

**POLİPİROLLE KAPLANMIŞ ÇELİKLER VE ÇEVREYE ZARARLI
FOSFATLANMIŞ ÇELİKLERİN BOYA ALTI KOROZYON
DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRILMASI**

Aysel KIZILKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2006
ANKARA**

Aysel KIZILKAN tarafından hazırlanan POLİPİROLLE KAPLANMIŞ ÇELİKLER VE ÇEVREYE ZARARLI FOSFATLANMIŞ ÇELİKLERİN BOYA ALTI KOROZYON DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Abbas AKSÜT

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliğiyle ÇEVRE BİLİMLERİ Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Abbas AKSÜT

Üye : Prof. Dr. Mübeccel ERGUN

Üye : Doç. Dr. Tülin KIYAK (Danışman)

Üye : Doç. Dr. F. Dilek SANİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. İpek İMAMOĞLU

Tarih : 05/12/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

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.

Aysel Kızıllan

**POLİPİROLLE KAPLANMIŞ ÇELİKLER VE ÇEVREYE ZARARLI
FOSFATLANMIŞ ÇELİKLERİN BOYA ALTI KOROZYON
DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Aysel KIZILKAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Aralık 2006**

ÖZET

Bu çalışmada, yumuşak çelik numuneler üzerinde potansiyel tarama yöntemiyle, çevresel kararlılığa sahip polipirol kaplamalar oluşturuldu. Daha sonra Ppy'nin çeşitli boyalar altına primer olarak uygulanması durumunda, kaplama altı çelik korozyonuna karşı etkileri elektrokimyasal korozyon yöntemleri ile incelendi. Çalışmada ayrıca, boya altı korozyonunun incelenmesi için yeni yaklaşımlar önerildi. Tahribatlı ve tahribatsız elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen korozyon bulguları, fosfatlama işlemi yapılarak boyanan ve herhangi bir ön işlem görmeyen boyalı numuneler ile kıyaslandı. Sonuçlar, çeliğin korozyon direncini en fazla arttıran uygulamanın epoksi boya altındaki polipirol kaplamalar olduğunu gösterdi.

Bilim Kodu : 903.1.118
Anahtar Kelimeler : İletken Polimer, Polipirol, Korozyon, Çelik
Sayfa Adedi : 106
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Tülin KIYAK

**COMPARING UNDER DYE CORROSION BEHAVIOURS OF
POLYPYRROLE COVERED STEELS WITH PHOSPHATED STEELS
WHICH ARE HARMFUL FOR ENVIRONMENT**

(M.Sc. Thesis)

Aysel KIZILKAN

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

December 2006

ABSTRACT

In this study, the electrodeposition of polypyrrole that have a good environmental stability on mild steel and corrosion protective properties of this coating was investigated in various deposition conditions. The polypyrrole coating was successfully performed by using cyclic voltametry. New methods have been proposed for the investigation of corrosion of the metal surface under the paint coating. The corrosion inhibition effect of polypyrrole was determined by using destructive and nondestructive electrochemical methods. Under epoxy and water based dyes, corrosion properties of polypyrrole coating were compared with phosphated steel and steel without any processing. Results showed that under epoxy dye polypyrrole coating, that have a relatively high conductivity, improved the corrosion resistance of steel, making synergetic effect in chloride contained media.

Science Code : 903.1.118
Key Words : Conductive Polymer, Polypyrrole, Corrosion, Steel
Page Number : 106
Adviser : Ass. Prof. Dr. Tülin KIYAK

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca beni yönlendiren ve her konuda destek olan Sayın Hocam Doç. Dr. Tülin KIYAK'a ve laboratuarda çalıőan tüm öğrenci arkadaşlarıma sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyerek her türlü fedakarlığı gösteren aileme teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	7
2.1. Korozyon ve Çeşitleri.....	7
2.1.1. Genel korozyon.....	9
2.1.2. Galvanik korozyon.....	9
2.1.3. Aralık korozyonu.....	10
2.1.4. Çukur korozyonu.....	12
2.1.5. Kabuk altı korozyon.....	13
2.1.6. Filiform korozyon.....	14
2.1.7. Seçimli korozyon.....	15
2.1.8. Taneler arası korozyon.....	15
2.1.9. Erozyonlu korozyon.....	16
2.1.10. Kavitasyon (oyuk hasarları).....	17

Sayfa

2.1.11. Gerilmeli korozyon çatlaması (stres korozyon).....	18
2.1.12. Yorulmalı korozyon.....	19
2.1.13. Hidrojen kırılmalılığı.....	19
2.1.14. Kaçak akım korozyonu.....	20
2.1.15. Mikrobiyolojik korozyon.....	20
2.2. Pasiflik.....	21
2.3. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri.....	23
2.4. Fosfatlama.....	24
2.4.1. Fosfatlama işlemi.....	25
2.4.2. Fosfatlama işleminde kullanılan kimyasalların çevre açısından sakıncaları.....	26
2.5. İletken Polimerler.....	28
2.5.1. Elektrokimyasal polimerleşme mekanizması.....	28
2.5.2. İletken polimerlerin redoks özellikleri.....	29
2.5.3. İletken polimer filmlerin iyon değişim özellikleri.....	31
2.5.4. Polimer filmler elektrotların diğer elektrotlarla karşılaştırılması.....	32
2.5.5. İletken polimerlerin korozyondan koruma mekanizması.....	33
2.5.6. İletken polimerlerin korozyon çalışmalarında kullanılması.....	34
2.5.7. Polipirolün korozyon çalışmalarında kullanılması.....	35
2.6. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler.....	38
2.6.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi.....	38
2.6.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi.....	41

	Sayfa
2.6.3. Potansiyodinamik metot.....	43
2.6.4. Dönüşümlü polarizasyon.....	43
2.6.5. Elektrokimyasal gürültü tekniği.....	44
3. MATERYAL VE METOT.....	46
3.1. Çalışma Elektrodunun Özellikleri ve Deneye Hazırlanması.....	46
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	47
3.3. Metal Kaplama Düzeneği.....	47
3.4. Çelik Elektrodun Polipirol ile Kaplanması.....	49
3.4.1. Sabit potansiyelde elde edilen polipirol kaplamalar.....	49
3.4.2. Potansiyel taraması yapılarak elde edilen polipirol Kaplamlar.....	49
3.5. Çelik Elektrodun Fosfatlanması.....	50
3.6. Yüzey Boyama İşlemleri.....	50
3.7. Mekanik Aşındırma.....	52
3.8. Elektrokimyasal Korozyon Testleri.....	53
3.8.1. Elektrokimyasal korozyon ölçümlerinde kullanılan cihazlar.....	53
3.8.2. Referans elektrot ve karşı elektrot.....	54
3.9. Yüzey Görüntülerinin Takibi.....	55
3.10. Elektrokimyasal Bulguların Elde Edilmesi.....	56
3.10.1. Tahribatsız korozyon testleri.....	56
3.10.2. Tahribatlı (aşırı polarizasyon) korozyon testleri.....	59
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	62

Sayfa

4.1. Boya ve Kaplama Altından Korozyona Uğrayan Bir Yumuşak Çeliğin Elektrokimyasal Korozyonunu Belirlemede Temel Prensipler ve Ölçüm Parametreleri.....	62
4.2. Epoksi Boya Uygulanan Numunelerin Korozyon Çalışmaları.....	63
4.2.1. Epoksi boya uygulanan numunelerin tahribatsız korozyon testleri.....	63
4.2.2. Çelik yüzeyindeki polipirol primer kaplamaların korozyondan koruma mekanizmaları ve sinerjetik etki.....	69
4.2.3. Epoksi boya uygulanmış numunelerin tahribatlı (aşırı polarizasyon) korozyon testleri.....	75
4.3. Su Bazlı Boya Uygulanan Numunelerde Korozyon Çalışmaları.....	77
4.3.1. Çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı boyalar.....	77
4.3.2. Fosfatlama ve Ppy kaplama ön pasifleştirme sonrası çelik yüzeyine uygulanan su bazlı boya.....	81
4.3.3. Polipirol kaplanan çelikler üzerindeki çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı boyalar.....	85
4.4. Epoksi ve Su Bazlı Boya Uygulamalarının Çeliğe Kazandırdıkları Korozyon Özellikleri Açısından Karşılaştırılması.....	89
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	97
5.1. Astar ve Boya Uygulamalarının Çeliğin Boya Altı Korozyonuna Etkileri.....	97
5.2. Yöntem ile İlgili Sonuçlar.....	98
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	106

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Çalışma elektrotlarının (çeliğin) kimyasal bileşimi	46
Çizelge 3.2. Epoksi boya ile kaplanan numune kodları ve özellikleri	51
Çizelge 3.3. Su bazlı boya ile kaplanan numune kodları ve özellikleri	52
Çizelge 4.1. Epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları.....	66
Çizelge 4.2. Epoksi boya ile kaplanan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	76
Çizelge 4.3. İçine çeşitli oranlarda pirol ilave edilen su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları.....	79
Çizelge 4.4. Çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı boya ile kaplanan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	80
Çizelge 4.5. Su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları.....	83
Çizelge 4.6. Fosfatlama ve Ppy primer kaplama ön işlemi yapılan ve ön işlem uygulanmayan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	84
Çizelge 4.7. Ppy kaplama ön işlemi yapılan ve uygulanan su bazlı boyaya çeşitli oranlarda pirol ilave edilen çelik numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları.....	87
Çizelge 4.8. Ppy kaplama ön işlemi yapılan ve uygulanan su bazlı boyaya çeşitli oranlarda pirol ilave edilen çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	88
Çizelge 4.9. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanan numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları.....	92

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.10. Su bazlı ve epoksi boya uygulanan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametrelerinin karşılaştırılması	93
---	----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması.....	28
Şekil 2.2. Redoks özelliği olan iletken polimerlerde iletme mekanizması.....	31
Şekil 2.3. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	39
Şekil 2.4. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi.....	42
Şekil 2.5. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi.....	44
Şekil 3.1. Farklı numuneler için elde edilen açık devre potansiyellerinin zamana göre değişimi.....	56
Şekil 3.2. Açık devre potansiyellerindeki serbest korozyon akımlarının zamana göre değişimi.....	57
Şekil 3.3. Anodik - katodik küçük polarizasyon eğrileri.....	58
Şekil 3.4. R_p değerlerinin numune türüne göre değişim ve dağılımları.....	58
Şekil 3.5. Numunelerin potansiyel duvarının elde edilmesi.....	60
Şekil 4.1. Epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyellerinin (E_{ADP}) ve korozyon potansiyellerinin (E_{KOR}) günlere göre değişimleri.....	64
Şekil 4.2. Epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (I_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri.....	65
Şekil 4.3. Şekil 4.2'deki E_{KOR} , I_{KOR} ve R_p serbest korozyon bulgularının numune cinsine göre tüm günlerin toplu olarak Değerlendirilmesi.....	68
Şekil 4.4. EP-fos numunesinin günlere göre potansiyel gürültü genliği.....	69
Şekil 4.5. EP-PPY numunesinin günlere göre potansiyel gürültü genliği.....	70
Şekil 4.6. EP-fos numunesinin günlere göre akım gürültü genliği.....	70
Şekil 4.7. EP-PPY numunesinin günlere göre akım gürültü genliği.....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. Epoksi boya ile kaplanan numunelerin serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi.....	74
Şekil 4.9. Epoksi boya uygulanan numuneler için elde edilen potansiyel duvarı grafikleri.....	75
Şekil 4.10. Potansiyel taramasıyla ve sabit potansiyelle Ppy kaplanan çelik numunelerin potansiyel duvarı grafikleri.....	76
Şekil 4.11. İçine çeşitli oranlarda pirol ilave edilen su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (I_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri.....	78
Şekil 4.12. Çelik üzerindeki çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı kaplamaların, serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi.....	79
Şekil 4.13. Çeşitli oranlarda pirol ilave edilmiş su bazlı boya ile kaplanan numunelerin anodik-katodik akım yoğunluklarının (mutlak değerlerinin) uygulanan potansiyele göre değişimi.....	80
Şekil 4.14. Su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (I_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri.....	82
Şekil 4.15. Çelik üzerindeki su bazlı kaplamaların, serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi.....	83
Şekil 4.16. Su bazlı boya ile kaplanan numunelerin anodik-katodik akım yoğunluklarının (mutlak değerlerinin) uygulanan potansiyele göre değişimi.....	84
Şekil 4.17. Ppy kaplama ön işlemi yapılan ve uygulanan su bazlı boyaya çeşitli oranlarda pirol ilave edilen çelik numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (I_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri.....	86

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Ppy ile kaplanmış ve çeşitli oranlarda pirol ilave edilmiş su bazlı kaplamaların serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi.....	87
Şekil 4.19. Ppy ile kaplanmış ve çeşitli oranlarda pirol ilave edilmiş su bazlı boya ile kaplanan numunelerin anodik-katodik akım yoğunluklarının (mutlak değerlerinin) uygulanan potansiyele göre değişimi.....	88
Şekil 4.20. Epoksi ve su bazlı boya uygulanan numunelerin polarizasyon eğrileri.....	89
Şekil 4.21. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanan numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (I_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri.....	91
Şekil 4.22. Su bazlı ve epoksi boya uygulanan çelik numunelerin serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi.....	92
Şekil 4.23. Epoksi ve su bazlı boya ile boyanmış numunelerin potansiyel duvarları.....	93
Şekil 4.24. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanmış numunelerin akım gürültü grafiği.....	94
Şekil 4.25. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanmış numunelerin potansiyel gürültü grafiği.....	94
Şekil 4.26. Su bazlı ve epoksi boya uygulanan çeşitli numunelerin ortalama akım genliklerinin değerleri.....	96

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Çelik bir boru üzerinde korozyon oluşumu.....	8
Resim 2.2. Çukur korozyonu mekanizması.....	13
Resim 2.3. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu.....	22
Resim 3.1. Elektrokimyasal kaplamanın yapıldığı potansiyostat / galvanostat cihazı.....	48
Resim 3.2. Galvanostat düzeneğine bağlanarak Ppy kaplamanın yapıldığı deney hücresi.....	48
Resim 3.3. Potansiyel taramalı polarizasyonla Ppy kaplanan çelik elektrotların genel görüntüsü.....	50
Resim 3.4. Numunenin çizilen bölgesi.....	52
Resim 3.5. 0,1M NaCl içeren ortamda çeşitli boyalar ile kaplanmış çelik elektrotların korozyon ölçümlerinde kullanılan düzenek.....	54
Resim 3.6. Kullanılan referens ve karşı elektrotlar.....	55
Resim 3.7. Trinoküler metal foto mikroskobu.....	55
Resim 4.1. Epoksi boya uygulanan numunelerin metal mikroskobu ile 0,1M NaCl koroyon ortamında 48 saat bekletildikten sonra çekilen yüzey fotoğrafları.....	67
Resim 4.2. Çelik yüzeyinde Ppy film olması ve olmaması hallerinde korozyon durumu.....	72
Resim 4.3. Epoksi ve su bazlı boya uygulanan numunelerin metal mikroskobu ile 0,1M NaCl koroyon ortamında 48 saat bekletildikten sonra çekilen fotoğrafları.....	90

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
E	Potansiyel
i	Akım
R_p	Polarizasyon direnci
E_{KOR}	Korozyon potansiyeli
E_{i=0}	Sıfır akım potansiyeli
i_{KOR}	Korozyon akımı
A	Amper
μA	Mikroamper
mA	Miliamper
(dE/di)_{i→0}	Polarizasyon eğrisinin eğimi
β_a	Anodik tafel eğimi
β_c	Katodik tafel eğimi
ADP	Açık devre potansiyeli
Q	Yüzey yükü
Q_a	Anodik yüzey yükü
Q_k	Katodik yüzey yükü
Q_{net}	Net yüzey yükü
ΔE_{PD}	Potansiyel duvarı genişliği
i_{KS}	Son indirgenme potansiyelindeki akım miktarı
i_{AS}	Son yükseltgenme potansiyelindeki akım miktarı
cm	Santimetre
mm	Milimetre
V	Volt
mV	Milivolt

Kısaltmalar	Açıklama
EP	Epoksi boya
N	Numune
PANI	Polianilin
Ppy	Polipirol
PY	Pirol
SB	Su bazlı boya

1. GİRİŞ

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

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

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

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

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

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

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

Düşünülen alternatif inhibitörlerden en önemlisi, iletken polimer kaplamalardır. İletken polimerler mekanik özellikleri ile metallerin, elektronik ve optik özellikleri ile yarı iletkenlerin [5] ve kolay işlenebilmeleriyle polimerlerin özeliğine sahiptir. 1916'da ilk defa sentezlenen iletken polimerler [6], inorganik yarı iletkenler gibi elektrik akımını ileten çeşitli dalga boylarındaki ışımaları absorplayan [7] ve fosfor, krom bileşikleri gibi redoks özelliklerine sahip [8, 9] çok yönlü polimerik maddelerdir.

İletken polimerleri sentezlemek üzere ilk çalışmalar pirol, tiyofen, anilin ve bunların türevleri olan bileşiklerin kimyaca inert olan altın, platin, grafit, camsı karbon gibi elektrotlar üzerinde anodik elektropolimerizasyonu ile homojen ve yapışkan bir iletken polimer film oluşturulabilmiştir [10-12]. Oluşan filmlerin bazı sıra dışı mekanik ve elektronik özelliklere sahip olması, bunların teknolojik açıdan çok yararlı olabilecekleri fikrini ortaya koymuştur. Bu filmler oksitlenmiş halde oldukça yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler [13].

İletken polimerler, tersinir yükseltgenme ve indirgenme özelliklerine bağlı olarak, korozif ortamdaki iyon ve moleküllerle kaplandığı metal yerine reaksiyona girerek metali korozyona karşı koruyabilir [14]. Buna ilave olarak, aşındırıcı kimyasal reaktifler için fiziksel bir engel oluşturabildiği gibi içerdği polar gruplar da, polimerik inhibitör gibi davranarak kaplandıkları malzemenin korozyon direncini yükseltebilir [15-19]. Bu yolla kaplanan metalin korozyon

ortamındaki potansiyeli korozyon reaksiyon hızının düşük olduğu bir değerde kalır. Yani soy olmayan alüminyum ve demir gibi bir metal, iletken polimer kaplandığında pahalı soy metal kullanımını gerektiren birçok yerde kullanılabilir. Böyle bir uygulamanın; biyokimyasal kapasitörlerin [20], anahtar devrelerinin, küçük elektronik aletlerin, doldurulabilir batarya [21] ve gaz - ısı - ışık sensörlerinin üretiminde [22] nano teknolojiye yönelik yeni ufuklar açması da beklenmektedir.

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

- ✓ Polipirol (Ppy) gibi bazı iletken polimerlerin sentezlenmesi sırasında sulu çözeltilerin kullanılması çevre açısından daha az zararlı olduğu gibi, atıkların işlenmesi problemi ortadan kalkar ve maliyet düşer [23].
- ✓ Polimerin oluşumu ve kaplanma tek basamakta olabilecek bir işlemdir ve ucuzdur [22].
- ✓ Metal yüzeyinde elektrokimyasal biriktirme sırasında, çözeltideki merlerin (mono, di tri, vb.) çözelti polimerizasyonun devam etmesi ile kararlılık kazanması ve doğal ortamlarda hemen oksitlenerek radikalik aktifliğini kaybetmesi; kaplama atıklarını fosfat-kromat ve nitrit atıklara kıyasla büyük ölçüde çevresel kararlılığa ulaştırır [24, 25].
- ✓ Elektropolimerizasyon normal koşullarda yani oda sıcaklığında düşük akım yoğunluğu ya da potansiyellerde (minimum enerji ile) gerçekleştirilebilir [26].
- ✓ Polimerin iletkenliği ve çeşitli özellikleri kullanım amacına bağlı olarak, akım yoğunluğu, monomer tipi, monomer konsantrasyonu, elektrolit tipi, elektrolit konsantrasyonu, ortam pH'sı ve reaksiyon süresi değiştirilerek ayarlanabilir [13].

Pirolün alüminyum, çelik, bakır, demir(III), pirinç ve çinko gibi metaller üzerinde elektropolimerizasyonla biriktirilmesi ile ilgili çalışmalar, kaplama

kalitesini geliştirmek ve kullanım amacına yönelik yeni sentezler üretmek için giderek yaygınlaşmaktadır [27-37].

Amaç ve Kapsam:

Bu çalışmadaki başlıca amaç, çevre için sakıncalı olan fosfatlama işlemine alternatif Ppy uygulamalar ile kaplama altı çelik korozyonunu engellemek ve çeşitli kaplamalar için kaplama altı korozyon eğiliminin pratik olarak karşılaştırılabileceği bir deney düzeni geliştirmektir.

Çeşitli çelikler üzerine Ppy kaplamalar daha önceki çalışmalarda yapılmıştır [38-44]. Ancak çeşitli kaplama parametrelerine göre elde edilen Ppy kaplamaların korozyon özellikleri birbirinden oldukça farklıdır [22]. Üstelik kaplanan malzemelerin korozyon özellikleri ve kaplama kalitesi de kaplandıkları metalin cinsine göre değişmektedir.

Literatürde metaller üzerine kaplanmış Ppy'nin malzemeye boya altından koruyucu özellik kazandırabileceği bildirilmiştir [45-48]. Bununla beraber alüminyum dışında [49-53], boya altı korozyonuna karşı Ppy ve diğer iletken polimer uygulamalarına rastlanmamıştır.

Boya altı korozyon çalışmaları, metalin korozif çevre ile bire bir temas ettiği diğer korozyon çalışmalarından daha farklı ve oldukça karmaşıktır. Çünkü boyanın zayıflayan bölgesinden başlayan korozyon, çevredeki çeşitli korozif iyon ve moleküllerin boya altına farklı oranlarda nüfuz etmesi ile birbirinden çok farklı hızlarda yürüyen birçok mikro-lokal pil oluşturabilir ve bu oluşum zamana göre hızlanabilir veya yavaşlayabilir. Yapılan ölçümlerin yüzeydeki doğal korozyon eğilimini değiştirmemesi ve bu eğilimlerin karşılaştırmalı olarak takip edilebilmesi, değerlendirmelerin doğruluğu açısından çok önemlidir.

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

Bu çalışmada, çelik yüzeyini korozyondan korumak için yapılan fosfatlama (primer) işlemine alternatif ve çevresel kararlılığa sahip Ppy kaplamalar ve bu kaplamaların üzerine uygulanan epoksi ve su bazlı boyaların çeliğe kazandırdığı korozyon özellikleri yeni önerilen veri saçılma grafikleri ve gürültü ölçüm tekniği kullanılarak yukarıda anlatılan şekilde araştırıldı. Bu yeni değerlendirme tekniklerinden elde edilen sonuçlar, bilinen yöntemlerle karşılaştırılarak (polarizasyon eğileri, potansiyel duvarı vb.) yöntemlerin geçerliliği onaylandı. Çelik malzeme olarak, sanayide en çok kullanılan yumuşak çelik (karbon çeliği) seçildi.

Çalışmalar aşağıdaki genel çerçevede yapıldı:

- Çelik yüzeyinde boya altından yürüyen korozyon için elde edilen elektrokimyasal bulgular, boya altı lokalize korozyon eğilimini kısa zamanda belirleyecek şekilde düzenlendi ve değerlendirildi.
- Boya ve kaplama altına tek aşamada uygulanabilen [22] ve çevre açısından fosfatlamaya göre çok daha az sakıncalı olan Ppy primerlerin [23], malzemeye kazandırdığı korozyon direnci, mevcut uygulamaların en çok tercih edileni olan fosfatlanmış numuneler ile kıyaslandı.
- Çelik üzerinde sabit ve taramalı polarizasyon olmak üzere iki farklı yöntemle biriktirilen Ppy kaplamaların epoksi ve su bazlı boya primeri olarak kullanıldığında, çeliğe kazandırdığı korozyon dirençleri kıyaslandı.

- Su bazlı ve epoksi boyalar ve bu boyalara çeşitli oranlarda pirol ilavesi ile elde edilen boyalar; fosfatlanmış, Ppy kaplanmış ve herhangi bir ön işlem yapılmamış çelik üzerine uygulanarak malzemenin kazandığı korozyon dirençleri karşılaştırıldı.

- Elde edilen çeşitli elektrokimyasal bulguların değerlendirilmesi ile, Ppy kaplamaların korozyonu engelleme mekanizması tartışıldı.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, korozyona karşı en dirençli uygulamanın, epoksi boya altına potansiyel tarama yöntemi ile elektrokimyasal yoldan biriktirilen Ppy kaplamalar olduğu belirlendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Korozyon ve Çeşitleri

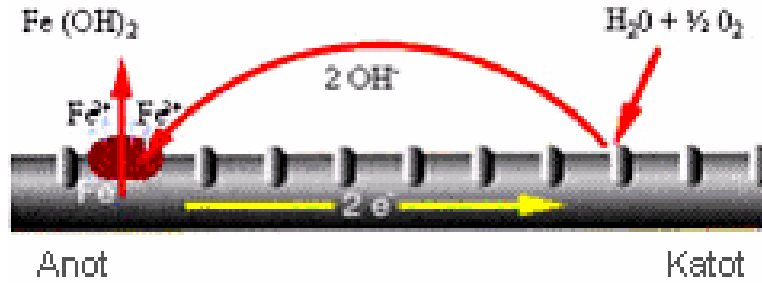
Korozyon en genel anlamda, malzemelerin çevre etkisiyle bozularak kullanılamaz hale gelmesidir. Ancak bu tarif daha çok metal veya alaşımlarının buldukları ortam ile kimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerinin kaybetmesi anlamında kullanılır.

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

Korozyon kayıplarının, Amerika Birleşik Devletinde bir yılda 70 -100 milyar \$'n üzerinde olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde de geniş kapsamlı bir araştırma olmamasına rağmen, korozyon kayıplarının gayri safi milli hasılanın yaklaşık %5'ini oluşturduğu tahmin edilmektedir [2]. Bu kayıpların da %50'sinin önlenabilir nitelik taşıdığı tahmin edilmektedir. Korozyon sonucu ortaya çıkan fakat, metal kaybı gibi açıkça görünmeyen çeşitli kayıplar da söz konusudur [3]. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz:

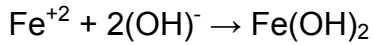
- Malzemenin delinmesi ile oluşan ürün kaybı,
- Çevreye yayılan ürünün neden olduğu kirlilik ve zararlı etkiler,
- Ürünün yanıcı olması durumunda yangın veya patlama tehlikesi, şehir suyuna karışması durumunda salgın hastalık tehlikesi,

- İşletmenin durması sırasındaki ekonomik kayıplar,
- Korozyona uğrayan malzemenin değiştirilmesi için harcanan işçilik.

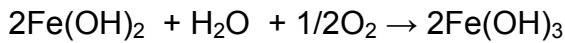


Resim 2.1. Çelik bir boru üzerinde korozyon oluşumu

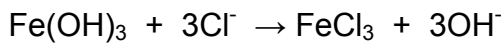
Resim 2.1'deki anot ve katotta oluşan Fe⁺² ve OH⁻ iyonları birleşerek yüzeyde oksitlenme meydana getirirler.



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



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



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

2.1.1. Genel korozyon

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

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

2.1.2. Galvanik korozyon

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

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

- ✓ Galvanik dizide birbirine yakın metaller seçilir.
- ✓ Küçük anot - büyük katot etkisinden kaçınılmalıdır.

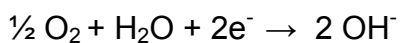
- ✓ Ortamın korozifliğini azaltmak için ortama inhibitör eklenebilir.
- ✓ Her iki metale karşı anodik davranan üçüncü bir metal kullanılabilir (katodik koruma).
- ✓ Anodik parçalar kolay değiştirilebilecek biçimde tasarlanır ya da daha uzun dayanması için daha kalın yapılır.

2.1.3. Aralık korozyonu

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

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

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



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



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



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

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

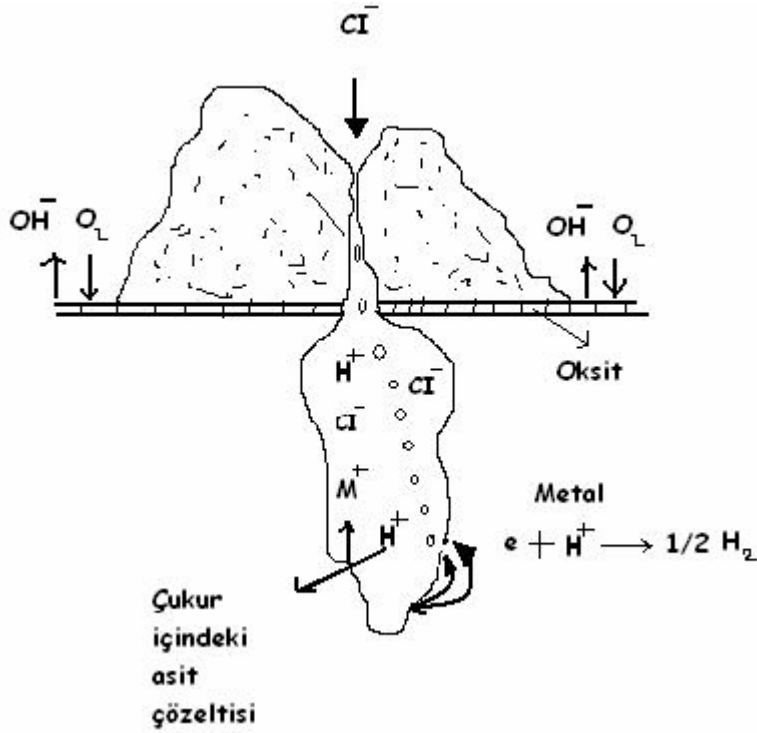
Aralık korozyonunu önlemek veya azaltmak için aşağıdaki yöntemler uygulanır:

- ✓ Perçin ve civata ile birleştirmeler yerine lehim kullanılır.

- ✓ Kaplar, tam boşaltma sağlayabilecek bir tasarımda yapılmalıdır. Keskin köşelerden ve durgun bölgelerden kaçınılmalıdır. Tam boşaltma yıkama ve temizlemeyi kolaylaştırır ve kabın dibinde çökelmeleri önler.
- ✓ Donanımlar sık sık denetlenmeli ve çökelekler sık sık uzaklaştırılmalıdır.
- ✓ Mümkün ise, proses sırasında asılı tanecikler (süspansiyonlar) uzaklaştırılmalıdır.
- ✓ Boru hatlarında, ortamın her yerde aynı olmasına dikkat edilmelidir.
- ✓ Mümkün olduğu kadar teflon gibi absorblayıcı olmayan katı contalar kullanılmalıdır.

2.1.4. Çukur korozyonu

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



Resim 2.2. Çukur korozyonu mekanizması

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

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

2.1.5. Kabuk altı korozyon

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

olur. Kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken, kabuk çevresi katot olarak korunur.

2.1.6. Filiform korozyon

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

Filiform korozyonu mekanizması çatlak korozyonun oluşum mekanizması gibidir. Korozyon kaplamanın zayıf bir noktasından başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Kaplama su geçirmediği takdirde korozyon olayı olmaz. Korozyonun başladığı noktada oksijen konsantrasyonu maksimumdur ve korozyonun yürüdüğü yönde gittikçe azalır. Korozyon sonucu metal hidroksiti ve hidrojen iyonları oluşur. Böylece uç kısımda korozyonun devamı için uygun bir ortam (düşük oksijen konsantrasyonu ve düşük pH) sağlanmış olur. Bu nedenle korozyon olayı uç noktadan ileriye doğru hareket eder.

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

2.1.7. Seçimli korozyon

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

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

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

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

2.1.8. Taneler arası korozyon

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

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

Taneler arası korozyon olayına daha çok kaynak yapılan bölgenin sınır çizgilerinde rastlanır. Bu olaya kaynak çürümesi denir. Kaynak yapılan bölgede sıcaklık yükselir ve taneler arasında krom karbür çökeltisi oluşur. Sıcaklığın etkili olduğu bölgeler korozyon bakımından duyarlı hale gelir. Kaynak sırasında yalnız sıcaklığın yüksekliği değil, sıcaklığın etkiye süresi de önemlidir. Bu süre kaynak yapılan malzemenin kalınlığına da bağlıdır. Örneğin ince levhalar kısa sürede kaynak edilip kısa sürede sıcaklığını kaybeder. Bu süre krom karbür bileşiğinin oluşması ve taneler arasında birikmesi için yeterli olmaz. Dolayısıyla bu durumda kaynak çürümesi olayı da meydana gelmez. Bu açıdan paslanmaz çeliklerin elektrikle kaynak edilmeleri daha uygun olur.

2.1.9. Erozyonlu korozyon

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

Erozyonlu korozyon birçok metalde görünmekle birlikte, bu korozyona en duyarlı metal bakır ve bakır alaşımlarıdır. Erozyon korozyonunda yüzey temiz

halde olup hiçbir korozyon ürünü görünmez. Kural olarak erozyon korozyonu etkisi, boruların bükülen yerlerinde, akış rejiminin bozulduğu bölgelerde görülür. Eğer sıvı, katı partikül taşıyorsa veya hava kabarcıkları varsa erozyon korozyonu şiddeti artar.

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

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

- ✓ Erozyon korozyonuna daha dayanıklı malzemeler kullanmak
- ✓ Tasarımı iyi yapmak
- ✓ Korozif ortamın değiştirilmesi
- ✓ Malzemeyi kaplamak
- ✓ Katodik koruma uygulamak

2.1.10. Kavitasyon (oyuk hasarları)

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

Oyuk hasarları (kavitasyon) olayının mekanizması şu şekilde açıklanabilir. Normal hızdaki akışlardan çok yüksek olan akış hızlarında bazı bölgelerde vakum oluşabilir. Bunun sonucu olarak sıvı buharlaşabilir veya sıvı içinde bulunan çözünmüş gazlar ayrışır. Böylece sıvı içinde düşük basınçlı gaz kabarcıkları meydana gelir. Bu kabarcıklar akış hızının azaldığı bölgelerde

genellikle metal yüzeyine yakın bir yerde sönerler. Bu olay metal yüzeyinde kuvvetli bir emiş yaparak metalin oyulmasına neden olurlar.

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

2.1.11. Gerilmeli korozyon çatlama (stres korozyon)

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 iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamaına neden olur.

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

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

2.1.12. Yorulmalı korozyon

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

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

Yorulmalı korozyonun önlenmesinde ya korozyona daha dayanıklı malzeme kullanılmalı ya da ortam koşulları iyileştirilmelidir. Bu amaçla inhibitörler veya katodik koruma düşünülebilir. Yorulmalı korozyonun etkisinin azaltılmasında tasarım aşaması da önemlidir.

2.1.13. Hidrojen kırılmalılığı

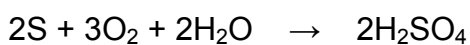
Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı $H + H \rightarrow H_2$ şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdan uzaklaşır. Hidrojen atomlarının bir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

2.1.14. Kaçak akım korozyonu

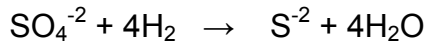
Bu tür korozyon olayına yeraltı ve sualtı yapılarında sıkça rastlanır. Herhangi bir doğru akım kaynağından yeraltına kaçan akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı treni veya bir kaynak makinesi çevrede bulunan metalik yapılar üzerinde korozyona neden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

2.1.15. Mikrobiyolojik korozyon

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



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



Oluşan sülfür iyonları H_2S haline dönüşerek korozyon hızını artırıcı etki yapar. Bu nedenle mikrobiyolojik korozyon ürünlerinde daima sülfür bileşiklerine rastlanır. Normalde korozyon olayının rastlanmadığı yerlerde mikrobiyolojik korozyona çok ender rastlanır.

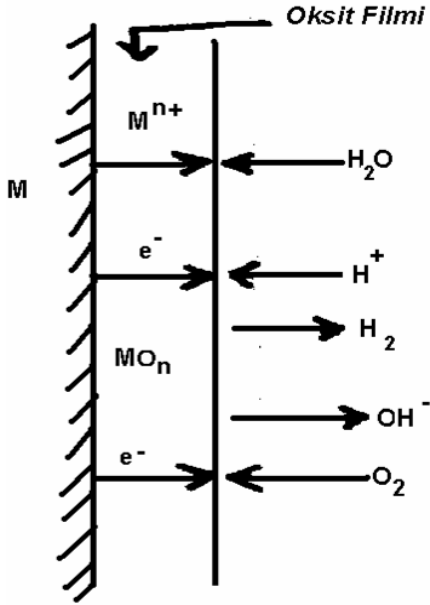
Mikrobiyolojik korozyonu önlemek için, pH derecesinin değiştirilmesi, aralıklı olarak dezenfeksiyon yapılması veya organo-metalik metal bileşikleri kullanarak mikro canlıların öldürülmesi yoluna gidilir. Ancak birçok mikroorganizma bu zehirleyicilere çok kısa zamanda adapte olabilir.

2.2. Pasiflik

Bir metal veya alaşımın termodinamik açıdan e vermesi gereken bir ortamda korozyona karşı direnç göstermesine pasiflik denir [54].

Diğer bir ifade ile pasiflik iyon haline gelen metalin, yüzeyinden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine oksijenle birleşerek yüzeyde çöküp, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keserek korozyonun daha fazla sürmesinin önlenmesi şeklinde tanımlanabilir [55].

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



Resim 2.3. Yük transfer reaksiyonları ve yük transfer işleminin oluşumundan sorumlu pasifleşmenin metal yüzeyinde oluşumu

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

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

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

Pasif örtünün kararlılığı metal yüzeyine iyi tutunması, ince olması ve düşük çözünme hızına sahip olması gibi bazı koşullara bağlıdır. Yapısı ne olursa

olsun bu örtü, metali korozyona neden olan ortamdan korur niteliktedir ve bu sayede krom - nikel çelikleri, krom çelikleri, bakır - nikel ve titan alaşımları gibi pasifleşme eğilimi yüksek olan malzemeler, korozyon etkisi fazla olan oksitleyici ortamlarda güvenilir şekilde uzun süre kullanılabilirler [54].

2.3. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.4. Fosfatlama

Fosfatlama işlemi büyük oranda demirli metallere uygulanır. Korozyona karşı koruma sağlar ve yağlama, mumlama veya boyama işlemleri için uygun bir altyapı sağlar. Araba gövdeleri fosfatlama işi için tipik bir örnektir. Başka bir kullanımı da rodaj yüzeyleri için temel olarak kullanılmasıdır.

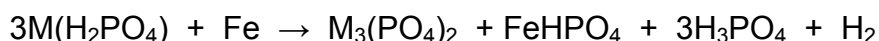
Genelde fosfatlama; metal yüzeyinin korozyona karşı, kristal fosfat ve çözünmez ve bütünleşmiş kafes yapısına dönüşmesidir. Fosforik asit çözeltisi kullanılan bu işlem sonucunda, metal yüzeyinde korozyona karşı koruyucu bir oksit tabakası oluşur.

Fosfatlamayla yüzeyin korozyondan korunma derecesi; kaplamanın homojen, kalınlığına, yoğunluğuna ve kristal boyutuna; kaplamanın kalınlığı ise işlem öncesi yüzeyin temizlenme metoduna, fosfat çözeltisinin konsantrasyonuna ve işlem süresine bağlıdır.

Tüm fosfat kaplamaların mekanizması, kaplama kimyasalları içeren asit banyosunda gerçekleşir. Kimyasallar metalle reaksiyona girer ve çözelti-metal ara yüzeyinde nötr ince bir film oluşur. Çözelti yüzeyde nötrleştiğinde metal fosfatın çözünübilirliği azalır ve kristal şeklinde çöker. Bu kristaller, metalin normal elektrostatik potansiyeliyle yüzeye çekilerek kaplamayı oluşturmuş olurlar. Böylece boyama için uygun alt yapı oluşturulmuş olur.

2.4.1. Fosfatlama işlemi

Fosforik asit çözeltisi, kaplanacak temiz çelik yüzeye temas ettirilir. Fosfatlama, daldırma veya püskürtme ile gerçekleştirilir. Cıvata gibi küçük parçalar döner bir varil içine daldırılarak kaplanırlar. Bu varillere sığmayacak kadar büyük olan parçalar veya yüzeylere ise fosfat çözeltisi püskürtülür. Fosforik asit demirli yüzeye hızla etki eder ve metal yüzeye doğrudan temas eden ince sıvı film tabakası nötralize olur (pH, 7'ye yaklaşır). Bu durum, yükselmiş pH derecesinden dolayı metal yüzeyinde çözüldüğü metal fosfat kristallerinden oluşan bir tabaka meydana gelmesiyle sonuçlanır. Bu süreç için aşağıdaki reaksiyon yazılabilir:



Buradaki M sembolü demir, çinko veya mangan yerine geçebilir.

Görüldüğü gibi metal fosfat çökelirken demir fosfat asidi çözeltide kalır ve hidrojen gazı açığa çıkar. Bu tip tepkimede esas metalin yüzeyi anot, çözelti ile metal ara yüzeyi katot gibi davranır. Koruyucu bir metal fosfat tabakası çeliğin üstüne kaplanır.

Bu teknikle kaplanan fosfat tabakasının kalınlığı 2,5 µ (mikron) ile 50 µ arasındadır. Bununla birlikte, çoğunlukla kaplamanın kalınlığından değil, ağırlığından söz edilir. Genelde kullanılan birim miligram/dm² dir (50 mg/dm²

gibi). Bu değişebilir bir birimdir (mg/cm^2 veya mg/ft^2 de birim olarak kullanılabilir).

Kaplamanın kristal boyutu kaba ile çok ince arasında değişebilir. Kristal boyutu kaplamanın aşınmaya karşı dayanıklılığını ve kullanım amacını etkilediği için çok önemlidir. Çok ince kristaller belli bir kalınlıktaki kaplamanın daha az gözenekli olmasını sağlar. Bu, aşındırıcı çevresel etkilerin (korozyon) kaplamanın altındaki metale nüfuz etme olasılığını düşürür. Bundan dolayı bu tip kaplamalar boya için iyi bir ön kaplama tabakası oluşturur. Büyük kristaller gözenekliliği (poröziteyi) artırır ve bu nedenle kaplamanın koruyuculuğunu ve dayanıklılığını artırmak için kullanılan mum, yağ veya kayganlaştırmaları tutmasına neden olur.

Fosfatlama işleminde kullanılan kimyasal maddeler;

- 1/10 oranında seyreltilmiş 40°C 'deki sülfürik asit (metal yüzeyindeki oksitleri temizler),
- trikloroetilen (metal yüzeyini yağlardan arındırır),
- 60°C 'deki $25\text{g}/\text{L}$ H_3PO_4 çözeltisi,
- destile sudur [56].

2.4.2. Fosfatlama işleminde kullanılan kimyasalların çevre açısından sakıncaları

Fosfor mikroorganizmaların büyümesi için gereken temel elementlerden birisi olup su ortamında birincil üretkenliği kısıtlayıcı bir besindir. Fosforun büyümeyi kısıtlayıcı özelliği sebebiyle evsel ve endüstriyel atıksuların ve zirai direnajların su ortamlarına değarjı fotosentetik sucul, mikro ve makro organizmaların istenmeyen miktarda gelişmelerine yol açar. Fosfatlar aynı zamanda biyolojik çamurlarda ve dip sedimentlerinde hem çökelmiş inorganik formlarda, hem de organik bileşiklerin yapısında bulunabilirler.

Tüm yüzeysel sular bazı su mikroorganizmalarının (fitoplanktonlar ve zooplanktonlar olmak üzere) gelişmesi için ortam teşkil ederler. Atık suların alıcı ortamlara deşarjı sonucunda bu ortamlarda fosfor bileşiklerinin gereğinden fazla olması, “ötrofikasyon” adı verilen, alg üremesinde patlama şeklinde bir büyümeye yol açar. Bu aşırı büyüme sırasında su ortamındaki oksijenin çözünme ve üretim hızı, tüketim hızından daha yavaş olduğu için sudaki çözünmüş oksijen seviyesi sudaki yaşamın sürekliliğini sağlayan minimum değerin altına düşer. Bu süreç sonunda sudaki yaşam hızla sona erer. Bu yüzden özellikle de yaz mevsiminde fosfor bileşiklerinin toplam değerlerinin 5 µg/L'yi geçmemesi gerekir [4].

Ayrıca toprakta bulunan yüksek miktardaki fosfat bileşikleri topraktaki metallere az çözünen bileşikler oluşturarak, metallerin bitkilerce alınabilirliğini önemli ölçüde kısıtlarlar.

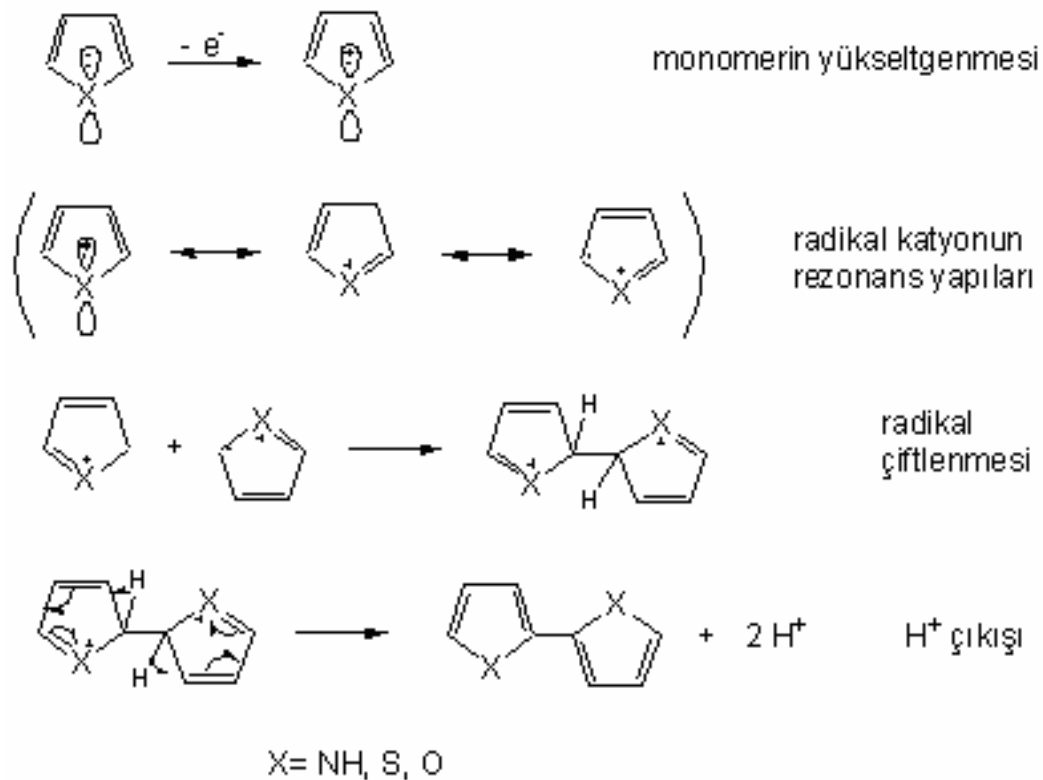
Fosfatlama işleminde kullanılan diğer bir kimyasal olan trikloroetilen bileşiğı (CCl_3H) ise, oldukça asidik protona sahip olup suda önemli ölçüde iyonlaşır ve bunun sonucunda çevreye karşı oldukça reaktif hale gelir. Çözünme ile oluşan küçük ve reaktif kloro karbon anyonları az miktarda olsa bile, çeşitli organizmalarla zincirleme katılma reaksiyonları verir ve organizmaların yapılarını bozarlar (kansereleşme). Bu yüzden bu bileşiklerin solunum yolu ile alınması veya çeşitli organizmalarla teması son derece sakıncalıdır.

Yukarıdaki açıklamalara bağılı olarak çevre mevzuatındaki “Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğı”nde fosfatlama çamurları, “*Tehlikeli atık listesi*”nde yer almaktadır. Ayrıca “Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğı Kirliliğın Kontrolü Yönetmeliğı”nde trikloroetilen, EK-1'deki “*Çok tehlikeli maddeler listesi*”nde bulunmaktadır.

2.5. İletken Polimerler

2.5.1. Elektrokimyasal polimerleşme mekanizması

İletken polimerlerin sentezi polimerlerin sentezi gibi gerçekleşmektedir [48]. Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Başlama reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda radikal kationun oluşması ile gerçekleşir. Büyüme basamağı, monomer kationların çiftlenme reaksiyonlarıyla zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerle de zincir büyümesi ile gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerin çiftlenmesi ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerin çiftlenmesi ile gerçekleşir (Resim 2.4).



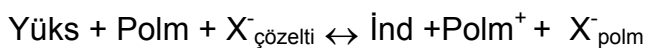
Şekil 2.1. İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması [48]

2.5.2. İletken polimerlerin redoks özellikleri

Bazı iletken polimerler hem iyonik ve hem de elektronik iletken gibi davranır. Bu nedenle böyle elektrotların gösterdiği açık devre potansiyeli çözültideki iyonun cinsine ve redoks çiftinin konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Redoks çifti konsantrasyonu 10^{-4} den daha büyük ise, iletken polimer kaplı elektrot, tersinir redoks potansiyeli gösterebilir. Elektrolit çözültisinde bir redoks çifti varsa Ppy'nin redoks davranışı için Maksymiuk ve arkadaşları iki mekanizma önermektedirler [29].

Mekanizma 1

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



Burada;

Yüks : Yükseltgenme

Polm : Polimerin indirgenmiş şekli

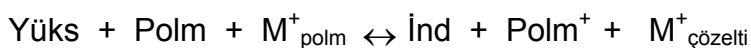
$X^-_{\text{çözülti}}$: Çözültideki anyonlar

İnd : İndirgenme

Polm^+ : Polimerin yükseltgenmiş şekli

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

Bu reaksiyon küçük ve hareketli iyonlar varken sentezlenen p-doplu polimerler için geçerlidir [28]. Polimer eğer immobilize negatif yüklü gruplar veya anyonlar içeriyorsa mekanizma aşağıdaki gibidir:



Burada;

Yüks : Yükseltgen madde

Polm : Polimerin indirgenmiş şekli

M^+_{polm} : Polimerdeki metal katyonları

İnd : İndirgen madde

$Polm^+$: Polimerin yükseltgenmiş şekli

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

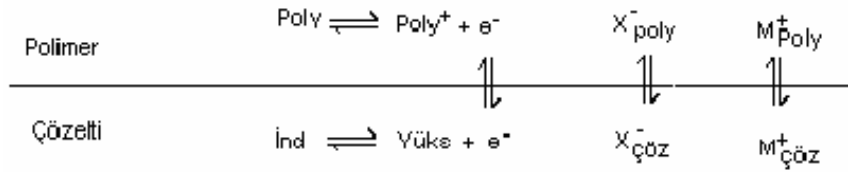
Bu iki reaksiyon uç halleri gösterir. Aslında redoks dengesi kurulurken iki reaksiyon da olur. Polimer oluştuktan sonra elektrik devresi, polimer belli bir oksidasyon halinde iken kesilirse polimerin ve redoks çiftinin potansiyeline göre bu dengeler sağa veya sola kayar. Buna göre açık devre potansiyeli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

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

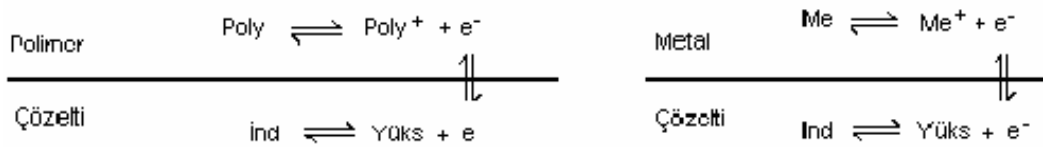
Mekanizma 2

Eğer polimer malzemede yüksek konsantrasyonda elektronik yük taşıyıcılar varsa ve polimer/çözelti ara fazında iyon transfer işlemi engellenmişse, mekanizma Şekil 2.2'deki gibidir.

Mekanizma 1



Mekanizma 2



Şekil 2.2. Redoks özelliği olan iletken polimerlerde iletme mekanizması

İkinci mekanizmaya göre ara fazdan herhangi bir iyon geçişi olmadan iletken polimer/çözelti ara fazı arasındaki elektrik potansiyel farkı ideal polarize bir elektrottaki gibi değişir. Açık devre potansiyelini takip ederek iletken polimerin potansiyelinin hangi mekanizmaya göre değiştiği deneysel olarak gösterilmiştir [27, 57].

2.5.3. İletken polimer filmlerin iyon değişim özellikleri

İletken polimer filmle kaplı elektrot en az üç fazdan oluşmuştur. Birincisi elektronik iletken olan metal fazı, ikincisi elektrokimyaca aktif olan polimer tabaka ve üçüncüsü ikinci sınıftan iletken olan elektrolit fazıdır. Polimer tabaka genellikle karma iletkenlik (iyonik ve elektronik) gösterir. Çözeltideki iyon veya moleküllere elektron aktarımı bu fazların sınırlarında olur. Polimer film reaksiyonu kolaylaştıran bir ortam olarak hareket eder. Bu düşünceye göre birinci dereceden iletken olan metal bildiğimiz anlamda elektrottur. Metal için elektrot teriminin kullanılması, eğer reaksiyon polimer film içinde oluyorsa doğrudur. Murray [8] bu tarz elektrotlara redoks polimer filmli elektrot

demidir. Ona göre redoks filmler elektrot, elektroaktif merkezleri olan mono moleküler katmanlardan oluşmuş herhangi bir iletkenidir.

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

2.5.4. Polimer filmler elektrotların diğer elektrotlarla karşılaştırılması

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

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

Özellikle redoks polimerlerinde redoks yerleri polimer zincire kovalent bağlarla bağlı olduğundan serbest difüzyon söz konusu olamaz. Bu durumda elektrokimyasal metotlarla elde edilen deney sonuçlarını yorumlayabilmek için ayrıca bazı varsayımlar yapmak gerekir. Varsayımlar yapılırken polimer

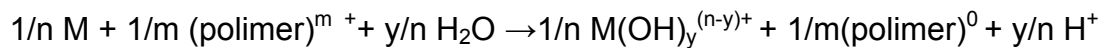
zincirlerin açılı bir ağ yapısında olduğu da hatırdan çıkarılmamalıdır. Yavaş taramalı siklik voltametik yöntemle yüzeyde oksitlenip indirgenen yerlerin yüzey konsantrasyonu 10^{-8} - 10^{-6} mol/cm² bulunmuştur. Pek çok halde de bütün redoks yerleri reaksiyon vermez. Dolayısıyla elektronların filmi nasıl geçtiklerinin açıklanması gerekir. Çünkü deneyin yapılma süresinde büyük polimer zincirlerin yüzeyde difüzlendikleri düşünülemez. Bu nedenle komşu redoks yerleri arasında değiş tokuş işlemi ile (veya elektron atlaması ile) olduğu varsayılır [57].

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

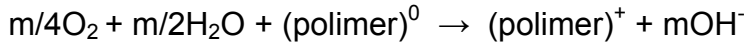
Elektron taşınması ne şekilde olursa olsun, film içinde elektronötralliği sağlamak için elektroaktif iyonların taşınması ile de yük taşınır. Karşı iyonların film içindeki hareketi de hız belirleyebilir.

2.5.5. İletken polimerlerin korozyondan koruma mekanizması

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



Yukarıdaki reaksiyona göre polimer indirgenir, metal hidrokside veya oksidine yükseltgenir. Daha sonra oksijen (polimer)⁰ üzerinde indirgenirken (polimer)⁰ da yeniden (polimer)^{m+}ya yükseltgenir [29, 30].



Bu konuda birbirine benzer görüşler ileriye sürülmüştür. Krstajic ve arkadaşlarına göre [28] Ppy filmleri ile kaplı çelik elektrot başlangıçta Ppy redoks sisteminin potansiyelini gösterir. Elektrot 0,1 M H₂SO₄ içinde bu potansiyelini muhafaza edemez. Film elektrolitin etkisi altında porlardan metalin de çözünmesi ile artan bir iyon alışverişi ile indirgenmiş hale geçer. Empedans ölçmeleri bu esnada filmin kısmen indirgendiğini, elektrolit içinde daha uzun bekleme süresinde indirgenen miktarın artarak film iletkenliğinin ve yumuşak çeliğin korozyon hızının azaldığını göstermiştir.

2.5.6. İletken polimerlerin korozyon çalışmalarında kullanılması

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

Metallerin iletken polimer kaplanarak korunabileceği fikrini ilk defa 1985 yılında MacDiarmid ileri sürmüştür [33]. Aynı yıl DeBerry polianilini paslanmaz çelik üzerinde kaplayarak, sülfürik asit ortamında çıplak çeliğe göre korozyon hızının önemli oranda azaldığını bildirmiştir [32]. Nagels ve arkadaşları yumuşak çelik üzerine polianilin (PANI) ve polipirolü (Ppy) elektropolimerizasyon yöntemiyle kapladıktan sonra yaptıkları testlerde PANI'nin korozyonu önlemede herhangi bir etkisinin olmadığını, Ppy'nin önemli bir koruma sağladığını ancak, oluşan filmlerin mekanik olarak yetersiz olduğunu ve oldukça kırılman olduğunu saptadılar [34]. Bu amaçla iletken polimerlerin kolay indirgenme ve yükseltgenme özelliklerinden dolayı var olan

boşlukları veya darbe ile oluşan çizikleri tamir edebileceği düşüncesiyle, metalleri iletken polimerle kaplayarak korozyondan koruma etkinliği araştırılmıştır. Ahmad ve MacDiarmid PANİ'yi çelik üzerinde kimyasal yoldan elde etmiştir [35].

Kristajic ve arkadaşları [28] Ppy ile kaplı yumuşak çeliğin 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde korozyona karşı davranışını empedans spektroskopisi ile araştırmışlar ve Ppy'nin çelikte anodik koruma sağlamadığını gözlemlemişlerdir. İndirgenmiş Ppy'nin çeliğin korozyon hızını 20 kat azalttığını saptamışlardır.

Saidman ve Bessone [36], alüminyum üzerinde nitrik asit ortamında oluşturdukları Ppy filminin 0,5 M sodyum klorür ortamında korozyona karşı davranışını araştırmışlar ve alüminyum üzerinde iyi bir koruma sağladığını saptamışlardır.

Kabasakaloğlu ve Kıyak [59], tetrabütil amonyumperklorat, tetraetil amonyumtetrafloroborat ve tetrabütil amonyumhekzaflorofosfat içeren asetonitril çözeltisinde çeşitli potansiyellerde politiyofen oluşturmuşlardır. Tiyofen için korozyona karşı en etkin elektropolimerizasyon potansiyelinin 1V-1,4V aralığı olduğunu belirlemişlerdir.

2.5.7. Polipirolün korozyon çalışmalarında kullanılması

İletken polimerler konusundaki ilk çalışma Angeli tarafından yapılmıştır. 1916 yılında Angeli, pirolü kimyasal olarak yükseltgeyerek siyah renkli bir bileşik elde etmiştir [6]. Yapısını aydınlatamadığı bu bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir.

1979 yılında Diaz ve arkadaşları tetraetil amonyumtetrafloroborat destek elektrolit içerisinde %1'lik sulu asetonitril çözeltisinde pirolü yükseltgeyerek

iletkenliği 10 - 100 S/cm arasında değişen iletken bir polipirol (Ppy) filmi elde etmişlerdir [37].

Ppy'nin oksitlenebilen metaller üzerinde biriktirilme işlemi ilk defa 1982'de başarılmıştır. Beck ve arkadaşları [27] kısmen n6tralize poliakrilik asit varlığında sulu ortamda Ppy oluşturabilmişlerdir.

Saidman ve Bessone [36], al6minyum üzerinde nitrik asit ortamında oluşturdukları Ppy filminin 0,5 M sodyum klor6r ortamında korozyona karşı davranışını araştırmışlar ve pirol6n al6minyum üzerinde iyi bir koruma sağladığıını saptamışlardır.

Saidman, yaptığı bir başka çalışmada nitrik asit ortamında siklik voltametri tekniği yardımıyla al6minyum üzerinde Ppy oluşumuna pH'nın etkisini incelemiştir. Sabit akım ve sabit potansiyelde, pirol içeren nitrik asit 6zeltisi içinde ve pH 4-13 aralığında çalışılmıştır [58]. En sağlam Ppy kaplamanın n6tral ortamda olabileceğini saptamıştır.

Beck ve arkadaşları başka bir çalışmada polimerin nitrat iyonu varlığında oluştuğunu fakat, ortamda BF_4^- , ClO_4^- ve SO_4^{2-} varlığında oluşmadığını g6stermişlerdir. Nitrat varlığında oluşan filmin elik y6zeyine yapışık olmayan bir karaktere sahip olduğu g6r6lm6řt6r [60].

Lim ve arkadaşları, kimyasal olarak al6minyum y6zeyinde sentezlenen Ppy'yi, XPS y6ntemiyle incelemişlerdir [61].

Beck ve arkadaşları [27, 60], 0,1 M oksalik asit 6zeltisi içinde demir üzerinde polipirol6 elektrokimyasal yolla sentezlemeyi başarmışlardır. Fakat bu filmin de yapışkan olmadığını ve katoforetik boyamaya uygun olmadığını saptamışlardır.

Bu çalışmalar süresinde Lacaze ve arkadaşları, malzeme nitrik asit ile muamele edilirse hiç bir ön çözünme periyodu olmadan pirolün nitrat, oksalat ve p-toluen sülfonat içeren çözültide polimerleşebildiğini göstermişlerdir. Polimerleşme ortamına az miktarda 2 yerinde substütiye COOH ve NH₂ içeren pirol ilavesi ile elde ettikleri modifiye Ppy'nin ısı işleminden sonra daha iyi özelliğe sahip olduğunu söylemişlerdir. Bu film katodoretik boyamaya daha uygun ve boyalı katmanın korozyon direnci fosfatlı çelikteki katoferik boya katmanı kadar korozyona dayanıklı olmadığını saptamışlardır [45-48].

Son zamanlarda Lacaze ve arkadaşları [38, 39] çeliklere uyguladıkları tekniği çinko ve çinko kaplı çeliğe uygulamak istemişlerdir. Demir ve çeliğin kaplama koşullarında çinkonun kaplanmadığını görmüşlerdir. Çinko, demir ve çelikten daha az soydur. Bunun için çinko yüzeyi sülfür çözültisi ile muamele edilerek önceden pasifleştirilmiş daha sonra da oksalatlı ortamda Ppy ile kaplanmıştır.

Lacaze ve arkadaşları [40], son olarak yumuşak çelik ve çinkoyu önce 1µm Ppy ile kaplayıp daha sonra PANI ile kaplayarak daha yapışık koruyucu bir katman elde etmişlerdir.

Iroh ve Su [41-44] oksalik asit çözültisinde yumuşak çelik üzerinde Ppy oluşturmayı başarmışlardır. Polimerleşmeye pH, uygulanan akım, pirol ve elektrolit konsantrasyonunun etkisini incelemişler, kaplama yapısını FTIR, elementel analiz ve taramalı elektron mikroskobu ile aydınlatmışlardır. Kaplama özelliklerinin elektroliz parametrelerine son derece bağımlı olduğunu görmüşlerdir. Elde ettikleri polarizasyon eğrileri yardımıyla Ppy kaplamasının yumuşak çeliğin korozyonunu hem bir direnç filmi oluşturarak ve hem de yük transfer reaksiyonu ile önlediği sonucuna varmışlardır.

Tiyofenin Fe, Zn ve Al gibi metaller üzerindeki elektropolimerizasyonu propilen karbonat (PC), tetrahidrofuran (THF) gibi çözücüler içinde denenmiş fakat çok başarılı olmamıştır. Diklorometan çözücüsü içinde Fe, Al ve Zn

üzerinde politiyofen birikebilmiştir. Politiyofen, sadece alüminyumda yapışık bir tabaka oluşturmuştur [62].

2.6. Korozyon Ölçümlerinde Kullanılan Elektrokimyasal Teknikler

2.6.1. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlarından biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O₂ veya H⁺ın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Hem anodik hem de katodik Tafel eşitlikleri Stern-Geary eşitliği ile birleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$i = i_{KOR} \{ \exp[2,303(E_A - E_{KOR})] - \exp[2,303(E_K - E_{KOR})] \} \quad (2.1)$$

Burada;

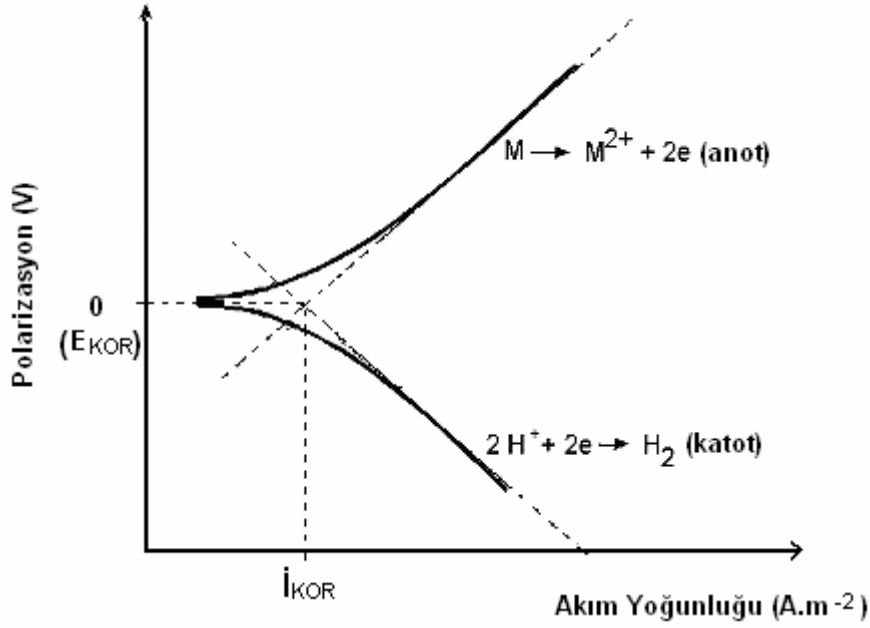
i : Ölçülen hücre akımı, amper

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

E_{KOR} : Korozyon potansiyeli, volt

E_A : Elektroda uygulanan anodik gerilim, volt

E_K : Elektroda uygulanan katodik gerilim, volt'dur.



Şekil 2.3. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Şekil 2.3'te elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi $E - \log i$ polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{KOR}) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{KOR}) denir.

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların doğrusal olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{KOR} ve korozyon potansiyeli E_{KOR} bulunur [63].

2.6.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

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

$$\Delta E / \Delta \dot{I} = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.2)$$

Buradan \dot{I}_{KOR} çekilirse,

$$\dot{I}_{\text{KOR}} = 1/R_p \{ [\beta_a \beta_c] / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \} \quad (2.3)$$

Burada;

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

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

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

R gaz sabiti, T mutlak sıcaklık, α_a ve α_c anodik ve katodik transfer katsayılarıdır.

Transfer katsayıları, verilen elektrokimyasal kinetik bağıntıların deneysel olarak elde edilen akım-potansiyel eğrilerine uygunluklarını sağlamak için bağıntıya eklenen katsayılarıdır. Büyükleri genellikle 0.5 dir. Z, ilgili elektrot tepkimesi için elektron sayısını, F ise faradayı (96500 kulon) göstermektedir. E ile \dot{I} arasındaki bağıntı gerçekte üstel bir bağıntıdır. Ancak, bazı ihmaller yapılarak şu eşitlik elde edilmiştir:

$$\Delta E / \Delta \dot{I} = \beta_a \beta_c / [2.303(\beta_a + \beta_c)] \quad (2.4)$$

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

$$\dot{I}_{\text{KOR}} = B \Delta \dot{I} / \Delta E \text{ elde edilir.} \quad (2.5)$$

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

$$\Delta E/\Delta I = R_p \quad (2.6)$$

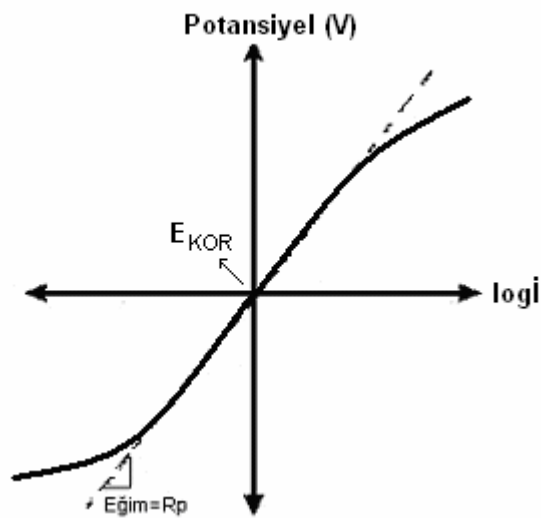
(hücre direnci veya empedansı) alınarak Eş. 2.5'te yerine konulursa

$$I_{KOR} = B/R_p \quad (2.7)$$

eşitliğinden I_{KOR} bulunur.

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

Güç kaynağından değişken bir direnç yardımıyla çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında belirli potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen $\Delta E - \Delta I$ eğrileri elde edilir (Şekil 2.5). Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı 0,1-10 mV arasında olmalıdır. Potansiyel değişme hızı ne kadar yavaş olursa o kadar doğru sonuç elde edilir [63].



Şekil 2.5. Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

Eşitlik 2.5 ile bulunan korozyon akım yoğunluğu ile kütle azalması arasındaki bağıntı şu şekilde verilebilir:

$$I_{KOR} = \Delta_m \cdot F \cdot n / \Delta t \cdot M_k \quad (2.8)$$

Burada;

Δ_m : Kütle azalması

F: Faraday

n: Korozyonu söz konusu olan metalin çözeltiliye geçme değeri

M_k : Metalin mol gramının kütlesi

Δt : Zaman aralığıdır.

Eş. 2.5 ve Eş. 2.8 birleştirilerek

$$\Delta_m = B \cdot \Delta i \cdot \Delta t \cdot M_k / \Delta E \cdot F \cdot n \text{ eşitliği elde edilir.} \quad (2.9)$$

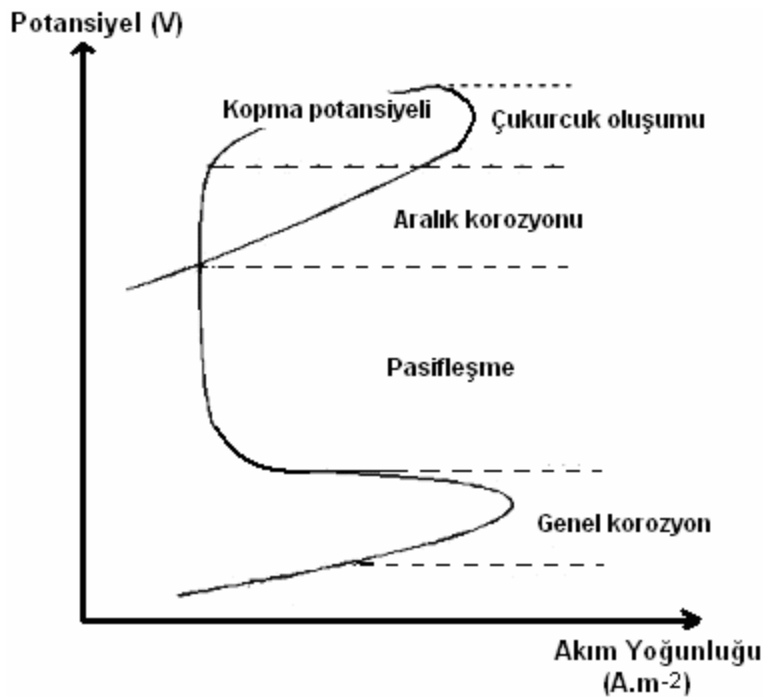
2.6.3. Potansiyodinamik metot

Potansiyodinamik metot, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarını incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli ve pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır [64].

2.6.4. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada akımın ani artış gösterdiği potansiyele çukurcuk potansiyeli denir. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyelerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür (Şekil 2.4). Koruma

potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz [64].



Şekil 2.5. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

2.6.5. Elektrokimyasal gürültü tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrotun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişimler, çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır [64]. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden olan bu titreşimler için *elektrokimyasal gürültü* ifadesi kullanılmaktadır.

Gelişigüzel olan bu değişimler, aralık korozyonu [65, 66] ve çukur korozyonunun meydana gelmesi aktif halden pasif hale geçiş elektronikleasyon ve kristalizasyon gibi olaylar için incelenmiştir. İster elektrot dıştan polarize edilsin, isterse açık devre koşullarında bulunsun akım

veya potansiyeldeki bu titreşimlerin kaynağı tam olarak anlaşılammıştır [67-69].

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine başlatılmış çalışmalar, Iverson'un 1968'de yapmış olduğu bir araştırmaya dayanır. Iverson; Pt, Al, Mg, Fe, yumuşak çelik ve Zn gibi çeşitli elektrotları kendileri ile galvanik eşleştirme yaptığıında, aralarında ölçtüğü potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Al ve Mg'da 100 μ V'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde etmiştir. Fe, çelik ve Zn genliği 50-60 μ V arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimli ölçümler vermektedir. İki Pt elektrot arasındaki potansiyel de titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilecek kadar küçüktür [64].

Iverson'a göre titreşimlerin nedeni, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katodik reaksiyonların farklı yerlerde lokalize olması sonucu yüzeydeki farklı yerlerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesinden kaynaklanmaktadır. Farklı yüklü yerler arasındaki yük geçişi potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olur. Iverson, yük ve potansiyeldeki oynamaların korozyon olayının bir karakteristiği olduğunu kabul ettiğinden korozyonun incelenmesinde kullanılabileceğini öne sürmüştür [64].

Okamoto, klorür varken ve yokken asitli çözeltide paslanmaz çelikle galvanik akımdaki değişimleri ölçmüş ve her elektrot/elektrolit sistemi için bu titreşimlerin tek bir genlik ve frekans değeri olduğunu saptamıştır [70, 71].

Kıyak, selülozik ve akrilik boyalar ile kaplanmış alüminyum yüzeyindeki boya altından yürüyen korozyon özellikleri ve çeşitli kuartamin bileşiklerinin korozyona karşı etkinliklerini potansiyel gürültü ölçüm tekniği ile incelemiş ve her iki boya için de Kuartamin-T inhibitörünün korozyon açısından en iyi boya katkısı olduğunu belirlemiştir [53].

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada bazı çelik numuneler Resim 3.2'deki düzenekte korozyona karşı Ppy ile kaplanarak ve bazıları ise fosfatlanarak ön işlem gördükten sonra bu numunelere su bazlı ve epoksi boyalar uygulandı. Boyanan numunelerde kaplama altından yürüyen korozyona karşı hangi kaplamanın daha iyi olduğu, Resim 3.2'deki korozyon hücresinde elektrokimyasal testler yapılarak araştırıldı. Korozyonun çeşitli aşamaları metal mikroskobu ile elde edilen yüzey fotoğrafları ile takip edildi.

3.1. Çalışma Elektrodunun Özellikleri ve Deneye Hazırlanması

Çalışma elektrodu (kaplanacak çelik malzeme) olarak 8 cm uzunluğunda, 2 cm eninde ve 1mm kalınlığında çelik levhalar kullanıldı. Levhaların 6 cm²'lik yüzey alanları açıkta kalacak şekilde beher içerisine yerleştirilerek deneyler yapıldı.

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

Çizelge 3.1. Çalışma elektrotlarının (çeliğin) kimyasal bileşimi

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

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

Ppy ile kaplama işlemine başlamadan önce deney çözeltisinden 20 dakika boyunca ve dakikada yaklaşık 60 habbe hızla azot gazı geçirildi. Deney süresince de çözelti üzerindeki azot atmosferi muhafaza edildi.

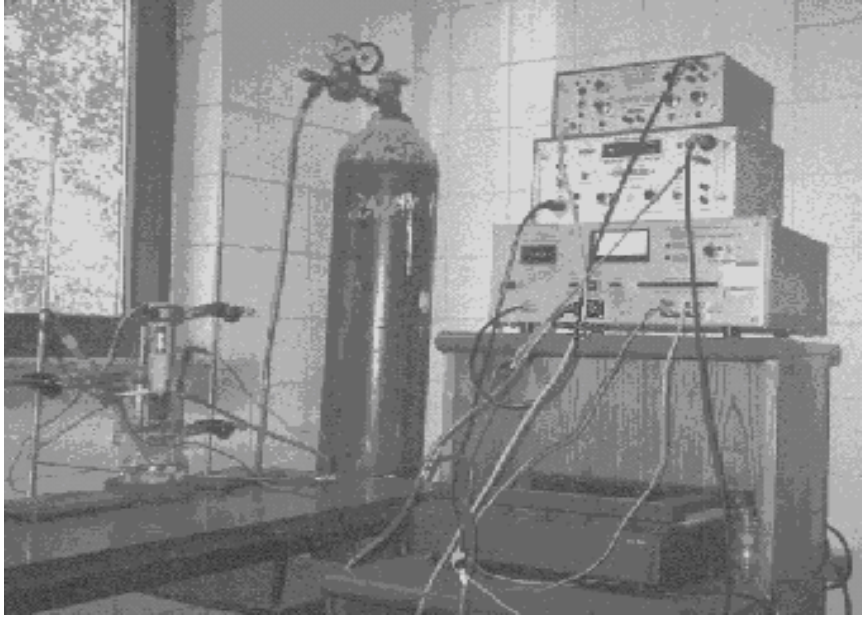
3.2. Kullanılan Kimyasallar

Ppy kaplama işlemi için pirol, oksalik asit, azot gazı; fosfatlama işlemi için sülfürik asit, trikloroetilen, fosforik asit ve boyama işlemi için Polisan Natura marka su bazlı metal boyası ve Admiral marka epoksi boya kullanıldı.

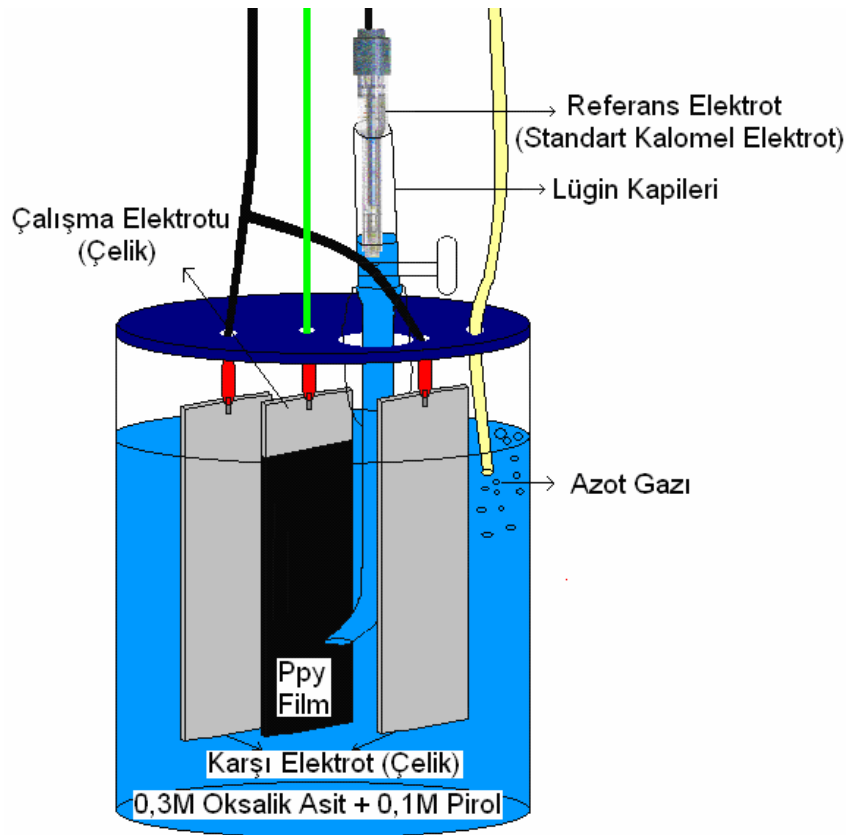
3.3. Metal Kaplama Düzeneği

Çelik 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 3.1).

Resim 3.2'deki metal kaplama seti, bağlantı kabloları vasıtası ile Resim 3.1'deki potansiyostat sistemine bağlandıktan sonra elektrotlar polarize edilerek çelik numuneler üzerinde Ppy kaplamalar oluşturuldu.



Resim 3.1. Elektrokimyasal kaplamanın yapıldığı potansiyostat / galvanostat cihazı



Resim 3.2. Galvanostat düzeneğine bağlanarak Ppy kaplamanın yapıldığı deney hücresi

3.4. Çelik Elektrodun Polipirol ile Kaplanması

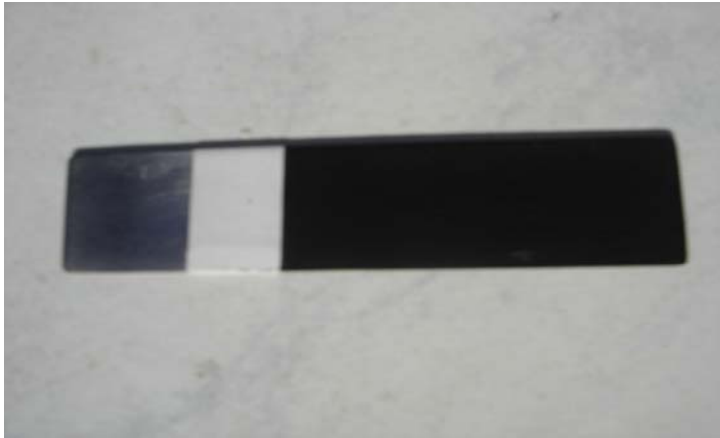
Astar boya (primer kaplama) olarak önerilen Ppy kaplamalar iki farklı şekilde yapıldı.

3.4.1. Sabit potansiyelde elde edilen polipirol kaplamalar

Yüzeyi 1200'lük zımparalanan çelikler (çalışma elektrodu), analitik saflıkta 0,3 M oksalik asit + 0,1 M pirol içeren 150mL'lik sulu çözeltiye 6 cm derinliğe kadar daldırıldı. Daha sonra 3 elektrotlu sistem (Resim 3.2) oluşturularak potansiyostat / galvanostat sistemine (Resim 3.1) bağlandı. Karşı elektrot olarak platin yerine gene çelik elektrot kullanıldı. Karşıt Çelik elektrot yüzeyi kaplanacak metali kuşatacak bir şekilde düzenlendi. Standart kalomel elektrot (SCE), referans elektrot olarak kullanıldı. Çalışma elektroduna 4 dakika boyunca 650mV'luk sabit potansiyel uygulandı. Literatürde çelik üzerine polipirol kaplama işleminde, karşı elektrot olarak platin levha kullanıldığında, uygulanan potansiyel 800mV'dur [22]. Fakat bu çalışmada karşı elektrot olarak, çalışma elektrodunun aynısı olan çelik levhalar kullanıldığından uygulanan potansiyel 650mV seçildi. Yüzeyde kalın, gözenekli ve siyah Ppy filmi birikti.

3.4.2. Potansiyel taraması yapılarak elde edilen polipirol kaplamalar

Kaplama hücresine (Resim 3.2) daldırılan çelik elektrotlara +650mV ile +800mV potansiyeller arasında 10mV/s tarama hızında anodik ve katodik yönde potansiyel uygulandı. 4 dakika boyunca bu şekilde polarize edilen çelik elektrot yüzeyinde siyah renkli, ince, yapışkan ve sürekli bir Ppy filmi biriktirildi (Resim 3.3).



Resim 3.3. Potansiyel taramalı polarizasyonla Ppy kaplanan çelik elektrotların genel görüntüsü

3.5. Çelik Elektrodun Fosfatlanması

Mevcut primer uygulamaları arasında çelik için en uygun kaplama altı işlemi, çevreye verdiği zararlar ve kanserojen etkisi hesaba katılmadığında, fosfatlamadır. Çeliklerin korozyon davranışlarının, alternatif olarak önerilecek olan Ppy kaplama ile kıyaslanabilmesi için bazı numuneler, endüstride kullanılan teknikle fosfatlanmıştır.

Yüzeyi 1200'lük zımpara kağıdı ile parlatılan çelikler önce 1/10 oranında seyreltilmiş 40°C'deki sülfürik asit çözeltisinde 10 dakika bekletildi. Destile su ile durulandıktan sonra trikloroetilenle yıkandı. Tekrar destile su ile durulanıp 10 dakika 60°C'deki 25g/L H₃PO₄ çözeltisinde bekletildi. Yine destile su ile yıkanıp kurutuldu. Bu işlem sonucunda yüzey pürüzsüz bir yapı gösterdi.

3.6. Yüzey Boyama İşlemleri

Yüzeyi zımparalanıp su ve alkolle yıkandıktan sonra kurutulan ve Ppy kaplanan çelikler, fosfatlanan çelikler ve ön işlem yapılmayan çelikler ayrı ayrı epoksi, %1,5 pirol içeren epoksi, su bazlı, %1 pirol içeren su bazlı, %1,5 pirol içeren su bazlı, %2 pirol içeren su bazlı boya ile kaplandı.

Boyalara pirol ilave edilmesinin sebebi, daha kararlı ko-polimer boyalar elde etmektir.

Aydın'ın yaptığı bir çalışmada [72] primere pirol ilave edildiğinde alüminyum yüzeyinde daha yapışkan ve koruyucu primer tabaka oluşturulmuştur.

Bu çalışmada yapılan ön denemelerde %1 - %2 oranlarında pirol ilavesinde boyaların homojenliğini kaybetmediği, daha yüksek oranlarda pirol ilavesinde boyanın topaklandığı görüldü. Bu yüzden boyaya ilave edilen pirol oranları %1, %1,5 ve %2 olarak seçildi.

Çalışmada 14 çeşit kaplama yapıp, kaplamaların her birinden üçer numune olmak üzere 42 numune hazırlandı.

Korozyon test sonuçları ile ilgili grafiklerde, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilen numune kod isimleri kullanıldı.

Çizelge 3.2. Epoksi boya ile kaplanan numune kodları ve özellikleri

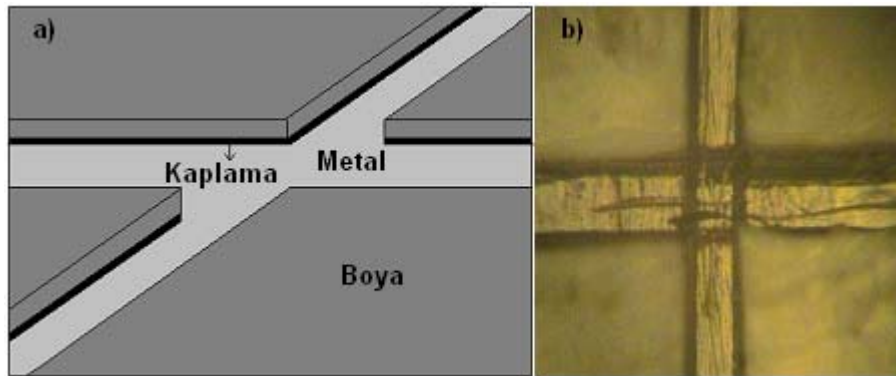
Numune adı	Numune özelliği
EP	Herhangi bir işlem yapılmadan boyanan numune
EP-PPY	Potansiyel taraması ile Ppy ön kaplama yapıldıktan sonra boyanan numune
EP+%1,5PY	Kaplandığı boyaya %1,5 oranında pirol ilave edilen numune
EP-fos	Fosfatlama yapıldıktan sonra boyanan numune
EP-sbtPPY	Sabit potansiyelde Ppy ile kaplanıp boyanan numune

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

Numune adı	Numune özelliği
SB	Herhangi bir işlem yapılmadan boyanan numune
SB+%1PY	Kaplandığı boyaya %1 oranında pirol ilave edilen numune
SB+%1,5PY	Kaplandığı boyaya %1,5 oranında pirol ilave edilen numune
SB+%2PY	Kaplandığı boyaya %2 oranında pirol ilave edilen numune
SB-PPY	Ppy ön kaplama yapıldıktan sonra boyanan numune
SB+%1PY-PPY	Ppy ön kaplama yapılan ve kaplandığı boyaya %1 oranında pirol ilave edilen numune
SB+%1PY-PPY	Ppy ön kaplama yapılan ve kaplandığı boyaya %1,5 oranında pirol ilave edilen numune
SB+%1PY-PPY	Ppy ön kaplama yapılan ve kaplandığı boyaya %2 oranında pirol ilave edilen numune
SB-fos	Fosfatlama yapıldıktan sonra boyanan numune

3.7. Mekanik Aşındırma

Yukarıda açıklanan ön işlemlerden sonra çeşitli boyalar ile kaplanan çelik numunelerin yüzeyleri, daha sonra herhangi bir şekilde oluşabilecek bir aşınmaya karşı korozyon davranışlarını incelemek amacıyla 6 mm boyunda ve 1mm kalınlığında olmak üzere "+" şeklinde çizildi. Daha sonra 0,1M NaCl içeren ortamlara daldırılarak elektrokimyasal korozyon testleri yapıldı.



Resim 3.4. Numunenin çizilen bölgesi a) Çizilen bölgenin ayrıntılı gösterimi b) Çizilen bölgenin metal mikroskobu ile çekilen fotoğrafı

3.8. Elektrokimyasal Korozyon Testleri

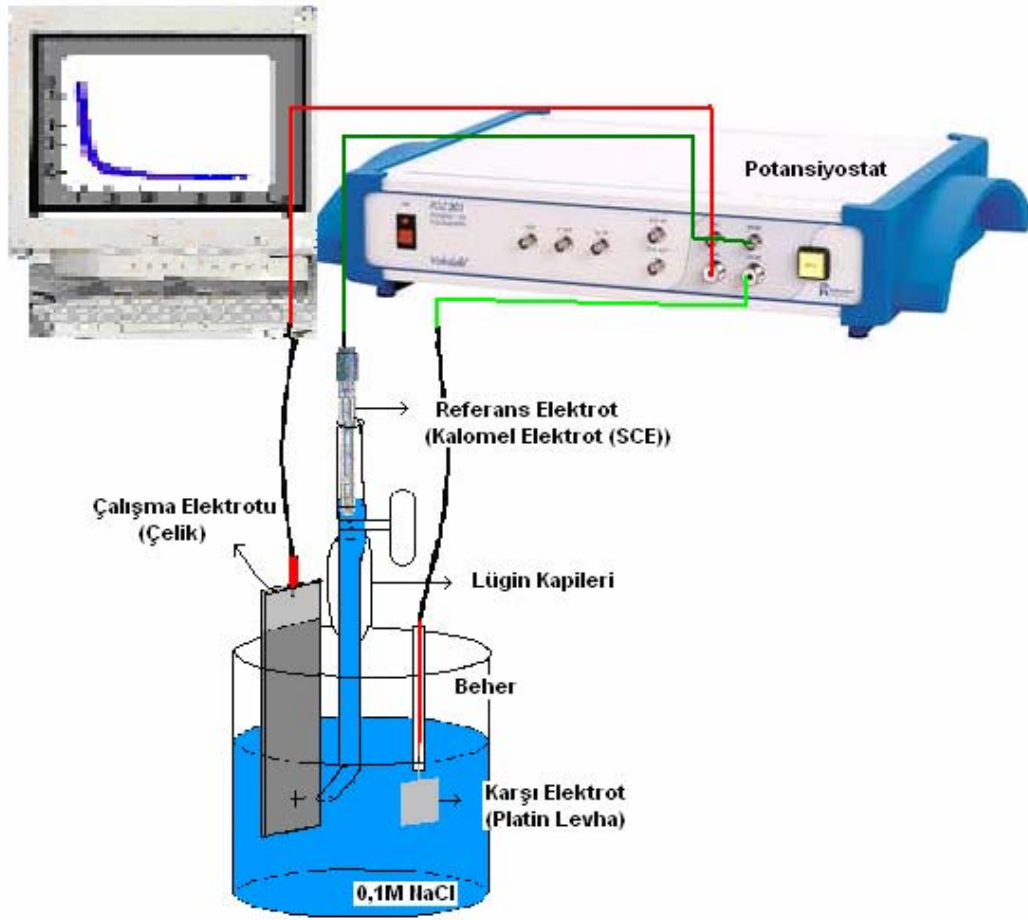
Ppy ile kaplanan, fosfatlama işlemi uygulanan ve ön işlem uygulanmayan yumuşak çelik numunelerin mekanik olarak aşındırılan yüzeylerine tahribatlı ve tahribatsız korozyon testleri uygulandı.

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

3.8.1. Elektrokimyasal korozyon ölçümlerinde kullanılan cihazlar

Çeşitli şekillerde kaplanan çelik numunelerin elektrokimyasal korozyon deneyleri, Voltalab 4 programı ile destekli bilgisayar kontrollü Voltalab PGZ 301 model potansiyostat / galvanostat sistemi kullanılarak yapılmıştır.

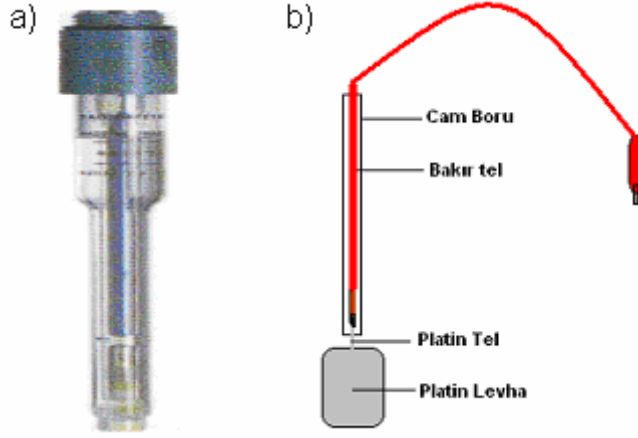
Hazırlanan numuneler Resim 3.5'teki düzeneğe çalışma elektrodu konumunda bağlanarak korozyon özellikleri araştırıldı.



Resim 3.5. 0,1M NaCl içeren ortamda çeşitli boyalar ile kaplanmış çelik elektrotların korozyon ölçümlerinde kullanılan düzenek

3.8.2. Referans elektrot ve karşı elektrot

Korozyon hücresinde referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanıldı (Resim 3.6.a). Karşı elektrot olarak ise 1,26 cm²'lik yüzey alanına sahip platin levha kullanılmıştır. Platin levhaya bir platin tel kaynatılarak bakır tele lehimlenmiştir. Platin tel üzerinde cam eritilerek bakır telin çözeltiyle teması kesilmiştir (Resim 3.6.b).



Resim 3.6. Kullanılan referens ve karşı elektrotlar a) Standart kalomel elektrot (SCE) b) Platin elektrot

3.9. Yüzey Görüntülerinin Takibi

Çalışma elektrotlarının boyama ve korozyon testleri sonrasında yüzey fotoğrafları SOİF marka P-6 model trinoküler metal foto mikroskobundan 400 büyütme olarak alınmıştır (Resim 3.7).



Resim 3.7. Trinoküler metal foto mikroskobu

3.10. Elektrokimyasal Bulguların Elde Edilmesi

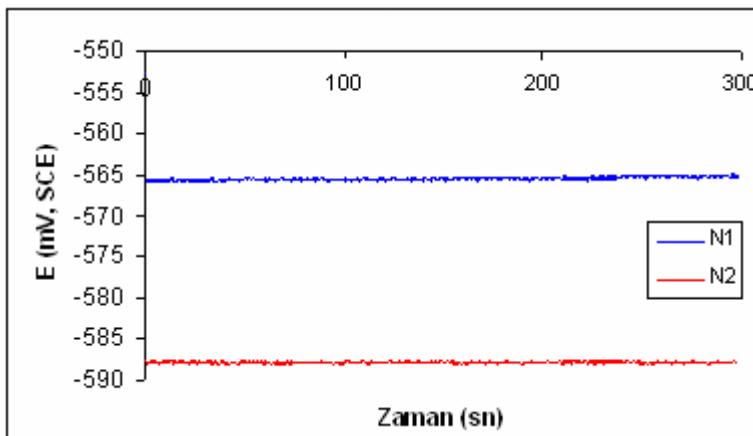
Çeliğinin serbest ve aşırı korozyon koşullarında üç elektrotlu düzenekte elde edilen elektrokimyasal korozyon bulguları ve bunların grafiksel değerlendirmeleri aşağıda açıklanmıştır.

3.10.1. Tahribatsız korozyon testleri

0,1M NaCl korozyon ortamındaki numunelerin 30 dakika bekletilip dengeye gelmesinden sonra, üç elektrotlu düzenekte (Bkz. Resim 3.5) 5 gün boyunca her gün korozyon ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler, numunenin korozyon özelliklerinin ölçüm koşullarından etkilenmediği veya çok az etkilendiği elektrokimyasal uygulamalardır. Tahribatsız yöntemler olarak adlandırılan bu testler aşağıda açıklanmıştır.

Açık devre potansiyelleri (ADP)

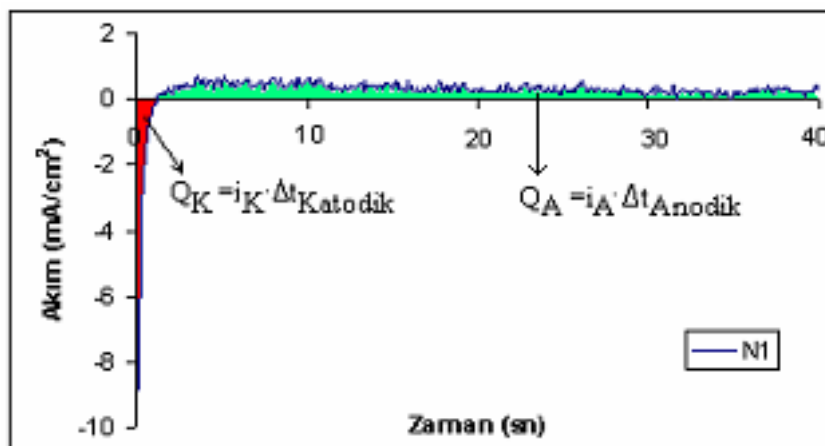
Açık devre potansiyel değerlerinin zamana göre değişimi her gün, Şekil 3.1'deki gibi grafiklere geçirildikten sonra numune cinsine ve günlere göre potansiyel değişimlerinin ve veri saçılma aralığının belirlenebileceği grafikler oluşturuldu.



Şekil 3.1. Farklı numuneler (N1: 1. numune, N2: 2. numune) için elde edilen açık devre potansiyellerinin zamana göre değişimi

Açık devre yüklerinin (Q_{ADP}) elde edilmesi

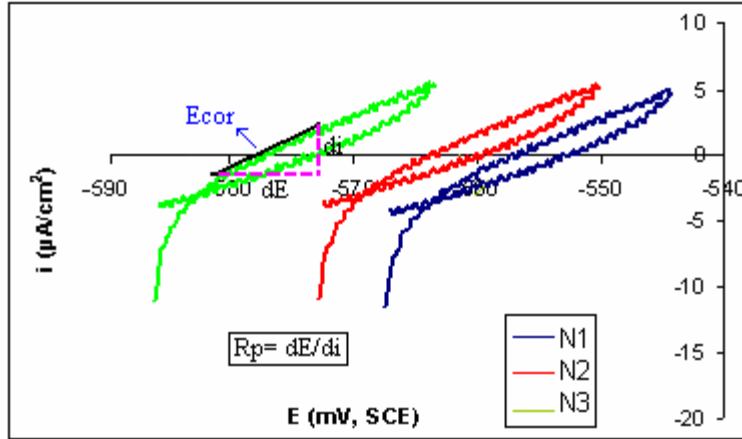
Her bir numune için her gün, dengedeki açık devre potansiyellerinde yüzeyden geçen akımlar zamana göre belirlendi. Elde edilen akım - zaman grafiklerinden serbest korozyon yükleri Şekil 3.2'deki gibi belirlendi. Daha sonra günlere ve numune cinsine göre yük dağılım grafikleri oluşturuldu (Bölüm 4).



Şekil 3.2. Açık devre potansiyellerindeki serbest korozyon akımlarının zamana göre değişimi (N1: 1. numune)

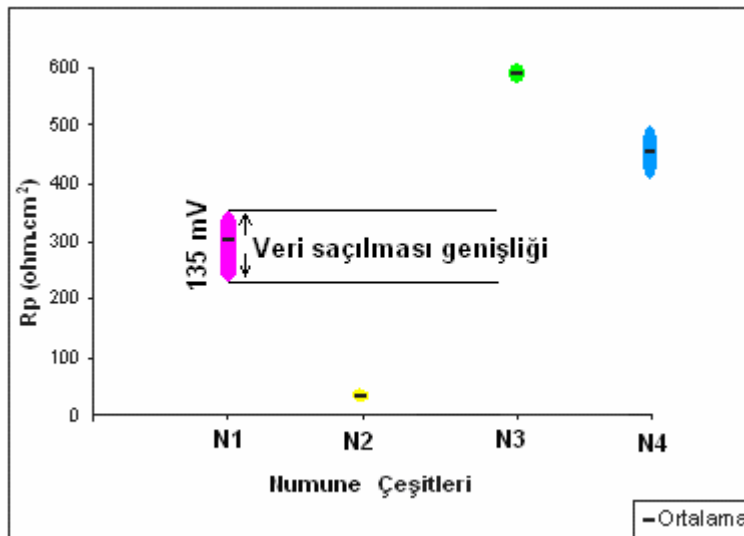
Polarizasyon direnci (R_p) ve korozyon potansiyeli ($E_{KOR} = E_{i=0}$) değerlerinin belirlenmesi

0,1M NaCl ortamında serbest korozyona bırakılan çelik numuneler, üç elektrotlu düzenek ile 5 gün boyunca her gün, açık devre potansiyelinden $\pm 8-12$ mV farklar gösteren potansiyel aralığında polarize edildi. Numunelere bu şekilde aşağı yukarı 20mV'luk küçük gerilimler uygulandığında lineerlik katsayısı 0,99-1,0 arasında değişen akım-potansiyel eğrileri elde edildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Anodik - katodik küçük polarizasyon eğrileri (N1: 1. numune, N2: 2. numune, N3: 3. Numune)

Pratik olarak yüzeyin korozyon özelliklerinin değişmediği bu uygulama sonucunda elde edilen eğrilerden numunelerin $E_{i=0}$, $R_p = dE/di$ ve i_{KOR} değerleri belirlendi ve değişken karekterdeki korozyon özelliklerinin daha detaylı incelenebilmesi için veri dağılım grafikleri oluşturuldu. Bu grafiklerdeki değerler ve veri saçılma genişlikleri belirlenerek, numunelerin özellikle lokalize korozyon eğilimleri karşılaştırıldı. Şekil 3.4'te, bu çalışmada kullanılan bazı numunelerin korozyon dirençlerinin (R_p) numune cinsine göre değişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.4. R_p değerlerinin numune türüne göre değişim ve dağılımları (N1: 1. numune, N2: 2. numune, N3: 3. Numune, N4: 4. numune)

Şekil 3.4, şu şekilde yorumlanır: N1 numunesinin korozyon direnci, N3 ve N4'e göre daha az olduğu gibi, veri saçılması oldukça fazladır. Bu, yüzeyde yürüyen korozyonun değişkenliğini ve boya altından yürüyen lokalize korozyonun da diğerlerinden daha fazla olduğunu gösterir. N4 numunesinde R_p değerinin N1'den daha büyük olması, yüzeyde N1' den daha dirençli bir koruyucu film olmasına rağmen, N4'ün veri saçılmasının da büyük olması bu filmin lokal korozyonu engelleyemediğini gösterir. R_p değeri en büyük olan N3 numunesi yüzeyinde, diğerlerinden daha dirençli bir film oluşmuştur. Aynı zamanda bu numunedeki veri saçılma aralığının çok küçük olması, yüzeydeki filmin düzgün ve kapatacı olduğunu açıkça gösterir. N2 numunesinde ise korozyon direncinin çok azaldığı ve veri saçılmasının olmadığı görülmektedir. Bu durumda filmsiz yüzeyde yaygın aktif çözünme (genel korozyon) var demektir. Aynı tip numuneler için bulunan Bölüm 4'teki diğer sonuçlar bu uygulama ve açıklamaların doğruluğunu tam olarak desteklemiştir.

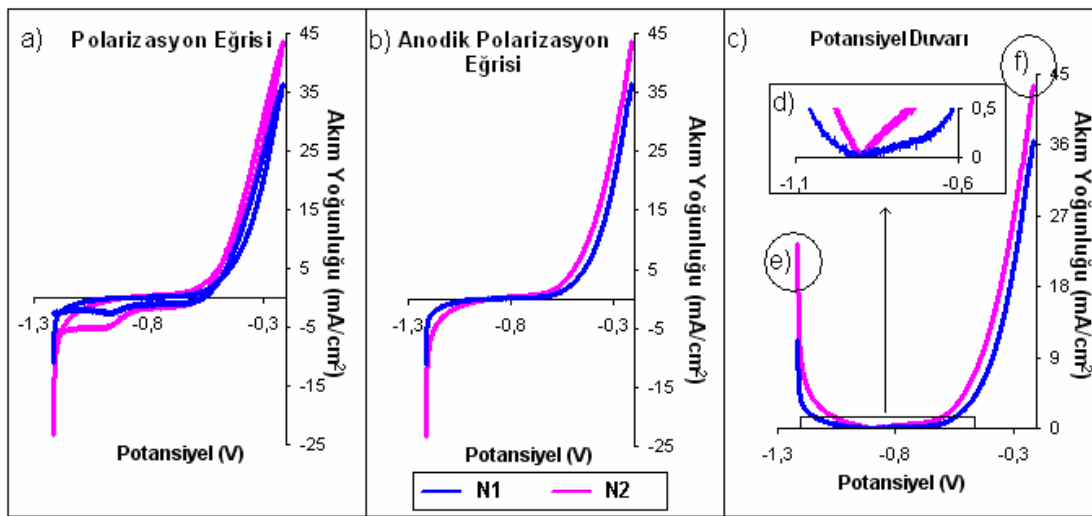
Potansiyel ve akım gürültü grafiklerinin elde edilmesi

Açık devre potansiyellerinin ve yüzeyden geçen akımların gürültü ölçüm tekniğine göre değerlendirilmesiyle elde edilen grafikler, 5 gün boyunca yapılan ölçümlerde, 0,2 saniye aralıklarla bilgisayar kontrollü olarak elde edilen verilerin ardışık olarak farklarının alınması ile elde edildi. Elde edilen potansiyel ve akım titreşimlerinin frekans ve genlikleri yüzey potansiyelinin değişme kapasitesinin yani yüzeyin lokal korozyon eğiliminin bir ölçüsü olarak alınıp bu eğilimin günlere göre değişimlerinin ortalamaları farklı numuneler için kıyaslandı.

3.10.2. Tahribatlı (aşırı polarizasyon) korozyon testleri

Bölüm 3.9.1'de 0,1M NaCl ortamında serbest korozyonu incelenen numuneler, ilk 5 günden sonra tuzlu sudan çıkarılarak 10 gün boyunca açık havada bırakıldı. Bu şekilde; numunelerin, oksijeni daha bol bir ortamda geliştiği güzel oksitlenmesi sağlandı. Daha sonra, numuneler tekrar tuzlu su ortamına

daldırılarak 16 saat bekletildi ve tahribatlı (aşırı polarizasyon) deneylere başlandı. Tahribatlı deneyler, numunelere -1,2V ile -0,2V aralığındaki anodik ve katodik yönlerde ve 2mV/s potansiyel tarama hızında aşırı polarizasyon uygulanarak gerçekleştirildi. Böylece numuneler korozyona zorlanmış oldu (Şekil 3.5.a).



Şekil 3.5. Numunelerin potansiyel duvarının elde edilmesi (N1: 1. numune, N2: 2. numune) a) Aşırı polarizasyon uygulanan çelik numuneler ile elde edilen akım - potansiyel eğrileri, b) Anodik yöndeki polarizasyon eğrisi, c) Akımın (korozyonun) filmli yüzey tarafından engellendiği potansiyel aralığı (potansiyel duvarı) d) Potansiyel duvarının büyütülmüş görüntüsü e) Son indirgenme potansiyelinde geçen katodik akımlar f) Son oksitlenme potansiyelinde geçen anodik akımlar

Potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile elde edilen grafikler başlıca, uygulanan potansiyele göre numunenin yüzeyinden geçen akımların izlenmesi esasına göre değerlendirilir. Potansiyodinamik teknikte, uygulanan potansiyellerin büyüklüğü, ortamın korozif etkisinin ölçüsüdür. Potansiyele karşı devreden geçen akımlar ise metalin korozyona uğrama eğilimini verir. Belirli bir potansiyel aralığında hangi numuneden geçen akım daha az ise, o metalin yüzey filmi direnci daha büyük ve korozyona uğrama eğilimi de daha azdır [63].

Aşırı polarizasyon ölçümleri, *Voltmaster 4* ve *Excel programı* ile grafik haline dönüştürüldü (Şeki 3.5.a). Numunelerin korozyon özelliklerinin daha sağlıklı karşılaştırılabilmesi için, anodik yöndeki taramalar seçildi (Şekil 3.5.b). Elde edilen eğriler üzerindeki anodik ve katodik akımların mutlak değerlerine göre potansiyel duvarları grafikleri oluşturuldu (Şekil 3.5.c). Şekil 3.5'deki düzenleme sonucunda, numunelerin korozyon özelliklerinin doğrudan karşılaştırılabileceği aşağıdaki parametreler elde edildi.

Potansiyel Duvarı Genişliği (ΔE_{PD}): Aşırı korozyon koşulları altında, yüzeyde oluşan koruyucu film tarafından akım geçişinin engellendiği potansiyel aralığıdır. Yüzeyde oluşan filmin koruyuculuğu arttıkça potansiyel duvarının genişlemesi beklenir.

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

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

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sanayide ve günlük hayatın her alanında yaygın olarak kullanılan yumuşak çelik malzeme (karbon çeliği) yüzeyi kullanım süresini artırmak için çeşitli şekillerde kaplanmış ve çevre için sakıncalı olan fosfatlama işlemine alternatif uygulamalar araştırıldı. Daha sonra bu uygulamaların çelik malzemeye kazandırdığı korozyon özellikleri tartışıldı.

4.1. Boya ve Kaplama Altından Korozyona Uğrayan Bir Yumuşak Çelik Numunenin Elektrokimyasal Korozyonunu Belirlemede Temel Prensipte 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 çeliğin korozyonu başlıca şunlara bağlıdır:

- ✓ Çeliğin alaşım özelliği ve buna bağlı lokalize korozyona uğrama eğilimi,
- ✓ Çeliğin üzerinde oluşan, zamana ve çevreye göre farklı korozyon dirençleri gösteren farklı çözünürlükteki ince filmler (oksit, oksijen klorür, çeşitli organik kaplamalar vb.),
- ✓ Çeliğin üzerinde dirençli bir tabaka oluşturarak çeliği çevre etkisinden önemli ölçüde koruyan boya tabakası,
- ✓ Çevredeki nem ve çeşitli kimyasalların etkisi ile boyanın yıpranması veya mekanik aşınması ile korozif iyon ve moleküllerin boya altına sızması,

✓ Boya altına sızan aşındırıcı iyon ve moleküllerin metal yüzeyine homojen dağılmaması [2].

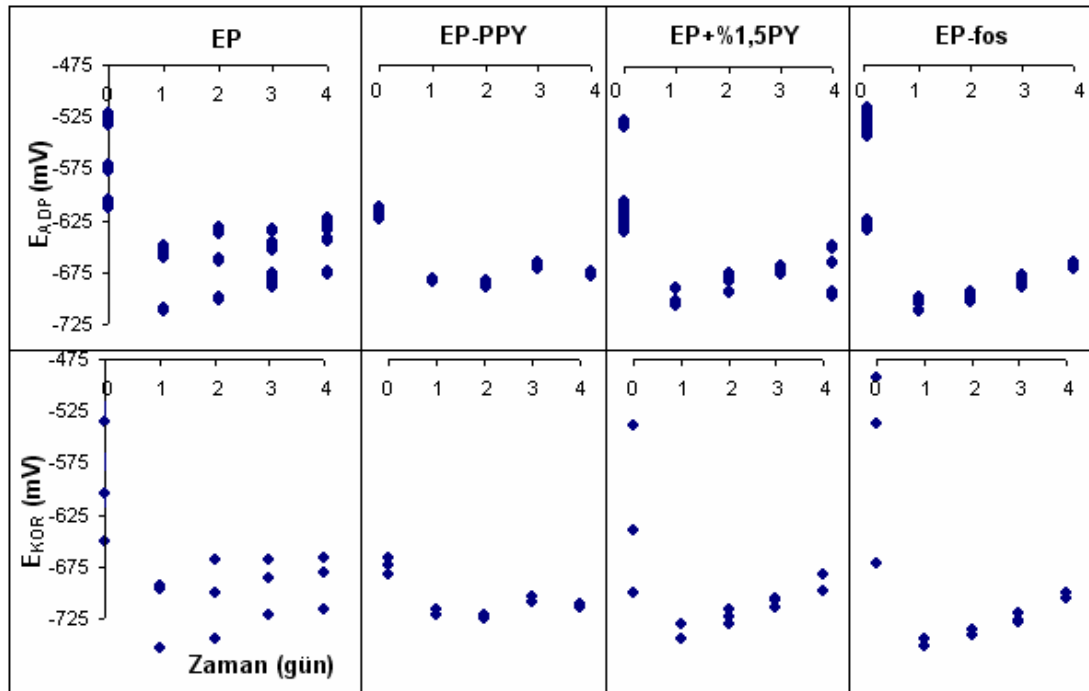
Özellikle bu son durum boya ve kaplama altından yürüyen ve malzeme açısından çok sakıncalı olan kabuk altı korozyonunun başlıca sebebidir. Bu yüzden kaplamanın kalitesinin belirlenmesinde kaplanan metalin kabuk altı korozyonuna yatkınlığı araştırılmalıdır.

Bu çalışmada çeşitli şekillerde kaplanan çelik numunelerin kaplama altı korozyon davranışları araştırılarak korozyon açısından en uygun koşullar belirlendi. Çevre açısından sakıncalı olan fosfatlamaya alternatif iletken Ppy kaplamalar önerildi.

4.2. Epoksi Boya Uygulanan Numunelerin Korozyon Çalışmaları

4.2.1. Epoksi boya uygulanan numunelerin tahribatsız korozyon testleri

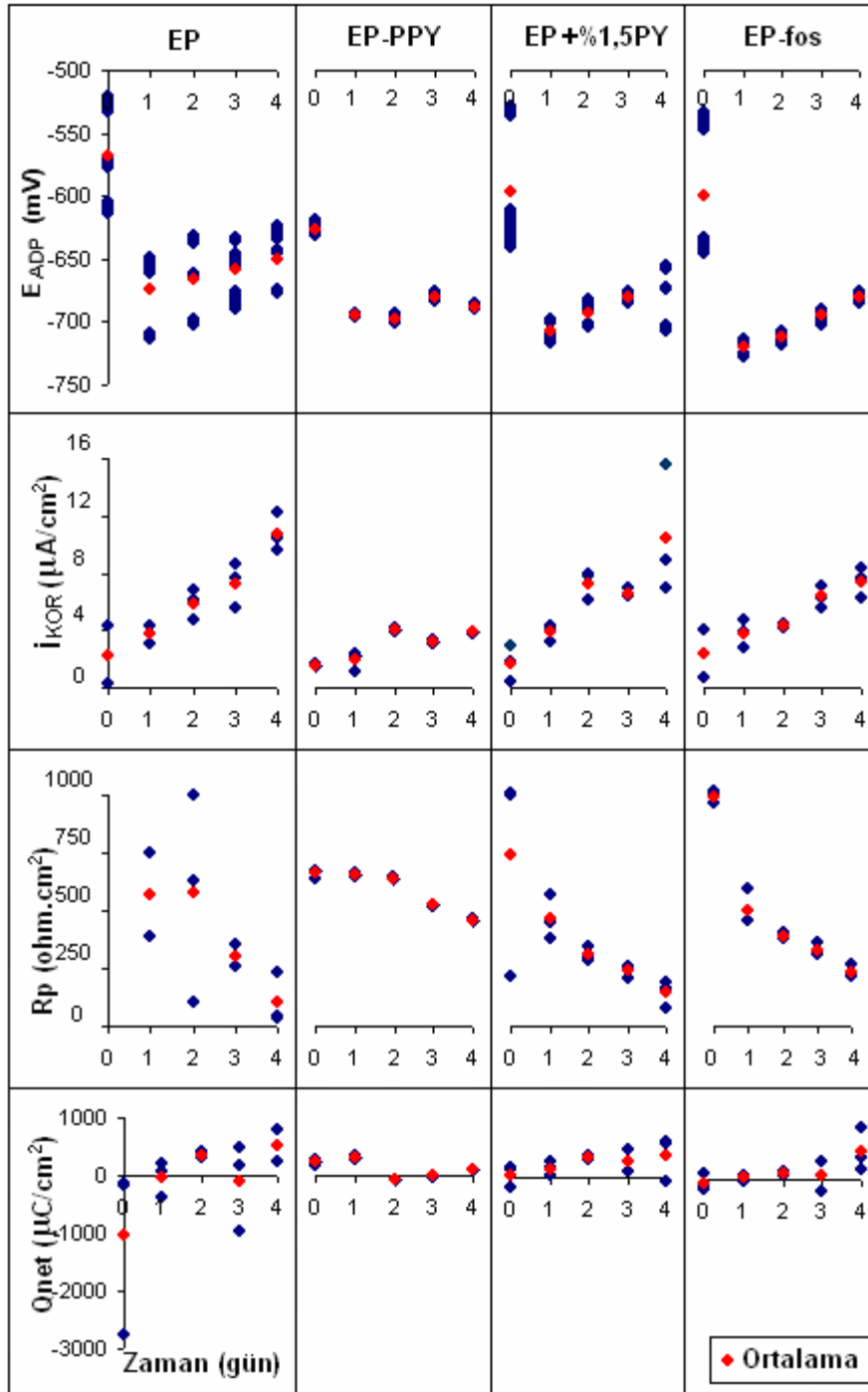
Çalışmanın bu bölümünde kodları ve özellikleri verilen (Bkz. Çizelge 3.2) epoksi boya uygulanan numunelere, tahribatsız korozyon testleri uygulandı ve deney sonuçları Şekil 4.1 - Şekil 4.3'te özetlendi.



Şekil 4.1. Epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyellerinin (E_{ADP}) ve korozyon potansiyellerinin (E_{KOR}) günlere göre değişimleri

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, bütün numunelerin (E_{ADP}) ve (E_{KOR}) değerleri birbirine çok yakın değişimler gösterdi. Bu yüzden her iki parametrenin birbirinin yerine kullanılabileceği düşünüldü.

Şekilde görüldüğü gibi her kaplama şeklinden hazırlanan 3’er numunenin E_{ADP} ve E_{KOR} değerlerinin belirli potansiyeller arasındaki dağılımları EP-PPY numunelerinde en az, EP numunelerinde ise en fazla olduğu görüldü.



Şekil 4.2. Epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (i_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'deki aşağıda açıklanan bulgular, Ppy kaplanmış numunelerin, boya altı korozyonuna karşı diğer numunelerden daha dayanıklı olduğunu gösterdi.

Bütün numuneler arasında korozyon akımları (I_{KOR}) ve açık devre koşullarındaki serbest korozyon yükleri (Q_{ADP}) en az olan numuneler EP-PPY'lerdir.

Korozyon dirençleri (R_p) en yüksek olan numuneler, yine EP-PPY'lerdir.

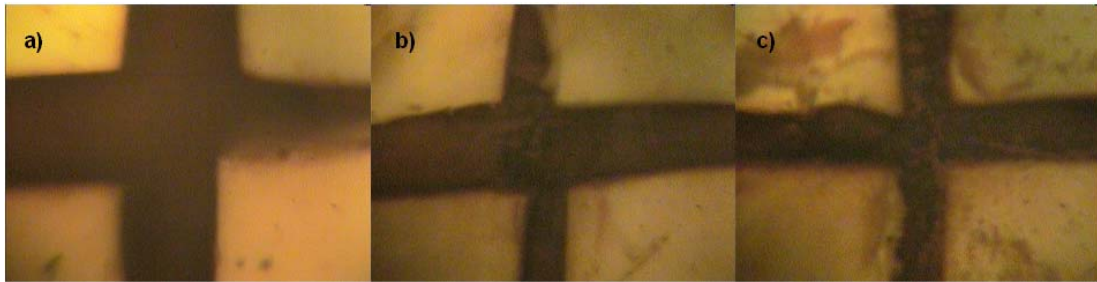
Ppy kaplanmış numuneler dışında bütün numunelerde, zamana göre I_{KOR} değerleri artarken (R_p) ve (Q_{ADP}) aşağı yukarı sabit kaldı.

Çizelge 4.1. Epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları

Numune Veri Saçılma Aralığı	EP	EP-PPY	EP+%1,5PY	EP-fos
ΔE_{ADP} (mV)	88	23	57	47
ΔI_{KOR} ($\mu A/cm^2$)	9	2,75	12,5	5,5
ΔR_p (ohm.cm ²)	953	209	489	351
ΔQ_{net} ($\mu C/cm^2$)	1774	260	480	700

Ölçülen tüm parametreler içinde EP-PPY numunelerinin veri saçılması en az; EP numunelerinde ise en fazladır. Veri saçılması fazla ise; boya altında mikro-lokal pil oluşum eğilimi fazla ve buna bağlı olarak ta koruma az demektir.

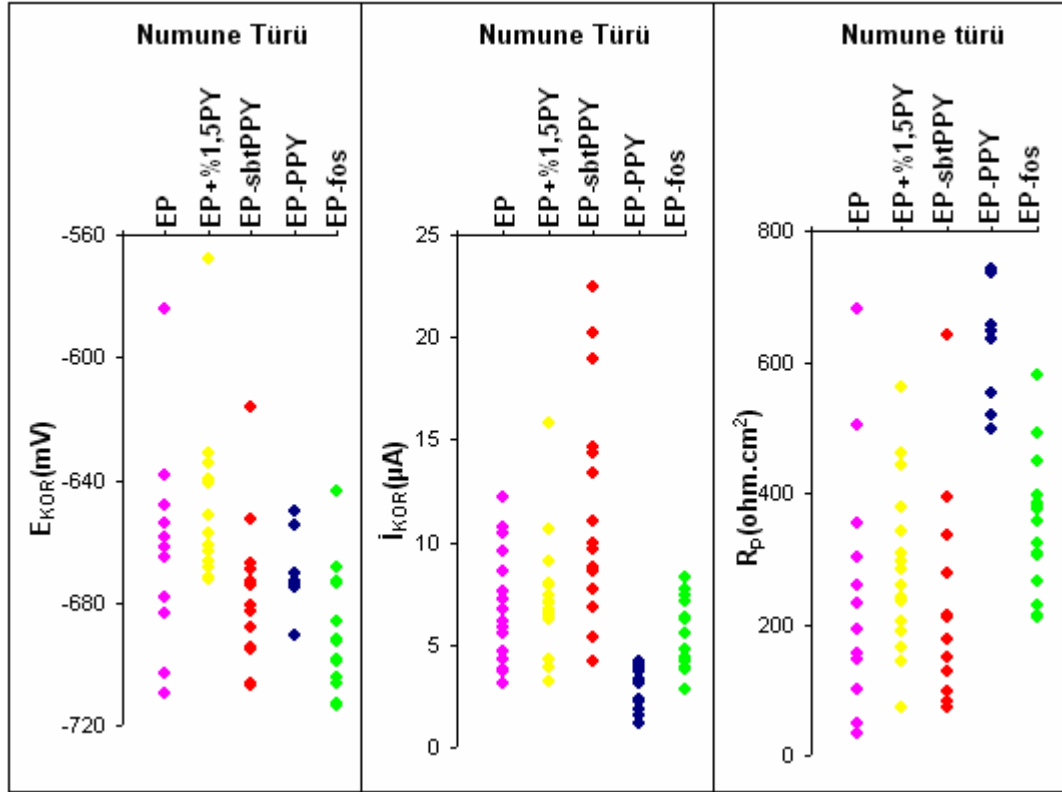
Resim 4.1'de yukarıda bahsedilen bulgular göz ile görülür hale geldi.



Resim 4.1. Epoksi boya uygulanan numunelerin metal mikroskobu ile 0,1M NaCl korozyon ortamında 48 saat bekletildikten sonra çekilen yüzey fotoğrafları a) EP-PPY b) EP-fos c) EP

Resim 4.1’de görüldüğü gibi, EP numuneleri, kaplamanın koroziv ortama açık bölgelerinde hacimli oksit filminin yer yer büyümesini ve kaplamayı kabartmasını engelleyemedi. Buna karşılık EP-PPY numunelerde koroziv ortamda oksit filminin heterojen büyümesi engellenerek kaplamanın başlangıçtaki görüntüsü (Bkz. Resim 3.3), EP-fos numunelerinden bile daha iyi korundu.

Ppy kaplı numunelerde lokalize oksit büyümesi ve çukurlaşmalar engellendiği için potansiyel değerleri hemen hemen sabit kaldı. Ppy kaplı çelik numunelerin dışındaki bütün numunelere ait potansiyel değerleri, ikinci günden sonra geniş bir dağılım göstererek arttı (Bkz. Şekil 4.1). Bu artış, yüzeye yapışmayan kaplamaların altına oksijen ve suyun daha serbest sızmasından kaynaklanır. Boya altına sızan oksijen, yer yer hacimli karma demir oksitleri oluşumunu hızlandırırken kaplamayı çatlatır ve korozyonun daha da hızlanmasına sebep olur. Bu bulgulara göre, potansiyelin saçılarak büyümesinin sebebi, yumuşak çelik üzerinde düzensiz büyüyen hacimli oksit filmidir.



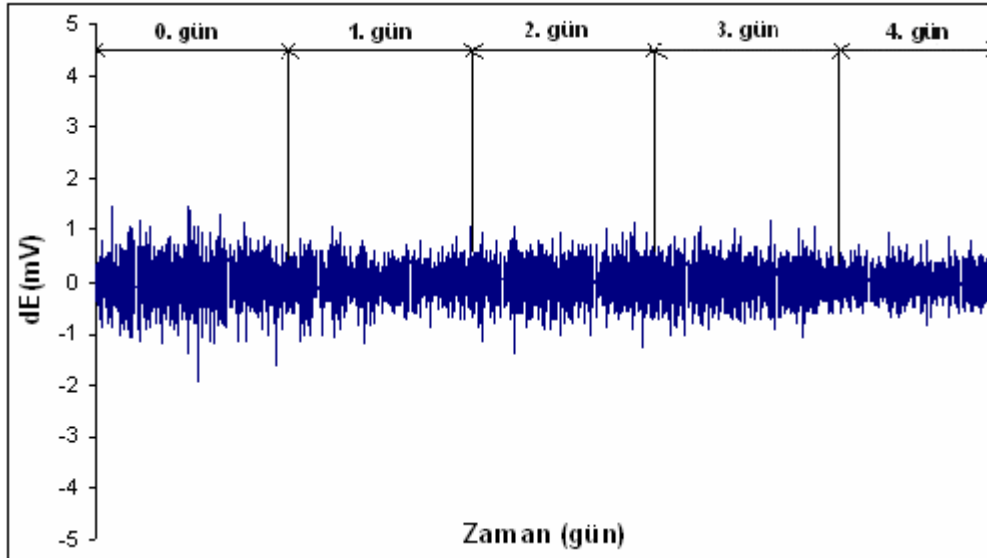
Şekil 4.3. Şekil 4.2'deki E_{KOR} , i_{KOR} ve R_p serbest korozyon bulgularının numune cinsine göre tüm günlerin toplu olarak değerlendirilmesi

Şekil 4.3, beş gün boyunca elde edilen Şekil 4.2'deki E_{KOR} , i_{KOR} ve R_p serbest korozyon bulgularının numune cinsine göre toplu olarak değerlendirilmiş şeklidir. Bu şekildeki düzenleme ile, epoksi boya uygulanan numuneler arasında, korozyon direnci en yüksek ve korozyon akımı en düşük olan EP-PPY numunelerinin korozyona karşı en dayanıklı kaplamalar olduğu ve yukarıdaki önermelerin doğrulandığı açıkça görülmektedir. Ayrıca bu numunelerde boya altı lokalize korozyonun engellenmesi, veri saçılma aralığının da en küçük olmasından da anlaşıldı. Bu değerlendirmeye göre EP-fos numunelerinin korozyon direncinin EP-PPY numunelerinden daha küçük ve diğer uygulamalardan daha büyük olduğu görüldü. Potansiyel saçılmasının en fazla olduğu EP numunelerinin korozyon direncinin de en düşük olduğu görülmektedir.

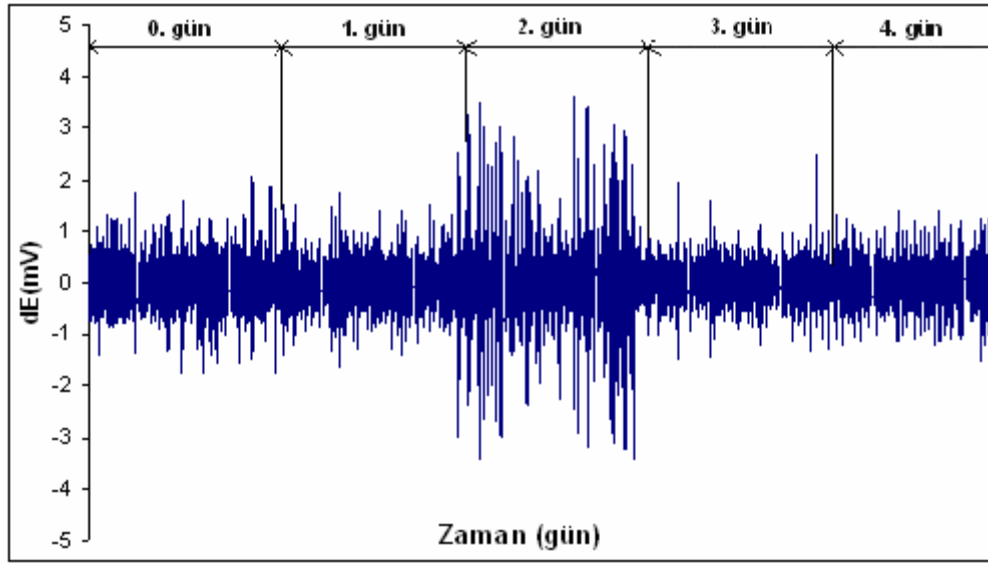
4.2.2. Çelik yüzeyindeki polipirol primer kaplamaların korozyondan koruma mekanizmaları ve sinerjetik etki

Çelik yüzeyine Ppy kaplandığında yüzeyde oluşan yeni film, ne tam olarak dirençli oksit filminin ne de tam olarak saf Ppy'nin özelliğini gösterir. Yani kaplama sonucunda oluşan oksit - Ppy filmi kompozit yapıdadır. Bu yeni oluşumun çeliğin korozyon davranışlarına katkısı, açık devre koşullarındaki potansiyel ve yüzeyden geçen akımlara ait titreşimlerin genliklerine bakılarak da anlaşılabilir. Bu yaklaşım elektokimyasal gürültü tekniği ile ilgilidir.

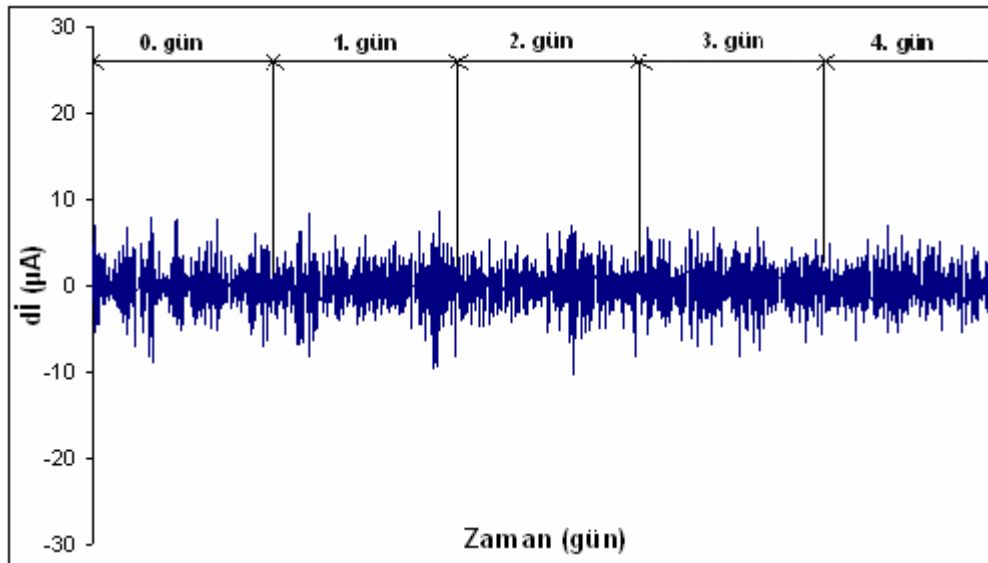
Şekil 4.4 - Şekil 4.7'de EP-PPY ve EP-fos numunelerinin 5 gün boyunca elde edilen potansiyel ve akım gürültü grafikleri görülmektedir.



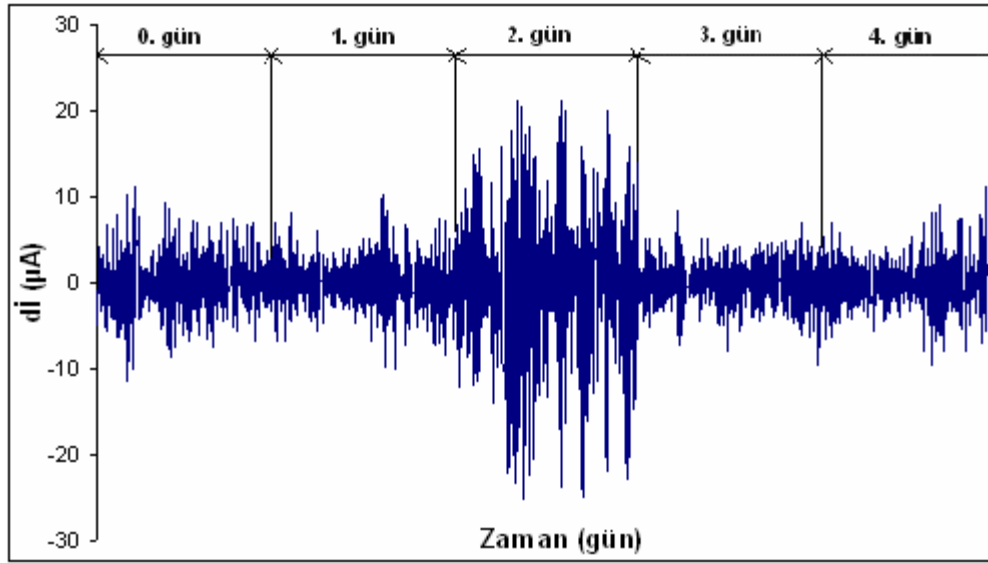
Şekil 4.4. EP-fos numunesinin günlere göre potansiyel gürültü genliği



Şekil 4.5. EP-PPY numunesinin günlere göre potansiyel gürültü genliği



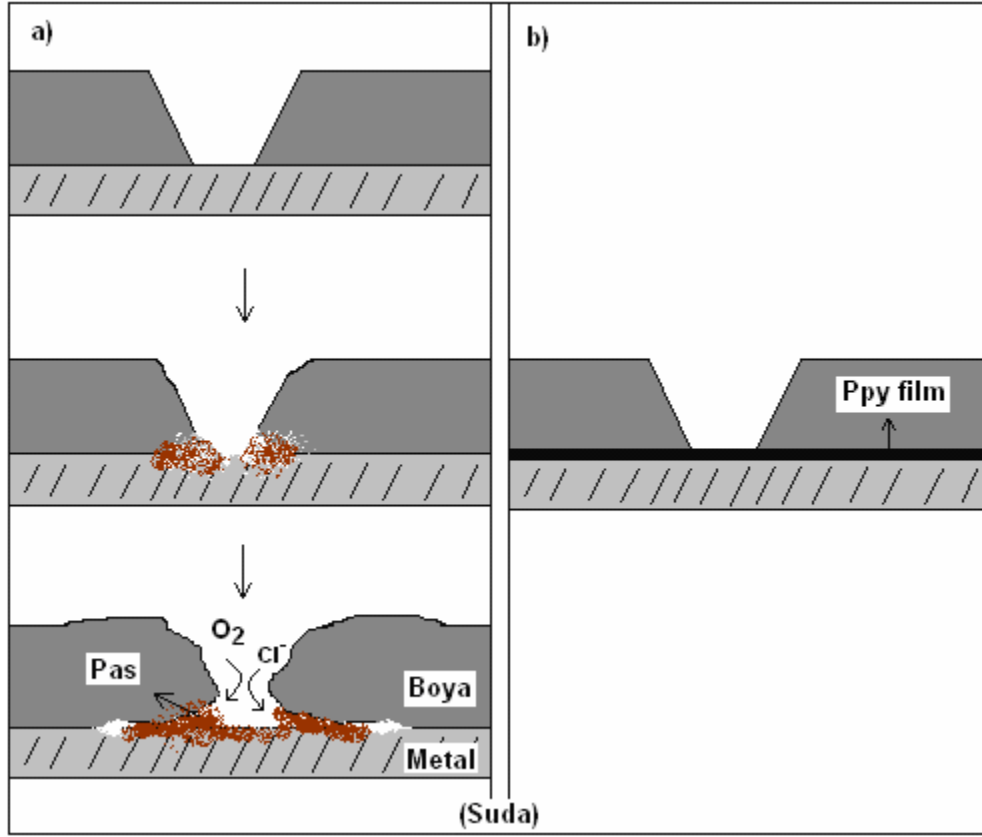
Şekil 4.6. EP-fos numunesinin günlere göre akım gürültü genliği



Şekil 4.7. EP-PPY numunesinin günlere göre akım gürültü genliği

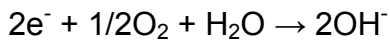
Şekil 4.4 - Şekil 4.7 kıyaslandığında, Ppy kaplı numunelerin korozyon direnci daha yüksek olmasına rağmen (Şekil 4.3), bu numunelere ait gürültünün, genel olarak EP-fos numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Yüzeyinde aynı tipte inorganik film ve kaplamalar bulunan numunelere ait gürültü grafikleri eğer Şekil 4.4 - Şekil 4.7 görüntüsünde olsa idi, titreşimleri büyük genlikte olan numunelerin özellikle lokalize korozyon eğiliminin daha büyük olduğu düşünülürdü. Ancak, Ppy gibi konjugasyonun olduğu iletken polimer kaplanmış metallerde durum farklıdır. Ppy'nin çevrenin korozif etkisine karşı gösterdiği elektrokimyasal aktif koruma sayesinde, kaplandığı metalin korozyonunu en düşük seviyede tutarak kendisinin yükseltgenip indirgenmediği bilinmektedir (Bkz. Bölüm 2.5.2). Ppy'nin redox özelliği ve iletken yapısı ile, çevrenin korozif etkisine karşı, kaplandığı metali dinamik koruma altına aldığı, elektrokimyasal gürültü (Şekil 4.4 - Şekil 4.7) ile serbest korozyon koşullarında yüzey yüklerindeki (Şekil 4.8) artışlara karşılık korozyon direncinin (Şekil 4.2, Şekil 4.3) artmasından ve korozyon akımının azalmasından kesin olarak anlaşılmaktadır.

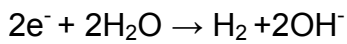


Resim 4.2. Çelik yüzeyinde epoksi boya altında Ppy film olması ve olmaması hallerinde korozyon durumu a) Ppy film olmaması durumunda oluşan korozyon b) Ppy film varlığında yüzeyin korozyondan korunması

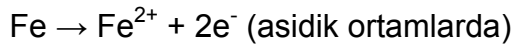
Resim 4.2'de görülen polipirol kaplama olmadığı durumda çeliğin oksijenli ortamdaki otokatalitik korozyon mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarda verilmiştir:



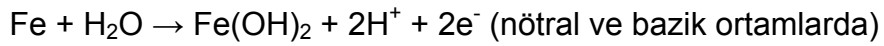
veya



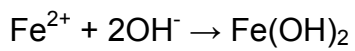
Buradaki e⁻, çelik yüzeyinden kopan elektronlardır.



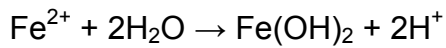
veya



Oksit oluşumu;

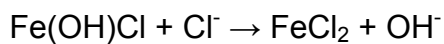
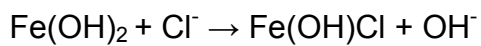


veya

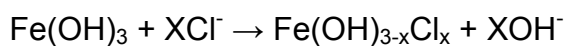
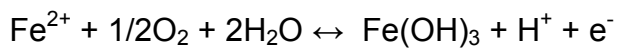


şeklindedir. Anot yerlerde pH düşer.

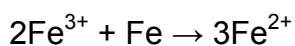
Cl^- içeren ortamlarda;



Yüzeye sürekli O_2 difüzyonu varsa Fe^{2+} iyonları daha ileri derecede oksitlenir:

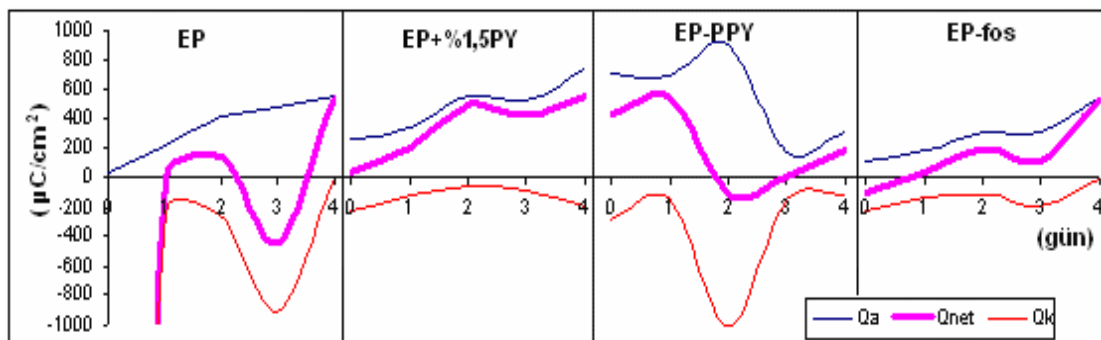


Fe^{3+} iyonları, çelik yüzeyindeki oksit filminin sürekliliğini kaybettiği (direncin düşük olduğu) yerlerde,



reaksiyonuna göre tekrar Fe^{2+} şekline indirgenerek yüzeyde anodik çözünmeleri artırır. Yüzeye oksijenin sürekli difüzyonu durumunda; başlayan lokalize korozyon, otokatalitik etki ile devam eder.

Yukarıdaki reaksiyonların sırası ve hangisinin baskın olacağı, yüzey koşullarına ve yüzey pH dağılımına bağlı olarak değişir.



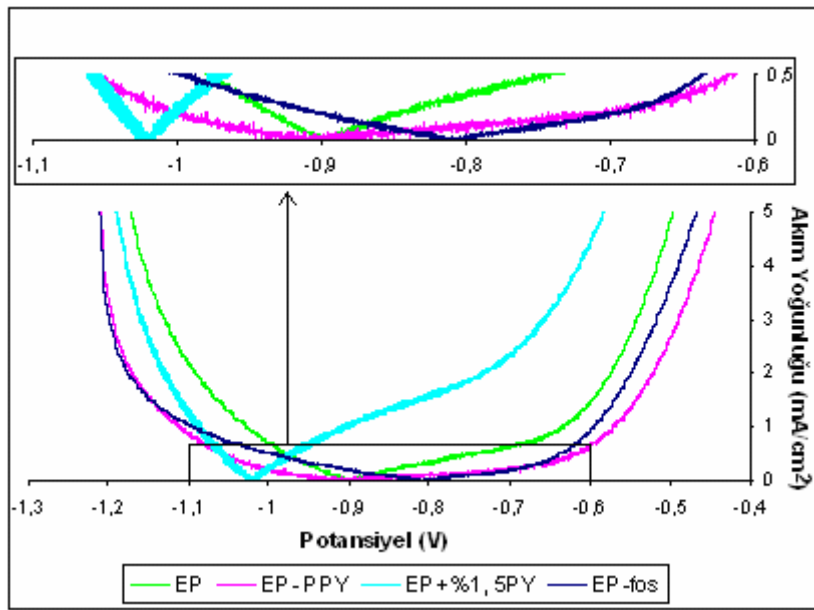
Şekil 4.8. Epoksi boya ile kaplanan numunelerin serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi

Sonuç olarak Ppy kaplama, kaplandığı metal yerine kendisi yükseltgenip indirgenerek ve korozif ortamda yüzey oksit filminin yenilenmesini hızlandırarak (sinerjetik etki), elektrokimyasal gürültü (Bkz. Şekil 4.5) ile serbest korozyondaki yüzey yüklerinde artışlara sebep olur (Şekil 4.8). Ppy kaplama bu yönü ile, inorganik oksit ve bileşiklerinin oluşturduğu kaplamaların gösterdiği korozyon parametrelerinden farklılaşır.

Bu deneysel bulgular, Ppy kaplamaların Bölüm 2.5.5'deki korozyondan koruma mekanizmasını doğrudan doğruya desteklemektedir.

4.2.3. Epoksi boya uygulanmış numunelerin tahribatlı (aşırı polarizasyon) korozyon testleri

Epoksi boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin aşırı polarizasyon eğrileri, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi düzenlendikten sonra Şekil 4.9 elde edildi.



Şekil 4.9. Epoksi boya uygulanan numuneler için elde edilen potansiyel duvarı grafikleri

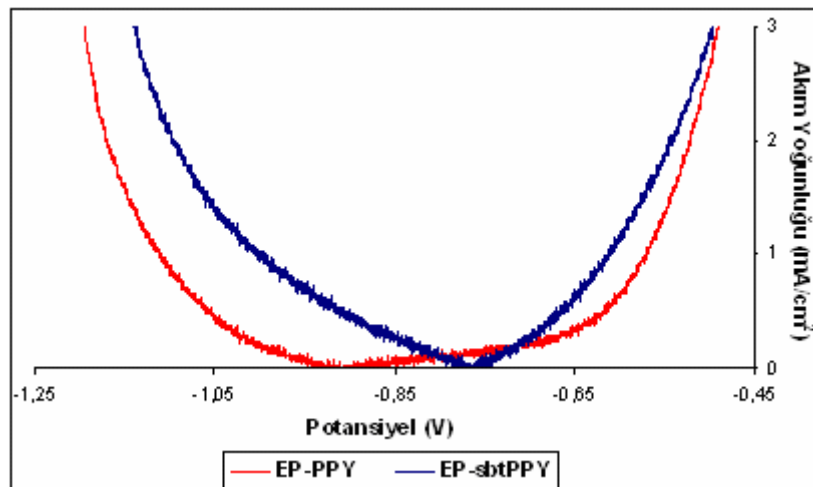
Şekil 4.9'dan elde edilen parametreler Çizelge 4.1'de toparlandı. Şekil 4.9 ve Çizelge 4.2'ye göre EP kaplanmış çeşitli numuneler aşırı potansiyel uygulanarak korozyona zorlandığında, akım geçişine en çok direnen, yani potansiyel duvarı (ΔE_{PD}) en geniş numuneler EP-PPY kaplanmış olanlardır.

Bu bulgu, Bölüm 4.2.2'deki tahribatsız deney sonuçları ile örtüşmektedir.

Çizelge 4.2. Epoksi boya ile kaplanan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Kaplama Çeşitleri	Son oksitlenme potansiyelin de geçen (anodik) akımlar (mA/cm ²)	Son indirgenme potansiyelin de geçen (katodik) akımlar (mA/cm ²)	Anodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Katodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Potansiyel duvarı (mV)	R _p (Polarizasyon direnci) ₂ ohm·cm ²
EP	43,50	23,40	150	80	230	163,07
EP-PPY	36,47	10,59	280	160	440	201,02
EP+%1,5PY	35,50	16,31	60	30	90	132,11
EP-fos	26,60	9,44	180	180	360	198,40

Polipirol kaplama şeklinin epoksi boya altı korozyonuna etkisi



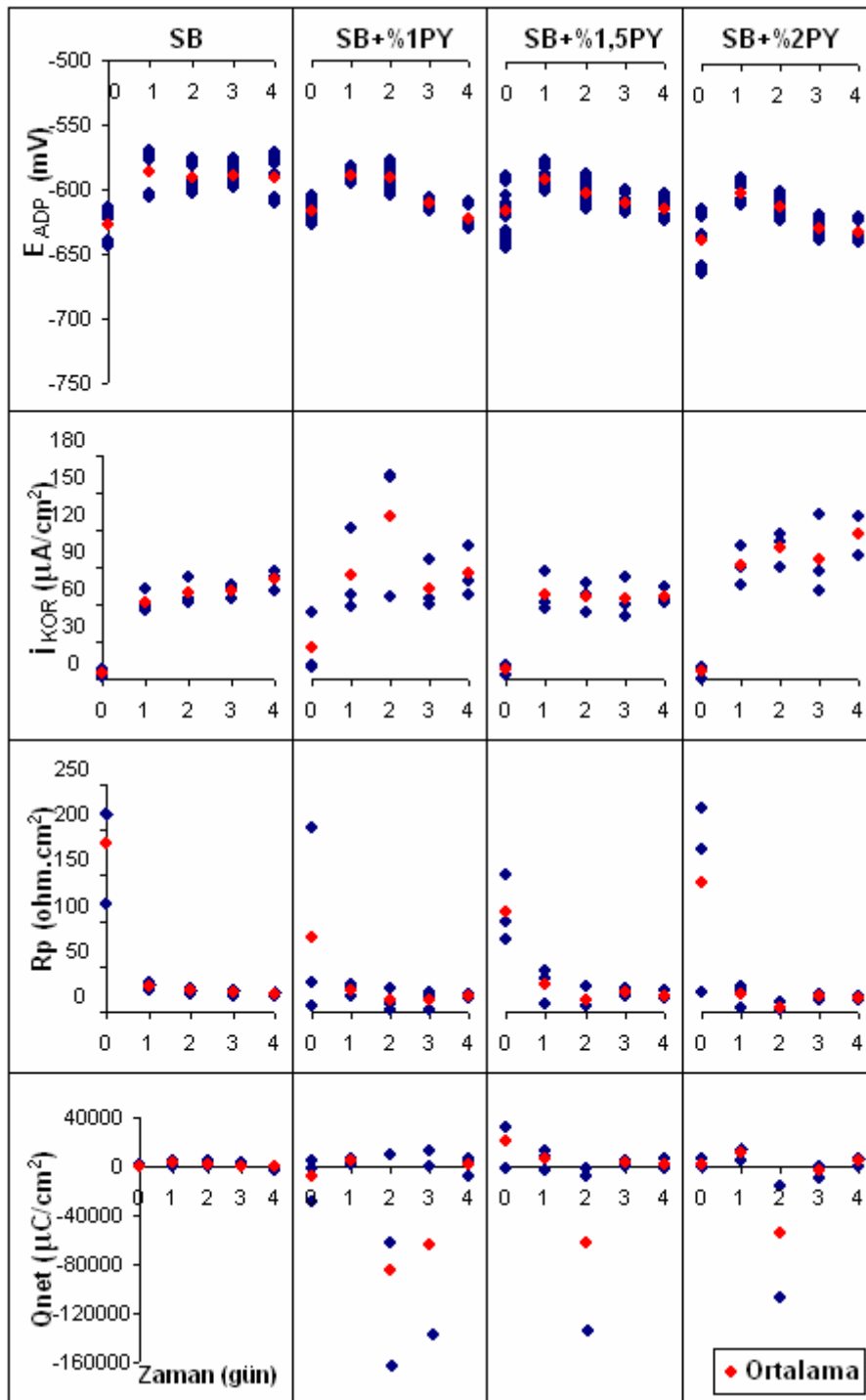
Şekil 4.10. Potansiyel taramasıyla ve sabit potansiyelle Ppy kaplanan çelik numunelerin potansiyel duvarı grafikleri

Şekil 4.10'da epoksi boya altına uygulanan iki Ppy kaplama çeşidinin potansiyel duvarları görülmektedir. Potansiyel taraması yöntemiyle Ppy kaplanan EP-PPY numunesinin potansiyel duvarınının daha geniş olması, çelik yüzeyinin korozyona karşı, sabit potansiyelle Ppy kaplanan EP-sbtPPY numunesine göre, daha iyi korunduğu anlamına gelir.

4.3. Su Bazlı Boya Uygulanan Numunelerde Korozyon Çalışmaları

4.3.1. Çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı boyalar

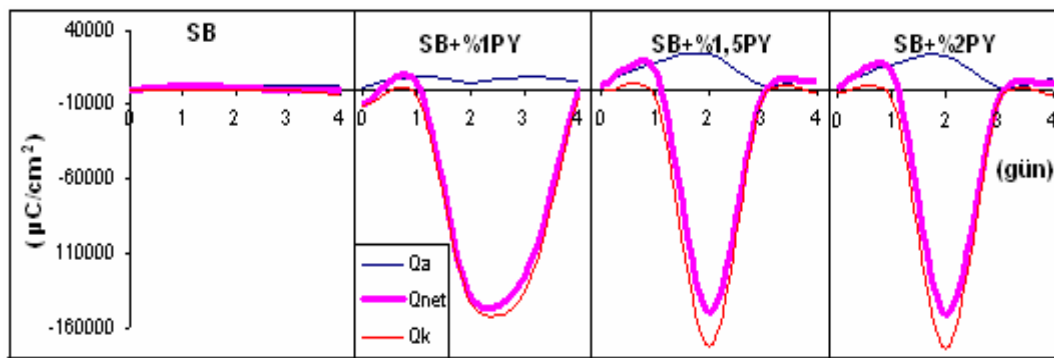
Çizelge 3.3'te bileşimi ve kodları verilen su bazlı boya ile kaplanmış çelik numunelerin Bölüm 3.10.1'e göre düzenlenen tahribatsız ölçüm sonuçları Şekil 4.11'de, serbest korozyon koşullarındaki korozyon yükleri Şekil 4.12'de, aşırı polarizasyon eğrileri Şekil 4.13'te ve bu eğrilerden elde edilen parametreler Çizelge 4.4'de görülmektedir.



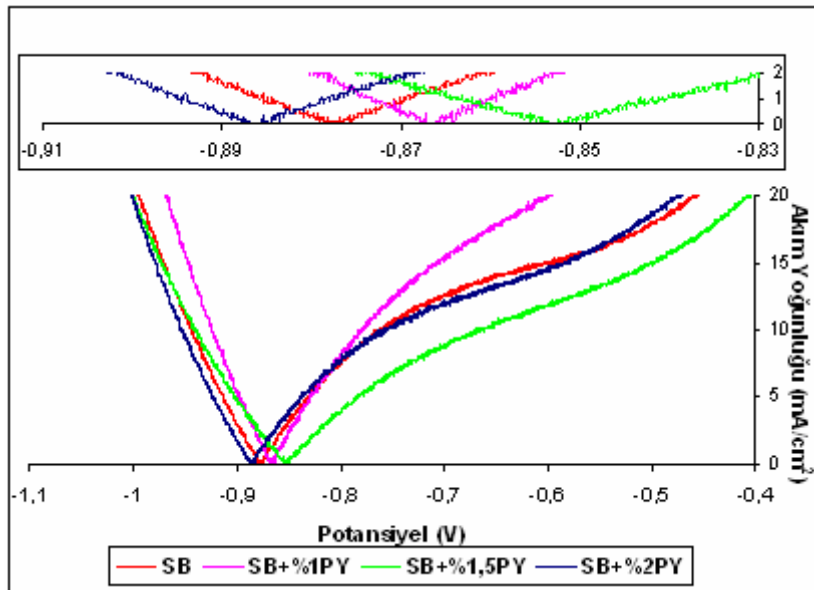
Şekil 4.11. İçine çeşitli oranlarda pirol ilave edilen su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (i_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri

Çizelge 4.3. İçine çeşitli oranlarda pirol ilave edilen su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları

Numune Veri Saçılma Aralığı	SB	SB+%1PY	SB+%1,5PY	SB+%2PY
ΔE_{ADP} (mV)	37	47	46	48
ΔI_{KOR} ($\mu A/cm^2$)	31	107	37	61
ΔR_p (ohm.cm ²)	15	27	40	25
ΔQ_{net} ($\mu C/cm^2$)	8012	171504	72960	145315



Şekil 4.12. Çelik üzerindeki çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı kaplamaların, serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi



Şekil 4.13. Çeşitli oranlarda pirol ilave edilmiş su bazlı boya ile kaplanan numunelerin anodik-katodik akım yoğunluklarının (mutlak değerlerinin) uygulanan potansiyele göre değişimi

Çizelge 4.4. Çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı boya ile kaplanan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Kaplama Çeşitleri	Son oksitlenme potansiyelin de geçen (anodik) akımlar (mA/cm ²)	Son indirgenme potansiyelin de geçen (katodik) akımlar (mA/cm ²)	Anodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Katodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Potansiyel duvarı (mV)	R _p (Polarizasyon direnci), ohm·cm ²
SB	58,37	237,67	15	10	25	12,39
SB+%1PY	69,99	192,61	13	11	24	7,06
SB+%1,5PY	42,96	115,97	16	12	28	7,13
SB+%2PY	52,77	172,08	14	8	22	6,18

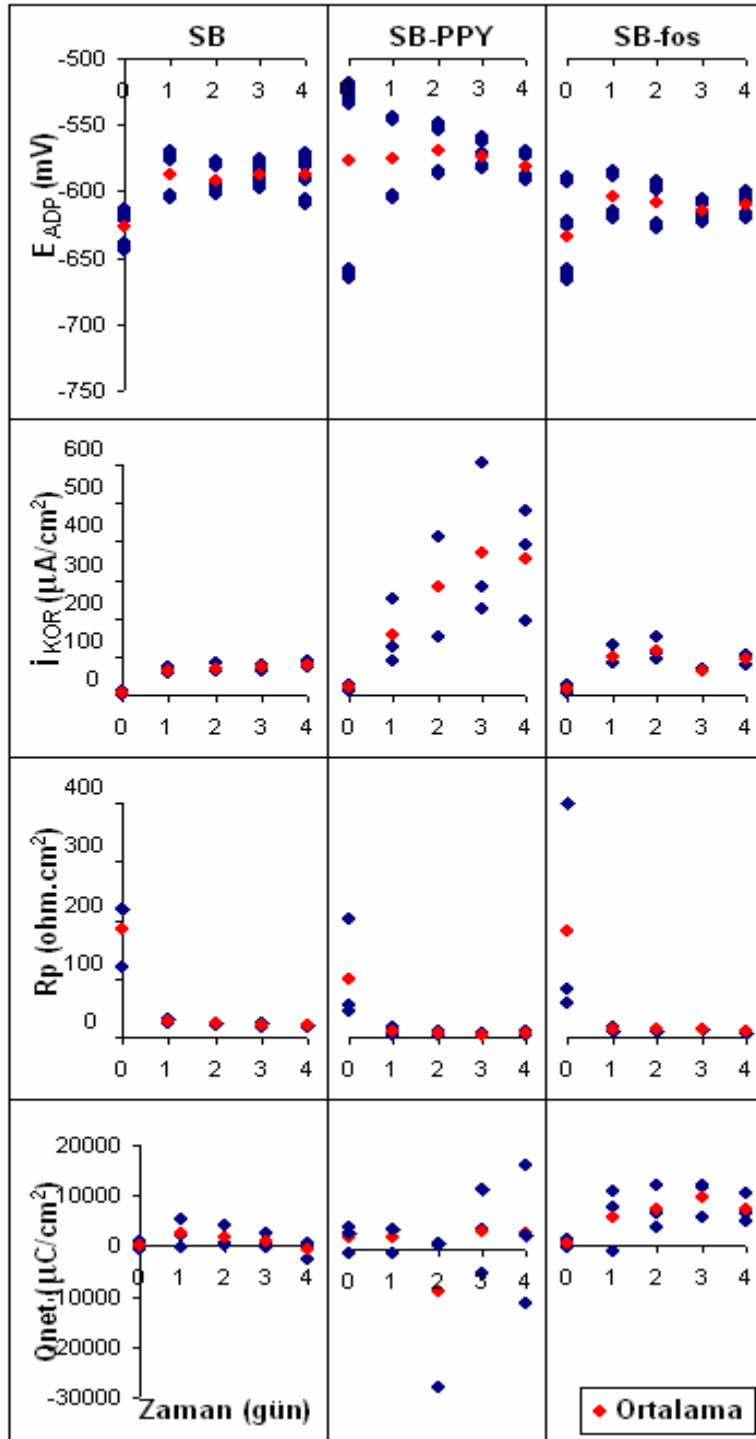
Şekiller ve Çizelge 4.4 beraber değerlendirildiğinde, su bazlı boyanın çeliği korozyona karşı korumadığı; pirol ilavesinin ise, boyanın çelik yüzeyindeki yapışkanlığını daha da azaltarak korozyonu artırdığı görülmektedir.

Özellikle Şekil 4.13'te pirol ilavesi ile katodik akımda gözlenen aşırı artış, boyanın çelik yüzeyine oksijen ve su difüzyonunu hemen hemen hiç engelleyemediğini göstermektedir. Bu sonuçlara korozyon ölçümlerinin ilk gününde bile ulaşılmıştır.

Bu numunelerde akım geçişine karşı potansiyel engeli 20 - 30mV'dan daha büyük olmayıp, korozyon akımları büyük ve dirençler de oldukça küçüktür.

4.3.2. Fosfatlama ve Ppy kaplama ön pasifleştirme sonrası çelik yüzeyine uygulanan su bazlı boya

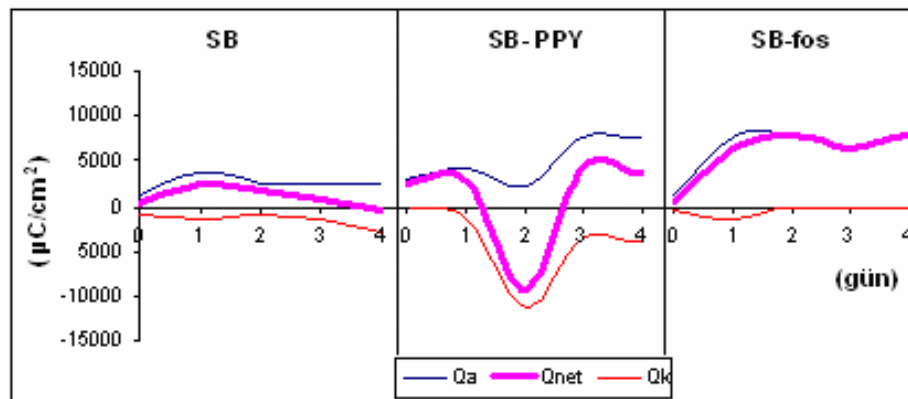
Fosfatlanan, Ppy kaplanan ve ön işlem görmeyen çelik numuneler üzerine uygulanan SB boyanın tahribatlı ve tahribatsız ölçüm sonuçlarına göre çeliğe kazandırdığı korozyon özellikleri Şekil 4.14 - Şekil 4.16 ve Çizelge 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4.14. Su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (i_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri

Çizelge 4.5. Su bazlı boya ile kaplanmış çeşitli numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları

Numune Veri tipi Saçılma Aralığı	SB	SB-PPY	SB-fos
ΔE_{ADP} (mV)	37	62	43
Δi_{KOR} ($\mu A/cm^2$)	31	509	87
ΔR_p (ohm.cm ²)	15	14	9
ΔQ_{net} ($\mu C/cm^2$)	8012	30023	13115



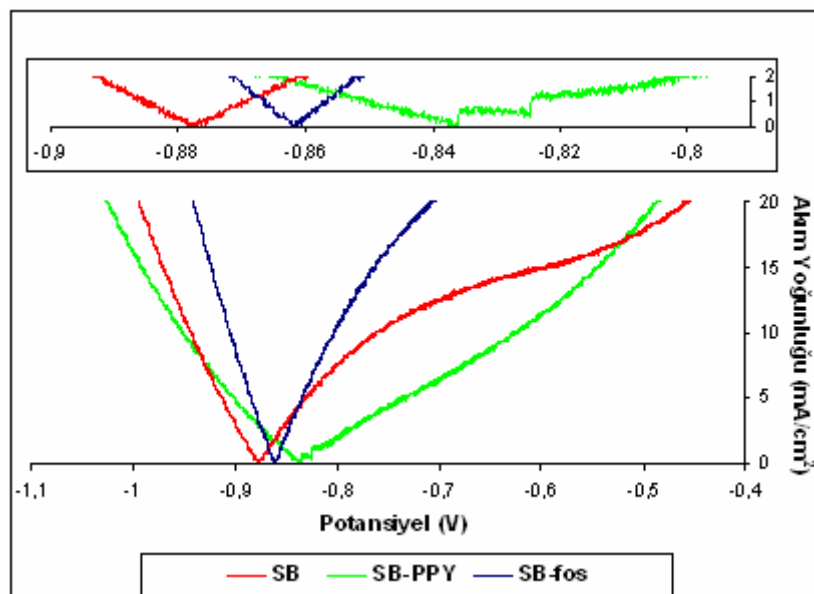
Şekil 4.15. Çelik üzerindeki su bazlı kaplamaların, serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi

Serbest korozyon koşullarında bu üç uygulama arasından en az korozyona uğrayan numunenin ön işlem görmemiş SB kaplamalar olduğu Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te görülmektedir. Bununla beraber aşırı korozyon koşullarında yaşlandırılmış numunelerde Ppy ön işlem görmüş çelik numunelerin daha dirençli hale geldiği, Şekil 4.16'daki potansiyel duvarının genişlemesi ve Çizelge 4.6'daki parametrelerin kıyaslanmasından anlaşıldı. Bu, Ppy kaplı numunelerin aşırı korozyon koşullarında bile yüzey filmini tamir etmesinin bir sonucudur.

Fosfatlanan numunelerin aşırı polarizasyon sonucundaki durumu ise ilgi çekicidir. Bu numuneler korozif ortamın etkisi arttıkça ön işlem görmemiş su

bazlı boyadan bile daha çok korozyona uğramıştır. Bu durumda, çelik üzerine fosfatlama işleminin her boyaya primer uygulama olarak kullanılamayacağı ortaya çıktı.

Su bazlı boyalar çelik için uygun kaplamalar olmayıp fosfatlama ve Ppy kaplama ön işlemlerinden sonra uygulandığında korozyonu daha da olumsuz yönde etkilemektedir (Şekil 4.14 - Şekil 4.16).



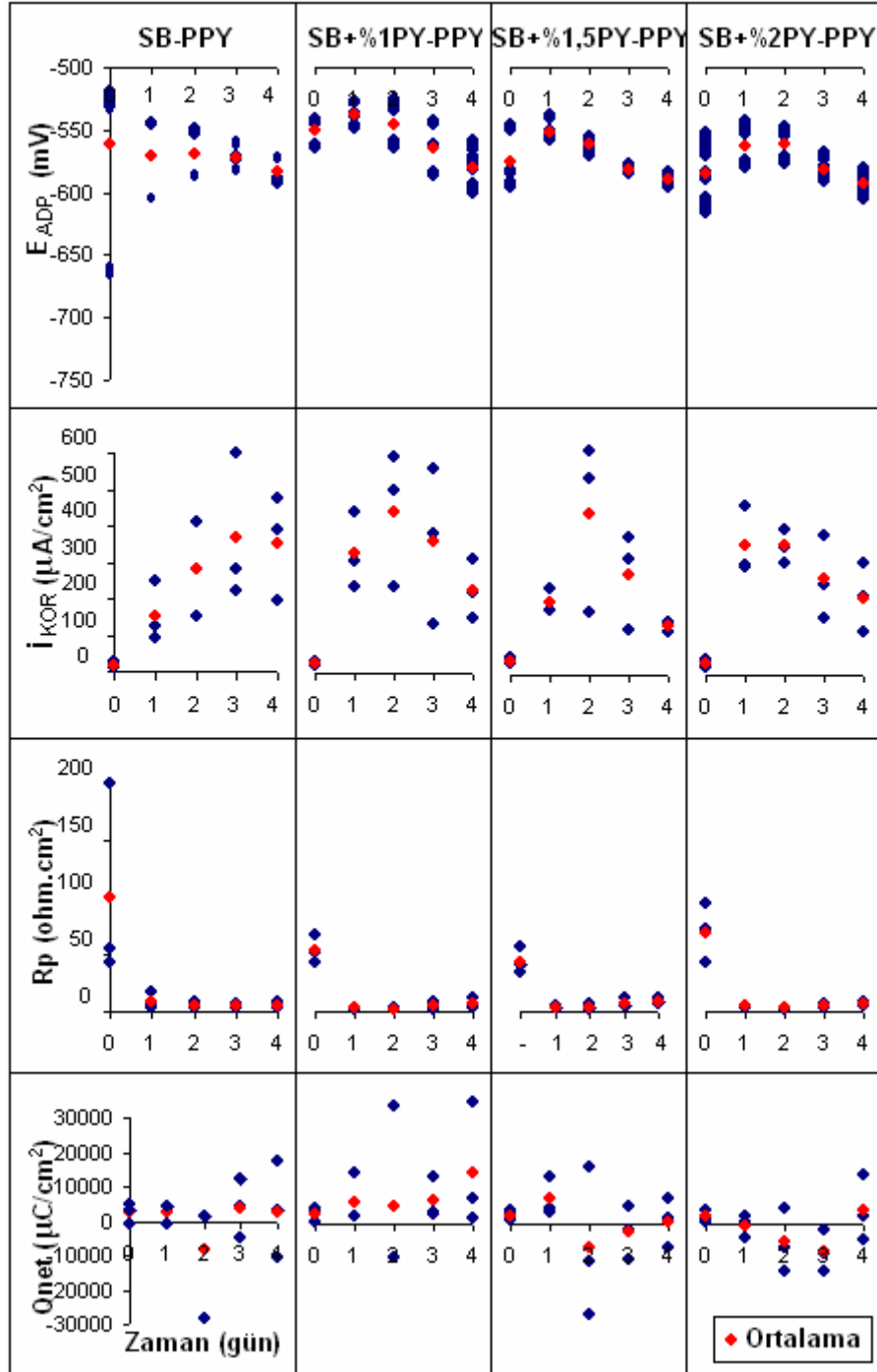
Şekil 4.16. Su bazlı boya ile kaplanan numunelerin anodik-katodik akım yoğunluklarının (mutlak değerlerinin) uygulanan potansiyele göre değişimi

Çizelge 4.6. Fosfatlama ve Ppy primer kaplama ön işlemi yapılan ve ön işlem uygulanmayan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Kaplama Çeşitleri	Son oksitlenme potansiyelinde geçen (anodik) akımlar (mA/cm ²)	Son indirgenme potansiyelinde geçen (katodik) akımlar (mA/cm ²)	Anodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Katodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Potansiyel duvarı (mV)	Rp (Polarizasyon direnci) ₂ ohm·cm ²
SB	58,37	237,67	15	10	25	12,39
SB-PPY	64,23	178,62	13	11	24	19,48
SB-fos	49,89	255,42	10	9	19	5,91

4.3.3. Polipirol kaplanan çelikler üzerindeki çeşitli oranlarda pirol içeren su bazlı boyalar

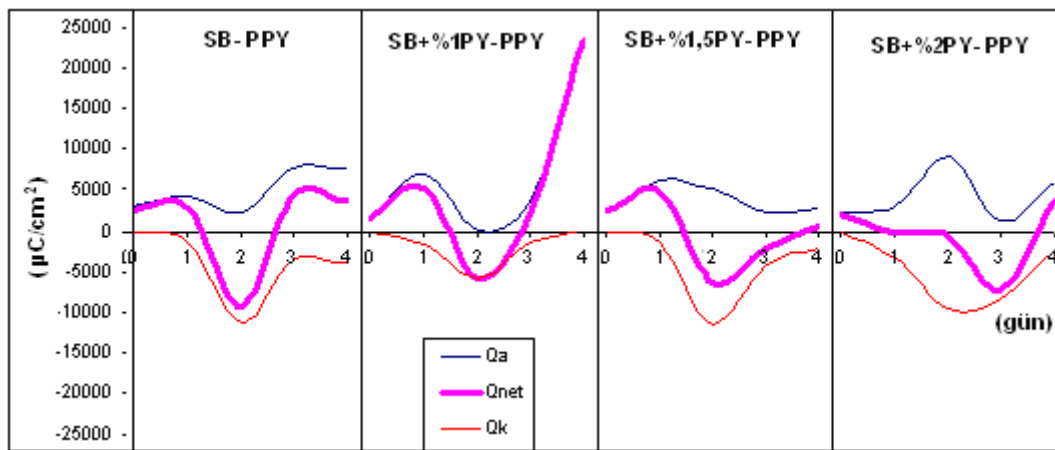
Ppy n işlemli ve çeşitli oranlarda pirol içeren SB boya uygulanmış numunelerin ölçüm sonuçları Şekil 4.17 - Şekil 4.19, izelge 4.7 ve izelge 4.8'de görülmektedir. Bu bulgulara göre Ppy n işlem görmüş kaplamalarda boyaya pirol ilave etmenin korozyon engellemeye bir katkı sağlamadığı görüldü.



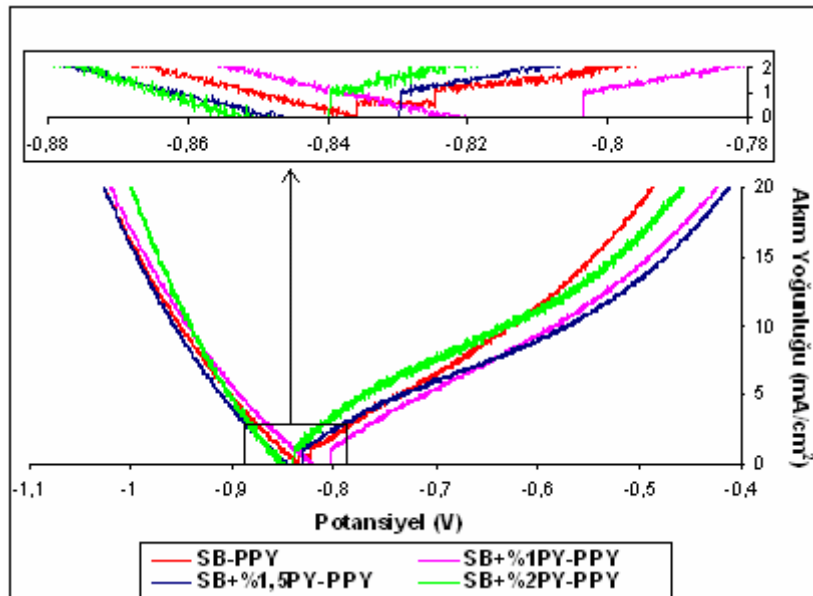
Şekil 4.17. Ppy kaplama ön işlemi yapılan ve uygulanan su bazlı boyaya çeşitli oranlarda ppy ilave edilen çelik numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (I_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri

Çizelge 4.7. Ppy kaplama ön işlemleri yapılan ve uygulanan su bazlı boyaya çeşitli oranlarda pirol ilave edilen çelik numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları

Numune Veri Saçılma Aralığı	SB-PPY	SB+%1PY-PPY	SB+%1,5PY-PPY	SB+%2PY-PPY
ΔE_{ADP} (mV)	62	69	56	57
ΔI_{KOR} ($\mu A/cm^2$)	509	459	487	332
ΔR_p (ohm.cm ²)	14	9	9,5	6
ΔQ_{net} ($\mu C/cm^2$)	30023	38060	36327	23811



Şekil 4.18. Ppy ile kaplanmış ve çeşitli oranlarda pirol ilave edilmiş su bazlı kaplamaların serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi



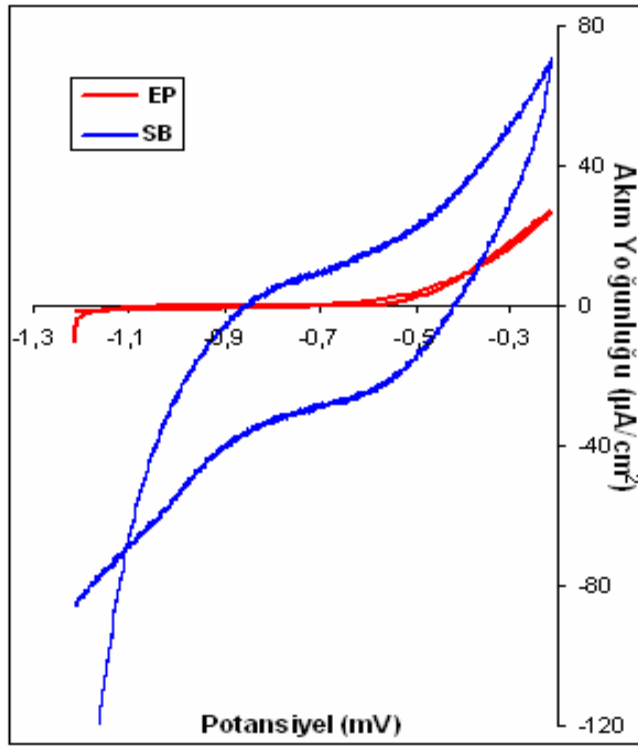
Şekil 4.19. Ppy ile kaplanmış ve çeşitli oranlarda pirol ilave edilmiş su bazlı boya ile kaplanan numunelerin anodik-katodik akım yoğunluklarının (mutlak değerlerinin) uygulanan potansiyele göre değişimi

Çizelge 4.8. Ppy kaplama ön işlemi yapılan ve uygulanan su bazlı boyaya çeşitli oranlarda pirol ilave edilen çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

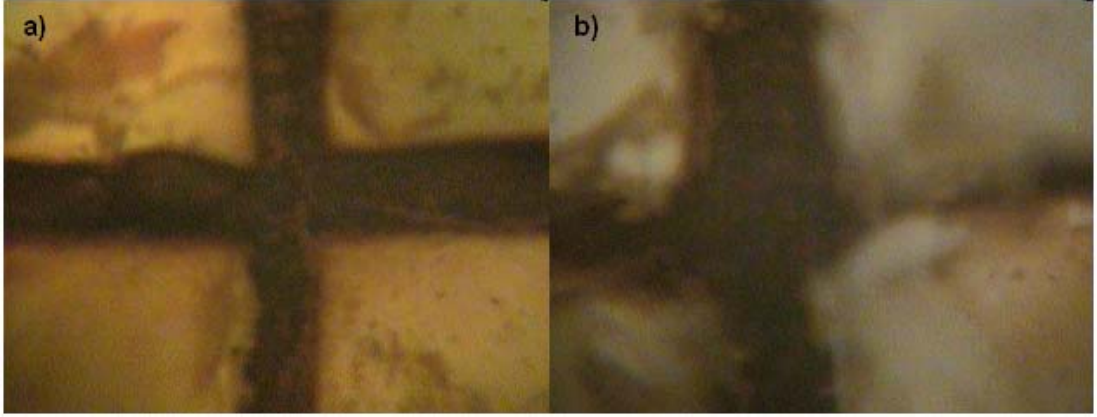
Kaplama Çeşitleri	Son oksitlenme potansiyelin de geçen (anodik) akımlar (mA/cm^2)	Son indirgenme potansiyelin de geçen (katodik) akımlar (mA/cm^2)	Anodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Katodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Potansiyel duvarı (mV)	R_p (Polarizasyon direnci), $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$
SB-PPY	64,23	178,62	13	11	24	19,48
SB+%1PY-PPY	45,19	154,77	15	10	25	9,77
SB+%1,5PY-PPY	46,00	149,26	18	12	30	23,71
SB+%2PY-PPY	52,64	241,34	16	11	27	14,91

4.4. Epoksi ve Su Bazlı Boya Uygulamalarının Çeliğe Kazandırdıkları Korozyon Özellikleri Açısından Karşılaştırılması

Bu bölümde Bölüm 4.2 ve Bölüm 4.3'te kendi içlerinde ayrı ayrı kıyaslanan numune grupları arasından korozyon özellikleri farklılık göstermeyen, boyasına pirol katılan numuneler çıkarılarak karşılaştırmalar yapılmıştır.

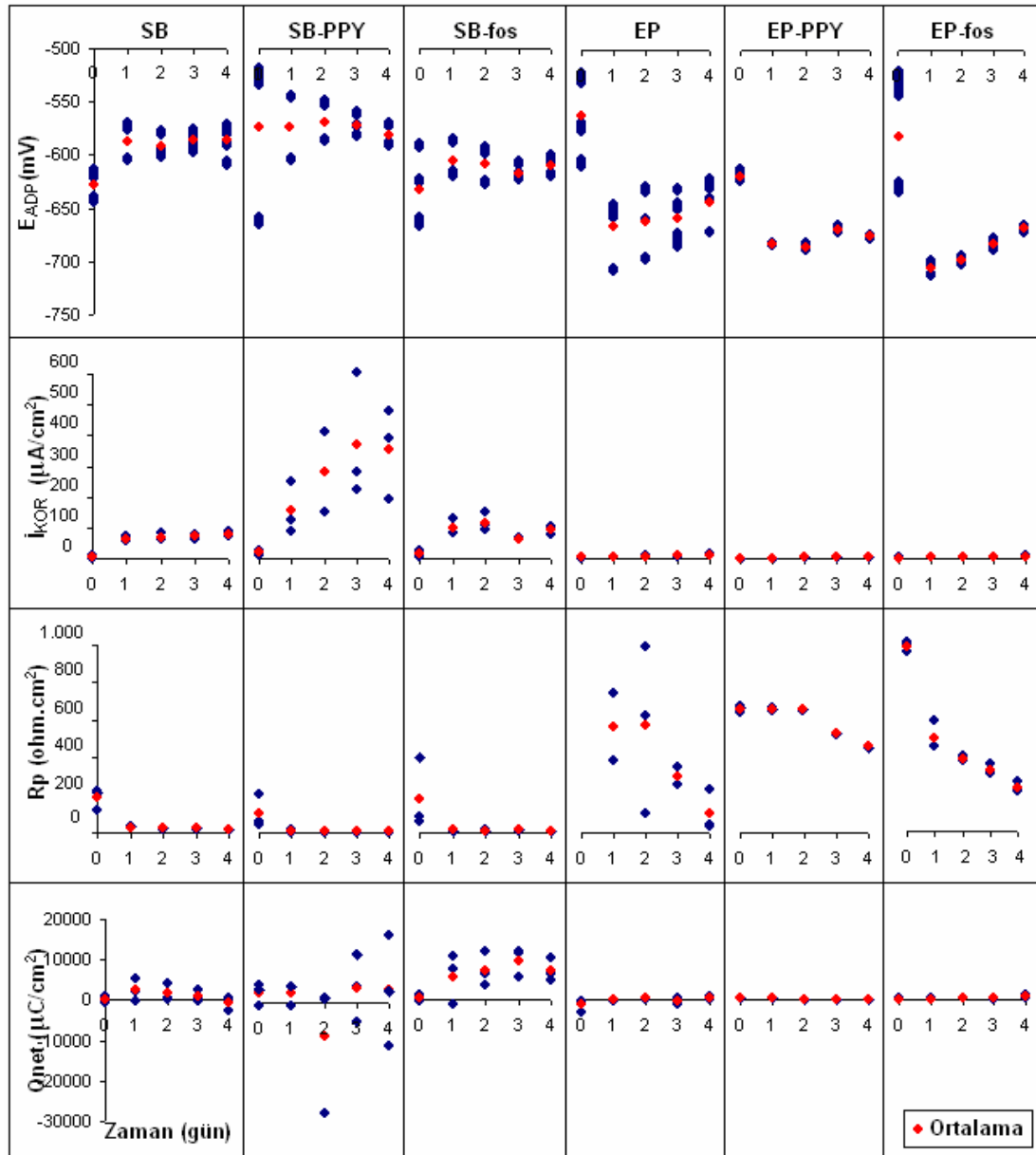


Şekil 4.20. Epoksi ve su bazlı boya uygulanan numunelerin polarizasyon eğrileri



Resim 4.3. Epoksi ve su bazlı boya uygulanan numunelerin metal mikroskobu ile 0,1M NaCl koroyon ortamında 48 saat beletildikten sonra çekilen fotoğrafları a) EP b) SB

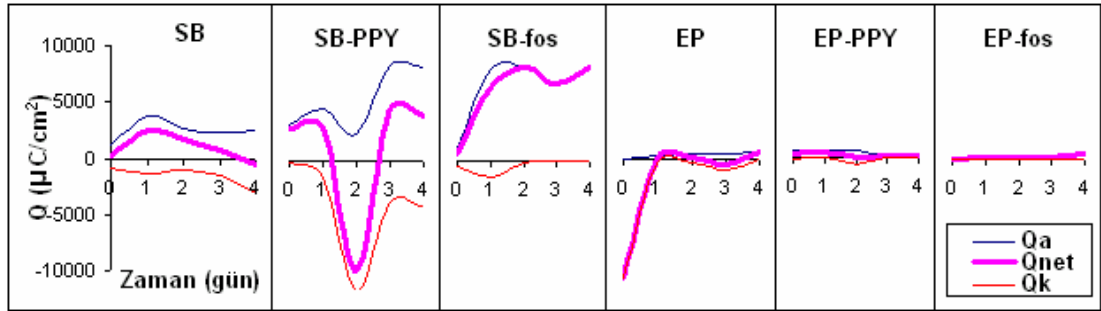
Numuneler arasındaki kaba farklılıkları, aşırı polarizasyon eğrileri ve metal mikroskobu ile elde edilen fotoğraflar gösterdi. Ancak bu farkları, aşağıdaki grafiklerle ayrıntılı bir şekilde incelemek mümkün oldu.



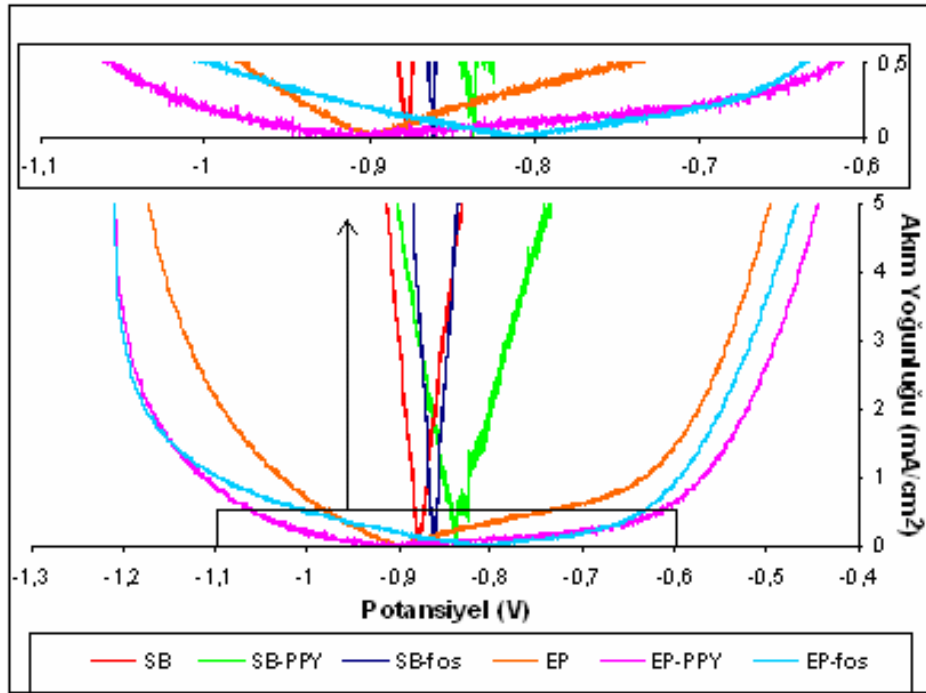
Şekil 4.21. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanan numunelerin açık devre potansiyelleri (E_{ADP}), korozyon akımları (I_{KOR}), korozyon dirençleri (R_p) ve açık devre koşullarındaki korozyon yüklerinin (Q_{ADP}) günlere göre değişimleri

Çizelge 4.9. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanan numunelerin tahribatsız deney sonuçlarından elde edilen veri saçılma aralıkları

Numune tipi Veri Saçılma Aralığı	SB	SB-PPY	SB-fos	EP	EP-PPY	EP-fos
ΔE_{ADP} (mV)	37	62	43	88	23	47
ΔI_{KOR} ($\mu A/cm^2$)	31	509	87	9	2,75	5,5
ΔR_p (ohm.cm ²)	15	14	9	953	209	351
ΔQ_{net} ($\mu C/cm^2$)	8012	30023	13115	1774	260	700



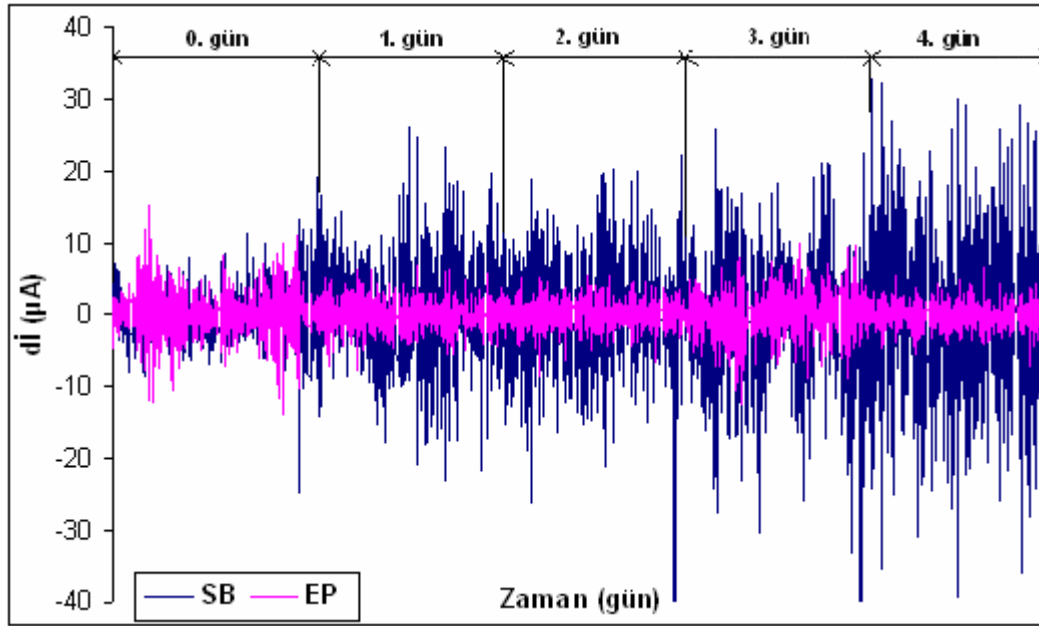
Şekil 4.22. Su bazlı ve epoksi boya uygulanan çelik numunelerin serbest korozyon koşullarında anodik (Q_a), katodik (Q_k) ve net yüklerinin (Q_{net}) günlere göre değişimi



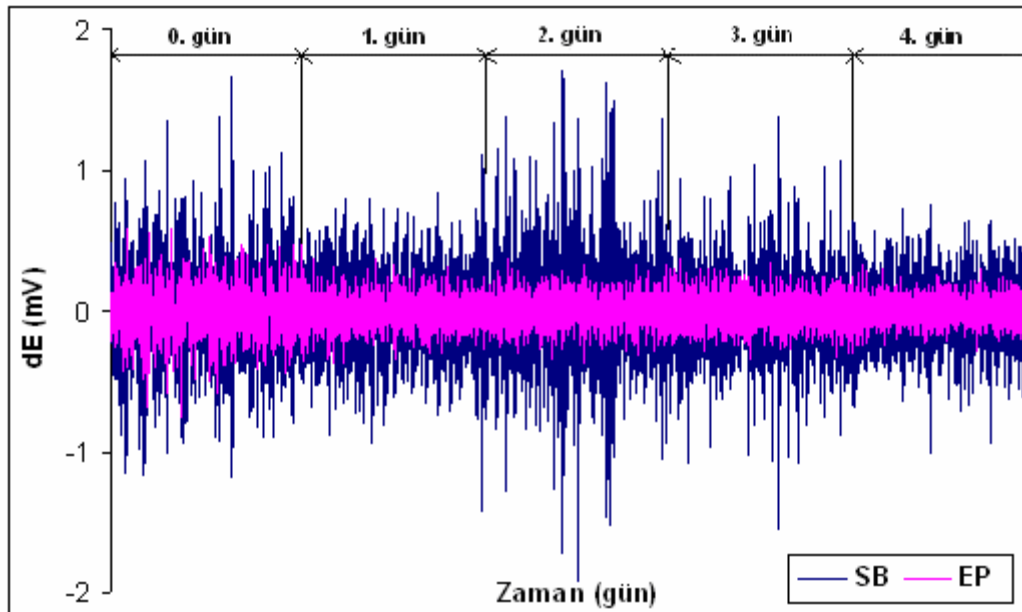
Şekil 4.23. Epoksi ve su bazlı boya ile boyanmış numunelerin potansiyel duvarları

Çizelge 4.10. Su bazlı ve epoksi boya uygulanan çelik numunelerin aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametrelerinin karşılaştırılması

Kaplama Çeşitleri	Son oksitlenme potansiyelinde geçen (anodik) akımlar (mA/cm^2)	Son indirgenme potansiyelinde geçen (katodik) akımlar (mA/cm^2)	Anodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Katodik potansiyel duvarı genişliği (mV)	Potansiyel duvarı (mV)	R_p (Polarizasyon direnci), 2 ohm.cm 2
SB	58,37	237,67	15	10	25	12,39
SB-PPY	64,23	178,62	13	11	24	19,48
SB-fos	49,89	255,42	10	9	19	5,91
EP	43,50	23,40	150	80	230	163,07
EP-PPY	36,47	10,59	280	160	440	201,02
EP-fos	26,60	9,44	180	180	360	198,40



Şekil 4.24. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanmış numunelerin akım gürültü grafiği

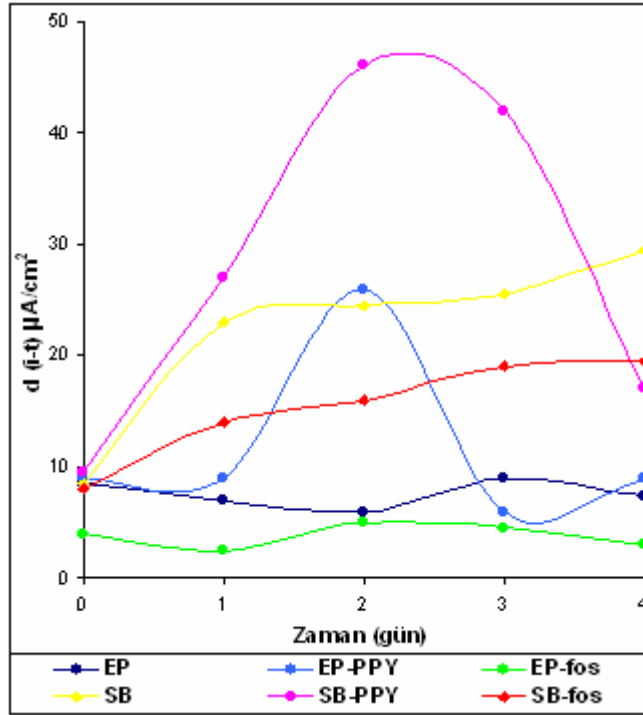


Şekil 4.25. Epoksi ve su bazlı boya ile hazırlanmış numunelerin potansiyel gürültü grafiği

Bu grafik ve şekiller Bölüm 3.10.1 ve Bölüm 3.10.2'deki yaklaşımlar kullanılarak değerlendirildiğinde aşağıdaki korozyon özellikleri belirlendi:

- Epoksi kaplamalar, çeliğe kazandırdığı korozyon özellikleri açısından her yönüyle su bazlı kaplamalardan daha iyidir. EP numuneleri SB numunelerine göre yaklaşık 80-100 kat daha fazla direnç, 40-50 kat daha küçük korozyon akımı ve 15-20 kat daha az korozyon yükü gösterdi. EP kaplamaların en iyisi olan polipirol ön işlemlili kaplama ile su bazlıların en kötüsü arasındaki korozyon akımı oranı yaklaşık 1/150 olduğu görüldü (Çizelge 4.10).
- Aynı kaplamalarda potansiyel duvarı genişliklerine bakılacak olursa, en küçük korozyon direnci olan SB-fos numunesinin EP-PPY numunesininkine oranı yaklaşık 1/20'dir. Bu büyük farkların sebebi, su bazlı boyaların yüzey filmi tamirini engellemesidir.
- Buna karşılık EP boya uygulanan özellikle Ppy kaplı numunelerdeki yüksek direnç, yüzey oksit filmlerinin korozif ortamda SB numunelerine göre daha hızlı tamir olduğunu gösterir.
- Kaplama kaliteleri açısından numuneler en iyiden en kötüye doğru EP-PPY, EP-fos, EP+%1,5PY, EP, SB, SB-PPY (boyasında pirol içeren tüm numuneler ile aşağı yukarı aynı korozyon özellikleri gösterdi) ve SB-fos şeklinde sıralanabilir.

Sinerjetik etki



Şekil 4.26. Su bazlı ve epoksi boya uygulanan çeşitli numunelerin ortalama akım genliklerinin değerleri

Akım gürültü ölçüm tekniğine göre elde edilen bulgularda, hem su bazlı hem de epoksi boya altına uygulanan Ppy kaplanmış numunelerin akım genlikleri, korozyon testlerinin başlangıcında arttı ve daha sonra ise azaldı (Şekil 4.26). Eğrideki artışlar Ppy'nin Cl^- iyonlarına karşı sinerjetik etki göstererek [73] O_2 indirgenme hızını arttırması; eğrideki azalmalar ise Ppy'nin metal yerine yükseltgenerek oksit filmi oluşturması ve metal yüzeyini daha dirençli hale getirmesiyle açıklanabilir. Bu durum Ppy'nin metal yüzeyini sinerjetik etki ile korumasının deneysel göstergelerinden biridir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Astar ve Boya Uygulamalarının Çeliğin Boya Altı Korozyonuna Etkileri

- Fosfatlama ve Ppy kaplama gibi ön pasifleştirme sonrası çelik yüzeyine uygulanan boyanın cinsi, korozyonu büyük oranda etkiledi. Örneğin fosfatlama ve Ppy kaplama sonrası uygulanan su bazlı boya, korozyonu daha fazla artırırken, epoksi boya uygulamaları korozyonu yavaşlattı.
- Aynı şekilde Ppy üzerine uygulanan su bazlı boya Ppy kaplamayı çözerek ve boyayı şişirerek korozyonu hızlandırdığı halde, Ppy ile uygulanan epoksi boya fosfatlanan numunelerden daha yeterli bir koruma sağladı.
- Çelik yüzeyindeki Ppy primer kaplamaların fosfatlama işlemine göre mekanik, kimyasal ve elektrokimyasal etkilere karşı daha dirençli olduğu belirlendi.
- Boyalara ilave edilen pirol, kaplamanın yapışkanlığını azaltarak çelik yüzeyini kavramasını engelledi ve boya altı korozyonunun hızlanmasına sebep oldu.
- Epoksi boya ile yapılan tüm kaplamaların korozyona karşı, su bazlı boya kaplamalarına göre çok daha dirençli olduğu belirlendi. Su bazlı metalik boyalar, çelik yüzeyleri korozyona karşı koruyamadı. Numuneler arasında korozyona karşı en dayanıksız olanı SB-fos ve SB-PPY numuneleridir.
- Potansiyel ve akım gürültü ölçüm tekniklerine göre elde edilen bulgularda Ppy kaplamaların diğer numunelerden farklı olarak; potansiyel ve akım genliklerinin korozyon testlerinin başlangıcında artıp daha sonra ise

azalması, metal yüzeyinin sinerjetik etki ile Ppy tarafından korumasının deneysel göstergelerinden biridir.

- Potansiyel taraması ile yapılan Ppy kaplamaların, sabit potansiyelde yapılan kaplamalara göre korozyon direnci açısından daha iyi olduğu görüldü.

5.2. Yöntem ile İlgili Sonuçlar

- Boya altı metal korozyonunu belirlemek için serbest korozyon koşullarındaki açık devre veya korozyon potansiyellerine ilaveten R_p , I_{KOR} veya Q_{ADP} ölçümlerinden en az birinin de beraber değerlendirilmesi uygun görüldü.
- Akım ve potansiyel gürültü ölçüm değerlendirmeleri, boya altı korozyon türünü belirlemede yardımcı oldu.
- Tahribatsız yöntemlerle elde edilen çeşitli elektrokimyasal bulguların zamana ve numune cinsine göre dağılımları, numunelerin lokalize korozyon özelliklerinin bulunmasında yararlı oldu. Veri dağılım aralığının genişlemesi, lokalize korozyon eğiliminin arttığını gösterdi.
- R_p ve I_{KOR} değerlerinin zamana göre ve toplu olarak değerlendirilmesi oksit filminin direnci ve metal yüzeyindeki boya altı korozyon eğilimi hakkında kesin sonuçlara ulaşılmasını sağladı.
- Boyalı metal yüzeyine uygulanan aşırı polarizasyon eğrilerinden elde edilen potansiyel duvarı grafiklerinin, boya altı korozyonu araştırmalarında kısa zamanda kesin sonuç veren pratik bir değerlendirme yöntemi olduğu anlaşıldı.

- Bununla beraber iletken polimer kaplamalar, potansiyel duvarı oluştururken uygulanan aşırı polarizasyon etkisi ile dirençli oksit filmi oluşumunu hızlandırarak serbest korozyon bulgularından farklı sonuçlar verebilir. Bu açıdan bu tür numunelerin korozyon eğilimlerinin belirlenmesinde tahribatlı ve tahribatsız yöntemlerin beraber değerlendirilmesi daha uygun olur.
- Ön işlem görmemiş numunelerin kıyaslanması için çoğunlukla tahribatlı veya tahribatsız yöntemlerden herhangi birinin uygulanması yeterlidir.
- Ppy kaplama işleminin nasıl yapıldığı (sabit veya taramalı akım-potansiyel uygulaması) kaplamanın kalitesi açısından önemlidir.
- Çelik üzerine yapılan kaplamaların korozyon açısından kalite farkları, tahribatsız yöntemler uygulanarak 24 saat içinde kıyaslanabilir. Ancak EP-PPY ve EP-fos gibi korozyon direnci birbirine yakın numunelerde daha kesin sonuçlar almak için deney süresi biraz daha uzatılabilir.
- Fosfatlanan ve özellikle iletken polimer kaplanan numunelerin korozyonunu zamana ve polarizasyon koşullarına göre beraberce incelemek daha detaylı sonuçlar verir.

KAYNAKLAR

1. Trethewey, K. R., Chamberlain, J., "Corrosion for students of science and engineering", **Longman Scientific & Technical**, New York, 241-281 (1997).
2. Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", **Ankara Üniversitesi**, Fizikokimya Anabilim Dalı, 129-241, 243-314 (1981).
3. Kabasakaloğlu, M., Kıyak, T., Asan A., Yıldırım, F., Mamaş, S., Koç, A., "Teknolojik Öneme Sahip Metalleri İletken Polimerle Kaplayarak Korozyondan Koruma", **DPT Araştırma Projesi**, Ankara, 22-25 (2004).
4. Şengül, F., Müezzinoğlu, A., "Çevre Kimyası", **D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi**, Çevre Mühendisliği Bölümü, 3:206-208 (1997).
5. Murao, K., Suzuki, K., "Optical studies of polypyrrole electropolymerized at platinum electrodes coated with aredoxing polymer", **J. Electrochem. Soc.**, 135:1415-1418 (1988).
6. Angeli, A., "Electrosynthesis of conducting polymers", **Chim Ital.**, 46:279-291 (1916).
7. Butler, M. A., Ginley, D. S., "Correlation of photosensitive electrode properties with electronegativity", **J. Mater. Sci.**, 15:1 (1980).
8. Murray R. W., "Electroanalchemistry", **Handbook of Conducting Polymers**, Marcel Deccer, 13:192-368 (1994).
9. Pruneanu, S., Graupner, W., Oniciu, L., Brie, M., Turcu, R., "Electrochemical and X-ray diffraction studies on polypyrrole films", **Materials Chemistry and Physics**, 46:55-60 (1996).
10. Kazanawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, G. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Street, G. B., "Electrical properties of pyrrole and its copolymers", **ibid.**, 854 (1979).
11. Diaz, A. F., Castillo, J. I., "Conducting poly-N-alkylpyrrole polymer films", **ibid.**, 397 (1979).
12. Kazanawa, K. K., Diaz, G. H., Gill, W. D., Grant, P. M., Street, G. B., Gardini, G. P., Kwak, J. F., "Polypyrrole: An electrochemically synthesized conducting organic polymer", **Synth. Met.**, 2:329 (1980).

13. Fuji, M., Yoshino, K., "Observation of electrochemical polymerization pattern of conducting polymer and its interpretation by fractal dimension", **Japanese Journal of Applied Physics**, 27:457-460 (1988).
14. Zotti G., The "Electrochemistry of Conducting Polymers", **Chimm Ind**, 24:255-264 (1995).
15. Noufi, R., Tench, D., Warren, L. F., "Photoelectrochemical test for photovoltaic activity of p-CuInSe₂ films", **Electrohem. Soc.**, 127:2709 (1980).
16. Noufi, R., Frank, A. J., Nozik, A. J., "n-Cu-In-chalcogenide-based photoelectrochemical cells", **Am. Chem. Soc.**, 103:1849-1852 (1981).
17. Stokheim, T., Lundström, I., Prejza, J., "Dielectric function of thin polypyrrole on Prussian blue films by spectroscopic ellipsometry", **Electrohem. Soc.**, 128:1625 (1981).
18. Fan, F., Wheeler, B. L., Bard, A. J., Noufi, R. N., "Photoelectrochemistry and solar energy: progress, promise and problems", **Electrohem. Soc.**, 128:1625 (1981).
19. Stokheim, T., Lundström, I., Dehaloy, A. E., Kampas, F. J., Vanier, P. E., "Proton modification of conducting polypyrrole", **Appl. Phys. Lett.**, 40:281 (1982).
20. Hoa, D. T., Kumar, T. N., Srinisava, R. S., Iai, R., Punekar, N. S., "Reactivity of copper metal vapours with substituted bromobenzenes", **Anal. Chem.**, 64 (1992).
21. Heinze, J., "Applications of scanning ultra micro electrodes for studies on surface conductivity", **Synth. Met.**, 41-43 (1995).
22. Rajagopalan R., Iroh, J. O., "Development of polyaniline-polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process", **Electrochim. Acta**, 46:2443-2455 (2001).
23. Hülser, P., Beck, F., "Electrodeposition of polypyrrole on aluminium from non-aqueous solutions", **J. Appl. Electrochem.**, 20:596 (1990).
24. Aballe, A., Bethencourt, M., Botana, F. J., Marcos, M., "CeCl₃ and LaCl₃ binary solutions as environmental-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions", **J. Alloys Compd.**, 323:855 (2001).

25. Jüttner, K., Lorentz, W. J., Kendig, M. W., Mansfeld, F., "The electrochemical impedance of a free-standing polypyrrole membrane", **J. Electrochem. Soc.**, 135:332 (1998).
26. Shah, K., Zhu, Y., Akundy, G. S., Iroh, J. O., Popoola, O., "In situ TEM observation of crack healing in α -Fe", **Key Eng. Mat.**, 197:111 (2001).
27. Beck F., Michaelis R., Scholten F., Zinger B., "Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid", **Electrochim Acta**, 34:229-236 (1994).
28. Krstajic, N. V., Grgur, B. N., Jovanovic, S. M., Vojnovic, M. V., "Corrosion protection of mild steel by polypyrrole coatings in acid sulphate solutions", **Electrochimica Acta**, 42:685-694 (1997).
29. Maksymiuk, K., Nyback, A., Bobacka, J., Ivaska, A., Lewenstam, A., "Metallic and non-metallic redox response of conducting polymers", **J. Electroanal. Chem.**, 430:243-252 (1997).
30. Kinlen, P. J., Menon, V., Ding, Y., "A Mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique", **J. Electrochem. Soc.**, 146:3690-3695 (1999).
31. Kinlen, P. J., Silverman D. C., Jeffreys, C. R., "Corrosion protection using polyaniline coating formulation", **Synthetic Metals**, 85:1237-1332 (1997).
32. DeBerry, D. W., "Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless steel with an electro active coatings", **Electrochem. Soc.**, 132:1022-1034 (1985).
33. MacDiarmid, A.G., "Short course on conductive polymers", **Suny, New Paltz. NY.**, 430:243-252 (1985).
34. Nagels, G. T., Winand, R., Weymeersch, L., Renard, A., "Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization", **J. Appl. Electrochem.**, 22:756-764 (1992).
35. Ahmad, N., MacDiarmid, A.G., "Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers", **Synthetic Metals**, 78:103-110 (1996).
36. Saidman, S. B., Bessone, J. B., "Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole on aluminium in aqueous solution", **J. Electroanal. Chem.**, 521:87-95 (2002).

37. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P., "Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water", *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 635 (1979).
38. Aeiyaeh, S., Bazzaoui, E. A., Lacaze, P. C., "Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media", *J. Electroanal. Chem.*, 434:153-162 (1997).
39. Petitjean, J., Aeiyaeh, S., Lacroix, J. C., Lacaze, P. C., "Ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on oxidizable metals in a one step process", *J. Electroanal. Chem.*, 478:92-100 (1999).
40. Lacroix, J. C., Camalet, J. L., Aeiyaeh, S., Chane-Ching, K. I., Petitjean, J., Chauveau, E., Lacaze, P. C., "Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in a two step process", *J. Electroanal. Chem.*, 481:76-81 (2000).
41. Su, W., Iroh, J. O., "Formation of polypyrrole coatings onto low carbon steel by electrochemical process", *J. Applied Polym. Sci.*, 65:417-422 (1997).
42. Su, W., Iroh, J. O., "Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypolipyrrole and poly (N-methylpyrrole) coatings on steel substrates", *Synthetic Metals*, 114:225-232 (2000).
43. Su, W., Iroh, J. O., "Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines", *Electrochim. Acta*, 44:2173-2186 (1999).
44. Iroh, J. O., Su, W., "Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process", *Electrochim. Acta*, 46:15-26 (2000).
45. Ferreira, C. A., Aeiyaeh, S., Couland, A., Lacaze, P. C., "Chemical synthesis of polyaniline using sulphanic acid as dopand agent into the reactional medium", *J. Appl. Electrochem.*, 29:259-268 (1999).
46. Zaid, B., Aeiyaeh, S., Takenouti, H. and Lacaze, P. C., "A two step electropolymerization of pyrrole on Zn in aqueous media", *Electrochim. Acta*, 43:2331-2344 (1998).
47. Aeiyaeh, S., Zaid, B., Lacaze, P. C., "A one step electrosynthesis of polipyrrole films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution", *Electrochimica Acta*, 44:2889-2997 (1998).

48. Ferreira, C. A., Aeiyaç, S., Aaron, J. J., Lacaze, P. C., "Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media", ***Electrochim. Acta***, 41:1801-1812 (1996).
49. Karacif, K., Koç., A., Kiyak, T., İnem, B., "Uygun koşullarda polianilin kaplanmış alüminyumun korozyon özellikleri", ***IX. International Corrosion Symposium***, 2:672-677 (2004).
50. Mamaş, S., Kiyak, T., "Alüminyumun iletken polimer polipirol ile kaplanması", ***XVI Ulusal Kimya Kongresi***, Konya, 326 (2002).
51. Karacif, K., Koç, A., Mamaş, S., Kiyak, T., Kabasakaloğlu, M., "Polianilin kaplı alüminyum yüzeylerinin korozyon davranışının incelenmesi", ***XVII. Ulusal Kimya Kongresi***, İstanbul, 411 (2003).
52. Mamaş, S., Kiyak, T., "Alüminyum yüzeyine boya astarı olarak polipirol uygulanması ve korozyon çalışmaları", ***XVII. Ulusal Kimya Kongresi***, İstanbul, 450 (2003).
53. Kiyak, T., "Selülozik ve akrilik boyalar kullanarak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyum korozyonunun gürültü ölçme tekniği ile incelenmesi", ***VII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu***, İstanbul, 463 (2000).
54. Scheer, L., "Çelik nedir", ***İnkılap***, İstanbul, 16-63 (1971).
55. Reichelt, K., Jiang, X., "The preparation of TiN films by physical vapour deposition methods", ***Thin Solid Films***, 37:91-92 (1990).
56. Davis, J. R., "Metals handbook", ***American Society for Metals***, 2:1326-1331 (1998).
57. Inzelt, G., "Mechanism of charge transport in polymer-modified electrodes", ***Eötvös University***, Budapest, 91-93, 120-124 (1985).
58. Saidman, S. B., "The effect of pH on the electrochemical polymerisation of pyrrole on aluminium" ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 534:39-45 (2002).
59. Kabasakaloğlu, M., Kiyak, T., "Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions", ***Applied Surface Science***, 152:115-125 (1999).
60. Beck, F., Hülser, P., Michaelis, R., "Anodic codeposition of polypyrrole and dispersed TiO₂", ***Bulletin of Electrochemistry***, 8:35-42 (1992).

61. Lim, V. W., Li, S., Kang, E. T., Neoh, K. G., Tan K. L., "In situ XPS study of thermally deposited aluminium on chemically synthesized polypyrrole films", ***Synthetic Metals.***, 106:1-11 (1999).
62. Maksymiuk, K., Nyback, A., Bobacka, J., Ivaska, A., Lewenstam, A., "Metallic and non-metallic redox response of conducting polymers", ***J. Electroanal. Chem.***, 430:243-252 (1997).
63. Kiyak, T., "Alüminyum (katodik) korozyonunun pH 4-6 aralığında sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 15-23 (1995).
64. Iverson, W. P., "Application of a gas chromatograph-atomic absorption detection system to a survey of mercury transformations by Chesapeake Bay microorganisms", ***Electrochem. Soc.***, 115:617 (1968).
65. Dawson, J. L., Ferreira, M. G., "Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel", ***Corros. Sci.***, 26:1027 (1986).
66. Simoes, A. M., Ferreira, M. G., "Fe-Cr-Ni-Mo-C alloys produced by laser surface alloying", ***Corrosion***, 21, 22 (1987).
67. Uruchwitu, J. C., Dawson, J. L., "Study of the inhibition of the acid corrosion of steel by Auger electron spectroscopy", ***Corrosion***, 43:19 (1987).
68. Searson, P. C., Dawson, J. L., "Impedance and electrochemical noise measurements on iron-carbon alloys in hot caustic soda", ***Electrochem. Soc.*** 135:1908 (1988).
69. Daufin, G., Pagetti, J., Labbe, J. P., Michel, F., "Corrosion inhibition of aluminium-silicon-magnesium alloy in alkaline media", ***Corrosion***, 41:533 (1985).
70. Okamoto, G., "A study of corrosion on a rotating iron disk electrode", ***Corr. Sci.***, 13:471 (1973).
71. Okamoto, G., Kcnishiyama, S., Sugita, T., "Passivity and its breakdown on iron and iron-base alloys", ***Eds. R.W. Staehle and H. Okada. NACE***, Houston, 106 (1976).
72. Aydın, H., "Alüminyum korozyonunun inhibisyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 43, 74 (1995).
73. Michalska, A., Walkiewicz, S., Maksymiuk, K., Hall, E. A., "Potentiometric responses of polypyrrole films surface modified by nafion", ***Electroanalysis***, 14:1236-1244 (2002).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KIZILKAN, Aysel
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 19.03.1980 Antakya
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 223 19 02
e-mail : ayselkizilkan@yahoo.com.

Eğitim

Derece

Yüksek lisans

Eğitim Birimi

Gazi Üniversitesi, FBE,
Çevre Bilimleri

Mezuniyet tarihi

2006

Lisans

Mersin Üniversitesi,
Çevre Mühendisliği

2003

Lise

Antakya Lisesi

1998

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tenis, Sinema, Seyahat