

**ELEKTROKİMYASAL POLARİZASYON YOLUYLA YUMUŞAK  
ÇELİK YÜZEYİNDE BİRİKTİRİLEN POLİANİLİNİN KOROZYON  
ÖZELLİKLERİNİN FARKLI KAPLAMA PARAMETRELERİNE GÖRE  
İNCELENMESİ**

**Nihat ARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2008  
ANKARA**

Nihat ARI tarafından hazırlanan ELEKTROKİMYASAL POLARİZASYON YOLUYLA YUMUŞAK ÇELİK YÜZEYİNDE BİRİKTİRİLEN POLİANİLİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN FARKLI KAPLAMA PARAMETRELERİNE GÖRE İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof.Dr.Muzaffer TALU .....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Doç. Dr. Tülin KIYAK .....

Ortak Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muzaffer TALU .....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Tülin KIYAK .....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Abbas AKSÜT .....

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof.Dr. Mübeccel ERGÜN .....

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. M. Kadri AYDINOL .....

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, ODTÜ

Tarih: 14 / 11 / 2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nihat ARI

**ELEKTROKİMYASAL POLARİZASYON YOLUYLA YUMUŞAK ÇELİK  
YÜZEYİNDE BİRİKTİRİLEN POLİANİLİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN  
FARKLI KAPLAMA PARAMETRELERİNE GÖRE İNCELENMESİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Nihat ARI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Kasım 2008**

**ÖZET**

**Bu çalışmada çevrenin korozif etkilerine karşı konjugasyon özelliğini uzun süre muhafaza edebilecek yüksek performanslı polianilin kaplamaların yumuşak çelik yüzeylerde oluşturulması amaçlanmıştır.**

**Bu çalışmada sulu ortamda yumuşak çelik yüzeyinde farklı özellikte polianilin kaplamalar elde etmek için çeşitli elektrokimyasal polarizasyon uygulamaları yapıldı. Üç elektrotlu sistemde(cyclic voltammetry) dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılan bu çalışmalarda kaplama ortamı olarak başlıca 0,1 M anilin içeren havasız 0,3 M oksalik asit çözeltisi, kaplama polarizasyon bölgesi olarak ta -0,6 V ile 1,5 V (SCE) aralığı seçildi. En iyi ve kararlı kaplamalar, elektropolimerizasyon öncesinde havalı oksalik asit çözeltisinde 5 dakika bekletilen çelik yüzeylerde gerçekleştirildi. Demirin çoklu yükseltgenme özelliği dikkate alınarak yapılan işlemler ve polarizasyon derecesi kaplamanın kalitesi açısından belirleyici oldu. Pani kaplamalarla reseptör özelliği kontrol altına alınan ve konjugasyon özelliği kazanan çelik malzemeler, 5 gün boyunca 0,1 M NaCl çözeltisinde havalı ve azotlu ortamda bekletildi. Bu süre içinde**

**tahribatsız elektrokimyasal testler ve sonrasında aşırı polarizasyon testleri yapıldı. Bazı kaplamalarda mükemmel koruma kaydedildi.**

**Bir kısım kaplamaların yüzeye dikey konumda büyüyen nanotüplerden oluştuğu SEM görüntüleri ile tespit edildi.**

**Bilim Kodu : 201.1.117**  
**Anahtar Kelimeler : İletken Polimer, Polianilin, Korozyon, Çelik**  
**Sayfa Adedi : 97**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Muzaffer TALU, Doç. Dr. Tülin KIYAK**

**SOFT STEEL THROUGH ELECTROCHEMICAL POLARIZATION  
SURFACE ACCUMULATION POLYANILINE CORROSION DIFFERENT  
COVERING PARAMETER TO ANALYSE  
(M.Sc. Thesis)**

**Nihat ARI**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
November 2008**

**ABSTRACT**

The aim of this study is to form high performance polyaniline coatings on mild steel surfaces which can maintain their conjugation property against the corrosive effects of the environment.

In this study, various electrochemical polarization applications have been performed in order to obtain polyaniline coatings with different properties on mild steel surface, in aqueous media. The experiments performed in three- electrode system by cyclic voltammetry technique, 0.3 M oxalic acid solution containing 0.1 M aniline, and -0.6V- 1.5V (SCE) interval are chosen as coating medium and coating polarization area; respectively. The most stable coatings have been obtained on steel surfaces which are let to stand in aerated oxalic acid solution for five minutes, before electropolymerization. The processes performed by taking into account the multi oxidation property of iron, and the polarization extent have been determinative factors in terms of the quality of the coatings. The steel materials of which the receptor property is controlled, and made gain conjugation property; have been let to stand in 0.1 M NaCl solution, in both aerated and nitrogen atmosphere. During this period, over polarization tests have been

carried out following non-destructive electrochemical tests. Some coatings have been found to exert excellent protection.

It has been shown by SEM micrographs that some coatings consist of nanotubes which grow up vertically.

**Science Code** : 201.1.117  
**Key Words** : Conductive Polymer, Polyaniline, Corrosion, Steel  
**Page Number** : 97  
**Adviser** : Prof. Dr. Muzaffer TALU, Assoc. Prof. Dr. Tülin KIYAK

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda en büyük paya sahip olan, hakkını kolay kolay ödeyemeyeceğim çok değerli hocalarım Sayın Prof.Dr.Muzaffer Talu ve Sayın Doç. Dr. Tülin Kıyak'a, bana vermiş oldukları emeklerden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans çalışmalarım boyunca tez çalışmalarımı yönlendirmenin dışında, birey olmanın verdiği sorumlulukları bana sürekli hatırlatarak, yaptığım bilimsel çalışmayı benim için değeri ölçülemeyecek kazanımlara dönüştürdüğü için hocalarıma minnet borçluyum.

Laboratuar çalışmalarında çoğunlukla beraber çalıştığım Mehmet GÜMÜŞ, Abdurrahman Yıldız, Canan Saraloğlu ve ismini saymadığım diğer arkadaşlarım, sizlerle daha keyifli geçti deneysel çalışmalarım. Zaman zaman birbirimize sırtımızı verdik, telkinlerde bulunduk. İşler aksi gittiğinde öğrendiklerimiz yanımıza kar kaldı. Birbirimizin hatalarından ders aldığımız bu stresli dönemlerde varlığınızın beni nasıl rahatlattığını tahmin edemezsiniz. Özellikle tanımaktan çok memnun olduğum arkadaşım Canan Saraloğlu'na desteklerinden ötürü ayrıca teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarım boyunca yokluğumu hissettirmeyen başta Okul Müdürüm Hüseyin Gazi YILDIRIM olmak üzere tüm okul personeline, ihmal ettiğim bütün yakın dost ve arkadaşlarıma, bana verdikleri destekten dolayı teşekkür ediyorum.

Beni bu yaşa getiren, tüm enerjilerini bizler için harcayan başta canım annem ve saygıdeğer babam sizler olmasaydınız, bugün bu çalışmayı belki yapamıyor olacaktım. Çok sevdiğim eşim Ayşenur ve küçük oğlum Hakan varlığınızla bana yeterince destek oldunuz, iyi ki varsınız.



**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Korozyon ve Çeşitleri.....	5
2.1.1. Genel korozyon .....	7
2.1.2. Galvanik korozyon.....	7
2.1.3. Aralık korozyonu.....	8
2.1.4. Çukur korozyon.....	10
2.1.5. Kabuk altı korozyonu.....	11
2.1.6. Filiform korozyonu.....	11
2.1.7. Seçimli korozyonu .....	12
2.1.8. Taneler arası korozyon.....	13
2.1.9. Erozyonlu korozyon.....	14
2.1.10. Kavitasyon (oyuk hasarları).....	15
2.1.11. Gerilmeli korozyon çatlama (stres korozyonu).....	15

**Sayfa**

2.1.12. Yorulmalı korozyon.....	16
2.1.13. Hidrojen kırılmalılığı .....	17
2.1.14. Kaçak akım korozyonu.....	17
2.1.15. Mikrobiyolojik korozyon .....	18
2.2. Pasiflik.....	19
2.3. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri .....	20
2.4. İletken Polimerler.....	22
2.4.1. İletkenlik ve polimerlerde iletkenliğin açıklanması.....	22
2.4.2. İletken polimer filmlerde yükün taşınması ile ilgili modeller.....	24
2.4.3. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları.....	26
2.4.4. İletken polimer sentez yöntemleri.....	29
2.4.5. İletken polimerlerin redoks özellikleri.....	32
2.4.6. Polimer filmlili elektrotların diğeri elektrotlarla karşılaştırılması.....	35
2.4.7. İletken polimerlerin korozyondan koruma mekanizması.....	36
2.4.8. İletken polimerlerin korozyon çalışmalarında kullanılması.....	37
2.5. Polianilin.....	38
2.5.1. Polianilin sentezi.....	39
2.5.2. Kimyasal sentez.....	39
2.5.3. Elektrokimyasal sentez.....	40
2.5.4. Polianilinin korozyon inhibitörü olarak kullanılması.....	46
2.6. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler.....	49
2.6.1. Tafel ekstraplasyon yöntemi.....	49
2.6.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi.....	51

	<b>Sayfa</b>
2.6.3. Potansiyodinamik yöntemi.....	54
2.6.4. Dönüşümlü polarizasyon.....	54
2.6.5. Elektrokimyasal gürültü tekniği.....	55
2.6.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	57
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>59</b>
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	59
3.1.1. Çelik çalışma elektrodu.....	59
3.1.2. Referans elektrot ve karşı elektrot.....	59
3.1.3. Kaplama ve korozyon hücresi.....	61
3.1.4. Kimyasal maddeler.....	61
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	61
3.2.1. Potansiyostat.....	61
3.3. Numune Hazırlanmasına Yönelik Çalışmalar.....	62
3.4. İletken Polianilin Kaplama Çalışmaları.....	63
3.5. Elektrokimyasal Korozyon Testleri .....	65
3.6. Elektrokimyasal Bulguların Elde Edilmesi.....	65
3.6.1. Tahribatsız korozyon testleri.....	65
3.6.2. Tahribatlı (aşırı polarizasyon) korozyon testleri.....	69
<b>4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>71</b>
4.1. Çelik Yüzeyine Oksalik Asitli Ortamda Polianilin Kaplamalar ve Kaplama Koşullarına Ön İşlemlerin Etkisi.....	71
4.2. Çelik Yüzeyindeki Polianilin Kaplamaların Korozyon Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	82

	<b>Sayfa</b>
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	89
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	93

**ÇİZELGELERİN LİSTESİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Standart elektrot potansiyelleri.....	40
Çizelge 3.1. Çalışma elektrotlarının (çeliğın) kimyasal bileşimi.....	59

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Çukur korozyonu mekanizması.....	10
Şekil 2.2. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu.....	19
Şekil 2.3. İletkenlik cetveli.....	23
Şekil 2.4. Polianilinin farklı radikal yapıları.....	27
Şekil 2.5. Atlama (hopping) olayı.....	28
Şekil 2.6. İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması.....	31
Şekil 2.7. Redoks özelliği olan iletken polimerlerde iletme mekanizması.....	34
Şekil 2.8. İndamin yapısı.....	38
Şekil 2.9. 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram.....	41
Şekil 2.10. Radikal katyon ve diradikal katyon oluşumu mekanizması.....	42
Şekil 2.11. Pani nin benzokinona elektrokimyasal bozunma mekanizması.....	43
Şekil 2.12. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizması.....	44
Şekil 2.13. Pani oluşumunda pH dan bağımsız radikal katyonun oluştuğu ilk adım.....	45
Şekil 2.14. Pani nin elektrokimyasal polimerleşme sırasında mümkün olan bağlanmaların şeması.....	45
Şekil 2.15. Pani nin değişik yapıları.....	46
Şekil 2.16. 0,3 M oksalik asit çözeltisinde çelik elektrotla 20 mV/s tarama hızında alınan akım potansiyel eğrisi.....	48
Şekil 2.17. 0,3 M oksalik asit + 0,1 M anilin ortamında çelik elektrot yüzeyine 20 mV/s tarama hızında Pani kaplama sırasında elde edilen voltamogramlar .....	49
Şekil 2.18. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	50

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.19. Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.....	53
Şekil 2.20. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi.....	55
Şekil 2.21. Nyquist Diyagramı.....	57
Şekil 3.1. Galvanostat düzeneğine bağlanarak pani kaplamanın yapıldığı deney hücresi.....	61
Şekil 3.2. Farklı numuneler için elde edilen açık devre potansiyellerinin zamana göre değişimi.....	66
Şekil 3.3. Açık devre potansiyellerindeki serbest korozyon akımlarının zamana göre değişimi.....	66
Şekil 3.4. Anodik - katodik küçük polarizasyon eğrileri.....	67
Şekil 3.5. $R_p$ değerlerinin numune türüne göre değişim ve dağılımları.....	68
Şekil 4.1. 0,1M anilin + 0,3 M oksalik asit ortamında -600mV ile 1400mV(SCE) potansiyelleri arasında 20 mV/s tarama hızında 90 çevrim yapılarak çelik yüzeyinde gerçekleştirilen polianilin kaplama (Ön işlem: çözültiden önce azot gazı geçirildikten sonra çalışma elektrodunun bağlanmasıyla anilinli ortamda 4 dk bekletildikten sonra başlatılan kaplama çalışması).....	72
Şekil 4.2. Şekil.4.1'deki kaplamanın 0,1 M oksalik asit içinde anilinsiz ortamdaki dönüşümlü voltamogramı.....	72
Şekil.4.3. Şekil.4.1 ile aynı koşullarda 60 çevrim yapılarak elde edilen kaplama voltamogramı(A) ve kaplamanın 0,1 M oksalik asit içinde anilinsiz ortamdaki dönüşümlü voltamogramı. Oksitlenmesi engellenmiş kaplama.(10dk azot gazı geçirildikten sonra.).....	73
Şekil 4.4. Çelik yüzeyinde Şekil.4.1'deki koşullarda 90 cv yapılarak elde edilen pani kaplamalar (Ön işlem :Çelik elektrot kaplama çözültisine batırıldıktan 30 saniye sonra çözülti azot gazı geçirilerek oksijenden arındırıldı).....	75
Şekil 4.5. Şekil 4.4 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı(cv).....	75

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.6. Şekil 4.1'deki kaplama koşullarında çelik yüzeyinde 90 cv ile oluşturulan pani kaplama.(Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiye batırıldıktan 40 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı.....)	76
Şekil 4.7. Şekil 4.6 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (cv).....)	76
Şekil 4.8. Şekil 4.1'deki kaplama koşullarında çelik yüzeyinde 30 cv ile oluşturulan pani kaplama (Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiye batırıldıktan 60 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı.).....)	77
Şekil 4.9. Şekil 4.8 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı(cv).....)	78
Şekil 4.10. Şekil 4.1'deki kaplama koşullarında çelik yüzeyinde 120 cv ile oluşturulan pan kaplama.(Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiye batırıldıktan 20 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı.).....)	79
Şekil 4.11. Şekil.4.10 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı(cv).....)	79
Şekil 4.12. Şekil 4.10'daki kaplama koşullarında hazırlanan pan kaplama (Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiye batırıldıktan 20 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı.).....)	80
Şekil 4.13. Şekil 4.12 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı(cv).....)	80
Şekil 4.14. Şekil 4.1'deki koşullarda hazırlanan, azot gazı geçirildikten 5 dakika sonra polarizasyonuna başlanan 90 cv kaplaması ve 2000 büyütme yüzey taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.....)	81
Şekil 4.15. Şekil 4.14 deki koşullarda fakat 3dk bekletilen ve ilk 60 taramadan sonra sistemden azot geçişinin durdurulması ile elde edilen polarizasyon eğrileri ve yüzey görüntüleri(A), elde edilen kaplamanın 0,1M oksalik asit ortamında redoks özelliği gösteren anodik katodik polarizasyon eğrisi ve SEM yüzey görüntüsü.....)	82
Şekil 4.15. Azot ve hava atmosferi altında yumuşak çelik ve çelik yüzeyinde oluşturulan çeşitli pan kompozit kaplamaların -1,3V ile 0,3V potansiyeller arasında 2mV/s tarama hızında polarize edilmesi sonucunda elde edilen cv'ler.....)	83



<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.16. Azot ve hava atmosferi altında 30cv ile oluşturulan pan kompozit kaplamaların -1,3V ile 0,3V potansiyeller arasında, açık devre potansiyelinin $\pm 200\text{mV}$ civarındaki potansiyel aralığında 2mV/s tarama hızında polarize edilmesi sonucunda elde edilen cv'ler.....	84
Şekil 4.17. Kaplama banyosunda 120cv yapılarak elde edilen pan kaplamaların hava ve azot atmosferi altında 0,1M NaCl ortamında elde edilen kısa polarizasyonlar. (Eğriler açık devre potansiyelinin $\pm 200\text{mV}$ civarında 2mV/s tarama hızında elde edildi).....	84
Şekil 4.18. Farklı kaplamaların zamana bağlı tahribatsız elektrokimyasal Stern-Greay uygulamasına göre elde edilen korozyon akımı ve korozyon potansiyelleri.....	85
Şekil 4.19. Farklı kaplamaların zamana bağlı tahribatsız elektrokimyasal empedans spektroskopisi (eis) değerlerinin 96saat süre ile azot atmosferindeki 0,1M NaCl ortamında takibi.....	86
Şekil 4.20. Farklı kaplamaların zamana bağlı açık devre potansiyellerinin azot atmosferindeki 0,1M NaCl ortamında 96saat süre ile takibi.....	87
Şekil 4.21. 90cv ve 120cv kaplamalarda azotlu korozyon ortamındaki bekleme süresi içinde açık devre potansiyelleri civarındaki 20mV'luk potansiyel aralığında yapılan küçük polarizasyonların zamana göre değişimi.....	87
Şekil 4.22. 90cv ve 120cv kaplamalarda havalı korozyon ortamındaki bekleme süresi içinde açık devre potansiyelleri civarındaki 20mV'luk potansiyel aralığında yapılan küçük polarizasyonların zamana göre değişimi.....	88

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 2.1. Çelik bir boru üzerinde korozyon oluşumu.....	6
Resim 3.1. Kullanılan referans ve karşı elektrotlar.....	60
Resim 3.2. Çelik elektrotların kaplandığı ve korozyon testlerinin yapıldığı düzenek.....	62
Resim 3.3. Çelik çalışma elektrodu.....	63
Resim 3.4. Potansiyel taramalı polarizasyonla pani kaplanan çelik elektrotların genel görüntüsü.....	64
Resim 3.5. Taramalı elektron mikroskobu.....	64
Resim 4.1. 120 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri.....	88
Resim 4.2. 60 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri.....	89
Resim 4.3. 90 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri.....	89
Resim 4.4. 30 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri.....	89
Resim 4.5. 30 taramalı kaplamanın havalı korozyon sonu SEM görüntüleri.....	89
Resim 4.6. 30 taramalı kaplamanın azotlu korozyon sonu SEM görüntüleri.....	90
Resim 4.7. 90 taramalı kaplamanın korozyon sonu SEM görüntüleri.....	90

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>A</b>	Amper
<b>ADP</b>	Açık devre potansiyeli
<b>cm</b>	Santimetre
<b>(dE/dİ)<sub>i→0</sub></b>	Polarizasyon eğrisinin eğimi
<b>E</b>	Potansiyel
<b>E<sub>i=0</sub></b>	Sıfır akım potansiyeli
<b>E<sub>KOR</sub></b>	Korozyon potansiyeli
<b>İ</b>	Akım
<b>İ<sub>KOR</sub></b>	Korozyon akımı
<b>mA</b>	Miliamper
<b>mm</b>	Milimetre
<b>mV</b>	Milivolt
<b>R<sub>2</sub></b>	Korozyon direnci
<b>V</b>	Volt
<b>µA</b>	Mikroamper
<b>β<sub>a</sub></b>	Anodik tafel eğimi
<b>β<sub>c</sub></b>	Katodik tafel eğimi
<b>Q</b>	Yüzey yükü
<b>Q<sub>a</sub></b>	Anodik yüzey yükü
<b>Q<sub>k</sub></b>	Katodik yüzey yükü
<b>Q<sub>net</sub></b>	Net yüzey yükü

<b>Kisaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>N</b>	Numune
<b>Pani</b>	Polianilin
<b>Ppy</b>	Polipirol

## 1. GİRİŞ

Çelik, sanayide en çok tercih edilen bir kaç alaşımdan birisidir. Üretimi sırasında ekonomiye ve çevreye yüklediği büyük külfetlere rağmen çeliğin havalı, nemli ve aşındırıcı ortamlarda büyük ölçüde korozyona uğraması, kısa zamanda kullanılamaz hale gelmesine ve büyük ekonomik kayıplara yol açmaktadır.

Çelik yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit filmi, metali daha ileri korozyondan bir ölçüde korusa da, doğal ortamlarda çevre etkisi ile metal yüzeyinde tehlikeli lokalize korozyonun başlaması kaçınılmazdır [1]. Çeşitli doğal ortamlarda, çelik gibi bir çok metalik malzemenin kısa zamanda atık haline gelmesine sebep olan korozyona karşı yapılan en yaygın uygulama, iletken metalin korozif çevre ile temasını kesmek için metal yüzeyine yapılan çeşitli boya ve kaplamalardır. Yapılan kaplamaların kalitesi, metalik malzemenin ömrünü, yeniden üretim sürecini ve maliyetini belirler. Ayrıca kaplama sırasındaki uygulanan kimyasalların doğal çevreye karşı otokatalitik reaksiyon vermemesi ve zehirli olmaması gerekir [2].

Çeşitli metallerin korozyona karşı kaplanması, genellikle *astar (primer) kaplama* ve *boyama* olmak üzere iki aşamada yapılır. Yüzeye boya veya kaplamadan önce uygulanan ve ön pasifleştirme (primer) denen işlem, üstteki boyanın durumunda kaplama altından başlayacak korozyona karşı yüzeyi daha dirençli hale getirmek için yapılır.

Sanayide birçok metal ve alaşımın korozyonunu engellemek için kullanılan en etkili ön pasifleştirme yöntemleri, fosfatlama ve kromatlama işlemleridir [3]. Özellikle otomotiv endüstrisinde, katodetik boya çöktürme işleminden önce metalik yüzeylere bu işlemler uygulanmaktadır.

Bütün dünyada yaygın olarak kullanılan bu uygulamalar, son yıllarda çevre ve sağlık açısından sakıncaları ile ilgili bilinçlenmenin artması ve çevreci

kuruluşların çalışmaları sonucunda kanunla yasaklanmıştır. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir; kromat ve fosfatlar kuvvetli yükseltgen özellikleri nedeni ile atık olarak çevreye karıştıklarında yaşayan organizmalar ile otokatalitik reaksiyonlar vererek özellikle organik dokuları bozundurlar (kansereleşme) ve doğal kimyasal dengeleri bozarlar [4].

Bu yüzden çevreye duyarlı korozyonla mücadele çalışmalarında fosfatlama ve kromatlamaya alternatif ve en az bu uygulamalar kadar etkili inhibitör ve yöntem arayışları giderek artmaktadır.

Düşünülen alternatif inhibitörlerden en önemlisi, iletken polimer kaplamalardır. İletken polimerler mekanik özellikleri ile metallerin, elektronik ve optik özellikleri ile yarı iletkenlerin ve kolay işlenebilmeleriyle polimerlerin özeliğine sahiptir. 1916'da ilk defa sentezlenen iletken polimerler [5], inorganik yarı iletkenler gibi elektrik akımını ileten çeşitli dalga boylarındaki ışınları absorplayan ve fosfor, krom bileşikleri gibi redoks özelliklerine sahip [6] çok yönlü polimerik maddelerdir. Endüstriyel metal yüzeylerine iletken polimer kaplama çalışmaları yaklaşık son 30 yıldan beri elektrokimyanın önemli bir çalışma sahası haline gelmiştir. Bu çalışmaların genel amacı, elektrot yüzeylerinin modifiye edilerek elektron ve enerji kaybının engellendiği, farklı kullanım alanlarına yönelik yeni ve uzun ömürlü metalik malzemelerin üretilmesidir. Bu amaçla yapılan çalışmaların önemli bir kısmı çelik yüzeyindeki iletken polianilin kaplamalar üzerinedir [7-11].

Bundan sonra çalışmaların odak noktası polianilin yanında polipirol ve politiyofen gibi iletken polimerler olmuştur [12-14]. Oluşan filmlerin bazı sıra dışı mekanik ve elektronik özelliklere sahip olması, bunların teknolojik açıdan çok yararlı olabilecekleri fikrini ortaya koymuştur. Bu filmler oksitlenmiş halde oldukça yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler.

İletken polimerler, tersinir yükseltgenme ve indirgenme özelliklerine bağlı olarak, korozif ortamdaki iyon ve moleküllerle kaplandığı metal yerine

reaksiyona girerek metali korozyona karşı koruyabilir. Buna ilave olarak, aşındırıcı kimyasal reaktifler için fiziksel bir engel oluşturabildiği gibi içerdiği polar gruplar da, polimerik inhibitör gibi davranarak kaplandıkları malzemenin korozyon direncini yükseltebilir [15]. Bu yolla kaplanan metalin korozyon ortamındaki potansiyeli korozyon reaksiyon hızının düşük olduğu bir değerde kalır. Yani soy olmayan alüminyum ve demir gibi bir metal, iletken polimer kaplandığında pahalı soy metal kullanımını gerektiren birçok yerde kullanılabilir. Böyle bir uygulamanın; biyokimyasal kapasitörlerin, anahtar devrelerinin, küçük elektronik aletlerin, doldurulabilir batarya ve gaz - ısı - ışık sensörlerinin üretiminde [16] nano teknolojiye yönelik yeni ufuklar açması da beklenmektedir.

Sanayide kullanılan çeşitli metal ve alaşımları iletken polimer filmle kaplamanın avantajları şunlardır;

- ✓ Polimerin oluşumu ve kaplanma tek basamakta olabilecek bir işlemdir ve ucuzdur [16].
- ✓ Metal yüzeyinde elektrokimyasal biriktirme sırasında, çözeltilerdeki iyonların (mono, di tri, vb.) çözelti polimerizasyonun devam etmesi ile kararlılık kazanması ve doğal ortamlarda hemen oksitlenerek radikalik aktifliğini kaybetmesi; kaplama atıklarını fosfat-kromat ve nitrit atıklara kıyasla büyük ölçüde çevresel kararlılığa ulaştırır [17].
- ✓ Elektropolimerizasyon normal koşullarda yani oda sıcaklığında düşük akım yoğunluğu ya da potansiyellerde (minimum enerji ile) gerçekleştirilebilir [18].
- ✓ Polimerin iletkenliği ve çeşitli özellikleri kullanım amacına bağlı olarak, akım yoğunluğu, monomer tipi, monomer konsantrasyonu, elektrolit tipi, elektrolit konsantrasyonu, ortam pH'sı ve reaksiyon süresi değiştirilerek ayarlanabilir [19].

Bu çalışmadaki başlıca amaç, büyük maliyet kayıplarına sebep olan çelik ve türevlerinin korozyonunu azaltıcı veya önleyici uygulamalar ile kaplama altı

elik korozyonunu engellemek ve çeşitli kaplamalar için kaplama altı korozyon eğiliminin pratik olarak karşılaştırılabileceği bir deney düzeni geliştirmektedir.

Bu çalışmada, hazırlanan elektrodun, çalışma ortamındaki kararlılığı ve korozyonu önemli olduğundan, yumuşak elik zerine Pani, dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanmış ve elde edilen elektrot sisteminin elektrolit içerisinde empedans ölçümleri alınmış, korozyona karşı çeliğin korunması ve iyon değişim olayının empedans ölçümleri ile açıklanması amaçlanmıştır. Tezde NaCl l ortamda yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

Yapılan kaplamaların çeliğe kazandırdığı korozyon özellikleri veri saçılma grafikleri ve gürültü ölçüm tekniği kullanılarak yukarıda anlatılan şekilde araştırıldı. Bu yeni değerlendirme tekniklerinden elde edilen sonuçlar, bilinen yöntemlerle karşılaştırılarak (polarizasyon eğrileri, potansiyel duvarı vb.) yöntemlerin geçerliliği onaylandı. elik malzeme olarak, sanayide en çok kullanılan yumuşak elik (karbon çeliği) seçildi.

Yapılan ölçümlerin yüzeydeki doğal korozyon eğilimini değiştirmemesi ve bu eğilimlerin karşılaştırmalı olarak takip edilebilmesi, değerlendirmelerin doğruluğu açısından çok önemlidir.

Hangi parametrelerin ne zaman ve nasıl ölçülmesi gerektiği, hangi parametrelerin beraber değerlendirilmesi gerektiği ve bulgular toplu olarak gösterildiğinde yüzeydeki hangi korozyon eğiliminin vurgulandığı deneysel çalışmalar sonucunda ayrıntılı bir çalışma gerektirir.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Korozyon ve Çeşitleri

Korozyon en genel anlamda, malzemelerin çevre etkisiyle bozularak kullanılamaz hale gelmesidir. Ancak bu tarif daha çok metal veya alaşımlarının buldukları ortam ile kimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerinin kaybetmesi anlamında kullanılır.

Demir, alüminyum, çinko, bakır, nikel ve bunların alaşımları nemli ve oksijenli ortamlarda termodinamikçe kararsız olduklarından korozyona uğrarlar. Bu metaller enerji harcanarak elde edildikleri için atmosfer koşullarında, kendi kararlı bileşiklerine dönme eğilimindedirler. Metalden yapılan her malzeme (soy metaller dışında) korozyondan etkilenir ve buna bağlı olarak önemli ölçüde ekonomik kayıplara neden olur. Yeraltı boruları, depolama tankları, köprüler, çeşitli betonarme yapılar, boru ve ray sistemleri, otomotiv, uçak sanayii, mimari donanımlar, çeşitli depo, kazan ve ısıtıcılar, beyaz eşya, vb. korozyon yüzünden kısa zamanda servis dışı kalmaktadır [2].

Korozyon kayıplarının, Amerika Birleşik Devletinde bir yılda 70 -100 milyar \$'n üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde de geniş kapsamlı bir araştırma olmamasına rağmen, korozyon kayıplarının gayri safi milli hasılanın yaklaşık %5'ini oluşturduğu tahmin edilmektedir [20]. Bu kayıpların da %50'sinin önlenabilir nitelik taşıdığı tahmin edilmektedir. Korozyon sonucu ortaya çıkan fakat, metal kaybı gibi açıkça görünmeyen çeşitli kayıplar da söz konusudur [3]. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Malzemenin delinmesi ile oluşan ürün kaybı,
- Çevreye yayılan ürünün neden olduğu kirlilik ve zararlı etkiler,

- Ürünün yanıcı olması durumunda yangın veya patlama tehlikesi, şehir suyuna karışması durumunda salgın hastalık tehlikesi,
- İşletmenin durması sırasındaki ekonomik kayıplar,
- Korozyona uğrayan malzemenin değiştirilmesi için harcanan işçilik.

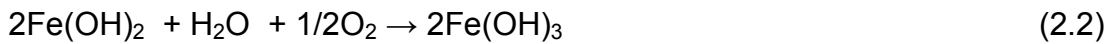


Resim 2.1. Çelik bir boru üzerinde korozyon oluşumu

Resim 2.1'deki anot ve katotta oluşan  $Fe^{+2}$  ve  $OH^-$  iyonları birleşerek yüzeyde oksitlenme meydana getirirler.



Demir(II)hidroksit, oksijen ve suyun devamlı etkisi sonucunda daha ileri oksitlenerek (+3) değerli oksit bileşiğini oluşturur;



Bu olay korozyondur. Yüzeyde yer yer oluşan bu dirençli film, demiri daha fazla korozyondan bir ölçüde korusa da [1] sulu ortamlarda doğal olarak bulunan klorür iyonlarının oksitle yer değiştirme reaksiyonu sonucunda oluşan demir klorür tuzları sürekli çözünerek yüzeyde korozyonun devamlı olmasını sağlar.



Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen 15 ayrı korozyon çeşidi vardır [2]. Bu korozyon çeşitlerinin oluş nedenleri ve karakteristik özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

### **2.1.1. Genel korozyon**

Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal veya elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyinde her tarafta eşdeğer ölçüde oluşan korozyon çeşididir. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Atmosferde bırakılan metal genellikle üniform olarak korozyona uğrar. Mekanik açıdan en az zararlı olan korozyon çeşididir. Çünkü metal delinmeden ve kırılmadan uzun süre işletmede kalabilir.

Genel korozyonu önlemek amacıyla *boyama, inhibitör, katodik koruma ve kaplama* işlemleri uygulanır.

### **2.1.2. Galvanik korozyon**

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında bir potansiyel farkı oluşur. Bu iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandıklarında ya da birbirlerine temas ettirildiklerinde oluşan potansiyel farkı dolayısıyla elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyon hızı, anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farkına ve devrenin toplam direncine bağlıdır.

Galvanik korozyonla savaşmak yada korozyonu azaltmak için çeşitli yollar izlenir ya da uygulamalar yapılır. Bu uygulamaları şu şekilde sıralayabiliriz:

- ✓ Galvanik dizide birbirine yakın metaller seçilir.

- ✓ Küçük anot - büyük katot etkisinden kaçınılmalıdır.
- ✓ Ortamın korozifliğini azaltmak için ortama inhibitör eklenebilir.
- ✓ Her iki metale karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılabilir (katodik koruma).
- ✓ Anodik parçalar kolay değiştirilebilecek biçimde tasarlanır ya da daha uzun dayanması için daha kalın yapılır.

### **2.1.3. Aralık korozyonu**

Korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Özellikle korozyona karşı dayanıklılığı oksit katmanı ya da pasif katmana bağlı olan metaller ya da alaşımlar aralık korozyonuna daha fazla duyarlıdır. Aralık korozyonuna neden olan birikintiler kum, kir, korozyon ürünleri ve diğer birikintiler olabilir. Birikinti yüzeyi kapatıcı olarak etkir ve altında durgun ortam oluşturur. Metal ve metalik olmayan yüzeylerin değme yerlerinde aralık korozyonu olabilir. Conta, ağaç, plastik, cam, beton, asbest, vaks ve tekstil gibi maddeler aralık korozyonuna sebebiyet verebilir.

Bir aralığın korozyona neden olabilmesi için sıvının içine girebileceği kadar geniş, ama durgun bir bölge sağlayabilecek kadar da dar olmalıdır. Bu nedenle aralık korozyonu, genellikle santimetrenin binde biri genişliğindeki aralık ya da daha küçük delikçiklerde olur.

Yakın zamana kadar aralık korozyonun, aralık içinde ve onun ortamı arasında metal iyonu ya da oksijen derişiminin farkından kaynaklandığı sanılıyordu. Ancak yapılan çalışmalar bunun asıl neden olmadığını göstermiştir. Aralık korozyonunun mekanizmasını aydınlatmak için, hava içeren deniz suyu içine daldırılmış perçinlenmiş iki levha düşünölsün. Çözeltinin temas ettiği yüzeylerde çözelti içinde bulunan oksijen derişimine bağlı olarak, belirli bir hızda oksijen indirgenmesi gerçekleşir.



İki plakanın birbirine bağlı olduğu bölgede de başlangıçta çözelti içinde bulunan oksijen kullanılarak oksijen indirgenmesi olur. Buna karşılık bir metal elektronlarını vererek iyonlaşır.



Bu olay aralık içindeki oksijen bitinceye kadar devam eder. Bu dar bölge içine dışardan oksijen difüzyonu oldukça güçtür. Çatlağın hemen dışında oksijen indirgenmesi devam ederken çatlakta yalnızca metal yükseltgenmesi olur. Bu reaksiyonlar sonucu çatlak içinde metal iyonları derişimi gittikçe artar. Bu pozitif yüklü iyonlar çatlak içine dışardan klorürün difüzlenmesine neden olur. Çatlak içinde oluşan metal klorür bileşigi de aşağıdaki reaksiyonla hidroliz olarak pas oluşturur.



Böylece çatlak içinde klorür derişimi artarken aynı zamanda pH değerinde düşme görülür. Bu durum çatlak içindeki korozyon hızının daha da artmasına neden olur. Çatlak dışındaki çözeltinin oksijen derişimi ne kadar fazla ise, çatlak içindeki korozyon hızı o derece yüksek olur.

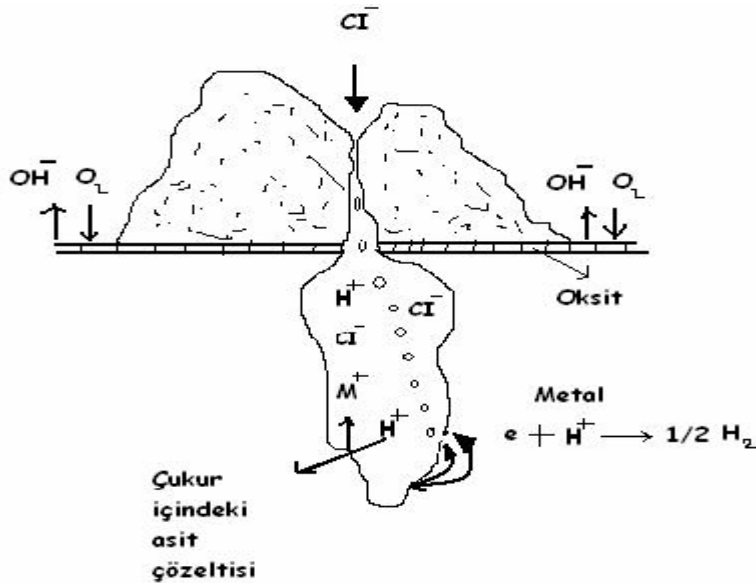
Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki bölgeler ise katot olur. Korozyonun en etkili olduğu bölge, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile korozyonun başlaması için yeterlidir.

Aralık korozyonunu önlemek veya azaltmak için aşağıdaki yöntemler uygulanır:

- ✓ Perçin ve civata ile birleştirmeler yerine lehim kullanılır.
- ✓ Kaplar, tam boşaltma sağlayabilecek bir tasarımda yapılmalıdır. Keskin köşelerden ve durgun bölgelerden kaçınılmalıdır. Tam boşaltma yıkama ve temizlemeyi kolaylaştırır ve kabın dibinde çökelmeleri önler.
- ✓ Donanımlar sık sık denetlenmeli ve çökelekler sık sık uzaklaştırılmalıdır.
- ✓ Mümkün ise, proses sırasında asılı tanecikler (süspansiyonlar) uzaklaştırılmalıdır.
- ✓ Mümkün olduğu kadar teflon gibi absorblayıcı olmayan katı contalar kullanılmalıdır.

#### 2.1.4. Çukur korozyonu

Metal yüzeyinde bazı noktalarda, çeşitli noktalarda başlayan korozyon olayının o noktalarda mikro çukurlar haline dönüşmesi ve gittikçe büyümesi olayıdır. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot metal yüzeyinde açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe derinleşerek metalin o noktada kısa sürede delinmesine neden olur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Çukur korozyonu mekanizması

Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar ve otokatalitik reaksiyonlar hızlı bir şekilde gelişir. Çukur korozyonu sadece durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Genellikle borularda, tank tabanlarında, akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir.

Çukur korozyonunu önlemede, aralık korozyonu için önerilen yöntemler uygulanır. Çukur korozyonuna uğramış ya da uğrama eğilimi olan malzemeler kesinlikle fabrika ya da donanım için kullanılmamalıdır.

### **2.1.5. Kabuk altı korozyon**

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon türü kabuk altının rutubetli olması ve kabuk altının yeterince oksijen almadığı durumlarda gerçekleşir. Kabuk altında sıvı hareketi olmadığından çatlak korozyonuna benzer bir ortam oluşturulmuş olur. Kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken, kabuk çevresi katot olarak korunur.

### **2.1.6. Filiform korozyon**

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon çeşididir. Bu korozyon türü, kabuk altı korozyonu olarak da bilinilir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder.

Filiform korozyonu mekanizması çatlak korozyonun oluşum mekanizması gibidir. Korozyon kaplamanın zayıf bir noktasından başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Kaplama su geçirmediği takdirde korozyon olayı olmaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon

sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı uç noktadan ileriye doğru hareket eder.

Emaye ve lak kaplamalar içine korozyon inhibitörlerin katılması filiform korozyonların doğası ve yayılması üzerine bağlı olarak az etkimektedir.

### **2.1.7. Seçimli korozyon**

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tür korozyona en iyi örnek pirinç alaşımıdır. Çinko bakırdan önce yükseltgenerek korozyona uğrar ve uzaklaşır. Bu seçimli korozyona özel olarak *dezinfikasyon* denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da gözlenir. Alaşımlardan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır.

Pirinç, yaklaşık %70 bakır ve %30 çinkodan oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengini alır. Alaşım poröz bir yapı kazanarak mukavemetini kaybeder. Alaşım içinde çinko oranı arttıkça alaşımın seçimli korozyona dayanıklılığı azalır. Çözeltinin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyona daha elverişlidir.

Dezinfikasyon korozyonunun mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de çözünerek korozyona uğrar. Çinko çözeltide iyonları halinde kalırken, bakır katodik indirgenme ile yeniden metal haline geçer. Bu olay çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı sadece yüzeyde kalmaz. Poröz yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler.



Dezinfikasyon korozyonunu önlemek için en uygun yol, alaşım içindeki çinko yüzdesini %15'in altında tutmaktır. Eğer pirinç içine %1 oranında kalay katılacak olursa korozyon direnci artar. Az miktarda arsenik, antimon veya fosfor katkısı inhibitör etkisi yapar.

### **2.1.8. Taneler arası korozyon**

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Eritilmiş bir metalin katılaşması veya katı halde bulunan herhangi bir ısıtılma işlemine tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozyon ortamına girdiğinde taneler arası korozyon olayı meydana gelir. Bunun en tipik örneği paslanmaz çeliktir. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içindeki karbon ile krom reaksiyona girerek krom karbür bileşimini ( $Cr_{23}C_6$ ) oluşturur. Bu bileşik taneler arasındaki sınırlarda birikerek bu bölgeleri korozyon açısından dayanıksız hale getirir.

Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması nedeniyle de oluşabilir. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir, taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde çelik çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında birikir. Yine buna benzer olarak, paslanmaz çeliklerde taneler arası sınır bölgelerinde krom miktarı çok azdır. Bu bölgeler krom azlığından taneler arası korozyona dayanıksızdır.

Taneler arası korozyon olayına daha çok kaynak yapılan bölgenin sınır çizgilerinde rastlanır. Bu olaya kaynak çürümesi denir. Kaynak yapılan bölgede sıcaklık yükselir ve taneler arasında krom karbür çökeltisi oluşur. Sıcaklığın etkili olduğu bölgeler korozyon bakımından duyarlı hale gelir. Kaynak sırasında yalnız sıcaklığın yüksekliği değil, sıcaklığın etkiye süresi de önemlidir. Bu süre kaynak yapılan malzemenin kalınlığına da bağlıdır.

Örneğin ince levhalar kısa sürede kaynak edilip kısa sürede sıcaklığını kaybeder. Bu süre krom karbür bileşiğinin oluşması ve taneler arasında birikmesi için yeterli olmaz. Dolayısıyla bu durumda kaynak çürümesi olayı da meydana gelmez. Bu açıdan paslanmaz çeliklerin elektrikle kaynak edilmeleri daha uygun olur.

### 2.1.9. Erozyonlu korozyon

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınması olayına *erozyon korozyonu* denir. Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir. Erozyonlu korozyonun tipik bir görünüşü vardır. Akış yönünde gözle görülen oyuklar ve dalga biçiminde yuvarlak oluklar oluşur.

Erozyonlu korozyon birçok metalde görünmekle birlikte, bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Erozyon korozyonunda yüzey temiz halde olup hiçbir korozyon ürünü görünmez. Kural olarak erozyon korozyonu etkisi, boruların bükülen yerlerinde, akış rejiminin bozulduğu bölgelerde görülür. Eğer sıvı, katı partikül taşıyorsa veya hava kabarcıkları varsa erozyon korozyonu şiddeti artar.

Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına çok duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşmaz ve metal korumasız kalan bölgelerde şiddetli korozyona uğrar.

Erozyon korozyonu ile ilgili hasarları en aza indirmek ya da önlemek için aşağıdaki işlemler uygulanır:

- ✓ Erozyon korozyonuna daha dayanıklı malzemeler kullanmak

- ✓ Tasarımı iyi yapmak
- ✓ Korozi ortamın değiştirilmesi
- ✓ Malzemeyi kaplamak
- ✓ Katodik koruma uygulamak

#### **2.1.10. Kaviteasyon (oyuk hasarları)**

Oyuk hasarları (kaviteasyon), erozyonlu korozyonun özel bir şeklidir. Akışkan içinde bir gaz veya buhar kabarcığının bulunması halinde, bu basınçlı gaz metal yüzeyi üzerinde bulunan herhangi bir engel nedeniyle patlayarak o bölgede yıpranmaya neden olabilir. Bu olay genelde hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa paletlerinde ortaya çıkar.

Oyuk hasarları (kaviteasyon) olayının mekanizması şu şekilde açıklanabilir. Normal hızdaki akışlardan çok yüksek olan akış hızlarında bazı bölgelerde vakum oluşabilir. Bunun sonucu olarak sıvı buharlaşabilir veya sıvı içinde bulunan çözünmüş gazlar ayrışır. Böylece sıvı içinde düşük basınçlı gaz kabarcıkları meydana gelir. Bu kabarcıklar akış hızının azaldığı bölgelerde genellikle metal yüzeyine yakın bir yerde sönerler. Bu olay metal yüzeyinde kuvvetli bir emiş yaparak metalin oyulmasına neden olurlar.

Genel olarak oyuk hasarlarından (kaviteasyon), erozyonlu korozyonu önlemek için uygulanan işlemleri uygulayarak korunabilir.

#### **2.1.11. Gerilmeli korozyon çatlaması (stres korozyonu)**

Korozi ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz.

Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur.

Bu tip korozyona saf metallere çok alaşımlar duyarlıdır. Burada önemli olan yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı etkisi yoktur. Korozif ortam stres korozyonun oluşmasına yardımcı olur. Örneğin amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler, nitrat çözeltileri içinde karbon çeliğinin stres korozyonu daha şiddetli şekilde yürür. Stres korozyonu taneler arası yapıda olabileceği gibi taneler üstü yapıda da olabilir.

Stres korozyonunu önlemek için, ya stres korozyonuna dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da korozif ortam etkisiz hale getirilmelidir. Stres korozyonunun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılmalıdır. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkinliğini azaltmak amacıyla suların alkali karakterde olması istenir. Bazı perçin boşluklarında kostiğin buharlaşması sonucu konsantrasyon artışı meydana gelir, bu bölgelerde çatlak oluşabilir.

### **2.1.12. Yorulmalı korozyon**

Periyodik olarak yükleme - boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur.

Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına yorulma veya yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir.

Yorulmalı korozyonun önlenmesinde ya korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla inhibitörler veya

katodik koruma düşünülebilir. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir.

### **2.1.13. Hidrojen kırılmalığı**

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı  $H + H \rightarrow H_2$  şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdaki uzaklaşır. Hidrojen atomlarının bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artışına neden olur. Hidrojen molekülünün metal içinden difüzyon imkanı olmadığından metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir. Örneğin, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklarda oluşabilir.

### **2.1.14. Kaçak akım korozyonu**

Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı treni veya bir kaynak makinesi çevrede bulunan metalik yapılar üzerinde korozyona neden olabilir. Boru hattı zeminden daha iletken olduğu için kaçak akımlar boru hattına girmeyi tercih ederler. Akımın boru hattına girdiği bölgeler katot, akımın borudan çıktığı bölgeler anot olur ve korozyona uğrar. Kaçak akım korozyonunu önlemek için, öncelikle kaçak akımların yapıya girmesinin önlenmesi gerekir. Kaçak akım etkisi altında kalan bölgelere direnç koyularak, kaçak akımların bu metal yoluyla taşınması sağlanır. Özellikle raylı taşıt araçlarından çevreye kaçan akımların çevredeki boru hatları üzerindeki korozyonunu önlemek için, boru hattı ile ray arasına ayarlanabilen

bir direnç konularak kaçak akımların kontrollü bir şekilde bu metalik bağ üzerinden geçmesi sağlanabilir.

### 2.1.15. Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon, bazı mikroorganizmaların korozyon hızını artırması ile olur. Mikroorganizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Bu bileşenler korozyon hızını artırır. Bazı hallerde mikroorganizmanın kendisi elektrokimyasal reaksiyona katılır. Sülfür bileşikleri bakteriler tarafından elementsel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir. Thiobacillus thio oxidans gibi bazı aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementsel kükürdü sülfata oksitler. Reaksiyon sonucu sülfürik asit oluşur.



Anaerobik bakterilerden olan desulfovibrio bakterisi sülfatı indirger. Bu tür bakteriler hidrojeni kullanarak sülfat iyonlarını sülfür haline indirger.



Oluşan sülfür iyonları H<sub>2</sub>S haline dönüşerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. Bu nedenle mikrobiyolojik korozyon ürünlerinde daima sülfür bileşiklerine rastlanır. Normalde korozyon olayının rastlanmadığı yerlerde mikrobiyolojik korozyona çok ender rastlanır.

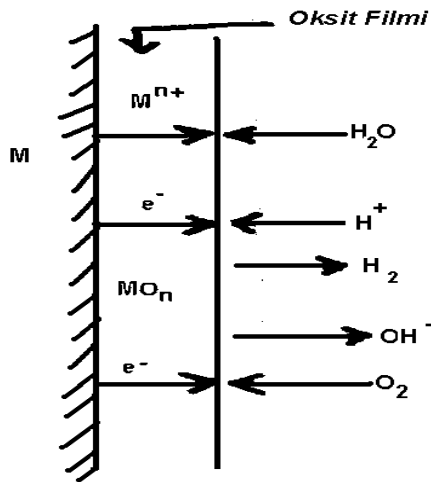
Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için, pH derecesinin değiştirilmesi, aralıklı olarak dezenfeksiyon yapılması veya organo-metalik metal bileşikleri kullanarak mikro canlıların öldürülmesi yoluna gidilir. Ancak birçok mikroorganizma bu zehirleyicilere çok kısa zamanda adapte olabilir.

## 2.2. Pasiflik

Bir metal veya alaşımın termodinamik açıdan  $e^-$  vermesi gereken bir ortamda korozyona karşı direnç göstermesine *pasiflik* denir [21].

Diğer bir ifade ile pasiflik iyon haline gelen metalin, yüzeyinden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine oksijenle birleşerek yüzeyde çökeliş, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keserek korozyonun daha fazla sürmesinin önlenmesi şeklinde tanımlanabilir [22].

Bir metalin bulunduğu ortamda potansiyeli arttığı zaman (anodik bir potansiyel uygulayarak ya da ortama yükseltgeyici ekleyerek) korozyon hızı önemli miktarda azalıyorsa metal *pasifleşiyor* denir. Basitçe, bir metalin bazı çevre koşullarında elektrokimyasal ve kimyasal tepkime verme yeteneğini yitirmesi olarak da tanımlanabilir.



Şekil 2.2. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu

İndirgeme için gerekli  $e^-$ 'lar oksit/çözelti ara yüzüne difüzyon veya tünelleme yoluyla oksit boyunca ilerleyerek ulaşırlar. Oksitlenme reaksiyon hızı metal iyonunun oksit tabakası kalınlığı boyunca yavaş hareketi ile sınırlanmıştır.

Oksit tabakası boyunca oluşan elektriksel alanın büyüklüğü metal iyonunu göçe zorlayan faktördür. Elektriksel alan ne kadar büyükse M/MO ara fazında oluşan  $M^{n+}$  iyonu o kadar hızlı olarak MO/çözelti ara fazına gider. Oksit tabakası oksitle suyun doğrudan teması sonucunda hidroksit tabakası olarak büyümeye devam eder veya çözelti içinde oluşup oksit filmi üzerinde birikir.

Metal veya alaşımın korozyon direnci, oksit filminin elektronik ve iyonik iletkenliğine bağlıdır. Örneğin demir oksit gibi bazı oksitler göreceli olarak iyi elektronik iletken ve zayıf iyonik iletkenlerdir. Buna rağmen alüminyum oksitin hem iyonik hem de elektronik bakımından iletkenliği düşüktür. Bu ise, demirin alüminyuma göre korozyon direncinin daha düşük olmasına sebep olur.

Pasif örtünün kararlılığı metal yüzeyine iyi tutunması, ince olması ve düşük çözünme hızına sahip olması gibi bazı koşullara bağlıdır. Yapısı ne olursa olsun bu örtü, metali korozyona neden olan ortamdan korur niteliktedir ve bu sayede krom - nikel çelikleri, krom çelikleri, bakır - nikel ve titan alaşımları gibi pasifleşme eğilimi yüksek olan malzemeler, korozyon etkisi fazla olan oksitleyici ortamlarda güvenilir şekilde uzun süre kullanılabilirler [15].

### **2.3. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri**

*Malzeme seçimi:* Korozyonu önlemenin en genel yolu, kullanıldığı yere göre uygun yani en az korozyon reaksiyonu oluşacak şekilde metal ve alaşımlarının seçilmesidir.

*Ortamın değiştirilmesi:* Ortamın değiştirilmesi korozyonun azalmasını sağlar. Bu değiştirmeler çoğu kez şöyledir:

- Sıcaklığın değiştirilmesi,
- Hızın azaltılması,
- Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması,



- Değişimin değiştirilmesi.

*Inhibitörler:* *Inhibitör*, bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan veya önleyen kimyasal bir maddedir. İnhibitörler ya anot tepkimelerini ya katot tepkimelerini ya da her ikisinin hızlarını azaltarak korozyonu yavaşlatırlar.

*Dizayn:* Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olur. Dizaynda mekanik direnç gereksinimi yanında korozyona karşı direnç de düşünölmelidir.

*Metal yüzeylerinin ön işlemleri:* Metallerin yüzeylerine çeşitli tipte kaplamalar yapılmadan önce metal yüzeylerinin yağ ve tuz gibi kirlere, oksit katmanları ve pas gibi oksitlerden özenle temizlenmesi gerekir.

*Kaplamalar:* Metalin, başka bir metal ile veya ametal bir madde (fosfat gibi) ile kaplanması sonucunda, metal ve ortamı arasında etkili bir engel oluşur. Her iki yolla da tam bir engel sağlanmalıdır. Gözeneklilik gibi kusurlar, hızlı lokalize korozyonlara neden olur.

*Anodik koruma:* Elektrokimyasal ya da aktif koruma yöntemlerinden biridir. Anodik koruma tekniği elektrot kinetiği ilkeleri kullanılarak geliştirilmiştir. Bir metali anodik olarak korumak için potansiyostat kullanılır.

*Katodik koruma:* Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Katodik koruma boru hatları, gemiler, limanlar v.b., toprak ve su gibi elektrolit ortamlarına gömülmüş ya da daldırılmış yapılara uygulanır [2].

## 2.4. İletken Polimerler

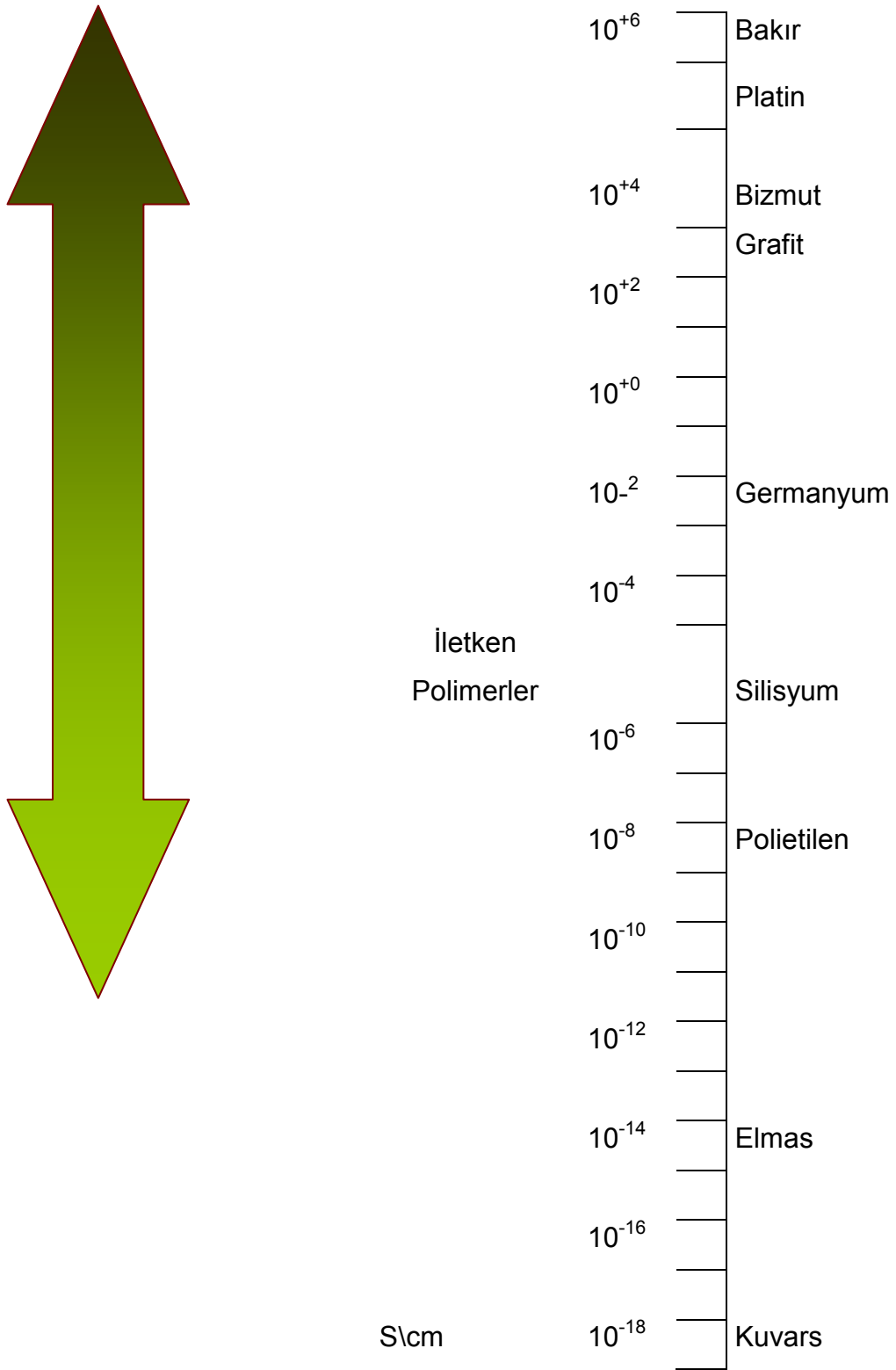
### 2.4.1. İletkenlik ve polimerlerde iletkenliğin açıklanması

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmeleri gerekir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji bandlarında hareket ederler. Her enerji bandının kendine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Elektronların ise bir enerji bandında bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir.

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine yakın olması gerekir. Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyükse madde yalıtıcıdır.

Metallerde bu iki bandın üst üste gelmesi ve elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmış olur. Bazı polimerler metallerle yalıtkanlar arasında bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere *iletken polimer* denir. İletken polimer sentezinde  $\pi$  elektronunun dağılımı önemli rol oynar. Konjuge  $\pi$  bağlarına sahip olan molekülde  $\pi$  bağı elektronlarının etkileşmesiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir [23].

İletken polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik  $1 \times 10^{-17} \text{ S.cm}^{-1}$  ile  $1 \times 10^2 \text{ S.cm}^{-1}$  aralığında değişmektedir. Şekil 2.3'de iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir [24]. İletken polimerleri sentezlemek üzere ilk çalışmalarda pirol, tiyofen, anilin ve bunların türevleri olan bileşiklerin kimyaca inert olan altın, platin, grafit, camı karbon gibi elektrotlar üzerinde anodik elektropolimerizasyonu ile homojen ve yapışkan bir iletken polimer film oluşturulabilmiştir [25].



Şekil 2.3. İletkenlik cetveli

### 2.4.2. İletken polimer filmlerde yükün taşınması ile ilgili modeller

Elektronik iletken polimerler polikonjuge, poli aromatik veya poliheterosiklik moleküllerdir. Dopingli halde yüksek elektronik iletkenlik gösterirler. Bu nedenle sadece fizikçiler değil elektrokimyacılar da bu malzemelere ilgi duymuşlardır. Kimyacıların ve fizikçilerin konuya yaklaşımları farklı olduğundan bu sistemlerde yükün taşınması ile ilgili iki farklı yorum yapılmıştır. Fizikçiler bu malzemelerin kuru halde iken dopingli/dopingsiz hallerinin iletkenliğini merak ederlerken, elektrokimyacılar bunların elektrolit çözeltileri ile temasta iken özelliklerinin ne olacağını anlamak isterler. Şüphesiz redoks polimer filmlerindeki elektron atlaması ile yükün taşınması işlemi, yüzeydeki delokalize band yapısı ile elektron taşınması işleminden farklıdır. Ayrıca polimer zincirleri ve çözeltideki karşı iyon ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşme iletme mekanizmasına etki edecektir. Zincirler arası elektron taşınmasıyla sağlanan iletkenliğe, aynı zincirin değişik konjuge kısımlarına elektron atlaması da etki edecektir. Çünkü mükemmel yapıdaki zincir oluşumu imkansızdır. Redoks polimerlerinde olduğu gibi filmin şarj/deşarj işlemi sırasında karşı iyonlar da işe karışır. Sorpsiyon/desorpsiyon işlemleri de cereyan eder.

İki polimerik film (redoks polimerleri ve iletken polimer film) arasında pek çok benzerlik vardır. Birincisi iletken polimer çok belirli şekilde redoks özelliği gösterir. Yarı iletken fiziğinde doping, ana madde içine çok az miktarda dopant taneciğinin girme işlemidir. Dopingli ve dopingsiz hallerin iletkenlikleri arasında çok büyük fark vardır. Konjuge polimerlerde doping işlemi bir yük transfer reaksiyonudur, polimerin kısmi oksidasyonu (nadiren indirgenmesi) ile sonuçlanır. İletken polimer filmler redoks polimerleri ile karşılaştırıldıklarında kendine has özellikler gösterirler. Yarı oksitlenmiş haldeki iletkenlikleri indirgenmiş hallerindeki iletkenliklerinden çok daha büyüktür. Redoks işlemini tamamlanmasından sonra çok büyük kapasitif akım gösterirler ve film karşı iyon konsantrasyonunca doymamıştır. Bazı hallerde protonlanma (örneğin Pani) film iletkenliğinde artmaya neden olur.

Hem yük taşıma, hem de yük transfer işlemleri çok hızlıdır ve aktivasyon enerjileri redoks polimer filmleri ile karşılaştırıldığında çok küçüktür.

İletken polimer filmlerli elektrotlarda yük taşıma mekanizmasını açıklamak için çeşitli modeller önerilmiştir. Bazı araştırmacılar delokalize band modelinin geçerli olduğunu önermişlerdir. Yani yükler ve ortaklanmamış elektronlar çok sayıdaki monomer birimleri üzerinde delokalizedir [26].

Başka bir grupta kimyasal model tercih etmektedirler. Bu modelde yük polimer zincirde veya en azından bazı monomer birimlerinde lokalizedir. Yükün taşınması işlemi malzemeden malzemeye değişmekte ve yükün taşıma mekanizması da tam olarak aydınlatılamamaktadır. Tek bir malzemenin bile değişik yapıları olabilmekte, yük taşıma mekanizması ve yük taşıyıcıların tabiatı değişik olmaktadır.

Yük taşıyıcıları solitonlar (malzeme yapısında nötral defektler, örgü bozukluğu), polaronlar (aynı zincirde nötral ve yüklü soliton, kimyacılar göre radikal katyonlar) ve bipolaronlar (iki yüklü defekt bir çift oluşturur, oksitlenmiş dikatyon şekli) olabilir.

Örneğin trans poliasetileninde solitonlar ve polaronlar polimer zincir boyunca hareketlidir. Malzemenin doğal iletkenlik kazanmasına neden olur. Teorik hesaplamalar iki polaronun birbirini iteceğini iki izole yüklü defekt halinde kalacağını gösterir. Poliasetilenin tersine non dejenere benzenoit ve daha yüksek enerjili kinoit konfigürasyonu içeren poli-p-fenilende iki yüklü defekt bir çift (bipolaron) yapar. Polaron ve bipolaron defektlerinin her ikisi de beş halka üzerinde delokalizedir. Yüksek dopingli hallerde bipolaronlar değerlik ve iletme bantları arasında bipolaron bandı oluştururlar.

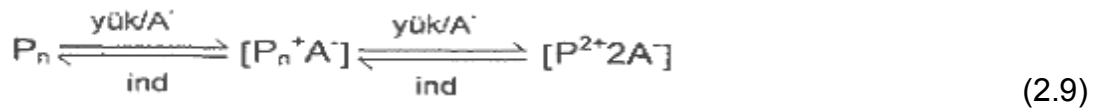
Pani de olduğu gibi durum bazen daha da karışıktır. Polaron ve bipolaron terimleri  $1e^-$  ve  $2e^-$  lu yükseltgenmelere karşılıktır. Polimerin protonlandığı durumlarda yapıda önceden polaron veya bipolaron olmasına gerek yoktur.

Genies ve Lapkowski'nin voltametrik ve esr çalışmalarına göre elektron transferi ile polaron ve bipolaron meydana gelir [27]. Polimer oksidasyon sırasında yapı değişir. Yine onların çalışmasına göre stabilizasyon rezonansla değil deprotonasyonla olur. Bu konuda değişik açıklamalar vardır. Bazı çalışmalarda iletkenlik ve spin (polaron) konsantrasyonu arasında iyi bir korelasyon olduğunu göstermiştir. Yüksek doping konsantrasyonunda bipolaron oluşumuna işaret etmek üzere iletkenlikte düşme gözlenmiştir.

Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiçbirisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar. Bir polimeri iletken hale dönüştürmek için polimeri kütlece %10-50'si aralığında dopant ilave etmek gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır [28].

### 2.4.3. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları

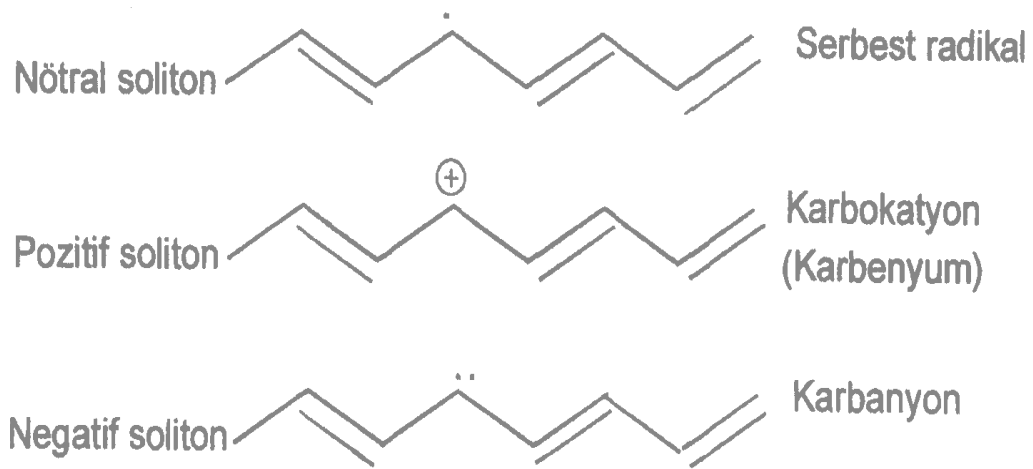
Bir polimere doping olayı kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Yükselgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Burada  $P_n$ , polimer zincirinin bir kısmını gösterir. İlk basamak polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. İkinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun olduğu bipolaron oluşumudur. Ayrıca ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü ve nötral kısımları arasında bir yük transferi kompleksleri oluşabilir ( $P_m$  polimeri gösterir).



Soliton, polaron ve bipolaron yapılarını kısaca şöyle açıklayabiliriz. İletkenliğin doping yapmak suretiyle artırıldığını daha önceden söylemişiz. Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık  $1.0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$  artmıştır.  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  ya da  $\text{HClO}_4$  gibi p-doping maddelerini kontrollü ilave etmek suretiyle yapıdan bir elektron koparılır ve pozitif bir soliton veya nötral bir soliton oluşturulur.



Şekil 2.4. Polianilin'in farklı radikal yapıları

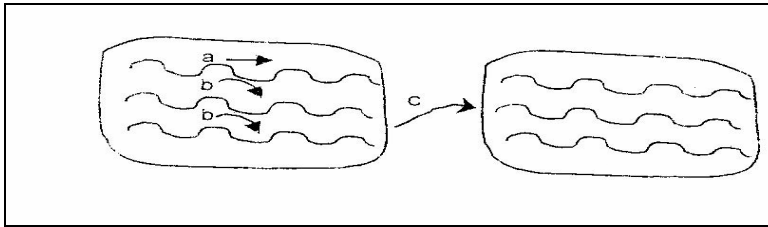
Benzer bir şekilde negatif bir soliton da, polimerin elektron verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele edilmesi sonucu, orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur. Oluşan soliton yapıları içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyum (karbokasyon) kararlı kılar. Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu enerji bandları, değerlik ve iletkenlik bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

Band modeline göre iletkenlik , bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığ boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığ üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya

doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya *polaron* veya *radikalkatyon* denilir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hoping) hareketi yapabilirler.

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna *atlama (hopping) olayı* denilmektedir [29]. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- a) Bir kristal yapıda zincir üzerinde
- b) Bir kristal yapıda zincirden zincire
- c) Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 2.5. Atlama (hoping) olayı

- a) Zincir üzerinde yükün taşınması
- b) Zincir arasında yükün taşınması
- c) Partiküller arasında yükün taşınması

Bu nedenle izole edilmiş biryük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denilir. Bipolaronlar iki radikalin birleşerek yeni bir  $\pi$  bağı oluşturması ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli (p-fenilen) ile diğer polikonjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron ve bipolaronların sayesinde oluşur (30).



#### 2.4.4. İletken Polimer Sentez Yöntemleri

İletken polimer sentezlemek için daha çok şu yöntemler kullanılmaktadır :

##### Elektrokimyasal polimerleşme

Elektrot yüzeyinde oluşan radikalleri belirlemek üzere çeşitli maddelerin elektroliz ortamına konulması yaygın olarak uygulanan analitik bir yöntemdir. Ancak bu maddelerin bazılarının elektroliz esnasında polimerleşmelerinin bulunması bilim adamlarının ilgi odağı olmuş ve elektroliz esnasında polimerleşme tepkimelerini başlatmada yeni bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bu yöntemde monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur.

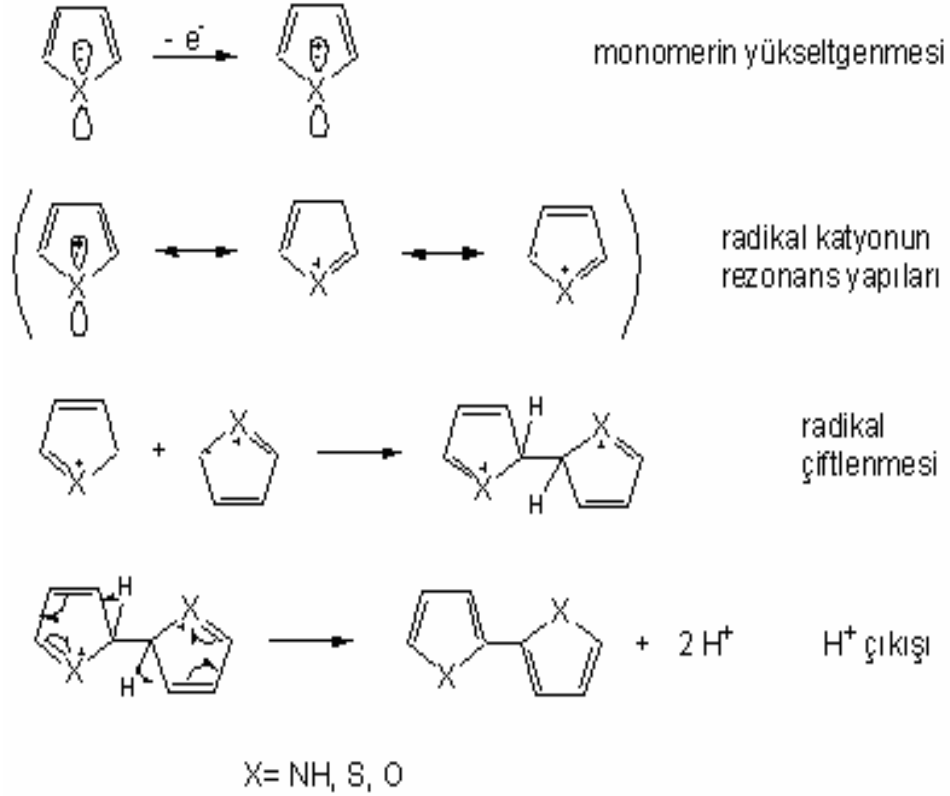
Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yönleri vardır. Bunları şöylece sıralayabiliriz:

- i. Polimerleşmenin oda sıcaklığında yapılabilmesi,
- ii. Polimerin, monomer, katalizör ve çözücünden ayrılması gibi hiçbir işlem gerektirmemesi,
- iii. Polimerin; elektrot yüzeyinde, film olarak oluşması,
- iv. Potansiyelin ya da zamanın değiştirilmesiyle film kalınlığının kontrol edilebilmesi,
- v. Homojen filmler elde edilmesi,
- vi. Başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi,
- vii. Seçici potansiyel kontrolü ile istenilen özellikte kopolimerlerin üretilebilmesi,
- viii. Elektron potansiyeli, monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebildiği için kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan

- monomerleri (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar v.b. ) uygun elektrot potansiyeli ile kolayca aktiveleştirilebilmesi,
- ix. Hiçbir çözücüde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında IR, UV, Raman, ESR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesine imkan vermesidir.
- x. Yöntemle tek basamakta polimer elde edileceği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir.

#### *Elektrokimyasal polimerleşme mekanizması*

İletken polimerlerin sentezi polimerlerin sentezi gibi gerçekleşmektedir [31]. Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Başlama reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda radikal katyonun oluşması ile gerçekleşir. Büyüme basamağı, monomer katyonların çiftlenme reaksiyonlarıyla zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerle de zincir büyümesi ile gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerin çiftlenmesi ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerin çiftlenmesi ile gerçekleşir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması [32]

### Kimyasal polimerleşme

Tüm sentez yöntemleri arasında kimyasal polimerleşme büyük miktarlarda iletken polimer sentezlemek mümkün olduğu için kullanışlı bir metottür. Kimyasal polimerleşmede monomerlerin radikal katyonlar oluşturarak bunların birbiri ile birleşmeleri gerçekleşmektedir. Kimyasal yöntemde uygun doping maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir.

### Kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme

Bu yöntemde önce kimyasal olarak iki veya daha fazla monomerlerden oligomerler hazırlanmakta, daha sonra elektrokimyasal yöntemle kopolimeri sentezlenerek yapı analizleri yapılmaktadır. Yapılan bir çalışmada [33], 2,5 tienilin ve 2,5 furanilen birimlerinden oluşan oligomerik yapı önce kimyasal

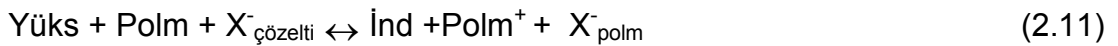
olarak sentezlenmiş, sonra bu birimlerden elektrokimyasal yöntemle kopolimerler elde edilmiştir. Tiyofen ve furanın yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla 2,07 V ve 1,76 V olduğu halde, tiyofen ve furandan oluşan oligomerin 1,60 V da polimerleştiği dolayısıyla yükseltgenme basamağının her bir monomerinkinden daha düşük olduğu bulunmuştur.

#### 2.4.5. İletken polimerlerin redoks özellikleri

Bazı iletken polimerler hem iyonik ve hem de elektronik iletken gibi davranır. Bu nedenle böyle elektrotların gösterdiği açık devre potansiyeli çözeltideki iyonun cinsine ve redoks çiftinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Redoks çifti konsantrasyonu  $10^{-4}$  den daha büyük ise, iletken polimer kaplı elektrot, tersinir redoks potansiyeli gösterebilir. Elektrolit çözeltisinde bir redoks çifti varsa iletken polimerin redoks davranışı için Maksymiuk ve arkadaşları iki mekanizma önermektedirler [34].

##### Mekanizma 1

Bu mekanizmaya göre polimer redoks reaksiyonuna uğrarken çözelti ile ( $M^+$ ,  $X^-$ ) iyonları alışverişinde bulunur. Bu proses şematik olarak aşağıdaki gibidir:



Burada;

Yüks : Yükseltgenme

Polm : Polimerin indirgenmiş şekli

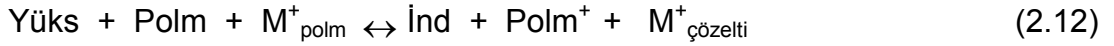
$X^-_{\text{çözelti}}$  : Çözeltideki anyonlar

İnd : İndirgenme

$\text{Polm}^+$  : Polimerin yükseltgenmiş şekli

$X^-_{\text{polm}}$  : Polimere tutunan anyonlardır.

Bu reaksiyon küçük ve hareketli iyonlar varken sentezlenen p-doplu polimerler için geçerlidir. Polimer eğer immobilize negatif yüklü gruplar veya anyonlar içeriyorsa mekanizma aşağıdaki gibidir:



Burada;

Yüks : Yükseltgen madde

Polm : Polimerin indirgenmiş şekli

$\text{M}^+_{\text{polm}}$  : Polimerdeki metal katyonları

İnd : İndirgen madde

$\text{Polm}^+$  : Polimerin yükseltgenmiş şekli

$\text{M}^+_{\text{çözelti}}$  : Çözeltideki metal katyonları.

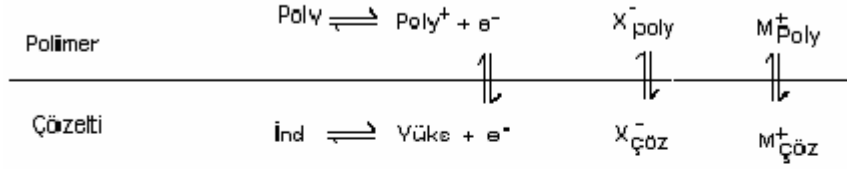
Bu iki reaksiyon uç halleri gösterir. Aslında redoks dengesi kurulurken iki reaksiyon da olur. Polimer oluştuktan sonra elektrik devresi, polimer belli bir oksidasyon halinde iken kesilirse polimerin ve redoks çiftinin potansiyeline göre bu dengeler sağa veya sola kayar. Buna göre açık devre potansiyeli değişir.

Ölçülen açık devre potansiyeli bir çeşit karma potansiyeldir. En sonunda redoks sisteminin potansiyeline ulaşılır.

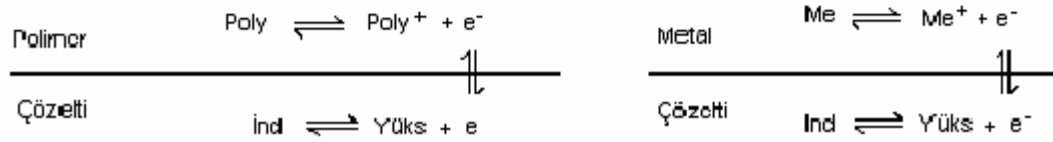
## Mekanizma 2

Eğer polimer malzemede yüksek konsantrasyonda elektronik yük taşıyıcılar varsa ve polimer/çözelti ara fazında iyon transfer işlemi engellenmişse, mekanizma Şekil 2.7'deki gibidir.

## Mekanizma 1



## Mekanizma 2



Şekil 2.7. Redoks özelliği olan iletken polimerlerde iletme mekanizması

İkinci mekanizmaya göre ara fazdan herhangi bir iyon geçişi olmadan iletken polimer/çözelti ara fazı arasındaki elektrik potansiyel farkı ideal polarize bir elektrottaki gibi değişir. Açık devre potansiyelini takip ederek iletken polimerin potansiyelinin hangi mekanizmaya göre değiştiği deneysel olarak gösterilmiştir [35].

İletken polimer filmle kaplı elektrot en az üç fazdan oluşmuştur. Birincisi elektronik iletken olan metal fazı, ikincisi elektrokimyaca aktif olan polimer tabaka ve üçüncüsü ikinci sınıftan iletken olan elektrolit fazıdır. Polimer tabaka genellikle karma iletkenlik (iyonik ve elektronik) gösterir. Çözeltideki iyon veya moleküllere elektron aktarımı bu fazların sınırlarında olur. Polimer film reaksiyonu kolaylaştıran bir ortam olarak hareket eder. Bu düşünceye göre birinci dereceden iletken olan metal bildiğimiz anlamda elektrottur. Metal için elektrot teriminin kullanılması, eğer reaksiyon polimer film içinde oluyorsa doğrudur. Murray [17] bu tarz elektrotlara redoks polimer filmlili elektrot demiştir. Ona göre redoks filmlili elektrot, elektroaktif merkezleri olan mono moleküler katmanlardan oluşmuş herhangi bir iletkenidir.

Polimer filmlerli elektrotlar kimyasal yapılarına, yüzey tabakalarındaki yükün iletme şekillerine bağılı olarak iki sınıfa ayrılabilir. Redoks polimerleri ve iletken polimerler (polianilin, polipirol gibi). Redoks polimerleri bütün yapı içine dağılmış oksitlenip indirgenebilen lokalize redoks yerleri içerirler. İletken polimer sınıfında ise elektrokimyasal dönüşmeler makro moleköl bağlarında düzenlenmelere neden olur. Bu sistemler kısmen oksitlenmiş halde yüksek elektronik iletkenlik gösterirler.

#### **2.4.6. Polimer filmlerli elektrotların diğere elektrotlarla karşılaştırılması**

Bildiğimiz normal tipteki elektrotlarda elektrot reaksiyonunun olması için elektroaktif madde yüzeye taşınmalı ve daha sonra yüzeyde elektron aktarım reaksiyonu cereyan etmelidir. Bu işlemler olurken elektrokimyasal reaksiyondan önce homojen veya heterojen kimyasal reaksiyonlar olabilir. Siklik voltametri ve kronoamperometri gibi çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılarak, mekanizma aydınlatılması yapılabilir. Çözeltide elektrik akımı iyonlarla taşınır. Taşınma difüzyon, migrasyon veya konveksiyonla olur. Bu iyonların yüzeyde reaksiyon vermesi gerekmez. Yüzeye kütle aktarımından elektrokimyasal potansiyel gradienti sorumludur.

Polimerle modifiye edilmiş elektrotlarda durum biraz daha farklıdır. Reaksiyon polimer film aracılığıyla olduğundan konveksiyon ve migrasyonun elektroaktif maddenin reaksiyon hızına etkisi yoktur.

Özellikle redoks polimerlerinde redoks yerleri polimer zincire kovalent bağlarla bağılı olduğundan serbest difüzyon söz konusu olamaz. Bu durumda elektrokimyasal metotlarla elde edilen deney sonuçlarını yorumlayabilmek için ayrıca bazı varsayımlar yapmak gerekir. Varsayımlar yapılırken polimer zincirlerin açılı bir ağ yapısında olduğu da hatırdan çıkarılmamalıdır. Yavaş taramalı siklik voltametrik yöntemle yüzeyde oksitlenip indirgenebilen yerlerin

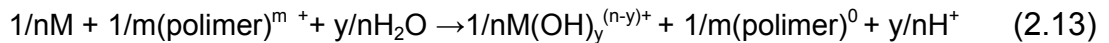
yüzey konsantrasyonu  $10^{-8}$  -  $10^{-6}$  mol/cm<sup>2</sup> bulunmuştur. Pek çok halde de bütün redoks yerleri reaksiyon vermez. Dolayısıyla elektronların filmi nasıl geçtiklerinin açıklanması gerekir. Çünkü deneyin yapıma süresinde büyük polimer zincirlerin yüzeyde difüzlendikleri düşünülemez. Bu nedenle komşu redoks yerleri arasında değiş tokuş işlemi ile (veya elektron atlaması ile) olduğu varsayılır [35].

İletken polimerler de delokalize elektronlar konjuge sistemler arasında hareket edebilirler (zincirler arası iletme). Yani zincirler arasında ve örgü bozukluğu olan yerlere elektron atlaması ile iletme olabilir. Bu bildiğimiz anlamdaki elektrot reaksiyonuna benzemez. Uzun mesafeli elektron aktarımı olup elektronik iletim ve kimyasal reaksiyon birlikte olur.

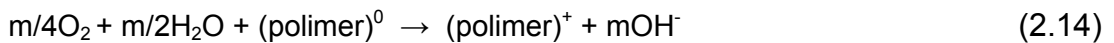
Elektron taşınması ne şekilde olursa olsun, film içinde elektronötralliği sağlamak için elektroaktif iyonların taşınması ile de yük taşınır. Karşı iyonların film içindeki hareketi de hız belirleyebilir.

#### 2.4.7. İletken polimerlerin korozyondan koruma mekanizması

İletken polimer filmin metal potansiyelini stabilize ettiğine ve potansiyelinin pasiflik bölgesinde kalmasına yardım ettiği önerilmektedir [58]. Polimer film üzerinde oksijen indirgenmesi, polimerin metali oksitlerken harcanan yükünü geri kazandırır. Bu nedenle metal potansiyeli pasif bölgede, metal de minimum çözünme hızında kalır.



Yukarıdaki reaksiyona göre polimer indirgenir, metal hidrokside veya oksidine yükseltgenir. Daha sonra oksijen (polimer)<sup>0</sup> üzerinde indirgenirken (polimer)<sup>0</sup> da yeniden (polimer)<sup>m+</sup>ya yükseltgenir [34].





Bu konuda birbirine benzer görüşler ileriye sürülmüştür. Krstajic ve arkadaşlarına göre Ppy filmleri ile kaplı çelik elektrot başlangıçta Ppy redoks sisteminin potansiyelini gösterir. Elektrot 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde bu potansiyelini muhafaza edemez. Film elektrolitin etkisi altında porlardan metalin de çözünmesi ile artan bir iyon alışverişi ile indirgenmiş hale geçer. Empedans ölçmeleri bu esnada filmin kısmen indirgenmiş olduğunu, elektrolit içinde daha uzun bekleme süresinde indirgenen miktarın artarak film iletkenliğinin ve yumuşak çeliğin korozyon hızının azaldığını göstermiştir.

#### **2.4.8. İletken polimerlerin korozyon çalışmalarında kullanılması**

Korozyon ham madde stoklarının sinsi tüketicisi olarak tanımlanır. Korozyon elektrokimyasal bir olaydır ve üstelik elektrik akımının etkisiyle birlikte olur. İç yüzeylerde akım olmadığında uygun çevre sağlanarak korozyon azaltılabilir. En iyi korozyon koruması çevresinden metali ayıran bir bariyer yapmaktır.

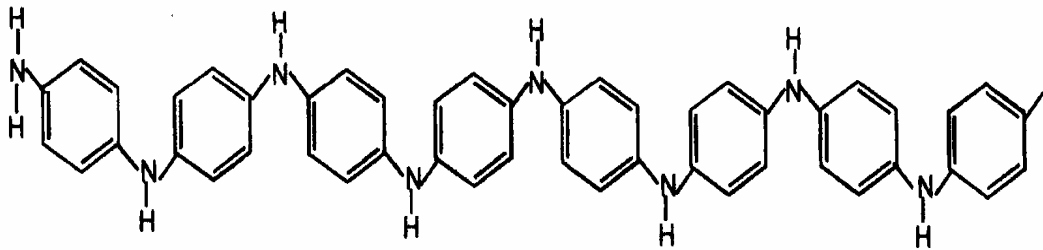
Metallerin iletken polimer kaplanarak korunabileceği fikrini ilk defa 1985 yılında MacDiarmid ileri sürmüştür [36]. Aynı yıl DeBerry polianilini paslanmaz çelik üzerinde kaplayarak, sülfürik asit ortamında çıplak çeliğe göre korozyon hızının önemli oranda azaldığını bildirmiştir [37]. Nagels ve arkadaşları yumuşak çelik üzerine polianilin (Pani) ve polipirrolü (Ppy) elektropolimerizasyon yöntemiyle kapladıktan sonra yaptıkları testlerde Pani'nin korozyonu önlemede herhangi bir etkisinin olmadığını, Ppy'nin önemli bir koruma sağladığını ancak, oluşan filmlerin mekanik olarak yetersiz olduğunu ve oldukça kırılğan olduğunu saptadılar. Bu amaçla iletken polimerlerin kolay indirgenme ve yükseltgenme özelliklerinden dolayı var olan boşlukları veya darbe ile oluşan çizikleri tamir edebileceği düşüncesiyle, metalleri iletken polimerle kaplayarak korozyondan koruma etkinliği araştırılmıştır. Ahmad ve MacDiarmid Pani'yi çelik üzerinde kimyasal yoldan elde etmiştir [38].

Kabasakaloğlu ve Kıyak [39], tetrabütül amonyumperklotat, tetraetil amonyumtetrafloroborat ve tetrabütül amonyumhekzaflorofosfat içeren asetonitril çözeltilisinde çeşitli potansiyelerde politiyofen oluşturmuşlardır. Tiyofen için korozyona karşı en etkin elektropolimerizasyon potansiyelinin 1 V-1,4 V aralığı olduğunu belirlemişlerdir.

## 2.5. Polianilin

Pani zincirinde bükülebilir  $-NH-$  grupları bulunmaktadır. Pani nin protonlanması, deprotonlanması ve diğer pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yapısındaki  $-NH-$  grubundan ötürü olduğu söylenebilir.

Polianilin, polimer dünyasına ilk olarak 1862 yılında anilinin asidik şartlarda yükseltgenmesi ile girmiş ve elde edilen polimere anilin siyahı adı verilmiştir. Bu tarihten sonra organik kimyacılar anilin siyahı adı verilen bu polimerin yapısını aydınlatmaya çalışmışlar ve Willstatter ve arkadaşları halkadan oluşan indamin yapısını önermişlerdir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Indamin yapısı

Önerilen bu ilk yapıdan sonra yapı aydınlatmak için pek çok araştırmacı anilin siyahı üzerinde çalıştı. 1911 yılında Mecoy ve Moore tarafından anilin siyahının elektriksel iletken olduğu bulunana dek, elektriksel ve manyetik özellikleri ile ilgili hiçbir çalışma yapılmadı.

Yaklaşık 30 yıl kadar önce (1968) Surville ve arkadaşları tarafından Pani nin proton yer değişimi yaptığı ve redoks özelliğine sahip olduğu bulundu. 1977 yılında iyotla dolanmış Pani sentezlendi ve metallere yakın bir iletkenliksergilediği bulundu.Bu buluştan sonra da artık iletken polimerler teknoloji alanında ümit vaat eden materyaller haline geldiler [40].

İletken polimerler arasında Pani nin önemli bir yeri bulunmaktadır. Bunun sebebi, kolay sentezlenebilir olması, çevresel kararlılığının yüksek olması, protonik asitlerle kolayca doplanmasıdır.

### **2.5.1. Polianilin sentezi**

Pani, anilinin asidik şartlar altında kimyasal veya elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilir. Genelde sulu ortam tercih edilir. Polimerin kimyasal ya da elektrokimyasal yoldan hangisiile elde edileceği polimerin kullanılacağı yere göre değişir. Örneğin daha ince ve daha düzenli polimerler için elektrokimyasal yöntem tercih edilir.

### **2.5.2. Kimyasal sentez**

Elektrokimyasal deneyler SCE ye göre anilinin 0,8 V da yükseltgendiğini göstermiştir.Bunun anlamı eğer Pani kimyasal olarak sentezlenecekse kullanılacak yükseltgen maddenin standart elektrot potansiyelinin bu değerden çok büyük olması gerekir ki Çizelge 2.1'de bazı reaksiyonlara ait standart elektrot potansiyelleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Standart elektrot potansiyelleri

Reaksiyon	E° (V)
$F_2(g) + 2 H^+ + 2e \rightleftharpoons 2 HF$	3,06
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}$	2,01
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,77
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,61
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33

Kimyasal sentez yapılacaksa yükseltgenme olayı çözeltildeki kimyasal tuz ile yapılır. Kimyasal sentezde en çok tercih edilen asitler hidroklorik asit veya sülfürik asit, yükseltgen olarak da amonyum per sülfattır. Bu yöntemde ürün verimi yüksektir ama daha sonra saflaştırılması gerekir ki bu nedenle tek adımda saf ürün elde edilen elektrokimyasal yöntem daha çok tercih edilir.

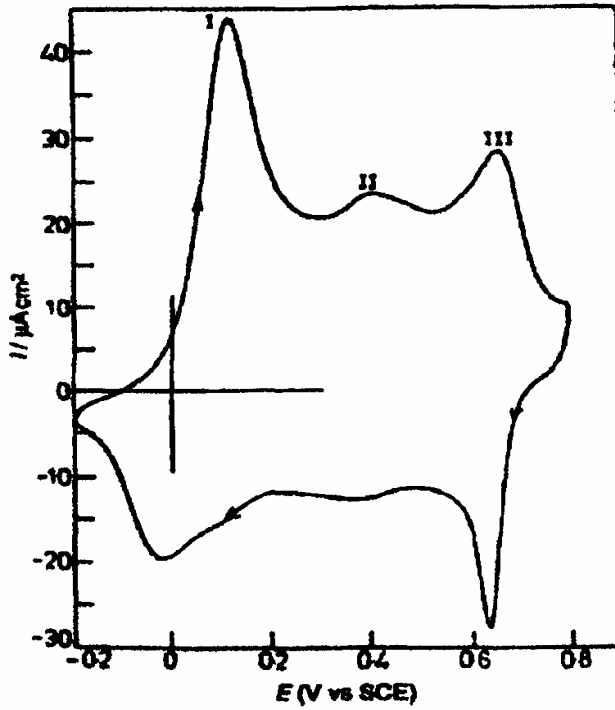
### 2.5.3. Elektrokimyasal sentez

Anilinin elektrokimyasal polimerleştirilmesi diğer birçok polimerde olduğu gibi tercih edilen bir yöntemdir. Elektrokimyasal sentez ile az ürün elde edilmesine karşılık oldukça saf, daha düzenli ve daha ince film eldesi mümkündür.

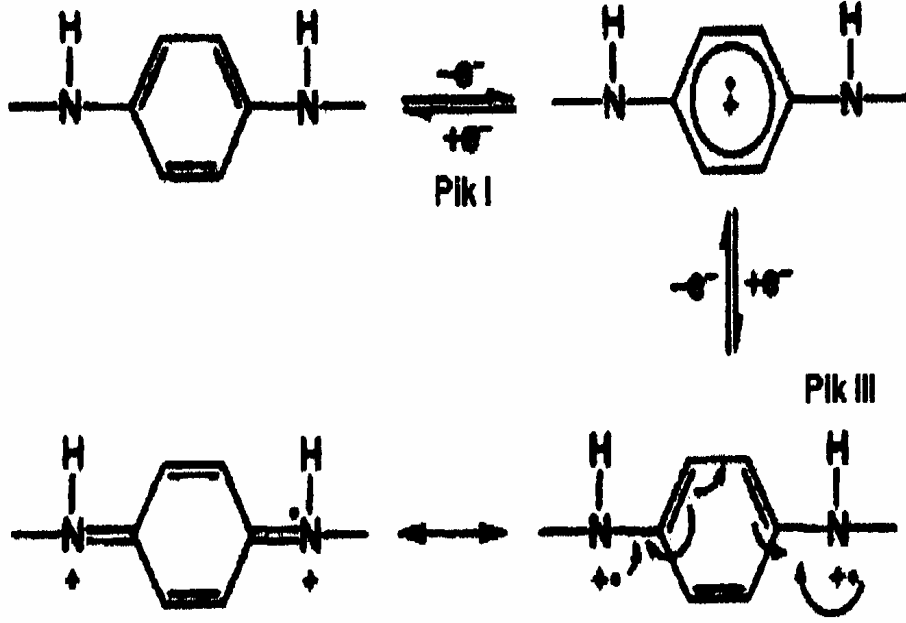
Anilinin ilk elektrokimyasal sentezi 1862 yılında Letheby tarafından sulu asidik şartlarda koyu yeşil emeraldin tuzunun eldesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yeşil toz anilin siyahı olarak bilinmektedir [40].

Elektrokimyasal teknikler arasında potansiyel tarama metodu en çok kullanılan metottur. Diaz ve arkadaşları Pani yi, sulu asit çözeltileri kullanarak platin elektrot üzerinde -0,2 V ve 0, V aralığında potansiyel taraması ile elde ettiklerini bildirmişlerdir [40]. -0,2 V ve 0,65 V aralığında sulu çözeltilerde

tarama ile Pani sentezinde iki oksidasyon bölgesi bulunmuştur. Şekil 2.9'da 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında potansiyel taraması ile elde edilen dönüşümlü voltamogram gösterilmiştir. Bu voltamogramda 90 mV (pik I) da ve 625 mV da (pik III) iki redoks çifti ve 360 mV (pik II) da küçük bir pik de görülmektedir. Bu piklerin hangi dönüşümlere ait olduğu Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Pani nin polimerleşmesi esnasında radikaller benzokinon vermek üzere bozunabilirler (Şekil 2.11).

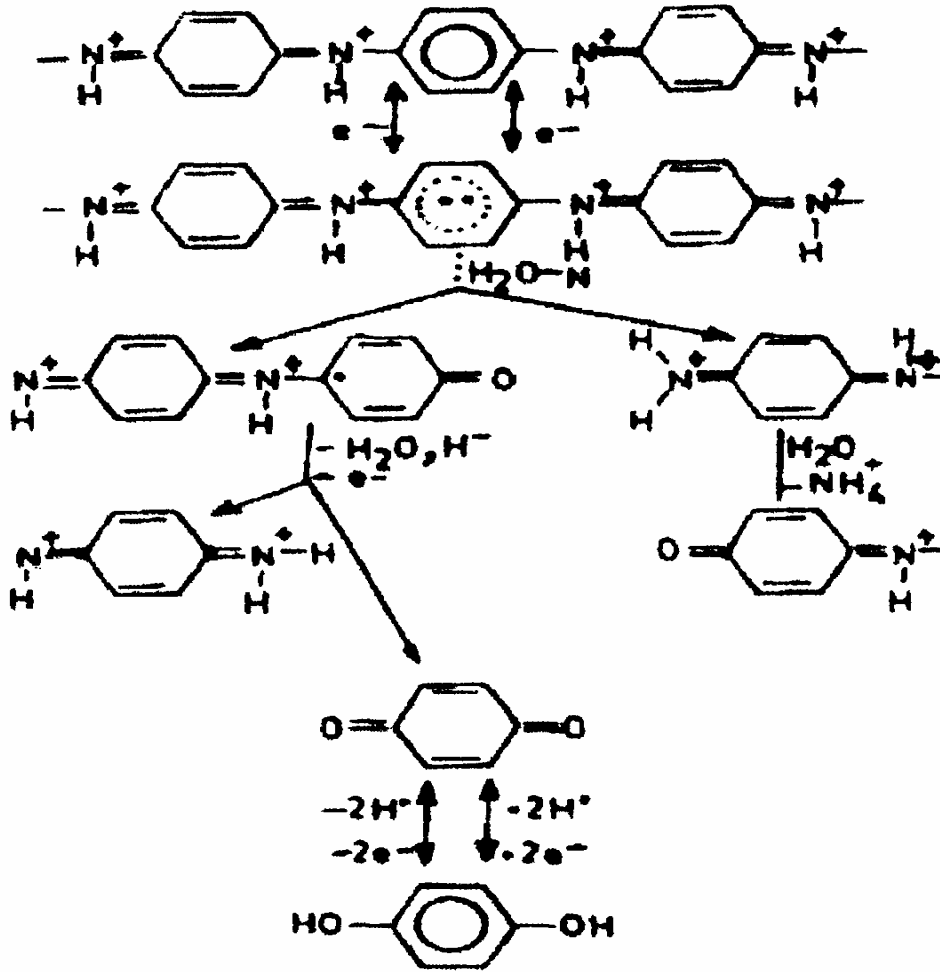


Şekil 2.9. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde 50 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogram [40]



Şekil 2.10. Radikal katyon ve diradikal katyon oluşumu mekanizması

Farklı potansiyellerde farklı renkler alan Pani'nin, -0,2 V da sarı, 0 V da mavi ve 0,65 V da yeşil olduğu bilinmektedir.

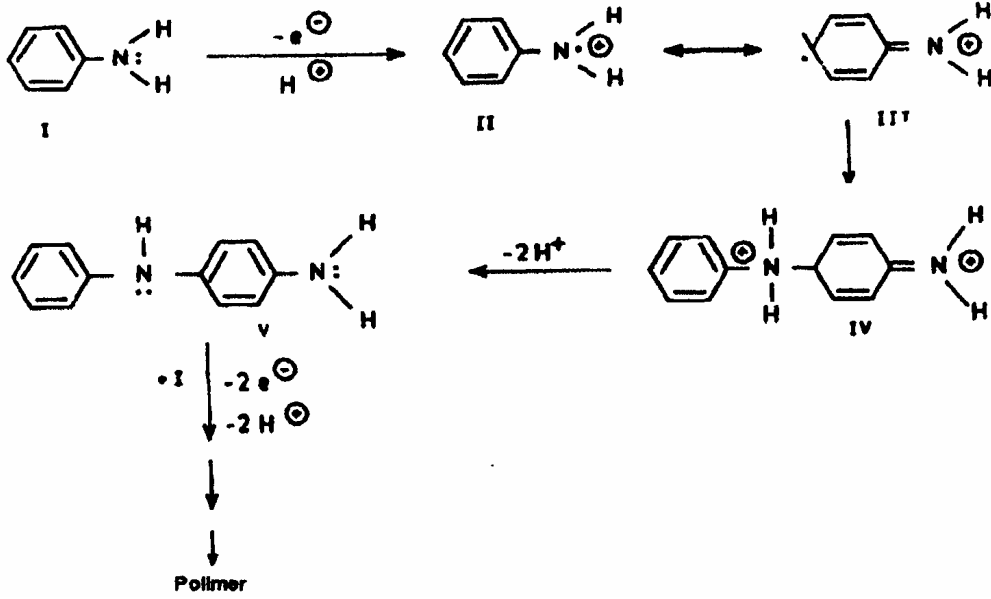


Şekil 2.11. Pani nin benzokinona elektrokimyasal bozunma mekanizması

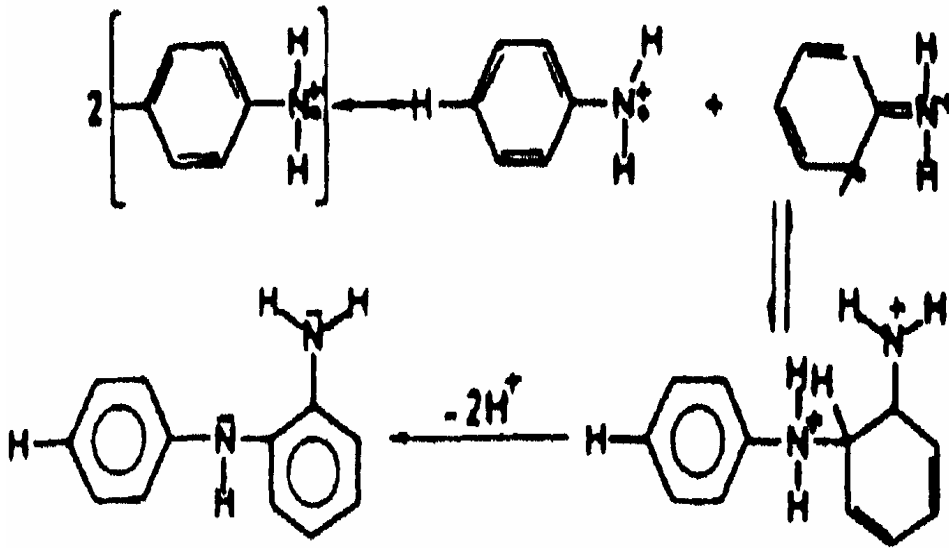
Tüm aromatik sülfonik asitlerle Şekil 2.9'da verilen voltamograma benzer eğriler elde edilmiştir. Glarum ve Stilwell önerilmiş elektrokimyasal polimerleşme mekanizması Şekil 2.12'de verilmiştir. Anilin oksidasyonunda ilk adım radikal kationun şekillenmesidir ki bu olay pH dan bağımsız olup Şekil 2.13'de gösterildiği gibidir. Bu radikal kation Şekil 2.14'te gösterildiği gibi rezonans hallerine sahiptir. Mohilner ve arkadaşları, anilin oksidasyonunun, E.C.E. (elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal) reaksiyonlarını izlediğini bildirmişlerdir. Oluşan radikallerde para konumundaki ürün baskın olup orto konumundaki ürün ise az miktarda mevcuttur [40].







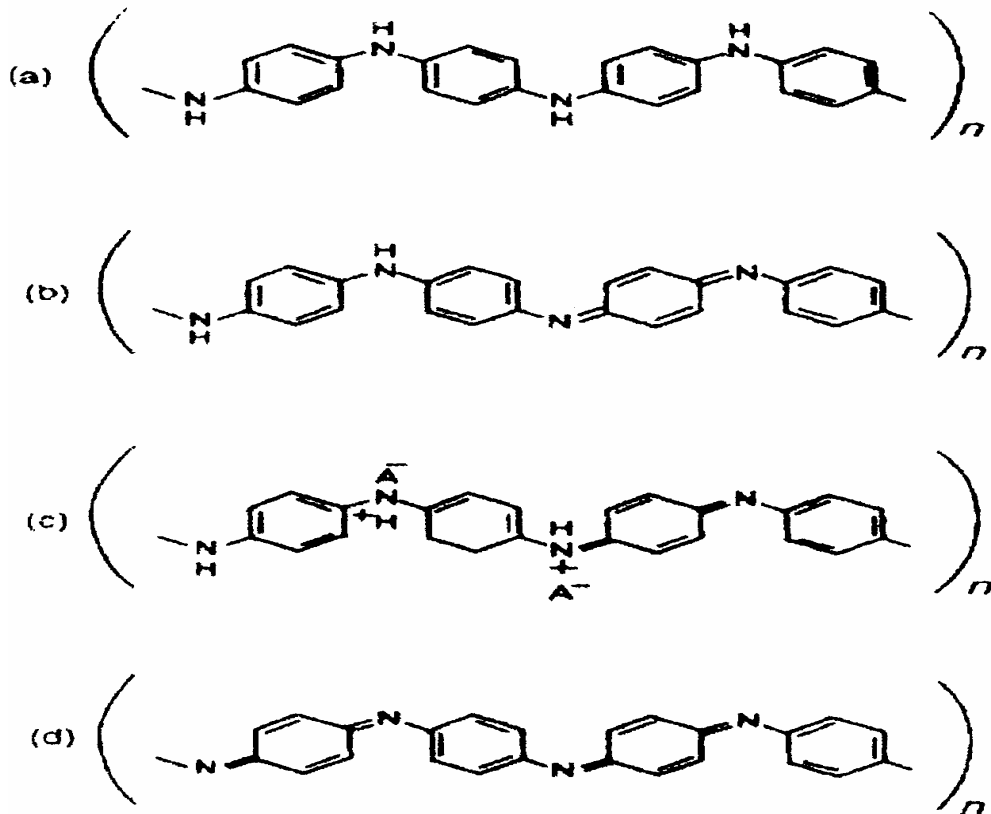
Şekil 2.13. Pani oluşumunda pH dan bağımsız radikal katyonun oluştuğu ilk adım



Şekil.2.14. Pani nin elektrokimyasal polimerleşmesi sırasında mümkün olan bağlanmaların şeması

#### 2.5.4. Polianilin'in korozyon inhibitörü olarak kullanılması

Pani diğer iletken polimerlerden daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Bugüne kadar oldukça çok çalışılmış ve üç farklı yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 2.15). Aşağıda literatürde önerilen yapı formülleri gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Pani nin değişik yapıları a) Lökoeemeraldin b) Emeraldin base c) İletken emeraldin d) Pernigranilin [40]

Teknikte korozyonun önlenmesi önemli olan metallerin başında demir, alüminyum, bakır ve çinko gelmektedir. Endüstride bu metallerden çeliği korozyondan korumak için fosfatlama ve kromatlama işlemi yapılır. Kromatlama işlemi oldukça etkili olmasına rağmen çevre açısından oldukça zararlıdır. Kullanılan polimerik boyanın çözücüsü de organik olduğundan ve sağlık açısından tehlikeli olduğundan, sağlık açısından da zararlı olmayan iletken polimer kaplama yoluna gidilmiştir. Daha önce Bölüm 2.5.3'te

belirtildiği gibi sulu ortamda termodinamikçe kararlı olmayan bu metallerin üzerinde elektrokimyasal yoldan iletken polimer biriktirilmesi bazı zorluklar yaratmaktadır. En büyük zorluk monomerlerin oksidasyon potansiyellerinin metallerin standart potansiyellerinin üzerinde olmasıdır. Böylece monomer oksitlenmeden metal anodik olarak çözünür. Bu nedenle iletken polimer ile metal kaplanmadan önce, uygun bir ortamda pasifleştirilir veya kaplama koşulları önce metalin pasifleşeceği şekilde ayarlanır.

İletken polimerlerin kolay yükseltgenme ve indirgenme özelliklerinden dolayı var olan boşlukları veya darbe ile oluşan çizikleri tamir edebileceği düşüncesiyle, metalleri iletken polimerle kaplayarak korozyondan koruma etkinliği araştırılmıştır. Çeliği ve diğer metalleri iletken polimer kaplayarak koruma fikri ilk defa 1985 yılında MacDiarmid tarafından ortaya konulmuştur. Aynı yıl De Berry, Pani yi paslanmaz çelik üzerinde kaplayarak, sülfürik asit ortamında çıplak çeliğe göre korozyon hızının önemli oranda azaldığını rapor etmiştir. 400 serisi paslanmaz çelik üzerinde Pani biriktirilmiş ilk kaplama mavi renkli olmuştur. Asitli ortamda bekledikçe rengi yeşile dönerken potansiyeli de düşmektedir. Ahmad ve MacDiarmid Pani yi kimyasal yoldan biriktirme ile çelik üzerine kaplanmıştır [38].

Bundan sonra Pani korozyon inhibitörü olarak sıkça kullanılmıştır. Bu çalışmaların birkaçı aşağıdaki gibidir.

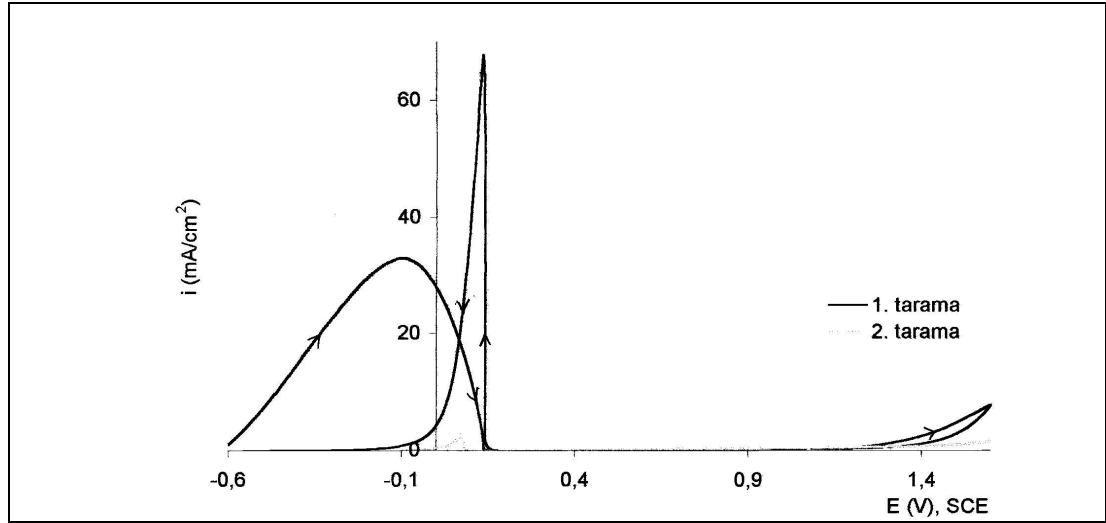
Mirmohsei ve arkadaşları kimyasal olarak sentezlenmiş Pani yi 1-metil 2-pirolidonda çözerek demir elektrot üzerine kaplamışlardır ve hazırladıkları bu elektrodun korozyona dayanıklı olduğunu bir seri elektrokimyasal çalışma ile göstermişlerdir [41].

Conroy ve arkadaşları saf alüminyum üzerine anilin içeren tosilik asit çözeltisinde elektrokimyasal olarak pani biriktirerek kaplamanın alüminyumun korozyon direncini artırdığını göstermişlerdir [14].

Kraljic ve arkadaşları çelik elektrot üzerine sülfürik asit ve fosforik asit ortamlarında elektrokimyasal olarak Pani biriktirmişlerdir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile Pani katmanının çeliği korozyondan koruduğunu göstermişlerdir [8].

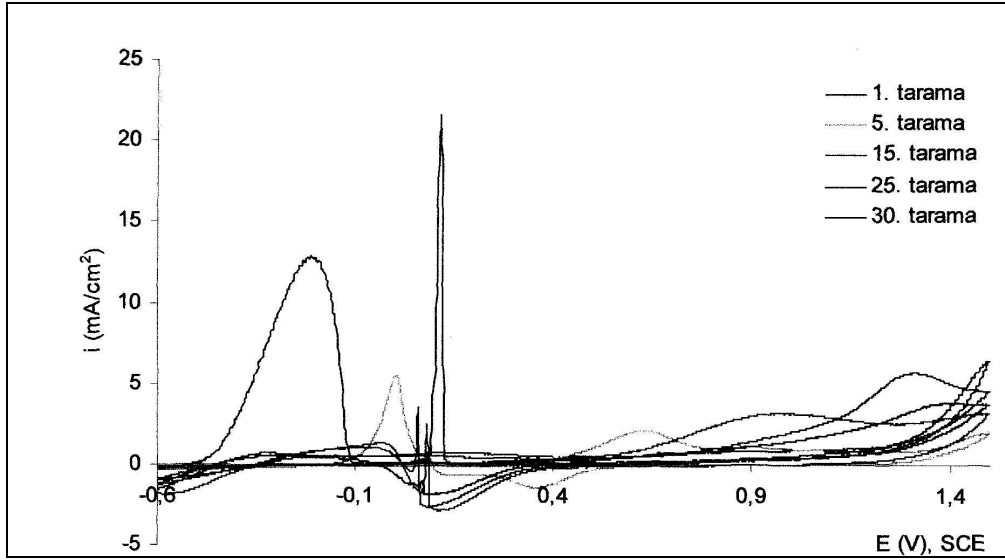
Tan ve arkadaşları karbon çeliği ve paslanmaz çelik üzerine Pani ve PPy den oluşan çoklu kaplamalar yapmışlar ve kaplamaların korozyona karşı daha dayanıklı olduklarını göstermişlerdir [42].

Lacaze ve arkadaşları [20], son olarak yumuşak çelik ve çinkoyu önce  $1\mu\text{m}$  Ppy ile kaplayıp daha sonra Pani ile kaplayarak daha yapışık koruyucu bir katman elde etmişlerdir.



Şekil 2.16. 0,3 M oksalik asit çözeltisinde çelik elektrotla 20 mV/s tarama hızında alınan akım potansiyel eğrisi [26]

Yapılan diğer bir çalışmada Şekil 2.16'daki 1. taramada başlangıçta görülen pik, metalin pasifleşmesine ait, geri dönüşteki 0,30 V ile -0,1 V aralığında gözlenen dik pik ise gecikmiş çukurcuk açılmasına işaret etmektedir [26].



Şekil 2.17. 0,3 M oksalik asit + 0,1 M anilin ortamında çelik elektrot yüzeyine 20 mV/s tarama hızında Pani kaplama sırasında elde edilen voltamogramlar [26]

Şekil 2.17’de görülen 1.tarama eğrisi de Şekil 2.16’daki eğrinin benzeridir. Bu eğride ilk görülen tepe demirin demir oksalat çözünmeyen filmi ile pasifleşmesini gösterir. 0,6 V da başlayan küçük eğimli tepelerin de Paninin farklı yükseltgenme yapılarına ait olduğunu göstermiştir.Geri dönüşte 0,1 V civarında gözlenen ani pik ise gecikmiş çukurcuk oluşumuna işaret eder.Sonraki taramalarda yok olması metalin pasifleştiğini gösterir [26].

## 2.6. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler

### 2.6.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan  $O_2$  veya  $H^+$ ’in indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Hem anodik hem de katodik Tafel eşitlikleri Stern-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$i = i_{KOR} \{ \exp[2,303(E_A - E_{KOR})] - \exp[2,303(E_K - E_{KOR})] \} \quad (2.15)$$

Burada;

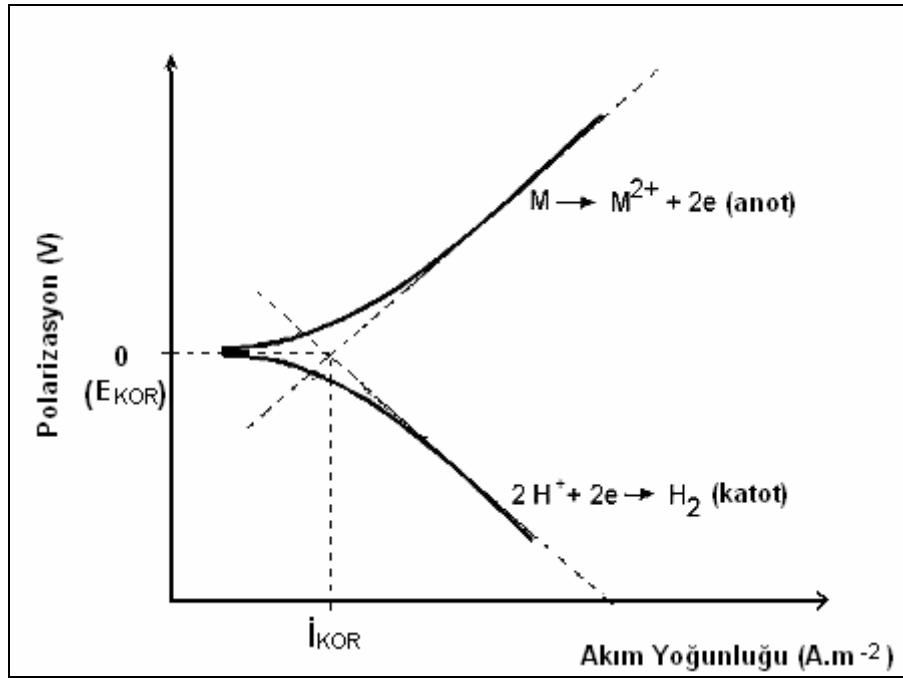
$i$  : Ölçülen hücre akımı, amper

$i_{KOR}$  : Korozyon akımı, korozyon hızının bir ölçüsü, amper

$E_{KOR}$  : Korozyon potansiyeli, volt

$E_A$  : Elektroda uygulanan anodik gerilim, volt

$E_K$  : Elektroda uygulanan katodik gerilim, volt'dur.



Şekil 2.18. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Şekil 2.18'de elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi  $E - \log i$  polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve

katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine ( $E_{KOR}$ ) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı ( $I_{KOR}$ ) denir.

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların doğrusal olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı  $I_{KOR}$  ve korozyon potansiyeli  $E_{KOR}$  bulunur.

### 2.6.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Stern ve Geary aktivasyon polarizasyonu tarafından denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyelinden uygulanan  $\Delta E$  ( $\pm 20mV$ ) potansiyel fark ile buna karşın devreden geçen  $\Delta I$  akımı arasında şu eşitliği vermişlerdir:

$$\Delta E / \Delta I = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.16)$$

Buradan  $I_{KOR}$  çekilirse,

$$I_{KOR} = 1/R_p \{ [\beta_a \beta_c] / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \} \quad (2.17)$$

Burada;

$R_p$ : Polarizasyon direnci,  $(dE/dt)_{i \rightarrow 0}$  polarizasyon eğrisinin eğimi

$\beta_a$ : Anodik Tafel eğimi,  $\beta_a = 2.303RT/\alpha_a ZF$

$\beta_c$ : Katodik Tafel eğimi,  $\beta_c = 2.303RT/\alpha_c ZF$

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık,  $\alpha_a$  ve  $\alpha_c$  anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

Transfer katsayıları, verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılarıdır. Büyükleri genellikle 0.5 dir. Z, ilgili elektrot

tepkimesi için elektron sayısını, F ise faradayı (96500 kulon) göstermektedir. E ile İ arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmaller yapılarak şu eşitlik elde edilmiştir:

$$\Delta E / \Delta \dot{I} = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.18)$$

$\beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)]$  yerine B yazılarak eşitlik;

$$\dot{I}_{KOR} = B \Delta \dot{I} / \Delta E \text{ elde edilir.} \quad (2.19)$$

Çizgisel polarizasyon metoduyla elde edilen eğrinin korozyon akımı; uygun değerlerin denkleminde yerlerine konulması ile hesaplanabilir. Metodun kullanılmasında çok fazla yaklaştırma yapılır. Çok duyarlı sonuç istenmediği durumlarda  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerleri 0,12 V alınarak B değeri 0,026 V kabul edilebilir. Daha duyarlı sonuçlar için  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  polarizasyon eğrilerinden bulunmalıdır.

$$\Delta E / \Delta \dot{I} = R_p \quad (2.20)$$

(hücre direnci veya empedansı) alınarak Eş. 2.19'da yerine konulursa

$$\dot{I}_{KOR} = B / R_p \quad (2.21)$$

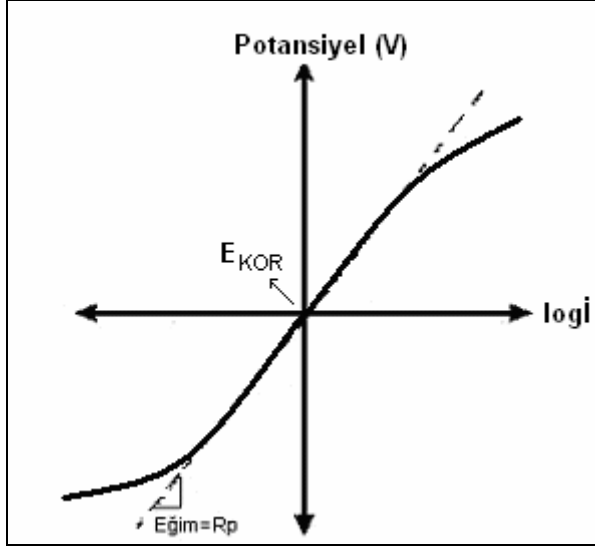
eşitliğinden  $\dot{I}_{KOR}$  bulunur.

Buradaki  $R_p$  (akım altındaki hücre direnci) Wheatstone köprüsüne benzer bir devreyle ölçülür.

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen  $\Delta E - \Delta \dot{I}$  eğrileri elde edilir. Bu metotta



uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir [43].



Şekil 2.19. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

Eş. 2.25 ile bulunan korozyon akım yoğunluğu ile kütle azalması arasındaki bağıntı şu şekilde verilebilir:

$$\dot{I}_{KOR} = \Delta_m \cdot F \cdot n / \Delta t \cdot M_k \quad (2.22)$$

Burada;

$\Delta_m$ : Kütle azalması

F: Faraday

n: Korozyonu söz konusu olan metalin çözültiyeye geçme değeri

$M_k$ : Metalin mol gramının kütlesi

$\Delta t$ : Zaman aralığıdır.

Eş. 2.19 ve Eş. 2.22 birleştirek

$$\Delta_m = B \cdot \dot{I} \cdot \Delta t \cdot M_k / \Delta E \cdot F \cdot n \text{ eşitliği elde edilir.} \quad (2.23)$$

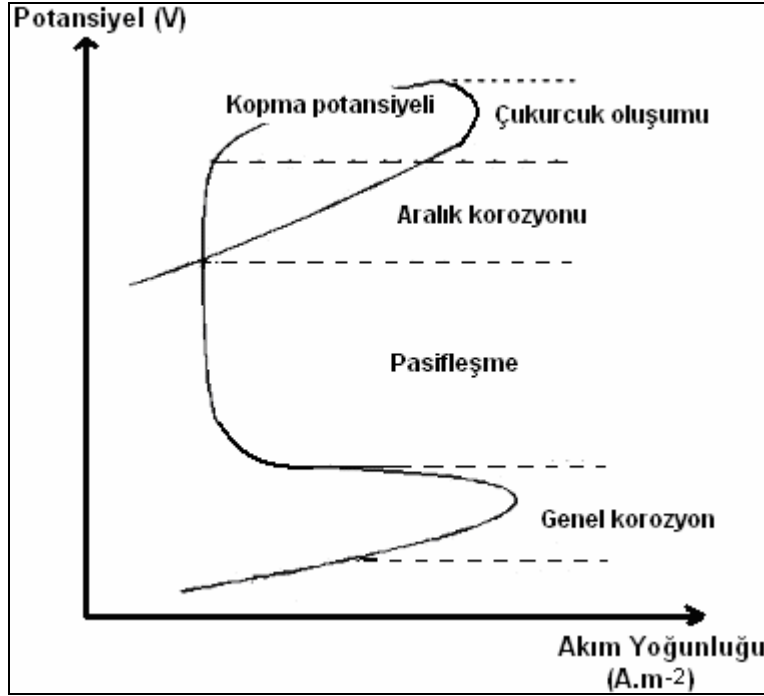
### 2.6.3. Potansiyodinamik metot

Potansiyodinamik metot, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarını incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli ve pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır [44].

### 2.6.4. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyelerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür (Şekil 2.20). Koruma

potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz [44].



Şekil 2.20. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

### 2.6.5. Elektrokimyasal gürültü tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrotun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişimler, çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır [44]. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden olan bu titreşimler için *elektrokimyasal gürültü* ifadesi kullanılmaktadır.

Gelişigüzel olan bu değişimler, aralık korozyonu [45] ve çukur korozyonunun meydana gelmesi aktif halden pasif hale geçiş elektronikleasyon ve kristalizasyon gibi olaylar için incelenmiştir. İster elektrot dıştan polarize edilsin, isterse açık devre koşullarında bulunsun akım veya potansiyeldeki bu titreşimlerin kaynağı tam olarak anlaşılamamıştır [46].

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine başlatılmış çalışmalar, Iverson'un 1968'de yapmış olduğu bir araştırmaya dayanır. Iverson; Pt, Al, Mg, Fe, yumuşak çelik ve Zn gibi çeşitli elektrotları kendileri ile galvanik eşleştirme yaptığında, aralarında ölçtüğü potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Al ve Mg'da 100  $\mu$ V'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde etmiştir. Fe, çelik ve Zn genliği 50-60  $\mu$ V arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimli ölçümler vermektedir. İki Pt elektrot arasındaki potansiyel de titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilecek kadar küçüktür [44].

Iverson'a göre titreşimlerin nedeni, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katodik reaksiyonların farklı yerlerde lokalize olması sonucu yüzeydeki farklı yerlerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı yüklü yerler arasındaki yük geçişi potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olur. Iverson, yük ve potansiyeldeki oynamaların korozyon olayının bir karakteristiği olduğunu kabul ettiğinden korozyonun incelenmesinde kullanılabileceğini öne sürmüştür [44].

Kıyak, selülozik ve akrilik boyalar ile kaplanmış alüminyum yüzeyindeki boya altından yürüyen korozyon özellikleri ve çeşitli kuartamin bileşiklerinin korozyona karşı etkinliklerini potansiyel gürültü ölçüm tekniği ile incelemiş ve her iki boya için de Kuartamin-T inhibitörünün korozyon açısından en iyi boya katkısı olduğunu belirlemiştir [47].

### **2.6.6.Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)**

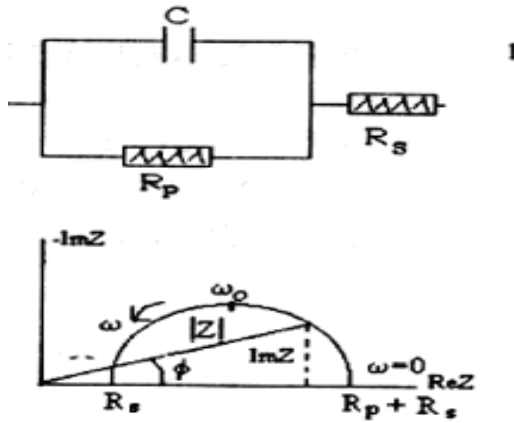
Alternatif akım devrelerinin direncine *elektrokimyasal empedans* adı verilir.

Korozyonda hız ölçümü, inhibitör etkinliği kaplamanın etkisi, pasif tabakanın incelenmesi, elektrot dizaynında malzeme seçiminde, elektrodopolamada, elektroorganik sentezlerin adsorbsiyon / desorpsiyon reaksiyon

mekanizmalarının aydınlatılmasında, yarı iletkenlerde ise fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır [3].

Bu tekniğin en büyük avantajı, uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının bozulmamasıdır [3]. Diğer yöntemlerde (Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve polarizasyon direnci yöntemi) sadece DC uygulaması yapıldığı için yüzeyler değişime uğramaktadır.

EIS yöntemiyle elektrokimyasal hücreyi gösteren bir elektronik devre tasarlanabilmesi, diğer yöntemlerden üstün olan başlıca avantajıdır. Elektrokimyasal reaksiyonun cereyan ettiği elektrot, direnç ve kapasite içeren tipik bir devreye eşdeğer alınabilir ve bu devre üzerinden elektrokimyasal sistemin karakteristikleri bulunabilir (Şekil 2.21).



$R_p$ ; polarizasyon direnci,  $R_s$ ; çözelti direnci,  $Z$ ; empedans

Şekil 2.21. Nyquist Diyagramı

Akımın ve elektronların akmasına karşı gösterilen zorluk anlamına gelen empedans büyüklükleri, kompleks sayıyla ifade edilir. Direnç kompleks sayının reel kısmını, kapasitans( $X_c$ ) ve indüktans( $X_L$ ) (reaktans =  $X \Omega$ ) ise imajiner kısmını oluşturur. Empedans ölçüm devresinde

imajiner empedansın reel empedansla değişimini gösteren grafiğe nyquist diyagramı adı verilir.

$$Z = \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} - j \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2} + R_s \quad (2.24)$$

$Z'$  : reel impedans,  $Z''$ : kompleks impedans olmak üzere;

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2}, \quad Z'' = \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2} \quad (2.25)$$

bağıntıları yazılıp  $Z'$  ve  $Z''$  arasında  $\omega$  yok edilerek aşağıdaki bağıntı elde edilir:

$$\frac{\left[ Z' - \left( R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2}{\left( \frac{R_p}{2} \right)^2} + \frac{(Z'')^2}{\left( \frac{R_p}{2} \right)^2} = 1 \quad (2.26)$$

[6] bağıntısı bir grafiksel yarım daire göstermektedir [48]. Burada,  $R_p$ (korozyon direnci) değeri büyüdükçe yarım dairenin çapı da büyür. Dolayısıyla elde edilen yarım dairelerin büyüklüklerinin kıyaslanmasıyla yapılan kaplamanın korozyona karşı dirençli olup olmadığı hakkında bilgi elde etmek mümkündür.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Kullanılan Malzemeler

##### 3.1.1. Çelik çalışma elektrodu

Çalışma elektrodu (kaplanacak çelik malzeme) olarak 3 cm uzunluğunda, 0,071 cm<sup>2</sup> alanında çelik numuneler kullanıldı. Numunelerin 0,071 cm<sup>2</sup>'lik yüzey alanları açıkta kalacak şekilde epoksi malzeme içerisine yerleştirilerek deneyler yapıldı.

Kimyasal bileşimi, Çizelge 3.1'de verilen çelik, Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü'nden temin edildi.

Çizelge 3.1. Çalışma elektrotlarının (çeliğin) kimyasal bileşimi

Madde	Çelikteki % Oranı
Karbon (C)	0,960
Fosfor (P)	0,169
Molibden (Mo)	0,084
Titanyum (Ti)	0,017
Kurşun (Pb)	0,023
Silisyum (Si)	0,877
Kükürt (S)	0,170
Nikel (Ni)	0,261
Bakır (Cu)	0,273
Vanadyum (V)	0,183
Mangan (Mn)	4,650
Krom (Cr)	0,092
Alüminyum (Al)	0,525
Niobyum (Nb)	0,040
Demir (Fe)	91,679

##### 3.1.2. Referans elektrot ve karşı elektrot

Birçok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. Bu tanıma uyan elektrot referans olarak

isimlendirilir [49]. Deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot kullanılmıştır (Resim 3.1.a). Kalomel referans elektrotlar doygun cıva (I) klorür (kalomel) ile temasta olan cıvadan oluşur ve ayrıca bilinen derişimde potasyum klorür içerir. Kalomel yarı hücreleri aşağıdaki gibi gösterilebilir:

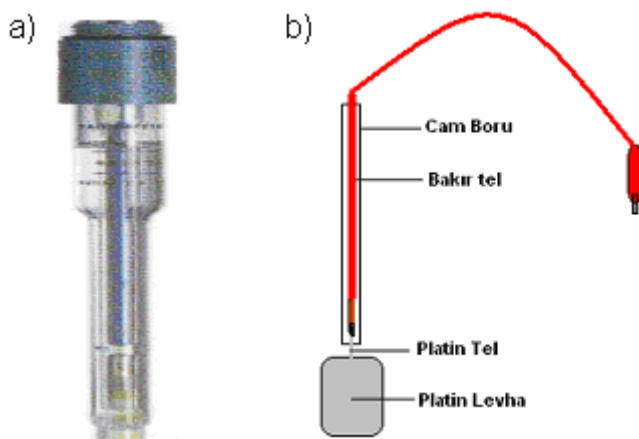


Burada x çözeltideki KCl molar derişimini ifade eder. Bu yarı hücrenin elektrot potansiyeli,



Doygun kalomel elektrot (DKE), kolay hazırlanması nedeniyle analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılır [50].

Şekil 3.1.b'de görüldüğü gibi 1,5 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip bir platin levhadır. Platin levhaya bir platin tel kaynak yapılmış, bu da dış bağlantı için bakır tele lehimlenmiştir. Telin üzerine pyreks cam boru geçirilerek ve platin cam eritilerek bakır telin çözelti ile teması kesilmiştir.

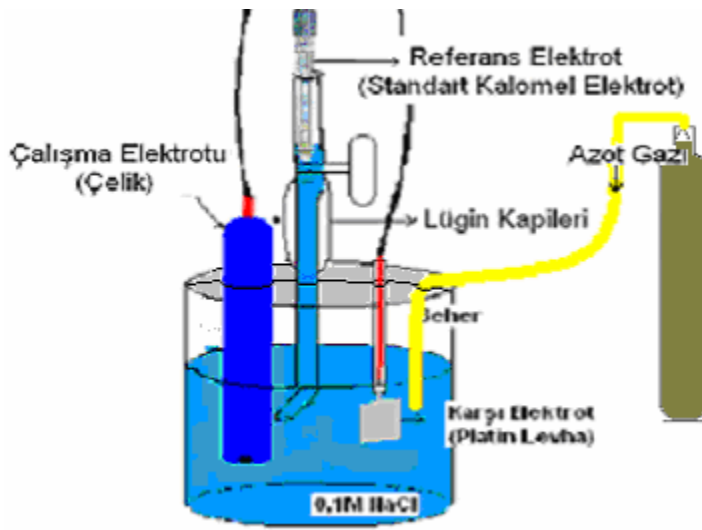


Resim 3.1. Kullanılan referans ve karşı elektrotlar  
a) Standart kalomel elektrot (SCE) b) Platin elektrot



### 3.1.3. Kaplama ve korozyon hücresi

İletken polimer kaplama çalışmalarında ve korozyon testlerinde alüminyum çalışma elektrodu, platin karşı elektrot ve referans elektrotun aynı beherin içindeki çözeltiliye daldırıldığı Şekil 3.1'deki hücre kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Galvanostat düzeneğine bağlanarak pani kaplamanın yapıldığı deney hücresi

### 3.1.4. Kimyasal maddeler

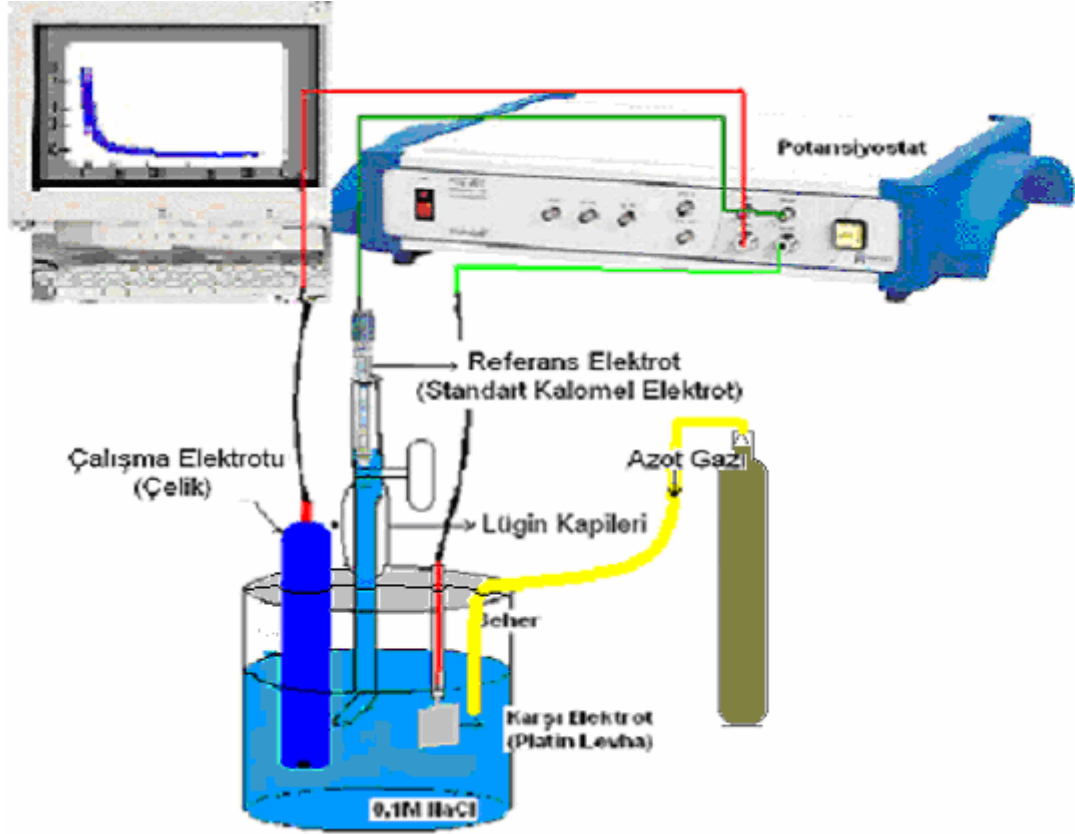
Çelik numunelerin polianilin kaplanmasında anilin, oksalik asit, azot gazı; korozyon testleri için sodyum klorür kullanılmıştır.

## 3.2. Kullanılan Cihazlar

### 3.2.1. Potansiyostat

Korozyon test çalışmalarında Voltalab 40 (PGZ 301 & Voltmaster4) marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz (Bkz. Resim 3.2) Voltmaster 4 programı ile

irtibatlı olan bir bilgisayara bağlı olup, deneysel çalışmalar bu bilgisayardan kontrol edilmektedir.



Resim 3.2. Çelik elektrotların kaplandığı ve korozyon testlerinin yapıldığı düzenek

### 3.3. Numune Hazırlanmasına Yönelik Çalışmalar

3 x 0.071 cm ebadında 10 adet çelik numune kullanılmıştır. Numunelerin cihaza bağlanacak uçlarına lehim ile bakır tel tutturulmuş, kaplama yapılacak uçları ise açıkta bırakılmıştır. Bu iki uç arasında kalan yan yüzeyler ise çözelti ile teması kesilecek şekilde epoksi malzeme ile kapatılmıştır.



Resim 3.3. Çelik çalışma elektrodu

Böylece numunelerin alt kısımlarında  $0,071 \text{ cm}^2$  lik kaplama yapılacak bölüm ve üst kısmarında cihaza bağlanacak bir bölüm açıkta kalmaktadır.

Çalışma elektrodu her deneyden önce kalından başlamak üzere değişik incelikte zımpara kağıdı ile su altında parlatıldı, köşe ve kenarların keskinliği giderildi. En son parlatma 1200 no'lu zımpara kağıdı ile yapıldı. Bu elektrotlardan kaplama yapılacak olanlar önce alkolle sonra destile su ile yıkandıktan sonra bekletilmeden elektrokimyasal Pani kaplama işlemlerine alındı.

#### 3.4. İletken Polianilin Kaplama Çalışmaları

Yüzeyi zımparalanan çelikler  $0,3 \text{ M}$  oksalik asit +  $0,1 \text{ M}$  anilin içeren  $250 \text{ ml}$ 'lik çözeltiye daldırıldı. Daha sonra üç elektrotlu sistem (Bkz. Şekil 3.1) oluşturularak potansiyostat / galvanostat sistemine (Bkz. Resim 3.2) bağlandı. Karşı elektrot olarak  $1,5 \text{ cm}^2$  alanında levha şeklinde platin elektrot kullanıldı.

Kaplama hücre sine daldırılan çelik elektrotlara  $-600 \text{ mV}$  ile  $+1500 \text{ mV}$  potansiyeller arasında  $20 \text{ mV/s}$  tarama hızında anodik ve katodik yönde potansiyel uygulandı. 30, 90, 120 taramalar boyunca bu şekilde polarize edilen çelik elektrot yüzeyinde siyah renkli, ince, yapışkan ve sürekli bir Pani filmi biriktirildi (Bkz. Resim 3.3).

Pani ile kaplama işlemine başlamadan önce deney çözeltisinden 15 dakika boyunca ve dakikada yaklaşık 60 habbe hızla azot gazı geçirildi. Deney süresince de çözelti üzerindeki azot atmosferi muhafaza edildi.

Kaplama esnasında tarama sayısı 30, 90 ve 120 olarak ayarlandı. Böylece kaplama kalitesinin tarama hızına bağıllığı araştırıldı.

Kaplanan numunelerde kaplama altından yürüyen korozyona karşı hangi kaplamanın daha iyi olduğu, Resim 3.2'deki korozyon hücresinde elektrokimyasal testler yapılarak araştırıldı. Korozyonun çeşitli aşamaları taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen yüzey fotoğrafları ile takip edildi.



Resim 3.4. Potansiyel taramalı polarizasyonla Pani kaplanan çelik elektrotların genel görüntüsü



Resim 3.5. Taramalı elektron mikroskobu

### 3.5. Elektrokimyasal Korozyon Testleri

Pani ile kaplanan, ön işlem uygulanmayan yumuşak çelik numunelerin kaplanan yüzeylerine tahribatlı ve tahribatsız korozyon testleri uygulandı.

0,1 M NaCl sulu çözeltisi korozif ortam olarak seçilmiştir. Numunelerin korozyon eğilimlerinin zamana göre ayrıntılı olarak izlenebilmesi için NaCl konsantrasyonu 0,1 M'dan daha yüksek seçilmemiştir. Ölçülen parametrelerde çözelti direncinin katkısı ihmal edilemeyecek büyüklüklere ulaşmasını engellemek için de, 0,1 M'dan daha düşük derişimler korozif ortam olarak seçilmemiştir.

### 3.6. Elektrokimyasal Bulguların Elde Edilmesi

Çeliğinin serbest ve aşırı korozyon koşullarında üç elektrotlu düzenekte elde edilen elektrokimyasal korozyon bulguları ve bunların grafiksel değerlendirmeleri aşağıda açıklanmıştır.

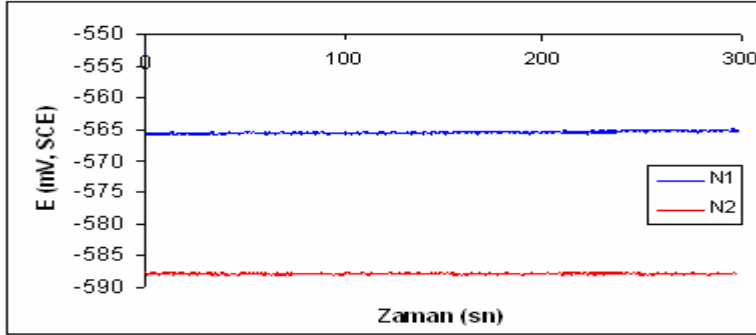
#### 3.6.1. Tahribatsız korozyon testleri

0,1 M NaCl korozyon ortamındaki numunelerin 30 dakika bekletilip dengeye gelmesinden sonra, üç elektrotlu düzenekte (Bkz. Resim 3.2) 5 gün boyunca her gün korozyon ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler, numunenin korozyon özelliklerinin ölçüm koşullarından etkilenmediği veya çok az etkilendiği elektrokimyasal uygulamalardır. Tahribatsız yöntemler olarak adlandırılan bu testler aşağıda açıklanmıştır.

#### Açık devre potansiyelleri (ADP)

Açık devre potansiyel değerlerinin zamana göre değişimi her gün, Şekil 3.2'deki gibi grafiklere geçirildikten sonra numune cinsine ve günlere göre

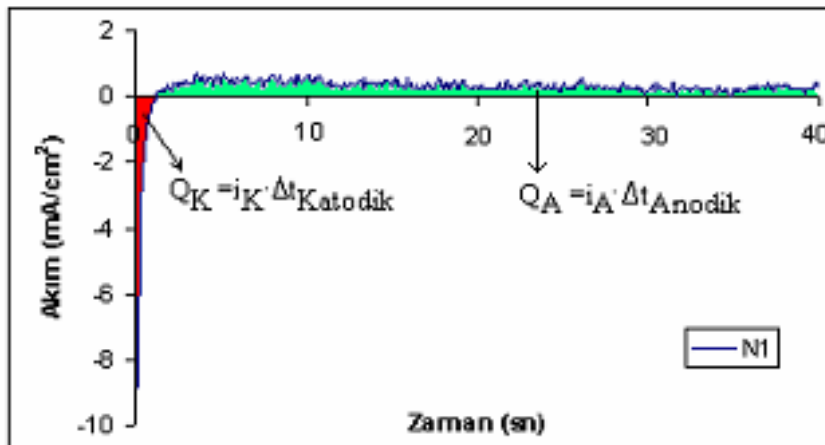
potansiyel değişimlerinin ve veri saçılma aralığının belirlenebileceği grafikler oluşturuldu.



Şekil 3.2. Farklı numuneler için elde edilen açık devre potansiyellerinin zamana göre değişimi [51]

#### Açık devre yüklerinin ( $Q_{ADP}$ ) elde edilmesi

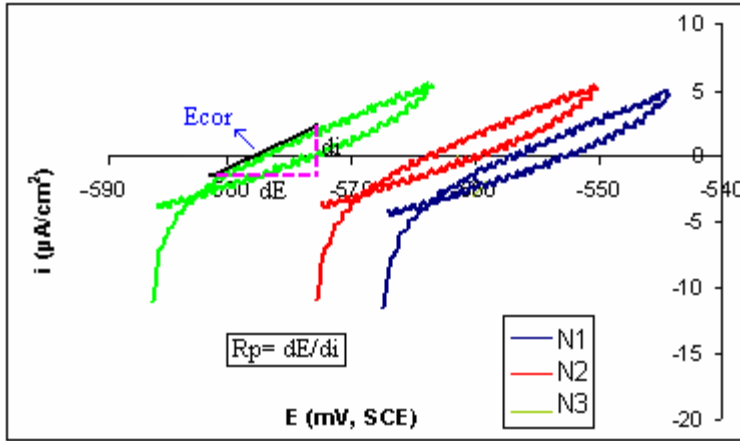
Her bir numune için her gün, dengedeki açık devre potansiyellerinde yüzeyden geçen akımlar zamana göre belirlendi. Elde edilen akım - zaman grafiklerinden serbest korozyon yükleri Şekil 3.3'deki gibi belirlendi. Daha sonra günlere ve numune cinsine göre yük dağılım grafikleri oluşturuldu (Bölüm 4).



Şekil 3.3. Açık devre potansiyellerindeki serbest korozyon akımlarının zamana göre değişimi [51]

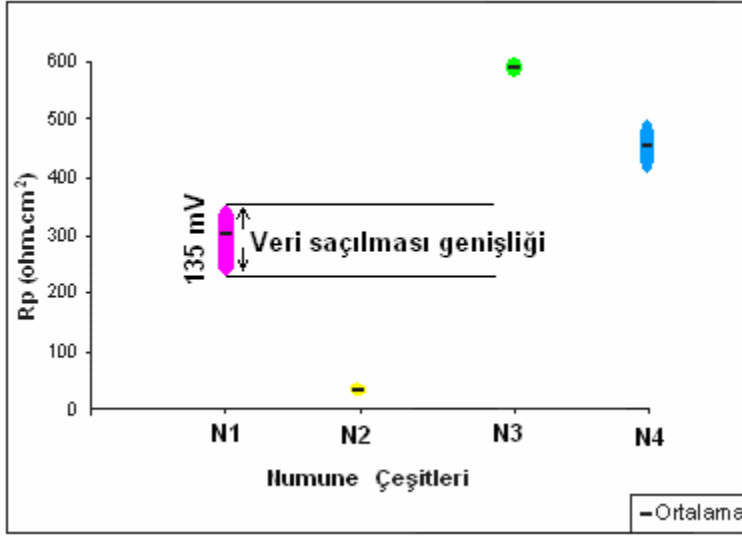
### Polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ve korozyon potansiyeli ( $E_{KOR} = E_{i=0}$ ) değerlerinin belirlenmesi

0,1 M NaCl ortamında serbest korozyona bırakılan çelik numuneler, üç elektrotlu düzenek ile 5 gün boyunca her gün, açık devre potansiyelinden  $\pm 10$  mV farklar gösteren potansiyel aralığında polarize edildi. Numunelere bu şekilde aşağı yukarı 20 mV'luk küçük gerilimler uygulandığında lineerlik katsayısı 0,99-1,0 arasında değişen akım-potansiyel eğrileri elde edildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Anodik - katodik küçük polarizasyon eğrileri [51]

Pratik olarak yüzeyin korozyon özelliklerinin değişmediği bu uygulama sonucunda elde edilen eğrilerden numunelerin  $E_{i=0}$ ,  $R_p = dE/di$  ve  $i_{KOR}$  değerleri belirlendi ve değişken karekterdeki korozyon özelliklerinin daha detaylı incelenebilmesi için veri dağılım grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerdeki değerler ve veri saçılma genişlikleri belirlenerek, numunelerin özellikle lokalize korozyon eğilimleri karşılaştırıldı. Şekil 3.5'te, bu çalışmada kullanılan bazı numunelerin korozyon dirençlerinin ( $R_p$ ) numune cinsine göre değişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.5.  $R_p$  değerlerinin numune türüne göre değişim ve dağılımları [51]

Şekil 3.5, şu şekilde yorumlanır: N1 numunesinin korozyon direnci, N3 ve N4'e göre daha az olduğu gibi, veri saçılması oldukça fazladır. Bu, yüzeyde yürüyen korozyonun değişkenliğini ve boya altından yürüyen lokalize korozyonun da diğerlerinden daha fazla olduğunu gösterir. N4 numunesinde  $R_p$  değerinin N1'den daha büyük olması, yüzeyde N1' den daha dirençli bir koruyucu film olmasına rağmen, N4'ün veri saçılmasının da büyük olması bu filmin lokal korozyonu engelleyemediğini gösterir.  $R_p$  değeri en büyük olan N3 numunesi yüzeyinde, diğerlerinden daha dirençli bir film oluşmuştur. Aynı zamanda bu numunedeki veri saçılma aralığının çok küçük olması, yüzeydeki filmin düzgün ve kapatacıcı olduğunu açıkça gösterir. N2 numunesinde ise korozyon direncinin çok azaldığı ve veri saçılmasının olmadığı görülmektedir. Bu durumda filmsiz yüzeyde yaygın aktif çözünme (genel korozyon) var demektir.

#### Potansiyel ve akım gürültü grafiklerinin elde edilmesi

Açık devre potansiyellerinin ve yüzeyden geçen akımların gürültü ölçüm tekniğine göre değerlendirilmesiyle elde edilen grafikler, 5 gün boyunca yapılan ölçümlerde, 0,2 saniye aralıklarla bilgisayar kontrollü olarak elde edilen verilerin ardışık olarak farklarının alınması ile elde edildi. Elde edilen



potansiyel ve akım titreşimlerinin frekans ve genlikleri yüzey potansiyelinin değişme kapasitesinin yani yüzeyin lokal korozyon eğiliminin bir ölçüsü olarak alınıp bu eğilimin günlere göre değişimlerinin ortalamaları farklı numuneler için kıyaslandı.

### 3.6.2. Tahribatlı (aşırı polarizasyon) korozyon testleri

Bölüm 3.6.1'de 0,1 M NaCl ortamında serbest korozyonu incelenen numuneler, 5. günün sonunda tuzlu sudan tahribatlı (aşırı polarizasyon) deneylere başlandı. Tahribatlı deneyler, numunelere -1300 mV ile +200 mV aralığındaki anodik ve katodik yönlerde ve 2 mV/s potansiyel tarama hızında aşırı polarizasyon uygulanarak gerçekleştirildi. Böylece numuneler korozyona zorlanmış oldu

Potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile elde edilen grafikler başlıca, uygulanan potansiyele göre numunenin yüzeyinden geçen akımların izlenmesi esasına göre değerlendirilir. Potansiyodinamik teknikte, uygulanan potansiyellerin büyüklüğü, ortamın korozyon etkisinin ölçüsüdür. Potansiyele karşı devreden geçen akımlar ise metalin korozyona uğrama eğilimini verir. Belirli bir potansiyel aralığında hangi numuneden geçen akım daha az ise, o metalin yüzey filmi direnci daha büyük ve korozyona uğrama eğilimi de daha azdır

Aşırı polarizasyon ölçümleri, *Voltmaster 4* ve *Excel programı* ile grafik haline dönüştürüldü. Numunelerin korozyon özelliklerinin daha sağlıklı karşılaştırılabilmesi için, anodik yöndeki taramalar seçildi. Elde edilen eğriler üzerindeki anodik ve katodik akımların mutlak değerlerine göre potansiyel duvarları grafikleri oluşturuldu.

*Potansiyel Duvarı Genişliği ( $\Delta E_{PD}$ ):* Aşırı korozyon koşulları altında, yüzeyde oluşan koruyucu film tarafından akım geçişinin engellendiği potansiyel

aralıdır. Yüzeyde oluşan filmin koruyuculuğu arttıkça potansiyel duvarının genişlemesi beklenir.

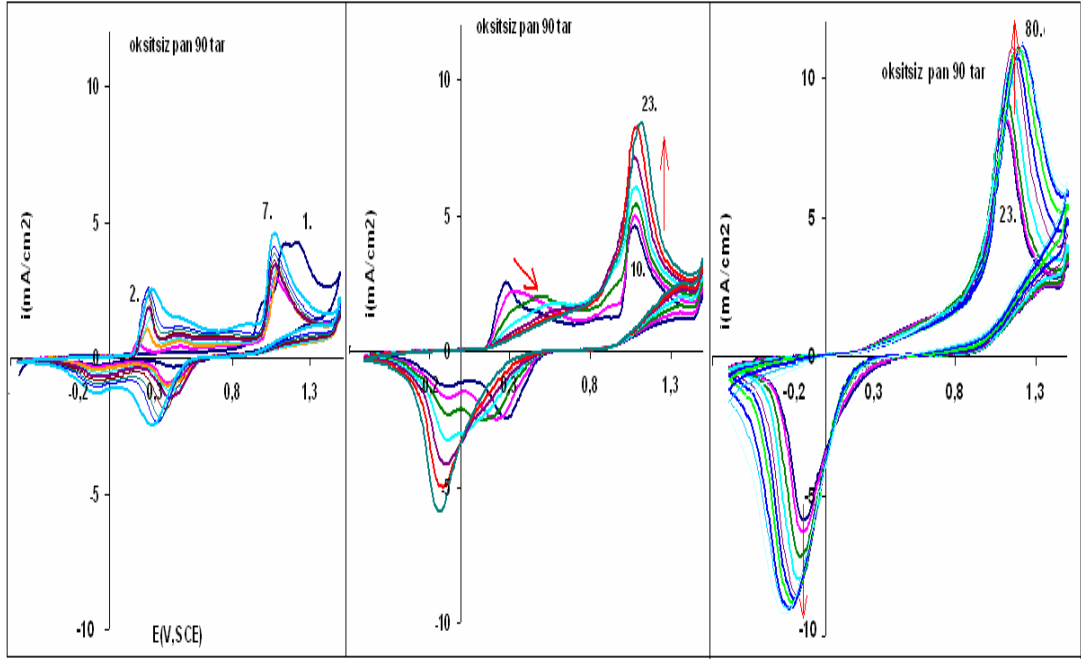
*Son İndirgenme Potansiyelindeki Akım Miktarı ( $I_{KS}$ ):* Metal yüzeyi ile korozif çevre arasında elektron akış hızının yani filmin elektriksel geçirgenliğinin (indirgenme eğiliminin) bir ölçüsüdür (Şekil 3.5). Bu akımın büyük olması filmin çok çözüldüğünü ve poröz olduğunu gösterir [51].

*Son Yükseltgenme Potansiyelindeki Akım Miktarı ( $I_{AS}$ ):* Yüzey filmindeki ve buna bağlı olarak metaldeki anodik çözünmenin ölçüsüdür (Şekil 3.5). Bir numunede  $\Delta E_{PD}$  değeri azalıp  $I_{KS}$  ve  $I_{AS}$  akımlarının artması yüzey filmi direncinin düşük ve korozyon eğiliminin daha büyük olmasını işaret eder [51].

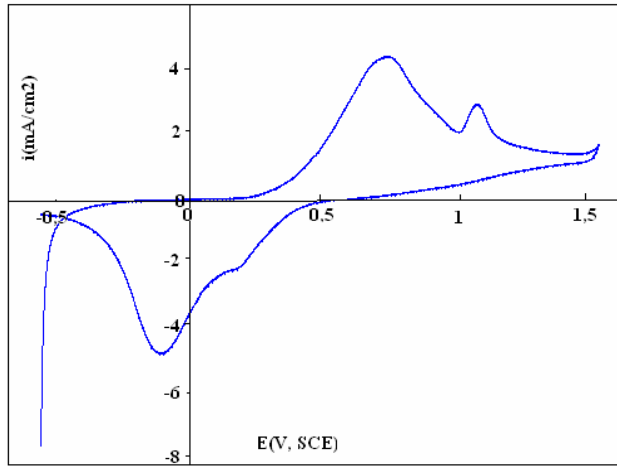
## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Çelik Yüzeyine Oksalik Asitli Ortamda Polianilin Kaplamalar ve Kaplama Koşullarına Ön İşlemlerin Etkisi

Şekil 4.1’de 0,1 M anilin + 0,3 M oksalik asit ortamında -600 mV ile 1400 mV (SCE) potansiyelleri arasında 20 mV/s tarama hızında 90 çevrim yapılarak çelik yüzeyinde gerçekleştirilen polianilin kaplamalara ait dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Bu uygulama öncesinde yüzeyde Fe(III) oksit oluşumuna izin vermeyecek koşulları sağlamak amacı ile zımparalanan çelik, havası uzaklaştırılan kaplama çözeltisine kısa zaman içinde daldırılarak 4 dakika bekletildi. Polarizasyona başlandığında bu süre zarfında yüzeyde adsorbe olan anilin yükseltgenerek önce emeraldin (0,2V-0,3V), daha sonra pernigralin (1,1-1,3V) yapısına yükseltgenerek polimerleşmeye başlar. Bu yükseltgenme katodik yöndeki taramalar sırasında indirgenen bu yapılar, daha sonraki anodik polarizasyonda tekrar yükseltgenirken polimerleşmenin devamlılığını sağlarlar. Bu arada demirin -0,6 V civarındaki yükseltgenme pikine rastlanmaması ve tersinir redoks pikleri vererek polimerleşmenin devam etmesi uygulanan deneysel koşulların, demirin yükseltgenmesini ve oksit oluşumunu engellediğini gösterdi. Eğer kaplama kısmen oksit oluşumu ile beraber devam etse idi, polarizasyon eğrileri tersinirliğini kaybederdi. Polarizasyon sonunda yüzeye yapışmayan bir film oluşması da bu koşullarda oksit filminin engellendiği bir kaplama elde edildiğini gösterdi.



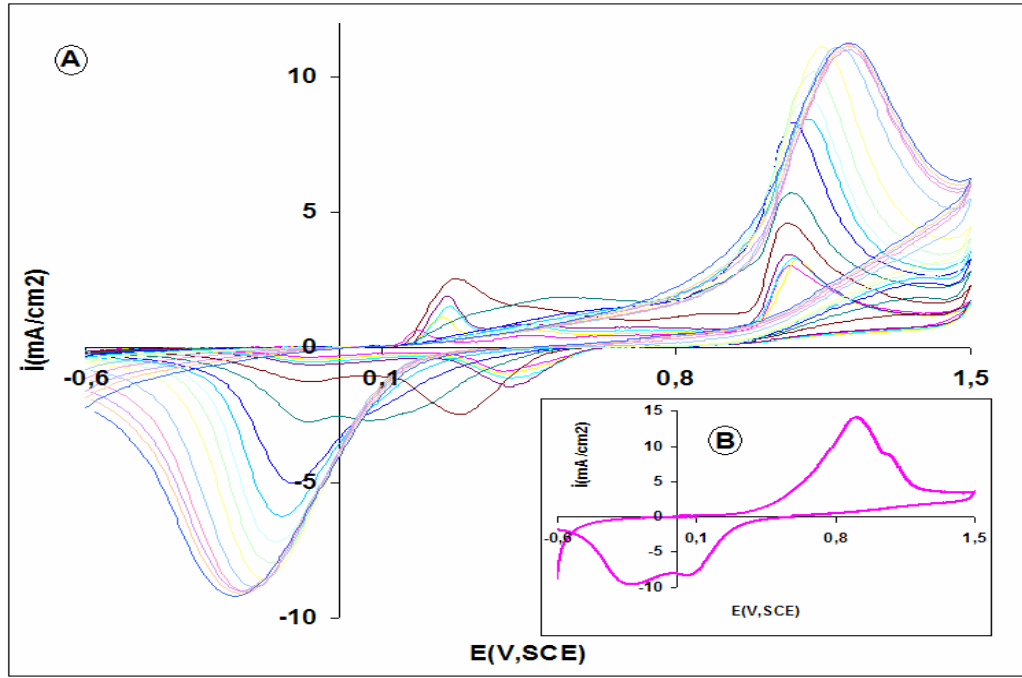
Şekil 4.1. 0,1 M anilin + 0,3 M oksalik asit ortamında -600mV ile 1400 mV(SCE) potansiyelleri arasında 20 mV/s tarama hızında 90 çevrim yapılarak çelik yüzeyinde gerçekleştirilen polianilin kaplama (Ön işlem: Çözeltilerden önce azot gazı geçirildikten sonra çalışma elektrodunun bağlanmasıyla anilinli ortamda 4 dk bekletildikten sonra başlatılan kaplama çalışması)



Şekil 4.2. Şekil 4.1'deki kaplamanın 0,1 M oksalik asit içinde anilinsiz ortamdaki dönüşümlü voltamogramı

Kaplama sonunda 0,1 M oksalik asitli ortamda elde edilen cv (Şekil 4.2), kaplamanın yüksek tersinirlikte redoks özelliğinin devam ettiğini gösterir.

Şekil 4.3'de aynı ön işlem yapılarak ve 60 cv alınarak elde edilen Pani kaplama ve bunun oksalik asit içindeki cv'si görülüyor. Şekil 4.3'deki Şekil 4.1 ile benzer özellikteki eğriler uygulamanın tekrarlanabilir olduğunu gösterdi.

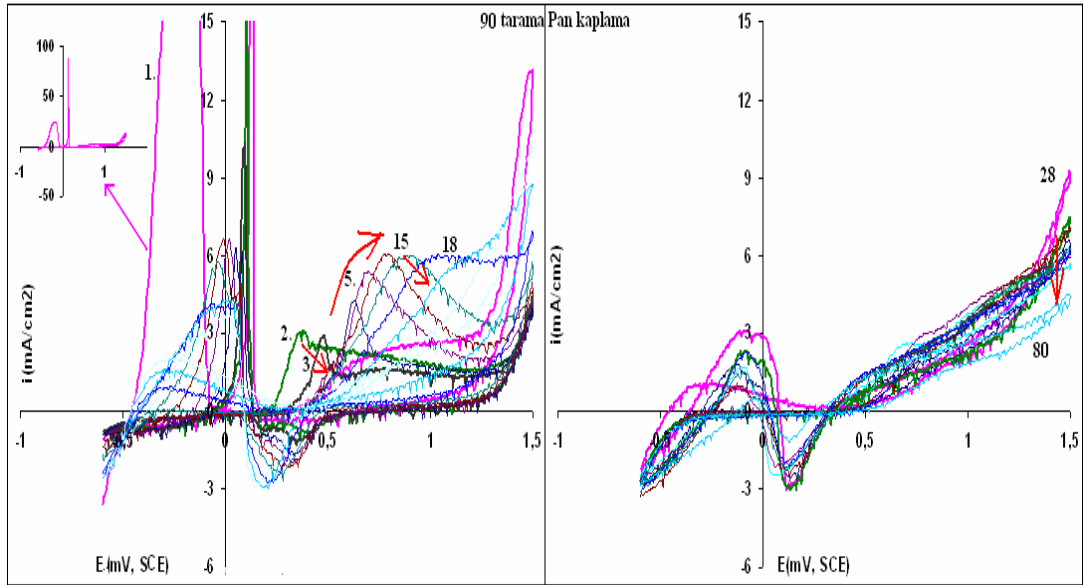


Şekil 4.3. Şekil.4.1 ile aynı koşullarda 60 çevrim yapılarak elde edilen kaplama voltamogramı (A) ve kaplamanın 0,1 M oksalik asit içinde anilinsiz ortamdaki dönüşümlü voltamogramı (B). Oksitlenmesi engellenmiş kaplama.(10 dk azot gazı geçirildikten sonra)

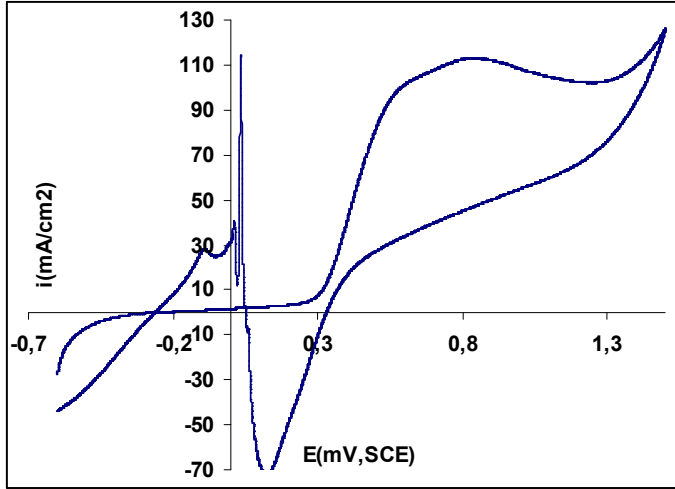
Bu uygulama polianilin'in karakteristik özelliklerini gösterdi. Bununla beraber korozif koşullara karşı hem yüzeyde redoks özelliğini olabildiğince sürdürebilen ve hem de yüzeye sıkı bağlı mekanik kararlılık gösteren pratik kaplamaların oluşturulması, bu çalışmanın hedeflerinden biridir. Bu amaçla farklı ön işlemler yapılarak, yumuşak çelik yüzeyindeki en uygun kaplama koşulları araştırıldı.

Şekil 4.4'de Şekil 4.1 ile aynı ön koşul uygulanıp polarizasyon öncesinde bekleme olmaksızın kaplama işlemlerine başlandı. Bu durumda ilk polarizasyon eğrileri tersinir Pani pikleri vermesine rağmen, daha ileri

polarizasyonlarda tersinirlik azaldı. Bunun sebebinin demirin yükseltgenerek oksalat halinde ve oluşan Pani filmi ile beraber büyümesi olarak düşünüldü. Zaten polarizasyon başlangıcında demir pikinin ve katodik yöndeki polarizasyonda  $Fe_2C_2O_4$ 'e ait piklerin görünmesi, kaplama aşamalarının genel olarak bu şekilde olabileceğini gösterdi. Cv sayısı artarken anodik bölgelerde (15cv, 18.cv...) piklerin plato bölgesi oluşturmaya başladığı görülüyor. Polimerleşme ve kaplamanın sürekliliği, anodik polarizasyon ilerledikçe pozitif yük kazanarak çelik yüzeyde büyüyen Pani oluşumu sırasında polimer<sup>+</sup> / Fe ara yüzeyinden demiri yükseltgeyen polimerin aynı ölçüde indirgenerek tekrar elektron verebilen duruma gelmesi ile sağlanacağı literatürde bildirilmiştir. Bu şekilde yükseltgenen demirin oksalat halinde kaplama yapısına dahil olması, kaplamanın elektron alış-verişini engelleyip direnci artırırken korozyona karşı tersinir korunma refleksi azaltır.



Şekil 4.4. Çelik yüzeyinde Şekil.4.1'deki koşullarda 90 cv yapılarak elde edilen pani kaplamalar. (Ön işlem: Çelik elektrot kaplama çözeltisine batırıldıktan 30 saniye sonra çözelti azot gazı geçirilerek oksijenden arındırıldı)



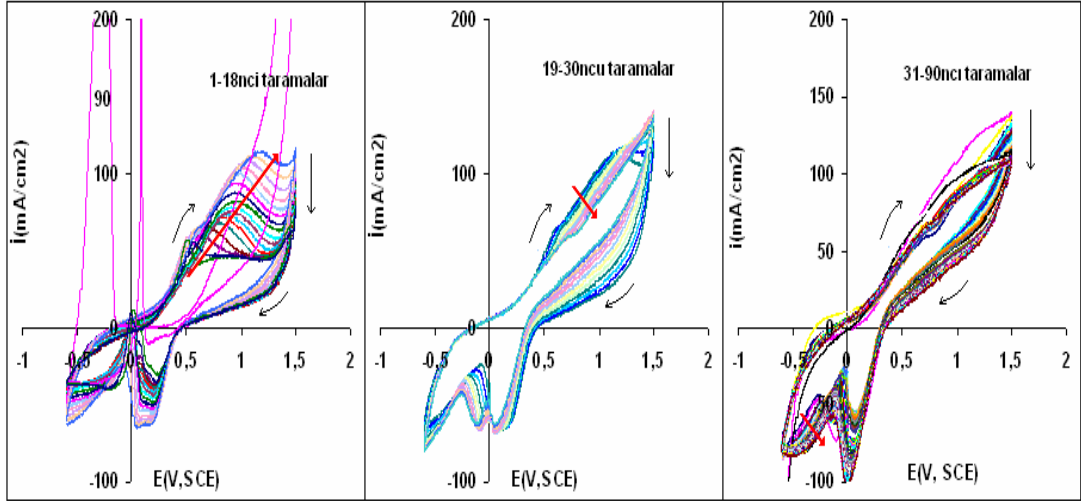
Şekil 4.5 Şekil 4.4 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (cv)

Şekil 4.4 koşullarındaki kaplamanın oksalik asit içindeki polarizasyonunda katodik yönde 0,05 V civarındaki anodik yüksek pik, henüz yüzeyin açık yerlerinin fazla olduğu ve yükseltgenmesinin önüne geçilemeyen oksalat oluşumuna işaret eder. 30 tarama ile yapılan bir kaplama muhtemelen korozyondan korunma için yeterli performansı sağlayamayacaktır ( Bölüm 4.2 deki korozyon çalışmaları da bunun böyle olduğunu göstermiştir).

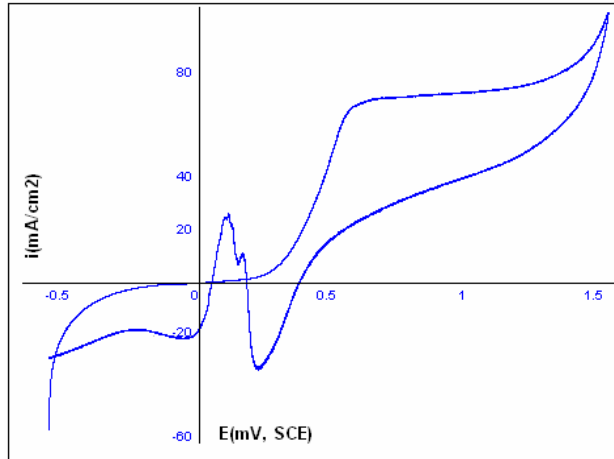
Şekil 4.6'da çelik elektrodun kaplama ortamına temas etmesinden 40 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlanmış 90 tarama ile elde edilen kaplamalar görülüyor. İlk polarizasyonlar yine tersinir özellik gösterse de indirgenme sırasında yüzeyin açılarak anodik piklerin ortaya çıktığı, ancak polarizasyon sayısı arttıkça bu piklerin küçüldüğü görülüyor. Ayrıca anodik yönde tarama sayısı arttıkça 0,4 V tan başlayıp pozitif kayan piklerin giderek kaybolması Pani kaplama işlemi sırasında oksit büyümesinin de gerçekleştiğini gösterir. Bu durumda tarama (cv) sayısı arttıkça pan / oksalat oranının azalması beklenir.

Şekil 4.6'daki bekleme süresi 60 saniyeye yükseltildiğinde, daha yoğun bir oksitlenme olduğu Şekil 4.8, bu kaplamanın 40 saniye bekletilen ve 90

tarama uygulanan kaplamaya göre oksalik asitteki polarizasyonunda verdiği daha küçük akımlardan anlaşılabilir (Şekil 4.9).

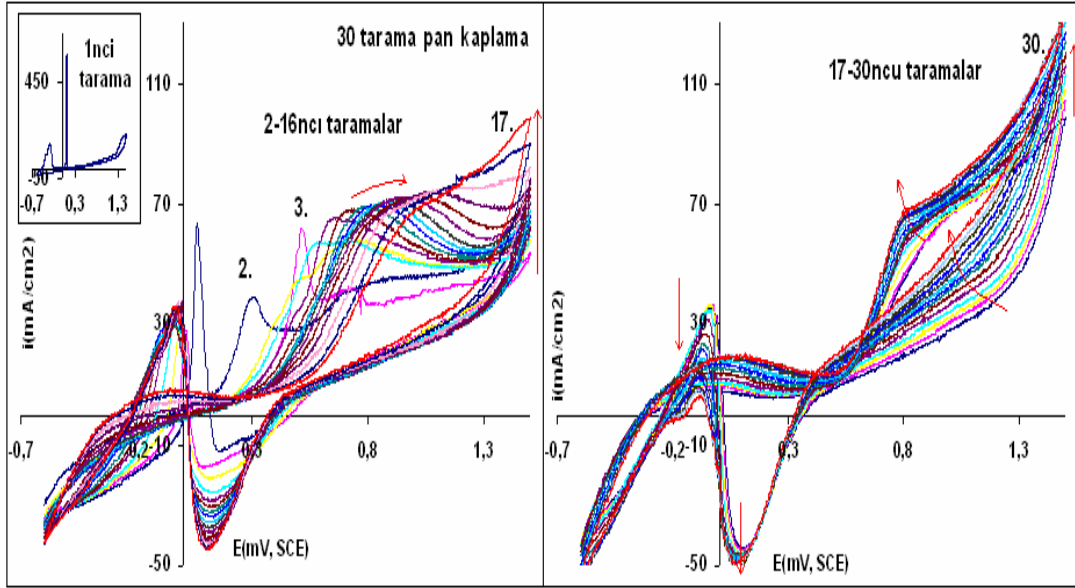


Şekil 4.6. Şekil 4.1'deki kaplama koşullarında çelik yüzeyinde 90 cv ile oluşturulan pani kaplama (Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiliye batırıldıktan 40 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı)



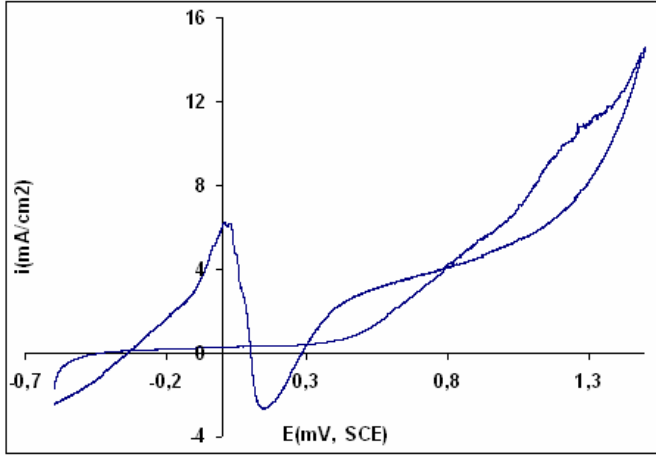
Şekil 4.7. Şekil 4.6 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (cv)





Şekil 4.8. Şekil 4.1'deki kaplama koşullarında çelik yüzeyinde 30 cv ile oluşturulan pani kaplama (Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiye batırıldıktan 60 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı)

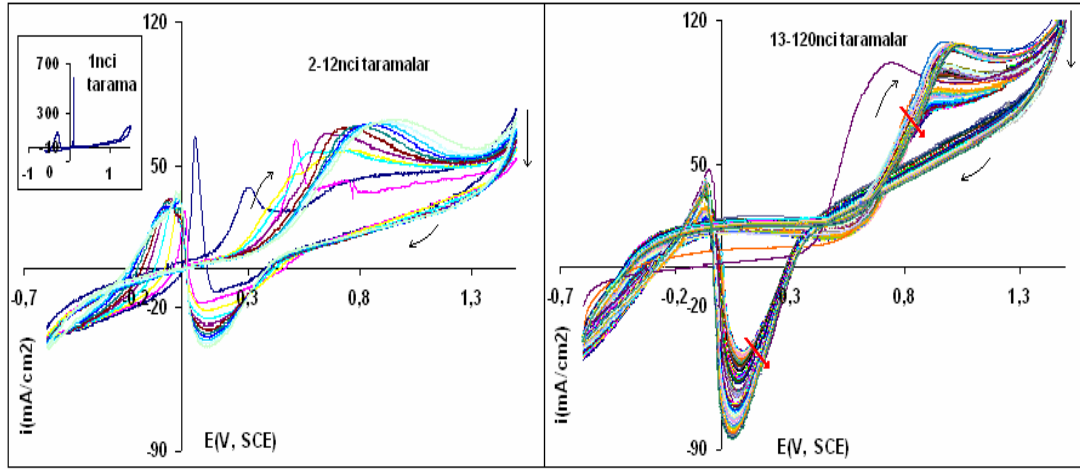
Kaplamanın korozyon direncini azaltan etkilerinden biri de polimerleşme sırasında oluşan oksit-oksalat büyümesinin bölgesel olmasıdır. Pani /oksalat filminde lokalite büyüdükçe, anodik polarizasyon sırasında bölgesel oksit yerlerindeki aşınan yerlerin Pani ile tamir olması engellenir. Böyle bir durum polarizasyon eğrilerindeki plato bölgesinin kaybolup akım artışlarının olmasından ve bu artışın cv sayısı ile büyümesinden izlenebilir. Şekil 4.8'deki 30 cv kaplamasında cv sayısı arttıkça plato bölgesi eğiminin artışı böyle bir lokal oksit oluşumunu ve heterojen kaplamayı gösterir.



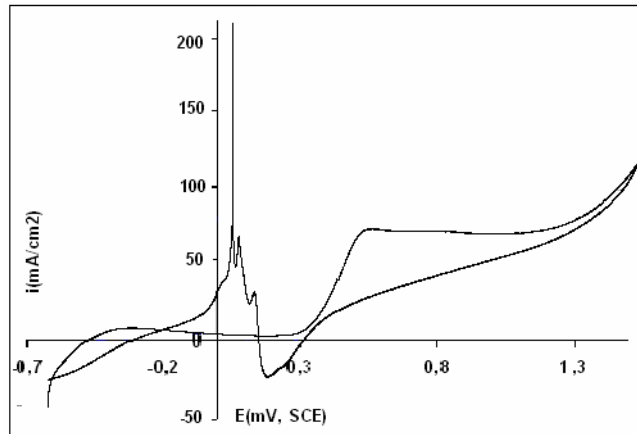
Şekil 4.9. Şekil.4.8 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (cv)

Şekil 4.10'daki gibi daha fazla cv yapılarak oluşturulan kaplamalarda cv sayısının artması ile ileri polarizasyonlarda plato bölgesinin tekrar pik haline dönüşmesi ve katodik piklerin büyümesi oksitlenip açılan yerlerde polimerleşmenin hızlanarak lökoemeraldin oluşumu ile devam ettiği önerisini destekler. 0,8-0,9V civarında oksalatın yükseltgenerek CO<sub>2</sub> oluşturduğu önerisi, böyle bir mekanizmaya göre kaplamanın sürekliliğini koruduğu önerisini destekler.

Şekil 4.9'daki 30 cv kaplamasının voltamogramındaki 0,4V- 1V aralığındaki artan akım gösteren plato bölgesi yerine Şekil 4.11'deki 120 cv kaplamasına ait voltamogramdaki sabit plato bölgesi böyle bir öngörüü destekleyen diğer bir ayrıntıdır (Bu kaplamalara ait korozyon bulguları da 120cv kaplamasının 30 cv kaplamasına göre çok daha büyük korozyon performansı gösterip, özellikle havasız ortamlarda korozyona karşı bir tersinir koruma olduğu görüldü).

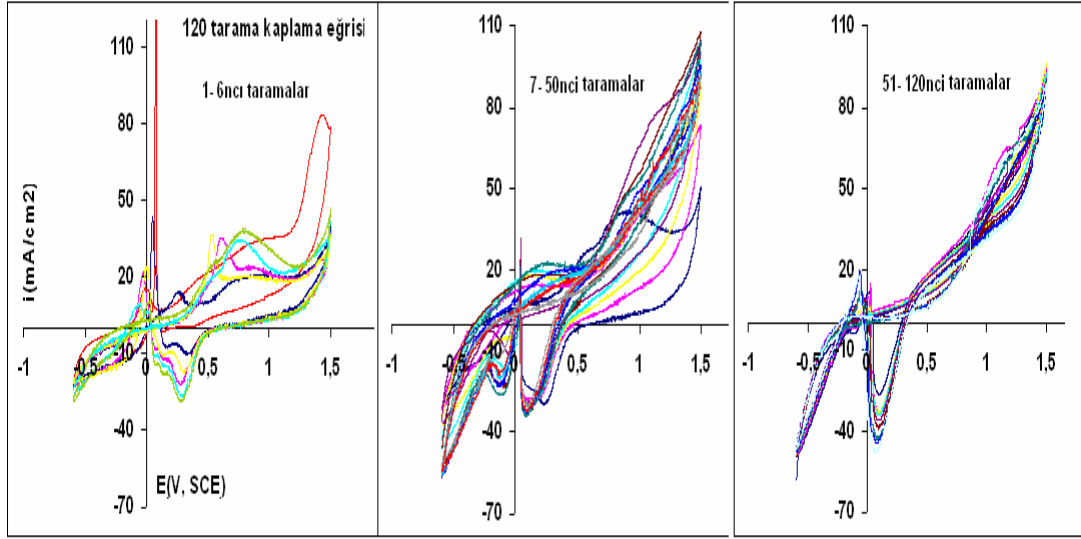


Şekil 4.10. Şekil 4.1'deki kaplama koşullarında çelik yüzeyinde 120 cv ile oluşturulan pani kaplama (Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiye batırıldıktan 20 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı)

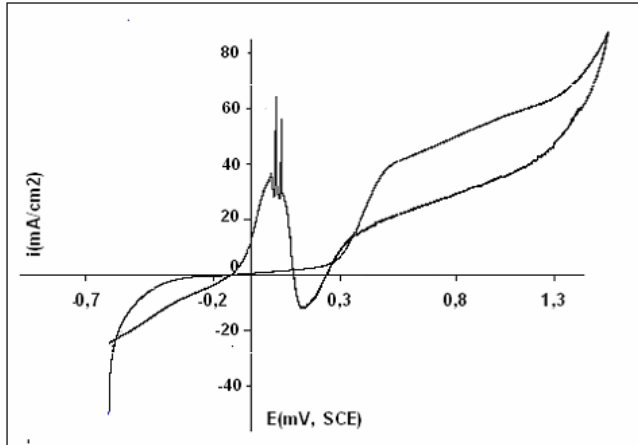


Şekil 4.11. Şekil.4.10 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (cv)

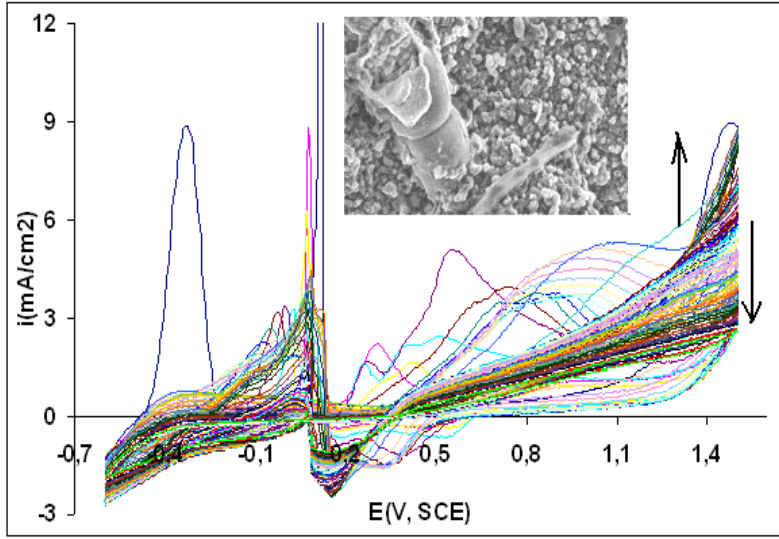
Şekil 4.11 ile aynı koşullarda yapılan 120 taramalı kaplamaların (Şekil 4.12) benzer özellikler gösterdiği ve tekrarlanabilir sonuçlara ulaşılabildiği görülüyor. Katodik yöndeki polarizasyon sırasında görülen 0,05 V'taki anodik pikin cv sayısı arttıkça küçülmesi, yüzeyin giderek daha kapaticı hale geldiğini gösterir.



Şekil 4.12. Şekil 4.10'daki kaplama koşullarında hazırlanan pani kaplama (Ön işlem: Çalışma elektrodu çözeltiye batırıldıktan 20 saniye sonra azot gazı geçirilmeye başlandı)

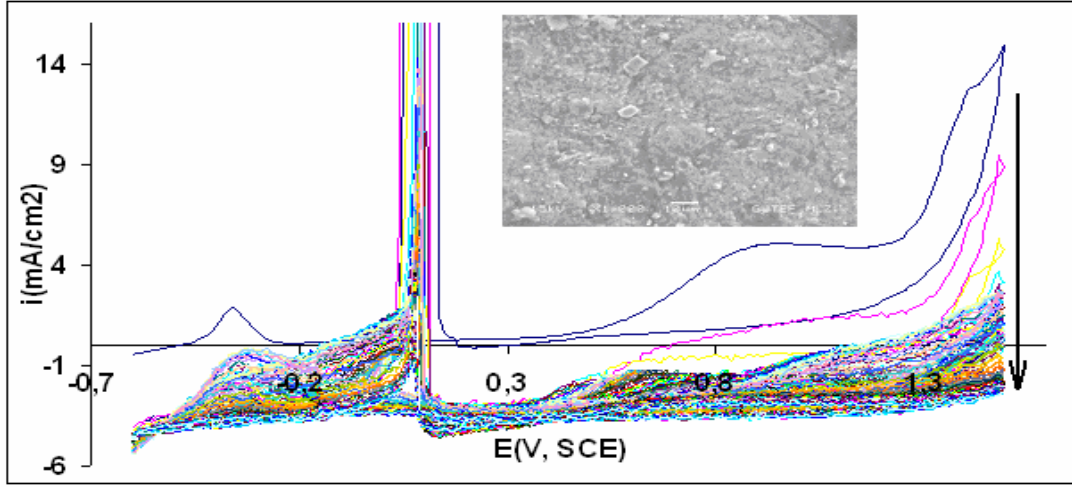


Şekil 4.13. Şekil 4.12 koşullarında yapılan kaplamanın anilinsiz 0,3 M oksalik asit ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (cv)



Şekil 4.14. Şekil 4.1'deki koşullarda hazırlanan, azot gazı geçirildikten 5 dakika sonra polarizasyonuna başlanan 90 cv kaplaması ve 2000 büyütme yüzey taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü

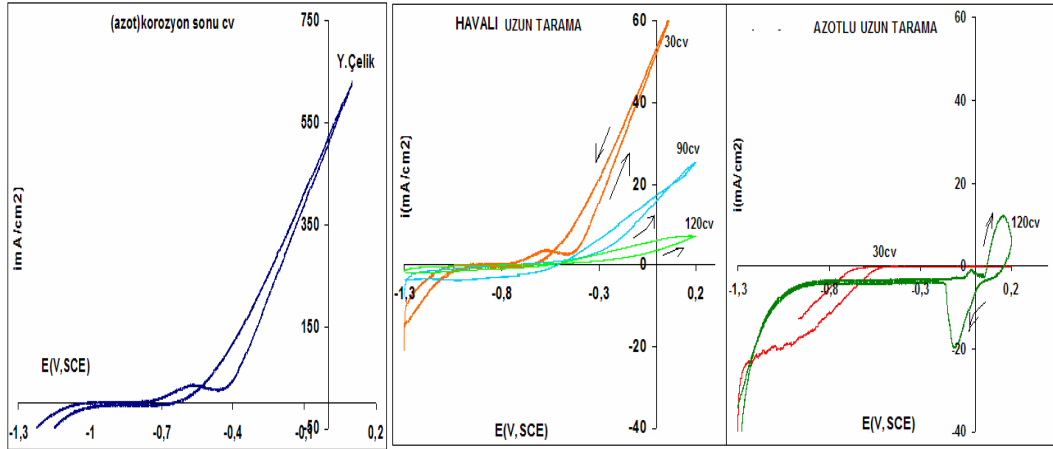
Şekil 4.14'deki koşullarda hazırlanan kaplamada anilin polimerizasyon öncesinde elektrot yüzeyinde (anot yerlerinde) yoğunlaşması sağlandı. Bu şekildeki bir uygulamada polimerizasyon başladığında yüzeyin her yerindeki polimerleşme nispeten aynı zaman aralığında gerçekleşeceği için kaplamanın homojenliğinin yüksek olması beklenir. Bu şekilde başlayan polimerizasyon sırasında ileri yönde pozitif yük arttıkça konjugasyon artar ve bununla çelik /  $\text{pani}^+$  arayüzeyinde demirin yükseltgenmesi ile eş zamanlı büyüyen oksit de homojenliği artar. Böyle bir oksit-pani karma filmi oluşumunda anodik akımlar belli bir cv sayısından sonra azalmaya başlar (Şekil 4.14). Bu uygulama anodik - katodik polarizasyon ile oluşturulan kaplamanın polarizasyon sayısı arttıkça aşınarak heterojenleşmesini yavaşlatır, filmin koruyuculuğunu yükseltir.



Şekil 4.15. Şekil 4.14'deki koşullarda, fakat 3 dak bekletilen ve ilk 60 taramadan sonra sistemden azot geçişinin durdurulması ile elde edilen polarizasyon eğrileri ve yüzey görüntüleri, elde edilen kaplamanın 0,1 M oksalik asit ortamında redoks özelliği gösteren anodik katodik polarizasyon eğrisi ve SEM yüzey görüntüsü.

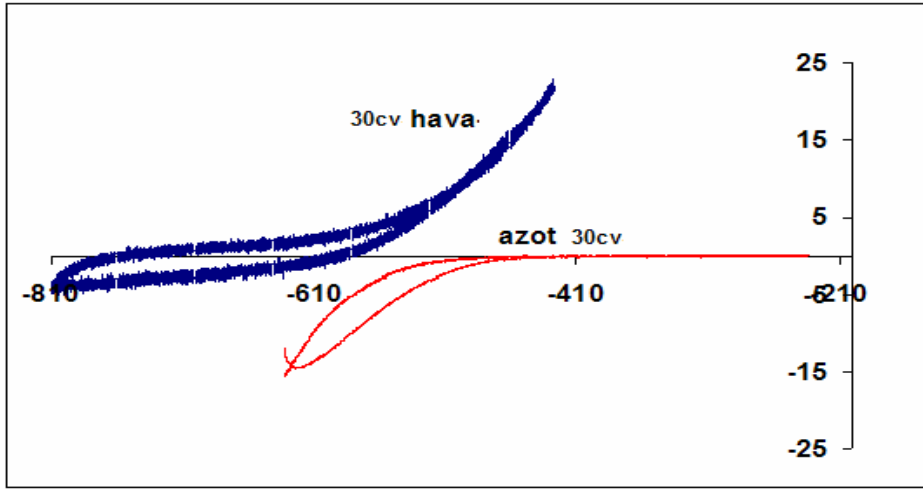
#### 4.2. Çelik Yüzeyindeki Polianilin Kaplamaların Korozyon Özelliklerinin Karşılaştırılması

Zamana bağlı korozyonun tahribatsız ölçümler ile takip edildiği çeşitli pani kompozit kaplamaların -1,3 V ile 0,2 V potansiyeller arasında 2 mV/s tarama hızında polarize edilmesi sonucunda elde edilen cv'ler kaplama şekillerine göre korozyon dirençleri hakkında yukarıdaki önerileri sağlayan bilgiler verdi.

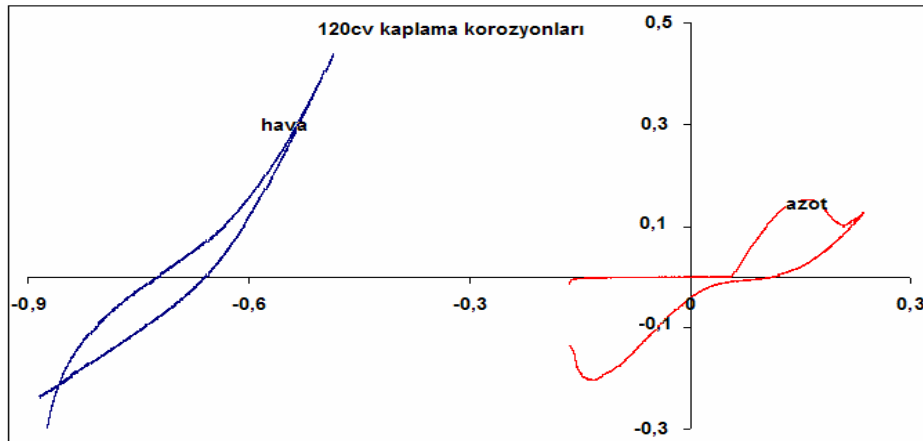


Şekil 4.16. Azot ve hava atmosferi altında yumuşak çelik ve çelik yüzeyinde oluşturulan çeşitli pani kompozit kaplamaların -1,3 V ile 0,2 V potansiyeller arasında 2 mV/s tarama hızında polarize edilmesi sonucunda elde edilen cv'ler

Azot atmosferinde 30 cv kaplamasının katodik bölgede yüzeyde indirgenme reaksiyonlarına izin veren yüksek katodik akımlar gösterdiği ve bunun sonunda anodik bölgede akım artışının engellendiği görülüyor (Şekil 4.16). Bu durum, korozif klorürlü ortamda iletken Pani kaplamanın polarizasyon sırasında oksit oluşumunu katalizleyerek kaplamanın aşınmasını ve demirin çözünmesini sinerjetik etki ile engellemesinden kaynaklanır. 120 cv ile kaplama yapılan çelik, azot atmosferindeki 0,1 M NaCl ortamında polarize edildiğinde büyük katodik akım geniş bir pasif potansiyel aralığı ve 0,15 V 'ta anodik, -0,12 V' ta katodik pik veren tersinir potansiyel bölgesi gösterdi. Bunun kaplama sırasında polianilin kompleks yapısına giren ve kararlılık kazanan Fe(II) iyonlarının klorürlü ortamda tersinir redoks özelliği göstermesinden kaynaklandığı düşünüldü. Bu özellik, aşırı ve küçük polarizasyonlar karşısında değişmedi (Şekil 4.16, Şekil 4.17).



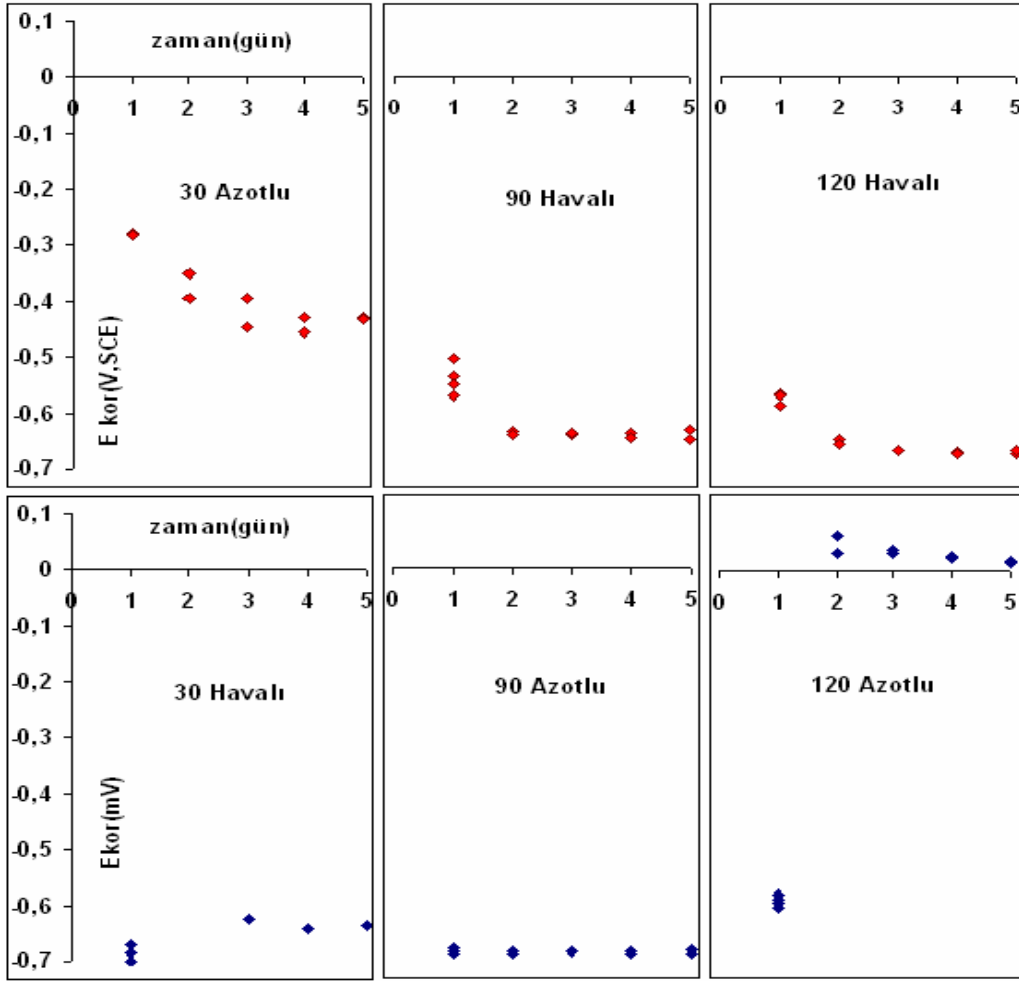
Şekil 4.17. Azot ve hava atmosferi altında 30 cv ile oluşturulan pani kompozit kaplamaların -1,3 V ile 0,2 V potansiyeller arasında, açık devre potansiyelinin  $\pm 200$  mV civarındaki potansiyel aralığında 2 mV/s tarama hızında polarize edilmesi sonucunda elde edilen cv'ler



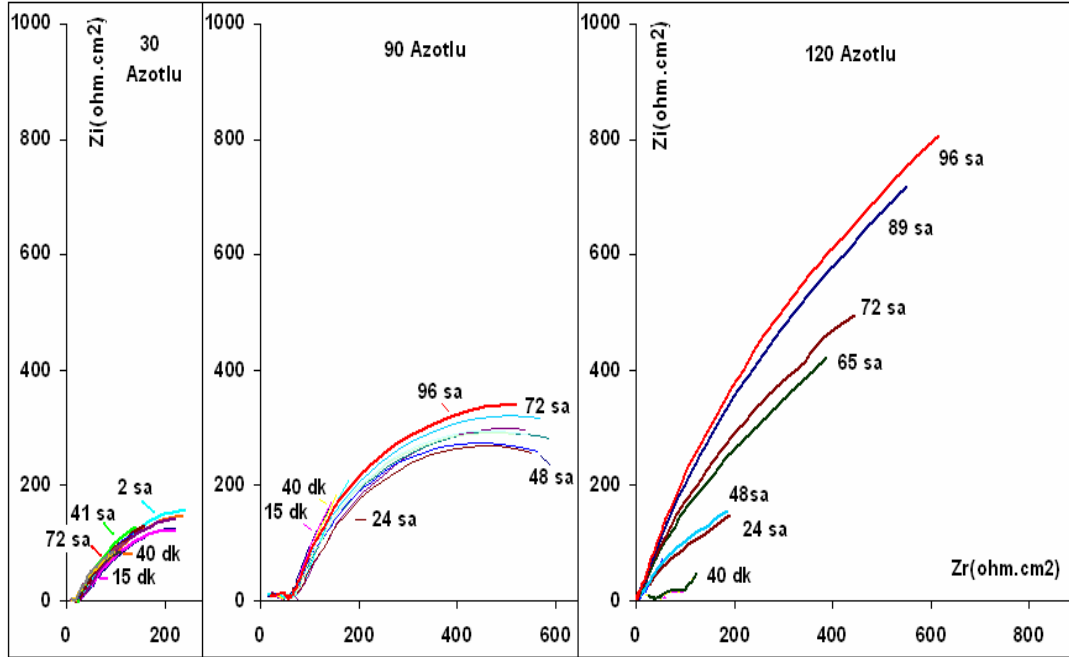
Şekil 4.18. Kaplama banyosunda 120 cv yapılarak elde edilen pani kaplamaların hava ve azot atmosferi altında 0,1 M NaCl ortamında elde edilen kısa polarizasyonlar (Eğriler açık devre potansiyelinin  $\pm 200$  mV civarında 2 mV/s tarama hızında elde edildi)

Kaplama banyosunda 30cv yapılarak elde edilen pan kaplamaların havalı ve azot atmosferi altında 0,1 M NaCl ortamında elde edilen kısa polarizasyonlar. (Şekil 4.17, Şekil 4.18) Küçük potansiyel aralığında yapılan korozyon çalışmalarında da eğriler Şekil 4.16 ile benzerliklerini kaybetmedi.





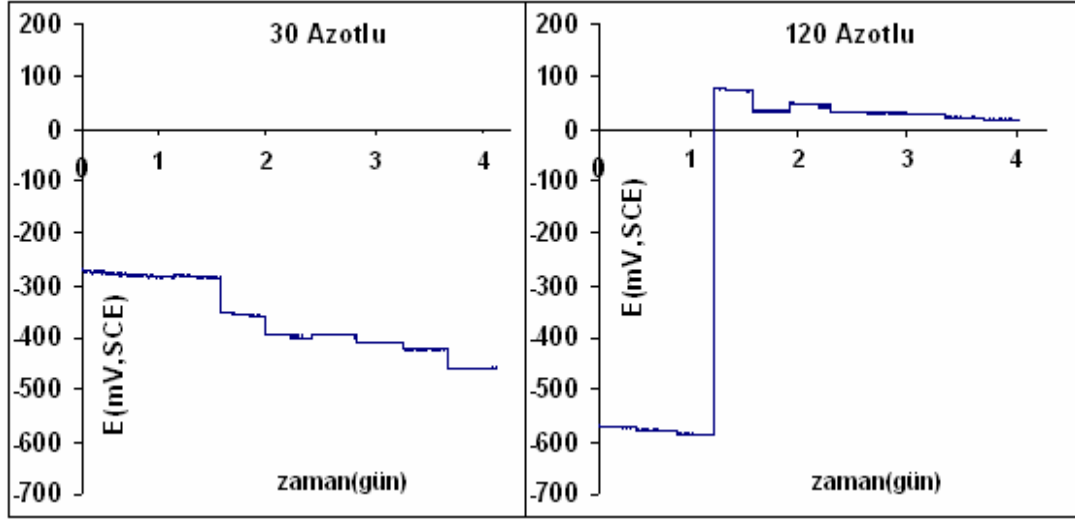
Şekil 4.19. Farklı kaplamaların zamana bağlı tahribatsız elektrokimyasal Stern-Greay uygulamasına göre elde edilen korozyon akımı ve korozyon potansiyelleri



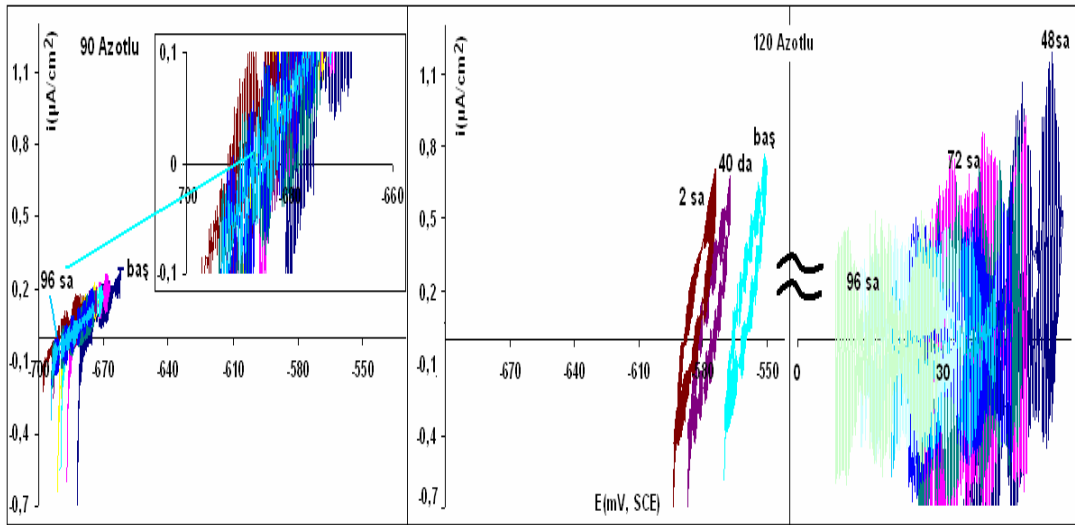
Şekil 4.20. Farklı kaplamaların zamana bağlı tahribatsız elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) değerlerinin 96 saat süre ile azot atmosferindeki 0,1 M NaCl ortamında takibi

Şekil 4.20'de azot atmosferindeki 0,1 M NaCl ortamında 96 saat süre içinde zamana bağlı elde edilen korozyon akımları ve korozyon potansiyelleri görülmektedir. Tersinirliğin sağlandığı koşullarda 120 cv Pani kaplamasına ait korozyon potansiyelleri 2. gün sonunda yaklaşık 600 mV pozitif kayarak oldukça soy değerler gösterdi. 30 cv kaplamalar da -300 mV, -400 mV gibi çeliğe göre yaklaşık 300 mV daha soy değerler gösterdi. Bu durum çelik yüzeyindeki polianilin klorürlü korozyon ortamındaki tersinir korunma refleksinden kaynaklanır. Şekil 4.21 ve 4.22'de benzer sonuçları göstermektedir.

Şekil 4.20'de korozyon ortamında bekleme süresi içinde empedans eğrilerinin giderek daha fazla halkasal yapıya ulaşması ve genişlemesi de bu sonucun diğer bir deneysel göstergesidir.



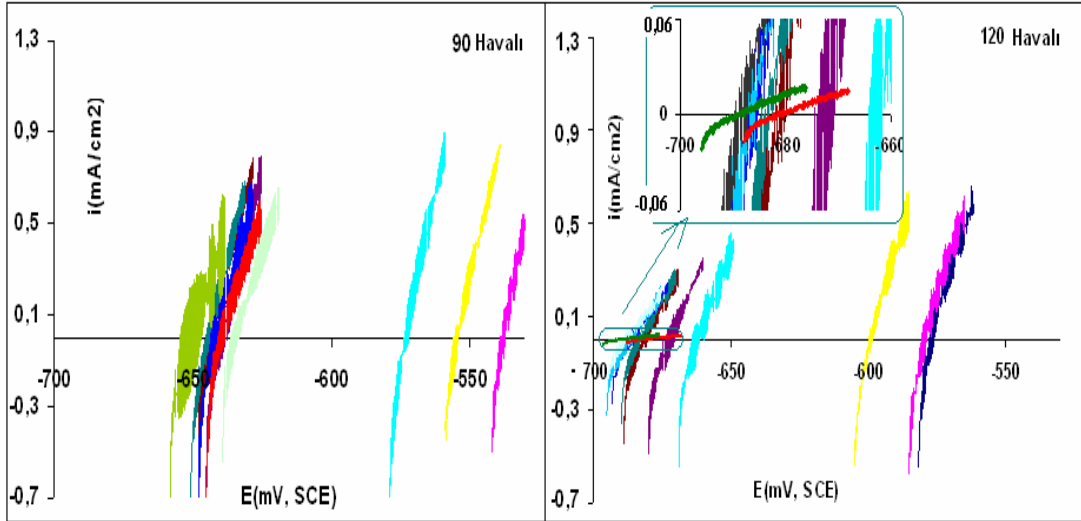
Şekil 4.21. Farklı kaplamaların zamana bağlı açık devre potansiyellerinin azot atmosferindeki 0,1 M NaCl ortamında 96 saat süre ile takibi



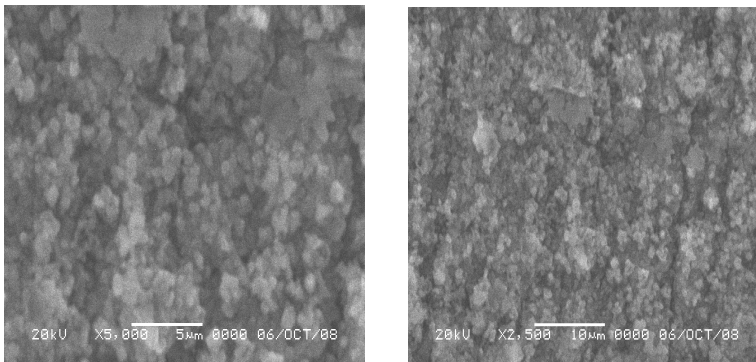
Şekil 4.22. 90 cv ve 120 cv kaplamalarda azotlu korozyon ortamındaki bekleme süresi içinde açık devre potansiyelleri civarındaki 20 mV'luk potansiyel aralığındaki küçük polarizasyonların zamana göre değişimi

Kaplamaların havalı ortamdaki kısa polarizasyonları Şekil 4.23'te görülebilir. Eğriler 120 cv kaplamasında daha belirgin olmak üzere zaman ilerledikçe negatif potansiyellere kayarak 20 mV'luk potansiyel aralığında daha küçük polarizasyon akım gösterdiler. 120 cv kaplaması korozyon ortamında 96. saat sonunda başlangıçtaki duruma göre 50-60 kat daha dirençli hale geldi (yeşil

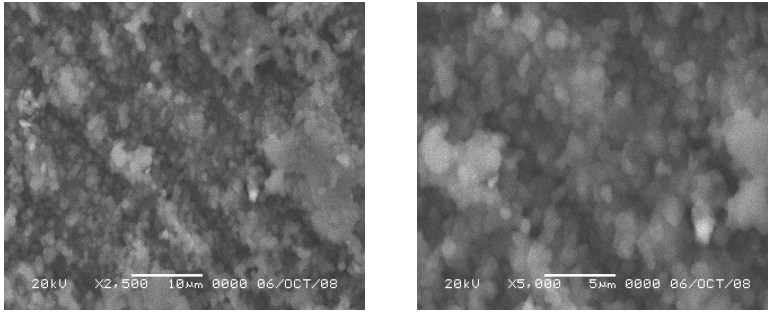
rp). Aşırı polarizasyon sonunda (Şekil 4.16) yüzeyin bu dirençli yapısı değişmedi (kırmızı rp). Bu bulgular da klorürlü ortamların bu türden Pani kaplanan çeliklere korozyon açısından bir tehlike arz etmeyip, tersine Pani / korozif çözelti ara yüzeyini daha kararlı hale getirdiğini gösterir.



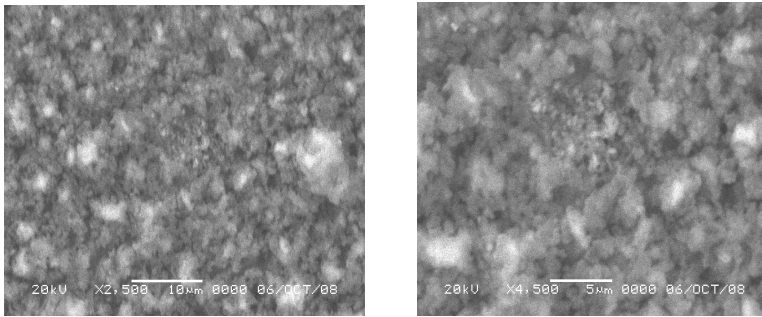
Şekil 4.23. 90 cv ve 120 cv kaplamalarda havalı korozyon ortamındaki bekleme süresi içinde açık devre potansiyelleri civarındaki 20 mV'luk potansiyel aralığında yapılan küçük polarizasyonların zamana göre değişimi



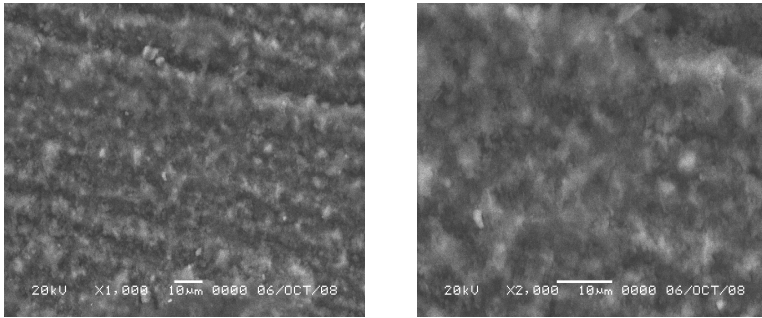
Resim 4.1. 120 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri



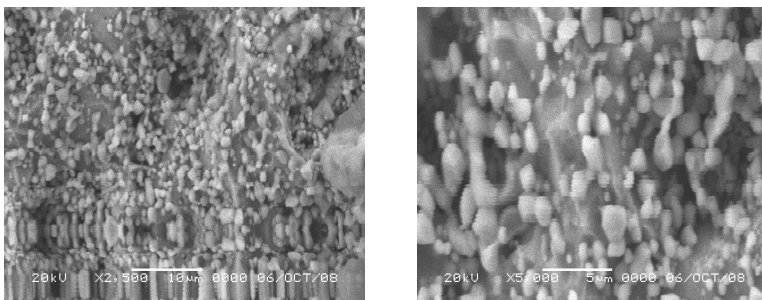
Resim 4.2. 60 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri



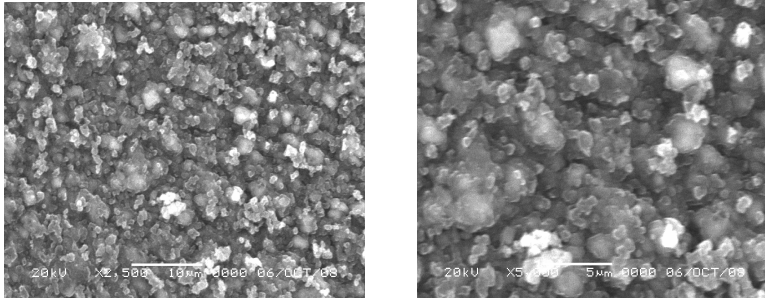
Resim 4.3. 90 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri



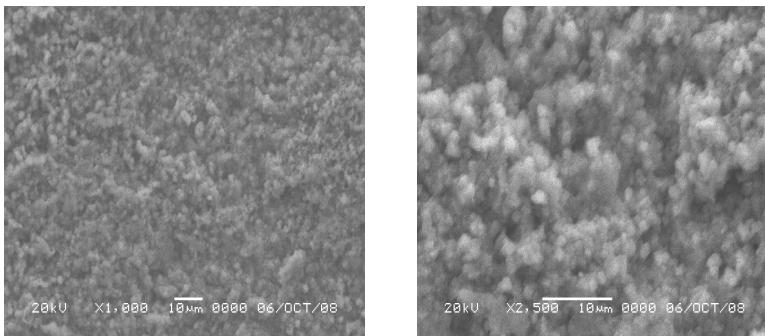
Resim 4.4. 30 tarama ile yapılan kaplamanın farklı yüzey (SEM) görüntüleri



Resim 4.5. 30 taramalı kaplamanın havalı korozyon sonu SEM görüntüleri



Resim 4.6. 30 taramalı kaplamanın azotlu korozyon sonu SEM görüntüleri



Resim 4.7. 90 taramalı kaplamanın korozyon sonu SEM görüntüleri

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Uygulanan tüm koşullarda çelik yüzeyi homojen ve kesintisiz kaplayan iletken polimer kaplamalar elde edildi.
- Çelik yüzeyindeki polianilin kaplamaların kalitesinin başlangıç kaplama koşullarına ve tarama sayısına oldukça bağlı olduğu görüldü (Şekil 4.1 –Şekil 4.3). Ortamın havalı veya havasız olması kaplamanın korozyon özelliklerini çok etkiledi. Şöyle ki; tarama sayısı arttıkça havalı ortamda kaplanmış yüzeylerde dirençli oksit filmi büyümesini hızlandırdı.
- Korozyon ortamının oksijen içermemesi durumunda kaplama redoks pikleri verdiği halde havalı ortamda çok yüksek bir polarizasyon direnci gösterdi. Bu da korozyon ortamında bulunan oksijenin polimer kaplı yüzeyler de sağlam ve sıkı oksit büyümesine sebep olduğunu gösterdi. Redoks pikleri yüzeyin korozyona karşı tersinir korunma refleksini gösterdi.
- Sonuç olarak yapılan iletken polimer kaplamaların metal yüzeyinde havalı ortamda dirençli oksit oluşumunu hızlandırarak kompozit filmdeki oksit/pan oranını arttırdığı havasız ortamda ise kaplanan polimerim pi bağları ile yaptığı konjugasyon ile redoks özelliğini koruduğu ve yenilenebilir (akıllı) yüzey özelliği gösterdiği belirlendi. Yani literatürün ön gördüğü gibi, havasız ortamda yüzeyin dinamik korunduğu (koruma refleksine sahip olduğu), havalı ortamda ise oluşan dayanıklı bariyer filmi ile kaplama direncini yükselterek koruduğu deneysel olarak gösterildi.
- Yüzey fotoğraflarından görüldüğü gibi polimer üzerindeki anotlaşan yerlerde tuz birikimi olması, Cl<sup>-</sup> iyonlarının çelik ara yüzeyine yönelmesini, yani korozyonu engelledi.

## KAYNAKLAR

1. Trethewey, K. R., Chamberlain, J., "Corrosion for students of science and engineering" , **Longman Scientific & Technical**, New York, 241-281 (1997).
2. Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", **Ankara Üniversitesi**, Fizikokimya Anabilim Dalı, 129-241, 243-314 (1981).
3. Kabasakaloğlu, M., Kıyak, T., Asan A., Yıldırım, F., Mamaş, S., Koç, A., "Teknolojik Öneme Sahip Metalleri İletken Polimerle Kaplayarak Korozyondan Koruma" , **DPT Araştırma Projesi**, Ankara, 22-25 (2004).
4. Kızıllan, A., Kıyak, T., "Polipirolle kaplanmış çelikler ve çevreye zararlı olan fosfatlanmış çeliklerin korozyona karşı etkinliklerinin karşılaştırılması" , Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 48-61 (2006).
5. Angeli, A. Gazz., "Electrosynthesis of conducting polymers", **Chimm Ital.**, 46: 279-291 (1916).
6. Murray, R. W., "Electroanalchemistry", **Handbook of Conducting Polymers**, Marcel Deccer, 13: 192-368 (1994).
7. Sazou, D., Georgolios C., **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, 429: 81-93 (1997).
8. Kraljic, M., Mandic, Z., Duic, Lj., "Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings", **Corrosion Science**, 45(1): 181-198 (2003).
9. Karacif, K. , Koç, A., Kıyak, T., **IX<sup>th</sup> Int Corr. Sym.**, Sept. 22-25, (2004).
10. Asan, A, Kabasakaloğlu, M., **VII<sup>th</sup> Int. Corr. Sym.**, İstanbul, 18-20 (2000).
11. Saidman, S.B., Bessone, J.B., **Jour. Of Electroanalytical Chemistry**, 521: 87-94 (2002).
12. Martyak, N., "Choronoamperometric studies during the polymerization of aniline from an oxalic acid solution", **Materials Chemistry and Physics**, 81(1): 143-151 (2003).



13. Kitani, A., Yano, J., Sasaki, K., "ECD materials for the three primary color developed by polyanilines", **Journal of Elektroanalytical Chemistry**, 209(1): 227-232 (1986).
14. Yang, H., Bard, A. J., "The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study of the initial stage of electropolymerization of aniline in aqueous solutions", **Journal of Elektroanalytical Chemistry**, 339(1-2): 423-449 (1992).
15. Fan, F., Wheeler, B. L., Bard, A. J., Noufi, R. N., "Photoelectrochemistry and solar energy: progress, promise and problems", **Electrochem. Soc.**, 128: 1625 (1981).
16. Rajagopalan, R., Iroh, J. O., "Development of polyaniline-polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process", **Electrochim. Acta**, 46: 2443-2455 (2001).
17. Jüttner, K., Lorentz, W. J., Kendig, M. W., Mansfeld, F., "The electrochemical impedance of a free-standing polypyrrole membrane", **J. Electrochem. Soc.**, 135:332 (1998).
18. Shah, K., Zhu, Y., Akundy, G. S., Iroh, J. O., Popoola, O., "In situ TEM observation of crack healing in  $\alpha$ -Fe", **Key Eng. Mat.**, 197:111 (2001).
19. Fuji, M., Yoshino, K., "Observation of electrochemical polymerization pattern of conducting polymer and its interpretation by fractal dimension", **Japanese Journal of Applied Physics**, 27: 457-460 (1988).
20. Asan, A., "Yumuşak çelikler üzerinde polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyon koruma etkinliğinin belirlenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 62-123 (2002).
21. Scheer, L., "Çelik nedir", **İnkılap**, İstanbul, 16-63 (1971).
22. Reichelt, K., Jiang, X., "The preparation of TiN films by physical vapour deposition methods", **Thin Solid Films**, 37: 91-92 (1990).
23. Sukumar, M., "Recent trends conducting polymers: problems and promises", **Indian Journal of Chemistry**, 33A: 524-539 (1994).
24. Sarı, B., "Anilin ve türevlerinin elektrokimyasal polimerleşmesi, Bazı kompozitlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi**, Ankara, 4 (1998).

25. Kazanawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, G. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Street, G. B., "Electrical properties of pyrrole and its copolymers", *ibid.*, 854 (1979).
26. Yıldırım, F., "İletken polimer kaplı elektroaktif elektrotların hazırlanması", Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi**, Ankara, 6-8 (2004).
27. Genies, E. M., Lapkowski, M., "Polyaniline films. Electrochemical redox mechanisms", **Synthetic Metals**, 24: 1-2, 61-68 (1988).
28. Roth, S. and Graupner, W., "Conductive polymers-evaluation of industrial applications", **Synth. Met.**, 57: 3623-3631 (1993).
29. Jelle, B.P., Hagen, G. And Nodland, S., "Transmission spectra of an electrochromic window consisting of polyaniline, prussion blue and tungsten oxide", **Electrochim. Acta.**, 38: 1497-1500 (1993).
30. Cowie, J. M. G., "Polymers Chemistry and Physics of Modern Materials", Second Edition, **Chapman and Hall**, Newyork, USA, 410-420 (1991).
31. Karacif, K., Koç, A., Mamaş, S., Kiyak, T., Kabasakaloğlu, M., "Polianilin kaplı alüminyum yüzeylerinin korozyon davranışının incelenmesi", **XVII. Ulusal Kimya Kongresi**, İstanbul, 411 (2003).
32. Inzelt, G., "Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes", **Eötvös University**, Budapest, 91-93, 120-124 (1985).
33. Kolthoff, S. M., Ferstan, L. S., "Electrolytic initiation of polymerization", **J. Polym. Sci.**, 6: 563-574 (1951).
34. Maksymiuk, K., Nyback, A., Bobacka, J., Ivaska, A., Lewenstam, A., "Metallic and non-metallic redox response of conducting polymers", **J. Electroanal. Chem.**, 430: 243-252 (1997).
35. Inzelt, G., "Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes", **Eötvös University**, Budapest, 91-93, 120-124 (1985).
36. MacDiarmid, A.G., "Short course on conductive polymers", **Suny, New Paltz. NY.**, 430:243-252 (1985).
37. DeBerry, D. W., "Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless steel with an electro active coatings", **Electrochem. Soc.**, 132: 1022-1034 (1985).

38. Ahmad, N., MacDiarmid, A. G., "Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers", ***Synthetic Metals***, 78: 103-110 (1996).
39. Kabasakaloğlu, M., Kiyak, T., "Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions", ***Applied Surface Science***, 152: 115-125 (1999).
40. Nalwa, H. S., "Handbook of Organic Conductive molecules and Polymers: Vol 2 Conductive polymers: Synthesis and Electrical Properties", ***John Wiley and Sons Ltd.***, 504-566 (1997).
41. Mirmohsei, A., Oladegaragoze, A., "Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron", ***Synthetic Metals***, 114: 105-108 (2000).
42. Tan, C. K., Blackwood, D. J., "Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings", ***Corrosion Science***, 45(3): 545-557 (2003).
43. Kiyak, T., "Alüminyum (katodik) korozyonunun pH 4-6 aralığında sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 15-23 (1995).
44. Iverson, W. P., "Application of a gas chromatograph-atomic absorption detection system to a survey of mercury transformations by Chesapeake Bay microorganisms", ***Electrochem. Soc.***, 115:617 (1968).
45. Simoes, A. M., Ferreira, M. G., "Fe-Cr-Ni-Mo-C alloys produced by laser surface alloying", ***Corrosion***, 21, 22 (1987).
46. Uruchwitu, J. C., Dawson, J. L., "Study of the inhibition of the acid corrosion of steel by auger electron spectroscopy", ***Corrosion***, 43: 19 (1987).
47. Kiyak, T., "Selülozik ve akrilik boyalar kullanarak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyum korozyonunun gürültü ölçme tekniği ile incelenmesi", ***VII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu***, İstanbul, 463 (2000).
48. Eppelboin, I., Keddani, M., Takenouti, H., "Use impedance measurement for the determination of the instant rate of metal corrosion", ***J. Appl. Electrochem. Soc.***, 2: 71-77 (1972).
49. Ives, D. J. G. And Janz, G. J., "Reference Electrodes", ***Academic Press***, New York, 23 (1961).

50. Skoog, Holler, Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 592, (1999).
51. Taş, A. S., “Çeşitli koşullarda iletken polipirol kaplanan çeliklerin korozyon özelliklerinin elektrokimyasal polarizasyon ve iletkenlik ölçümleri ile belirlenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 58- 63 (2007).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARI, Nihat  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 24.08.1978 Ankara  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 0 (312) 736 00 57  
e-mail : [nihatari\\_1@hotmail.com](mailto:nihatari_1@hotmail.com).

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi, FBE, Kimya ABD.	2008
Lisans	Gazi Üniversitesi, Kimya Eğitimi Bölümü	1999
Lise	Ankara Ahmet Yesevi Lisesi	1995

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
1999-2001	Diyarbakır	Öğretmen
2001-2002	Hakkari	Yd.Sb.Öğretmen
2002-2004	Yozgat	Öğretmen
2006-2008	Ankara	Müdür Yrd.

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Futbol, Sinema, Seyahat