

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(N-METİLANİLİN)'İN SÜLFÜRİK ASİT İÇEREN MONOMER
ÇÖZELTİSİNDEN PASLANMAZ ÇELİK YÜZEYİNE ELEKTROSENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Zeynel DOĞRUYOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Temmuz-2019

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DIYARBAKIR

Zeynel DOĞRUYOL tarafından yapılan “Poli(N-Metilanilin)’ın Sülfürik Asit İçeren Monomer Çözeltilisinden Paslanmaz Çelik Yüzeyine Elektrosentezi, Karakterizasyonu Ve Korozyon Davranışının İncelenmesi” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. İbrahim Aziz YAĞAN (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Nasrettin GENLİ

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Mehmet Şakir ECE

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 01/07/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2019

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŐEKKÖR

Çalışmalarım süresince yardım ve yönlendirmelerinden dolayı bana büyük emeği geçmiş tecrübe ve hoşgörüsüyle bana yol göstericilik yapan danışman hocam Sayın Prof. Dr. İbrahim Aziz YAĞAN'a

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteklerinden dolayı doktora öğrencisi arkadaşım Sayın Erdal ERTAŐ'a ve yüksek lisans öğrencisi arkadaşım Sayın Remziye YEŞİL'e

Çalışmalarım sırasında manevi olarak yanımda olup beni yalnız bırakmayan değerli arkadaşlarım Sayın Abdulkadir ALTAŐ, Sayın Necmettin ÇİÇEKTEN'e

Beni bugünlere getiren her konuda arkamda duran aileme

Ve son olarak çalışmalarım esnasında bana gösterdikleri anlayışlarından dolayı çalışma arkadaşlarım Mardin havalimanı teknik destek ekibine ve havalimanı müdürü Sayın Veysi DOĞRUYOL'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
KISALTMA VE SİMGELER.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	2
1.1.1. Korozyon mekanizması.....	5
1.1.2. Korozyon türleri.....	7
1.1.2.1. Üniform korozyon.....	8
1.1.2.1.1. Üniform korozyon nedenleri.....	8
1.1.2.2. Taneler arası korozyon	8
1.1.2.2.1. Taneler arası korozyon nedenleri.....	8
1.1.2.3. Galvanik korozyon	9
1.1.2.3.1. Galvanik korozyon nedenleri.....	9
1.1.2.4. Çatlak korozyon.....	9
1.1.2.4.1. Çatlak korozyon nedenleri.....	9
1.1.2.5. Çukur korozyon	10
1.1.2.5.1. Çukur korozyonun nedenleri.....	10
1.1.2.6. Hidrojen kabarması korozyonu.....	10
1.1.2.6.1. Hidrojen kabarması korozyonunun nedenleri.....	10
1.1.2.7. Stres korozyonu.....	11
1.1.2.7.1. Stres korozyonunun nedenleri.....	11
1.1.2.8. Yorulmalı korozyon.....	11
1.1.2.8.1. Yorulmalı korozyonun nedenleri.....	11
1.1.2.9. Erozyon korozyonu.....	11
1.1.2.9.1. Erozyon korozyonunun nedenleri.....	12

1.2.	Koruyucu kaplamalar.....	12
1.2.1.	Metal koruma kaplamaları.....	12
1.2.1.1.	Elektroaktif İletken Polimer Kaplamalar	12
1.2.1.2.	Epoksi kaplamalar.....	12
1.2.1.3.	Silikon kaplamalar.....	13
1.2.1.4.	Fenolik kaplamalar.....	13
1.2.1.5.	Polyester ve vinil ester kaplamalar.....	13
1.2.2.	Çeşitli kaplama türleri.....	13
1.3.	Korozyon test teknikleri.....	14
1.3.1.	Yük kaybı yöntemleri.....	14
1.3.2.	Doğrusal Anodik Potansiyodinamik Polarizasyon	14
1.3.3.	DC polarizasyon.....	14
1.3.4.	EIS yöntemi.....	15
1.4.	Elektroaktif iletken polimerler.....	17
1.4.1.	Polianilin.....	18
1.4.2.	Poli (N-alkilanilin).....	20
1.4.3.	Korozyon Koruması için Elektroaktif İletken Polimer Kaplamalar.....	22
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
3.	MATERYAL ve METOT.....	29
3.1.	Materyal.....	29
3.1.1.	Kullanılan kimyasallar.....	29
3.1.2.	Çalışma elektrodu için ön işlem.....	29
3.1.3.	Kaplamaların hazırlanması.....	29
3.2.	Korozyon performans değerlendirmesi.....	29
3.2.1.	Doğrusal anodik Potansiyodinamik polarizasyon tekniği.....	29
3.2.2.	DC polarizasyon (Tafel testi).....	30
3.2.3.	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	30
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1.	Paslanmaz çelik üzerinde PNMA kaplamalar.....	31
4.1.1.	PNMA kaplamaların paslanmaz çelik üzerindeki elektrosentezi.....	31
4.1.1.1.	PNMA kaplamanın paslanmaz çelik üzerindeki Potansiyodinamik sentezi.....	31

4.1.2.	PNMA kaplı paslanmaz çeliğin antikorozyon özellikleri.....	39
4.1.2.1	PNMA kaplı paslanmaz çeliğin sabit potansiyel testi.....	39
4.1.2.2	PNMA kaplı paslanmaz çeliğin tafel testi.....	41
4.1.2.3	PNMA kaplı paslanmaz çeliğin EIS ölçümleri testi.....	43
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
6.	KAYNAKLAR.....	49
	ÖZGEÇMİŞ.....	57



ÖZET

POLİ(N-METİLANİLİN)'İN SÜLFÜRİK ASİT İÇEREN MONOMER
ÇÖZELTİSİNDEN PASLANMAZ ÇELİK YÜZEYİNE ELEKTROSENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS

Zeynel DOĞRUYOL

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

Poli(N-metilanilin) teflon kaplı paslanmaz çelik disk elektrotlar üzerine N-metilanilin içeren sülfürik asit çözeltilerinden sabit potansiyel, sabit akım ve Potansiyodinamik teknikleri kullanılarak elektrodpozit yöntemiyle kaplanmıştır. Polimer ile kaplanan elektrotların korozyona karşı davranışları farklı sulu (NaCl ve HCl) çözeltileri içinde doğru akım (DC) polarizasyon tekniği, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve doğrusal anodik dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektropolimerleşme, iletken polimerler, N-metilanilin, korozyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, doğru akım (DC) polarizasyonu

ABSTRACT

ELECTROSENTESIS, CHARACTERIZATION AND CORROSION BEHAVIOR OF
POLY(N-METHYLANILINE) FROM SULFURIC ACID CONTAINING MONOMER
SOLUTION TO STAINLESS STEEL SURFACE

MSc THESIS

Zeynel DOĞRUYOL

DEPARTMENT OF FIELD CROPS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

Poly(N-methylaniline) Teflon coated stainless steel disc electrodes were coated with N-methylaniline containing sulfuric acid solutions using constant potential, constant current and potentiodynamic techniques by electrodeposit method. Corrosion behavior of polymer coated electrodes were investigated by direct current (DC) polarization technique, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear anodic cyclic voltammetry in different aqueous (NaCl and HCl) solutions.

Key Words: Elektropolymerization, Conducting Polymer, N-methylaniline, Corrosion, Electrochemical Impedance spectroscopy (EIS), DC polarization.

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Bazı metallerin/alaşımların deniz suyu ortamındaki galvanik serisi	3
Şekil 1.2.	Bazı metallerin aktivite sırası	5
Şekil 1.3.	Korozyon mekanizması	6
Şekil 1.4.	Korozyon türleri	7
Şekil 1.5.	Bazı iletken polimerler	17
Şekil 1.6.	PANI'nin farklı oksidasyon durumları (leucomerealdine (LEB): tamamen azaltılmış; emeraldine (EB): yarı okside ve pernigraniline (PNB): tam okside).	19
Şekil 1.7.	PNMA'nın olası radikal katyonlarının rezonans yapıları ve bağlanma reaksiyonları	21
Şekil 1.8.	PNMA'nın konjuge zincirlerinin oluşumu	21
Şekil 4.1.	SCE ($v=10$ mV / s) -0,3 V ile 0,9 V arasında potansiyel bölgede monomersiz kaplama olmadan 0.4 M sülfürik asit çözeltisindeki SS elektrotunun Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	31
Şekil 4.2.	304 paslanmaz çeliğin NMA içeren 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde -0.3 V-0.9 V aralığında 10 mv/s tarama hızında elde edilen eğrilerinin 1. çevrimini göstermektedir	32
Şekil 4.3.	NMA içeren sülfürik asit çözeltisinde SS yüzeyinde gerçekleşen ardışık çevrimler yoluyla elde edilen eğrilerin 2. 5. 10. Ve 15. çevrimlerini göstermektedir (A: 15; B: 10; C:5; D: 2)	33
Şekil 4.4.	NMA içeren sülfürik asit çözeltisinde SS yüzeyinde gerçekleşen ardışık çevrimler yoluyla elde edilen tüm çevrimleri göstermektedir.	33
Şekil 4.5.	304 paslanmaz çeliğin NMA içeren 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde -0.3 V-0.9 V aralığında farklı tarama hızlarındaki 1. çevrimleri gösteren eğrileri(A: 10 mV / s; B: 20 mV / s)	34
Şekil 4.6.	304 paslanmaz çeliğin NMA içeren 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde -0.3 V-0.9 V aralığında farklı tarama hızlarındaki 10. Çevrimleri gösteren eğrileri (A: 10 mV / s; B: 20mV / s)	24
Şekil 4.7.	Deneyisel parametreler sabit tutularak 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 ve 1.1 V'luk üst potansiyel limiti kullanılarak 5 farklı deney sonucu elde edilen eğrilerin ilk çevrimleri (A: 1.1; B: 1.0; C: 0.9; D: 0.8; E: 0.7)	35

Şekil 4.8.	Farklı üst potansiyel limiti farklı deneylerle elde edilen eğrilerin 10. çevrimini göstermektedir. Eğrilerin tümünde yükseltgenme ve indirgenme bölgeleri mevcuttur ve böylece, PNMA kaplı elektrot yüzeylerini ifade etmektedir (A: 1.1; B: 1,0; C: 0,9; D: 0,8; E: 0,7)	36
Şekil 4.9.	PNMA kaplı üst limiti 1.1 olan eğrilerin 2. çevrimini göstermektedir	37
Şekil 4.10.	PNMA kaplı üst limiti 1,0 olan eğrilerin 2. çevrimini göstermektedir	37
Şekil 4.11.	PNMA kaplı üst limiti 0,9 olan eğrilerin 2. çevrimini göstermektedir	38
Şekil 4.12.	PNMA kaplı üst limiti 0,8 olan eğrilerin 2. çevrimini göstermektedir	38
Şekil 4.13.	PNMA kaplı üst limiti 0,7 olan eğrilerin 2. çevrimini göstermektedir	39
Şekil 4.14.	Kaplamasız ve PNMA kaplı elektrotlara korozif 0,5 M'lık HCl çözeltisi içinde polimerin 0.5 V'luk sabit potansiyel uygulandığındaki davranışını göstermektedir.	40
Şekil 4.15.	Kaplamasız ve PNMA kaplı elektrotlara korozif %3,5'lik NaCl çözeltisi içinde polimerin 0.5 V'luk sabit potansiyel uygulandığındaki davranışını göstermektedir	41
Şekil 4.16.	Kaplamasız ve 10 mv/s tarama hızında elde edilmiş PNMA kaplı elektrotlarının %3,5 NaCl çözeltisi içinde elde edilen Tafel eğrilerini göstermektedir(A: Kaplamasız; B: Kaplamalı)	41
Şekil 4.17.	Kaplamasız ve 10 mv/s tarama hızında elde edilmiş PNMA kaplı elektrotların 0.5 M HCl ve %3,5 NaCl çözeltisi içinde elde edilen Tafel eğrilerini göstermektedir(C: HCl ortamı)	42
Şekil 4.18.	Kaplamasız paslanmaz çelik elektrotun NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir	43
Şekil 4.19.	PNMA kaplı paslanmaz çelik elektrotun NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir	44
Şekil 4.19.	PNMA kaplı paslanmaz çelik elektrotun HCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir	45

KISALTMA VE SİMGELER

C_{dl}	: Çift katmanlı kapasitans
CPE	: Sabit faz elemanı
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
Fe	: Demir
NMA	: N-metilanilin
MS	: Yumuşak çelik
PANI	: Polianilin
PNMA	: Poli(N-metilanilin)
PPy	: Polipirol
Pt	: Platin
PTh	: Politiyofen
R_{ct}	: Şarj aktarım direnci
R_s	: Çözüm direnci
RE	: Referans elektrodu
SCE	: Doymuş kalomel elektrodu
SS	: Paslanmaz çelik
WE	: Çalışma elektrodu
ω	: Açısal frekans
WE	: Çalışma elektrodu
α	: Korelasyon katsayıları

1. GİRİŞ

Ekonomik, güvenlik ve çevresel etki nedeniyle korozyon, endüstriyel dünyanın en ciddi sorunlarından biri olduğu için, korozyona uğrayan malzemeler üzerinde aşınmayı önleyici kaplamalar bulunduğu takdirde dünya ekonomisi korozyon kayıplarından kurtarılabilir. Korozyon önleyici kaplamaların kullanılması korozyon kaynaklı sorunları azaltacak ve çoğu metalik makinenin etkin ömrünü büyük ölçüde artıracaktır.

Oksitlenebilir metallerin korozyona karşı korunmasında kullanılan geleneksel yöntemlerin ciddi çevresel sorunlara yol açmasından dolayı elektroaktif iletken polimerlerin oksitlenebilir metaller üzerinde koruyucu kaplamalar olarak kullanılabileceği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir. (DeBerry 1985) Özellikle, iletken polimerlerin ortak metallere (Fe, Al, Zn) yüzeyine elektrodpozisyonu son yıllarda önemli bir ilgi konusu olmuştur (DeBerry 1985, Beck 1988).

İletken polimerler sadece aşındırıcı ortamlardaki ortak metaller yüzeyinde bariyer kaplama görevi görmezler, aynı zamanda aşındırıcı ortamlara uzun süre maruz kaldıklarında kendi redoks elektroaktivitelerinden dolayı metal yüzeyine aşındırıcı iyonların kolay erişmesini önlerler (Sazou 1997). Elektropolimerizasyon sırasında elektrot yüzeyi polimer ara yüzeyinde daha kararlı pasif oksit tabakası, monomer ile birlikte elektrolit içeren elektroliz çözeltisinde elde edilenlerle karşılaştırıldığında meydana gelir (Su 2000). Bu amaçla, PANI (DeBerry 1985), PPy (Beck 1994), PTh (Petitjean 1999) ve poliindol (Sazou 2002) gibi iletken polimerler nispeten yüksek çevre kararlılığı, toksik olmayan özellikleri, kolayca ayarlanabilir iletken oksidasyon durumları basit ve ekonomik üretim yöntemleri nedeniyle incelenmiştir.

İletken polimerler, sulu veya organik çözücüler kullanılarak elektrokimyasal tekniklerle elde edilebilir (Mengoli 1986, Schirmeisen 1989, Hulser 1990, Troch-Nagels 1992, Ferreira 1994, Camalet 1998, Zhong 2006). İletken polimerlerin monomerlerinin oksidasyon potansiyelleri ile okside edilebilir metallerin çok düşük oksidasyon potansiyelleri arasındaki geniş boşluk, elektro-kaplamada temel problemi oluşturmaktadır. Metalik elektrot genellikle, monomerin oksidasyon potansiyeline ulaşılmadan önce güçlü anodik bir çözülmeden geçer, bu yüzeylerde iletken polimerlerin büyümesini engeller. Bu sorunu önlemek için, metal çözünme hızının

elektropolimerizasyon işlemini durdurmadan yavaşlatacağı en uygun koşulları bulmak gerekir (Ferreira 1994). Böyle bir sonuç elde etmek için, polimer kaplamanın özelliklerinin, elektrosentez tekniği, elektrolit, monomerin türü, konsantrasyonu, çözücü tipi, Ph ve sentez sıcaklığı gibi işlem parametrelerinin uygun seçimi ile etkin bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Polimerlerle metal korozyonunun önlenmesinin etkinliği, kaplamanın iletkenliğine, kalınlığına ve morfolojisine bağlıdır (Mackloufi 1998, Malik 1999, Martins 2002, Tallman 2002, Tallman 2003, Martyak 2003, Conroy 2003,). İstenilen kalınlığa ve iyi yapışmaya sahip homojen filmler sulu çözeltilerde oksitlenebilir metaller üzerinde kolayca elektrosentezlenebilir.

Polianisidin, korozyon önleyici kaplamalar olarak politoluidin gibi halka sübstielleri değiştirilmiş olan PANI, Fe alaşımları için inhibitör olarak, kolay işlenebilmesi, hızlı cevap vermesi, yüksek optik çözünürlüğü ve çok renkli elektrokromlar oluşturması yönünden kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. (Sathiyarayanan 1994, Sazou 2001, Kilmartin 2002, Yeh 2002, Wankhede 2002, Pawar 2003). N-alkil sübstitüye edilmiş PANI türevi Pt ve ITO elektrotu gibi inert metallerde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir (Athawale 1998, Athawela 1999, Athawela 2000, Lindfors 2002, Cataldo 2002). PNEA'nın Al alaşımında elektropolimerizasyonu ile ilgili tek bir rapor var (Shah 2002).

Bu tez çalışmasında, elektrosentez koşullarının sulu sülfürik asit çözeltilerinde paslanmaz çelik elektrotlar üzerinde PNMA etkisi araştırılmıştır. Polimer tabakaların alaşımlı yüzeyleri üzerinde korozyona karşı iletkenlik kabiliyetleri incelenmiş ve sülfürik asit çözeltilerinde doğrusal potansiyodinamik polarizasyon, DC polarizasyon test tekniği ve NaCl, HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile karşılaştırılmıştır

1.1. Korozyon

Metallerin korozyonu, bileşikler oluşturmak ve düşük enerji seviyelerine geri dönmek için çevresindeki iyonlarla reaksiyon verme yoluyla meydana gelen bir elektrokimyasal işlemdir. Korozyon, katodik (indirgenme) ve anodik (oksidasyon) reaksiyonu içeren metal yüzeyinde iki yarı reaksiyon halinde ilerler. Altın veya platin gibi birkaç istisna dışında, metaller iyonlar içeren sulu ortamlarda kararsızdır. Metallerin çoğu su, asitler, bazlar, tuzlar ve diğer katı ve sıvı kimyasallarla temas

ettiğinde korozyona uğrar. Metaller ayrıca asit buharları, amonyak gazı veya nem varlığında bile hava gibi gaz halindeki maddelere maruz kaldıklarında korozyona uğrayacaktır. Korozyon malzeme özelliklerinin kaybolmasına neden olur. Bu nedenle korrode olmuş parça yerine yenisinin eklenmesi veya metal yapıların tamamen değiştirilmesi gerekir. Metaller genellikle kayda değer miktarda enerji uygulanarak cevherlerden metalürjik yöntemlerle elde edildikleri için, endüstrideki korozyon maliyetinin yıllık ortalama 275 milyar TL'ye mal olmakta yani gelişmiş bir ülkenin gayri safi milli hasılasının (GSMH) %5'i olduğu tahmin edilmektedir. Korozyon sadece doğanın bir metali en düşük enerji formuna geri döndürme olayı olmasına rağmen, otomobillerde, köprülerde, motorlarda ve fabrikalarda kullanılan metal parçaları tahrip ettiği veya zayıflattığı için dezavantaj oluşturmaktadır.

Tüm metaller, diğerlerinden daha kolay, oksitlenme eğilimi gösterir. Bir metalin, başka bir metale kıyasla aşınma eğilimi gösteren bir tablo, galvanik seri olarak bilinir. Bir metalin galvanik serideki yeri, bilgisi yapısal ve diğer uygulamalar için potansiyel fayda hakkında karar vermede esastır. İnsanlar metalik malzemeler kullandıkları sürece korozyonu anlamaya ve kontrol etmeye çalışacaklardır.

Malzeme	Reaksiyon	Standart elektrotPotansiyeli (V)
Lityum	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,03
Potasyum	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,93
Sodyum	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Magnezyum	$\text{Mg}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
Alüminyum	$\text{Al}^{+++} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Çinko	$\text{Zn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Krom	$\text{Cr}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
Demir	$\text{Fe}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Kadmiyum	$\text{Cd}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Nikel	$\text{Ni}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,23
Kalay	$\text{Sn}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Kurşun	$\text{Pb}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,12
Hidrojen	$2\text{H}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Bakır	$\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Cıva	$\text{Hg}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,79
Gümüş	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Platin	$\text{Pt}^{++} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
Altın	$\text{Au}^{+++} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,45

Şekil 1.1. Bazı metallerin/alaşımların deniz suyu ortamındaki galvanik serisi

1. GİRİŞ

Bilinen tarih döneminde insan uygarlığı, o dönemde alet yapımında kullanılan malzemelere göre sınıflandırılmıştır. Önceden kaydedilmiş tarihin en önemli dönemleri, alet ve silah yapımında kullanılan metaller (demir çağı, bronz çağı, bakır çağı vb.) olarak adlandırılır. Mevcut uygarlık, birçok uygulama için yapı malzemesi olarak çeliğe çok güvenmektedir. Otomobil, uçak ve inşaat endüstrisi vb. endüstriler, malzemeler için yapı taşı olarak çelik kullanırlar. Bununla birlikte, çelikteki ana bileşen olan Fe, çeşitli koşullar altında korozyona karşı hassastır. Bunun nedeni, Fe'nin orijinal durumuna geri dönmekteki termodinamiksel eğilimi, yani demir sülfat veya demir klorür bileşikleri oluşturabilmesidir. Korozyon, metallerin ve diğer malzemelerin kullanıldığı yerlerde meydana gelir.



Köprüler, otomobiller, endüstriyel tesisler ve hatta evler korozyondan etkilenir. Bu sadece doğrudan ekonomik korozyon maliyetidir. Korozyondan kaynaklanan dolaylı maliyetleri değerlendirmek ise daha zordur. Bu dolaylı maliyetlerin bazıları, tesisin çalışma dışı kalma süresi, ürün kaybı, verimlilik kaybı, kirlenme gibi faktörleri içerir.

Korozyon işlemi elektrokimyasal olmasından dolayı genellikle bir güç kaynağının temel özelliklerine sahiptir. Metal atomları su molekülleri içeren bir ortama maruz kaldıklarında, elektronlardan vazgeçebilirler, elektrik devresi tamamlanabilmesi kaydıyla pozitif yüklü iyonlar haline dönerler. Yani metal elektron kaybederek iyon haline gelebilir ve metalin çözünmesi başlayabilir. Bu etki genel kaybı artırabilir ve geniş bir alana yayılabilir. İyonlar halinde çözünen metalin korozyon süreci (anodik reaksiyon) ile karışık bir işlem yoluyla, tüketilmesi gereken bazı elektronlar üretir (katodik reaksiyon). Anodik reaksiyon ile üretilen elektronlar, katodik reaksiyon tarafından tüketilir. Çoğu durumda, aşındırıcı metalin kendisi elektron akışı için elektriksel iletim yolunu sağlar. Elektronlar ve hidrojen iyonları ilk önce atomik hidrojenden ve daha sonra moleküler hidrojen gazından reaksiyona girer. Bu iki işlemi barındıran bölgeler, metal yüzeyinde birbirine yakın veya şartlara bağlı olarak yerleştirilebilir. Basit gözlem, korozyon önleme ve kontrolün birçok yönünde çeşitli korozyon şekillerinden kaçınmak için yeni korozyon izleme teknikleri tasarlamada büyük etkiye sahiptir.

Ayrıca çelik yüzeyler, mühendislik uygulamalarında kullanıldığında, korozyon işlemi sırasında meydana gelen hidrojen boşalma reaksiyonu nedeniyle hidrojen kırılabilirliğine meyillidir. Korozyon sırasında gelişen hidrojen, metalik yüzeyde, yüzeyinin hidrojen adsorpsiyon kinetiğine bağlı olarak adsorbe edilir. Daha sonra, bu adsorbe edilen hidrojenin bir kısmı, bir adsorpsiyon-emme denge işlemini takip ederek, substratın kristalimsi kafesine yayılır. Dağınık hidrojen atomlarından, malzemelerin mikro boşluklarında H_2 molekülleri de oluşturulabilir. Çeliklerde böyle bir moleküler ve hidrojen birikimi, hidrojen destekli çatlamlara, kabarcıklara ve yapının nihai bozulmasına neden olur. Çeliğin hidrojen kırılabilirliği problemini azaltmak için birkaç teknik kullanılmıştır. Bunlar arasında işlem sonrası tavlama, lazer yüzey modifikasyonu ve atış perdelaması bulunur.

1.1.1. Korozyon mekanizması

Korozyon, elektrokimyasal olarak cazip bir enerji değişim sürecidir. Bu süreçte, aslında doğada bir cevher olarak bulunan metal, tekrar cevherine dönüşür. Metalik durumdaki metal, cevher olarak diğer elementlerle (oksijen, kükürt vb.) birleştiğinde olduğundan daha yüksek bir enerji durumundadır. Tıpkı her metalin cevherden elde edilebileceği kolaylıkta farklılık gösterdiği gibi, her biri oksijen ve diğer elementlerle birleşerek ve düşük enerji durumuna (yani korozyona uğramış haline) geri döner. En "aktif" metaller, enerjiyi en kolay serbest bırakan metallerdir ve bu nedenle de korozyona uğramaya en elverişli olanlardır.

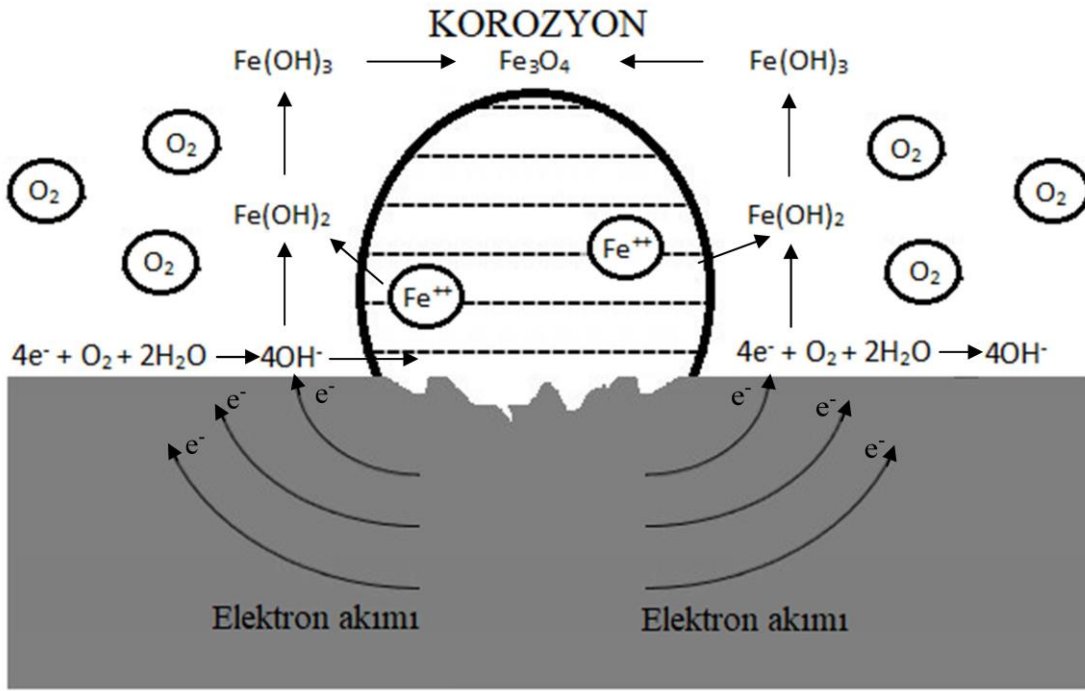
‘Anodik’ (-) **Karbon Paslanmaz**
‘Aktif’ ➡ **Magnezyum** ➡ **Çinko** ➡ **Alüminyum** ➡ **Demir** ➡ **Çelik** ➡ **Çelik** ➡
Bakır ➡ **Pirinç** ➡ **Bronz** ➡ **Nikel** ➡ **Gümüş** ➡ **Altın** ➡ **Platin** ➡ **‘Kararlı’**
(+) ‘Katodik’

Şekil 1.2. Bazı metallerin aktivite sırası.

Atmosferde, su altında veya yer altında, metallerde korozyon, elektriğin bir metalden başka bir metale veya bir metal parçasının yüzeyinin bir kısmından diğerine akışından kaynaklanır. Metallerde korozyon olması için (1) metal bir yüzeyde bir metal anot yani negatif yük alan var olmalı (2) bir metal katot yani pozitif bir yük alan var olmalı (3) anot ve katot ile temas halinde olan ancak iki konumda aynı bileşimin olması gerekmeyen bir elektrolit (su içeren iletken tuzlar) var olmalı, (4) anot ve katot arasında metal bir iletken var olmalıdır. Bir korozyon hücresindeki beşinci element oksijen

1. GİRİŞ

olarak kabul edilebilir. Korozyon oksijensiz sadece ilk dört faktörün varlığında başlayabilirken, oksijen yokluğunda işlem kısa sürede yavaşlar veya tamamen durur. Hidrojen iyonunu katottan çıkarmak ve ek elektronların nötrleştirilmesine izin vermek için çoğu korozyon reaksiyonunda oksijen çok önemlidir. Hidrojen yüzeyinde hidrojen biriktirildiğinde, elektronların artık kolayca nötrleştirilemediği ve korozyon hücresinin polarize olduğu söylenir. Anotta reaksiyon, metal iyonlarından çözelti haline gelen ve katoda göç eden elektronları serbest bırakan metalin çözünmesini içerir. Burada birincil reaksiyon çevredeki iyonlarla reaksiyona girerek elektronların tüketilmesidir. Katotta reaksiyonlar çevreye bağlı olacaktır (yani oksijen varsa koşulların asidik, bazik veya nötr olup olmadığı gibi). Tümü elektronların katottan alınmasını içerir.

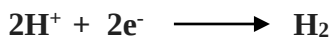


Şekil 1.3. Korozyon mekanizması.

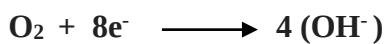
Nötr veya bazik çözelti içinde reaksiyon;



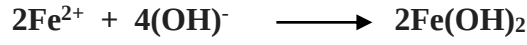
Oksijen olmadan asidik çözelti içinde reaksiyon;



Asidik çözelti içinde oksijen varlığında reaksiyon;



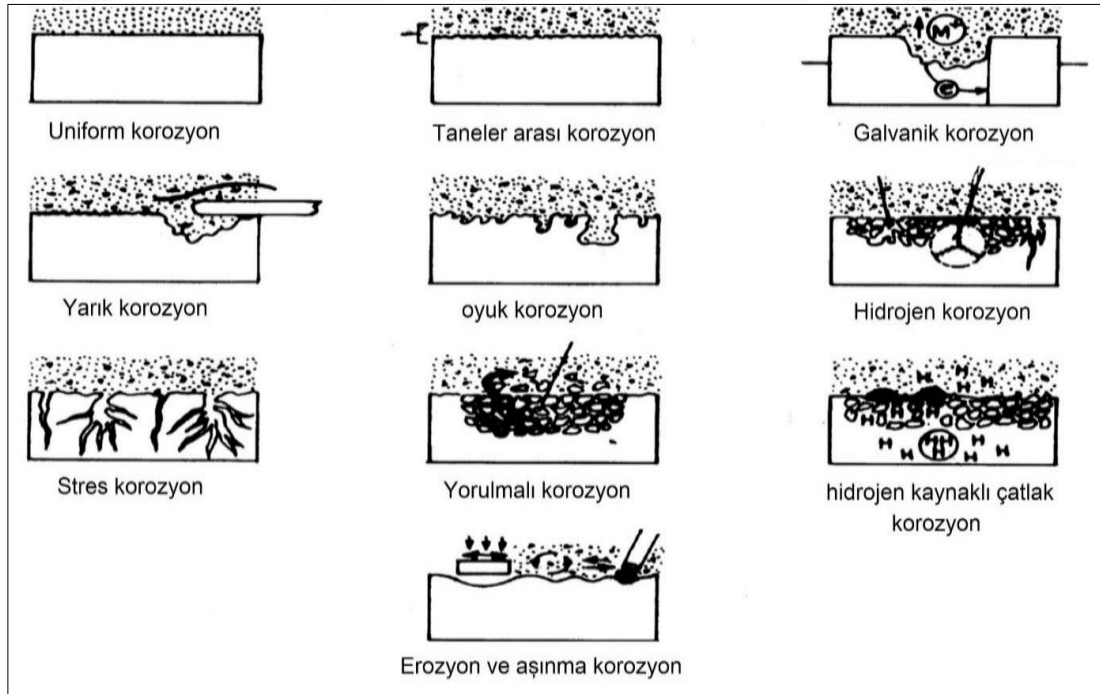
Korozyon ürünü, Katot reaksiyonunun ürünü ile birleşen anot reaksiyonundan metalik iyonlar olarak oluşturulur;



1.1.2. Korozyon türleri

Korozyon türlerine aşağıdaki örnekler verilebilir;

- Üniiform korozyon
- Taneler arası korozyon
- Galvanik korozyon
- Yarık korozyon
- Oyuk korozyon
- Hidrojen kırılganlığı
- Stres korozyon
- Yorulmalı korozyon
- Hidrojen kaynaklı çatlak korozyon
- Erozyon ve aşınma korozyonu



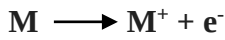
Şekil 1.4 . Korozyon türleri.

1.1.2.1. Üniform korozyon

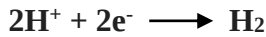
Düzgün korozyon veya genel korozyon, bazen adlandırıldığı gibi, bir metalin tüm maruz kalan yüzeyi üzerinde hemen hemen eşit bir şekilde dağılmış bir tür korozyon saldırısı (bozulma) olarak tanımlanır. Düzgün korozyon ayrıca, maruz kalan metal yüzey üzerinde yaklaşık olarak aynı oranda ilerleyen korozyonu ifade eder (Webcorr 2019).

1.1.2.1.1. Üniform korozyonun nedenleri

Korozyon işlemindeki anodik reaksiyon daima oksidasyon reaksiyonudur:



Asidik ortamlarda, yani $pH < 7$, katodik işlem esas olarak hidrojen iyonlarının indirgenmesidir:



Alkali veya nötr ortamlarda, yani, $pH = 7$ veya $pH > 7$, çözünmüş oksijenin azaltılması, eşit korozyona neden olan baskın katodik süreçtir:



Katodik reaktiflerin maruz kalan tüm metal yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılmasıyla, reaksiyonlar (2) ve / veya (3) "homojen" bir şekilde gerçekleşir. Katodik veya anodik reaksiyon için tercih edilen bir bölge veya konum yoktur. Katotlar ve anotlar rastgele gelişip ve zamana göre değişir. Sonuçta az ya da çok düzgün bir boyut kaybı ortaya çıkmaktadır.

1.1.2.2. Taneler arası korozyon

Taneler arası korozyon bazen "kristaller arası korozyon" veya "interdendritik korozyon" olarak da adlandırılır. Çekme gerilmesi varlığında, tane sınırları boyunca çatlama meydana gelebilir ve bu tür korozyona sıklıkla "taneler arası gerilme korozyonu kırılması" veya basitçe "taneler arası aşınma kırılması" denir (Webcorr 2019).

1.1.2.2.1. Taneler arası korozyonun nedenleri

Bu tür saldırı, alaşım dökümlerinde yaygın olarak karşılaşılan karot gibi bileşimdeki yerel farklılıklardan kaynaklanır. Tahıl sınırı yağışları, özellikle de paslanmaz çeliklerde krom karbürleri, tanecikler arası aşınmanın iyi bilinen ve kabul

gören bir mekanizmasıdır. Krom karbürlerin çöktürülmesi, alaşım elementini krom, tane sınırı boyunca dar bir banttı tüketmiştir ve bu etkilenmeyen taneleri anodik kılmaktadır.

1.1.2.3. Galvanik korozyon

Galvanik korozyon veya "Bimetalik Korozyon" veya "Benzer Metal Korozyonu", bazen adlandırıldığı gibi, bir metalin daha soy metal veya metalik olmayan bir iletken (katot) ile elektriksel bir temastan (fiziksel temas dahil) dolayı hızlandırılmış korozyonu olarak tanımlanır (Webcorr 2019).

1.1.2.3.1. Galvanik korozyonun nedenleri

Farklı metaller ve alaşımlar aynı elektrolitte farklı elektrokimyasal potansiyellere (veya korozyon potansiyellerine) sahiptir. Çeşitli metallerin ve alaşımların korozyon potansiyelleri ortak bir elektrolitte (örneğin, doğal deniz suyu) ölçüldüğünde ve sıralı bir şekilde (azalan veya artan) tablo şeklinde sıralandığında, bir Galvanik Seri oluşturulur. Korozyon potansiyellerinin, aynı çevre koşullarında (sıcaklık, pH, akış hızı vb.) değerleri farklıdır. Aynı elektrolit içindeki tüm metaller ve alaşımlar için ölçülmesi gerektiği, aksi takdirde potansiyellerin karşılaştırılamadığı vurgulanmalıdır.

İki farklı metal arasındaki potansiyel fark (yani voltaj), aktif metal (anot) üzerindeki yıkıcı saldırı için itici güçtür. Akım, elektrolit boyunca daha asil metale (katot) akar ve daha az asil (anot) metal aşınır. Elektrolitin iletkenliği ayrıca saldırı derecesini de etkiler. Katot / anot alanı oranı, ivme faktörü ile doğrudan orantılıdır.

1.1.2.4. Çatlak korozyonu

Çatlak Korozyonu, iki birleştirme yüzeyi arasındaki boşluğa ve çatlaklara bitişik olan metal bir yüzey üzerindeki lokalize saldırı anlamına gelir. Boşluk veya çatlak iki metal arasında veya metal ve metalik olmayan bir malzeme arasında oluşturulabilir. Boşluk dışında veya boşluksuz, her iki metal de korozyona karşı dayanıklıdır (Webcorr 2019).

1.1.2.4.1. Çatlak korozyonun nedenleri

Çatlak korozyonu, bir elektrokimyasal konsantrasyon hücresi (oksijen durumunda diferansiyel havalandırma hücresi) oluşturan, genellikle oksijen olmak üzere

bazı kimyasal bileşenlerin konsantrasyonundaki bir farkla başlatılır. Çatlak dışında (katot), oksijen içeriği ve pH daha yüksektir fakat kloritler daha düşüktür. Kloritler, durumu kötüleştiren yarık (anot) içinde yoğunlaşır. Demir iyonları, demir klorür oluşturur ve paslanmaz çeliğe hızla saldırır. PH ve oksijen içeriği yarıkta, aynen çukurun içinde olduğu gibi, dökme su çözeltisinde olduğundan daha düşüktür. Aralık içindeki pH, nötr bir çözelti içinde 2 kat kadar düşük olabilir. Bir çatlak oluşturulduktan sonra çatlak korozyonu için yayılma mekanizması oyuk aşındırmasıyla aynıdır.

1.1.2.5. Çukur korozyon

Çukurlaşma Korozyonu, boşluklar şeklini alan bir noktaya veya küçük bir bölgeye sınırlandırılmış metal bir yüzeyin lokal korozyonudur. Çukurlaşma korozyonu, en zarar verici korozyon biçimlerinden biridir (Webcorr 2019).

1.1.2.5.1. Çukur korozyonun nedenleri

Kusursuz "mükemmel" bir malzeme için, çukur aşınmasına, klorür gibi agresif kimyasal türler içerebilen ÇEVRE (kimya) neden olur. Klorür pasif filme (okside) özellikle zarar verir, bu nedenle çukurluğu oksit kırılmalarında başlatabilir. Ortam ayrıca bir diferansiyel havalandırma hücresi (örneğin bir çeliğin yüzeyinde bir su damlası) kurabilir ve anodik alanda (su damlasının merkezi) oyuklaşma başlayabilir.

Homojen bir ortam için, oyuklar, içindekileri içerebilecek olan malzemeden kaynaklanır (MnS çeliklerde oyuklaşmanın başlatılmasında en büyük suçludur). Çoğu durumda hem çevre hem de malzeme çukurun başlatılmasına katkıda bulunur.

1.1.2.6. Hidrojen kabarması korozyonu

Hidrojen kabarması, aşırı iç hidrojen basıncından kaynaklanan bir metalde hidrojen kabarcıkları adı verilen yüzey altı düzlemsel boşlukların oluşumunu ifade eder. Düşük dayanımlı metallerde yüzeye yakın kabarcıkların büyümesi genellikle yüzey şişkinliği ile sonuçlanır (Webcorr 2019).

1.1.2.6.1. Hidrojen kabarmasının nedenleri

Hidrojen iyonları, çelik yüzeyinde adsorbe olan hidrojen atomlarına indirgenir. Hidrojen atomlarının bazıları çelikten yayılacak ve hidrojen tuzaklarında birikecek, tipik olarak kapanımların etrafında boşluk bırakacaktır.

1.1.2.7. Stres korozyonu

Çekme gerilmesi ve aşındırıcı ortamın birleşik etkisinden kaynaklanan çatlama değildir. Bir malzeme üzerindeki etkisi genellikle kuru çatlama ile o malzemenin yorulma eşiği arasında kalır (Webcorr 2019).

1.1.2.7.1. Stres korozyonunun nedenleri

Gerilme korozyonu çatlama, üç bileşenin birleşik hareketinden kaynaklanır:

- Hassas bir malzeme;
- Belirli bir kimyasal tür (çevre) ve
- Çekme gerilmesi. Örneğin, bakır ve alaşımları amonyak bileşiklerine karşı hassastır, hafif çelikler alkalilere karşı duyarlıdır ve paslanmaz çelikler klorürlere karşı hassastır.

1.1.2.8. Yorulmalı korozyon

Korozyon Yorgunluğu, bir metalin eşzamanlı korozyon koşulları altında erken bir şekilde kırıldığı ve korozyon ortam yokluğunda o metalin yorulmasına neden olmak için gerekenden daha düşük stres seviyelerinde veya daha az döngüde tekrarlanan döngüsel yükleme koşulları anlamına gelir (Webcorr 2019).

1.1.2.8.1. Yorulmalı Korozyonunun nedenleri

Korozyon Yorgunluğu, aynı anda korozyon ve döngüsel gerilme hareketi altında oluşan çatlak gelişiminden kaynaklanır. Genel durum, çekme dayanımının çok altında olabilecek hızla değişen stresleri içerir. Stres arttıkça, kırılmaya neden olmak için gereken döngü sayısı azalır.

Stres korozyon çatlama, olduğu gibi, korozyon yorgunluğu yükleme, çevresel ve metalurjik faktörler arasındaki etkileşime bağlıdır.

1.1.2.9. Erozyon Korozyonu

Erozyon Korozyonu, hareketli bir aşındırıcı akışkan veya akışkan içinde hareket eden metal bir bileşenin varlığında erozyon ve aşınmayı içeren birleşik eylem anlamına gelir ve bu da metal kaybının hızlanmasına neden olur (Webcorr 2019).

1.1.2.9.1. Erozyon Korozyonun nedenleri

Sıvının aşındırıcı etkisiyle birleştirilmiş akışkanın akışının veya hızının mekanik etkisi, hızlandırılmış metal kaybına neden olur. İlk aşama, bir metalin koruyucu filminin mekanik olarak çıkarılmasını ve ardından bir akıcı aşındırıcı madde ile çıplak metalin aşınmasını içerir. İşlem, bileşenin delinmesi gerçekleşene kadar döngüseldir.

1.2 Koruyucu Kaplamalar

Bir veya üç yöntemin bir kombinasyonu ile korozyon koruması sağlar. Bariyer, inhibitör veya kurban anot görevi görebilirler. Bariyer kaplamalar nemi çelik yüzeyden uzak tutar. Bu korozyon döngüsündeki elementlerden birini, elektroliti uzaklaştırır, böylece korozyonu azaltır veya önler. Bariyer kaplamaları ayrıca hava, oksijen, karbondioksit elektronların ve iyonların geçişinin yüzeye temas etmesini engellemelidir. Kaplama tarafından emilen nem buharı ile reaksiyona giren inhibe edici kaplama pigmenti. Elde edilen iyonlar çelik yüzeyle reaksiyona girerek pasifleşerek korozyonu önler. Kurban kaplama, çeliği zengin bir boya gibi metalik pigmentler bakımından zengin kaplamaların çeliği korumak için kullanılmasıdır. Tuzlu su gibi bir elektrolit varlığında galvanik hücre, çelik yerine metalik kaplama korozyonlarını oluşturur.

1.2.1. Metal Koruma Kaplamaları

1.2.1.1. Elektroaktif İletken Polimer Kaplamalar

Bu kaplama sınıfı daha sonra detaylı olarak ele alınacaktır. Metallerin korozyon önleyici materyalleri arasında iletken polimer kaplamalar en etkili, en ucuz ve aynı zamanda çevre dostu malzemelerden biridir (Tsakova 1991, Tsakova 2000, Tallman 2002, Tallman 2004). PANI ve PPy gibi iletken polimer kaplamaların, demir içeren ve demir dışı metallerin korozyon koruması sağladığı gösterilmiştir (Shah2002, Tan 2003). İletken polimerler sadece aşındırıcı ortamlardaki ortak metaller üzerinde bariyer kaplamalar olarak davranmazlar, aynı zamanda aşındırıcı ortamdaki kendi redoks elektroaktivitesinden dolayı metal yüzeyinde aşındırıcı iyonların kolay erişmesini önlerler (Mengoli 1986, Sathinarayanan 1992, Camalet 2000, Popovic 2004).

1.2.1.2. Epoksi Kaplamalar

Epoksi kaplamalar çoğu yüzeye mükemmel yapışma sağlar ve sert dayanıklı film verir. Epoksilerin solventlere, suya ve kimyasallara karşı iyi direnç ve ayrıca aşınmaya karşı direnç için bilinir. Ancak, tebeşirlenme denilen bir süreçte güneş ışığı ile reaksiyona girdikleri bilinmektedir. Bu eğilim onların kullanımını sınırlar. Temel olarak astar ve ara kat olarak kullanılırlar, son kat olarak kullanılmazlar.

1.2.1.3. Silikon Kaplamalar

Silikon reçineleri, organik reçinelerde bulunan karbon yerine polimer omurgasında silikon içerir. Silikon reçineler iki özellik için bilinir: parlaklık tutma ve sıcaklık dayanımı. Silikon reçineleri olduğunda silikon alkid olarak bilinen bu kaplama bir melezdır ve hava oksidasyonu ile kürlenir.

1.2.1.4. Fenolik Kaplamalar

Bu kaplamalar fenol-formaldehit dayanmaktadır. Saf fenolik reçineler ısıyla kürlenir ve pişirme fenolikleri olarak adlandırılır. Kimyasallara, çözücülere ve suya karşı dirençleri ile bilinirler. Fenolik kaplama, belirli kimyasallara ve yüksek sıcaklıklara maruz kalan kapları, tankları ve kapları sıralamak için kullanılan yüksek performanslı malzemelerdir.

1.2.1.5. Polyester ve Vinil Ester Kaplamalar

Bu kaplamalar, doymamış bir monomer içinde çözünmüş organik bir doymamış polyestere dayanmaktadır. Bir peroksit katalizörü tarafından başlatılan serbest radikal reaksiyonuyla sertleşirler. Asit ve kimyasal dirençleri ile bilinen bu kaplamalar esas olarak astar olarak kullanılır.

1.2.2. Çeşitli Kaplama Türleri

Kaplama tipleri şöyle sıralanabilir;

- Mimari kaplamalar
- Yapı ürünleri kaplamaları
- Cilalama
- Denizcilik kaplamaları
- Bobin kaplamaları

- Kutu kaplamaları
- Metal koruma kaplamaları

Korozyon, metalin aşındırıcı ortamdan izole edilmesi, metalin anodik çözünmesinin baskılanması veya karşılık gelen katodik reaksiyonların baskılanması ile kontrol edilebilir. Aralarında metalin aşındırıcı ortamdan yalıtılması, muhtemelen polimer kaplamaların sunduğu korozyon korumanın en genel mekanizmasıdır. Polimer kaplama durumunda etkili izolasyon gereklidir. Bu polimerik malzemeler iyi bariyer özelliklerine (elektrik, kimyasal ve iyonik) sahiptir ve su ve korozyon ürünlerinin varlığına bağlı kalırlar. Organik kaplamaların korozyon korumasındaki bariyer fonksiyonunun göreceli önemi yıllardır tartışılmıştır (Zandi-Zand 2005), ancak metalik bir substratın korozif ortamdan tamamen izole edilebildiği durumlarda korozyon oluşmayacağı açıktır.

1.3. Korozyon Test Teknikleri

1.3.1. Yük Kaybı Yöntemleri

Bu yöntem, bir malzemenin korozyonunu belirlemek için kullanılır. Geleneksel yük verme yöntemleri zaman alıcıdır ve bu tür metotların herhangi bir numune veya ekipman boyutunda kullanılması mümkün değildir.

1.3.2. Doğrusal Anodik Potansiyodinamik Polarizasyon

Polimer kaplı ve kaplanmamış metal için doğrusal polarizasyon verilerinin karşılaştırılması, daha ileri çalışmaların faydalı olup olmadığına karar verilmesine olanak sağlayan hızlı direnç numaraları verir (Chandrasekhar 1999)

1.3.3. DC Polarizasyon (Tafel testi)

Korozyon oranını hesaplamak için korozyon akımı ve tafel aralarının anodik ve katodik kutuplaşmadan kaynaklanan eğimleri gereklidir (Cheung 1988, Fenelon 2003). Şarj transfer direnci veya polarizasyon direnci hızlı bir şekilde elde edilebilir. Korozyon kinetik parametrelerini hesaplamak için anodik ve katodik polarizasyon için tafel arsa eğimleri için polarizasyon yöntemi gereklidir. Korozyon akımı ve korozyon potansiyeli, anodik ve katodik tafel eğrilerinin lineer kısımlarının ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir. Belirlenen korozyon akımlarından korozyon hızı aşağıdaki denkleme göre değerlendirildi (1):

$$CR = [32721 I_{\text{corr}}(EW)] / (A) \quad (1)$$

CR, mm cinsinden korozyon hızıdır, I_{corr} A cm^{-2} 'deki korozyon akımıdır, EW ise oksitlenmiş elementin g cinsinden eşdeğer ağırlığıdır. A, numunenin cm^2 cinsinden yüzey alanıdır ve d, numunenin g / cm^3 cinsinden yoğunluğudur.

1.3.4. EIS Yöntemi

EIS tekniği, geniş bir frekans aralığında değişebilen hızlı gevşeme fenomenlerini kullanır. Empedans belirli bir frekansta bir sisteme bir ac voltajı uygulanarak ve akım ölçülerek belirlenir. Gerilim ve akımdan, bu frekans için empedans hesaplanabilir. Empedansın iki bölümü vardır: A Direnci temsil eden gerçek kısım ve reaktansı temsil eden hayali kısım. EIS tekniği ile bir dizi kapalı frekans altında sistemin empedans spektrumu gözlemlenebilir. Elde edilen empedans spektrumu analiz edildi ve olası eşdeğer elektrik devreleri geliştirildi. Eşdeğer devre bileşenleri, incelenen sistemin fiziksel davranışını yorumlamak için kullanılabilir. Belirli bir sistem için eşdeğer bir devrenin onaylanması durumunda, bu devre benzer sistemlerin simülasyonu için kullanılabilir. EIS tarafından uygulanan ac yöntemi, her bir işlemi zaman sabitlerine göre sınırlandırırken, diğer elektrokimyasal tekniklerle uygulanan yöntemler, ara yüzey reaksiyon, difüzyon ve film özellikleriyle ilişkili tüm empedansları ortalar (Walter 1986, Mansfeld 1995, Li 1997, Nguyen 2004, Ocon 2005).

EIS ayrılmaz bir parça veya korozyon ve elektrokimyasal arayüz çalışmaları haline geliyor. Örneğin, kaplama araştırmalarında bu yöntem metaller üzerindeki kaplamayı izlemek için kullanılır. Empedans spektrumundan elde edilen bilgiler yüzey kaplamasını, yüksek frekansta oksidasyon-indirgenme reaksiyonunu ve düşük frekansta korozyon reaksiyonunu araştırmak için uygulanır (Walter 1986).

EIS yönteminin avantajı, sisteme uygulanan ac pertürbasyonunun doğada tersinir olmasıdır. Sistem bu yöntemle dengeden uzaklaştırılmadığından ölçülebilir reaksiyon oranları ve parametreleri ölçümün kendisi tarafından değiştirilmez. Bu yöntem şu anda reaksiyonun reaksiyon mekanizması oranını, çift katmanlı yapıyı ve difüzyon özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır (Yağan 2006).

Korozyon hızı pH ve sıcaklıktaki değişiklikten büyük ölçüde etkilenir. Günlük etkiyi ölçmek için medya vb. sanayide yerinde bir prob tercih edilebilir. EIS ayrıca dinamik bir sistemi, özellikle de çok hızlı değişen bir sistemi elektriksel olarak

karakterize etmek için güçlü bir araçtır. Sistem eşdeğer bir devre modeli tarafından iyi tanımlanmışsa, sistemde küçük bir değişiklik model tarafından algılanabilir. EIS yönteminin temel dezavantajı, korozyon mekanizması için veri yorumlamadaki belirsizliktir. Bir devre kümesi aynı empedans spektrumunu verebilir, yani bir empedans spektrumu için farklı devreler olabilir. Devre modellemesi de olası fiziksel olguya dayanmalıdır. Elektrik bileşenleri fiziksel sistemdeki bileşenlere karşılık gelmelidir. En az kare fitting yoluyla elde edilen benzetilmiş ve gözlenen empedansın yakınsak uyarları mümkün olmalıdır. Bireysel devre bileşen değerleri, bir deneyin koşulları değiştiğinde, kendiliğinden tutarlı bir şekilde değişmelidir.

Veri analizi, yazılım kullanılarak standart montaj prosedüründen önce tahmin edilir. Polimer kaplı elektrotun empedans davranışı mekanizması eşdeğer bir devre ile temsil edilir. R_s , çözelti direncidir. Empedans tepkisi, gözeneklerin altındaki yük transfer direncine (R_{ct}) paralel olarak arayüzey çift katmanının (C_{dl}) kapasitansı ile temsil edilebilir (Li 1997, Mansfeld 1995, Sathiyarayanan 2005). R_{ct} , C_{dl} , koroziv anyonlar tarafından kaplamanın girmesinden sonra polimer-metal arayüzünde korozyonun elektrokimyasını temsil eder. Korozyon direnci etkili bir şekilde yüksek R_{ct} ve düşük C_{dl} ile ilişkilidir (Sathiyarayanan 2005). Ara yüzey kapasitansı, maksimum hayali olan frekansın (f_{max}) empedans değerinden hesaplanmıştır (2):

$$C_{dl} = 1/2\pi f_{max} R_{ct} \quad (2)$$

R_{ct} ölçülen depresif yarım daire çapından elde edilir. İnhibisyon etkinliği ölçülen R_{ct} değerlerinden şu şekilde değerlendirildi (3):

$$EI (\%) = \frac{(1/R_{ct}^0) - (1/R_{ct})}{(1/R_{ct}^0)} \times 100 \quad (3)$$

Burada R_{ct}^0 ve R_{ct} , kaplanmamış ve PNMA kaplı MS için yük transfer direnci değerleridir. Sistemdeki homojen olmayanları tanımlamak için çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) yerine sabit faz elemanı (CPE) kullanılır (4).

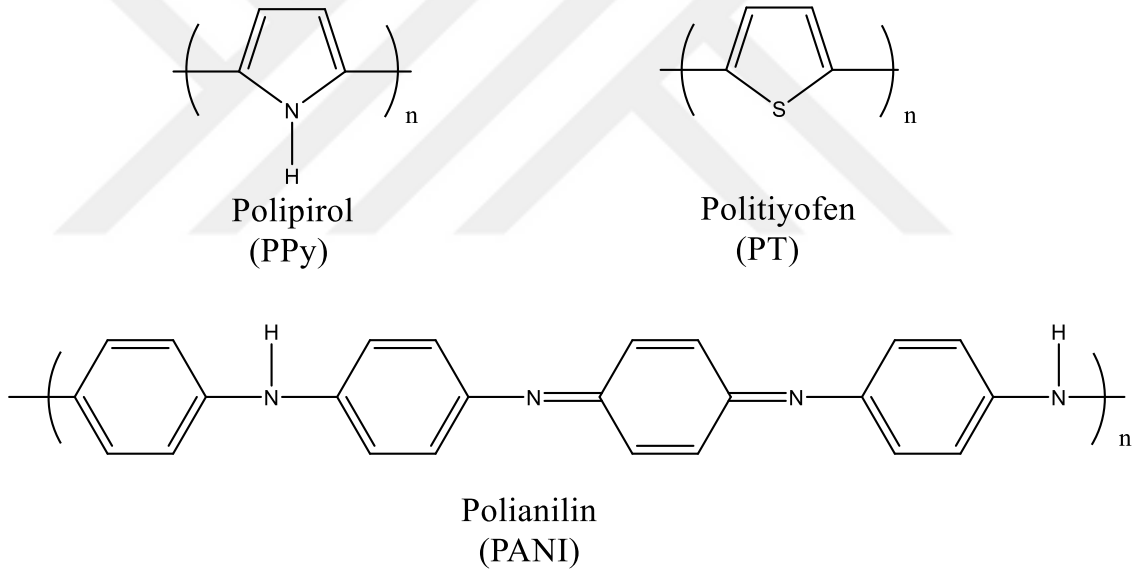
$$CPE = [Q (j\omega)^\alpha]^{-1} \quad (4)$$

Q , frekanstan bağımsız sabittir ve ω , açısal frekanstır. α değerleri CPE için korelasyon katsayılarıdır

($0 < \alpha < 1$) R_{ct} ve CPE ortak olarak korozif anyonların kaplanmasından sonra polimer-metal fazda korozyonun elektrokimyasına aittir (Walter 1986, Nguyen 2004, Popov 2004, Ocon 2005, Zhang 2005).

1.4. Elektroaktif İletken Polimerler

İletken polimerler elektroaktif polimerler olarak tanımlanabilir, yani oksidasyon redüksiyonu kendi başlarına yapabilirler. İletken polimerler, elektriksel iletkenlik, düşük enerjili optik geçişler, düşük iyonlaşma potansiyeli ve yüksek elektron ilgisi gibi olağandışı elektronik özelliklerinden sorumlu π elektron omurgaları içerir (Zaid 1998). İletken polimerlerin bu genişletilmiş π -konjuge sistemleri, polimer zinciri boyunca değişen tek ve çift bağlara sahiptir. Bu tür organik polimerlerde elde edilen elektrik iletkenliğinin yüksek değeri, onlara sentetik metaller adını vermiştir (Wei 2005).



Şekil 1.2. Bazı ortak iletken polimerler

İletken polimerlerin sentezi için mevcut yöntemler kimyasal sentez ve elektrokimyasal sentezi içerir. Elektropolimerizasyon basitliği ve tekrarlanabilirliği nedeniyle daha fazla tercih edilir hale gelir. Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilir, potansiyel veya akımın zamanla değişmesi, filmin kalınlığının kontrol edilmesine izin verir. İletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu genellikle aşağıdakiler tarafından kullanılır:

- Sabit akım (galvanostatik)

- Sabit potansiyel (potansiyostatik)
- Potansiyel tarama / periyodik işletme (tarama yöntemleri)

Genellikle çalışan bir elektrot, bir karşı elektrot ve bir referans elektrot içeren bölünmüş bir hücre kullanan standart elektrokimyasal teknikler. Yaygın olarak kullanılan çalışma elektrotları, altın, karbon, platin ve indiyum-kalay oksit kaplı cam plakalar gibi iletken substratlardır. Polimer filmlerin büyümesi için n katkılı silikon, galyum arsenit ve kadmiyum sülfid ve yarı metal grafit gibi yarı iletken malzemeler de kullanılır. İletken polimerler, organik polimer ağına kendisinde yerleşmiş elektronik durumlar içerir. Polimerizasyon, bir katyon radikalini oluşturmak üzere monomerlerin oksidasyonunu ve ardından di-katyonları oluşturmak için kuplajı içeren oksidatif bir kuplaj mekanizması gösterir; tekrarlama elektroaktif türlere yol açar.

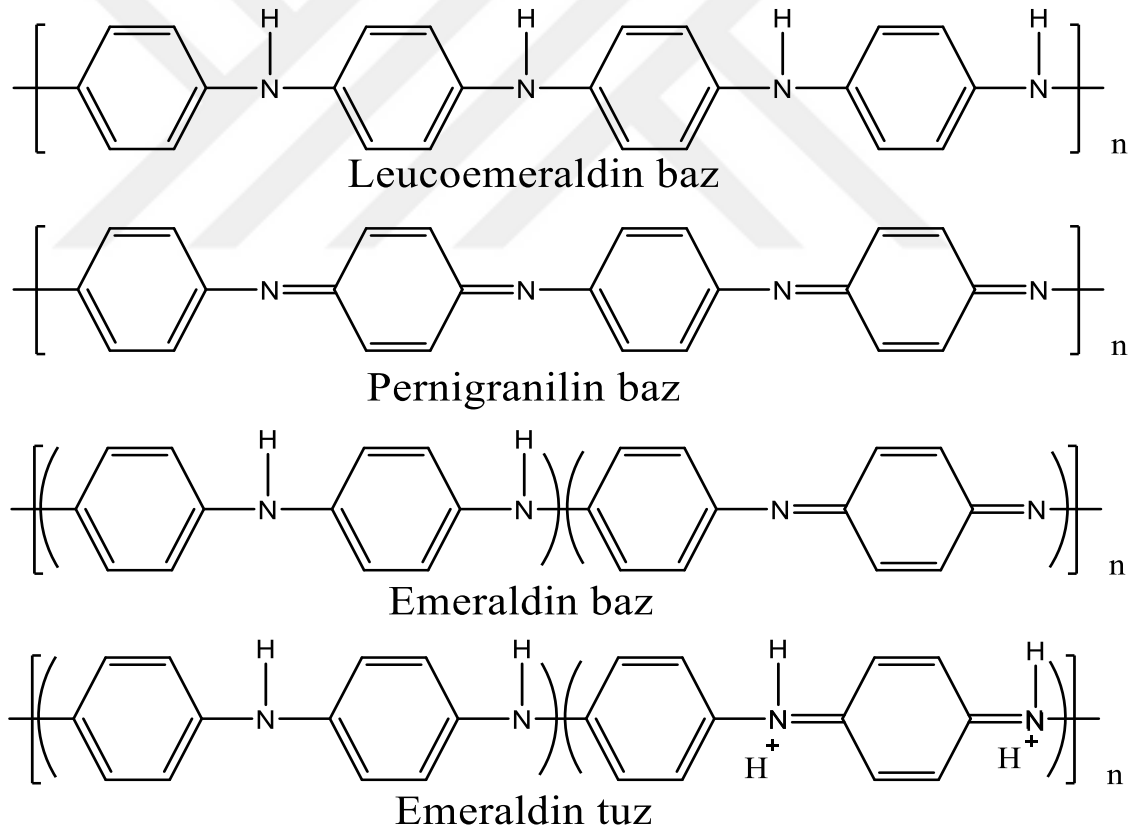
Polimerlerde iletim mekanizması çok karmaşık bir yapıya sahiptir, çünkü böyle bir malzeme, yaklaşık on beş büyüklük sırası boyunca iletkenlik sergiler ve birçoğu farklı rejimler içinde farklı mekanizmalar içerir. İletken polimerler, dopingin birkaç büyüklük sırası ile geliştirilmiş elektriksel iletkenlik gösterir. Bu sistemlerdeki elektronik olayları açıklamak için soliton, polaron ve bipolaron kavramı kullanılmıştır. Soliton, polaron ve bipolaron terimleri, çevre koşullarına (potansiyel, Ph) bağlı olarak bir durumdan diğerine değişim sırasında polimerde elektronik geçişi belirtir. İletken polimerlerde iletkenlik, sayı polaron ve bipolaron, konjugasyon uzunluğu ve toplam zincir uzunluğu ve bitişik moleküllere yük transferi gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Bunlar, 3-boyutlu atlamalı interbipolaron sıçramasına ve iletken alanlar arasında sınırlı enerji tünellemesine dayanan çok sayıda molekül ile açıklanmaktadır. Ek olarak, bir karışımda iki veya daha fazla farklı monomerin polimerleştirilmesiyle kopolimerlerin elde edilmesi mümkündür.

1.4.1. Polianilin

PANI çok çekici iletken polimerdir çünkü iyi bir stabilite gösterir ve redoks mekanizmaları proton ve elektron değişimini içerir. PANI en eski sentetik polimerlerden biridir; PANI'nin ilk elektrokimyasal sentezi 1862'ye tarihlenmiştir; daha sonra boya üretmek için anilin türevlerinden bir dizi PANI sentezi gerçekleştirildi. 1980'lerde, araştırmacılar PANI ile elektrik ileten bir polimer olarak ilgilendiler. O zamandan beri PANI'nin kimyasal ve elektrokimyasal sentezi farklı ortamlarda yoğun

şekilde gerçekleştirildi. Anilin elektropolimerizasyonu için ana elektrolitler asidik çözeltilerdir. PANI'nin ayrıntılı polimerizasyon mekanizması, reaksiyon kapasitör ara maddelerinin tespit edilmesindeki deneysel zorluklar nedeniyle tartışmalıdır. PANI, güncel iletken polimerlerin çoğuna göre çeşitli avantajlara sahiptir. Avantajları şunlardır: (a) kolay kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon, (b) standart sulu asit ve baz ile muamele edilerek kolay doping ve (c) çevresel bozulmaya karşı yüksek direnç (İroh ve Rajagopalan, 2000).

PANI kimyasının, diğer iletken polimerlerin kimyasından daha karmaşık olduğu iyi bilinmektedir. PANI'nin kısmi oksidasyonu genellikle bağların yeniden düzenlenmesine yol açar, bu da elektronik iletkenlikte belirgin bir artışa neden olur. PANI'nin farklı formlarının elektronik iletkenliği, protonların ve elektronların polimerden eklenmesini ve çıkarılmasını içerir.



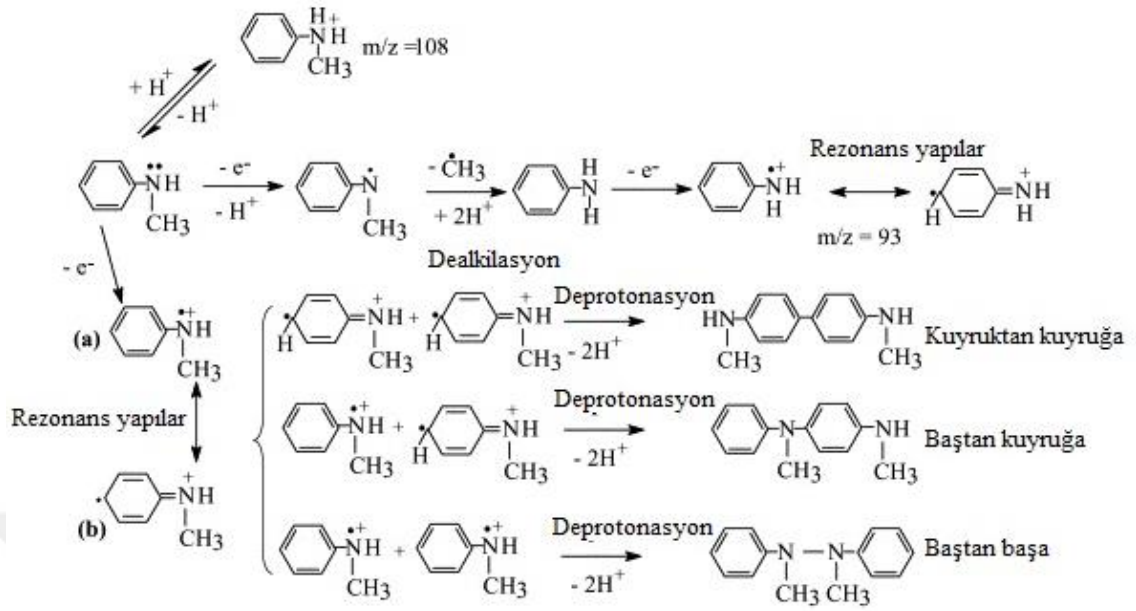
Şekil 1.3. PANI'nin farklı oksidasyon durumları (leucoemeraldin (LEB): tamamen azaltılmış; emeraldin (EB): yarı okside ve pernigranilin (PNB): tam okside).

Diğer tüm iletken polimerlerin aksine, PANI'nin iletkenliği bir yerine iki değişkene bağlıdır: PANI'nin oksidasyon derecesi ve malzemenin protonasyon derecesi.

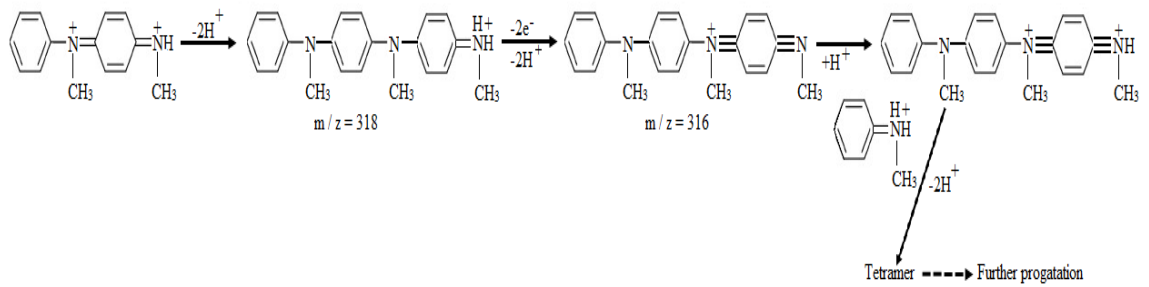
Proton ilavesi, n konjugasyon sisteminin kısmi olarak açığa çıkmasına neden olur. Yukarıdaki formların her birinin asitlik derecesine ve potansiyeline bağlı farklı durumları vardır. Zümrüt tuzunun, polimer zincirindeki yoğun n konjugasyonundan dolayı PANI'nin elektriksel olarak en iletken olan şekli olduğu gösterilmiştir (Şekil 1.3).

1.4.2. Poli (N-alkilanilin) ler

Pt ve ITO elektrotu gibi inert metallerde PNEA gibi elektrokimyasal olarak sentezlenmiş N-alkil ikameli PANI türevi hakkında birçok rapor olmuştur (Athawale 1998, Athawale 1999, Athawale 2000, Lindfors 2002, Cataldo 2002). Pt elektrotunda sentezlenen poli (N-alkilanilin) ın elektrik iletkenliği çok daha düşüktür (en yüksek iletkenlik değeri $1.0 \times 10^{-1} \text{ s cm}^{-1}$ 'dir), PANI'den (5 s cm^{-1}). Anilin çiftleri esas olarak kuyruktan kuyruğa ve asidik koşullar altında baştan sona çiftler. NMA için bu iki olasılık da mevcut olmalıdır, ayrıca yüksek pH değerlerinde anilin polimerizasyonu için rapor edilen baştan başa birleşme gerçekleşebilir (Wei 2006). Genel olarak, anilin gibi, N-metilanilinin ilk önce çeşitli rezonans stabilize edilmiş yapılarda bulunacak olan radikal bir katyona oksitlendiği kabul edilir. Şekil 1.4'te, daha uzun konjuge zincirler için çoğalabilen muhtemel radikal katyonların (a) ve (b) rezonans yapıları çizilmiştir. Baştan kuyruğa ve kuyruktan kuyruğa dimerler kolayca, Şekil 1.5'te çizilen daha uzun konjuge zincirlere yol açan bağlanma reaksiyonları geçiren daha fazla oksidasyona uğrarlar. Baştan başa formda iken, hidrazonbenzenin yüksek pH'taki koşullarda bir polimer halinde oluşturulması zordur. NMA monomer ara türlerinin kararsız olmaları nedeniyle izolasyonları ve tespit edilmesi zor olmuştur. Geçtiğimiz yıllarda, ara maddelerin mevcut olduğu önemli bir tartışma olmuştur. Dimer oluştuktan sonra hızlı bir şekilde bir kinaz diksiyonuna oksitlenir, Şekil 1.5 Her iki dimerin (kuyruktan kuyruğa, baştan başa) oksidasyon potansiyelleri, Şekil 1.4, NMA monomerinkinden daha düşük olduğundan, aşağıdaki kimyasal birleştirme reaksiyonları için, Şekil 1.5'te çizilen farklı olasılıklar vardır. İlk olarak, başlatılan dimer radikal katyonları, nötr oligomerleri oluşturan çözeltide çeşitli radikallerle birleşebilir. İkincisi, okside olmuş kinoid dimer diklemesi, nötr bir trimer oluşturmak için bir monomer ile azaltılabilir.



Şekil 1.4. PNMA'nın olası radikal katyonlarının rezonans yapıları ve bağlanma reaksiyonları



Şekil 1.5. PNMA'nın konjuge zincirlerinin oluşumu

Stassen (Stassen 1997), elektrokimyasal termosprey kütle spektrometrisi ile incelenen sulu sülfürik asit içindeki anilin ve N-alkanilinlerin Pt yüzeyindeki anodik oksidasyonunu araştırmıştır. Anilin'in tüm oksidasyon ürünlerini, dimerleri oluşturmak için yeniden birleştirir ve sonra çözeltide trimerler. Daha yüksek oligomerler çözeltide değil, elektrot üzerinde oluşturulur. Anilin polimerizasyonu, çözelti içerisinde üç monomer ünitesinin zincir uzunluğuna ilerler, ardından polimer elektrot üzerinde biriktirilir. Öte yandan, mono-alkillenmiş anilinlerin daha karmaşık bir reaksiyon yolu gösterdiği görülmüştür. Zaten dimerler, ikame edilmemiş anilin durumunda olduğundan daha geniş bir ürün dağılımı göstermektedir. 0.1 M sülfürik asit içeren 0.001 M NMA

çözeltisinde, NMA oksidasyonunun ilk basamağı radikal bir katyonun oluşturulmasıdır. pH'ın yaklaşık 1 olduğu bu çok asitli ortamda, alkilenmiş dimerlerin ana ürünü bir C-C bağlı benzdindir: yan ürün bir N-C bağlı moleküldür. Ürün oranı benzdin lehine yaklaşık 70: 30'dur. Anlaşılan kısımlarda, ilişki tersine çevrilir. Şimdi, N-C bağlı molekül, alkil gruplarının eksik sterik etkileşimi nedeniyle, yaklaşık %60 verim ile ana ürün olarak oluşturulmaktadır. İki kaplin tipinde de kontrplak trimerler de gözlenir. İki farklı eşleşmiş ürünün verimi neredeyse eşittir.

Sivakumar elektrokimyasal olarak sulu ve sulu olmayan çözeltilerde Pt yüzeyi üzerinde poli (N-metilanilin) (PNMA) sentezledi ve redoks özelliklerini araştırdı (Sivakumar 2003). Artan pH'lı elektroaktivite kaybı, oksidasyondan sonra yüklü durumda PNMA için nispeten daha azdır. Başka bir deyişle, proton değişim bölgelerinin metil grupları tarafından bloke edilmesi nedeniyle, tam oksidasyonda pernigranilin benzeri bir baz formu elde edilememiştir. Bu nedenle PNMA'nın oksidatif bozunması, PANI'ninkinden nispeten daha azdır.

1.4.3. Korozyon Koruması için Elektroaktif İletken Polimer Kaplamalar

Fe ve alaşımları, endüstriyel dünyada kullanılan çok önemli oksitlenebilir metallerdir. Korozyon ortamda korozyona karşı direnci inhibitörler (Kern 2002) ve yalıtkan organik kaplamalar (Flis 2006) kullanarak çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. İlk rapor, PANI'nin SS gibi aktif / pasif metaller üzerinde elektroaktif bir kaplama olarak kullanılması olasılığı üzerinedir (DeBerry 1984). PANI ve PPy gibi iletken polimerler Fe (Sazou 1997, Samui 2005, Fenelon 2004, Nguyen 2004), çelik (Al (Epic 1999, Kraljic 2003, Herrasti 2005, Ocon 2005)) gibi oksitlenebilir metallere uygulama için çok umut verici kaplamalardır. N-elektronların yoğun bir şekilde dağılması nedeniyle, bu polimerler ayrıca çok düşük konsantrasyonlarda daha iyi korozyon inhibitörleri olarak da işlev görebilir. Fe üzerindeki iletken polimerlerin, monomer içeren sulu elektrolitlerden elektrokimyasal teknikle sentezi, çevresel stabiliteleri, toksik olmayan özellikleri, ayarlanabilir iletken halleri, istenen kalınlıkları, iyi yapışmaları, kolay ve ekonomik üretim yolları açısından yoğun bir şekilde incelenmiştir. Polimer etkisinin stabil bir iç tabaka oluşmasına neden olması, polimerizasyon çözeltisindeki elektroliz sırasında Fe-polimer arasındaki kromlu boya tabakalarına benzer bir etkiye sahipti. Elektrolit seçimi, koruyucu kaplama ve stabil faz elde etmek için çok önemlidir.

Elektrolit olarak kullanılan oksalik asit, kararlı fazlar ve elektropolimerizasyon işlemine izin verir. Elektrosentez ile elde edilen bu polimerik kaplamalar homojendi ve iyi bir yapışma sergilediler (Yağan 2006).

SS'nin korozyon hızı, metal yüzey üzerinde doğal olarak oluşan ince bir oksit tabakası (pasif film) ile azaltılabilir (Olsson 2003). Sulu bir asidik ortamda oluşan SS üzerindeki pasif filmler genellikle çok ince, kompakt ve Cr bakımından oldukça zengindir (Taveira 2005). Pasif filmlerin agresif klorür anyonları içeren aşındırıcı ortamlara maruz kalan çelik yüzeylerdeki parçalanması, yerel korozyonun başlatılmasına ve ilerlemesine neden olur. SS yüzeyleri klorür anyonlarının penetrasyonu ile kararsız hale gelir ve aktif çözünmeye uğrar. SS'nin parçalandıktan sonra karışma kabiliyeti kabarma korozyonuna karşı direncini belirler. AISI 304, 316, 317 gibi diğer SS alaşımlarının korozyon direncine sahip olmayan ucuz bir SS'dir (Taveira 2005). Aşındırıcı çözeltilerde inhibitörlerin (Ilevbare 2003) ilavesi ile SS'nin pasifliğinin artırılması, yüzeye polyester tipi kaplamaların biriktirilmesi için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur (Deflorian 2006). Son zamanlarda PANi (DeBerry 1985, Kinlen 1997, Bernard 1999, Kraljic 2003, Hermas 2005, Huh 2005) ve PPy (Hermes 2005, Zhang 2005) gibi iletken polimerlerin kullanımında büyük ilgi görmüştür. Son zamanlarda PANi (DeBerry 1985, Kinlen 1997, Bernard 1999, Kraljic 2003, Hermas 2005, Huh 2005) ve PPy (Hermes 2005, Zhang 2005) gibi iletken polimerlerin korozyon önleyici olarak elektrodepozisyon ile elde edilmesinde büyük ilgi görmüştür. Aşındırıcı ortamda SS korozyonunun önlenmesi için kaplamalar. SS üzerine polimer kaplamaların uygulanmasının, polimer ve metal arasında stabil bir pasif oksit tabakası, korozif iyonlara karşı bariyer etkisi ve yapışkan polimer tabakanın korozif iyonlarla elektroaktif etkileşimleri oluşturarak korozyon performansını arttırdığı kanıtlanmıştır (Bernard 1999, Kraljic 2003). Hermas, PANi'nin (PANi), pasif filmdeki Cr_2O_3 içeriğini artırarak ve oksidin çözeltiyle etkileşimini engelleyerek SS'nin pasifliğini arttırdığını bildirdi (Hermas 2005). Ayrıca PANi üzerine SS kaplamalarının yapılmasının, çukurlanma korozyon oluşumunu inhibe ettiği bildirilmiştir (Hermas 2005). Huh ve iş arkadaşları (huh 2005) PANi'nin çeliğe korozyona karşı koruma performansının PANi'deki doping tipine ve korozyon ortamının doğasına bağlı olduğunu göstermiştir.

Poli(o-metoksianilin) (Kilmartin 2002), Poli(2,5-dimetoksianilin) floropolimer karışımları (Alvial 2004) ve poli (m-metoksitolüen) (Trabelsi 2005) gibi iletken

polimerler de SS yüzeylerinde kolayca elektropolimerize edilebilir. Çeşitli elektrolitler. SS yüzeylerinde elde edilen bu polimerler, ikame edilmiş iletken polimerlerin ayrıca nötr ve asidik klorür ortamında paslanmaya karşı koruyucu bir kaplama olarak kullanılabileceğini gösterdi. Elektropolimerizasyon sırasındaki arayüzeyde daha stabil pasif oksit tabakası, sadece monomer içermeyen elektrolit içeren elektroliz çözeltisinde elde edildikleriyle karşılaştırıldığında meydana gelir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde elektrosentez ve korozyon davranışı ile ilgili yapılmış çalışmalara rastlanılmaktadır.

Hosking ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada yüzeyin çekici özelliklerinden faydalanılmıştır. ZMG'nin bir otomotiv laboratuvarında asitleştirilmiş NaCl çözeltisi kullanılarak bir dizi korozyon testine tabi tutulmuştur. Geleneksel çinko kaplamalara kıyasla zamanla 3 kat fazla paslanma artışı ölçülmüştür. X ışını kırınımı, X ışını fotoelektron ve taramalı elektron spektroskopisi oluşan korozyon ürünlerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Korozyon ürünleri ZMG'de saptanan, muhtemelen magnezyum ile modifiye edilmiş simon kolleite ($Zn_5Cl_2(OH)_8.H_2O$) dahil alım, magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ ve bir hidroksi karbonat türü. Önerilen çinko katotlardaki oksijen azaltma aktivitesi, alkali dirençli çökeltme ile azaltıldığı tespit edilmiştir. $Mg(OH)_2$, yavaş yavaş atmosferik madde alımıyla daha fazla çözünür hidroksi karbonatlara dönüştürülür karbon dioksit. Bu, genel olarak termodinamiksel olarak yüzey pH'ını yeterince düşürür. Çözünmeyen simonkolleitin aşındırıcı yüzey üzerinde çökmesi, böylece genel olarak korozyonu geciktirmiş reaksiyonları geride sadece küçük magnezyum korozyon ürünleri izleri bırakmıştır. Böyle bir mekanizma literatürde bildirilen deneysel bulgular ile tutarlı olduğu saptanmıştır (Hosking 2007).

Arı tarafından gerçekleştirilen bu çalışmada çevre etkisiyle oluşan korozyona karşılık yumuşak çelik yüzeylerde yüksek performanslı polianilin sentezi sonucunda konjugasyon yeteneğini uzun süre koruması amaçlanmıştır. Bu çalışmada çözelti ortamında yumuşak çelik yüzeyine farklı özellikte polianilin kaplamalar sentezlenmesi için dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Kaplama ortamı olarak 0,1 M anilin içeren ve 0,3 M oksalik asit çözeltisi hazırlanmış, kaplama ortamı olarak ta -0,6 V ile 1,5 V (SCE) aralığı seçilmiştir. En iyi ve kararlı kaplamalar, 5 dk süreyle elektropolimerizasyon öncesinde havalı oksalik asit çözeltisinde bekletilen çelik yüzeylerde gerçekleştirilmiştir. Konjugasyon özelliği kazanan çelik malzemeler, 5 gün boyunca 0,1 M NaCl çözeltisinde havalı ve azotlu ortamda bekletildi. Bu süre içinde uygulanan elektrokimyasal testler ve sonrasında aşırı polarizasyon testleri yapılmıştır. Bazı kaplamalarda mükemmel koruma kaydedilmiştir. SEM görüntüleri ile desteklenmiştir (Arı 2008).

Yüksel tarafından yapılan bu çalışmada, sodyum dodesilbenzensülfonat (SDBS) içeren oksalik asit çözeltisinde polipirol-dodesilbenzensülfonat (PPy-DBS)'tan sentezlenen kaplama yumuşak çelik elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak uygulanmıştır. Bu amaçla, ilk olarak yumuşak çelik elektrot 0,3 mol/L oksalik asit çözeltisinde pasif durumuna gelmesi sağlanmış ve daha sonra bu çözeltiye pirol ve dodesilbenzensülfonat ilave edilerek elektrot yüzeyinde cyclic voltametri tekniğiyle polimer kaplama elde edilmiştir. PPy-DBS filmlerinin korozyona karşı koruma davranışlarını etkileyen; potansiyel üst sınırı (0,8 V; 0,9 V; 1,0 V), tarama hızı (10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s) ve cycle sayısı (5, 10, 20, 50) parametreleri araştırıldı ve en uygun sentez koşulları belirlenmiştir. PPy-DBS kaplama cyclic voltametri, FT-IR spektroskopisi ve SEM yöntemleri ile desteklenmiştir. Polimer kaplı yumuşak çeliğin korozyon koruma özelliği 0,5 mol/L HCl ve 0,5 mol/L H₂SO₄ çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM) yöntemleri ile araştırılmıştır (Yüksel 2015).

Termostatlı banyo kullanılan bu tez çalışmasında akım olmadan Nikel – Bor kaplama çözeltisi kullanılarak ereğli demir çelik standardı kalitesinde Nikel – fosfor kaplı yumuşak çelik yüzeyi Nikel – Bor ile kaplanmıştır. Akım olmadan Nikel – bor kaplamanın ısıtma işlem sıcaklıklarını belirlemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılmış, kaplamanın yapısı ve sertlik değerleri difraktometre ve mikro sertlik cihazları kullanılarak değerlendirilmiştir. Yumuşak çelik, ısıtma işlemleri ve ısıtma işlem görmüş Nikel – Bor kaplamaların korozyon hızlarını değerlendirmek için korozyon deneyinde polarizasyon davranışlarına bakılmış ve elde edilen verilerden yola çıkılarak birbirlerinden farklı oldukları tespit edilmiştir. Nikel – Bor kaplı numunenin ısıtma işlem görmesi ile yapısının amorf yapıdan kristalin yapıya dönüşmesi korozyon hızındaki artışın temel sebebi olarak araştırılmıştır (Pala 2007).

Bu tez çalışmasında, Polipimi filmi, 0.1 M oksalat çözeltisinde sentezlenerek AISI 1117 ve AISI 3315 çelikleri üzerine kaplanmıştır. Elektrokimyasal parametre değerlerinin dışına çıkmadan Polipirol oluşturma işlemi, uygulanan akım yoğunluğu, monomer derişimi, akım yoğunluğu ve elektrolit derişimi araştırılmıştır. Kaplamanın bileşimi ve yapısı, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, SEM FTIR ve XPS ve yardımı ile incelenmiştir. Polipirolle kaplı çeliklerin korozyona karşı etkinlikleri 0.1 M

H₂SO₄, 0.1 M NaOH ve %3'lük NaCl çözeltileri içinde Tafel testi metoduyla belirlenmiştir (Asan 2002).

Tüken tarafından 2000 yılında yapılan bu çalışmada potansiyodinamik, AC impedans ve polarizasyon direnci ölçüm teknikleri kullanılarak Nikotin, nikotinik asit ve nikotinamidin, klorürlü ortamda (%3 NaCl) demirli malzemelerin uğradığı korozyon üzerine etkileri araştırılmıştır., inhibitör etkisi göstermeleri beklenen bu maddelerin davranışlarının Ph ve sıcaklık değişiminden nasıl etkilenecekleri belirlenmeye çalışılmıştır (Tüken 2000).

Bu çalışmada sulu oksalik asit çözeltilerinde yumuşak çelik üzerine poli (N-metilanilin) (PNMA) ve poli (N-etilanilin) (PNEA) kaplamalarının elektrosentezi potansiyodinamik sentez tekniği ile gerçekleştirildi. Monomer ve elektrolit konsantrasyonlarının elektrokimyasal büyüme üzerindeki etkileri Hafif çelik yüzeylerde PNMA ve PNEA kaplamaları incelendi. Tekrar püskürme zirvesi, PNMA'nın elektrosentezi sırasında görünmedi ve 0.1 M monomer ve 0.1 M elektrolit içeren çözeltilerden PNEA kaplamaları. Kaplanan polimerin korozyondan korunma testleri ve kaplanmamış yumuşak çelik substratlar, %3 NaCl çözeltilerinde dc polarizasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle yapıldı. Korozyon testleri, PNMA ve PNEA kaplamalarının etkili antikorozyif özellikler gösterdiğini ortaya koydu. Polimerizasyon çözeltisinin asitliği Polimer kaplamanın antikorozyif davranışını etkilediği bulunmuştur (Yağan 2006).

Aparicio ve arkadaşları AISI 304 paslanmaz çelik substratları kaplamak için metil içerikli erime jelleri kullanmışlardır. Çatlama görülmeyen kaplamalar 1 mm kalınlığa kadar elde edilmişlerdir. Kesitlerin yüzeyleri SEM ile taranmıştır. Numuneler FT-IR ve Raman spektroskopisi kullanılarak yapısal karakterizasyona tabi tutulmuşlardır. Elektrokimyasal analizler (anodik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi) %3,5 NaCl çözeltilerinde yapılmıştır. Elektrokimyasal testler, kaplamaların korozyona karşı hiçbir iz bırakmadan mükemmel performans gösterdiğini ortaya koymuştur (Aparicio 2015).

Bu çalışmada konvansiyonel sıcak daldırma yöntemiyle galvanizli çinko kaplı ve yeni sıcak daldırma galvanizli Zn-Al-Mg alaşımlı kaplama Her biri 7 lm kaplama kalınlığına sahip (ZM) çelik sac numuneleri standart tuz spreyine maruz bırakıldı

Korozyon örneklerinin test ve kesitleri SEM ve EDS kullanılarak analiz edildi. Metalik ZM kaplamanın tamamı stabil, yapışkan alüminyum açısından zengin bir yapıya dönüştürülür. Çelik substratı aşındırıcı saldırılara karşı koruyan oksit tabakası ZM kaplamanın sodyum klorür içeren ortamda arttırılmış korozyon direnci olduğu tespit edilmiştir (Schuerz 2009).



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Merck'ten temin edilen N-metilanilin monomerleri, kullanımdan önce iki kez vakum altında damıtıldı. $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, NaCl, HCl ve H_2SO_4 Merck'ten alındı.

3.1.2. Çalışma elektrotu için ön işlem

Disk elektrotu teflon tutucuya gömülü 3 mm çapa sahip 304 paslanmaz çelik çubuklardır. Her deneyden önce, çalışma elektrotu, farklı kalınlıklardaki (180, 240, 320, 600, 800, 1000) bir dizi ıslak zımpara ile üzerindeki monomer kalıntıları temizlendi. Zımparalama işleminden sonra, 304 paslanmaz çelik elektrotu saf suyla yıkandı ve oda koşullarında kurumaya bırakıldı.

3.1.3. Kaplamaların Hazırlanması

Tüm elektrosentez deneylerinde, sulu NMA (sülfürik asit çözeltisi, iki kez saf su kullanılarak hazırlandı. Elektrokimyasal ölçümler, çalışma elektrotu olarak 304 paslanmaz çelik diskleri ile tek bölmeli üç elektrotlu hücrede gerçekleştirildi. Karşı elektrot olarak özel hazırlanmış platin elektrot ve referans elektrot olarak as marka doymuş kalomel elektrot (SCE), kullanılarak daha önce literatürde bulunan (elektrodepozisyon, potansiyodinamik, galvanostatik ve potentiostatik) sentez teknikleri kullanılarak, elektrokimyasal enstrümanlar, biologic marka elektrokimyasal analizörü ve bilgisayar kontrolü ile bir SP model 300'ten oluşmuştur. Potansiyostat-galvanostat, akım-gerilim eğrileri bir EC-lab XY kaydedici kullanılarak kaydedildi, elektrokimyasal olarak hazırlanan kaplamalar, adsorbe elektrolit monomeri ve kaplamanın elektro-hazırlama işlemi sırasında oluşan çözülebilir oligomerleri çıkarmak için damıtılmış suya batırıldı ve daha sonra oda sıcaklığında kurutuldu.

3.2. Korozyon performansı değerlendirmesi

3.2.1. Doğrusal anodik potansiyodinamik polarizasyon tekniği

Kaplanmamış ve polimer kaplı elektrotların korozyon önleyici kontrolü, 0.5 M H_2SO_4 sulu çözeltiğinde 10 mv/s' de -0,3 V ile +0,9 V ve SCE arasındaki potansiyel bölgede potansiyodinamik tarama yöntemiyle yarı döngü ile gerçekleştirildi.

3.2.2. DC Polarizasyonu

DC Polarizasyon testi, bir tür potansiyodinamik korozyon test tekniğidir. DC polarizasyon testleri, omik direnci en aza indirmek için ince bir klemensli kılcal köprü ile sürekli karıştırılmış koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, elektrot potansiyelinin, havalandırılmayan bir 0.5 M NaCl, 0.5 M HCl içerisinde 1 mV/s sabit bir tarama hızı ile -650 mV + 250 mV arasında değiştirilmesiyle kaydedildi.

3.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

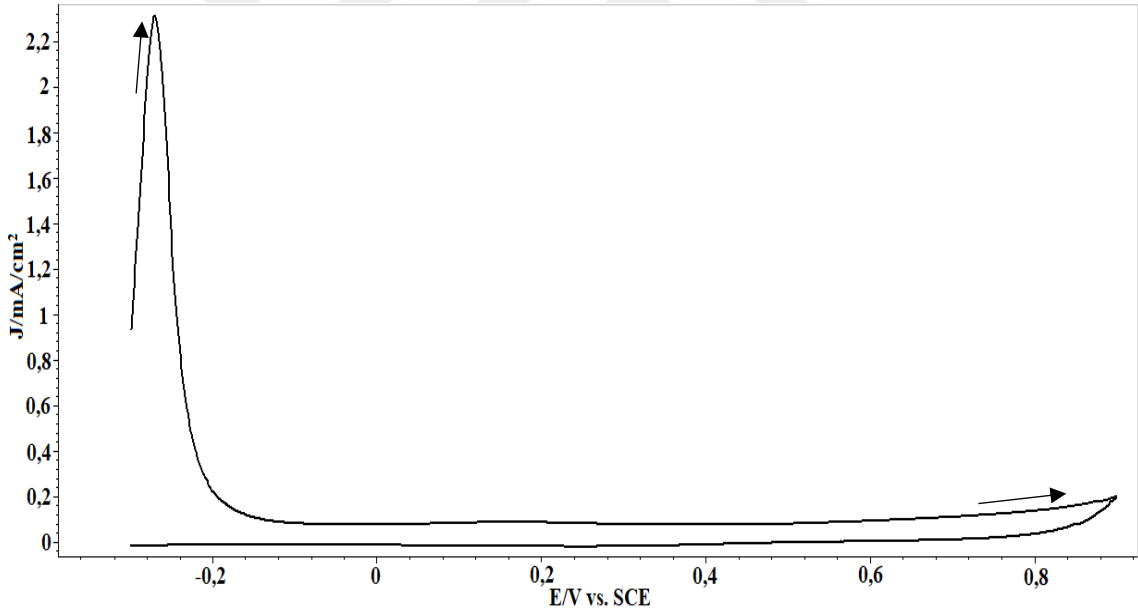
EIS, elektrokimyasal hücre sisteminin ölçümü için kullanılan en gelişmiş elektrokimyasal araçlardan biridir. Kaplanmamış ve polimer kaplı numuneler çalışma elektrotu olarak işlev görür, platin folyo karşı elektrot olarak görev yapar ve doymuş bir calomel elektrotu (SCE) referans elektrotu olarak kullanılır. Elektrolize maruz kalan yüzey alanı ölçüm sırasında 0.07 cm^2 idi. Kaplanmamış elektrotların korozyon potansiyelinde, mevcut koşullar altında $\pm 7 \text{ mV}$ alternatif akım (AC) voltaj genliği ile 10^5 ila 10^4 Hz frekans aralığı seçildi. Numuneler, havalandırılmamış bir 0.6 M NaCl, 0.5 M HCl çözeltilerinde karıştırılmadan ayrı ayrı test edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Paslanmaz çelik üzerinde PNMA kaplamalar

4.1.1. PNMA kaplamanın paslanmaz çelik üzerindeki Potansiyodinamik sentezi

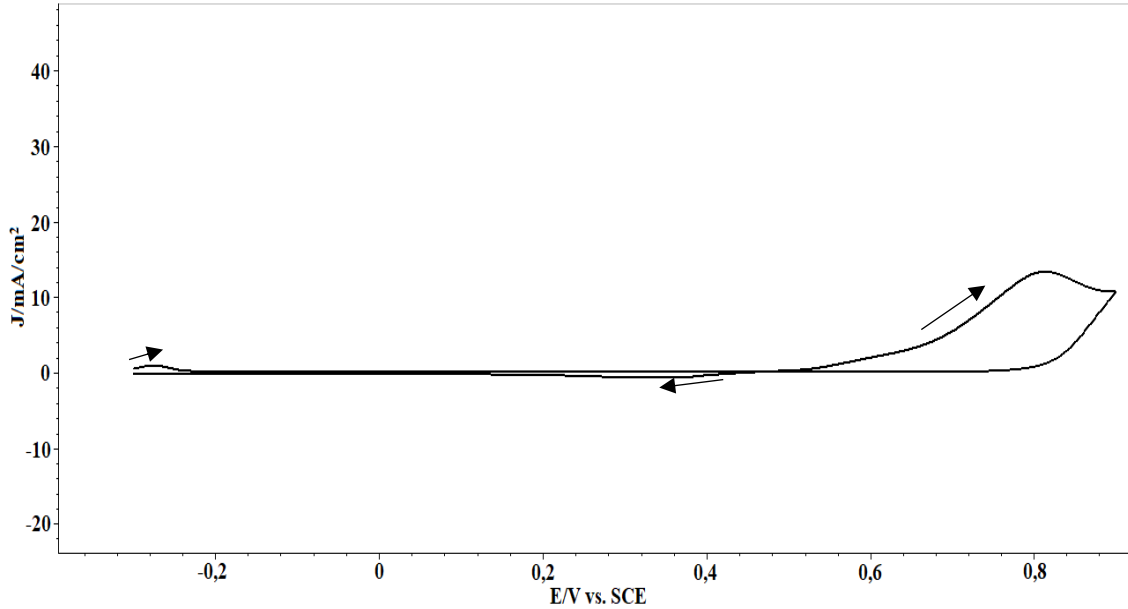
Şekil 4.1’de yer alan eğri, 304 paslanmaz çeliğin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0.3 V - 0.9 V aralığında 10 mv/s tarama hızında polarize edilmesiyle elde edilmiştir. -0.3 ile -0.18 V aralığında görülen ve yaklaşık 2.32 mA/cm²’lik yüksekliğe sahip bu pik, paslanmaz çeliğin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde çözünmesine aittir. Bu potansiyel aralığında çözünen Fe iyonları ortamdaki SO₄²⁻ iyonları ile reaksiyona girerek çeliğin yüzeyine çökmeye başlar. -0.18 V’ta akımın düşüşü sadece çözünmenin durduğu anlamına gelmez, aynı zamanda çözünen Fe iyonlarının ortamdaki SO₄⁻ iyonları ile reaksiyona girerek çelik yüzeyini örter, yüzeyi pasifleştirir. İleri taramada potansiyel artışı ile bile akımın artmaması yüzeyin korunduğu yani çözünmenin olmadığı anlamına gelmektedir.



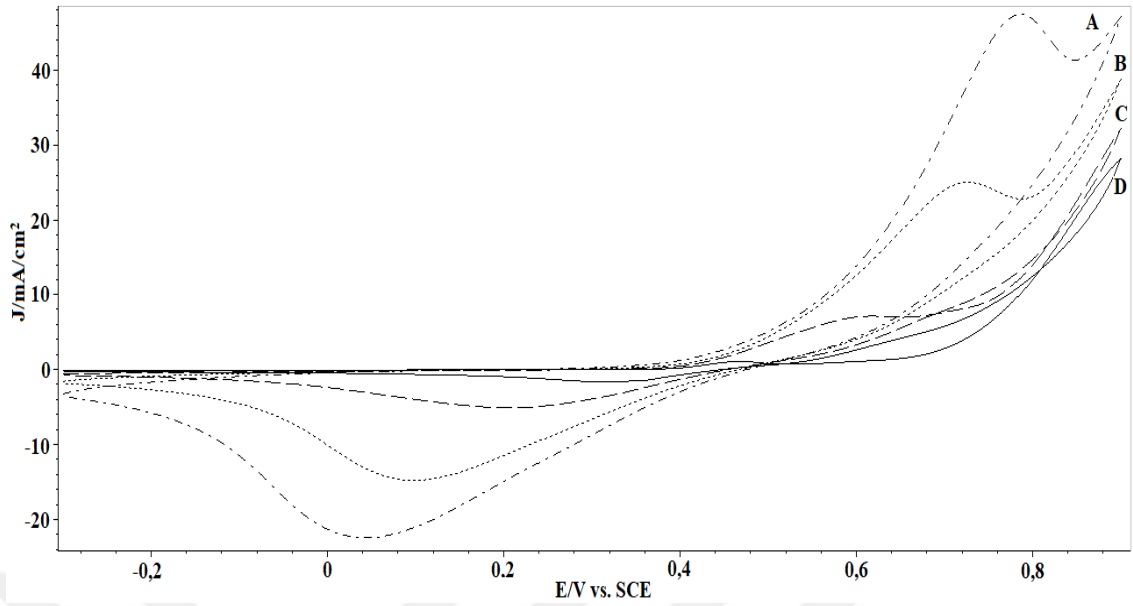
Şekil 4.1. SCE ($v = 10 \text{ mV} / \text{s}$) -0.3 ile 0.9 V arasında potansiyel bölgede monomersiz kaplama olmadan 0.4 M sülfürik asit çözeltisindeki SS elektrotunun potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Şekil 4.2 304 paslanmaz çeliğin NMA içeren 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0.3 V - 0.9 V aralığında 10 mv/s tarama hızında polarize edilmesiyle elde edilmiştir. Şekil 2’de görülen -0.30 ile -0.19 V aralığında görülen ve yaklaşık 0.86 mA/cm²’lik yüksekliğe sahip bu pik, paslanmaz çeliğin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde çözünmesine aittir. Bu potansiyel aralığında çözünen Fe iyonları ortamdaki SO₄⁻ iyonları ile

reaksiyona girerek çeliğin yüzeyine çökmeye başlar. -0.18 V'ta akımın düşüşü sadece çözünmenin durduğu anlamına gelmez, aynı zamanda çözünen Fe iyonlarının ortamdaki SO_4^- iyonları ile reaksiyona girerek çelik yüzeyini örter, yüzeyi pasifleştirir. İleri taramada potansiyel artışı ile bile akımın artmaması yüzeyin korunduğu yani çözünmenin olmadığı anlamına gelmektedir. Şekil 4.1. ile şekil 4.2. arasında bu bölgede görülen iki pik arasındaki farklılık, monomer varlığında pik değerinin hem azaldığı, hem de çözünme potansiyel aralığında daralmaya neden olmuştur. Bu da monomerin varlığının çeliğin çözünmesini azalttığı anlamına gelmektedir ki, bu oldukça önemli bir davranıştır. Şekil 4.1.'den farklı olarak, 0.6 V'ta akımın arttığı gözlenir. Bu artış monomersiz ortamda gözlenmez. Bu nedenle artıştan monomer oksidasyonu sorumludur ve ileri taramanın sonuna kadar akım yükselmeye devam eder. Şekil 4.2.'de, Şekil 4.1.'de görülmeyen bir indirgenme piki belirir ki, bu da anodik tarama esnasında yükseltgenen monomerlerin, indirgenme bölgesinde indirgenmediğinin kanıtıdır. Böylece, monomerin varlığı çeliğin davranışını değiştirmiştir. Ancak, yükseltgenen monomerin yüzeye tutunup tutunmadığına daha sonraki çevrimlere bakılarak karar verilebilir.

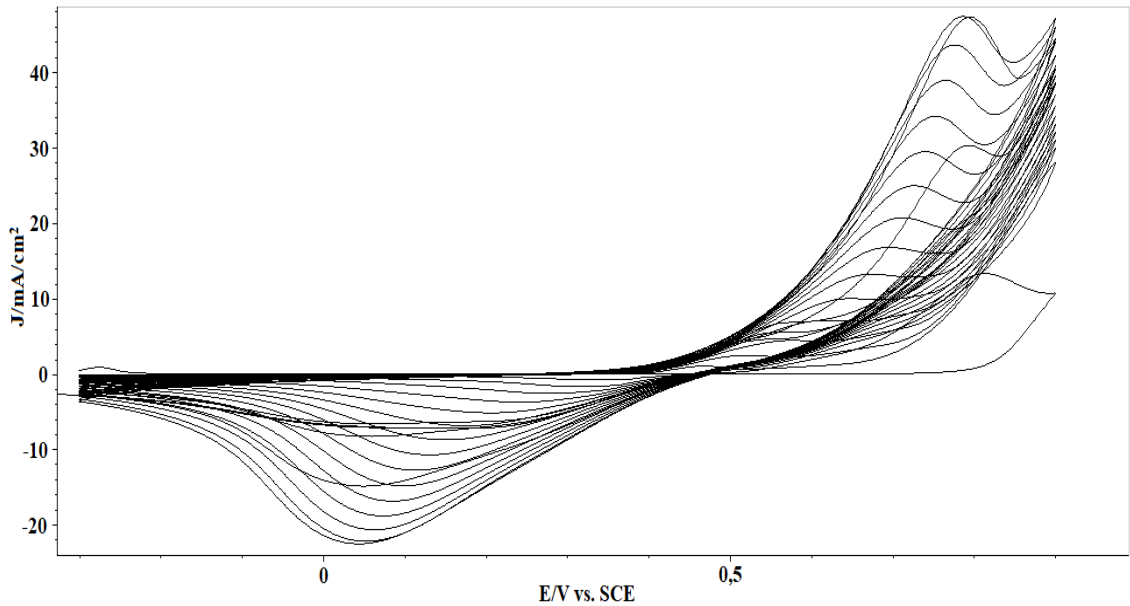


Şekil 4.2. 304 paslanmaz çeliğin NMA içeren 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde -0.3 V- 0.9 V aralığında 10 mV/s tarama hızında elde edilen eğrilerinin 1. çevrimi



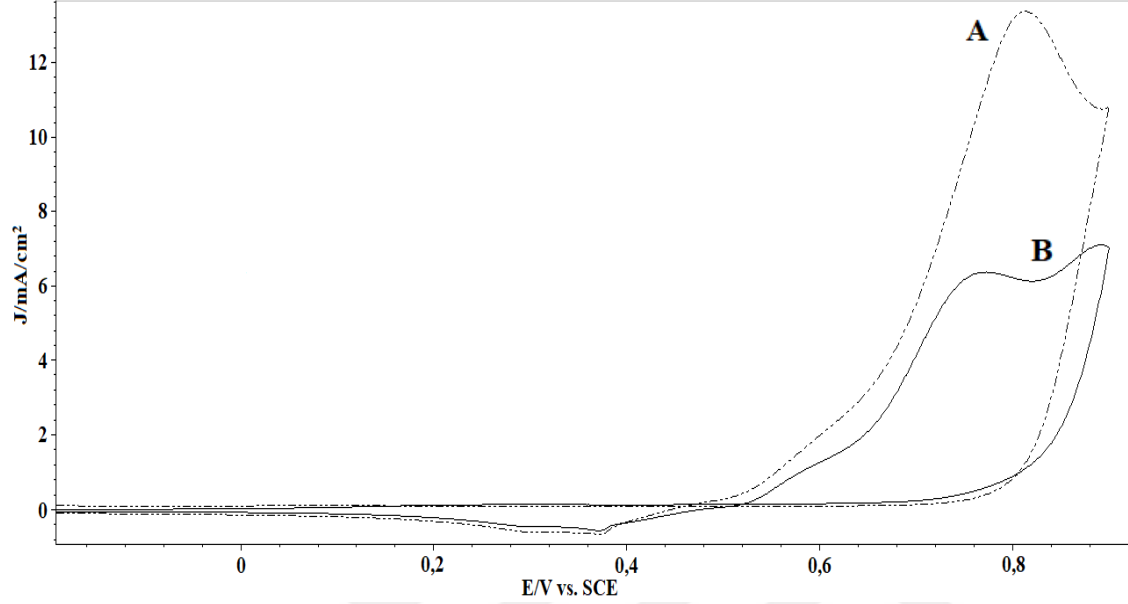
Şekil 4.3. NMA içeren sülfürik asit çözeltisinde SS yüzeyinde gerçekleşen ardışık çevrimler yoluyla elde edilen eğrilerin 2. 5. 10. ve 15. çevrimleri (A: 15; B: 10; C: 5; D: 2)

Şekil 4.3, Şekil 4.2’de elde edilen ilk çevrimin ardından 2, 5, 10 ve 15. çevrimleri göstermektedir. İkinci çevrimde de yükseltgenme ve indirgenme pikinin varlığı, yüzeyde polimerin tutunduğunu ve bu yapının elektroaktif olduğunu ve artık çelik yüzeyinden değil polimer yüzeyinden söz edilmesi gerektiğini kanıtlar. Ardışık çevrimlerde yükseltgenme ve indirgenme bölgelerinin varlığını koruması ve bir çevrimin sonraki çevrimden altta kalması da yüzeyde her çevrimde gelişen polimer filmin varlığına işaret eder.

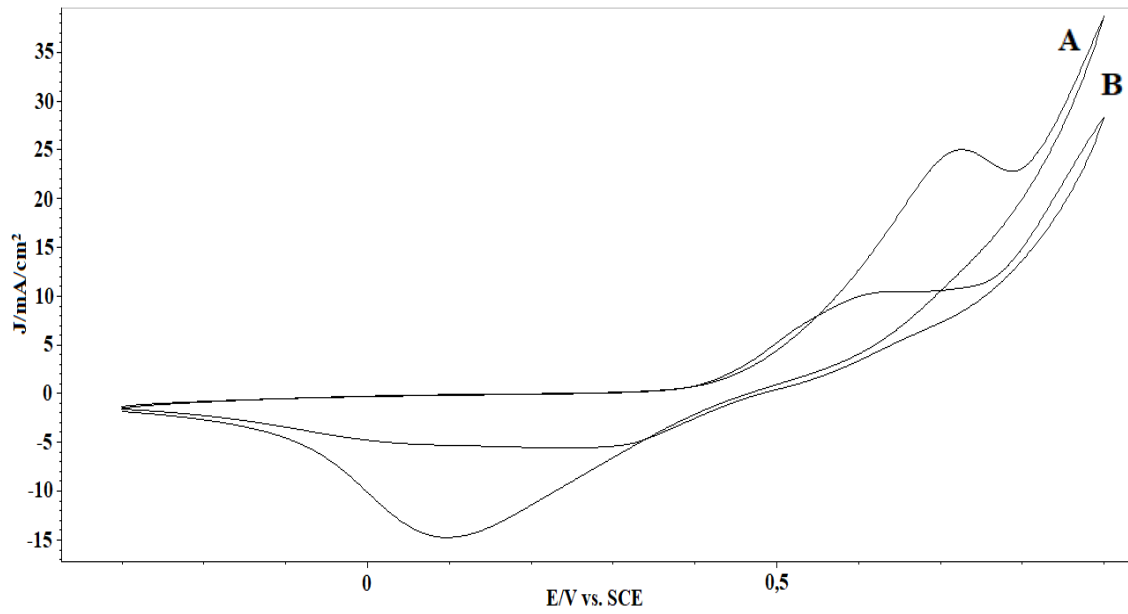


Şekil 4.4. NMA içeren sülfürik asit çözeltisinde SS yüzeyinde gerçekleşen ardışık çevrimler yoluyla elde edilen tüm çevrimler

Şekil 4.4 ardışık çevrimleri içeren ful çevrimleri göstermektedir. Paslanmaz çelik yüzeyinde PNMA'nın inşası ve gelişimi böylece açıkça ortaya konulmuş olmaktadır.

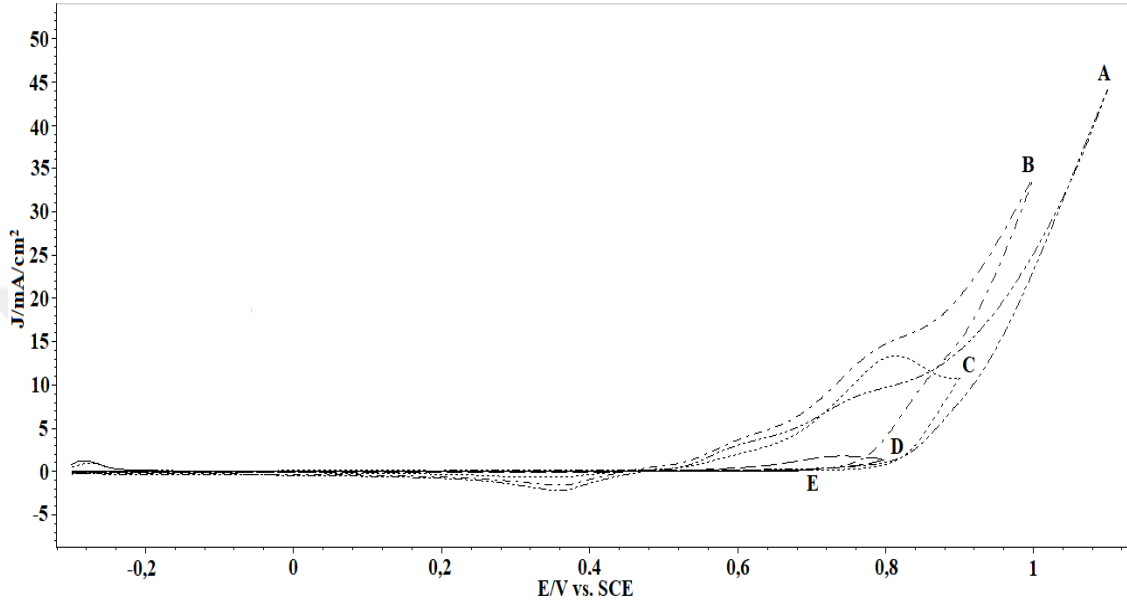


Şekil 4.5. 304 paslanmaz çeliğin NMA içeren 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0.3 V-0.9 V aralığında farklı tarama hızlarındaki 1. çevrimleri (A: 10 mV / s; B: 20 mV / s.)



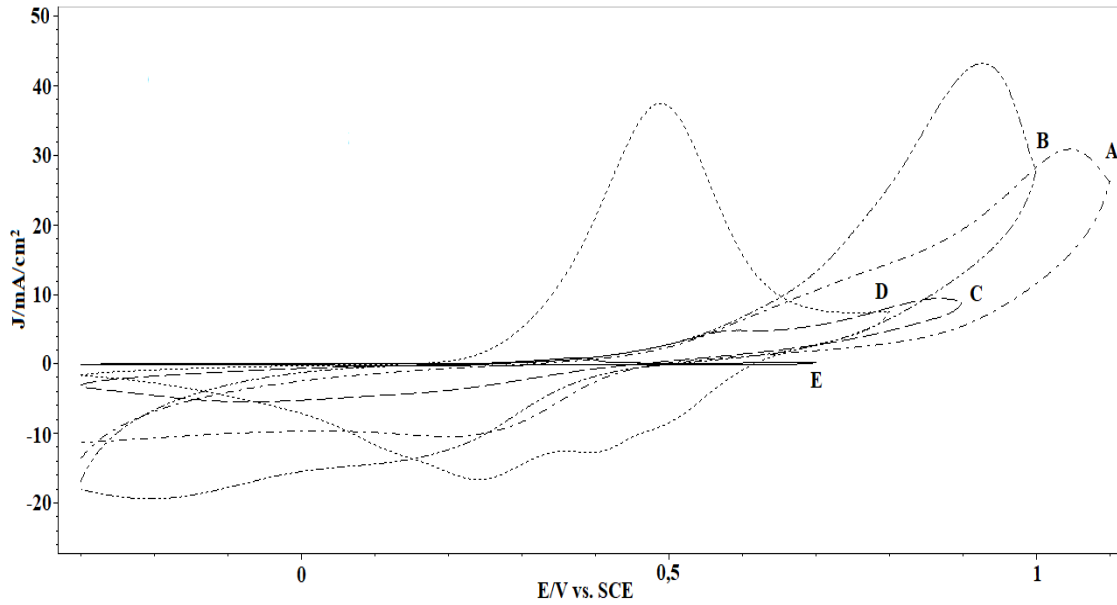
Şekil 4.6. 304 paslanmaz çeliğin NMA içeren 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0.3 V-0.9 V aralığında farklı tarama hızlarındaki 10. çevrimleri (A: 10 mV / s; B: 20 mV / s.)

Her iki eğrinin karşılaştırılması 10 mV/s tarama hızında monomer yükseltgenme ve indirgenmesi ile Şekil 5.6'da da görüleceği üzere, polimer inşası ve gelişiminin daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bu çalışmada, tüm sentezlerde elektropolimerizasyon 10 mV/s tarama hızında gerçekleştirilecektir.



Şekil 4.7. Deneyel parametreler sabit tutularak 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 ve 1.1 V'luk üst potansiyel limiti kullanılarak 5 farklı deney sonucu elde edilen eğrilerin ilk çevrimleri (A: 1.1; B: 1.0; C: 0.9; D: 0.8; E: 0.7)

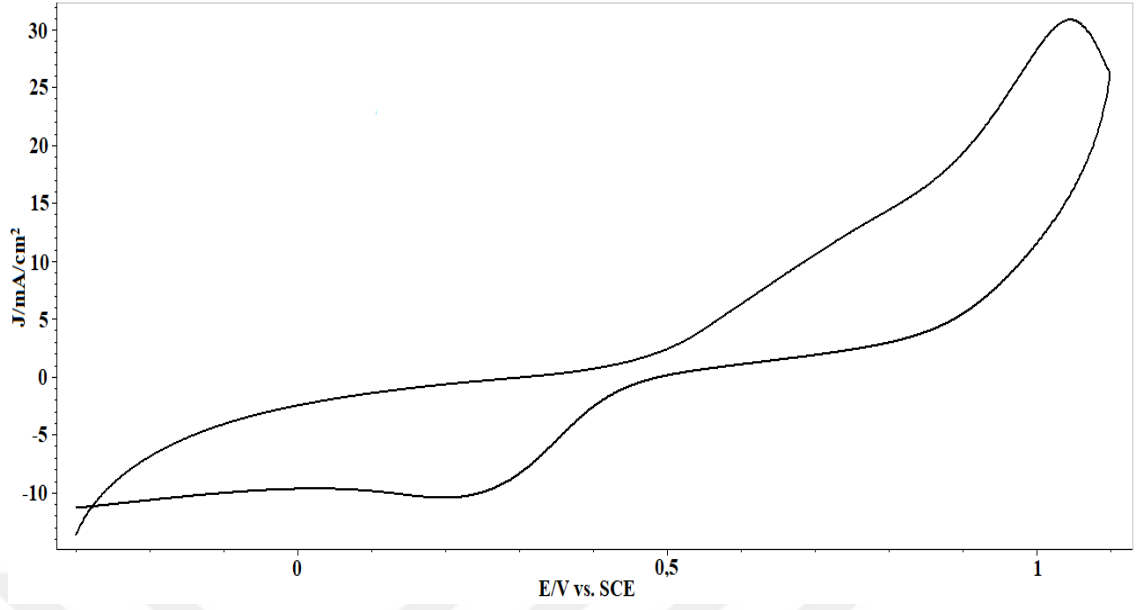
Şekil 4.7 diğer deneyel parametreler sabit tutularak 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 ve 1.1 V'luk üst potansiyel limiti kullanılarak 5 farklı deney sonucu elde edilen eğrilerin ilk çevrimlerini göstermektedir. Üst potansiyel limiti arttıkça yükseltgenen monomer artışı olacağından, akım artışı da bu artışla ilgili olarak artacaktır. Yine geri dönüşlerde görülen indirgenme piklerinin varlığı, yüzeydeki monomer, dimer ve daha ileri yapı türlerinin indirgenmenin varlığına işaret etmektedir.



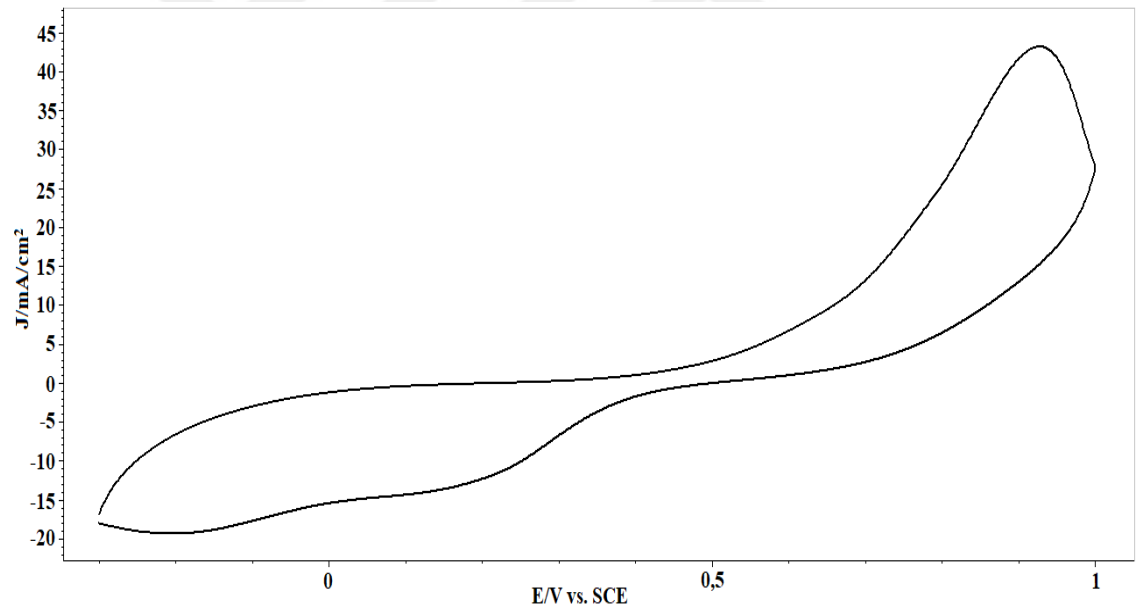
Şekil 4.8. Farklı üst potansiyel limiti farklı deneylerle elde edilen eğrilerin 10. Çevrimleri (A: 1,1; B:1,0; C: 0,9; D: 0,8; E: 0,7)

Deneyden sonra PNMA kaplı elektrot yüzeyi saf su ile yıkanmış, kaplamanın koyu yeşil renkte olduğu anlaşılmıştır. Elektrot yüzeyine selobant testi uygulanmış ve bu testin sonunda yüzeyden kopmalara rastlanmamıştır. Yapışması iyi kalın görümlü film elde edilmiştir.

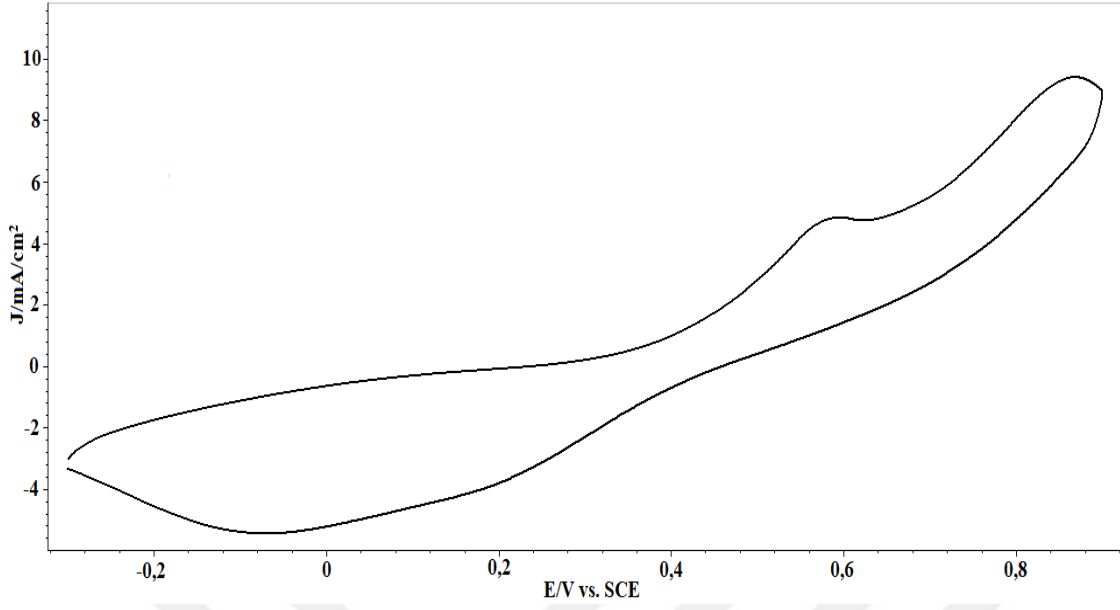
Aşağıda verilen Şekil (9-14) eğrilerinde, üst potansiyel limiti farklı deneylerde elde edilen filmlere ait monomersiz ortamda elde edilen eğrilerin 2. döngülerini gösterilmekte ve tüm eğriler elektroaktif davranış sergilemektedir. Tüm sentezlerin elektroaktif olduğu yükseltgenme ve indirgenme bölgelerinin varlığından kolayca anlaşılabilir.



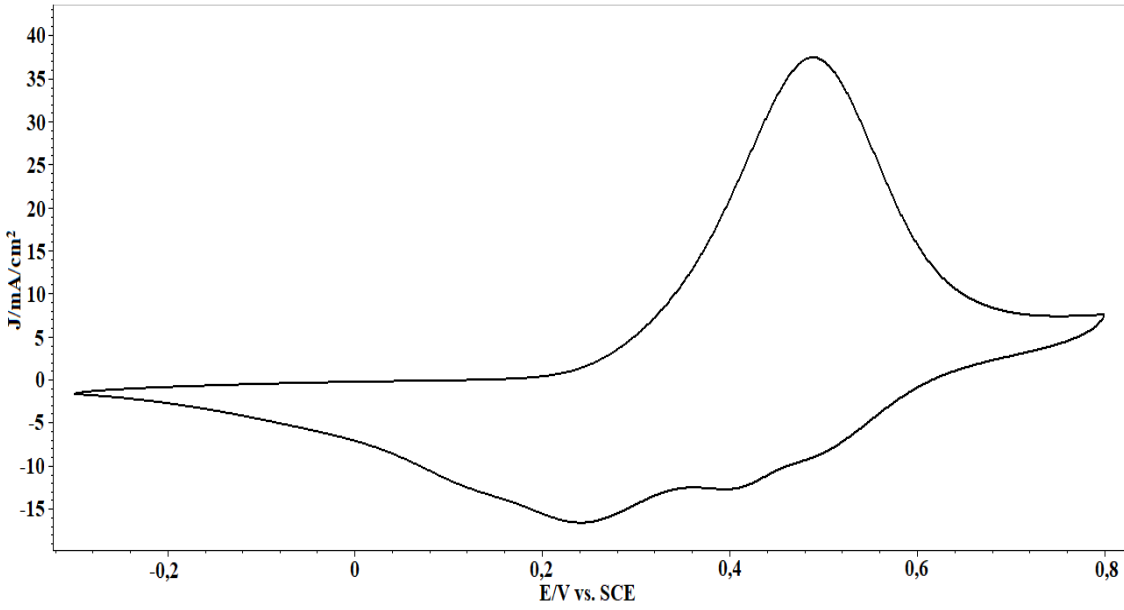
Şekil 4.9. PNMA kaplı üst limiti 1.1 olan eğrilerin 2. çevrimi



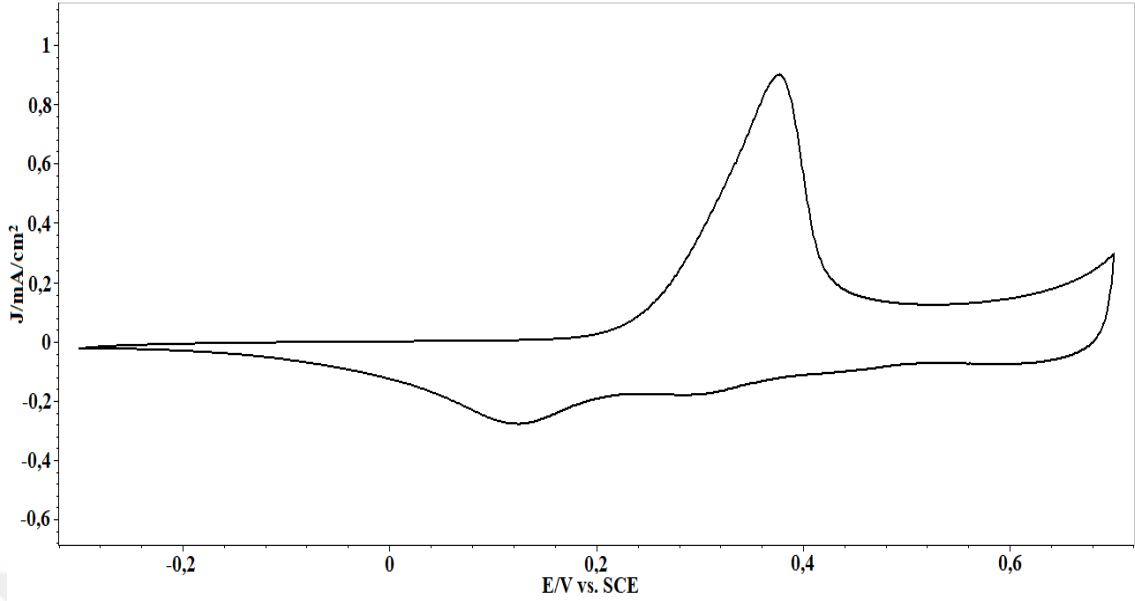
Şekil 4.10. PNMA kaplı üst limiti 1.0 olan eğrilerin 2. çevrimi



Şekil 4.11. PNMA kaplı üst limiti 0.9 olan eğrilerin 2. çevrimi



Şekil 4.12. PNMA kaplı üst limiti 0.8 olan eğrilerin 2. çevrimi

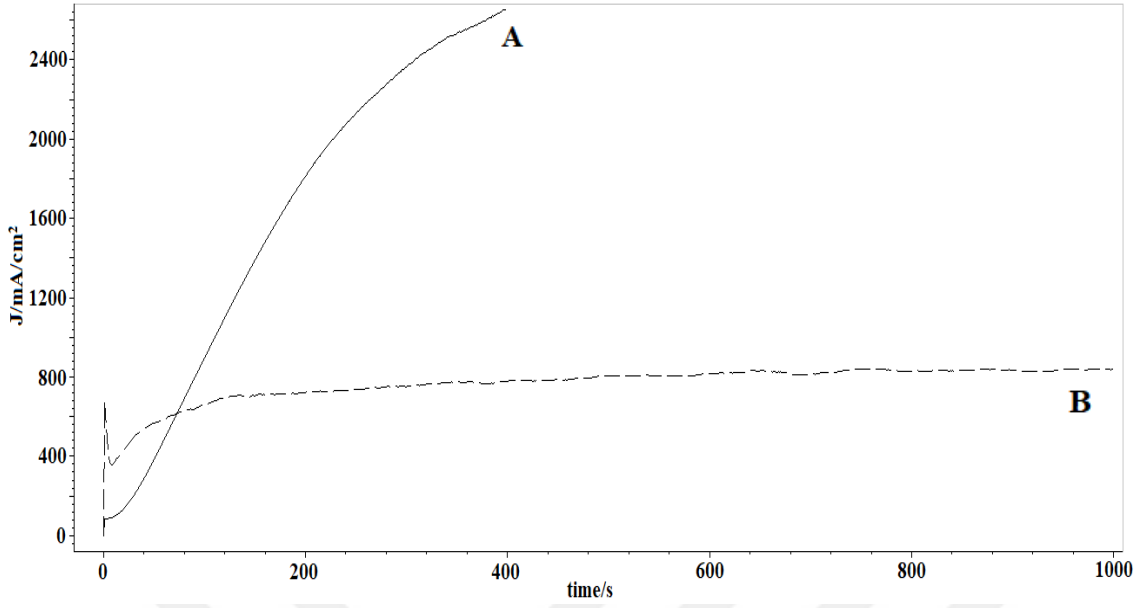


Şekil 4.13. PNMA kaplı üst limiti 0.7 olan eğrilerin 2. çevrimi

4.1.2. PNMA kaplı paslanmaz çeliğin antikorozyon özellikleri

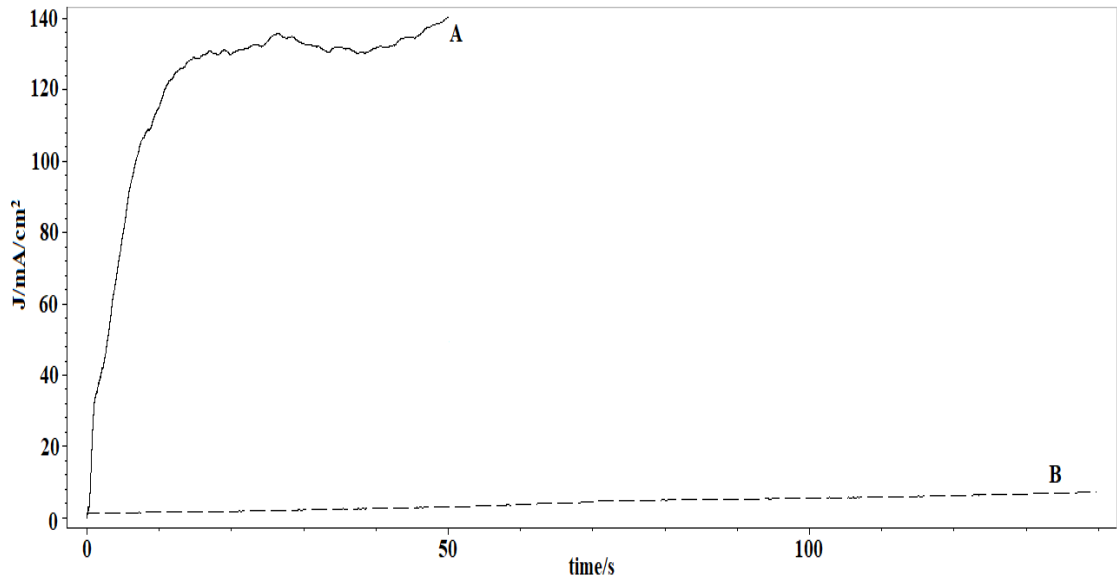
4.1.2.1 PNMA kaplı paslanmaz çeliğin sabit potansiyel testi

Şekil 4.14. Kaplamasız ve PNMA kaplı elektrotlara korozyon 0.5 M HCl çözeltisi içinde 0.5 V'luk sabit potansiyel uygulandığındaki davranışını göstermektedir. Kesiksiz çizgi eğrisi bu potansiyelde paslanmaz çeliğin şiddetle çözündüğünü gösterir. Aynı elektrot, elektrosentez ile yüzeyine PNMA kaplandığında ve bu yüzey 0.5 V'luk sabit potansiyele maruz bırakıldığında davranışın tamamen değiştiği görülmektedir. Öncelikle kaplanmamış elektrotta gözlenen çözünmeye rastlanmamaktadır. Bu da yüzeydeki tabakanın paslanmaz çelik yüzeyini koruduğunu işaret eder. Bu deney ile PNMA kaplamanın korozyona karşı etkili bir koruma sağlayabileceğinin güçlü işaretini verir.



Şekil 4.14. Kaplamasız ve PNMA kaplı elektrotlara korozif 0,5 M'lık HCl çözeltisi içinde polimerin 0.5 V'luk sabit potansiyel uygulandığındaki davranışını göstermektedir

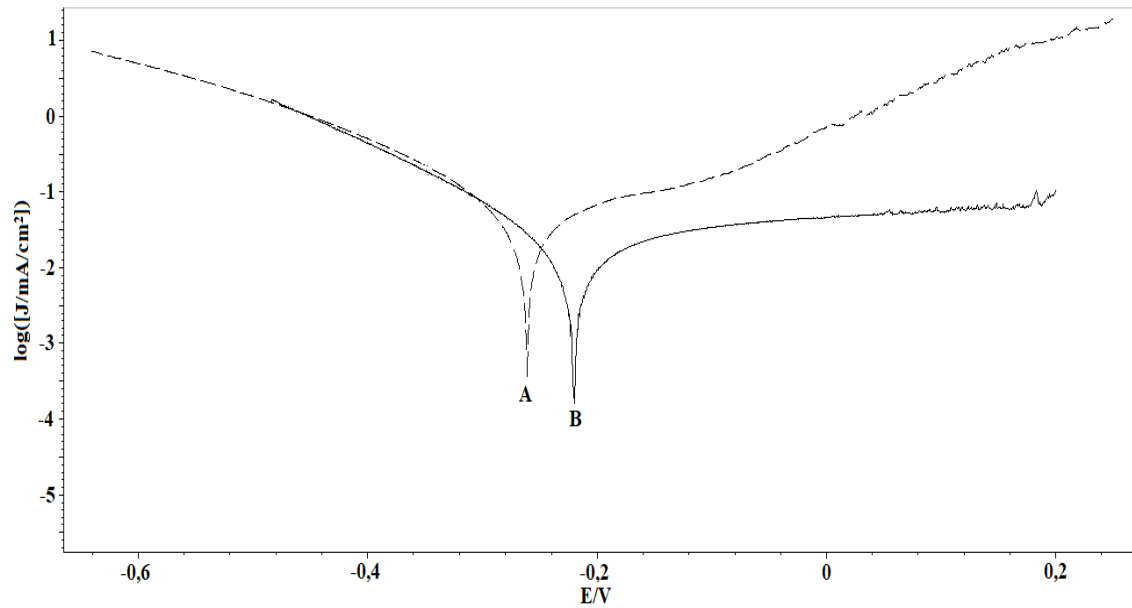
Yine Şekil 4.15 kaplamasız ve PNMA kaplı elektrotlara korozif %3,5'lik NaCl çözeltisi içinde polimerin 0.5 V'luk sabit potansiyel uygulandığındaki davranışını göstermektedir. Kesiksiz çizgi eğrisi bu potansiyelde paslanmaz çeliğin şiddetle çözündüğünü gösterir. Aynı eletrot elektrosentez ile yüzeyine PNMA kaplandığında ve bu yüzey 0.5 V'luk sabit potansiyele maruz bırakıldığında davranışın tamamen değiştiği görülmektedir. Öncelikle kaplanmamış elektrotta gözlenen çözünmeye rastlanmamaktadır. Bu da yüzeydeki tabakanın paslanmaz çelik yüzeyini koruduğunu işaret eder. Bu deney ile PNMA kaplamanın korozyona karşı etkili bir koruma sağlayabileceğinin güçlü işaretini verir.



Şekil 4.15. Kaplamasız ve PNMA kaplı elektrotlara korozif %3,5'lik NaCl çözeltisi içinde polimerin 0.5 V'luk sabit potansiyel uygulandığındaki davranışı

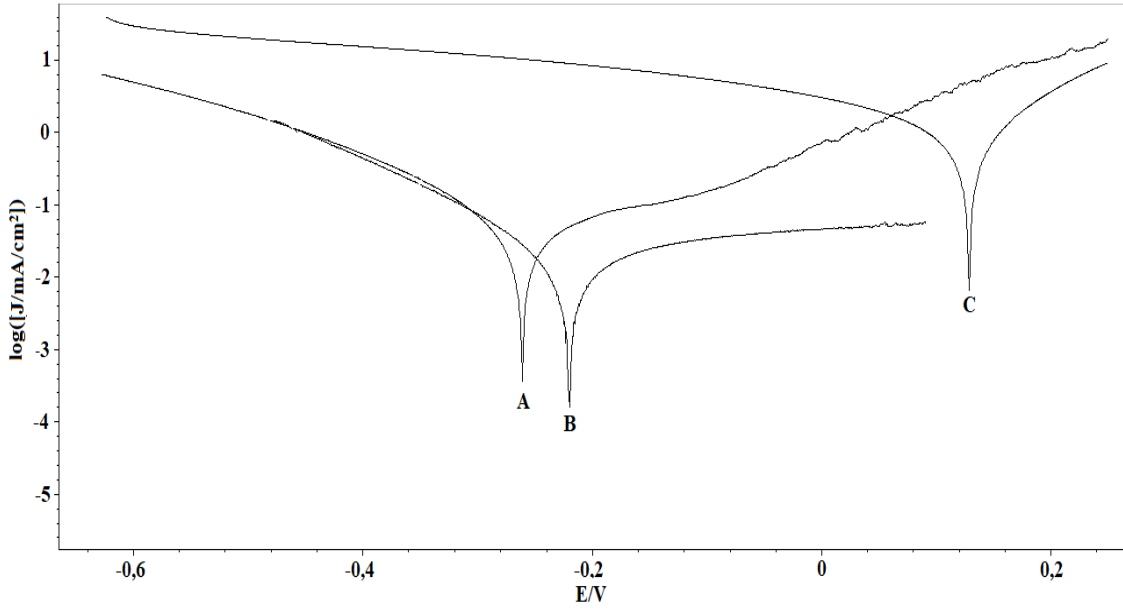
4.1.2.2. PNMA kaplı paslanmaz çeliğin tafel testi

Şekil 4.17 kaplamasız ve 10 mv/s tarama hızında elde edilmiş PNMA kaplı elektrotlarının 0.5 M NaCl çözeltisi içinde elde edilen tafel eğrilerini göstermektedir. Kaplı elektrotun hem pozitif potansiyele doğru çekilmesi hem de akım değerlerinin özellikle anodik tarafta azalması kaplamanın koruyuculuğun göstergesidir.



Şekil 4.16. Kaplamasız ve 10 mv/s tarama hızında elde edilmiş PNMA kaplı elektrotlarının 0.5 M NaCl çözeltisi içinde elde edilen Tafel eğrileri (A: Kaplamasız; B: Kaplamalı)

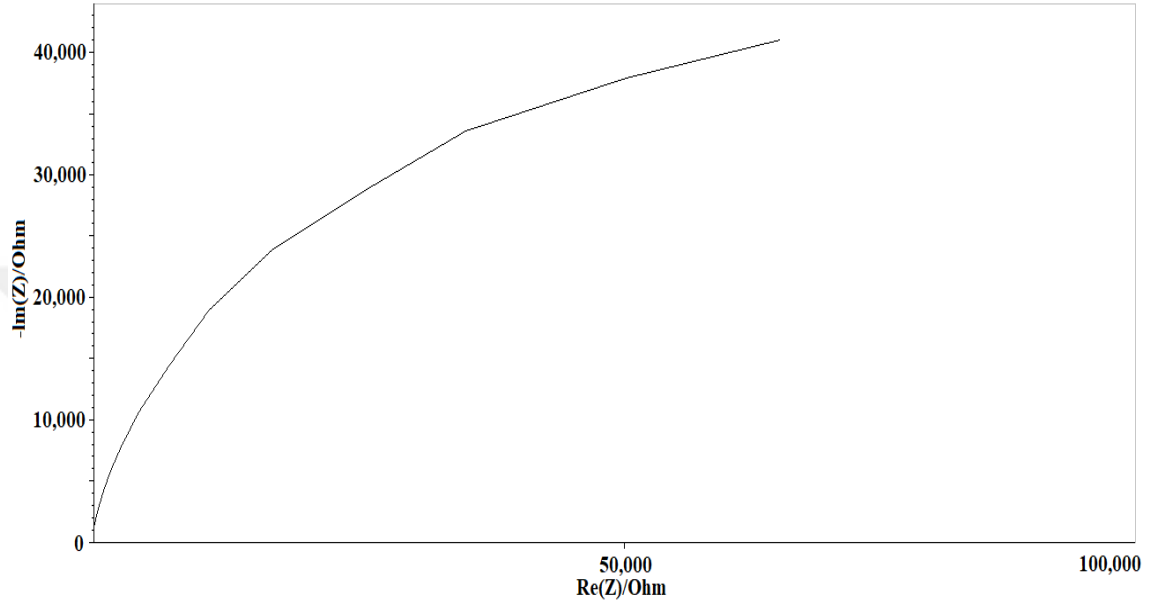
Şekil 4.18 kaplamasız ve 10 mv/s tarama hızında elde edilmiş PNMA kaplı elektrotların 0.5 M HCl çözeltisi içinde elde edilen Tafel eğrilerini göstermektedir. Kaplı elektrotun hem pozitif potansiyele doğru çekilmesi hem de akım değerlerinin özellikle anodik tarafta azalması kaplamanın koruyuculuğun göstergesidir. Şekli B ve C'de kaplı elektrotların kaplamasız elektrotlara karşı gösterdikleri davranış karşılaştırıldığında, PNMA kaplamanın HCl içinde NaCl'ye göre daha iyi koruduğu açıktır; kaplı elektrodun sergilediği korozyon akımı oldukça soy potansiyellere kaymıştır.



Şekil 4.17. Kaplamasız ve 10 mv/s tarama hızında elde edilmiş PNMA kaplı elektrotların 0.5 M HCl ve %3.5 NaCl çözeltisi içinde elde edilen Tafel eğrileri (C: HCl ortamı)

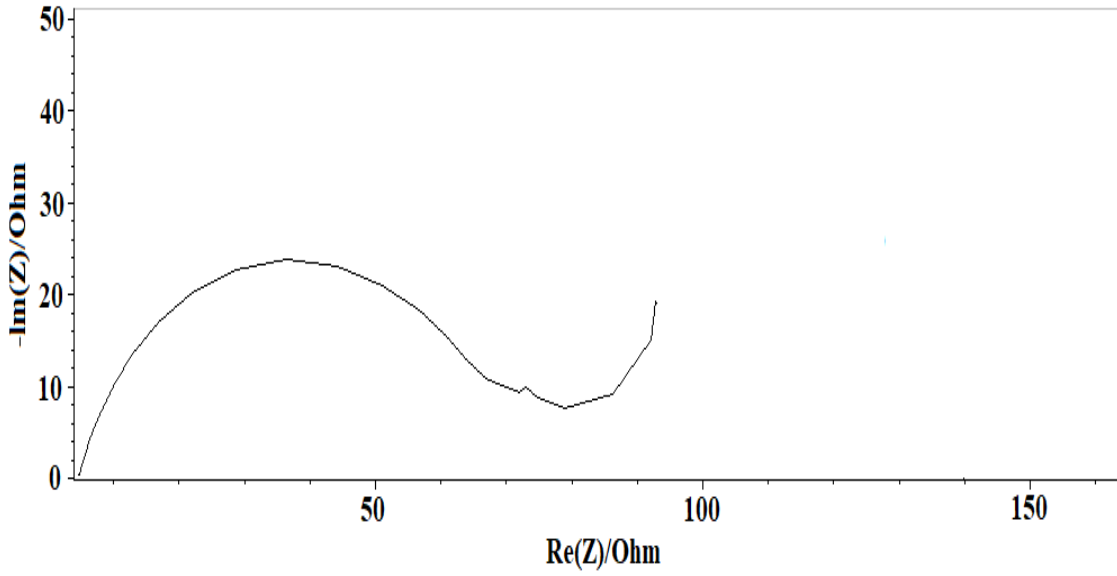
4.1.2.3 PNMA kaplı paslanmaz çeliğin EIS ölçümleri testi

Şekil 4.19, kaplamasız paslanmaz çelik elektrodun NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir. Eğrinin yüksekliği direncin düşük olduğunu gösteren tipik bir davranıştır. Mekanik temizleme yapılmış elektrot yüzeyi korozif çözeltiye daldırıldığında çözünmeye başlamıştır.



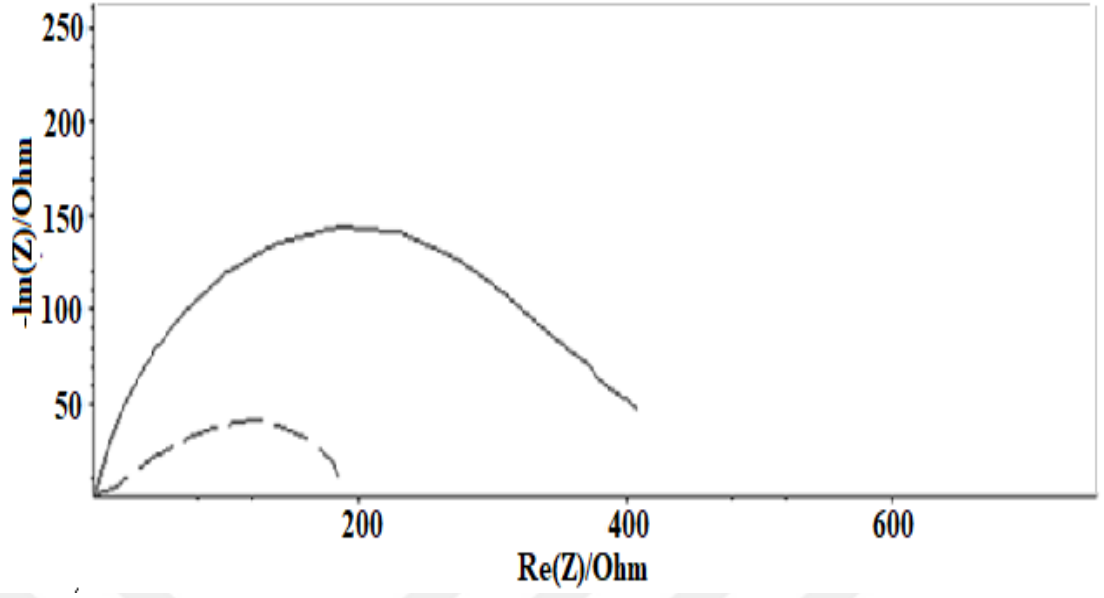
Şekil 4.18. Kaplamasız paslanmaz çelik elektrotun NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisi

Şekil 4.20 PNMA kaplı paslanmaz çelik elektrotun NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir. Yüzeyin polimer ile kaplandığında NaCl içindeki davranışın tamamen değiştiğini işaret eder. Düşük ve yüksek frekans bölgesinde iki ayrı davranış açığa çıkar. Yüksek frekans bölgesi elektrot yüzeyi ile polimer ara yüzündeki etkileşimi işaret ederken, düşük frekans bölgesindeki çizgi şeklindeki eğri de polimer çözelti ara yüzündeki etkileşimle ilgilidir. Kaplamasız elektroda nazaran kaplı elektrotun daha düşük impedans değeri sergilemesi, polimerin elektroaktivitesi (kabaca iletkenliği) ile de ilgilidir. Redoks davranış yüzünden düşük impedans değeri sergilemektedir. Bu davranış çok önemlidir. İlk aşamada polimer korozif çözelti ile redoks etkileşimine girer ve bir süre sonra elektroaktivite yitilir ancak bu kez de tıpkı boya gibi bariyer kaplama olarak davranır. Böylece iletken polimerlerin yalıtkan kaplamalara olan üstünlüğü, daha uzun süre koruma sağlaması gerçekleşir. Etkileşerek Mekanik temizleme yapılmış elektrot yüzeyi korozif çözeltiye daldırıldığında çözünmeye başlamıştır.



Şekil 4.19. PNMA kaplı paslanmaz çelik elektrotun NaCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini

Şekil 4.21 PNMA kaplı paslanmaz çelik elektrotun HCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir. Yüzeyin polimer ile kaplandığında NaCl içindeki davranışın tamamen değiştiğini işaret eder. Düşük ve yüksek frekans bölgesinde iki ayrı davranış açığa çıkar. Yüksek frekans bölgesi elektrot yüzeyi ile polimer ara yüzündeki etkileşimi işaret ederken, düşük frekans bölgesindeki çizgi şeklindeki eğri de (Warburg) polimer çözelti ara yüzündeki etkileşimle ilgilidir. Kaplamasız elektroda nazaran kaplı elektrotun daha yüksek impedans değeri sergilemesi, polimerin HCl içinde daha çok yalıtkan bir kaplama gibi davrandığının işaretidir. İlk aşamada polimer korozif çözelti ile redoks etkileşimine girer ve bir süre sonra elektroaktivite yitirilir ancak bu kez de tıpkı boya gibi bariyer kaplama olarak davranır. Böylece iletken polimerlerin yalıtkan kaplamalara olan üstünlüğü, daha uzun süre koruma sağlaması gerçekleşir. Etkileşerek Mekanik temizleme yapılmış elektrot yüzeyi korozif çözeltiye daldırıldığında çözünmeye başlamıştır. NaCl ve HCl çözeltileri içinde elde edilen eğrilere göre, PNMA kaplama paslanmaz çeliği HCl içinde daha iyi korumaktadır. Üç farklı korozyon test sonucu da bu durumu doğrulamaktadır.



Şekil 4.20. PNMA kaplı paslanmaz çelik elektrotun HCl içinde elde edilen Nyquist eğrisini göstermektedir



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada paslanmaz çelik elektrotların yüzeyine Poli(N-metilanilin) elektrokimyasal sentezi M-metilanilin içeren sulu H_2SO_4 çözeltilerinden lineer Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile gerçekleştirildi. Paslanmaz çelik yüzeyine PNMA'nın elektropolimerizasyonunda elektrolit olarak H_2SO_4 kullanımı bu tez çalışması kapsamında ilk kez kullanılmış ve sentez başarıyla gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda korozif bir kimyasal madde olan H_2SO_4 'ün elektrolit olarak kullanılması, polimerin içinde anyon olarak da yer almasını sağlamış ve böylece bu kaplama çevredeki H_2SO_4 anyon değişimini SO_4^{2-} anyonu ile sağlayacağından daha uzun koruma süresi sağlayabilecektir.

Elde edilen PNMA kaplı çelik elektrotların karakterizasyonu elektrokimyasal teknikle gerçekleştirildi ve polimerin varlığı ortaya kondu. Elde edilen PNMA kaplı elektrot yüzeylerinin çeliği korozyona karşı koruyup korumadığı lineer Potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri, Tafel ve İmpedans spektroskopisi yöntemiyle yerine getirildi. Korozyon test sonuçları elektroaktif PNMA kaplamanın 304 paslanmaz çelik için korozyona karşı koruyucu bir kaplama olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Elektrolit olarak sulu H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak N-metilanilin anilin ve pirol ile kopolimerleri ve bilayer kaplamaları da ilginç sonuçlar gösterebilir.



6. KAYNAKLAR

- Alvial, G., Matencio, T., Neves, B. R. A., 2004, *Electrochimica Acta* (49) 3507.
- Aparicio, M., Jitianub, A., Rodriguez, G., Degnahd, A., Al-Marzokid, K., Mosaa, J., Kleind, L.C., 2015. Corrosion Protection of AISI 304 Stainless Steel with Melting Gel Coatings. *Corrosion Science*. (51), 325–332.
- Arı, N. 2008. Elektrokimyasal polarizasyon yoluyla yumuşak çelik yüzeyinde biriktirilen polianilin korozyon özelliklerinin farklı kaplama parametrelerine göre incelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Asan, A. 2002. Yumuşak çelikler üzerinde polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Ankara.
- Athawale A. A., Patil S. F., Deore B., Y., 1998, *Polymer International*., 45, 195.
- Athawale, A. A., Deore, B., Vedpathak, M., Kulkarni, S. K., 1999, J. Appl. *Polymer Science*., (74), 1286.
- Athawale, A. A., Deore, B., Vedpathak, M., Kulkarni, S. K., 2000, *Sensors and Actuators B*., (67), 173.
- Beck, F., 1988, *Electrochimica Acta*, (33), 839.
- Beck, F., Hulser, P., 1990, *J. Electrochemical Society*., (280), 159.
- Beck, F., Hulser, P., Michaelis, R., 1992, *Bulletin of Electrochemistry*., (8), 35.
- Beck, F., Michaelis, R., Schlöten, F., Zinger, B., 1994, *Electrochimica Acta*, (39), 229.
- Bernard, M. C., Deslouis, C., Moustafid, T. El, Goff, A. H., Joiret, S., Tribollet, B., 1999, *Synthetic Metals*. (102) 1381.
- Bernard, M. C., Joiret, S., Hugot- Le Goff, A., Long, P. D., 2001, *J. Electrochemical Society*., (148), B299.
- Biallozor S., Kupniewska, A., 2005, *Synthetic Metals*., (155), 443.
- Breslin, C. B., Fenelon, A. M., Conroy, K. G., 2005, *Materials and Design*., (26), 233

- Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Aeiyaç, S., Chane- Ching, K., Lacaze, P. C., 1998, *Synthetic Metals*, (93), 133.
- Camalet, J. L., Lacroix, J. C. Nguyen, T. D. Aeiyaç, S., Pham, M. C., Petitjean, J., Lacaze, P. C., 2000, *J. Electroanalytical Chemistry*, (485), 13.
- Cataldo, F., Maltese. P., 2002, *European Polymer J.*, (38), 1791.
- Chandrasekhar, P.,1999, Polymers, Fundamentals and Applications, *Kluwer Academic Publishers*, London, 579, Chapter 22.
- Cheung, K. M., Bloor, D., Stevens, G. C., 1988, *Polymer*, (29), 1709.
- Comisso, N., Daolio, S., Mengoli, G., Salmaso R., Zecchin, S., Zotti, G., 1988, *J. Electroanalytical Chemistry*, (255), 97.
- Deberry, D. W., 1985, *J. Electrochemical Society*. (132), 1022.
- Deflorian, F., Rossi, S., 2006, *Electrochimica Acta*, in press.
- Epstein, A. J., Smallfield, J. A. O., Guan, H., Fahlman, M., 1999, *Synthetic Metals*, (102) 1374.
- Falcou, A., Duchene, A., Hourquebie, P., Marsacq, D., Balland-Longeau, A., 2005, *Synthetic Metals*, (149),115.
- Fenelon, A., Breslin, C. B.,2002, *Electrochimica Acta*, (47), 4467.
- Fenelon, A., Breslin, C. B., 2003 *J. Electrochemical Society*, (150), B540.
- Ferreira C. A., Aeiyaç S., Aaron J.I., Lacaze P. C., 1994, *Electrochimica Acta*, (41) 1801.
- Flis, J., Kanoza, M., 2006, *Electrochimica Acta*, (51) 2338.
- Hermas, A. A., Nakayama, M., Ogura, K.,2005, *Electrochimica Acta*, (50), 2001.
- Hermas, A. A., Nakayama, M., Ogura, K.,2005, *Electrochimica Acta*, (50), 3640.
- Herrasti, P., Recio, F. J., Ocon, P., Fatas, E., 2005, *Progress Organic Coatings*, (54) 285.
- Hosking, N.C., Strom M.A., Shipway P.H., Rudd C.D., 2007. Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel. *Corrosion Science*. (49), 3669–3695.

- Huh, J. H., Oh, E. J. Cho, J. H., 2005, *Synthetic Metals.*, (153) 13.
- Hulser, P., Beck, F., 1990, *J. Applied Electrochemistry.*, (20), 596.
- Ilevbare, G. O., Burstein, G. T., 2003, *Corrosion Science.*, (45) 1545.
- Kern, P., Landolt, D., 2002, *Corrosion Science.*, (44) 1809.
- Kilmartin, P. A., Trier, L., Wright, G. A., 2002, *Synthetic Metals.* (131) 99.
- Kilmartin, P. A., Trier, L., Wright, G. A., 2002, *Synthetic Metals.* (9298), 1.
- Kinlen, P. J., Silverman, D. C., Jeffreys, C. R., 1997, *Synthetic Metals.* (85) 1327.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, Y., Hinomoto, Y., Sasaki, K., 1984, *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, (57) 2254.
- Kraljic, M., Mandic, Z., Duic, Lj., 2003, *Corrosion Science.*, (45), 181.
- Krstajic, N. V., Grgur, B. N., Jovanovic, S. M., Vojnovic, V., 1997, *Electrochimica Acta*, (42) 1685.
- Lacroix, C. J., Camalet, J. L., Aeiyaeh, S., Chane-Ching, K. I., Petijean, J., Chauveau, E., Lacaze, P. C., 2000, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (481), 76.
- Li, P., Tan, T. C., Lee, J. Y., 1997, *Synthetic Metals.*, (88), 237.
- Lindfors, T., Ivaska, A., 2002, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (535), 65.
- Lubentsov, B. Z., Timofeeva, O. N., Khidekel, M. L., 1991, *Synthetic Metals.*, (45) 235.
- Mansfeld F., 1995, *J. Applied Electrochemistry.*, (25), 187.
- Mengoli, G., Munari, M., Bianco, P., Musiani, S., 1981, *J. Appl. Polymer Science.*, (26), 4247.
- Mengoli, G., Musiani, M. M., 1986, *Electrochimica Acta*, (31), 201.
- Mohammad F. In H. S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 3, Wiley: New York, 1997, p 795
- Nguyen, T.D., Nguyen, T.A., Pham, M.C., Piro, B., Normand, B., Takenouti, H., 2004, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (572) 225
- Nguyen, T.D., Pham, M.C., Piro, B., Aubard, J.M., Takenouti, H., Keddad, M.,

- 2004, *J. Electrochemical Society.*, (151), B325
- Ocon P., Cristobal A.B., Herrasti, P., Fatas, E., 2005, *Corrosion Science.*, (47), 649
- Olsson, C. O. A., Landolt, D., 2003, *Electrochimica Acta* (48) 1093.
- Pala, Ö. 2007.Yumuşak çelik üzerine nikel-bor kaplama uygulaması Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- Pawar, P., Wankhede, M.G., Patil, P. P., Sainkar, S.R., 2003, *Materials Science and Engineering.*, (A347), 365.
- Pekmez, N., Pekmez, K., Holze, R., Yıldız, A., 2003, J. Appl. *Polymer Science.*, (90), 3417
- Pekmez, N., Yıldız, A., 1995, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (386), 121.
- Pekmez, N., Pekmez, K., Yıldız, A., 1994, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (370) 223.
- Petitjean, J., Aeiyaç, S., Lacroix, J.C., Lacaze, P.C., 1999, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (478), 92.
- Popovic, M.M., Grgur, B.N., 2004, *Synthetic Metals.*, (143), 191.
- Pud, A.A., 1994, *Synthetic Metals.* (66) 1.
- Pud, A.A., Shapoval, G.S., Kamarchik, P., Ogurtsov, N.A., Gromovaya, V.F., Myronyuk, I.E., Kontsur, Yu.V., 1999, *Synthetic Metals.*, (107), 111.
- Rahman, S.U., Ba-Shammakh, M.S., 2004, *Synthetic Metals.*, (140), 207.
- Rajagopalan, R., Iroh, J.O., 2001, *Electrochimica Acta*, (46), 2443.
- Rammelt, U., Nguyen, P.T., Plieth, W., 2003, *Electrochimica Acta*, (48), 1257
- Rout, T.K., Jha, G., Singh, A.K., Bandyopadhyay, N., Mohanty, O.N., 2003, *Surface and Coatings Technology.*, (167), 16.
- Samui, A.B., Phadnis, S.M., 2005, *Progress Organic Coatings.*, (54) 263
- Santos Jr. J.R., Mattoso, L.H.C., Motheo, A.J., 1998, *Electrochimica Acta* (43), 309.
- Sathiyarayanan, S., Balakrishnan, K., Dhawan, S.K., Trivedi, D.C., 1994,

Electrochimica Acta, (39), 831.

Sathiyarayanan, S., Dhawan, S.K., Trivedi, D.C., Balakrishnan, K., 1992, *Corrosion Science.*, (33), 1831.

Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., Venkatachari, G., Trivedi, D.C., 2005, *Progress Organic Coatings.*, (53), 297.

Sazou, D., Georgolios, C., 1997, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (429), 81.

Sazou, D.2001, *Synthetic Metals.*, (118), 133.

Sazou D., 2002, *Synthetic Metals.*, (130), 45.

Sazou, D., Koseoglu, D., 2006, *Electrochimica Acta*, (51) 2503.

Schirmeisen, M., Beck, F., 1989, *J. Applied Electrochemistry.*, (19), 401.

Shah, K., Iroh, J., 2002, *Synthetic Metals.*, (132), 381.

Schuerz, S., Fleischanderl, M., Luckeneder, G.H., Preis, K., Haunschmied, T., Mori, G., Kneissl, A.C., 2009. Corrosion behaviour of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium Chloride-containing environment. *Electrochimica Acta.* (202), 2355–2363.

Sivakumar, R., Saraswathi R., 2003, *Synthetic Metals.*, (138), 381.

Stassen, I., Hambitzer, G., 1997, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (440), 219.

Su, W., Iroh, J. O., 1997, *Electrochimica Acta*, (42), 2685.

Su, W., Iroh, J. O., 1999, *Electrochimica Acta*, (44), 3321.

Su, W., Iroh, J. O., 2000, *Electrochimica Acta*, (46), 1.

Su, W., Iroh, J. O., 2000, *Electrochimica Acta*, (114), 225.

Tallman, D. E., Spinks, G. M., Dominis, A., Wallace, G. G., 2002, *J. Solid State Electrochemistry.*, (6), 73.

Tallman, D. E., Dewald, M. P., Vang, C. K., Wallace, G. G., Bierwagen, G. P., 2004, *Current Applied Physics.*, (4), 137.

Tan, C. K., Blackwood, D. J., 2003, *Corrosion Science.*, (45), 545.

- Taveria, L. V., Frank, G., Strunk, H. P., Dick, L. F. P., 2005, *Corrosion Science.*, (47) 757.
- Trabelsi, W., Dhouibi, L., Matoussi, F., Triki, E., 2005, *Synthetic Metals.*, (151) 19.
- Troch-Nagels G., Winand R., Weymeersch A., Renard L., 1992, *J. Applied Electrochemistry.*, (22), 756.
- Tsakova, V., Milchev, A., 1991, *Electrochimica Acta*, (36), 1151.
- Tsakova, V., Winkels, S., Schultze, J. W., 2000, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (500), 574.
- Tüken, T. 2000. Nikotin, Nikotinik asit (niasin) ve Nikotinamidin Demirli malzemelerin Klorür İçeren Sulu Ortamlardaki Korozyonu Üzerine Etkilerinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek lisans Tezi, Adana.
- Walter G. W., 1986, *Corrosion*, (26), 681.
- Wang, J., 2002, *Synthetic Metals.*, (132), 53.
- Wankhede, M. G., Koinkar, P. M., More, M. A., Patil, P. P., Gangal, S. A., 2002, *Materials Science and Engineering.*, (A332), 161.
- Webcorr Corrosion consulting services(Erişim: <https://www.corrosionclinic.com> Erişim tarihi: 05.02.2019)
- Wei, D., Lindfors, T., Kvarnstrom, C., Kronberg, L., Sjöholm, R., Ivaska, A.,2005, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (575), 19.
- Wei, D., Kvarnstrom, Lindfors, T. C., Kronberg, L., Sjöholm, R., Ivaska, A.,2006, *Synthetic Metals.*, (156) 541.
- Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., 2005, *J. Electroanalytical Chemistry.*, (578), 231.
- Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., 2006, *Electrochimica Acta*, (51) 2949.
- Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., 2006, *Synthetic Metals.*, (51), 2949.
- Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., 2006, *Progress Organic Coatings.*, (57) 314.

Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., Sub to ***Corrosion Science***.

Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., Sub to ***Surface and Coatings Technology***.

Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., Sub to ***Applied Surface Science***.

Yağan, A., Ozcicek Pekmez, N., Yıldız, A., Sub to ***Progress Organic Coatings***.

Yano, J., Ota, Y., Kitani, A., 2004, ***Materials Letter.***, (58), 1934.

Yeh, J. M., Chen, C. L., Chen, Y. C., Ma, C. Y., Lee, K. R., Wei, Y., 2002, *Polymer*, (43), 2729.

Yüksel, Ş. 2015. Yumuşak çelik yüzeyinde antikoroziyon özelliğe sahip dodesilbenzensülfonat katkılı polipirol kaplamanın elektrokimyasal sentezi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kütahya.

Zagorska, M., Pron, A., Lefrant, S., 1997, in: H. S. Nalwa (Ed.), ***Handbook of org con mol and poly***, vol. 3, Wiley, New York, p. 183.

Zaid, B., Aeiyaç, S., Lacaze, P. C., Takenouti, H., 1998, ***Electrochimica Acta***, (43), 2331.

Zandi-zand R., Ershad-langroudi A., Rahimi A., 2005, ***Progress Organic Coatings.***, (53), 286.

Zhang, T., Zeng, C. L., 2005, ***Electrochimica Acta***, (50) 4721.

Zhong, L., Zhu, H., Hu, J., Xiao, S., Gan, F., 2006, ***Electrochimica Acta***, (51) 5494.



ÖZGEÇMİŞ

Adı : Zeynel
Soyadı : DOĞRUYOL
Mail : zeyneldogruiol@gmail.com
Doğum Yeri : Kızıltepe
Doğum Tarihi : 01.01.1987

EĞİTİM

2016-Devam Dicle Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Yüksek Lisans
2010-2017 Anadolu Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Kamu Yönetimi
2007-2013 Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği



DİCLE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ

ADI VE SOYADI	Zeynel DOĞRUYOL
ÖĞRENCİ NO	16803008
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2018-2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	Yüksek Lisans
TEZ KONUSU	“Poli(N-Metilanilin)’ın Sülfürik Asit İçeren Monomer Çözeltilisinden Paslanmaz Çelik Yüzeyine Elektrosentezi, Karakterizasyonu Ve Korozyon Davranışının İncelenmesi”

İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ

RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	65
BENZERLİK ORANI	%16
RAPORLAMA TARİHİ	18/07/ 2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 65 sayfalık kısmına ilişkin, 18/07/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 16’tür.

Uygulanan filtrelemeler:

- ☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
- ☐ Kaynakça hariç
- ☐ Alıntılar hariç/dâhil
- ☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları’nı inceledim ve bu Uygulama Esasları’nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Zeynel DOĞRUYOL

18/07/2019

Prof. Dr. İbrahim Aziz YAĞAN
Tez Danışmanı
18/07/2019

Prof. Dr. Haluk AYDIN
Anabilim Dalı Başkanı
18/07/2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.