalışmada epoksi-amin malzemesi hazırlanmış, suda emülsiyeye edilmiş ve sonra 200 V' ta kaplama yapılmıştır [51]. Kullanılan metaller fosfatlı çelik, saf çelik ve alüminyumdur. Bu üç metal arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. Burada esas olan katodik bir elektrokimyasal biriktirme sağlanmasıdır. 1960' lı yıllarda metal nesnelerin boyanması proseslerine başlanmış ve daha sonra bu prosesler otomotiv, endüstri alanında da yaygınlaştırılmıştır. Bu proseslerde amaç korozyona karşı boyama tekniği ile koruma sağlamaktır. Farklı üç metal kullanılarak yapılan çalışmalarda oluşan tabakalar ayrı ayrı her metal için incelenmiş ve sabit akım yoğunluğunda zamana karşı gerilim grafikleriyle gösterilmiştir. Sonuç olarak da alüminyum üzerindeki kaplamanın daha saf ve daha iletken olduğu görülmüştür [52]. Tan ve Blackwood ise çok tabakalı iletken polimer kaplama üzerinde çalışmışlar ve fiziksel bariyerden çok elektronik olarak korozyon önlemedeki etkisini incelemişlerdir [53]. Bu çalışmada polianilin-dioktil fosfat tuzu kullanılarak demirin korozyonunun önlenmesi incelenmiştir. Polianilin-dioktil fosfat kullanılarak MS levhalarında yapılan kaplamalar incelenmiş, empedans ölçümleri yapılmış ve korozyona karşı dirençleri tespit edilmiştir. Beş saat boyunca polianilin-diostil fosfat kaplı MS levhalarında herhangi bir korozyon durumuna rastlanmamıştır [54].

Modern kaplama tekniği yüksek performanslı polimerik malzemelere yönelmiştir [55]. Bu malzemeler çevre koşullarına dayanabilecek kadar mekaniksel, termal ve antikorozyon olarak daha iyi özelliklere sahip olmalıdır [56]. Başka bir çalışmada yüksek performanslı siloksane-modifiye epoksi boyalar antikorozyon malzeme olarak kullanılmış. Modifiye edilmiş bu reçineler, bisfenol A digilidil eter epoksi ve siloksane-modifiye epoksi poliamid, yumuşak üzerine kaplanmış daha sonra standart metotlarla kaplamanın fiziko-mekaniksel ve antikorozyon özellikleri incelenmiştir. Şu da önemli bir noktadır ki kaplandıktan 7 gün sonra testlere başlanmıştır. Korozyon testleri su, asit, alkali, tuz, etil metil keton ve ksilen gibi ortamlarda yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar bu boyaların farklı ortamlarda yüksek antikorozyon özelliğe sahip olduğunu göstermiştir [57].

Sikloheksanon formaldehit ve asetofenon formaldehit reçinelerinin modifikasyonu da halen çalışılmakta olan konulardandır [58,59]. Hidroksil grupları asetil klorür, benzoil klorür, ftalik anhidritle ve karbonil grupları da hidroksilaminle reaksiyona

girmişlerdir. Yapılan bir çalışmada sikloheksanaon-formaldehit ve asetofenon-formaldehit reçineleri ortama değiştirici-formaldehit karışımı eklenerek modifikasyon sağlanmıştır. Değiştirici bileşikleri fenol, 1,1-di(4-hidroksifenil) siklododekan,1-fenil-1,1-di(4-hidroksifenil)etan, 2,4-dikloroasetofenon ve 4-bromoasetofenondur.

2.7.6. İnhibitörler ve Korozyonun Önlenmesi

Korozyon önlenmesinde kaplamalar yaygın olarak kullanılır. Korozyon önlemede etkili olan bu yöntem ayrıca yüzeye estetik görünüm kazandırmada da kullanılır. Ayrıca korozyon önlemede kullanılan inhibitörler düşük konsantrasyonlarda ortama ilave edildiklerinde korozyon hızını düşüren kimyasal maddelerdir [48]. Bir inhibitörün verimi aşağıdaki denklemlerle açıklanabilir;

$$\% \text{ İnhibitör Verimi} : 100 * (CR_{\text{inhibitörsüz}} - CR_{\text{inhibitörlü}}) / CR_{\text{inhibitörsüz}} \quad (2.40)$$

Burada $CR_{\text{inhibitörsüz}}$ ortamda inhibitör yokken korozyon hızını, $CR_{\text{inhibitörlü}}$ ortama inhibitör eklendiğinde korozyon hızını göstermektedir. Genellikle inhibitör verimi konsantrasyonuyla artar. Bununla birlikte inhibitör konsantrasyonu belirli bir değer aralığında olmalıdır. Çünkü optimum değer altında veya üstünde korozyon hızı artabilir. Mesela kromat inhibitörlü ortamlarda kromat konsantrasyonu % 0,0016'nın altına düştüğü zaman korozyon hızı artar [60].

Başlıca İnhibitörler dört farklı mekanizmayla korozyonu önlerler. Bunlar sırasıyla ;

1. Metal yüzeyine adsorplanarak yüzeyde birkaç molekül kalınlığında film oluşturma
2. Yüzeyde çökelek oluşturarak yüzeyi kaplama
3. Metalle reaksiyona girerek korozyona neden olup, oluşan korozyon ürünleriyle yüzeyde pasif film oluşturma
4. Aşındırıcı iyonların etkisini ortadan kaldırma veya aşındırıcı iyonları ortamdaki uzaklaştırma.

İnhibitörler anodik ve katodik bölgeleri etkilemesinden dolayı anodik ve katodik inhibitörler olarak bilinirler. Anodik inhibitörler korozyon potansiyelinde pozitif bir kaymaya neden olurken katodik inhibitörler negatif bir kaymaya neden olurlar.

İki çeşit anodik inhibitör vardır; kromat ve nitratlar gibi oksitleyici inhibitörler, fosfatlar ve molibden gibi oksitlemeyen anodik inhibitörler. Kromat ve nitratlar oksijen yokluğunda çeliğin yüzeyini pasifleştirirler. Fosfatlar ise ancak oksijen

varlığında yüzeyi pasifleştirebilirler. Pasifleştirici inhibitörlerin konsantrasyonu sık sık kontrol edilmelidir. Çünkü küçük bir konsantrasyon azalmasında korozyon hızı artabilir.

Katodik inhibitörler katodik reaksiyonu yavaşlatırlar ve katodik bölgelerde seçimli çöktürme yaparlar. Antimon, kalsiyum ve çinko katodik inhibitörlere örneklerdir. Çinko, oksit tabakası olarak yüzeyde çökerek koruyucu film tabakası oluşturur [61]. Katodik inhibitörler potansiyeli aktif bölgeden daha negatif bölgeye kaydırır.

Fosfonatlar tek bir metal katyonuyla çoklu bağlar oluşturabilirler. Oluşan metal komplekslerin kararlılığı fosfonik asit grupların sayısıyla artar [62]. Sekine 1-hidroksietilen-1,1-difosfonik asidin (HEDP) % 0,3 NaCl çözeltisinde paslanmaz çelik üzerindeki inhibitör etkisini incelemiştir [63]. $2-3 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonunun altında 1-hidroksietilen-1,1-difosfonik asidin (HEDP) kemisorpsiyonla çeliğin korozyonunun inhibisyonu sağlanmıştır. 10^{-3} M konsantrasyonunun üstünde inhibisyon azalmış ve yüzeyde bir pas tabakası oluşmuştur. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki 1-hidroksietilen-1,1-difosfonik asidin (HEDP) karbon çelik üzerinde çökme mekanizmasıyla çözünmeyen bir tabaka oluşmakta ve korozyon hızı düşmektedir [64]. Kalmın pH'ı 7 olan 10^{-5} , 10^{-2} ve 0,5 M konsantrasyonlu NaClO_4 çözeltisinde 1-hidroksietilen-1,1-difosfonik asidin (HEDP) inhibisyon etkisini incelemiş sadece 10^{-4} M'in altında anodik inhibitör olarak etkili olduğunu göstermiştir [65]. Daha yüksek konsantrasyonlarda oksit tabakası çözünmüştür.

Boratlar uzun zamandır korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle çelik çinko için etkilidirler. Bakır ve alüminyum için daha az etkilidirler. En sık kullanılan malzeme boraks ya da sodyum tetraborat dekahidratıdır. Metaboratları içeren diğerleri ise boya formülasyonlarında kullanılırlar ve herhangi bir toksik zararları da yoktur. Boratların korozyon önlemedeki reaksiyonları incelenmiş ve pH değeri 12 olan ortamda çinko için korozyon azalmıştır.

Karboksilatlar, $\text{R}(\text{COO})_n$ genel formülüyle bilinirler. Burada R alkil ya da aril olabilir, n ise genellikle 1 ya da 2 değerini alır ama 6 ' dan fazla değer alamaz. Bu inhibitörler yumuşak çeliğin korozyonunda önemli bir etkiye sahiptirler. Karboksilatlarda pKa önemlidir ve en az 4 olması gerekir. Örneğin düz zincirli monokarboksilik asitlerde pKa değeri 3,75 iken formik asidin sodyum tuzunun inhibisyonu düşüktür.

Benzoat yumuşak çelik için iyi bir inhibitördür [66]. Ama demir ve çinkonun korunması için uygun değildir. Demirin korozyonunda inhibitör molekülünün halkalı yapıda olması gerekli değildir. Bazı alifatik dikarboksilatlar da bu özelliğe rastlanmıştır. Benzoatlı deneyler daha hassas ve güvenilir sonuçlar verir. Çünkü diğer anodik inhibitörlerde olduğu gibi aşırı klor ve sülfid oluşumu yoktur.

Karboksilatlar anodik inhibitörlerdir ve bu yüzden de saldırgan iyonların aşırı konsantrasyonlarına karşı duyarlıdır.

Katyonların inhibisyonunda çözünmeyen tuzlar oluşur. Ayrıca çözünmüş oksijeni depo ederek korozyonu önlerler. Polifosfatların inhibisyonunda kalsiyum ve çinko iyonlarının oluşumu da iyi bir inhibisyon için önemlidir. Nitritler 1940 yılından bu yana yumuşak çeliğin korozyonunda, genellikle sodyum tuzları şeklinde kullanılmaktadırlar. Ayrıca nitrat da dökme demirin inhibisyonunda kullanılmaktadır. Bakırın korozyonunun önlenmesinde nitrit iyi bir inhibitör olarak görev yapmaz ve gerilimli korozyona neden olabilir.

Azoller genellikle benzotriazol ya da tolitriazol olarak bakırın korozyonunun önlenmesinde kullanılırlar.

Amidler de korozyon inhibisyonunda kullanılırlar. Dimetilamid yumuşak çeliğin korozyonunun önlenmesinde etkilidir.

Glukonatlar ve çinko tuzları çeliğin korozyonunun önlenmesinde etkilidirler.

Silikatlar zararsız ve maliyeti düşük olması nedeniyle nötral çözeltilerde yaygın olarak kullanılırlar. Alüminyum ve alaşımlarının korozyonunun inhibisyonunda etkilidirler.

2.8. Çelik ve Korozyonu

Çelik, bir demir (Fe) karbon (C) alaşımıdır. Paslanmaz çelik korozyona karşı dirençli olan ve en geniş kullanım alanına sahip çeliktir. Nikel, krom, demir, molibden alaşımlarından olan diğer alaşımlar daha spesifik durumlar için kullanılmaktadır. Ayrıca bu alaşımların yüksek maliyetlerinden dolayı bu söz konusu korozyon gibi genel konular dışında kalmaktadırlar [67, 68].

Çeliğe farklı özellikler kazandıran, içerdiği elementlerin kimyasal bileşimi ve çeliğin iç yapısıdır. Çeliğe değişik oranlarda alaşım elementleri katılabileceği gibi, çeşitli

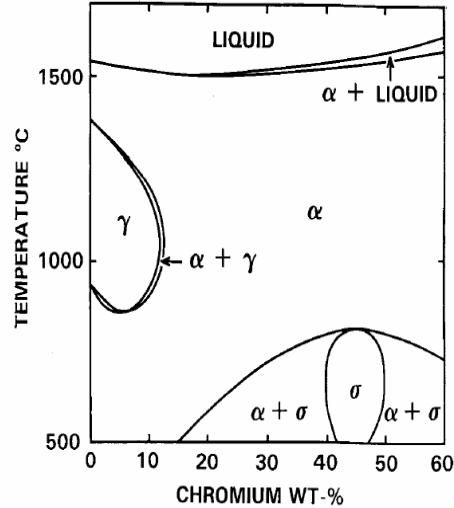
işlemler (ıslah, normalizasyon vs.) ile iç yapı da kontrol edilerek kullanım amacına göre değişik özelliklerde çelik elde edilir. Manganez (Mn), Fosfor (P), Kükürt (S) ve Silisyum (Si) üretim sırasında hammaddeden kaynaklanan elementler olup, çelik bünyesinde belirli oranlarda bulunur. Diğer elementler ise (Cr, Ni vs.) ferro-alyajlar halinde istenilen miktarlarda çelik bünyesine ilave edilir. Paslanmaz çelik ise diğer elementler ilave edilmeksizin demir ve krom alaşımıdır.

Çelik, demir cevherinden veya hurdadan geri dönüşüm ile iki şekilde üretilmektedir. Sıvı çelik üretildikten sonra döküm ile ingot olarak veya sürekli döküm yöntemi ile kütük veya blum olarak şekillendirilir.

Çeliğin yapısına eklenen bileşenlere göre faz dengesi iki şekilde etkilenebilir:

1. Bu bileşenler austenite ve ferrite kararlılıklarını değiştirebilirler. Karbon, nikel, manganez, nitrojen ve bakır austenit i kararlı yaparken krom, molibden ve silikon Ferriti kararlı yapar.
2. Eğer bileşenlerin kendi karbitleri demir karbitinden daha kararlı ise karbon çöker. Karbitlerden oluşan metaller (paslanmaz çelik) krom, molibden, titanyum ve niyobyum içerirler. Nitrojen karbo-nitritleri oluşturan karbonla yer değiştirebilir.

2.8.1. Demir-Krom Sistemi



Şekil 2.9 : Demir-Krom sistemi için denge faz diyagramı

Şekil 2.9 daki diyagramda demir-krom sistemi açıklanmaktadır.

1. γ halkasının olduğu bölge kararlı faz gösterir. $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de maksimum krom miktarı ağırlıkça yüzde 10.7 ve kararlı fazın sıcaklık aralığı $840\text{-}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir.

2. 840 °C ' de, σ faz alanında stokiometrik olmayan FeCr bileşimi kararlıdır. σ fazı iki ($\sigma+\alpha$) fazından ayrılır. 500-800 °C arasında %25 ile % 70 oranında krom içeren alaşımlarda σ fazı çöktürülebilir. Paslanmaz çelikte, meydana gelen bu çökme olayından dolayı krom oranı % 12 ile % 25 arasında belirlenmiştir.

Çeliklerin temel özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

Çeliklerin büyük çoğunluğu ısı işlemlere karşı duyarlıdır. Kimyasal bileşimin yanı sıra uygulanan ısı işlemler sonucunda istenen sertlik, mekanik ve fiziksel özellik, elektriksel özellik, korozyona ve yüksek sıcaklığa dayanım özelliklerine tam olarak kavuşturulabilir.

Çelikler yapılarının gerektirdiği sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında şekillenme özelliğine kavuşur. (Haddeleme, presleme, dövme).

Ayrıca kimyasal bileşim ve iç yapı olarak uygun olan çelikler haddeleme, presleme gibi yöntemlerle soğuk olarak da şekillendirilebilir [69].

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Elektrokimyasal ölçümlerde PAR 2263 potansiyostat cihazı ve üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Gümüş tel (Ag-wire) referans elektrot, platin (Pt) yardımcı elektrot, paslanmaz çelik (PC) ve bakır (Cu) çalışan elektrot olarak seçilmiştir.

Elektrot yüzeyinin temizlenmesi sırasında ultrasonik banyodan yararlanılmıştır. SEM ölçümleri JEOL T-330 Scanning Microscope cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sülfürik asit (H_2SO_4 , Merck % 95-98, d = 1,84 kg/lit extra pure), nitrik asit (% 98), diklorometan (DCM), aseton, etilalkol (Et-OH) hepsi analitik saflıkta kimyasallar olup herhangi bir işlem yapılmaksızın kullanılmıştır.

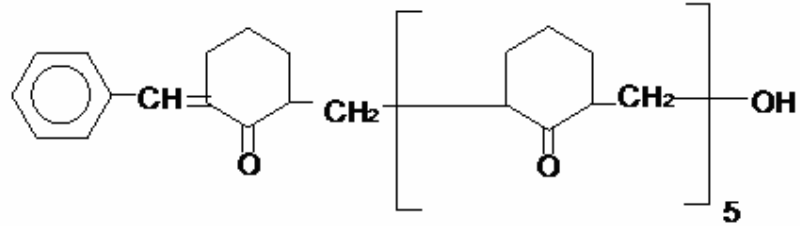
Çalışmamızda kullanılan aşağıda isimleri, kısaltmaları ve formülleri verilen reçineleri Doç. Dr. Nilgün Kızılcın tarafından sentezlenmiştir [60,70].

Tablo 3.1: Kullanılan reçinelerin isimleri ve sembolleri

Reçine sembol	Reçine isim
CB _{ZA} -F	Sikloheksanon-benzaldehit-formaldehit
MA-AF	Maleik anhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit
BPDA-AF	Bifenil-tetra-karboksilik-dianhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit
CB ₆ F	Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit
BenzCB ₆ F	Benzoillenmiş sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit
AsCB ₆ F	Asetillenmiş sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit
AsCB _{AS} F	Asetillenmiş Sikloheksanon Bisfenol Asetofenon-Formaldehit
DDSA-AF	Asetofenon-formaldehit-dodesenilsüksinik-anhidrit
CHCAF	Sikloheksanon-sitrikasit-formaldehit

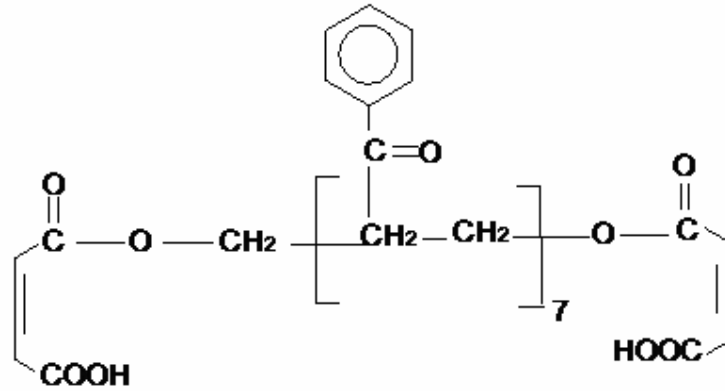
Kullanılan reçinelerin kimyasal formülleri denklem 2.41-49 ' da gösterilmektedir.:

1- Sikloheksanon-benzaldehit-formaldehit reçinesi



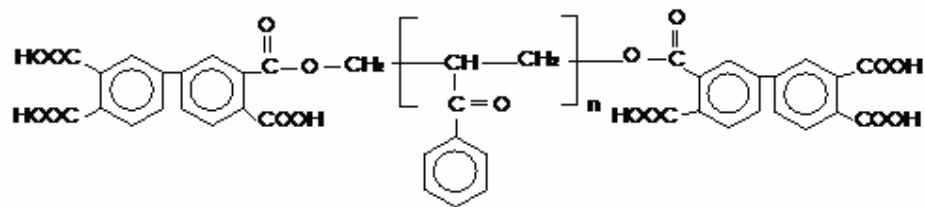
(2.41)

2- Maleik anhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit reçinesi



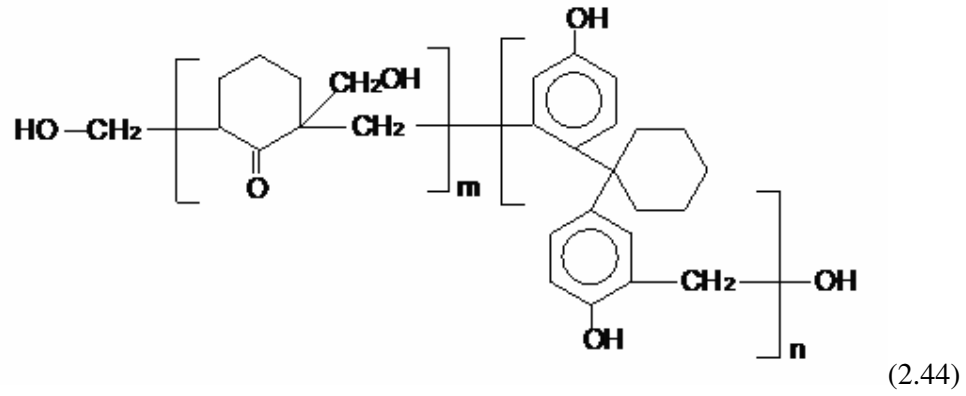
(2.42)

3. Bifenil-tetra-karboksilik-dianhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit Reçinesi

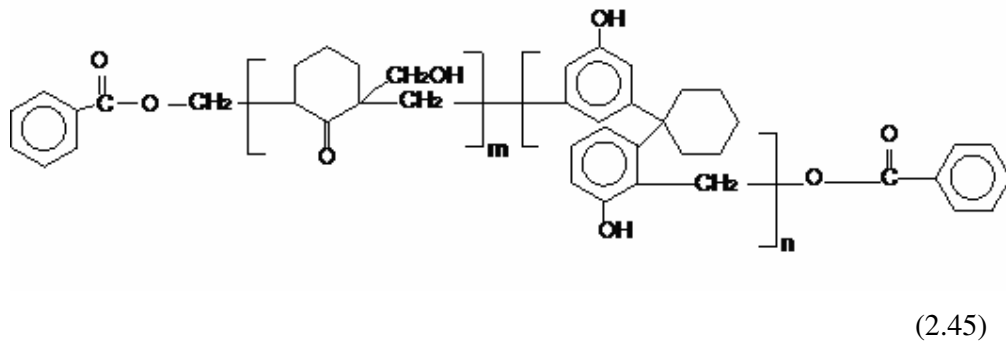


(2.43)

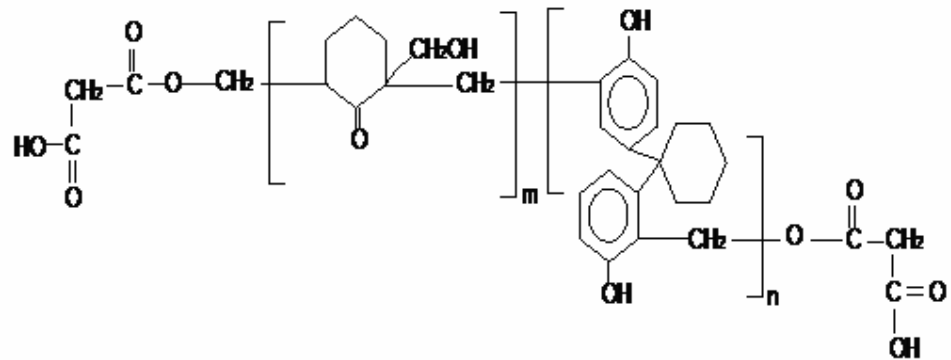
4- Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit reçinesi



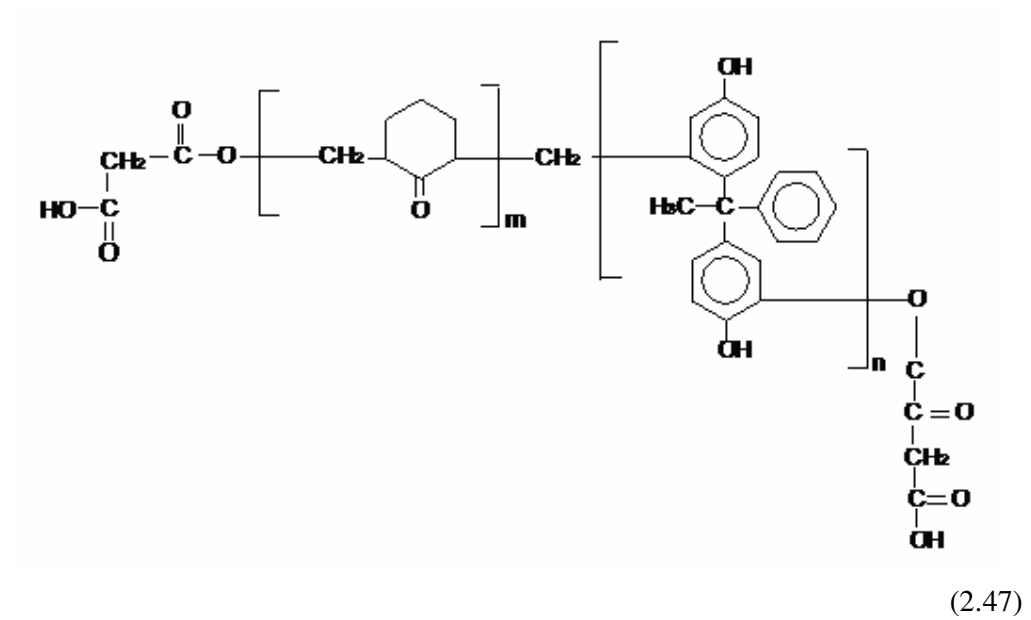
5 - Benzoillenmiş sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit reçinesi



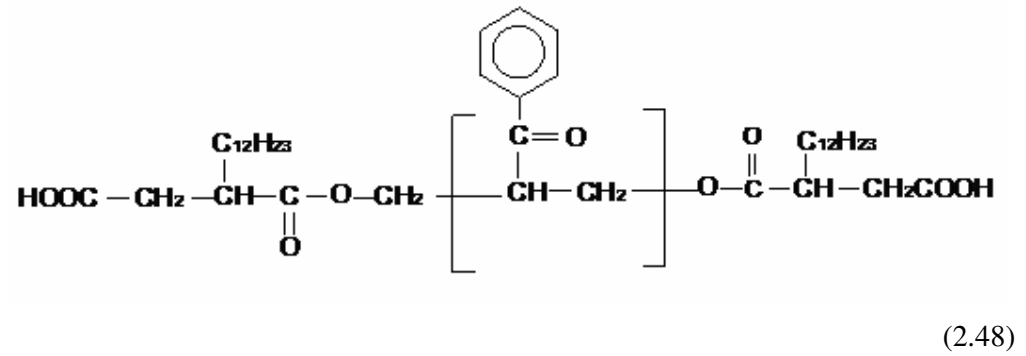
6- Asetillenmiş sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit reçinesi



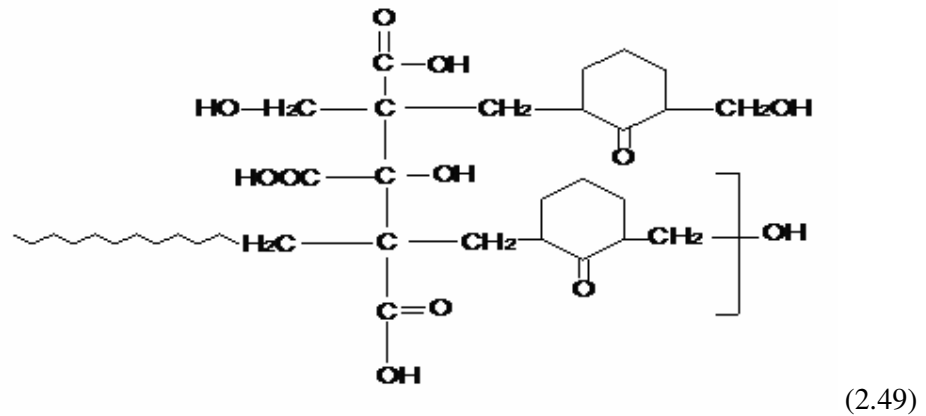
7. Asetillenmiş Sikloheksanon Bisfenol Asetofenon-Formaldehit reçinesi-



8. Dodesenilsüksinik-anhidritle modifiye edilmiş Asetofenon-formaldehit reçinesi



9- Sikloheksanon-sitrikasit-formaldehit reçinesi



3.3. Deneysel Çalışmalar

Elektrokimyasal ölçümlerde üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Gümüş tel referans elektrot, platin yardımcı elektrot, çalışan elektrot olarak paslanmaz çelik ve bakır kullanılmıştır. Önce paslanmaz çelik ve bakır için kaplanmamış halde korozyon incelenmiş daha sonra yüzeyler reçinelerle kaplanarak korozyonları test edilmiştir. Korozyon ortamı olarak 1N sülfürik asit H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır.

Korozyon davranışları Tafel Ekstrapolasyonu ve empedans teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

3.3.1. Kaplama İşlemi

Farklı ketonik bazlı reçineler kullanılarak paslanmaz çelik ve bakır elektrotların yüzeyleri daldırma yöntemiyle kaplanmış ve korozyon olayı incelenmiştir.

Kaplama işlemi için önce reçinelerin diklorometanda (DCM) 1 gr / 100 ml çözeltileri hazırlanmıştır. Sonra, elektrot bu reçine çözeltisine daldırılıp, kurutuldu. İlk daldırmadan sonra iyice kurutma yapıldı ve tekrar çözeltiliye daldırıldı ve tekrar kurutulmak suretiyle kaplama gerçekleşti. Her bir reçine için aynı işlem tekrarlandı.

Bu şekilde paslanmaz çelik ve bakır elektrotların kaplama işlemi Tafel ekstrapolasyonu ve kronopotansiyometri için 10 dakika, empedans ölçümlerinde bazı reçineler için 10 ve 30 dakika gerçekleştirip korozyonları incelendi.

Her kaplama ölçümü yapıldıktan sonra elektrotlar temizlendi. Temizlik prosesinde elektrot, yüzeyindeki reçinenin gitmesi için önce diklorometan çözeltisine daldırıldı ve reçine çözüldü. Daha sonra elektrot yüzeyi elmas pastası ile temizlendi. Deterjan ile yıkandı. Saf sudan geçirildikten sonra ultrasonikte kısa bir süre tutuldu, aseton ve etilalkolle yüzey yıkanıp temizlik tamamlandı.

3.4. Deneysel Sonuçlar

3.4.1. Reçinelerin Paslanmaz Çelik ve Bakırın Korozyonunun Önlemedeki Etkilerinin Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi ile İncelenmesi

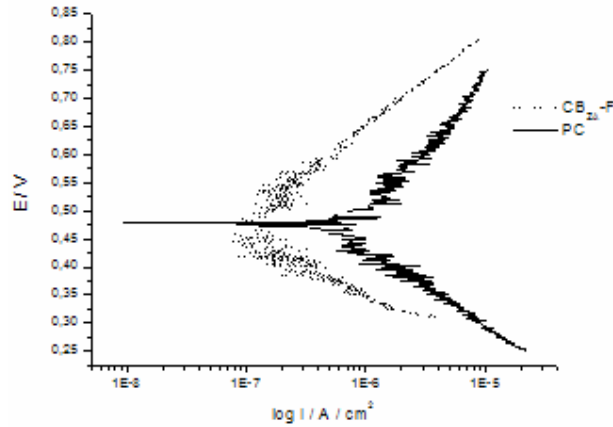
Paslanmaz çelik ve bakır elektrot için 1 N H₂SO₄ ortamında elde edilen polarizasyon eğrileri kaplanmamış ve kaplanmış haldeki elektrotlar için karşılaştırılmalı olarak verilmiştir (Şekil 3.1-8 ve Ek A.1-10).

Bu eğrilerden ekstrapolasyon ile elde edilen korozyon değerleri Tablolarda özetlenmiştir (Tablo 3.2 ve 3.3).

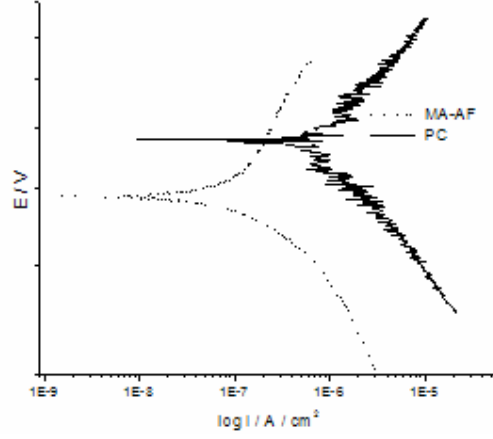
3.4.1.1. Paslanmaz Çelik Metali (PC)

Paslanmaz çelik için çıplak ve kaplanmış halleri için karşılaştırmalı olarak verilen anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi tüm reçine kaplamalar ile korozyon önlenmesi mümkün olabilmektedir (Şekil 3.1-4 ve Ek A.1-5). Korozyon potansiyelleri reçine kaplamaları ile genelde katodik yönde değişmektedir (Tablo 3.2). Bu da bu reçine kaplamaların katodik reaksiyonu önlediği yönünde bilgi vermektedir. Asidik ortamda çalıştığımız için katodik reaksiyonumuz hidrojen gazı oluşumudur. Reçinelerin çıplak metal yüzeyine göre daha poroz olan yüzeyleri hidrojen aşırı geriliminin artmasına sebep olarak katodik reaksiyon hızını azaltmış olabilir.

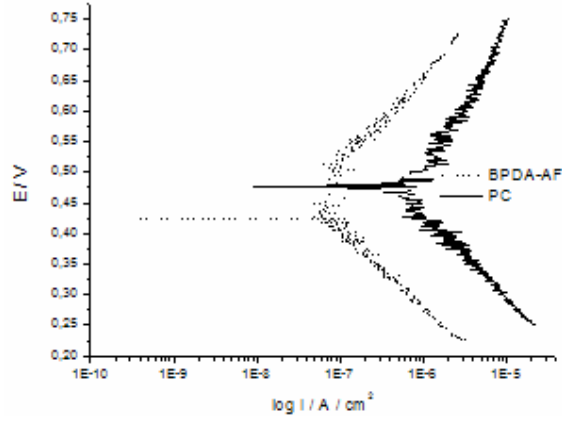
CB_{ZA}-F reçinesi için korozyon akımı azalırken korozyon potansiyelinin değişmemesi karma bir önleme olmasıyla ilgilidir. Başka bir deyişle reçine kaplama hem anodik hemde katodik reaksiyon hızını azaltmada etkili olmaktadır. CB₆F reçinesi ile anodik reaksiyonun önlendiği söylenebilir



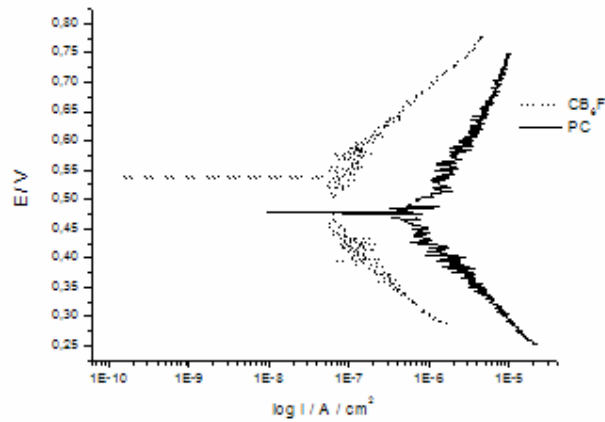
Şekil 3.1: PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) CB_{ZA}-F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şekil 3.2 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) MA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şekil 3.3: PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) BPDA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şekil 3.4 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) CB₆F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.

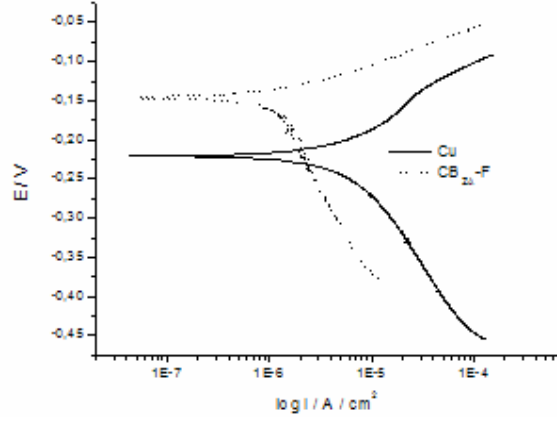
Reçine kaplamalar ile Tafel eğimleri genelde artmaktadır (Tablo 3.2). Bu sonuçta yüzeyde koruyucu kaplamalar oluşumunu desteklemektedir. Metallerin korozyon hızı endüstride kullanılırken mmpy (milimetre/yıl) ve mpy (miliinch/yıl) olarak ifade edilmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal olarak elde edilen korozyon hızları ayrıca bu birimlere de dönüştürülmüştür. Görüldüğü gibi PC için elde edilen değer literatürle verilen korozyon hızı (0,0116 mm/yıl) değeri ile uyumludur [71] (Tablo 3.2).

Tablo 3.2 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde farklı reçinelerle kaplanmadığı ve kaplandığı durumlarda elde edilen korozyon değerleri

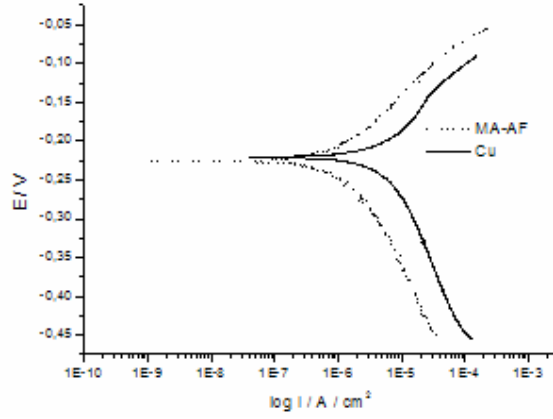
PC	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA)	β _a (mV)	β _c (mV)	%inhibisyon	korozyon hızı (mm/yıl)
Kaplanmamış	470	1,6	243	160	0	2*10 ⁻²
CB _{ZA} -F	468	0,19	165	109	88	1,9*10 ⁻³
MA-AF	390	0,43	714	162	73	5,2*10 ⁻³
BPDA-AF	465	0,09	144	139	94	1,0*10 ⁻³
CB ₆ F	493	0,05	135	120	97	6,1*10 ⁻⁴
BenzCB ₆ F	375	0,53	582	198	67	6,4*10 ⁻³
AsCB ₆ F	354	0,13	232	135	91	1,6*10 ⁻³
AsCB _{As} F	376	0,8	372	183	50	9,8*10 ⁻³
DDSA-AF	411	0,09	150	105	94	1,2*10 ⁻³
CHCAF	453	0,24	192	124	85	3,0*10 ⁻³

3.4.1.2. Bakır Metali (Cu)

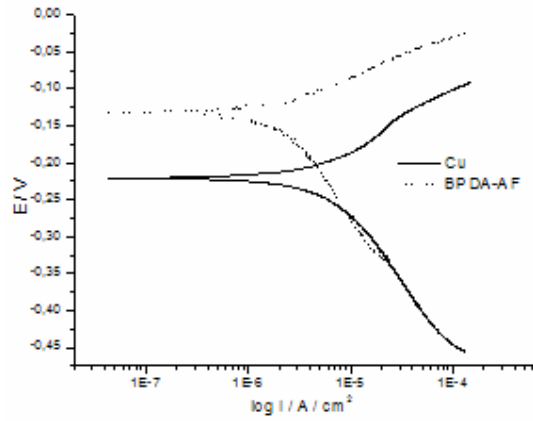
Bakır için çıplak ve kaplanmış halleri için karşılaştırmalı olarak verilen anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi tüm reçine kaplamalar ile korozyon önlenmesi mümkün olabilmektedir (Şekil 3.5-8 ve Ek A.6-10). Korozyon potansiyelleri reçine kaplamaları ile genelde anodik yönde değişmektedir (Tablo 3.3). Buda bu reçine kaplamaların anodik reaksiyonu önlediği yönünde bilgi vermektedir. CHCAF reçinesi için korozyon akımı azalırken korozyon potansiyelinin değişmemesi karma bir önleme olmasıyla ilgilidir. Başka bir deyişle reçine kaplama hem anodik hem de katodik reaksiyon hızını azaltmada etkili olmaktadır. CB_{ZAF} reçinesi ile anodik reaksiyonun önlediği söylenebilir.



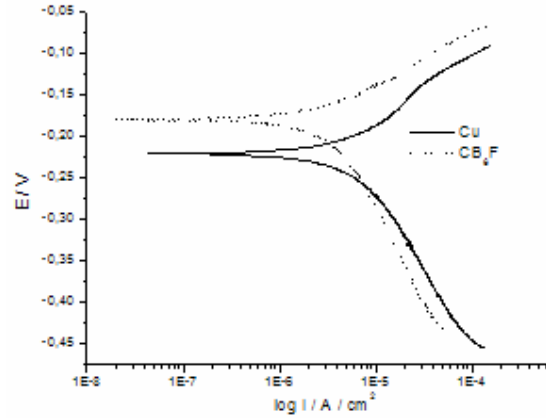
Şekil 3.5 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) CB_{ZA}-F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şekil 3.6 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) MA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şekil 3.7 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) BPDA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şekil 3.8 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) CB₆F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.

Reçine kaplamalar ile Tafel eğimleri genelde artmaktadır (Tablo 3.3). Bu sonuç da yüzeyde koruyucu kaplamalar oluşumunu desteklemektedir. Görüldüğü gibi Cu için mpy ve mmpy olarak elde edilen değer literatürle (0,1161 mm/yıl) uyumludur [71] ve reçine kaplamaları ile önemli ölçüde azalmıştır (Tablo 3.3).

Tablo 3.3 : Cu metali için 1 N H₂SO₄ içerisinde farklı reçinelerle kaplanmadığı ve kaplandığı durumlarda elde edilen korozyon değerleri

Cu	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA)	β _a (mV)	B _c (mV)	% inhibisyon	korozyon hızı (mm/yıl)
Kaplanmamış	-220	8,50	110	202	--	0,1
CB _{ZA} -F	-145	1,57	45	266	82	0,02
MA-AF	-224	1,36	81	144	84	0,0015
BPDA-AF	-131	2,77	64	213	67	0,032
CB ₆ F	-179	4,34	73	227	49	0,05
BenzCB ₆ F	-160	1,70	57	118	80	0,02
AsCB ₆ F	-156	1,35	62	162	84	0,016
AsCB _{As} F	-212	1,50	59	195	82	0,0017
DDSA-AF	-199	0,43	76	176	95	0,005
CHCAF	-220	0,14	87	178	98	0,0016

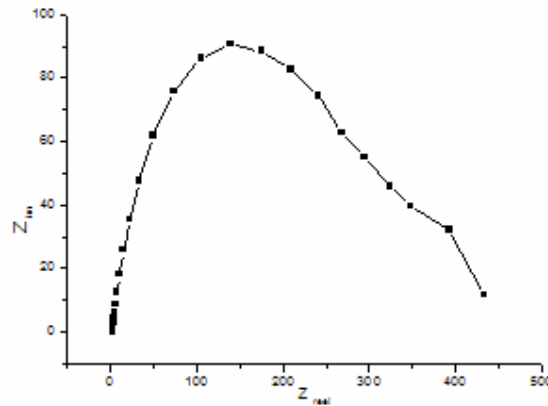
3.4.2. Reçinelerin Paslanmaz Çelik ve Bakırın Korozyonunun Önlemedeki Etkilerinin Empedans Yöntemi ile İncelenmesi

Paslanmaz çelik ve bakır için çıplak ve kaplanmış hallerinin 10 kHz-10mHz frekans aralığında empedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve kaplamalar 10 dakika ve 30 dakika olmak üzere iki farklı sürede yapılmış ve karşılaştırılmalı olarak verilmiştir (Şekil 3.9-16 ve Ek A.11-62). Elde edilen sonuçlar da Tablo 3.4 ve 3.5'te gösterilmektedir.

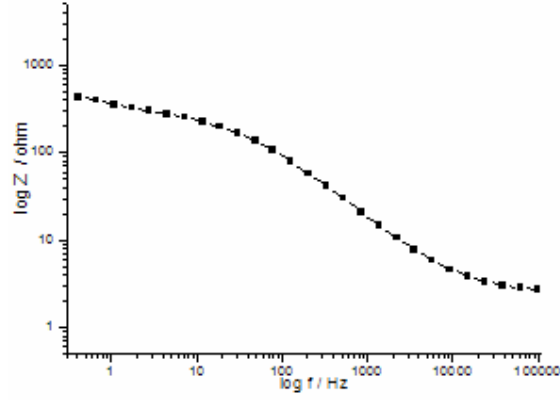
3.4.2.1. Paslanmaz Çelik Metali

Paslanmaz çelik için çıplak halde ve reçinelerle kaplandıktan sonra empedans ölçümleri yapılmış, her reçine kaplama için üçer diyagram (Nyquist, Bode, Bode Faz diyagramları) elde edilmiş ve bu diyagramlardan yararlanılarak hesaplamalar yapılmıştır (Tablo 3.4).

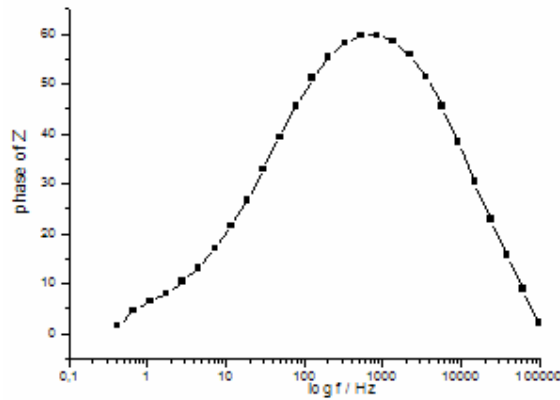
Nyquist diyagramında $y = 0$ olduğu noktada x eksenini kestiği noktalardan polarizasyon direnci (R_p) ve çözelti direnci (R_s), Bode diyagramında ise $\omega=1$ ($\log \omega = 0$)' den bir dik çıkıp y eksenini kestiği noktadan da $|Z|$ değeri bulunmuştur. Ayrıca yine bu diyagramlardan yüklenme-boşalma transfer süreleri, τ , bulunarak elektron transfer hızları hakkında bilgi edinilmiştir.



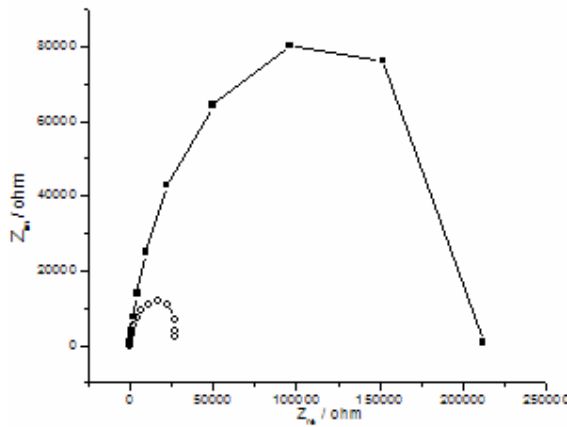
Şekil 3.9 : 10kHz-10mHz aralığında 1 N H₂SO₄ içerisinde PC için Nyquist diyagramı



Şekil 3.10 : 10kHz-10mHz aralığında 1 N H₂SO₄ içerisinde PC için Bode diyagramı



Şekil 3.11 : 10kHz-10mHz aralığında 1 N H₂SO₄ içerisinde PC için Bode Faz diyagramı



Şekil 3.12 : ○) 10 dk ■) 30 dk CB_{ZA}-F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı

Tablo 3.4: PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde empedans değerleri

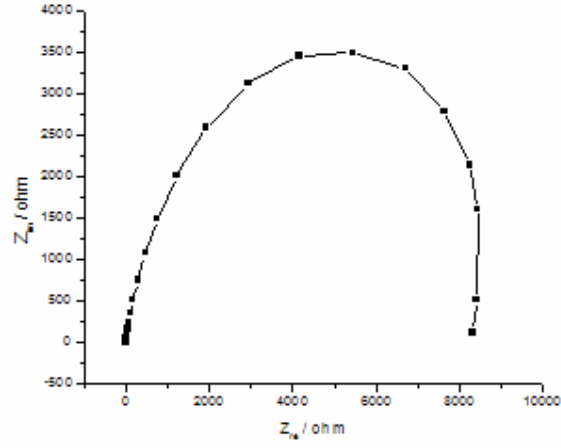
PC	Z (ohm)	Cdl (F)	Cdl/A (F/cm ²)	Rs (ohm)	Rp (ohm) 10kHz-10mHz			f *10 ³ (Hz)	τ (sn)
					Kaplama kalınlığı (mikron)				
					0	15	35		
Kaplanmamış	495	2,0*10 ⁻³	1,0*10 ⁻³	3	433			30,39	5,2
CB _{ZA} -F	921482	1,1*10 ⁻⁶	0,6*10 ⁻³	3		27127	212068	67,23	2,4
MA-AF	7228088	1,4*10 ⁻⁷	7,1*10 ⁻⁸	3		109460	717296	16,1	9,9
BPDA-AF	194433	5,1*10 ⁻⁶	2,6*10 ⁻⁶	2		16727	117662	108,3	1,5
CB ₆ F	860973	1,2*10 ⁻⁶	6,0*10 ⁻⁷	1		40569	126519	72,8	2,2
BenzCB ₆ F	2404633	0,4*10 ⁻⁶	0,2*10 ⁻⁶	10		93191	150047	25,93	6,1
AsCB ₆ F	92956	1,0*10 ⁻⁶	5,4*10 ⁻⁶	3		10620	2618637	108,3	1,5
AsCB _{As} F	199527	5,0*10 ⁻⁶	2,5*10 ⁻⁶	14		24609	569829	174,3	0,9
DDSA-AF	159524	6,3*10 ⁻⁶	3,2*10 ⁻⁶	7		107340	1416359	14,87	11
CHCAF	792939	1,3*10 ⁻⁶	6,4*10 ⁻⁷	1		110209	218858	8,53	19

Tablo 3.4 de görüldüğü üzere kaplama yaptıktan sonra polarizasyon direnci artmıştır. Bu da yüzeyde dirençli bir filmin oluştuğunu göstermektedir . Yine kaplama sürelerine göre de polarizasyon dirençleri karşılaştırılmış ve 30 dakika kaplama yapıldığında yüzeyde daha dirençli bir film oluşmuştur. Bu da kaplama kalınlığının arttığını göstermektedir (Şekil 3.9-12).

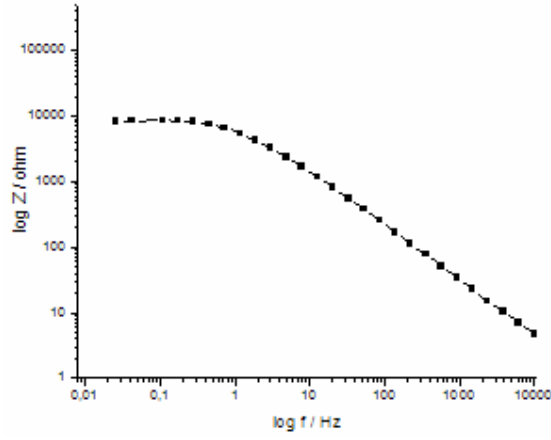
Ayrıca her kaplama için 10 kHz-10mHz frekans aralığında yapılan bu ölçümlerden empedans, çözelti direnci , polarizasyon direnci, çift tabaka kapasitans değerleri, yük transfer hızı bulunmuştur (Tablo 3.5). Yük transfer süresi yüksek çıkmıştır. Bu da yine kaplamanın olduğunu ve korozyonun azaldığını göstermektedir. Elde edilen değerler literatürle uyumludur [72].

3.4.2.2. Bakır Metali

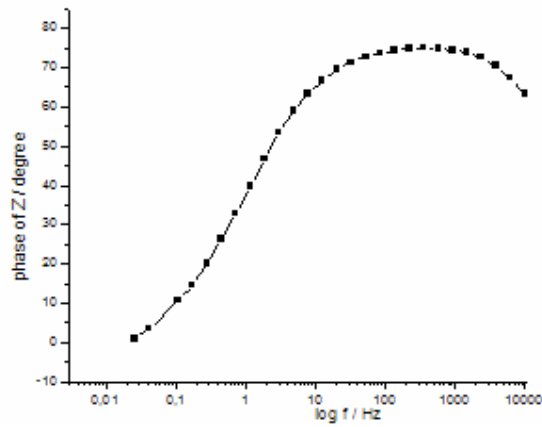
Bakır metali için çıplak halde ve reçinelerle kaplandıktan sonra empedans ölçümleri yapılmış, her reçine kaplama için üçer diyagram elde edilmiş ve bu diyagramlardan yararlanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır (Tablo 3.5).



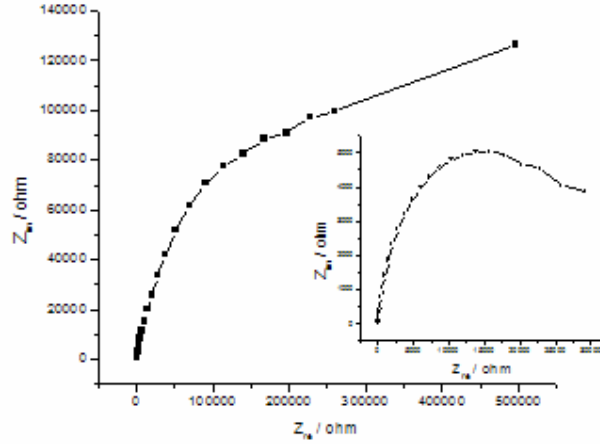
Şekil 3.13 : 10 kHz-10 mHz aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Cu için Nyquist diyagramı



Şekil 3.14 : 10 kHz-10 mHz aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Cu için Bode diyagramı



Şekil 3.15 : 10 kHz-10 mHz aralığında 1 N H₂SO₄ içerisinde Cu için Bode Fazı diyagramı



Şekil 3.16 : ○) 10 dk ■) 30 dk CB_ZA-F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı

Tablo 3.5: Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde empedans değerleri

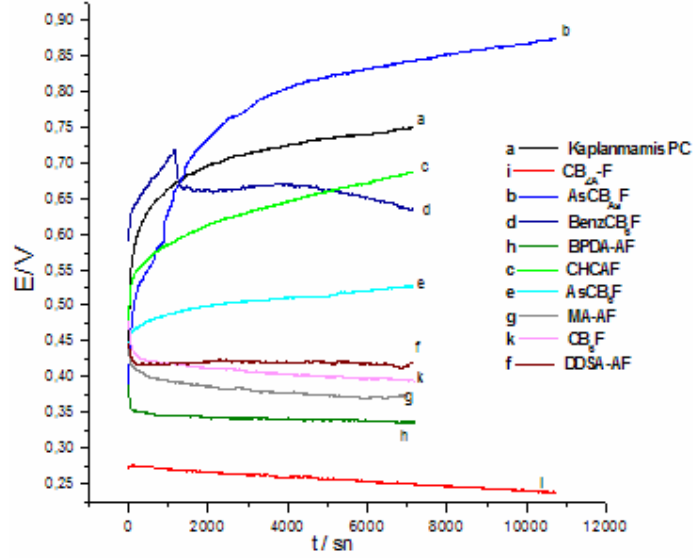
Cu	Z (ohm)	Cdl (F)	Cdl/ A (F/cm ²)	Rs (ohm)	Rp (ohm) 10kHz-10mHz			f *10 ³ (Hz)	τ (sn)
					Kaplama kalınlığı (mikron)				
					0	5	15		
Kaplanmamış	290101	3,5*10 ⁻⁶	2,7*10 ⁻⁶	2	8316			727,9	0,2
CB _Z A-F	102516	9,8*10 ⁻⁶	7,7*10 ⁻⁶	44	29337	2673309		108,3	1,4
MA-AF	702907	1,4*10 ⁻⁶	1,1*10 ⁻⁶	7	10540	19600		174,3	0,9
BPDA-AF	876908	1,1*10 ⁻⁶	8,9*10 ⁻⁷	5	18330	30369		452	0,4
CB ₆ F	503186	2,0*10 ⁻⁶	1,6*10 ⁻⁶	2	9543	39672		452	0,4
BenzCB ₆ F	224823	4,4*10 ⁻⁶	3,5*10 ⁻⁶	53	34388	662790		280,7	0,6
AsCB ₆ F	277823	3,6*10 ⁻⁶	2,8*10 ⁻⁶	24	32760	58175		174,3	0,9
AsCB _{As} F	122180	8,2*10 ⁻⁶	6,4*10 ⁻⁶	11	10713	32640		452	0,4
DDSA-AF	306144	3,3*10 ⁻⁶	2,6*10 ⁻⁶	11	21483	58327		727,9	0,2
CHCAF	144133	7,0*10 ⁻⁶	5,4*10 ⁻⁶	7	31608	55077		727,9	0,2

Bakır için elde edilen diyagramlardan da görüldüğü üzere kaplama yapıldıktan sonra polarizasyon direnci artmıştır. Bu da yüzeyde dirençli bir filmin oluştuğunu göstermektedir. Yine kaplama sürelerine göre de polarizasyon dirençleri karşılaştırılmış ve 30 dakika kaplama yapıldığında yüzeyde daha dirençli bir film oluşmuştur. Bu da kaplama kalınlığının arttığını göstermektedir (Şekil 3.13-16).

Ayrıca her kaplama için 10 kHz-10mHz frekans aralığında yapılan bu ölçümlerden empedans, çözelti direnci , polarizasyon direnci, çift tabaka kapasitans değerleri, yük transfer hızı bulunmuştur (Tablo 3.5). Yük transfer süresi yüksek çıkmıştır. Bu da yine kaplamanın olduğunu ve korozyonun azaldığını göstermektedir.

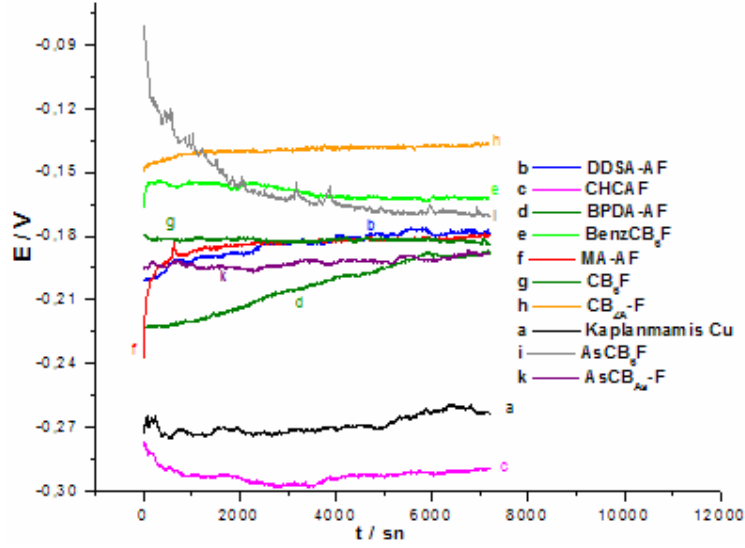
3.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Paslanmaz çelik ve bakır elektrotların açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi incelendi. Önce kaplanmamış halde sonra sırasıyla reçinelerle kaplanarak 2 saat süreyle ölçümler alındı. Farklı bir deneme olarak CB_{ZA-F} ve $AsCB_{As-F}$ reçine kaplamaların 3 saat potansiyel değişimleri incelendi.



Şekil 3.17: PC için (a) kaplanmadığı sırasıyla (b) $AsCB_{As-F}$ (c) CHCAF (d) $BenzCB_6F$ (e) $AsCB_6F$ (f) DDSA-AF (g) MA-AF (h) BPDA-AF (i) CB_{ZA-F} (k) CB_6F reçineleriyle kaplandığı durumlarda açık devre potansiyelinin zamanla değişimi.

Şekil 3.17 den de görüldüğü üzere paslanma çelik reçinelerle kaplandığı zaman açık devre potansiyeli sabit kalmaktadır. Bu da reçinelerle yapılan kaplamaların kararlılığını göstermektedir.



Şekil 3.18: Bakır için (a) kaplanmadığı sırasıyla (b) DDSA-AF (c) CHCAF (d) BPDA-AF(e) BenzCB₆F (f) MA-AF (g) CB₆F (h) CB_{ZA}-F (i) AsCB₆F (k) AsCB_{As}F reçineleriyle kaplandığı durumlarda açık devre potansiyelinin zamanla değişimi.

Bakır elektrot için de kaplanmadığı ve reçinelerle kaplandığı durumlarda açık devre potansiyelinin zamanla değişimi incelenmiştir. Şekil 3.18 den de görüldüğü gibi potansiyel değerleri sabit kalmaktadır. Bu durum da kaplamaların kararlı olduğunu göstermektedir.

3.4.4. Porozite Değerleri

$$P = (R_{ps} / R_p) * 10^{-\left(\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}\right)} \quad (2.50)$$

P, toplam kaplama porozite hızı; R_{ps}, kaplanmamış durumda elektrodun polarizasyon direnci;

R_p, kaplamanın polarizasyon direnci; ΔE_{corr} kaplanmış ve kaplanmamış elektrodun korozyon potansiyelleri arasındaki fark; β_a, anodik Tafel eğimi.

Tablo 3.6 : Farklı reçinelerle kaplanmış paslanmaz çelik için porozite değerleri

Reçine	Rp(ohm)	β_a (mV)	Ecorr (mV)	ΔE_{corr} (mV)	P(%)	%inhibisyon
CB _{ZA} -F	27127	165	468	-2	0,2	88
MA-AF	109460	714	390	-80	0,9	73
BPDA-AF	16727	144	465	-5	2,7	94
CB ₆ F	40569	135	493	23	0,8	97
BenzCB ₆ F	93191	582	375	-95	1,2	67
AsCB ₆ F	10620	232	354	-116	13	91
AsCB _{As} F	24609	372	376	-94	4,5	50
DDSA-AF	107340	150	411	-59	0,7	94
CHCAF	110209	192	453	-17	0,5	85

Paslanmaz çelik için elde edilen porozite değerleri literatürle uyumludur [74].

Tablo 3.6' dan da görüldüğü gibi katodik koruma sağlayan reçine kaplamalarda porozite değerleri yüksek çıkmıştır. Bu çalışmada katodik reaksiyonun hidrojen gazı çıkışı olduğu göz önüne alınırsa poroz yapılar gaz çıkışını azalttığı için korozyon önlemede etkili oldukları sonucuna varılabilir.

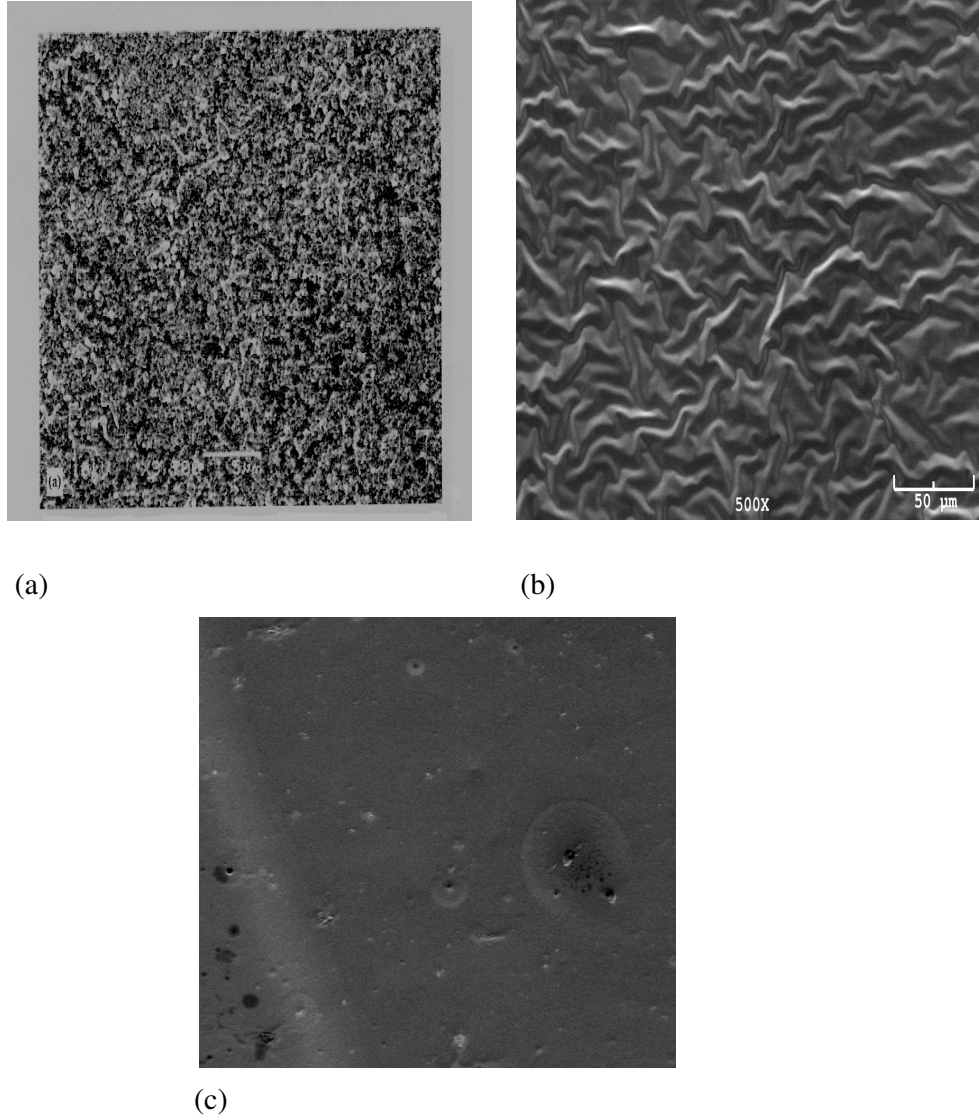
Tablo 3.7: Farklı reçinelerle kaplanmış bakır için porozite değerleri

Reçine	Rp(ohm)	β_a (mV)	Ecorr (mV)	ΔE_{corr} (mV)	P (%)	%inhibisyon
CB _{ZA} -F	29337	45	-145	75	5,9	82
MA-AF	10540	81	-224	-4	87	84
BPDA-AF	18330	64	-131	89	7,2	67
CB ₆ F	9543	73	-179	41	34,7	49
BenzCB ₆ F	34388	57	-160	60	6,9	80
AsCB ₆ F	32760	62	-156	64	6,7	84
AsCB _{As} F	10713	59	-212	8	65,6	82
DDSA-AF	21483	76	-199	21	25,2	95
CHCAF	31608	87	-220	0	26,3	98

Tablo 3.7' de de belirtildiği gibi MA-AF reçinesi bakır katodik koruma sağlamıştır. Aynı şekilde porozite değeri de yüksek çıkmıştır. Katodik koruma sağlayan MA-AF reçine kaplamasının porozite değerinin yüksek olması nedeniyle, hidrojen gazı çıkışının azaldığı ve böylece korozyonun önlendiği düşünülmektedir.

3.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yapılan Ölçümler

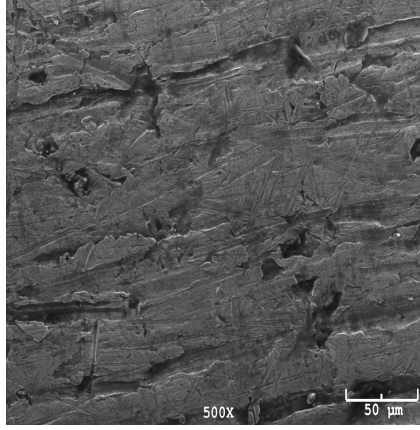
Şekil 3.17 ve Şekil 3.18 ' de paslanmaz çelik ve bakır metalleri için kaplanmadığı, her ikisinin de reçine ile kaplandığı ve aynı şartlarda korozyona uğratıldıktan sonraki durumlarda alınan SEM görüntüleri verilmektedir.



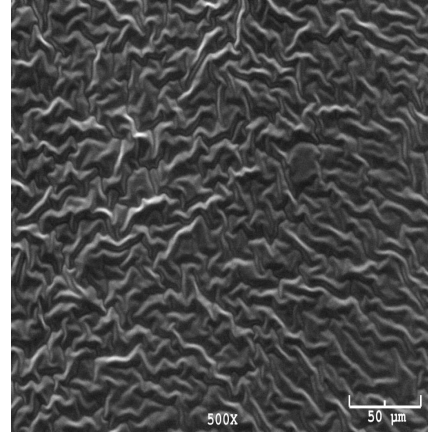
Şekil 3.19 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde (a) kaplanmamış (b) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı (c) korozyona uğradıktan sonraki durumlarda SEM görüntüleri.

Şekil 3.19' da çıplak paslanmaz çeliğin yüzey görüntüsü ile kaplanmış haldeki yüzey görüntüsünden anlaşılacağı gibi yüzeyde homojen bir reçine kaplaması oluşmaktadır. Yine şekil 3.19-c' de DDSA-AF reçinesiyle kaplanmış olan paslanmaz çeliğin

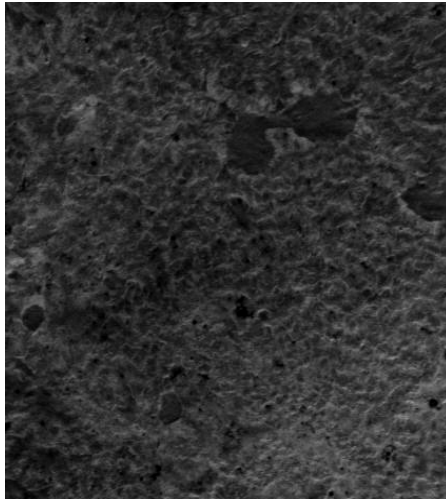
koroziona uğratılmış SEM görüntüsü görülmektedir. Reçine ile kaplı yüzeyde yüzeyde küçük porlar meydana gelmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.20 : Cu metali için 1 N H₂SO₄ içerisinde (a) kaplanmamış (b) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda SEM görüntüleri.

Şekil 3.20 ' de bakırın yüzeyinde farklı bir tabaka oluştuğu görülmektedir. Burada da reçine kaplamaların özelliğinden dolayı çok fazla ayrıntılı görüntü elde edilememiştir.

Her iki metalin yüzeyinde de hemen hemen aynı yapıda tabakanın oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç da DDSA-AF reçinesinin bu metallerin yüzeyinde benzer şekilde tutunarak koruma sağladığını göstermektedir. Yine şekil 3.20-c ' de DDSA-AF reçinesiyle kaplı bakırın koroziona uğratılmış yüzeyinin SEM filmi

görülmektedir. Yüzeyde korozyon yeni başlamış ve küçük porlar oluşmuştur ve yüzeyin korozyona karşı korunduğu anlaşılmaktadır.

3.5. Sonuçlar ve Tartışma

PC için en iyi inhibisyon- % 97 ile Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit (CB₆F) reçine kaplamasıyla sağlanmıştır. Yine bu reçine kaplamasıyla Cu için en düşük inhibisyon % 49 elde edilmiştir. Reçinenin yapısındaki –OH grupları PC için yüzeyde iyi bir tutunma sağlarken Cu için daha az tutunma sağlamış ve inhibisyon değeri paslanmaz çelikten düşük çıkmıştır.

PC için en düşük inhibisyon % 50 ile Asetillenmiş Sikloheksanon Bisfenol Asetofenon-Formaldehit (AsCB_{As}F) reçine kaplamasıyla sağlanmıştır.

Cu için bu yapı % 82 inhibisyon sağlamıştır. Yapıdaki karboksilatlar R(COO-)n inhibitör olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte karboksilatlarda pKa değeri de önemlidir. Bu değer 4' ün altında olursa inhibisyon değeri düşer. Bu yapının da pKa değeri yapıdaki fenolik ve asidik OH lar nedeniyle düşüktür.

PC için Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit reçinesinin benzoillenmesiyle, BenzCB₆F, inhibisyon % 67 elde edilmiştir. Bu durum da benzoil gruplarının her iki uçtan bağlanarak yapının büyümesinden ve yüzeye tutunamamasından kaynaklanmıştır. Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit reçinesinin asetillenmesiyle, AsCB₆F, oluşan reçine kaplamasıyla da % 91 oranında inhibisyon sağlanmıştır.

Bakır için Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit reçinesinin benzoillenmesiyle, BenzCB₆F, inhibisyon % 80 e yükselmiştir. Sikloheksanon-bisfenol-C-formaldehit reçinesinin asetillenmesiyle, AsCB₆F, oluşan reçine kaplamasıyla da % 84 inhibisyon sağlanmıştır.

PC için Dodesenilsüksinik anhidritle modifiye edilmiş Asetofenon-formaldehit,DDSA-AF, ve Bifenil-tetra-karboksilik dianhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit, BPDA-AF, reçine kaplamalarıyla % 94 inhibisyon sağlanmıştır.

Cu için Dodesenilsüksinik anhidritle modifiye edilmiş Asetofenon-formaldehit ve Bifenil-tetra-karboksilik dianhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit reçine kaplamalarıyla % 95 ve % 67 inhibisyon sağlanmıştır.

PC için Siklohekzanon-benzaldehit-formaldehit, CB_{ZA}-F, reçine kaplamasıyla % 88 inhibisyon sağlanmıştır. Bu yapı Cu için % 82 ile iyi bir inhibisyon sağlamıştır. Yapıdaki benzaldehit grubu inhibisyonun artmasını sağlamıştır.

PC ve Cu için Siklohekzanon-sitrikasit-formaldehit, CHCAF, reçinesiyle yapılan kaplama sırasıyla % 85 ve % 98 oranında inhibisyon sağlamıştır.

Maleik anhidritle modifiye edilmiş asetofenon formaldehit, MA-AF, reçinesi ile yapılan kaplama ile PC ve Cu için sırasıyla % 73 ve % 84 inhibisyon sağlanmıştır. Anhidrit yapısı her iki metalde de korozyon önleyici etki yapmıştır.

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere farklı metaller için kullanılan reçineler bu metaller üzerinde farklı korozyon inhibisyonu sağlamaktadır. Elbette reçinelerin yanı sıra metallerin yapısı da korozyon önlemede etkilidir.

Empedans sonuçlarına göre polarizasyon dirençlerinin reçine ile kaplama yapıldıktan sonra arttığı görülmektedir. Bu da yüzeyde koruyucu bir film tabakasının oluştuğunu gösterir. Oluşan filmin korozyon önlemedeki etkisi de Tafel eğrilerinden bulunmuştur. Çözelti direnci aynı korozyon ortamı olduğu için çok büyük değerde değişmemiştir. Bir miktar kaplamanın moleküler yapısı ve elektrot yüzeyinden dolayı bu değişim meydana gelmiştir. Yine empedans hesaplamalarında τ değeri bulunmuştur. Bu değer yük transfer süresini göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen değerler literatürde önerilen $9 * 10^{-5}$ sn ile kıyaslandığında yük transferinin çok yavaş olduğu anlaşılmaktadır [73]. Kaplama ile elektrolit arasında yük geçişi yavaşlaması dirençli bir filmin oluştuğunu göstermektedir. Bu büyüklüğün kaplandıktan sonra daha düşük değerde çıkması beklenir. Bu değer paslanmaz çelik için bütün reçinelerde azalırken bakır için CB_{ZA}-F, BenzCB₆F, AsCB₆F, AsCB_{As}F, CHCAF reçineleri için artmıştır. Bakır için artmasının sebebi bu reçinelerin yapısından kaynaklanmaktadır. Çift tabaka yüklü metal yüzeyi ile çözelti arasında bir elektrik kapasitörü olarak düşünülür. Polimerin elektrot yüzeyine kaplanmasıyla su ve diğer iyonların yarattığı yüzey elektriksel kapasitesi değişir. Bu nedenle de çift tabaka kapasitans değerleri (C_{dl}) kaplama ile değişmektedir ve genelde kaplama durumunda elektriksel kapasite azalmaktadır. Buda beklenen bir durumdur.

Kronopotansiyometri deneylerinin sonuçlarına bakılırsa, açık devre potansiyelinin zamanla çok az değiştiği ve değişmediği durumlar görülmektedir ki bu sonuç yüzeyde oluşan filmin kararlı olduğunu göstermektedir.

Yine SEM ölçüleriyle de yüzeyde homojen bir oluştuğu görülmektedir. Ayrıca korozyona uğratılmış kaplı yüzeylerin şekil 3.19-c ve 3.20-c' den de görüldüğü gibi korozyon hızı azalmıştır.

Tüm deneysel sonuçlar göz önüne alındığında reçine kaplamalar paslanmaz çeliğin ve bakırın korozyonlarını önemli ölçüde engellemektedir ve istenilen amaca ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Çoban, K. ve Sezer E.**, 1999. Bakırın ve çeliğin korozyonunun anilin, karbazol konomerleriyle ve polimerleriyle önlenmesi, *Bitirme Tezi*, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.
- [2] **Saraç, A.S., Ustamehmetoğlu B., Sezer E., Erbil C.**, 1996. Effects of Polyacrylic Acid/Polypyrrole Composite Coating on Photocorrosion and Photoactivity of Pyrit Electrode, *Turkish J.Chem.* **20**, 80-87.
- [3] **Ahmad N. and MacDiarmid A.G.**, 1996. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers, *Synth. Met.* **78**,103-110.
- [4] **H.H. Uhlig and R.W. Revie**, 1985. Corrosion and Corrosion Control, *Wiley-Interscience*, New York.
- [5] **Doruk, Mustafa**, 1972. Korozyon Olayının Elektrokimyasal İlkeleri, Güzel İstanbul Matbaası, Ankara
- [6] **Pourbaix, M**, 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria. Pergamon London
- [7] **Mars G. Fontana**, 1987. Corrosion Rate Measurements, *Corrosion Engineering*, Third Edition, McGRAW-Hill International Editions.
- [8] **Grene, N. D.**, 1959. Potentiostatic polarization method. *Corrosion*, **15**: 369.
- [9] **Walter, G.W.**, 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, *Corrosion Science*, **26** , 681.
- [10] **Robert Cottis and Stephen Turgoose**, Electrochemical Impedance and Noise, *NACE International*, 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906.
- [11] **E. Barsoukov, J.R. Macdonald**, 2005. Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd eds., *Wiley Interscience Publications*.
- [12] **A.J. Bard, L.R. Faulkner**, 2000. Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, Wiley Interscience Publications .

- [13] **J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig**, 1993. Electrochemical Impedance; Analysis and Interpretation.
- [14] **P.W. Atkins**, 1990. Physical Chemistry, Oxford University Pres.
- [15] **A.V. Oppenheim and A.S. Willsky**, 1983. Signals and Systems, , Prentice-Hall.
- [16] **J.A.L. Dobbelaar, PhD thesis TU-Delft**, 1990. The Use of Impedance Measurements in Corrosion Research; The Corrosion Behavior of Chromium and Iron Chromium Alloys.
- [17] **F. Geenen, PhD thesis, TU-Delft**, 1990. Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements; *A Study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion*.
- [18] **C. Gabrielle, Solartron Instrumentation Group**, 1980. Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis.
- [19] **M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters**, Plenum Press, 1984. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry; 9, Electrodeics: Experimental Techniques*; E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani, Chapter 4 AC Techniques".
- [20] **Mansfeld, F.**,1990. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection, *Electrochimica Acta*, **35**, 1533.
- [21] **Kendig, M., J. Scully**, 1990. Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals, *Corrosion*, **46**, 22.
- [22] **Fletcher, S.** 1994, Tables of Degenerate Electrical Networks for Use in the Equivalent-Circuit Analysis of Electrochemical Systems, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1823.
- [23] **K.R. Trethewey and J. Chamberlain**, 1996. Corrosion for Science and and Engineering, University of Southampton
- [24] **Porejko, S., Fejgin, J., and Zakrzewski, J.**, 1968. Chemical of macromoleculer compounds (in Polish). WNT, Warsaw.
- [25] **Holtrop, W.**, 1952. Iron oxide-based pigments (in Polish). PWT, Warsaw.
- [26] **Brojejr, Z., Herz, Z., and Penczek, S.** 1960. Epoxy resins (in Polish). PWT, Warsaw.

- [27] **Lazaryev, A. I., and Sorokin, M. F.** 1957. Synthetic resins (Polish translation from Russian), PWT, Warsaw.
- [28] **Joint report** , 1957. The electroplater's handbook (in Polish). WNT, Warsaw.
- [29] **Junchniewich, R.** 1957: Problems of metal corrosion (in Polish). PWN, Warsaw.
- [30] **Wessling B.,** 1994. Passivation of metals by coating with polyaniline-corrosion potential shift and morphological-changes *Adv. Mater.* **6,3**, 226-228.
- [31] **Jasty S. and Epstein A.J.,**1995. Corrosion prevention capability of polyaniline (emeraldine base and salt) an XPS study, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 209-312.
- [32] **Lu W. K. , Elsenbaumer R.L., Wessling B.,** 1995. Corrosion Protection of Mild Steel by Coatings Containing Polyaniline, *Synth. Met.* **71**, 2.163.
- [33] **Wessling B., Schroder S., Gleeson S., Merkle H., Schroder S., F. Baron,** 1996. Corrosion Prevention with an Organic Metal (Polyaniline): Surface Ennobling, Passivation, Corrosion Test Results, *Mat. Corros.* **47**, 439.
- [34] **Deberry D.W.,** 1985. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating *J. Electrochem. Soc.* **132**,1,022.
- [35] **Naseer A., MacDiarmid A. G.,** 1996. Inhibition of Corrosion of Steels with the Exploitation of Conducting Polymers, *Synth. Met.* **78**, 103.
- [36] **Fahlman M., Jasty S., Epstein A. J.,** 1997. Corrosion Protection of Iron/Steel by Emeraldine-Based Polyaniline: An-X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study, *Synth. Met.* **85**, 1, 323.
- [37] **Tallman D.E., Pae Y., and Bierwagen G.P.,** 1999. Conducting Polymers and Corrosion : Polyaniline on Steel," *Corros. Scien. Sect.* **8**, 779, 786.
- [38] **Zipperling Kessler and Co** , 1987. **29** 37,566.7., *German Patent* .
- [39] **Wessling B., Posdorfer J.,** 1999. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results, *Electrochem. Acta.* **44**, 2139-21417.
- [40] **DeBerry D.W.,** 1985, Modification of the Electrochemical and Corrosion behaviour of stainless steels with an electroactive coating , *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1022-1026.

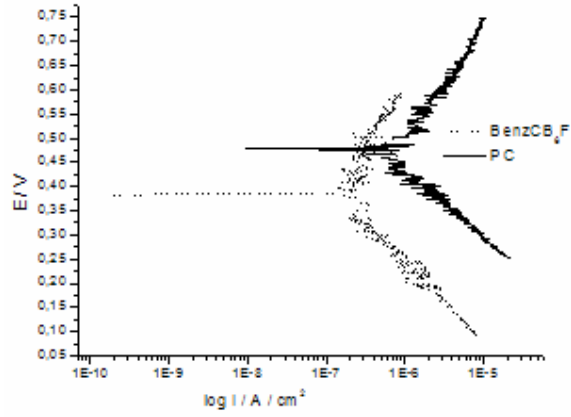
- [41] **Ren S. and Barkey D.**, 1992. Electrochemically prepared poly(3-methylthiophene) films for passivation of 450 stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* **139**,1021-1026.
- [42] **Beck F., Metalloberflaeche**, 1992. 46, 177 F. Beck, R. Michaelis. F. Schloten, and B. Zinger, *Electrochim. Acta.* **39**,229.
- [43] **Deng Z., Smyrl W.H., and White H. S.**, 1989. Stabilization of metal-metal oxide surfaces using electroactive polymer films, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2152-2158.
- [44] **Brusic V., Angelopulos M., and Graham T.**, 1997. Use of polyaniline and its derivatives in corrosion protection of copper and silver *J. Electrochem. Soc.* **144**, 436.
- [45] **Racicot R.J., Yang S.C., and Brown R.**, 1997. *Mater. Res. Soc. Symp.*, 458,415.
- [46] **Kinlen P. J., Menon V., and Ding Y.**, 1999. A Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** 10, 3690-3695.
- [47] **Gasparac R. and Martin C. R.**, 2001 Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline, *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (4) B138- B145.
- [48] **Ignacio Iribarren Laco J., Cadena Villota Francisco, Liesa Mestres Francisco**, 2005, Corrosion protection of carbon steel with Thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer, *Prog. Org. Coat.* **52**, 151-160.
- [49] **Belton D.J., Sullivan E.A., Molter M.J., in; Lupinski J.H., Moore R.S.** 1989. *Polymeric Materials for Electronics Packaging and Interconnection*, ACS Symposium Series 407, Am. Chem. Soc., Washington, 286.
- [50] **Zhang S.-Y., Luo X.-W., Li S.-J., Zhou W.-F.**, 1997. *Huaxue Tongbao (Chemistry)* , **31**.
- [51] **Pierce P.E.**, 1981. The Physical Chemistry of the cathodic electrodeposition process. *J Coating Technol.* 672, **53**, 52-57.

- [52] **Ranjbar Z., Moradian S.**, 2005. Influence of substrate on the cathodic electrodeposition behavior of waterborne epoxy resins *Prog. Org. Coat.* **54**, 292-295.
- [53] **Tan C.K., Blackwood D.J.**, 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. *Corrosion Sci.* **45**, 545-557.
- [54] **Samui A. B., Swati Phadnis M.**, 2005. Polyaniline-dioctyl phosphate salt for Corrosion protection of iron, *Prog. Org. Coat.* **54**, 263-267.
- [55] **Sharmin E., Imo L., Ashraf S.M., Ahmad S.**, 2004. Acrylic-melamine-modified DGEBA-epoxy coatings and their anticorrosive behavior *Prog. Org. Coat.* **50**, 47-54.
- [56] **Kumar S.A., Narayana T:S:N:S:**, 2002. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings, *Prog. Org. Coat.* **45**, 323-330.
- [57] **Ahmad S., Gupta A.P., Sharmin E., Alam Manawwer, Pandey S.K.**, 2005. Synthesis, characterization and development of high performance Siloxane-modified epoxy paints, *Prog. Org. Coat.* **54**, 248-255.
- [58] **Akar A. and Öztürk T.**, 1986. Modification of cyclohexanone-formaldehyde-resin , *Angew, Makromol, Chem.*, **156**, 49-58.
- [59] **Kızılcan N., Galioglu O., and Akar A.**, 1993. Modified Cyclohexanone-Formaldehyde and Acetophenone-Formaldehyde Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 577.
- [60] **Roberge, R.**, 1999. Handbook of Corrosion Engineering, First Ed., McGraw-Hill.
- [61] **Genies E., Boyle A., Lapkowski, M., Tsintavis C.** 1990, *Synthetic Metals*, **36**, 2, 139-182.
- [62] **Nowack, B.**, 2003. Environmental chemistry of phosphonates, *Water Research*, **37**, 11, 2533-2546.
- [63] **Sekine, I; Hirkawa, Y.**, 1986. Effect of 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid on the corrosion of SS 41 steel in 0,3 percent sodium chloride solution *Corrosion (Houston)*, **42**, **5**, 272-277.
- [64] **Galkin, T.; Forsén, O.; Kotenev, V.A.; Arponen, M.; Ylasari, S.**, 1996, *Proceedings of the 13th International Corrosion Congress*, Paper 357, 1-6.

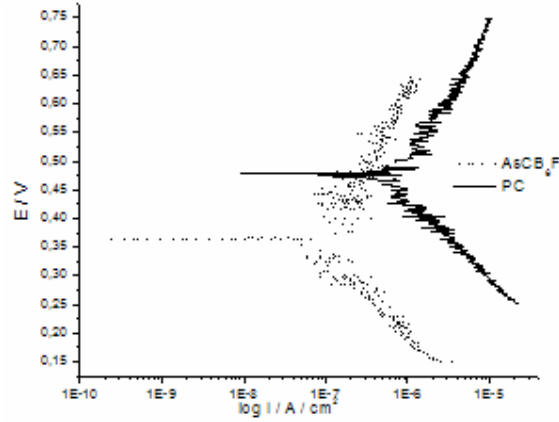
- [65] **Kàlmàn, E.; Varhegyi, B.;Bako, I.; Felhosi, I.; Karman, F.H.; Shaban, A.,** 1994. Corrosion inhibition by 1- hydroxy-ethane-1,1-diphosphanic acid an electrochemical impedance spectroscopy study, *Journal of the Electrochemical Society*, 141, **12**, 3357-3360.
- [66] **Mercer A. D.,** 1980, *5th European Symp Corros Inhibitors (5SEIC) Ann Univ Ferrar, Sez V Suppin*, **7**, 563-581.
- [67] **Pickering, F.B,1976,** The physical metallurgy of stainless steels, *International Met.Rev.*, 21, 227.
- [68] **Columbier L. and Hochmann,** 1967, J.,Stainless and Heat Resistant Steels, Edward Arnold, London.
- [69] **Kızılcan N., and Akar A.,** 1996, Modification of Acetophenone- Formaldehyde and Cyclohexanone- Formaldehyde Resins, *J. Appl. Polym. Sci*, **60**, 46 5.
- [70] **Galal A., Atta N.F., Al-Hassan M.H.S.,** 2005, Effect of some Thiophene derivatives on the electrochemical behavior of AISI 316 austenitic stainless steel in acidic solutions containing chloride ions II. Effect of Temperature and surfaces studies, *Materials Chemistry and Physics*,**89**, 28-37.
- [71] **Sheir L. L., PhD, CChem, FRIC, FIM, FICorrT, FIMF, OBE, R. A. Jarman, MSC, PhDCEng, FIM, MIEE, FWI, G. T. Burstein, MSC, PhD, MA, Corrosion, 2, ButteWorth Heinemann.**
- [72] **Blanco G., Baustista A., Takenoti H.,** EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions, 2006, *Science Direct*, **28**, 212-219.
- [73] **Girija T. C., Sangaranarayanan M. V.,** 2005, Investigation of Polyaniline-Coated stainless steel electrodes for electrochemical supercapacitors, **156**, 244-256.
- [74] **Chenglong, Guoqiang Lin, Dazhi Yang, Min Qi,** 2006, In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316L stainless steel, *Surface & Coating Technology*. **200**, 4011-4016.

EKLER

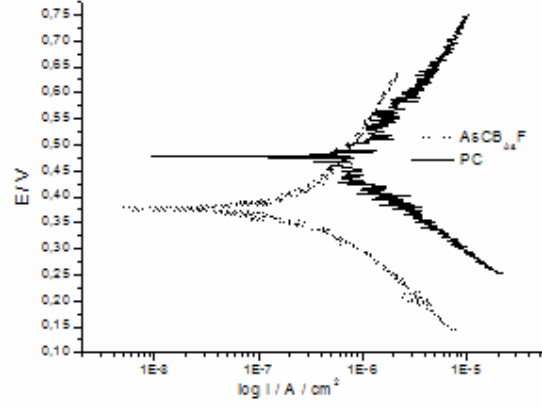
Ek A



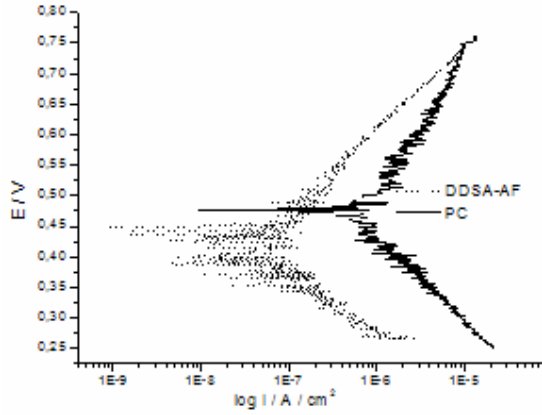
Şekil A.1 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) BenzCB₆F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



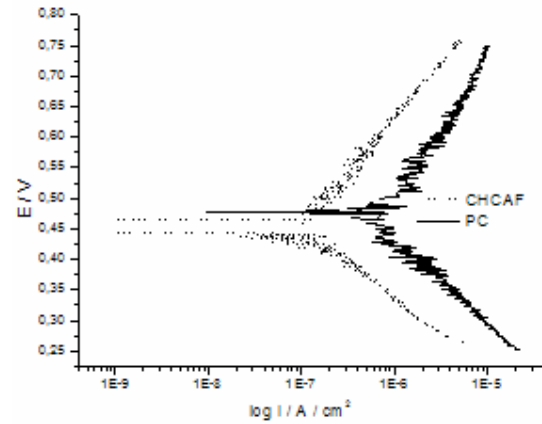
Şekil A.2 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) AsCB₆F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



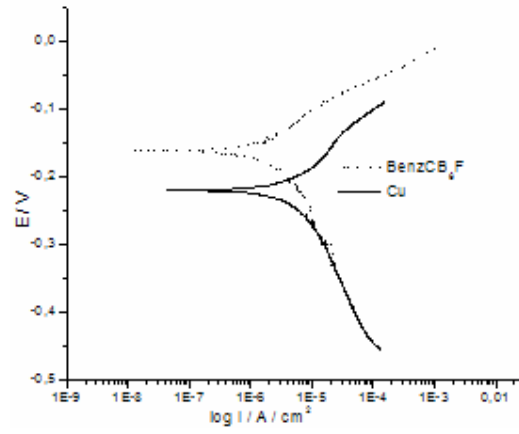
Şekil A.3 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) AsCB_{As}F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



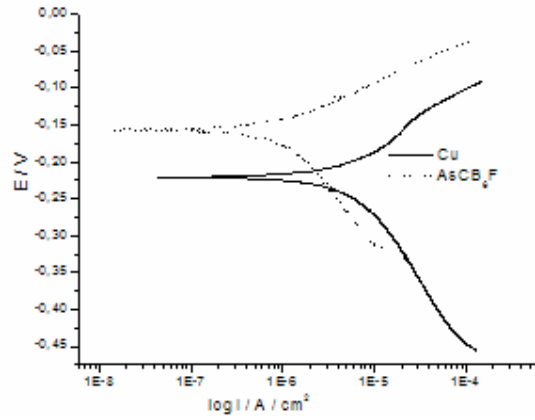
Şekil A.4 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



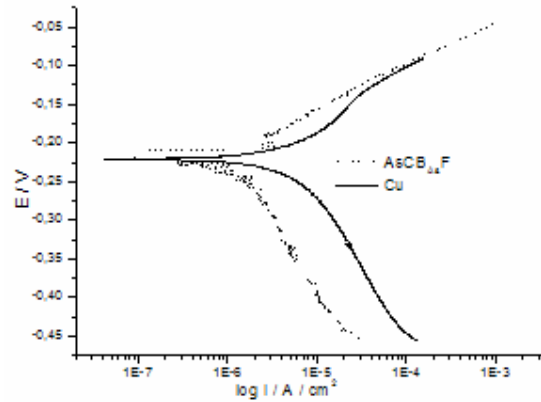
Şekil A.5 : PC için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) CHCAF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



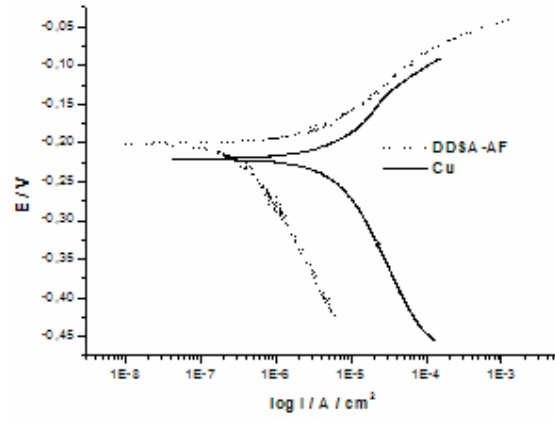
Şekil A.6 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) BenzCB₆F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



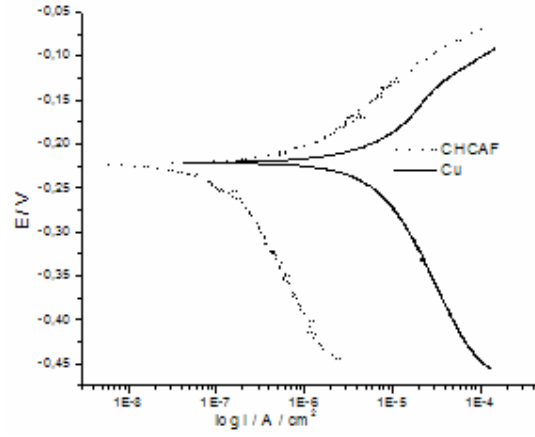
Şekil A.7 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) AsCB₆F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



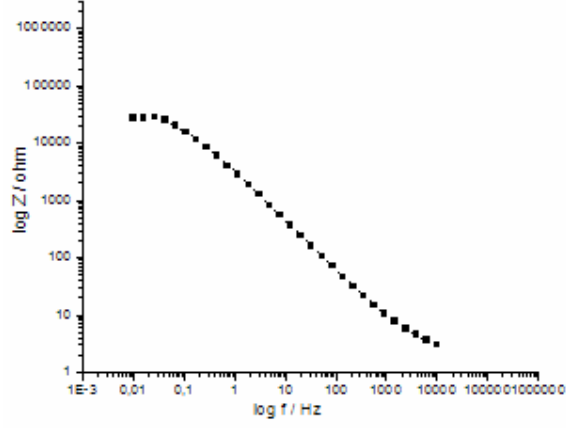
Şekil A.8 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (....) AsCB_{As}F reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



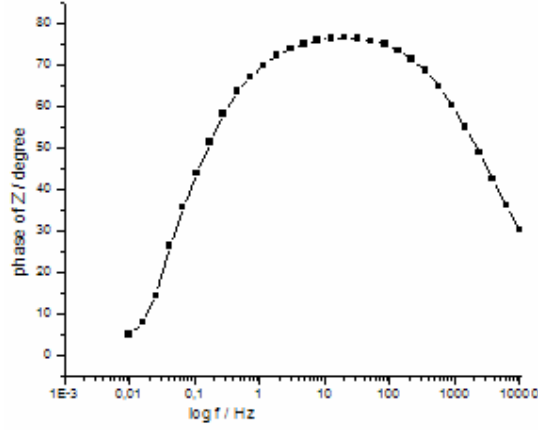
Şekil A.9 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) DDSA-AF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



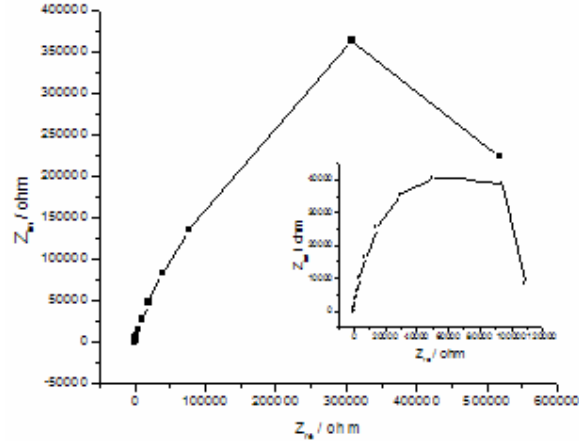
Şekil A.10 : Cu için 1 N H₂SO₄ içerisinde, (—) kaplanmadığı ve (...) CHCAF reçinesi ile kaplandığı durumlarda elde edilen polarizasyon eğrileri.



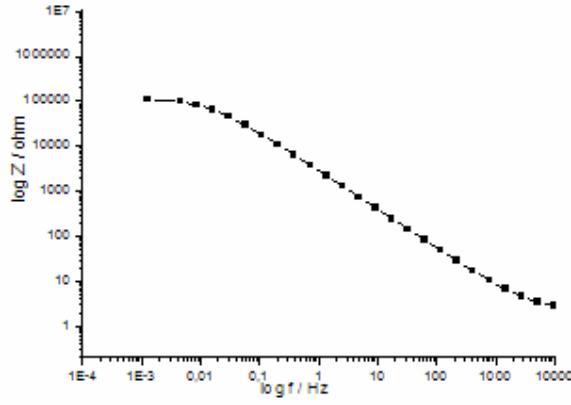
Şekil A.11 : 10 dk CB_{ZA-F} reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H_2SO_4 içerisinde, Bode diyagramı



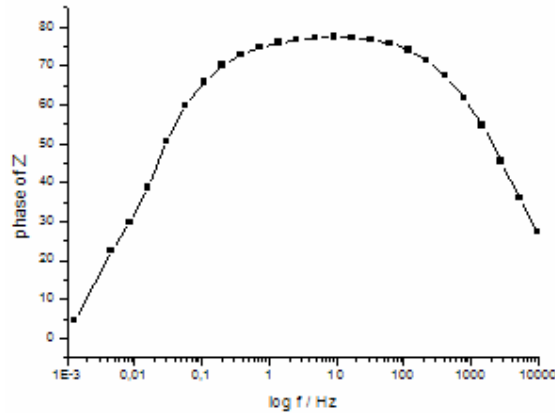
Şekil A.12 : 10 dk CB_{ZA-F} reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H_2SO_4 içerisinde, Bode Fazı diyagramı



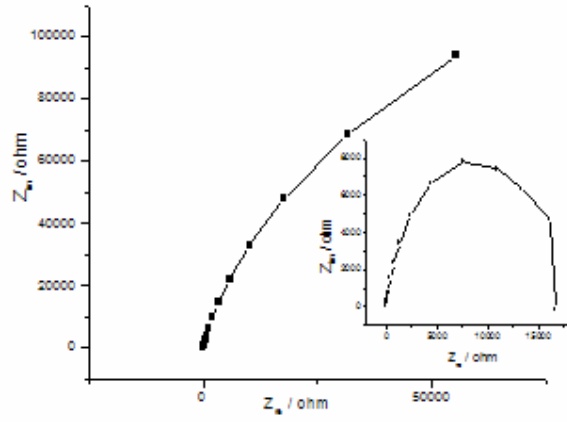
Şekil A.13 : ○) 10 dk kaplama ■) 30 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı



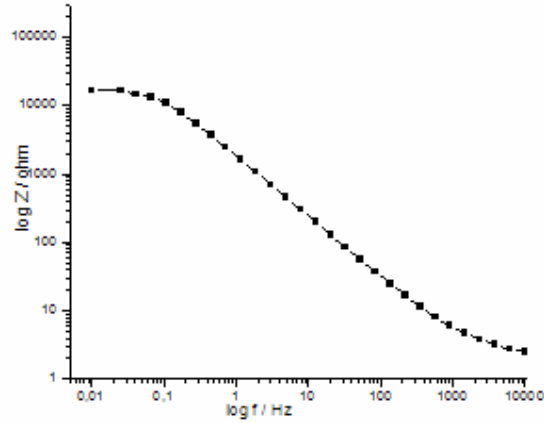
Şekil A.14 : 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



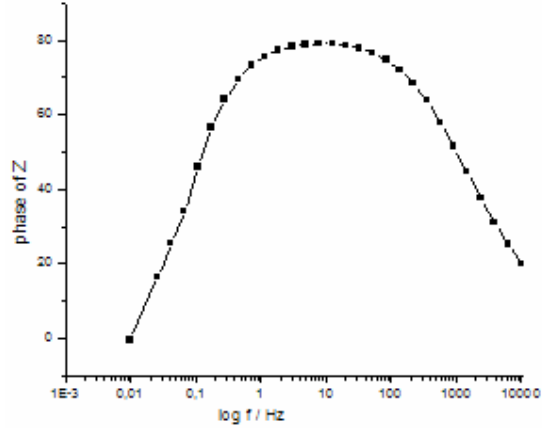
Şekil A.15 : 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde ,Bode Fazı diyagramı



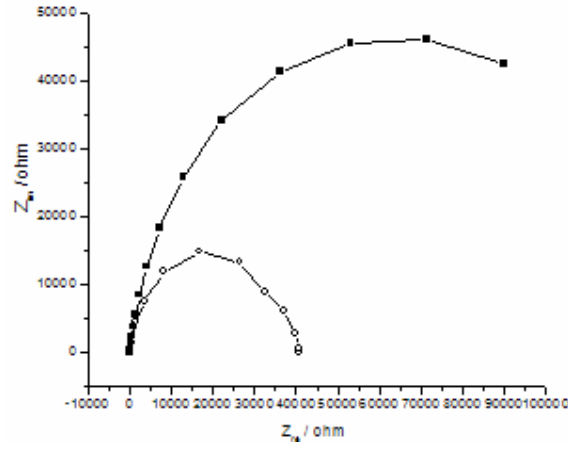
Şekil A.16 : ○) 10 dk ■) 30 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



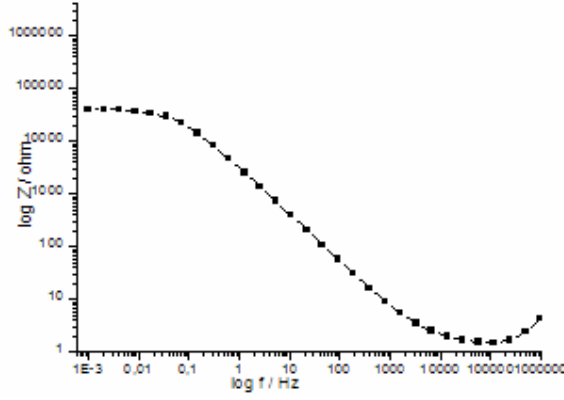
Şekil A.17 : 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



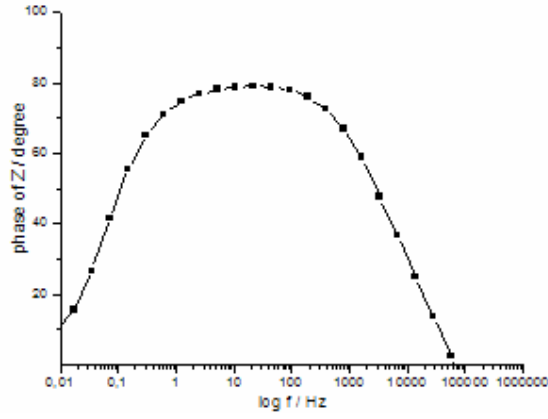
Şekil A.18 : 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



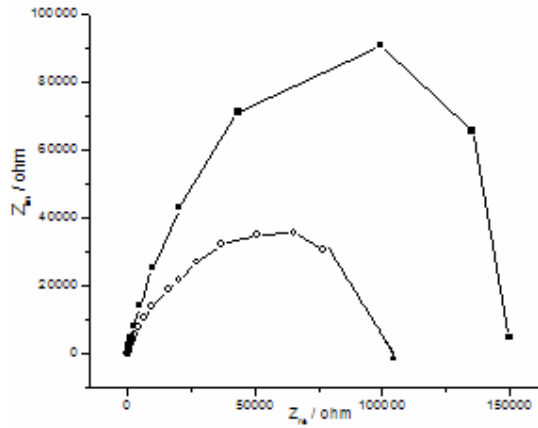
Şekil A.19 : ○) 10 dk ■) 30 dk CB₆F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında , 1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



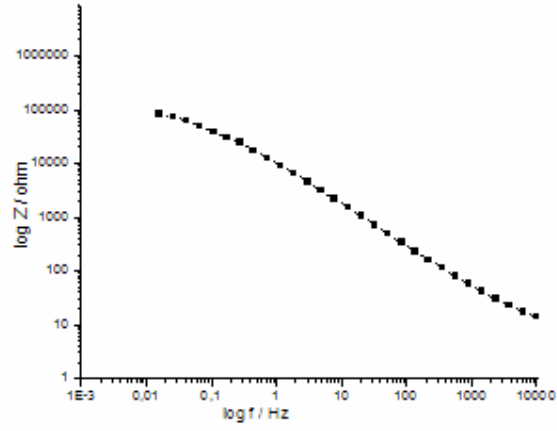
Şekil A.20 : 10 dk CB_6F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H_2SO_4 içerisinde, Bode diyagramı



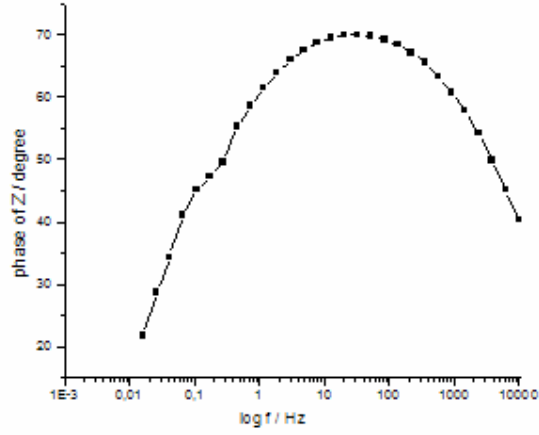
Şekil A.21 : 10 dk CB_6F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında,1 N H_2SO_4 içerisinde, Bode Fazı diyagramı



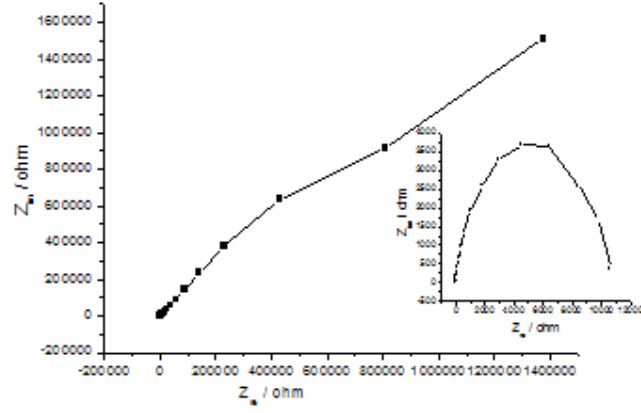
Şekil A.22 : \circ) 10 dk \blacksquare) 30 dk BenzCB_6F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H_2SO_4 içerisinde, Nyquist diyagramı



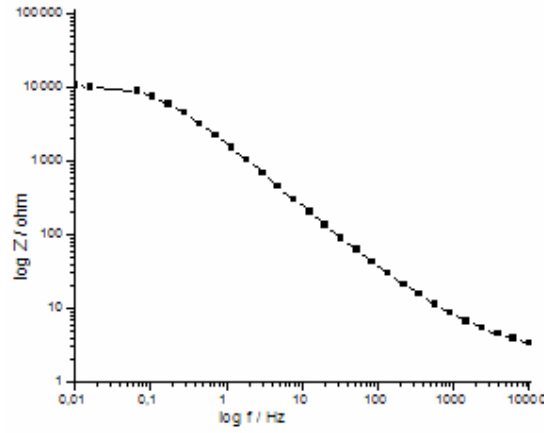
Şekil A.23 : 10 dk BenzCB₆F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



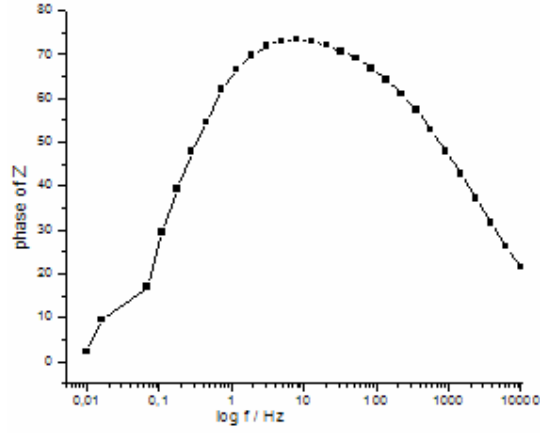
Şekil A.24 : 10 dk BenzCB₆F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



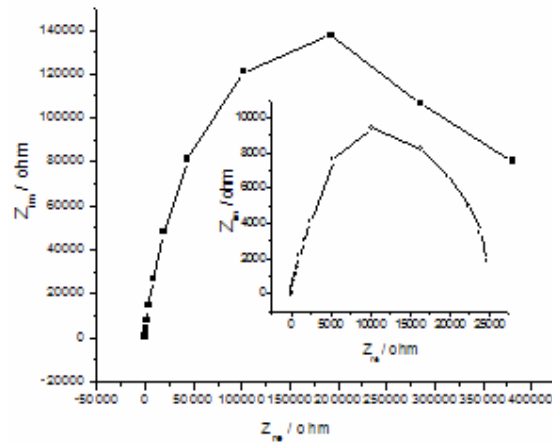
Şekil A.25 : ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB₆F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



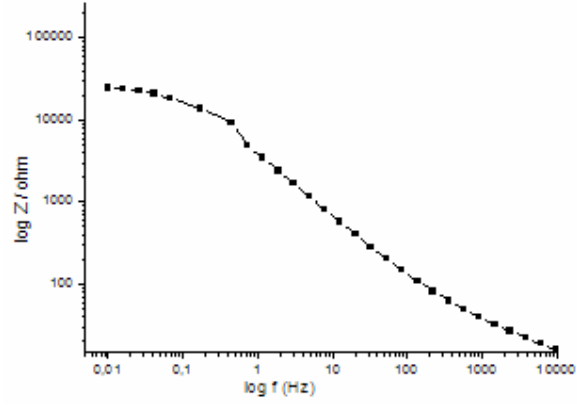
Şekil A.26 : 10 dk AsCB₆F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



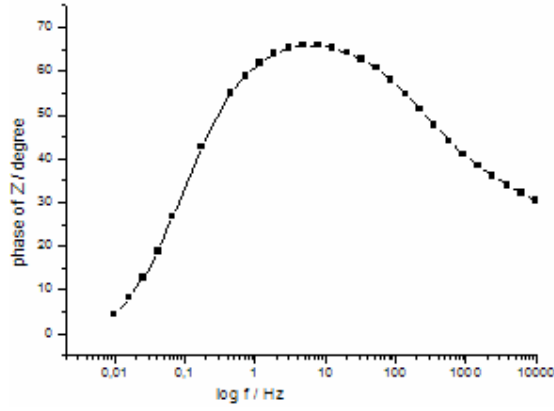
Şekil A.27 : 10 dk AsCB₆F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



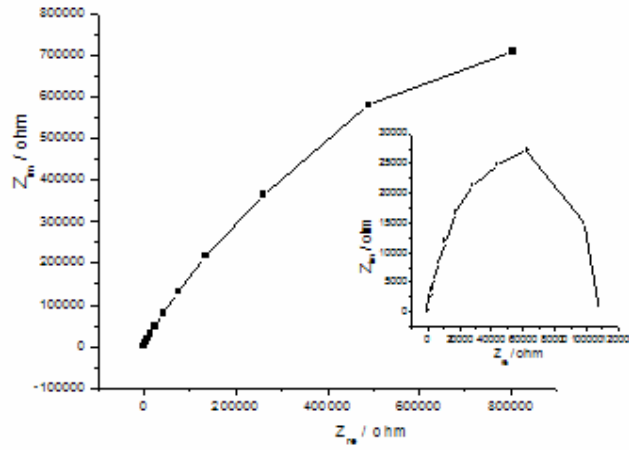
Şekil A.28 : ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB_{As}F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



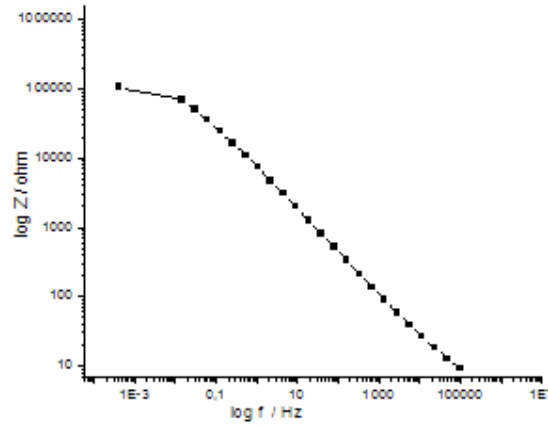
Şekil A.29 : 10 dk AsCB_{As}F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



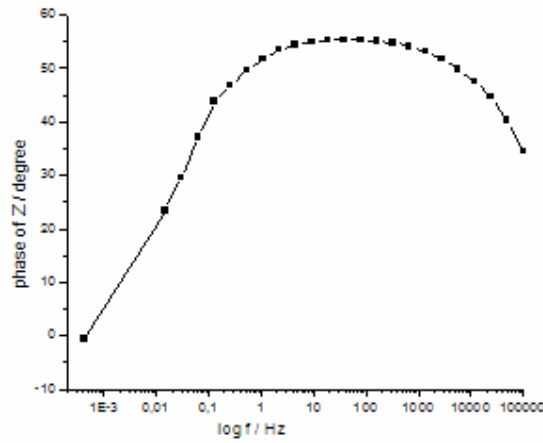
Şekil A.30 : 10 dk AsCB_{As}F reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



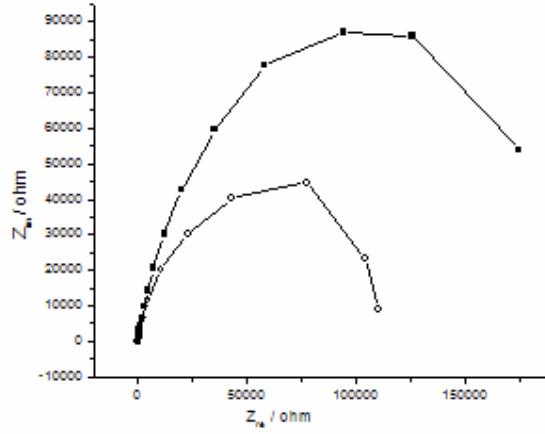
Şekil A.31 : ○) 10 dk ■) 30 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



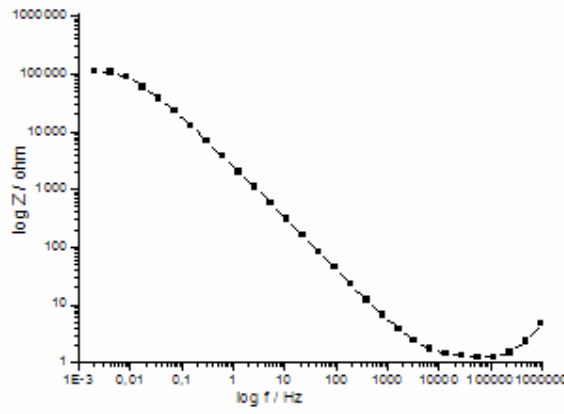
Şekil A.32 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



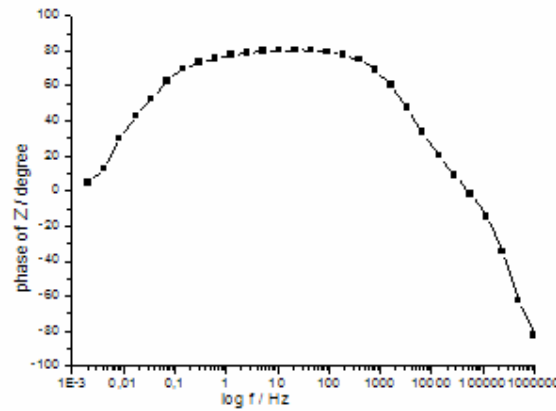
Şekil A.33 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



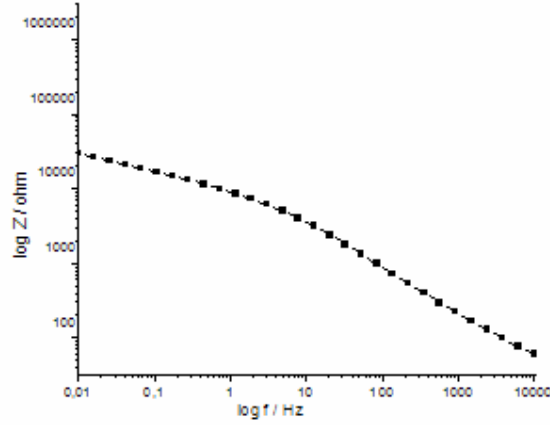
Şekil A.34 : ○) 10 dk ■) 30 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



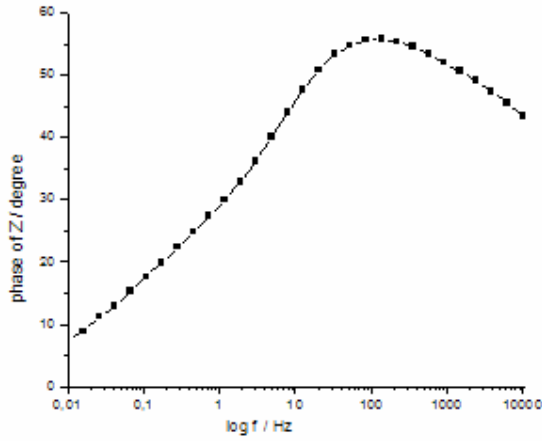
Şekil A.35 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



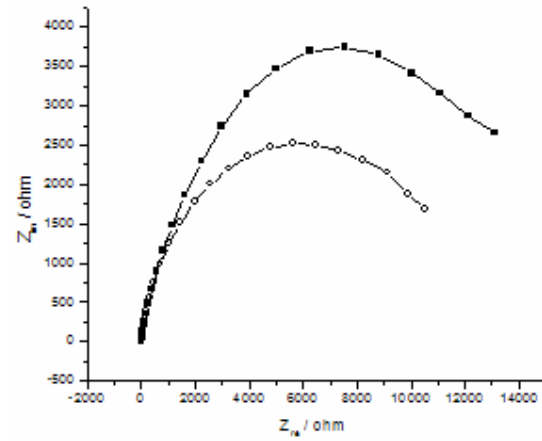
Şekil A.36 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış PC için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



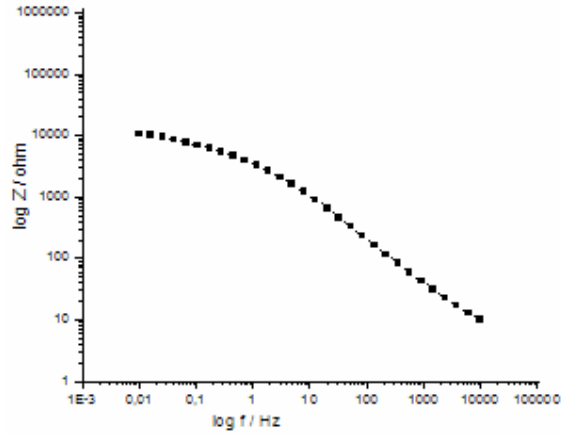
Şekil A.37 : 10 dk CB_{ZA}-F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde Bode diyagramı



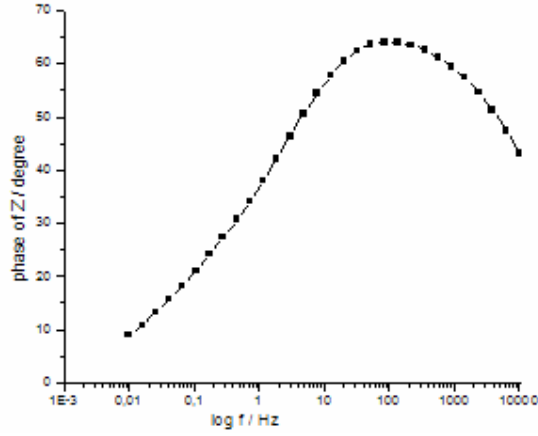
Şekil A.38 : 10 dk CB_{ZA}-F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



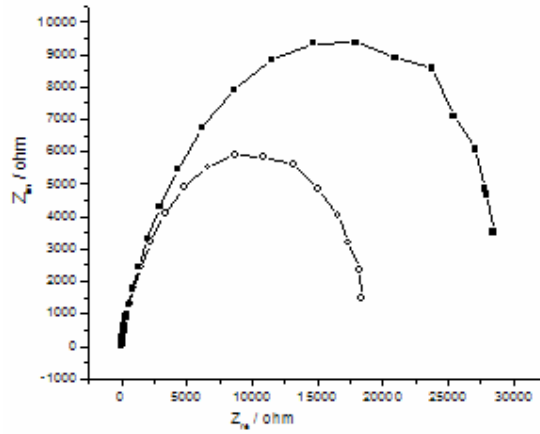
Şekil A.39 : ○) 10 dk ■) 30 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



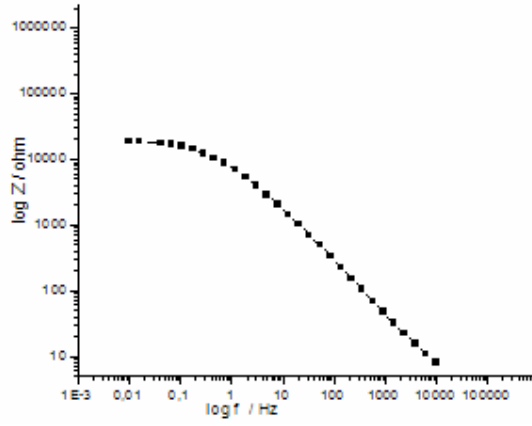
Şekil A.40 : 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



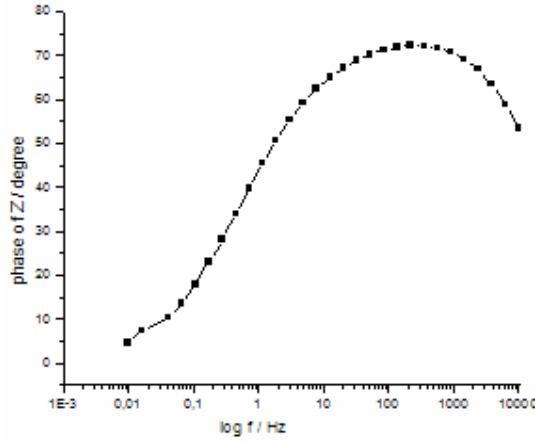
Şekil A.41 : 10 dk MA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



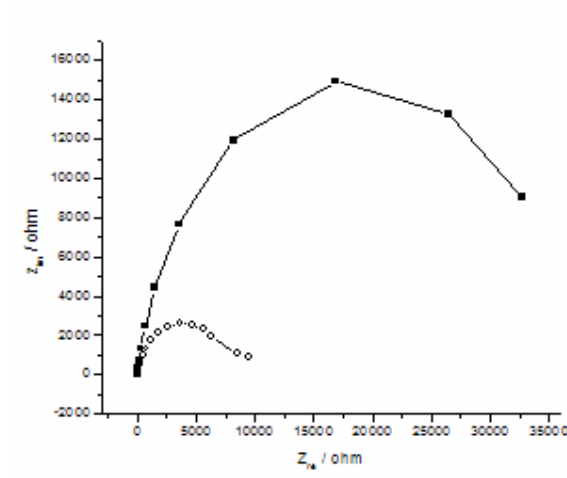
Şekil A.42 : ○) 10 dk ■) 30 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



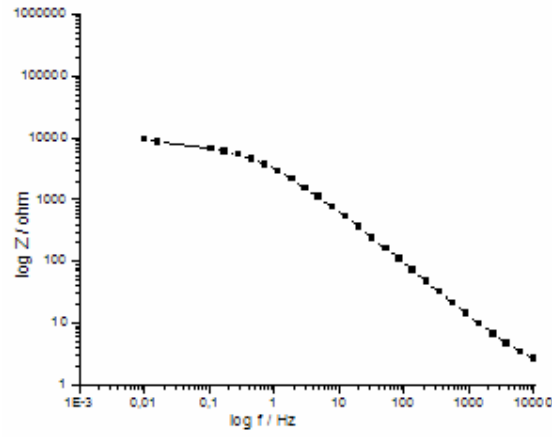
Şekil A.43 : 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



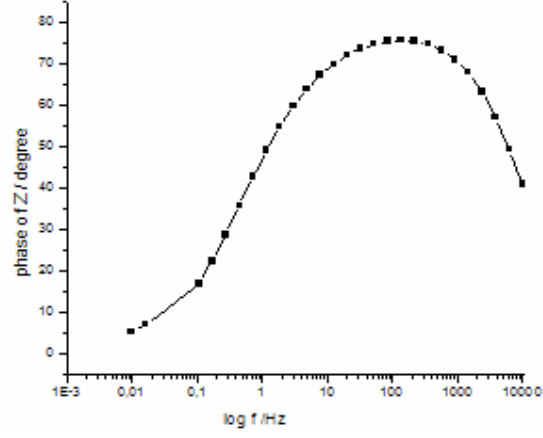
Şekil A.44 : 10 dk BPDA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



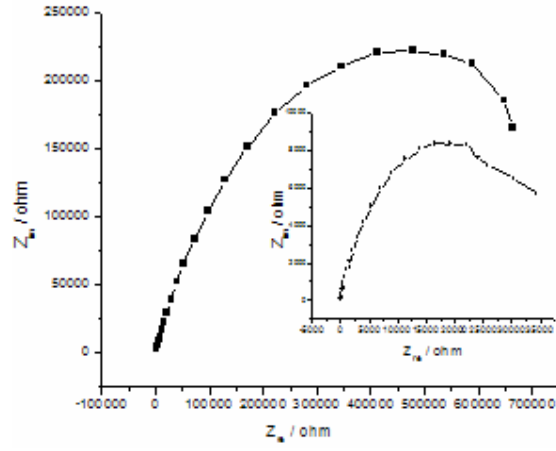
Şekil A.45 : ○) 10 dk ■) 30 dk CB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



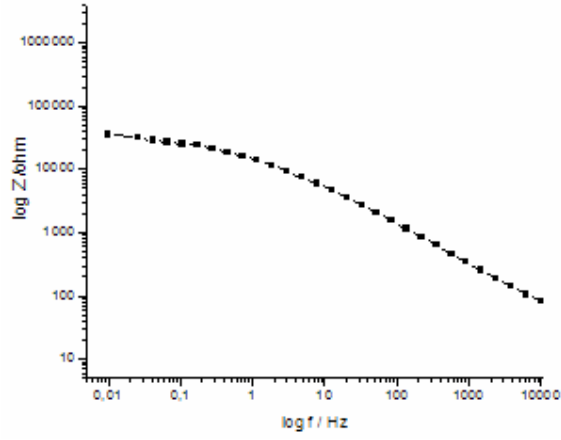
Şekil A.46 : 10 dk CB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



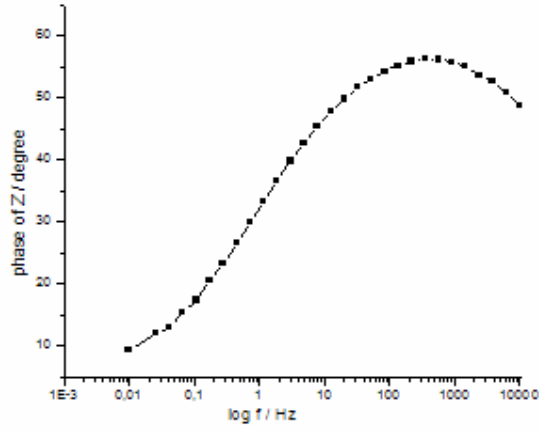
Şekil A.47 : 10 dk CB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



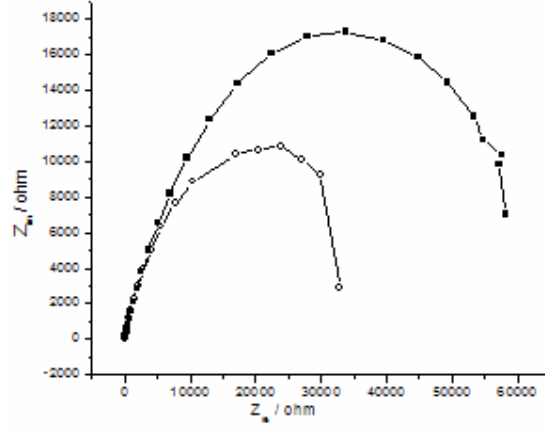
Şekil A.48 : ○) 10 dk ■) 30 dk BenzCB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı



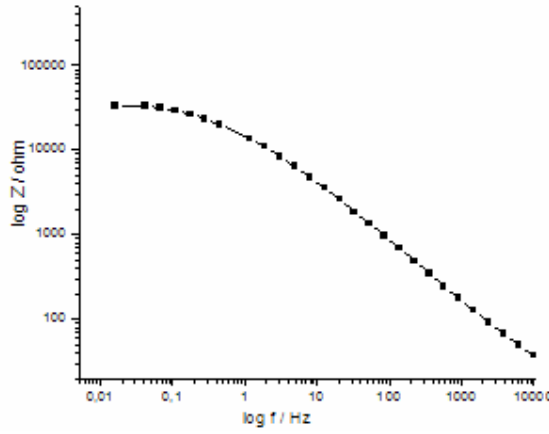
Şekil A.49 : 10 dk BenzCB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



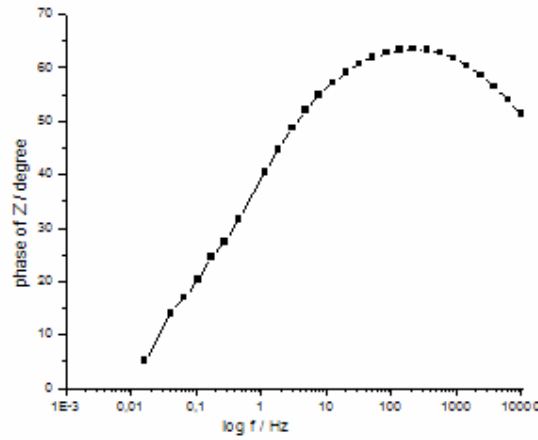
Şekil A.50 : 10 dk BenzCB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



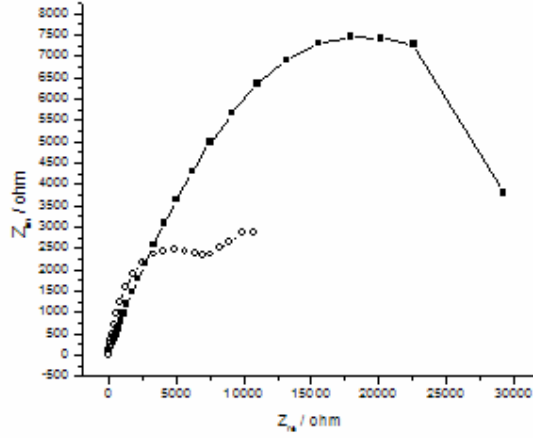
Şekil A.51 : ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı



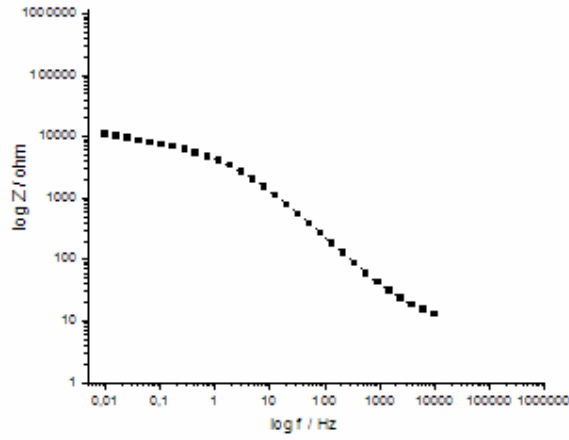
Şekil A.52 : 10 dk AsCB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



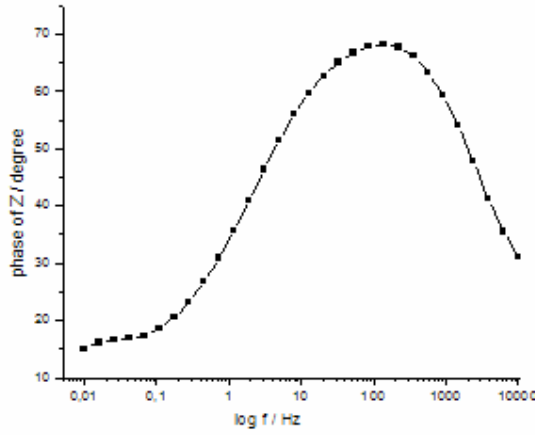
Şekil A.53 : 10 dk AsCB₆F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde ,Bode Fazı diyagramı



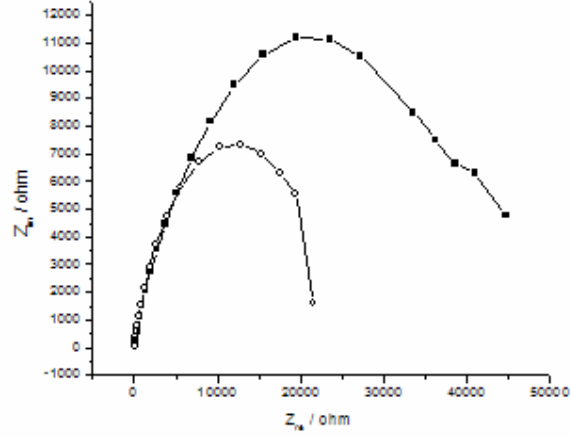
Şekil A.54 : ○) 10 dk ■) 30 dk AsCB_{As}F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı



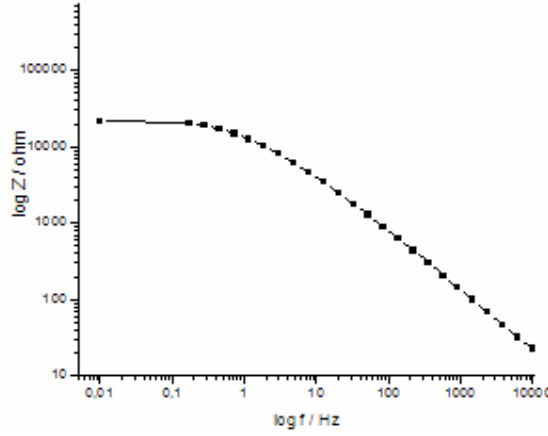
Şekil A.55: 10 dk AsCB_{As}F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde , Bode diyagramı



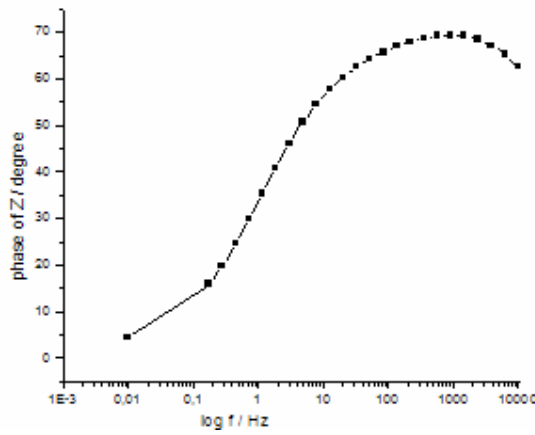
Şekil A.56 : 10 dk AsCB_{As}F reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde , Bode Fazı diyagramı



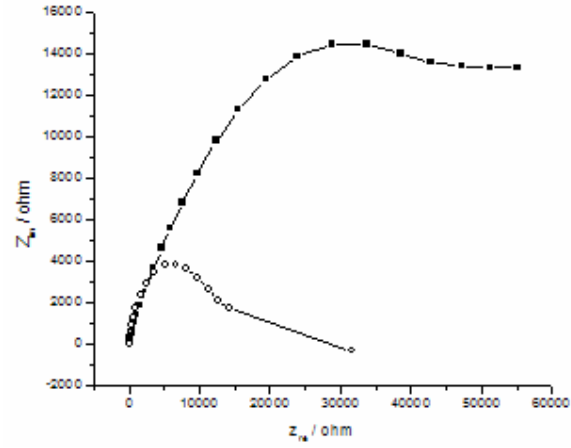
Şekil A.57 : ○) 10 dk ■) 30 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Nyquist diyagramı



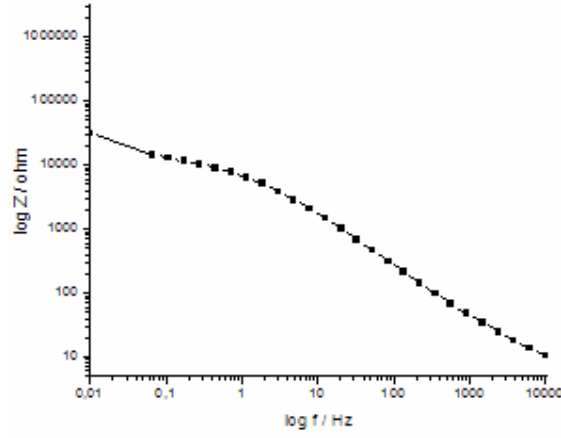
Şekil A.58 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



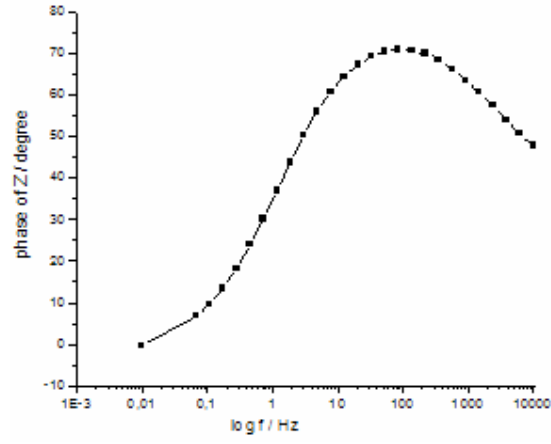
Şekil A.59 : 10 dk DDSA-AF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında, 1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode Fazı diyagramı



Şekil A.60 : ○) 10 dk ■) 30 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10 mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde ,Nyquist diyagramı



Şekil A.61 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde, Bode diyagramı



Şekil A.62 : 10 dk CHCAF reçinesi ile kaplanmış Cu için 10 kHz-10mHz frekans aralığında ,1 N H₂SO₄ içerisinde ,Bode Fazı diyagramı

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Denizli’de doğdu. İlkokulu Denizli Sümer İlkokulu’nda, liseyi ve ortaokulu Denizli Cumhuriyet Lisesi’nde okudu.

2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünden mezun oldu. Aynı yılda yine Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilimdalı’nda yüksek lisansa başladı. Stajlarını Denizli Cam Sanayi ve AFZ Tekstil Boya Sanayi’nde yaptı. Pharma Vision İlaç Sanayi’nde üretim yardımcısı olarak görev aldı.