

**ALÜMİNYUM YÜZEYLER İÇİN ANTİKOROZİF BOYA VE
KAPLAMA ŞEKİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KAPLAMA ALTI
KOROZYON DAVRANIŞLARININ ELEKTROKİMYASAL YOLDAN
İNCELENMESİ**

Mehmet GÜMÜŞ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EKİM 2007
ANKARA**

Mehmet GÜMÜŞ tarafından hazırlanan ALÜMİNYUM YÜZEYLER İÇİN ANTİKOROZİF BOYA VE KAPLAMA ŞEKİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KAPLAMA ALTI KOROZYON DAVRANIŞLARININ ELEKTROKİMYASAL YOLDAN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Tülin Kıyak
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Abbas Aksüt
Başkan (Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi)

Doç. Dr. Tülin Kıyak
Üye (Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. M. Kadri Aydınol
Üye (Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, ODTÜ)

Tarih: 26/10/2007

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN
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 orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mehmet Gümüş

**ALÜMİNYUM YÜZEYLER İÇİN ANTİKOROZİF BOYA VE KAPLAMA
ŞEKİLLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ VE KAPLAMA ALTI KOROZYON
DAVRANIŞLARININ ELEKTROKİMYASAL YOLDAN İNCELENMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Mehmet GÜMÜŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ekim 2007**

ÖZET

Bu çalışmada alüminyum yüzeyine yapılan boya ve kaplamaların Al korozyonuna karşı gösterdiği etkinliği kısa sürede elektrokimyasal yünden algılayabilecek bir deneysel çalışma geliştirilmiştir. Boyanan, polipirol ile primer kaplama yapılan ve kromatlanan numunelerin korozyon davranışı, korozyon hücrelerinde elektrokimyasal gürültü, elektrokimyasal polarizasyon testleri ile araştırılmıştır. Epoksi boyanın içine çeşitli oranlarda pirol ilave edildiğinde pirol konsantrasyonunun artması boyanın korozyon direncini artırmıştır. Polipirolle kaplanıp su bazlı boya ile boyanan numunelerde ise kromatlanan numunelere göre daha iyi bir koruma sağlanmıştır. Ayrıca boya altı primer Ppy kaplamanın boyamadan önce açık havada uzun süre bekletilmesi halinde kaplamanın korozyona karşı koruyucu özelliğinin azaldığı belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 405.0.004
Anahtar Kelimeler : Polipirol, korozyon, alüminyum
Sayfa Adedi : 93
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tülin KIYAK

**DEVELOPING THE ANTICORROSIVE PAINT AND COATING MEANS
FOR THE ALUMINUM SURFACES AND THE STUDY OF THE UNDER
COATING CORROSION BEHAVIOURS THROUGH
ELECTROCHEMICAL METHODS**

(M.Sc. Thesis)

Mehmet GÜMÜŞ

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

October 2007

ABSTRACT

In this study, an experiment to sense electrochemically in a short time the action of paints and coatings applied onto aluminum surfaces was developed. Corrosion behavior of samples painted, coated with polypyrrole as primer and then treated with chromate was investigated with electrochemical noise and electrochemical polarization tests. When pyrrole is added in varying proportions into epoxy paint, increase of pyrrole concentration increases the resistance of the paint against corrosion. A better protection was ensured in samples painted with water-base paints after being coated with polypyrrole as compared to samples treated with chromate. In addition, it was found out that the protective feature of the coating against corrosion was increased if Ppy coating allowed for a long time in open air before painting.

**Science Code : 405.0.004
Key Words : Polypyrrole, corrosion, aluminium
Page Number : 93
Adviser : Assoc. Prof. Dr. Tülin KIYAK**

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda en büyük paya sahip olan, hakkını kolay kolay ödeyemeyeceğim çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Tülin Kıyak'a, bana vermiş olduğu 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 hocama minnet borçluyum.

Laboratuvar çalışmalarımda zaman zaman beraber çalıştığım Nihat Arı, 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 varlığımızın beni nasıl rahatlattığını tahmin edemezsiniz. Özellikle tanımaktan fazlasıyla memnun olduğum arkadaşım Canan Saraloğlu'na desteklerinden ötürü ayrıca teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans çalışmamı işimle beraber devam ettirdiğim sürede yoğun mesaimden dolayı ihmal ettiğim bütün yakın dost ve arkadaşlarıma, bana verdikleri destekten dolayı teşekkür ediyorum.

Beni bu yaşa getiren, varını yoğunu eğitimim için harcayan başta canım annem ve saygıdeğer babam sizler olmasaydınız, bugün bu çalışmayı belki yapamıyor olacaktım. Çok sevdiğim abim, ablam, yengem ve küçük yeğenim Burak varlığımızla bana yeterince destek oldunuz, iyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Alüminyum ve Korozyonu.....	4
2.2. Korozyon Çeşitleri.....	5
2.2.1. Üniform korozyon.....	5
2.2.2. Çukur korozyonu.....	5
2.2.3. Galvanik korozyon.....	6
2.2.4. Çatlak korozyonu.....	8
2.2.5. Kabuk altı korozyonu.....	9
2.2.6. Filiform korozyonu.....	9
2.2.7. Seçimli korozyon.....	10
2.2.8. Taneler arası korozyon.....	11
2.2.9. Erozyonlu korozyon.....	12
2.2.10. Kavitasyon.....	12

Sayfa

2.2.11. Aşınmalı korozyon.....	13
2.2.12. Stres korozyonu.....	14
2.2.13. Yorulmalı korozyon.....	14
2.2.14. Hidrojen kırılğanlığı.....	15
2.2.15. Kaçak akım korozyonu.....	16
2.2.16. Mikrobiyolojik korozyon.....	17
2.3. Alüminyum ve Alaşımlarında Çukur Oluşum Mekanizması.....	18
2.3.1. Alüminyum Oksitleri ve Anodik Oksit Filmi Yapısı.....	21
2.4. Elektrokimyasal korozyon teorisi.....	22
2.4.1. Korozyon hücreleri.....	24
2.4.2. Termodinamik korozyon.....	24
2.4.3. Potansiyel – pH diyagramları.....	26
2.4.4. Pasifleşme.....	27
2.4.5. Polarizasyon eğrileri.....	29
2.4.6. Anodik ve Katodik Polarizasyon Eğrileri.....	32
2.5. Korozyon Hızının Ölçümü.....	35
2.5.1. Galvanostatik Yöntem.....	36
2.5.2. Potansiyostatik yöntem.....	37
2.5.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini.....	37
2.5.4. Lineer polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini.....	38
2.5.5. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği.....	39
2.6. İletken Polimerler.....	40

Sayfa

2.6.1. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	41
2.6.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	42
2.6.3. PiroL.....	44
2.6.4. Polipirolün iletkenliğini etkileyen faktörler.....	49
2.7. Boya Teknolojisi.....	50
2.7.1. Boyama ile Korozyondan Koruma.....	51
2.7.2. Bağlayıcılar.....	51
2.7.3. Pigmentler.....	51
2.7.4. Çözücüler.....	52
2.8. Boyaların Sınıflandırılması.....	52
2.8.1. Su bazlı boyalar.....	52
2.8.2. Solvent bazlı boyalar.....	53
2.8.3. Toz boyalar.....	53
3. MATERYAL VE METOT.....	54
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	54
3.1.1. Alüminyum çalışma elektrodu.....	54
3.1.2. Referans elektrot ve karşı elektrot.....	54
3.1.3. Kaplama ve korozyon hücresi.....	55
3.1.4. Kimyasal maddeler.....	56
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	56
3.2.1. Potansiyostat.....	56
3.2.2. Metal kaplama düzeneği.....	57
3.2.3. Yüzey görüntülerinin takibi.....	58

Sayfa

3.3. Numune Hazırlanmasına Yönelik Çalışmalar.....	59
3.4. İletken Polipirol Kaplama Çalışmaları.....	60
3.5. Kromatlama Çalışmaları.....	60
3.6. Boyaya İlave Edilen Ppy'nin Sentezi.....	60
3.7. Korozyon Deneyleri.....	61
3.8. Elektrokimyasal Bulguların Elde Edilmesi.....	62
3.8.1. Tahribatsız korozyon testleri.....	62
3.8.2. Tahribatlı (Aşırı polarizasyon) korozyon testleri.....	62
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	63
4.1. Boya ve Kaplama Altından Korozyona Uğrayan bir Alüminyum Numunenin Elektrokimyasal Korozyonunu Belirlemede Temel Prensipte ve Ölçüm Parametreleri.....	65
4.2. Alüminyum Elektrodun Polipirol ile Kaplanması.....	66
4.2.1. Sabit potansiyelde elde edilen polipirol kaplamalar.....	66
4.2.2. Potansiyel taraması yapılarak elde edilen polipirol kaplamalar.....	66
4.3. Su Bazlı Boya Uygulanan Alüminyum Numunelerin Korozyon Özellikleri.....	67
4.3.1. Su bazlı boya uygulanan alüminyum numunelere ait elektrokimyasal testler.....	67
4.4. Su Bazlı ve Epoksi Boya ile Kaplanmış Numunelerin Korozyon Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	75
4.5. Pirol ve Polipirol İlave Edilen Epoksi Boyaların Alüminyum Korozyonuna Etkileri.....	79
4.5.1. Polipirol ilave edilen epoksi boya ile kaplanan numunelerin tahribatsız korozyon testleri.....	79
4.5.2. Pirol ilave edilen epoksi boya ile kaplanan numunelerin tahribatsız korozyon testleri.....	81

Sayfa

4.5.3. Elektrokimyasal yoldan polipirol primer kaplaması yapılarak epoksi boya ile boyanmış numunelerin tahribatsız korozyon testl.....	83
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	86
5.1. Deneysel Çalışma Prensibi İle İlgili Sonuçlar.....	86
5.2. Deneysel Sonuçlar.....	86
KAYNAKLAR.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Alüminyum çalışma elektrodunun kimyasal bileşimi (% Ağırlık).....	54
Çizelge 3.2. Epoksi boya ile kaplanan numune kodları ve özellikleri.....	61
Çizelge 3.3. Su bazlı boya ile kaplanan numune kodları ve özellikleri.....	61
Çizelge 4.1. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiye geçen alüminyum miktarları.....	73
Çizelge 4.2. SB ve EP numunelerinin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiye geçen alüminyum miktarları.....	78
Çizelge 4.3. Farklı numunelerin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiye geçen alüminyum miktarları.....	81
Çizelge 4.4. EP, sPpy-EP ve tPpy-EP numunelerinin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiye geçen alüminyum miktarları.....	85

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İki farklı metalin temasından oluşan galvanik korozyon.....	7
Şekil 2.2. Çelik üzerine bakır perçin, (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği yüksek).....	8
Şekil 2.3. Çelik üzerine bakır perçin, (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği düşük).....	8
Şekil 2.4. Bakır üzerine çelik perçin, (büyük katot-küçük anot).....	8
Şekil 2.5. Filiform korozyonu.....	10
Şekil 2.6. Alüminyum alaşımlarında çukur oluşum mekanizması.....	19
Şekil 2.7. Oksit filminin çözünürlüğüne pH'nın etkisi.....	22
Şekil 2.8. Alüminyumun pourbaix diyagramı.....	27
Şekil 2.9. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi.....	28
Şekil 2.10. pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi.....	29
Şekil 2.11. Bir elektroda dış akım uygulanması halinde anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin oluşması.....	30
Şekil 2.12. Anodik ve katodik polarizasyon (E-logi) eğrileri.....	31
Şekil 2.13. Bir korozyon hücresinde karma potansiyelin oluşması.....	32
Şekil 2.14. Küçük aşırı gerilimler.....	34
Şekil 2.15. Büyük aşırı gerilimler.....	34
Şekil 2.16. Galvanostatik yöntem.....	36
Şekil 2.17. Galvanostatik yöntemde sistemler a) Üç elektrotlu b) İki elektrotlu	36
Şekil 2.18. Potansiyostatik yöntem.....	37
Şekil 2.19. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi.....	38

Şekil	Sayfa
Şekil 2.20. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon yöntemi.....	39
Şekil 3.1. Galvanostat düzeneğine bağlanarak Ppy kaplamının yapıldığı deney hücresi.....	56
Şekil 4.1. Hiçbir işlem uygulanmayan (a) ve kromatlama ve polipirol primeri uygulanarak (b) su bazlı boya uygulanan numunelerin 0,1M NaCl içeren korozif ortamdaki 16 gün bekleme süresi Nyquist empedans uygulamasına göre elde edilen R2 değerlerinin günlere göre değişimi.....	68
Şekil 4.2. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi.....	69
Şekil 4.3. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin korozif ortamda serbest korozyon akımlarının (Açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri.....	70
Şekil 4.4. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin korozif ortamda serbest korozyon akımlarına ait akım gürültülerinin (Açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri.....	70
Şekil 4.5. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin 0,1 M NaCl korozif ortamında 2 mV/s tarama hızındaki anodik-katodik aşırı polarizasyon eğrileri.....	71
Şekil 4.6. EP ve SB numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi.....	76
Şekil 4.7. EP ve SB numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerine ait potansiyel gürültülerinin (açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri.....	76
Şekil 4.8. EP ve SB numunelerinin korozif ortamda serbest korozyon akımlarının (açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri.....	77
Şekil 4.9. EP, SB numunelerinin 0,1 M NaCl korozif ortamında 2 mV/s tarama hızındaki anodik-katodik aşırı polarizasyon eğrilerinin potansiyel duvarı şeklinde düzenlenmesi.....	78
Şekil 4.10. EP ve % 0,01Ppy+EP ve % 0,02Ppy+EP numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi.....	80

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. EP, %0,01Ppy+EP ve %0,02Ppy+EP numunelerinin korozif ortamda serbest korozyon akımlarının (açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri.....	80
Şekil 4.12. Kromatlanan (K-EP) ve pirol ilave edilen (Py-EP) epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin 0,1M NaCl içeren korozif ortamdaki 16 gün bekleme süresi içinde ve Nyquist empedans uygulamasına göre elde edilen R2 değerlerinin günlere göre değişimi.....	82
Şekil 4.13. EP, sPpy-EP ve tPpy-EP numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi.....	83
Şekil 4.14. EP, sPpy-EP ve tPpy-EP numunelerinin açık devre koşullarındaki serbest korozyon akımlarının günlere göre değişimleri.....	84

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Kullanılan referans ve karşı elektrotlar a) Standart kalomel elektrot (SCE) b) Platin elektrot.....	55
Resim 3.2. 0,1M NaCl içeren ortamda çeşitli boyalar ile kaplanmış alüminyum elektrotların korozyon ölçümlerinde kullanılan düzenek.....	57
Resim 3.3. Elektrokimyasal kaplamanın yapıldığı potansiyostat / galvanostat Cihazı.....	58
Resim 3.4. Trinoküler metal foto mikroskobu.....	58
Resim 3.5. Alüminyum çalışma elektrodu.....	59
Resim 4.1. Potansiyel taramalı polarizasyonla Ppy kaplanan alüminyum elektrotların genel görüntüsü.....	67
Resim 4.2. Ppy-SB numunesinin korozyon sonucunda boyanın yüzeydeki Ppy primeri ile beraber kavlaması.....	74
Resim 4.3. Hazırlanan numunenin korozyon öncesi durumu.....	74
Resim 4.4. Ppy-SB numunesinin korozyon ortamındaki korozyon modeli.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Amper
ADP	Açık devre potansiyeli
cm	Santimetre
(dE/dİ)_{i→0}	Polarizasyon eğrisinin eğimi
E	Potansiyel
E_{i=0}	Sıfır akım potansiyeli
E_{KOR}	Korozyon potansiyeli
İ	Akım
İ_{KOR}	Korozyon akımı
mA	Miliamper
mm	Milimetre
mV	Milivolt
R₂	Korozyon direnci
V	Volt
µA	Mikroamper
β_a	Anodik tafel eğimi
β_c	Katodik tafel eğimi
Q	Yüzey yükü
Q_a	Anodik yüzey yükü
Q_k	Katodik yüzey yükü
Q_{net}	Net yüzey yükü

Kısaltmalar	Açıklama
EP	Epoksi boya
K	Kromat
N	Numune
Ppy	Polipirol
Py	Pirol
SB	Su bazlı boya
sPpy	Sabit polipirol
tPpy	Taramalı polipirol

1. GİRİŞ

Yerkabuğunun bileşik halde yaklaşık % 8' ini oluşturan alüminyum, demir dışı metaller içerisinde, üretim miktarı açısından demirden sonra ikinci sırayı alır. 1807 yılında Sir. Humprey Davy tarafından keşfedilen alüminyum metal olarak ilk defa 1825'te H. Christian Oersted ve H. Saint Claire Deville'nin çalışmaları sonucu elde edilmiştir [1].

Alüminyum hafif metaller grubunun en önemli temsilcisidir. $2,71 \text{ g / cm}^3$ olan özgül ağırlığı, demir ve bakırın yaklaşık üçte biridir. Döküm ve mekanik işlemler uygulanarak şekillendirilmesinde bilinen tüm yöntemlerden yararlanır ve ayrıca işlenmesi de kolaydır. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği yanında elektriksel dirençli oksit filmi yüzünden korozyonda dayanıklı bir metal olması, alüminyumu daha da kullanışlı hale getirmektedir. Saf alüminyum, diğer malzemelerin küçük miktarları ile alaşımlandırıldığında yüksek spesifik (özel) dayanım ve düşük yoğunluk nedeni ile üstün özellikli bir malzeme olmaktadır. Bununla beraber korozyon direnci özellikleri ile, çok eski çağlardan beri bilinen, ağaç, bakır, demir ve çelik gibi birçok malzemedен daha büyük öneme sahiptir.

Korozyon, metallerin içinde buldukları ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerini kaybetmeleri olayıdır. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilir. Bütün metaller doğada mineral olarak buldukları hale dönüşme eğilimindedir. Doğada bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en stabil halidir. Bu mineraller özel metalurjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ancak metallerin çoğu element halinde termodinamik olarak stabil değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşınmış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan haline dönüşmek isterler. Bu nedenle korozyon olayları enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür.

Metalleri korozyona karşı korumada geleneksel yöntem, boyama işleminden önce yapılan fosfatlama ve kromatlama işlemidir. Bu işlemler çevresel açıdan çok zararlı olup, çevre kirliliğine karşı yapılan uluslararası düzenlemelerce kısıtlanmaktadır. Gelecek yıllarda bu tür işlemlerin yapılması büyük ölçüde kısıtlanacaktır. Oksitlenebilecek metaller üzerinde iletken polimerlerin polimerizasyonu, sahip olduğu avantajlı özellikler nedeni ile alternatif bir kaplama yöntemi olarak görülmektedir. Elektropolimerizasyonla metallerin iletken polimerle kaplama işlemi, çevre kirliliğini azaltabilecek ve endüstriyel anlamda uygulanabilecek bir yöntemdir. İletken polimer kaplama yönteminin kullanılması değişik avantajlar sunmaktadır. Kaplama tabakasının iletkenlik özelliği, kısa sürede elde edilebilme, korozif maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturma gibi özellikler başlıca avantajlardır [2].

Bu çalışmada;

1. Alüminyum yüzeyine elektrokimyasal yöntemle iletken polipirol filmi ve kromat kaplanmıştır. Kaplanan alüminyum levhalar su bazlı boya ve epoksi boya ile ayrı ayrı boyanmıştır. Su bazlı ve epoksi boya ile boyanan numunelerin artı şeklinde çizilen belli bölgeleri tuzlu su ortamında aynı koşullarda büyük katot etkisine maruz bırakılarak bekletilmiştir. Büyük katot olarak bağlanan aynı boyuttaki alüminyum levhanın, diğer alüminyum levhanın korozyon hızını artırarak olayların daha kısa sürede gözlenebilmesi amaçlanmıştır.
2. Alüminyum levhaları boyamada kullanılan epoksi boyanın içine değişik derişimlerde pirol ve polipirol ilave edilerek, pirol ve polipirolün boya ile oluşturduğu karışımın alüminyumun korozyonunu nasıl etkilediği araştırılmıştır.
3. Korozif ortamda aynı koşullarda bekletilen alüminyum levhalara elektrokimyasal korozyon testleri uygulanmıştır. Test sonuçları pirol kaplanarak su bazlı ve epoksi boya ile boyanan ve kaplama yapılmadan sadece pirol katkılı epoksi boya ile boyanan numuneleri karşılaştırma olanağı vermiştir. Ayrıca hiçbir ön işlem görmeden epoksi boya ve su bazlı boya ile boyanan numunelerin korozyon davranışları incelenmiştir. Metal yüzeyine uygulanan boyaların çevre açısından

oluşturduğu tehdit herkes tarafından bilinmektedir. Bu yüzden çevre açısından daha az zararlı olduğu düşünölen su bazlı boya alternatif kaplama yöntemleri de kullanılarak alüminyum yüzeyine uygulanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Alüminyum ve Korozyonu

Alüminyum yerkabuğunda yaygın olarak bulunan katı haldeki metalik elementlerden birisidir. Genellikle hidroksitleri halinde bulunur. Bunların en önemlisi boksit cevheridir. Termodinamik olarak, elektrot potansiyeli $-1,67$ V olan metalik alüminyum çok aktiftir. Bu yüzden çevresi ile kimyasal ve elektrokimyasal yoldan etkileşerek korozyona uğrayıp doğal oksit konumuna dönme eğilimindedir [3].

Yeryüzünde oksijen ve silisyumdan sonra en çok bulunan üçüncü element alüminyum, saf olarak bulunmadığından eldesi, alüminyum silikat, demir oksit ve alüminyum oksitten oluşan boksit cevherinden yapılır. Boksit, yerküre yüzeyinin kazılmasıyla çıkarılır ve yaklaşık % 50 alümina içerir. Boksit, bayer işlemiyle alümina haline dönüştürülür. Bayer işleminde, öğütülmüş boksit, ısı ve basınç altında sudkostik ile reaksiyona sokulur. Bu işlemin sonucunda meydana gelen sodyum alüminat çözeltisi yabancı maddelerden ayrılıp arıtıldıktan sonra dekompoze edilir. Dekompozisyon sonucu oluşan alüminyum hidrat, kalsine edilerek alümina haline getirilir. Alümina, hücre adı verilen üretim birimlerinde elektroliz yöntemiyle alüminyuma indirgenir. Bu kademedeki üretim maliyetinin en büyük girdisi olan enerji tüketimi çok yükündür [4].

Alüminyum metalinin içinde bulunduğumuz yıllardaki önemi çok büyüktür. Çeşitli alüminyum alaşımlarının geliştirilmesiyle demir ve çelikten sonra endüstride en çok kullanılan metal haline gelmiştir. Alüminyum son yıllarda özellikle elektrik, kimya, tıp, inşaat, otomotiv, uçak sanayi ve bunların yan kollarında her geçen artan bir şekilde kullanılması, önemini bir kat daha artırmıştır. Alüminyum ve alaşımları uçak ve havacılık sanayisinde kullanılan ana malzemelerden birisidir. Bunun yanında diğer ulaşım araçlarında (otomobil, kamyon, otobüs endüstrisinde), mimari yapılarda, ev gereçlerinde, özellikle yiyecek ve içecek paketleme endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [5,6].

Brown ve arkadaşları , alüminyum üzerindeki kimyasal kaplamaların gelişimi ile ilgili bazı modeller sunmuşlardır. Bu çalışmada alüminyum yüzeyinin heterojenliğinin kimyasal kaplamaların gelişimi ile yakından ilintili olduğu belirtilmiştir. Metal içerisindeki çeşitli alaşımlama katkılarının bulunduğu uygulama durumlarında , kaplama gelişimi sürecinin daha karmaşık olduğu bildirilmiştir [7].

2.2. Korozyon Çeşitleri

Çeşitli ortamlarda değişik etkilerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen 16 ayrı korozyon çeşidi bilinmektedir.

2.2.1. Üniform korozyon

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede inceler. Üniform korozyon hızı, birim zamanda birim yüzey alanına düşen ağırlık kaybı olarak ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{gün}$) veya ortalama penetrasyon olarak (mpy veya $\text{mm}/\text{yıl}$) ifade edilebilir. Korozyon hızının hesaplanmasında kullanılan bağıntılar, korozyonun üniform şekilde yürüdüğü kabulüne dayandırılır. Diğer korozyon çeşitlerinde yüzeyin bazı bölgelerinde korozyon hızı çok yüksek değerlere ulaşır. Bunu sonucunda o bölgeler beklenenden çok önce korozyon nedeniyle delinir veya kırılır.

Üniform korozyon bütün yüzeye dağılmış mikro korozyon hücreleri yoluyla gerçekleşir. Her metal için verilen ortalama penetrasyon değerleri üniform korozyonun söz konusu olduğuna dayanır.

2.2.2. Çukur korozyonu

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde

ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir bölgesinde açılan çukurun içinde dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyonu çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir.

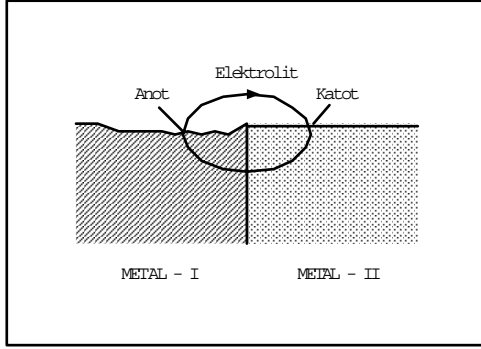
Çukur korozyonu, metal yüzeyinin herhangi bir noktasında oluşan bir anodik reaksiyon ile başlar. Eğer metal ve çevre koşulları uygun ise, bu anodik reaksiyon birbirini doğuran bir seri otokatalitik reaksiyonlarla hızla devam ederek o noktada bir çukur oluşmasına neden olur. Çukur belli bir derinliğe erişince, çukur ağzı korozyon ürünleri ile kapanır ve korozyon hızı artık yavaşlar.

Çukur korozyonu ancak durgun çözeltiler içinde meydana gelebilir. Genellikle borularda, tanklarda akış hızının azaldığı bölgelerde kendini gösterir. Çukur korozyonu oluşumunda metal cinsi de önemli rol oynar. Pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlar çukur korozyonuna daha duyarlıdır. Özellikle paslanmaz çeliklerde çukur korozyonuna sık rastlanır. Hatta yumuşak çelik bile çukur korozyonuna paslanmaz çeliklerden daha dayanıklıdır.

Çukur korozyonundan korunmak için öncelikle çukur korozyonuna karşı duyarlı metallerin kullanılmasından kaçınılması gerekir. Katodik koruma ve inhibitör kullanılması da çukur korozyonu için faydalıdır. Fakat inhibitör dozu yetersiz ise, küçük bir anot yüzeyinde yoğunlaştırılmış olacaktır. Bu durum hiç inhibitör kullanılmaması halinden daha tehlikeli sonuçlar doğurabilir.

2.2.3. Galvanik korozyon

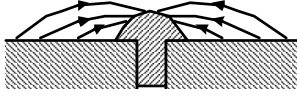
İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Bu tip korozyona sık rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur. Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar.



Şekil 2.1. İki farklı metalin temasından oluşan galvanik korozyon

Galvanik korozyon için her iki metale de değen elektrolitin bulunması gerekir. Eğer metal yüzeyi kuru ise, bu durumda galvanik korozyon söz konusu olmaz. Ancak dışarıda atmosfere açık olarak duran metal yüzeylerinde genellikle galvanik korozyona yetecek miktarda bir rutubet filmi bulunur. Deniz kenarında alüminyum-bakır veya yumuşak çelik-paslanmaz çelikten oluşan metal bağlantıları galvanik korozyona uğrar. Buna karşılık aynı metaller denizden uzak kuru kırsal atmosferde korozyona uğramaz. Deniz atmosferinde klorür iyonları da mevcuttur. Bu durum galvanik hücre oluşumunu kolaylaştırır.

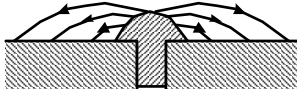
Galvanik bir hücrede korozyon hızı, yürütücü bir kuvvet olan anot ve katot arasındaki potansiyel farkına bağlıdır. Ancak bu fark, polarizasyon nedeniyle zamanla azalır. Polarizasyon genellikle katot bölgesinde görülür. Galvanik korozyon hızına, çevre elektrolitin iletkenliği ve katot/anot yüzey alanı oranı da etki yapar. Eğer elektrolitin iletkenliği yüksek ise, korozyon daha geniş bir alanda kendini gösterir. Böylece zararlı etkisi azalır. İletkenliğin düşük olması halinde, iki metalin temas ettiği bölgenin yakınında dar bir alanda şiddetli olarak ortaya çıkar. Katot/anot yüzey alan oranı da pratikte büyük önem taşır. Bu oranın büyük olması yani büyük bir katot yüzeyine karşı anot yüzey alanının küçük olması, anot akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Bunun tipik örneği, çelik plakaya yapılmış bakır perçin ile, bakır plaka üzerine yapılmış çelik perçinde görülür. Galvanik korozyonda katot/anot yüzey alan oranı etkisi Şekil 2.2, Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Çelik üzerine bakır perçin, (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği yüksek)



Şekil 2.3. Çelik üzerine bakır perçin, (küçük katot-büyük anot ve elektrolit iletkenliği düşük)



Şekil 2.4. Bakır üzerine çelik perçin, (büyük katot-küçük anot)

Fawzy ve Sedahmed (1984), alüminyumun galvanik korozyonu üzerine asitli ortamda kinetik çalışmalar yapmışlardır. Alüminyumun H_2SO_4 içerisindeki galvanik korozyonunun birinci dereceden bir hız denklemine uyduğu bulunmuştur. H_2SO_4 içerisinde bakırla birleşen alüminyumun galvanik korozyonunun difüzyon kontrollü olduğu bildirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada anot , katottan aşağıya yerleştirildiğinde , katodik oksijenin karıştırma etkisinin anodik çözülme için önemli miktarda arttırdığı bulunmuştur [8].

2.2.4. Çatlak korozyonu

Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Örneğin boruların izole flanş ile çelik arasında çatlak korozyonu oluşabilir. Korozyonun en etkili olduğu yer, çatlağın katot bölgesine yakın olan ağız kısmıdır. Milimetrenin binde biri kadar küçük bir çatlak bile, korozyonun başlaması için yeterlidir. 2-3 mm büyüklüğündeki aralıklarda da hareketsiz ve düşük oksijenli bir bölge oluşacağından bu büyüklükteki bölgelerde de çatlak korozyonu söz konusu olabilir. Çatlak korozyonu oluşum nedeni aşağıdaki şekilde açıklanabilir: Bir civata veya perçin ile birbirine bağlanmış iki çelik plakanın deniz suyu içine konulduğu düşünelim. Normal olarak metal ile çözeltinin

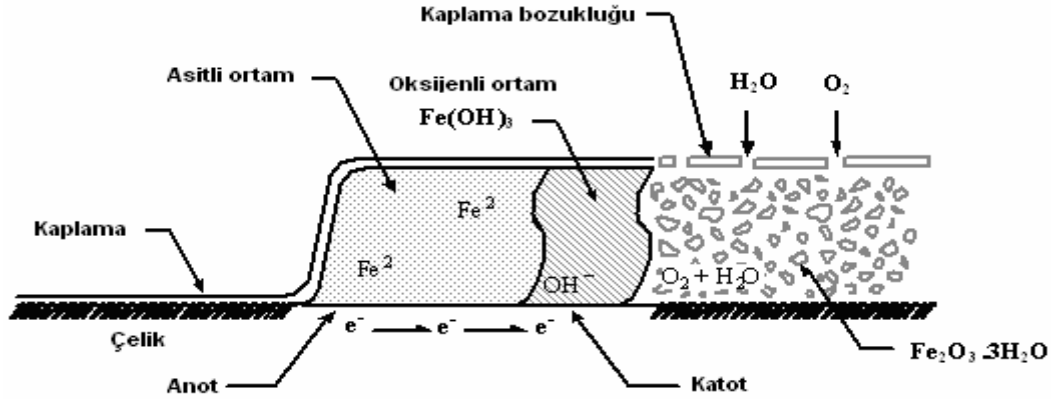
temas ettiği yüzeylerde çözeltili içinde bulunan oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak, belli bir hızda korozyon olayı meydana gelir. İki plakanın birbirine yapışık olduğu bölgede de başlangıçta çözeltili içinde bulunan oksijen kullanılarak anodik ve katodik reaksiyonlar başlar.

2.2.5. Kabuk altı korozyonu

Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından kaynaklanır.Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam yaratır. Kabuğun altı anot ve kabuk çevresi katot olur. Örneğin, boru yüzeylerini izole etmek amacı ile sarılan cam pamuğu yağış nedeniyle ıslanırsa, bu bölgelerde şiddetli bir kabuk altı korozyonu başlar.

2.2.6. Filiform korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyona kabuk altı korozyonu da denilmektedir. Fakat filiform korozyonunda oksijen ve su difüzyon mekanizması kabuk altı korozyonundan farklıdır. Filiform korozyonu kaplamanın zayıf bir noktasından başlayarak, kabuk altında solucam hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder.



Şekil 2.5. Filiform korozyonu

Filiform korozyonunun oluşma mekanizması aynen çatlak korozyonunda olduğu gibidir. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi filiform korozyonu kaplamanın zayıf ve suyu geçirebilen bir noktasından başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucunda metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluştuğundan filiformun uç kısmında oksijen az ve pH derecesi düşüktür. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı daima uç noktadan ileriye doğru hareket eder.

2.2.7. Seçimli korozyon

Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımında bulunan çinkonun bakırdan korozyona uğramasıdır. Bu seçimli korozyona özel olarak dezinfikasyon adı verilir.

Pirinç, yaklaşık %70 bakır + %30 çinkonun oluşan bir alaşımdır. Başlangıçta sarı renkli olan bu alaşım, çinkonun korozyonundan sonra gittikçe bakır kırmızısı rengine dönüşür. Alaşım poröz bir yapı kazanarak mukavemetini kaybeder. Alaşım içinde

çinko yüzdesi ne kadar fazla ise, seçimli korozyona dayanıklılığı o kadar azalır. Çözeltinin durgun olduğu bölgeler dezinfikasyon korozyonu için daha elverişlidir.

Dezinfikasyon korozyonu eskiden yalnızca, çinkonun çözünerek uzaklaşması alaşım içinde bulunan bakırın iskelet halinde kalması şeklinde açıklanmasıydı. Bu kabul, korozyona uğrayan alaşımın poröz bir yapı kazanmış olmasına tam olarak açıklık getirememiştir. Son yıllarda dezinfikasyon korozyonunun mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır. Alaşım yüzeyinde çinko ve bakırın her ikisi de normal olarak korozyona uğrayarak çözünür. Çinko çözüldüğüde kalırken bakır iyonları çinkoyu çözerek katodik bir redüksiyon ile yeniden metal haline döner. Bakır iyonları çinkonun korozyonunu hızlandırır. Böylece korozyon olayı yüzeyde kalmaz, poröz bir yapı oluşturacak şekilde derinlere doğru ilerler. Bu korozyon olayı çözelti içinde oksijen olmadan da yürüyebilir.

2.2.8. 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 bir metalin herhangi bir ısıtma işlemi tabii tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bozukluklar meydana gelebilir. Metal korozif bir ortam içine girdiğinde bu bölgelerde taneler arası korozyon olayı kendini gösterir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi tabii tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içinde bulunan karbon ile krom karbür bileşiği ($Cr_{23}C_6$) oluşturur. Ancak, taneler arasındaki sınır bölgelerinde birikerek bu bölgeleri korozyon açısından zayıf hale getirir.

Taneler arası korozyon, taneler arasında bulunan herhangi bir safsızlıktan, örneğin bir alaşım elementinin daha fazla bulunması veya bulunmaması nedeniyle de oluşur. Örneğin alüminyum içinde bulunan az miktarda demir taneler arası korozyona neden olabilir. Çünkü alüminyum içinde demir çok az çözünür, bu nedenle taneler arasında toplanır.

Çeliklerde taneler arası korozyona olayını en aza indirmek için pratikte ısıtma işlemi yapılması, alaşım içine dayanıklı karbür bileşiği oluşturan elementler katılması ve paslanmaz çelik içinde bulunan karbon yüzdesinin % 0,03'ün altına düşürülmesi gibi yöntemler kullanılmaktadır.

2.2.9. Erozyonlu korozyon

Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon yanında erozyonda 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. Yüzey temiz halde olup hiçbir korozyon olayı görülmez. Akış yönünde göz ile görülen oyuklar ve dalga biçiminde yuvarlaklar oluşur. Erozyonlu korozyon olayına etkiyen en önemli faktör, akışkanın akış hızıdır. Akış hızı arttıkça erozyon etkisi de artar. Akışkan içinde katı partikül bulunması, olayın şiddetini artırır. Korozyon sonucu oluşan küçük bir oyuk türbilans etkisiyle erozyonlu korozyon olayını başlatıcı etken olur.

Pasifleşme özelliği olan metaller erozyonlu korozyon olayına daha duyarlıdır. Örneğin alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelik böyledir. Ancak bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Bu metallerin yüzeyinde erozyon etkisinde kalan bölgelerde pasifleşme tabakası oluşamaz ve metal korumasız kalan bu bölgelerde şiddetli korozyona uğrar. Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanları bulunduğu ekipmanlarda, örneğin borular, dirsekler, valfler, pompalar santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, sı değiştiriciler, türbin paletleri gibi cihazlarda söz konusu olabilir.

2.2.10. Kaviteasyon

Kaviteasyon, erozyonlu korozyon olayının 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 noktada yıpranmaya neden

olabilir. Bu olay genellikle hidrolik türbinlerde, gemi pervanelerinde ve pompa aletlerinde ortaya çıkar.

Kavitasyon olayı korozyonla veya erozyonla birlikte yürüyebilir. Olayın başlaması için akış yüzeyinde herhangi bir hendek veya pürüzün bulunması gerekir. Gaz kabarcıkları bu noktada patlar ve metali oyar. Oluşan oyukta meydana gelen türbilans yeni kabarcıkların oluşması için uygun bir ortam oluşturur. Böylece kavitasyon olayı aynı noktada tekrarlanarak metal yüzeyindeki oyuk gittikçe büyür.

2.2.11. Aşınmalı korozyon

Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Bu korozyon ancak belli koşullarda gerçekleşir. Bu konuda iki değişik teori vardır:

1. İki metal yüzeyi birbiri ile mekanik olarak sürtünme yaptığında çok küçük metal parçalar yüzeyden kopar. Kopan bu metal tozları kolayca oksitlenerek korozyona uğrar.
2. Metal yüzeyi oksijen ile temas ettiğinde ince bir oksit filmi ile kaplanır. Sürtünme sonucu metal yüzeyindeki bu oksit filmi kazınarak uzaklaştırılır. Oksit filmi uzaklaştırılmış olduğundan son halde metal yüzeyi parlaktır.

Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Bu örneklerden de görüldüğü gibi aşınmalı korozyonun oluşması için suyun bulunmasına gerek yoktur. Galvaniz malzemenin taşınması sırasında aşınmalı korozyon olayı önemli sorun yaratır.

2.2.12. Stres korozyonu

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

Bu tip korozyona saf metallere çok alaşımlar duyarlıdır. Burada söz konusu olan gerilme yalnızca çekme gerilmesidir. Basınç gerilmesinin korozyonu artırıcı bir etkisi yoktur. Korozif ortam stres korozyonunun oluşmasına yardımcı olur. Örneğin amonyaklı ortamda bakır ve bakır alaşımları, klorürlü ortamlarda paslanmaz çelikler ve nitrat çözeltileri içinde karbon çeliğinin stres korozyonu daha şiddetli yürür. Stres korozyonu diğer ortamlarda da gerçekleşebilir.

Bayoumi (1996), alüminyum alaşımlarının stres korozyonu çatlaklarının mekanizmasını incelemiştir. Bu çalışmada stres korozyonu çatlama ile ilgili kritik gerilim yoğunluğu faktörlerini belirlemek amacıyla deneysel teknik belgelenmiş ve net bir şekilde belirtilmiştir [9].

Stres korozyonun en çok bilinen şekli, kazanlarda rastlanan kostik kırılabilirliktir. Buhar kazanlarında kazan besleme sularının korozif etkisini azaltmak amacıyla suları alkali karakterde olması istenir. Bu alkali ortamın buharlaşması sonucu bazı perçin boşluklarında konsantrasyon artışı meydana gelir, bu bölgelerde çatlak oluşabilir. Buna kostik çatlama denir.

2.2.13. 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 korozyonunda birlikte etkisi metalin daha kısa sürede çatlamasına neden olur.

Korozyon olayı yorulma etkisi ile birlikte yürürse, parçalanma olayı yalnız başına korozyon nedeniyle meydana gelen parçalanmadan daha kısa sürede gerçekleşir. Bu olay korozyonu destekleyen etkenlere iyi bir örnek oluşturur. Yorulmalı korozyon, bir korozyon ortamında çekme veya basınç gerilmelerinin periyodik olarak değişmesi sonucu ortaya çıkar. Bunun sonucu olarak malzemenin çekme gerilmesi özelliğinde zayıflama olur.

2.2.14. Hidrojen kırılabilirliği

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Bu atomlardan bir kısmı $H+H = H_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü halinde atmosfere karışır. Hidrojen atomlarının bir kısmı da, metal bünyesine girerek orada bulunan boşluklara yerleşir. Daha sonra bu hidrojen atomları da molekül haline dönüşerek büyük bir hacim artışına neden olur. Molekül halindeki hidrojenin artık difüzyon özelliği yoktur. Metal içinde bulunan hidrojen molekülleri metal boşluklarında büyük bir basınç oluşturarak metalin çatlamasına neden olur.

Demir (ferrit) kübik merkezli intersititial kristal yapısında olan bir metaldir. İntersititial kristal yapıda olan metaller kristal ağ içinde yabancı bir atom ve iyonu kabul edebilirler. Böyle bir yabancı atom kırılabilirliği artırıcı rol oynar. Çelik içine hidrojen atomlarının girmesi çeliğin kırılabilirlik özelliğini artırır.

Demir içine girmiş olan hidrojen atomları biraz gecikmeli olarak kırılmaya neden olur. Bu durum çekme dayanımı deneyinde açıkça görülür. Eğer hidrojen hasarı söz konusu olan numune çekme dayanımı deneyine tabi tutulursa, normal çekme dayanımı bir miktar aşıldığı halde kırılma olmaz, ancak birkaç saat gecikme ile aniden kırılma meydana gelir. Hidrojen atomunun metal içine difüzyonu için belli bir süre geçmesi gerekir.

Metal içine hidrojen atomlarının difüzyonu, atom halinde hidrojen oluşturan çeşitli olaylardan meydana gelebilir. Korozyon sonucu ortaya çıkan hidrojen, pikling işleminde meydana gelen hidrojen veya ıslak elektrot ile yapılan kaynak işleminde oluşan hidrojen metal için sorun yaratır. Islak bir elektro ile kaynak yapılması halinde, atom halinde hidrojen ortaya çıkar. Bu reaksiyon şöyledir:



Bu reaksiyondan sonra ortaya çıkan atomik hidrojen birçok metal bünyesine difüze olur. Eğer söz konusu metal yük altında değil ise, metal bünyesine girmiş olan hidrojenin bir kısmı metale hiçbir zarar vermeden dışarıya çıkar. Normal sıcaklıklarda 48 saat sonra hidrojen etkisiz hale gelir. Hidrojenin bir kısmı ise hiçbir zaman metali terk etmez. Ancak metal kısa süreli yüksek sıcaklığa ısıtılırsa bu hidrojen giderilebilir.

2.2.15. Kaçak akım korozyonu

Doğru akım ile çalışan raylı taşıy araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akımlar yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yer altı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir. Yer altı trenlerinde doğru akım kaynağının (+) ucu trene, (-) ucu da raya bağlıdır. Trenin hareketi sırasında akım devresini tamamlayarak ray üzerinden besleme istasyonuna geri döner. Ancak trenin bulunduğu noktada akımın bir kısmı zemine kaçarak yakında bulunan boru hattına girer. Akımın boru hattına girdiği noktalar katot olur. Bu noktalarda korozyon söz konusu olmaz. Boru üzerinden bir süre akan akım, yeniden zemine girerek oradan trafo istasyonuna geri döner. Korozyon olayı akımın borudan çıktığı bölgelerde görülür.

2.2.16. Mikrobiyolojik korozyon

Mikrobiyolojik korozyon normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyon reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda mikrobiyolojik korozyon olayına nadir rastlanır. Başka nedenlerle meydana gelen korozyon olayları da katılarak korozyon hızını artırıcı etki yapar.

Mikro canlıların gelişmesi sonucu asitler ve sülfürler gibi bazı bileşenler ortaya çıkar. Bu bileşenler korozyon hızını artırıcı olarak rol oynar. Bazı halde mikroplar doğrudan elektrokimyasal reaksiyonlara da katılabilir. Sülfür bileşikleri bakteriler tarafından elementel kükürt veya sülfata kadar oksitlenebilir. Bazıları da bunun tersi reaksiyonu gerçekleştirir.

Thiobacillus thio oxidans gibi aerobik bakteriler, her çeşit sülfür bileşimini ve elementel kükürdü sülfat haline oksitleyebilir. Bu tip bakterilerin faaliyeti için ortamda oksijen bulunması zorunludur. Reaksiyon sonucu kükürt oksitlenerek sülfürik asit haline dönüşür.



Mikrobiyolojik korozyon olayına soğutma suyu sistemlerinde özellikle durgun bölgelerde çok sık rastlanır. Mikrobiyolojik korozyon genellikle tabanda durgun bölgelerde oluşur ve büyük oyuklar meydana getirir.

Bu tip korozyonu önlemek için, pH derecesinin değiştirilmesi, belli aralarla dezenfeksiyon (klorlama) yapılması veya organometalik bileşikleri kullanarak mikro canlıların öldürülmesi yoluna gidilir. Ne yazık ki, bir çok organizma kendisini öldürmek için gerekli olan bazı eser elementlerin belirlenerek bunların ortamlardan yok edilmesidir. Bu elementlerden en çok bilinenleri çinko ve vanadium metalleri [10].

2.3. Alüminyum ve Alaşımlarında Çukur Oluşum Mekanizması

Alüminyum ile birlikte çelikte de görülür. En zararlı korozyon şeklidir. Yüzeyin pasifleşmesi aynı zamanda çukur korozyonuna uğrama riskini de artırır [11]. Bu yüzden pasifleşmiş yüzeylerin en büyük dezavantajı otokatalitik özelliği nedeniyle kolayca çukurlaşmaya uygun hale gelmesidir. Bir metalin çukur korozyonuna uğrayabilmesi için potansiyelinin kritik çukur oluşturma potansiyelinin üstünde olması gerekir. Ortamdaki agresif iyon (Cl^-)'dan oldukça etkilenen kritik çukur oluşturma potansiyeli ($E_{KÇP}$) Cl^- konsantrasyonunun artmasıyla küçülür ve korozyon daha kolay olur. Çukur oluşumu şöyle başlar: Cl^- metal yüzeyinde aktif yerlere difüzenir. Bu aktif bölgeler, S^{2-} anyonunun bulunduğu yerle, örgü boşlukları, bozuklukları olan yerler olup, bu bölgelerde oksit filmi kalınlığı azalır ve kritik çukur oluşum potansiyeline ulaşılmışsa filmin incelendiği bölgelerde elektrik alan kuvveti büyük olur. Cl^- filme nüfuz ederek ve metalin oksit klorürlerini oluşturarak metalin yapısını bozar. Önce küçük bir çukurcuk oluşur. Daha sonra çukur derinleşir. Derinleşmeyi sağlayan şartlar engellenirse metal delinmez [12].

Ekonomik olması bakımından alüminyum tekrar tekrar kullanımı tercih edilmektedir. Özellikle erime noktasının düşük olması bir avantajdır. Boksitten alüminyum eldesinden hurdadan alüminyum eldesi %6 daha az enerji ile gerçekleşir. Teknikteki pek çok işletmede hurda eritilerek tekrar tekrar kullanılabilir. Bu işlem sırasında alüminyum demir, silisyum vb. pek çok eser safsızlıkla kirlenir. Bu elementler pek çok metaller arası bileşikler oluştururlar ve matriks içinde ikinci fazı meydana getirirler. İkinci fazın yüzeyde bulunması alüminyum korozyondan koruyan engel filminin ince olmasına veya hiç olmamasına neden olur. Zayıf oksit filmi klorürlü ortamda lokal etkilerden daha fazla zarar görür [13].

Alüminyum korozyonunun mekanizması için aşağıdaki basamaklar önerilmiştir:

1. Yüzey oksitlerinin bozulması süresinde, hidrojen oluşur ve ortam bazikleşir.
2. Çözeltideki oksijen harcanarak film tamir olur [14].

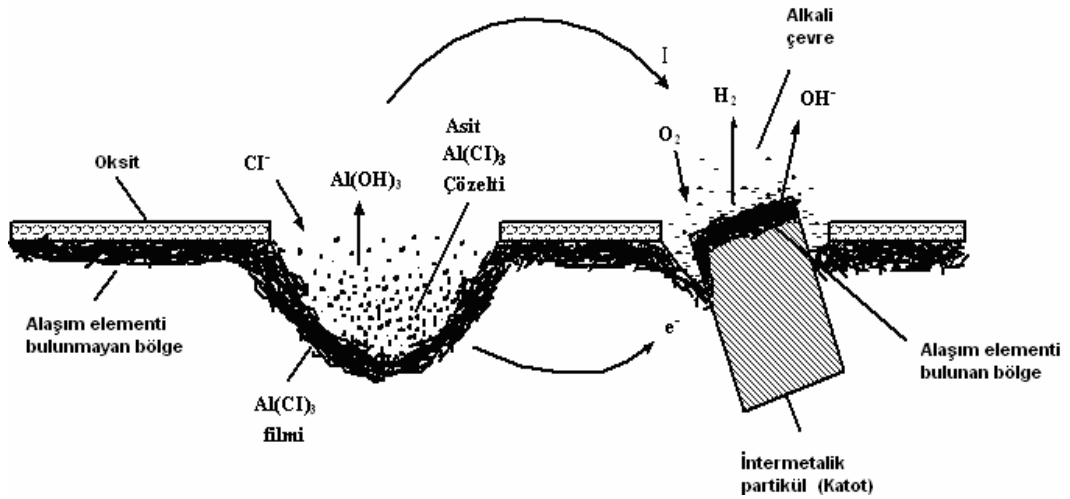
İnhibitörle yapılan pek çok deneyden şu sonuçlar çıkarılmıştır:

1. Sadece tamponlama çözeltinin her yerinde etkili olamaz.
2. Alüminyum üzerindeki koruyucu filmin inhibitöre ait iyonları aralıklarda ve çatlaklarda önemlidir [15].

Alüminyum saf olarak elde edilemez. Az da olsa Cu, Fe gibi safsızlıklar vardır. Bunlar metaller arası bileşiklerden Al_3Fe oluşturabilir. Bu da yüzeye yakın yerlerde katot vazifesi görür. Havadaki O_2 katot yerlerinde OH^- 'a indirgenir [12].

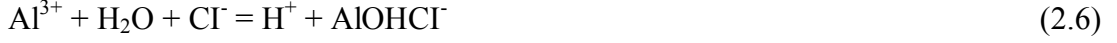


Herhangi bir nedenle oksit filmi incelirse Cl^- difüzyon hızı büyük olduğundan adsorbe olur ve çukur büyüdükçe su ile hidratize katyonları oluşturur.



Şekil 2.6. Alüminyum alaşımlarında çukur oluşum mekanizması

Alüminyum yüzeyindeki çukur korozyonunun mekanizması Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir.



Oluşan çukurların içindeki çözelti ortam çözeltisinden daha yoğundur. Bu yüzden çukurların büyümesi aşağı doğru olur. Anodik reaksiyonun artması ile lokal pil oluşumu artar. Çukur oluşumunu hızlandıran koşullar; çukur oluşturan lokal pilin meydana getirdiği akımla Cl^- iyonlarının çukura taşınması hızlanır. Çukurda Cl^- artar. Çözünme sonunda meydana gelen metal iyonlarının hidroliz olması nedeniyle çözelti pH'sı düşer ve pasifleşme potansiyeli yükselir. Çukur içindeki çözelti derişik olduğundan iletkenliğin yüksek olması hızı artırır. Pasifleşmede rol alan O_2 konsantrasyonunun çukur içinde çok küçük olması, konsantrasyon pili olması bakımından anodik reaksiyonu artırır. Çukur ağzında hidrat kabuğu çukur çözeltisinin seyrelmesine engel olur. Çukur çevresindeki pasifleştirici koşullar çukurun ilerlemesine yardımcı olur.

Bu koşullar; çukurun oluşturduğu pildeki katodik akım çukur çevresinin katodik korunmasını sağlar. Katot reaksiyonu ile oluşan OH^- katot bölgesinin pasifleşmesini kolaylaştırır. Katot bölgesinde Cu gibi daha soy metallerin çökmesi çukur dışı potansiyel farkını artırdığından korozyon hızı artar [12].

Doulami ve ark. (2004), bazı trifenilmetan türevi bileşiklerinin alüminyumun korozyonuna etkisini incelemişlerdir [16]. Alüminyumun uygulanan polarizasyonda (10 ve 40 Volt) nötr borat banyosundaki anodik çözülmesi 0,025 mM yoğunlukta sülfoniktrifenilmetan türevi LG'nin varlığından etkilenmiştir. Banyoya klor iyonları eklendiğinde düşük agresif şartlarda böyle bir durum söz konusu olmamıştır. 0,025 mM yoğunlukta bazik trifenilmetan türevi BG'nin sülfat tuzu , gene 0,025 mM yoğunlukta klor iyonlarının agresif etkinliği üzerinde 0,150 mM yoğunluğa kadar ve 2 ve 10 voltluk voltaj altında küçük bir önleyici etkisi olduğu görülmüştür. 0,075 mM gibi 0,025'den yüksek yoğunluklarında ya da klor iyonlarının bulunmadığı

koşullarda , BG 40 voltteki anodik çözülmei arttırmıştır. Bu çalışmanın sonucunda AZ , BG ve LG katkılarının etkileri göz önüne alındığında trifenilmetan moleküllerinde sülfonik grupların var olmalarının ve var oldukları durumda yerlerinin bu bileşiklerin moleküllerinin eş düzlemliliğe yaklaşma ölçüsüne ve elektronik konfigürasyonlarına etki ettikleri söylenmektedir. Bu yüzden bunların emilimi, elektrot üzerindeki yönelimleri ve korozyon ürünleri ile etkileşim düzeylerinin büyük ölçüde etkilendikleri gözlenmiştir. Bu da korozyonu arttırmış yada engellemiştir [16].

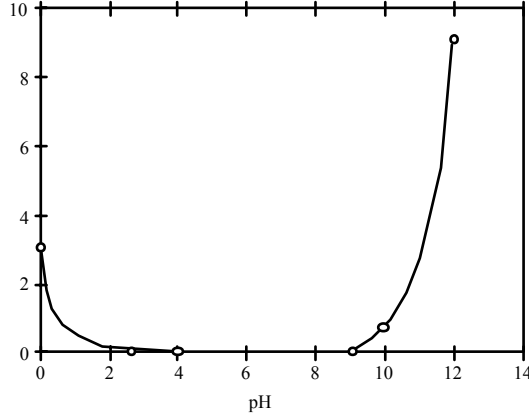
2.3.1. Alüminyum oksitleri ve anodik oksit filmi yapısı

Alüminyum yüzeyinde oluşan oksit tabakası metali korozyona dirençli yapar. Yeni kesilmiş alüminyum havada bırakılırsa hızla oksitlenir ve alümina denilen metalin daha fazla oksitlenmesini engelleyen bir filmle kaplanır. Yeni parlatılmış bir yüzeyde bu kalınlık 20-30⁰ Å kadardır. Alüminyum oksit birçok bileşiğe göre kimyaca inaktiftir. Bu özellik alüminyuma çok iyi bir korozyon direnci kazandırır. Sulu ortamda bekletilen alüminyum yüzeyindeki bu film hidratize olarak kalınlığı birkaç yüz angstroma kadar yükselebilir [17,18].

Alüminyum korozyonundaki en önemli faktörlerden birisi oksit filminin amfoterik yapısıdır. Asidik ve alkali ortamlarda kararsız olan film nötral ortamlarda kararlı hale gelerek pasif davranışa daha uygun hale gelir.

Alüminyum üzerindeki oksit filmi pH= 4–9 aralığında iken oldukça kararlıdır (Şekil 2.7). Ancak zamanla film üzerinde gelişen lokalize anot ve katot bölgelerine bitişik durgun sıvı filminin pH'sındaki değişmelerle (katodik bölgeler alkali, anodik bölgeler asidik hale gelirler) filmin bu bölgelerdeki lokalize çözünmesi nötral ortamlarda da oluşabilir. Bununla beraber filmin çözünürlüğü sadece pH'ya bağlı olmayıp, bazı anyon ve katyonların varlığının filmin direncini kırdığı ve filmin kendi kendini tamir edemediği koşullarda yerel korozyona sebep olduğu bilinmektedir. Örneğin nötrale yakın bazik ortamlarda alüminyum hızla reaksiyon verdiği halde, pH

1 civarındaki nitrik asit ve pH = 13 amonyum hidroksit ortamında bile oldukça dirençli olan bir oksit filmine sahiptir [12].



Şekil 2.7. Oksit filminin çözünürlüğüne pH'nın etkisi [19]

Tabii oksit filminin kalınlığı, amorf yapısı, bileşimi, alaşımlaştırıcılar ve metalin morfolojik yapısı, oksit filminin karakterini ve dolayısı ile korozyon tabiatını etkilediği için, öncelikle bunların bilinmesi yararlıdır.

2.4. Elektrokimyasal korozyon teorisi

Korozyon olayı, biri anotta oksidasyon, diğeri katotta redüksiyon şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal reaksiyondan oluşur. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayı kendiliğinden akım üreten bir galvanik pil olarak düşünülebilir. Korozyonun yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Korozyon, bir metal yalnız başına elektrolit içinde bulunurken de meydana gelebilir. Metal yapısında veya elektrolitte bulunan bazı farklılıklar nedeniyle bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak metal yüzeyinin bazı bölgeleri katot, bazı bölgeleri de anot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon olayı gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir. Anotta metal elektron vererek iyon halinde çözeltiye geçer [20].

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir

akım iletim yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya küçük dış akımların etkisi ile yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur [21].

Korozyon olaylarında katotta metalin redüksiyonu yerine, içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak başka çeşit redüksiyon reaksiyonları meydana gelir. Katot reaksiyonu elektrolit ortamının pH derecesine ve elektrolit içinde çözülmüş oksijen konsantrasyonuna bağlıdır. Doğal elektrolitler içinde yürüten korozyon olaylarında başlıca aşağıdaki iki reaksiyon söz konusu olur:

a) Asidik ortamlarda katot reaksiyonu hidrojen iyonu redüksiyonu ile gerçekleşir.



b) Nötral ve çözülmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot reaksiyonu su içinde çözülmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksit iyonu haline dönüşmesi şeklinde yürür.

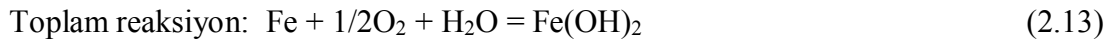
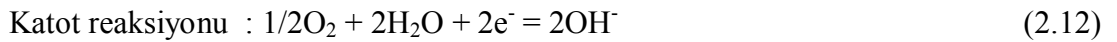


Doğal sular içinde pH genellikle 7'den yüksektir. Bu nedenle doğal sular içindeki korozyon olayı (b)'de olduğu gibi katotta oksijen redüksiyonu ile birlikte yürür. Bu nedenle nötral çözeltiler içinde korozyon olayının yürüyebilmesi için elektrolit içinde mutlaka çözülmüş oksijenin bulunması gerekir. Metal yüzeyinin her bölgesi aynı derecede oksijen almayabilir. Daha fazla oksijen alabilen bölgeler katot, az oksijen alan bölgeler de anot olur. Böylece bu iki bölge arasında konsantrasyon piline benzer şekilde bir korozyon hücresi oluşur. Bu korozyon hücresinin anot olan bölgelerinde metal iyon haline geçerek korozyona uğrar. Katot bölgelerinde yalnızca redüksiyon reaksiyonları meydana geleceğinden korozyon söz konusu olmaz [20].



2.4.1. Korozyon hücreleri

Yukarıda açıklandığı üzere korozyon olayları korozyon hücresinin anot ve katodunda oksitlenme ve redüklenme reaksiyonlarıyla yürür. Örneğin demirin korozyonu sonucu aşağıdaki reaksiyonlar ile pas oluşur.



Bu reaksiyonların görüldüğü üzere, nötral bir ortamda korozyon olayının yürümesi için mutlaka hem oksijene, hem de oksijene ihtiyaç vardır.

2.4.2. Termodinamik korozyon

Bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden yürüyüp yürümeyeceği termodinamik yöntemlerle kesin olarak belirlenebilir. Termodinamik yasalara göre bir kimyasal reaksiyon ancak serbest entalpi değişimi negatif ($\Delta G < 0$) olduğu zaman kendiliğinden yürüyebilir. O halde belli bir ortamda anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşan korozyon reaksiyonunun serbest entalpi değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği belirlenebilir. Bunu bir örnek ile açıklayalım. Örneğin demirin, pH = 4 olan (oksijensiz) bir sulu çözelti içinde korozyona uğrayıp uğramayacağını inceleyelim.

Anot reaksiyonu ile demir atomu iki değerli demir iyonu haline geçer.



Pratik olarak korozyonun gerçekleşmesi halinde en az $[Fe^{+2}] = 10^{-6}$ mol/l demir iyonunun çözeltiliye geçmiş olduğu kabul edilebilir. Buna göre nernst denklemi kullanılarak anot potansiyeli hesaplanabilir.

$$E_{\text{anot}} = 0,44 - 0,059/2 \log 10^{-6} = 0,62 \text{ Volt} \quad (2.15)$$

Buradan anot reaksiyonunun serbest enerji değişimi bulunabilir.

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 \times 0,62 = -119,7 \text{ kJ/mol} \quad (2.16)$$

Oksijensiz ortamda katot reaksiyonu hidrojen çıkışı şeklinde yürür.



Katot potansiyeli ve katodik reaksiyonunun serbest entalpi değişimi şöyledir.

$$E = 0 - 0,059 / 2 \log 1 / (10^{-4})^2 = -0,236 \text{ Volt} \quad (2.18)$$

$$\Delta G = -nFE = -2 \times 96500 (-0,236) = 45,5 \text{ kJ/mol} \quad (2.19)$$

Toplam korozyon reaksiyonu anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşur. Bu reaksiyonun serbest enerji değişimi hesaplanırsa,

$$\Delta G_{\text{korozyon}} = \Delta G_{\text{anot}} + \Delta G_{\text{katot}} \quad (2.20)$$

$$\Delta G_{\text{korozyon}} = -119,7 + 45,5 = -74,2 \text{ kJ/mol} \quad (2.21)$$

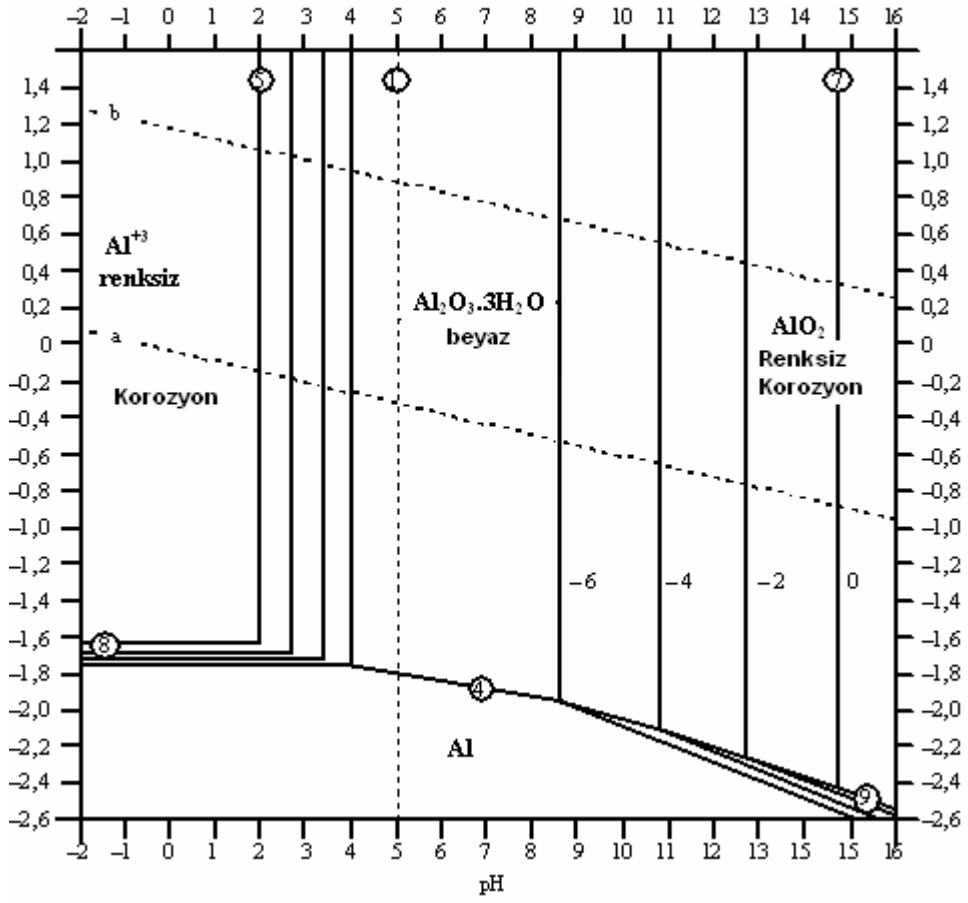
Bulunur. Bu sonuç, $\Delta G < 0$ olduğu için demirin pH = 4 olan oksijensiz bir sulu çözelti içinde korozyona uğrayabileceğini göstermektedir. Ancak termodinamik olarak korozyon hızı hakkında bir fikir edinebilmek mümkün değildir. Korozyon hızı ancak reaksiyon kinetiği incelenerek anlaşılabilir. Örneğin pasifleşme nedeniyle korozyon hızı pratikte önemsiz sayılacak kadar küçük olabilir. Bu durumda korozyon

pratik olarak bir tehlike yaratmayabilir. Korozyon reaksiyonunun serbest entalpi değişiminin pozitif olması halinde (ΔG) korozyon olayının meydana gelmeyeceği kesin olarak söylenebilir [20].

2.4.3. Potansiyel – pH diyagramları

Yukarıda açıklanmış olan termodinamik yöntemlerle bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde olduğu çözeltinin pH derecesi ve metalin çözelti içindeki elektrot potansiyeli grafiğe geçirilerek kesin şekilde belirlenebilir. İlk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulan bu (E-pH) diyagramları Pourbaix diyagramları olarak bilinir. Bu diyagramlar olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak her bir bileşenin karalı olduğu bölgeler yöntemlerle belirlenerek hazırlanır.

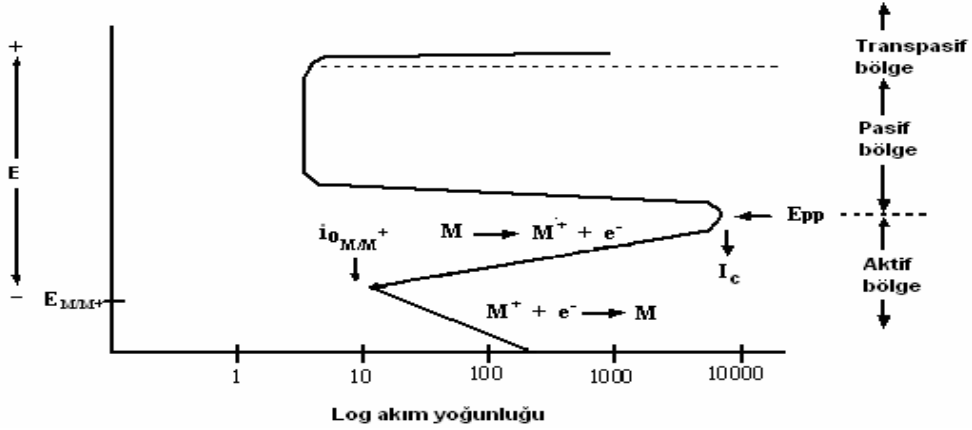
Pourbaix diyagramları, söz konusu metalin sulu çözeltiler içinde korozyona uğramadığı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona uğramasının mümkün olduğu bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlemlenmeyebilir. Bu bölgelerde metalin termodinamik olarak stabil olmadığı bilinir, ancak korozyona uğrayıp uğramayacağı kesin olarak söylenemez. Korozyon olayı çok yavaş olabilir veya korozyon reaksiyonunu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleşme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusu ise, korozyon olayının gerçekleşmesi mümkün olamaz.



Şekil 2.8. Alüminyumun pourbaix diyagramı [22]

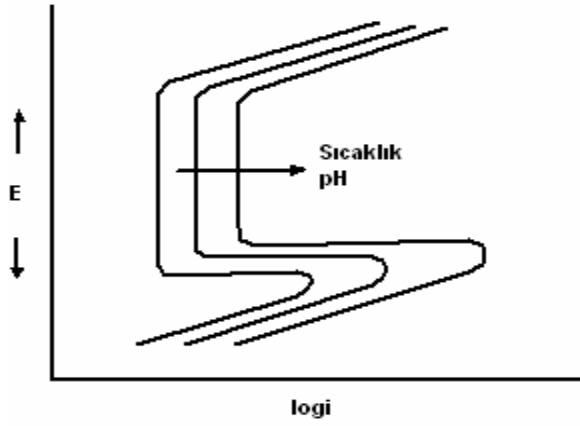
2.4.4. Pasifleşme

Pasifleşme özelliği olan bir metal anodik olarak polarize edilirse, Şekil 2.9'da görülen biçimde polarizasyon eğrileri elde edilir.



Şekil 2.9. Pasifleşme özelliği olan bir metalin anodik polarizasyon eğrisi

Şekil 2.9'da, havası giderilmiş bir asit çözeltisi içinde tipik bir polarizasyon eğrisi şematik olarak verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere, başlangıçta potansiyel arttırıldıkça korozyon hızı da artar. Bu bölge aktif bölge olarak tanımlanır. Metalin pasifleşme potansiyeli olan (E_{pp}) değerine erişildiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artışı ile korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bir veya daha fazla düşer ve korozyon hızı (i_{pas}) değerini alır. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının değişmediği görülür. Bu durum metal yüzeyinde oluşan pasif tabaka kırılıncaya kadar devam eder. Metal korozyon hızının sabit kaldığı bu bölge pasif bölge olarak tanımlanır. Potansiyel belli bir değere erişince pasif film kırılarak bozulur. Pasif bölgenin büyüklüğü metalin cinsine ve içinde bulunduğu ortam koşullarına göre değişir. Asitlik ve sıcaklık arttıkça pasif bölge gittikçe daralır (Şekil 2.10). Buna karşılık pasif bölgenin korozyon hızında (i_{pas}) artış olur [20].



Şekil 2.10. pH değeri ve sıcaklığın pasif bölge üzerine etkisi

2.4.5. Polarizasyon eğrileri

Eğer bir metal kendi iyonlarını içeren bir çözelti içine daldırılırsa oksidasyon reaksiyonu ile ters yöndeki metal iyonlarının redüksiyon reaksiyonu bir denge haline gelir.



Denge halinde her iki yöne doğru olan elektron değişimi hızı birbirine eşittir. Bu durumda oksidasyon ve redüksiyon akım yoğunlukları da eşittir.

$$i_a = i_c = i_0 \quad (2.23)$$

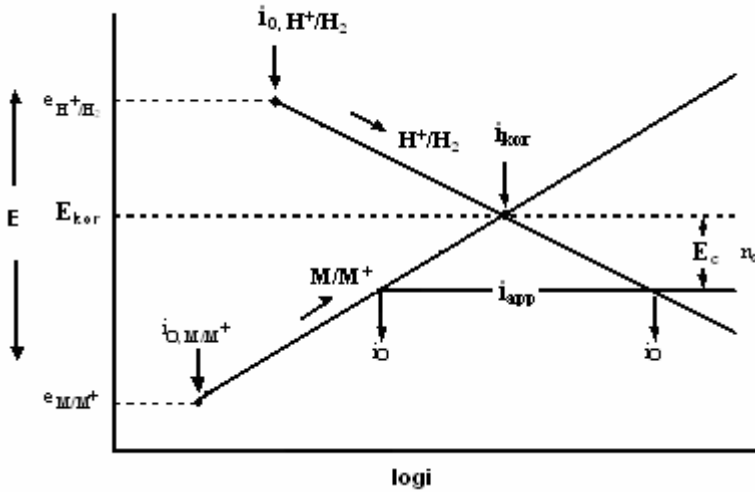
(i_0) akım yoğunluğuna denge akım yoğunluğu adı verilir. Denge halinde ölçülen E_0 potansiyeline de denge potansiyeli denir.

Eğer elektroda bir (i) dış akımı uygulanacak olursa bu durumda $i_a = i_c$ eşitliği bozulur. Devreden geçen net akım bu iki arasındaki farka eşit olur. Bu durumda elektrot potansiyeli de, hiç akım geçmediği (E_0) değerinden farklı bir (E_i) değerini

alır. Akım geçerken elektrot potansiyelinde meydana gelen değişime polarizasyon denir ve (η) ile ifade edilir.

$$\eta = E_i - E_0 \quad (2.24)$$

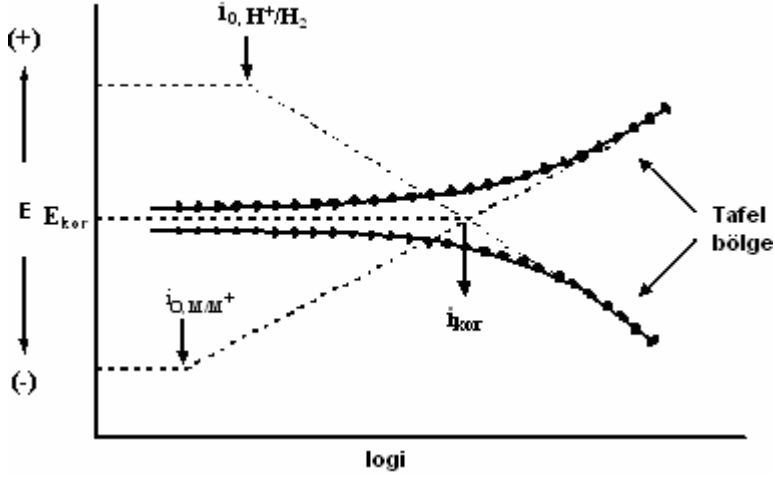
Korozyona uğrayan Bir elektrotta metalin anodik reaksiyonu ile katot reaksiyonu, örneğin hidrojen iyonu redüksiyon reaksiyonu (veya oksijen redüksiyonu reaksiyonu) bir dengeya oluşur. Böylece elektrot yüzeyinde biri anodik diğeri katodik iki farklı reaksiyonun dengesi ile oluşan bir karma potansiyel, yani korozyon potansiyeli oluşur. Böyle korozyona uğrayan ve denge halinde buluna bir elektroda dıştan bir akım uygulanması halinde elektrot potansiyelinde meydana gelen değişimler Şekil 2.11’de şematik olarak görülmektedir [20].



Şekil 2.11. Bir elektrodada dış akım uygulanması halinde anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin oluşması

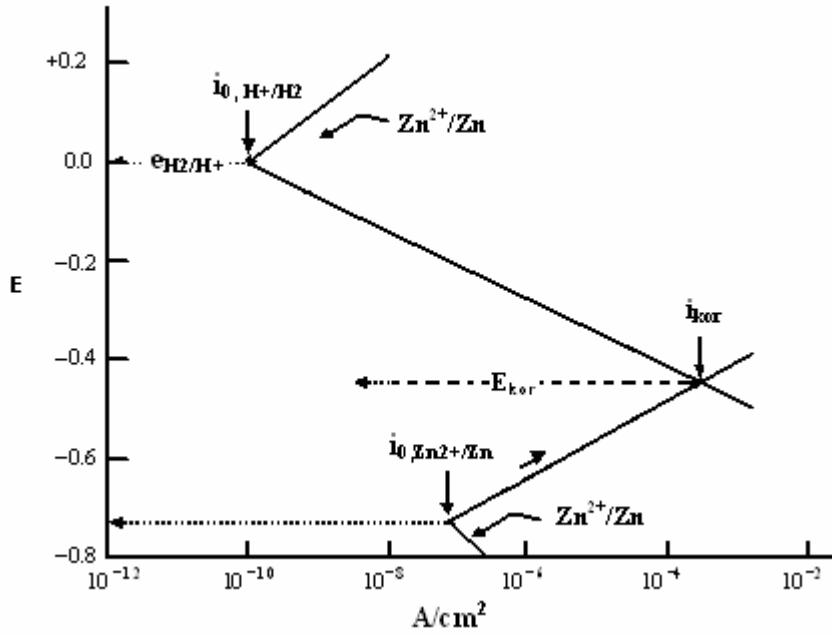
Denge halinde bulunan bir elektrodada anodik yönde akım uygulandığında anot potansiyeli pozitif yönde artış gösterir. Katodik yönde akım uygulanması halinde elektrot potansiyeli pozitif yöne doğru kayar. Uygulanan dış akım yoğunluğunun logaritması ile potansiyel değişimleri (polarizasyonlar) grafiğe alınırsa, Şekil 2.11’de verilen eğriler elde edilir. Şekil 2.11’de görüldüğü gibi, (E-logI) polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon 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.



Şekil 2.12. Anodik ve katodik polarizasyon (E-logi) eğrileri

Yukarıda açıklandığı üzere, korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor} : korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir. Örneğin çinkonun asidik ortamdaki korozyonunda çinko elektrodun anodik reaksiyonu ile, hidrojen elektrodun katodik reaksiyonu birlikte yürür. Şekil 2.12’de görüldüğü gibi, bu iki polarizasyon eğrisinin kesim noktasında bir korozyon potansiyeli oluşur. Çinkonun açık devre potansiyeli -0,76 Volt ve hidrojen elektrodun denge potansiyeli 0 Volt olduğu halde, asidik ortamda korozyon potansiyeli -0,45 Volt’tur [20].



Şekil 2.13. Bir korozyon hücresinde karma potansiyelin oluşması

2.4.6. Anodik ve Katodik Polarizasyon Eğrileri

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan bir dış akım yoğunluğu ile elektrotlarda meydana gelen (η) aşırı gerilimi arasında teorik olarak aşağıdaki şekilde bir bağıntı vardır.

$$i = i_0 [\exp (1-\beta) F\eta / RT - \exp (-\beta F\eta) / RT] \quad (2.25)$$

Bu bağıntı aşırı gerilimin çok küçük ve çok büyük değerleri için bazı kabuller yapılarak basitleştirilebilir.

Eğer elektrotlardaki aşırı gerilim $\eta > 50$ mV ise, bu durumda yukarıda verilen denklemin ikinci terimi, birincinin yanında çok küçük kalacağından ihmal edilebilir.

$$\eta > +50 \text{ mV ise,} \quad (2.26)$$

$$i = i_0 \exp (1-\beta) F\eta / RT \quad (2.27)$$

$$\text{veya } \eta > -50 \text{ mV ise, } i = i_0 \exp (-\beta\eta F/RT) \quad (2.28)$$

elde edilir. Bu denklemin her iki yanının logaritması alınarak,

$$\text{Ln } i = \text{Ln } i_0 + (1-\beta)F\eta / RT \quad (2.29)$$

ve (η) aşırı gerilim değeri,

$$\eta = [-RT \text{Ln } i_0 / (1-\beta)F] + [RT \text{Ln } i / (1-\beta)F] \quad (2.30)$$

elde edilir. Bu denklemde yalnız (η) ve (i) değişkendir. Sabit değerler (a) ve (b) ile gösterilirse denklem aşağıdaki şekli alır.

$$\eta = a + b \text{Ln } i \quad (2.31)$$

Bu denklem Tafel denklemi olarak bilinir. Buna göre, yüksek aşırı gerilim değerlerinde, uygulanan dış akımın logaritması ile aşırı gerilim arasında lineer bir bağıntı vardır.

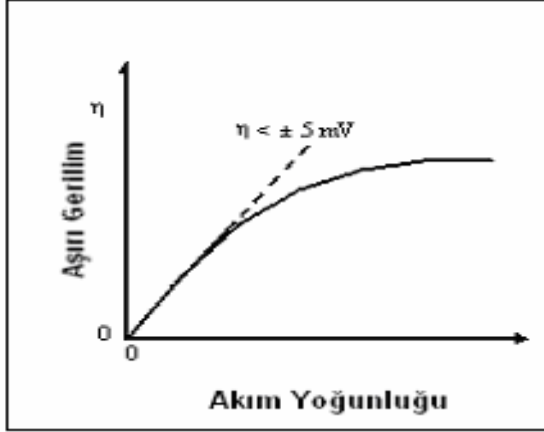
Aşırı gerilimin $\eta < 5 \text{ mV}$ olması halinde, akım yoğunluğu ile aşırı gerilim arasında yazılmış olan genel denklemde bulunan üstel terimler Mc Laurin serisine göre açılıp yalnız ilk iki terimi alınarak, (η) çok küçük olduğundan diğer terimler ihmal edilebilir.

$$i = i_0 F\eta / RT \quad (2.32)$$

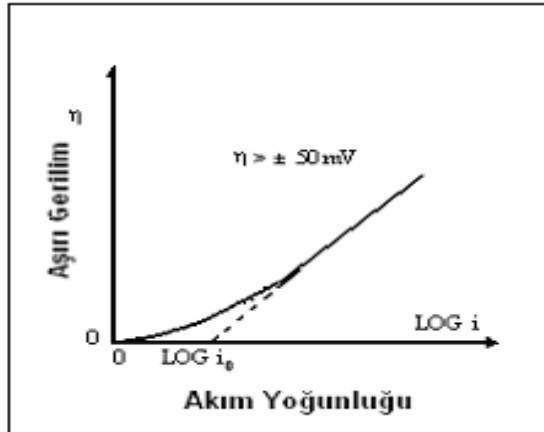
ve (η) aşırı gerilimi ile akım yoğunluğu arasında,

$$\eta = RTi / i_0F \quad (2.33)$$

bağıntısı elde edilir. Bu durumda da aşırı gerilimin akım yoğunluğuna göre lineer olarak değiştiği görülür (Şekil 3.7).



Şekil 2.14. Küçük aşırı gerilimler



Şekil 2.15. Büyük aşırı gerilimler

Başlangıçta uygulanan dış akım yoğunluğu çok küçükken , aşırı gerilim değerleri de çok küçüktür. Bu bölgede (korozyon potansiyeli civarında) akım yoğunluğu (i) ile aşırı geriliminin (η) lineer olarak değiştiği görülür. Uygulana dış akım belli bir değere eriştikten sonra , polarizasyon eğrisinde belirgin bir kırılma olur ve bu noktadan sonra aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritması lineer bir değişim gösterir. Bu bölge Tafel Bölgesi olarak bilinir. Tafel bölgesinin başlamış olduğu noktanın potansiyeli ve Tafel doğrusunun eğimi korozyon açısından büyük önem taşır.

Tafel bölgesinin deneysel olarak belirlenmesinde pratikte bazı zorluklarla karşılaşılır. Bazı ortamlarda uzun bir Tafel bölgesi elde edilemez. Uygulanan dış akım yaklaşık 10 kat artırıldığında Tafel doğrusu artık lineer halden sapabilir. Çok yüksek akım yoğunluklarında konsantrasyon polarizasyonu da etkili olmaya başlar. Bu bölgede ölçülen aşırı gerilim değerleri gerçek değerden daha büyük bulunur. Elektrolit direnci azaltılarak ve çözelti karıştırılarak konsantrasyon polarizasyonunun etkisi azaltılabilir. Böylece daha uzun bir Tafel bölgesi elde edebilmek mümkün olur [20].

Moon ve arkadaşları , katodik polarizasyonun saf alüminyumun sulu çözeltilerdeki korozyonuna etkisini incelemiştir. Katodik polarizasyonun saf alüminyumun çözülmesine yalnızca nötr çözeltide yardım ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca saf alüminyum örneğin aşındırılmasından ve numune üzerindeki katodik polarizasyondan sonra elde edilen açık devre potansiyel ölçümlerinden, oksit filmlerin numune üzerinde kendi kendine oluştuğu ve sulu çözeltide tüm pH aralıklarında katodik polarizasyon altında var olduğu bulunmuştur. Deneysel sonuçlara dayanarak saf alüminyumdaki katodik korozyonun oksit filmin oksit / elektrolit ara yüzündeki kimyasal çözülümü ve alüminyum / oksit ara yüzündeki anlık oksit film oluşumu ile sürdüğü ileri sürülmektedir [23].

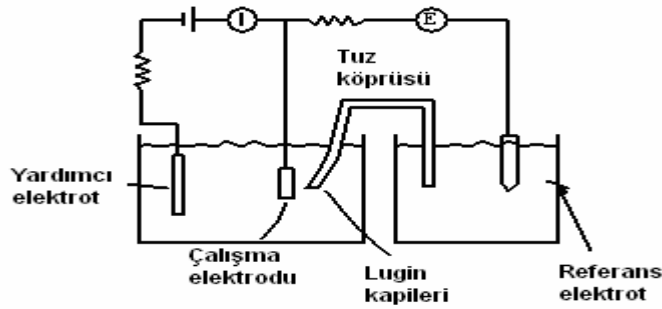
2.5. Korozyon Hızının Ölçümü

Korozyon hızı çeşitli yöntemler ile tayin edilebilir. Başlangıçta korozyon hızı yalnızca ağırlık kaybı yöntemi ile tayin edilmekteydi. Bu yöntemde korozyon hızı ölçülecek olan metal , korozif ortam içinde belli süre bekletilerek , bu süre içinde meydana gelen ağırlık kaybı tartılarak tayin edilmektedir. Sonuç birim yüzeyde ve birim zamanda meydana gelen kütle kaybı örneğin , ($mdd = mg / dm^2.gün$) olarak verilmektedir. Korozyon hızının tayininde günümüzde de kullanılmakta olan bu yöntemin başlıca iki sakıncası vardır. Ağırlık kaybı yöntemi ile duyarlı bir korozyon hızı tayininde çok uzun bir zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer taraftan elde edilen korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil , başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir.

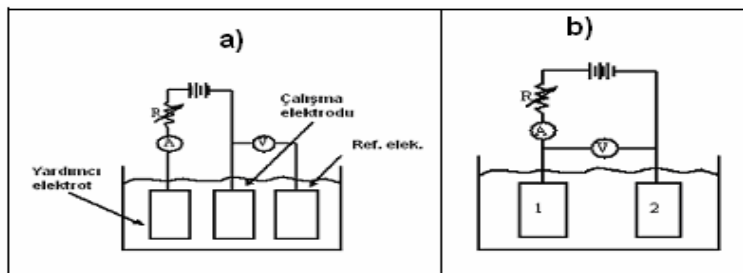
Son zamanlarda elektrokimyasal tekniklerin gelişmesi ile birlikte korozyon hızı tayininde polarizasyon eğrileri kullanılmaya başlanmıştır. Galvanostatik veya potansiyostatik ölçümlerle elde edilen polarizasyon eğrileri değerlendirilerek Tafel ekstrapolasyonu veya lineer polarizasyon yöntemleri kullanılarak korozyon hızları çok kısa sürede tayin edilebilmektedir.

2.5.1. Galvanostatik Yöntem

Galvanostatik yöntem biri üç elektrot , diğeri iki elektrot yöntemi olmak üzere iki şekilde uygulanmaktadır (Şekil 2.16). Üç elektrot yönteminde biri çalışma elektrodu, biri yardımcı elektrot ve biri de referans elektrot olmak üzere üç elektrot bulunur (Şekil 2.17a). İncelenmekte olan elektroda inert bir yardımcı elektrot ile anodik veya katodik yönde sabit bir dış akım uygulanır. Bu akım altında belli bir süre beklenerek elektrot potansiyeli referans elektroda karşı ölçülür. Daha sonra değişken bir reosta ile uygulana akım yoğunluğu değiştirilerek elektrot potansiyeli yeniden ölçülür.



Şekil 2.16. Galvanostatik yöntem

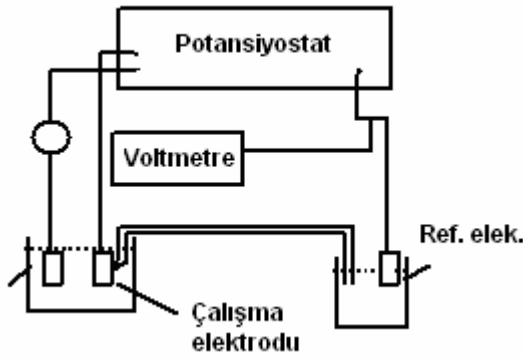


Şekil 2.17. Galvanostatik yöntemde sistemler a) Üç elektrotlu b) İki elektrotlu

İki elektrot yönteminde birbirinin aynı olan iki çalışma elektrodu kullanılır. Bu yöntemde referans elektrot bulunmaz (Şekil 2.17b).

2.5.2. Potansiyostatik yöntem

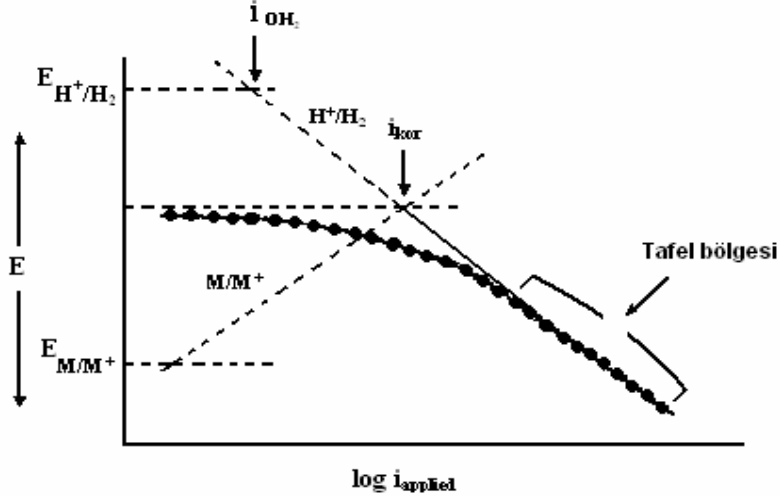
Bu yöntemde incelenen elektrodun potansiyeli bir potansiyostat yardımı ile belli bir değerde sabit tutularak bu potansiyele karşı gelen akım yoğunluğu ölçülür. Daha sonra bir potansiyelde ölçüm tekrarlanır. Şekil 3.11'deki potansiyostatın burada görevi uygulanan dış akımı ayarlayarak elektrot potansiyelinin ölçüm süresince sabit kalmasını sağlamaktır.



Şekil 2.18. Potansiyostatik yöntem

2.5.3. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini

Deneysel olarak elde edilen polarizasyon eğrileri, metalin söz konusu olan elektrolit içindeki korozyon hızının belirlenmesinde kullanılabilir. Şekil 2.19'da görüldüğü gibi katodik polarizasyon eğrisinin tafel lineer bölgesi korozyon potansiyeline ekstrapole edilerek kesim noktasındaki akım yoğunluğu (korozyon hızı) elde edilebilir.

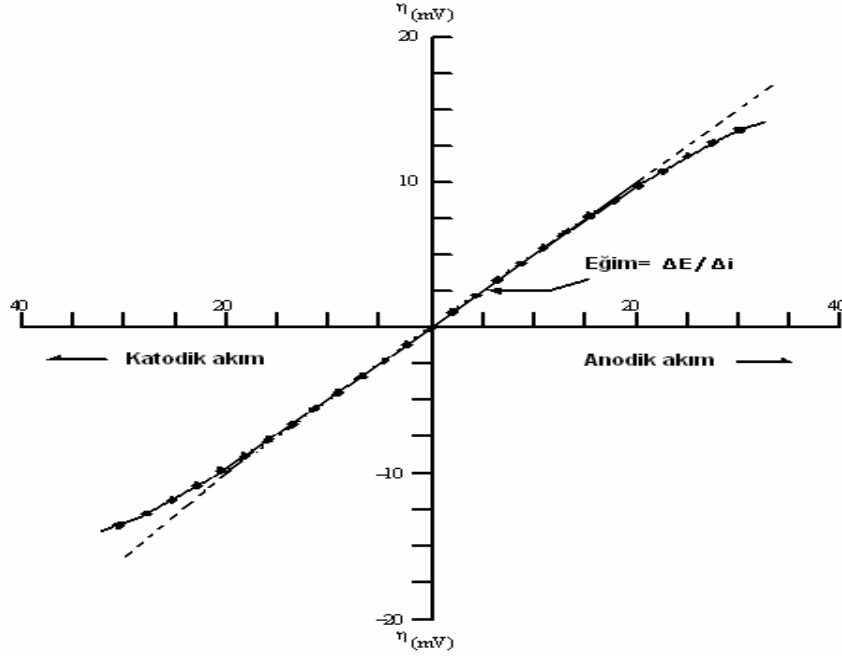


Şekil 2.19. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesi

Katodik polarizasyon eğrilerine benzer şekilde, anodik bir yönde bir dış akım yoğunluğu uygulayarak anodik polarizasyon eğrileri elde edilebilir. Bu durumda elektrot potansiyeli korozyon potansiyelinden itibaren pozitif yönde sapar. Uygulanan dış akım yoğunluğuna bağlı olarak anodik reaksiyon hızı artarken katodik reaksiyon gittikçe geriler. Uygulanan dış akım yoğunluğu $i_{app} = i_a - i_c$ şeklinde ifade edilir. Teorik olarak polarizasyon eğrilerinde de aynen katodik polarizasyon eğrileri her zaman ideal hale uygun biçim göstermeyebilir. Bu sakıncalar nedeniyle korozyon hızının tafel ekstrapolasyon yöntemi ile tayininde genellikle katodik polarizasyon eğrilerinin kullanılması tercih edilir.

2.5.4. Lineer polarizasyon yöntemi ile korozyon hızının tayini

Polarizasyon eğrileri korozyon potansiyelinin ± 10 mV civarında, uygulanan dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim gösterir.



Şekil 2.20. Korozyon potansiyeli yakınında oluşan lineer polarizasyon yöntemi

Polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $R_p = (\Delta E / \Delta i_{app})$ polarizasyon direnci denir. Deneysel olarak tayin edilen bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılabilir. Bu amaçla Stern ve Geary tarafından bulunan aşağıdaki denklem kullanılır [20].

$$i_{cor} = \beta_a \beta_c / 2,3 R_p(\beta_a + \beta_c) \quad (2.34)$$

Stern – Geary denklemindeki β_a ve β_c sabitleri anodik ve katodik tafel sabitleridir ve deneysel olarak tayin edilir.

2.5.5. Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrodun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişimler çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır. Akım ve potansiyeldeki bu değişimler, çukur korozyonunun başlaması ve ilerlemesi, aktif halden pasif hale geçiş gibi bazı elektrokimyasal olaylar hakkında bilgi verebilmektedir. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden

olan bu titreşimlerin incelenmesi ile gerçekleştirilen teknik, elektrokimyasal gürültü tekniği olarak adlandırılmaktadır [24].

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine yapılan çalışmalar Iverso'nun yapmış olduğu çalışmalara dayanmaktadır. Iverson, platin, altın, magnezyum, demir, yumuşak çelik ve çinko gibi çeşitli elektrotların kendileriyle galvanik eşleştirme yapıldıklarında aralarında ölçülen potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Alüminyum ve magnezyumda 100 mV'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde edilmiştir. Demir, çelik ve çinko ise genliği 50-60 mV arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimler vermektedir. İki platin elektrot arasındaki potansiyelde titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır [24].

Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniğinde oluşan titreşimlerin nedeni Iverson'a göre, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katodik reaksiyonların lokal olarak farklı yerlerde meydana gelmesi sonucu yüzeydeki farklı bölgelerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesidir. Farklı yüke sahip bölgeler arasında yük geçişinin olması, potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olmaktadır [24].

2.6. İletken Polimerler

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan ve bu bağları tekrarlayarak meydana getiren küçük moleküllere monomer denir. Monomerlerden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimer reaksiyonları denir.

Monomerleri meydana getiren atomlar birbirine kovalent bağlarla bağlanırlar. Kovalent bağları anlamak için Valans Bağ Teorisi geliştirilmiştir. Hibritleşme teorisine göre, bir atomun s, p, d ve f orbitalleri ile bileşik yapmadan önce çeşitli lineer kombinasyonlara girerler. Organik moleküllerde, bir atomun meydana gelen atomun cinsine göre sp_x , $sp_x p_y$, $sp_x p_y p_z$ orbitalleri hibritleşir ve sırasıyla sp, sp^2

veya sp^3 hibrit orbitalleri ortaya çıkar. Bu hibrit orbitallerinin diğer atomlarla yaptığı bağlara σ bağı denir. Molekül sp hibrit orbitalleriyle bağ yapmışsa lineer, sp^2 hibrit orbitaliyle bağlanmışsa düzlemsel (iki boyutlu) yapıdadır. İki atomdaki bağ yapmayan p orbitalleri ise kendi aralarında birleşerek π bağlarını meydana getirirler [25].

Günümüzde bazı polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Bu polimerlere “iletken polimerler” denilir.

İletken polimerleri meydana getiren pirol, tiyofen ve anilin gibi monomerlerdeki atomlar sp^2 hibritleşmesine uğrayarak σ bağlarıyla birbirlerine bağlandıkları için düzlemsel yapıdadırlar. Bu moleküllerde hibritleşmeye katılmayan p_z orbitalleri kendi aralarında birleşerek π bağlarını meydana getirirler. π bağları molekülün konjügasyona uğramasına neden olur. π bağlarının enerjisi σ bağlarının enerjisine göre daha düşüktür. Bu nedenle bir polimer zinciri boyunca π bağındaki elektronlar kolayca hareket edebilir. Böylece, π elektronları polimerde iletkenliğin ortaya çıkmasına sebep olurlar [25].

İletken polimerler konusunda ilk önemli çalışma, 1977 yılında poliasetilenin iyot ile hazırlanan tuzunun bakırla yarışacak seviyede bir iletkenlik göstermesi ile başladı. İletkenliğin polimer içerisindeki bir hareketi gibi gözükmesi, çok hızlı gelişen “Sentetik Metaller” adı altında bir bilim dalının ortaya çıkmasına yol açmıştır. Benzer özelliği gösteren diğer polimerler genellikle polikonjüge yapıdadırlar ve normal halde yalıtkanlıdır. Ancak yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek polimerin tuzu hazırlandığında, metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilebilir [26].

2.6.1. İletken polimerlerin kullanım alanları

Başta pirol olmak üzere diğer iletken polimerlerin çeşitli özelliklerinden değişik şekilde yararlanılmaktadır. Bu kullanım alanlarının başlıcaları şunlardır: Şarj olabilen pil yapımları, pH sensörleri, gaz sensörleri, biyosensörler, elektronik aletler,

fotoelektrokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrot yapımları [27,28].

Matarredona ve ark. (2003), polimerizasyon işlemiyle alüminyum 7075 yüzeyine çökertilmiş PS (polistiren) ve PMMA (polimetilmetakrilat) ince polimer filmlerinin alüminyumun korozyonuna etkisini incelemişlerdir. PS kaplanmış numunelerde korozyon kontrolü kısmen başarılı, PMMA ise korozyon atağına etkili bir şekilde yanıt vermiştir. Ancak PMMA bir su bariyeri olarak herhangi bir avantaj sunmamıştır. Daha uzun sürelerde ve yüzey tamamen ıslandığında PMMA numunelerinin üzerindeki aşınmış alanlar çıplak alüminyuma nazaran bir hayli azalmıştır. Bu çalışmanın sonucunda PS ve PMMA'nın korozyonu önlemede farklı mekanizmalar kullandığı bildirilmiştir [29].

Scholl ve Jimenez (1992), 1-hidroksiimidazol-3-N-oksitin bazik çözeltilerde alüminyumun korozyonuna etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda alüminyum yüzeyine elektrokaplama yapılmış N-oksit türevlerinin özellikle HOTMI'nın polipirol kadar iyi inhibitör olduğu bildirilmiştir [30].

Su ve Iroh (1999), okzalik asit çözeltisinden saf alüminyum üzerine elektrokimyasal olarak polianilin filmi kaplamışlardır. Polimerle alüminyum arasında alüminyum substratın oksidasyonuna ve polimerin redüksiyonuna neden olan bir etkileşim gözlenmiştir. Her ne kadar alüminyum substrat oksitlenmiş olsa da polianilin kaplamanın korozyon koruması sağladığına dair fazla bir kanıt yoktu. Elektrot polarize edildiğinde alüminyum substrata yönelik iyon etkisi polimerin alt kısmında meydana gelmiştir; bu da klorür iyonlarının alt kısımdaki substratla etkileşmek için polimer boyunca dağıldığını göstermektedir [31].

2.6.2. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

Polimerleri iletken hale dönüştürmede tek bir yöntem yoktur. İletken polimer sentezinde π elektronlarının dağılımı önemli bir rol oynadığından, başlangıçtaki

monomerde bulunan aromatik yapı ya da çoklu konjüge bağ yapısı sonuçta elde edilen polimerin temel yapısında korunmuş olmalıdır.

Kimyasal yöntemlerle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücünde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir. Kimyasal polimerleşme yönteminin istenilen miktarda ve makul bir maliyette ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Kimyasal yöntemde, yükseltgeme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları vardır. Şimdiye kadar uygulanan kimyasal işlemlerin çoğu bugün geliştirilerek uygulanmaktadır. Örneğin, metal tuzları stokiometrik oranlarda polimerleştirme ortamına konulmaktadır. Reaksiyon sonucu elde edilen iletken polimer, dikkatlice saflaştırılmakta ve istenilen oranlarda ürün elde edilmektedir [32].

Kimyasal yöntemde uygun dopant maddesi ve katalizör kullanılması da önemlidir. Örneğin, yapılan bir çalışmada [10], poli(p-fenilen) sentezi için dopant ve katalizör olarak sırasıyla CuCl_2 ve AlCl_3 kullanılmış ve polimer elektriksel iletkenlik göstermiştir. Fakat dopant maddesi olarak AsF_5 , AlCl_3 , FeCl_3 vb. p-tipi alıcılar veya K, Li, vb. n tipi vericiler ile reaksiyona sokulduğunda iletkenlik gösteren polimer sentezlenmiş ve iletkenliği $0,3 \text{ Scm}^{-1}$ 500 Scm^{-1} aralığında değiştiği gözlenmiştir [33].

Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir.

Polimer hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltisinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamogramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrot veya elektrotların reaksiyon vermemesidir [32].

Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal kation zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirlerini oluşturmaktadır.

Elektrokimyasal polimerleşmenin kontrolü kontrollü potansiyel veya akım uygulanması (sabit potansiyel ve sabit akım elektrolizi), başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi gibi üstünlükleri vardır [34].

2.6.3. Piyol

Günümüzde polipiyol, yüksek elektriksel iletkenlik, çevresel kararlılık, azot zincirinin ilginç redoks özellikleri gibi nedenlerden dolayı en fazla ilgilenilen iletken polimerlerden biri olmuştur. Polipiyol'ü sentezlemek için genellikle iki metot kullanılır: 1) Çözültide kimyasal polimerizasyon, 2) Elektrokimyasal polimerizasyon [32].

Piyol kimyasal yöntemle ilk olarak 1916 yılında (Angeli, 1916; Angeli ve Alessandri, 1916) H_2O_2 ile piyolün oksidasyonu sonucu piyol siyahı olarak bilinen amorf toz halinde polimerize edilmiştir. Polipiyolün elektrokimyasal yöntemle sentezini ilk 1968 yılında Dall'Olio tarafından sülfürik asit ortamında elde edilmiştir [25]. Araştırmacıların çoğu elektrokimyasal polimerizasyon sentezi yöntemi ile ilgilenmiş ve elektrokimyasal sentezlenmiş polipiyolün elektriksel, morfolojik, mekaniksel özellikleri ile ilgili olarak 300'den fazla makale yayınlanmıştır. Diğer taraftan, 1916'dan itibaren uygulanan kimyasal polimerizasyon sistematik araştırmalarda sıkça kullanılmaktadır. Ancak; kimyasal polimerizasyonun makul bir maliyetle istenilen miktarda ve yüksek verim ve iletkenlikte ürün elde etmek gibi avantajları vardır [35].

Oksidant olarak $FeCl_3$ ve çözücü olarak su, etil alkol, metil alkol, benzen, etilen glikol ve asetonitril'in kullanıldığı başka bir çalışmada en iyi çözücünün metil alkol olduğu belirtilmiş ve metil alkolde hazırlanan polipiyol'ün iletkenliği 190 Scm^{-1} olarak bulunmuştur [35].

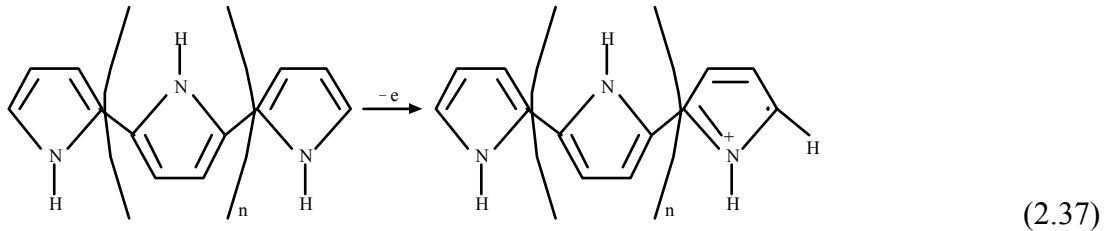
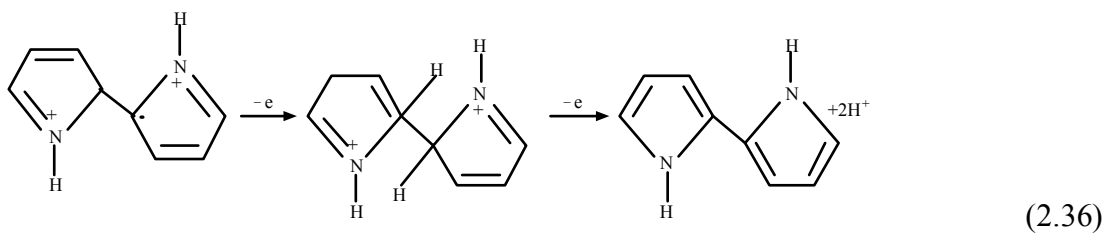
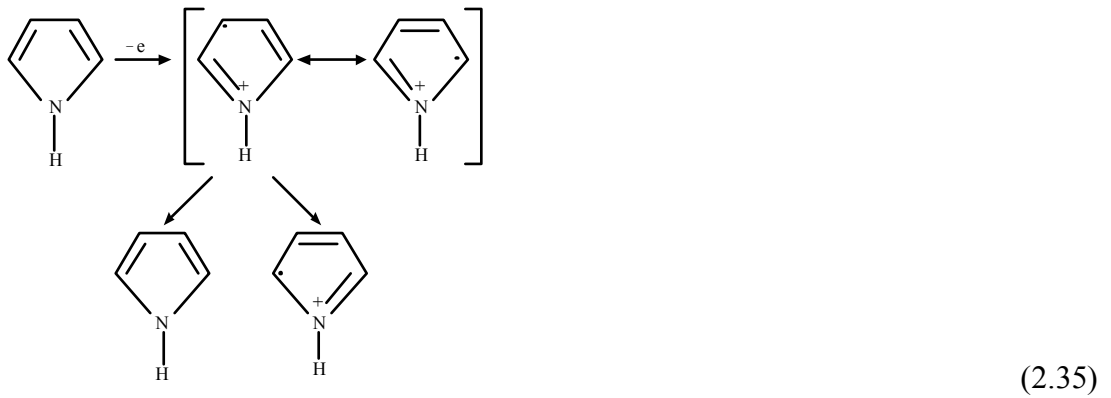
Martins ve ark. (2004), tartarat iyonları içeren sulu ortamda daha önce herhangi bir kimyasal yada elektrokimyasal işleme maruz kalmamış çinko ve çinko kaplama üzerine homojen polipirol kaplaması yapılabileceğini göstermişlerdir. Elektrokimyasal ölçümler , OCP ve DC eğrileri elektrokimyasal yöntemlerle galvanik olarak sentezlenmiş polipirolün toplam korozyon performansını arttırarak çinko yüzeylerde koruyucu bir film rolü oynadığını göstermektedir. Tuz spreyi ve bükme testleri gibi testler çinko üzerine elektrokimyasal yollarla uygulanan polipirol kaplamasının oluşumunda ve özelliklerinde büyük etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu kaplamalar daha kompakt ve yapışkandır ve çinko substratların korozyona karşı daha iyi korumasını sağlamaktadır [36].

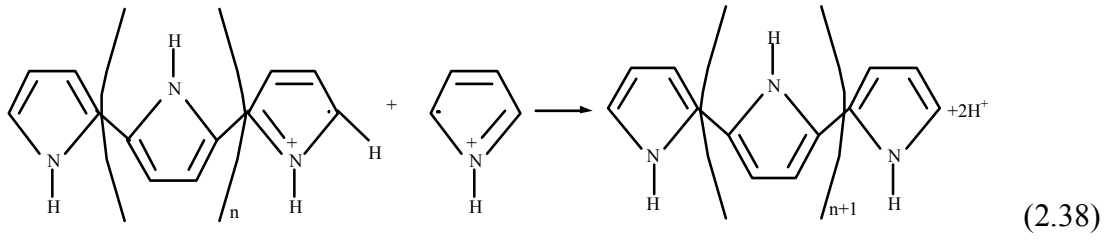
Conray ve Breslin (2003), pirolün çelik üzerindeki elektropolimerizasyonunu trietilamin ve allilaminin bulunduğu şartlarda sulu okzalat çözeltisinde başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Bu iki tür aminin elektropolimerizasyon üzerinde benzer etkilere sahip olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar , tepkime ortamının pH seviyesi ve uygulanan akımın , elektropolimerizasyon işlemi ve kaplamanın özellikleri üzerinde büyük etkileri olduğunu göstermiştir. Tüm tepkime ortamlarında pirolün elektropolimerizasyon potansiyeli uygulanan akım yoğunluğu ile birlikte artış göstermiş ve tüm asidik ortamlarda doğrusal bir ilişki gözlemlenmiştir. Düşük akım yoğunluklarında ve düşük pH seviyelerinin kararlı , düzgün ve son derece yapışkan kaplamalar elde edilmiştir. Tepkime ortamındaki yüksek akım yoğunluğu ve yüksek pH seviyeleri genellikle kırılmalı ve yapışkanlık bakımından zayıf kaplamalar oluşmasına neden olmuştur [37].

Iroh ve Su (2000), polipirolün çelik üzerindeki korozyon performansını araştırmışlardır. Pirolün çelik üzerinde sulu anodik polimerizasyonu üç aşamada gerçekleşmiştir. Çeliğin çözülmesi, çeliğin pasifleşmesi ve polipirol kaplamaların oluşması. Bu çalışmada polipirol kaplamaların korozyon potansiyelini ciddi miktarda arttırdığı ve çelik substratın hem korozyon akımını hem de korozyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Polipirol kaplanmış çeliğin polarizasyon eğrileri polipirolün çeliğin anodik çözünmesini engellediğini göstermektedir. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları, korozyonu izolasyon ve yük transferi mekanizması ile engelleyen bir

polipirol kaplama-pasif film kompozitin varlığını işaret etmektedir. Elektrokimyasal olarak polimerleşmiş polipirolün , reaktif metallerin korozyondan korunması için iyi bir inhibitör adayı olarak gözüktüğü bildirilmiştir [38].

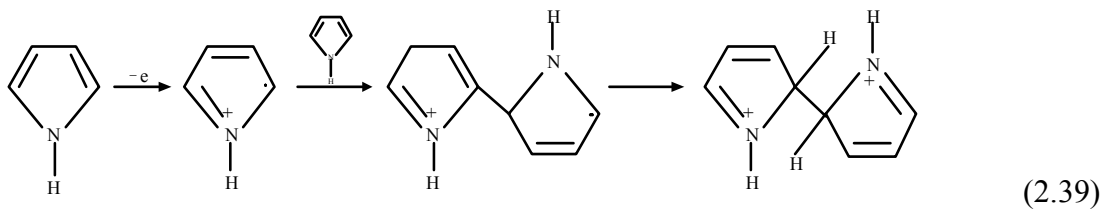
Diaz ve ark. (1979), tetraetil amonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren %1'lik sulu asetonitrilde pirolün elektroyükseltgenmesi ile iletkenliği yüksek polipirol filmlerini elde etmişlerdir [39]. Elektrot yüzeyinden sıyrılabilen bu polimer filmlerinin iletkenliği $10-100 \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Genies ve ark. (1983), polipirol için önerdikleri elektrokimyasal oluşum mekanizması aşağıda görülmektedir [25,40].



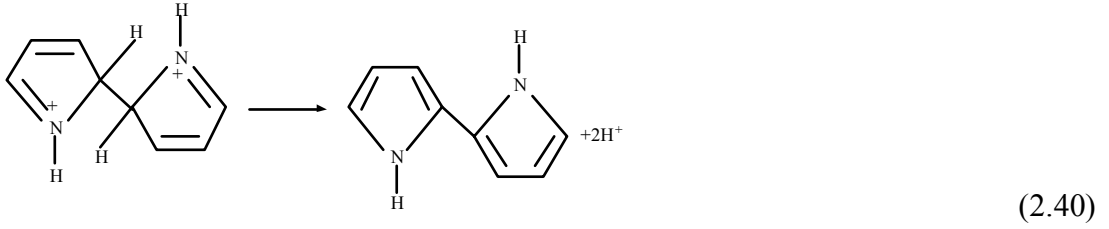


Elektrokimyasal sentez sırasında çözelti içerisinde bulunan pirol monomerinin karbon atomları arasındaki π bağları koparak bir tane elektronunu dışarı verir. Böylece monomerin yapısında fonksiyonlu bir grup yani bir radikal ortaya çıkar. Çalışma elektrotuna en yakın olan radikaller elektrot yüzeyine tutunurlar. Elektrot yüzeyine tutunan bu radikal artık polimerleşmenin başladığı ilk radikaldir ve kendisinden sonra gelen monomer veya radikaller hatta katkı anyonları ile bağ yapacaktır.

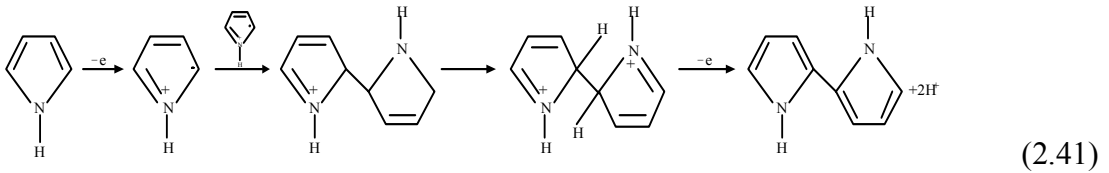
Eğer radikal monomer ile bağ yapacak ise, monomerin karbon atomları arasındaki bir π bağı kopar ve monomerde bir fonksiyonlu grup ortaya çıkar. Bu fonksiyonlu gruba sahip monomer ile elektrot yüzeyine tutunan monomerin fonksiyonlu gurubu arasında aşağıdaki gibi bir bağ oluşur.



Meydana gelen dimer yapıdaki fonksiyonlu grup çiftlenmemiş elektronunu azot ile π bağı yapmakta kullanır. Böylece azot N^+ durumuna gelir. Üçüncü basamakta ise, meydana gelen dimerde aşağıda görüldüğü gibi hidrojen atomu atılarak yüksüz bir dimer meydana gelir.

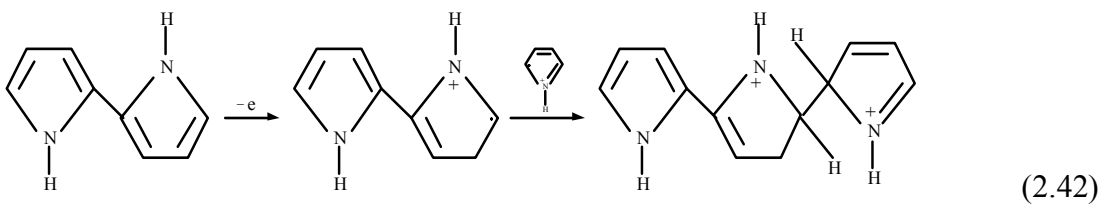


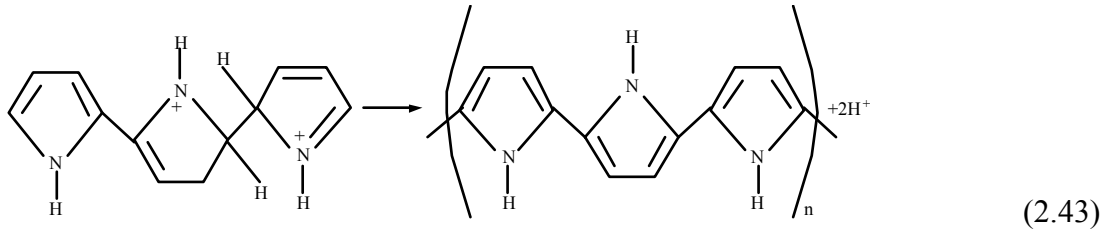
Eğer elektrot yüzeyine yapışmış polimer, çözelti içerisindeki bir radikal ile polimerizasyon tepkimesine girerse, bu durumda, karbon atomları arasındaki π bağı kopmuş olan radikalın karbon atomu, elektrota yapışmış olan monomerin π bağı kopmuş olan karbon atomuyla bağ yaparak bağlanır. Son olarak birbirlerine bağlanan karbonlardaki hidrojen atomları koparak yüksüz dimeri meydana getirirler.



Açıklanan iki ayrı basamaktaki polimerizasyonların aynısı tekrarlanarak çözelti ortamında bulunan anyona göre 2, 3 veya 4 basamakta devam eder. Polimerleşme reaksiyonu sırasında her 2-4 monomer grubu başına bir tane katkı anyonu düşecek şekilde polimerleşme devam eder. Elde edilen polimerlerin yapısı aşağıdaki gibi olacaktır.

Yukarıdaki iki farklı şekilde gerçekleşen reaksiyonlarda, polimerleşme işlemi polimerlerin elektrota tutunmayan kısımlarında yani çözelti tarafında devam eder. Herhangi bir zincirin büyümesinde radikal-monomer reaksiyonu olabileceği gibi radikal radikal reaksiyonu da olabilir [25].





Bazı durumlarda polimerleşme reaksiyonu durabilir. Polimerleşme, son uçta polimerleşmeye polimer halkasına katkı anyonunun bağlanması ile duracağı gibi, polimerleşme işlemi süresinin yeterince tutulması durumunda çözeltide hazır bulunan monomer veya radikalın tükenmesi nedeniyle durabilir [25].

2.6.4. Polipirolün iletkenliğini etkileyen faktörler

Polipirol filmlerinin mekanik ve elektriksel özellikleri çözücüye, destek elektrolite ve polimerleşme ortamının sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir [41]. Buna ilaveten, PPY filmlerinin iletkenlik özellikleri asidik veya bazik ortamda sentezlenmelerine göre değişiklik göstermektedir [42].

Machida ve ark. (1989), tarafından yapılan bir çalışmada farklı çözücüler kullanılarak elde edilen PPY'nin iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır [43].

Elde edilen sonuçlarda PPY'nin iletkenliği polimerizasyon su ve alkol gibi –OH grubuna sahip protik çözücülerde gerçekleştirildiğinde en yüksek değerleri göstermiştir. Tetrahidrofuran, asetonitril, gibi çözücüler $FeCl_3$ 'le etkileştiği ve çözücü olarak kullanılmadığı bulunmuştur. Metil alkol kullanıldığında iletkenlik 190 Scm^{-1} 'e ulaşmış ve PPY sentezlemek için en iyi çözücünün metil alkol olduğu belirtilmiştir [44].

Sıcaklığın iletkenlik üzerine etkisi, metalik iletkenler ile yarıiletkenler için farklı olmaktadır. Metallerde ve metalik özellik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalmaktadır. Buna karşılık yarı iletkenlerde sıcaklık artışı ile iletkenlikte

keskin bir artışa sebep olmaktadır. PPY'nin iletkenliğinin sıcaklıkla değişiminin incelendiği çalışmalarda genel olarak yüksek iletkenlik düşük sıcaklıklarda elde edilmiştir [32].

Reaksiyon süresi de PPY'nin iletkenliğini etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Bu optimum süre çözeltideki monomerin molar oranı ve oksidant konsantrasyonu gibi tepkime şartlarına bağlıdır [45].

Okside edici maddenin türü ve konsantrasyonu da, iletken polimerlerin iletkenliğini etkileyen başlıca faktörlerdendir. PPY'nin sentezi için en yaygın olarak kullanılan okside edici maddeler şunlardır: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , I_2 [46].

2.7. Boya Teknolojisi

Boya yüzeye sürüldüğünde tutunarak çok ince katı film oluşturan akışkan malzeme olarak tanımlanabilir ve genel olarak pigment, bağlayıcı, çözücü (solvent) ve katkı maddelerinin karışımından oluşur.

Bağlayıcı ve çözücü karışımı boya taşıyıcısı olarak isimlendirilir ve pigment ile katkı maddeleri taşıyıcı içinde dağıtılır. Bileşenlerinin tipi ve oranı boyanın özelliğini belirtir. Aynı zamanda boyanın çeşitli bileşenleri boya üretiminde ve kullanımında oluşacak potansiyel çevre tehlikesi ile mevcut atık yönetim seçeneklerini de içeren atığın niteliğini belirler [47].

Atık azaltılması ve kontrolü açısından boyalar en uygun, içerdikleri çözücü temelinde sınıflandırılır. Bu yaklaşımla boyalar su bazlı, organik çözücü bazlı (solvent bazlı) ve toz boyalar (kuru çözücü içermeyen) olarak sınıflandırılabilir.

2.7.1. Boyama ile korozyondan koruma

Boya metal yüzeyini çevreden yalıtarak su ve oksijenin metal yüzeyine ulaşmasını engelleyen genellikle organik malzemelerdir. Boyaların bileşiminde korozyonu önleyici çeşitli pigmentler kullanılır. Metal yüzeylerinde kullanılacak olan boyalarda aşağıdaki özellikler aranır:

- Boya yüzeye çok iyi yapışmalıdır.
- Geçirgenliği az olmalı ve metali çevresinden yalıtmalıdır.
- İçinde bulunacağı ortam koşullarına dayanıklı olmalıdır.

Boya üretiminde kullanılan çeşitli maddeleri dört ana grup altında toplamak mümkündür:

1. Bağlayıcılar
2. Pigmentler
3. Çözücüler
4. Katkı ve dolgu maddeleri

2.7.2. Bağlayıcılar

Boya filmini oluşturan bileşenlerdir. Kabuğun yüzeye yapışma, koruma, sertlik, esneklik, fiziksel ve kimyasal dayanım özellikleri boyanın bağlayıcısı tarafından belirlenir.

2.7.3. Pigmentler

Boyanın rengini veren ve yüzeyi örtme özelliği sağlayan inorganik veya organik katı ve toz halinde maddelerdir. Pigmentler üç grup altında toplanabilir. Koruyucu özelliği olan pigmentler; Çinko kromat, Stransiyum kromat, Baryum Kromat, Kurşun kromat, Kurşun kırmızısı, Çinko tozu, Alüminyum tozu. Renk verici pigmentler;

Demir oksitler, Krom oksit, Titanyum oksit, Demir ferro siyanürler. Dolgu maddesi olarak kullanılan pigmentler; Baryum sülfat 8barit), Magnezyum slika (talk)

2.7.4 Çözücüler

Boyanın uçucu kısmını oluşturan organik sıvılardır. Boyayı uygulama esnasında akışkan hale getirmek için kullanılır. Her boya için uygun çözücü kullanmak gerekir. İyi bir çözücü boyaya akışkanlık sağlamalı, çabuk kurumalı, toksik etkisi ve pis kokusu olmamalıdır [48].

2.8. Boyaların Sınıflandırılması

2.8.1. Su bazlı boyalar

Su bazlı kaplama sistemlerinde çözücü olarak belirli ölçüde su kullanılır. Bu grupta sulu emülsiyonlar (lateks), koloidal dispersiyonlar ve suyla inceltile kaplamalar bulunmaktadır. Emülsiyon veya lateks kaplamalar suda sentezlenen ve yüzey aktif madde içeren polimerlerden yapılmaktadır. Emülsiyon boyaları, sıvı monomerin su içinde küçük polimerler şeklinde polimerleşmesi sonucu emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Bu kaplamalar sıvı ortamda dağılmış yüksek molekül ağırlıklı farklı partiküllerden oluşmaktadır. Emülsiyon boyaları farklı polimerik reçineler kullanılarak üretilir. Emülsiyon reçinelerinde boya taşıyıcıları olarak stiren-bütadien kopolimerleri, polivinilasetat, akrilikler, alkidler ve polistiren kullanılır. Lateks, kauçuk partiküllerin emülsiyonundan oluşan emülsiyon boyalarıdır ve lateks kaplamalar mimari amaçlar için kullanılmakta, uygulamada karşılaşılan sorunlar nedeniyle endüstriyel son işlemlerde kabul görmemektedir. Suda çözünürlüğü sağlamak için polimerle birleşmiş polar grupları bulunan suyla inceltile kaplamalar lateks kaplamalara göre daha karmaşıktır ve etkin olarak çok geniş uygulama alanına sahiptir. Suyla inceltile kaplamalarda alkol ve esterle gibi suyla karışan organik çözücülerde sentezlenen kopolimerler kullanılır. Bu polimerlerle birlikte karboksilik asit içeren az oranda monomer kullanılmaktadır. Bu asit grupları suda çözünebilir ürün oluşturmak için amonyak veya diğer aminler gibi bazlarla nötrleştirilir. Suyla

inceltelen kaplamalar, formülasyonuna göre belirli miktarda organik çözücü de içermektedir. Su, boya filminden uzaklaştıktan sonra polimerin birleşmesine yardımcı olan yüksek kaynama noktalı, suyla karışabilen bir organik çözücünün kullanılması gereklidir. Birleştirici çözücü su buharlaştıktan sonra birikmiş boya filminin akışkanlık kazanarak pürüzsüz kurumasını sağlar. Suyla inceltelen kaplamaların kuruması sırasında su, organik çözücü ve bazlar (amonyak veya aminler) buharlaşarak geride suda çözünmeyen malzeme bırakırlar. Kaplama kururken polimerin çapraz bağlanmasına neden olan kimyasallar kaplamanın dayanıklılığını artırmak için eklenebilir [47].

2.8.2. Solvent bazlı boyalar

Solvent bazlı kaplama sistemlerinde temel çözücü olarak kendi çözücüleri kullanılır. Yağ-bazlı boyalar, endüstriyel ve özel boyalar, astar boyalar ve ahşap boyaları gibi organik solventli boyaların formülasyonlarında hemen hemen bütün bağlayıcı malzemeleri kullanılabilir.

Organik solvent bazlı boyalar, yapıları gereği önemli miktarda uçucu organik kimyasal (UOK) içermektedir. Uçucu organik kimyasal içeriğini azaltabilmek için yüksek katı madde içerikli kaplamalar geliştirilmektedir. Yüksek katı madde içeriği (%60 katı madde miktarından fazla) kaplamanın daha az miktarda çözücüye gereksinim duymasını sağlarken boyanın spreyci olarak uygulanması sırasında yüksek vizkozitesi nedeniyle ekipmanların modifikasyonu gerekmektedir.

2.8.3. Toz boyalar

Toz boyalar çözücü içermez; reçine, pigment, kuruma ajanları, katalizörler, güçlendirici dolgu maddeleri, akış kontrol ajanları ve az miktarda diğer katkı maddelerinden oluşurlar. Toz boyalar elektrostatik püskürtme ve akışkan yatak teknikleri kullanılarak kuru olarak uygulanır. Her durumda toz, sürekli film oluşturacak şekilde ısı uygulanıp eritilerek boyanacak nesnenin üzerine tutunur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Alüminyum çalışma elektrodu

Korozyon testlerinde çalışma elektrodu olarak 8 x 2 cm ebatında kimyasal bileşimi Çizelge 3.1’de verilen, dövme alüminyum levhalar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Alüminyum çalışma elektrodunun kimyasal bileşimi (% ağırlık)

Madde	Alüminyumdaki % Oranı
Silisyum	0,0820
Mangan	0,0220
Demir	0,291
Magnezyum	0,00787
Krom	0,00313
Titanyum	0,00997
Bakır	0,00838

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:

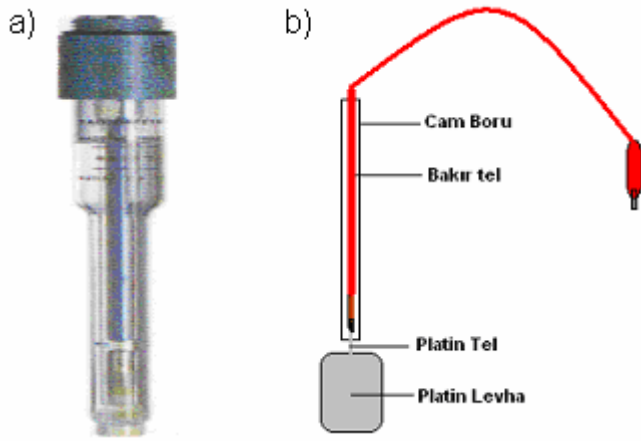


Burada x çözültideki KCl molar derişimini ifade eder. Bu yarı hücrenin elektrot potansiyeli,



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

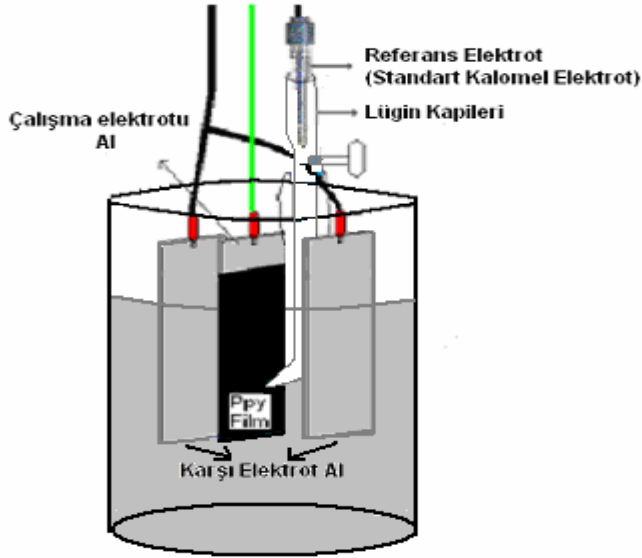
Şekil 3.1.b 'de görüldüğü gibi 1 cm² yüzey alanına sahip bir platin levhadır. Platin levhaya bir platin tel kaynak yapılmış, bu da dış bağlantı için bakır tele lehimlenmiştir. Telin üzerine pyreks cam boru geçirilerek ve platin cam eritilerek bakır telin çözelti ile teması kesilmiştir.



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 su bardağının içindeki çözeltiye daldırıldığı Şekil 3.1'deki hücre kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Galvanostat düzeneğine bağlanarak Ppy kaplamanın yapıldığı deney hücresi

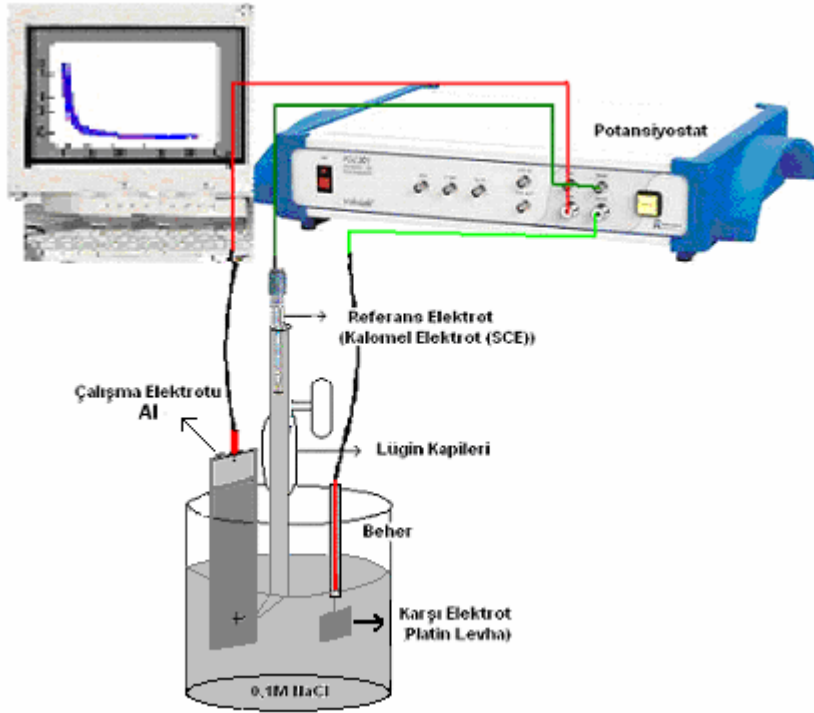
3.1.4. Kimyasal maddeler

Alüminyum levhaların polipirolle kaplanmasında pirol , oksalik asit, kromatlama işlemi için kromik asit ve boyama işlemi için Polisan Natura markalı su bazlı boya ve Admiral marka epoksi boya kullanıldı. Korozyon testlerinde ise sodyum klorür kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Potansiyostat

Korozyon test çalışmalarında Voltalab 40 (PGZ 301 & Voltamaster4) marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz (Resim 3.2) Voltamaster 4 programı ile donanımlı olan bir bilgisayara bağlı olup, deneysel çalışmaların kontrolü bu bilgisayardan yapılmaktadır.

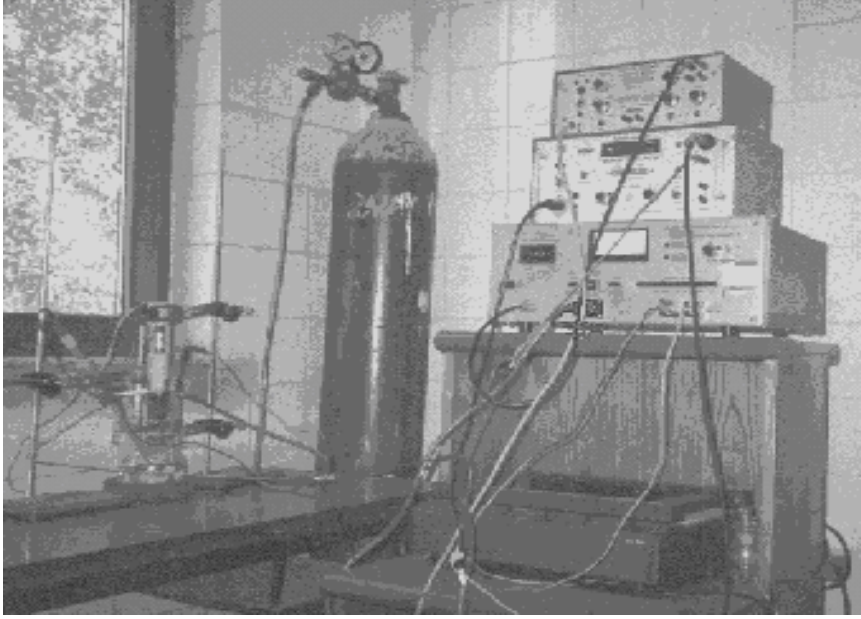


Resim 3.2. 0,1M NaCl içeren ortamda çeşitli boyalar ile kaplanmış alüminyum elektrotların korozyon ölçümlerinde kullanılan düzenek

3.2.2. Metal kaplama düzeneği

Alüminyum yüzeylerin Ppy ile kaplanması, EG&E Princeton Applied Research PAR 363 Potansiyostat-Galvonostat sistemi ve buna bağlı Wenking MVS 87 potansiyel tarama jeneratörü kullanılarak yapıldı (Resim 3.3).

Şekil 3.1'deki metal kaplama seti, bağlantı kabloları vasıtası ile Resim 3.3'deki potansiyostat sistemine bağlandıktan sonra elektrotlar polarize edilerek Çizelge 3.1'de özellikleri verilen alüminyum numuneler üzerinde Ppy kaplamalar oluşturuldu. Kaplama koşullarının ayrıntılı açıklaması Bölüm 4.2'de verilmiştir.



Resim 3.3. Elektrokimyasal kaplamamanın yapıldığı potansiyostat / galvanostat cihazı

3.2.3. Yüzeý görüntülerinin takibi

Çalışma elektrotlarının boyama ve korozyon testleri sonrasında yüzeý fotoğrafları SOİF marka P-6 model trinoküler metal foto mikroskobundan 250 ile 450 büyütmeli olarak alınmıştır.

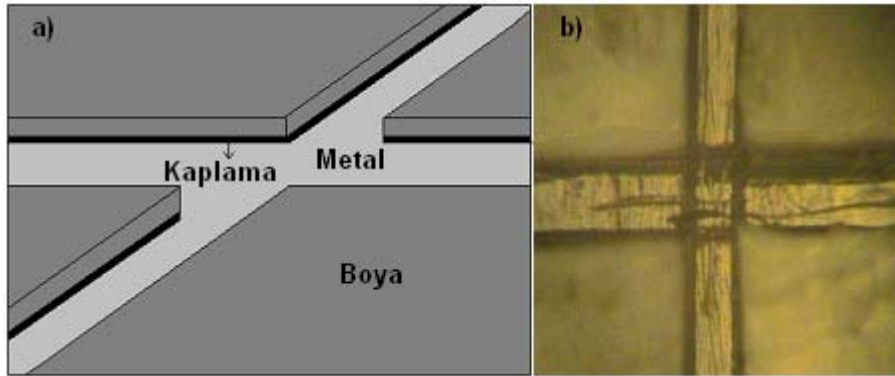


Resim 3.4. Trinoküler metal foto mikroskobu

3.3. Numune Hazırlanmasına Yönelik Çalışmalar

8 x 2 cm ebadında 30 tane alüminyum levha farklı yüzey işlemlerine tabi tutulmuştur. Su bazlı boya ve epoksi boya ile boyanan, kütlece % 3,3, % 6,6 ve % 10 oranında pirol katkılı epoksi boya ile boyanan, kütlece % 0,01 ve % 0,02 oranında polipirol katkılı epoksi boya ile boyanan, iletken polipirol kaplanarak su bazlı ve epoksi boya ile boyanan ve kromat kaplanarak epoksi boya ile boyanan numuneler olmak üzere 10 farklı tip alüminyum levha korozyon testlerinde kullanılmıştır. 10 farklı tipte toplam 30 tane numune hazırlanmıştır. Alüminyum levhaların 6 x 2 cm yüzey alanına karşılık gelen alt bölgesi daldırma yöntemi ile boyanmıştır. Boyama her numune için aynı şekilde yapılmıştır. Boyama işleminden önce alüminyum çalışma elektrodunun yüzeyi 1200'lük zımpara kağıdı ile parlatılmıştır. Bu numunelerin boyalı bölgeleri alüminyum yüzeyi açığa çıkaracak şekilde artı şeklinde çizilmiştir (Resim 3.5).

Çalışma elektrodu olarak kullanılan alüminyum levhaların boyalı yüzeyinde 0,19 cm² yüzey alanında, artı şeklinde Resim 3.5'deki gibi çizik oluşturulmuştur.



Resim 3.5. Alüminyum çalışma elektrodu

Alüminyum numunelerin üzerine çizilen artıların aynı büyüklükte ve genişlikte olmasına azami derecede dikkat edilmiştir.

Resim 3.2'de görülen düzenekte numunelerin artı şeklinde çizilmiş bölgeleri, çizili bölgenin üzerine kadar olmak üzere 0,1 M NaCl çözeltisinde 16 gün boyunca

bekletilmiştir. Bu sürede aynı boyutta başka bir çıplak alüminyum levha da bakır bir bağlantı ile galvanik olarak bağlanmıştır. Bu bağlantıda, boyanın artı şeklinde çizilmesi ile oluşan küçük anot yerleri, herhangi bir malzemede aşınarak korozyona zorlanan yerleri, karşıya bağlı alüminyum levha da aynı malzemenin anot ile elektronik ve anot çözeltisi ile iyonik olarak temasta olan, ancak korozyona daha dirençli kısımlarını temsil etmektedir. Aynı zamanda, küçük anot (boyalı alüminyum) büyük katot (boyasız alüminyum) etkisi ile olabilecek korozyon olaylarının daha hızlı olmasını sağlamaktadır [2].

3.4. İletken Polipirol Kaplama Çalışmaları

Yüzeyi zımparalanan alüminyumlar 0,3 M oksalik asit + 0,15M pirol içeren 150 ml'lik çözeltiye daldırıldı. Daha sonra 3 elektrotlu sistem (Şekil 3.1) oluşturularak potansiyostat / galvanostat sistemine (Resim 3.3) bağlandı. Karşı elektrot olarak platin yerine alüminyum elektrot kullanıldı (Bölüm 4.2).

3.5. Kromatlama Çalışmaları

Kromatlama işlemi, 0,2 M kromik asit çözeltisinde numunelerin 800 mV sabit potansiyelde 15 dakika bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

3.6. Boyaya İlave Edilen Ppy'nin Sentezi

Resim 3.2'deki üç elektrotlu düzenekte çalışma ve karşıt elektrot olarak 1cm^2 yüzey alanındaki Pt levhalar, referans elektrot olarak ta standart kalomel elektrot alındı. 0,3 M oksalik asit + 0,15 M pirol içeren ortamda 0,8 V sabit potansiyelde 20 dakika polarize edildi ve polimerizasyon işleminin başlaması sağlandı. Bu süre içinde çözeltinin sarı rengi koyulaşarak kararmaya başladı (Bu, Pt yüzeyinde başlayan polimerizasyonun çözeltide devam ettiğini gösterir). Daha sonra polarizasyon kesilerek çözelti polimerizasyonunun devam etmesi için çözelti bir hafta bekletildi ve çözeltide oluşan siyah Ppy çökeltileri süzülerek kurutulup ve tartıldı.

3.7. Korozyon Deneyleri

Korozyon dirençlerinin karşılaştırılması amacı ile yüzeyleri farklı şekilde hazırlanan numunelere korozyon testleri uygulanmıştır. Korozyon testlerinin uygulandığı numuneler ve özellikleri Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Epoksi boya ile kaplanan numune kodları ve özellikleri

Numune Adı	Numune Özelliği
EP	Herhangi bir işlem yapılmadan boyanan numune
0,01Ppy+EP	Kaplandığı boyaya % 0,01 oranında polipirrol ilave edilen numune
0,02Ppy+EP	Kaplandığı boyaya % 0,02 oranında polipirrol ilave edilen numune
sPpy-EP	Sabit potansiyelde Ppy ile ön kaplama yapıldıktan sonra boyanan numune
tPpy-EP	Potansiyel taraması ile Ppy ön kaplama yapıldıktan sonra boyanan numune
K-EP	Kromatlama yapıldıktan sonra boyanan numune
3,3Py-EP	Kaplandığı boyaya % 3,3 oranında pirol ilave edilen numune
6,6Py-EP	Kaplandığı boyaya % 6,6 oranında pirol ilave edilen numune
10Py-EP	Kaplandığı boyaya % 10 oranında pirol ilave edilen numune

Çizelge 3.3. Su bazlı boya ile kaplanan numune kodları ve özellikleri

Numune Adı	Numune Özelliği
SB	Herhangi bir işlem yapılmadan boyanan numune
Ppy-SB	Potansiyel taraması ile Ppy ön kaplama yapıldıktan sonra boyanan numune
K-SB	Kromatlama yapıldıktan sonra boyanan numune

Korozyon testlerinde Voltalab 40 potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Numunelerin korozyon testleri 0,1 M NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Numuneler 0,1 M NaCl çözeltisinde 20 dakika bekletildikten sonra ilk ölçümler yapılmış ve bu ölçümler başlangıç olarak adlandırılmıştır. Bundan sonra numuneler için ilk 16 gün aralıksız olmak üzere sırasıyla açık devre potansiyeli, empedans , açık devre potansiyelinde serbest korozyon akımları (i-t eğrileri) ölçülmüştür. 17.gün yüzeyi korozyona karşı zorlamak için -1200 mV ile -500mV arası saniyede 2 mV tarama hızıyla aşırı

polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Bilgisayardan elde edilen ölçümler Excel programı yardımı ile grafik haline dönüştürülmüştür.

3.8. Elektrokimyasal Bulguların Elde Edilmesi

Alüminyumun serbest ve aşırı korozyon koşullarında üç elektrotlu düzenekte (Resim 3.2) elde edilen elektrokimyasal bulguları ve bunların grafiksel değerlendirmeleri Bölüm 4'te verilmiştir.

3.8.1. Tahribatsız korozyon testleri

0,1 M NaCl korozyon ortamında 16 gün boyunca bekleyen alüminyum numunelerin üç elektrotlu düzenekte (Resim 3.2) korozyon ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler numunenin korozyon özelliklerinin ölçüm koşullarından etkilenmediği veya çok az etkilendiği elektrokimyasal uygulamalardır. Tahribatsız yöntemler olarak adlandırılan bu testler 0,1 M NaCl ortamında galvanostat-potansiyostat cihazıyla zamana göre takip edilen açık devre potansiyelleri, açık devre potansiyellerinde ölçülen serbest korozyon akımları (Krono amperometrik ölçümler) ve empedans ölçümleridir.

3.8.2. Tahribatlı (Aşırı polarizasyon) korozyon testleri

Bölüm 3.9.1'de 0,1M NaCl ortamında serbest korozyonu incelenen numunelere, 17. gün tahribatlı (aşırı polarizasyon) korozyon testleri yapıldı. Tahribatlı deneyler, numunelere -1,2 V ile -0,5 V aralığındaki anodik ve katodik yönlerde ve 2mV/s potansiyel tarama hızında aşırı polarizasyon uygulanarak gerçekleştirildi. Böylece numuneler korozyona zorlanmış oldu.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Metal yüzeyindeki kaplama ve boyaların aşınan ve zayıflayan bölgelerinden başlayarak meydana gelen boya altı korozyonunun elektrokimyasal tekniklerle incelenmesi, kaplamanın kalitesinin ve sağlamlılığının belirlenmesinde oldukça faydalı bir yöntemdir.

Boya altı korozyonunun elektrokimyasal tekniklerle önceden belirlenmesi, zamana dayalı, ayrıntılı ve çok yönlü çalışmalar gerektirir. Deney öncesinde boyalı malzeme üzerinde belirli yüzey alanında yapılan mekanik aşındırma, korozyon deneyleri sırasında boya altındaki metalin iyonik korozif ortamla doğrudan temasını sağlar (Resim 3.5). Önceden mekanik olarak aşındırılan bu bölgenin korozif ortamdan etkilenme biçimi tahribatlı ve tahribatsız elektrokimyasal testler yapılarak belirlenebilir [51,52]. Böyle testler ile çeşitli şekillerde kaplanmış bir metal yüzeyindeki kaplamanın korozif ortamda kırılan bölgelerinden başlayabilecek bir korozyon olayının ne şekilde gelişebileceği önceden tahmin edilebilir. Bu tür testler kaplama kalitesinin belirlenmesi açısından önemlidir. Metalin korozif ortamla temas ettiği bölgedeki sıvı filminin korozyon etkisiyle zamana göre değişen iyonik-moleküler bileşimi, metalin boya altı korozyon özelliklerini yönlendirir. Bu yüzden çalışmalar çok titizlikle ve çok yönlü yapılmalıdır.

Bu çalışmada, sanayide ve günlük hayatın her alanında yaygın olarak kullanılan ve özellikle mekanik aşınma sonucunda korozyona uğrayan boyalı alüminyum malzeme yüzeylerinin kullanım süresini artırmak için çeşitli uygulamalar denendi. Özellikle çevre ve sağlık açısından sakıncalı olan kromatlama işlemine alternatif arayışları kapsayan bu çalışmalar, alüminyumun boya ve kaplama altı korozyon özelliklerinin araştırıldığı tahribatlı ve tahribatsız elektrokimyasal uygulamalar içermektedir.

Boyalı numunelerdeki tahribatsız ölçümler 0,1 M NaCl ortamında galvanostat-potansiyostat cihazıyla zamana göre takip edilen açık devre potansiyelleri, açık devre potansiyellerinde ölçülen serbest korozyon akımları (Krono amperometrik ölçümler), açık devre potansiyeli civarındaki 10-15 mV potansiyel aralığında uygulanan kısa

polarizasyonlar ve empedans ölçümleridir. Tahribatlı ölçümler ise 16 gün açık devre koşullarında bekletilen numunelerin anodik-katodik yönde aşırı polarizasyonu ile elde edilen akım-potansiyel eğrileridir.

Çalışmalarda başlıca amaç, kaplama altında çevredeki çeşitli iyon ve moleküllerin kimyasal etkilerine karşı dirençsiz olarak büyüyen hacimli filmlerin boyayı kavlatmasını ve boya altı lokalize korozyonunu çevre dostu uygulamalar ile engellemektir.

Çalışmalar aşağıdaki genel çerçevede yapıldı:

i. Alüminyum yüzeyinde boya altından yürüyen korozyonun, kısa zamanda belirlenebileceği elektrokimyasal ölçüm teknikleri uygulandı [51].

ii. Alüminyum yüzeylere tek aşamada uygulanabilen ve çevre açısından sakıncalı olmayan Ppy primerlerin, korozyona karşı malzemeye kazandırdığı direnç, elde edilen çeşitli elektrokimyasal bulgulardan faydalanılarak alüminyum için mevcut uygulamaların en çok tercih edileni olan kromatlama ön işlemi ile kıyaslandı. Su bazlı ve epoksi boyaların her ikisi için de bu uygulama yapıldı.

iii. Epoksi ve su bazlı boyalara çeşitli oranlarda pirol ve epoksi boyaya polipirol ilavesi ile elde edilen karma boyalar kromatlanmış, Ppy kaplanmış ve herhangi bir ön işlem yapılmamış alüminyum üzerine uygulanarak malzemelerin kazandığı korozyon özellikleri belirlendi.

iv. Bu uygulamaların malzemenin korozyon özelliklerine olan etkileri tartışıldı.

4.1. Boya ve Kaplama Altından Korozyona Uğrayan Bir Alüminyum Numunenin Elektrokimyasal Korozyonunu Belirlemede Temel Prensipler ve Ölçüm Parametreleri

Bir metal veya alaşımın korozyonunun elektrokimyasal ölçüm parametreleri başlıca R (direnç), E (potansiyel) ve İ (akım) değerleridir. Bu değerler değişik ortamlar için büyük farklılıklar gösterir. İletken ve sulu ortamda bulunan bir metalin elektrokimyasal korozyon özelliklerini araştırmak için temel prensip olarak İ, R ve E değerlerini kapsayan Ohm Kanunu'ndan yararlanılır.

Boyanmış bir metal malzemenin korozyonu başlıca şunlara bağlıdır:

- ✓ Malzemenin alaşım özelliği ve buna bağlı lokalize korozyona uğrama eğilimi.
- ✓ Metalin üzerinde farklı mikro çevresel koşullarda oluşup zamana ve çevreye göre farklı korozyon dirençleri gösteren farklı çözünürlükteki film oluşumları (oksid, oksijen klorür, sülfat, karbonat, vb.). Bu şekilde lokalize korozyon hızlanır.
- ✓ Metalin üzerinde oluşturulan çeşitli organik kaplamalar ve inhibitörler.
- ✓ Metalin üzerinde dirençli bir tabaka oluşturularak, çevrenin mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal aşındırma etkisinden önemli ölçüde koruyucu boya tabakası.
- ✓ Çevredeki nem ve çeşitli kimyasalların etkisi ile boyanın yıpranması veya mekanik aşınması ile korozif iyon ve moleküllerin boya altına sızması ve oluşan bu korozif ara tabakanın zaman içinde metal yüzeyini farklı şekillerde aşındırması (filiform, pitting, vb.).

Özellikle bu son durum boya ve kaplama altından yürüyen ve malzeme açısından çok sakıncalı olan kabuk altı korozyonunun başlıca sebebidir. Bu yüzden kaplamanın kalitesinin belirlenmesinde kaplanan metalin kabuk altı korozyonuna yatkınlığı ve yüzeyin boyayla olan uyumu araştırılmalıdır.

Bu çalışmada çeşitli şekillerde kaplanan alüminyum numunelerin kaplama altı korozyon davranışları incelenerek, korozyon açısından en uygun tahribatlı ve tahribatsız çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle araştırıldı.

4.2. Alüminyum Elektrodun Polipirol ile Kaplanması

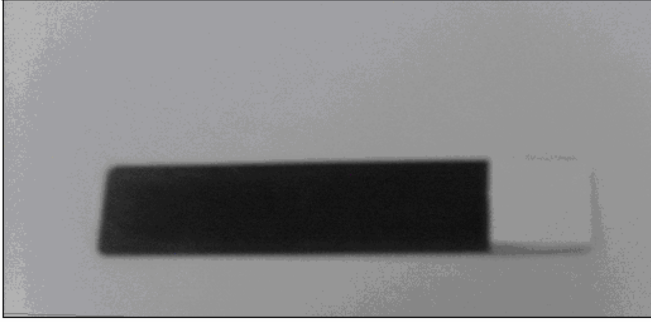
Astar boya (primer kaplama) olarak önerilen Ppy kaplamalar iki farklı şekilde yapıldı.

4.2.1. Sabit potansiyelde elde edilen polipirol kaplamalar

Yüzeyi 1200'lük zımpara kağıdı ile zımparalanan alüminyumlar (çalışma elektrodu), analitik saflıkta 0,3 M oksalik asit + 0,15 M pirol içeren 150 mL'lik sulu çözeltiye 6 cm derinliğe kadar daldırıldı. Daha sonra 3 elektrotlu sistem (Resim 3.1) oluşturularak potansiyostat/galvanostat sistemine (Resim 3.3) bağlandı. Karşıt elektrot olarak platin yerine yine alüminyum elektrot kullanıldı. Karşıt alüminyum elektrot yüzeyi, kaplanacak metali kuşatacak bir şekilde düzenlendi. Çalışma elektroduna 4 dakika boyunca 800mV'luk sabit potansiyel uygulandı. Yüzeyde poröz ve siyah bir Ppy filmi birikti.

4.2.2. Potansiyel taraması yapılarak elde edilen polipirol kaplamalar

0,3 M oksalik asit + 0,15 M pirol içeren kaplama hücresine (Resim 3.1) daldırılan alüminyum elektrotlara +650 mV ile +850 mV potansiyeller arasında 10 mV/s tarama hızında anodik ve katodik yönde potansiyel uygulandı. 4 dakika boyunca bu şekilde polarize edilen alüminyum elektrot yüzeyinde siyah renkli, ince, yapışkan ve sürekli bir Ppy filmi biriktirildi (Resim 4.1). Biriken bu film sabit potansiyel uygulanarak yapılan kaplamaya göre (Bölüm 4.2.1) daha yapışkan ve sürekli idi. Bu yüzden metal primeri olarak bu şekilde kaplanan polipirol kaplamalar kullanıldı.



Resim 4.1. Potansiyel taramalı polarizasyonla Ppy kaplanan alüminyum elektrotların genel görüntüsü

4.3. Su Bazlı Boya Uygulanan Alüminyum Numunelerin Korozyon Özellikleri

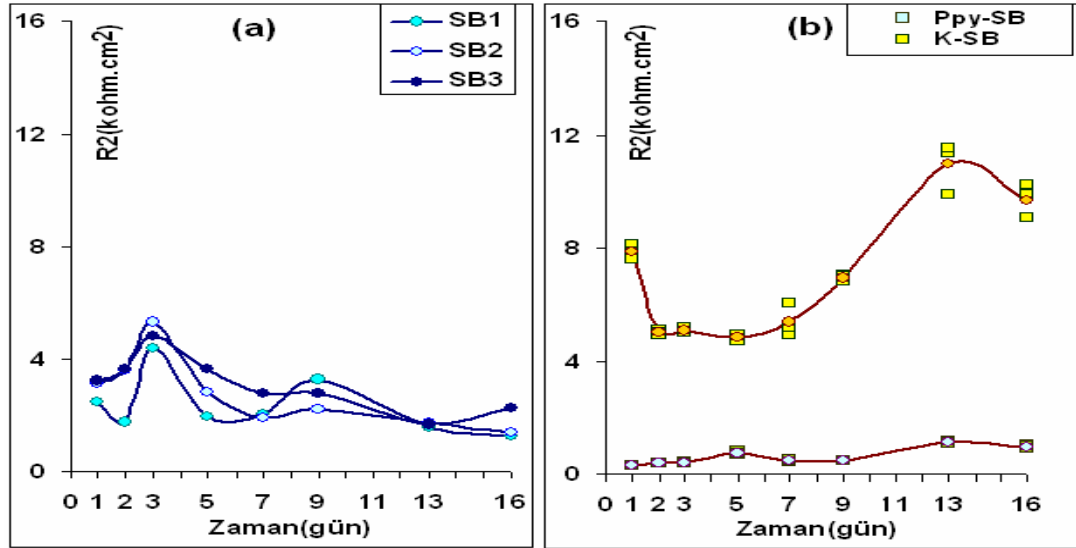
Çalışmanın bu bölümünde alüminyum yüzeylere Bölüm 4.2'deki gibi Ppy filmler kaplanarak, kromatlanarak ve hiçbir ön işlem yapılmaksızın su bazlı boyalar uygulandı.

Su bazlı boyaya polipirol ilave edildiğinde, boyanın büzüşerek topaklaştığı ve akışkanlığını tamamen kaybettiği görüldü. Bu yüzden Ppy-SB karışımı ile metal boyanamadı. Bununla beraber Ppy primer kaplanan numunelerde, boya ile primer kaplama arasında kuvvetli adhezyon kuvvetleri oluşacağı yani boya ile alüminyum yüzeyine kaplanan Ppy arasındaki yapışkanlığının büyük olacağı düşünüldü. Eğer kaplanan Ppy'ün yüzeye yapışkanlığı da aynı şekilde büyükse Ppy'ün su bazlı boya uygulanan alüminyum yüzeyler için iyi bir primer olacağı önerilebilecektir. Bölüm 4.5.3'de bu uygulamanın alüminyum korozyonuna etkisi çeşitli elektrokimyasal testler ile araştırıldı.

4.3.1. Su bazlı boya uygulanan alüminyum numunelere ait elektrokimyasal testler

Su bazlı boya uygulanmış Al numuneler önce 0,1 M NaCl içeren korozif ortamda 16 gün bekletildi ve yaklaşık 20°C'de belirli zaman aralıklarında tahribatsız elektrokimyasal testler yapıldı. Bu süre içinde korozif ortam konsantrasyonunun değişmesini önlemek için çözelti hacimleri sürekli olarak sabitlendi. Bu şekilde

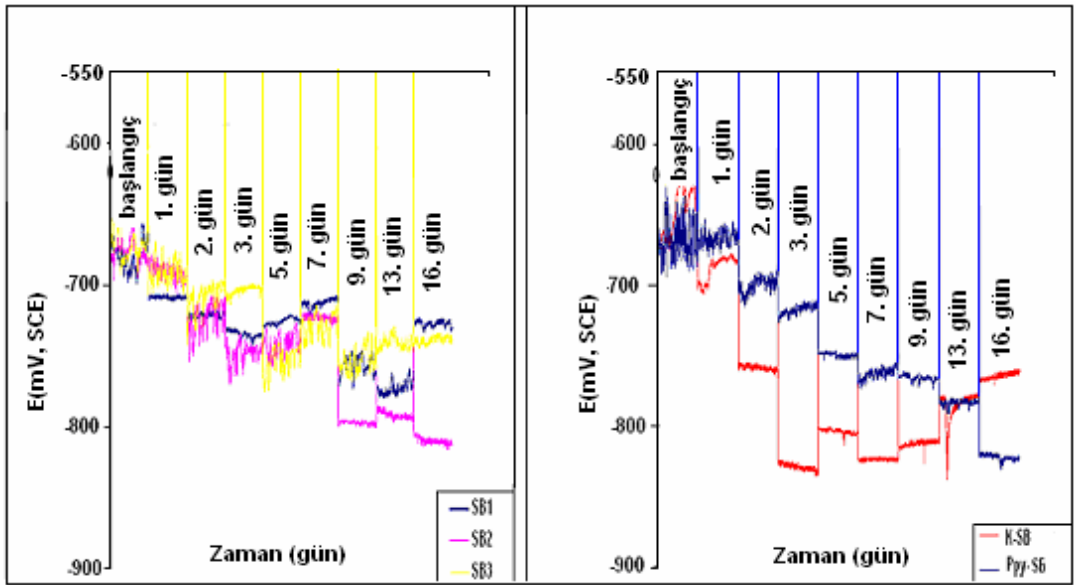
yapılan deneylerin sonucunda, uygulanan çeşitli kaplamaların Al korozyonuna karşı gösterdikleri direnç farklılıkları belirlenemedi. Daha sonra aynı şekilde hazırlanan numuneler ile deneyler tekrarlandı. Ancak bu defa açık sistem olarak atmosferde bekletilen numunelerin hacimleri deney süresi içinde sabitlenmedi. Bu şekilde korozyon özellikleri karşılaştırılacak olan numunelerin korozif ortam su miktarlarının azalmasına yani (NaCl) konsantrasyonlarının bütün numunelerde eşit derecede ve doğal olarak artmasına izin verildi. Bu şartlardaki ortamda elde edilen tahribatsız elektrokimyasal testler, kaplamaların korozyon dirençlerini kıyaslamaya olanak sağlamıştır (Şekil 4.1-4.4).



Şekil 4.1. Hiçbir işlem uygulanmayan (a) ve kromatlama ve polipirol primeri uygulanarak (b) su bazlı boya uygulanan numunelerin 0,1M NaCl içeren korozif ortamdaki 16 gün bekleme süresi içinde ve Nyquist empedans uygulamasına göre elde edilen R_2 değerlerinin günlere göre değişimi

Şekil 4.1'de çeşitli kaplamaların farklı zaman aralıklarındaki empedans ölçümlerinden elde edilen R_2 değerlerinin zamana göre değişimleri görülmektedir. Elektrokimyasal polarizasyon bulgularına göre polipirol primeri su bazlı boyalar için kromatlama işlemine karşı bir üstünlük göstermemiş gibi görünmektedir. Bunun sebebinin başlıca Ppy primerin su bazlı boyaya Al yüzeyinden daha kuvvetli bağlanması ve boyanın kavlamasını söyleyebiliriz. Su bazlı boya Ppy'ü Al yüzeyinden koparıp daha fazla yüzeyi korozyon ortamına açtı.

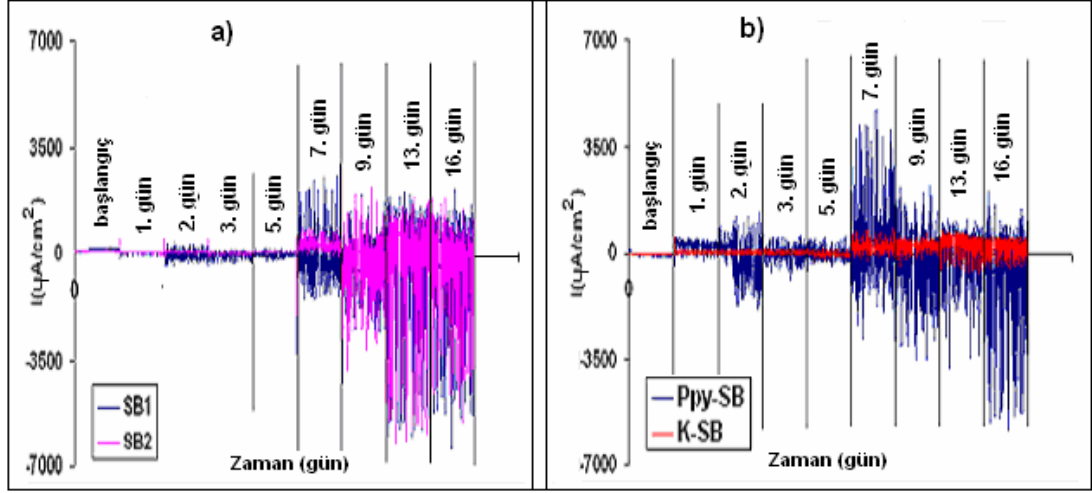
Sonuçlar açık devre potansiyelleri açısından değerlendirildiğinde yüksek genlikli titreşimler, SB ve Ppy-SB numuneleri yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyon aktivitelerinin daha büyük olduğunu gösterse de potansiyelin günlere göre değişiminin izlenmesi, boya altı korozyonu için tam olarak ayırt edici bilgiler vermedi. Ancak potansiyel değerleri daha negatif olan K-SB numunesinde boyaya baskı yapan oksit büyümesinin diğer numunelere göre daha çok engellendiği söylenebilir (Şekil 4.2).



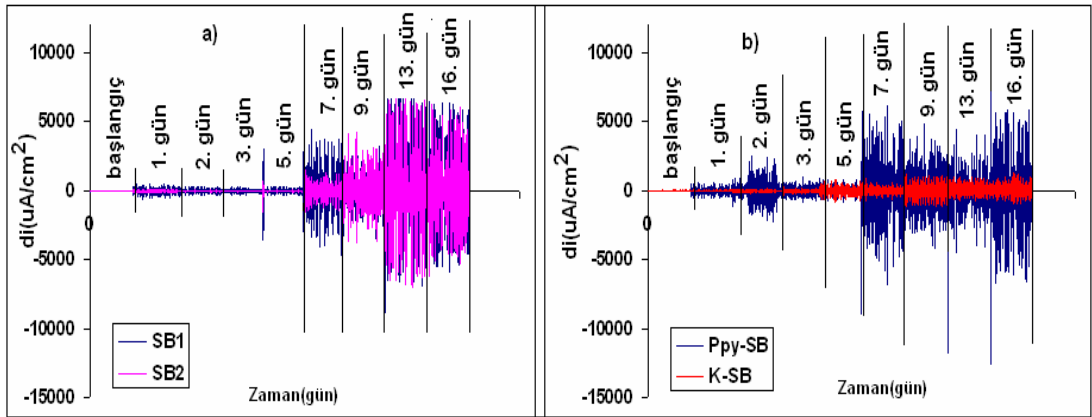
Şekil 4.2. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi

Daha sonra açık devre koşullarındaki korozyon akımları kıyaslanarak numunelerin korozyon eğilimleri kıyaslandı (Şekil 4.3-4.4).

Açık devre koşullarında elde edilen yüzey akımları ve akım gürültü değerlerinin 16 gün boyunca izlenen değişimleri Şekil 4.3'de ve 4.4'de görülmektedir. Çalışılan koşullarda aşınmış boyalı numunelerde özellikle 7. günden sonra yüksek titreşimli akım değerleri dikkat çekmektedir. Üç tür numune içinde akım değerlerindeki artışın en az olduğu numune tipi K-SB'dir. Bu aynı zamanda Şekil 4.5'deki aşırı polarizasyon sonuçlarında potansiyele göre akım değişim hızının en az olduğu numune tipidir.

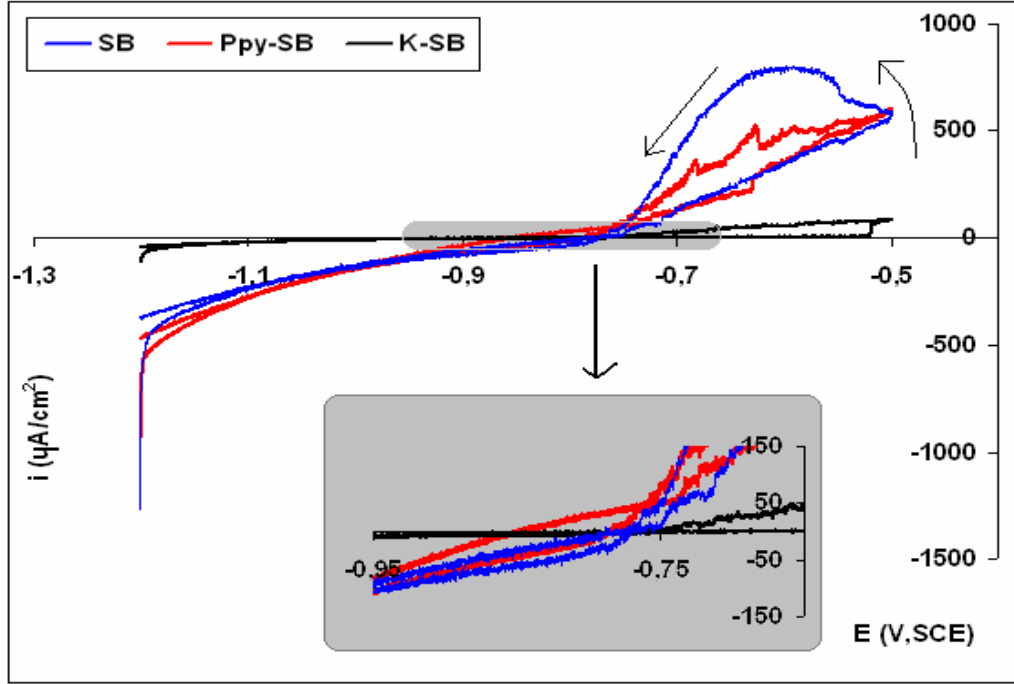


Şekil 4.3. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin korozif ortamda serbest korozyon akımlarının (açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri



Şekil 4.4. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin korozif ortamda serbest korozyon akımlarına ait akım gürültülerinin (açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri

Şekil 4.5’de -1,2 V ile -0,5 V arasında uygulanan anodik-katodik aşırı polarizasyon eğrisinde her iki yöndeki akım artışları da K-SB numunesinde diğer numunelere göre oldukça küçüktür.



Şekil 4.5. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin 0,1 M NaCl korozif ortamında 2 mV/s tarama hızındaki anodik-katodik aşırı polarizasyon eğrileri

Tahribatsız testlerden (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) ve aşırı polarizasyon eğrilerinden (Şekil 4.5) ortaya çıkan sonuçlara göre kromat primerinin korozif ortamda boya kavlamasını önemli ölçüde engellediği ve alüminyum yüzeye daha yapışkan bir boyama şekli olduğu açıkça görülmektedir. Ancak bu bulgular gene de hangi kaplamanın korozyona karşı daha koruyucu olduğunu açıklamakta yeterli değildir.

Elektrokimyasal testlerdeki akım artışları iki farklı sebepten kaynaklanabilir

- *Boya kavlamasına bağlı akım yoğunluğu artışı:* Korozif ortamda boyanın kavlamasına bağlı olarak yüzey alanının ve akımın büyümesine rağmen, cihazın hafızasına başlangıçta kaydedilen yüzey alanına göre akım yoğunluğu değerlerini ($i = \text{Akım şiddeti}(I) / \text{yüzey alanı}(A)$) okuması. Bu durumda korozyona ait akım yoğunluğu değişmese yani korozyon hızlanmasa bile metalik iletkenin elektrolitik ortamla temasta olan yüzey alanındaki artıştan kaynaklanan bir akım artışı kaydedilecektir. Yüze yapışkanlığı az olan boya

ve kaplamalarda sulu ortamda bekleme süresi içindeki akım yoğunluğu artışı (korozyon hesaba katılmasa bile) daha büyük olur.

- *Elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan korozyon akım yoğunluğu artışı:* Metal elektrokimyasal korozyona uğruyorsa, akım yoğunluğunun artışına katkıda bulunur. Yüzey alanının artışı, korozyonun daha geniş bir alanda ve daha yaygın gerçekleşmesine sebep olduğu için elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan korozyon akım yoğunluğunu daha da fazla büyütür.

Yüzey alanının büyümesine bağlı akım artışları Şekil 4.2'deki açık devre potansiyellerinde elde edilen yüzey akımları (Şekil 4.3) ile de desteklenmektedir. Serbest korozyon akımlarının ve akım genliklerinin (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) 7.ci günden sonra hızla artması, boya ile bağlantısı kesilen Al yüzey alanının artmasına işaret eder. Bu artış en az kromatlandıktan sonra su bazlı boya uygulanan (K-SB) numunelerde gözlenmiştir. Buna göre K-SB numunelerinde boya kavlaması çok azdır. Ancak bu sonuç yukarıda açıklandığı gibi kromatlanmış numunelerin diğerlerine göre daha az korozyona uğradığını tam olarak ispatlayamaz. Su bazlı boya altına primer olarak uygulanan Ppy, su bazlı boyalı numunelerdeki akım artışını (Şekil 4.3.a ve Şekil 4.5) engelleyememiştir. Yukarıda açıklandığı gibi bu durum Ppy'nün korozyonu da engelleyemediği anlamına gelmez. Ppy-SB numunelerinde diğer numunelerden ayrı olarak korozyon testi sonucunda kaplamanın kavlayarak yüzeyden kolayca soyulduğu görülmüştür (Resim 4.2). Bu, polarizasyon sırasındaki akım artışının öncelikle yüzey alanındaki artıştan kaynaklandığını gösterir.

Korozyon çözeltisindeki alüminyum miktarlarının belirlenmesi

Şekil 4.5'de görülen aşırı polarizasyon koşullarından sonra çözeltiliye geçen alüminyum miktarları ICP yöntemiyle tayin edilmiş ve ortalama değerler Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1'deki bulgular ilk izlenimde yukarıdaki Şekil 4.2 ve Şekil 4.5'deki sonuçlara aykırı gibi görünmektedir. Tahribatlı ve tahribatsız polarizasyon testlerindeki en küçük akım değerleri gösteren K-SB numunesinin çözeltideki alüminyum konsantrasyonu en yüksek değer gösterirken, polarizasyon akımları yüksek olan Ppy-SB numunesinde konsantrasyon değerlerinin diğer kaplama şekillerine göre en küçük değerlerde olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. SB, Ppy-SB ve K-SB numunelerinin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiye geçen alüminyum miktarları

Numune türü	SB	Ppy-SB	K-SB
Çözeltideki Al (ppm)	1,35±0,4	0,97±0,21	1,91±0,26

Bu aykırı durumu kaplamaların korozif iyonları adsorbe etme özellikleriyle açıklamak mümkündür. Korozyon öncesindeki durumu Resim 4.3'deki gibi olan Ppy-SB kaplamalarının korozyon sonucunda boyanın yüzeydeki Ppy primeri ile beraber kavlaması (Resim 4.2) Ppy'nin su bazlı boyaya metal yüzeyden daha kuvvetli adsorbe olduğunu göstermiştir. Boyanın korozif ortamda yüzeye yapışkanlığını bu şekilde kaybetmesine rağmen boya altına sızan korozif ortam alüminyumu diğer numuneler kadar korozyona uğratmamıştır. Bunun sebebi şu şekilde açıklanabilir:

- ✓ Boyanın yüzeyden kalkan iç yüzeydeki Ppy, anodik polarizasyon sırasında yükseltgenir ve boya altına sızan zıt yüklü Cl^- iyonlarını adsorbe ederek alüminyumun çözünürlüğü yüksek klorürlü korozyon ürünlerinin oluşmasını önemli ölçüde azaltır (sinerjetik etki) (Resim 4.4). Bu yüzden Ppy-SB numunelerinde yapışkan bir kaplama görülmemesine rağmen, iç Ppy kaplamasının çözeltiye geçen alüminyum miktarlarını sinerjetik etki oluşturarak azalttığı düşünülmektedir.

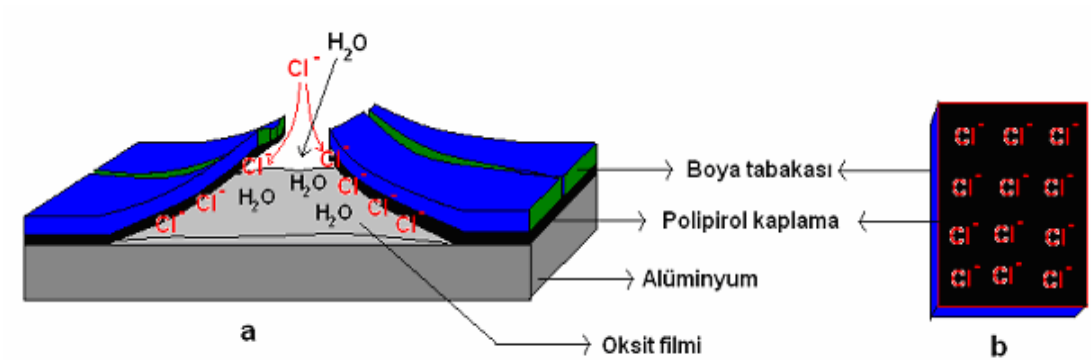


Resim 4.2. Ppy-SB numunesinin korozyon sonucunda boyanın yüzeydeki Ppy primeri ile beraber kavlaması

Bu durum aşağıdaki gibi modellenebilir;



Resim 4.3. Hazırlanan numunenin korozyon öncesi durumu



Resim 4.4. Ppy-SB numunesinin korozyon ortamındaki korozyon modeli

İç yüzeye yapışan Ppy filmde adsorbe olan Cl^- iyonları metal yüzeyindeki aktifliklerini kaybederler. Böylece metal yüzeyinde çözünürlüğü yüksek

alüminyumlu klorürlü bileşiklerinin oluşumu büyük ölçüde engellenmiş olur. Çözeltiye geçen alüminyum miktarının Ppy-SB numunesinde diğer numunelere göre daha az olmasının bu durumdan kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Ön işlemsiz kaplamada (SB) çözeltiye geçen alüminyum konsantrasyonunun ise, kromatlanmış numuneye göre daha az bulunmasının sebebi, esnek yapıdaki su bazlı kaplamanın ara yüzeyde oluşan alüminyum korozyon ürünlerini iç yüzeyinde biriktirmesinden olabilir.

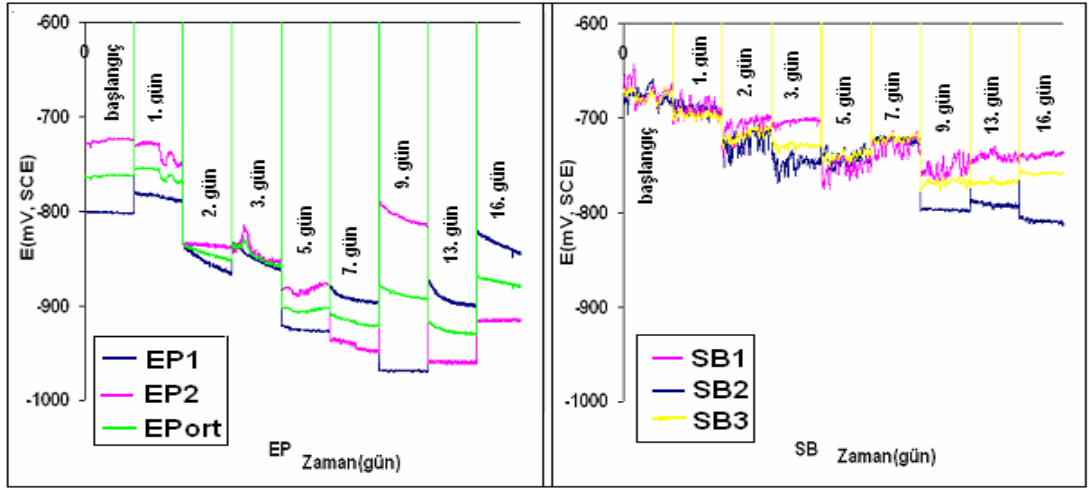
Bu bulgulara göre farklı boyalarla kaplanan metallerin korozyonunu, çözeltiye geçen iyonlar cinsinden değerlendirmek, korozyon özelliğini doğrudan doğruya açıklamakta yeterli olmasa da elektrokimyasal bulgular ile beraber daha anlamlı sonuçlar verir. Kaplamanın farklı korozyon ürünlerine ve korozif maddelere karşı gösterdiği adsorpsiyon özelliği, elektronik yapısı, sertlik vb. özellikleri çözeltiye geçen korozyon ürünlerini miktarını etkileyebilir.

4.4. Su bazlı ve epoksi boya ile kaplanmış numunelerin korozyon özelliklerinin karşılaştırılması

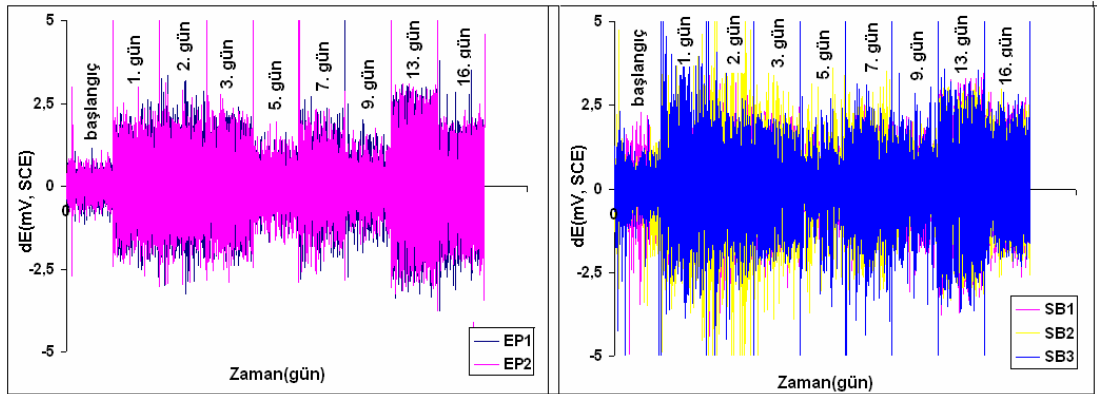
Şekil 4.3'te yapılan korozyon uygulamalarının aynısı epoksi ve su bazlı boyalar için tekrarlanmıştır. Farklı sonuçlar birbiri ile örtüşen sonuçlar göstermiştir. Bu bölüme yapılan çalışmalardan bir kısmı alındı.

Şekil 4.6'da epoksi ve su bazlı kaplamalar altındaki alüminyuma ait açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi görülmektedir. Epoksi boya kaplı numunelerde potansiyel değerleri daha negatif değerler göstermesine rağmen su bazlı boyalar alüminyum potansiyelini daha pozitif potansiyellere yükseltmiştir. Bunun sebebinin sert ve esnek olmayan epoksi kaplamanın, metal/boya ara yüzeyindeki alüminyum oksit büyümesini kısıtlayarak nispeten daha ince bir film oluşumuna yol açması olduğunu düşünmekteyiz. Bu düşünceye göre daha esnek ve yumuşak olan su bazlı boya ise kaplama altından alüminyum oksitin daha fazla kalınlaşmasına izin vermiştir. Açık devre potansiyel değerlerinin su bazlı boya uygulanmasında daha

fazla titreşimli olması boya altından oksitlenmenin lokalize özelliğinin daha fazla olduğunu düşündürmektedir (Şekil 4.6). Potansiyel-gürültü grafiklerinin karşılaştırılması da bu düşüncüyü desteklemektedir (Şekil 4.7).

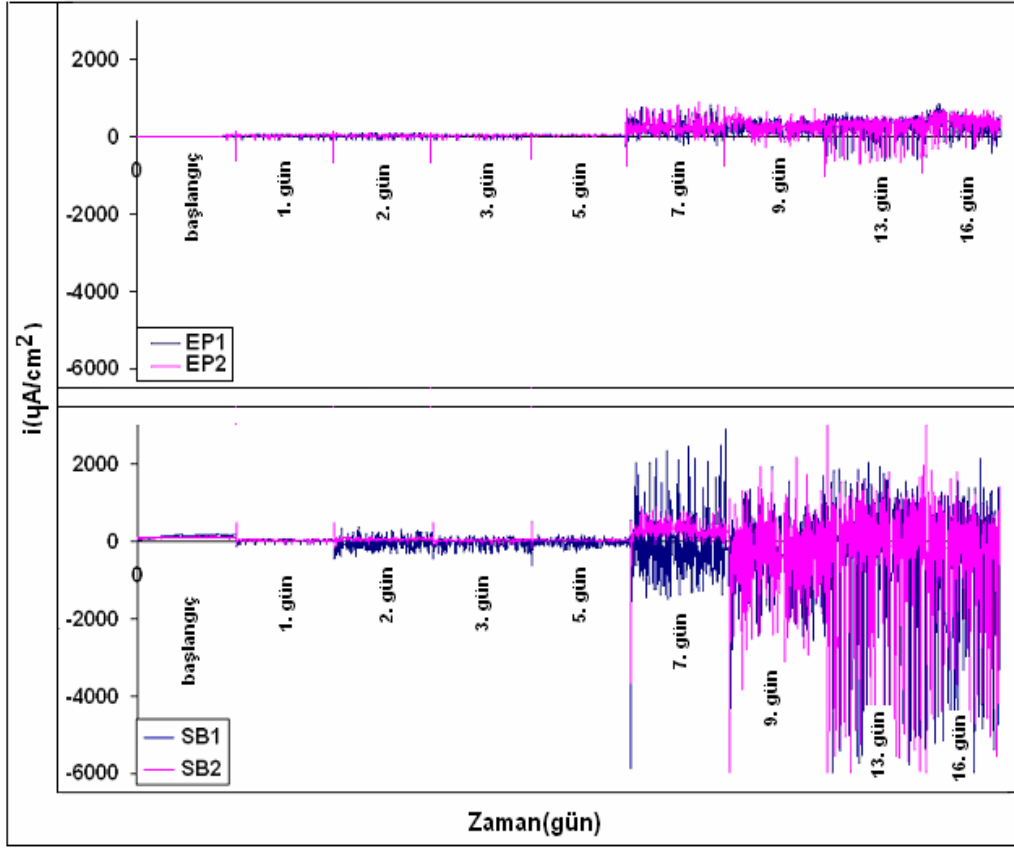


Şekil 4.6. EP ve SB numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi



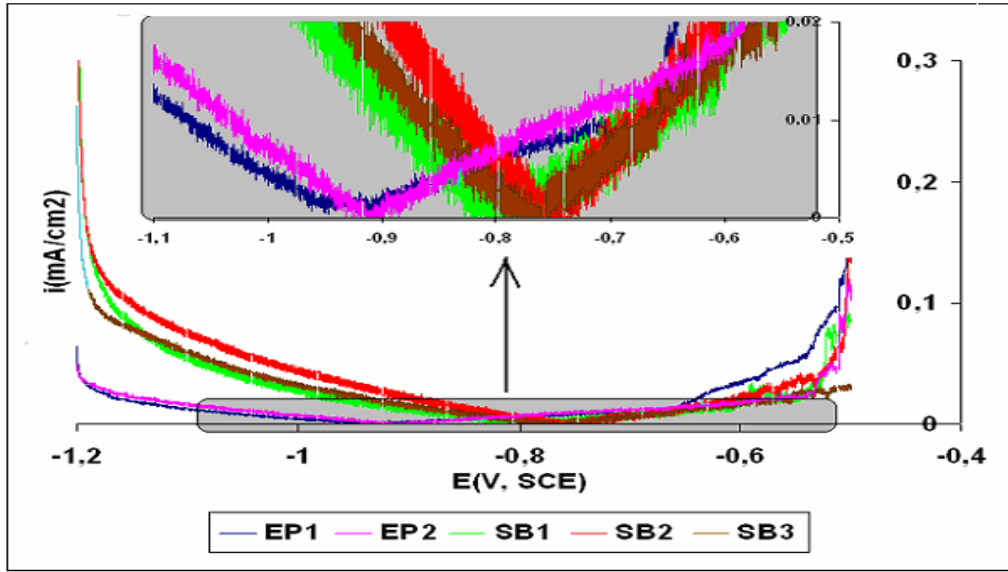
Şekil 4.7. EP ve SB numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerine ait potansiyel gürültülerinin (açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri

Yukarıdaki sonuçlarla aynı sonucu açık devre potansiyelindeki akım değerleri de desteklemektedir. EP numunelerinde 7. günden sonra SB numunelere göre çok daha az akım geçmesi, boya altı korozyon faaliyetlerinin EP numunelerinde SB'ye göre çok daha az olduğunu göstermiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. EP ve SB numunelerinin korozyon ortamında serbest korozyon akımlarının (açık devre potansiyelindeki akımlar) günlere göre değişimleri

EP ve SB numunelerinin Şekil 4.5'e benzer şekilde elde edilen aşırı polarizasyon eğrilerinin anodik-katodik potansiyel duvarı şeklinde düzenlenmiş hali Şekil 4.9'da görülmektedir. Şekil 4.9'a göre potansiyel duvarı daha geniş ve katodik akımları daha küçük olan epoksi numunelerinin koruyuculuğu, su bazlıya göre çok daha yüksektir.



Şekil 4.9. EP, SB numunelerinin 0,1 M NaCl korozif ortamında 2 mV/s tarama hızındaki anodik-katodik aşırı polarizasyon eğrilerinin potansiyel duvarı şeklinde düzenlenmesi

EP numunelerde çözeltiliye geçen alüminyum miktarlarının SB numunelerine göre yaklaşık yarısı kadar olması da, epoksi boyaların boya altı korozyonu SB uygulanmasından daha iyi engellediğini gösteren diğer bir bulgudur (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. SB ve EP numunelerinin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiliye geçen alüminyum miktarları

Numune türü	SB	EP
Çözeltideki Al (ppm)	1,35±0,4	0,71±0,31

4.5. Pirol ve Polipirol İlave Edilen Epoksi Boyaların Alüminyum Korozyonuna Etkileri

4.5.1. Polipirol ilave edilen epoksi boya ile kaplanan numunelerin tahribatsız korozyon testleri

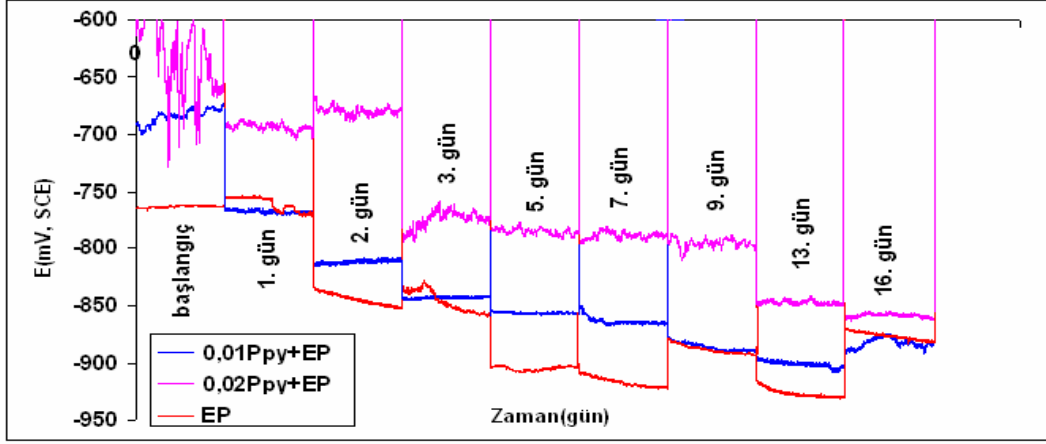
Şekil 4.10'daki ADP değerleri incelendiğinde potansiyelin en yüksek, titreşim genliklerinin en fazla olduğu numune %0,02 Ppy içeren numunedir. Potansiyelin yükselmesi boya altından oksit büyümesi olduğunu gösterirken titreşim genliklerinin artması, boyanın zayıf yerlerinden başlayarak lokal büyüyen bir oksit oluşumunu ve lokalize korozyonu düşündürmektedir. Bu durum korozyonu hızlandırır. Şekil 4.11'deki akım değerlerinin ve titreşim genliklerinin diğer numunelere göre çok daha büyük olması ve çözelti analizleri de (Çizelge 4.3) bu düşünceyi desteklemektedir.

%0,01'lik Ppy ilavesinde potansiyel düşerken titreşim genlikleri azalmıştır. Bu öncelikle kaplama altındaki oksit oluşumunun ve lokalize korozyonun kısıtlandığını gösterir. Deney sonunda çözeltiliye geçen alüminyum konsantrasyonunun %0,02 Ppy numunesine göre yaklaşık 5 kat az olması da aynı öneriyi desteklemektedir.

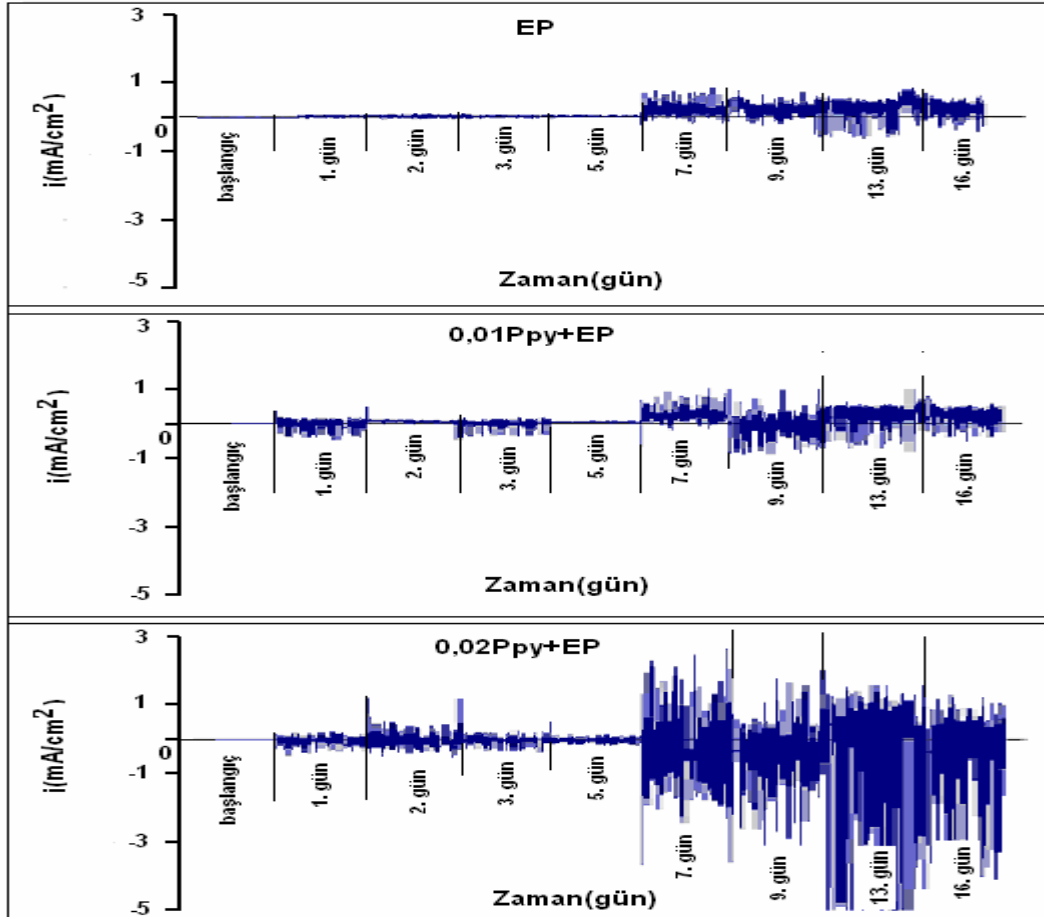
Boyadaki Ppy miktarı arttıkça boya sertleşmiş ve akıcılığı azalmıştır. Al yüzeyine yapışkanlık da aynı şekilde azalmıştır.

Epoksi boyaya katkı yapılmadığında potansiyel değerleri daha fazla azalırken akım değerleri de 0,01 Ppy-EP numunesine yakın değerler göstermiştir.

Bölüm 4.5.1'deki çalışmalar boya/sertleştirici/Ppy oranları değiştirilerek ve Ppy miktarları kütlece %0,01 ve daha küçük tutularak ve daha detaylı çalışılarak kapsamlı bir tez haline getirilebilir.



Şekil 4.10. EP ve % 0,01Ppy+EP ve % 0,02Ppy+EP numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi



Şekil 4.11. Epoksi boya ve çeşitli oranlarda Ppy içeren epoksi karma boyaları ile kaplı Al levhalara ait açık devre koşullarındaki serbest korozyon akımlarının günlere göre değişimleri

Çizelge 4.3. Farklı numunelerin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiye geçen alüminyum miktarları

Numune türü	EP	0,01 Ppy+Ep	0,02Ppy+Ep
Çözeltideki Al (ppm)	0,71±0,31	0,47±0,26	2,23±0,53

4.5.2. Pirol ilave edilen epoksi boya ile kaplanan numunelerin tahribatsız korozyon testleri

Çalışmanın bu bölümünde her kaplama şekline üçer numune hazırlanarak çeşitli oranlarda pirol ilave edilen, kodları ve özellikleri Çizelge 3.2’de verilen epoksi boya uygulanmış numunelerin zamana bağlı olarak empedans ölçümleri yapıldı ve deney sonuçları Şekil 4.12’de özetlendi. Bu bölümdeki deneylerde korozyon ortam konsantrasyonu sabit tutuldu.

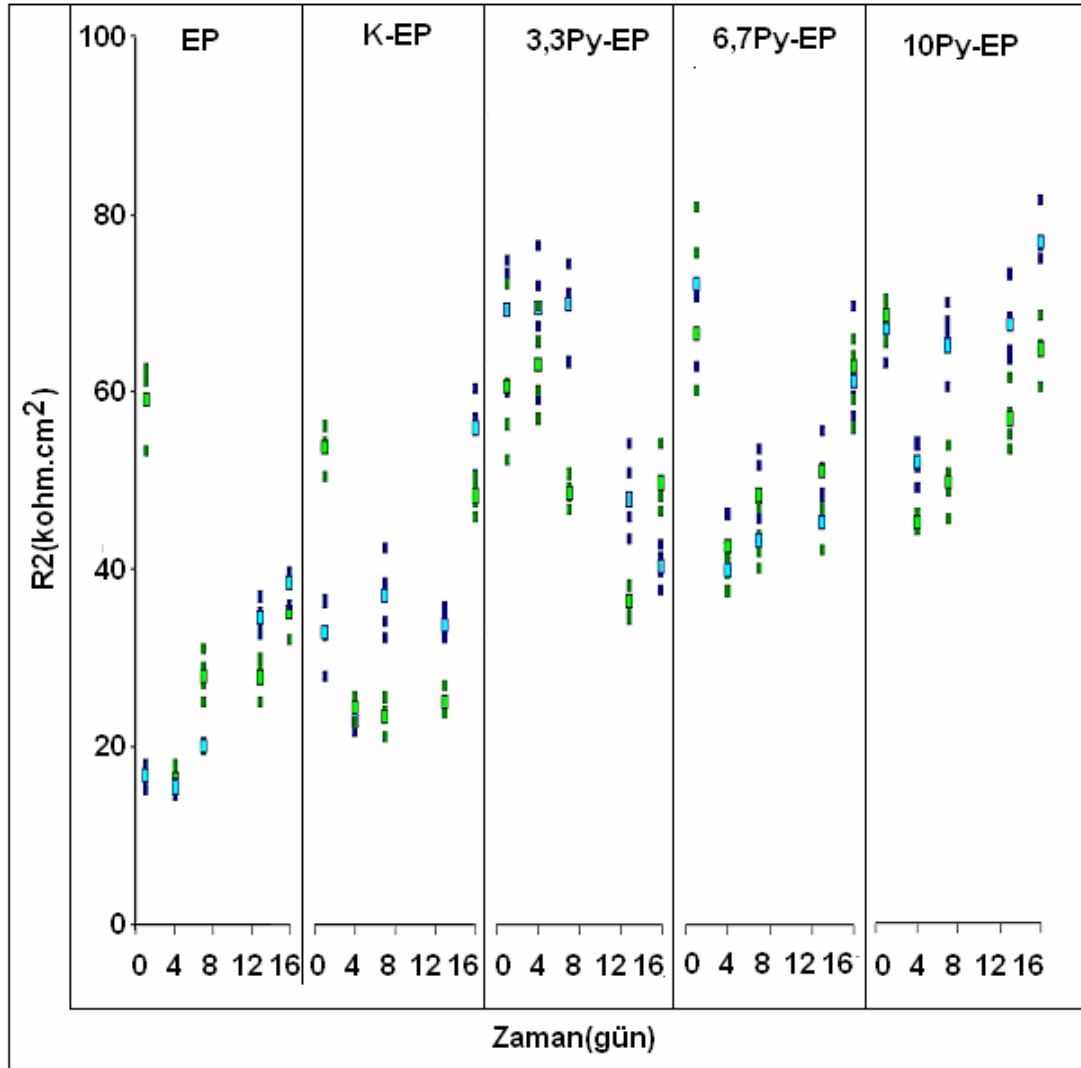
EP boyaya ilave edilen pirol oranındaki artış, Şekil 4.14’deki empedans değerlerinde zamanla artışlara yol açmıştır. Korozyon ortamında bekleme süresi içinde yıpranması ve eskimesi beklenen boyanın korozyona karşı zamanla daha dirençli hale gelmesi ilgi çekicidir.

Bu durumun sebebi şu şekilde açıklanabilir;

Aşınmış boya altındaki metalin anotlaşarak (+) yüklenmiş bölgeleri, boya içindeki pirol moleküllerine karşı, piroldeki azot atomlarının bağ yapmamış Ji elektronları vasıtası ile bir çekim kuvveti uygular. Bu elektrostatik çekim kuvveti, inhibitör özelliği olan boya içindeki pirol moleküllerinin yüzeye difüzlenerak adsorbe olmasına ve zamanla korozyonun başladığı bölgelerde yoğunlaşmasına yol açar. Yani korozyonun başladığı bölgelerde boyanın yüzeye kemisorpsiyonu ve inhibitör etkinliği kendiliğinden artar (Şekil 4.12).

Akrilik boyalarla yapılan bir çalışmada boya içindeki monomerin korozyon yerlerinde polimerleştiği önerilmiştir [15].

Bu bulgulardan anlaşıldığı gibi EP boyaya ilave edilen pirol alüminyum yüzeylere uygulandığında EP boyanın koruyucu etkisini artırmıştır. Bu uygulama ile sağlanan koruma kromatlama ön işlemi görmüş numunelerden (K-EP) bile daha etkili olmuştur (Şekil 4.12).



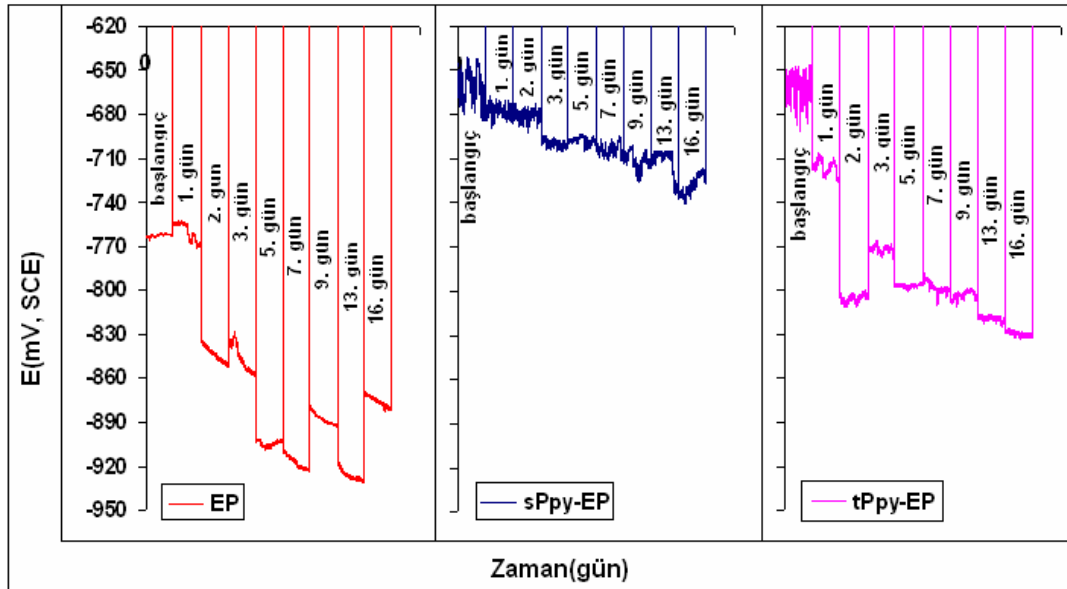
Şekil 4.12. Kromatlanan (K-EP) ve pirol ilave edilen (Py-EP) epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin 0,1M NaCl içeren korozif ortamdaki 16 gün bekleme süresi içinde ve Nyquist empedans uygulamasına göre elde edilen R2 değerlerinin günlere göre değişimi

4.5.3. Elektrokimyasal yoldan polipirol primer kaplaması yapılarak epoksi boya ile boyanmış numunelerin tahribatsız korozyon testleri

Polipirolün boya altı korozyonuna etkisi laboratuvarımızda yapılan daha önceki çalışmalarda incelenmiş ve bu tür korozyonu iyi bir şekilde koruduğu ispatlanmış idi [52]. Söz konusu çalışmada alüminyum levhalar polipirol kaplandıktan hemen sonra boyanmış ve boya kuruduktan hemen sonra korozyon testleri yapılmış; çalışma sonucunda polipirolün alüminyumu kromat primerinden daha iyi koruduğu görülmüş idi.

Tez çalışmamızın bu bölümünde ise; polipirol kaplanan numuneler, bir yıl laboratuvar koşullarında bekletildikten sonra boyandı. Numuneler kuruduktan sonra ise korozyon testleri yapıldı.

Bu şekilde bir çalışma yapılmasındaki amaç; polipirolün koruma kapasitesini test etmektir. Deney sonuçları aşağıda verildi.

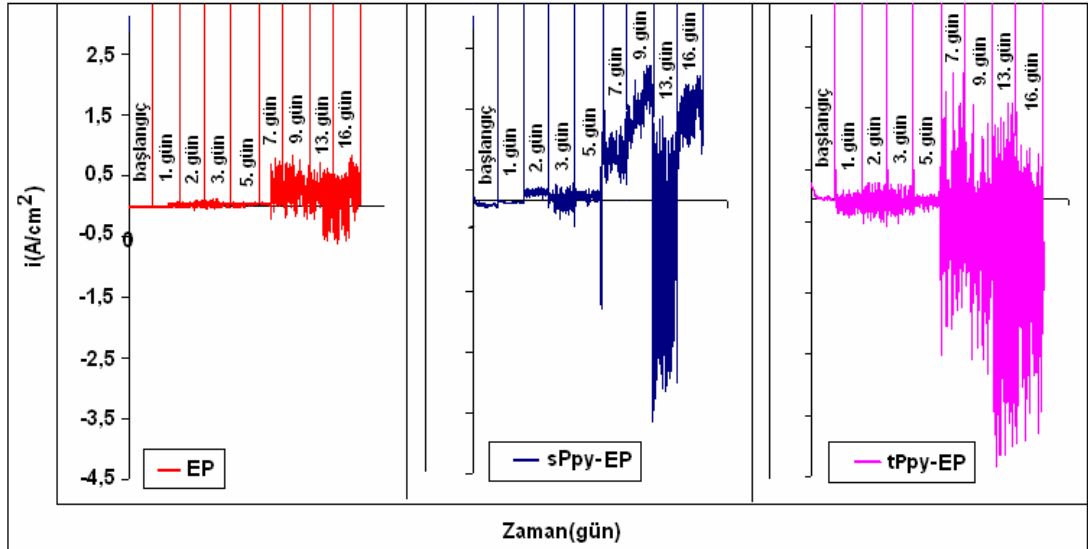


Şekil 4.13. EP, sPpy-EP ve tPpy-EP numunelerinin korozif ortamdaki açık devre potansiyellerinin günlere göre değişimi

Numunelerin açık devre potansiyelleri, numunenin korozif ortamda bekleme süresine göre incelendiğinde sPpy-EP numunesinde potansiyel değerlerinin diğerlerine göre daha pozitif ; EP numunesinin ise daha negatif olduğu görüldü (Şekil 4.13).

Buna göre sPpy numunesi kaplama altında oksit büyümesine en çok izin veren bir yapıya sahiptir.

Açık devre koşullarında devreden geçen serbest akımlar karşılaştırıldığında daha belirleyici sonuçlara ulaşılabildi (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. EP, sPpy-EP ve tPpy-EP numunelerinin açık devre koşullarındaki serbest korozyon akımlarının günlere göre değişimleri

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi polipirol ön kaplaması yapılan numunelerde epoksi boyaya göre oldukça yüksek akım değerleri görüldü. Çözelti analizleri yapıldığında ise ön kaplama yapılan numunelerden çözeltiliye karışan alüminyum miktarları, primersiz EP kaplamaya göre 2-6 kat daha yüksek bulundu (Çizelge 4.4).

Bu bulgulara göre ön kaplama yapıldıktan sonra uzun süre açıkta bekletilen numunelerde polipirolün korozyon inhibitörü etkisinin kaybolduğu görüldü.

Numunelerin ön kaplama şekline göre korozyon özellikleri karşılaştırıldığında potansiyel taraması ile kaplanmış polipirollü numunelerdeki (tPpy-EP) korozyonun, sabit potansiyel altında kaplanan (sPpy-EP) numunelere göre yaklaşık üç misli daha yavaş olduğu belirlendi (Çizelge 4.4). Laboratuvarımızda yapılan önceki çalışmada da potansiyel taramalı kaplamaların daha iyi sonuç verdiği görülmüştü [53].

Çizelge 4.4. EP, sPpy-EP ve tPpy-EP numunelerinin aşırı polarizasyonu sonucunda çözeltiye geçen alüminyum miktarları

Numune türü	EP	sPpy- EP	tPpy-EP
Çözeltideki Al (ppm)	0,71±0,31	4,11±0,60	1,34±0,19

Burada potansiyel taramalı polipirol (ön işlemlenmiş) numunesi ile ön işlem görmemiş epoksi numunesi, akım değerleri ve çözelti miktarları açısından karşılaştırıldığında dikkat çeken farklı bir durum gözlemlendi. tPpy-Ep numunesinin akım değerleri (7. günden sonra) EP numunesine göre beş kat büyük olmasına rağmen, çözeltiye geçen miktarlar iki kat büyük bulundu. Bunun sebebi ise tPpy-Ep numunesinin sulu ortamda bekleme süresi içinde yüzey alanı büyümesine rağmen, korozyonun aynı derecede büyümemesidir. Bu, Bölüm 4.3.1’de açıklandığı gibi boyanın yüzeye iyi yapışmadığını; bununla beraber açılan yüzeyde korozyonun da hızlanmadığını gösterir. Sonuç olarak Ppy ön kaplamalı numuneler havada bekletilerek boyandığında polipirolün, korozyon inhibitörü özelliğinin zayıfladığı düşünüldü. Havada bekleme süresinde Al yüzeyindeki polipirol kaplamaların koruyucu redoks özelliği zayıflar.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Deneysel Çalışma Prensipleri İle İlgili Sonuçlar

- Diğer korozyon ölçümlerinde önemli bir parametre olan açık devre potansiyel (ADP) değerleri, kaplama altı korozyonunu belirlemede tek başına yeterli olmadı. Elektrokimyasal parametrelerin kaplama cinsine göre farklı şekilde değerlendirilebileceği görüldü. Örneğin iyi bir korozyon inhibitörü kaplama altında olmayan metallerde genellikle potansiyelin artışı ve akımın azalması şeklinde karakterize edilirken kaplama altı korozyonunda filmin heterojen büyümesini gösteren potansiyelin artışı, boya altında daha hacimli bir film oluşmasına yol açtığı için boyayı gerer ve korozif ortamda boyanın yüzeyden daha kolay ayrılmasına yol açar. Kısaca potansiyelin artması durumunda boya altı korozyonu da artar. Bu boya için istenmeyen bir durumdur. Korozif ortamda bekleyen numunelerin potansiyel, potansiyel genliği ve akım değerlerinin daha küçük olması, kaplamanın boya altı korozyonuna karşı başarılı olduğunu gösterir.
- Bekleme süresi içinde empedans veya korozyon direncindeki artış (Şekil 4.12) korozif ortamda aktif koruma olduğunu gösterir.
- Boya altı korozyonunda akım artışları hem yüzey alanının büyümesinden hem de mevcut yüzeydeki elektrokimyasal korozyondan kaynaklanır. Bu yüzden çözelti analizleri ile de korozyonun incelenmesi faydalı olur.

5.2. Deneysel Sonuçlar

- Ppy kaplama ön işlemi yapılan alüminyum numuneler su bazlı boya ile boyandığında, korozyona karşı kromatlanan ve su bazlı boya ile boyanan numunelere göre daha iyi bir koruma sağladı (Çizelge 4.1).

- Karşıt elektrot olarak Pt yerine iki alüminyum elektrotun kullanıldığı, 650-850 mV potansiyel aralığında 10mV/s tarama hızında 4 dakika boyunca ve 0.3 M okzalik asit + 0.15 M pirol ortamında yapılan Ppy kaplamalar (tPpy), alüminyum yüzeyine sabit potansiyelde yapılan göre (sPpy) daha iyi bağlandı. Korozyon özelliği de yaklaşık üç kat daha iyi idi (Çizelge 4.4).
- Alüminyum yüzeyinde primer kaplama yapılmaksızın epoksi ve su bazlı boyalar uygulandığında, epoksi boyanın korozyon özelliğinin alüminyum yüzeyinde su bazlı boyaya göre daha üstün özellikte olduğu belirlendi. Epoksi boya yüzeyde daha yapışkan bir tabaka oluşturdu.
- Epoksi boyaya polipirol ilave edildiğinde boya kalınlaşarak yüzey aktivitesini kaybetti ve boyanın alüminyum yüzeyine yapışkanlığı azaldı. Bununla beraber boyada bulunan az miktardaki Ppy'nin ($\leq 0,01$) korozyonu yavaşlatabileceği görüldü.
- Pirol ilavesi epoksi boyanın alüminyum yüzeye olan koruyucu etkisini artırdı. Bu uygulama ile sağlanan koruma, kromatlama ön işlemleri görmüş numunelerden (K-EP) bile daha etkili oldu (Şekil 4.12).
- Boya altı primer Ppy kaplaması boyamadan önce açık havada uzun süre bekletilirse kaplamanın korozyona karşı koruyucu özelliğinin azalacağı belirlendi.

KAYNAKLAR

1. “Yedinci beş yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu raporu alüminyum”, *T.C Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı*, Ankara, 1-2 (1995).
2. Karacif, K., “Alüminyum polianilin iletken polimeri ile kaplanması, kaplamanın karakterizasyonu ve korozyon özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 57-58 (2005).
3. Schweitzer, P. A., “ *Corrosion Engineering Handbook*”, Marcel Dekker , New York , 99-155 (1996).
4. “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı”, *Demir dışı metaller sanayi özel ihtisas komisyonu raporu*, Ankara, 10 (2000).
5. Schafer, H., Stock, H. R., “Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering”, *Corrosion Science*, 47 (4): 953-964 (2005).
6. Schütze, M., “Fundamentals of high temperature corrosion”, *Materials Science and Technology – Corrosion and Environmental Degradation* , Wiley-Vch, Germany, 19(1): 67-130 (2000).
7. Brown, G. M., Shimizu, K., Kobayashi, K., Thompson, G. E., Wood, G. C., “The development of chemical conversion coatings on aluminium”, *Corrosion Science*, 35:253-256 (1993).
8. Fawzy, M. A., Sedahmed, G. H, “ The role of gas evolution in the kinetics of galvanic corrosion of aluminium in acid media”, *Surface Technology*, 22: 281-286 (1984).
9. Bayoumi, M. R., “The mechanics and mechanisms of fracture in stress corrosion cracking of aluminium alloys”, *Engineering Fracture Mechanics*, 54: 879-889 (1996).
10. Yalçın, H., Koç, T., “*Katodik Koruma*”, Palme, Ankara, 34-52 (1999).
11. Tsai, W. T., Duh, J. B., Yeh, J. J., Lee, J. J., Chang, Y. C., “Effect of pH on stress corrosion cracking of 7050-T 7451 aluminium alloy in 3,5 wt % NaCl solution”, *Corrosion Science*, 46(6): 444-449 (1990).
12. Kıyak , T., “Alüminyumun (Katodik) korozyonunun pH 4-6 aralığında sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 36-37, 53-55 (1995).

13. Seri, O., Furumata, K., "Effect of Al-Fe-Si intermetallic compound phases on initiation and propagation of pitting attacks for aluminium 1100", *Materials and Corrosion*, 53: 111-120 (2002).
14. Weisstuch, A., Carter, D. A., Nathan, C. C., "Chelation compounds as cooling water corrosion inhibitors", *National association of Corrosion Engineers*, 26: 40-536 (1970).
15. Aydın, H., "Alüminyum korozyonunun inhibisyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 69-70 (1995).
16. Doulami, S., Beligiannis, K., Dimogerontakis, T., Ninni, V., Tsangaraki-Kaplanoglou, I., "The influence of some triphenylmethane compounds on the corrosion inhibition of aluminium", *Corrosion Science*, 46: 1765-1776 (2004).
17. Richardson, F. A., Wood, G. C., "A study of the pitting corrosion of Al by scanning electron microscopy", *Corrosion Science*, 10: 313-323 (1970).
18. Baum, W. L., Wild, T. J., Salomon, J. S., "Characterisation of thin anodised films on aluminum with soft x-ray spectroscopy", *Electrochemical Society Journal*, 123: 72-75 (1976).
19. Godard, H.P., Jepson, W.B., Bothwell, M.R., Kane, R.L., "The Corrosion of Light Metal", *The electrochemical Society*, 3-69 (1967).
20. Yalçın, H., Koç, T., *Elektrokimya*, Palme, Ankara, 99-112 (2000).
21. Aksüt, A. A., "İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizmaları", *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*, 249:18 (1982).
22. Schreier, L. L., "*Corrosion of Metal and Alloys, Corrosion*", Vol.I., 82 (1970).
23. Moon, S. M., Pyun, S. I., "The corrosion of pure aluminium during cathodic polarization in aqueous solutions", *Corrosion Science*, 39:399-408 (1997).
24. Kıyak, T., "Selülozik ve akrilik boyalar kullanarak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyum korozyonunun gürültü ölçme tekniği ile incelenmesi", 7. *Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, İstanbul, 266-275 (2000).
25. Sedef, A. G., "Polipirrol-poliamid / metal eklemlerinin hazırlanması ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Tokat, 5-6, 16-18 (2002).
26. Seanor, D. A., "Electrical conduction in polymers", *Electrical properties of polymers*, New York, 1-58 (1982).

27. Talaie, A., "Conducting polymer based pH detector: a new outlook to pH sensing technology", *Polymer*, 38(5) :1145-1150 (1997).
28. Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, New York, 1: 26 (1989).
29. Matarredona, O. M., Mach, K., Rieger, M. M., O'Rear, E. A., "Alteration of wettability and inhibition of corrosion in narrow aluminium 7075 gaps by thin polymer films", *Corrosion Science*, 45: 2541-2562 (2003).
30. Scholl, H., Jimenez, M. M. D., "The application of 1-hydroximidazole-3-N-oxides as aluminium corrosion inhibitors in alkaline solutions", *Corrosion Science*, 33(12) :1967-1978 (1992).
31. Su, W., Iroh, J. O., "Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines", *Electrochimica Acta*, 44: 2173-2184 (1999).
32. Şahin, D., "Polipirolün Sentezi, karakterizasyonu ve elektroeolojik özelliklerinin incelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-34 (1999).
33. Cho, G., Jang, J., "Enhanced adhesion of polypyrrole film through a novel grafting method", *Journal of Materials Chemistry*, 9(2): 345-347 (1999).
34. Toshima, N., Hara S., "Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers", *Progress in Polymer Science*, 20(1): 155 (1995).
35. Machida, S., Miyata, S., Techagumpuch, A., "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", *Synthetic Metals*, 31: 311-318 (1989).
36. Martins, J. I., Reis, T. C., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E. A., Martins, L., "Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion", *Corrosion Science*, 46: 2361-2381 (2004).
37. Conroy, K. G., Breslin, C. B., "The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties", *Electrochimica Acta*, 48: 721-732 (2003).
38. Iroh, J. O., Su, W., "Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process", *Electrochimica Acta*, 46: 15-24 (2000).
39. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gadrini G. P., "Electrochemical polymerization of pyrrole", *J. C. S. Chem. Comm.*, 635-636 (1979).

40. Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A. F., "Spectroelectrochemical study of polypyrrole films", *Journal of Electrochemical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 149(1-2): 13,101 (1983).
41. Ansari, R., Wallance, G. G., "Effect of thermal treatment on the electrochemical properties of conducting polypyrrole polymers", *Polymer*, 35 (11): 2372-2377 (1994).
42. Muenstedt, H., Naarmann, H., Koehler, G., "Electrical conductivity of modified polyacetylenes and polypyrroles", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 118 (1-4): 36-129 (1985).
43. Machida, S., Miyata, S., Techagumpuch, A., "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole" *Synthetic Metals*, 31(3): 311 (1989).
44. Murthy, A. S., Reddy, K. S., "Preparation of polypyrrole in aqueous media", *Journal of Materials Science Letters*, 3(8): 745 (1984).
45. Toshima, N., Hara S., "Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers", *Progress in Polymer Science*, 20(1): 155 (1995).
46. Osaka, T., Ogano, S., Naoi, K., "Electroactive polyaniline deposit from a nonaqueous solution", *Journal of the Electrochemical Society*, 135(2): 539 (1998).
47. Körbahti, B. K., "Boya endüstrisi su bazlı boya atık suyu ve tekstil endüstrisi atık suyunun alektrokimyasal olarak arıtılması için sistem tasarlanması ve proses geliştirilmesi", Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 24-27 (2003).
48. Taze, N., "Şehir ve endüstri atmosferinde bulunan kükürtdioksidin çeşitli yapı malzemelerine etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 24-25 (2003).
49. Ives, D. J. G., Janz, G. J., "Reference Electrodes", *Academic Press*, New York, 36 (1961).
50. Skoog, D. A., Holler, F. L., Nieman, G., *Principles of Instrumental Analysis*, 592 (1999).
51. Kızıllıkan, A., "Polipirol ile kaplanmış çelikler ve çevreye zararlı fosfatlanmış çeliklerin boya altı korozyon davranışlarının karşılaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 72-74 (2006).
52. Mamaş, S., "Alüminyumun polipirol filmlerle kaplanması ve korozyona karşı etkinliğinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 81 (2003).

53. Mamaş, S. ve Kıyak, T., “Alüminyumun iletken polimer polipirol ile kaplanması”, **16. Ulusal Kimya Kongresi**, Konya, 796 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜMÜŞ, Mehmet
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 15.12.1981 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (505) 915 06 78
e-mail : mehmetgum2000@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2007
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	2004

İş Deneyimi Özel Aydın Eğitim kurumları (2004-2007)

Yabancı Dil İngilizce

Hobiler Kitap okumak, spor yapmak