

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**ÇEŞİTLİ MALZEME YÜZEYİNE METAL-
METALOKSİT/POLİMER KAPLAMALARIN
KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON HIZININ
ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLERLE ÖLÇÜLMESİ**

Ece Nur TARIM

**Danışman
Prof. Dr. Süleyman KOÇAK**

MANİSA-2025

**Ece
Nur
TARIM**

**ÇEŞİTLİ MALZEME YÜZEYİNE METAL-METALOKSİT/POLİMER KAPLAMALARIN
KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON HIZININ ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLERLE
ÖLÇÜLMESİ**

2025

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, tezin yazımında akademik ve etik kurallara aykırı herhangi bir yapay zeka ve program kullanmadığımı beyan ederim.

İmza
Ece Nur TARIM



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Ece Nur TARIM

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman KOÇAK

Korozyon, metal bir malzemenin çevresiyle elektrokimyasal ve kimyasal etkileşimleri sonucu meydana gelen bir olaydır. Metalden yapılan her materyal korozyondan etkilenir ve sonucunda da ciddi ekonomik kayıplara neden olur. Metal bir malzemede korozyon hızını azaltmak için, metal üzerinde bir film oluşturulabilir ya da metal çeşitli yöntemler ile kaplanabilir.

Bu tez çalışmasında östenitik paslanmaz çelik türlerinden olan 304L ve 316L yüzeyine metal/metaloksit (Sn/SnO_x , Zr/ZrO_x , Ti/TiO_x , Te/TeO_x) ve çeşitli organik maddeler (fenolftalein, taurin, pyrogallol red vb.) ile kaplamalar yapılarak, korozyon hızının azaltılması amaçlanmıştır. Çelik örnekleri üzerine tek başına ve ikili karışım halinde elektrokimyasal olarak metal-metal, metal-organik madde ve ikili organik madde kaplamaları çalışıldı. Yöntem olarak; elektrokimyasal tekniklerden döngüsel voltammetri metodu, çözelti halindeki proseslerden sol-jel metodu, gaz halindeki proseslerden ise sputter metodu ile çelik yüzeylerine kaplama yapılmıştır. Bu kaplama metotları ile elde edilen maddelerin sonuçları birbiri ile karşılaştırılmış ve yöntemlerin korozyon hızına etkisi araştırılmıştır.

Çeliklerin yalın ve modifiye yüzeyleri Tafel Ekstrapolasyon yöntemi analiz edilerek korozyon hızı mm/yıl olarak hesaplanmıştır. Ayrıca çelik yüzeyinde meydana gelen polarizasyon direnci değerleri karşılaştırılmıştır. Çelik malzemelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile Nyquist grafikleri elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskop (SEM), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak çelik malzeme yüzeyleri karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak, çelik üzerine titanyum, zirkonyum ve selenyum esaslı maddeler ile bazı boyar maddelerin tek başına ve metaller ile bir aradaki modifikasyonları incelenmiştir. Çelik yüzeyindeki bu modifikasyonların korozyon hızını yalın çeliğe göre önemli düzeyde azalttığı görülmüştür. Bu kaplamalar malzemelerin daha uzun ömürlü olarak kullanımını sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Korozyon hızı, polarizasyon direnci, metal/metaloksit, elektrokaplama, Tafel ekstrapolasyon, polimer.

2025, 92 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Ece Nur TARIM

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Education
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman KOÇAK

Corrosion is a phenomenon that occurs as a result of electrochemical and chemical interactions between a metal material and its surroundings. Every material made of metal is affected by corrosion, which can lead to significant economic losses. To reduce the rate of corrosion in a metal material, a film can be formed on the metal surface, or the metal can be coated using various methods.

In this thesis study, coatings were applied to the surfaces of 304L and 316L austenitic stainless steel types using metal/metal oxide (Sn/SnOx, Zr/ZrOx, Ti/TiOx, Te/TeOx) and various organic substances (phenolphthalein, taurine, pyrogallol red, etc.) with the aim of reducing the corrosion rate. Electrochemical metal-metal, metal-organic substance, and dual organic substance coatings were studied on steel samples individually and in binary mixtures. The methods used included cyclic voltammetry from electrochemical techniques, the sol-gel method from solution-based processes, and the sputter method from gas-based processes to coat the steel surfaces. The results of the materials obtained using these coating methods were compared with each other, and the effect of the methods on the corrosion rate was investigated.

The corrosion rate of bare and modified steel surfaces was calculated as mm/year using the Tafel extrapolation method. Additionally, the polarization resistance values occurring on the steel surface were compared. Nyquist plots were obtained for the steel materials using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The steel material surfaces were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques.

As a result, modifications of titanium, zirconium, and selenium-based substances and some dyes on steel, both alone and in combination with metals, were investigated. It was observed that these modifications on the steel surface significantly reduced the corrosion rate compared to bare steel. These coatings will enable the materials to be used for a longer period.

Keywords: Corrosion rate, polarization resistance, metal/metal oxide, electrocoating, Tafel extrapolation, polymer.

2025, 92 pages

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez projesinde metal veya implant yüzeylerine kaplama yapılarak mevcut korozyona uğrama süresini uzatmaya yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve metal/metal oksit kaplamalar elektrokimyasal yolla, nano boyutta sentezlenmiştir.

Çeşitli metallerin yüzeyine metal/metal oksit (Ti/TiO_x, Zr/ZrO_x vb.) kaplamalar, elektrokimyasal teknik olan döngüsel voltammetri metodu kullanılarak modifiye edilmiştir. Benzer işlemler Sol-Jel metodu ve Sputter Metodu kullanılarak da hangi yöntem ile korozyon hızının daha çok düşürüleceği ve uygulanabilirlik açısından ergonomik olacağı kıyaslanmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış metal malzemeler, tafel ekstrapolasyon noktası kullanılarak korozyon hızı mm/yıl olarak hesaplanmıştır.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve çözüm odaklı yaklaşımıyla her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve saygıdeğer tez danışmanım sayın Prof. Dr. Süleyman KOÇAK başta olmak üzere,

Eğitim hayatım boyunca, yaşadığım tüm zorluklara rağmen benim güçlü ve başarılı bir kadın olarak bugünlere gelmemi sağlayan annem Kıymet TARIM ve babam Arif TARIM'a,

Hem özel sektörde zorlu şartlarda çalışıp hem de yüksek lisans eğitimimi tamamlamaya çalıştığım bu süreçte manevi varlığını hiçbir zaman esirgemeyen iş arkadaşlarım Barış AYDOĞDU ve Cansu ŞEN'e,

teşekkürlerimi sunarım.

Ece Nur TARIM
Manisa, 2025

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

BSE	Geri Saçılan Elektron
CV	Döngüsel Voltammetri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	Doğru Akım
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
Mm/yıl	Milimetre/yıl
PGR	Pyrogallol Red
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	Radyo Frekansı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SFO	Sülfonozol III
TEOS	Tetraetil Orto Silikat
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Korozyona uğramış nesneler [2].....	2
Şekil 1.2. Korozyon olayının iki temel türü (a) Elektrokimyasal korozyon,.....	3
Şekil 1.3. Korozyon olayının iki temel türü (b) Kimyasal korozyon.....	3
Şekil 1.4. (a) Metallerin korozyona uğramış yüzeyinin şematik gösterimi; (b) Korozyona uğramış çelik borular	5
Şekil 1.5. Yüzey kaplama teknolojilerinde sınıflandırılma [4].....	6
Şekil 1.6. Sol-Jel yöntemi ile üretilen ürünlerin şematik gösterimi [13]	7
Şekil 1.7. Magnetik alanda DC saçtırma sisteminin gösterimi [16]	8
Şekil 1.8. Elektrodepolama Sistemi [20]	9
Şekil 1.9. Üçlü Elektrot Sistemi Görseli [23]	11
Şekil 1.10. Elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri [1]	12
Şekil 1.11. Tafel Ekstrapolasyon Eğrisi [24]	13
Şekil 1.12. Döngüsel Voltametri Tarama Eğrisi [26]	14
Şekil 1.13. EIS şematik gösterim [28]	15
Şekil 1.14. SEM cihazı görüntüsü (MCBÜ-DEFAM).....	17
Şekil 2.1. Kaplama yapılmış ve yapılmamış 304L örnekleri.....	21
Şekil 2.2. Yalın 304L paslanmaz çeliğin yalın Tafel ekstrapolasyon grafiği	21
Şekil 2.3. 304L paslanmaz çelik üzerine pyrogallol red ile kaplama sonrası elde edilen Tafel ekstrapolasyon grafiği.....	22
Şekil 2.4. 304L paslanmaz çelik üzerine a) 10^{-3} M Sulfonazo III, ve 10^{-2} M olacak şekilde b) Tropaeolin, c) Pyrogallol Red, d) Bromocresol green, e) Fenolftalein, f) Taurin, g) Prussian Blue, h) Diphenyl carbazole, j) Eriochrome Blue Black, k) Hydroxynaphthol Blue	23
Şekil 2.5. 304L paslanmaz çelik üzerine 10^{-2} M ikili polimer kaplama a) Diphenyl Carbazole+PGR, b) Nile blue+ PGR, c) Tropeolin +PGR, d) Tropeolin+nile blue, e) Hydroxynaphthol blue+PGR, f) Eriochrome blue black+PGR, g) PGR+Taurin, h) PGR+ Titanyum izopropoksit, ı) Prussian blue+PGR, i) Etil oranj+ Tropaeolin karışımı kaplanması	24
Şekil 2.6. 304L paslanmaz çelik üzerine metal oksit kaplanması a) 5×10^{-2} M SnCl_2 , b) 1×10^{-2} M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$, c) 5×10^{-2} M Titanyum(IV) izopropoksit.	25
Şekil 2.7. 304L paslanmaz çelik üzerine sol-jel metoduyla titanyum kaplaması	26
Şekil 2.8. 304L paslanmaz çelik üzerine sol-jel metoduyla zirkonyum kaplaması ...	26
Şekil 2.9. Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Sputter Cihazı	27
Şekil 2.10. Sputter metodu ile kaplanmış $\text{TiOx}/304\text{L}$ numunesi.....	27
Şekil.3.1. 316 L çeliklerde Taşel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)	30
Şekil.3.2. 316 L çeliklerde Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl).....	31
Şekil.3.3. Al plakada Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)	32
Şekil.3.4. 304 L üzerine 1×10^{-2} M Titanyum isopropoxid kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri(%3,5 NaCl)	35

Şekil.3.5. 304 L üzerine 2×10^{-2} M Ti izopropoksit kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)	36
Şekil.3.6. 304 L üzerine 5×10^{-2} M Ti izopropoksit kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)	38
Şekil.3.7. 304 L üzerine 0.1 M Ti izopropoksit kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)	39
Şekil 3.8. Titanyum derişimi-Korozyon hızı değişimi Grafiği	42
Şekil 3.9. 0,05M Ti Döngü sayısı-Polarizasyon direnci değişimi grafiği.....	43
Şekil 3.10. Titanyum derişimi- R_p Grafiği	44
Şekil 3.11. 0,05M Ti Döngü sayısı-Korozyon hızı değişimi grafiği	45
Şekil 3.12. 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum Korozyon Hızları Mol Oranı- Ecorr Grafiği.....	47
Şekil 3.13. (a) 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum polarizasyon direnci grafiği.	48
Şekil 3.14. 0,05M Selenyum 50 Döngü Kaplama SEM Görüntüsü ve EDX Analizi	48
Şekil 3.15. 0,05M Titanyum 50 Döngü Kaplama SEM Görüntüsü ve EDX Analizi	49
Şekil 3.16. 1:5 Titanyum Selenyum 50 Döngü Kaplama SEM Mapping.....	49
Şekil 3.17. 1:5 Titanyum-Selenyum 50 Döngü Kaplama SEM Görüntüsü ve EDX Analizi	50
Şekil 3.18. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 0,1M PGR Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	56
Şekil 3.19. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-2} M PGR Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	56
Şekil 3.20. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-3} M PGR Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	56
Şekil 3.21. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 0,1M Taurin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	57
Şekil 3.22. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-2} M Taurin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	57
Şekil 3.23. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-3} M Taurin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı- Korozyon Hızı Grafiği	57
Şekil 3.24. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-2} M Sulfonazo III Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı- Korozyon Hızı Grafiği	58
Şekil 3.25. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-3} M Sulfonazo III Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı- Korozyon Hızı Grafiği	58

Şekil 3.26. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 0,1M Tropeolin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	58
Şekil 3.27. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-3} M Tropeolin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	59
Şekil 3.28. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-2} M Tropeolin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği	59
Şekil 3.29. Çeşitli polimer kaplamalardaki korozyon hızı grafiği	61
Şekil 3.30. Çeşitli polimer kaplamalardaki polarizasyon direnci grafiği	61
Şekil 3.31. Çeşitli polimer kaplamalardaki Tafel eğrilerinin karşılaştırılması	62
Şekil 3.32. 10^{-2} M PGR çözeltisi ile 10^{-2} M organik maddeler kaplamalardaki polarizasyon direnci grafiği	63
Şekil 3.33. 10^{-2} M PGR çözeltisi ile 10^{-2} M organik maddeler kaplamalardaki korozyon hızı grafiği	64
Şekil 3.34 304L çelik üzerine 50 döngü pyrogallol red kaplanmış örneğin çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	65
Şekil 3.35. 304L çelik üzerine 50 döngü pyrogallol red kaplanmış örneğin XPS. a) XPS yüzey tarama, b) O _{1s} , c) S _{2p} , C _{1s}	66
Şekil 3.36. Sol-jel yöntemi ile zirkonyum kaplanmış 304L çelik numuneleri farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analizi.....	79
Şekil 3.36. Sputter yöntemi ile 304L ve 316L çelik numuneleri üzerine Titanyum oksit kaplanması.....	80
Şekil 3.37 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine Titanyum oksit kaplanmış örneklerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.	81
Şekil 3.38 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine Titanyum kaplanmış örneklerin EDX Mapping analizi.	82
Şekil 3.39 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine titanyum kaplanmış örneklerin EDX Mapping analizi.	83
Şekil 3.40 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine titanyum oksit kaplı örneklerin EDX Mapping analizi.	84

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. Bazı östenitik paslanmaz çeliklerin yüzde kimyasal bileşimi [4][29][30]	15
Tablo 3.1. Kaplanmamış yalın metal malzemelerin Tafel ve EIS sonuçları(n=3)	29
Tablo 3.2. 304 L üzerine Farklı derişimlerde Titanyum isopropoxide kaplama Tafel ve EIS sonuçları(n=3)	34
Tablo 3.3. 304 L üzerine Farklı derişimlerde Titanyum isopropoxide kaplama Tafel ve EIS sonuçları(n=3) (devamı)	37
Tablo 3.4. 304 L üzerine Titanyum isopropoxid kaplamanın döngü sayısının Korozyon Polarizasyon direncine etkisi(n=3).....	40
Tablo 3.5. 304 L üzerine Titanyum isopropoxid kaplamanın döngü sayısının Korozyon Polarizasyon direncine etkisi(n=3) (devamı)	41
Tablo 3.6. Farklı derişimlerde Titanyum izopropoksit kaplama korozyon hızı ölçümleri(n=3)	42
Tablo 3.7. 0.05M Titanyum çözeltisinin çeşitli döngü sayılarında korozyon hızları(n=3).....	43
Tablo 3.8. Farklı Derişimlerde Kaplanan Titanyum Çözeltilerinin Polarizasyon Direnci Değerleri(n=3).....	44
Tablo 3.9. 0,01M Selenyum 50 Döngü Kaplamasının Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci.....	45
Tablo 3.10. Farklı mol oranında Ti-Se için 50 Döngü kaplamanın Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci (n=3)	46
Tablo 3.11. 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum Mol Oranının korozyona etkisi(n=3)	47
Tablo 3.12. 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum Tablo 22. 50 döngü 0,05M Titanyum- 0,05M (n=3)	47
Tablo 3.13. Ti ve Se kaplı metallerin Korozyon hızı ve polarizasyon dirençleri.....	50
Tablo 3.14. Farklı Metaloksit (SeOx, TeOx, MoOx) kaplı 304L çeliklerin Tafel ve EIS sonuçları(n=3)	52
Tablo 3.15. 304L çeliklere Zr(NO ₃) ₄ ve Titanyum kaplamaların Tafel ve EIS sonuçları(n=3)	53
Tablo 3.16. 304L çeliklere SnCl ₂ kaplamaların Tafel ve EIS sonuçları(n=3)	54
Tablo 3.17. 304L çeliklere SnCl ₂ kaplamaların Tafel ve EIS sonuçları(n=3)	55
Tablo 3.18. 304L ve 316L çelik malzemelerinde Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3).....	67
Tablo 3.19. Pirogallol red(PGR) ve Taurin kaplanmış 304L çeliklerde Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3).....	69
Tablo 3.20. Sulfonazo III, Trapaeolin ve Fenolftalein kaplanmış 304L çeliklerde Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3).....	70

Tablo 3.21. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve Titanyumlu kaplamalarının Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3).....	71
Tablo 3.22. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve Titanyumlu kaplamalarının Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3) (devamı)	72
Tablo 3.23. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve Titanyumlu kaplamalarının Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3) (devamı)	73
Tablo 3.24. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve Titanyumlu kaplamalarının Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3) (devamı)	74
Tablo 3.25. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve Titanyumlu kaplamalarının Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3) (devamı)	75



İÇİNDEKİLER

Sayfa

TAAHHÜTNAME	III
ÖZET.....	IV
ABSTRACT	V
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XII
İÇİNDEKİLER	XIV
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	2
1.1. Korozyon Çeşitleri	3
1.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Oluşumu	4
1.1.2. Korozyon Çeşitleri	4
1.2. Kaplama Teknikleri	6
1.2.1. Sol-Jel Metodu	6
1.2.2. Magnetik Alanda Sıçratma (Sputtering Metodu).....	8
1.2.3. Elektrodepolama Yöntemi	9
1.3. Korozyon Birimleri	10
1.4. Üçlü Elektrot Sistemi	10
1.5. Elektrokimyasal Korozyon Ölçüm Yöntemleri	11
1.5.1. Tafel Ekstrapolasyon Ölçüm Yöntemi	12
1.5.2. Döngüsel Voltammetri Metodu	13
1.5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	14
1.6. Östenitik Paslanmaz Çelikler	15
1.7. Metal ve Çeliklerin Eşdeğer Ağırlıkların Hesaplanması.....	16
1.8 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	16
1.9.Titanyum	18
1.10. Zirkonyum	18
1.11. İletken Polimerler	19
1.12. Tezin Amacı	19
2. DENEYSEL KISIM.....	20
2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	20
2.2. Yöntem	22
2.2.1 Elektrokimyasal Kaplamalar.....	22
2.2.2 Sol-jel yöntemi ile kaplamalar	25

2.2.3 Sputter (püskürtme) Kaplamaları.....	26
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	28
3.1 Çeşitli yalın metallerin korozyon hızının Tafel ekstrapolasyon ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi(EIS) ile analizleri.....	28
3.2. Döngüsel Voltametri İle Çelik Üzerine Titanyum İzopropoksitten Titanyum Modifikasyonu.....	33
3.3 Çelik Üzerine Titanyumun İzopropoksit Derişimi ve Döngü Sayısı Optimizasyonu.....	42
3.4 Çelik Üzerine Döngüsel Voltametri ile Selenyum Modifikasyonu.....	45
3.5 Titanyum/Selenyum Mol Oranı Çalışması.....	46
3.5.1 Titanyum/Selenyum Mol Oranı SEM-EDX Analizleri	48
3.6. Farklı Metaloksit (MeOx) Kaplı 304L Çelik Üzerine Korozyon Testleri.....	51
3.7. İletken Polimer Seçimi	56
3.7.1. Pyrogallol Red Monomeri Derişim Çalışmaları	56
3.7.2. Taurin Molarite Çalışmaları.....	57
3.7.3. Sulfonazo III Molarite Çalışmaları	58
3.7.4.Tropeolin Molarite Çalışmaları	58
3.7.5. İletken Polimerlerin Karşılaştırılması	60
3.7.5. Pyrogallol Red (PGR) Kaplamaların 304L Çelik Üzerindeki SEM Ve XPS Analizleri	65
3.8. Sol-Jel Yöntemiyle 304L Çelik Üzerine Titanyum Ve Zirkonyum Kaplamalar	78
3.8.1 Sol-Jel yöntemiyle 304L çelik üzerine zirkonyum kaplamaların SEM görüntüleri.....	78
3.9. Sputter (Püskürtme) Yöntemi İle Titanyum Ve Titanyum Oksit Kaplamaları Ve Korozyon Hızı Ölçümleri ve SEM Görüntüleri.....	80
4. BULGULAR-TARTIŞMA.....	85
I. 304L Çelik Üzerine Farklı Metaloksit (MeOx) Kaplamaların Korozyona etkisi:	85
II. Çelik Üzerine Farklı Polimer Kaplamaların Korozyona etkisi:	86
III. Sol-Jel Yöntemiyle Zirkonyum Kaplamaların Korozyona Etkisi	88
IV. Sputter Yöntemi İle Titanyum Oksit Kaplamaların Korozyon Hızına Etkisi ve SEM Görüntüleri	88
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
6. KAYNAKÇA.....	90

GİRİŞ

Korozyon, metal bir malzemenin çevresiyle elektrokimyasal ve kimyasal etkileşimleri sonucu meydana gelen bir olaydır. Korozyon endüstride birçok açıdan kötü sonuçlara yol açmaktadır. Metalden yapılan her materyal korozyondan etkilenir ve sonucunda da ciddi ekonomik kayıplara neden olur. Metal bir malzemede korozyonu önlemek veya yavaşlatmak için, metal üzerinde bir film oluşturulabilir ya da metal çeşitli yöntemler ile kaplanabilir.

Dünya genelindeki toplam korozyon maliyetinin 2,5 trilyon dolar olduğu tahmin edilmektedir. Korozyon kontrol uygulamaları ile küresel ölçekte korozyon maliyetinin yıllık %15-35 arasında azaltılabileceği tahmin edilmektedir. Her yıl üretilen demir malzemelerin üçte biri korozyondan dolayı kullanılamaz hale gelmektedir. Bu da büyük bir emek ve maliyet yaratmaktadır.

Elektrokaplamalar endüstrideki kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Çözelti ortamından bir kaplama yapılabilmesi uygulama kolaylığı sağlarken farklı yöntemler olan buhar fazdan kaplama yöntemlerine göre (PVD, CVD vb.) daha uygun maliyetlidir.

Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak çelik malzemeleri üzerinde meydana gelen korozyon hızı ölçümü ve polarizasyon direnci ölçümleri ile çelik malzemelerin daha uzun kullanımı konusunda derinlemesine bir çalışma sürdürülmüştür.

Bu tez projesinde östenitik paslanmaz çelik türlerinden olan 304L ve 316L yüzeyine metal/metaloksit (Sn/SnO_x , Zr/ZrO_x , Ti/TiO_x) ve organik maddeler kaplamalar yapılarak, korozyon hızının düşürülmesi amaçlanmıştır. Yöntem olarak; elektrokimyasal tekniklerden döngüsel voltammetri metodu, çözelti hali proseslerinden sol-jel metodu, gaz hali proseslerinden ise sputter metodu kullanılarak yüzeyler kaplanacaktır. Hazırlanan çözeltiler farklı parametreler ile optimize edilerek, bu kaplama metodları birbiri ile kıyaslanmıştır ve hangi yöntemin korozyon hızını düşürme konusunda daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

Korozyon, genellikle bir metal gibi bir malzeme ile çevresi arasındaki etkileşimdir ve malzemenin bozulmasına ve çevrenin zarar görmesine neden olan bir reaksiyondur.

Elektrokimyasal korozyon, anot, katot, elektrolit ve bu iki elektrot arasında elektrik akımını sağlayan bir iletkenin yer aldığı ortamlarda meydana gelir. Bu tür korozyonun gerçekleştiği yapıya ise korozyon hücresi ya da galvanik hücre denir.

Korozyon endüstride birçok açıdan kötü sonuçlara yol açmaktadır. Metalden yapılmış her şey korozyondan etkilenir, sonucunda da ciddi ekonomik kayıplara neden olur. Metal bir malzemede korozyon oluşmasını önlemek veya korozyonu yavaşlatmak için, metal üzerinde bir film oluşturulabilir ya da metal çeşitli yöntemler ile kaplanabilir [1].

Dünya çapında korozyonun yol açtığı toplam maliyetin yaklaşık 2,5 trilyon dolar olduğu öngörülmektedir. Uygulanan korozyon kontrol yöntemleri sayesinde, bu maliyetin her yıl küresel düzeyde %15 ila %35 oranında düşürülebileceği tahmin edilmektedir. [2].

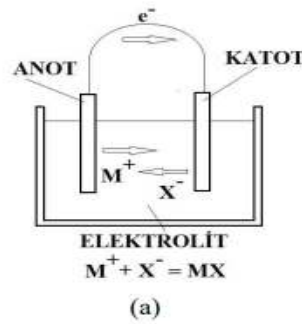
Korozyon ve metal malzemelerin korozyondan korunması sanayinin gelişimi ile birlikte metal malzemelerin kullanımının artması ile daha önemli hale gelmiştir. 1931 yılında kurulan Arbeitsgemeinschaft Korrosion (Korozyon Çalışma Grubu) 1981 yılında bilimsel danışma komitesine sahip tescilli bir dernek haline gelmiştir. Bu tüzükteki amaç; araştırmaların ve deneyimlerin paylaşılması konusundaki koordinasyonu sağlamaktır. Günümüzde hala DIN 50900 ile elektrokimyasal korumaya ilişkin temel standartlar olan DIN 30676 ve DIN 50927 önem arz etmektedir [3] .



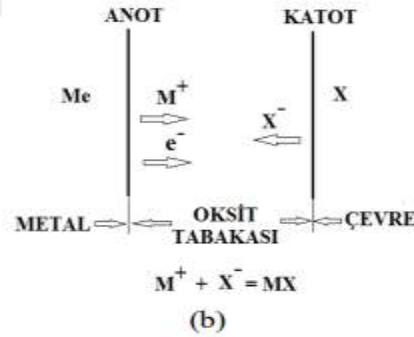
Şekil 1.1. Korozyona uğramış nesneler [2].

1.1. Korozyon Çeşitleri

Elektrokimyasal korozyon, bir elektron iletkeninin varlığını sürdürdüğü bir ortamda, anot, katot, elektrolit ve anot ile katot arasında elektrik akımının aktığı bir korozyon türüdür. Elektrolit, iyonik iletkenliğe sahip bir ortamı ifade ederken, katot elektrokimyasal anlamda daha az reaktif olan metali temsil eder. Burada gerçekleşen olay elektrik yükü ayrımı ile oluşan anyon (X^-) ve katyonların (M^+) reaksiyonudur ($M^+ + X^- = MX$). (MX) ise korozyon ürünüdür [4].



Şekil 1.2. Korozyon olayının iki temel türü (a) Elektrokimyasal korozyon,



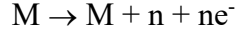
Şekil 1.3. Korozyon olayının iki temel türü (b) Kimyasal korozyon

Elektrokimyasal korozyonda anot, korozyona uğrayan taraftır ve anodik reaksiyon sonucunda metal atomları elektron kaybederek iyonlaşırlar. Oluşan pozitif yüklü metal iyonları çözeltiye geçer ve metal yapısından ayrılır, bu da metalin kaybına neden olur. Katodik reaksiyonlarda ise anodik reaksiyon sırasında üretilen elektronlar, indirgenme ile anotta oluşan elektronları harcayarak havadaki oksijenin hidroksite dönüşümünü sağlar. Oluşan demir hidroksit pas olarak isimlendirilir [5].

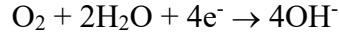
1.1.1 Korozyonun Elektrokimyasal Oluşumu

Korozyon oluşumu için dört bileşen olmalıdır;

1-) Anot: Korozyona uğrayan (yükseltgenme) metalin aşınması sonucu pozitif metal iyonları oluşur ve elektronlar üretilir:



2-) Katot: Anotta oluşan elektronları harcayan reaksiyonun (indirgenme) meydana geldiği metal yüzeyidir;



3-) Elektronik İletken: Anotta açığa çıkan elektronları katoda taşıyan metalik iletken.

4-) Elektrolit: Anot ile katot arasında iyonik bağ sağlayan elektrolitik sulu ortam [6].

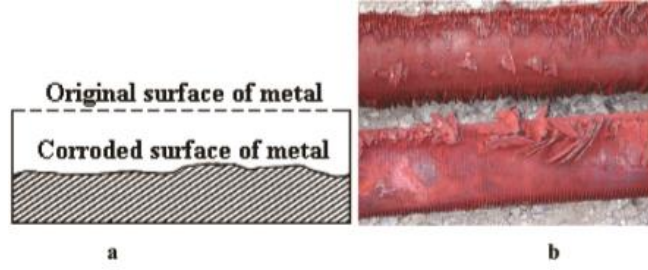
1.1.2. Korozyon Çeşitleri

1. Genel (Homojen Dağılımlı) Korozyon
2. Çukur Korozyonu
3. Galvanik Korozyon
4. Çatlak Korozyonu
5. Kabuk Altı Korozyon
6. Seçimli Korozyon
7. Tanecikler Arası Korozyon
8. Erozyonlu Korozyon [2]

1.1.2.1. Genel (Homojen Dağılımlı Korozyon)

Uniform (genel) korozyon, bir metal yüzeyi boyunca düzenli olarak dağılmış bir korozyon türüdür (Şekil 2.1). Metalik yapının çevre ile belli bir süre temasından sonra kalınlığı ölçülerek, kalınlıktaki değişim hesaplanabilir ve bu değere korozyon penetrasyonu denir. Genelde mm/yıl ya da mpy (mil per year) cinsinden ifade edilir. Bu alanda çalışma yapan kişiler yapının başlangıç kalınlığını bilir ve ne kadar dayanacağını, ne zaman kullanım dışı bırakılmasını gerektiğini, değiştirilmesi gerektiğini tahmin edebilir. Yapının farklı noktalarındaki kalınlık değişimlerini

ölçmek ise korozyonun genel mi yoksa lokalize olduğunu mu gösterebilir [2]. Genel korozyona dair bazı görseller aşağıda yer almaktadır.



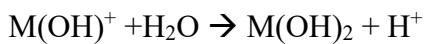
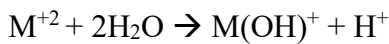
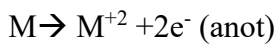
Şekil 1.4. (a) Metallerin korozyona uğramış yüzeyinin şematik gösterimi; (b) Korozyona uğramış çelik borular [3]

1.1.2.2. Çukur Korozyonu

Çukurun etrafındaki kimyasal çevre, çukurun oluşumu ve büyümesi üzerinde çok daha büyük bir etkiye sahiptir. Klorür, bromür ve tiyosülfat gibi anyonlar, kararlı ve agresif çukurcuklar oluşturabilir. Çukur korozyonu, yönetilmesi en zor korozyon türlerinden biridir. Klorür, birçok metalin çukur korozyonuna neden olan en yaygın ve agresif etkindir. Örneğin, birçok metalde görülen klorür kaynaklı çukur oluşumu, klorür konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlıdır ve metalin kimliği, bileşimi ve mikro yapısal özelliklerinden bağımsız olarak bile etkileyebilir.

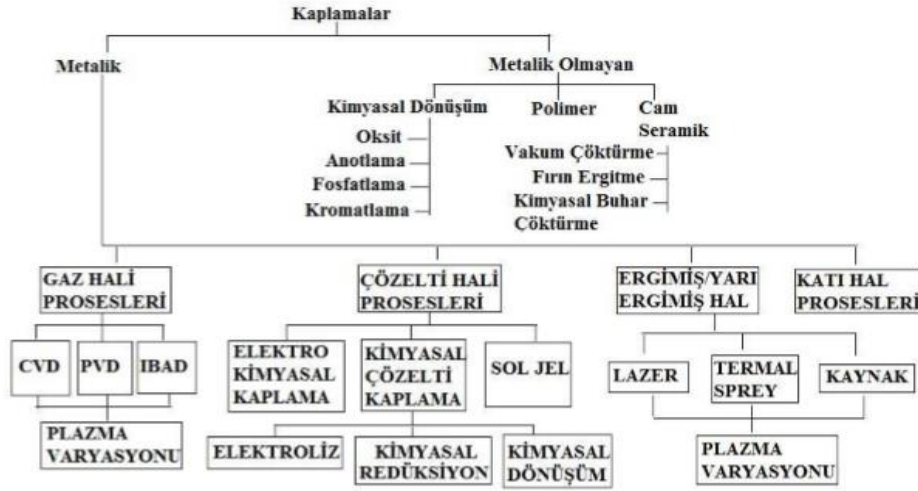
Klorürler, katyonlara bağlanarak sulu ortamda çözünürlüklerini artırır. Bu durum, metal yüzeydeki tabakanın bozulmasına yol açabilir. Klorür iyonları küçüktür ve yüksek difüzyon hızına sahiptir. Bu nedenle, genel çözeltiden anot bölgelerine kolayca hareket edebilirler.

Çukurun içinde ve çevresinde, katyonların hidrolizi sonucu pH değeri düşebilir; bu durum aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilebilir ve ortamı daha da asidik hale getirerek çukurun ilerlemesini hızlandırır [7][8][9].



1.2. Kaplama Teknikleri

Bir malzeme yüzeyine başka bir malzemenin eklenmesi ya da çöktürülmesi ile uygulanmakta olan yüzey kaplamaları, temel olarak malzemeyi kullanıldığı ortam etkilerinden korumak, görünümünü iyileştirmek, korozyon direncini arttırmak gibi farklı amaçlarla uygulanabilir. Şekil.1.5’de sınıflandırılmış çok sayıda kaplama metodu geliştirilmiştir.



Şekil 1.5. Yüzey kaplama teknolojilerinde sınıflandırılma [4]

1.2.1. Sol-Jel Metodu

Sol-jel (solution-gelation) prosesi kimyasal olarak homojen bir kaplama oluşturmak amacı ile sıkça başvurulan bir yöntemdir.

Sol-jel prosesinde tepkime basamakları genel olarak aşağıdaki gibidir:

1. Uygun çözücü seçimi ve çözücü içerisinde başlangıç maddesi için çözelti hazırlanması.
2. Gerekli katkı maddelerinin ve kimyasalların katılımı ile homojen bir karışım eldesi.
3. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile çözeltinin solüsyondan jele dönüşmesi.
4. Jelin uygun işlemlerle (kurutma, sinterleme, çözücü uzaklaştırma gibi) nihai ürüne dönüşmesinin sağlanması.

Sol-jel yöntemi kullanılarak TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 gibi metal oksit malzemeler düşük sıcaklıklarda üretilir [10][11].

Sol-jel yönteminde kullanılan öncü (precursor) maddeler aşağıdaki gibidir:

Tuzlar: Metallerin nitrat, asetat gibi çözünebilen tuzları veya oksit ağı oluşturabilen tuzlar

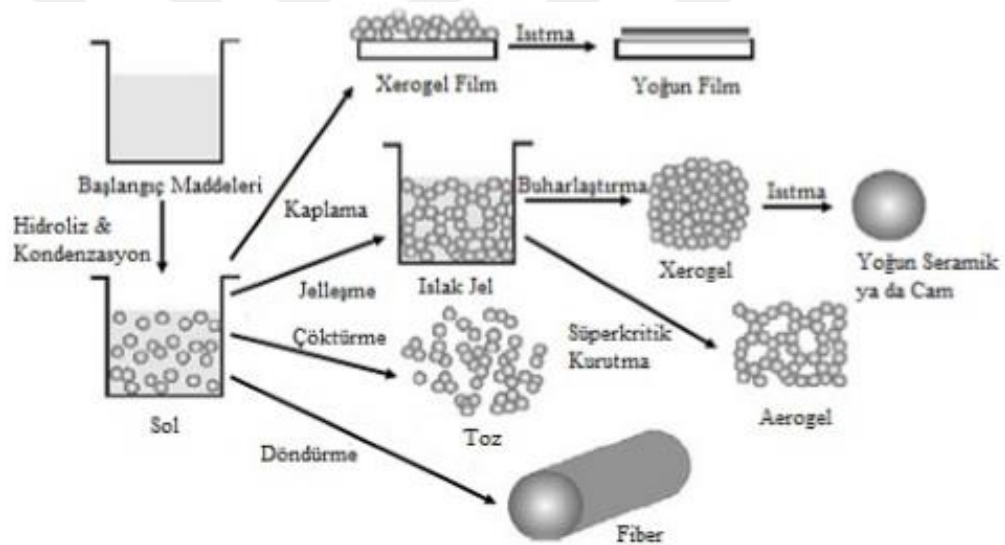
Metal Oksitler: Alkali metallerin ağı modifiye edebilen oksitleri (Na_2O , Li_2O , K_2O vb.)

Hidroksitler: Alüminyum ve demir hidroksitler $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ vb.

Organik Bileşikler: Şelat oluşturan ligandlar (β -diketonlar, oksimler, schiff bazları, karboksilik asitler ve türevleri vb.), organik aminler vb.

Metal alkoksitler: Çeşitli metal ve ametal oksitler $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Zr}(\text{OEt})_4$, vb.

Silanlar: Tetraetoksisilan (TEOS), tetrametoksisilan (TMOS), viniltrimetoksisilan (VMTMS) [12].



Şekil 1.6. Sol-Jel yöntemi ile üretilen ürünlerin şematik gösterimi [13]

Sol-jel yöntemi kaplama yaparken farklı pek çok metod kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri şunlardır:

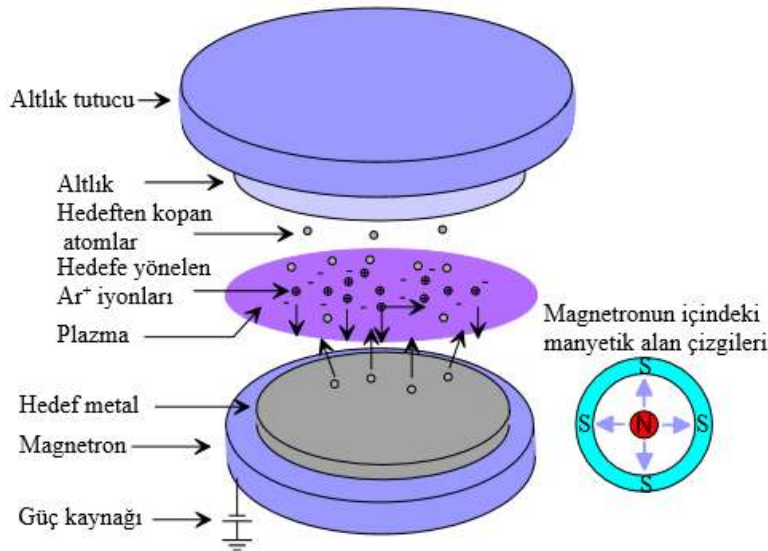
- 1) Daldırarak Kaplama Tekniği (Dip Coating)
- 2) Döndürerek Kaplama Tekniği (Spin Coating)
- 3) Püskürtme Kaplama Tekniği (Spray Coating)

- 4) Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating)
- 5) Laminer Kaplama Tekniği (Laminar Coating)
- 6) Merdaneli Kaplama Tekniği (Roll Coating)
- 7) Baskı Kaplama Tekniği (Printing) [13]

1.2.2. Magnetik Alanda Sıçratma (Sputtering Metodu)

Katı bir malzeme yüksek enerjili asal gaz iyonlarıyla bombardıman edildiğinde, asal gaz(azot, argon gibi) iyonları katı malzemeden atom veya moleküller söker ve bu olay saçırma (sputtering) olarak tanımlanır. Katot (target) yüzeyine paralel bir şekilde uygulanan magnetik alan, katoda yaklaştıkça elektronun hareketlerini kısıtlamak amacı ile elektron tuzakları oluşturur. Magnetik Alan plazma elektronlarını etkiler fakat iyonları etkileyemez. Magnetik alanda yakalanan elektronlar anoda doğru hareket etmeye başlar ve çarpışma yaparak (gaz atomları ile) altlığa doğru hareket eder. İyonlaşma mekanizması ancak düşük voltaj ve yüksek akım yoğunluğunda çalıştırılabilir ve sonucunda yüksek malzeme koparma hızı gerçekleşir.

Özetle bu yöntemde ağır pozitif iyonların bombardımanı sonucunda genellikle katot olarak kullanılan elektrottaki atomların bir kısmının sökülüp bir altlık üzerinde ince bir tabaka oluşturma esasına dayanır [14][15].



Şekil 1.7. Magnetik alanda DC saçırma sisteminin gösterimi [16]

Saçtırma yöntemi üç farklı Şekilde yapılabilir.

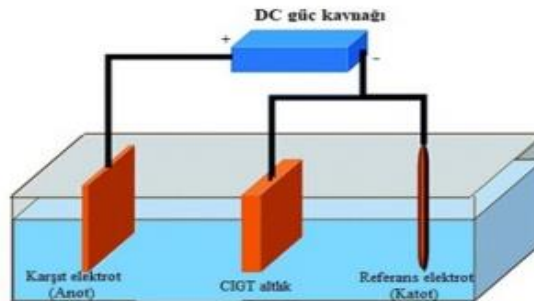
- 1) DC (direct current; doğru akım),
- 2) RF (radyo frekansı)
- 3) DC-RF saçtırma teknikleridir.

   yöntem de manyetik alan yardımıyla daha etkin hale getirilebilir [16]

1.2.3. Elektrodepolama Yöntemi

Sulu c  z ltiler, elektroliz sırasında hidrojen gazının serbest bırakılması, düşük termal kararlılık ve buharlaŐ ma gibi sebeplerden dolayı her zaman elektrolit olarak tercih edilmez. Bilim insanlarının metalleri elektrokaplama için geliŐtirdiđi yöntemlerden bir tanesi de elektrodepolama yöntemidir. Hızlı uygulama yapılan, kolay üretilen, düşük maliyetli bir yöntemdir ve c  vre ve enerji ile ilgili avantajlar sağlar [17,18].

Elektrodepolama, kaplama yapılacak yüzey üzerine elektrolit içindeki metal iyonlarının indirgenmesi ile oluŐturulan film biriktirme iŐlemidir. Elektrokimyasal depolama işlemi; kaplanacak malzeme, indirgemenin gerçekleştiği elektrolit (c  z ltili) ve bir karŐıt (referans) elektrodu içerir. Akımı kullanılabilir hale getirmek için elektrot, bir g  c kaynağına bağlanır, kaplanacak malzeme ise g  c kaynağının negatif ucuna bağlanarak metal iyonları metal atomlarına indirgenir. Akım yoğunluğu arttıkça kaplama hızı da artar. Böylece yüzeyde elektrodepolama işlemi gerçekleŐmiŐ olur [19]. Bunların dıŐında döngüsel voltammetri kullanılarak bir metal tuzundan elektrot yüzeyinde o metalin nanoparçacıkları veya nano yapıda metal oksitleri oluŐturulabilmektedir.



Şekil 1.8. Elektrodepolama Sistemi [20]

Elektrokimyasal depolamayı etkileyen faktörler aşağıda yer almaktadır:

- 1) Depozisyon potansiyeli: Uygulanacak potansiyelin değeri filmi oluşturabilmesi ve kalitesi bakımından önemlidir. Potansiyel aralığını belirlerken dönüşümlü voltametri kullanılabilir.
- 2) Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı: Oluşan filmin içeriği ve özellikleri elektrolite katılan maddeler ve bu maddelerin konsantrasyonları ile ilişkilidir.
- 3) Çözelti pH'ı: Çözeltinin pH değerinin değişmesi çözelti içerisindeki H^+ iyonlarının konsantrasyonunun artması veya azalması anlamına gelir ve bunun sonucunda film kalitesi, akım verimliliği olumlu veya olumsuz bir şekilde etkilenebilir.
- 4) Akım yoğunluğu: Elektrot yüzeyinde birim alan başına geçen akıma denir. Yüzey morfolojisi ve filmin kristal yapısını etkileyebilir. Düzgün bir yüzeye ve mikroyapıya sahip kaplama yapabilmek için genelde düşük akım yoğunlukları tercih edilir.
- 5) Çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri: Elektrodepolama işleminin gerçekleştiği çözelti ortamına kaplama kalitesini arttırmak, tane büyüklüğünü kontrol altına almak, depolama potansiyelini ayarlamak için bazen glisin, jelatin gibi katkı maddeleri eklenebilir.
- 6) Elektrolit sıcaklığı [21, 22].

1.3. Korozyon Birimleri

Korozyon hızı aşağıdaki birimler ile ifade edilir:

- mm/yıl: Korozyona uğrayan bir metal yüzeyinde 1 yılda meydana gelen mm olarak kalınlık azalmasıdır
- $\mu A/cm^2$: Korozyona uğrayan metalin $1 cm^2$ yüzey alanından geçen korozyon akım şiddetidir.

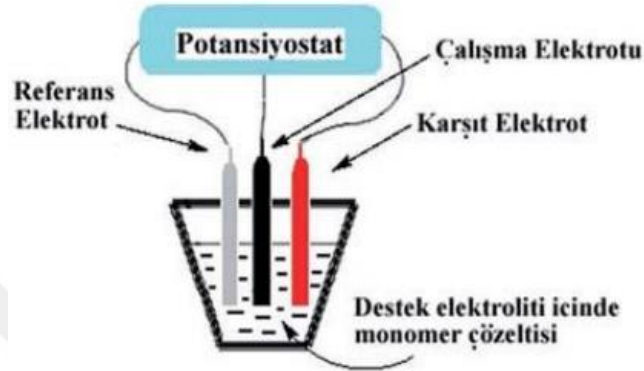
1.4. Üçlü Elektrot Sistemi

Voltametrik ölçümleri yapmak için kullanılan cihazlara genel olarak potansiyostat denilmektedir. Elektroanalitik yöntemlerin çoğunda üçlü elektrot sistemi kullanılmaktadır. Üçlü elektrot sisteminde kullanılan elektrotlar;

- Çalışma elektrodu

- Referans elektrot
- Yardımcı elektrottur.

Sistemde akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir.

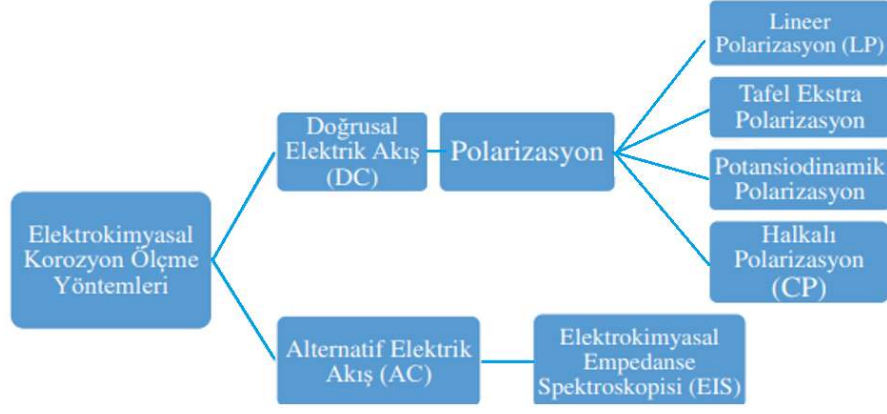


Şekil 1.9. Üçlü Elektrot Sistemi Görseli [23]

1.5. Elektrokimyasal Korozyon Ölçüm Yöntemleri

Elektrokimyasal metodların diğer analitik metodlara göre avantajları vardır. Bunlar;

- Ucuz olması,
- Az numune ile çalışılabilmesi,
- Alt tayin sınırının düşük olması (LOD),
- Doğrusallık aralığının geniş olması,
- Farklı türlerde elektrotlarla çalışılabilmesi



Şekil 1.10. Elektrokimyasal korozyon ölçüm yöntemleri [1]

1.5.1. Tafel Ekstrapolasyon Ölçüm Yöntemi

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilip korozyon hızı bulunur. Yani tafel elektropolasyonu yönteminde anodik ve katodik eğrilerin çizgisel kısımları azaltılıp, kesim noktalarından korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur.

Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değerine yani, E_{kor} 'a ulaşır. Buna karşılık gelen akım da I_{kor} korozyon akımı olur.

Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere “Tafel Bölgesi” denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri tafel eğimleri olarak bilinir. Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımı korozyon hızı hakkında bilgi verir.

Lineer Polarizasyon direnci (R_p) tipik olarak aşağıdakilerden hesaplanır: bir polarizasyon eğrisinin eğimi,

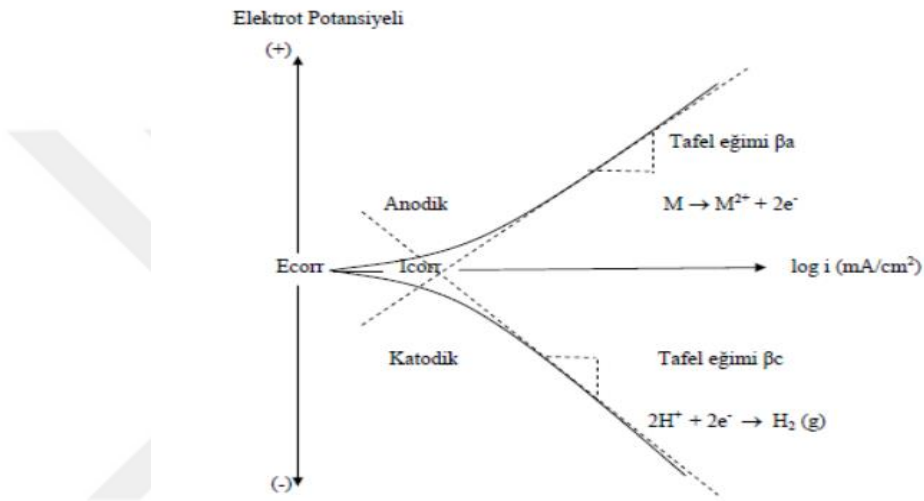
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I_{app}}$$

ve burada E , uygulanan bir akım (I_{app}) için voltaj değişimidir. R_p 'nin kendisi, şu şekilde yazılan Stern Geary yaklaşımı kullanılarak bir korozyon akımına (I_{corr}) dönüştürülebilir.

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 (\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (I)$$

burada β_a ve β_c sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimleridir[17].

Uygulanan korozyon akımının yaklaşık on katını aştığı noktada bir kırılma gösterir. (E - log*i*) grafiğinde lineer bir bölge başlar, bu bölgeye Tafel Bölgesi denir (Şekil.3). Eğer doğrusal bölgedeki doğrunun uzantısı ekstrapole edilirse, kesim noktasından korozyon akım yoğunluğu ve hızı bulunabilir

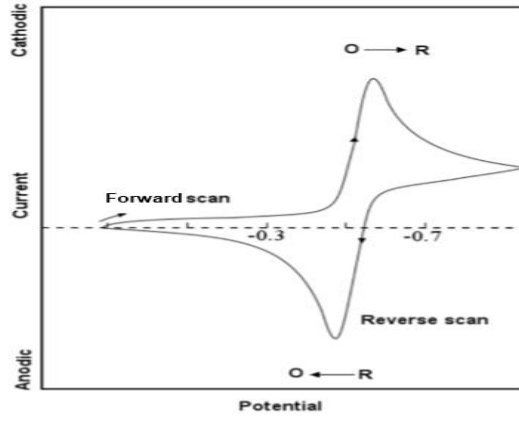


Şekil 1.11. Tafel Ekstrapolasyon Eğrisi [24]

1.5.2. Döngüsel Voltammetri Metodu

Döngüsel voltammetri, elektrokimya da en çok tercih edilen tekniklerden biridir. Elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili termodinamik ve kinetik gibi nitel bilgiler hızlı bir şekilde sağlayabilir.

Döngüsel voltammetrinin temelinde, çalışma elektrodunun potansiyeli başlangıç değerinden bir tepe değerine kadar doğrusal olarak taranır ve ardından tarama tersine çevrilir. İleri ve geri taramalar sırasında hedef türlerin uygulanan potansiyelle verdiği elektrokimyasal tepki, tarama döngüsünden elde edilebilir. Tarama hızı birkaç mV/s ile birkaç yüz V/s aralığında değişir [25].



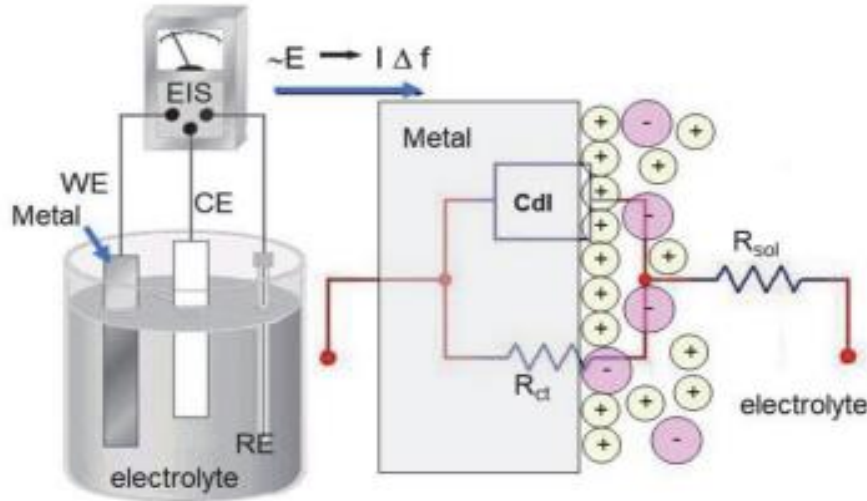
Şekil 1.12. Döngüsel Voltammetri Tarama Eğrisi [26]

1.5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi malzeme ve elektrokimya alanlarında olmak üzere birçok Ar-Ge alanında temel rol oynar. Korozyon önleyici kaplamalar metalin bulunduğu ortamda meydana gelebilecek korozyon etkisini izlemek amacıyla gereklidir. Empedans spektroskopisi (EIS) ise metal malzemelerin maruz kalabileceği korozyon etkisinin izlenmesi için etkili bir araçtır. Elektrota bir alternatif akım gerilimi uygulanarak ve frekans değiştirilerek, direnç ve kapasitans bileşenleri değerlendirilebilir. EIS bir elektrokimyasal ölçüm tekniğidir ve diğer tekniklerden farklı olarak elektrota çeşitli frekanslarda alternatif akım gerilimi uygulanır ve oluşan akım ölçülür. Özellikle eşdeğer devre kullanılarak yapılan analizler sayesinde, elektrotun elektrokimyasal tepkimesiyle ilgili yük transfer direnci(polarizasyon direnci), elektriksel çift tabaka kapasitansı ve Warburg empedansı gibi önemli parametreler belirlenebilir.

EIS'te, doğru akım (DC) ölçümlerindeki direnç R yerine, gerilim ile akım arasındaki ilişki empedans ' Z ' ile ifade edilir.

Diğer elektrokimyasal tekniklere benzer şekilde, EIS de gerilim, akım ve zaman bilgilerini elde eder; çünkü frekans birimi zamanın tersidir ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$) ve empedans birimi ohm (Ω)'dur.[27][28]



Şekil 1.13. EIS şematik gösterim [28]

1.6. Östenitik Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelikler, mekanik özellikleri ve korozyon dirençleri bakımından endüstride çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Paslanmaz çelik türleri içerisinde östenitik (300 serisi) düşük maliyet ve iyi mekanik performansa sahip olma bakımından en çok tercih edilen paslanmaz çelik türüdür. AISI 300 serisi genelde %8-20 Ni ve %16-25 oranında Cr içermektedir. Yapısında düşük oranlarda dezoksidasyon için %1 Si ve östenitin kararlılığı için %0.02-0.08 C ve %1.5 Mn ise östenitin kararlılığı ve sülfür, silisyum ile birlikte bileşik oluşturması yönünden önem arz etmektedir (Tablo.1.1).

Tablo 1.1. Bazı östenitik paslanmaz çeliklerin yüzde kimyasal bileşimi [4,29,30]

AISI	% Element İçerik					
	Cr	Ni	Mn	Si	C	Mo
304	18.00-20.00	8.00-10.5	2.00	1.00	0.08	-
304L	18-20	8-12	2.00	1.00	0.03	2-3
316	16.00-18.00	10.00-14.00	2.00	1.00	0.08	-
316L	17.2	15.3	1.76	0.21	0.01	2.-3

Östenitik paslanmaz çelikler, krom ve molibden içerikleri bakımından çeşitli çözeltilere karşı korozyon dirençleri yüksektir. Özellikle nikel miktarının artırılması, ostenitik paslanmaz çeliklerin gerilmeli korozyon çatlama riskini azaltır. Ayrıca bileşiminde bulunan alaşım elementlerinin miktarı, özellikle molibden ve krom miktarının artışıyla birlikte, çukurcuk ve aralık korozyonuna karşı dirençlerini artırır [31].

1.7. Metal ve Çeliklerin Eşdeğer Ağırlıkların Hesaplanması

Çeşitli metal ve alaşımların içindeki metal oranlarına göre Eşdeğer ağırlık (EW) değeri (II) deki formülle hesaplanabilir. Örneğin %100 Fe olan bir metalin eşdeğer ağırlığı hesaplandığında EW 27,92 olarak bulunur. (Fe: 55.847 g/mol, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$)

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{f_i \cdot n_i}{M}} \quad (\text{II})$$

f_i : her bir elementin oranı,

n_i : her bir elementin yükseltgenme basamağı

M : her bir elementin atom ağırlığıdır.

Örneğin, 316 AISI paslanmaz çeliğin bileşimi %17 Cr, %12 Ni, %2,5 Mo, %68,5 Fe olsun. ($d = 8,02 \text{ gr/cm}^3$) ise eşdeğer ağırlık;

$$EW = \frac{1}{\frac{0,17 \times 3}{52} + \frac{0,12 \times 2}{58,71} + \frac{0,025 \times 3}{95,94} + \frac{0,685 \times 2}{55,847}} = 25,50$$

yapılabilir. Bu sonuçlara göre çelik içindeki diğer metal bileşenler EW değiştirebilmektedir. [24]

1.8 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

Tarama elektron mikroskobu, bir malzemenin yüzeyini incelemek için tasarlanmış güçlü bir tekniktir. Işık mikroskopları mikrometreler düzeyinde büyütme sağlarken SEM'ler nanometre düzeyinde büyütme sağlamaktadır. SEM'ler 2 milyon kat büyütme oranına sahiptir. Ayrıca FE-SEM'ler 0.5 nm çözünürlüğe sahiptir. Elektron demeti ile numune arasındaki etkileşimler numuneden sinyaller yayar ve

dedektörler bunları toplar. Kaydedilen sinyaller birleştirilerek bir görüntü oluşturulur. SEM, elektronları 0,1–30 keV arasında hızlandıran bir elektron tabancası içerir. Elektromanyetik lensler ve açıklıklar, elektronları ışına odaklamak ve elektron ışını numuneye çarpmadan önce elektron kaynağının boyutuna küçültmek için kullanılır. Analiz, elektron saçılmasını önlemek için yüksek vakum ortamında gerçekleştirilir.

Bir numuneye elektron demeti tutulduğunda, atom çekirdeği veya benzer enerjiye sahip dış kabuk elektronlarından “elastik saçılma” meydana gelir. Bu saçılan elektronlara geri saçılan elektronlar (BSE) denir. BSE sinyalleri, numunenin hem bileşimsel (kimyasal) hem de topografik bilgiler verir. Gelen elektronlar ile numunenin elektronları ve atomları etkileşime girdiğinde “elastik olmayan saçılma” meydana gelir. Elastik olmayan etkileşimler sırasında, hızlanan elektronlar numune atomlarına önemli miktarda enerji aktarır, bu da numune elektronlarının uyarılmasına ve ikincil elektronların (SE) oluşmasına neden olur. SE'ler, yayılan elektronların enerjisi düşük olduğu için SEM'de en yaygın olarak kullanılan sinyallerdir; numunenin birkaç nanometre içindeki bir bölgeden geçebilirler ve iyi çözünürlükte doğru topografik bilgiler sağlarlar.



Şekil 1.14. SEM cihazı görüntüsü (MCBÜ-DEFAM).

1.9. Titanyum

Titanyum, dünya üzerinde demir, magnezyum ve alüminyumdan sonra en yaygın bulunan metallerden biri olup, yaklaşık olarak yüzde 0.6 oranında bulunur. Başlıca titanyum mineral kaynakları rutil (TiO_2) ve ilmenit (FeTiO_3) olarak bilinirken, diğer titanyum mineralleri arasında brukit, sfen, perovskit ve titanomanyetit yer almaktadır [32].

Kimyasal elementler içinde yer alan titanyumun atom numarası 22'dir ve atomik ağırlığı 47.88'dir. Periyodik tablonun 4A grubunda bulunan titanyumun yoğunluğu ise 4.51 g/cm^3 'tür. Aynı zamanda poliformik dönüşümlere sahip bir metaldir. Titanyum, 882.5°C (1625°F) sıcaklığında yüksek mekanik dayanıklılığa sahip hekzagonal alfa fazında bulunur ve bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıkta hacim merkezli kübik yapıdaki beta fazına dönüşür ve soğuma sırasında da bu form korunur. Titanyuma alüminyum, zirkonyum, karbon, oksijen, azot gibi elementlerin eklenmesi yüksek sıcaklıkta üstün performans sağlar ve bu elementler alfa fazını stabilize ederken, molibden (Mo), vanadyum (V), tantalum (Ta), demir (Fe), krom (Cr) ve kobalt (Co) gibi elementler beta fazını stabilize ederler. Beta fazındaki titanyum kolayca şekillendirilebilir ve sıcaklık değişikliklerine karşı dirençlidir [33].

Titanyum ve alaşımları reaktif metallerdir ve atmosferle temas ettiğinde yüzeylerinde 2-10 nanometre kalınlığında kararlı bir oksit tabaka oluşur. Bu tabaka, titanyumun korozyona karşı direncini artırır. Titanyum yüzeyinde farklı sitokiyometriye sahip TiO , Ti_2O_3 ve TiO_2 gibi çeşitli oksit tabakaları oluşabilir. Bu oksitler arasında anataz, rutil ve brukit kristal yapılarına sahip TiO_2 , en kararlı olanıdır. Bu sayede titanyum, kendisini korozyona karşı koruyan güçlü bir TiO_2 oksit tabakası oluşturur ve kimyasal etkilere karşı dayanıklıdır. Bu tabaka ayrıca kendini yenileyebilme özelliğine sahiptir ve alt tabloya sıkıca yapışır [32,33].

1.10. Zirkonyum

Zirkonyum atom numarası 40, atom ağırlığı $91,22 \text{ g/mol}$, +2,+3,+4 değerlikleri olan ve periyodik cetvelin 4b grubu 5. periyodunda yer alan bir geçiş elementidir. Oda sıcaklığında hekzagonal kristal yapıda bulunur ve doğada serbest halde bulunmamaktadır [34].

Sol-jel yöntemi ile Zirkonya (ZrO_2) kaplamaları, termal özellikleri sebebiyle metal yüzeylerini korozyona ve oksidasyona karşı korumak için endüstride kullanımı çok yaygındır. Zirkonyanın termal genleşme katsayısı çoğu metale yakın olduğu için, metal kesme araçları, korozyon direnci, nükleer enerji reaktörleri gibi uygulamalarda kullanılabilir [35].

1.11. İletken Polimerler

Polimerler elektriği iletme özelliği olmayan maddeler olarak bilinirdi. Bazı bilim adamlarının (Shirikawa, Heeger vb.) çalışmaları doğrultusunda, en basit konjuge polimerlerden biri olan poliasetilenin metal gibi elektriği ilettebildiğinin görülmesiyle birlikte bu tez yürütölmüş oldu [36].

Geçtiğimiz yıllardan bu yana iletken maddelerler üzerine yapılan araştırmalar popüler hale gelmiştir. Bunların sebepleri arasında; iletken polimerlerin, daha yüksek döngüsellğe, iyi mekanik ve termal stabiliteye, yüksek spesifik kapasitansa sahip olması sayılabilir. Bu iletken polimerler, kaplama (daldırma, damlama, spin ve sprej kaplama), baskı (mürekkep püskürtmeli baskı ve serigrafi baskı) ve litografi (yumuşak litografi ve nanoimprint litografi) dahil olmak üzere çeşitli metodlar kullanılarak yapılabilir [37].

1.12. Tezin Amacı

Bu tez projesinde çeşitli metallerin yüzeyine metal/metal oksit (Sn/SnO_x , Zr/ZrO_x vb.), organik maddeler (fenolftalein, taurin, pyrogallol red vb.) kaplamalar, elektrokimyasal tekniklerden döngüsel voltammetri kullanılarak modifiye edilmiştir. Kaplanmamış ve kaplanmış modifiye malzemeler, tafel ekstrapolasyon noktası kullanılarak korozyon ölçümüne ilişkin korozyon hızı (mm/yıl) ve polarizasyon direnci (R_p) olarak hesaplanacaktır. Ayrıca elektriksel çift tabaka ve elektrot yüzeyinde meydana gelen polarizasyon direnci Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) den hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Yüzey karakterizasyonları, Taramalı elektron mikroskop (SEM-EDX), X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) vb. teknikler kullanılmıştır. Elektrokimyasal kaplamalar sol-jel yöntemi ile kaplama ve sputter yöntemi ile de kaplanarak birbiri arasında karşılaştırmalar yapılmıştır.

2. DENEYSEL KISIM

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Çalışmanın tüm elektrokimyasal ölçümleri Autolab PGSTAT101 ve 204 ile gerçekleştirildi. Voltametri cihazı üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Sistemde Ag/AgCl(doy KCl) referans elektrot olarak ve Pt tel yardımcı elektrot olarak kullanıldı. Elektrolit ortamındaki oksijeni gidermek için azot gazı (%99,99) geçirildi. pH ölçümleri (Orion pH metre), IR lamba (General Elektrik 150 Watt), ultra saf su (Millipore saf su cihazı), yüzey karakterizasyonu için SEM-EDX cihazı (ZEISS GEMINI 500) kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler AUTOLAB PGSTAT 204FRA Potansiyostat/galvonostat kullanıldı ve üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Çelik örnekler üzerine sputter cihazı (magnetik alanda sıçratma) ile Titanyum oksit kaplandı.

Tüm korozyon testleri %3.5 NaCl içeren çözelti içerisinde ölçülmüştür. Referans elektrot olarak Ag/AgCl (doy. KCl) ve yardımcı elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Polarizasyon eğrilerinin ölçülmesi için doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılacaktır. Tafel ekstrapolasyon noktaları ve tafel eğimleri belirlendi. Metal yüzeylerin karakterizasyonu için SEM-EDX ve XPS tekniklerinden yararlanıldı.

304L, 316L çelik üzerine çeşitli polimer (Pyrogallol red (PGR), Taurin, Tropeolin, Sulfonaza III, Fenolftalein) döngüsel voltammetri ile modifiye edilmiştir. Ayrıca tekli veya ikili karışımlar halinde Sn, Ti, Zr, Se, Mo, Te, vb. çözeltilerinden yüzeye metal kaplamalar yapılmıştır.

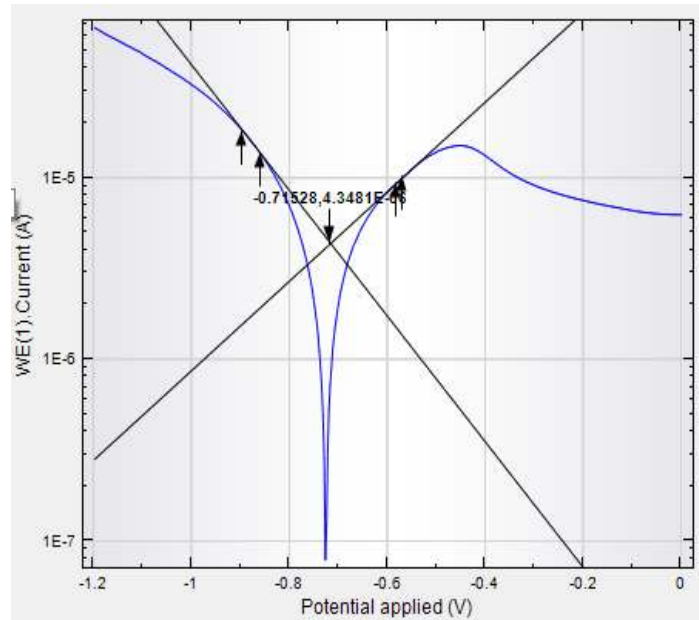
Kullanılan Kimyasallar;

Sodyum Molibdat (Na_2MoO_4)	Kalay klorür (SnCl_2)
HNO_3 (Merck, %65 saflık)	Sulfonazol III (SFO)
Tellür oksit (TeOx)	Taurin (Merck)
Fenolftalein (Merck)	Pyrogallol red(PGR) (Sigma-Aldrich)
Selenyum Oksit (SeOx)	Sulfonazo III (SFO) (Sigma-Aldrich)

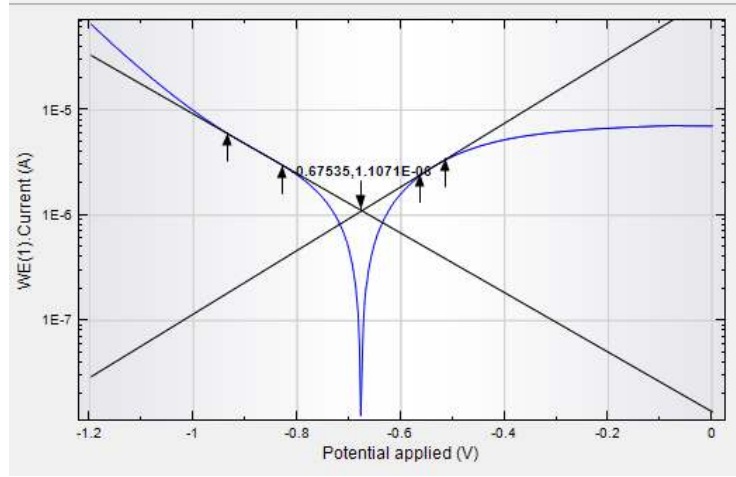
NaOH (Sigma-Aldrich)	Bromocresol green (BGC),
HCl (Merck,%37 saflık)	Tropaeolin o (TPN) (Sigma-Aldrich)
Titanyum (IV) İzopropoksit	Prusya Mavisi (Sigma-Aldrich)
Tetrabutyl Ortotitanat	Zirkonyum (IV) Propoksit
Etil asetat	Asetilaseton
Tetraetil ortosilikat	Glasiyal Asetik Asit
Trietanol amin	Etanol



Şekil 2.1. Kaplama yapılmış ve yapılmamış 304L örnekleri



Şekil 2.2. Yalın 304L paslanmaz çeliğin yalın Tafel ekstrapolasyon grafiği

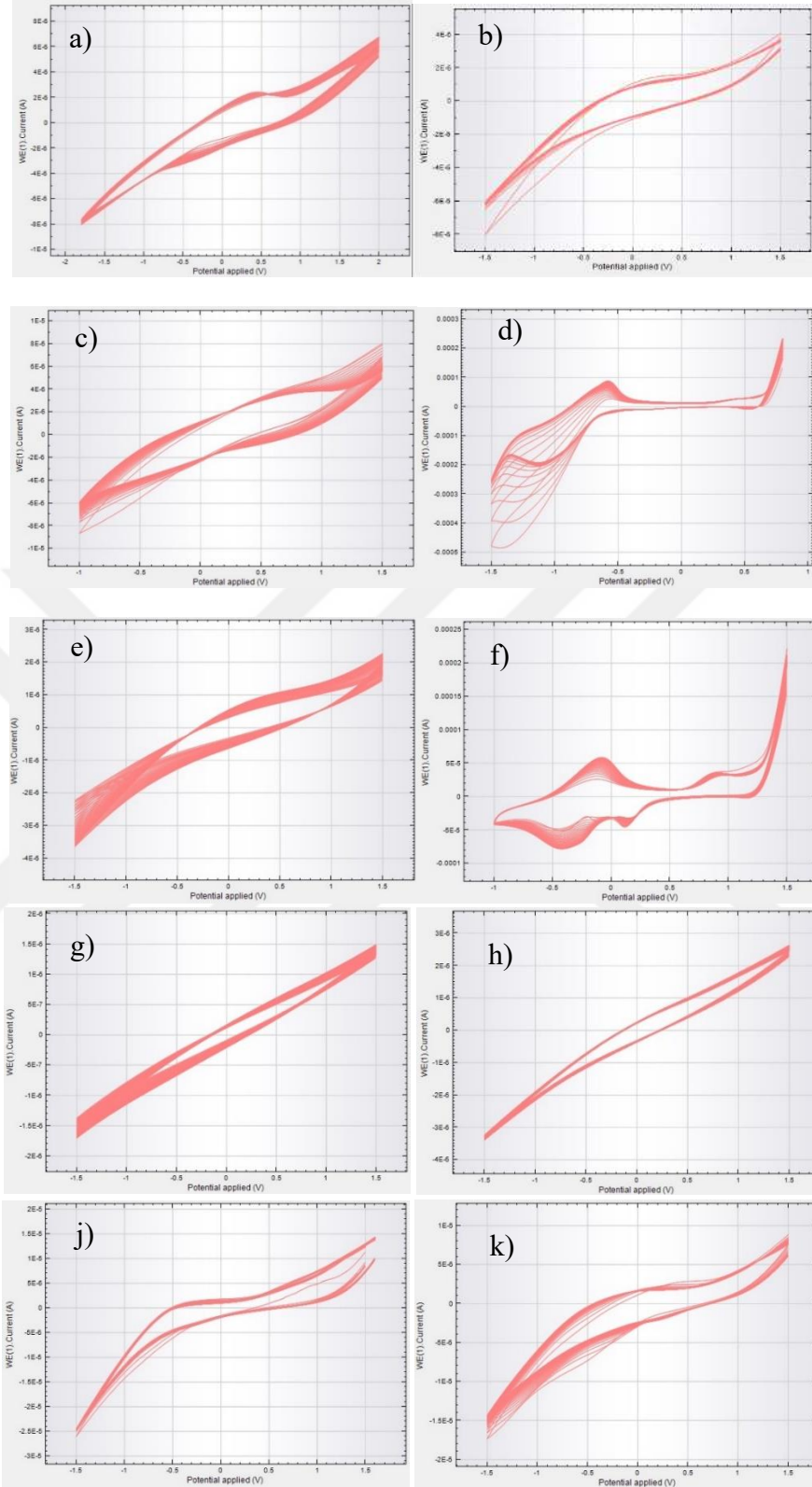


Şekil 2.3. 304L paslanmaz çelik üzerine pyrogallol red ile kaplama sonrası elde edilen Tafel ekstrapolasyon grafiği

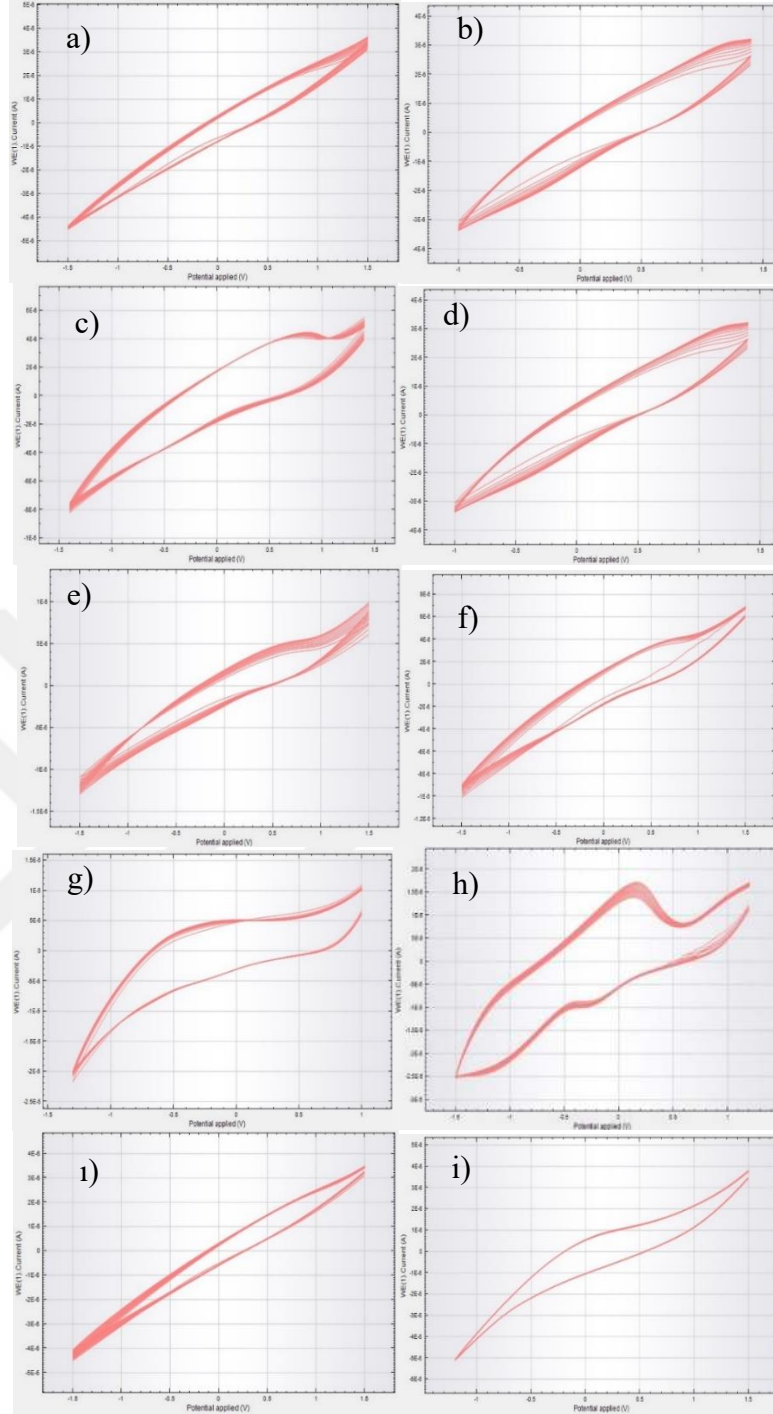
2.2.Yöntem

2.2.1 Elektrokimyasal Kaplamalar

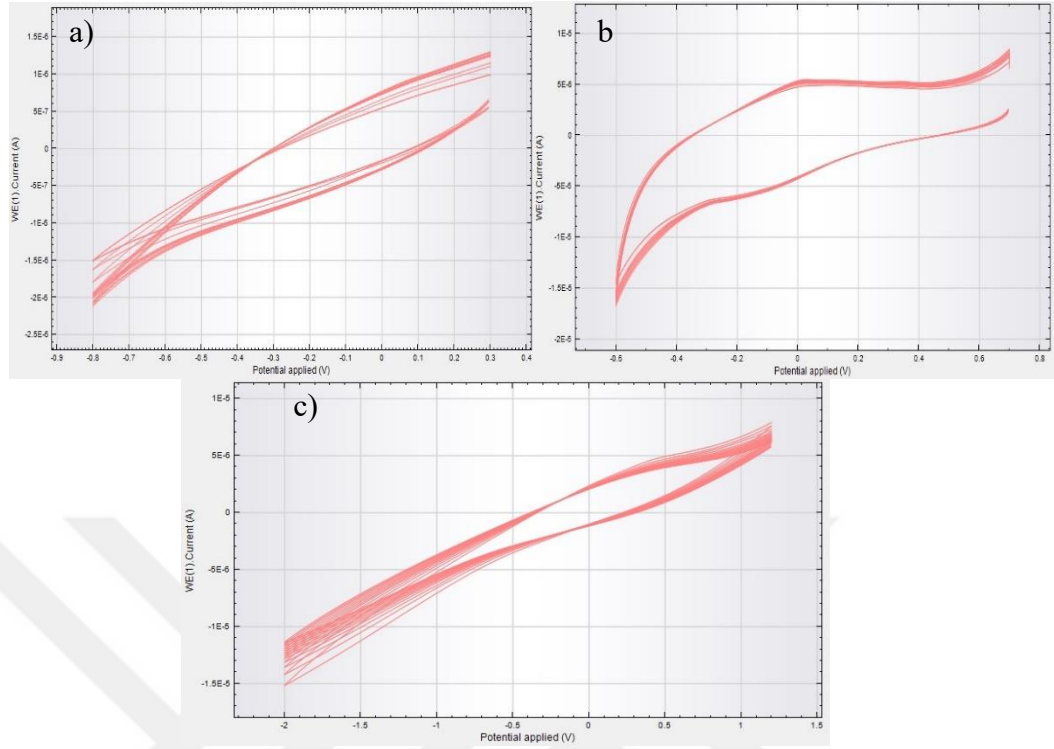
304L ve 316L paslanmaz çelikler 1 mm çapında lazer ile kestirilir. Kestirilen numuneler korozyon ölçüm hücresinde yalın hallerinin korozyon ölçümleri alınır. Daha sonra kaplama yapılacak çözelti hazırlanarak korozyon ölçüm hücresinin içine yerleştirilen metal sulu çözeltiye daldırılır. Korozyon ölçüm hücresi ile yardımcı elektrot ve referans elektrotlar da bağlanarak kaplama döngü sayısı, kaplanan voltaj aralıkları gibi parametreler girildikten sonra kaplama işlemi bilgisayar ekranında başlatılır.



Şekil 2.4. 304L paslanmaz çelik üzerine a) 10^{-3} M Sulfonazo III, ve 10^{-2} M olacak şekilde b) Tropaeolin, c) Pyrogallol Red, d) Bromocresol green, e) Fenolftalein, f) Taurin, g) Prussian Blue, h) Diphenyl carbazole, j) Eriochrome Blue Black, k) Hydroxynaphthol Blue



Şekil 2.5. 304L paslanmaz çelik üzerine 10^{-2} M ikili polimer kaplama a)
Diphenyl Carbazole+PGR, b) Nile blue+ PGR, c) Tropaeolin +PGR,
d) Tropaeolin+nile blue, e) Hydroxynaphthol blue+PGR, f) Eriochrome blue
black+PGR, g) PGR+Taurin, h) PGR+ Titanyum izopropoksit, i) Prussian
blue+PGR, i) Etil oranj+ Tropaeolin karışımı kaplanması



Şekil 2.6. 304L paslanmaz çelik üzerine metal oksit kaplanması a) 5×10^{-2} M SnCl_2 , b) 1×10^{-2} M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$, c) 5×10^{-2} M Titanyum(IV) izopropoksit.

2.2.2 Sol-jel yöntemi ile kaplamalar

2.2.2.1. Titanyum Kaplama

20 mL etanol (EtOH) ve 1 mL etil asetoasetat (EAcAc) dehidrasyon yapılmadan karıştırılır. 2 mL tetra-n-butyl titanate ($\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4$) eklenir. Solüsyon 1 saat karıştırılır. 30 dakika sonra hidroliz için 0,2 mL saf su eklenir, 1 saat karıştırılır. %1 FAS-13 su itici ajan eklenir. Hazırlanan çözelti 24 saat oda sıcaklığında solüsyonun jele dönüşmesi için bekletilir. 24 saat sonunda oluşan jel metal plaka üzerine mikropipet ile damlatılarak yüzey üzerinde homojen bir dağılım sağlandı ve IR lamba altında 2 saat kurutuldu. Bu numunelerin korozyon hızı ölçümleri alındı.

Titanyum çözeltisinde metal plaka üzerinde kuruma gerçekleşmediği için korozyon ölçümleri yapılamadı ve SEM görüntüleri alınamamıştır.



Şekil 2.7. 304L paslanmaz çelik üzerine sol-jel metoduyla titanyum kaplaması

2.2.2.2. Zirkonyum Kaplama

Zirkonyum (IV) propoksit ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) (Sigma Aldrich) 1 molar (M) olacak şekilde asetil aseton ($CH_3COCH_2COCH_3$) ve glasiyal asetik asit (CH_3CO_2H) içinde 30 dakika karıştırıldı. pH değerini 5-6 aralığında sabitlemek için trietanolamin ($(HOCH_2CH_2)_3N$) eklendi. 24 saat oda sıcaklığında solüsyonun jele dönüşmesi için bekletildi. 24 saat sonunda oluşan jel metal plaka üzerine mikropipet ile damlatılarak yüzey üzerinde homojen bir dağılım sağlandı ve IR lamba altında 2 saat kurutuldu.



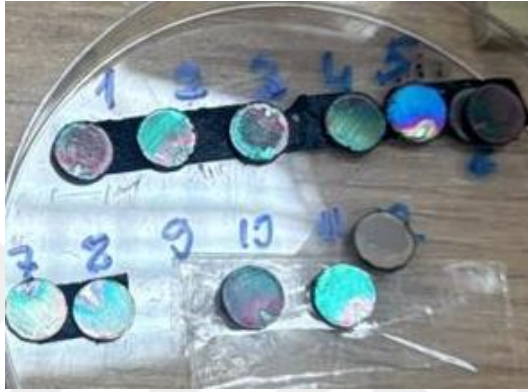
Şekil 2.8. 304L paslanmaz çelik üzerine sol-jel metoduyla zirkonyum kaplaması

2.2.3 Sputter (püskürtme) Kaplamaları

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesinde yer alan Sputter (Saçtırma) cihazı ile titanyum target kullanılarak 304L ve 316L paslanmaz çelik üzerine kaplamalar yapıldı. Deney koşulları olarak; 4 saat 6cc O_2 (oksijen), 5 milibar (mBar) iç basınç ve 120W güç ile kaplamalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9. Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Sputter Cihazı



Şekil 2.10. Sputter metodu ile kaplanmış TiOx/304L numunesi

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Çeşitli yalın metallerin korozyon hızının Tafel ekstrapolasyon ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi(EIS) ile analizleri

Çalışmalarda 1mm kalınlığının metal plakalardan (304L, 3016L, Alüminyum, Krom ve Kalay) 10 mm çapta olacak şekilde lazer kesim ile kesildi. Yüzeyin parlak olmasına dikkat edildi mat olan metaller yüzeyi 1500-2000 zımpara kağıdı ile zımparalandı. Etanolde yüzeyleri temizlendi.

Elde edilen metal diskler Prof. Dr. Süleyman KOÇAK tarafından geliştirilen korozyon ölçüm elektroduna takıldı. Dış gövdesi polimerik malzeme olan ölçüm elektrodunun çözeltiyle temas edecek uç kısmına metal yerleştirildi arkasından bakır bir tel ile sıkıştırılarak iletkenlik sağlandı.

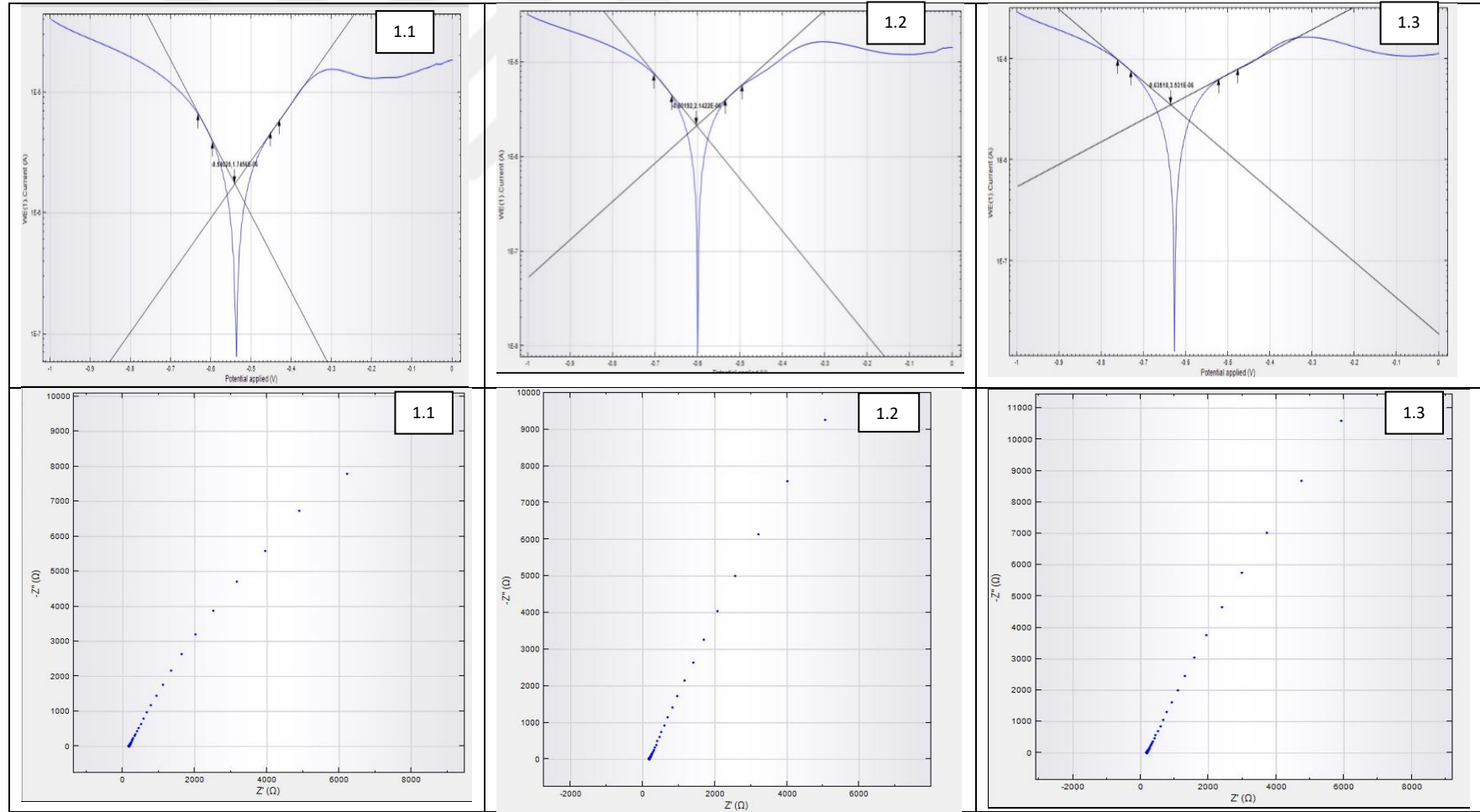
Tüm elektrokimyasal ölçümler Autolab 204 FRA cihazında yapılmış olup üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak korozyona uğratılacak metalden oluşan elektrot sistemi, referans elektrot olarak Ag/AgCl (doy.KCl) ve platin tel voltametrik ölçüm hücresine daldırılır. Çözelti olarak %3,5 NaCl de doğrusal tarama voltamogramı alınmıştır. Bu voltamogramdan $Log i$ 'ye karşı potansiyel grafiği oluşturuldu. Bu eğriden tafel ekstrapolasyon noktası bulunur. Çalışılan metalin yoğunluğu ve eşdeğer ağırlığı hesaplanarak, Tafel denkleminde Tafel eğimleri (B_a ve B_c), korozyon potansiyeli, polarizasyon direnci (R_p) bulunur.

Elektrot %3,5 NaCl çözelti içinde iken elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizi yapılarak Nyquist eğriler elde edilir. Burada çözelti iç direnci (R_s), elektriksel çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ve polarizasyon direnci ölçüldü.

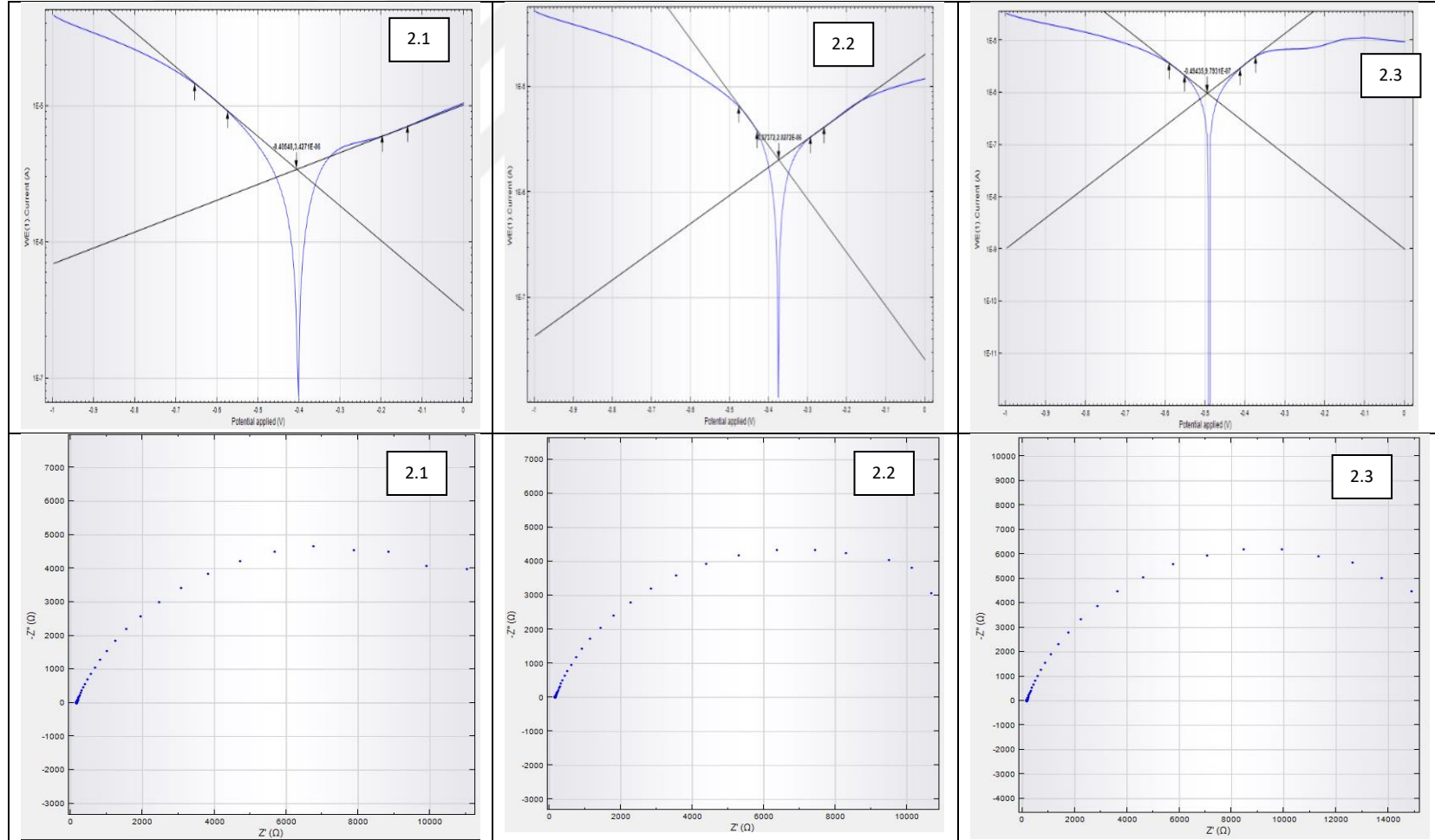
Tablo 3.1'de çeşitli metal ve alaşımların çelik 304L, çelik 3016L, alüminyum, kromun Tafel ekstrapolasyon noktasından elde edilen korozyon verileri ve EIS ölçümleri sonucu elde edilen değerler gösterilmiştir. Her bir çalışmaya deney numarası verilerek elde edilen tafel ekstrapolasyon grafikleri ve Nyquist grafikleri Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmiştir. Çelik örneklerindeki 304L ve 316L için kaplama yapılmamış haldeki değerler elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu iki çelik üzerine metal/metal oksit ve polimerik malzemeler kaplanarak çalışmalar sürdürülmüştür.

Tablo 3.1. Kaplanmamış yalın metal malzemelerin Tafel ve EIS sonuçları(n=3)

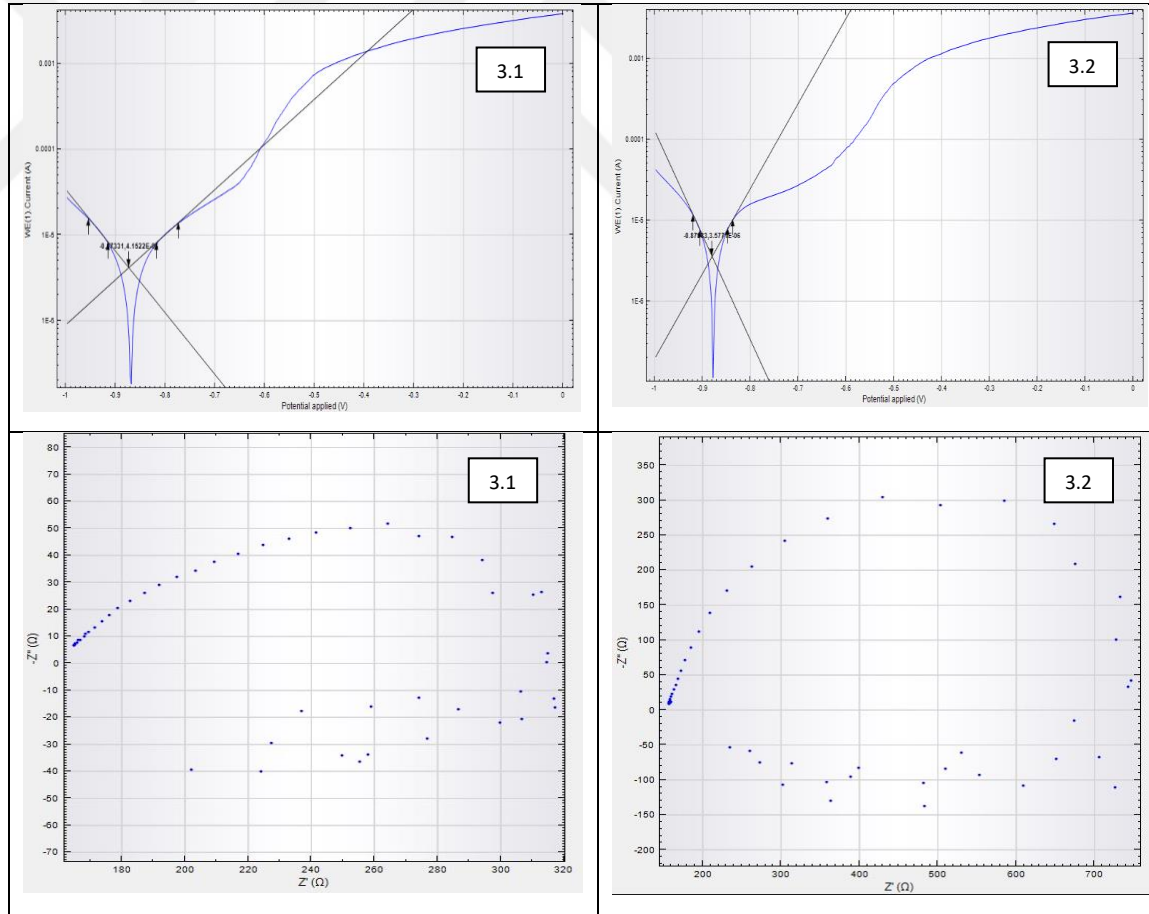
Deney No	Malzeme	Açıklama	Tafel ekstrapolasyon					EIS		
			Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kiloOhm)	Rs (Ω)	Rp (Ω)	Cdl (μF)
1.1	316L	292.580	167.770	0.2787	-965.250	13.79	292.580	167.77 0	0.2787	292.580
1.2	316L	189.780	301.280	0.3078	-946.770	13.63	189.780	301.28 0	0.3078	189.780
1.3	316L	185.040	300.280	0.2852	-950.090	14.46	185.040	300.28 0	0.2852	185.040
2.1	304L	1.tekrar	269.000	389.250	0,2661	-850.830	19.4140	172	8.10 kΩ	21.7
2.2	304L	2.tekrar	288.900	405.570	0.3252	-894.780	16.8520	172	11.3 kΩ	13.8
2.3	304L	3.tekrar	266.360	445.240	0.3560	-916.750	15.2040	172	8.04 kΩ	18.3
3.1	Al plaka	1. tekrar	139.050	190.080	0.35908	-873.310	8.39930 kΩ	156	135 Ω	1.39
3.2	Al plaka	2. tekrar	95.1910	77.4040	0.30935	-879.830	5.18300 kΩ	171	101 Ω	5.09
	Cr plaka	1. tekrar	296.710	451.510	0.43675	-722.710	33.7120 kΩ			



Şekil.3.1. 316 L çeliklerde Taşel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)



Şekil.3.2. 316 L çeliklerde Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)



Şekil.3.3. Al plakada Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)

3.2. Döngüsel Voltametri İle Çelik Üzerine Titanyum İzopropoksitten Titanyum Modifikasyonu

Titanyum kaplamalarda ilk aşama olarak derişim optimizasyonu yapılmıştır. 0.01 M, 0.02 M, 0.05M, 0.1M olmak üzere 4 farklı derişimin korozyon hızına etkisi görölmektedir. Bu çalışmalar göstermiştir ki en düşük korozyon hızını 0.1 M titanyum kaplamada elde edilmiştir. Benzer şekilde en yüksek polarizasyon direnci 52.73 ohm ile yine 0.1 M titanyum kaplı çelik örneğinde elde edilmiştir.

Titanyum modifikasyonu yapıldıktan sonra laboratuvar yapımı korozyon elektrot kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde doğrusal tarama voltammetrisi (LSV) kullanılarak voltammogram elde edilmiştir. Tüm korozyon ölçümleri bu yöntemle yapılmış olup bu voltammogramdan tafel ekstrapolasyon grafiğine dönüştürölmüştür. Metalin yüzey alanı, metalin yoğunluğu ve eşdeğer ağırlık değerleri girilerek sonuçlar mm/yıl, polarizasyon direnci, Ba ve Bc değerleri elde edilmiştir.

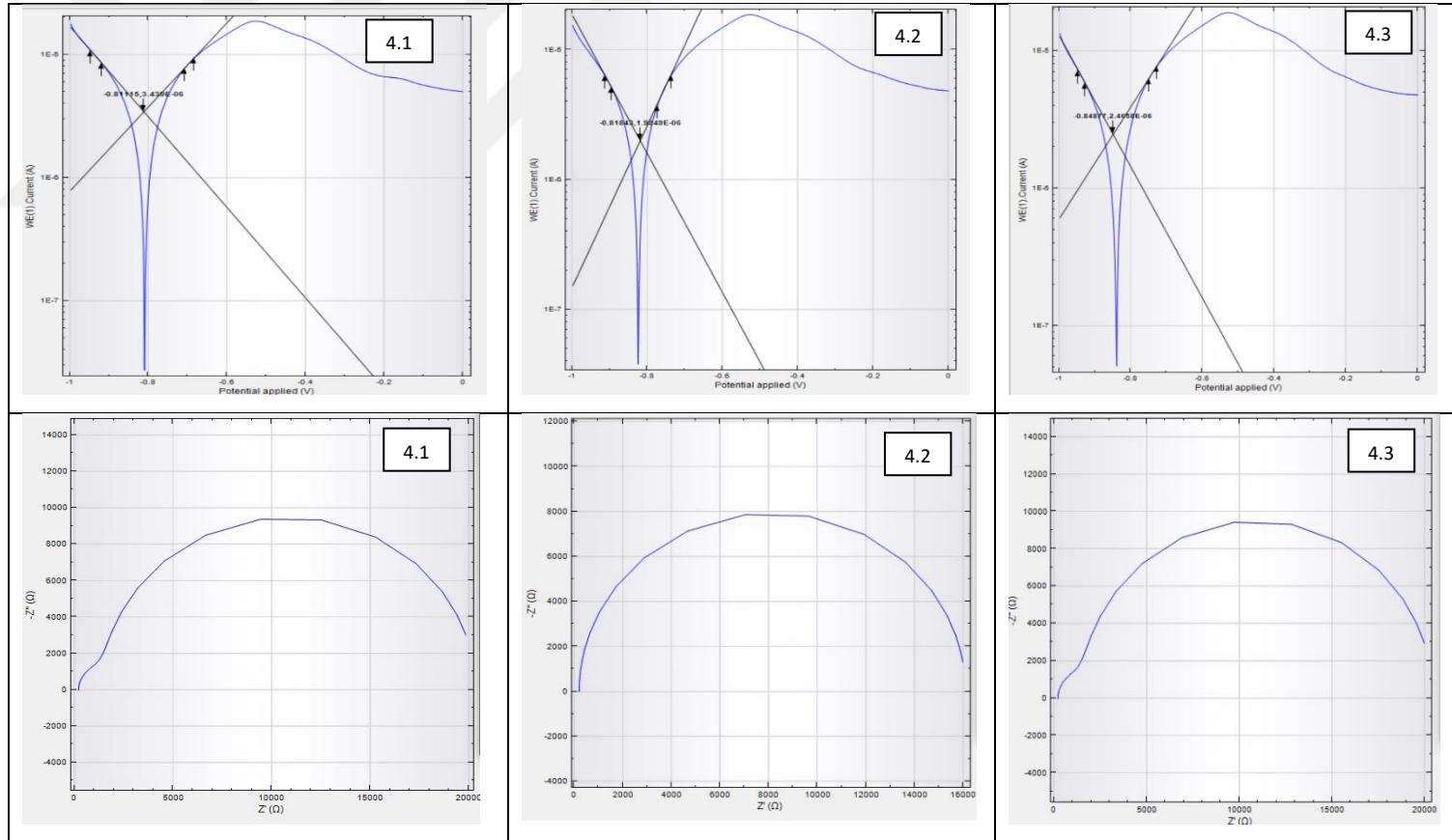
Titanyum kaplanmış çelik malzemeler %3,5 NaCl çözelti içinde iken elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle Nyquist eğrileri elde edilir. Burada çözelti iç direnci (R_s), elektriksel çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ve polarizasyon direnci ölçölür.

Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de göröldüğü gibi, farklı derişimde titanyum izopropoksit ile kaplanmış olan 304L çeliklerin üç tekrarlı olarak tafel ekstrapolasyon noktasından elde edilen korozyon verileri ve EIS ölçümleri sonucu elde edilen değerler gösterilmiştir. Tablo da bir çalışmaya deney no verilerek elde edilen Tafel ekstrapolasyon grafikleri ve Nyquist grafikleri Şekil 3.4, Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir. Çelik örneklerindeki 304L ve 316L için yalın haldeki değerler elde edilmiştir.

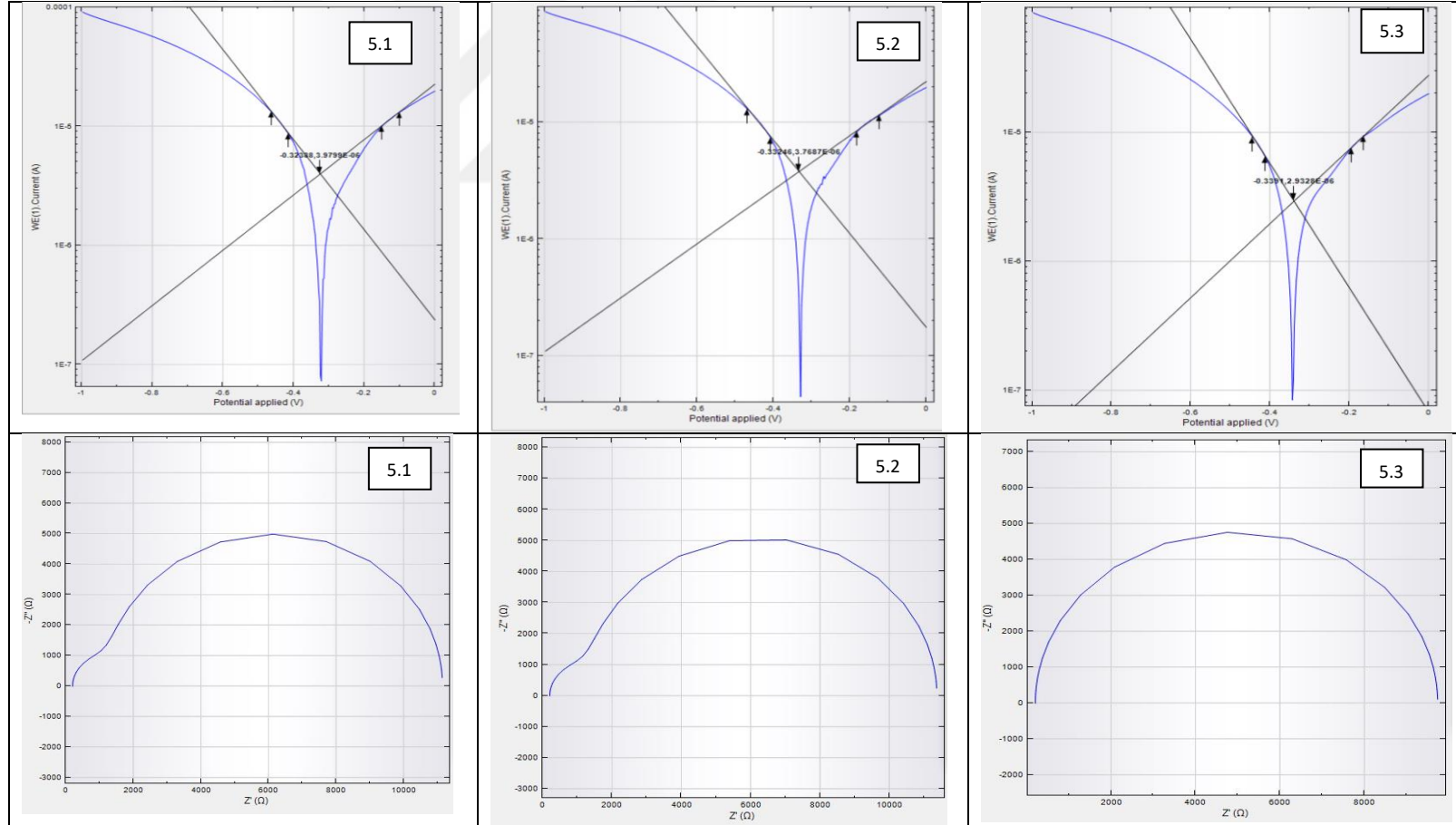
Tablo 3.4 ve Tablo 3.5’de titanyum izopropoksit çözeltisinden farklı döngü sayısında 304L çelik üzerine kaplama yapılarak, tafel ekstrapolasyon ve EIS değerleri ölçümleri yapılmıştır.

Tablo 3.2. 304 L üzerine Farklı derişimlerde Titanyum izopropoksit kaplama Tafel ve EIS sonuçları(n=3)

Deney no	Açıklama	Tafel ekstrapolasyon					EIS			
		Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyo n direnci (Rp, kΩ)	Rs (Ω)	Rp (kΩ)	Cdl (μF)	devre
4.1	10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 1.tekrar	271.800	292.300	0.25714	-811.150	17.7860	213	15.6	81.4	[R(RC)]
4.2	10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 2.tekrar	160.600	186.790	0.14916	-818.430	18.8000	209Ω	18.9	64.4	[R(RC)]
4.3	10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 3.tekrar	245.090	209.090	0.18437	-848.770	19.8730	212	15.6	78	[R(RC)]
5.1	2x10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 1.tekrar	264.720	430.860	0.29758	-323.880	17.8930	211	9.19	23.1	[R(RC)]
5.2	2x10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 2.tekrar	249.840	432.520	0.28179	-332.460	18.2490	210	9.41	19.1	[R(RC)]
5.3	2x10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 3.tekrar	207.840	348.220	0.21929	-339.100	19.2740	208	9.53	17.5	[R(RC)]



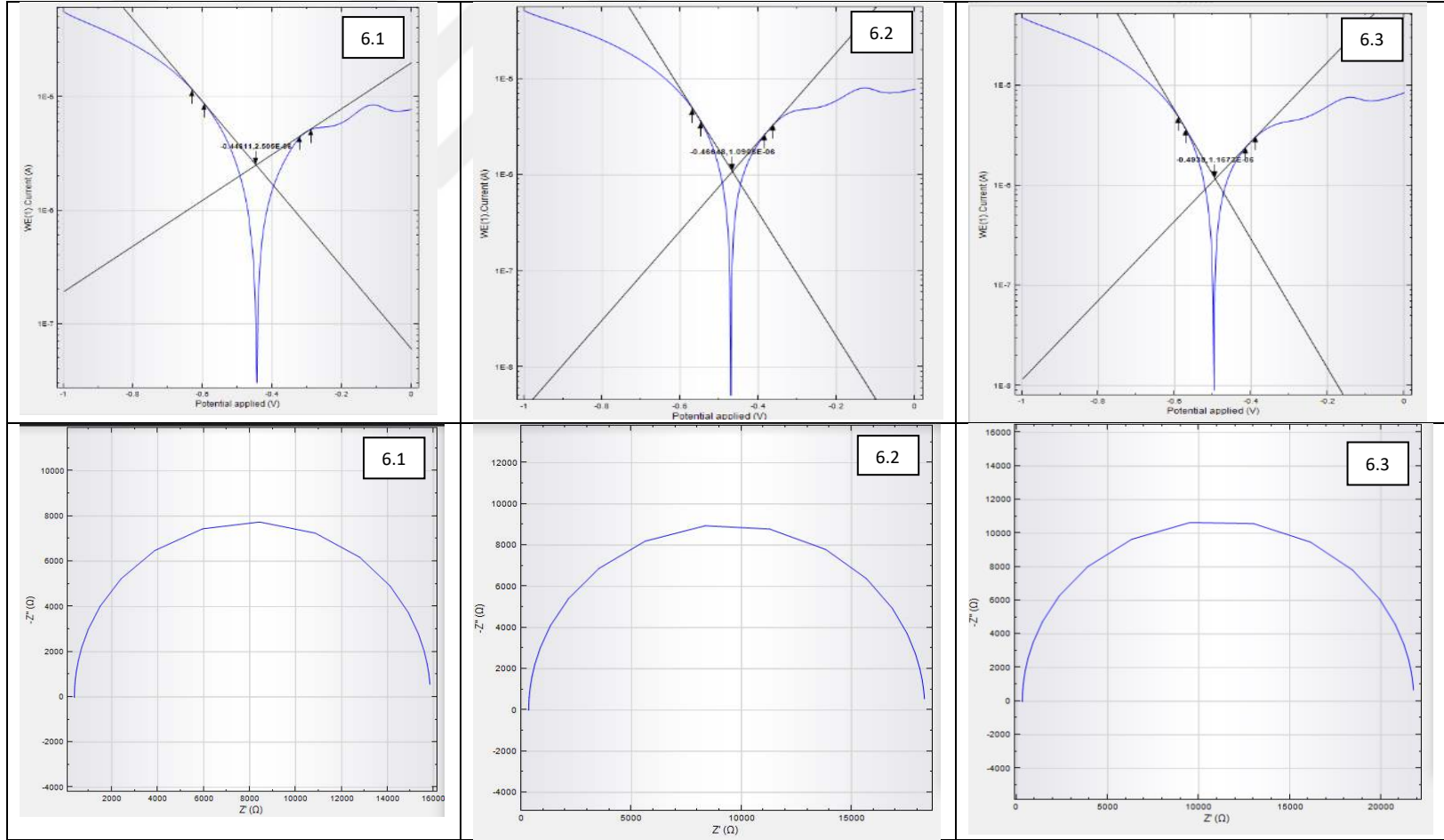
Şekil.3.4. 304 L üzerine 1×10^{-2} M Titanyum isopropoxid kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri(%3,5 NaCl)



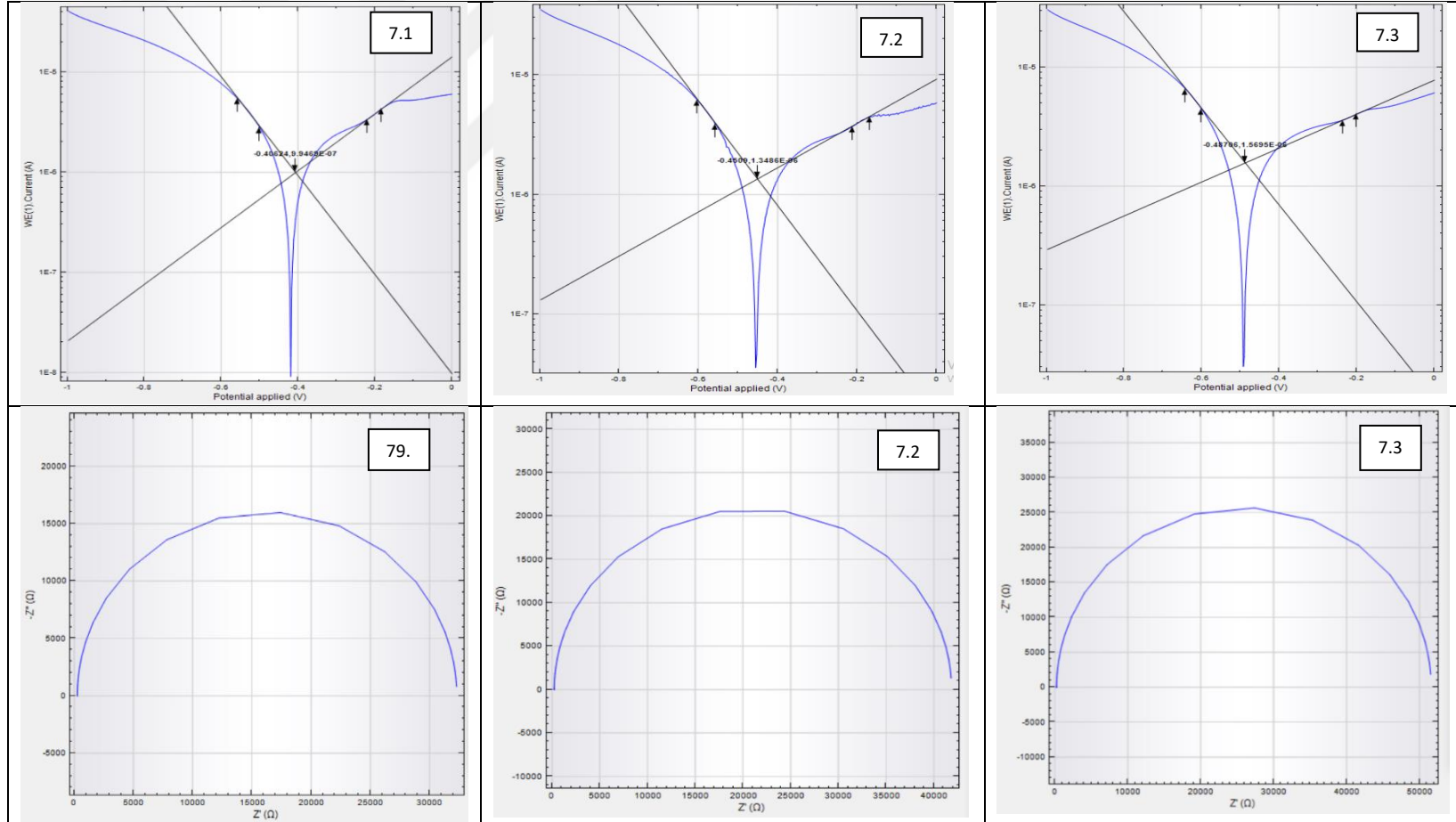
Şekil.3.5. 304 L üzerine 2×10^{-2} M Ti izopropoksit kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)

Tablo 3.3. 304 L üzerine Farklı derişimlerde Titanyum izopropoksit kaplama Tafel ve EIS sonuçları(n=3) (devamı)

Deney no	Açıklama	Tafel ekstrapolasyon					EIS			
		Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, Ohm)	Rs (Ω)	Rp (Ω)	Cdl (μF)	devre
6.1	5x10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 1.tekrar	495.960	275.780	0.1873	-446.110	30.7260 kΩ	372	15.5 kΩ	36.8	[R(RC)]
6.2	5x10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 2.tekrar	215.430	154.930	0.08154	-466.480	35.8840 kΩ	334	18 kΩ	26.5	[R(RC)]
6.3	5x10 ⁻² M Ti izopropoksit kaplama 3.tekrar	251.890	155.240	0.0872	-493.900	35.7340 kΩ	316	21.5	23	[R(RC)]
7.1	0.1 M Ti izopropoksit kaplama 1.tekrar	202.500	352.390	0.0744	-406.240	56.1480 kΩ	260	32	12.4	[R(RC)]
7.2	0.1 M Ti izopropoksit kaplama 2.tekrar	541.290	227.990	0.1008	-450.900	51.6590	225	41.6	12.1	[R(RC)]
7.3	0.1 M Ti izopropoksit kaplama 3.tekrar	246.420	701.510	0.1174	-487.060	50.4600	219	51.4	10.9	[R(RC)]



Şekil.3.6. 304 L üzerine 5×10^{-2} M Ti izopropoksit kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)



Şekil.3.7. 304 L üzerine 0.1 M Ti izopropoksit kaplama sonucu Tafel ve EIS grafikleri (%3,5 NaCl)

Tablo 3.4. 304 L üzerine Titanyum isopropoxid kaplamanın döngü sayısının Korozyon Polarizasyon direncine etkisi(n=3)

Açıklama	Tafel ekstrapolasyon					EIS			
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kΩ)	Rs (Ω)	Rp (kΩ)	Cdl (μF)	Devre
10 döngü 1.tekrar	300.050	451.130	0.4932	-757.460	11.8670	196	10.6	157	[R(RC)]
10 döngü 2.tekrar	278.820	341.980	0.4405	-773.570	11.3250	199	13	154	[R(RC)]
10 döngü 3.tekrar	314.990	397.300	0.5283	-797.840	10.8030	197	12.7	156	[R(RC)]
25 döngü 1.tekrar	221.410	519.740	0.1335	-572.850	37.7660	298	11.2	25.5	[R(RC)]
25 döngü 2.tekrar	183.130	362.130	0.1057	-599.670	37.3840	282	13.1	20.4	[R(RC)]
25 döngü 3.tekrar	184.170	237.360	0.0882	-488.260	38.1740	273	14.1	19.1	[R(RC)]
50 döngü 1.tekrar	495.960	275.780	0.1873	-446.110	30.7260	372	15.5 kΩ	36.8	[R(RC)]
50 döngü 2.tekrar	215.430	154.930	0.08154	-466.480	35.8840	334	18 kΩ	26.5	[R(RC)]

Tablo 3.5. 304 L üzerine Titanyum izopropoksit kaplamanın döngü sayısının korozyon polarizasyon direncine etkisi(n=3) (devamı)

Açıklama	Tafel ekstrapolasyon					EIS			
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyo n direnci (Rp, kΩ)	Rs (Ω)	Rp (kΩ)	Cdl (μF)	Devre
50 döngü 3.tekrar	251.890	155.240	0.0872	-493.900	35.7340	316	21.5	23	[R(RC)]
75 döngü 1. tekrar	302.550	198.080	0.2690	-341.370	14.4560	198	9.93	11.4	[R(RC)]
75 döngü 2. tekrar	360.200	245.750	0.3740	-293.740	12.6870	198	11.0	9.72	[R(RC)]
75 döngü 3. tekrar	311.060	305.750	0.2934	-310.060	17.0710	198	11.4	8.93	[R(RC)]
100 döngü 1. tekrar	299.400	278.590	0.3070	-712.010	15.2680	187	11.6	123	[R(RC)]
100 döngü 2. tekrar	275.860	327.040	0.3303	-754.970	14.7160	185	13.1	136	[R(RC)]
100 döngü 3. tekrar	253.970	318.410	0.3371	-772.050	13.6150	183	13.6	139	[R(RC)]

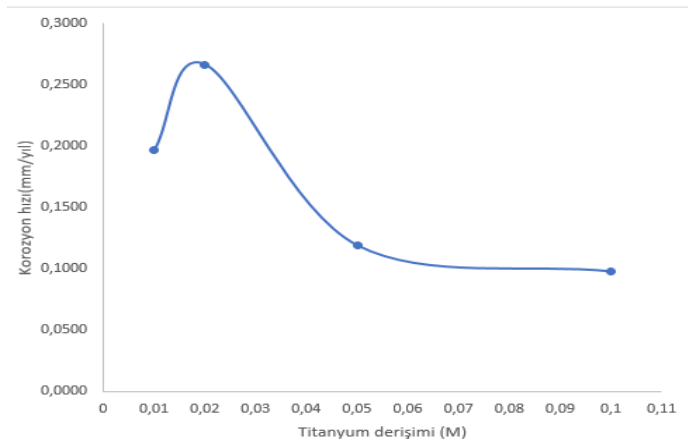
3.3 Çelik Üzerine Titanyumun İzopropoksit Derişimi ve Döngü Sayısı Optimizasyonu

304L çelik üzerine kaplanan farklı derişimdeki titanyum izopropoksit (0.01, 0.02, 0.05 ve 0.10 M) kaplanmış ve korozyon hızının en düşük olarak 0.05M olarak tespit edilmiştir.

Titanyum kaplamalarda farklı döngü sayıları 10-100 aralığında çalışılmıştır. Bu sonuçlara göre; 25 ve 50 döngü sayısında elde edilen korozyon hızı sonuçları birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Her iki döngü sayısında da korozyon hızı düşük, polarizasyon direnci ise yüksektir. 25 döngü yapılan kaplamalarda yüzey üzerinde SEM görüntüleri net olarak alınamamıştır. Hem korozyon hızı hem de polarizasyon direncine bakıldığında optimum döngü sayısı 50 döngü olarak belirlenmiştir.

Tablo 3.6. Farklı derişimlerde Titanyum izopropoksit kaplama korozyon hızı ölçümleri(n=3)

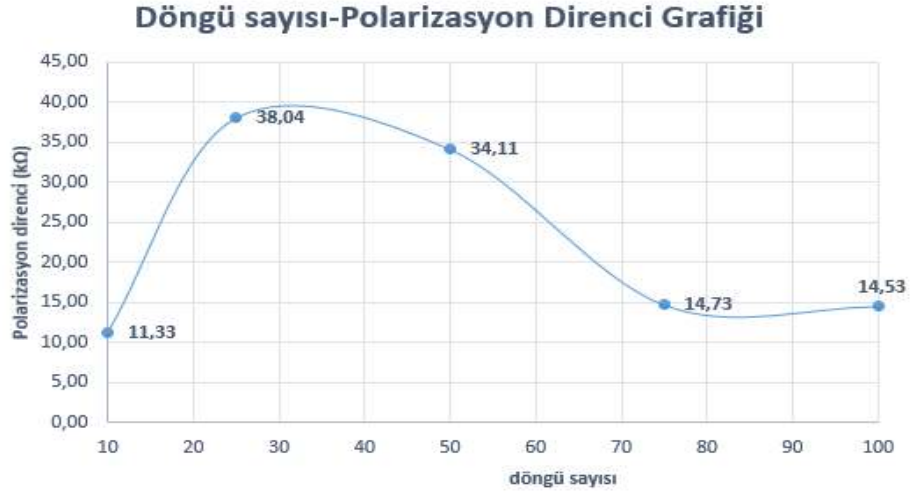
Titanyum C (M)	1.tekrar	2.tekrar	3.tekrar	Korozyon hızı (mm/yıl) Ortalama	Std sapma
0.01	0.2571	0.1491	0.1843	0.1969	0,05
0.02	0.2975	0.2817	0.2192	0.2662	0,04
0.05	0.1873	0.0815	0.0872	0.1187	0,05
0.10	0.0744	0.1008	0.1174	0.0975	0,02



Şekil 3.8. Titanyum derişimi-Korozyon hızı değışimi Grafiğı

Tablo 3.7. 0.05M Titanyum çözeltisinin çeşitli döngü sayılarında korozyon hızları(n=3)

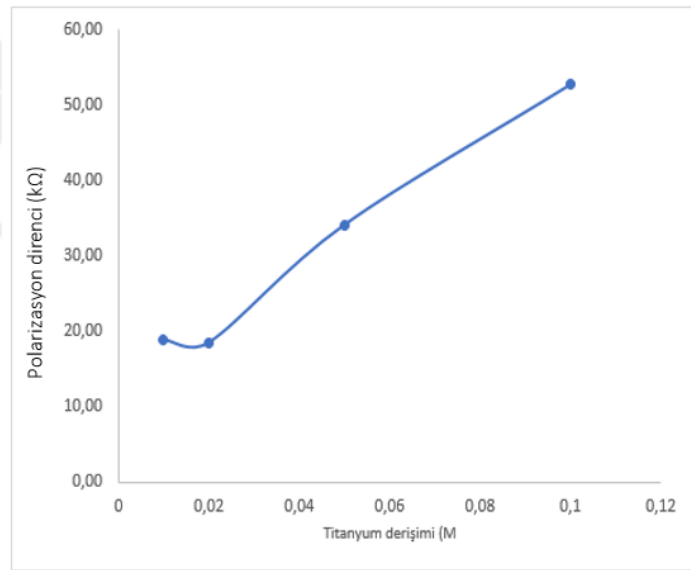
Kaplama döngü sayısı	1.tekrar	2.tekrar	3.tekrar	Korozyon hızı (mm/yıl) Ort.	Standart Sapma
10	0.4932	0.4405	0.5283	0,4873	0,04
25	0.1335	0.1057	0.0882	0,1091	0,02
50	0.1873	0.0815	0.0872	0,1186	0,05
75	0.2690	0.3740	0.2934	0,3121	0,05
100	0.3070	0.3303	0.3371	0,3248	0,01



Şekil 3.9. 0,05M Ti Döngü sayısı-Polarizasyon direnci değişimi grafiği

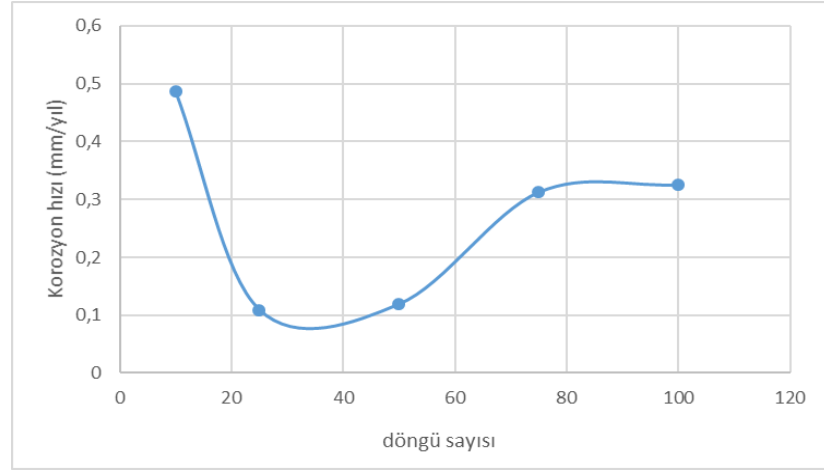
Tablo 3.8. Farklı Derişimlerde Kaplanan Titanyum Çözeltilerinin Polarizasyon Direnci Değerleri(n=3)

Titanyum C (M)	1.tekrar	2.tekrar	3.tekrar	Polarizasyon direnci(k Ω) Ortalama	Std Sapma
0.01	17.78	18.8	19.87	18.82	1,04
0.02	17.89	18.24	19.27	18.47	0,71
0.05	30.72	35.88	35.73	34.11	2,93
0.10	56.14	51.65	50.4	52.73	3,01



Şekil 3.10. Titanyum derişimi- R_p Grafiğı

0,1M Titanyum izopropoksit çözeltisi ile yapılan 50 döngü kaplamalarda korozyon hızının en düşük, polarizasyon direncinin ise en yüksek olduğu görülmektedir. Fakat daha düşük derişimdeki 0,05M 50 döngü kaplamasının verilerine baktığımızda daha düşük derişimde hem daha az maliyetli hem de nanoboyutta bir kaplama gerçekleştiğı görülmektedir. Bu sebeple kaplama döngüsü çalışmalarına 0,05M titanyum çözeltisi üzerinden devam edilmiştir.



Şekil 3.11. 0,05M Ti Döngü sayısı-Korozyon hızı değişimi grafiği

3.4 Çelik Üzerine Döngüsel Voltammetri ile Selenyum Modifikasyonu

0,01 M Selenyum çözeltisinden çelik örnekler üzerine 50 döngü CV ile modifiye edilmiştir. Ölçümler 3 kere tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanarak korozyon hızı ve polarizasyon direnci elde Tablo 3.9’da verilmiştir.

Tablo 3.9. 0,01M Selenyum 50 Döngü Kaplamasının Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci

Döngü Sayısı	Tafel Ekstrapolasyonu	
	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Polarizasyon Direnci(kΩ)
50	0,2319	24,45
	0,1848	26,68
	0,2239	23,11
Ortalama	0,2135	24,75

Tabloda görüldüğü üzere; 0,01M 50 döngü selenyum modifikasyonu, titanyuma kıyasla korozyona karşı gösterdiği direnç daha azdır.

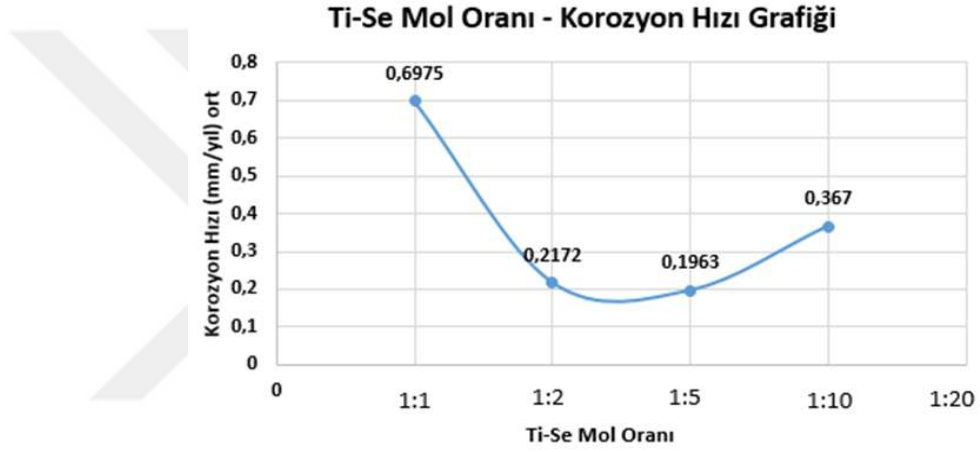
3.5 Titanyum/Selenyum Mol Oranı Çalışması

Tablo 3.10. Farklı mol oranında Ti-Se için 50 Döngü kaplamanın Korozyon Hızı ve Polarizasyon Direnci (n=3)

Kaplama	Tafel ekstrapolasyon					EIS		
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı(mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kΩ)	Rs (Ω)	Rp (kΩ)	Cdl (μF)
1:1 Ti-Se	388.440	391.430	0.5404	-661.090	21.3740	281	24	70.1
1:1 Ti-Se	303.070	504.570	0.8132	-690.510	19.8260	274	32.6	66.7
1:1 Ti-Se	160.000	435.820	0.7389	-731.570	15.0570	269	36.1	64.1
1:2 Ti-Se	458.610	152.190	0.2542	-576.720	45.0320	227	43	14.3
1:2 Ti-Se	341.420	117.810	0.2165	-737.610	39.7160	220	47.3	16.9
1:2 Ti-Se	332.320	910.460	0.1811	-755.070	43.6710	214	51.5	18.4
1:5 Ti-Se	379.580	569.760	0.1619	-630.890	45.7220	209	40.5	18.3
1:5 Ti-Se	363.520	716.690	0.1976	-679.270	39.6330	73.5	58.5	10.5
1:5 Ti-Se	371.760	886.580	0.2294	-733.630	37.0910	266	24.2	17.2
1:10 Ti-Se	108.890	570.960	0.33752	-443.090	36.0510	252	26.1	15.4
1:10 Ti-Se	579.590	721.150	0.34615	-433.750	30.1560			
1:10 Ti-Se	943.700	619.220	0.41767	-445.820	29.0800	243	26.4	15.1

Tablo 3.11. 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum mol oranının korozyona etkisi (n=3)

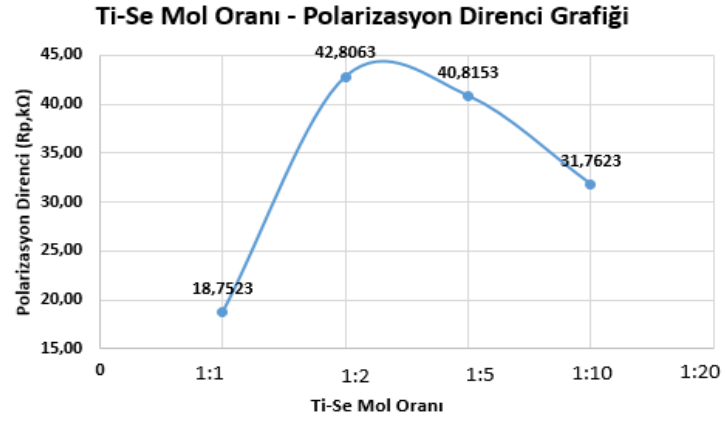
Ti-Se mol oranı	1.tekrar	2.tekrar	3. tekrar	Korozyon hızı (mm/yıl) Ortalama	STD SAPMA
1:1	0,5404	0,8132	0,7389	0,6975	0,14
1:2	0,2542	0,2165	0,1811	0,2172	0,03
1:5	0,1619	0,1976	0,2294	0,1963	0,03
1:10	0,3375	0,3461	0,4176	0,3670	0,04



Şekil 3.12. 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum Korozyon Hızları Mol Oranı- Ecorr Grafiği

Tablo 3.12. 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum Mol oranının polarizasyon direncine etkisi (n=3)

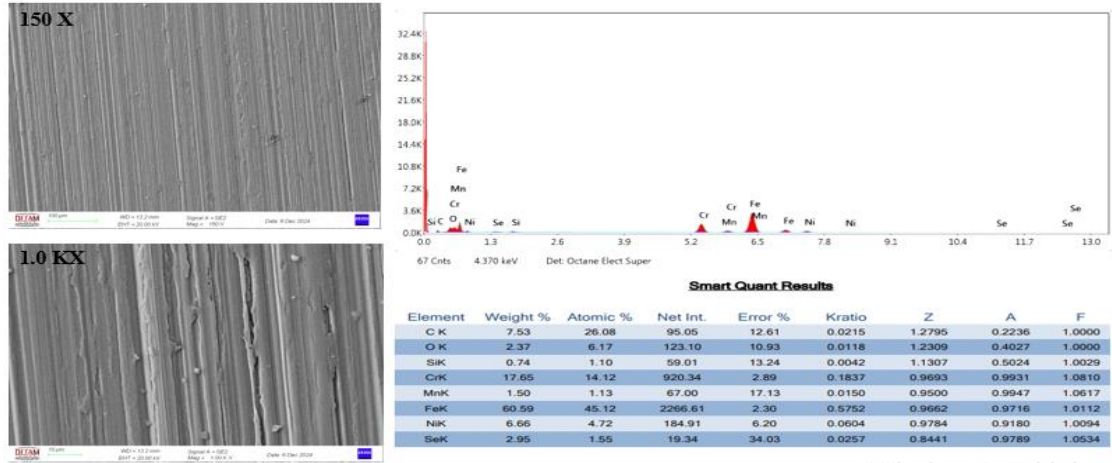
Ti-Se mol oranı	1.tekrar	2.tekrar	3. tekrar	Polarizasyon Direnci Ortalama	STD SAPMA
1:1	21,37	19,82	15,05	18,75	3,29
1:2	45,03	39,71	43,67	42,80	2,76
1:5	45,72	39,63	37,09	40,81	4,43
1:10	36,05	30,15	29,08	31,76	3,75



Şekil 3.13. (a) 50 döngü 0,05M Titanyum-0,05M Selenyum polarizasyon direnci grafiği.

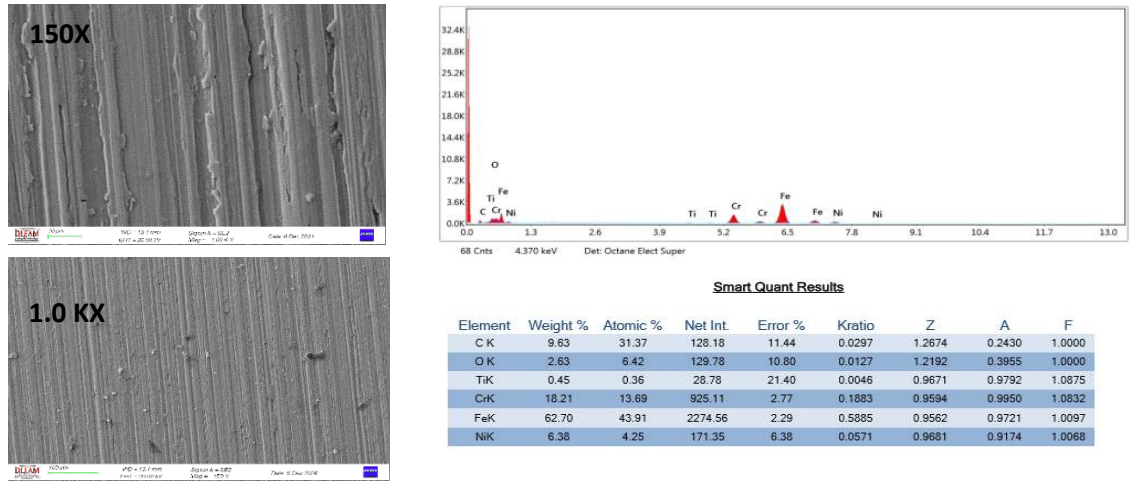
3.5.1 Titanyum/Selenyum Mol Oranı SEM-EDX Analizleri

Tablo 3.11 ve 3.12 de görüldüğü gibi 1:5 oranda karıştırılan titanyum-selenyum karışım çözeltisi ile yapılan kaplamada polarizasyon direnci yüksek, korozyon hızı düşük olduğu için, korozyona karşı daha dirençlidir.



Şekil 3.14. 0,05M Selenyum 50 Döngü Kaplama SEM Görüntüsü ve EDX Analizi

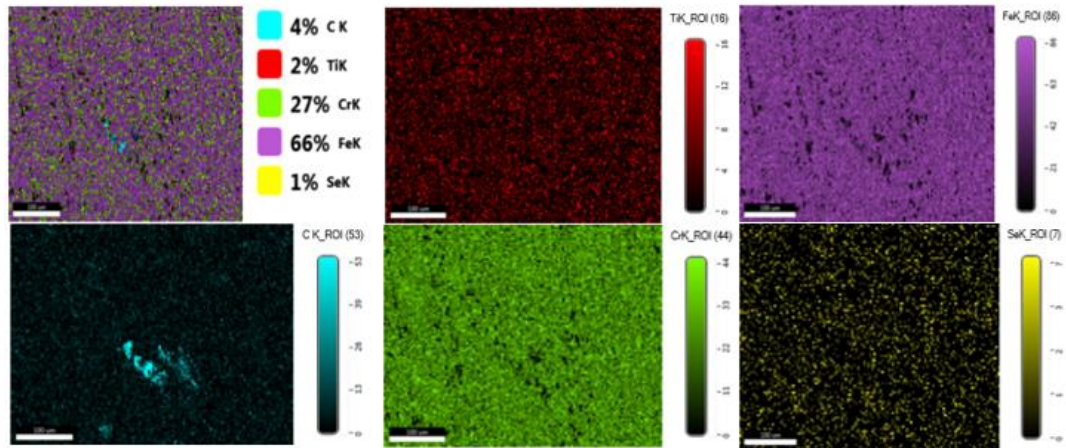
SEM-EDX analizinden de görüldüğü gibi metal yüzey üzerinde nanoboyutta selenyum kaplanmıştır.



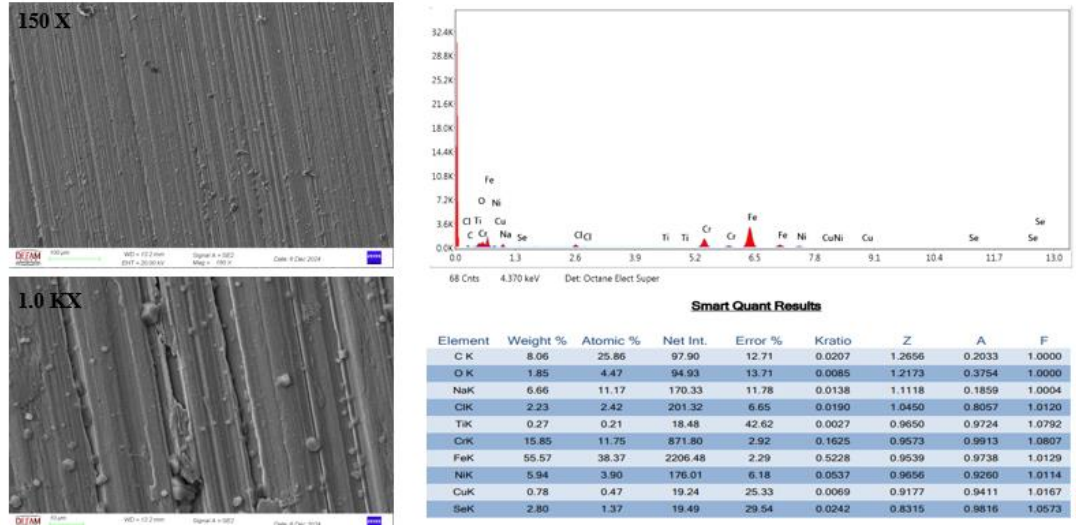
Şekil 3.15. 0,05M Titanyum 50 Döngü Kaplama SEM Görüntüsü ve EDX Analizi

SEM-EDX analizinden de görüldüğü gibi metal yüzeyine homojen dağılımlı titanyum kaplanmıştır. EDX haritalamada yüzeydeki Ti dağılımı kırmızı renkli olarak işaretlenmiştir (Şekil. 3.16).

+



Şekil 3.16. 1:5 Titanyum Selenyum 50 Döngü Kaplama SEM Mapping



Şekil 3.17. 1:5 Titanyum-Selenyum 50 döngü kaplama SEM görüntüsü ve EDX analizi

SEM-EDX analizinden de görüldüğü gibi; metal yüzey üzerinde titanyum ve selenyum kaplanmıştır.

Ti-Se kaplamaların korozyon ölçümleri değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- 0,05M derişimde 50 döngüyle kaplanan titanyumun, en düşük korozyon hızına ve en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir.
- 1:5 oranında hazırlanan Ti-Se kaplamasının, en düşük korozyon hızına ve en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, Ti kaplamasının Ti-Se kaplamasına kıyasla daha verimli bir kaplama sağladığı belirlenmiştir.

Tablo 3.13. Ti ve Se kaplı metallerin korozyon hızı ve polarizasyon dirençleri

Kaplama	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Polarizasyon Direnci (kΩ)
0,05M 50 döngü titanyum	0,1186	34,11
0,01M 50 döngü selenyum	0,2135	24,75
1:5 0,05M Ti/Se çözeltisi 50 döngü	0,1963	40,81

3.6. Farklı Metaloksit (MeOx) Kaplı 304L Çelik Üzerine Korozyon Testleri

304L çelik üzerine döngüsel voltametri yardımıyla metallerin tuzlarından çıkılarak metaloksit yapıları modifiye edilmiştir. Bunun için SeOx, TeOx, MoOx, SnOx vb. kullanılmıştır.

Metaloksit (MeOx) modifikasyonu yapıldıktan sonra korozyon elektrot kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde doğrusal tarama voltammetrisi (LSV) kullanılarak voltamogram elde edilmiştir. Tüm korozyon ölçümleri bu yöntemle yapılmış olup bu voltammogramdan tafel ekstrapolasyon grafiğine dönüştürülmüştür. Metalin yüzey alanı, metalin yoğunluğu ve eşdeğer ağırlık değerleri girilerek sonuçlar mm/yıl, polarizasyon direnci, Ba ve Bc değerleri elde edilmiştir.

Metaloksit (MeOx) kaplanmış çelik malzemeler %3,5 NaCl çözelti içinde iken Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi analizi yapılarak Nyquist eğriler elde edilir. Burada çözelti iç direnci (R_s), elektriksel çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ve polarizasyon direnci ölçülür.

Tablo 3.14’de görüldüğü gibi, farklı metaloksit (MeOx) ile kaplanmış olan 304L çeliklerin üç tekrarlı olarak Tafel ekstrapolasyon noktasından elde edilen korozyon verileri ve EIS ölçümleri sonucu elde edilen değerler gösterilmiştir. Bu metal oksitler arasında korozyon hızını azaltan TeOx kaplama olduğu görülmektedir. Aynı zamanda polarizasyon direnci de en yüksek elektrottur.

304L çelik üzerine TeOx kaplama ile polarizasyon direnci ortalama 35 kOhm civarında çıkmıştır. Tafel ekstrapolasyondan elde edilen polarizasyon direnci ile EIS ölçümlerinden elde edilen R_p değerleri ile paralel sonuçlar elde edilmiştir. Yüzeyde yük transfer direncinin artması çelik malzeme yüzeyinde pasif bir metal oksit tabakanın oluştuğunu ve bu durumda elektrot transferinin zorlaştığı aksi yönde bir direnç oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir.

Tablo 3.14. Farklı metaloksit (SeOx, TeOx, MoOx) kaplı 304L çeliklerin Tafel ve EIS sonuçları (n=3)

Açıklama	Tafel ekstrapolasyon					EIS		
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı(mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci(Rp, kOhm)	Rs (Ω)	Rp (Ω)	Cdl (μF)
10 ⁻² M SeOx	387.610	317.530	0.23191	-483.910	24.4500			
10 ⁻² M SeOx	365.690	259.700	0.18489	-488.070	26.6820			
10 ⁻² M SeOx	447.090	247.710	0.22397	-485.960	23.1190			
10 ⁻³ M TeOx	428.730	366.00	0.2386	-317.020	26.8830	3.97	27.7	8.50
10 ⁻³ M TeOx	381.440	356.210	0.1777	-355.680	33.6690	3.91	31.5	8.24
10 ⁻³ M TeOx	347.440	442.560	0.1639	-431.090	38.5790	3.87	34.1	8.08
10 ⁻² M MoOx	452.830	789.900	0.6100	-671.300	15.3260	252	5.72	76.5
10 ⁻² M MoOx	534.780	864.300	0.6420	-667.890	16.7160	245	5.95	75.7
10 ⁻² M MoOx	899.270	564.240	0.67407	-662.010	16.7090	241	6.10	75.5
25döngü 10 ⁻³ M TeOx – 25 döngü 10 ⁻² M MoOx	779.480	620.230	0.3249	-527.070	34.5250	215	7.55	16.7

Tablo 3.15. 304L çeliklere $Zr(NO_3)_4$ ve Titanyum kaplamaların Tafel ve EIS sonuçları(n=3)

Açıklama	Tafel ekstrapolasyon					EIS		
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı(mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci(Rp, kΩ)	Rs (Ω)	Rp (Ω)	Cdl (μF)
$Zr(NO_3)_4$ 50 dng	578.940	974.180	0.5085	-459.620	23.19	224	13.3	9.35
$Zr(NO_3)_4$ 50 dng	250.420	346.910	0.1393	-782.250	33.90	217	20	10.3
$Zr(NO_3)_4$ 50 dng	252.950	299.090	0.1429	-771.590	31.15	213	21.2	10.9
1:1 Ti-Zr(NO_3) ₄ ($5 \times 10^{-2}M$)	164.800	521.490	0.5137	-572.790	25.04	2.01 kΩ	28.5 kΩ	39.5
1:1 Ti-Zr(NO_3) ₄ ($5 \times 10^{-2}M$)	108.990	486.370	0.4555	-596.210	23.98	1.79 kΩ	29.8 kΩ	35.9
1:1 Ti-Zr(NO_3) ₄ ($5 \times 10^{-2}M$)	464.780	150.060	0.5139	-648.570	22.43	1.72 kΩ	32.3 kΩ	35.7

Tablo 3.16. 304L çeliklere SnCl₂ kaplamaların Tafel ve EIS sonuçları(n=3)

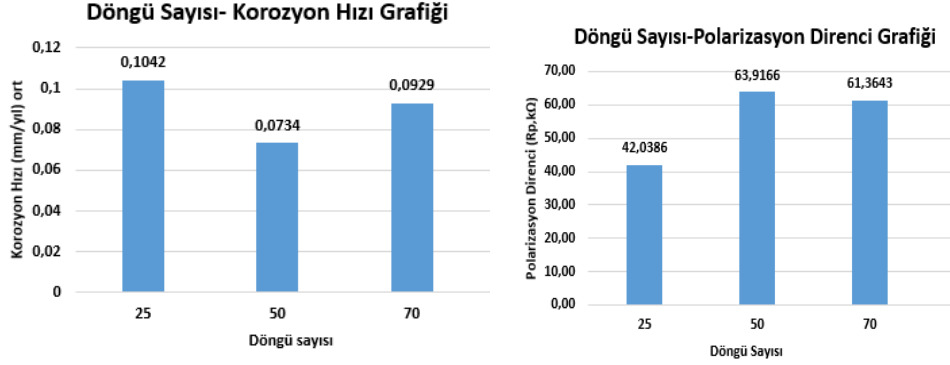
Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, Ohm)
5x10 ⁻² M SnCl ₂ 50 dng	887.800	613.730	0.1614	-458.590	73.02 kΩ
5x10 ⁻² M SnCl ₂ 50 dng	802.130	603.990	0.1861	-468.890	60.12 kΩ
5x10 ⁻² M SnCl ₂ 50 dng	641.720	667.160	0.1862	-466.890	57.05 kΩ
10 ⁻² M (10M HCL'de çözüldü)	747.270	355.960	1.3745	-511.970	1.4597 kΩ
10 ⁻² M (10M HCL'de çözüldü)	695.220	300.680	1.2095	-513.140	1.5162 kΩ
10 ⁻² M (10M HCL'de çözüldü)	280.680	80.4470	1.3131	-516.8401	1.5469 kΩ
10 ⁻³ M (10M HCL'de çözüldü)	146.600	272.070	0.2041	-374.480	15.16 kΩ
10 ⁻³ M (10M HCL'de çözüldü)	208.800	138.660	0.1741	-401.070	15.54 kΩ
10 ⁻³ M (10M HCL'de çözüldü)	162.040	295.420	0.2962	-436.170	11.47 kΩ
5x10 ⁻⁴ M (10M HCL'de çözüldü)	400.330	823.320	1.0509	-396.010	8.32 kΩ
5x10 ⁻⁴ M (10M HCL'de çözüldü)	359.630	469.680	0.6275	-381.380	10.54 kΩ
5x10 ⁻⁴ M (10M HCL'de çözüldü)	373.00	289.350	0.4377	-387.090	12.09 kΩ

Tablo 3.17. 304L çeliklere SnCl₂ kaplamaların Tafel ve EIS sonuçları(n=3)

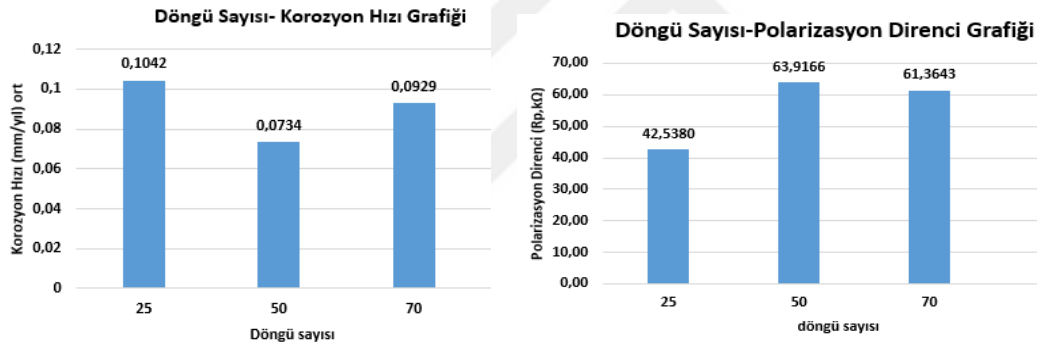
Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, Ohm)
0.1M SnCl ₂ 50 dng (methanolde)	348.920	592.180	3.433	-569.600	2.0776
0.1M SnCl ₂ 50 dng (methanolde)	302.470	456.830	1.5713	-577.870	3.7624
0.1M SnCl ₂ 50 dng (methanolde)	314.060	577.320	0.9297	-592.500	7.1077
10 ⁻³ M SnCl ₂ 50 dng (0.1M Na ₂ SO ₄ da)	274.920	385.380	0.8903	-364.080	5.8546
10 ⁻³ M SnCl ₂ 50 dng (0.1M Na ₂ SO ₄ da)	556.010	420.510	0.9117	-388.800	8.5310
10 ⁻³ M SnCl ₂ 50 dng (0.1M Na ₂ SO ₄ da)	661.250	342.980	0.6738	-468.710	10.880
10 ⁻³ M SnCl ₂ 50 dng (0.1M Na ₂ SO ₄ da)	552.120	967.720	1.059	-437.220	10.7840
0.1M SnCl ₂ 50 dng (methanolde) (-1+1.5V)	467.630	279.030	12.654	-496.150	12.6544
0.1M SnCl ₂ 50 dng (methanolde) (-1+1.5V)	443.050	213.640	10.138	-475.650	10.138
0.1M SnCl ₂ 50 dng (methanolde) (-1+1.5V)	411.680	182.120	6.9324	-485.000	6.9324

3.7. İletken Polimer Seçimi

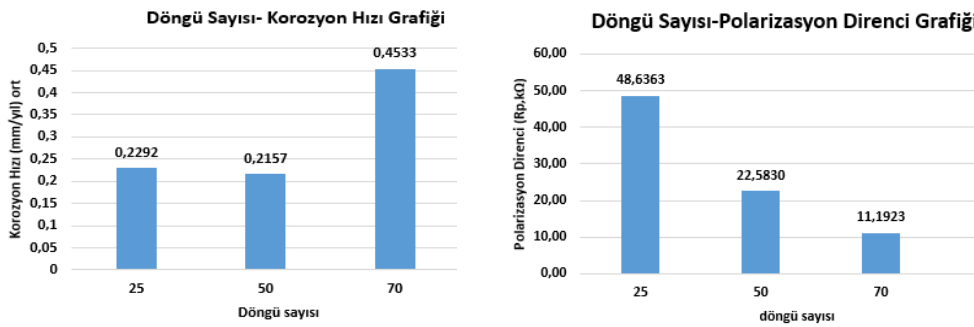
3.7.1. Pyrogallol Red Monomeri Derişim Çalışmaları



Şekil 3.18. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 0,1M PGR Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği

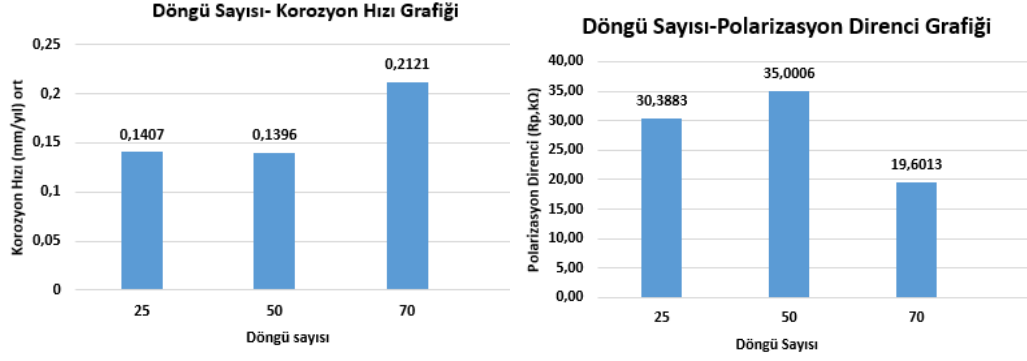


Şekil 3.19. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10⁻²M PGR Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği

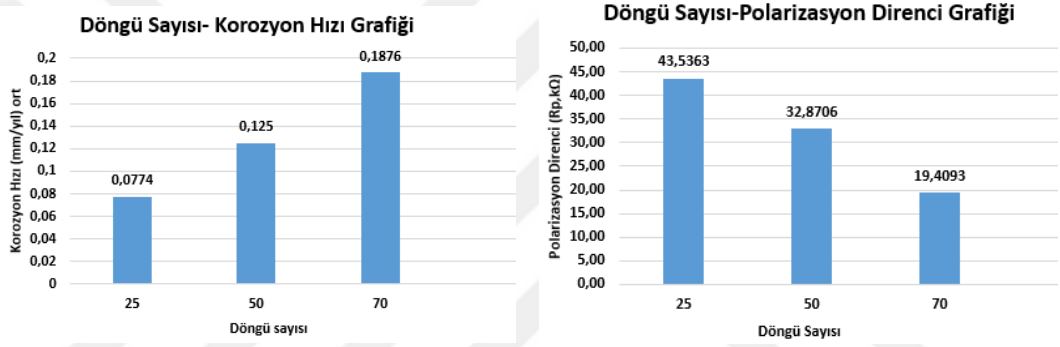


Şekil 3.20. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10⁻³M PGR Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği

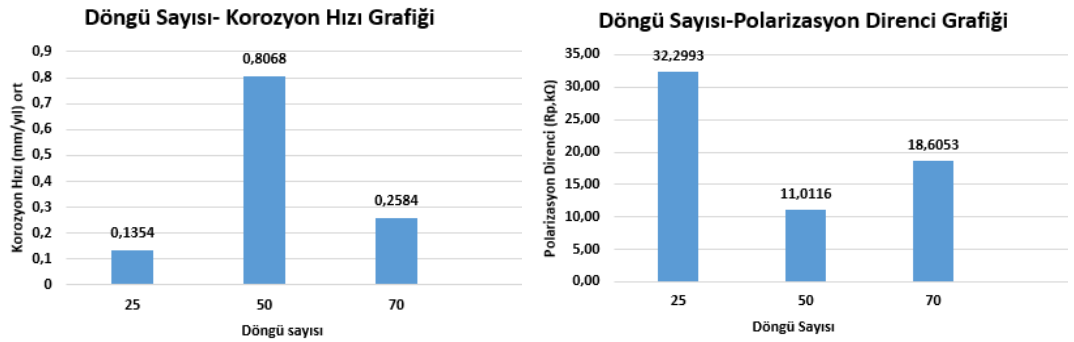
3.7.2. Taurin Molarite Çalışmaları



Şekil 3.21. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 0,1M Taurin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği

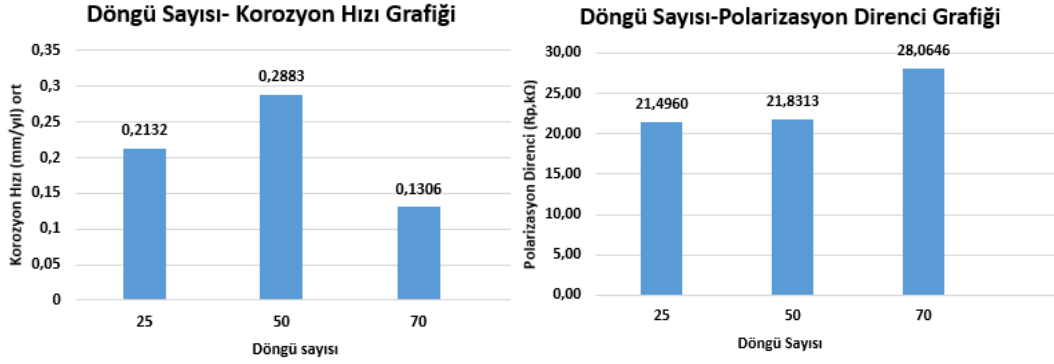


Şekil 3.22. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10⁻²M Taurin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği

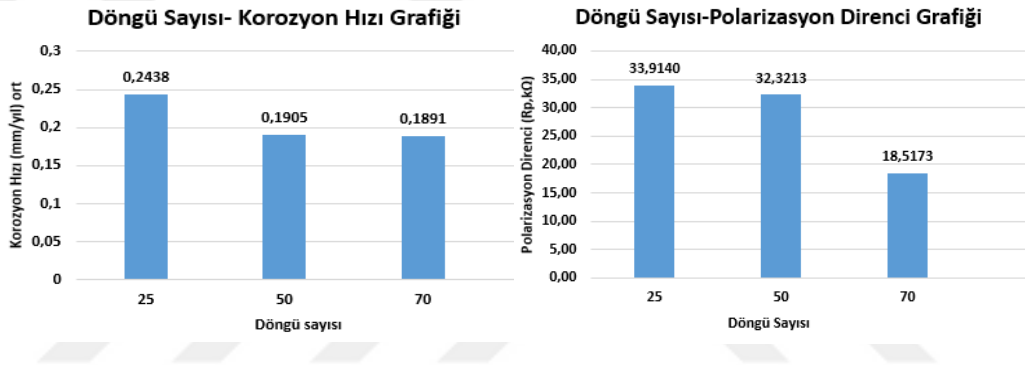


Şekil 3.23. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10⁻³M Taurin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği

3.7.3. Sulfonazo III Molarite Çalışmaları

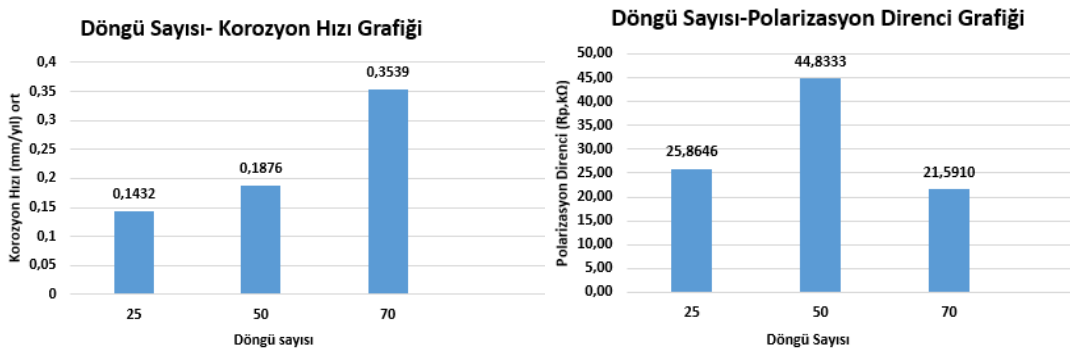


Şekil 3.24. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-2} M Sulfonazo III Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı- Korozyon Hızı Grafiği

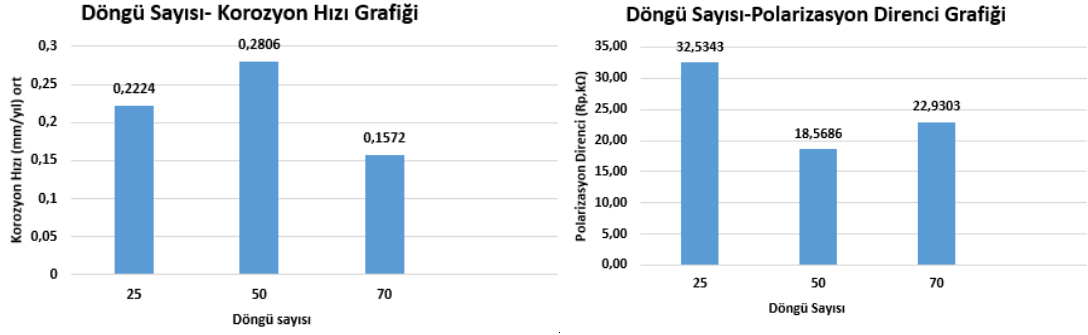


Şekil 3.25. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-3} M Sulfonazo III Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı- Korozyon Hızı Grafiği

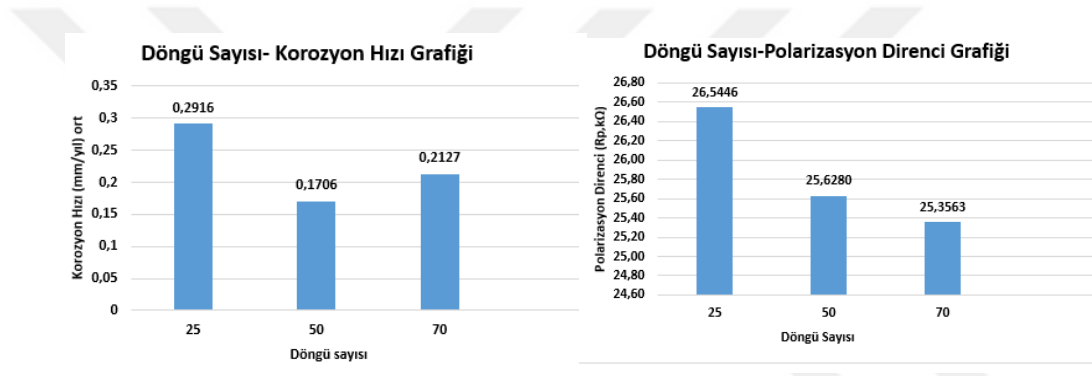
3.7.4. Tropeolin Molarite Çalışmaları



Şekil 3.26. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 0,1M Tropeolin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı- Korozyon Hızı Grafiği



Şekil 3.27. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-3} M Tropeolin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği



Şekil 3.28. (a) 304L Paslanmaz Çelik Üzerine farklı döngü sayılarında 10^{-2} M Tropeolin Kaplanması Döngü Sayısı-Polarizasyon Direnci Grafiği, (b) Döngü Sayısı-Korozyon Hızı Grafiği

3.7.5. İletken Polimerlerin Karşılaştırılması

Tablo 3.18. Çeşitli polimer kaplamalardaki korozyon hızı sonuçları (döngü sayısı 50)

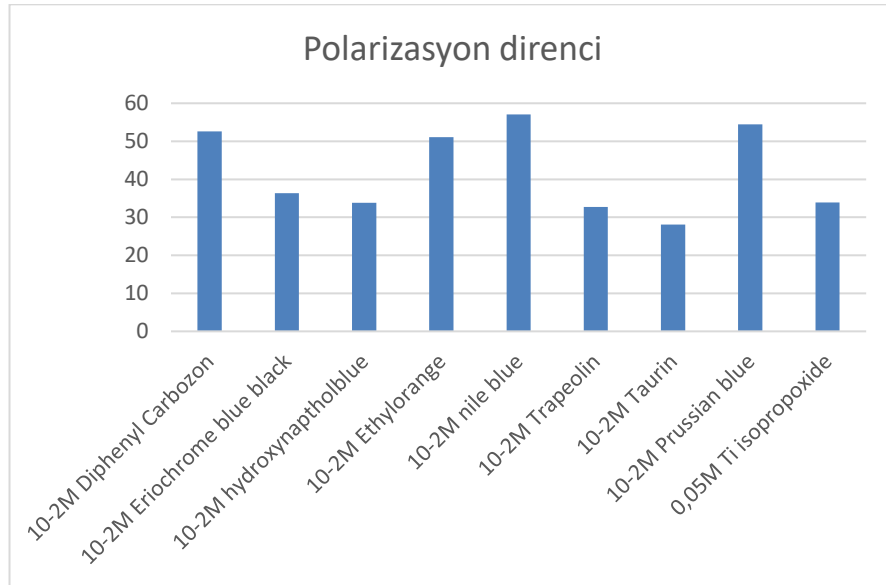
Polimer	Korozyon hızı (mm/yıl)
10^{-2} M Diphenyl Carbozon	0,1120
10^{-2} M Eriochrome blue black	0,1330
10^{-2} M hydroxynaphthol blue	0,1730
10^{-2} M Ethylorange	0,1070
10^{-2} M Nile blue	0,0790
10^{-2} M Tropaeolin	0,1468
10^{-2} M Taurin	0,1849
10^{-2} M Prussian blue	0,0865
0,05M Ti izopropoksit	0,1510



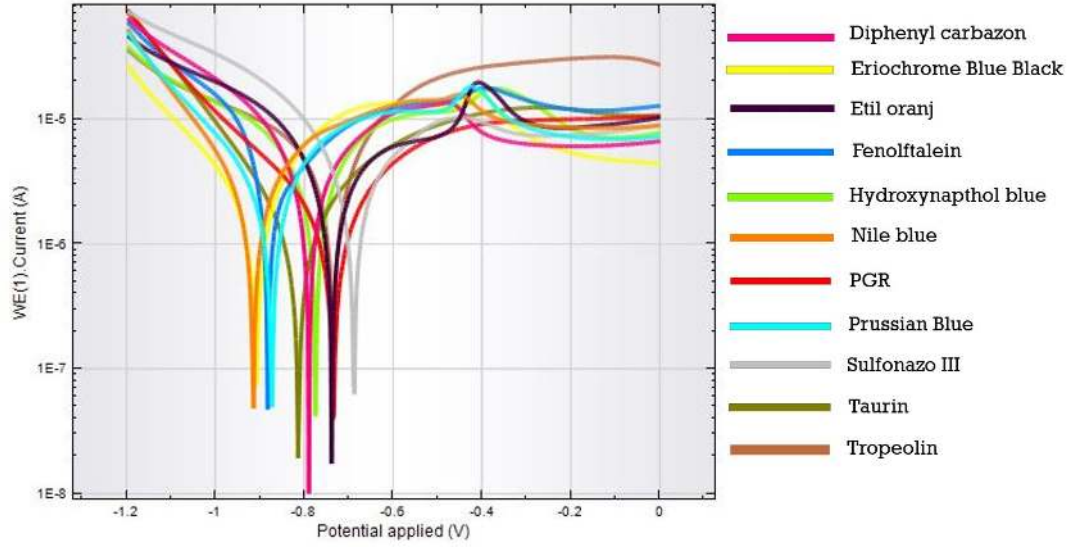
Şekil 3.29. Çeşitli polimer kaplamalardaki korozyon hızı grafiği

Tablo 3.19. Çeşitli polimer kaplamalardaki polarizasyon direnci sonuçları (döngü sayısı 50)

Polimer	Polarizasyon direnci (kOhm)
10 ⁻² M Diphenyl Carbozon	53,00
10 ⁻² M Eriochrome blue black	36,32
10 ⁻² M Hydroxynaphthol blue	33,83
10 ⁻² M Ethylorange	51,05
10 ⁻² M Nile Blue	57,04
10 ⁻² M Tropeolin	32,74
10 ⁻² M Taurin	28,08
10 ⁻² M Prussian blue	54,45
0,05M Ti izopropoksit	33,87



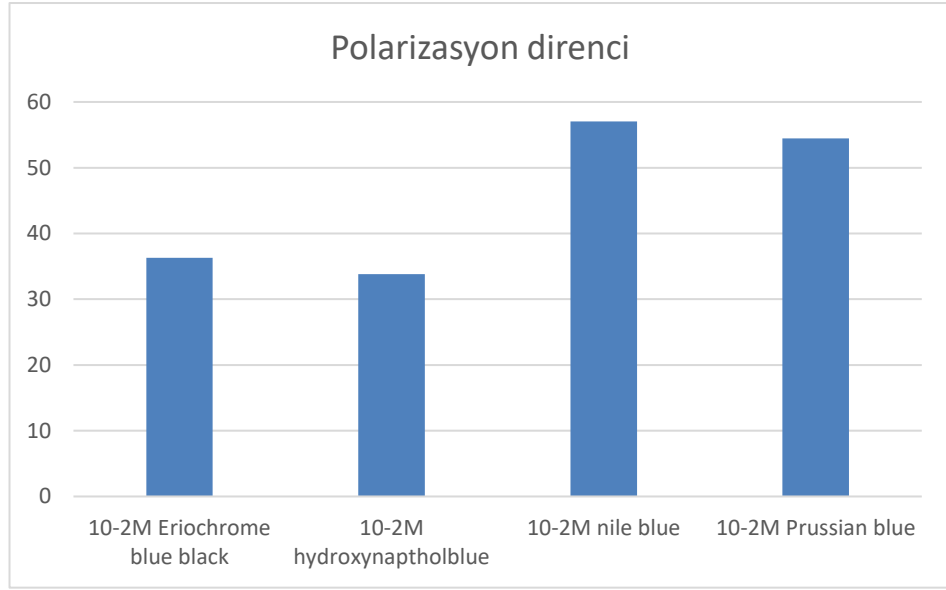
Şekil 3.30. Çeşitli polimer kaplamalardaki polarizasyon direnci grafiği



Şekil 3.31. Çeşitli polimer kaplamalardaki Tafel eğrilerinin karşılaştırılması

Tablo 3.18. 10^{-2} M PGR çözeltisi ile 10^{-2} M organik maddeler ile yapılan kaplamaların karşılaştırılması (döngü sayısı 50)

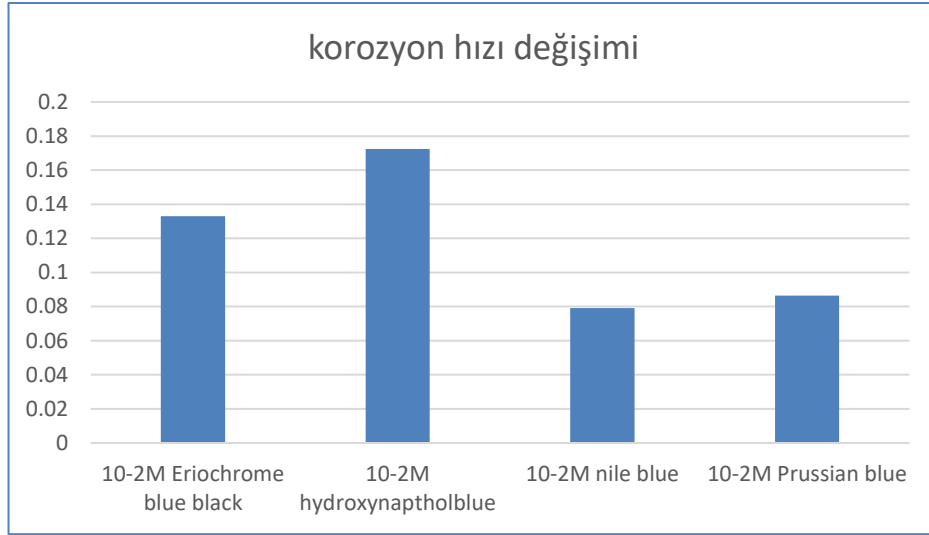
Polimer	Polarizasyon direnci (kOhm)
10^{-2} M Eriochrome blue black	36,32
10^{-2} M Hydroxynapthol blue	33,83
10^{-2} M Nile Blue	57,04
10^{-2} M Prussian Blue	54,45



Şekil 3.32. 10^{-2} M PGR çözeltisi ile 10^{-2} M organik maddeler kaplamalardaki polarizasyon direnci grafiği

Tablo 3.19. 10^{-2} M PGR çözeltisi ile 10^{-2} M organik maddeler ile yapılan kaplamaların karşılaştırılması (döngü sayısı 50)

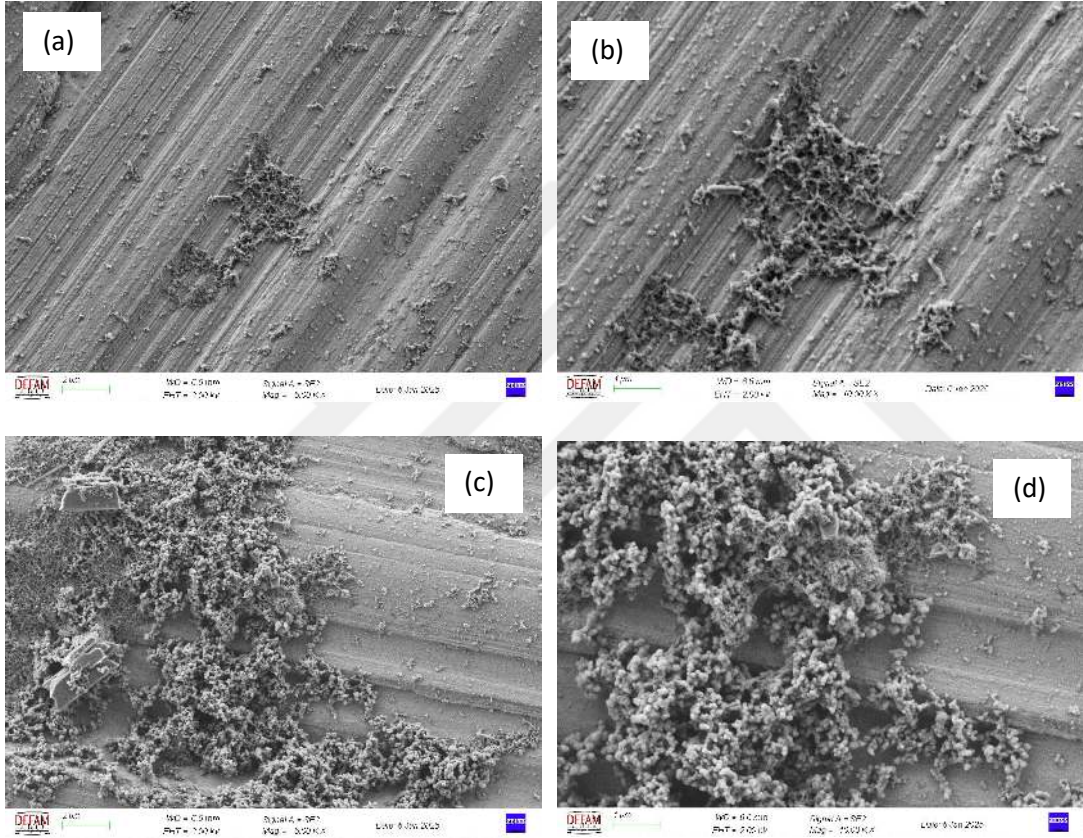
Polimer	Korozyon Hızı (mm/yıl)
10^{-2} M Eriochrome blue black	0,133
10^{-2} M hydroxynaphthol blue	0,173
10^{-2} M Nile blue	0,0792
10^{-2} M Prussian blue	0,087



Şekil 3.33. 10^{-2} M PGR çözeltisi ile 10^{-2} M organik maddeler kaplamalardaki korozyon hızı grafiğı

3.7.5. Pyrogallol Red (PGR) Kaplamaların 304L Çelik Üzerindeki SEM Ve XPS Analizleri

304L paslanmaz çelik üzerine poli(pyrogallol red) ile nano boyutlarda kaplanmış ve bu numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil.3.34 de görüldüğü gibi çelik yüzeyinde poli(pyrogallol red) homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Polimer oluşumunun boyutları 100 nm'den küçüktür.

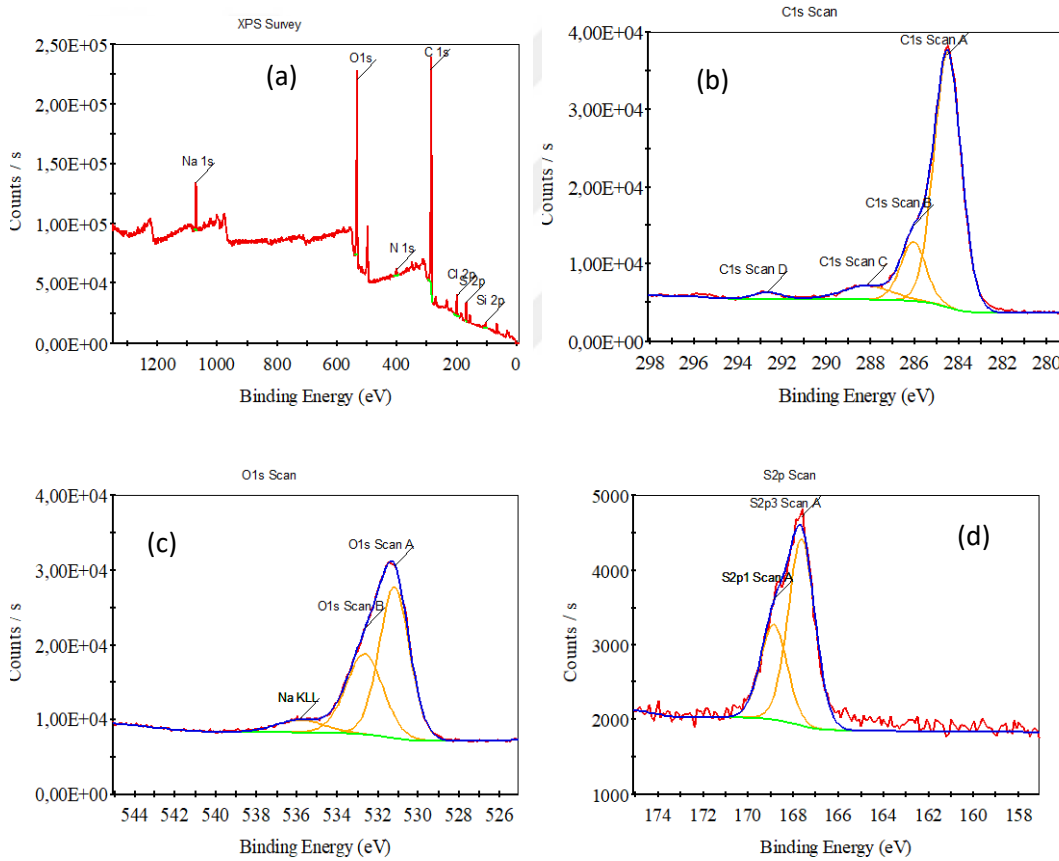


Şekil 3.34 304L çelik üzerine 50 döngü pyrogallol red kaplanmış örneğin çeşitli büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

304L paslanmaz çelik üzerine poli(pyrogallol red) kaplanmış aynı örneklerin XPS analizi yapıldı. Şekil.3.35a da XPS genel taramada yüzeydeki S, N, O, C, Si, Cl ve Na elementler elde edilmiştir. Buradaki Silisyum çelik malzemenin yapısından kaynaklı olabilir. S ve O ise pyrogallol red ($C_{19}H_{14}O_9S$) yapısındaki sülfonil gruplarından kaynaklanmıştır. Sodyum ve azot ise üçlü ölçüm sisteminden kaynaklanmaktadır. Şekil.3.35b de C1S pikine ait bağlanma enerjilerinden C-C bağı 285 eV da olduğu

ortaya çıkmıştır. Oksijenin 1S spektrumunda 531,8 ve 533,3 eV'deki tepeler sırasıyla C–OH ve C=O bağlarını göstermektedir. Bu fonksiyonel gruplar PGR molekül yapısındaki ile eşleşmektedir. Kükürt (S_{2p}) spektrumu için 168,0 eV bağlanma enerjisinde elde edilen tepe noktası, kükürtün –SO₃H onksiyonel yapıdaki kükürde atfedilebilir [38] . S_{2p} spektrumunda gözlemlenen 169,0 ve 164,1 eV'de iki pik içerir. Yüksek bağlanma enerjilerindeki (169,0 eV) pik, PGR molekülünden sülfonil gibi oldukça yükseltgenmiş (S(6+)) kükürte karşılık gelir [39] .

Bu verilerden yola çıkarak çelik yüzeyindeki karbon, oksijen ve kükürt elementlerin fonksiyonel grupların yapısında olduğu ve çelik yüzeyine pyrogallol red (C₁₉H₁₄O₉S) molekülünün polimer halinde kaplandığını açıkça göstermektedir.



Şekil 3.35. 304L çelik üzerine 50 döngü pyrogallol red kaplanmış örneğin

XPS. a) XPS yüzey tarama, b) O1s, c) S2p, C1s.

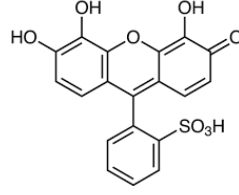
Tablo.2 de görüldüğü gibi 304L ve 316L çelik örneklerine Pyrogallol red kaplanmış ve kaplanmamış yalın hallerinde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızı ölçümü yapılmıştır. Korozyon ortamı olarak standartlarda geçen % 3.5 NaCl ortamı kullanılmıştır. Korozyon hızı yalın 304L de $0,340 \pm 0,013$ mm/yıl iken üzerine Pyrogallol red kaplandığında $0,093 \pm 0,007$ mm/yıl olarak azalmıştır. Benzer şekilde 316L çelik üzerine yapılan çalışmada korozyon hızı $0,290 \pm 0,015$ mm/yıl iken üzerine Pyrogallol red kaplandığında $0,109 \pm 0,010$ mm/yıl olarak azalmıştır.

Korozyon direnci ise yalın 304L de $15,93 \pm 0,64$ ohm iken, Pyrogallol red kaplandığında $61,36 \pm 4,17$ ohm olmuştur. 316L de $13,96 \pm 0,44$ ohm iken Pyrogallol red kaplandığında $52,61 \pm 1,05$ ohm olmuştur. Yüzeyde polarizasyon direncinin artması korozyon hızını azaltma etkisi göstermektedir.

Tablo 3.18. 304L ve 316L çelik malzemelerinde korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi (n=3)

Kaplama	Korozyon hızı (mm/yıl)	Polarizasyon Direnci (Rp, ohm)
Yalın 304L çelik	$0,340 \pm 0,013$	$15,93 \pm 0,64$
Yalın 316L çelik	$0,290 \pm 0,015$	$13,96 \pm 0,44$
Pyrogallol red/304L	$0,093 \pm 0,007$	$61,36 \pm 4,17$
Pyrogallol red/316L	$0,109 \pm 0,010$	$52,61 \pm 1,05$

Sonuç olarak, Tablo 3.18’de görüldüğü üzere, çelik üzerine pyrogallol red kaplandığında korozyon hızında önemli bir azalma ve polarizasyon direncinde de artma meydana gelmektedir. Bu metallerin daha uzun süre kullanılmasına önemli bir katkı sağlayacaktır.



pyrogallol red (PGR)

Pyrogallol red (PGR) kimyasalının organik bir bileşik olarak kimyasal analizlerde yaygın olarak kullanılan bir pH indikatörüdür. 304L ve 316L paslanmaz çelik üzerinde poli(pyrogallol red) ile kaplama yapıldığı için sülfonik asit içeren diğer boyar maddeler ile kaplama yapılabilir. Bu kaplamalar elektrokimyasal olduğu için metal yüzeyin iletkenliğini korumaktadır. PGR kaplı metallerin polarizasyon direnci kaplanmamış olanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek direnç göstermiş ve korozyon hızını önemli ölçüde azaltmıştır. Böylece birçok endüstriyel alanda kullanılan 304L ve 316L çeliklerinin kullanım ömür süreleri uzatacaktır. Bu kaplamalar diğer metallere de uygulanıp korozyon hızı azaltılabilir.

Tablo 3.19. Pyrogallol red (PGR) ve Taurin kaplanmış 304L çeliklerde korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi (n=3)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Kor. Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Pol. direnci (Rp,kOhm)
0.5M PGR (Çöktü)	457.090	363.680	0.1348	-601.420	48.7780
0.5M PGR	481.530	408.750	0.1652	-673.040	43.4680
0.5M PGR	320.840	421.350	0.1528	-644.660	38.7100
10 ⁻³ M PGR	333.440	288.450	0.2296	-957.870	21.8740
10 ⁻³ M PGR	319.840	258.700	0.2049	-953.530	22.6650
10 ⁻³ M PGR	327.470	283.860	0.2128	-954.940	23.2100
10 ⁻² M PGR	331.040	353.730	0.0828	-675.350	67.0850
10 ⁻² M PGR	265.200	328.170	0.0753	-759.800	63.2410
10 ⁻² M PGR	223.990	249.110	0.0623	-804.030	61.4240
0.5 M Taurin	260.160	324.700	0.1692	-667.570	27.7280
0.5 M Taurin	231.670	274.530	0.1430	-723.660	28.5300
0.5 M Taurin	194.070	275.960	0.1362	-765.580	27.1690
0.1M Taurin	465.570	374.190	0.1929	-678.200	34.9270
0.1M Taurin	279.600	247.580	0.1192	-756.800	35.7570
0.1M Taurin	209.140	245420	0.1068	-794.990	34.3180
10 ⁻² M Taurin	254.360	295.860	0.1357	-763.720	32.7210
10 ⁻² M Taurin	259.670	257.980	0.1272	-812.520	33.0410
10 ⁻² M Taurin	229.980	223.630	0.1121	-830.660	32.8500
10 ⁻³ M Taurin	694.910	403.310	0.6975	-748.050	11.8850
10 ⁻³ M Taurin	676.180	436.230	0.7972	-770.420	10.8050
10 ⁻³ M Taurin	700.850	508.790	0.9257	-776.510	10.3450

Tablo 3.20. Sulfonazo III, Tropeolin ve Fenolftalein kaplanmış 304L çeliklerde Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
0.1M sulfonazo III	374.360	447.420	0.1603	-606.630	41.3010
0.1M sulfonazo III	351.390	436.940	0.1588	-723.410	39.8350
0.1M sulfonazo III	295.820	334.760	0.1287	-799.390	39.6240
10 ⁻² M sulfonazo III	357.280	108.020	0.3438	-644..940	25.3660
10 ⁻² M sulfonazo III	380.900	247.150	0.2443	-680.370	19.9250
10 ⁻² M sulfonazo III	472.050	271.370	0.2770	-656.890	20.2030
10 ⁻³ M sulfonazo III	336.560	630.750	0.2092	-730.430	34.0630
10 ⁻³ M sulfonazo III	390.580	466.350	0.2178	-819.650	31.7040
10 ⁻³ M sulfonazo III	251.910	309.380	0.1445	-874.000	31.1970
0.1M Tropeolin	473.550	770.290	0.2140	-486.980	44.4980
0.1M Tropeolin	597.590	490.120	0.1846	-595.800	47.3700
0.1M Tropeolin	433.990	428.360	0.1642	-643.490	42.6320
10 ⁻² M Trapacolin	660.220	400.290	0.3967	-714.320	20.4070
10 ⁻² M Tropeolin	561.840	352.930	0.3810	-742.170	18.4820
10 ⁻² M Tropeolin	457.160	320.780	0.3641	-758.780	16.8170
10 ⁻³ M Tropeolin	274.950	288.920	0.1694	-847.950	27.0070
10 ⁻³ M Tropeolin	277.870	312.780	0.1842	-796.660	25.9480
10 ⁻³ M Tropeolin	250.640	275.810	0.1584	-875.950	26.9290
0.1M Fenolftalein	882.180	160.120	1.1928	-874.940	3.6908
0.1M Fenolftalein	881.280	245.760	1.5662	-899.350	3.9860
0.1M Fenolftalein	507.390	276.080	1.0864	-908.710	5.3462
10 ⁻² M fenolftalein	420.110	217.430	0.2711	-872.550	17.1640
10 ⁻² M fenolftalein	261.720	329.160	0.3232	-924.290	14.6530
10 ⁻² M fenolftalein	250.370	213.010	0.2905	-933.140	12.8700
10 ⁻³ M fenolftalein	204.940	217.680	0.1678	-604.510	20.4290
10 ⁻³ M fenolftalein	286.020	214.380	0.1716	-657.570	23.1890
10 ⁻³ M fenolftalein	321.330	202.430	0.1812	-687.540	22.2570

Tablo 3.21. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve titanyumlu kaplamalarının korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi (n=3)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
0,1 M Taurin – 25 Döngü	485,420	318,450	0,2071	-649,600	30,1630
0,1 M Taurin – 25 Döngü	501,260	317,250	0,2033	-645,090	31,0310
0,1 M Taurin – 25 Döngü	464,860	352,720	0,1928	-670,110	33,7890
0,1 M Taurin – 25 Döngü- 0,05 M Ti isop. 25 Döngü	511,420	392,030	0,2778	-659,180	25,9470
0,1 M Taurin – 25 Döngü- 0,05 M Ti isop. 25 Döngü	398.040	490.010	0.2639	-674.210	27.0330
0,1 M Taurin – 25 Döngü- 0,05 M Ti isop. 25 Döngü	340.800	464.630	0.2378	-656.800	26.8550
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü	830,940	533,020	0,2543	-477,260	41,4670
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü	512,390	801,690	0,2175	-498,570	46,6690
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü	630,370	983,460	0,216	-531,620	57,7730
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü +0,05 M Ti isop. 25 Döngü	956,670	576,190	0,3368	-623,230	34,6810

Tablo 3.22. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve titanyumlu kaplamalarının korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi (n=3) (devamı)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü +0,05 M Ti isop. 25 Döngü	956,670	576,190	0,33680	-623,230	34,6810
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü +0,05 M Ti isop. 25 Döngü	463,130	504,360	0,2267	-680,050	34,5890
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü +0,05 M Ti isop. 25 Döngü	389,580	329,020	0,1661	-743,680	34,8710
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü +0,05 M Ti isop. 50 Döngü (çözelti)	399,090	540,970	0,2056	-703,030	36,2830
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü + 0,05 M Ti isop. 50 Döngü (çözelti)	459,870	351,950	0,1773	-748,510	36,5260
10 ⁻³ M PGR 25 Döngü + 0,05 M Ti isop. 50 Döngü (çözelti)	469,920	378,920	0,1765	-793,320	38,6030
10 ⁻³ M Sulfonazo III 25 Döngü	364,980	690,940	0,2075	-669,330	37,3770
10 ⁻³ M Sulfonazo III 25 Döngü	667,070	549,920	0,2908	-792,660	33,6650
10 ⁻³ M Sulfonazo III 25 Döngü	435.340	446.480	0.2332	-863.520	30.7000
10 ⁻³ M Fenolftalein 25 Döngü	420.200	636.390	0.2113	-650.160	38.900

Tablo 3.23. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve Titanyumlu kaplamalarının Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3) (devamı)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
10 ⁻³ M Fenolftalein 25 Döngü	429.100	542.290	0.2208	-777.310	35.2390
10 ⁻³ M Fenolftalein 25 Döngü	411.220	401.200	0.1992	-840.090	33.1040
10 ⁻³ M Fenolftalein 25 dng+0.05M Ti isop 25 dng	574.260	501.070	0.3007	-756.390	28.9040
10 ⁻³ M Fenolftalein 25 dng+0.05M Ti isop 25 dng	444.770	429.040	0.2231	-835.210	31.7880
10 ⁻³ M Fenolftalein 25 dng+0.05M Ti isop 25 dng	322.200	365.530	0.1757	-847.110	31.6510
10 ⁻³ M Bromocresol green 25 dng	485.220	421.200	0.8202	-854.930	8.9295
10 ⁻³ M Bromocresol green 25 dng	377.670	456.910	0.6419	-889.350	10.4630
10 ⁻³ M Bromocresol green 25 dng	402.240	325.950	0.5036	-911.560	11.6120
2x10 ⁻³ M Bromocresol purple 25 dng	575.260	423.650	0.3384	-691.00	23.4180
2x10 ⁻³ M Bromocresol purple 25 dng	313.690	366.180	0.2122	-718.10	25.8610
2x10 ⁻³ M Bromocresol purple 25 dng	333.150	328.680	0.2045	-748.990	26.2710

Tablo 3.24. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve Titanyumlu kaplamalarının Korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3) (devamı)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
10 ⁻³ M Tropeolin 25 dng	276.400	420.450	0.1678	-700.860	32.2760
10 ⁻³ M Tropeolin 25 dng	492.240	576.130	0.2992	-798.330	28.8170
10 ⁻³ M Tropeolin 25 dng	448.980	407.680	0.2687	-825.490	25.8230
10 ⁻³ M Tropeolin 25 dng	466.080	479.130	0.3070	-829.640	24.9940
10 ⁻³ M Tropeolin 25 dng+ 0.05M Ti isop 25 dng	516.220	449.290	0.2793	-764.490	27.9370
10 ⁻³ M Tropeolin 25 dng+ 0.05M Ti isop 25 dng	340.550	338.160	0.1856	-782.900	29.6970
10 ⁻³ M Tropeolin 25 dng+ 0.05M Ti isop 25 dng	462.480	561.010	0.2710	-702.110	30.3790
0.1M Taurin 25 dng (çözelti tekrar hazırlandı)	279.300	335.550	0.1678	-696.360	29.5010
0.1M Taurin 25 dng (çözelti tekrar hazırlandı)	246.410	193.530	0.1138	-761.990	30.9230
0.1M Taurin 25 dng (çözelti tekrar hazırlandı)	181.760	318.950	0.1406	-803.810	26.7410

Tablo 3.25. Çeşitli polimer malzemelerin 304L çelik üzerine tekli ve titanyumlu kaplamalarının korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3) (devamı)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
0.1M PGR 25 döngü	387.490	466.310	0.1108	-550.240	62.0100
0.1M PGR 25 döngü	427.870	394.660	0.1117	-659.140	59.6930
0.1M PGR 25 döngü	364.510	325.910	0.0996	-719.180	56.1070
0.1M PGR 25 dng+0.05M Ti isopr. 25 dng	456.470	366.480	0.1442	-665.040	45.770
0.1M PGR 25 dng+0.05M Ti isopr. 25 dng	296.020	361.120	0.1063	-730.290	49.7040
0.1M PGR 25 dng+0.05M Ti isopr. 25 dng	296.880	275.820	0.0909	-770.020	51.0450
0.1M PGR dng+0.05M Ti isopr. 50 dng (çözelti)	200.050	305.250	0.2295	-693.540	17.1050
0.1M PGR dng+0.05M Ti isopr. 50 dng (çözelti)	267.210	165.640	0.1923	-759.470	17.2670
0.1M PGR dng+0.05M Ti isopr. 50 dng (çözelti)	162.580	345.020	0.2198	-795.100	16.3300

Tablo 3.26. Sol-Jel metodu ile hazırlanan zirkonyumun 304L paslanmaz çelik üzerine kaplanması sonucu korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
ZrO ₂ çözeltisi	201.860	319.360	0.0975	-679.510	41.1910
ZrO ₂ çözeltisi	206.710	316.510	0.1067	-702.070	38.0720
ZrO ₂ çözeltisi	263.280	540.240	0.1329	-682.990	43.2650

Tablo 3.27. Sputter metoduyla kaplanan titanyumun 304L paslanmaz çelik üzerine kaplanması sonucu korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi (n=3)

Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
TiOx/50 döngü PGR/304L	1.0347	915.270	0.3532	-205.430	44.6640
TiOx/50 döngü PGR/304L	992.570	1.0333	0.3686	-185.170	44.6130

Tablo 3.28. Sputter metoduyla kaplanan titanyumun 304L ve 316L paslanmaz çelik üzerine kaplanması sonucu korozyon hızı ve polarizasyon direnci değişimi(n=3)

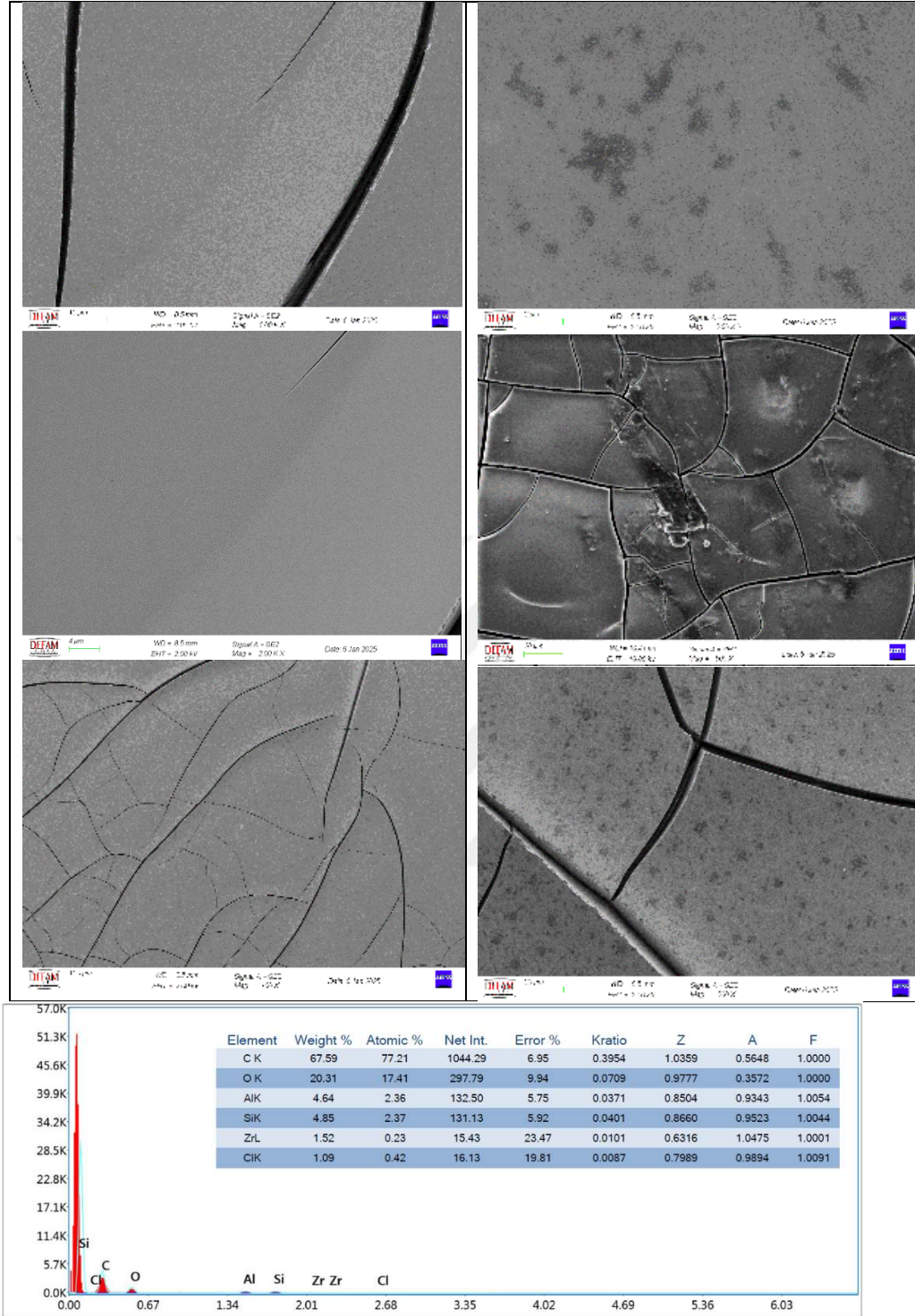
Açıklama	Tafel Ekstrapolasyon				
	Ba mV/de	Bc mV/dec	Korozyon Hızı (mm/yıl)	Ecor (mV)	Polarizasyon direnci (Rp, kOhm)
TiOx/50 döngü PGR/304L	970.490	982.600	0.3530	-175.610	44.9280
TiOx/304L	318.570	520.890	0.1915	-787.920	33.5220
TiOx/304L	346.650	653.720	0.2333	-767.300	31.5420
TiOx/304L	855.440	499.430	0.2967	-595.690	34.5210
TiOx/50 döngü PGR/316L	154.520	450.910	0.3085	-1.0181	13.1820
TiOx/50 döngü PGR/316L	184.070	490.470	0.2439	-950.370	19.3920
TiOx/316L	944.170	186.810	3.2721	-1.1658	1.7181
TiOx/316L	132.960	575.710	2.2630	-1.1708	1.6868
TiOx/316L	223.670	891.360	5.1767	-1.1908	1.2207

3.8. Sol-Jel Yöntemiyle 304L Çelik Üzerine Titanyum Ve Zirkonyum Kaplamalar

Titanyum kaplama: 20 mL etanol (EtOH) ve 1 mL etil asetoasetat (EAcAc) dehidrasyon yapılmadan karıştırılır. 2 mL tetra-n-butyl titanate ($\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4$) eklenir. Çözelti 1 saat karıştırılır. 30 dakika sonra hidroliz için 0,2 mL saf su eklenir, 1 saat karıştırılır. Hazırlanan çözelti 24 saat oda sıcaklığında solüsyonun jele dönüşmesi için bekletildi. 24 saat sonunda oluşan jel metal 304L üzerine mikropipet ile damlatılarak yüzey üzerinde homojen bir dağılım sağlandı ve IR lamba altında 2 saat kurutuldu. Bu numunelerin korozyon hızı ölçümleri alındı. Titanyum çözeltisinde metal plaka üzerinde kuruma gerçekleşmediği için korozyon ölçümleri yapılamadı ve SEM görüntüleri alınamamıştır.

Zirkonyum kaplama: Zirkonyum (IV) propoksit ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) 1 molar (M) olacak şekilde asetil aseton ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) ve glasiyal asetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) içinde 30 dakika karıştırıldı. pH değerini 5-6 aralığında sabitlemek için trietanolamin ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) eklendi. 24 saat oda sıcaklığında solüsyonun jele dönüşmesi için bekletildi. 24 saat sonunda oluşan jel metal 304L üzerine mikropipet ile damlatılarak yüzey üzerinde homojen bir dağılım sağlandı ve IR lamba altında 2 saat kurutuldu.

3.8.1 Sol-Jel yöntemiyle 304L çelik üzerine zirkonyum kaplamaların SEM görüntüleri



Şekil 3.36. Sol-jel yöntemi ile zirkonyum kaplanmış 304L çelik numuneleri farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri ve EDX analizi.

3.9. Sputter (Püskürtme) Yöntemi İle Titanyum Ve Titanyum Oksit Kaplamaları Ve Korozyon Hızı Ölçümleri ve SEM Görüntüleri

Sputter Kaplama cihazı kullanılarak çelik örnekleri iki aşamada kaplandı. Birinci aşamada ilk 1-5 numaralı yalın 304L çelik örnekleri üzerine Titanyum targetten gelen Ti ile kaplandı. 7-12 numaralı örnekler ise oksijen atmosferinde Titanyum ile kaplanarak yüzeyde TiOx yapıları şeklinde kaplanması sağlandı.

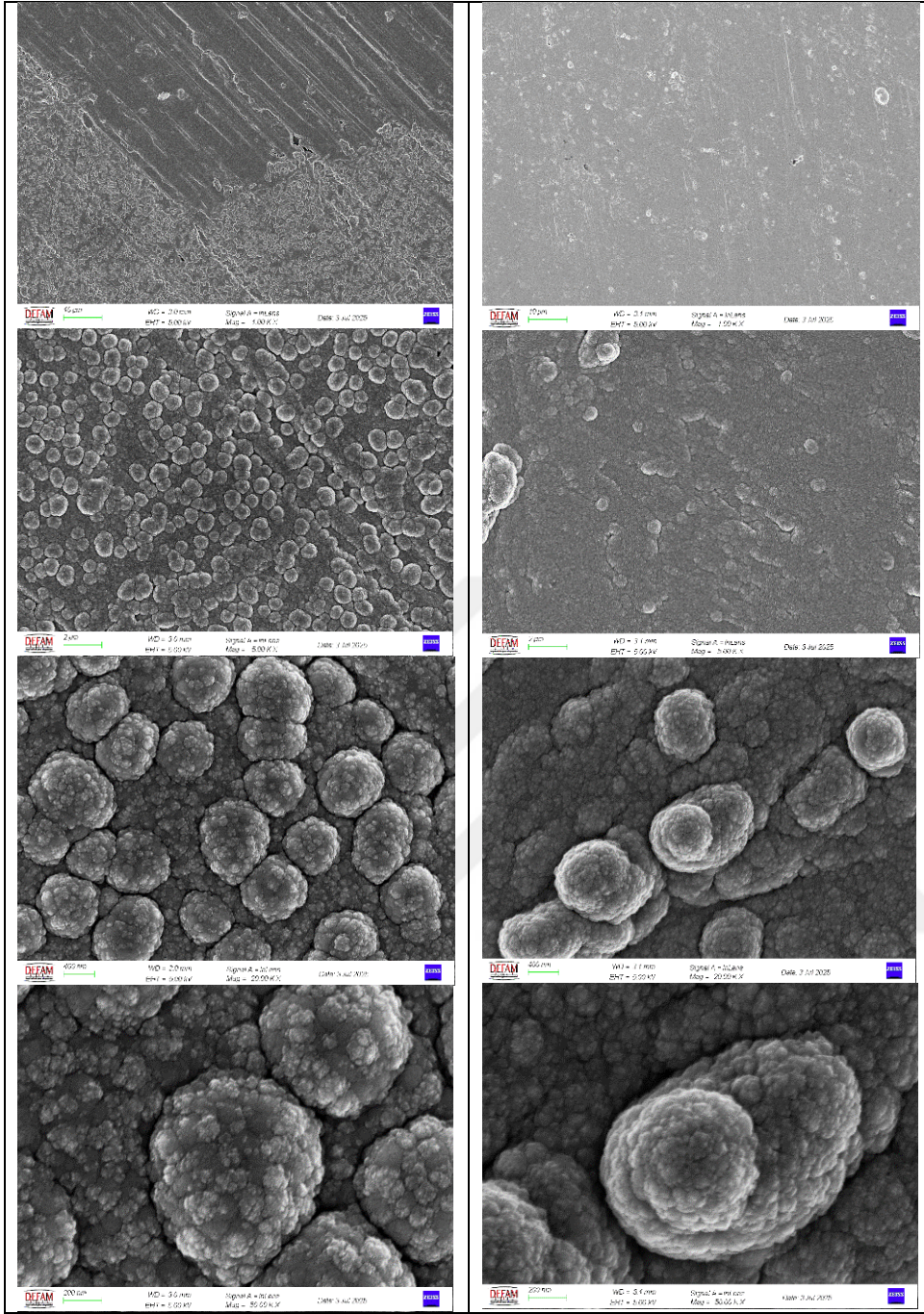
Kaplama koşulları:

Süre 4 saat, 6 cc O₂, 5 mbar iç basınç, 120 W güç kullanıldı.

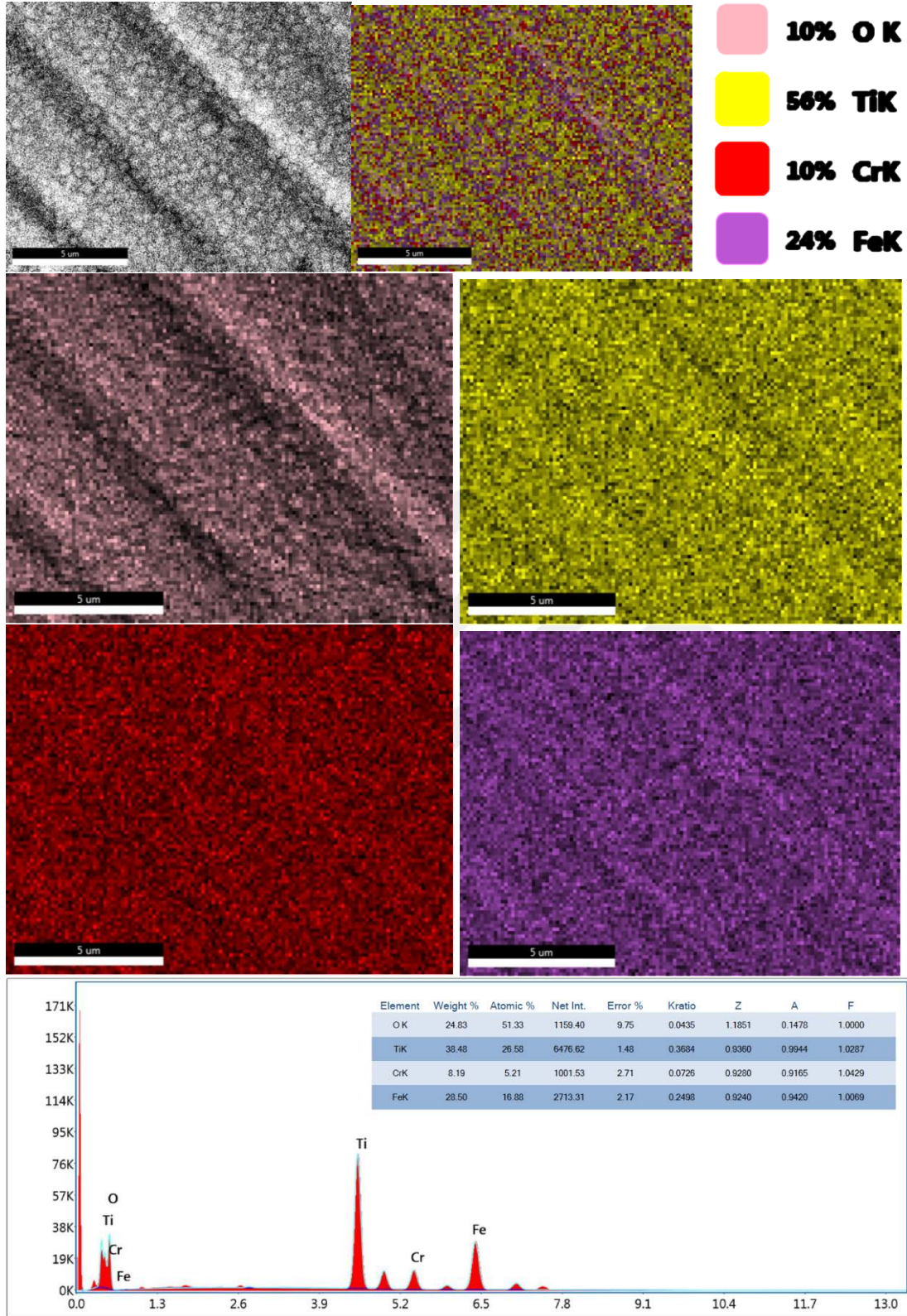
Bu numunelerin korozyon ölçümü yapılmadan önce Sem görüntüleri EDX analizi yapıldı.



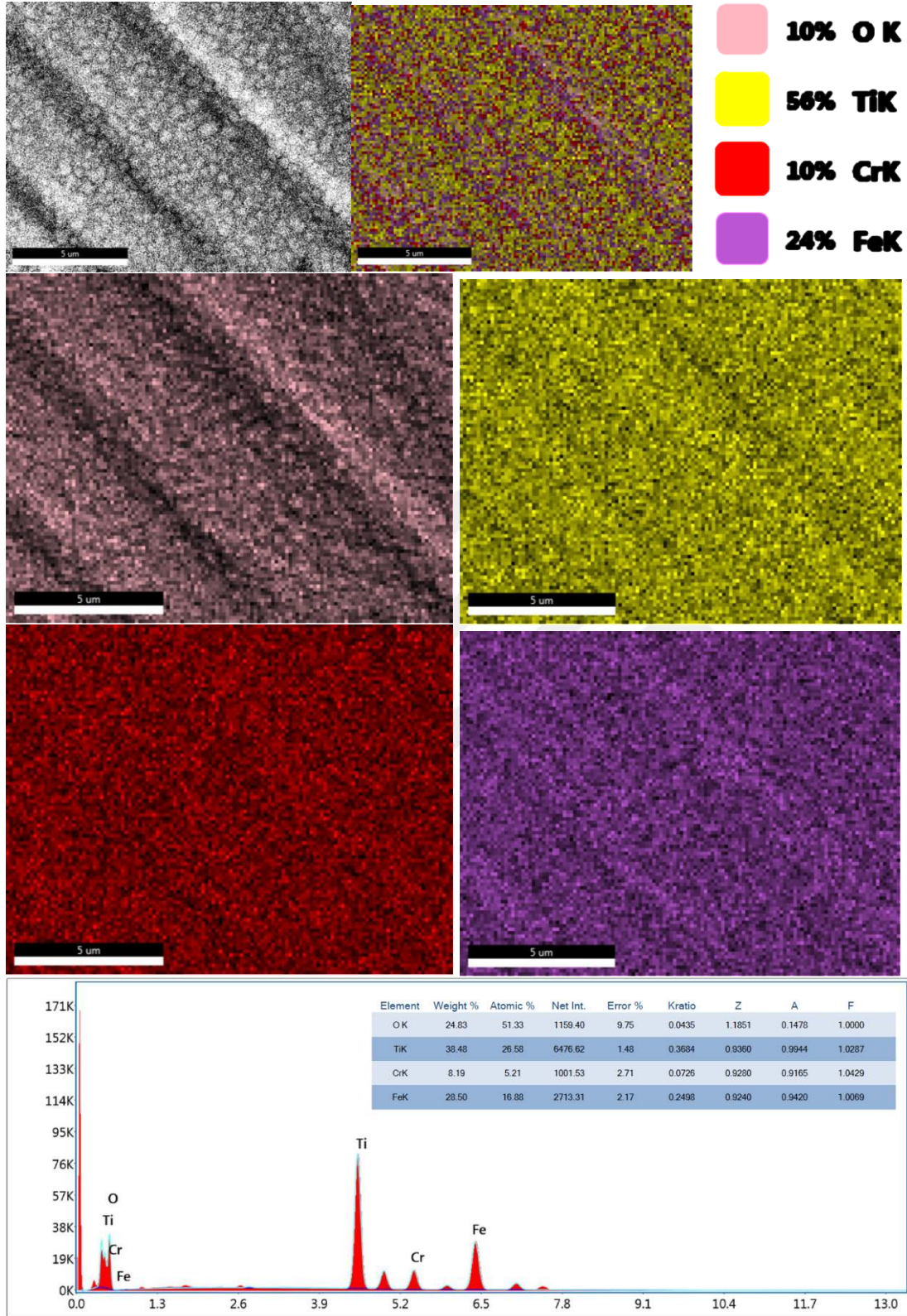
Şekil 3.36. Sputter yöntemi ile 304L ve 316L çelik numuneleri üzerine Titanyum oksit kaplanması.



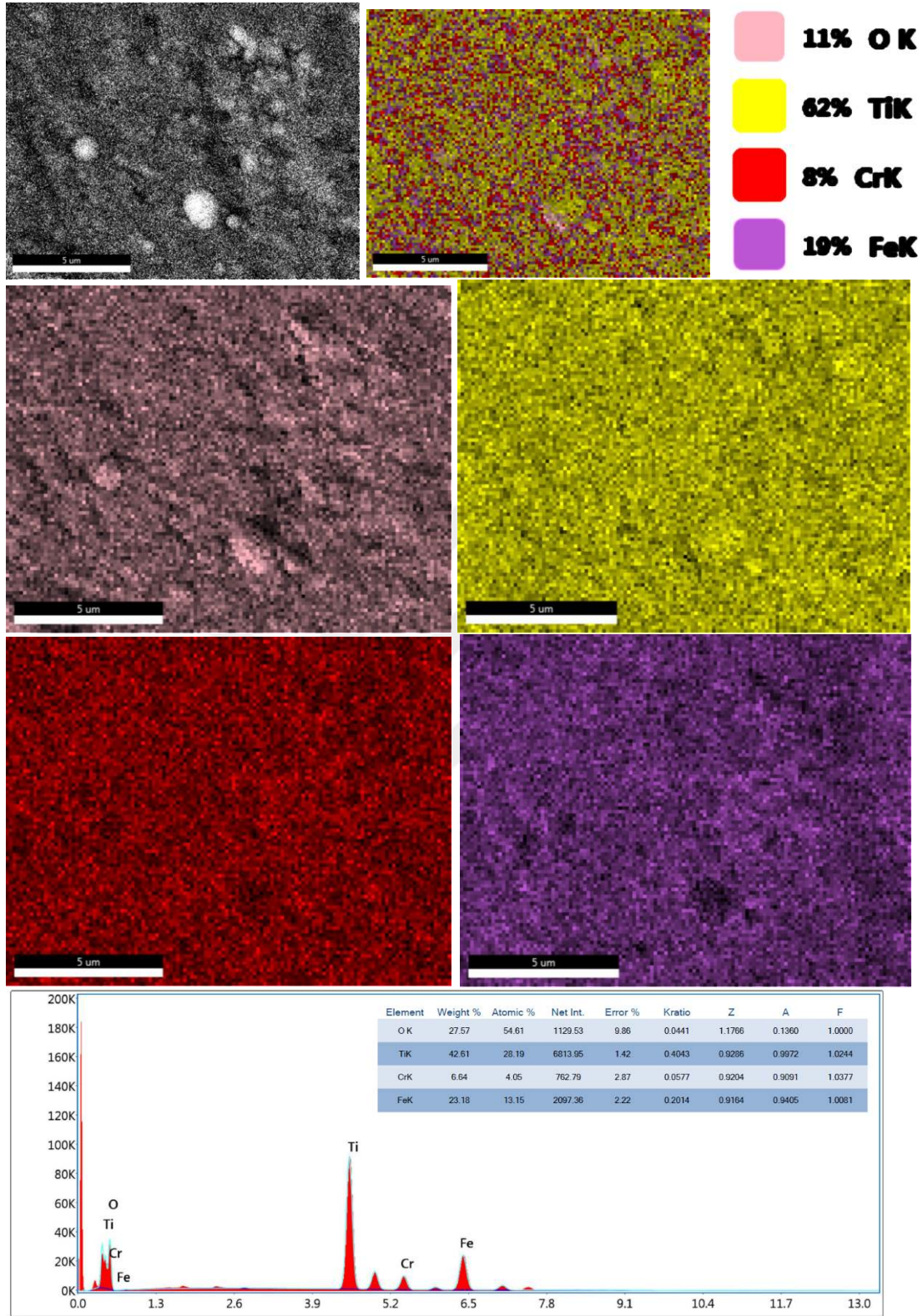
Şekil 3.37 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine Titanyum oksit kaplanmış örneklerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.



Şekil 3.38 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine Titanyum kaplanmış örneklerin EDX Mapping analizi.



Şekil 3.39 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine titanyum kaplanmış örneklerin EDX mapping analizi.



Şekil 3.40 Sputter yöntemi ile 304L çelik üzerine titanyum oksit kaplı örneklerin EDX mapping analizi.

4. BULGULAR-TARTIŞMA

Bu çalışmada çeşitli metaller, paslanmaz çelik(304L ve 316L), alüminyum, krom, ve kalay üzerine çeşitli metal/metaloksit ve polimerik malzemeler elektrokimyasal yolla kaplanmıştır. Korozyon hızı ölçümlerinde ASTM standardı olarak kabul edilen *G102–23: “Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements”* referans alınarak % 3.5 NaCl çözeltisi içinde Tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak ölçümler alındı.

Çeşitli metal ve alaşımlı çelik malzemelerden 304L ve 316L çelik üzerinde çeşitli modifikasyonlar yapılarak Doğrusal Tarama voltammetri ve Tafel ekstrapolasyon kullanılarak korozyon hızı ve polarizasyon direnci(R_p) verileri elde edildi. Daha sonra bu elektro kimyasal çalışmalar sol-jel ve sputter yöntemi ile karşılaştırıldı.

I. 304L Çelik Üzerine Farklı Metaloksit (MeOx) Kaplamaların Korozyona etkisi:

Çelik örneklerindeki 304L ve 316L için yalın haldeki korozyon hızı ve polarizasyon değerleri ölçülmüştür. Yalın 304L ve 316L çelik için Korozyon hızı sırasıyla $0,340 \pm 0,013$ ve $0,290 \pm 0,015$ mm/yıl iken yalın 304L ve 316L çelik için Polarizasyon direnci sırasıyla $15,93 \pm 0,64$ ve $13,96 \pm 0,44$ ohm olarak hesaplanmıştır.

Metaloksit (MeOx) modifikasyonu yapıldıktan sonra korozyon elektrot kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde doğrusal tarama voltammetrisi (LSV) kullanılarak voltamogram elde edilmiştir. 304L çelik üzerine döngüsel voltametri yardımıyla metallerin tuzlarından çıkılarak Metal oksit yapıları (SeOx, TeOx, MoOx, SnOx) modifiye edilmiştir.

304L çelik üzerine TeOx kaplama ile polarizasyon direnci ortalama 35 kOhm bulunmuştur. Tafel ekstrapolasyondan elde edilen polarizasyon direnci ile EIS ölçümlerinden elde edilen R_p değerleri ile paralel sonuçlar elde edilmiştir. Yüzeyde yük transfer direncinin artması çelik malzeme yüzeyinde pasif bir metal oksit

tabakanın oluştuğunu ve bu durumda elektrot transferinin zorlaştığı aksi yönde bir direnç oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Diğer bir metal oksit $TiOx$ ve $SeOx$ kaplamaları tek tek ve ikisi birlikte döngüsel voltammetri yardımıyla modifiye edilmiştir. Titanyum kaplamalarında korozyon hızında önemli, bir azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar için aşağıdaki yorumlar yapılabilir;

Ti-Se kaplamaların korozyon ölçümleri değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- 0,05 M derişimde 50 döngüyle kaplanan titanyumun, en düşük korozyon hızına ve en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu gözlemlenmiştir.
- 1:5 oranında hazırlanan Ti-Se kaplamasının, en düşük korozyon hızına ve en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, Ti kaplamasının Ti-Se kaplamasına kıyasla daha verimli bir kaplama sağladığı belirlenmiştir.

II. Çelik Üzerine Farklı Polimer Kaplamaların Korozyona etkisi:

304L paslanmaz çelik üzerine poli(pyrogallol red) döngüsel voltammetri ile modifiye edilmiş ve XPS analizi yapılmıştır. Şekil.3.35a da XPS genel taramada yüzeydeki S, N, O, C elementler elde edilmiştir. S ve O pyrogallol red ($C_{19}H_{14}O_9S$) yapısındaki sülfonil gruplarından kaynaklanmıştır. Şekil.3.35b de C_{1s} pikine ait bağlanma enerjilerinden C-C bağı 285 eV da olduğu ortaya çıkmıştır. Oksijenin 1S spektrumunda 531,8 ve 533,3 eV'deki tepeler sırasıyla C–OH ve C=O bağlarını göstermektedir. Bu fonksiyonel gruplar PGR molekül yapısındaki ile eşleşmektedir. Kükürt (S_{2p}) spektrumu için 168,0 eV bağlanma enerjisinde elde edilen tepe noktası, kükürtün $-SO_3H$ onksiyonel yapıdaki kükürde atfedilebilir [38]. S_{2p} spektrumunda gözlemlenen 169,0 ve 164,1 eV'de iki pik içerir. Yüksek bağlanma enerjilerindeki (169,0 eV) pik, PGR molekülünden sülfonil gibi oldukça yükseltgenmiş ($S(6+)$) kükürde karşılık gelir [39].

Bu verilerden yola çıkarak çelik yüzeyindeki karbon, oksijen ve kükürt elementlerin fonksiyonel grupların yapısında olduğu ve çelik yüzeyine pyrogallol red ($C_{19}H_{14}O_9S$) molekülünün polimer halinde kaplandığını açıkça göstermektedir.

304L paslanmaz çelik üzerine poli(pyrogallol red) ile nano boyutlarda kaplanmış ve bu numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil.3.34 de görüldüğü gibi çelik yüzeyinde poli(pyrogallol red) homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Polimer oluşumunun boyutları 100 nm'den küçüktür.

Korozyon hızı yalın 304L de $0,340 \pm 0,013$ mm/yıl iken üzerine Pyrogallol red kaplandığında $0,093 \pm 0,007$ mm/yıl olarak azalmıştır. Benzer şekilde 316L çelik üzerine yapılan çalışmada korozyon hızı $0,290 \pm 0,015$ mm/yıl iken üzerine Pyrogallol red kaplandığında $0,109 \pm 0,010$ mm/yıl olarak azalmıştır.

Korozyon direnci ise yalın 304L de $15,93 \pm 0,64$ ohm iken, Pyrogallol red kaplandığında $61,36 \pm 4,17$ ohm olmuştur. 316L de $13,96 \pm 0,44$ ohm iken Pyrogallol red kaplandığında $52,61 \pm 1,05$ ohm olmuştur. Yüzeyde polarizasyon direncinin artması korozyon hızını azaltma etkisi göstermektedir.

Kaplama	Korozyon hızı (mm/yıl)	Polarizasyon Direnci (Rp, ohm)
Yalın 304L çelik	$0,340 \pm 0,013$	$15,93 \pm 0,64$
Yalın 316L çelik	$0,290 \pm 0,015$	$13,96 \pm 0,44$
Pyrogallol red/304L	$0,093 \pm 0,007$	$61,36 \pm 4,17$
Pyrogallol red/316L	$0,109 \pm 0,010$	$52,61 \pm 1,05$

Sonuç olarak, çelik üzerine pyrogallol red kaplandığında korozyon hızında önemli bir azalma ve polarizasyon direncinde de artma meydana gelmektedir. Bu metallerin daha uzun süre kullanılmasına önemli bir katkı sağlayacaktır.

Çelik örnekler üzerine diğer boyar madde ve indikatör maddelerden Diphenyl Carbozon, Eriochrome blue black, hydroxynapthol blue, Ethylorange, Nile blue,

Tropeolin, Taurin vb. monomerlerden çıkılarak çelik yüzeyinde döngüsel voltammetri ile polimerleştirilmesi sağlanmıştır. %3,5 NaCl çözeltisinde doğrusal tarama voltammetrisi (LSV) kullanılarak voltamogram ve Tafel ekstrapolasyon noktasından korozyon verileri elde edilmiştir. Kaplanan tüm polimerler yalın korozyon hızına göre önemli derece de azaltmıştır. En iyi korozyon hızı azalması Nil blue, Prussian blue ve etil oranj ve difenil karbozon da görülmüştür.

Kaplanan polimerlerin polimerizasyon direnci ise hepsi yalın haline göre daha yüksek dirençlerdedir. En iyi direnç yaratan polimerler ise Nil blue, Prussian blue ve etil oranj ve difenil karbozon dur.

III. Sol-Jel Yöntemiyle Zirkonyum Kaplamaların Korozyona Etkisi

$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ve tetra-n-butyl titanate ($Ti(O-n-Bu)_4$) 304L metal üzerine mikropipet ile damlatılarak yüzey üzerinde homojen bir dağılım sağlandı ve IR lamba altında 2 saat kurutuldu. Bu numunelerin korozyon hızı ölçümleri alındı. Titanyum çözeltisinde metal plaka üzerinde kuruma gerçekleşmediği için korozyon ölçümleri yapılamadı ve SEM görüntüleri alınamadı. Zirkonyum kaplı sol-jel yöntemiyle hazırlanan örneklerin SEM görüntülerinde homojen ince film halinde bir kaplama gerçekleşti. EDX analizinden Zr pikleri varlığını kanıtlamıştır. Korozyon hızı yalın 304L de $0,340 \pm 0,013$ mm/yıl iken üzerine sol-jel kaplı zirkonyumlu örneklerde yaklaşık 0,10 mm/yıl olarak gerçekleşmiştir. Bu kaplama da yalın haline göre korozyon hızını azaltmıştır. Polarizasyon direnci ise yaklaşık 40 ohm olarak meydana gelmiştir.

IV. Sputter Yöntemi İle Titanyum Oksit Kaplamaların Korozyon Hızına Etkisi ve SEM Görüntüleri

Sputter Kaplama cihazı kullanılarak 304L çelik örnekleri üzerine titanyum targettan gelen TiO_x ile oksijenli ortamda kaplandı. SEM görüntülerinden TiO_x yapıların metal yüzeyine homojen dağıldığını görmekteyiz. EDX analizinden Ti ve O elementleri elde edilmiştir. Korozyon hızları yalına göre göre azalma yaratsa da önemli bir değişim görülmemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak bu üç kaplama yöntemi birlikte değerlendirildiğinde elektrokimyasal ve sol-jel yöntemi ile kaplanan metal oksitlerin korozyonu azaltıcı yönde davrandığını fakat sputter yönteminin çok değişiklik göstermediği söylenebilir. Sol-jel yönteminin maliyetli olduğu düşünülürse elektrokaplamaların ekonomik ve pratik uygulamalar sunması üstünlük göstermektedir.



6. KAYNAKÇA

- [1] H. Gerengi Ve M. Kurtay, “Dinamik Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Deis) Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (Deis) Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi Düzce Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi, 2 (2014) 71-78”, C. 2, Ss. 71–78, 2014.
- [2] Patel Ve R. Goyena, Corrosion For Everybody, C. 15, Sayı 2. 2019.
- [3] P. Transactions, “Handbook Of Cathodic Corrosion Protection”, Handb. Cathodic Corros. Prot., 1997, Doi: 10.1016/B978-0-88415-056-5.X5000-X.
- [4] U. Mustafa, “Sic Nanopartikül İlaveli Asitli Çinko Kaplama Banyolarında Yapılan Kaplamaların Malzemenin Korozyon Direnci Ve Mekanik Özelliklerine Etkisinin Araştırılması”, 2012.
- [5] S.-I. Pyun, Modern Aspects Of Series Editors: Electrochemistry, C. 3, Sayı 1. 2015.
- [6] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, Ve R. G. Buchheit, Electrochemical Techniques In Corrosion Science And Engineering. 2002.
- [7] K. V. Akpanyung Ve R. T. Loto, “Pitting Corrosion Evaluation: A Review”, J. Phys. Conf. Ser., C. 1378, Sayı 2, 2019, Doi: 10.1088/1742-6596/1378/2/022088.
- [8] G. T. Burstein, C. Liu, R. M. Souto, Ve S. P. Vines, “Origins Of Pitting Corrosion”, Corros. Eng. Sci. Technol., C. 39, Sayı 1, Ss. 25–30, 2004, Doi: 10.1179/147842204225016859.
- [9] N. U. Obeyesekere, Pitting Corrosion. Elsevier Ltd, 2017.
- [10] K. Y. Toygun Şafak, Könençoğlu Gülhan, “Dengue Hemorrhagic Fever Complicated With Acute Liver Failure: A Case Report”, J. Eng. Nat. Sci. Mühendislik Ve Fen Bilim. Derg. Rev., C. 11, Sayı 1, S. 341, 2017, Doi: 10.1186/S13256-017-1510-1.
- [11] D. Aysun, “İnce Tio₂ Ve Ag/Tio₂ Filmlerin Sol-Jel Yöntemi İle Cocrmo Alaşımının Yüzeyine Kaplanması”, İstanbul Tek. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, C. 66, Ss. 37–39, 2012.
- [12] A. H. Cömert, “Bor Katkili İNce FiLm Kaplamaların Sol - Bor Katkili İNcefiLm Kaplamaların Sol -”, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ss. 6–41, 2019.
- [13] D. Orkun, “Vanadyum Oksit İnce Filmlerğnğn Sol – Jel Yöntemi İle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Tek. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, İstanbul, S. 57, 2011.
- [14] Ö. Mine, “Bazı Metallerin Rf Magnetron Sıçratma Yöntemiyle Tin Ve Tialn İle Kaplanması”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, S. 61, 2008.
- [15] Ç. Emrah, “D.C. Magnetron Sputtering Yöntemiyle Bakır Oksit Filmlerin Büyütülmesi”, Ankara Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, Sayı August, Ss. 9–32.
- [16] B. Abdullah, “Sputter Yöntemiyle Elde Edilen Sade Ve Bor Katkılı Organik Arayüzeyli Metal / P - Si Güneş Pillerinin Karakterizasyonu”, Bingöl Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, Ss. 34–75, 2019.
- [17] W. Simka, D. Puszczuk, Ve G. Nawrat, “Electrodeposition Of Metals From Non-Aqueous Solutions”, Electrochim. Acta, C. 54, Sayı 23, Ss. 5307–5319,

- 2009, Doi: 10.1016/J.Electacta.2009.04.028.
- [18] Ü. Ersin, “Elektrokimyasal Depolama Yöntemi İle A1s1 304 Çeliği Yüzeyine Biriktirilen Ni-B / Tib2 Kompozit Kaplamaların Kristal Yapı Ve Bazı Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi Investigation Of Crystal Structure And Mechanical Properties Of Electrochemically”, C. 36, Sayı December, Ss. 847–860, 2021.
- [19] Z. Gözde, “Elektrodepolama Yöntemi Kullanılarak Üretilmiş Ni-W/Hbn Kompozit Kaplamaların Mekanik Ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi”, İskenderun Tek. Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ss. 1–84.
- [20] Erkan Serkan, “İki-Aşamalı Bir Teknik Kullanılarak Büyütülen Cu(In,Ga)Te2 (Cıgt) İnce Filmlerinin Bazı Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek”, Karadeniz Tek. Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik, Ss. 17–64.
- [21] Ö. Rasim, “Elektrodepolama Yöntemi İ Le Elde Edilen Znfe İ Nce Filmlerinin Elektriksel Öz direnç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yard I M I Yla İ Ncelenmesi”, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ss. 6–120, 2010.
- [22] S. S. Djokic, Ed., Electrodeposition, C. 48. New York, Ny: Springer New York, 2010.
- [23] A. Songül, “Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerle Modifiye Edilen Bor Katkılı Elmas Elektrotlar İle Askorbik Asit Ve Asetaminofen Varlığında Metildopa Tayini”, S. 43, 2015.
- [24] K.Süleyman, “Manisa Celal Bayar Üniversitesi Korozyon Ders Sunum Notları”, 2020.
- [25] Ç.Gamze, “P-Aminofenol Tayini İçin Duyarlı Grafen Bazlı Elektrokimyasal Sensör”, 2013.
- [26] S. Aylin, “316l Östenitik Paslanmaz Çeliği İle Ti6al4v Alaşımının Plazma Nitrülenmesi”, Yıldız Tek. Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ss. 14–43, 2006.
- [27] G. M. G. Da Silva, P. M. Faia, S. R. Mendes, Ve E. S. Araújo, “A Review Of Impedance Spectroscopy Technique: Applications, Modelling, And Case Study Of Relative Humidity Sensors Development”, Appl. Sci., C. 14, Sayı 13, 2024, Doi: 10.3390/App14135754.
- [28] H. H. Hernández Vd., “Electrochemical Impedance Spectroscopy (E1s): A Review Study Of Basic Aspects Of The Corrosion Mechanism Applied To Steels”, Electrochem. Impedance Spectrosc., Ss. 1–35, 2020.
- [29] H. D. Ak, “Geleneksel Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen A1s1 304l Ve A1s1 316l Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Özelliklerine Sinterleme Koşullarının Etkisi”, İstanbul Tek. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, C. 39, Sayı 1, Ss. 1–107, 2014.
- [30] N. Altan Özbek, A. Çiçek, M. Gülesin, Ve O. Özbek, “A1s1 304 Ve A1s1 316 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin İşlenebilirliğinin Değerlendirilmesi”, El-Cezeri Fen Ve Mühendislik Derg., C. 20, Sayı 1, Ss. 43–49, 2015,
- [31] T. Turgay, “A1s1 316 Östenitik Paslanmaz Çeliklerde Kaynak Parametrelerinin Nufuziyete Ve Mekanik Özelliklere Etkisi”, Sak. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, 2006.
- [32] D. F. Atat, U. Supplement, R. Oyar, M. Kodu, Ve K. Tarihi, “Titanium Ve Özellikleri Titanium And The Properties Of Titanium Doç. Dr. Perihan Oyar Sayı V, Ss. 151–159, 2015.

- [33] M. Subaşı, Ç. Karataş, G. Üniversitesi, A. Meslek Yüksekokulu, Ve T. Fakültesi, “Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme”, Politek. Derg. J. Polytech. Cilt Digit. Object Identifier, C. 15152, Sayı 10, Ss. 87–103, 2012.
- [34] E. Yüksel, “Farklı Yüzey Özelliklerine Sahip Zirkonyum Oksit Ve Farklı Fabrikasyon Yöntemleri İle Üretilen Veneer Seramikleri Arasındaki Bağlantı Direncinin Fizik Yeterliliğinin Değerlendirilmesi”, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilim. Enstitüsü, S. 78, 2011.
- [35] Y. Adraider, Y. X. Pang, F. Nabhani, S. N. Hodgson, M. C. Sharp, Ve A. Al-Waidh, “Fabrication Of Zirconium Oxide Coatings On Stainless Steel By A Combined Laser/Sol-Gel Technique”, Ceram. Int., C. 39, Sayı 8, Ss. 9665–9670, 2013, Doi: 10.1016/J.Ceramint.2013.05.089.
- [36] Çarbaş Buket Bezgin, “İletken Polimerler Ve Enerji Uygulamaları”, J. Glob. Eng. Stud., C. 3, Sayı 1, Ss. 46–60, 2016.
- [37] M. Goyal, K. Singh, Ve N. Bhatnagar, “Conductive Polymers: A Multipurpose Material For Protecting Coating”, Prog. Org. Coatings, C. 187, Sayı September 2023, S. 108083, 2024, Doi: 10.1016/J.Porgcoat.2023.108083.
- [38] T. C. Tudino, R. S. Nunes, D. Mandelli, ve W. A. Carvalho, “Influence of Dimethylsulfoxide and Dioxygen in the Fructose Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural Mediated by Glycerol’s Acidic Carbon”, *Front. Chem.*, c. 8, sayı April, ss. 1–11, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00263.
- [39] A. Samide, B. Tutunaru, A. Dobritescu, ve C. Negrila, “Study of the corrosion products formed on carbon steel surface in hydrochloric acid solution”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, c. 110, sayı 1, ss. 145–152, 2012, doi: 10.1007/s10973-011-2186-1