

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve KAYTANCI**

**YUMUŞAK ÇELİĞİN POLİAKRİLAT ESASLI  
MALZEMELERLE AKILLI KAPLAMASI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA-2020**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YUMUŞAK ÇELİĞİN POLİAKRİLAT ESASLI MALZEMELERLE  
AKILLI KAPLAMASI**

**Merve KAYTANCI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez .../.../2020 tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....  
Prof. Dr. Tunç TÜKEN Prof. Dr. İlyas DEHRİ Doç. Dr. Başak Doğru Mert  
DANIŞMAN ÜYE ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. Mustafa Gök  
Enstitü Müdürü**

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

## ÖZ

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### YUMUŞAK ÇELİĞİN POLİAKRİLAT ESASLI MALZEMELERLE AKILLI KAPLAMASI

Merve KAYTANCI

#### ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Tunç TÜKEN  
Yıl: 2020, Sayfa: 101  
Jüri : Prof. Dr. Tunç TÜKEN  
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ  
: Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT

Yumuşak çelik (ST37) poliakrilat esaslı polimer malzeme ile kaplanmıştır. Polimer malzeme içerisine molibdat, miristik asit kimyasalları ilave edilerek Harrison çözeltisi (%0.35  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.05 NaCl) ortamında korozyon testleri yapılmıştır. Bu testler yapılırken kullanılan kimyasalların derişimleri değiştirilerek alınan sonuçlar kaplama olmayan yüzey ile ve ilave edilen kimyasallarla karşılaştırılarak sonuçlar yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre polimer içerisine ilave edilen kimyasallarla korozyon direncinin arttığı görülmüştür. Özellikle %5 ve %10 miristik asit ilave edilen yumuşak çelik yüzeylerinden olumlu sonuç alınmıştır. Ayrıca Poliakrilat kaplama, çelik malzeme yüzeyinde fiziksel bariyer olarak etkindir ve korozif ortamdaki agresif bileşenlerin metale ulaşmasını engellemektedir. Ancak zamanla su almasına bağlı olarak, bariyer özelliği zayıflamaktadır. Bu durumda, kaplamanın koruyuculuğu kalınlığı ile doğrudan orantılıdır. Ancak dışarıdan bir etkiyle yüzeyde çizik meydana geldiğinde, hasarlı bölge savunmasızdır. Boya ve kaplamalar için uluslararası kabul gören testlerde, kaplamanın çizik performansı esas alınmaktadır. Bu nedenle de poliakrilat kaplamaya miristik asit ve molibdat katkılanarak, çizik performansı üzerine etkileri incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Poliakrilat, Harrison çözeltisi

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# SELF-HEALING OF MILD STEEL WITH POLYACRYLATE MATERIALS

Merve KAYTANCI

ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Tunç TÜKEN  
Year: 2020, Pages: 101  
Jury : Prof. Dr. Tunç TÜKEN  
: Prof. Dr. İlyas DEHRİ  
: Asst. Prof. Dr. Başak DOĞRU MERT

It is coated with mild steel (ST37) polyacrylate polymer material. It contains corrosion tests from Harrison solution (%0.35  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.05 NaCl). The concentrations of the chemicals used during these tests were compared with the uncoated surface and the added chemicals. According to the results obtained, it will be seen that the corrosion resistance increases with the chemicals added to the polymer. Choose positive results, especially from mild steel surfaces from where 5% and %10 myristic acid are added. In addition, the polyacrylate coating acts as a physical barrier on the surface of the steel material and prevents aggressive components in the corrosive environment from reaching the metal. However, due to the intake of water overtime, its barrier feature weakens. In this case, the protection of the coating is directly proportional to its thickness. However, when scratches occur on the surface with an external effect the damaged area is vulnerable. The internationally accepted tests for paints and coatings are based on the scratch performance of the coating. For this reason, myristic acid and molybdate are added to the polyacrylate coating and their effects on scratch performance are examined.

**Key Words:** Polyacrylate, Harrison solution

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin varlığı ilk olarak Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüştür. Yaklaşık 80 senedir polimerler günlük yaşamımızın her alanında kullanılmaya başlamıştır. Polimerlerin üstün özelliklere sahip olması hemen her alanda tercih edilmesini sağlamıştır. Polimerlerin tercih edilme nedenlerine bakacak olursak; hafiftirler, korozyon oluşumuna karşı direnç gösterirler, kolaylıkla işlenebilir olduklarından dolayı tercih edilirler.

Polimerin zincirleri, lineer yani doğrusal olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilmektedir. Dallanmış haldeyken ana zincirden yan dallar ayrılır. Eğer yan dallar bulunduğu ana zincirden başka ana zincirlere bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Çapraz bağlı polimerler günümüzde kullanılan polimerlerin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Çapraz bağlı polimerler hiç bir solventte çözünmezler. Fakat sıvıyı emerek şişerler ve bir jel oluşmasını sağlarlar.

Polimerlerin termal özelliklerine bakıldığında erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanmaktadır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$ 'nin altında donmuş yapıda iken  $T_g$ 'nin üzerinde ise kauçuksu yapıda bulunur. Bu sıcaklıkları belirleyen yan gruplar zincirin sertliğidir. Polimerlerin mekanik özellikleri belirlenirken çekme-uzama testleri kullanılmaktadır.

Mekanik özelliklerine göre polimerler,

- i. Elyaf ve sert plastikler,
- ii. Yumuşak plastikler ve
- iii. elastomerler olarak sınıflandırılır.

Polimerler oluşumlarına göre;

- i. Katılma (zincir) polimerleri: monomerlerin ard arda bağlanması ile oluşurlar.
- ii. Kondensasyon polimerleri: monomerlerin bağlanması sırasında küçük moleküller ( su vb.) açığa çıkar.

Korozyon, metal veya metal alaşımlarının oksitlenme veya diğer kimyasal etkiler sonucunda metal yzeyin aşınması durumudur. Demirin paslanması, alüminyumun oksitlenmesi korozyona örnek olarak verilebilir.

Metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik özelliği istenmeyen bir takım değişikliklere uğrar. Demir ve çelik oksijen ve suyun yani nemin bulunduğu hemen her ortamda korozyona uğrar. Korozyonun hızı, ortam koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Korozyon koruyucu tabakalar yardımıyla korozyon hızı geciktirilebilir.

Gelecekte akıllı malzemelerin ve ağırlıklı olarak akıllı polimerlerin ve akıllı jellerin “yumuşak-ıslak” teknolojisinin” kullanılabilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Malzeme biliminde kullanılan malzemenin kullanıldığı süre içerisinde malzemenin özelliklerini değiştirmesi istenmemektedir. Bu sebeple malzemelerin kullanımı sırasında faydalı değişimler yapması istenmektedir. Çevreden gelen uyarılara özelliklerini veya şeklini değiştirerek cevap veren akıllı malzemeler ortam şartları ile mücadele etmek yerine ortam şartlarına uyum göstermekte ve çevresel uyarılara cevap vermektedir. Bu sebeple sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle polimerlerin akıllı malzeme olarak kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Nano ölçekte bir metal yay olarak göz önüne alınabilecek olan polimer zincirleri yaydan farklı olarak, sadece bir kuvvet etkisi ile değil çeşitli dış uyarılarla örneğin, sıcaklık, pH, solvent kalitesi, nem, elektriksel veya manyetik alan, toksinlerin varlığı vb. gibi etkilerle boyutları değişebilmektedir.

Polimer zincirlerinin diğer bir özellikleri ise dış etkendeki çok az bir değişim ile örneğin ortam sıcaklığının az bir değişiklik göstermesi ile aniden çok büyük boyut değişikliğine sebep olması örnek verilebilir. 0.1 °C’ lik bir sıcaklık değişimi ile boyutları 100 misli değişebilen sıcaklığa duyarlı polimer zincirleri örnek olarak verilebilir. Bu ani hacim değişikliği birinci dereceden bir faz geçişinin sonucudur.

Korozyonun sonucunda bozulan malzemeler tasarım amaçlarını sağlayamadıkları için kullanılamaz hale gelmektedir. Bu çalışmadaki amaç metal yüzeye polimer kaplama yaparak korozyon oluşumuna engel olmaktır. Yumuşak çelik ( ST37) plakası üzerine poliakrilat ile kaplama yapılmıştır. Yumuşak çeliğin yüzeyi sodyum poliakrilat polimeri ile kaplanmış, yumuşak çelik malzemenin korozyon oluşumu ve korozyon hızı ölçülmüştür. Polimerin dayanıklılığını test etmek amacıyla elektrokimyasal ölçümlerden yararlanılmıştır. Poliakrilat kaplama, çelik malzeme yüzeyinde fiziksel bariyer olarak etkindir ve korozif ortamdaki agresif bileşenlerin metale ulaşmasını engellemektedir. Ancak zamanla su almasına bağlı olarak, bariyer özelliği zayıflamaktadır. Bu durumda, kaplamasının koruyuculuğu kalınlığı ile doğrudan orantılıdır. Boya ve kaplamalar için uluslararası kabul gören testlerde, kaplamaların çizik performansı esas alınmaktadır. Bu nedenle de poliakrilat kaplamaya miristik asit ve molibdat katkıları ile, çizik performansı üzerine etkileri incelenmiştir.

Katkı kimyasallarının etkisi, elektrokimyasal ölçümler ve çizik çevresi SEM-ED analizleri ile gerçekleştirilmiştir. EIS sonuçları molibdat katkısının çizik çevresinde onarıcı etkisini açıkça ortaya koymuştur. Çizik üzerinde molibdat varlığı EDS analizleri ile kanıtlanmıştır. Miristik asit katkı olarak kullanıldığında, poliakrilatın bariyer özelliğine olumlu katkı yaptığı görülmüştür. Çizik performansı açısından ise molibdata kıyasla daha etkili sonuç vermiştir. Miristik asit su ile etkileştiğinde, çizik bölgedeki açık metal yüzeyine taşınarak onarıcı etki sağlamıştır.





## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımı yönlendiren, araŐtırmalarımın her aŐamasında bilgisini ve yardımlarımı esirgemeyerek yetiŐme ve geliŐmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Tunç TÜKEN' e teŐekkürlerimi sunarım.

AraŐtırmalarım süresince büyük yardımlarını grdgm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ArŐ. Gör. Dr. Gökmen SIĞIRCİK' a teşekkür ederim. Ayrıca çalıŐmalarım süresince laboratuvar ortamında desteklerini esirgemeyen ve yardımcı olan Mustafa AKSU, Farhad ZARİFİ, Orhan AĞFINDIK' a teşekkür ederim.

Değerli ekip arkadaşlarım Deniz KLELİ ve İpek BİLTAŐ' a yardımlarından ötürü teŐekkürlerimi sunarım.

Son olarak beni büyüten ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve hep yanımda olan aileme teŐekkürlerimi sunuyorum.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZ .....	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER .....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XX
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Korozyon Tanımı ve Önemi .....	1
1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri .....	3
1.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler.....	3
1.2.1.1. Anodik Koruma .....	3
1.2.1.2. Katodik Koruma .....	3
1.2.2. Kimyasal yöntemler.....	4
1.2.2.1. İnhibitör ile Koruma .....	4
1.2.3. Koruyucu Kaplamalar.....	4
1.2.3.1. Organik Kaplama (Boya Uygulaması) .....	4
1.2.3.2. İnorganik Kaplama .....	5
1.2.3.3. Akıllı Kaplama .....	6
1.2.4. Metalik Kaplama ile Koruma .....	7
1.3. Soy malzeme ile kaplama .....	7
1.4. Aktif metalle kaplama .....	7
1.5. Metal Yüzeyi Korumak için Yapılacak İşlemler .....	8
1.6. Polimer .....	8
1.6.1. Termoplastik.....	9
1.6.2. Elastomerler.....	10

1.6.3. Termoset Polimerler .....	10
1.7. Çelik .....	14
1.7.1. Yumuşak Çelik .....	14
1.8. Sodyum Molibdat dihidrat.....	15
1.9. Miristik Asit.....	16
1.10. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri .....	17
1.10.1. Kütle Kaybı Yöntemi.....	17
1.10.2. Tafel Ekstrapolasyonu .....	17
1.10.3. Katodik Tafel Ekstrapolasyonu .....	18
1.10.4. Lineer polarizasyon yöntemi .....	19
1.10.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) .....	20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	21
3. MATERYAL VE METOD.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.2. Metod.....	30
3.2.1. Metal Yüzeyin Temizlenmesi.....	30
3.2.2. Yüzeylerin Kaplanması .....	30
3.2.3. Kullanılan Kimyasalların Özellikleri.....	31
3.2.3.1. Sodyum Poliakrilat .....	31
3.2.3.2. Sodyum Molibdat dihidrat.....	32
3.2.3.3. Miristik Asit.....	32
3.2.4. Açık Devre Potansiyeli (OCP-t).....	33
3.2.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) .....	34
3.2.6. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi .....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	37
4.1. EIS Ölçümleri .....	37
4.1.1. Kaplamasız Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	37
4.1.2. Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri .....	41
4.1.3. Polimer Kaplamalı Çizikli Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	47

4.1.5. %5 Molibdat İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	54
4.1.6. %1 Molibdat İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	56
4.1.7. %5 Molibdat İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	59
4.1.8. %2 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	62
4.1.9. %5 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	65
4.1.10. %10 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri.....	71
4.1.11. %2 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri .....	74
4.1.12. %5 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri .....	76
4.1.13. %10 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri .....	80
4.2. Potansiyodinamik Ölçümler .....	82
4.2.1. Kaplamasız Çeliğin Potansiyodinamik Ölçümleri .....	82
4.2.2. Polimer Kaplamalı Çeliğin Potansiyodinamik Ölçümleri.....	82
4.3. Molibdat, Poliakrilat ve Miristik Asit ile Kaplı Plakaların SEM Görüntüleri .....	86
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	95
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	101



## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Tablo 4.1. EDS analiz sonuçlarından sırasıyla 8,9 ve 10 numaralı bölgeler için elementel kompozisyonlar .....	89
Tablo 4.2. EDS analiz sonuçlarından sırasıyla 14,15 ve 16 numaralı bölgeler için elementel kompozisyonlar .....	91
Tablo 4.3. EDS analiz sonuçlarından sırasıyla 23,24 ve 25 numaralı bölgeler için elementel kompozisyonlar .....	93





## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil.1.1.	Amorf ve kristalin yapı modelleri .....	10
Şekil.1.2.	Polimerlerin Sınıflandırılması .....	10
Şekil.1.3.	Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının ( $i_{kor}$ ) bulunuşu .....	19
Şekil.3.1.	Metal levha Üzerine Kurulmuş Çalışma Hücresinin Şematik Gösterimi .....	29
Şekil.4.1.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune EIS sonuçları 24h:●, 48h:◇ .....	38
Şekil.4.2.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune EIS sonuçları,72h :○, 96 h : ● .....	39
Şekil.4.3.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune EIS ölçümler, 144h :○, 168 h : ● .....	40
Şekil.4.4.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 24h .....	42
Şekil.4.5.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 48h .....	43
Şekil.4.6.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler 72h .....	44
Şekil.4.7.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 96h .....	45
Şekil.4.8.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 168h .....	46
Şekil.4.9.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 24h.....	48
Şekil.4.10.	Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 48h.....	49



Şekil.4.11. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 72h.....	50
Şekil.4.12. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 96h.....	51
Şekil.4.13. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 168h.....	52
Şekil.4.14. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çelik numune EIS ölçümler, 24h:○, 48h:◇,72h:●,96h:Δ .....	53
Şekil.4.15. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çelik numune EIS ölçümler, 24h:●,48h:◇,120h:○,144h:Δ .....	55
Şekil.4.16. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 24h:●,48h:○ .....	57
Şekil.4.17. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 120h:○, 144h:● .....	58
Şekil.4.18. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 24h:●, 48h:◇ .....	60
Şekil.4.19. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 144h.....	61
Şekil.4.20. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 48h:◇ .....	63

Şekil.4.21. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları,120h:●,144h:◇.....	64
Şekil.4.22. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 24h.....	66
Şekil.4.23. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 96h.....	67
Şekil.4.24. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 120h.....	68
Şekil.4.25. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 144h.....	69
Şekil.4.26. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 120h :●, 144h:○ .....	70
Şekil.4.27. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 48h:◇.....	72
Şekil.4.28. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 72h:●, 144h:◇.....	73
Şekil.4.29. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 96h:○ .....	75
Şekil.4.30. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 120h.....	76
Şekil.4.31. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 96h:○ .....	77

Şekil.4.32. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 120h.....	78
Şekil.4.33. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 192h.....	79
Şekil.4.34. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 96h:◇,120h:○.....	81
Şekil.4.35. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 144h :○, 168 h : ●.....	82
Şekil.4.36. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 264 h.....	83
Şekil.4.37. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune potansiyodinamik ölçüm 264h.....	83
Şekil.4.38. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 72h: ○, 96h: ●,.....	84
Şekil.4.39. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 72h.....	84
Şekil.4.40. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizikli numune potansiyodinamik ölçümler, 144h.....	85
Şekil.4.41. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik sonuçları, 24h :●,48h :○.....	85
Şekil.4.42. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik sonuçları, 120h.....	86

Şekil.4.43. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çizikli numune potansiyodinamik sonuçları, 168h .....	86
Şekil.4.44. Poliakrilat Kaplama Yapılan Plakanın SEM görüntüsü .....	87
Şekil.4.45. Sırasıyla 8, 9 ve 10 numaralı bölgeler için EDS grafikleri.....	88
Şekil.4.46. %5 Molibdat katkılı polimer kaplamalı örneğin SEM görüntüsü .....	89
Şekil.4.47. Molibdat katkılı kaplama örneğinde sırasıyla 14, 15 ve 16 numaralı bölgeler için EDS graikleri.....	90
Şekil.4.48. % 5 miristik asit katkılı kaplama örneği için elde edilen SEM görüntüleri .....	91
Şekil.4.49. % 5 miristik asit katkılı kaplama örneği için elde edilen EDS grafikleri .....	92



## SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Derece Santigrat
$i_k$	: Katodik Tepkime Hızı
$i_A$	: Anodik Tepkime Hızı
$E^\circ$	: Standart Elektrot Potansiyeli
$E_k$	: Korozyon Potansiyeli
V	: Volt
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
PAA	: Poli akrilik asit
AC	: Alternatif Akım
DC	: Doğrusal Akım
EP/ PA	: Epoksi /Poliakrilat
FTIR	: Fourier Transform Infrared
TMPTA	: Trimetilol propan triakrilat
AR-XPS	: X ışını fotoelektron spektroskopisi
2-TBA	: 2-tiyobarbitürik asit
ZAPP	: Çinko alüminyum polifosfat
MBI	: 2-merkaptobenzimidazol
EPD	: Elektroforetik Biriktirme Tekniği
ZnO/ GO	: Çinko oksit / Grafen Oksit
SPANI	: Sülfonatlı polianilin
ppy	: polipirol
PAni	: polianilin
EMITFSI	: 1-etil 3-metilimidazolyum bis (triflorometilsulfonyl) imid
SFG	: Toplam frekans üretme analizi
N80	: Karbon Çeliği
ASIS316L	: Paslanmaz Çelik Yüzey

SEM-EDX : Birimi (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Enerji yayımlı  
X-Işını Analizi



## 1. GİRİŞ

### 1.1. Korozyon Tanımı ve Önemi

Korozyon, metal veya metal alaşımlarının oksitlenme veya diğer kimyasal etkiler sonucunda metal yüzeyin aşınması durumudur. Korozyon kendiliğinden yani tersinmez olarak yürüyen bir aşınma olayıdır. Metallerden yapılan malzemeler kullanılma sırasında az ya da çok değişime uğramaktadır. Buhar kazanları, petrol ve doğal gaz boru hatları, nükleer reaktörler, köprüler, derin kuyu boruları, gemiler, uçaklar ve her türden motorlu araçların metalik parçaları korozyonun en çok görüldüğü yerlerdir. Korozyon kelimesi aşınma, çürüme, paslanma, bozulma gibi sözcüklerle de ifade edilir.

Metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik özelliği istenmeyen bir takım değişikliklere uğrar. Demir ve çelik oksijen ve suyun yani nemin bulunduğu hemen her ortamda korozyona uğrar. Korozyonun hızı, ortam koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Korozyon koruyucu tabakalar yardımıyla korozyon hızı geciktirilebilir. Korozyon su ve oksijen varlığında gerçekleştiği için korozyon miktarını her ikisi de belirlemektedir. Örneğin, kuru havada çelik yüzeyinde korozyon görülmemektedir. Havadaki nem oranı %30' un altında olduğunda normal veya normalin altındaki sıcaklıklarda korozyon önemsizmeyecek kadar az görülmektedir. Rutubetin olmadığı ortamlarda korozyon görülmez ayrıca oksijeni alınmış sulu ortamdaki çelikte de korozyon oluşmayacaktır. Hava kirliliği (HCl, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) ve toz gibi tanecikli yapılar nedeniyle de korozyon oluşmaktadır. Korozyonun neden önemli olduğuna baktığımızda; ekosistemdeki canlıların sağlığını zarara sokan bir durum olduğu görülmektedir. Korozyon sonucunda bozulan malzemeler tasarım amaçlarını sağlamadıkları için kullanılmaz hale gelmektedir ve bunun sonucu olarak başta insan yaşamı olmak üzere tüm canlıların yaşamı tehlikeye girecektir.(Uzun N., 2007)

ABD' de çeliğin korozyonundan dolayı yıllık kayıp 70 milyar dolara yakın bir değere ulaşmaktadır. Ülkemizde ise geniş kapsamlı bir araştırma olmamasına



rağmen korozyon kayıplarının gayri safi milli hasılatımızın %5' ini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Bu kayıpların da %50'sinin önlenebilir nitelik taşıdığı tahmin edilmektedir. Korozyon sonucu ortaya çıkan fakat metal kaybı gibi açıkça görünmeyen çeşitli kayıplar da söz konusudur. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- i. Malzemenin delinmesi ile oluşan ürün kaybı,
- ii. Çevreye yayılan ürünün neden olduğu kirlilik ve zararlı etkiler,
- iii. Ürünün yanıcı olması halinde yangın veya patlama tehlikesi, şehir suyuna karışması durumunda salgın hastalık tehlikesi,
- iv. İşletmenin durması sırasındaki ekonomik kayıplar,
- v. Korozyona uğrayan malzemenin değiştirilmesi sırasında harcanan işçilik

Korozyon dünyadaki metal kaynaklarının önemli israf sebebidir. Her yıl üretilen metalik malzemelerin 1/3'ü korozyon nedeni ile kullanılamaz hale gelmektedir. Devre dışı kalan metalik malzemeler hurda olarak yeniden işlense bile bunun da 1/3'lük bölümü yeniden geri kazanılamaz haldedir. Sonuç olarak 1/10'luk bir kayba sebep olmaktadır. Korozyon nedeni ile yaşanan bu malzeme kaybı, aynı zamanda emek, sermaye ve enerji kaybı anlamına da gelmektedir. Endüstri ve mimaride en çok kullanılan metal alaşımı çeliklerdir. Çelik, demir elementi ile %0,2-2,1 oranlarında değişen karbon miktarının bileşiminden meydana gelen bir alaşımdır. Gerek fiziksel ve kimyasal özellikleri, gerekse maliyeti bakımından oldukça tercih edilmektedir. Fakat bu malzemelerin kullanımını kısıtlayan ve karşılaşılan en büyük sorun ise korozyondur.

Korozyona karşı mücadelede en etkin yöntemlerden biri kaplama uygulamasıdır. Kaplamalar ametal (boyalar, plastik malzemeler) olabileceği gibi metal de (galvanizleme, krom kaplama, kalaylama) olabilir. Kimi durumlarda yüzeysel koruma sağlayan bir filme de (boya katmanı kaplamadan önce metal yüzeyi sıcak fosfatlama, alüminyum alaşımlarının anodik oksidasyonu gibi ) başvurulabilir (Kırımlı E., 2015)

## 1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri

### 1. Elektrokimyasal yöntemler

- i. Anodik koruma
- ii. Katodik koruma

### 2. Kimyasal yöntemler

- i. İnhibitör ile koruma

### 3. Koruyucu kaplamalar

- i. Organik kaplama (boya uygulaması)
- ii. İnorganik kaplama yapılması

### 1.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

#### 1.2.1.1. Anodik Koruma

Anodik koruma metalleri korozyondan korumak için uygulanan bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde metale anodik yönde bir dış akım uygulanarak metalin pasiflik potansiyeline gelmesi sağlanır. Anodik koruma esas olarak bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilebilir. Bu nedenle yöntem ancak pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilir. Anodik korumada, potansiyel ve akım kontrolünün çok iyi yapılması gerekir. Eğer sistemde bir arıza meydana gelirse, korunan metal kısa sürede korozyona uğrayabilir. Bu nedenle anodik koruma genellikle şiddetli korozyon olayının söz konusu olduğu ortamlarda korozyon hızını azaltmak amacıyla kullanılır.

#### 1.2.1.2. Katodik Koruma

Katodik koruma metalleri korozyondan korumak için kullanılan en etkili yöntemdir. Katodik koruma, elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiçbir şekilde korozyon

olayı meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak bir metalin yüzeyindeki anodik bölgeler katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin şekilde önlenir. Katodik koruma yapabilmek için ikinci metal anot görevi yapmak üzere aynı elektrolit içine daldırılır. Eğer anot metali korunacak olan metalden daha aktif metalden seçilmiş ise, bu iki metalin bağlantısından galvanik bir pil oluşur. Bu durumda devreden kendiliğinden akım geçer. Korunması istenilen metal pilin katodu olacağından korozyona uğramaz.

### 1.2.2. Kimyasal yöntemler

#### 1.2.2.1. İnhibitör ile Koruma

Ortama az miktarda katıldığında korozyon hızını azaltan maddelere korozyon inhibitörü denir. Korozyona karşı dayanıklı fakat pahalı olan bir malzeme kullanmak yerine bazı halde ortama inhibitör katılarak daha ucuz malzemelerin kullanılması yoluna gidilir. İnhibitör kullanımı çukur korozyonuna karşı en ekonomik çözüm yoludur.

### 1.2.3. Koruyucu Kaplamalar

#### 1.2.3.1. Organik Kaplama (Boya Uygulaması)

Boyalar, metal yüzeyini çevreden yalıtarak su ve oksijenin metal yüzeyine ulaşmasını önleyen organik malzemelerdir. Boyalar genel olarak pigment, bağlayıcı, çözücü ve katkı maddelerinden meydana gelirler. Boyaların bileşiminde korozyonu önleyici çeşitli pigmentler kullanılır. Pigmentler boyanın rengini veren ve yüzeyi örtme özelliği sağlayan inorganik veya organik katı ve toz halde bulunan maddelere denir. Çözücüler ise boyanın uçucu kısmını oluşturur ve organik sıvı maddelerdir. Boyayı akışkan hale getirmek için kullanılırlar. Her boya için uygun çözücü gereklidir. İyi bir çözücü hem boyaya akışkanlık sağlamalı hem de kolay kurmalıdır.

Boyalar, uygulama kolaylığı ve düşük maliyetleri nedeniyle korozyondan korumak amacıyla yaygın kullanılırlar. Bu sebeple çok sayıda boya türü

geliştirilmiştir. Bunların kimyasal bileşimleri ve fiziksel özellikleri birbirinden farklı olmakla beraber, hepsinde ortak olan, sağlam ve geçirimsiz bir kabuk oluşturarak metalin çevresi ile temasını önlemektir.

Boyalar korozyonu önlemek için 3 ayrı işlem ile boyama işlemini gerçekleştirir. Bunlar;

1. Metal yüzey ile çevre arasında geçirimsiz bir tabaka oluşturur ve metalin çevre ile reaksiyona girmesine engel olur.
2. Boyalar içerisinde inhibitör etkisi gösteren maddeler bulundurur. Bu pigmentler metal yüzeyini pasifleştirir.
3. Boyalarda çinko tuzu bulunur ve dolgu maddesi olarak görev yapar. Çinko metali katodik olarak korumaktadır.

### 1.2.3.2. İnorganik Kaplama

Kimyasal reaksiyonlar sonucu metal üst yüzeyinde oluşan koruyucu nitelikteki oksit ve tuz tabakaları ile emaye ve beton kaplamalar inorganik kaplama tanımına girer.

- i) Anodik ve kimyasal işlemlerle üretilen,
- ii) Fosfat, kromat ve oksitleri içeren kaplamalar,
- iii) Seramik ve cam kaplamalar bu gruba örnek verilir.

- Anodik Kaplamalar

- Elektrolizle uygulanır.
- Genellikle alüminyum ve magnezyuma uygulanabilir.
- Korozyon direncini geliştirir.
- Levha metalin dayanıklılığını etkiler.

- Hidrofilik ve hidrofobik kaplamalar
- Dönüşüm kaplamaları
  - Metal yüzey bir kimyasal bileşikle dönüştürülür.
  - Genellikle daldırmayla uygulanır.
  - Boyanın yapışmasını sağlamak için boya bazlı uygulanır.
- Siyah oksitler
  - Yansıyan ışığı önlemek için kullanılır.
- Fosfat kaplama
- Kromat kaplama
  - Korozyon direncinin gelişmesini sağlar ( Kırımlı E., 2015 )

### 1.2.3.3. Akıllı Kaplama

Akıllı kaplamalar, kendi kendini iyileştiren kaplamalar, özellikle korozyon koruması için uyarlanmış olanlar, kaplama matrisinde dağıtılabilen veya başka yerlerde bildirildiği gibi akıllı taşıyıcılara yüklenebilen korozyon inhibitörlerinin kullanılmasıdır. Lokal ortamdaki herhangi bir değişikliğe hızlı ve verimli bir şekilde cevap verebilen fonksiyonel türlerle yüklü akıllı taşıyıcılarla modifiye edilmiş nanokompozit kaplamalar, kaplanmış metalik parçaların korozyonunu önlemek için avantajlıdır. Korozyon inhibitörlerinin akıllı taşıyıcılarda depolanması, inhibitör sızıntısını, inhibitör kaplama uyumsuzluğunu ve toplam inhibitör miktarını azaltmaya yardımcı olur. Hasar görmüş kaplamaların ömrünü uzatmak için önleyici veya iyileştirme stratejisi olarak yüksek potansiyel sunmaktadır. Kendi kendini iyileştirme işlevselliği çekici kabul edilmiştir çünkü hasarlı alanları (polimer onarımı) veya korozyon aktif alanlarını (korozyon iyileştirmesi) onarabilir (Yakubi A., 2012)

#### 1.2.4. Metalik Kaplama ile Koruma

Metalik bir yüzeyi korumak amacı ile üzerine kaplanan metal, ya bu metale göre ortama daha dayanıklı soy bir metaldir ya da bu metali korumak için kendisi tercihli olarak çözünür ve kapladığı metalin çözünmesine engel olur. Yani daha aktiftir. Birinci tip yani soy metal kaplamalarına örnek, bakır üzerine altın veya gümüş, çelik üzerine kalay kurşun veya krom kaplamadır.

İkinci tip, yani aktif kaplama metallerine ise, çelik üzerine çinko, kadmiyum, alüminyum kaplama örnek gösterilebilir.

#### 1.3. Soy malzeme ile kaplama

Soy metaller ile yapılan kaplamalarda meydana gelen hatalar, devamsızlıklar (çizikler, gözenekler, kesik-çentik kenarlar) altından açığa çıkan alt metal soy metale göre anot olur. Bu bölgelerde büyük katot – küçük anot etkisi ile şiddetli korozyon olayı görülür. Bu nedenle bu tip kaplamalarda kaplama hataları çok tehlikeli sonuçlar doğurur.

#### 1.4. Aktif metalle kaplama

Aktif kaplama metallerindeki küçük devamsızlıklar altından açığa çıkan alt metal ise korozyona uğramaz. Çünkü aktif metal kendisi harcanarak bir çeşit katodik koruma ile alt metali korur.

Aktif metaller ile kaplamada ilginç bir yöntem de, aktif metal yüzeylerinin kromat veya fosfat tabakası ile kaplanmasıdır. Bu durumda aktif metalin çözünmesi büyük ölçüde azalır.

Korozyonun önlenmesi çalışmalarında, koruma için hangi tekniğin nasıl uygulanacağı belirlenirken korozyonun doğası, sistemin özellikleri ve çevre koşulları dikkate alınır.

Uygulanan teknikler, ortam koşullarının değiştirilmesi, bir takım yüzey işlemleri ile metalik malzemenin korozif ortamla temasının önlenmesi, malzemeyi kendinden daha aktif bir metal ile galvanik olarak eşleme ya da dışarıdan bir güç

kaynağı yardımıyla potansiyel uygulayarak malzemenin daha soy hale getirilmesi işlemlerinden biri veya bir kaçının aynı anda uygulanmasıdır.

### 1.5. Metal Yüzeyi Korumak için Yapılacak İşlemler

Metallerin yüzeylerini korumak metalin kendisini korumaktır. Çünkü yüzeyde küçük bir noktada başlayan korozyon zaman içinde metalin iç kısımlarına doğru ilerler. Sonrasında paslanma ve çürüme meydana gelir. Bu durum metalin ekonomik ömrünü kısaltacaktır. Yılda üretilen demirin %20'sinin bu yolla devre dışı kaldığı düşünülürse, yüzeyi korumak amaçlı alınması gereken önlemlerin ne kadar önemli olduğu anlaşılacaktır. Burada demir ya da kullanılacak metalin yüzeyinde kimyasal aktifliği daha düşük olan başka metal ile kaplama işlemi yapılır. Böylece kullanılan metal dış etkilerden korunacaktır. Metal ve alaşımların yüzeyini korozyona karşı dayanıklı hale getirmek için tercih edilen yöntemlerden birisidir.

### 1.6. Polimer

Polimerler çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu makro moleküllere denilmektedir. Monomer denilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi ile birbirleriyle kimyasal bağ oluştururlar ve polimer moleküllerini meydana getirirler. Polimerleri diğer kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik ise molekül büyüklüğüdür. Bu nedenle polimer kelime olarak yüksek molekül ağırlıklı maddelerin çoğunu içine almaktadır. Polimerlerin üstün özellikli olmasında makromoleküler yapılarının etkisi daha fazla rol oynamaktadır. Örnek verecek olursak; mekanik özellikleri zincir büyüklüğü ile belirlenecektir. Polimerler katıların bir alt grubudur. Katılar, kendi içinde küçük organik molekülleri de içine alacak şekilde düşük molekül ağırlıklı ve yüksek molekül ağırlıklı katılar şeklinde 2 gruba ayrılarak incelenebilir.

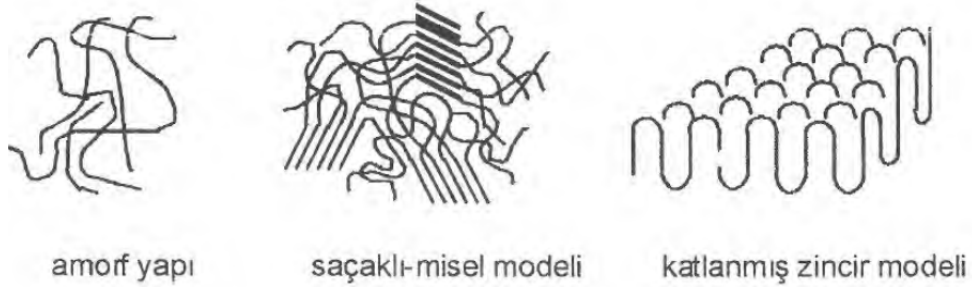
Polimer zincirlerinin biçimleri polimer özelliklerini etkilemektedir. Polimer molekülleri doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı yapılarda olabilir. Çapraz bağ oranının fazla olması ağ yapılı polimerlere yol açacaktır.

Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip olan polimer eritilebilir ya da uygun çözücülerde çözünebilirler. Ağ yapılı bir polimerin eritilmesi veya çözünmesi mümkün değildir. Zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içerisinde termoplastikler, elastomerler ve termosettingler olmak üzere 3 gruba ayrılır.

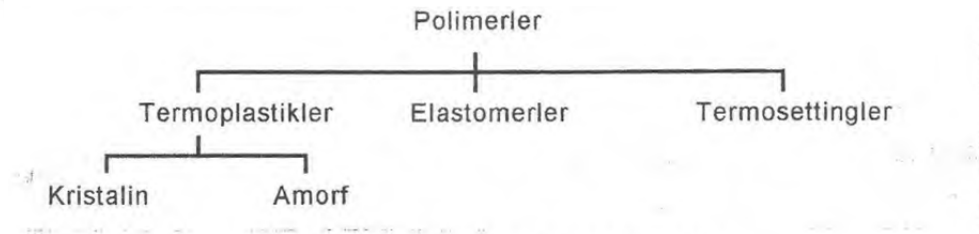
### 1.6.1. Termoplastik

Termoplastik, plastik kelimesini karşılayan gruba denir. Günlük hayatta kullanılan polimerler içinde en çok termoplastikler kullanılır. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içermektedir. Yeniden şekillendirilebilir ve uygun çözücülerde kolayca çözünebilirler. Plastikler amorf veya kristalin yapıda olmaktadır. Amorf polimerde zincirler rastgeledir ve belli bir düzen içerisinde değildir. Kullanılan plastikler kristalin ve amorf kısımları beraber yapılarında taşır bu durumda yarı-kristalin yapı şeklinde isimlendirilir. Bu sebeple kristalin termoplastikler tanımı yarı-kristalin termoplastikleri de kapsamaktadır. Fakat kristalite oranı polimerden polimere farklılık gösterebilir. Bir polimerin kristalizasyon yeteneği moleküler düzen, dallanma, moleküler içi ve moleküler arası etkileşimler gibi etkenlere bağlıdır. Yarı-kristalin polimerler için önerilen saçaklı-misel ve katlanmış zincir modelleri şekil 1' de gösterilmiştir.





Şekil.1.1. Amorf ve kristalin yapı modelleri



Şekil.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

### 1.6.2. Elastomerler

Elastomerler (kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme işlemi ile uzarlar ve çekme işlemi kalkınca ilk boyutlarına dönerler. Bu durum polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar fakat çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk haline geri dönecektir. Çapraz bağlar oluştuğundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir.

### 1.6.3. Termoset Polimerler

Termoset polimerler en basit tanımıyla, kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak sertleşen ve tekrar ısıtıldığında yumuşamayan polimerlerdir. Termoset kelimesinin kökenine baktığımızda, bu polimerler termoset adını, ısı işlemi altında kalıplandıkları için termo ve verilen şekil bir daha bozulamayacağı

için set adını almışlardır.

Termosettingler daha fazla çapraz bağ içeren üç boyutlu sert polimerlerdir. Elastomerler gibi sıcaklık uygulamasıyla eritilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılması sonucu bozunurlar. Termosetting polimerler şekillendirilmeden önce viskoz sıvı şeklindedir. Çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren kalıplama işlemi sonrası kullanılabilen termosetting malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı, reçine olarak adlandırılır. Bu sebeple termosetting polimerler yerine termosetting reçineler şeklinde tanımlanır.

Ön polimer kelimesi ise kısmen polimerize edilmiş, akma özelliğini koruyan demektir. Ön polimerle beraber çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren reçineye ısı, ışın gibi uygulamalarla beraber çapraz bağlı yapıya dönüştürülür ve termosetting ürün elde edilmiş olur.

Termoset Çeşitleri:

- I. Fenolik Reçineler
- II. Epoksi Reçineler
- III. Amino grup Reçineler
- IV. Polieüretan Reçineler
- V. Doymamış Polyester Reçineleri
- VI. Silikon Polimerler

Olarak 6 grupta incelenirler.

### **1. Fenolik Reçineler**

En önemli fenolik reçine, fenol ve formaldehitten hazırlanarak oluşturulur. Fenolik reçineler çeşitli dolgu maddeleri ile birleştirilerek fenolik kalıplama bileşikleri oluşturulur. Isı ve basınç altında kalıplandıklarında, iyi ısı ve kimyasal direnç, iyi elektrik kuvveti, iyi boyutsal kararlılık ve düşük maliyette kalıplaşabilme özelliği gösterirler. Kontrol plakların laminesinde, fren

balatalarında bağlayıcı olarak kullanılırlar. Ayrıca kapayıcılarda da kullanım alanları mevcuttur.

## 2. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler temelde polieterlerdir. Ancak başlangıç maddeleri nedeniyle ve içlerinde epoksi grubu taşıdıkları için epoksi reçine denilmektedir.. Epoksiler koruyucu ve dekoratif kaplama, elektrik ve elektronik parçalar, yapıştırıcılar, yapısal ve destekli parçalar, bina ve inşaat gibi çok değişik alanlarda kullanılır. Kimyasal dirençleri, sertlikleri ve yapışma özelliklerinden dolayı epoksiler otomotiv sanayinde, cihaz imalinde, astar olarak teneke kutu kaplamalarında tercih edilirler. %100 katı uygulamalarında (tozlar), kalın film boru kaplaması en büyük kullanım sahalarıdır.

**Avantajları:** Mekanik özellikleri iyidir. Suya dayanım gösterirler. Islakken 140°C, kuruyken 220°C 'ye kadar ısı dayanımı göstermektedirler ve sertleşme sırasında düşük oranda çekmeye uğramaktadırlar.

**Dezavantajları:** Yüksek maliyetlidirler. Doğru karışım yapılması büyük önem taşımaktadır ve cilde aşırı zararlıdır.

## 3. Amino grup Reçineler

En önemli amino grup reçineleri, üre ve melaminin formaldehit ile karıştırılmasıyla meydana gelir. Oda sıcaklığında katı, sıvı ve kuvvetlendirilmiş halledirler. Bir katalizör ısı altında sertleşir. Amino grup plastikler üre ve melaminden oluşur. Amino grup reçineleri, sert, rijit, aşınmaya dayanıklı, yük altında çok az şekil değişikliği gösterirler. Alev karşı dayanıklıdır. Ağaç yapıştırıcıları, kaplamalar örnek gösterilebilir.

## 4. Poliüretan Reçineler

Üretan polimerlerin -NHCOO- grubu izosiyanat ve glikol reaksiyonu ile meydana gelir. Üretan köpükleri üretirken, polimer zincirindeki fazla izosiyanat

grupları suyla ya da kaboksilik asitle tepkimeye girerek karbondioksit oluşumunu gerçekleştirir. Oluşan karbondioksit gazının yarattığı basınç polimerde köpük oluşmasına sebep olur ve aynı zamanda çapraz bağlanma da bu reaksiyondan etkilenir.

### 5. Doymamış Polyester Reçineler

Polimer zincirlerinde çift bağlar bulunan poliester polimerler için kullanılan bir tabirdir. Bu tür poliesterler, glikoller ve anhidritler arasındaki tepkime üzerine sentezi yapılabilir. Doymamış polyesterlerin kalitesi, çapraz bağ yakınlığına bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerlerin modülü ve ısı kararlılığında yükselme olur, buna karşın vurma dayanımı azalır. Doymamış poliesterlerin, kolay işlenme, uçucu yan ürün oluşturmama, hızlı çapraz bağlanma, açık renk, boyutsal kararlılık gibi avantajları mevcuttur. Ayrıca fiziksel ve elektriksel özellikleri de iyi özellik göstermektedir. Kimyasal maddelerden fazla etkilenmezler. Reçine karışımının bileşimi ayarlanarak alevlenmeye, kimyasallara ve yaşlanmaya karşı dirençleri daha iyi hale getirilebilir.

### 6. Silikon Polimerler

Aynı karbon atomu gibi, silikon atomu da kovalent bağ yapmaktadır. Siloksan bağı daha karardır ve bu yüzden piyasadaki silikon bazlı polimerlerde sıklıkla tercih edilir. Siloksan bazlı polimerleri, kayganlaştırıcı sıvı, kalıp ayırma sıvısı, yağ, cila, reçine ve kauçuk olarak kullanılırlar. Silikon bazlı polimerler, silanolların yoğunlaşma reaksiyonu sonucu oluşmaktadır

Doğadaki kullanılan birçok malzeme polimerden oluşmaktadır. Polimerler doğal polimer ve sentetik polimer şeklinde 2 grupta incelenir. Bitki ve hayvan yapısının temel molekülleri sentetik polimere benzerken doğal polimerlere örnek olarak ipek, kauçuk, selüloz gösterilebilir. Polimerler yapıları itibariyle birlerinden farklıdır. Günlük yaşantımızda kullandığımız boya, plastik, kauçuk, yapıştırıcılar

vb. gibi malzemeler polimere örnek gösterilebilir. Polimerler ucuz, hafif, metalik özellikleri genel olarak uyumlu, kolay şekil verilebilen maddelerdir. Ayrıca çeşitli amaçlarla kullanılabilirler, kimyasal olarak inert ve korozyona dayanıklı maddelerdir. Sahip olduğu bu özelliklerden ötürü birçok alanda (kimya, tıp, biyoloji, endüstri, fizik gibi) çalışma amaçlı tercih edilirler (Saçak M., 1998)

### 1.7. Çelik

Çelik demir ve karbon alaşımıdır. Bütün çelikler karbon çeliğidir. Karbon çeliği, ana alaşım elementi olarak karbonu olan çeliği belirtmek için kullanılır. Karbon çeliğindeki özellikler çoğunlukla sahip olduğu karbon miktarı ile tanımlanır.

Karbon içeriğine dayanan dört çeşit karbon çeliği vardır. Bunlar;

- Düşük Karbonlu Çelik (% 0,05-0,25 karbon)
- Orta Karbonlu Çelik (% 0,30-0,59 karbon)
- Yüksek Karbonlu Çelik (% 0,6-0,99 karbon)
- Çok Yüksek Karbonlu Çelik (% 1,0-2,0 karbon)

Karbon içeriği arttıkça sertlik artar ve ısı işleminden geçebilir. Bu nedenle, çok güçlü ve sert olurlar buna bağlı olarak süneklikleri düşük olacaktır.

#### 1.7.1. Yumuşak Çelik

##### **Kaliteli Metal ST-37**

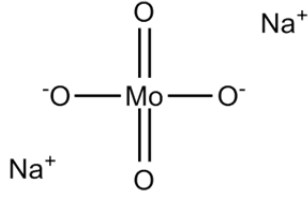
ST37 çeliğin genel yapı malzemelerinde kullanılan 7 türünden bir tanesidir. Sıcak üretim sonucu oluşan çeliğin tekrardan işleme alınarak soğuk çekme işlemi uygulanması sonucu oluşturulan madde ST37'dir. Bu işleme transmisyon adı verilir. Bu işlem bir nevi sıkıştırma işlemi olarak geçmektedir. Soğuk çekme tekniği sonucunda çelik yeni özellikler kazanarak daha dayanıklı hale getirilmiş olur. Bu işlem sonunda oluşan ST37'nin başlıca özelliklerine bakılacak

olursa çelik hassas ölçü toleranslarına gelmiş olur, sıcak haddedeki halinden daha üst düzey bir yüzey kalitesine sahip olur, ürünün çekme kalitesi arttırılmış olur, ürünün sertliği artar ve sünme durumu azalmış olur. Transmisyon çelik türleri talaş kaldırılmasında sert bir yapıya sahip olmadıkları için daha rahat işleme konulmaktadır. Ancak otomat çeliği kadar kolay şekilde talaş kıramadığından dolayı işlem süresi biraz daha uzun olabilir. Genel olarak kullanılma sebebi ise otomat çeliklerine göre daha ekonomik olmasıdır. Değişime uğramış çelikler daha çok çekme ve kopma dayanımlarına göre isimlendirilir. ST37ürünün minimum çekim kuvveti  $370 \text{ N / mm}^2$  'dir.

Değişime uğramış çelikler düşük karbon değeri sayesinde yüksek kaynak kabiliyetine sahiptir. Bu sayede montaj işlemi sırasında ve montaj işlemi sonrasında kaynak işlemi gerektiren makine parçalarında, otomotiv ekipmanlarında, millerde ve sanayi imalatının birçok parçasında kullanılmakta ve işleri daha da kolaylaştırmaktadır. Bu sebepten çok tercih edilmektedir.

### 1.8. Sodyum Molibdat dihidrat

Endüstride hem oksitleyici olmayan bir anodik inhibitör olarak hem de korozyon inhibisyonu amacıyla kullanılmaktadır. Nitrit-amin ile inhibe edilen sıvılara sodyum molibdat ilavesi nitrit ihtiyacını önemli ölçüde azaltır ve karboksilat tuz sıvılarının korozyona karşı korumasını arttırmaktadır. Molibdat karışımları iyi korozyon önleme etkisi elde etmek için polifosfatlar, glukonat, çinko tuzları ve benzotriazol ile birlikte kullanılır. Molibdat yüksek termal kararlılığa sahiptir ve yerel aşırı ısıtma veya yüksek ısı akış yoğunluğu dolaşım su sistemi içinde kullanılabilirler. Buna ek olarak, sodyum molibdat genellikle tespit ajanları ve korozyon önleyicileri olarak kullanılır.



IUPAC Adı: Sodyum Molibdat

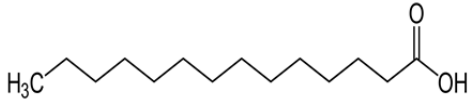
Kimyasal Formül: Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

Molar Kütlesi: 205,92 g/mol

Yoğunluk: 3,78 g/cm<sup>3</sup>

Erime Noktası: 687 °C

### 1.9. Miristik Asit



Moleküler Formülü: C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>

Moleküler Ağırlık: 228,376 g/ mol

Erime Noktası: 129 °F = 54,4 °C

Yoğunluk: 129 °F' da 0,8622 g/cm<sup>3</sup>

Aynı zamanda tetradekanoik asit olarak adlandırılır ve doymuş yağ asitleridir. Miristik asit, hindistan cevizi yağı ve palmiye yağı olarak kullanılmaktadır. Miristik asit veya tetradekanoik asit, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>COOH moleküler formüllü, süt ürünlerinde yaygın bulunan bir doymuş yağ asitidir. Miristat, miristik asitin baz halidir, isminde "miristat" bulunan bileşikler miristik asitin tuzu veya esteridirler. Ayrıca gıda katkı maddesi olarak topaklanmayı önleyici olarak kullanılmaktadır. . Katı, beyaz ve kristal görünümündedir.

### 1.10. Korozyon Hızını Belirleme Yöntemleri

Metalin korozyona uğraması korozif ortamda anodik olarak çözünmesi işlemidir. Metalin korozyona uğraması, metalin yapısına, ortam özelliklerine ve metalin korozyona yatkınlığına bağlıdır. Anodik reaksiyonun hızı korozyon hızını vermektedir. Korozyon hızı birçok yöntemle bulunabilir. Korozyon hızını belirlemek için kullanılan kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler maddeler halinde aşağıda verilmiştir (Üneri 1998, Yalçın ve Koç 1999):

1. Kütle Kaybı Metodu
2. Tafel Ekstrapolasyonu
3. Katodik Tafel Ekstrapolasyonu
4. Lineer Polarizasyon Yöntemi
5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

#### 1.10.1. Kütle Kaybı Yöntemi

Bu yöntemde metal korozif ortamda bir süre bekletilir ve korozif ortamdan önceki kütlesi ile korozif ortamdan sonraki kütlelerinin farkı kütle kaybı yöntemini vermektedir. Burada bulunan tartım sonucu birim zamanda birim yüzeydeki kütle kaybı olarak tanımlanır. Ancak bu yöntemle hassas sonuç alabilmek için daha uzun süre beklemek gerekmektedir. Bu nedenle tercih edilmezler. Son yıllarda geliştirilen elektrokimyasal yöntemler bu yöntemin yerini almıştır.

$$\text{Korozyon Hızı} = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A} \quad (3.1)$$

$$\Delta m = \text{Kütle kaybı}, \Delta t = \text{Zaman aralığı}, A = \text{Yüzey Alanı} \quad (3.2)$$

#### 1.10.2. Tafel Ekstrapolasyonu

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde, korozyona uğrayan metalin anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir ve teğetler çizilerek kesişim noktası



bulunur. Sistem için korozyon hızı  $i_{kor}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  bulunur. Bir sistem için denge tepkimesi akım yoğunluğu  $i_0$  sabit olduğu için aşağıdaki bağıntı verilir(  $a_a = 2,3 \beta_a \log i_0$  ve  $b_a = 2,3 \beta_a$ ).

$$\eta_a = -a_a + b_a \log i \quad (3.3)$$

Katodik bağıntı da aşağıdaki gibidir.

$$\eta_c = -2,3 \beta_c \log i/i_0 \quad (3.4)$$

En genel haliyle şu şekilde gösterilir:

$$( b_c = 2,3 \beta_c \text{ ve } a_c = 2,3 \beta_c \log i_0 )$$

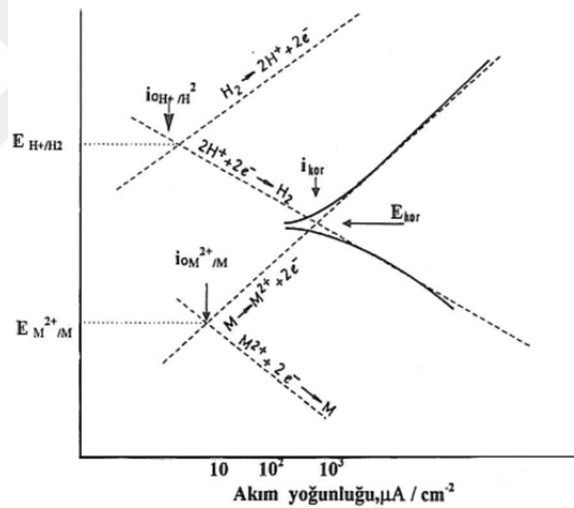
$$\eta_c = a_c - b_c \log i \quad (3.5)$$

Aktivasyon aşırı gerilimi ile akım yoğunluğu arasındaki bağıntıları yarı logaritmik şekilde veren yukardaki bağıntılar Tafel Bağıntıları olarak adlandırılmaktadır. Tafel sabitleri denilen  $a_a$ ,  $a_c$ ,  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  hem elektrotta yürüyen olaylara hemde elektrodun bulunduğu ortama göre farklılık göstermektedir. Tafel bağıntılarına baktığımızda 0,052 volttan daha büyük gerilimlerde, aşırı gerilim  $\eta$ ,  $\log i$  ile lineer olarak değişiklik göstermektedir. Bu eğrilerin eğimleri ise  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  ye bağlıdır ve  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  ise aktarım katsayılarına ve alınıp verilen elektron sayısına bağlıdır. Eğrilerin şekli  $a_a$  ve  $a_c$  ile yani yük değişimi akım yoğunluğu  $i_0$ , aktarım sayısı  $\alpha$  ve alınıp verilen elektron sayısı ile değişiklik göstermektedir.

### 1.10.3. Katodik Tafel Ekstrapolasyonu

Katodik tafel ekstrapolasyon isminden de anlaşılacağı üzere yalnızca katodik polarizasyon eğrisi elde edilebilmektedir. Platin gibi soy bir metalden yapılan yardımcı elektrot aracılığı ile deney elektroduna katodik akım verilir ve devreden geçen akımın ölçülmesi sağlanır. Çizilen potansiyel-log (akım yoğunluğu) grafiğinden korozyon akımı Tafel doğrusal bölgesinin, korozyon

potansiyeli ekstrapolasyonu ile bulunmaktadır. Yöntemin duyarlılık derecesi yüksektir. Bu nedenle küçük korozyon hızlarını kısa sürede belirler. Ancak, bu yöntemin uygulanmasında birçok sınırlama mevcuttur. Doğruluğundan emin olmak için Tafel bölgesi en az on kat bir akım yoğunluğu aralığında olmalıdır. Korozyon sistemlerinde, bu duruma derişim polarizasyonu ve diğer etkenler nedeniyle erişilememektedir. Ayrıca, bu yöntem yalnız bir indirgenme olayı içeren sistemler için uygulanmaktadır. Çünkü birden çok indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinden sapma gerçekleşmektedir. Bu yöntem, özellikle direnç polarizasyonu nedeniyle anodik Tafel eğrisi elde edilemeyen koşullarda kullanılması tercih edilmektedir.



Şekil.1.3. Tafel Ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının ( $i_{kor}$ ) bulunuşu

#### 1.10.4. Lineer polarizasyon yöntemi

Stern ve Geary, aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeline yakın bölgede  $\Delta E$  ( $\Delta E \approx 10\text{mV}$ ) potansiyel farkı ile devreden geçen  $\Delta I$  akımı arasında aşağıdaki bağıntının geçerli olduğunu ispatlamışlardır.

$$i_{kor} = [b_A b_K / 2.303 (b_A + b_K)] [\partial I / \partial E] = [b_A b_K / 2.303 (b_A + b_K)] [1/R_p] = B/R_p \quad (3.6)$$

Bu denklemde  $i_{kor}$  korozyon akımı,  $b_A$  anodik,  $b_K$  katodik Tafel doğrularının eğimini göstermektedir. Burada, eğim polarizasyonu direncinin tersidir. Yani,  $\partial I / \partial E = 1/R_p$  olarak verilir.  $R_p$  polarizasyon direncidir. Akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal kısmın eğiminden polarizasyon direnci bulunur ve Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak da korozyon hızı hesaplanır.

#### 1.10.5. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi elektrotun korozyon davranışını karakterize ederken kullanılan bir yöntemdir. Elektrot karakterizasyonu, polarizasyon direncinin ( $R_p$ ), korozyon hızının ve elektrokimyasal mekanizmanın belirlenmesini sağlar. Yöntemin kullanışlı oluşu, korozyon prosesini bir elektrik devresi ile modelleyerek alternatif akım impedansı verilerinin analizinin yapılmasına olanak vermesidir. EIS tekniği elektrot/çözelti ara yüzeyi için bir eşdeğer devrenin cevabını içermektedir. Değişen sinyaller ve tarama hızlarında uygulanan küçük genlikli potansiyel uyarı ile bu cevap aktarma fonksiyonları yardımıyla analizi yapılır. İmpedans metotlarında korozyon mekanizması ve polarizasyon direncini belirlemek amacıyla eşdeğer devre şeklinde modellenmiş bir korozyon sisteminde küçük genlikli sinüs dalga sapması kullanılmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmakta olup yöntemin esası aşağıda kısaca açıklanmıştır (Erbil, 1987).

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**Yao, M.** ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada su esaslı poliakrilat lateks kaplamaların korozyon direncini geliştirmek için bir epoksi poliakrilat (EP/PA) EP içeriği yüksek kompozit lateksin korozyon önleyici miniemulsion polimerizasyonu yöntemi ile kaplamalar geliştirilmiştir. Geçirgenlik elektron mikroskopisi gösteriyor ki EP/PA kompozitlerinin küresel şekilleri vardır ki çapları 130-190 nm aralığındadır. Ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetre ve termal gravity analizi EP/PA kompozit kaplamaların iyi uyumluluk ve termal stabilite gösterdiğini önermiştir. EP/PA kaplama kompozitinin bariyer özelliği çapraz bağlama EP grupları ve primer aminler film oluşumu sırasında dikkate değer şekilde artmıştır. Ayrıca fosfat emülgatör uygulanarak metalin daha fazla paslanması önlenmek istenmiştir. Pasif tabaka oluşturarak korozyondan korunmuştur. EP/PA kompozit kaplamaların korozyon direnci inşaat demirinin üzerinde, Tafel polarizasyon testi, tuz püskürtme testi ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. Tafel polarizasyonu test sonuçları EP/PA kompozit kaplamaların yılda 1.2 µm' den düşük korozyon hızı olduğunu gösteriyor ki, PA kaplamalardan 24 kat daha iyidir. Bu nedenle, elde edilen EP/PA kompozitleri su esaslı poliakrilat latekslerinin korozyon direnci dikkate değer şekilde geliştirilmiştir ve sulu ortamlarda metal kaplamaların kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

**Miklečić, J.**, tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada ısı olarak değiştirilmiş (TMT) kayın ağacından örnekler, su esaslı bitmiş nano boyutlu ZnO ve TiO<sub>2</sub> –rutil ile modifiye edilmiş poliakrilat kaplamalar doğal ve yapay hava şartlarına maruz kalmıştır. Ahşabın ömrünü uzatmak ve doğal görünümünü korumak için en az düzeyde zararlı kimyasal kullanarak şeffaf kaplamaların araştırılması ve geliştirilmesi çok önemlidir. Bu nedenle, nano boyutta inorganik UV absorplayıcı kaplamaların ve ahşabın dayanıklılığını arttırıyor bu nedenle çok kullanılıyor. Maruz kalma sırasında görsel olarak inceleme yapılmıştır. Ayrıca renk

değişikliği, parlaklık ve yapışkanlıkları kaydedilmiştir. Isıyla modifiye olan yüzey ve film arasındaki tepkime incelenmiştir. Sonuçların gösterdiğine göre, TiO<sub>2</sub>-rutil ve ZnO nanopartiküllerinin su esaslı poliakrilat kaplamalarına eklenmesi ısı olarak değiştirilmiş kayın ağacının renk stabilitesini geliştirmiştir. Ancak nano boyutlu ZnO çatlamayı ve soyulmayı arttırmıştır ve filmin ısı olarak değiştirilmiş kayın ağacında yapışma direncinde kayıplara neden olmuştur.

**Garcia, S.,J.** ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada kapsüllenmiş suya reaktif bir organik maddeye dayanan ve kendi kendini iyileştiren antikorozyon organik kaplama ile çalışılmıştır. Silil ester, kapsüllenmiş sistemin kendi kendini iyileştirme kabiliyetini ve reaktivitesini kanıtlamak için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve tarama titreşimli elektrot tekniği (SVET) kullanılmıştır. Kendi kendini iyileştiren organik kaplamaların geliştirilmesi ve değerlendirilmesinde kullanılan teknikler ve önerilen silil ester korozyondan korunmada iyi sonuçlar vermiştir.

**Chattopadhyay, D.K.** ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada epoksi akrilatlar/ metakrilatlar, epoksi novolak veya bisfenol –A epoksi reçinenin akrilik asit veya metakrilik asit ile reaksiyona sokulması sonucu olmuştur. Reçineler UV kürlenmesi ile çeşitli oranlarda trimetilol propan triakrilat (TMPTA) ile kürlenmiştir. Termal, termo-mekanik, mekanik ve çekme özellikleri için şeffaf kaplamalar karakterize edilmiştir. Kaplamaların yüzey özellikleri açılı ile değerlendirilmiştir. Çözülmüş X ışını fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür (AR-XPS). %10 TMPTA içeren formülasyonların iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Mevcut araştırmada radyasyonla kürlenmiş epoksi akrilat /metakrilat formülasyonlarının çevre dostu olduğu aynı zamanda özelliklerinin de iyi performans gösterdiği görülmüştür.

**Yüce,A.O.** tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada 2-tiyobarbitürik asidin (2-TBA) ve rodaninin inhibitör etkisiyle yumuşak çeliğin performansı 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te incelenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal impedans

spektroskopisi (EIS) kullanarak çözelti ve hidrojen değişimi ve açık devre potansiyelinin değişimi gibi uzun vadeli testler daldırma süresi ile sağlanmıştır. 298K' de potansiyodinamik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 2-TBA ve rodaninin inhibitör etkisi gösterdiğini göstermiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde yumuşak çeliğin aşınması inhibitör konsantrasyonu ile görülmüştür.

**Souto, R., M.** ve arkadaşları tarafından 1993 yılında yapılan çalışmada metal, poliüretan esaslı bir film ile kaplanmış bir karbon çelik substrattan oluşmaktadır. Klorür anyonlarının varlığında ve yokluğunda yapılan SEM ölçümleri Cl<sup>-</sup> anyonlarının neden olduğu spesifik etkiyi saptamıştır. Elektrolit, klorür iyonları içerdiğinde 1 günden daha kısa daldırma süreleri için yüzeyin pürüzlenmesini gözlemlemiştir. Ayrıca bir substrat üzerine uygulanan polimerik bir filmin yüzey durumundaki değişiklikleri izlemek için geri besleme modunda tarama elektrokimyasal mikroskopisi kullanılmıştır.

**Mirzakhazadeh, Z.** ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada çinko alüminyum polifosfatın (ZAPP) ve 2-merkaptobenzimidazolün (MBI) çözücü kaynaklı bir epoksi poliamid tabakası ile kaplanmış yumuşak çeliğin korozyon koruması üzerindeki sinerjik etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) verilerinin ağırlıkça %3.5 NaCl çözeltisine 70 gün daldırma işlemi ile üzerindeki büyüklüğü ve eğilimleri kombine inhibitörlerin sadece ZAPP veya MBI içerenlere göre daha iyi korozyon koruması gösterdiği görülmüştür. Çekme testleri birleşik inhibitör sistemlerinin geliştirilmiş bir yapışma mukavemeti sağladığını göstermiştir. Arttırılmış korozyon performansı SEM ile doğrulanan kaplama/metal arayüzeyinde koruyucu bir tabakanın çökmesi ve elektrolitlere maruz kaldığında elektrokimyasal çalışmalar ile alakalı olduğu görülmüştür.

**Kaur, H.** ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada çapraz bağlı poli(stiren- ko-di-vinil) doğal yeri dışında ilave edilerek hazırlanan çözücü bazlı polimerik çok katmanlı kaplamalar polistiren –etil benzen içindeki benzen

simüle edilmiş yumuşak çeliğin korozyondan korunması deniz suyu ve asit yağmuruna eşdeğer su ortamı hazırlanarak incelenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile hazırlanan polimer kaplamaların korozyon direncini görmek için %3.5 NaCl sulu çözeltisi kullanılmıştır. EIS analizi &1 eklenerek hazırlanan numune çözeltisinin poli(stiren)-etilbenzen çözeltisindeki çapraz bağlı polimer çözeltisinin korozyon direncine kıyasla %2 ve %3 eklenerek hazırlanan çözeltilerin daha iyi korozyon direnci gösterdiği sonucuna varılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile yapılan ölçümlerde polimer çözeltisi ile kaplanmış substratın poli(stiren)-etilbenzen çözeltisindeki çapraz bağın %1'lik çözeltinin korozyon direnci %2 ve %3 eklenerek hazırlanan çözeltilere göre daha az olduğu görülmüştür.

**Sharifalhoseini, Z.** ve arkadaşları tarafından 2019 yılında yapılan çalışmada akrilik reçine kaplaması incelenmeden önce çinko oksit (ZnO) ve grafen oksit (GO) nano yapılarının yumuşak çeliğin yüzey modifikasyonu üzerindeki sinerjik etkisine bakılmıştır. İlk olarak çelik yüzey, ultrasonik ışımaya varlığında ön işlemden geçirilmiştir. Daha sonra ZnO nano yapılar siklik voltametri tekniği ile sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş hummer'ın yöntemiyle hazırlanan GO nano yaprakları elektroforetik biriktirme (EPD) tekniği kullanılarak ZnO içeren yüzeyler üzerine bırakılmıştır. EPD zamanı değiştirilerek 2.84, 4.47 ve 9.47  $\mu\text{m}$  kalınlığında GO kaplamaları elde edilmiştir. 4.47  $\mu\text{m}$  hibrid ZnO/GO yapılarının üretimi için optimum değer olarak bulunmuştur. Daha sonra tüm numuneler spin kaplama tekniği ile ince bir akrilik reçine tabakası (10  $\mu\text{m}$ ) ile kaplanmıştır. Sonuçlar ise hibrit ZnO/GO nano yapılarının altındaki numunenin korozyonu önleme performansında önemli bir gelişme gösterdiğini göstermiştir. Başka bir deyişle  $R_p$  150000  $\Omega \text{ cm}^2$ 'den 380000  $\Omega \text{ cm}^2$ 'ye yükseltilir. Ortaya çıkan yüzey koruyucu parlak siyah kaplamalar kullanım potansiyeline sahiptir. ZnO, GO reçine ve metalin oksijen fonksiyonel grupları arasındaki gelişmiş korozyon koruması altında yüzey, yüzey pürüzlülüğü ve moleküler etkileşimlerin rolü gösterilmiştir.

**Qiu, S.** ve arkadaşları tarafından yapılan 2017 yılındaki çalışmada ortak organik çözücü içinde iyi işlenebilirlik ve iyi dispersiyona sahip sülfonatl polianilin (SPANI) 2- aminobenzen-sülfonik asit ve anilin kopolimerizasyonu yoluyla sentezlendi. UV-VIS, Raman, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskopisi ile tanımlanmıştır. SPANI/Epoksi çelik substrat üzerindeki kompozit kaplamalar ağırlıkça %3.5 NaCl çözeltisi ile elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve polarizasyon eğrileri kullanılarak incelenmiştir. SPANI ile olan kompozit kaplamalar yüksek impedans “modülü ile mükemmel koruyucu performans sergilemiştir. Epoksi kaplama 80 gün daldırma sonrası geçersizken kaplama olmayanlar ise 120 gün daldırma işlemi yeterli gelmiştir. Sonuç olarak çelik substratın kompozit kaplama içeren SPANI tarafından pasifleştirilmesi bileşimi ve kaplamanın altındaki pas oluşumundan kaynaklanmaktadır. Kendinden katkılı SPANI'nın  $Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$ ’ ten oluşan bir metal oksit filmi oluşturarak kompozit kaplamaların antikorozyf özelliğini geliştirdiği sonucuna varılmıştır.

**Tüken, T.** tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada polipirol (ppy) ve polianilin (PAni) kaplamalar siklik voltametri tekniği kullanılarak bakır üzerinde elektro sentezlenmiştir. Sonra bu kaplamalar çinko parçacıklarının sulu çinko sülfat çözeltisinden birikmesi ile modifiye edilmiştir. Çinkonun elektrodepozisyonu  $0.75 \text{ mg/cm}^2$  miktarında  $-1.20 \text{ V}$  sabit potansiyel değerinde elde edilmiştir. Çinko modifiye polimer kaplamaların korozyon performansı %3.5 NaCl çözeltisinde araştırılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri kullanılmıştır. Çinko parçacıkları polimer kaplama gözenekleri içinde hacimli şekilde çinko korozyon ürünlerini oluşturmuştur. Bu sayede polimer filmlerin bariyer özelliğini geliştirmiştir.

**Sığırcık, G.** Ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada polipirol kaplamaların çelik üzerindeki elektrosentezi 1-etil 3-metilimidazolyum bis (triflorometilsulfonyl) imid (EMITFSI) iyonik sıvısında araştırılmıştır. Elektriksel iletkenlik, morfoloji, yapışma, geçirgenlik ve koruma verimliliği



yorumlanmıştır. Bu amaçla SEM ve ATR-FTIR spektroskopisi ölçümleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), sıcaklığa bağlı potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal gürültü ölçümleri kullanılmıştır. İyonik sıvı sentez ortamı düşük geçirgenliğe ve daha iyi elektrik iletkenliğe sahip bir polimer film sunmaktadır. Ancak sulu çözeltiden elde edilen kaplamalara kıyasla çelik üzerinde zayıf yapışma gibi bir dezavantaja sahiptir. Farklı sentez koşullarının üstünlüklerini birleştirmek için iki katmanlı kaplama sistemi hazırlanmıştır. Bu kaplamanın daha iyi kaplama özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

**Tüken, T.,** ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada polianilin (PANi) kaplama (1.1m kalınlığında) sulu okzalik asit çözeltisi içeren 0.1M anilinden siklik voltametri tekniği kullanılarak yumuşak çelik (MS) üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sonra polianilin kaplama çinko parçacıklarının 0.2M ZnSO<sub>4</sub> çözeltisinde birikmesiyle modifiye edilmiştir. Çinko parçacıklarının (yaklaşık 1 mg/cm<sup>2</sup>) elektrodepozisyonu -1.20V sabit potansiyel değerinde elde edilmiştir. Çinko ile modifiye edilmiş PANi kaplamanın korozyon performansı elektrokimyasal empedansı ve anodik polarizasyon eğrileri kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde araştırılmıştır. Ayrıca tek PANi kaplı yumuşak çelik ve çıplak çinko (Zn) numunelerinin korozyon davranışı karşılaştırma için araştırılmıştır. Çinko birikiminin polimer filmin geçirgenliğini önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Ayrıca çinko parçacıkları yumuşak çeliğe oldukça uzun süre daldırma süresi boyunca önemli katodik koruma sağlamıştır. Polimer fil elektriksel iletkenlik sağlamıştır. Substrat ve çinko parçacıkları arasında katodik koruma verimliliğini arttırmıştır. Ayrıca çinko parçacıklarının korozyonu çinko modifiye PANi kaplama sisteminin bariyer özelliğini geliştiren korozyon ürünüdür.

**Michael Alonso Frank** ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yapılan çalışmada farklı metal yüzeylerin yüzey özelliklerini uyarlamak için kendinden montajlı mono katmanlar (SAMs) kullanılmıştır. Tipik olarak SAM' ler yüzeyde oluşan ince bir oksit tabakasının yüzey hidroksillerine bağlanabilir. Yüzey hidroksilleri daha az soy bir metale veya soy metal özelliklerine sahiptir. Farklı

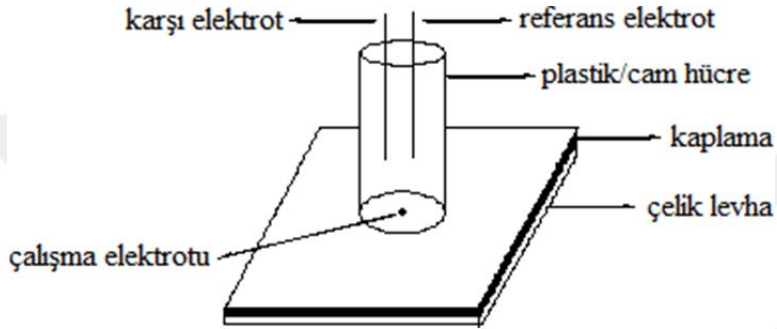
bağlanma gruplarına bağlı SAM'lerin etkileri ve tabakanın ıslanabilirliği, korozyon direnci ve homojenliği ile ilgili zincir uzunlukları incelenmiştir. Paslanmaz çelik yüzey ASIS316L ve karbon çeliği N80. etanolik çözelti içindeki alkil karbonik ve fosfonik asitler hidrofobik bir tabaka oluşturmak üzere seçilmiştir. Toplam frekans üretme (SFG) analizi ile birlikte ihtiyaca göre korelasyonları araştırmak için temas açısı ve elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Islanabilirlik, korozyon direnci ve bir tarafta tabaka homojenliği ve zincir uzunluğu, konsantrasyon ve daldırma süresi diğer tarafta olacak şekilde ölçüm alınmıştır. Katmanların homojenliği ve elde edilen yüzey hidrofobikliği daldırma süresinin temas açısının artmasıyla arttığı görülmüştür. Daldırma işlemi yaklaşık 2 gün daldırma süresi (120 °C) için maksimum değere ulaşmıştır.



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

Elektrokimyasal çalışmalar 3elektrot tekniği ile yumuşak çelik (ST37) üzerine kurulan tek hücrede gerçekleştirilmiştir.



Şekil.3.1. Metal levha Üzerine Kurulmuş Çalışma Hücresinin Şematik Gösterimi

**Karşı Elektrot:** 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip platin (Pt) levha elektrot deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

**Referans Elektrot:** Deneysel çalışmalarda, Ag/AgCl (3 M KCl) elektrot referans olarak kullanılmıştır.

**Çalışma Elektrotu:** Yumuşak çelik (ST37) elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

**Elektrokimyasal Analiz Cihazı:** Elektrokimyasal ölçümler CHI 660 D (Seri No. F1070) cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

**Korozyon Test Çözeltisi:** Seyreltik Harrison çözeltisi (DHS) %0.05 NaCl ve %0.35 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3.2. Metod

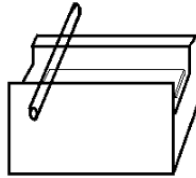
#### 3.2.1. Metal Yüzeyin Temizlenmesi

Metal (Yumuşak çelik) yüzeyi öncelikle asit çözeltisi (3:1 HCl HNO<sub>3</sub>) ile yaklaşık 5 dk muamele edilir. Sonrasında zımparalama işlemine tabi tutulur. Zımpara yaparken sırasıyla 100, 600, 1200 grid zımpara kâğıtları ile zımparalama işlemi yapılır. Son olarak alkali banyosundan (%10 NaOH) geçirilip yıkanır ve yüzeyi iyice kurutularak kaplama yapılmaya hazır hale getirilir.

Kalınlığı ayarlanmış tahta düzenek üzerine metal plaka yerleştirilerek polimer kalınlığı yaklaşık 100-150 mikron aralığında olacak şekilde polimer ile kaplama işlemi yapılır. Kaplama yapılan metal plaka etüvde yaklaşık olarak 1-5 dk aralığında kurutulur. Bir gün sonra hücre metal plaka üzerine kurulmaya hazır hale gelir. Hücre kurulduktan sonra hücre içerisine seyreltik Harrison çözeltisi (% 0.05 NaCl,% 0.35 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ilave edilerek ocpt (açık devre) alınır. Yaklaşık 1 saat yüzeyin dengeye gelmesi beklenir. Ardından impedans ve tafel ölçümleri 3 elektrot yöntemiyle alınır.

#### 3.2.2. Yüzeylerin Kaplanması

Hazırlanan poliakrilat karışımının içerisine molibdat ve miristik asit ilave edilerek farklı yüzdelerde örnekler hazırlanmıştır. Şekil 3.1.1 deki mekanizma kullanılarak sıyırma işlemi gerçekleştirilmiş ve yüzeye kaplama yapılmıştır. Daha sonra etüvde yaklaşık olarak 1-5 dk aralığında yüzeyler kurutulmuştur. Sonrasında üzerlerine hücre kurularak korozyon dirençleri ölçülmüştür.



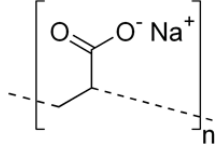
Şekil.3.2. Kaplama yapılmasını sağlayan sistem

### 3.2.3. Kullanılan Kimyasalların Özellikleri

#### 3.2.3.1. Sodyum Poliakrilat

Kokusu olmayan, beyaz veya gri renkte, kristal formda, katı bir hammaddedir.

İyi bir su tutucu özelliğinden dolayı birçok sektörde kullanım alanı bulur. Deterjan sektöründe ise, ürünlere kıvam vermede ve su şartlandırma kimyasallarında da kullanılır.



IUPAC Adı: Poli (sodyum prop-2-enoat)

Molar Kütle: Değişken

Yoğunluk: 1,2 g/ ml

Kimyasal Formül: C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>3</sub>

Molekül Ağırlığı: 94,04 g / mol

pH Aralığı: 5,5-6,5

Erime Noktası: 170 °C

Yoğunluk: 0,500 g/cm<sup>3</sup>

Çözünürlük: Suda çözünmez. Disperse olur ve şişer.

#### Fiziksel Özellikler ve Kullanıldığı Alanlar

Fiziksel Görünüm: Kristal

Renk: Beyaz veya gri

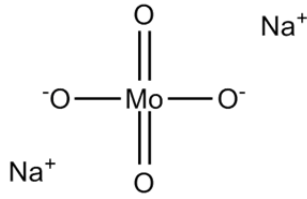
Koku: Kokusuz

Tehlike: Cilde veya göz teması durumunda bol su ile yıkanmalıdır.

Depolama: Serin ve kuru yerde muhafaza edilmelidir.

**3.2.3.2. Sodyum Molibdat dihidrat**

Endüstride hem oksitleyici olmayan bir anodik inhibitör olarak hem de korozyon inhibisyonu amacıyla kullanılmaktadır. Nitrit-amin ile inhibe edilen sıvılara sodyum molibdat ilavesi nitrit ihtiyacını önemli ölçüde azaltır ve karboksilat tuz sıvılarının korozyona karşı korumasını arttırmaktadır. Molibdat karışımları iyi korozyon önleme etkisi elde etmek için polifosfatlar, glukonat, çinko tuzları ve benzotriazol ile birlikte kullanılır. Molibdat yüksek termal kararlılığa sahiptir ve yerel aşırı ısıtma veya yüksek ısı akış yoğunluğu dolaşım su sistemi içinde kullanılabilirler. Buna ek olarak, sodyum molibdat genellikle tespit ajanları ve korozyon önleyicileri olarak kullanılır.



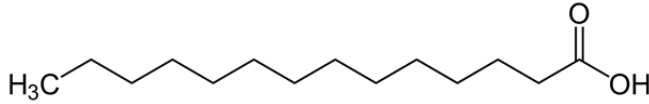
IUPAC Adı: Sodyum Molibdat

Kimyasal Formül:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$

Molar Kütlesi: 205,92 g/mol

Yoğunluk: 3,78 g/cm<sup>3</sup>

Erime Noktası: 687 °C

**3.2.3.3. Miristik Asit**

Moleküler Formülü:  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$

Moleküler Ağırlık: 228,376 g/ mol

Erime Noktası: 129 °F = 54,4 °C

Yoğunluk: 129 °F' da 0,8622 g/cm<sup>3</sup>

Aynı zamanda tetradekanoik asit olarak adlandırılır ve doymuş yağ asitleridir. Miristik asit, hindistan cevizi yağı ve palmye yağı olarak kullanılmaktadır. Miristik asit veya tetradekanoik asit,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$  moleküler formüllü, süt ürünlerinde yaygın bulunan bir doymuş yağ asitidir. Miristat, miristik asitin baz halidir, isminde "miristat" bulunan bileşikler miristik asitin tuzu veya esteridirler. Ayrıca gıda katkı maddesi olarak topaklanmayı önleyici olarak kullanılmaktadır. . Katı, beyaz ve kristal görünümündedir.

#### 3.2.4. Açık Devre Potansiyeli (OCP-t)

Açık Devre Potansiyeli (OCP) pasif bir deneydir. Pasif olarak, potansiyostatın karşı elektrot (akımı hücreden geçirmek için gereklidir.) devresi atlanır. Bu modda, sadece referans ve çalışan elektrot arasında ölçülen dinlenme potansiyeli ölçülür. Bu kimyasal sistemin dengede olduğu anlamına gelmez. Aslında, bazı sistemler dengeden uzak olabilirler ve homojen reaksiyonların bir fonksiyonu olarak pasif potansiyel değişiklikleri. OCP' yi benzersiz kılan, termodinamik olarak tamamen elektrolitik bir ölçüm olmasıdır.

Elektrokimyasal sistemlerinin kararlı olup olmadığı bilmek istenir. OCP bu soruyu bildiren bir yöntemdir. Uzun süreler (dakikalar) boyunca sabit (genellikle  $\pm 5$  mV veya daha az) bir OCP, sistemin bozulmaya dayalı bir deney için termodinamik olarak kararlı veya en azından yeterince kararlı olabileceğini gösterir. Ölçümde, düz bir taban çizgisine dayalı olarak, özellikle eğimli taban çizgisi iyi tanımlanmamış, modellenmemiş veya sabit değilse, çok daha fazla analitik kesinlik vardır.

OCP' yi ölçmek bir potansiyostat için iyi bir iş olsa da, yine de yararlı bir deney olabilir.

$I=0$ , ya OCP çalışma ve referans elektrot arasındaki potansiyel fark, sadece bir karşı elektrot kesme veya akım geçişini önlemek için yolunda çok yüksek empedanslı bir direnç konulmak sureti ile, ya da

$$E_{OCP} = E_{WKG} - E_{REF}$$



### 3.2.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi elektrotun korozyon davranışını karakterize ederken kullanılan bir yöntemdir. Elektrot karakterizasyonu, polarizasyon direncinin ( $R_p$ ), korozyon hızının ve elektrokimyasal mekanizmanın belirlenmesini sağlar. Yöntemin kullanışlı oluşu, korozyon prosesini bir elektrik devresi ile modelleyerek alternatif akım impedansı verilerinin analizinin yapılmasına olanak vermesidir. EIS tekniği elektrot/çözelti ara yüzeyi için bir eşdeğer devrenin cevabını içermektedir. Değişen sinyaller ve tarama hızlarında uygulanan küçük genlikli potansiyel uyarı ile bu cevap aktarma fonksiyonları yardımıyla analizi yapılır. İmpedans metotlarında korozyon mekanizması ve polarizasyon direncini belirlemek amacıyla eşdeğer devre şeklinde modellenmiş bir korozyon sisteminde küçük genlikli sinüs dalga sapması kullanılmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmakta olup yöntemin esası aşağıda kısaca açıklanmıştır (Erbil, 1987).

### 3.2.6. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde, korozyona uğrayan metalin anodik ve katodik Tafel eğrileri deneysel olarak belirlenir ve teğetler çizilerek kesişim noktası bulunur. Sistem için korozyon hızı  $i_{kor}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{kor}$  bulunur. Bir sistem için denge tepkimesi akım yoğunluğu  $i_0$  sabit olduğu için aşağıdaki bağıntı verilir(  $a_a= 2,3 \beta_a \log i_0$  ve  $b_a= 2,3 \beta_a$ ).

$$\eta_a = -a_a + b_a \log i$$

Katodik bağıntı da aşağıdaki gibidir.

$$\eta_c = -2,3 \beta_c \log i/i_0$$

En genel haliyle şu şekilde gösterilir (  $b_c = 2,3 \beta_c$  ve  $a_c = 2,3 \beta_c \log i_0$  ):

$$\eta_c = a_c - b_c \log i$$

Aktivasyon aşırı gerilimi ile akım yoğunluğu arasındaki bağıntıları yarı logaritmik şekilde veren yukardaki bağıntılar Tafel Bağıntıları olarak adlandırılmaktadır. Tafel sabitleri denilen  $a_a$ ,  $a_c$ ,  $\beta_a$ , ve  $\beta_c$  hem elektrotta yürüyen olaylara hemde elektrodun bulunduğu ortama göre farklılık göstermektedir. Tafel bağıntılarına baktığımızda 0,052 volttan daha büyük gerilimlerde, aşırı gerilim  $\eta$ ,  $\log i$  ile lineer olarak değişiklik göstermektedir. Bu eğrilerin eğimleri ise  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  ye bağlıdır. ve  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  ise aktarım katsayılarına ve alınıp verilen elektron sayısına bağlıdır. Eğrilerin şekli  $a_a$  ve  $a_c$  ile yani yük değişimi akım yoğunluğu  $i_0$ , aktarım sayısı  $\alpha$  ve alınıp verilen elektron sayısı ile değişiklik göstermektedir.

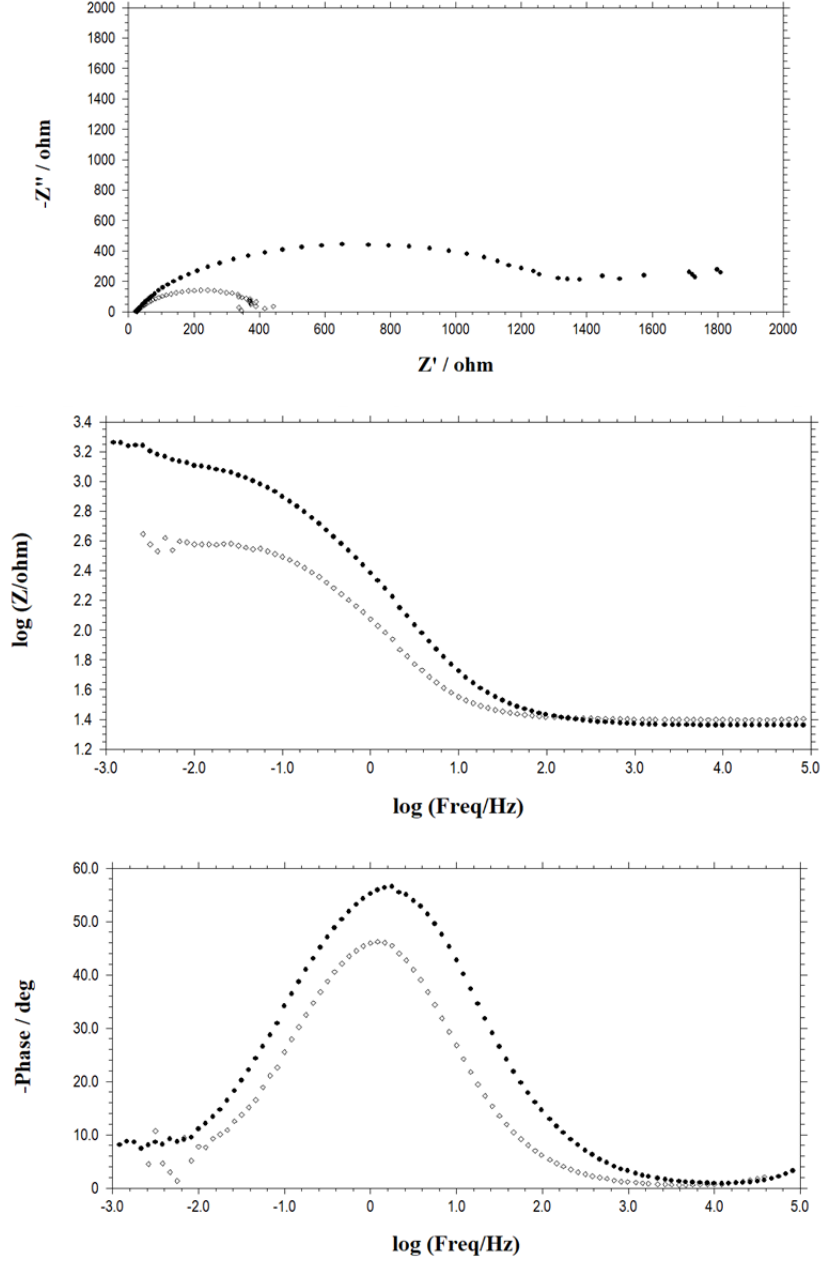


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

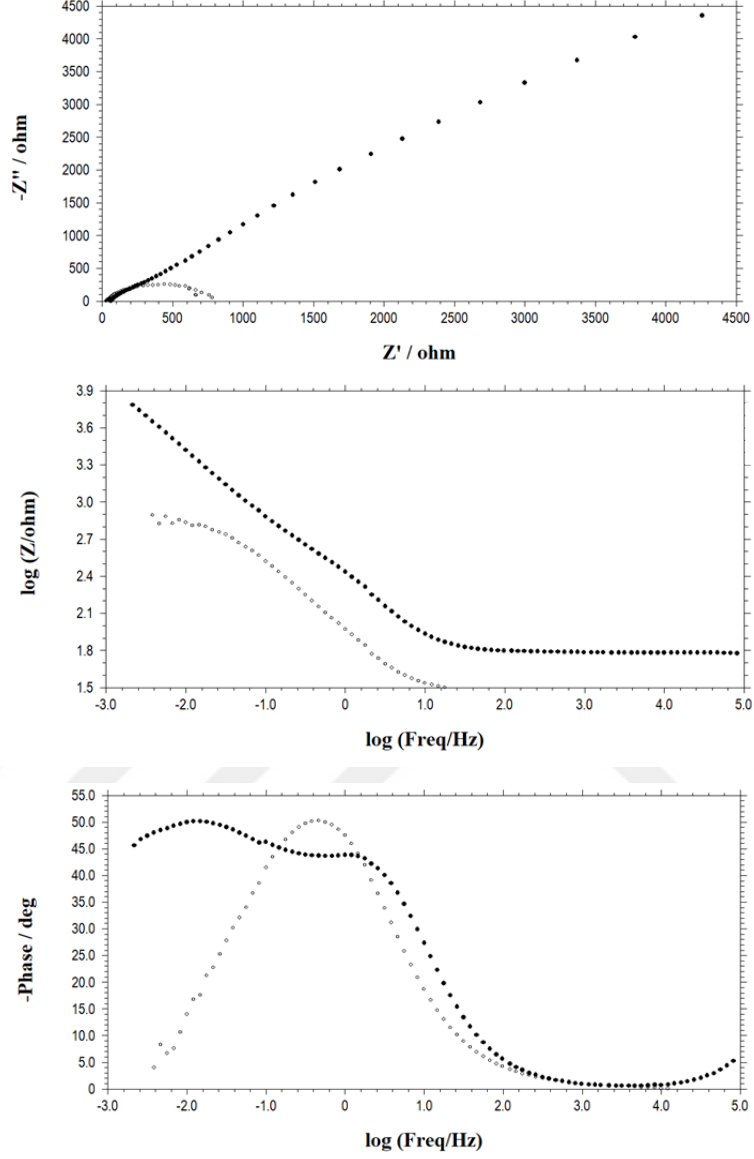
### 4.1. EIS Ölçümleri

#### 4.1.1. Kaplamasız Çeliğin İmpedans Ölçümleri

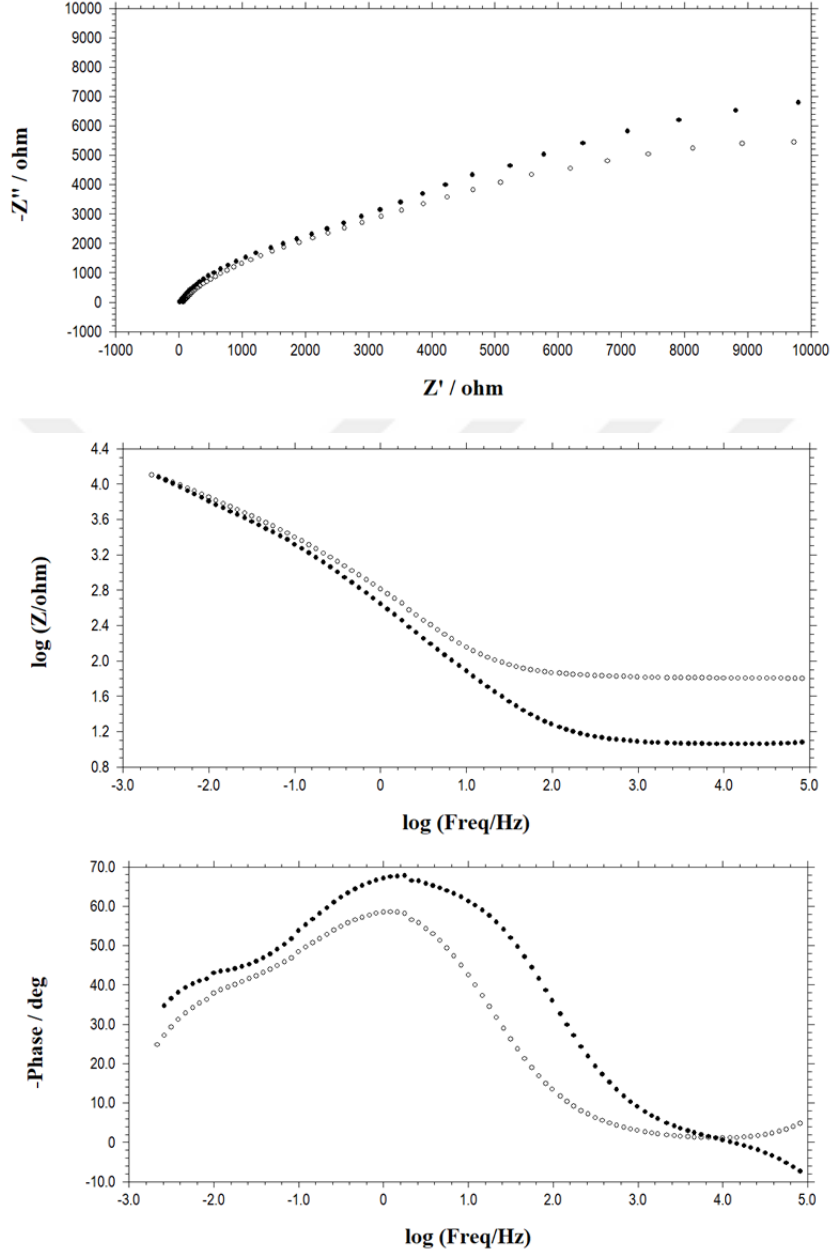
Kaplamasız yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 144 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. 144 saat sonunda eğrilerin genel olarak birbirine benzer çıkmış olması ve zamanla artan direnç, çelik yüzeyinde korozyon ürünlerinin birikmesine bağlıdır. Aynı nedenden ötürü periyodik alınan ölçümler ayrı ayrı verilmiştir. Hücre tasarımında, yatay şekilde konumlandırılan çalışma elektrodu üzerinde zamanla biriken korozyon ürünleri, koruyucu olmaktan uzak bir yığılma ve birikinti oluştururlar. Bunun sonucu, 96 saat sonunda görülen orta ve düşük frekanslardaki çizgisel değişim difüzyon denetimli korozyon olayına işaret etmektedir. Ancak, ortamda bulunan klorür iyonlarının agresifliği ve yüzeyde oluşan örtünün kalıcı olmaması nedeniyle, ilerleyen zaman dilimlerinde, yüzeyinde birikinti olan (zayıf bir örtü) ve aktivasyon denetimli korozyona işaret eden genel davranış görünmektedir. İlgili Bode diyagramlarında da destekleyici ipuçları görülmektedir. 96 saat sonundaki ölçümde, düşük frekanslarda dahi faz açısı değeri  $45^\circ$  dolayında kalmıştır. Tamamen direnç denetimli bir olay için faz açısı değeri, düşük frekanslarda  $0^\circ$  dolayında seyrederek. Nyquist ve Bode eğrilerinde görülen, iki ayrı kapasitif loop sırasıyla, yüzeydeki örtü niteliğindeki birikintiler (yüksek frekanslar) ve korozyonun gerçekleştiği metal/çözelti arayüzüne karşılık (orta/düşük frekanslar) olarak değerlendirilmektedir. Çelik yüzeyinde biriken korozyon ürünleri, oksit ve hidroksit bileşikleri de indirgenme/yükseltgenme tepkimelerine katılabilirler. Bilindiği üzere,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  dönüşümleri termodinamik olarak mümkün ve elektron alışverişi üzerinden yürüyen tepkimelerdir. Oksijenin yeterli olmadığı noktalarda, oksit/hidroksit bileşikleri içinde  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  geçişler katodik tepkime görevini de üstlenebilirler.



Şekil.4.1. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune EIS sonuçları 24h:●, 48h:◇



Şekil.4.2. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune EIS sonuçları, 72h : ○, 96 h : ●

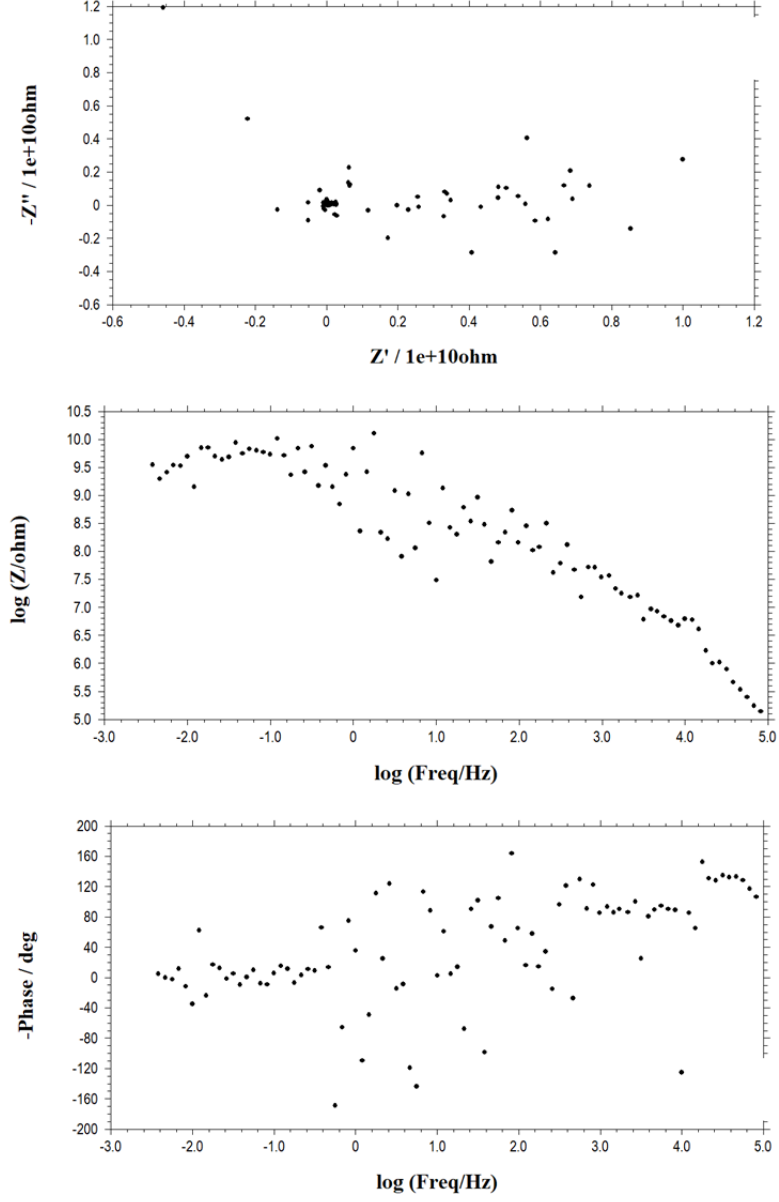


Şekil.4.3. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune EIS ölçümler, 144h :○, 168 h : ●

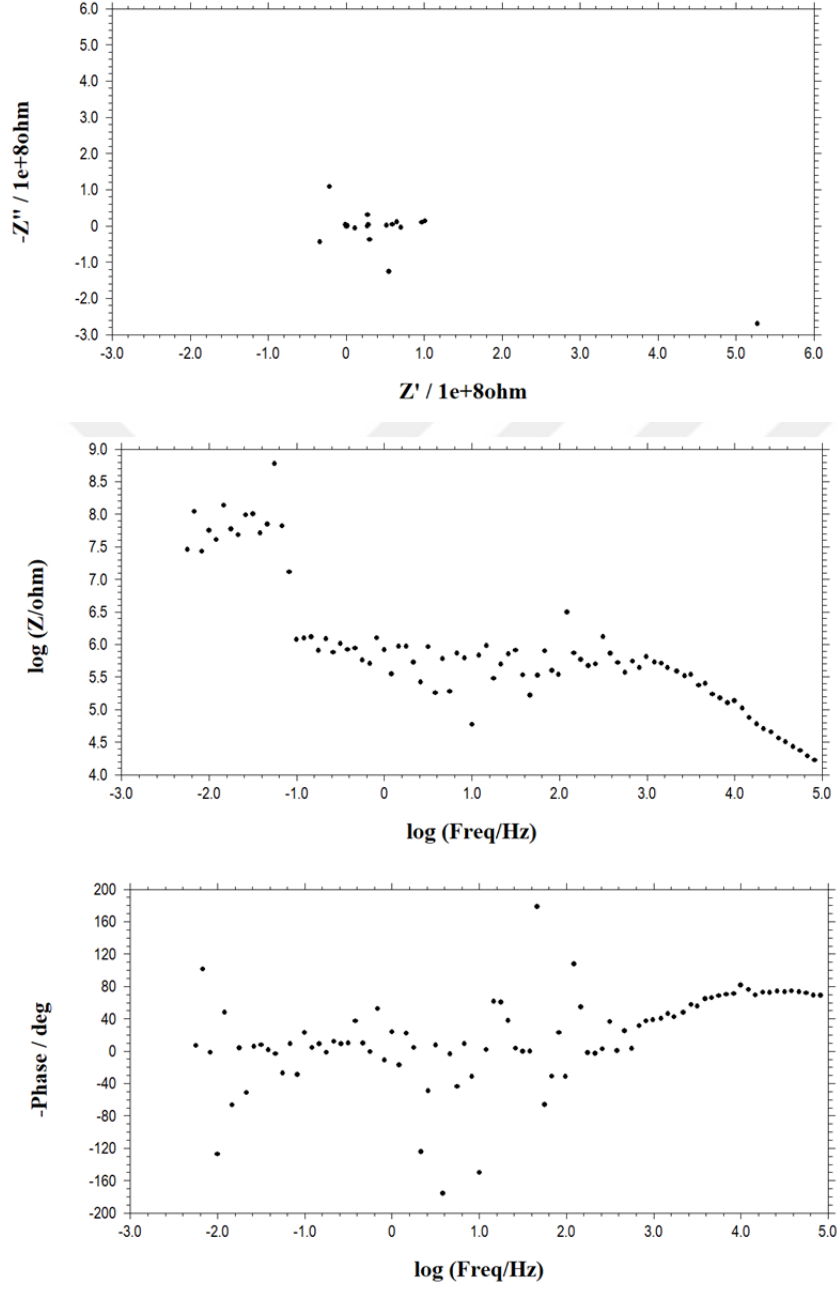
#### 4.1.2. Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri

Polimer kaplamalı yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 72, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Polimer kaplı elektrotlar ile elde edilen Nyquist eğrileri oldukça saçılmalı bir görünümde olmakla birlikte, Bode diyagramları incelendiğinde, yüzeyde kapaticılığı oldukça yüksek koruyucu bir bariyer kaplama için tipik sonuçlar olduğu görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde ( $10^5$ - $10^2$  Hz arası) eğimi negatif çizgisel bir değişim, ideale yakın bir kapasitör davranışına işaret etmektedir. İdeal bir kapasitör olsa eğimi -1 olan doğru denkleminde uygun davranış görülmeliydi. Ancak, kaplama bir miktar su aldığından ve hiçbir polimer kaplama oksijen geçirgenliği sıfır olmayacağından bir miktar akım geçişi söz konusudur. Bu yüzden eğim asla tam -1 olmaz. Öte yandan organik kaplamanın dielektrik sabiti (~4) düşük iken suyun dielektrik sabiti oldukça yüksektir (~78). Bu nedenle kaplama su aldığı, bileşke bir dielektrik sabiti ortaya çıkar böylece kaplama (absorbe edilen su + polimer film) dielektrik sabiti giderek yükselir. Böylece karşılık gelen toplam kapasitans değeri büyür. Kapasitör davranışı için faz açısı değeri de yüksek frekanslarda, yüksek seyredir. Orta ve düşük frekans bölgelerinde bu değer giderek düşer, tamamen direnç denetimli bir olaya karşılık ise  $0^\circ$  dolayında kalır. İlerleyen zaman dilimlerinde, faz açısı değerlerindeki değişim bu yöndedir. Çizgisel kısım ise giderek daha belirgin hale gelirken, çizgisel kısmın daha düşük frekanslara doğru devam ettiği görülür. Bu durum kaplamanın, gözeneklerinden su alması ve toplamda tutulan su miktarının giderek artması ile açıklanır.

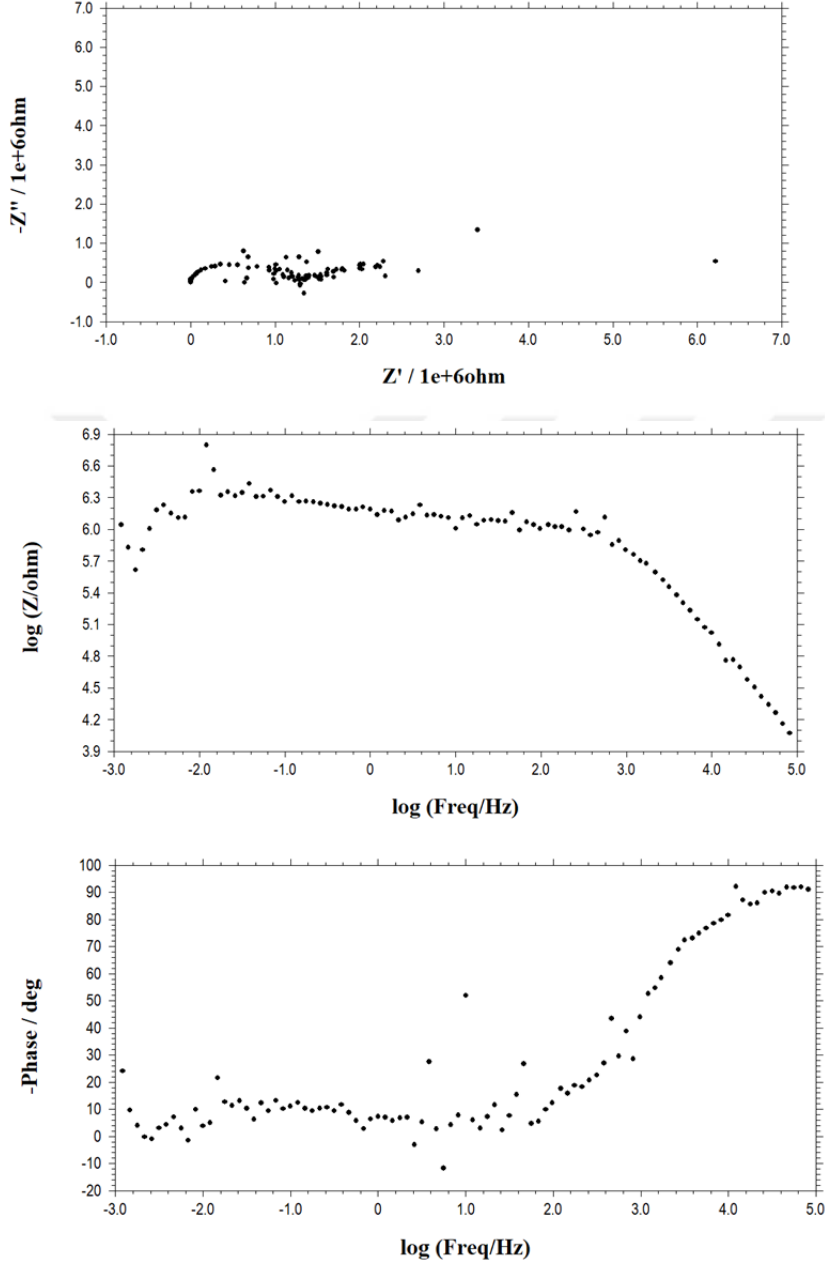




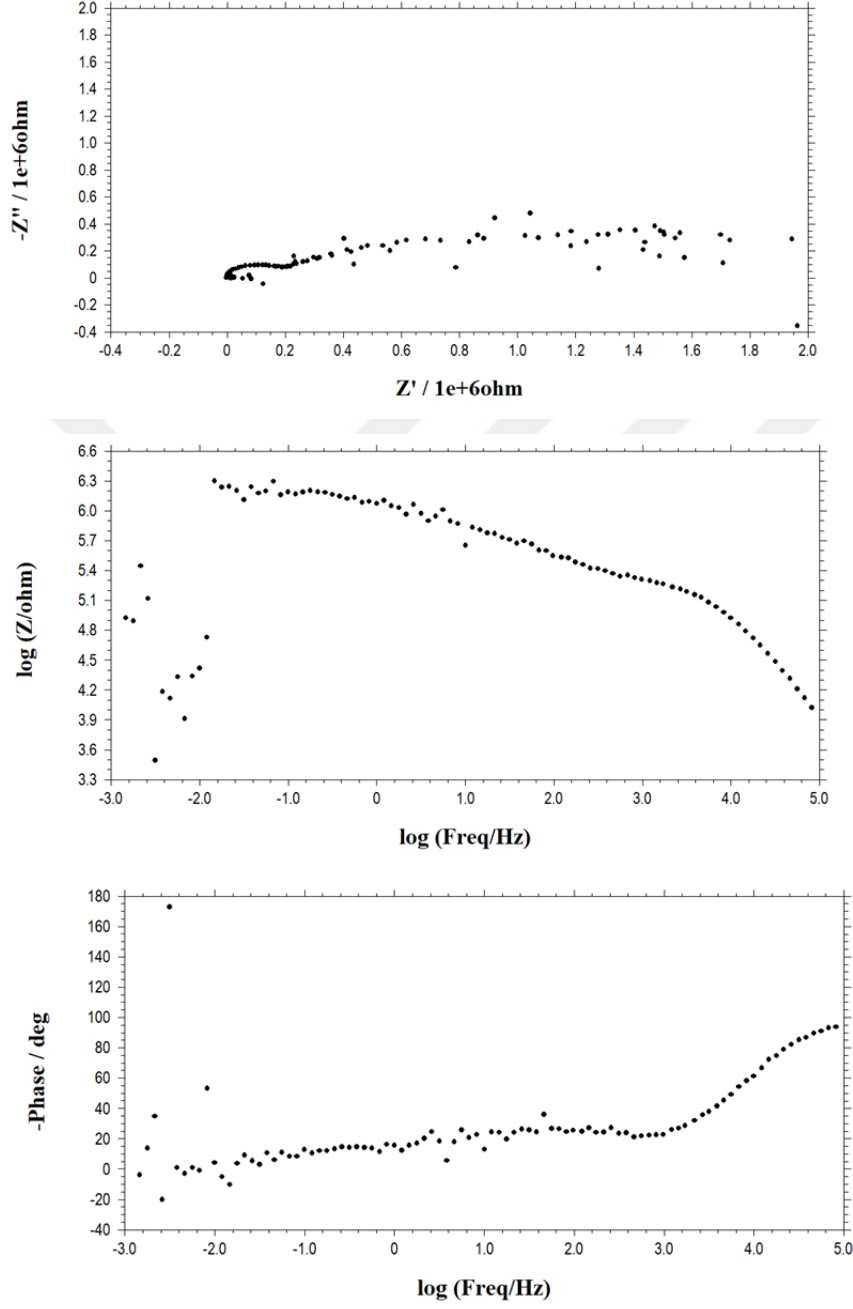
Şekil.4.4. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 24h



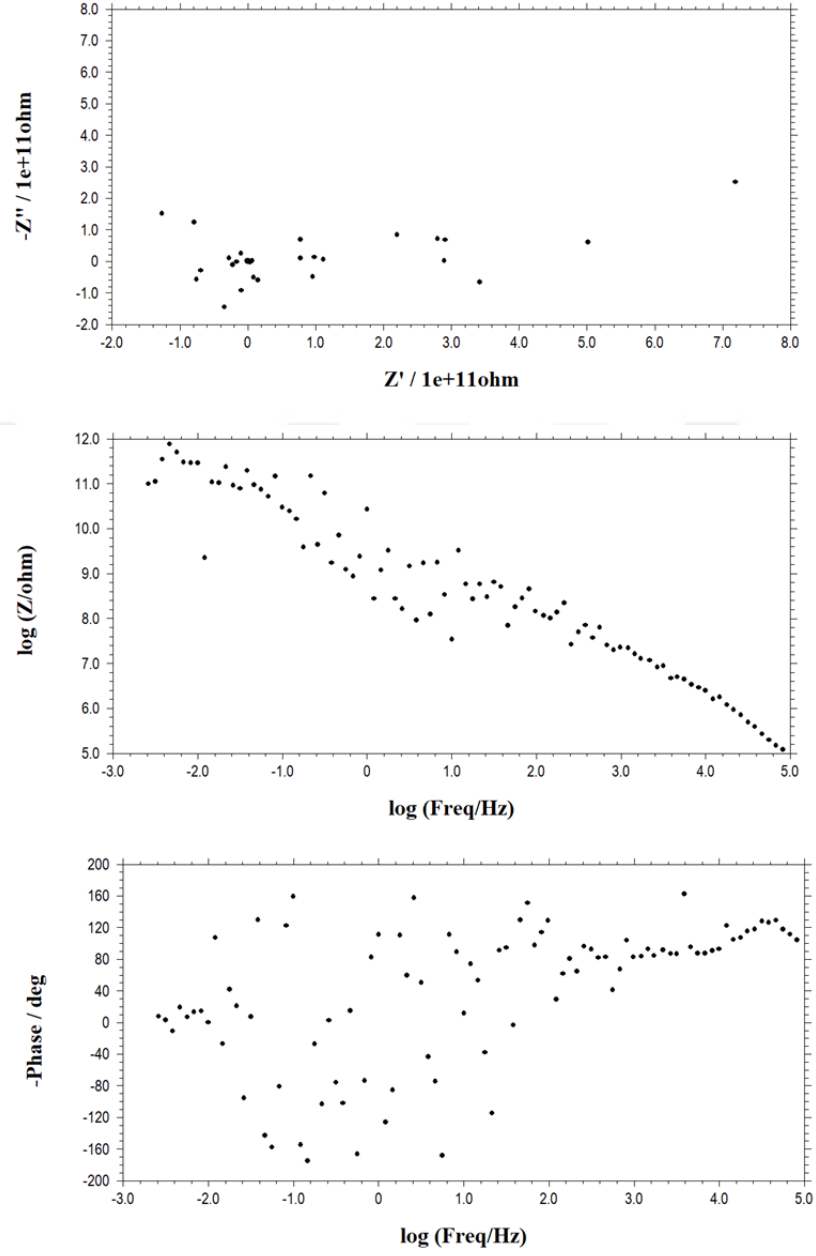
Şekil.4.5. Seyreltik Harrison Çözeltilisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 48h



Şekil.4.6. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler 72h



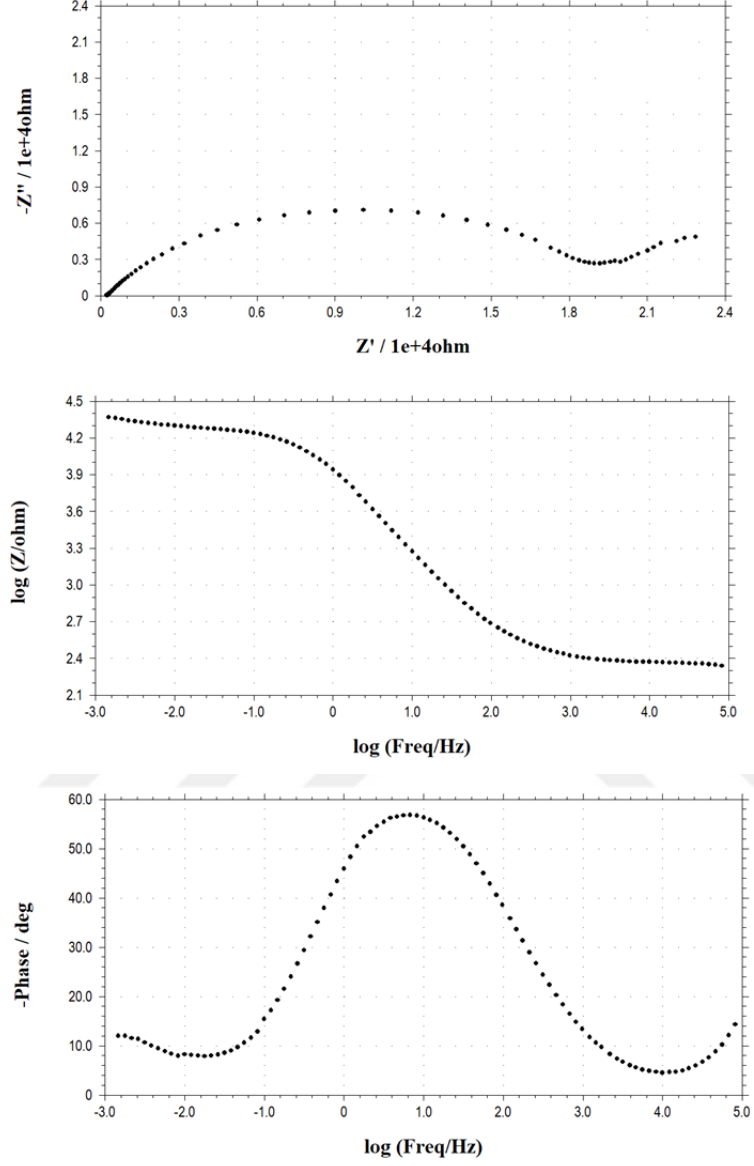
Şekil.4.7. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 96h



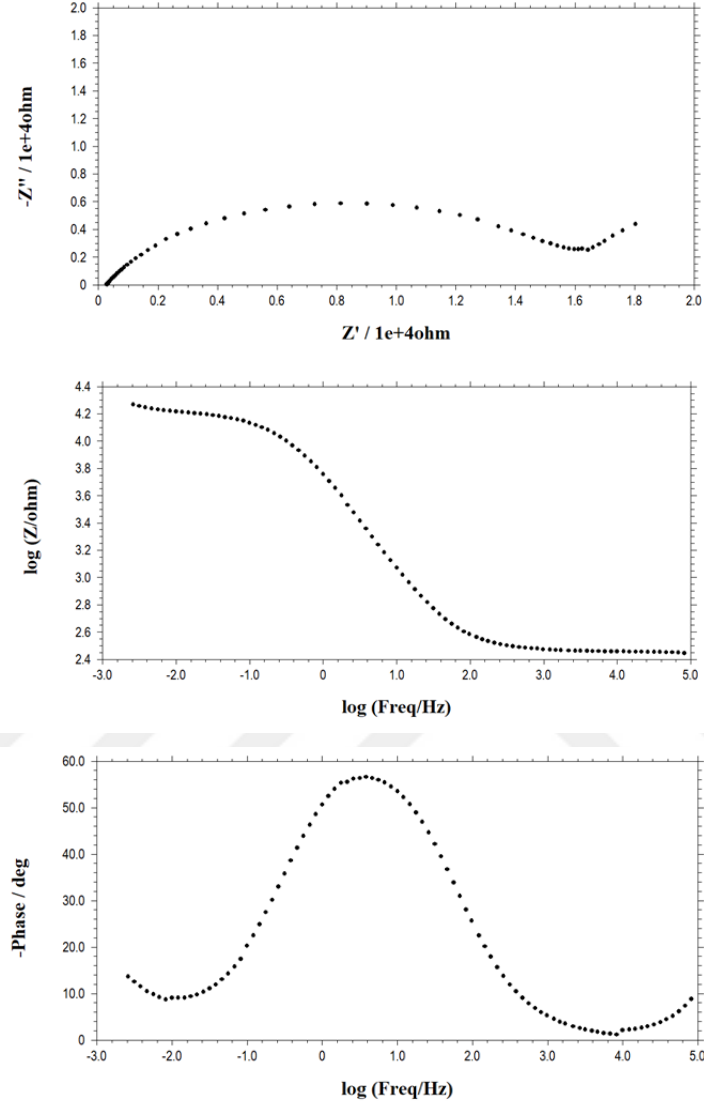
Şekil.4.8. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune EIS ölçümler, 168h

#### 4.1.3. Polimer Kaplamalı Çizikli Çeliğin İmpedans Ölçümleri

Polimer kaplamalı çizik çekilen yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 72, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.9.-4.13 arasında verilmiştir. Kaplamalar üzerinde çizik atıldığında, kaplama performansı açısından kıymetli veriler sağlayan sonuçlar elde edilir, çizik performansı kaplamanın yüzeyde adhezyon kuvvetini ya da kendi kendini tamir edebilme yeteneğini ortaya çıkarması açısından önemlidir. Boya/kaplamalar için geçerli uluslararası standartlarda hep çizik performansı üzerinden değerlendirmeye dayalıdır. Kaplamanın altına doğru, çizik boyunca, yatay (lateral) difüzyon ve filiform korozyon temel problem olarak değerlendirilmekte ve standartlarda bu yönde analizlere ağırlık verilmektedir. Filiform korozyon, yüzeyde bir ince film varlığında, örtü altında ilerleyen (difüzyon) suyun metalin öncelikli olarak “tanecikler arası korozyona” uğramasını teşvik etmesi ile gerçekleşen bir olaydır. Yüzeyde çizik olduğunda, yüksek ve orta frekans bölgesinden itibaren, tipik bir yük transferi denetimli olaya karşılık sinyal alınmaktadır. Çizik boyunca, yüzeyde biriken korozyon ürünleri, korozif bileşenlerin metal yüzeyine ulaşmasına karşı bariyer etkisi sergiler. Özellikle, oksijenin yüzeye difüzyonu güçleştiğinden katodik olay yavaşlar ve buna bağlı olarak da anodik olay da yavaşlar toplamda korozyon hızı düşer. Buna karşılık da, korozyon direnci artar. Öte yandan, korozyonun gerçekleştiği metal/çözelti arayüzey alanı küçüktür (kaplamasız metale kıyasla), korozif ortamla etkileşen metal yüzey alanı korozyon direnci ile ters orantılı olduğundan ölçülen korozyon direnci de yüksektir. Aslında, yüzeyine çizik atılmış kaplama ile ilgili yapılan EIS ölçümleri kaplamanın altına doğru korozyonun ilerlemesini izlemek için elverişlidir. Korozyona uğrayan yüzey alanı hangi hızda genişlemekte olduğunu (diğer deyişle, korozyon direnci hangi hızla düşmektedir) izlemektir. Genel olarak, poliakrilat kaplamanın yüzeyde adhezyonunun kuvvetli olduğu ve ölçüm yapılan sürede (168 saat) delaminasyon hızının düşük olduğu görülmektedir. Bu değerlendirmeleri destekleyen bulgular Bode diyagramlarında da açıkça görülmektedir, faz açısı-frekans değişimi tipik bir metal çözelti ara yüzeyine karşılık; sıfır dolayından başlayıp 45-50° arasında bir maksimum sergileyip ardından yeniden sıfır dolayına düşmektedir.

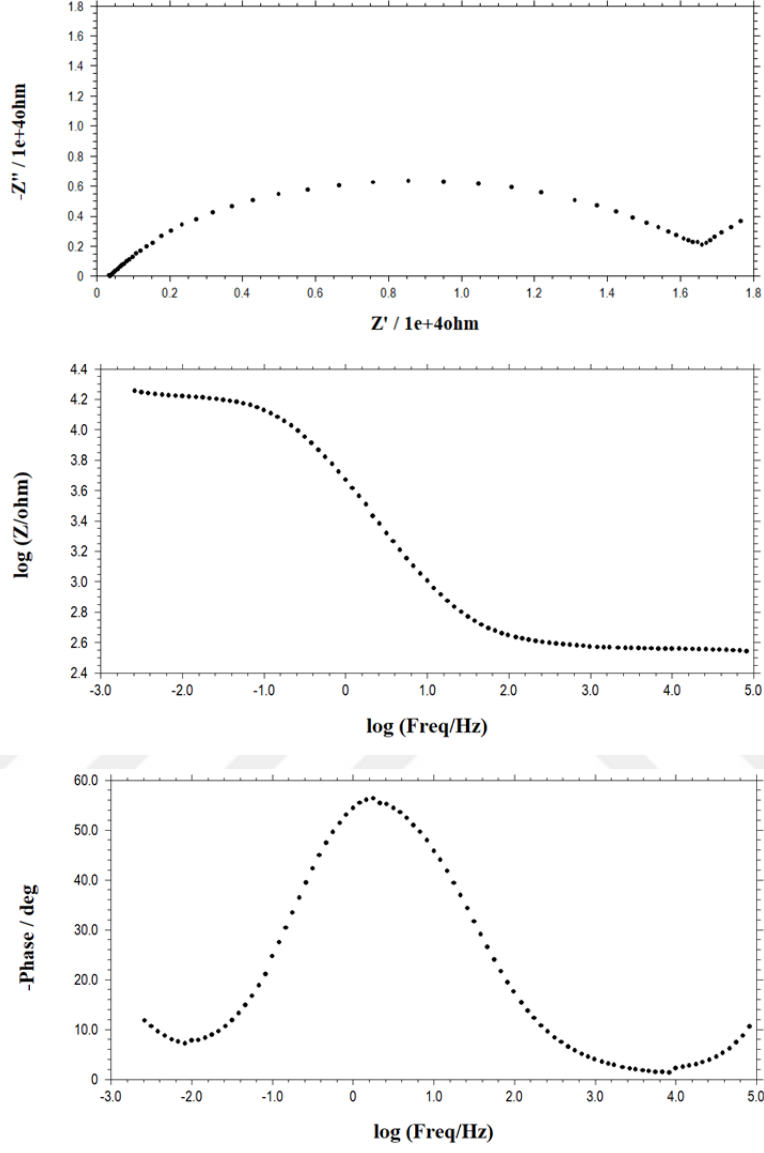


Şekil.4.9. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 24h

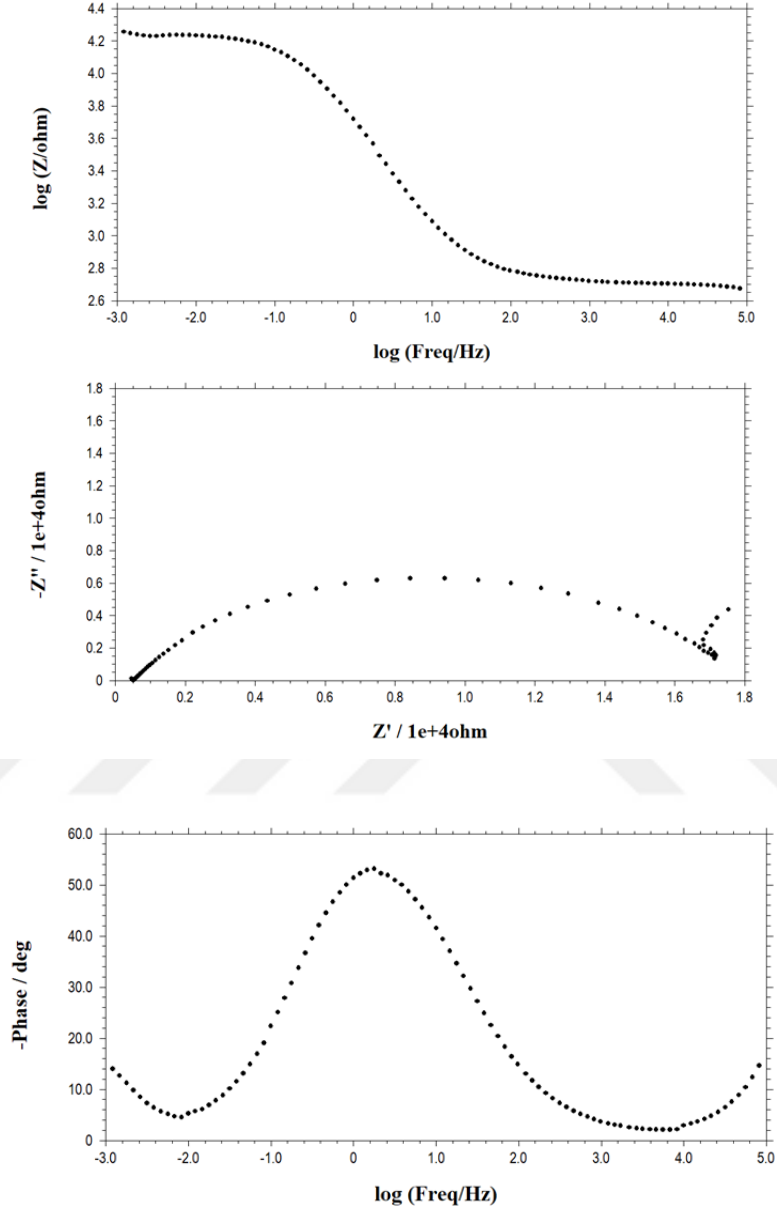


Şekil.4.10. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 48h

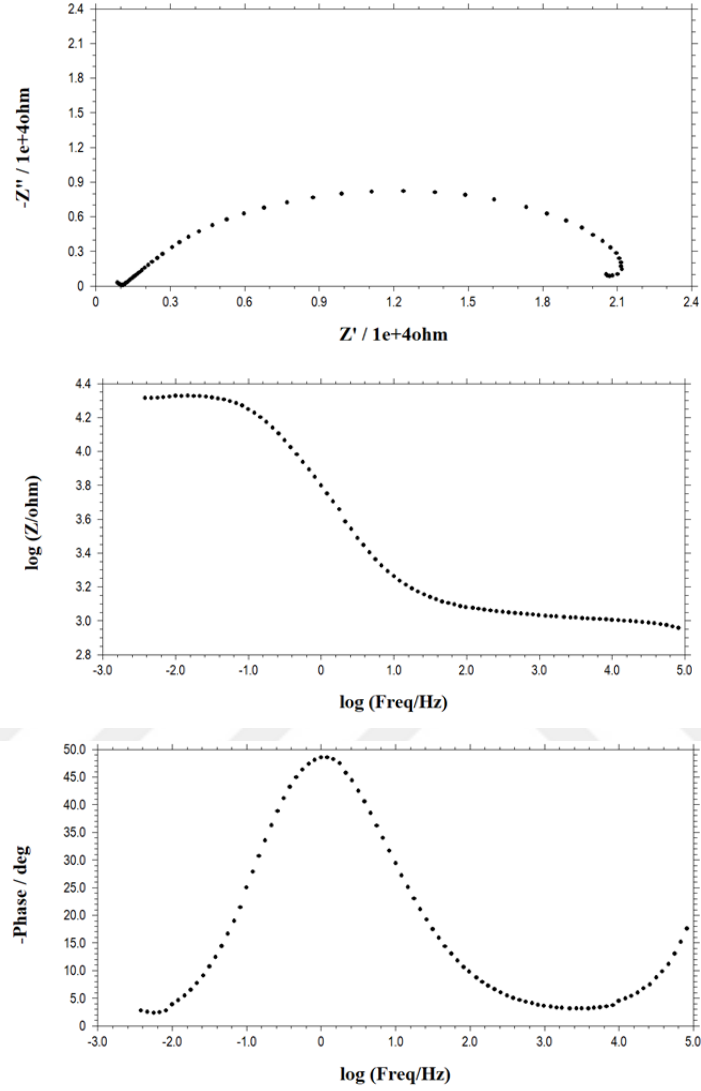




Şekil.4.11. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 72h



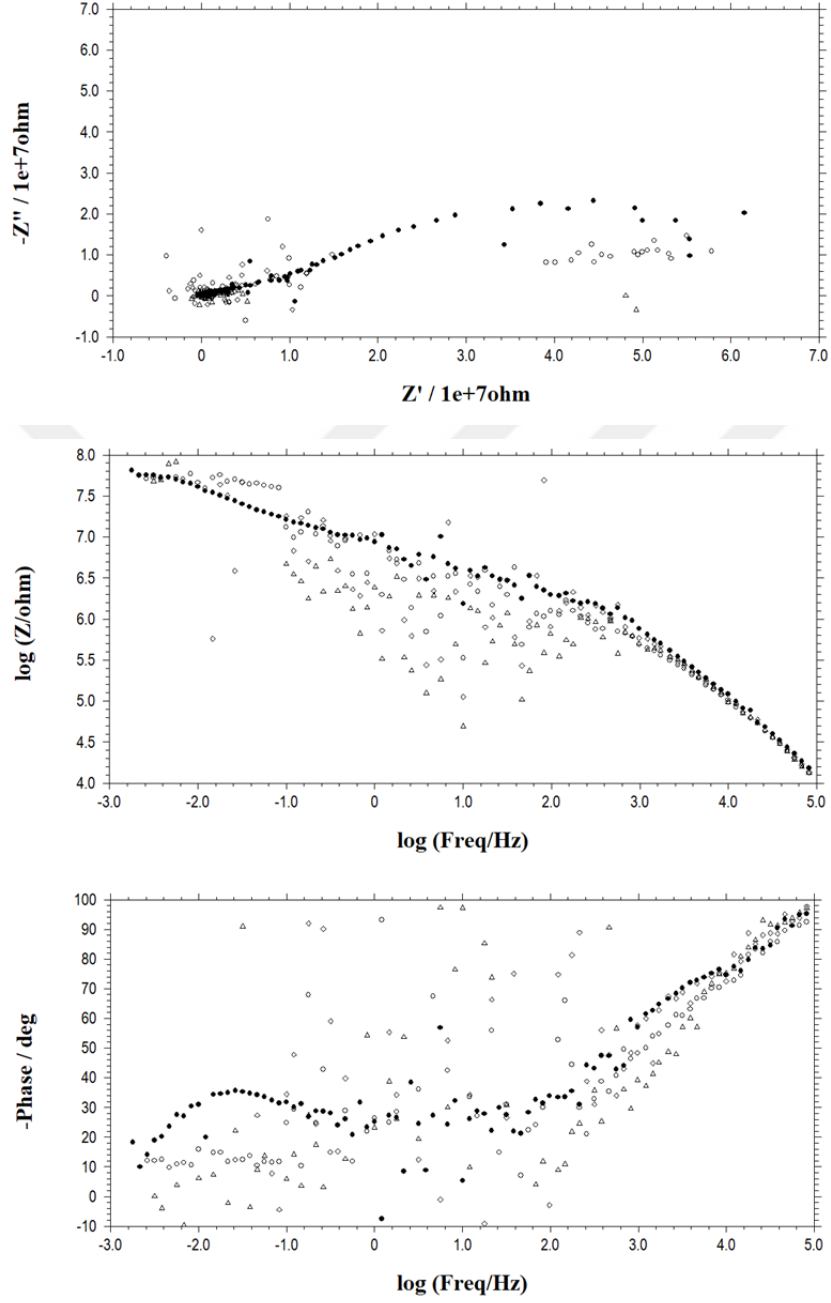
Şekil.4.12. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 96h



Şekil.4.13. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune EIS ölçümler, 168h

#### 4.1.4. %1 Molibdat Katkılı Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri

Polimer kaplamaya %1 molibdat ilave edilerek yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 72, 96 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki 4.14 no'lu grafikte verilmiştir.



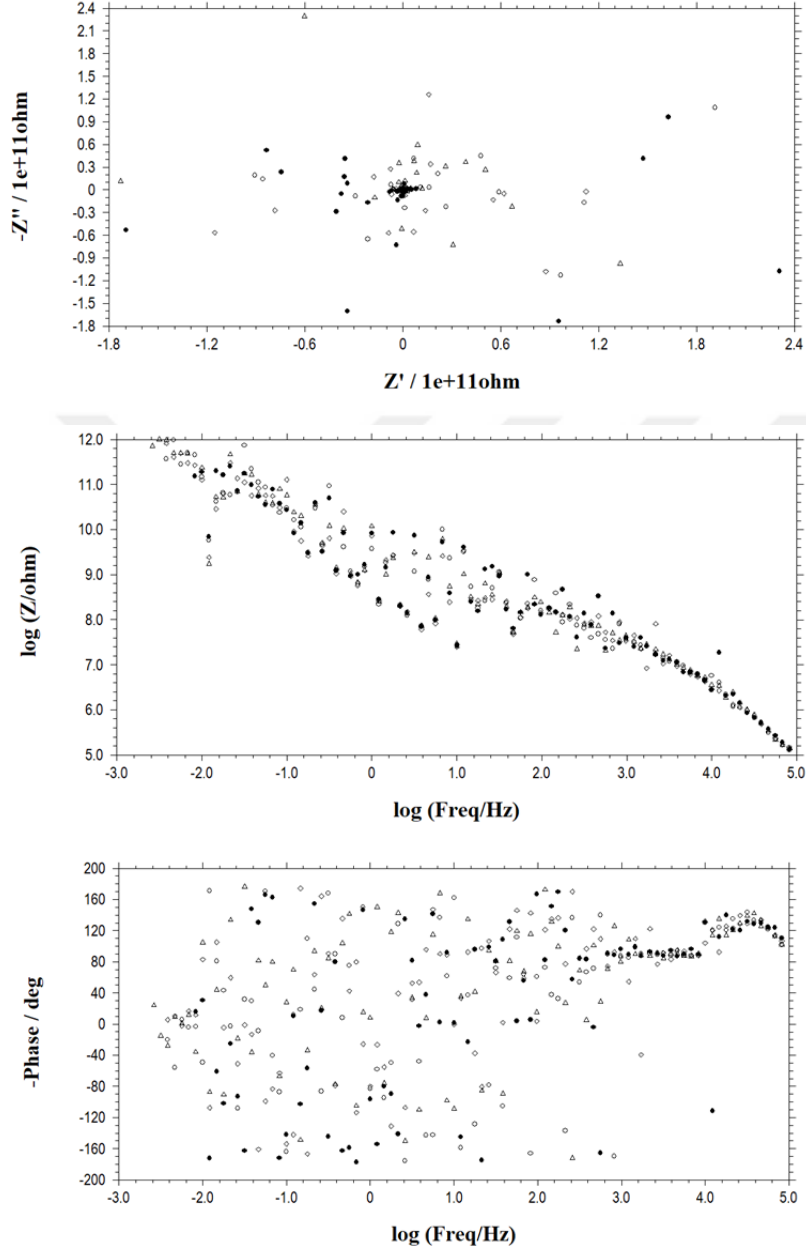
Şekil.4.14. Seyreltik Harrison Çözeltilisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çelik numune EIS ölçümler, 24h:○, 48h:◇,72h:●,96h:△

Polimer içerisine ilave edilen %1 molibdat 24h-96h zaman dilimi içerisinde incelendiğinde, zamanla korozyon direncinin hem kaplamasız yumuşak çeliğe göre hem de sadece polimer kaplaması yapılan yüzeye göre artış gösterdiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.1.5. %5 Molibdat İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri

Polimer kaplamaya %5 molibdat ilave edilerek yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 120 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



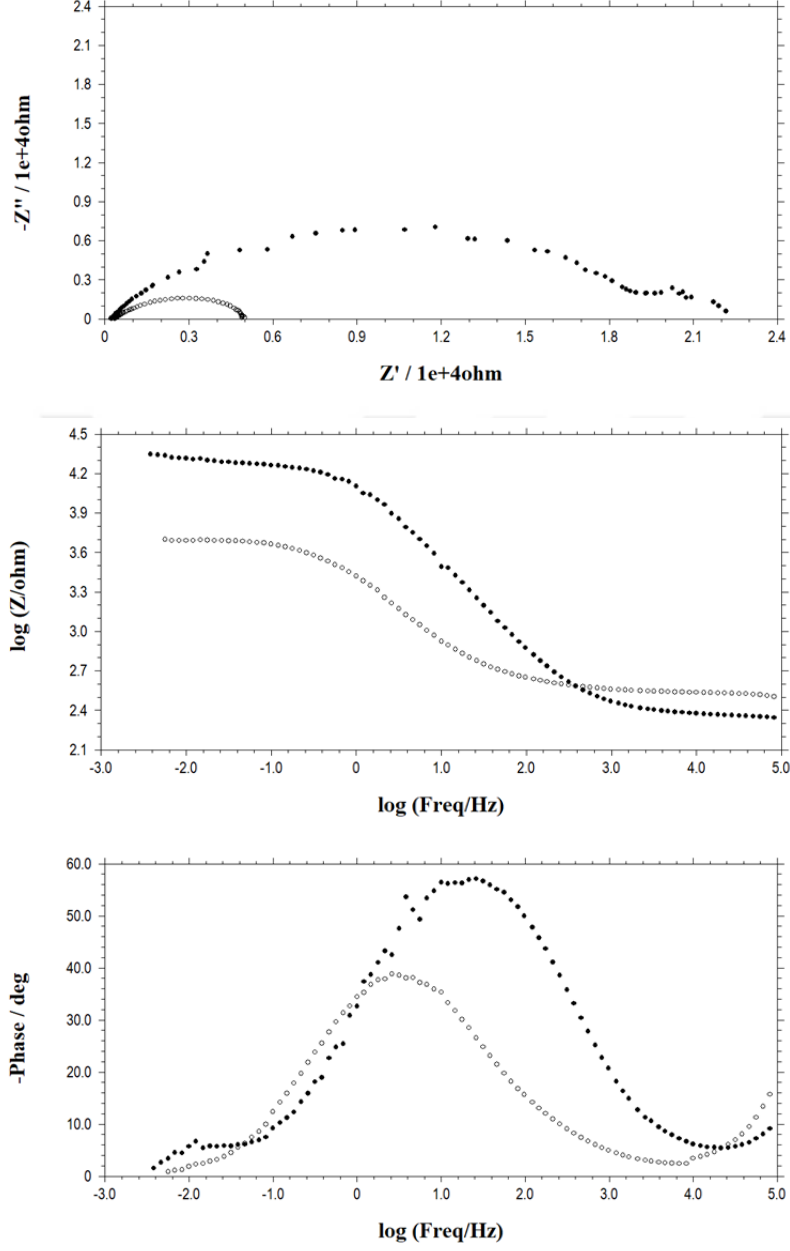


Şekil.4.15. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çelik numune EIS ölçümler, 24h:●,48h:◇,120h:○,144h:△

Polimer içerisine ilave edilen %5 molibdat 24h-144h zaman aralıklarında korozyon dirençleri incelenmiştir. %5 molibdat ilave edilerek yapılan kaplamanın korozyon direnci ilk gün yüksek korozyon direnci ile başlamış (%1 molibdat ile yapılan kaplamaya göre) ve 6. Gün sonunda yüksek korozyon direnci ile son bulmuştur. Bu durum %5 molibdat ilave edilerek yapılan kaplamanın korozyon direncinin hem kaplamasız yumuşak çeliğe göre hem de sadece polimer kaplaması yapılan yüzeye göre korozyon direncinin daha fazla artış gösterdiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre; polimer içerisine %1 ve %5 molibdat ilave edilerek yumuşak çelik yüzeyin korozyon davranışı incelenmiştir. Kaplama yapılmayan yüzeye ve sadece polimer kaplama yapılan yüzeye göre %1 ve %5 polimer kaplama yapılan yüzeylerin korozyon direnci daha yüksek çıkmıştır. %1 ve %5 molibdat kaplamalı yüzeyler kendi içinde karşılaştırıldığından %5 molibdatlı olan yüzeyin korozyon direnci daha yüksek çıkarken %1 molibdat ile kaplama yapılan yüzeylerin korozyon direncinin yaklaşık 100 kat daha düşük olduğu görülmüştür.

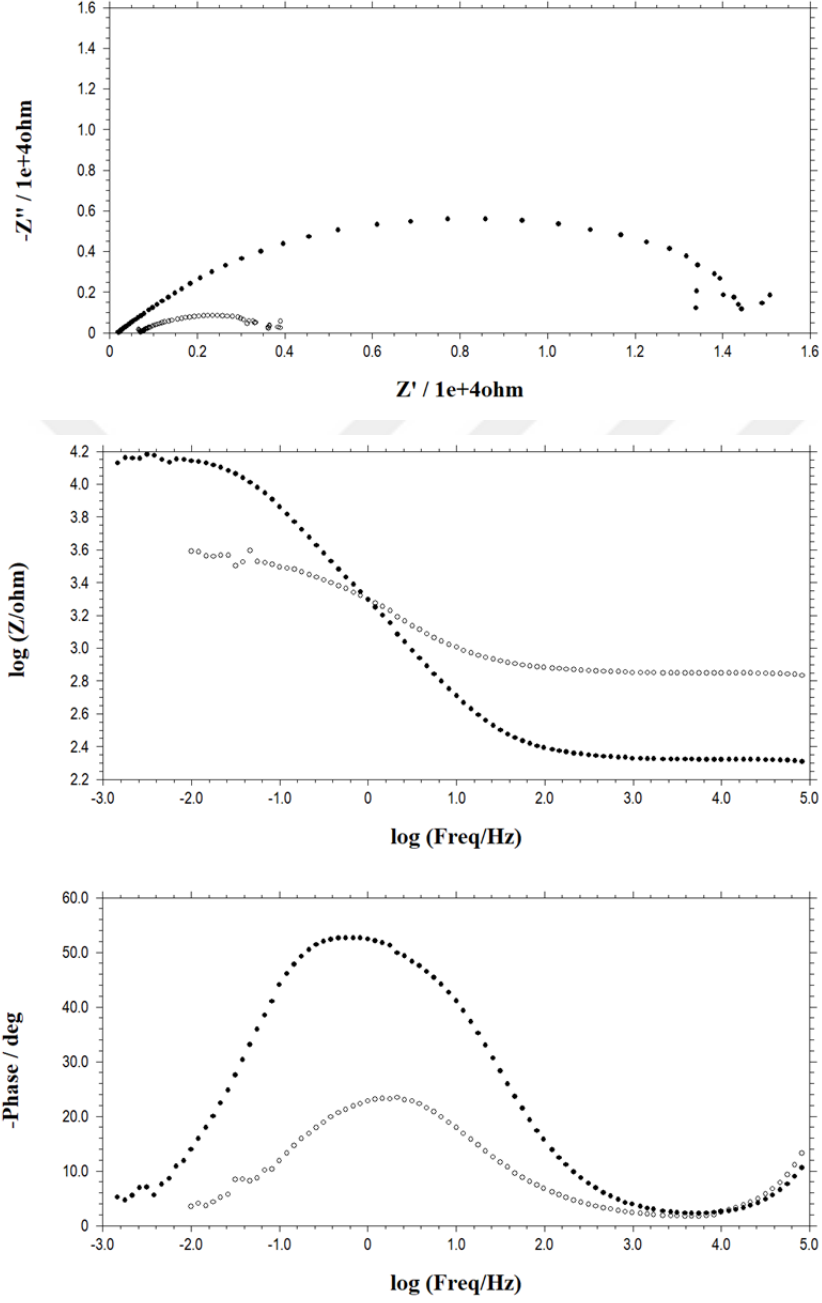
#### **4.1.6. %1 Molibdat İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri**

Polimer kaplamaya %1 molibdat ilave edilerek ve çizik çekilerek yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 120 ve 144 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Kaplamada molibdat bulunması, çizik dolayında korozyonun ilerlemesine karşı inhibitör etkisi sergilemiş ve açık yüzeyde koruyucu korozyon ürünleri oluşmasına yol açmıştır. Bu durum, Nyquist eğrilerinde direncin zamanla artması şeklinde gözlenmiştir. 144 saat sonunda, korozyon direnci 15 000 ohm dolayındadır. Kaplamanın su alması ile birlikte serbest hale geçen molibdat iyonları demir iyonları ile kompleks oluşturarak, korozyon ürünlerinin kararlılığını artırır ve zamanla daha koruyucu olan Fe(III) oksit bileşikleri ile birlikte çizik bölgesi tamir edilmiş olur. Bu koruma etkisi “onarıcı” etki belirli bir süre daha kaplamanın yüzeyde bariyer özelliğini destekler. Korozyonun, kaplamanın altına doğru delamine olmasını geciktirir. Polimer kaplama içindeki molibdat miktarı arttırıldığında, bu etki daha da belirgin hale gelmektedir.



Şekil.4.16. Seyreltik Harrison Çözeltilisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 24h:●,48h○



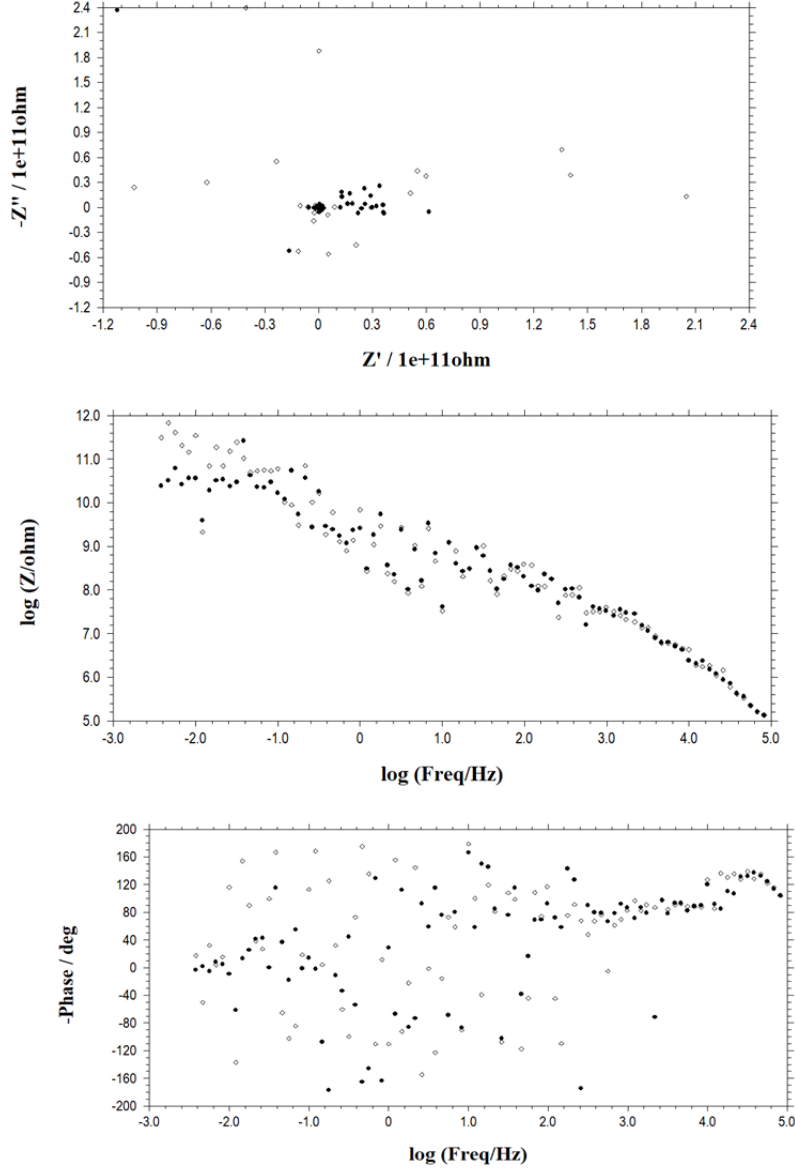


Şekil.4.17. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 120h:○, 144h:●

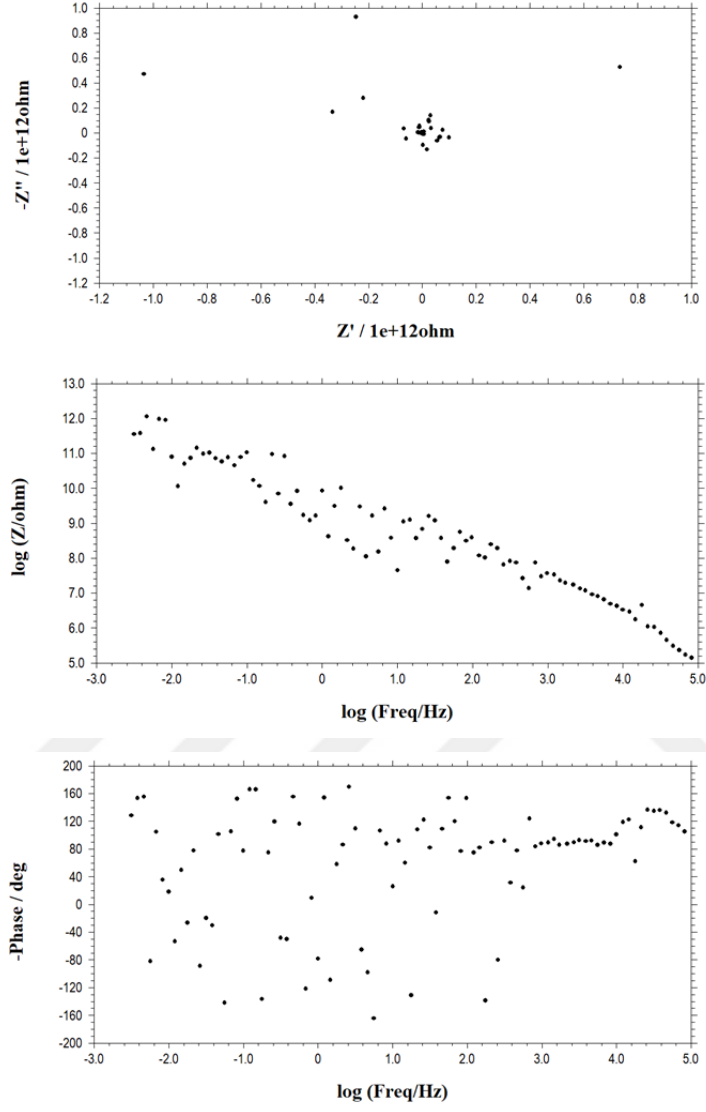
**4.1.7. %5 Molibdat İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri**

Polimer kaplamaya %5 molibdat ilave edilerek ve çizik çekilerek yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 120 ve 264 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.





Şekil.4.18. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 24h:●, 48h:◇

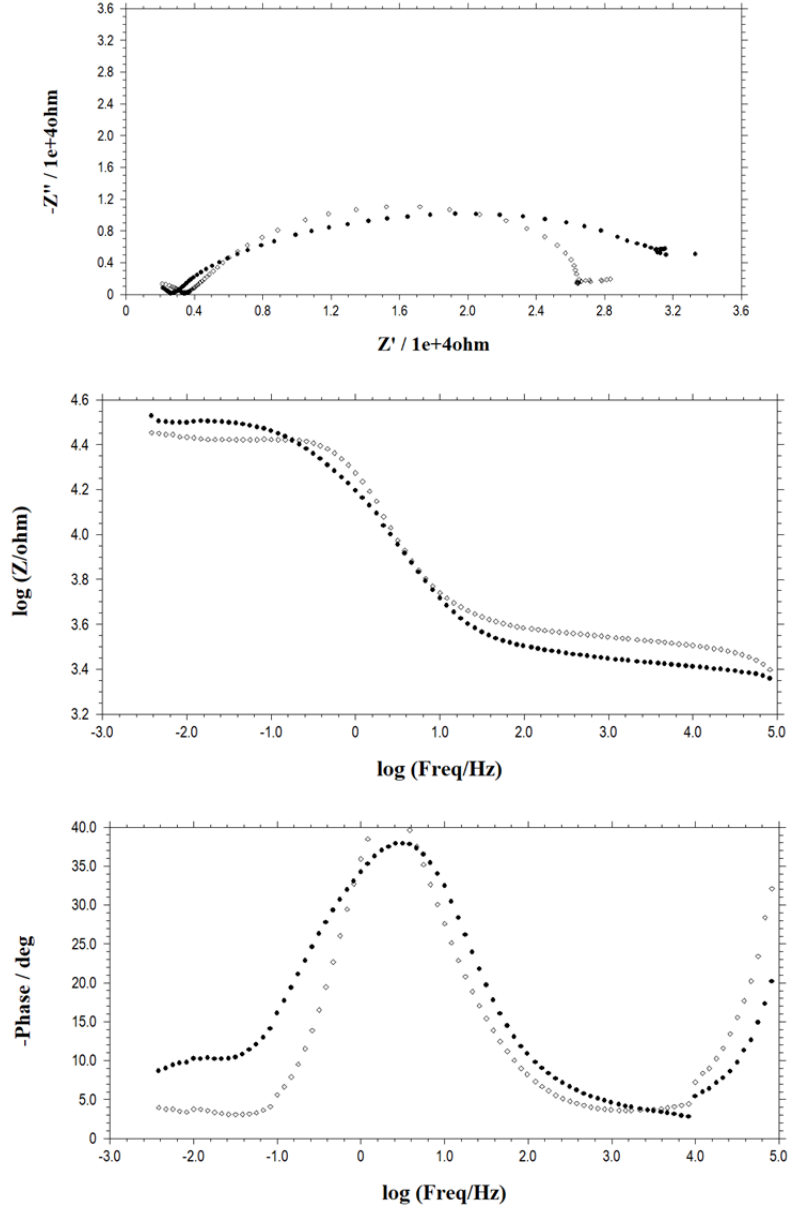


Şekil.4.19. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizik çelik numune EIS ölçümler, 144h

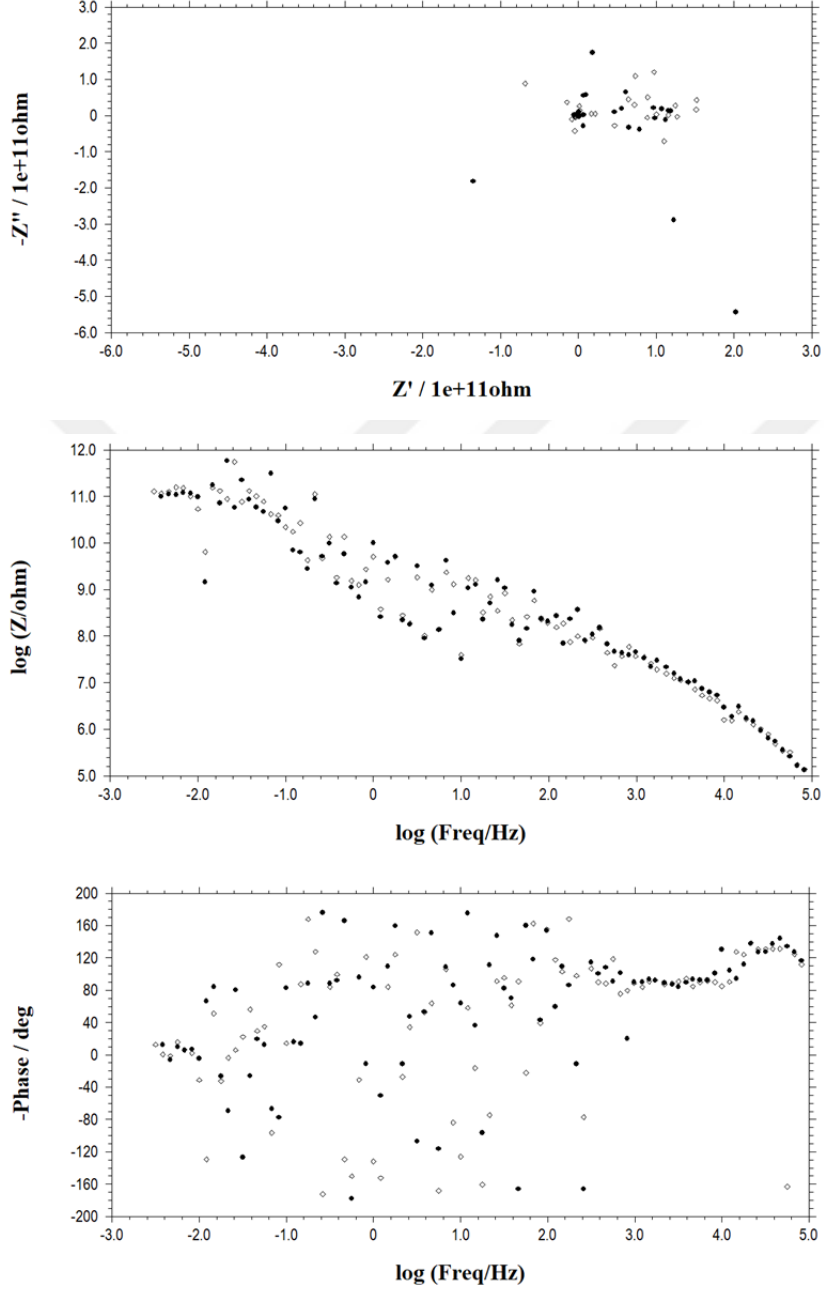
**4.1.8. %2 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri**

Polimer kaplamaya %2 miristik asit ilave edilerek yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 120 ve 144 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.

Miristik asit, uzun zincirli yüksek mol kütleli bir yağ asididir. Bu bileşiğin molekülleri metal yüzeyi ile etkileşip yüzeyde film oluşturmaya yatkındırlar ve bu nedenle katkı olarak çalışılmıştır. Miristik asit molekülleri apolar ve polar grupları sayesinde poliakrilat filmi ile de uyumludur ve suya ilgisi de vardır. 120 saat sonunda kaplamanın ideale yakın kapasitör davranışı sergilediği görülmektedir. Korozyon direnci G ohm mertebesinde ölçülmektedir ve faz açısı orta yüksek frekans bölgesinde 90° dolayında seyretmiştir. Düşük frekanslardaki saçılmalar, ara yüzeyden az da olsa Faradaik akım geçmesine karşılıktır. Kaplamanın lokal kusurları, gözenekleri içerisinde gerçekleşen katodik/anodik olaylara karşılık gelmektedir. Toplamda kaplamanın fiziksel bariyer özelliği baskındır. Miristik asit katkısı artırılmasıyla, bu özellik daha da belirgin hale gelmektedir.



Şekil.4.20. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 48h:◇



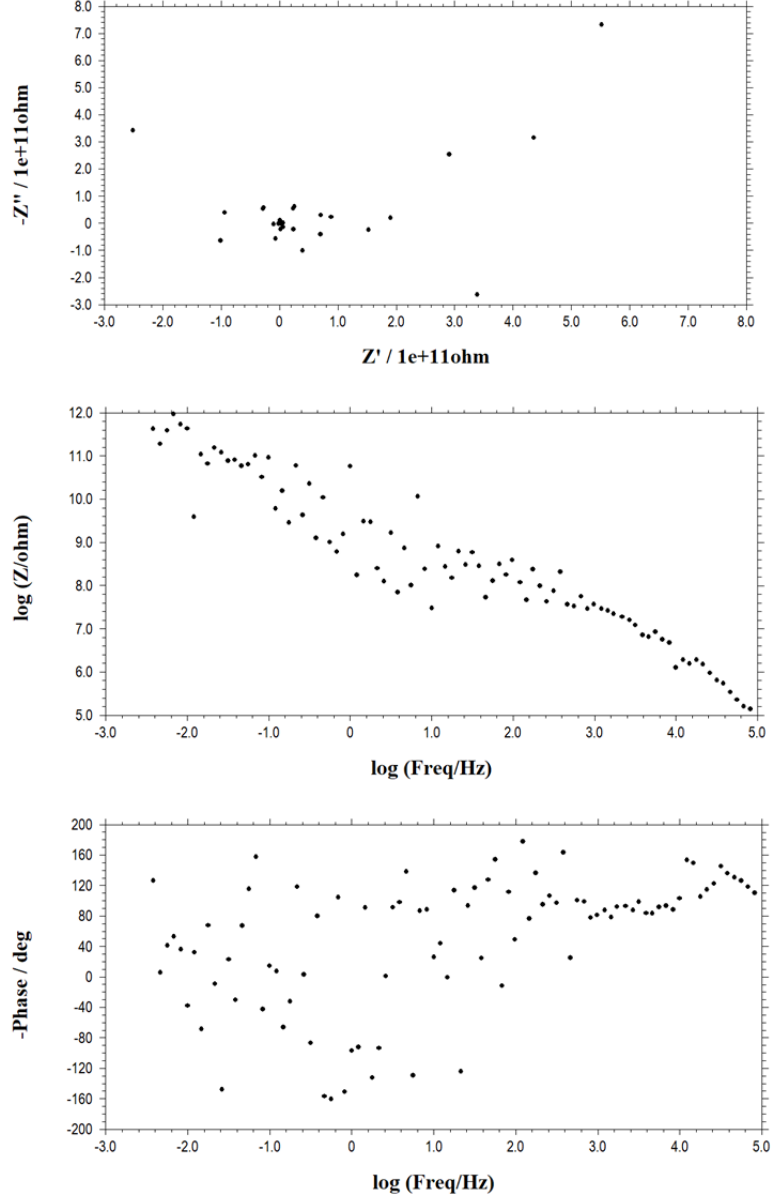
Şekil.4.21. Seyreltik Harrison Çözeltilisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları,120h:●,144h:◇

**4.1.9. %5 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri**

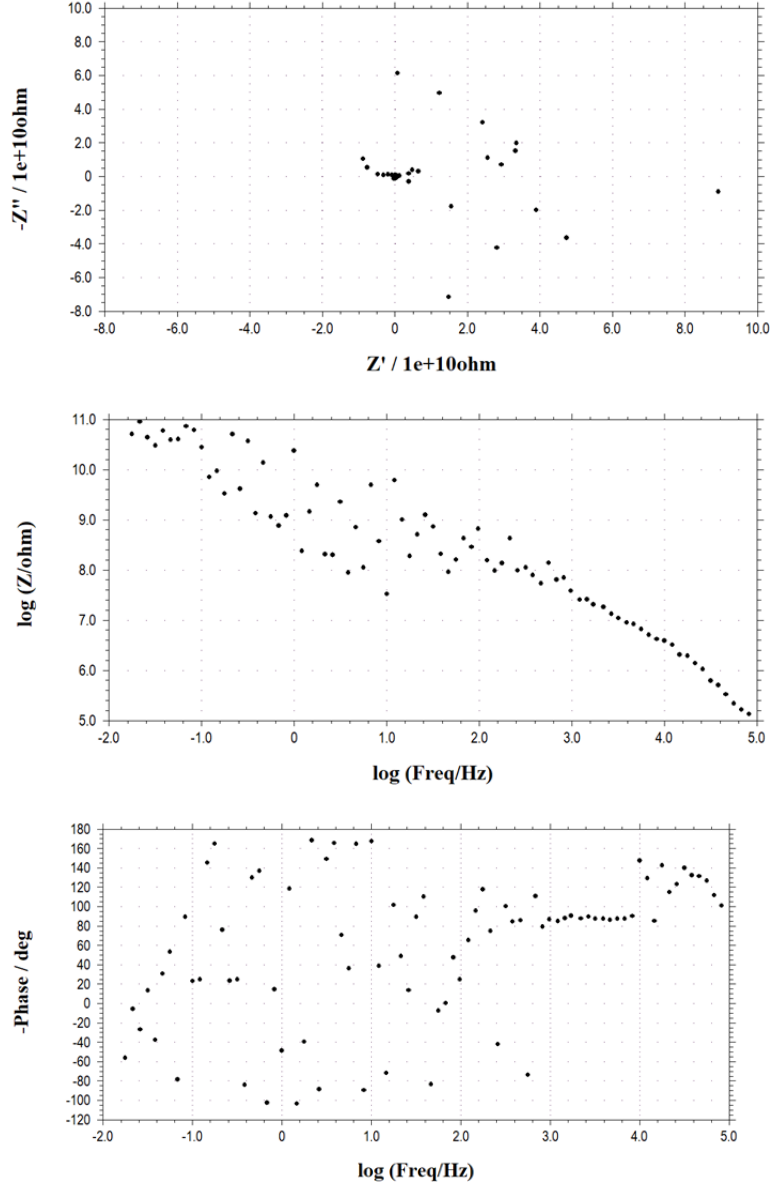
Polimer kaplamaya %5 miristik asit ilave edilerek yumuşak çelik elektrot için 24, 96, 120 ve 144 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



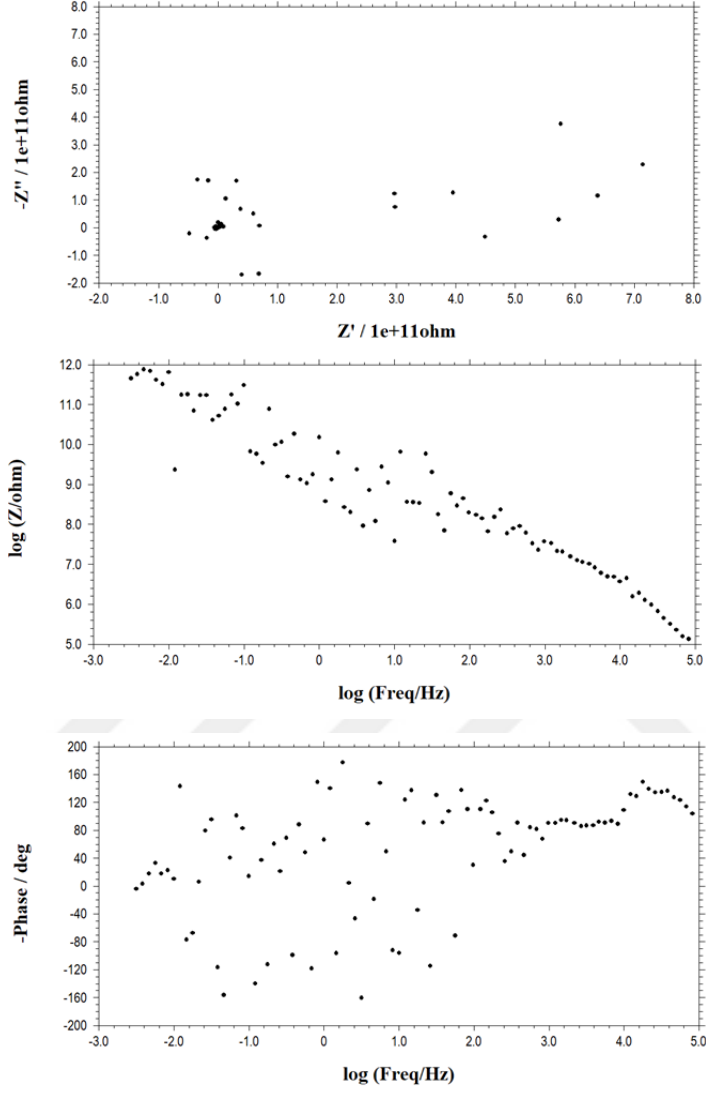




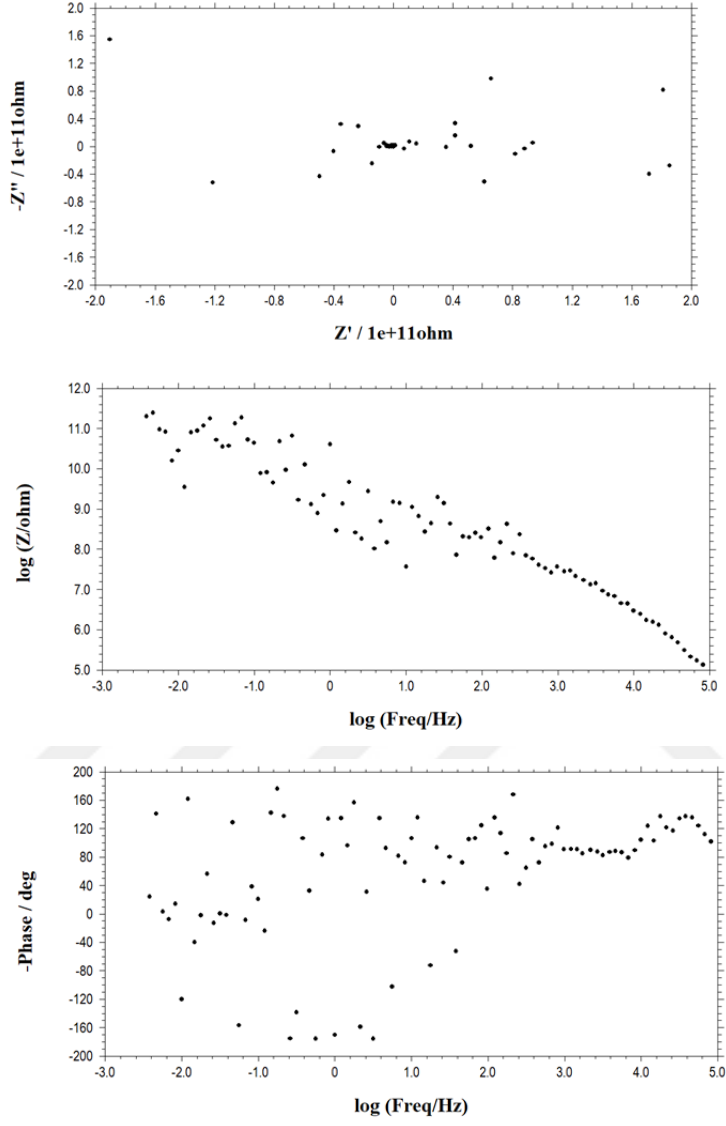
Şekil.4.22. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 24h



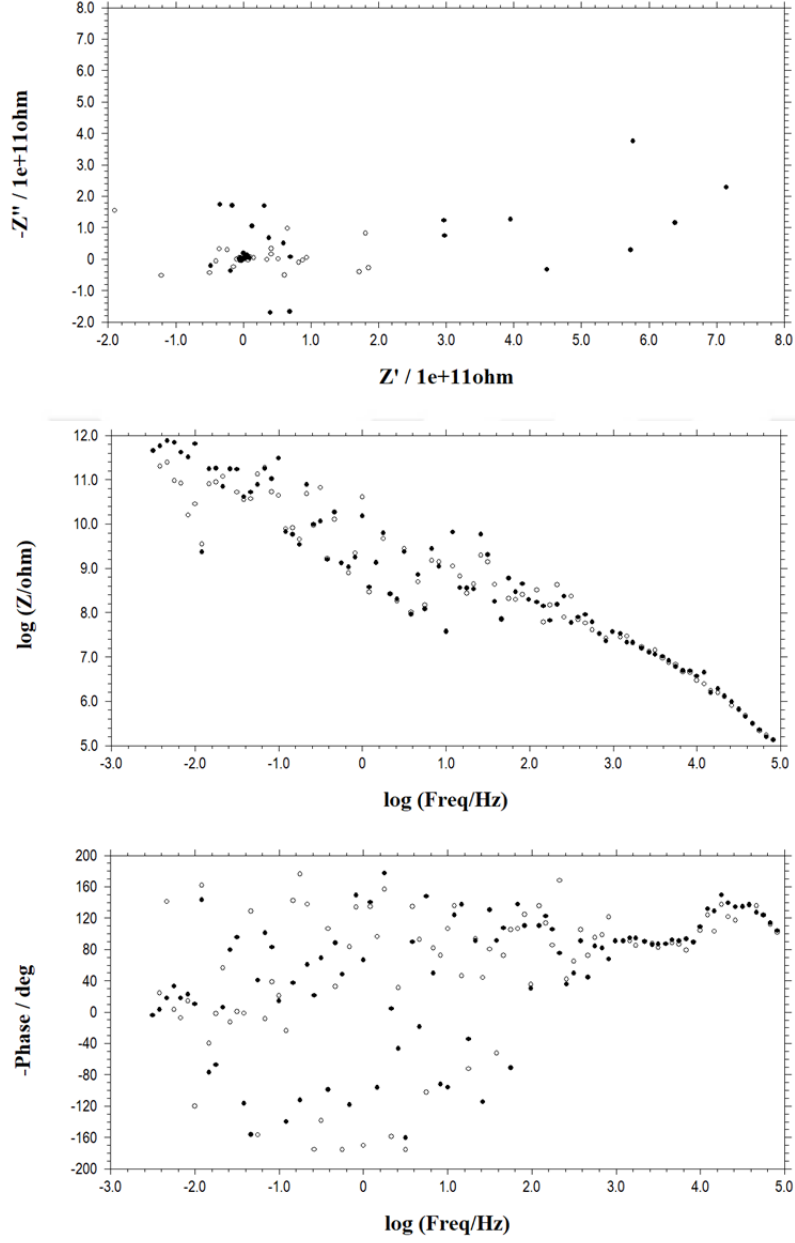
Şekil.4.23. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 96h



Şekil.4.24. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 120h



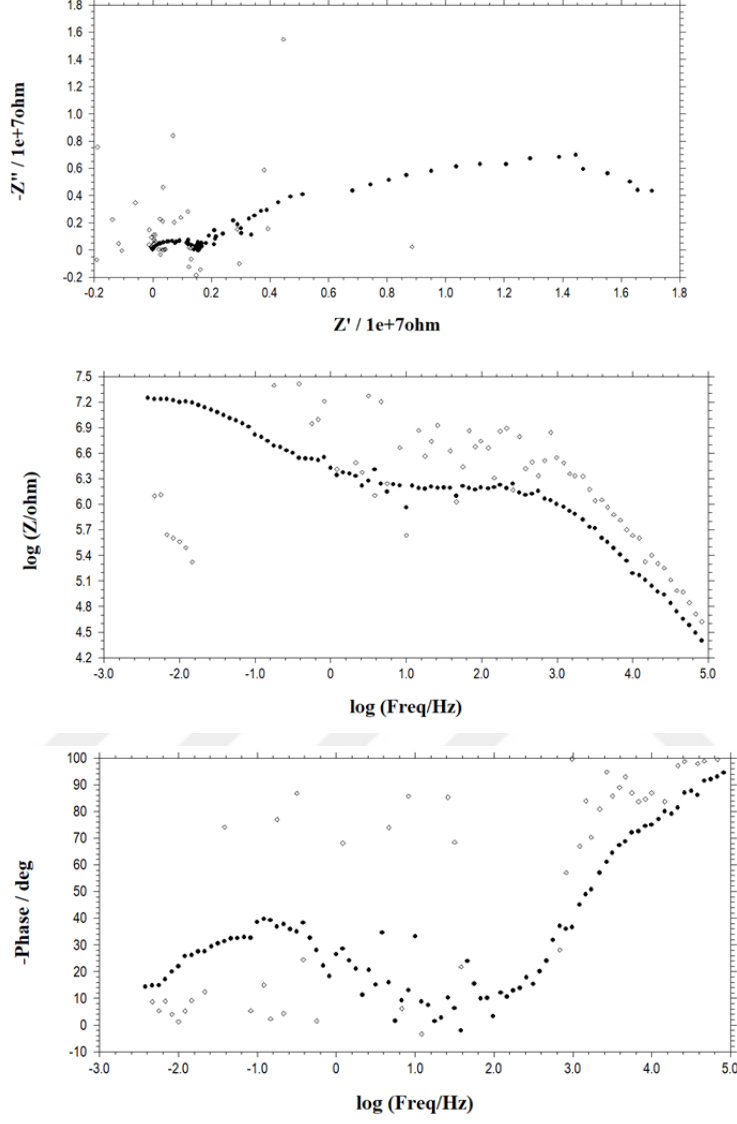
Şekil.4.25. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 144h



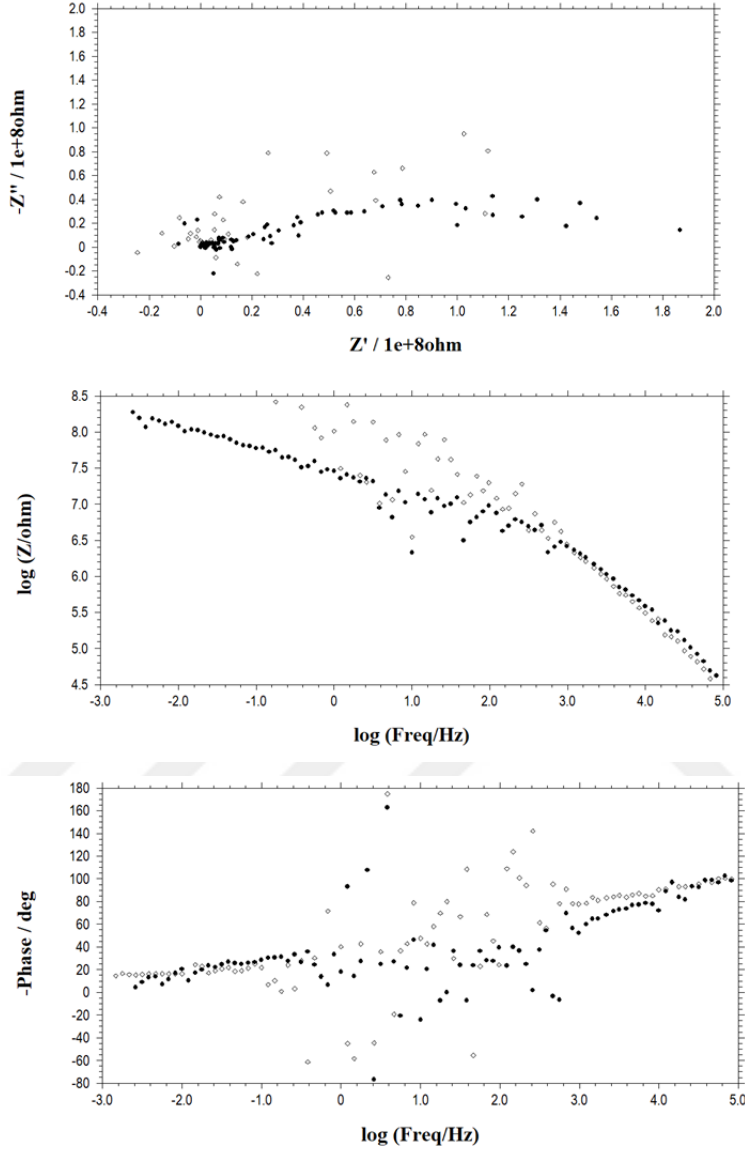
Şekil.4.26. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 120h :●, 144h:○

**4.1.10. %10 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çeliğin İmpedans Ölçümleri**

Polimer kaplamaya %10 miristik asit ilave edilerek yumuşak çelik elektrot için 24, 48, 72 ve 144 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Miristik asit yüzdesi daha da arttırıldığında kaplamanın bariyer özelliğine olumsuz etki yapmaktadır. Nyquist eğrilerinde ölçülen direnç değerleri, %5 miristik asit içeren duruma kıyasla daha düşüktür. Elde edilen sonuçlar, yüzeyde kaplamanın sınırlı bir bariyer etkisine sahip olduğu ve açık yerlerde korozyonun gerçekleşebildiği duruma işaret etmektedir. Bu tip bir kaplamadan beklenen % 2-5 miristik asit içeren kaplamada olduğu gibi ideale kapasitöre yakın davranıştır. Bu durumda, ölçülen sadece ara yüzeyin yüklenip boşalması olayıdır.



Şekil.4.27. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 48h:◇



Şekil.4.28. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çelik numune EIS sonuçları, 72h:●, 144h:◇

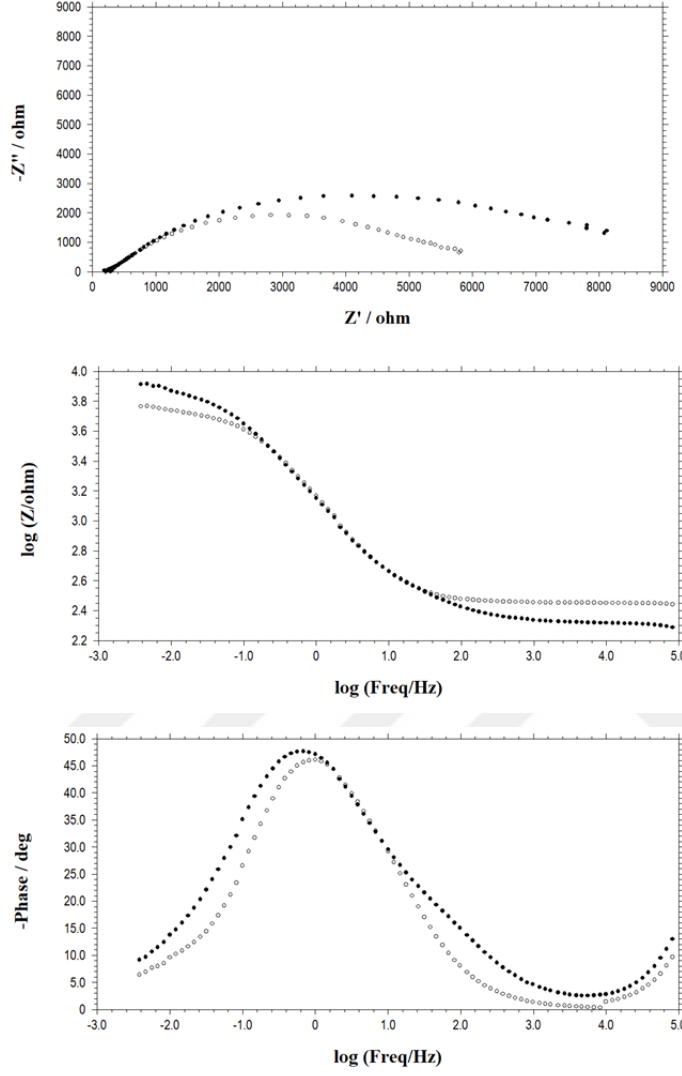


Polimer içerisine %2, %5 ve %10 miristik asit ilave edilerek yumuşak çelik yüzeyin korozyon davranışı incelenmiştir. Polimer içerisine %5 miristik asit ilave edilerek yapılan kaplamanın korozyon direnci %2 ve %10 miristik asit ilave edilerek kaplama yapılan yüzeylere göre korozyon direncinin yaklaşık  $10^7$  kat daha fazla olduğu görülmüştür.

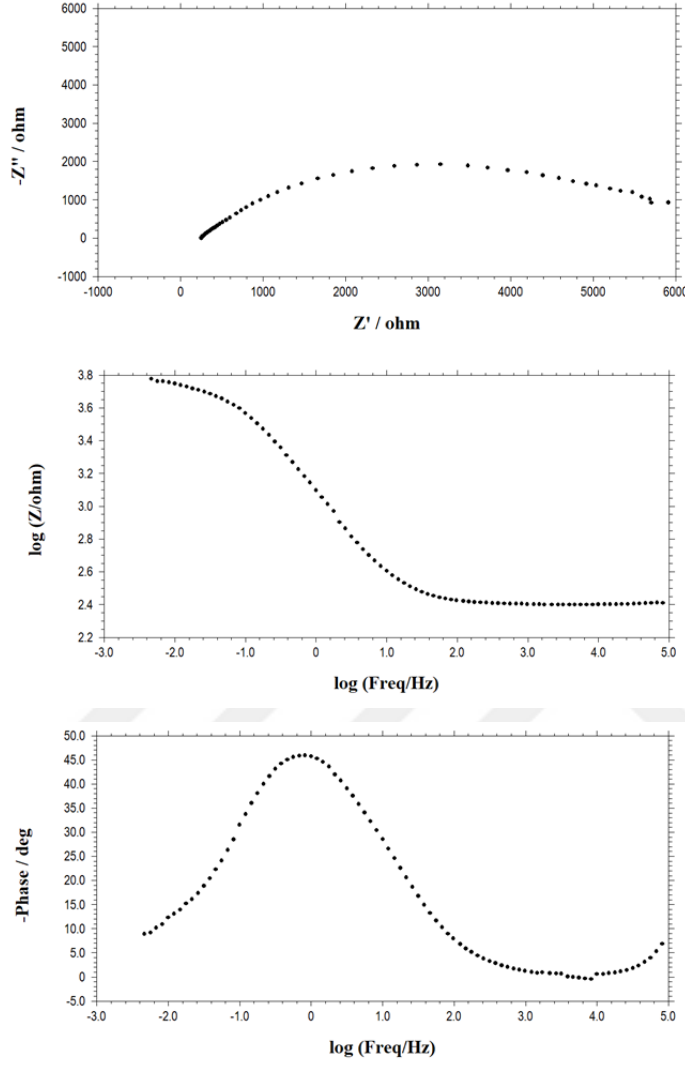
Ayrıca kaplama yapılmayan yüzey, sadece polimer kaplama yapılan yüzey, molibdat kaplama yapılan yüzeyler miristik asit kaplama yapılan yüzey ile karşılaştırıldığında %5 molibdat kaplama yapılan yüzeyin korozyon direncinin daha iyi olduğu görülmüştür.

#### **4.1.11.%2 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri**

Polimer kaplamaya %2 miristik asit ilave edilerek çizik yumuşak çelik elektrot için 24, 96,120 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Miristik asit çizik bölgesinde onarıcı etkisi %5 ve %10 oranında katkılarda bariz şekilde görülmektedir. Başlangıçta düşük olan korozyon direnci zamanla önemli ölçüde artmıştır. Miristik asitten beklenen suyla etkileşim başladığı anda kaplamanın içerisinden açılan çizik yüzeyine taşınması ve yüzeyi bloke etmesidir. Bu etkiyi sergilediği görülmektedir.



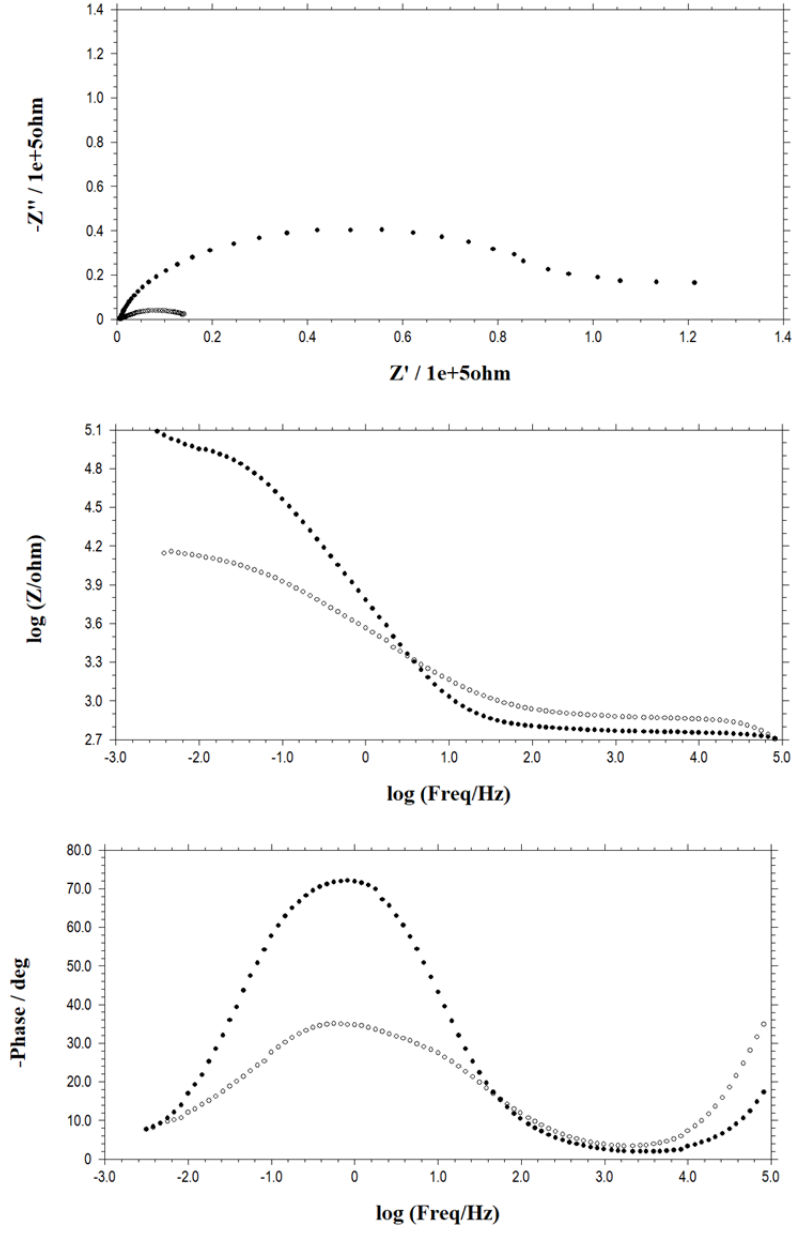
Şekil.4.29. Seyreltik Harrison Çözeltilinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 96h:○



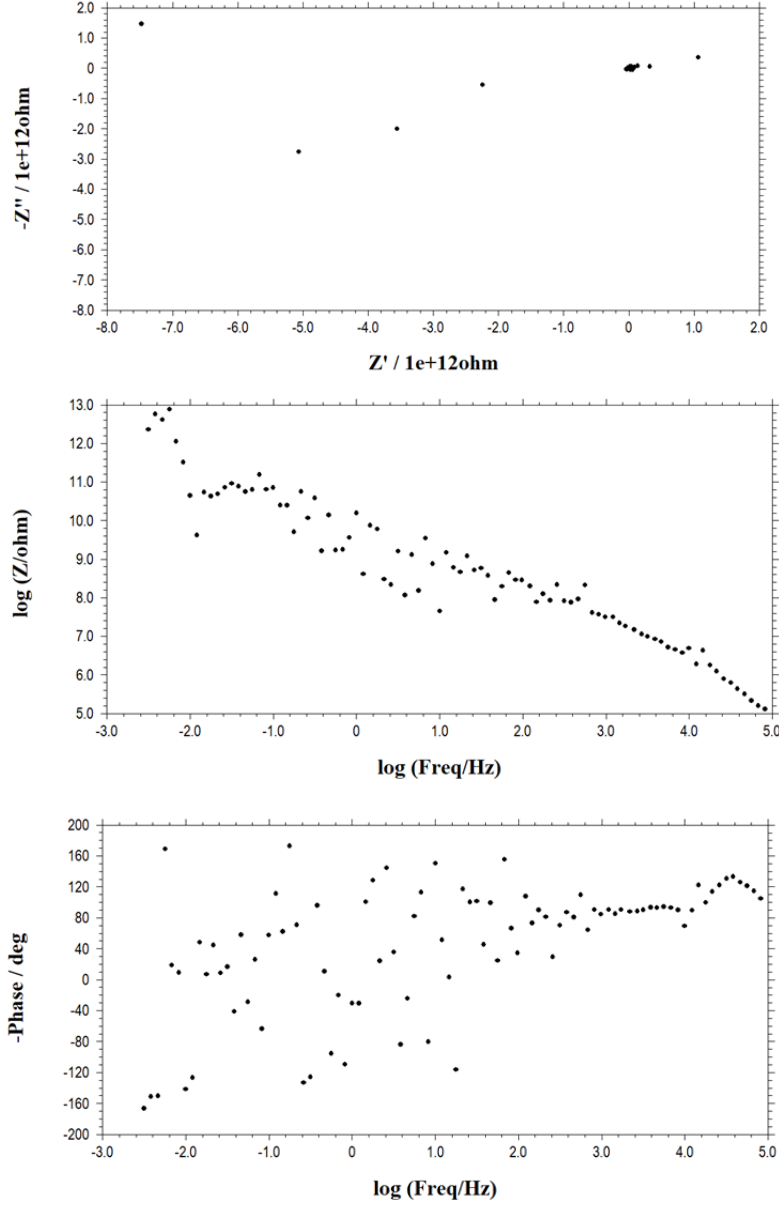
Şekil.4.30. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 120h

#### 4.1.12. %5 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri

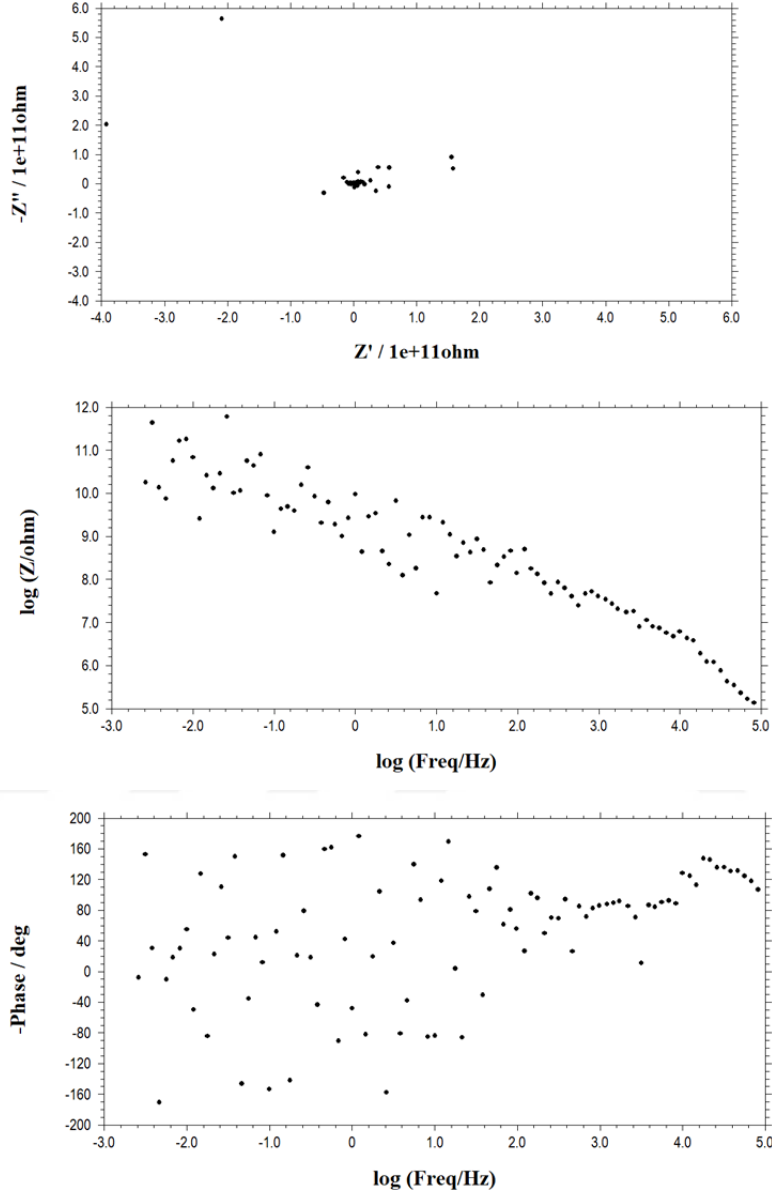
Polimer kaplamaya %5 miristik asit ilave edilerek çizik yumuşak çelik elektrot için 24, 96,120 ve 192 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil.4.31. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 96h:○



Şekil.4.32. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 120h

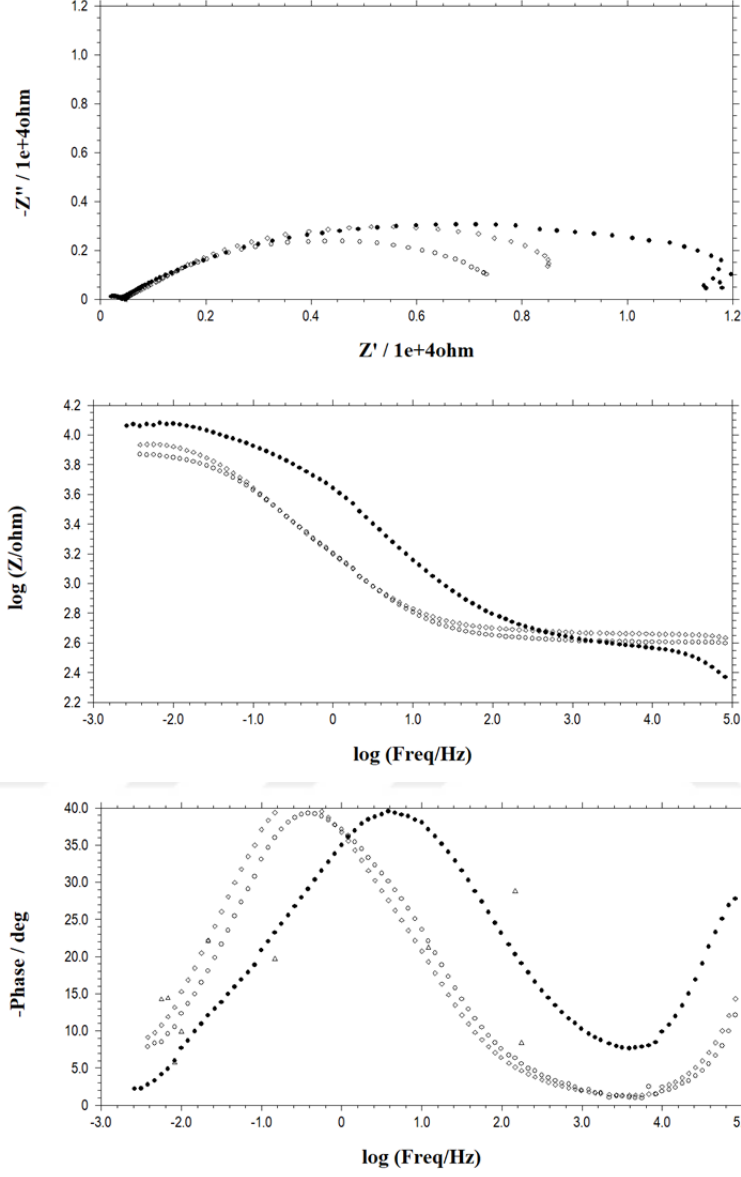


Şekil.4.33. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 192h

**4.1.13. %10 Miristik Asit İlaveli Polimer Kaplamalı Çizik Çeliğin İmpedans Ölçümleri**

Polimer kaplamaya %10 miristik asit ilave edilerek çizik yumuşak çelik elektrot için 24, 96,120 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.





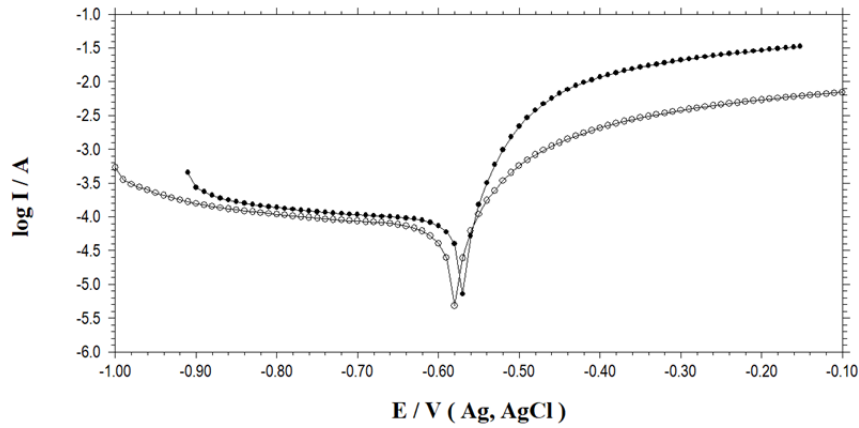
Şekil.4.34. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çizik çelik numune EIS sonuçları, 24h:●, 96h:◇,120h:○



## 4.2. Potansiyodinamik Ölçümler

### 4.2.1. Kaplamasız Çeliğin Potansiyodinamik Ölçümleri

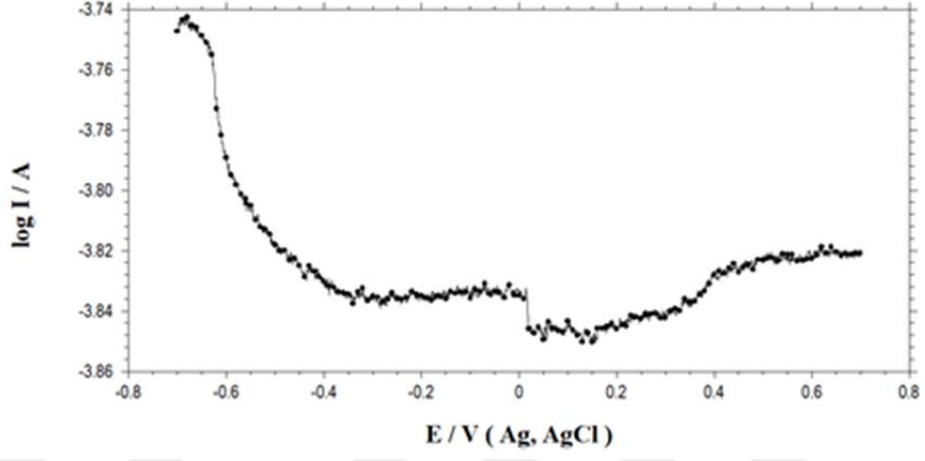
Kaplamasız çelik numune üzerine kurulan hücrede, 144 ve 168 saat bekleme süreleri sonunda elde edilen potansiyodinamik eğriler Şekil 4.35 de verilmiştir. Artan bekleme süresi ile yüzeydeki korozyon ürünlerinin zayıf bariyer etkisi de ortadan kalkmaktadır. Tipik anodik çözünme davranışı gözlenmektedir.



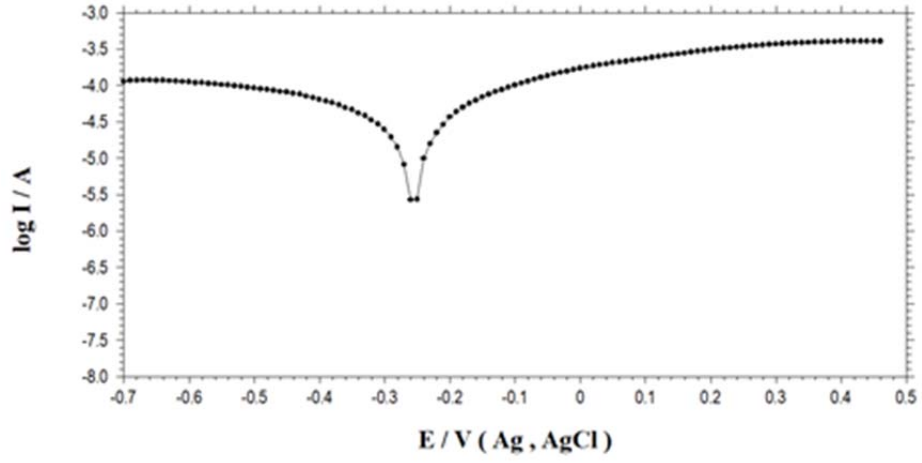
Şekil.4.35. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), kaplamasız çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 144h : ○, 168 h : ●

### 4.2.2. Polimer Kaplamalı Çeliğin Potansiyodinamik Ölçümleri

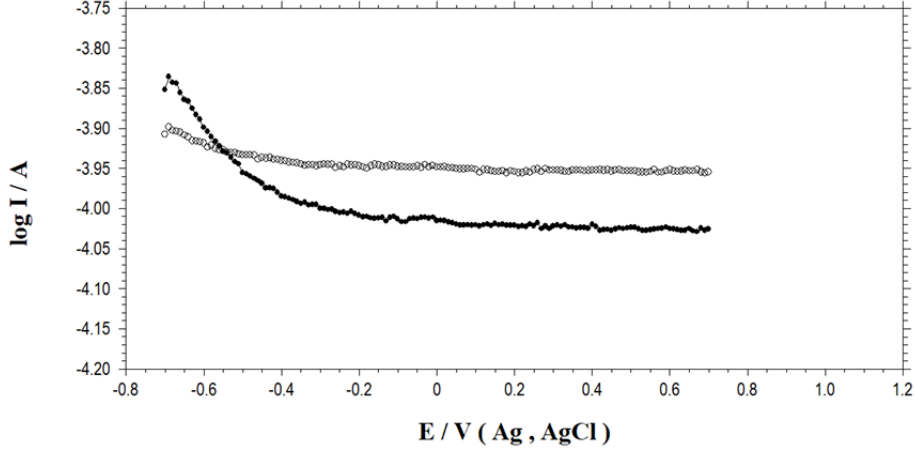
264 saat bekleme süresi sonunda polimer kaplamalı elektrot için elde edilen potansiyodinamik sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Yüzeydeki polimer kaplamanın bariyer özelliği, alttaki metalin korozif ortamla etkileşmesini engellemektedir. 264 saat sonunda dahi geniş bir potansiyel aralığında akım değerleri sabit kalma eğilindedir. Kaplama su almış olmasına rağmen, yüzeyden sınırlı bir akım geçebilmektedir. Katkılı polimer kaplamalar ve çizikli numuneler için alınana periyodik ölçümlerden, seçilmiş olan tipik olanları verilmiştir. Molibdat ve mirisitik asit katkılamanın genel olarak bariyer özelliğe olumlu katkı yaptığı ve çizik dolayında belirli bir koruma sağladıkları, miristik asidin daha etkili olduğu görülmektedir.



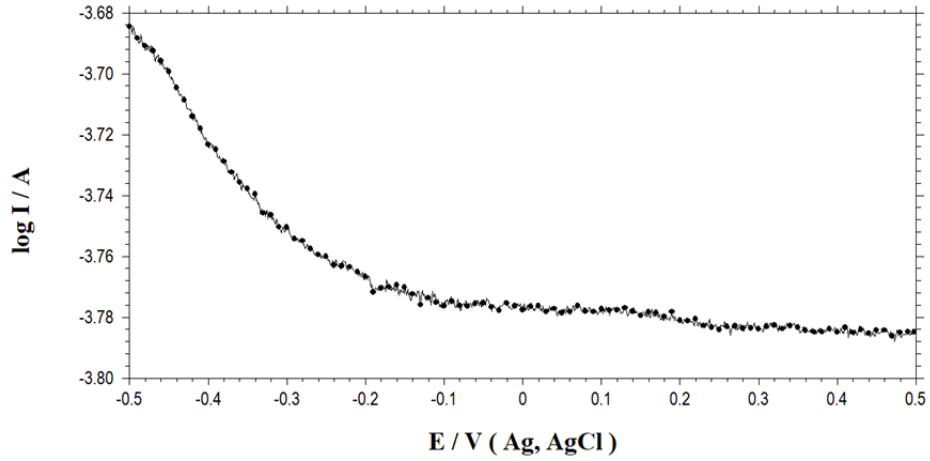
Şekil.4.36. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 264 h.



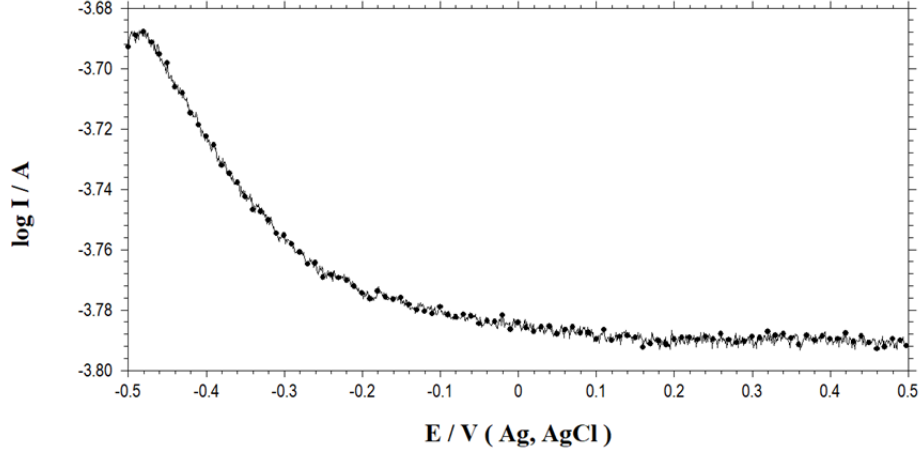
Şekil.4.37. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamalı çizik çelik numune potansiyodinamik ölçüm 264h.



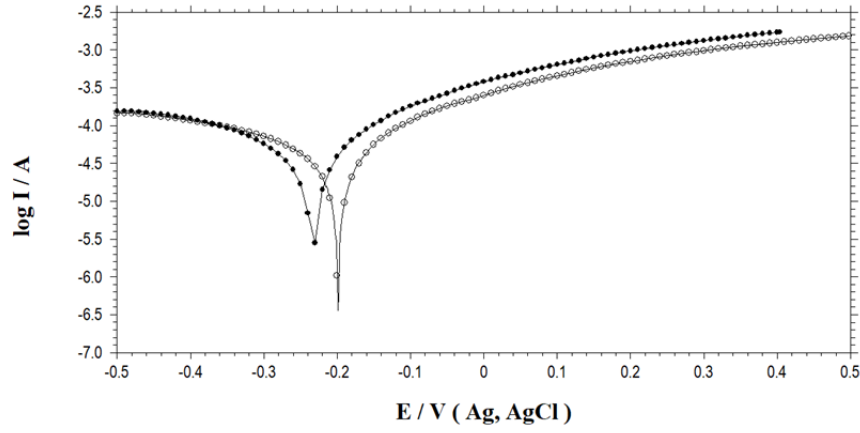
Şekil.4.38. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %1 molibdat ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 72h: ○, 96h: ●,



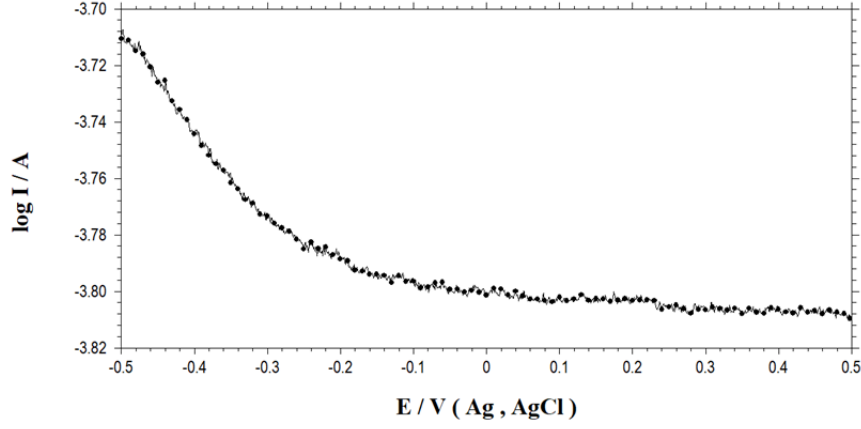
Şekil.4.39. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik ölçümler, 72h



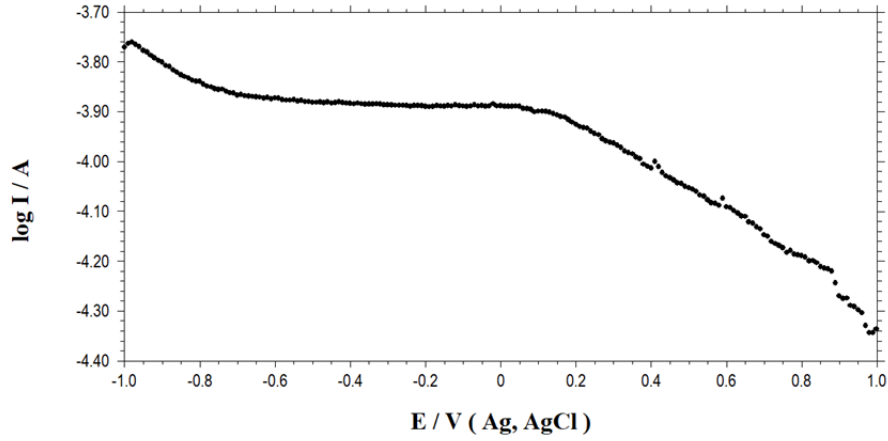
Şekil.4.40. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS), sodyum poliakrilat kaplamasına %5 molibdat ilaveli çizikli numune potansiyodinamik ölçümler, 144h



Şekil.4.41. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %2 miristik asit ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik sonuçları, 24h :●,48h :○



Şekil.4.42. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %5 miristik asit ilaveli çizikli çelik numune potansiyodinamik sonuçları, 120h

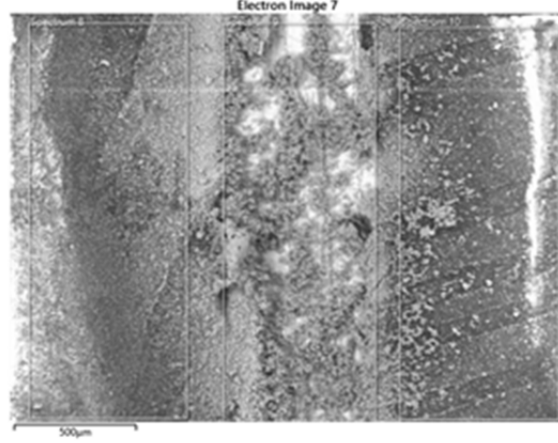


Şekil.4.43. Seyreltik Harrison Çözeltisinde (DHS) poliakrilat kaplamasına %10 miristik asit ilaveli çizikli numune potansiyodinamik sonuçları, 168h

### 4.3. Molibdat, Poliakrilat ve Miristik Asit ile Kaplı Plakaların SEM Görüntüleri

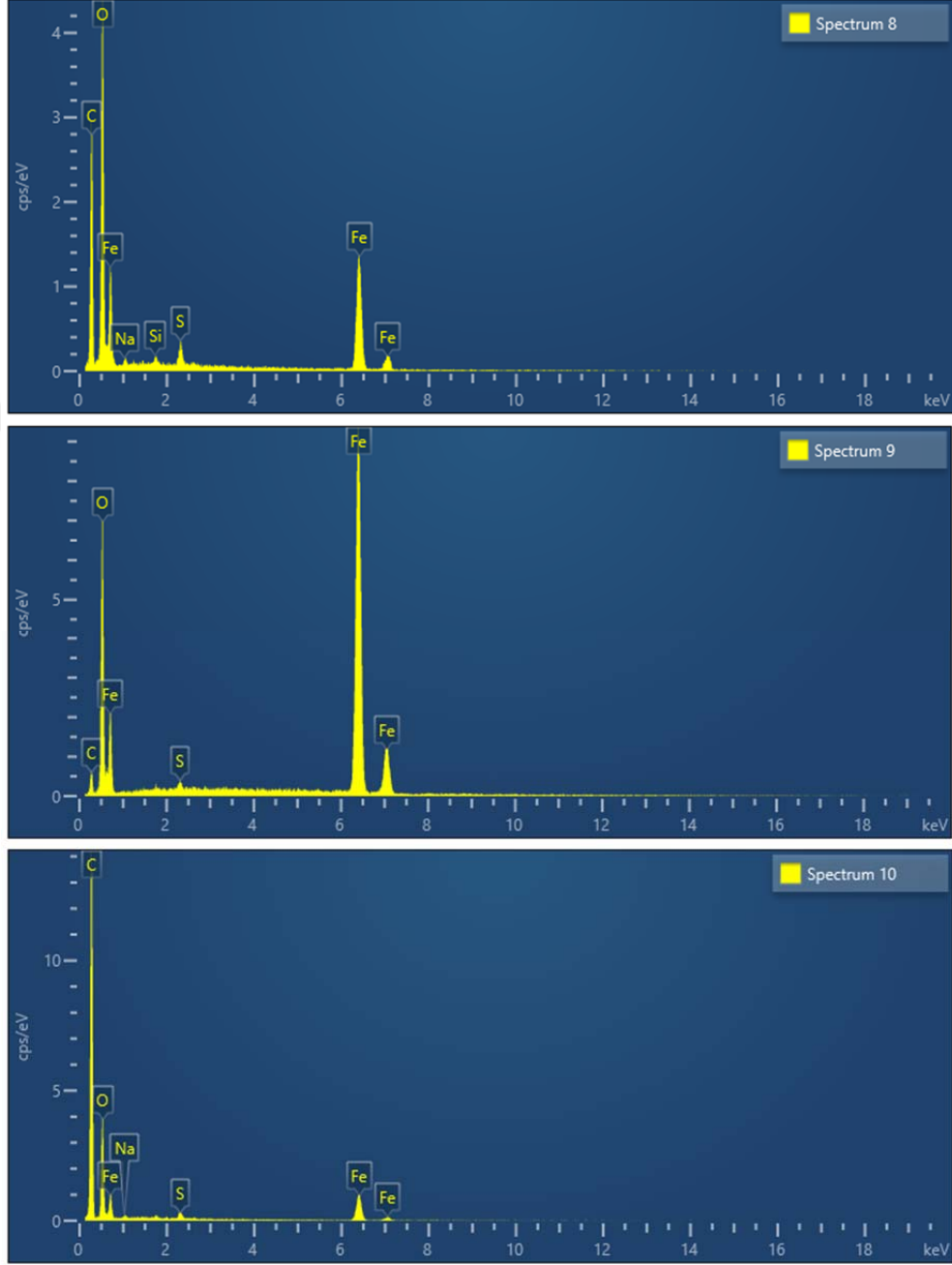
Katkılı/katkısız polimer kaplamalı numuneler için, yüzeylerinde çizik oluşturulduktan sonra, DHS çözeltisinde 10 gün bekletildikten sonra, numuneler korozif çözeltiden alınmış ve çizik bölgesi SEM-EDS analizi yapılmıştır. Amaç

çizik etrafında korozyonun ilerleyişini ve çizik üzerinde oluşan korozyon ürünlerinin tanımlanmasıdır. Katkısız poliakrilat kaplamalı numune için elde edilen sonuçlar aşağıda Şekil 4.44 de verilmiştir.



Şekil.4.44. Poliakrilat Kaplama Yapılan Plakanın SEM görüntüsü

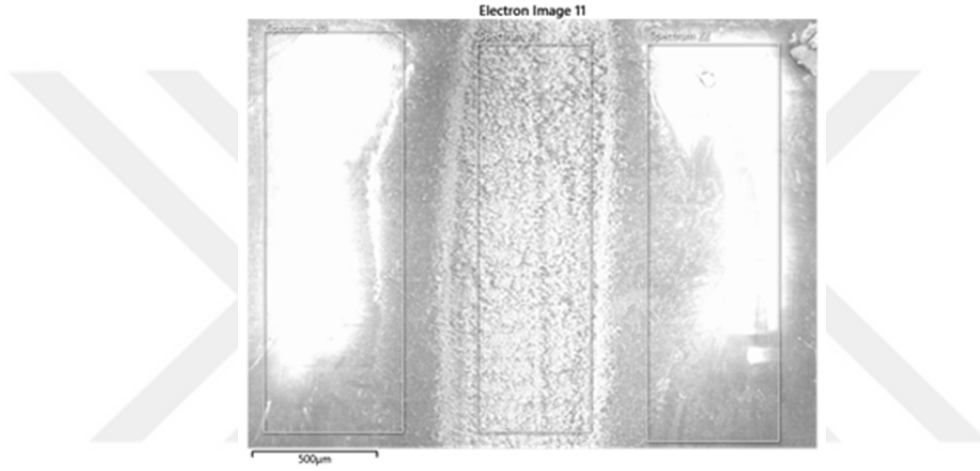
Çizikğin hemen solu, tam üstü ve hemen sağı ayrı ayrı EDS taraması yapılmış ve sonuçlar aşağıda verilmiştir. Grafiklerde verilen elementlerin yüzdeleri her bir spektrum için ayrıca Tablolar halinde özetlenmiştir Tablo 4. 8 ve 10 numaralı bölgelerde, polimer kaplamaya özgü elementlerin ağırlıklı olması, C, O olağandır. Az miktarda Fe ölçümesi, kaplamanın zayıf noktalarında alttaki çelik malzemeden de sinyal alınmasıdır. 9 numaralı bölgede, Fe sinyalinin artması, çizik bölgede kaplamanın kesintiye uğraması nedeniyledir. Aynı nedenden ötürü, C sinyali de zayıflamıştır. Korozif ortamla etkileşen açık yüzeyde, korozyon ürünleri ortamda bulunan iyonlarla birlikte çeşitli birikintiler ve Fe (II/III) oksit oluşturmuştur. Alınana sinyaller bu bileşenlerle ilgilidir.



Şekil.4.45. Sırasıyla 8, 9 ve 10 numaralı bölgeler için EDS grafikleri

Tablo 4.1. EDS analiz sonuçlarından sırasıyla 8,9 ve 10 numaralı bölgeler için elementel kompozisyonlar

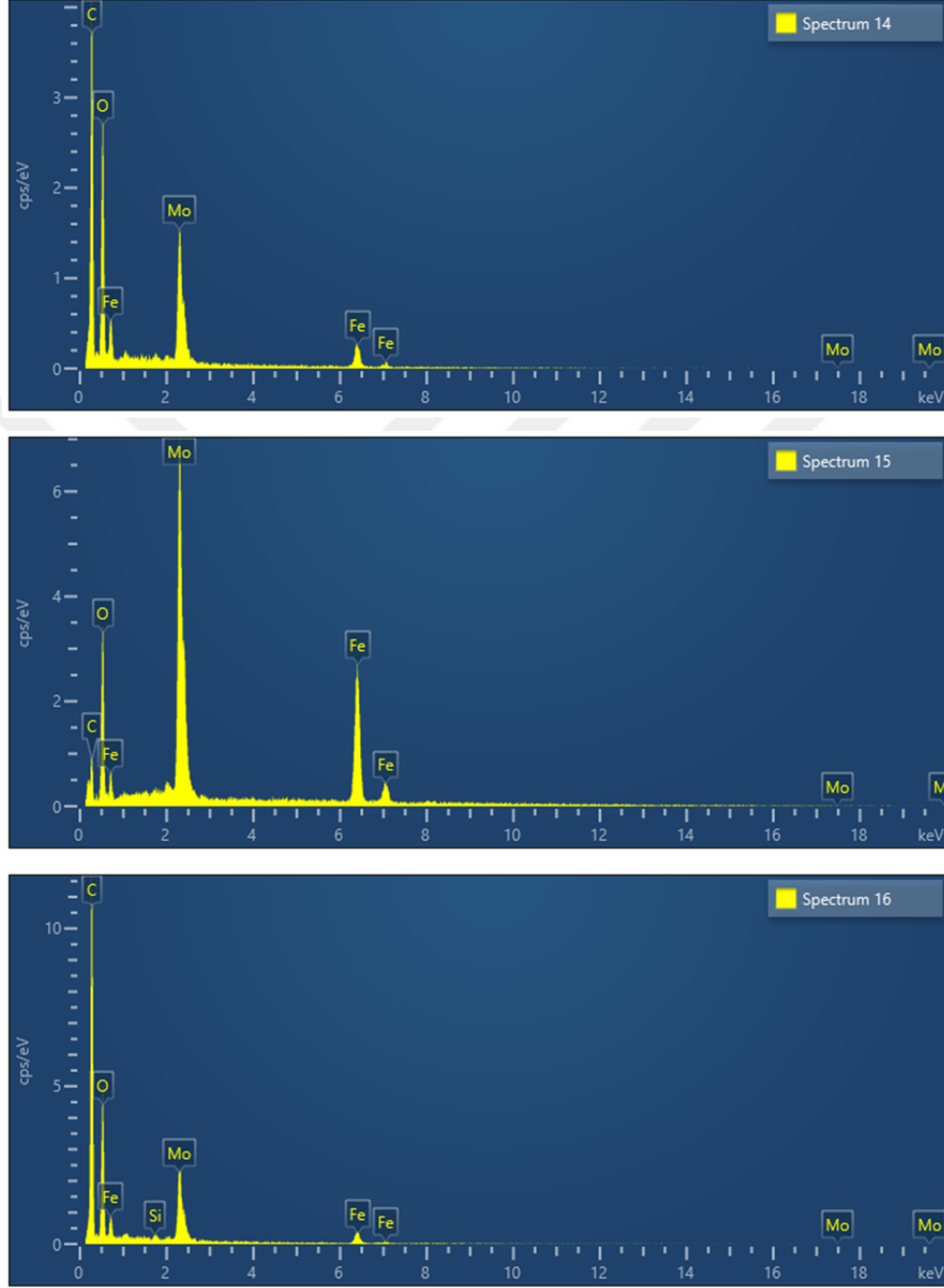
	% C (W/W)	% O (W/W)	% Fe (W/W)	% S (W/W)	%Si (W/W)	% Na (W/W)
8	35,94	45,08	17,54	0,72	0,22	0,50
9	0,56	25,26	67,48	0,38	0,03	0,02
10	59,85	32,94	6,62	0,36	-	0,23



Şekil.4.46. %5 Molibdat katkılı polimer kaplamalı örneğin SEM görüntüsü

Yüzey yine bölgelere ayrılmış ve sırasıyla çizimin hemen solu (14), çizimin tam üstü (15) ve hemen sağ (16) nolu bölgeler olarak etiketlenmiştir. EDS sonuçlarından elde edilen elementel kompozisyonlar ayrıca Tablo 5 de özet olarak verilmiştir. Tam çizimin üzerine karşılık bölgede (15), molibdat yüzdesi, kenar bölgelere kıyasla daha yüksektir. Öte yandan SEM görüntüsünde de çizik üzerinde daha düzenli ve homojen bir örtü tabakasının olduğu görülmektedir. Çizik üzerine taşındığı ve Fe(II, III) iyonları ile etkileşerek yüzeyde koruyucu ürünler meydana getirdiğini göstermektedir. EIS sonuçlarında da molibdat iyonlarının onarıcı etkisi, direnç artışı olarak gözlenmişti. Bu sonuçlar elektrokimyasal sonuçları desteklemektedir.

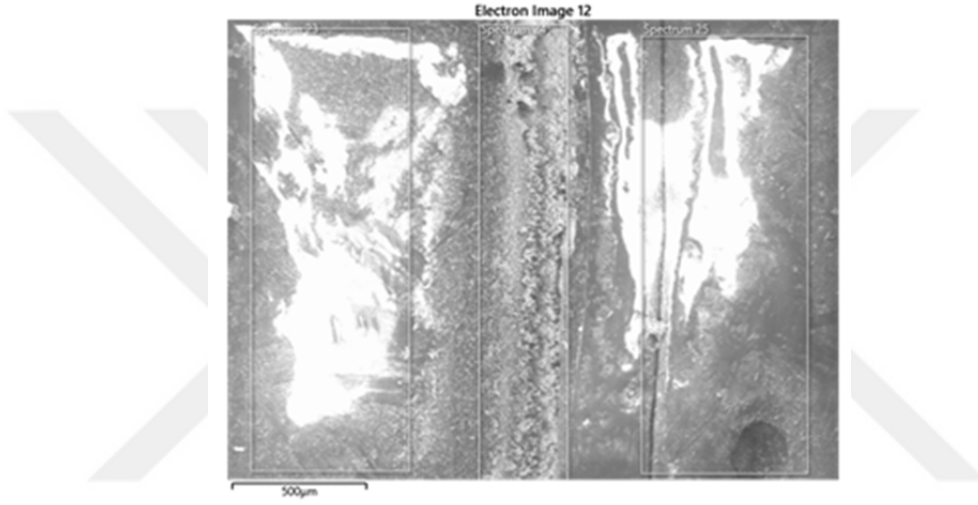




Şekil.4.47. Molibdat katkılı kaplama örneğinde sırasıyla 14, 15 ve 16 numaralı bölgeler için EDS graikleri

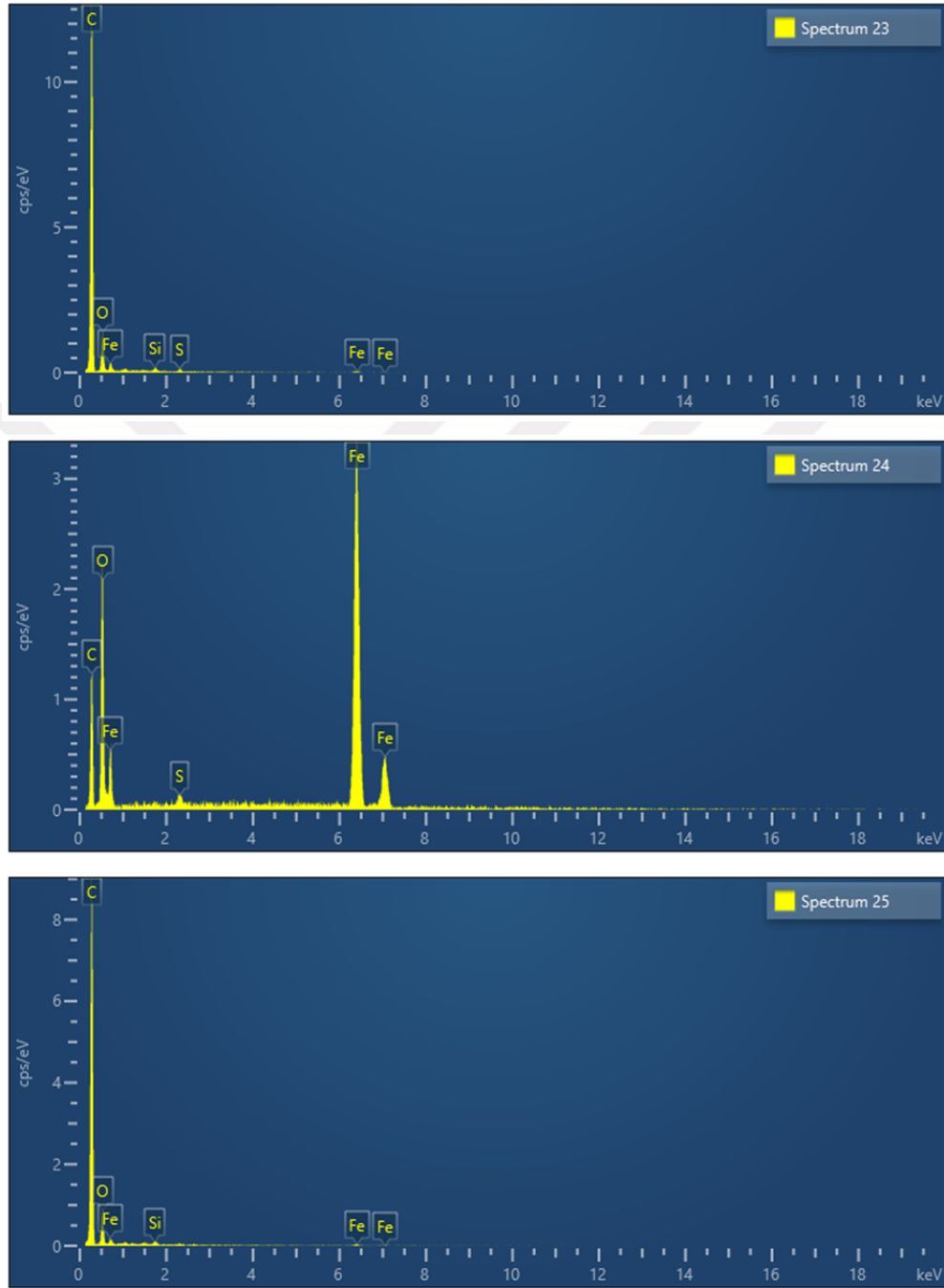
Tablo 4.2. EDS analiz sonuçlarından sırasıyla 14,15 ve 16 numaralı bölgeler için elementel kompozisyonlar

	% C (W/W)	% O (W/W)	% Mo (W/W)	% Fe (W/W)
14	47,23	40,30	9,36	3,11
15	14,97	32,36	31,26	21,41
16	55,43	35,56	6,88	1,98



Şekil.4.48. % 5 miristik asit katkılı kaplama örneği için elde edilen SEM görüntüleri

% 5 miristik asit katkılı polimer kaplama için elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.49 da verilmiştir. Yüzeyde çiziğin hemen solu (23), çiziğin tam üstü (24) ve çiziğin sağ tarafı (25) bölgeler halinde ayrı ayrı EDS analizi uygulanmıştır. Bu sonuçlar Tablo 6 da ayrıca verilmiştir. Tam çiziğin üzerinde, % C değeri diğer örneklerle kıyasla çok daha yüksektir. Elektrokimyasal bulgulardan da görüldüğü gibi, miristik asit çizik yüzeyine taşınarak koruyucu bir film oluşturmaktadır. Çizik üzerinde, yine % O değeri de molibdat katkılı polimer kaplı numuneye kıyasla daha düşüktür. Bu sonuç, yüzeyin korozyon ürünleriyle değil, polimer kaplama içindeki miristik asitin serbest kalarak çizik üzerine difüzyonla taşındığı ve oluşturduğu filmle koruma sağladığını göstermektedir.



Şekil.4.49. % 5 miristik asit katkılı kaplama örneği için elde edilen EDS grafikleri

Tablo 4.3. EDS analiz sonuçlarından sırasıyla 23,24 ve 25 numaralı bölgeler için elementel kompozisyonlar

	% C (W/W)	% O (W/W)	% S (W/W)	% Fe (W/W)
23	73,42	25,73	0,22	0,41
24	25,34	24,74	0,33	45,49
25	74,26	24,97	0,24	0,53



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Poliakrilat kaplama, çelik malzeme yüzeyinde fiziksel bariyer olarak etkindir ve korozif ortamdaki agresif bileşenlerin metale ulaşmasını engellemektedir. Ancak zamanla su almasına bağlı olarak, bariyer özelliği zayıflamaktadır. Bu durumda, kaplamanın koruyuculuğu kalınlığı ile doğrudan orantılıdır. Ancak dışarıdan bir etkiyle yüzeyde çizik meydana geldiğinde, hasarlı bölge savunmasızdır. Çizik boyunca korozyon devam ederken, çizik kenarlarından kaplamanın delaminasyonu (yüzeyden ayrılması) kaçınılmazdır. Boya ve kaplamalar için uluslararası kabul gören testlerde, kaplamanın çizik performansı esas alınmaktadır. Bu nedenle de poliakrilat kaplamaya miristik asit ve molibdat katkıları ile, çizik performansı üzerine etkileri incelenmiştir.

Katkı kimyasallarının etkisi, elektrokimyasal ölçümler ve çizik çevresi SEM-ED analizleri ile gerçekleştirilmiştir. EIS sonuçları molibdat katkısının çizik çevresinde onarıcı etkisini açıkça ortaya koymuştur. Molibdat miktarı artırılması ile bu etki daha da artmaktadır. Molibdat, çizik etrafındaki polimer filminden serbest hale geçerek, su yardımıyla çizik bölgedeki açık metal yüzeyine difüzyonlanmaktadır. Çizik üzerinde molibdat varlığı EDS analizleri ile kanıtlanmıştır. Molibdat iyonları Fe(II, III) iyonları ile koruyucu kararlı ürünler oluşturarak yüzeyde örtü oluşturmaktadır. Molibdat hem kendisi komplek oluştururken hem de koruyucu oksitlerin oluşumuna yardımcı olmaktadır.

Miristik asit katkı olarak kullanıldığında, poliakrilatın bariyer özelliğine olumlu katkı yaptığı görülmüştür. Ancak % 10 katkılandığında, poliakrilatın yapısına olumsuz etki ederek genel fiziksel bariyer özelliğini azaltmıştır. Çizik performansı açısından ise molibdata kıyasla daha etkili sonuç vermiştir. Miristik asit su ile etkileştiğinde, çizik bölgedeki açık metal yüzeyine taşınarak onarıcı etki sağlamıştır. % 5 miristik asit katkısı poliakrilatın genel fiziksel bariyer özelliğini azaltmadan, çizik onarıcı bir etki yapmıştır. Bu etki EIS sonuçlarında, korozif ortamda bekleme süresi arttıkça,, çizikli numunenin korozyon direncinin artışı

olarak gözlenmiştir. Yine SEM-EDS analizlerinde, çizik yüzeyinde % Fe çok düşük çıkarken, %C çok yüksektir. Bu veriler de aynı bulguyu desteklemiştir.



## KAYNAKLAR

- Cavalcanti, E., Ferraz, O., & Di Sarli, A. R. (1993). The use of electrochemical impedance measurements to assess the performance of organic coating systems on naval steel. *Progress in organic coatings*, 23(2), 185-200.
- Chattopadhyay, D. K., Panda, S. S., & Raju, K. V. S. N. (2005). Thermal and mechanical properties of epoxy acrylate/methacrylates UV cured coatings. *Progress in Organic Coatings*, 54(1), 10-19.
- Coan, T., Barroso, G. S., Machado, R. A. F., De Souza, F. S., Spinelli, A., & Motz, G. (2015). A novel organic-inorganic PMMA/polysilazane hybrid polymer for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 89, 220-230.
- Deflorian, F., Fedrizzi, L., Rossi, S., & Bonora, P. L. (1999). Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends. *Electrochimica Acta*, 44(24), 4243-4249.
- García, S. J., Fischer, H. R., White, P. A., Mardel, J., González-García, Y., Mol, J. M. C., & Hughes, A. E. (2011). Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: synthesis and proof of concept. *Progress in Organic Coatings*, 70(2-3), 142-149.
- García, S. J., Fischer, H. R., White, P. A., Mardel, J., González-García, Y., Mol, J. M. C., & Hughes, A. E. (2011). Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: synthesis and proof of concept. *Progress in Organic Coatings*, 70(2-3), 142-149.
- Grundmeier, G., Schmidt, W., & Stratmann, M. (2000). Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. *Electrochimica Acta*, 45(15-16), 2515-2533.
- Guglielmi, M. (1997). Sol-gel coatings on metals. *Journal of sol-gel science and technology*, 8(1-3), 443-449.



- Kaur, H., Sharma, J., Jindal, D., Arya, R. K., Ahuja, S. K., & Arya, S. B. (2018). Crosslinked polymer doped binary coatings for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 125, 32-39.
- Kırımlı, E., 2015 Synthesis of acrylic emulsion polymer ans using in paint formulation, Istanbul Technical University , master thesis
- Liu, D. M., Yang, Q., & Troczynski, T. (2002). Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. *Biomaterials*, 23(3), 691-698.
- M., Tang, E., Guo, C., Liu, S., Tian, H., & Gao, H. (2017). Synthesis of waterborne epoxy/polyacrylate composites via miniemulsion polymerization and corrosion resistance of coatings. *Progress in Organic Coatings*, 113, 143-150.
- Miklečić, J., Turkulin, H., & Jirouš-Rajković, V. (2017). Weathering performance of surface of thermally modified wood finished with nanoparticles-modified waterborne polyacrylate coatings. *Applied Surface Science*, 408, 103-109.
- Mirzakhazadeh, Z., Kosari, A., Moayed, M. H., Naderi, R., Taheri, P., & Mol, J. M. C. (2018). Enhanced corrosion protection of mild steel by the synergetic effect of zinc aluminum polyphosphate and 2-mercaptobenzimidazole inhibitors incorporated in epoxy-polyamide coatings. *Corrosion Science*, 138, 372-379.
- Ocon, P., Cristobal, A. B., Herrasti, P., & Fatas, E. (2005). Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. *Corrosion science*, 47(3), 649-662.
- Pulikkalparambil, H., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J. (2018). Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers. *Nano-structures & nano-objects*, 16, 381-395.

- Qiu, S., Chen, C., Zheng, W., Li, W., Zhao, H., & Wang, L. (2017). Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber. *Synthetic Metals*, 229, 39-46.
- Sharifalhoseini, Z., Entezari, M. H., Davoodi, A., & Shahidi, M. (2019). Surface modification of mild steel before acrylic resin coating by hybrid ZnO/GO nanostructures to improve the corrosion protection. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Sığircık, G., Tüken, T., & Erbil, M. (2013). A comparative study of polymer films on steel from ionic liquid and aqueous solution. *Materials Chemistry and Physics*, 138(2-3), 823-832.
- Souto, R. M., González-García, Y., Izquierdo, J., & González, S. (2010). Examination of organic coatings on metallic substrates by scanning electrochemical microscopy in feedback mode: revealing the early stages of coating breakdown in corrosive environments. *Corrosion Science*, 52(3), 748-753.
- Tuna, N., 2013 Çinko ve Nikel Kaplanmış Düşük Karbonlu Çelik Plaka ve Vidaların Korozyon Davranışının İncelenmesi , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- Tüken, T. (2006). Zinc deposited polymer coatings for copper protection. *Progress in organic coatings*, 55(1), 60-65.
- Tüken, T., Yazıcı, B., & Erbil, M. (2006). Zinc modified polyaniline coating for mild steel protection. *Materials chemistry and physics*, 99(2-3), 459-464.
- Umoren, S. A. (2009). Polymers as corrosion inhibitors for metals in different media-A review. *The Open Corrosion Journal*, 2(1).
- Uzun, N., M. Mayıs 2007 Bazı Metal Yüzeylerin Kendiliğinden Polimerik Jelle Kaplanması ve Kaplama Kinetiğinin Eş Zamanlı Olarak Takibi , Yüksel Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi

Yabuki, A., & Okumura, K. (2012). Self-healing coatings using superabsorbent polymers for corrosion inhibition in carbon steel. *Corrosion science*, 59, 258-262.

Keleş, H. *Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin inhibitör Etkilerinin incelenmesi*. Diss. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.



## ÖZGEÇMİŞ

Adana ilinde doğdum. İlkokul ve ortaokulu Adana da okudum. Liseyi Danişment Gazi Anadolu lisesinde okuduktan sonra 2008 yılında Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliğine başladım. Üniversiteyi bitirdikten sonra Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans yapmaktayım.

