

**T.C.**  
**KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI DEPOLAMA ŞARTLARINDA ANİLİNLE KAPLANMIŞ  
AISI 4140 SANAYİ ÇELİKLERİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİ  
VE BORİK ASİTİN (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ETKİSİ**

**Gülseren KOÇ AKA**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**KİLİS**

**2011**

**T.C.**  
**KİLİS 7 ARALIK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI DEPOLAMA ŞARTLARINDA ANİLİNLE KAPLANMIŞ**  
**AISI 4140 SANAYİ ÇELİKLERİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİ**  
**VE BORİK ASİTİN (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ETKİSİ**

**Gülseren KOÇ AKA**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Birinci Danışman: Doç. Dr. Abdurahman ÇETİN**  
**İkinci Danışman: Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAHAN**

**KİLİS**

**2011**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FARKLI DEPOLAMA ŞARTLARINDA ANİLİNLE KAPLANMIŞ AISI 4140 SANAYİ ÇELİKLERİNİN KOROZYON ÖZELLİKLERİ VE BORİK ASİTİN (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ETKİSİ

Gülseren KOÇ AKA

Kilis 7 Aralık Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Birinci Danışman: Doç. Dr. Abdurahman ÇETİN

İkinci Danışman: Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN

Yıl: 2011

Sayfa: 91

Bu çalışmada, AISI 4140 çeliklerinin bir iletken polimer türü olan anilin ile farklı depolama koşullarında kaplanması, kaplama koşullarının iletken polimer filmlere etkisi ve korozyon davranışı incelendi. Elektrolit 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit solüsyonu içinde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'in farklı oranlarda katılması ile borik asit konsantrasyonunun depolama işlemine ve oluşan filmin korozyona etkisi araştırılacak şekilde oluşturuldu. Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen filmlere tarama hızının (25/50/75/100 mV/s) ve sabit akım tekniği ile elde edilen filmlere ise akım yoğunluğunun (0,1/0,2/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm<sup>2</sup>) etkisi araştırıldı ve borik asitin hem filmi daha yapışkan hale getirdiği hem de korozyon direncini arttırdığı görüldü. Bu yöntemle AISI 4140 çeliği için en iyi 25 mV/s'lik tarama hızıyla yapılan kaplama, 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan kaplama ve 1 gr'lık H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'lik inhibitör eklenerek yapılan kaplamaların en iyi sonuç verdiği belirlendi.

**Anahtar Kelime:** Polimer, Elektropolimerizasyon, Korozyon, Paslanmaz Çelikler.

## ABSTRACT

Master Thesis

### CORROSION PROPERTIES OF AISI 4140 INDUSTRIAL STEELS COATED WITH ANILIN IN DIFFERENT STORAGE CONDITIONS AND EFFECTS OF BORIC ACID ( $H_3BO_3$ )

Gülseren KOÇ AKA

Kilis 7 Aralık University  
Institute of Natural And Applied Sciences  
Department of Physics

Main Supervisor: Doç. Dr. Abdurahman ÇETİN

Second Supervisor: Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN

Year: 2011

Page: 91

In this study, AISI 4140 steels coated with anilin which a conductive polymer type in different storage conditions, the effect of coating conditions on conductive polymer films and corrosion behavior is investigated. The electrolyte solution of 0.1 M aniline + 0.3 M oxalic acid, boric acid concentration in the storage process with the participation of  $H_3BO_3$  in at different rates and to explore the effect of corrosion and the resulting film was created. The effect of scan rate (25/50/75/100 mV/s) on the films obtained by the cyclic voltammetry technique and the effect of current density (0,1/0,2/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm<sup>2</sup>) on the films obtained by the constant current technique were investigated. It was seen in the researches, Boric acid made the film sticky and increased as well as corrosion resistance. According to the results, the best result for AISI 4140 steel were obtained by adding 1 g  $H_3BO_3$  inhibitor, coating at 0.2 mA/s constant current and at 25 mV/s.

**Key Words:** Polymer, Elektropolimerization, Corrosion, Stainless Steels.

## TEŞEKKÜR

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans Tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimleri ve tecrübeleri ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocalarım Doç. Dr. Abdurahman ÇETİN'e ve Doç. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a teşekkürü bir borç bilirim ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada tüm deneyler Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümü laboratuvarlarında gerçekleşmiştir. Yardımlarını esirgemeyen tüm Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi her zaman yanımda olan çok sevgili anneme, babama, kardeşlerime ve çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan eşim Selahattin AKA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**GÜLSEREN KOÇ AKA**

**Kilis, Haziran 2011**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ veya TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
RESİMLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
1.1. Polimerler .....	3
1.1.1. İletken Polimerler .....	3
1.1.1.1 Anilin .....	5
1.2. Paslanmaz Çelikler .....	6
1.2.1. Paslanmaz Çeliklerin Genel Özellikleri .....	8
1.3. Korozyon .....	9
1.3.1. Korozyon Tipleri .....	10
1.3.1.1. Genel korozyon .....	10
1.3.1.2. Galvanik korozyon .....	10
1.3.1.3. Aralık korozyonu .....	10
1.3.1.4. Çukur korozyonu .....	11
1.3.1.5. Kabuk altı korozyon .....	11
1.3.1.6. Filiform korozyon .....	11
1.3.1.7. Seçimli korozyon .....	12
1.3.1.8. Taneler arası korozyon .....	12
1.3.1.9. Erozyonlu korozyon .....	12
1.3.1.10. Kavitasyon (Oyuk hasarları) .....	13
1.3.1.11. Gerilmeli korozyon çatlaması (Stres korozyonu) .....	13
1.3.1.12. Yorulmalı korozyon .....	13
1.3.1.13. Hidrojen kırılabilirliği .....	14

1.3.1.14. Kaçak akım korozyonu .....	14
1.3.1.15. Mikrobiyolojik korozyon.....	14
1.3.2. Korozyon Hızı.....	14
1.3.2.1. Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi .....	15
1.3.2.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi .....	15
1.3.2.3. Potansiyodinamik metot .....	16
1.3.2.4. Dönüşümlü polarizasyon .....	16
1.3.2.5. Galvanik eşleşme.....	16
1.3.2.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	16
1.3.2.7. Kütle kaybı yöntemi .....	16
1.3.2.8. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi .....	17
1.3.3. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	17
1.3.3.1. Uygun malzeme seçimi .....	18
1.3.3.2. Doğru tasarım.....	18
1.3.3.3. Katodik koruma.....	18
1.3.4. Paslanmaz Çeliklerin Korozyonu.....	19
1.3.5. İletken Polimerlerin Korozyondan Koruma Mekanizması.....	21
1.3.5.1 İletken Polimerlerin Korozyonu Önleme Çalışmalarında Kullanılması .....	21
1.3.6. Borik Asit( $H_3BO_3$ ) ve Korozyondan Koruma Mekanizması.....	22
1.4. Kaynak Özetleri .....	23
<b>2. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>31</b>
2.1. Materyal.....	31
2.1.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasallar .....	31
2.1.2. DeneYlerde Kullanılan Aletler .....	31
2.1.2.1 AISI 4140 çeliğinin genel özellikleri .....	34
2.2. Metot .....	36
2.2.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	36
2.2.2. Dönüşümlü Voltametri .....	38
2.2.3. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi .....	40
2.2.4. Elektrokimyasal Ölçümler .....	41
2.2.4.1. Dönüşümlü Voltametri İle Alınan Ölçümler .....	42
2.2.4.2. Potansiyodinamik Ölçümler .....	42

2.2.5. Kaplama Etkinliği .....	43
<b>3. BULGULAR VE TARTIşMA.....</b>	<b>44</b>
3.1. Çeliğin 0,3 M Okzalik Asit Ortamında Pasiflik Bölgesinin İncelenmesi .....	44
3.2. Çelik üzerine 0,3 M Okzalik Asit+0,1 M Anilin Çözeltisinde Pasiflik Bölgesinin İncelenmesi.....	45
3.3. Çeliğin 0,3 M Okzalik Asit+1,6 gr/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +0,1 M Anilin Çözeltisi İçerisinde Pasiflik Bölgesinin İncelenmesi .....	46
3.4. Çelik Üzerine Farklı Tarama Hızlarıyla Yapılan Kaplamaların İncelenmesi .....	47
3.4.1. AISI 4140 Çeliğinin Üzerine Farklı Tarama Hızlarıyla Anilinin Sentezi.....	47
3.4.2. AISI 4140 Çeliğinin Üzerine Farklı Tarama Hızlarıyla Yapılan Kaplamaların Korozyonu .....	52
3.5. Çelik Üzerine Farklı Sabit Akım Değerlerinde Yapılan Kaplamaların İncelenmesi .....	59
3.5.1. Çelik Üzerine Farklı Sabit Akım Değerlerinde Anilinin Sentezi .....	59
3.5.2. AISI 4140 Çeliğinin Üzerine Farklı Sabit Akım Değerlerinde Kaplanan Anilinin Korozyon Davranışı.....	63
3.6. 10 mA/cm <sup>2</sup> ve 100 mA/cm <sup>2</sup> 'lik Sabit Akımlarla Kaplanan Çeliğin Analizi.....	71
3.6.1. 10 mA/cm <sup>2</sup> Ve 100 mA/cm <sup>2</sup> 'lik Akımlarda Yapılan PANİ' nin Korozyonu.....	72
3.7. Çeliğin 0,3 M Okzalik Asit Ve 0,5/1/1,5/2 gr H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> İçerisindeki Analizi .....	76
3.8. Anilinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisinde Çözünmesiyle Yapılan Pani Kaplama İşlemi .....	78
3.8.1. Anilinin 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> İçerisinde Çözünmesiyle Yapılan PANİ Kaplamanın Korozyonu .....	79
3.9. 0,3 M Okzalik Asit İçerisinde 0,1 M Anilin İle Yapılan PANİ Kaplamadan Sonra 0,3 M Okzalik Asit İçerisinde Yapılan Kaplama .....	82
3.10. 4140 Çeliğinin 0,1 M Anilin+0,3 M Okzalik Asit Çözeltisindeki PANİ' nin Analizi .....	83
3.11. 4140 Çeliğine 0,1 M Anilin+0,3 M Okzalik Asit+0,08g/50ml H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Solüsyonunda Yapılan Kaplama .....	85
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>87</b>



<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	89
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	93

## SİMGELER VE KISATMALAR DİZİNİ

### 1. Simgeler

$B$	Manyetik alan
$eV$	Elektrovolt
$Mpa$	Mega Pascal
$i_{kor}$	Akım yoğunluğu( $mA/cm^2$ )
$R_p$	Polarizasyon direnci( $\Omega$ )
$\Delta i$	Toplam akım
$\Delta E$	Potansiyel Fark
$\Delta m$	Toplam kütle
$\Delta t$	Toplam sıcaklık
$\pi$	Radyan
$M$	Molar kütle
$\alpha$	Sıcaklık katsayısı

### 2. Kısaltmalar

AISI	American Iron and Steel Institute
PANI	Polianilin
pH	Asitlik
AC	Alternatif akım

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı iletken polimerlerin yapısı .....	4
Şekil 1.2. Anilinin kimyasal yapısı .....	6
Şekil 1.3. Oksijenle tepkimeye giren paslanmaz çeliğin kendi üzerinde pasif tabaka oluşturması. ....	8
Şekil 2.1. Gümüş-gümüş klorür referans elektrot .....	35
Şekil 2.2. Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama düzeneği. ....	38
Şekil 2.3. Dönüşümlü voltametri ile yapılan bir çalışmanın örnek şekli. ....	40
Şekil 2.4. Tipik Tafel grafiği. ....	41
Şekil 3.1. Saf 4140 çeliği üzerine 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızıyla yapılan kaplamanın potansiyel- akım grafiği. ....	44
Şekil 3.2. 0,3 M okzalik asit içerisinde 0,1 M anilinin çözdürülmesiyle hazırlanan solüsyonda 10 mV/s'lik tarama hızında alınan dönüşümlü voltametri grafiği. ....	45
Şekil 3.3. 0,3 M okzalik asit, 0,1 M anilin ve 1,6 gr/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ile hazırlanan solüsyon içerisinde 10 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltametri grafiği. ....	46
Şekil 3.4. Okzalik asit içerisinde, okzalik asit+anilin içerisinde ve okzalik asit+anilin+borik asitle hazırlanan solüsyonlarda alınan dönüşümlü voltametri grafiklerinin üst üste getirilmiş grafiği .....	47
Şekil 3.5. Farklı tarama hızlarında 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 25/50/75/100 mV/s tarama hızları ile oluşturulan potansiyel-akım grafiği. ....	48
Şekil 3.6. 25/50 75/100 mV/s'lik tarama hızlarında 50 dönüşüm yaptırılarak kaplanan çeliğin 0,5 M'lık HCl solüsyonu içerisindeki korozyon davranışı. ....	52
Şekil 3.7. 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit ve 1,6 gr/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 25 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki Tafel eğrisi. ....	53
Şekil 3.8. 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit ve 1,6 gr/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 50 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki Tafel eğrisi. ....	54
Şekil 3.9. 0,1 M Anilin, 0,3 M Okzalik asit ve 1,6 gr/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 75 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki Tafel eğrisi. ....	55

Şekil 3.10. 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit ve 1,6 gr/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki Tafel eğrisi.....	56
Şekil 3.11. 0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımlarla kaplanan çeliğin zaman-potansiyel grafiği.....	60
Şekil 3.12. Çeliğin ve 0,1/0,2/0,3/0,4 ve 0,5 mA/cm <sup>2</sup> sabit akım ile depolanan polianilinün üst üste bindirilmiş Tafel grafiği.....	63
Şekil 3.13. 0,1 mA/cm <sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan Tafel eğrisi.....	64
Şekil 3.14. 0,2 mA/cm <sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan Tafel eğrisi.....	65
Şekil 3.15. 0,3 mA/cm <sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan Tafel eğrisi.....	66
Şekil 3.16. 0,4 mA/cm <sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan Tafel eğrisi.....	67
Şekil 3.17. 0,5 mA/cm <sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisindeki Tafel eğrisi.....	68
Şekil 3.18. 10 mA/cm <sup>2</sup> ve 100 mA/cm <sup>2</sup> sabit akım ile 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit (50ml) içerisinde büyütülen polianilinün kronopotansiyometrik davranışı.....	72
Şekil 3.19. 10 mA/cm <sup>2</sup> ve 100 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımlarla kaplanan ve kaplanmamış çeliğin 0,5 M HCl içerisindeki korozyon davranışları.....	73
Şekil 3.20. 100 mA/cm <sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan Tafel eğrisi.....	74
Şekil 3.21. 10 mA/cm <sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan Tafel eğrisi.....	74

Şekil 3.22. 30 ml 0,3 M okzalik asit içerisinde 0,5/1/1,5/2 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çözdürülerek hazırlanan çözeltinin dönüşümlü voltametrinde alınan grafiği. ....	77
Şekil 3.23. 0,1 M anilin+0,5 M 20ml sülfürik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen kaplamanın 50 dönüşümlü potansiyel-akım grafiği .....	79
Şekil 3.24. 0,1 M Anilin+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde 50 mV/s'lik tarama hızıyla 50 dönüşüm yaptırılarak elde edilen kaplamanın ve kaplanmamış çeliğin 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde ki Tafel grafiği .....	80
Şekil 3.25. 0,1 M Anilin+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solüsyonu içerisinde kaplanan 4140 çeliğinin 0,5 M HCl içerisindeki Tafel eğrisi. ....	81
Şekil 3.26. Kaplanmamış 4140 çeliğinin Tafel eğrisi. ....	79
Şekil 3.27. 0,1 M anilin+ 0,3 M okzalik asit içerisinde yapılan kaplamadan sonra 0,3 M okzalik asit içerisinde alınan 3 dönüşümlü voltagramı. ....	83
Şekil 3.28. 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit içerisinde 50mV/s de 50 dönüşüm yaptırılarak elde edin kaplamanın grafiği. ....	84
Şekil 3.29. 0,3 M okzalik asit içerisinde 0,1 M anilin çözdürülmesi ile hazırlanan çözeltide çelik yüzeyine 10 mV/s'lik tarama hızı ile 3 dönüşüm yaptırılarak yapılan kaplamanın dönüşümlü voltametri grafiği .....	85
Şekil 3.30. 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/50ml H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 10 mV/s'lik tarama hızıyla 3 dönüşümlü voltametri grafiği.....	86

## RESİMLER DİZİNİ

Resim 2.1. PAR stat 2273 model Potansiyostat / Galvanostat cihazı. ....	31
Resim 2.2. Struers marka zımparalama ve parlatma cihazı .....	32
Resim 2.3. Precisa XB 220A marka hassas tartı cihazı. ....	32
Resim 2.4. Clemex marka optik mikroskop cihazı. ....	33
Resim 2.5. Voltametri tekniğinde kullanılan AISI 4140 çelik çalışma elektrodu. ....	34
Resim 2.6. Platin karşıt elektrotlar .....	36
Resim 2.7. Bu çalışmada kullanılan dönüşümlü voltametri cihazı. ....	39
Resim 3.1. 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 100 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı. ....	50
Resim 3.2. 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 25 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı .....	50
Resim 3.3. 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 50 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı .....	51
Resim 3.4. 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 75 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı .....	51
Resim 3.5. AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 25 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı. ....	54
Resim 3.6. AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit, 1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 50 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı. ....	55
Resim 3.7. AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit, 1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 75 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı. ....	56

Resim 3.8. AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit, 1,6 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> asit çözeltisinde 25 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı.....	57
Resim 3.9. AISI 4140 çeliği üzerine 0,1 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğraf ..... 60	60
Resim 3.10. AISI 4140 çeliği üzerine 0,2 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	61
Resim 3.11. AISI 4140 çeliği üzerine 0,3 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	61
Resim 3.12. AISI 4140 çeliği üzerine 0,4 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	62
Resim 3.13. AISI 4140 çeliği üzerine 0,5 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	62
Resim 3.14. AISI 4140 çeliği üzerine 0,1 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra 0.5 M HCl içerisinde korozyona PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı.....	65
Resim 3.15. AISI 4140 çeliği üzerine 0,2 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	66
Resim 3.16. AISI 4140 çeliği üzerine 0,3 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	67
Resim 3.17. AISI 4140 çeliği üzerine 0,4 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	68
Resim 3.18. AISI 4140 çeliği üzerine 0,5 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı .....	69

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Referans elektrotlar .....	19
Çizelge 2.1. AISI 4140 alaşım çeliğinin Kimyasal kompozisyonu .....	35
Çizelge 3.1. Farklı tarama hızlarıyla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan korozyon değerleri .....	57
Çizelge 3.2. Farklı tarama hızlarıyla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde korozyona uğratılması sonucu korozyon karakterizasyonu ve kaplama etkinlikleri. ....	59
Çizelge 3.3. Farklı sabit akım değerlerinde kaplanan çeliğin korozyon karakteristik korozyon değerleri .....	70
Çizelge 3.4. Farklı sabit akım değerlerinde kaplanan çeliğin kaplama etkinliklerinin değerleri.....	71
Çizelge 3.5. 10 mA/cm <sup>2</sup> ve 100 mA/cm <sup>2</sup> 'lik sabit akımlarla kaplanan çeliğin karakteristik korozyon değerleri.....	75
Çizelge 3.6. 10 mA/cm <sup>2</sup> ve 100 mA/cm <sup>2</sup> 'lik akım şiddetlerindeki PANİ filmlerinin kaplama etkinlikleri .....	76
Çizelge 3.7. 0,1 M Anilin+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solusyonunda yapılan kaplamanın Tafel grafiğinin sayısal değerleri. ....	82
Çizelge 3.8. 0,1 M Anilin+1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solusyonunda yapılan kaplamanın etkinliğinin hesaplanması.....	82



## 1. GİRİŞ

Polimerler, monomer denilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları büyük moleküllerdir. Monomerler de, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak iri moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir (Toptaş, 2006). Polimerler için bazı kaynaklarda “yüksek moleküllü bileşikler” ya da “makromoleküller” ifadesi de kullanılmaktadır.

Son dönemlerde toksik özellik gösteren kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemlerin getirdiği çevresel sorunlar ile birlikte bu işlemlerin kullanımına kısıtlamalar getirilmesi gerekliliği düşünülmektedir. Bu nedenle yeni, ucuz, uzun süre dayanabilen ve çevreye dost alternatif koruma sistemleri aranmaya başlanmıştır. İletken polimerler de bu maddelerden biridir. İletken polimerler sulu çözeltilerinden kolayca elde edilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle ideal bir alternatif madde oluşturmaktadır. İletken polimerlerin metaller üzerine koruyucu kaplamalar olarak kullanılması ile ilgili uzun yıllardır ve halen devam eden yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Yakar, 2006).

Özellikle iletken polimerlerin tersinir yükseltgenme ve indirgenme özelliği göstermesi nedeniyle kromatinin yaptığı etkiyi gösterebileceği düşünülmüştür. İletken polimerlerin yükseltgenip indirgenebilme özelliği onların korozyon inhibitörü olarak kullanılabilirlikleri fikrini de doğurmuştur. İletken polimer aşındırıcı ortamlarda fiziksel olarak bir etki yapabildiği gibi, yapısında polar gruplar içerdiğinden polimerik inhibitör olarak kullanılıp kapladığı malzemenin korozyon potansiyelini yükseltir. Böylece aşındırıcı ortamda kaplanan bu malzemenin potansiyeli korozyon hızının düşük olduğu bir değerde kalır. Yani soy bir metal gibi davranır (Yakar, 2006).

İletken polimerler, pirol, anilin ve tiyofen gibi monomerlerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilebilmektedir. Bu malzemeleri ince bir film şeklinde elde edebilmek için, monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu en iyi yöntemdir. Bu işlemde monomer, anodik yükseltgenme ile polimerleşerek anot yüzeyinde polimer filmini oluşturmaktadır. İletken polimerler içinde polipirol ve polianilin, nispeten

yüksek iletkenlik ve çevresel kararlılık özelliklerinden dolayı korozyon çalışmalarında en çok kullanılanlarıdır (Karaçif ve Ark., 2010).

İletken polimer kaplamaların metalleri korozyondan koruma mekanizması, hem koroziv maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturması hem de pasif bir oksit filmin metal yüzeyinde oluşumuna yardımcı olması esasına dayanmaktadır. Bu ikinci mekanizma, iletken polimerlere özgü önemli bir antikorozyon özelliğidir. İletken polimer kaplamalar, geleneksel kaplama yöntemlerinden farklı olup, sadece fiziksel bariyer mekanizması ile basit koruma yapmaz, aynı zamanda metal yüzeyinde, anodizasyon ile pasif oksit filminin oluşumuna yardımcı olur, çözünmüş oksijen ile kendi kendini tekrar oksitler. Böylece hasar gören filmin tekrar pasifleşmesi sağlanır. Bu şekilde çok yüksek bir etkinlikte, metallerin korozyona karşı dayanım kazandıkları belirlenmiştir (Karaçif ve Ark., 2010).

Paslanmaz çelik; Kendiliğinden korozyon direnci sağlayan bir yüzey tabakası (pasif tabaka) oluşumunu temin etmek üzere gereken miktarda % 10,5 krom ve % 1,2 karbon içeren demir alaşımlı malzemelerdir.

Günümüzde son derece yaygın olarak kullanılan paslanmaz çeliklerin birçok alanda kullanılmasıyla birlikte bu malzemelerin uzun ömürlü olabilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan bir tanesi de çeliği kaplama yöntemidir. Çeliği korozyona karşı korumak amacıyla kimyasal ve elektrokimyasal yolla çok sayıda yüzey kaplama yapılmaktadır. Bunlardan son zamanlarda en çok tercih edilen kaplama malzemesi iletken polimerlerdir.

Bu çalışmanın amacı; sanayide yaygın olarak kullanılan AISI 4140 çeliğinin korozyon karakteristiklerini Tafel ekstrapolarizasyon ve lineer polarizasyon yöntemleriyle belirlemektir. Çeliğin korozyon davranışını gözlemlemek için dönüşümlü voltametri yöntemi ile polianilin 4140 çeliği üzerine elektropolimerizasyonla sentezlenmiştir. Polianilin kaplı çeliğin korozyon direnci üzerine etkisi 0,5 M HCl çözeltisi ile incelenmiştir. Çıplak ve PANİ kaplı çeliğin yüzey morfolojisi optik mikroskopla incelenmiştir. Polianilin içeren banyoya borik asit katılarak korozyon direncine etkisi araştırılmıştır.

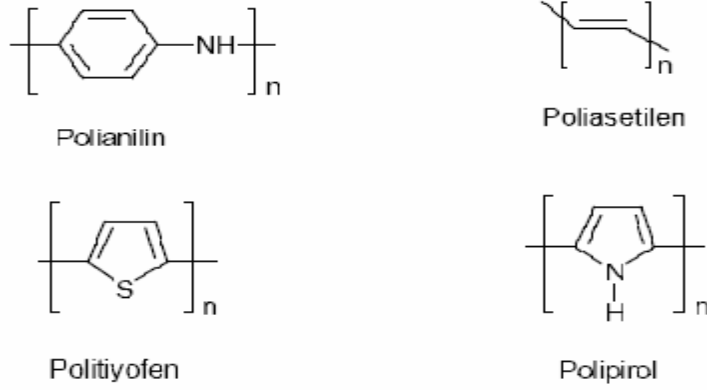
## **1.1. Polimerler**

### **1.1.1. İletken polimerler**

Bir ortam içerisinde elektriksel iletkenliğin gerçekleşebilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bandların birbirine yakın olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanacaktır. Buna göre bazı polimerler, metaller ile yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir (Toptaş, 2006).

İletken polimerler, hafif olmaları, mekanik özelliklerinin iyi olması ve elektriksel iletkenliklerinin de yüksek olması nedeniyle endüstri alanında çokça kullanım alanına sahiptir. 1970 yılından önce sentetik polimerler, elektrik malzemelerinde yalıtkan malzeme olarak kullanılırken, 1970'lerden sonra elektriksel iletkenliği iyi olan poliasetilen'nin keşfedilmesi bilim adamları arasında büyük bir heyecan uyandırmıştır.

İletken polimerler, elektrik iletim ve dağıtım malzemelerinde; elektronik devrelerde resistör, kapasitör ve diyot olarak, pillerde, mikro elektronikte, elektromanyetik girişim kalkanlarını kaplamada, mikromakinalarda kullanılabilir. Benzer şekilde elektriksel iletkenliğe sahip Polianilin'nin yakıt hücreleri doldurulabilir pillerde uygulamaları teknolojiye yer almaktadır (Toptaş, 2006). "Sentetik metal" olarak isimlendirilen iletken polimerlerin, inorganik yarı-iletken maddelere göre daha hafif, elektrokimyasal davranışlarının farklı (elektrokimyasal olarak tersinir) olması, bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere paralel olarak yeni malzemelere ihtiyaç duyulmasıyla birlikte bu polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında önemli bir etken olmuştur. Bazı iletken polimerlerin yapısı Şekil 1.1'de görülmektedir (Yakar, 2006).



**Şekil 1.1.** Bazı iletken polimerlerin yapısı

Polimerler genellikle yalıtkan veya düşük iletkenliğe sahiptirler. Eğer şekilde verilen polimerlerde olduğu gibi polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadır. Doymuş hidrokarbonlar  $sp^3$  hibridi içeren tetrahedral yapıdadır ve karbonun tüm elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan karbon-karbon(C-C) tek bağındaki elektronları uyararak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtkanlardır.  $sp$  veya  $sp^2$  hibridi içeren yani yapılarında ikili veya üçlü bağ bulunduran bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan ve elektron içeren p orbitalleri de vardır. Bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan  $\pi$  bağındaki  $\pi$  elektronları metalik iletkenliğe neden olurlar. Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları(1,5 eV) bakımından yarıiletken özellik gösterirler. Yarıiletken özellikteki bu konjuge polimerlerin iletkenlikleri kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilmektedir. Yükseltgenme yada indirgenme yoluyla gerçekleştirilen bu işleme, inorganik yarıiletkenlerdeki katkılama(doping) işlemine benzemesi nedeniyle aynı isim verilmektedir. Katılanmamış(nötral) poliasetilenin iletkenlik değeri, yarıiletkenlerin mertebesinde iken  $AsF_5$  ile katkılandığında bu değer 107-108 kat arttırılmış ve metalik iletkenlerin düzeyine çıkarılmıştır. İki tip katkılama vardır. Yükseltgenme ile yapılan katkılama işlemine p-katkılama, indirgenme ile yapılan katkılama işlemine ise n-katkılama denmektedir (Yakar, 2006).

İletken polimer sentezinin, biyokimyasal kapasitörlerin, anahtar devrelerinin, küçük elektronik aletlerin, doldurulabilir batarya ve gaz-ısı-ışık sensörlerinin üretiminde

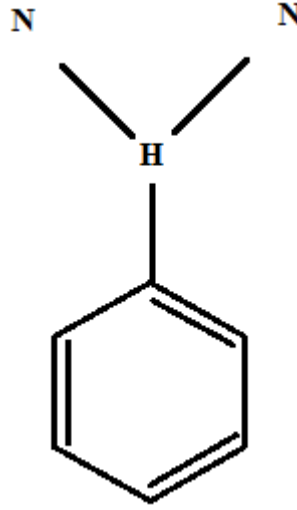
nanoteknolojiye yönelik yeni ufuklar açması da beklenmektedir. Sanayide kullanılan çeşitli metal ve alaşımları iletken polimer filmle kaplamanın avantajları şunlardır;

- Anilin gibi bazı iletken polimerlerin sentezlenmesi sırasında sulu çözeltilerin kullanılması çevre açısından daha az zararlıdır. Atıkların işlenmesi problemi ortadan kalkar ve maliyet düşer.
- Polimerin oluşumu ve kaplama tek basamakta olabilecek bir işlemdir ve ucuzdur.
- 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 çevre dostu yapar.
- Elektropolimerizasyon normal koşullarda yani oda sıcaklığında düşük akım yoğunluğu ya da potansiyellerde gerçekleştirilebilir. Bu da enerji tasarrufu anlamına gelir.
- Elektropolimerizasyon işlemi, çok sayıda parametre içerdiğinden, akım yoğunluğu, monomer tipi, monomer konsantrasyonu, elektrolit tipi, elektrolit konsantrasyonu, ortam pH değeri, reaksiyon süresi ve ortam sıcaklığı değiştirilerek farklı tip özellikte yeni polimerler elde edilebilir.

### **1.1.1.1 Anilin**

Anilin en basit aromatik amindir. Kaynama noktası 184,4 °C (101,3 kPa), erime noktası -6,3 °C'dir. Anilin zayıf bir bazdır. ( $K_b=3,8 \cdot 10^{-10}$ ). Bunun nedeni azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftinin kısmen aromatik halkayla paylaşılmasından, yani ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin benzen halkasının p-orbitalleri ile girişim yapmasıdır. Anilinde, azot atomu, bağlı olduğu halkadaki karbon atomundan daha elektronegatif olduğu için elektronlar sigma bağı üzerinden kendine doğru indüktif olarak çeker. Bunun yanında  $sp^3$  hibritleşmesi gösteren azot atomunun ortaklanmamış

elektron çifti polarize olur. Bu nedenle  $\text{NH}_2$  grubu halkayı belirgin bir şekilde aktifleştirir. Şekil 1.2’de anilin molekülünün kimyasal yapısı verilmiştir.



**Şekil 1.2.** Anilin kimyasal yapısı

Anilin ve anilin çeşitli türevleri elektrokimyasal olarak polimerleşebilmektedir. Bu polimerler elektrokimyasal yükseltgenme ile elektrot yüzeyini kaplayan ince filmler şeklinde elde edilmektedir (Öztürk, 2009).

## 1.2. Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çelikler ağırlıkça % 10,5 oranında krom(Cr) içeren demir esaslı malzemeler olarak tanımlanırlar. Yüzeyinde oluşan ince fakat yoğun krom tabakası paslanmaz çeliğin yüzeyinde korozyona karşı yüksek oranda dayanıklılık sağlar ve oksitlenmenin derine inmesini engeller(Kurt, 2006). Bu amorf tabaka sayesinde paslanmaz çelikler kimyasal reaksiyonlara karşı pasif davranarak indirgeyici olmayan ortamlarda korozyona karşı dayanım kazanırlar. Bu oksit tabaka, oksijen bulunan ortamlarda oluşur ve dış etkenlere (aşınma, kesme ve talaşlı imalat vb) karşı kendini onararak eski özelliğine yeniden kavuşur. Yani krom çelik üzerinde pasif bölge oluşturarak korozyon dayanımını artırır. Dolayısıyla atmosfer ortamından etkilenmezler. Paslanmaz çelikler oda sıcaklığında 250 ile 1750 MPa’lık akma gerilmelerine sahiptirler. Genellikle 750  $^{\circ}\text{C}$ ’de işlenebiliyorlar fakat bazen bu sıcaklık 1100  $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadarda çıkabiliyor. Bazı paslanmaz çelikler, kendilerine has koşullar altında geleneksel yöntemlerle üretilir ve

dövülerek, haddelenerek, dökülerek ve toz metalürjisi gibi tekniklerle şekillendirilebilirler. Birleştirme işlemleri de genellikle kaynak, lehim ve sert lehimleme işlemleriyle yapılır(Kurt, 2006).

Paslanmaz çelikler yüksek oranda krom elementi ile birlikte belli miktarda Nikel ve farklı oranlarda Molibden, Titanyum, Vanadyum ve Niyobyum gibi diğer katkı elementlerini de içeren demir özlü alaşımlardır. Paslanmaz çeliklerde alaşım oranı ile demir oranı aynı olmamalıdır aynı olduğu zaman bu alaşım paslanmaz çelik grubu dışında kalır. Bu çeliklerin genel kullanım alanları ise; gıda sanayi, inşaat sanayi, mobilya sanayi, beyaz eşya sanayi, silah sanayi, otomotiv endüstrisi, tekstil makineleri, açık deniz tesisleri, gemiler, uçaklar, uzay araçları, petrol taşıyan nakil araçları, rafineriler, güç jeneratörleri, türbin kanatları, çelik eşya ve cerrahi donanım gibi birçok alanda tercih edilirler (Kurt, 2006).

Az alaşımlı veya normal alaşımsız çelikler paslanmaz çelikler kadar dayanıklı değildir. Bu tarz uygulamalarda paslanmaz çeliklerin kullanılması gerekmektedir. Paslanmaz çelikler kendilerini sadece dayanıklılık yönüyle göstermezler aynı zamanda farklı mekanik özelliklere sahip olmaları, düşük ve yüksek sıcaklıkta kullanılabilmeleri, kolaylıkla şekil verilebilir olmaları estetik bir görünüme sahip olmaları gibi özellikleri de mevcuttur. Giderek yaygınlaşan kullanımıyla paslanmaz çelikler tüketim oranı ülkelerin ekonomik refahlık seviyelerini de açıklamaktadır. Dünyadaki paslanmaz çelik tüketimi her yıl ortalama 20 milyon ton civarındadır. Tüketilen paslanmaz çeliklerin geneli yassı mamul biçiminde olup daha az kullanılanlar ise; boru, tel, çubuk, döküm parça ve dövme parça olarak talep görmektedir. Paslanmaz çelikler fiyat açısından diğer alaşımlara göre daha pahalıdır fakat bu çeliklerin çevre dostu olmaları, bakımlarının ve onarımlarının daha ucuz olması ve uzun ömürlü olmaları bu maliyetin geri dönüşümünü sağlamaktadır. Dolayısıyla malzemenin uzun ömürlü olmasının maliyete katkısı düşünülürse paslanmaz çeliklerin kullanılması ekonomik açıdan çok daha avantajlıdır.

Oksijen

Pasif tabaka



Paslanmaz çelik kitle

Şekil 1.3. Oksijenle tepkimeye giren paslanmaz çeliğin pasif tabaka oluşturması

### 1.2.1. Paslanmaz Çeliklerin Genel Özellikleri

#### ***Korozyon Dayanımı***

Paslanmaz çeliklerin hepsinin korozyon dayanımı yüksektir. Yüksek alaşımlı çelikler asit, alkali çözeltiler ve klor içeren ortamlar da dahi korozyona karşı dayanıklılık gösterir. Ve aynı zamanda bu çelik türleri yüksek sıcaklık ve basınçlı ortamlarda kullanılabilirler. Düşük alaşımlılarda ise atmosferik korozyon türlerine karşı dayanıklılık göstermektedirler.

#### ***Yüksek ve düşük sıcaklıklar***

Bazı paslanmaz çeliklerde, yüksek sıcaklıklarda dahi tufallanma ve malzemenin mekanik dayanımında önemli bir düşme gözlenmez. Bu türler çok düşük sıcaklıklarda dahi gevrekleşmezler ve tokluklarını korurlar.

#### ***İmalat kolaylığı***

Paslanmaz çeliklerin neredeyse hepsi kaynak, kesme, soğuk ve sıcak şekillendirme ve talaşlı imalat işlemleriyle kolaylıkla işlenebilirler.

#### ***Mekanik dayanım***

Paslanmaz çeliklerin çoğunluğu soğuk şekillendirmeye peklesir ve dayanımın artmasıyla tasarımlarda malzeme kalınlığı azaltılarak parça ağırlığı ve fiyatta önemli düşüşler sağlanabilir. Bazı çeliklerde ise ısı ile malzemeye yüksek bir dayanım kazandırmak mümkündür.

#### ***Görünüm***



Paslanmaz çelikler farklı yüzey kaliteleriyle elde edilebilir. Bundan dolayı görüntüsü, kalitesi ve bakımı kolay olduğundan rahatlıkla uzun süre korunabilir.

### ***Hijyenik özellik***

Paslanmaz çeliklerin kolaylıkla temizlenebilir olması günlük hayatta rahatlıkla yer edinmesini sağlamaktadır. Malzeme bu özelliğiyle hastane, mutfak, gıda ve ilaç sanayinde yaygın olarak kullanılır.

### ***Uzun ömür***

Paslanmaz çelikler hem dayanıklılık hem de bakımın kolay olmasından dolayı uzun süre kullanılabilirler. Buda bu malzemelerin daha ekonomik olmasını sağlar ( Kurt, 2006).

## **1.3. Korozyon**

Genel olarak maddelerin, özelliklede metal ve alaşımların çevrelerinin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme veya fiziksel çözünme sonucu bozunmasına korozyon denir. Kimyasal tepkimelerin büyük bir bölümü elektrokimyasal yarı hücrelere ayrılacağından, korozyonu metallerin elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması şeklinde tanımlamak mümkündür (Akdağ, 2009). Korozyon genel anlamda katı maddelerde meydana gelen dıştan içe doğru ilerleyen bir aşınma olayı olarak da ifade edilebilir. Bugün için korozyon kavramı sadece metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla bozunmaları için kullanılmaktadır. Endüstride kullanılan metaller doğadaki bileşiklerinden çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerle üretilir, ancak bütün metaller termodinamik yasalarına uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterir ki, enerji ve emek sarf edilerek güçlülük elde edilen metaller doğal yapılarına çok kolay dönerler. Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletimi yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışında) veya küçük dış akımların etkisiyle yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlenir, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır (Öztürk, 2009). Korozyona uğrayan bir malzeme üzerinde birbirinden belirli sınırlarla ayrılmış anot ve

katot adı verilen iki farklı bölge bulunur. Anotta oksitlenme (korozyon), katotda ise redüklenme işlemi olur (Ulutaş, 2009).

### **1.3.1. Korozyon Tipleri**

#### **1.3.1.1. 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.2. 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.3. Aralık korozyonu**

Korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Özellikle korozyona karşı dayanıklılığı oksit katmanı ya da pasif katmana bağlı olan metaller ya da alaşımlar aralık korozyonuna daha fazla duyarlıdır. Aralık korozyonuna neden olan birikintiler kum, kir, korozyon ürünleri ve diğer birikintiler olabilir. Birikinti yüzeyi kapatıcı olarak etkir ve altında durgun ortam oluşturur. Metal ve metalik olmayan yüzeylerin değme yerlerinde aralık korozyonu olabilir. Conta, ağaç, plastik, cam, beton, asbest, vaks 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.4. 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.5. 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.6. Filiform korozyon**

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon çeşididir. Bu korozyon türü, kabuk altı korozyonuna benzer olarak da bilinir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Bir filiform diğer bir filiformu kesmez. Kesişme halinde yansıma yaparak yoluna devam eder (Arı, 2008).

#### **1.3.1.7. 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(Arı, 2008).

#### **1.3.1.8. 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 metalin herhangi bir ısıtılma işlemine tabi tutulması sırasında metal atomu kristallerinin sınır bölgelerinde korozyon açısından zayıf bazı bozukluklar meydana getirebilir. Metal korozif bir ortama girdiğinde taneler arası korozyon olayı meydana gelir. Bunun en tipik örneği paslanmaz çeliktir. Bu çelikler yüksek sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulursa veya kaynak yapılırsa, çelik içindeki karbon ile krom reaksiyona girerek krom karbür bileşimini ( $Cr_{23}C_6$ ) oluşturur. Bu bileşik taneler arasındaki sınırlarda birikerek bu bölgeleri korozyon açısından dayanıksız hale getirir (Arı, 2008).

#### **1.3.1.9. 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.10. 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

çıkır. 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 ayrılır. 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 (Arı, 2008).

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

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması çabuklaşır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altında duyarlı hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.12. 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(Arı, 2008).

#### **1.3.1.13. Hidrojen kırılğanlığı**

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı  $H + H \rightarrow H_2$  şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdaki uzaklaşır. Hidrojen atomların 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 imkânı olmadığından metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir (Arı, 2008).

#### **1.3.1.14. 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 (Arı, 2008).

#### **1.3.1.15. Mikrobiyolojik korozyon**

Mikrobiyolojik korozyon, bazı mikroorganizmaların korozyon hızını artırması ile olur. Mikroorganizmanın gelişmesi sürecinde asitler ve sülfürler oluşur. Bu bileşenler korozyon hızını artırır (Arı, 2008).

### **1.3.2. Korozyon hızı**

Metal ve alaşımların korozyon dayanımları hakkında fikir edinmek için her birinin nicel olarak hesaplanan korozyon hızlarına bakılmalıdır. Korozyon hızı, metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun olduğu bölgelerde korozyon hızı, korozyonun derinliğine ilerlemesi biçiminde verilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmaktadır. Bu yöntemlerde korozyon hızı, akım yoğunluğuna bakılarak belirlenmektedir (Erbil, 1984). Elektrokimyasal olarak yürüyen korozyon olayı metal yüzeyinde veya metal ara yüzeyinde yürür. Korozyon sırasındaki anodik ve katodik tepkimeler, tepkimenin olduğu yerler arasındaki serbest entalpi farkından dolayı yürür. Korozyona uğrayan metal, kısa devre yapan bir pile benzer.

#### **1.3.2.1. Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi**

Son yıllara kadar korozyon hızının ölçülmesi birim zamandaki kütle kaybının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızını belirleme hem uzun zaman alıyor hem de bize ortalama hızını veriyordu. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon

hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden biri veya ikisinin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır.

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

Aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistem içerisinde korozyon potansiyeli ile uygulanan  $\Delta i$  akımı etkisiyle oluşan  $\Delta E$  potansiyel farkı arasında çizgisel bir bağlantı olduğu belirlenmiştir. Akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayında oluşan doğrusal kısım eğimi  $R_p$  değerini (polarizasyon direnci) değerini verir. Stern ve Gery tarafından formülize edilen bu yöntem için kullanılan denklem de Stern-Gery denklemi olarak isimlendirilir.

$$i_{corr} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha+\beta)} \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha+\beta)} \frac{1}{R_p} \quad (1.1)$$

Bu bağıntıda  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  olarak ifade edilmektedir. Bu değerler sırasıyla anodik ve katodik tafel sabitleridir.  $i_{corr}$  korozyon akım yoğunluğudur. Ayrıca bu bağıntı (1.1) 20 mV' a kadar uygundur. Polarizasyon direncini belirleyen denklem ise şöyledir:

$$R_p = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (1.2) \text{(Gerengi, 2008)}$$

### 1.3.2.3. Potansiyodinamik metot

Bu metot metal ve alaşımların pasifleşme özelliğini incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama boyunca metal yüzeyinde çok sayıda farklı reaksiyon oluşabilir. Çoğunlukla anodik polarizasyonda aktif, pasif, trans pasif ve yeniden pasifleşme gibi çeşitli bölgeler oluşur. Bu bölgelerden metal veya alaşım için korozyon akımı, potansiyeli, pasifleşme kararlılığı ya da polarize edilerek pasifleştirilebileceği hakkında bilgi edinilebilir (Öztürk, 2009).

#### **1.3.2.4. Dönüşümlü polarizasyon**

Dönüşümlü voltametri ile aynı prensibe göre çalışır. Bu tekniğin amacı çukurcuk korozyonunun oluşma eğilimini nitel olarak belirlemektir(Yakar, 2006).

#### **1.3.2.5. Galvanik eşleşme**

Galvanik korozyon tekniğinin amacı metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını nitel olarak anlamaktır. İki farklı metal korozif bir ortama daldırıldığında aralarında oluşan potansiyel fark nedeni ile elektron geçişi olur. Aralarında anot ve katot reaksiyonu gerçekleşerek galvanik korozyon oluşur. Bu korozyon sıfır dirençli ampermetre ile ölçülebilir. Cihaz aynı anda iki elektrot arası geçen akım ve potansiyeli ölçer (Yakar, 2006).

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

Alternatif akımın direncine elektrokimyasal empedans denir. Bu teknik korozyon hızını ölçmede, inhibitör etkinliğinin kaplama üzerine etkisini incelemeye, yüzeyde oluşan pasif tabakanın incelenmesinde, malzeme seçiminde, yarıiletkenler için de fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır (Yakar, 2006).

#### **1.3.2.7. Kütle kaybı yöntemi**

Kütle kaybından korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözücüde çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$i_{corr} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \quad (1.3)$$



### **1.3.2.8. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi**

Kullanımı diğer yöntemlere göre daha kolaydır. Korozyon potansiyelinden başlayarak galvanostatik ve potansiyostatik metotla anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline karşılaştırılmasıyla korozyon hızı ya da korozyon akımı hesaplanabilir.

Bu çalışmada korozyon hızını belirlemek için tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle ilgili daha geniş açıklama üçüncü bölümde anlatılmaktadır.

### **1.3.3. Korozyondan Korunma Yöntemleri**

Korozyondan korunmak için uygulanan en yaygın yöntemler şunlardır:

- ✓ Uygun Malzeme Seçimi
- ✓ Doğru Tasarım
- ✓ Katodik koruma
- ✓ Kaplamalar

#### **1.3.3.1. Uygun malzeme seçimi**

Metalin çalışma ortamına uygun, birbiriyle galvanik çift oluşturmayacak şekilde malzeme seçiminin yapılması korozyonu başlamadan engellemeyi önemli ölçüde sağlar. Endüstride malzeme seçimi hatalarından kaynaklanan ekonomik zararlar önemli ölçüdedirler. Özellikle otomobil ve uçak fabrikaları kendi içlerinde malzeme seçim bölümleri barındırmaktadır (Akkum, 2006). Bu uygulamayla birlikte maliyette ciddi bir tasarruf sağlamak mümkün olmaktadır.

#### **1.3.3.2. Doğru tasarım**

Sistemler tasarlanırken korozyona neden olabilecek durumların tespit edilip tedbirlerin alınması korozyonu önlemede önemli bir etkidir. Mesela boru hatlarında akışkan hızının yüksek olması durumunda kavşak bölgelerde erozyon korozyonuna neden olabileceğinden akışkan hızını kavşak bölgelere yaklaşırken düşürücü tedbirler alınmalıdır veya otomobillerin benzin depoları içerisinde birikinti kalmayacak şekilde

tasarlanmalıdır. Perçin, civata gibi elemanlar metale temas edeceği zaman ya galvanik çift oluşturmayacak malzemeler seçilmeli ya da çevresiyle bir yalıtım tedbiri alınmalıdır. Kaynak yapılacak malzemelerde kaynak elektrodu olarak galvanik çift oluşturmayacak elektronlar kullanılması daha doğru bir seçim olacaktır(Akkum, 2006).

### **1.3.3.3. Katodik koruma**

Dünya çapında, boru hatları, depolama tankları, kuyu iç boruları, yapı destekleri, iletişim kabloları ve birçok yeraltı metalik yapılara çok büyük yatırımlar yapılmaktadır. Bu metalik malzemeler toprakla direk temas halinde olurlar ve korunmadıkları takdirde korozyon bu yapılar için kaçınılmaz olur. Yüzeyle kaplama yapılarak sorun aşılma çalışılıyor fakat bir süre sonra kaplamalar üzerinde küçük delinmeler meydana gelmektedir. Bu çok küçük delikler kaplanmanın altındaki metale geçiş olanağı sağlar ve korozyonun gerçekleşmesine neden olur. Korozyona uğramış bu metalleri onarmak daha da pahalı sonuçlar çıkarmaktadır. Katodik koruma ile kaplanmış ve kaplanmamış metallerdeki korozyon tamamen önenebilir. Uygulamada çelik, bakır, pirinç, kurşun ve alüminyum gibi metaller, her türlü toprakta ve hemen hemen bütün dengeli ortamlarda korozyona karşı katodik koruma ile korunabilirler. Ayrıca katodik koruma, taneler arası korozyonu, stres-korozyon çatlamasını, pirincin çinko kaybını veya paslanmaz çeliğin deniz suyu içinde ve çeliğin yeraltında çukurlaşmasını ortadan kaldırmada da etkili olmaktadır. Katodik korumanın temel ilkeleri elektro- kimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek mümkün olabileceği gibi dıştan akım uygulayarak da yapılması mümkündür. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır. Galvanik anotlu, katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur. Doğru akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe- Si, Pb-Sb-Ag ve Ti bazlı anotlar kullanılır. Katodik olarak korunumlu olan bir metal yapının korunup korunmadığı aşağıda belirtilen

referans elektrotların karşısındaki koruma potansiyel değerlerini sağlamak gerekir(Akkum, 2006).

**Çizelge 1.1.** Referans elektrotlar

<b>Referans Elektrot</b>	<b>Koruma Potansiyeli (mV)</b>
Doygun kolomel elektrot ( $Hg_2Cl_2$ )	-780
Gümüş- Gümüşklorid ( Ag/AgCl)	-810
Bakır- Bakırsülfat( Cu/CuSO <sub>4</sub> )	-850
Çinko (Zn)	+250

### **1.3.2. Paslanmaz Çeliklerin Korozyonu**

Paslanmaz çeliklerin korozyona karşı dayanımının yüksek olması, yüzeyinde bulunan ince oksit filminin sonucu olarak düşünülür. Bu filmin bileşimi alaşımdan alaşıma ve gördüğü işleme(haddeleme, dağlama, ısıl işlem) göre değişir. Bu tabakanın sürekli, gözeneksiz, çözünmeyen ve kendini onaran bir yapıda olduğu bilinir. Bu tabaka bozulduğu zaman havada veya oksijen bulunan ortamlarda kendiliğinden yeniden oluşur. Pasiflik, pasif bir oksit filminin varlığı halinde kazanılan korozyona karşı dayanıklılıktır. Pasif durumdaki paslanmaz çelikler asil metaller gibi davranırken, aksi durumdakiler basit çelik özelliği gösterirler. Paslanmaz çelikler normal olarak pasiftirler, ancak oksitleyici özelliği düşük korozyif çözeltilerde, aktifleşirler. Bu nedenle pasifliğin korunması için oksijen veren ortamların sürekli var olması gereklidir. Aksi halde yerel korozyon oluşur ve mesela deniz suyunda aralık korozyonu görülür.

Korozyif çözeltilerin paslanmaz çeliğin yüzeyinde hareket etmesi ve hızının artması, çözeltili içinde çözünmüş oksijenin çelikle temas geçme hızını artırır ve hız arttıkça elektrokimyasal korozyon eğilimi azalır. Ancak artan hızla erozyon ve kaviteasyon gibi mekanik etkiler artar ve yeni bir film oluşması engellendiği gibi, eski film de ortadan kalkabilir. Bu nedenle korozyona uğrama eğilimi belirli bir noktaya kadar azalır ve sonra tekrar artar. Bu sınır hızının değeri, çeliğin bileşimi, sıcaklık, çözeltilerin miktar

ve bileşimi ile diğer ortam faktörlerine bağlıdır. Paslanmaz çelikler metal oksit filmi olmadan iyi bir korozyon direncine sahip değildirler ve pasif filmlerini koruyamayacakları durumlarda hızla çözünürler. Dolayısıyla malzemenin korozyon direnci ya “iyi” dir ya da “kötü” dür. Pasif filmin yerel olarak bozulması durumunda da aynı şey olur. Bu durumda pitting, aralık korozyonu, taneler arası korozyon veya gerilmeli korozyon oluşabilir. Sonuç çok kötü olabilir, ancak malzemenin çok küçük bir kısmı korozyona uğradığı için, hasarın önceden fark edilmesi güçtür.

Değişik ısı işlemler sonucu içyapının değişmesi paslanmaz çeliklerin korozyon dayanımını önemli ölçüde etkiler. Bu çeliklerin korozyon dayanımı, karbonun tamamen çözünmüş olması ve homojen tek fazlı bir içyapı bulunması halinde en iyidir. Kararlı(stabilize) hale getirilmemiş ostenitik paslanmaz çelikler 550°C-850°C arasında tutulursa, belirli ortamlarda oda sıcaklığında dahi tane sınırları boyunca korozyona uğrarlar. Bu taneler arası korozyon oluşumu, krom karbürün tane sınırlarında çökmesi ve komşu bölgelerde bileşimdeki krom miktarının azalması nedeniyledir. Bileşimdeki karbon miktarının düşürülmesi ve bu şekilde çelikte karbür oluşumu eğiliminin zayıflaması ile taneler arası korozyon eğilimi azaltılabilir. Karbon miktarı dışında bu kritik sıcaklık bölgesinde(550°C- 850°C) tutma süresi de çok önemlidir. Bu bölgede karbür çökmesi çok hızlı olur. Mesela kaynak bağlantılarında kaynak metali ve ana metal korozyona uğramaz iken, ısı tesiri altındaki bölgede söz konusu sıcaklıkların kısa süre var olduğu yerlerde korozyon görülür. Bu durum, tavlama, stabilize edilmiş çelik türleri kullanma(321, 347) veya ekstra düşük karbonlu türler(304L, 316L) seçilmesi ile önlenebilir. Taneler arası korozyona duyarlı hale gelen paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri pek değişmez. Fakat taneler arası korozyon gerçekleşirse, özellikler olumsuz etkilenir.

### **1.3.3. İletken Polimerlerin Korozyondan Koruma Mekanizması**

İletken polimer filmin metal potansiyelini kararlı hale getirdiği ve potansiyelin pasiflik bölgesinde kalmasını sağladığı birçok deneyde görülmektedir. Polimer film üzerinde oluşan oksijen indirgenmesi, polimerin metale oksitlenerek harcadığı yükünü geri kazanmasını sağlar. Bu nedenden dolayı metalin potansiyeli pasif bölgede, metalde en az çözünme hızında olur.

İletken polimerler, tersinir yükseltgenme ve indirgenme özelliklerine bağlı olarak, korozyon ortamındaki iyon ve moleküllerle kaplandığı metal yerine reaksiyona girerek metali korozyona karşı koruyabilir. Buna ek olarak, aşındırıcı kimyasal reaktifler için fiziksel bir engel oluşturabildiği gibi içerdiği polar gruplar da, polimerik inhibitör gibi davranarak kaplandıkları malzemenin korozyon direncini yükseltebilir. 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.

#### **1.3.4. İletken Polimerlerin Korozyonu Önleme Çalışmalarında Kullanılması**

İlk defa 1985 yılında Mac Diarmid alüminyum ve diğer ticari metallerin iletken polimer ile kaplanarak korozyondan korunabileceği fikrini ileri sürmüştür. Korozyon çalışmalarının çoğu polianilin üzerine odaklanmış olup, diğer konjuge polimerler için de araştırmalar yapılmaktadır. Korozyonu önlemek için polianilin kullanılması daha önceki çalışmalarda iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Thomson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada metal yüzeyinin polimerle kaplanması metali korozyondan önemli ölçüde koruduğunu ifade etmişlerdir. Aynı zamanda De Berry paslanmaz çelik yüzeyini polianilin ile kaplayıp H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında korozyona uğratarak kaplanmamış çeliğe göre korozyonu engellediğini ifade etmişlerdir. İletken polimerlerin kolaylıkla indirgenebilme ve yükseltgenebilme özelliğinden dolayı boşlukları veya çizikleri doldurabileceği düşüncesiyle metalleri, iletken polimerlerle kaplayarak korozyondan koruma özelliği araştırılmıştır.

Ahmad ve Mac Diarmid polianilini çelik üzerinde çöktürerek elde etmişlerdir. Saidman ve arkadaşları alüminyuma nitrik asit ortamında polipirol filmi oluşturarak 0,5 M NaCl'deki korozyona karşı koruma davranışını incelemişler ve iyi bir koruma sağladığını saptamışlardır.

Günümüzde iletken polimer sentezi için kullanılan teknikler şunlardır:

- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Kimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon
- Metatez polimerizasyon
- Plazma polimerizasyon
- Piroliz

### **1.3.6. Borik Asit( $H_3BO_3$ ) ve Korozyondan Koruma Mekanizması**

Borik asit( $H_3BO_3$ ) bazlı katkı maddelerin elektrolite katılarak düzenleyici, korozyon engelleyici, tanecik büyüklükleri kontrol edici gibi özellikleri literatürde bolca incelenmiştir. Katkı maddeleri genellikle banyoya çok küçük konsantrasyonlarda katılır. Metal alaşımlarda daha parlak ve daha düzenli bir yapıya sebep olur. Genellikle depolama esnasında katot yüzeyini absorblanma vasıtasıyla anlaşılır. Katot üzerine absorblanarak aktivasyon enerjisini ve elektrokimyasal reaksiyondaki yük transferini etkiler ve elktrokristalizasyon (Bir yüzeyde oluşan filmin önce küçük kristal şeklinde meydana gelmesidir) mekanizmasını etkiler.

Karahan ve arkadaşları editif olarak ZnFe alaşımlarını jelatini değişen oranlarda katmış hem filmin oluşumuna hem de korozyon mekanizmasına olumlu katkılar sağladığını görmüşler.

Wu ve arkadaşları Nikel tungsten alaşımlarını  $H_3BO_3$ 'ün etkisini incelemiş proton indirgemesini etkilediğini gözlemlemişlerdir.

Karahan ve arkadaşları, ZnCo alaşımları üzerine  $H_3BO_3$  etkisini incelemiş. 2,4 gr/l'ye kadar  $H_3BO_3$  katkısının ZnCo alaşımlarının korozyon özelliklerini arttırdığı bu oranın üzerinde artan  $H_3BO_3$ 'in korozyon özelliklerinde bir azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir.

#### 1.4. Kaynak Özetleri

Çelikle birlikte farklı altlıklar üzerinde yapılan polimer kaplama işlemleri ile ilgili yapılan bazı çalışmaların özetleri şu şekildedir;

Sazou ve Georgolios (1997), altlık olarak kullanılan demir disk elektrot üzerine sulu çözeltilerde anilinin elektropolimerizasyonunu, potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik şartlarda farklı inorganik ve organik asitleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Kaplamalar potansiyodinamik şartlar altında -0,60 V/ 1,50 V potansiyel aralığında okzalik asit çözeltisi içerisinde elde edilmişlerdir ve polianilinin gelişimini, elektroaktivitesini dönüşümlü voltamogramlarını her tarama esnasında gözlemlemişlerdir. Elde edilen polimer kaplamalarını elektrokimyasal, mikroskopik ve spektroskopik olarak karakterize etmişlerdir. Polianilin kaplamaların metal üzerinde oksit film oluşturduğunu ve metal ile polimer arasında elektron transferinin sağlandığını ve metal üzerindeki polianilinin, korozif ortamda metale anodik koruma yaptığını belirtmişlerdir.

Sazou (2001), anilin, o-toluidin, m-toluidin, o-anisidin ve o-kloroanilinin elektrokimyasal polimerizasyonlarını pasifleştirilmiş yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleştirmiştir. İnce polimer filmleri, okzalik asit çözeltisinde demir disk elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri, potansiyostatik ve galvanostatik yöntemlerini kullanarak kaplama yapmışlardır. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniğinin, polimer film oluşturmada ve elektroaktiflik açısından en uygun teknik olduğunu tespit etmiştir. Oluşturulan polimer filmlerin yüzey morfolojilerini incelemiş ve anilin ile anilin türevlerini karşılaştırmışlar. Kaplama yapıldıktan sonra H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında filmlerin korozyon dayanımını incelemişler ve bu işlemde korozyon dayanımının çok az kararlı ve en az iletkenliğe sahip olan kaplamanın okloroanilin olduğunu belirtmiştir.

Kılmartin ve arkadaşları (2002), polianilin ve poli(o-metoksianilin) kaplamaları 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrotların yüzeyine 0,1 M monomer içeren 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon dayanımlarını ise HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde alternatif akım empedans tekniğini kullanarak yapmışlar. Her iki kaplamanın da, polimer filmlerin kalınlıklarına

bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmiş ve HCl içerisinde kaplamaların da çukur korozyonunu önemli ölçüde azalttığını gözlemlemişlerdir.

Martyak (2004), NaOH'lı ortamda, polianilinle kaplanmış ve kaplanmamış çeliğin davranışını incelemiştir. Doğru akım polarizasyon eğrilerinden, polianilin çeliği NaOH çözeltisi içerisinde klorür iyonlarının da bulunduğu ortamda pasif oksit tabakası oluşumuyla korozyondan koruduğunu belirtmiştir. Anilinin polimerizasyonundan önce çelik yüzeyinde oluşmuş demir (II) okzalat tabakasının klorürsüz korozif ortamda kaplama yapılmamış çeliğe göre çok daha yavaş bir şekilde bozduğunu belirtmiştir. Polianilin ile kaplanmış çeliğin korozyona uğrama hızını en az seviyeye indirdiğini ve klorür iyonunun korozyon performansı üzerine önemsiz bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve arkadaşları (2004), monomer içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile paslanmaz çelik (316L) yüzeyine polianilinin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada iki farklı potansiyel aralıkta farklı kalınlıklarda homojen ve yapışkan filmler elde etmişlerdir. Bu kaplamaların korozyon performanslarını AC empedans spektroskopisi ile araştırmışlardır. 0,1 M HCl çözeltisinde uzun süre bekletilen polianilin filmlerin daha iyi bir koruma sağladığını belirlemişlerdir. Polimer filmlerin korozif ortamlara karşı önemli ölçüde koruma sağladığını gözlemlemişlerdir. Kaplamalar 0,25 V-1 V potansiyel aralığı ile -0,20 V-1,65 V potansiyel aralığı olmak üzere iki farklı potansiyel aralığında hesaplamışlar.

Özyılmaz ve arkadaşları (2006a), polianilini 0,1 M anilin içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde iki farklı tarama hızı 10 mV/s ve 50 mV/s kullanarak paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimer filmlerin her iki durumda da iyi yapışkan ve homojen olduğunu gözlemlemişler. Polianilin kaplamaların korozyon performanslarını 0,1 M HCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak araştırıp, açık devre potansiyelini zamanla takip etmişlerdir. Bu çalışmada düşük tarama hızında kaplanan polimer filmin yüksek tarama hızında kaplanan polimer filminden daha iyi bir bariyer özelliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Düşük tarama



hızında kaplanmış polimer filmin, katalitik etkisi ile demir ve krom oksit tabakaların oluşumu üzerine korozyon hızını azalttığını bulmuşlardır.

Özyılmaz ve arkadaşları (2006b), dönüşümlü voltametri yöntemi ile okzalik asit çözeltisini kullanarak paslanmaz çelik yüzeyine polianilin kaplama işlemi yapmışlardır. Polianilin kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyon performanslarını, 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,1 M HCl çözeltileri içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, polianilin kaplı paslanmaz çelik elektrotların H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde, HCl göre daha iyi bir koruma sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca polianilin kaplamaların 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>' deki uzun bekleme sürelerinde daha koruyucu ve kararlı olduğunu belirtmişlerdir.

Yağan ve arkadaşları (2007), poli(N-metilanilin) kaplamaları 0,1 M N-metilanilin ve 0,3 M okzalik asit çözeltisinden potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik teknikleri ile 304 paslanmaz çelik üzerine elektropolimerize etmişlerdir. Poli(N-metilanilin) kaplamaların karakterizasyonunu dönüşümlü voltametri, UV-Vis ve FTIR spektroskopisi tekniklerini kullanmışlar. 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde Poli(N-metilanilin) kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyon davranışlarını lineer anodik potansiyodinamik polarizasyon, Tafel testi, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak belirlemişler ve poli(N-metilanilin) kaplamaların, paslanmaz çeliği korozyona karşı koruduğunu gözlemlemişlerdir.

Akdağ (2009), poli (N-metilanilin) (PNMA), Polianilin (PANI) ve Poli (anilin-co-N-metilanilin)(PANI-co-PNMA) filmlerini okzalik asit ve sülfamik asit çözeltileri içerisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişler. Okzalik asit ve sülfamik asit çözelti karışımının, homojen ve daha yapışkan PANI, PNMA ve PANI-co-PNMA filmler için uygun bir elektrolit çözelti ortamı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca sadece okzalik asit içinde de benzer kaplamalar elde etmişlerdir. Okzalik aside sülfamik asidin eklenmesinin elektropolimerizasyon hızına bir katkı sağladığını bulmuşlar. Homo ve kopolimerlerin korozyon performansları % 3,5'lik NaCl çözeltisinde AC empedans spektroskopisi ile anodik polarizasyon eğrilerini inceleyip homo ve kopolimer kaplamaların paslanmaz çelik yüzeyinde korozif ortamlara karşı uzun devirlerde önemli bir bariyer özellik

sergilediklerini ifade etmişlerdir. Aynı zamanda polimer kaplamaların etkili korozyon performansları için, sentez yapılan elektrolit çözeltinin önemli olduğu gözlemlenmiştir. Homo ve kopolimer filmlerin katalitik davranışının, indirgenmiş yapıya dönüşümleri ve zamanla krom/nikel oksit tabakaların oluşumu ile polimer kaplamaların koruyucu özelliğinin gelişimine ek bir katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir.

Karaçif ve ark. (2010), Alüminyum polianilin ile elektrokimyasal yöntemle kaplayıp kaplanan yüzeyin korozyon öncesi ve sonrası mikroyapısını incelemişlerdir. Polianilin kaplama işlemini oksalik asit çözeltisi içerisinde iki farklı konsantrasyonlarda (0,1 M ve 0,2 M) anilin'i potansiyel tarama yöntemi ile yapılmıştır. Kaplama yapılan yüzeyin elektrokimyasal incelemelerinde, bazı potansiyel değerlerinde, polimerin yükseltgenmesi nedeniyle anodik bir pik ve yine polimerin indirgenmesi nedeniyle katodik bir pik oluştuğunu gözlemlenmiştir. Kaplama yüzeyinin mikroyapısını optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopunu(SEM) ile incelemişlerdir. Mikroyapısal incelemelerde, farklı konsantrasyonlarda üretilen polianilin filminin, alüminyum yüzeyini tamamen kapattığını, kaplamanın küresel ve karmaşık şekilli tanelerden oluştuğunu ifade etmişlerdir. Kaplamaların korozyon durumlarını incelediklerinde, iletken polimer kaplamanın korozyona karşı kararlı ve dayanıklı olduğunu tespit etmişlerdir.

Öztürk (2009), Polianilin'i (PANI) elektrokimyasal dönüşümlü voltametri yöntemiyle çelik yüzeyinde sentezleyip, Watt banyosu kullanarak çelik yüzeyini elektrokimyasal yolla nikkelle kaplamışlar. Daha sonra nikel kaplanmış çelik elektrot üzerine elektrokimyasal dönüşümlü voltametri yöntemiyle PANI sentezleyip, tekli ve ikili kaplamaların çeliğin korozyon direnci üzerine etkisi 0, 48, 120 ve 168 saatlik zaman dilimlerinde % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl ortamlarında araştırmışlar. Çiftli kaplama(Ni + PANI), tekli kaplama (PANI)'ya göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu ve 0,3 M oksalik asit+0,1 M anilin ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan çelik yüzeyinde PANI kaplandığını ve PANI'nin çelik yüzeyinde oksit oluşumunu desteklediğini ifade etmişlerdir. Korozyon çalışmalarında 1 N NaOH ve 1 N HCl ortamlarında Ni+PANI kaplamanın PANI kaplamaya göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. % 3,5 NaCl ortamında PANI kaplama 48 saat ve 120 saatte, Ni+PANI kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci

gösterdiğini, Ni+PANI kaplamada ise 0 ve 168 saatte PANI kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci gösterdiğini gözlemlemişlerdir. 1 N HCl ve 1 N NaOH ortamlarında Ni+PANI kaplı çeliğin korozyon akımı PANI kaplamanın korozyon akımından küçük olduğunu ve 1 N NaOH ortamında PANI kaplı çelikte korozyon akımı zamanla azaldığını belirtmişlerdir.

Durmuş (2010), Anilin-pirol kopolimerinin  $\text{HBF}_4$ 'lü ortamda  $\text{H}_5\text{IO}_6$  ile sentezlemiş olup sentezlenen kopolimerleri TGA/DTG, UV-görünür, FTIR teknikleri, DC iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Anilin ve pirol miktarlarının değiştirilmesi ile farklı bileşimlerde kopolimerlerin sentezlenebileceğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca polimer sentezinde kullanılan monomer miktarlarına bağlı olarak kopolimerin iletkenlik ve termal kararlılık gibi özelliklerinin de değiştiğini saptamışlardır. Sonuç olarak istenen oranda monomer içeren polimerizasyon çözeltisinde, istenen iletkenlikte ve termal kararlılıkta sentezlenebileceğini ifade etmişlerdir.

Arı (2008), sulu ortamda yumuşak çelik yüzeyinde farklı özellikte polianilin kaplamalar elde etmek için çeşitli elektrokimyasal polarizasyon uygulamaları kullanmıştır. Üç elektrotlu sistemde dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak kaplama ortamı olarak 0,1 M anilin içeren havasız 0,3 M oksalik asit çözeltisi, kaplama polarizasyon bölgesi olarak da -0,6 V ile 1,5 V (SCE) aralığı seçmiştir. En iyi ve kararlı kaplamaları, elektropolimerizasyon öncesinde havalı oksalik asit çözeltisinde 5 dakika bekletilen çelik yüzeylerde gerçekleştiğini belirtmiştir. PANİ kaplanmasıyla reseptör özelliği kontrol altına alınan ve konjugasyon özelliği kazanan çelik malzemeleri, 5 gün boyunca 0,1 M NaCl çözeltisinde havalı ve azotlu ortamda bekletmiş olup bu süre içerisinde tahribatsız elektrokimyasal testler ve sonrasında aşırı polarizasyon testleri sonucu bazı kaplamalarda mükemmel koruma sonucu elde ettiğini belirtmiştir. Bazı kaplamaların yüzeye dikey konumda büyüyen nanotüplerden oluştuğunu SEM görüntüleri ile tespit etmiştir.

Keleş (2008), 2-aminofenol (2-AF), 4-amino-m-kresol (4-AK), 6-amino-m-kresol (6-AK) ve Tiramın (TR) in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içindeki yumuşak çeliğin korozyonuna inhibitör etkileri derişime ve sıcaklığa bağlı olarak incelemiştir. Polimerleşme özelliğinin sahip 6-amino-m-kresol'ün elektropolimerizasyonu, platin elektrot

yüzeyinde, 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde pH değeri 5, 7 ve 9 da yapmıştır. Çalışılan moleküllerin inhibitör etkinliklerini elektrokimyasal yöntemler kullanılarak belirlemiştir. Orta derecede etkin inhibitör oldukları belirlenen moleküllerin, en etkin olanının TR olduğu belirlemiştir. Adsorpsiyon serbest enerjileri, aktivasyon enerjileri ve sıfır yük potansiyelleri, 2-AF, 4-AK, 6-AK ve TR nin yumuşak çelik yüzeyine adsorpsiyonu fiziksel etkileşimlerle olduğunu göstermişlerdir.

Başbilen (2006), elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilin (PANİ) kaplamanın pirincin klorürlü ortamlardaki korozyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında üç elektrot tekniğini kullanmışlardır. Prinç'in korozyon potansiyelinden itibaren önce katodik yönde sonra da anodik yönde polarizlenerek akım-potansiyel eğrileri çizmişler ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisiyle polarizasyon dirençleri belirlemişlerdir. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlarda, sentezlenen filmin homojen ve yüzeye iyi bağlandığını göstermişlerdir.

Toptaş (2006), poli(akrilonitril) lif üzerinde anilinin potasyum bikromat kullanarak kimyasal polimerizasyonu ile iletken lif sentezlemiş olup sentezlenen PAN/PAn kompozit lifinin içerdiği polianilin miktarı ve kompozit liflerin yüzey direnci üzerine çözücü türü, sıcaklık, polimerizasyon zamanı, şişirme süresi, monomer, yükseltgen ve asit derişimi gibi polimerizasyon koşullarının etkisini araştırmışlardır. En düşük yüzey direnci PAN lifin yapısına en fazla polianilinin girdiği; çözücü türü: sulu ortam, [An]: 0.27 M, [HCl]: 2,7 M ve [K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]: 0,045 M koşullarında bulduklarını göstermişlerdir. Kimyasal polimerizasyon için en uygun sıcaklığın 40 °C zamanın ise 3 saat olduğu belirtmişler ve sıcaklığın 40 °C'den 60 °C'ye kadar arttırılması veya 40 °C'den 20 °C'ye kadar düşürülmesi ile PAN/PAn liflerin verim ve iletkenliğinin azaldığı gözlemlenmişlerdir. Hazırladığı kompozit liflerin içerdikleri polianilinin miktarını gravimetrik yolla belirlemiştir. PAN/PAn kompozit liflerin karakterizasyonunu yoğunluğunu ve yüzey dirençlerinin ölçümünü, FTIR spektroskopisi, TGA ve SEM teknikleriyle yapmıştır.

Kalaycı (2008), asit ve bazların aktif karbon partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonları çalışılmış ve bazı termodinamik parametreleri değerlendirmişlerdir. Adsorpsiyon sonuçlarına göre aktif karbon partiküllerinin yüzeyinin asitlere karşı daha istekli bir

etkileşime sahip oldukları ve en fazla madde adsorpsiyonunun  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ile olduğu belirtilmiştir. Sonrasında da kendiliğinden iletken olan polimer polianilin sentezini, optimize olmuş süreç koşullarını kullanarak polianilin/aktif karbon (PANI/AK) kompozitleri *in-situ* polimerizasyon ve *ex-situ* çözelti karışımı yöntemleriyle üretmişlerdir. PANI/AK kompozit filmleri damlatma ve döndürerek-kaplama metodlarıyla hazırlanmıştır. HCl asit ile doyurulmuş PANI film ve PANI/AK kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Kompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin saf polianilin elektriksel iletkenliğine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. PANI ve PANI/AK kompozitlerinin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR ve FL gibi spektroskopik yöntemlerle inceleyip aktif karbon partikülleri eklenmesiyle aktif karbon partiküllerinin klor iyonlarıyla yarışmada olduğu PANI/AK kompozitlerinin iletkenliklerindeki artışı kısmen karbon partiküllerinin doyurma veya safsızlık etkisiyle olduğu anlaşılmıştır. Karbon partiküllerin kompozit film içinde homojen olarak dağıldığını ve iyi izole olduklarını ifade etmişlerdir.

Palmanak (2009), bakır üzerine 6-amino-m-kresol, anilin ve anilin üzerine 6-amino-m-kresol polimeri oluşturup bunların klorürlü ortamdaki korozyon performansı incelenmiştir. Ayrıca, paslanmaz çelik elektrot üzerine 6-amino-mkresol sentezlenerek asidik ortamdaki korozyon performansı incelemiştir. Polimer sentezleri için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Polimer kaplanan elektrotların, korozyon potansiyelleri belirlemiş olup AC yöntemiyle de Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Polimer kaplanan ve kaplamasız elektrotlar için eşdeğer devre modeli önermişlerdir. Paslanmaz çelik yüzeyine sentezlenen poli-AmC ve bakır üzerine sentezlenen polianilin/ poli-AmC kaplama sisteminin önemli bir bariyer özelliği sergilediğini ifade etmiştir.

Armutçu ve arkadaşları, Poli(N-vinilkarbazol) (PNVCz) kaplamaların korozyon önlemedeki etkilerini incelenmiştir. Elektrokimyasal yöntemle paslanmaz çelik yüzeyinde polimerizasyon sırasında uygulanan potansiyel aralığının ve yöntemin etkisini incelemek üzere değişik potansiyellerde potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemlerle PNVCz filmleri hazırlamışlardır. Filmlerin korozyon önlemedeki etkileri 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamında anodik ve katodik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile zamana bağlı olarak incelenmiştir. Elde

edilen sonuçlara göre polimerik filmlerin korozyonu önlemede etkili oldukları ve zamanla kendi kendini iyileştiren etkileri olduğu ifade etmişlerdir.

Asan ve arkadaşları (2008), Polipirol (PPy) filmlerini AISI 304 çeliğinin üzerine kaplayıp korozyon dayanımını ölçmüşlerdir. Kaplamayı oksalik asit ortamında potansiyel tarama yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Kaplamanın korozyondan koruma etkileri, 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaOH solüsyonları içerisinde Tafel polarizasyon yöntemiyle belirlemişlerdir. Kaplamada elde edilen Tafel polarizasyon eğrilerine bakarak klorür iyonu içeren ortam haricindeki asidik ve bazik ortamlarda çok iyi bir koruma sağladığını gözlemlemişlerdir.

Bu araştırmaların ortak özelliği okside metaller üzerinde elektrokimyasal sentezi monomerin oksidasyon potansiyelinden daha düşük bir potansiyelde baz metalin çözünme öncesinde polimer kaplamalar yapmaktır. Böylece, metal oksidasyon potansiyelleri polimer oluşumu için yeterli bir anda ve rekabetçi bir oksidasyon süreci olarak görünür. Dolayısıyla, oksitlenen metal üzerine başarılı bir elektrokimyasal sentezle yapılan polimer kaplamalar çözücü veya destek elektrolit ve elektropolimerizasyon sürecini engellemeyen elektrokimyasal parametreler kurulmasını destekleyen dikkatli bir seçim yapmak gerekir.

## 2. MATERYAL VE METOD

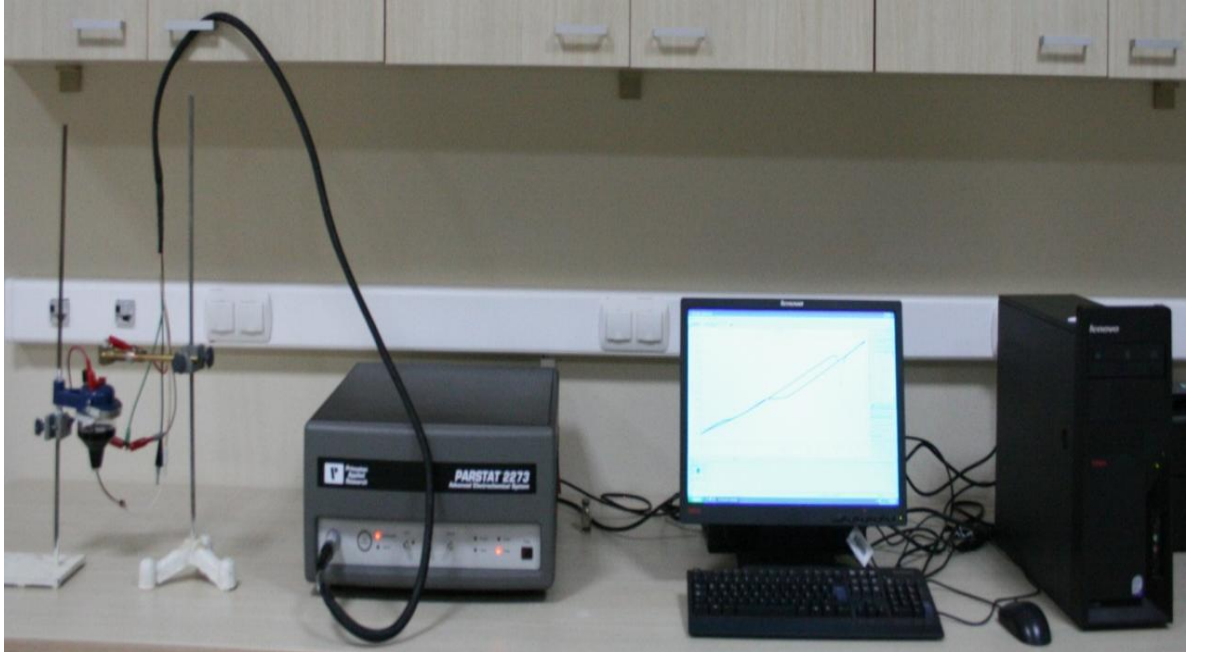
### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Merck firmasından temin edilen bilimsel saflıkta Anilin, okzalik asit,  $H_3BO_3$ ( Borik asit), HCl ( Hidroklorik asit) ve 18,2 M $\Omega$ /cm dirençli destile su ( iki defa arıtılmış saf su).

#### 2.1.2. Deneylerde Kullanılan Aletler:

Elektrokimyasal işlemlerde (Potansiyostatik ölçümler ve Voltametrik ölçümler) PAR stat 2273 model Potansiyostat / Galvanostat cihazı( Resim 2.1.) kullanılmıştır. Ayrıca çalışma elektrodunun yüzeyini temizlemek için Struers marka zımparalama ve parlatma cihazı (Resim 2.2) kullanılmıştır. Çözelti hazırlarken Precisa XB 220A marka hassas tartı cihazı (Resim 2.3.) kullanılmıştır. Ayrıca kaplama ve korozyon işlemlerinden sonra altlığın yüzeyi Clemex marka optik mikroskop cihazı (Resim 2.4.) ile fotoğraflanmıştır.



**Resim 2.1.** PAR stat 2273 model Potansiyostat / Galvanostat cihazı



**Resim 2.2.** Struers marka zımparalama ve parlatma cihazı



**Resim 2.3.** Precisa XB 220A marka hassas tartı cihazı





**Resim 2.4.** Clemex marka optik mikroskop cihazı

***Elektrotlar:***

- Çalışma elektrodu olarak, 4140 saf paslanmaz çelik (yüzey alanı 2,0096 cm<sup>2</sup>)
- Referans elektrot, Ag/AgCl, KCl elektrot
- Karşıt elektrot, platin tel kullanılmıştır.

**Çalışma Elektrotları:** Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş, alüminyum ve bazı metaller tercih edilir. Resim 2.5’de voltametik çalışmalarda kullanılan bir AISI 4140 çelik çalışma elektrotu görülmektedir. Çalışma elektrodu 2.0096 cm<sup>2</sup> yüzey alanı açıkta kalacak şekilde Struers firmasından temin edilen EpoFix marka reçine içerisinde kalıba alınarak hazırlandı.



**Resim 2.5.** Voltametri tekniğinde kullanılan AISI 4140 çelik çalışma elektrodu

### 2.1.2.1 AISI 4140 çeliğinin genel özellikleri

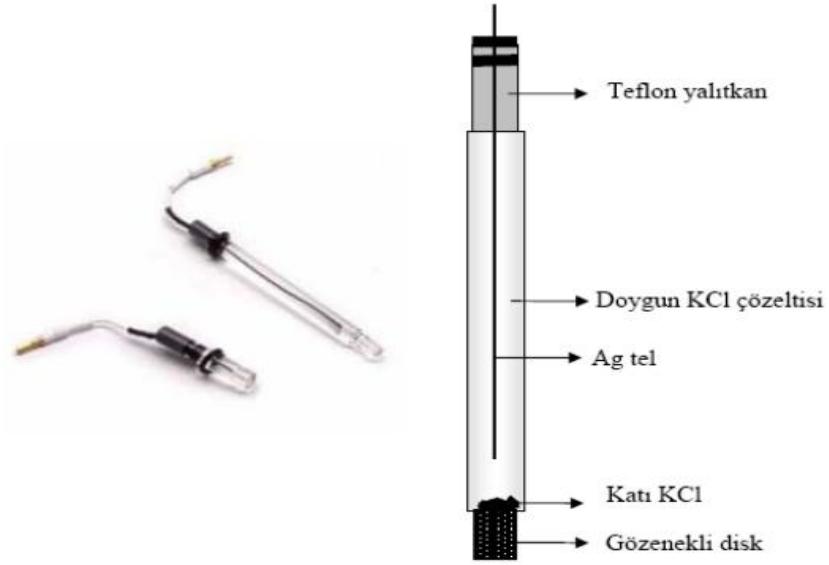
4140 çeliği, düşük alaşımlı Cr-Mo'li ıslah çeliklerinin en çok kullanılan alanına sahip olanıdır ve krom-molibden çeliği olarak tanımlanmaktadır. AISI 4140 çeliği için düşük alaşımlı yapı çelikleri, orta karbonlu çelikler ve alaşımlı çelikler ifadeleri de kullanılmaktadır (Kesti, 2009). AISI 4130 çeliklere kıyasla daha fazla karbon içermektedir. Orta derecede sertleşebilir, dayanım ve tokluğu ise daha iyidir, fakat çalışma ortamlarındaki performansı normal değerlerdedir. AISI 4140 çelikleri çubuk, merdane, levha, plaka, mil veya döküm yöntemiyle üretilip şekillendirilebilirler. Yüksek dayanımlı makine parçaları ve elemanlarında kullanılır. Kaynaklanabilirlikleri doğrudan karbon ve alaşım elementlerine göre belirlenir.

Kullanım alanları arasında, otomobil ve uçak yapımı, dişli çark ve benzeri sünekliği yüksek parçaları sayabiliriz. Ayrıca, soğuk çekme mil ve çubukları, makine çelikleri, yaylar, türbin motorları, turbo jeneratörlerin fren halka ve kolları, gemi zincir ve demirleri yapımında, demir yol tekerlekleri ve millerinde ve birçok yerde kullanılmaktadırlar (Kesti, 2009).

**Çizelge 2.1.** AISI 4140 alaşım çeliğinin kimyasal kompozisyonu

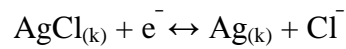
Element	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	Cu	P
Wt. %	0,36	0,80	0,005	0,914	0,30	0,85	0,075	0,07	0,143	0,034

**Referans Elektrot:** Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyeli sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçer, reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin tam olarak belirlenebilmesi, bağlantılardaki ve çözelti içindeki potansiyel kaybının ve ayrıca çözelti direncinin giderilmesi için referans elektrot kullanılmalıdır. Genellikle referans elektrotlar polarize olmayan elektrotlardan seçilir.



**Şekil 2.1.** Gümüş-gümüş klorür referans elektrot

Gümüş-gümüş klorür referans elektrotun potansiyeli standart hidrojen elektrotuna karşı, 25 °C'de 0,199 V'dur ve elektrotta aşağıdaki dönüşümlü reaksiyon meydana gelir.



60 °C'ın üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilmeleri gümüş-gümüş klorür referans elektrotların, standart kalomel elektrotlara göre avantajlıdır. Ayrıca, civa(I) iyonları, gümüş iyonlarına göre daha fazla numune bileşeniyle reaksiyona girerler ve bu tür reaksiyonlar elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir(Şerifoğlu, 2010). Çalışmalarımızda referans elektrot olarak Ag/AgCl KCl (sa'd) (Şekil 2.1) referans elektrotlar kullanıldı.

**Karşit Elektrotlar:** Karşit elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşit elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır. Çalışmalarımızda karşit elektrot olarak platin tel elektrotlar (Resim 2.6) kullanıldı.



**Resim 2.6.** Platin karşit elektrotlar

## 2.2. Metot

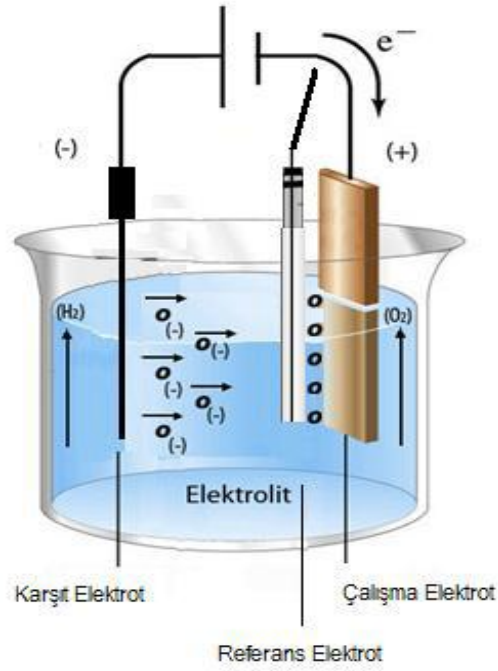
### 2.2.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon

En çok kullanılan polimer kaplama yöntemleri elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon yöntemleridir. Kimyasal polimerizasyon; ucuz, basit ve hızlı olması gibi avantajlara sahip olurken; iletken polimer çökeleğinin tanecik büyüklüğünün ve şeklinin kontrol edilememesi gibi dezavantajlara da sahiptir. Elektrokimyasal polimerizasyon ise iletken polimerin oluşturulduğu filmin morfolojisi, kalınlığı, iletkenliği ve seçilen iyonların daha kontrollü birleştirilmesi ve aşağıda sayılan diğer avantajlardan dolayı

günümüzde iletken polimer kaplama işleminde geniş bir uygulama alanına sahip olan polimerizasyon tekniğidir. Bunlar:

- ✓ Tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi
- ✓ Kopolimerlerin elde edilebilmesi
- ✓ Homojen film elde edilebilmesi
- ✓ Elektrot yüzeyinde polimer filmlerin oluşturulabilmesi
- ✓ Polimer katılanmasının film oluşumu ile aynı zamanda gerçekleştirilebilmesi
- ✓ Potansiyel ve akımı değiştirerek film kalınlığının değiştirilebilmesi

İletken polimerler elektrokimyasal tekniklerle tersinir olarak indirgenip yükseltgenebilen haller içerirler. Elektrokimyada iletken polimerlerin elektrot yüzeyinde ince film oluşturması için bazı teknikler önerir. Elektrokimyasal polimerizasyon da bu tekniklerden biridir. Elektropolimerizasyon polimer kimyasına iki önemli katkı sağlamıştır. Birincisi, başlama ve sonlanma basamaklarının kontrol edilebilmesi; ikincisi ise polimerleşme hızının incelenebilmesidir. Bir elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit monomer ve çözücüden oluşur. Üç elektrot sistemi ile çalışır. Yani sistemde karşıt elektrot, referans (karşılaştırma elektrodu) elektrot ve çalışma elektrodu vardır. Polimer, elektropolimerizasyon da potansiyostatik, galvanostatik veya döngülü potansiyel taraması ile çöktürülebilir. Uygulanan elektriksel akım film yapısı ve polimerin üretilme hızını etkilemektedir (Yakar, 2006).



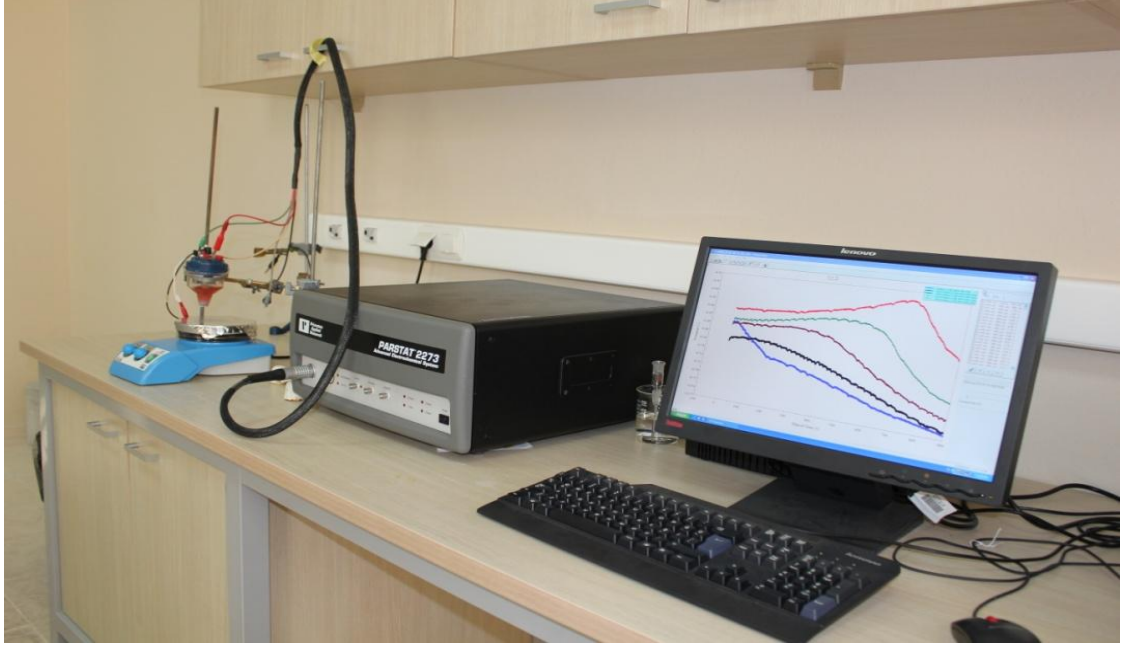
**Şekil 2.2.** Üç elektrotlu tipik bir elektrodepolama düzeneği

### Elektropolimerizasyona etki eden etmenler:

- ✓ Elektrot
- ✓ Elektrolit
- ✓ Uygulanan gerilimin etkisi
- ✓ Monomer konsantrasyonunun etkisi
- ✓ Sıcaklık etkisi
- ✓ Çözücü etkisi
- ✓ pH etkisi

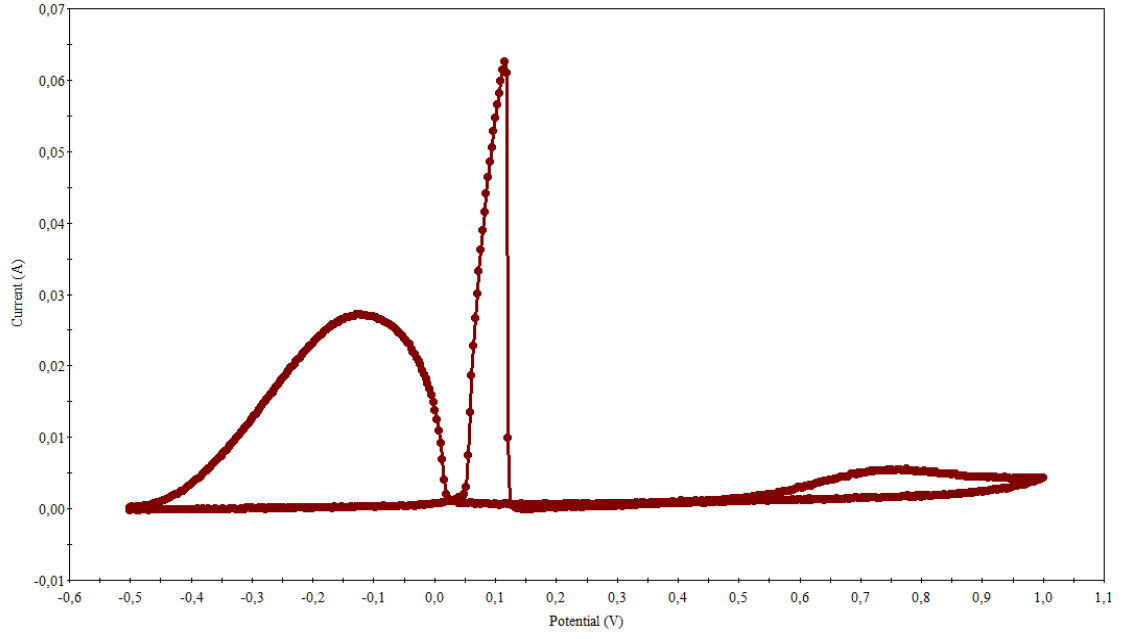
### 2.1.3 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektriksel olarak aktif bir madde bulunan oturmuş bir çözeltildeki mikro elektroda doğrusal olarak belli bir gerilim değerine kadar artan, daha sonra ise doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilen bir gerilim taraması uygulanması ile elde edilen yöntemdir.



**Resim 2.7.** Bu çalışmada kullanılan dönüşümlü voltametri cihazı

Voltametri yöntemi ile hücre alanı çok küçük olan mikro çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Dönüşümlü voltametri de ileri ve geri yöndeki geri tarama hızları aynı olabildiği gibi, farklı tarama hızları da kullanılabilir. Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürüyemeyeceğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür. Son yıllarda dönüşümlü voltametri gibi potansiyel tarama tekniklerinin uygulandığı sistemler genişlemiş ve çok çeşitli mekanizmalar için kinetik parametrelerin elde edilmesinde tekniklerin matematiksel ifadelerinin geliştirilmesinde başarı sağlanmıştır. Mekaniksel araştırmalara başlarken potansiyel tarama teknikleri özellikle dönüşümlü voltametri çok yararlıdır (Yakar, 2006).



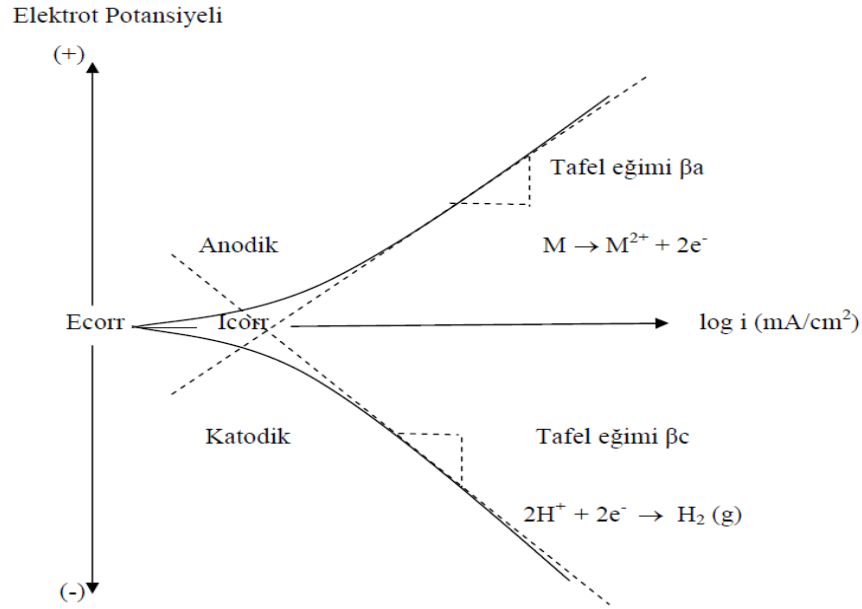
**Şekil 2.3.** Dönüşümlü voltametri ile yapılan bir çalışmanın örnek şekli

### 2.2.3 Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların oluşup dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik reaksiyonda açığa çıkan elektron katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Bu yöntemle korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak kabul edilir. Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kayıt edilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir. Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel Eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrileri çizebilmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yöntemle seçilir. Şekil 2.4’de görülen  $E - \log i$  polarizasyon eğrisi elde edilir. Şekilden de görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bölge oluşuyor. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere “Tafel Bölgesi” denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinir (Şekil 2.4.). Bu eğrilerin



ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımı korozyon hızı hakkında bilgi verir (Yakar, 2006).



**Şekil 2.4.** Tipik tafel grafiği

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilip korozyon hızı bulunur. Yani Tafel ekstrapolasyon yönteminde anodik ve katodik tafel eğrilerinin çizgisel olan kısımları azaltılıp kesim noktalarından korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur. Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değere yani  $E_{kor}$ 'a ulaşır. Buna karşılık gelen akımda  $I_{kor}$  korozyon akımı olur (Yakar, 2006).

### 2.2.1. Elektrokimyasal Ölçümler

Çözeltileri hazırlamada kullanılan maddeler Merck firmasından sağlanmış olup yüksek saflıktadırlar. Elektrokimyasal işlemler üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak platin(Pt) tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve orta bölmede de çalışma elektrodu olarak 4140 saf çeliği kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çeliğin bileşimi Çizelge 2.1'de verilmiştir. Çalışma elektrodu % 99,9 saflıkta olup, 1,6 cm çapında kesilmiş ve silindirik hale getirilerek bakalit dolgu içerisine gömülmüştür. Çalışma elektrodunun yüzey alanı  $2,0096 \text{ cm}^2$  olarak hesaplanmıştır. Her bir deneyden

önce çalışma elektrodunun yüzeyi 800, 1200, 2400 ve 4000 gritlik zımpara kâğıdı ile yüzey ayna parlaklığına gelene kadar zımparalanmıştır. Daha sonra 1:1 oranında aseton-metanol karışımı kullanılarak temizlenmiş ve çift destile (18 M $\Omega$  cm) su ile yıkanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında da çift destile su kullanılmıştır. Tüm potansiyeller Ag/AgCl'a referans elektroduna karşı ölçülmüştür. Deneyler PAR stat 2273 model potansiyostat sisteminde gerçekleştirilmiştir.

#### **2.2.1.1. Dönüşümlü voltametri ile alınan ölçümler**

Parsat 2273 cihazı ile çalışan Power Suite yazılımında bulunan dönüşümlü voltametri yöntemi ile platin tel ve 4140 çelik üzerine 0,3 M okzalik asit ve 0,1 M anilin çözeltisi içerisinde -0,5 V ile +1.5 V arasında potansiyel eğrileri çizdirildi. Farklı tarama hızlarında (25/50/75/100 mV/s) potansiyel eğrileri çizdirilerek pasiflik aralığı belirlendi. AISI 4140 çeliği üzerinde döngü sayısının etkinliğini incelemek için farklı sayılar denendi en uygun anilin depolama şartları belirlendi. Borik asitin etkisini elektrokimyasal olarak tahlil etmek için elektrolite farklı oranlarda borik asit katarak dönüşümlü voltametri deneyleri yapıldı.

#### **2.2.1.2. Potansiyodinamik ölçümler**

0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 0,1 M anilin manyetik karıştırıcıyla homojen hale gelinceye kadar karıştırıldı. Hazırlanan çözeltide akım değerleri değiştirilerek kaplama işlemi yapıldı.

Parsat 2273 cihazı ile çalışan, Power Suite yazılımında bulunan, Power Step yöntemi ile platin tel ve 4140 çelik üzerine 0,3 M okzalik asit+0,1 M anilin çözeltisi içerisinde farklı sabit akım değerlerinde(0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm<sup>2</sup>) kaplama işlemi yaptırıldı.

#### **2.2.1.3. Kaplama etkinliği**

Bu çalışmada AISI 4140 çelikleri üzerinde farklı çalışmalarla filmler üretilmiş olup daha sonra 0,5 M HCl çözeltisinde PowerSuit yazılımında bulunan PowerCorr yöntemi ile tafel eğrisi çizdirilerek korozyon değerleri hesaplatılmıştır. Bu değerler ve aşağıdaki formülden faydalanarak inhibitör ve kaplama etkinliğin yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\%İnhibisyon Etkinliği = \frac{(I_{corr})_o - (I_{corr})_i}{(I_{corr})_o} * 100 \quad (2.1)$$

$(I_{corr})_o$  = İnhibitör içermeyen çözeltilerdeki korozyon akım yoğunluğu

$(I_{corr})_i$  = İnhibitör içeren çözeltilerdeki korozyon akım yoğunluğu

Benzer şekilde kaplamanın etkinliğini belirlemek içinde;

$$\%Kaplama Etkinliği = \frac{(I_{corr})_{kaplanmamış} - (I_{corr})_{kaplanmış}}{(I_{corr})_{kaplanmamış}} * 100 \quad (2.2)$$

$(I_{corr})_{kaplanmamış}$  = Kaplanmamış metalin korozyon akım yoğunluğu

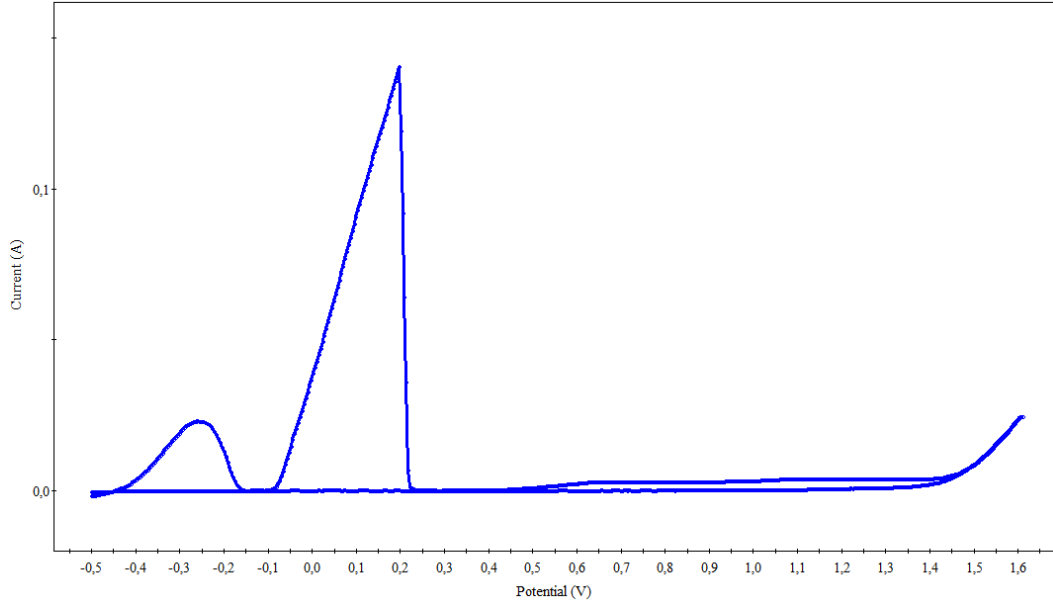
$(I_{corr})_{kaplanmış}$  = Kaplanmış metalin korozyon akım yoğunluğu. ( Yakar, 2006)

Elektrokimyasal parametrelerden inhibisyon etkinliği ve kaplama etkinlikleri ve kaplanmamış çelik üzerine farklı anyonların inhibisyon etkinliği yukarıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Çeliğin 0,3 M Okzalik Asit Ortamında Pasiflik Bölgesinin İncelenmesi

Çeliğin aktif, pasif ve transpasif bölgelerini belirlemek amacı ile AISI 4140 çeliğiyle oda sıcaklığında 0,3 M okzalik asit ortamında akım-potansiyel eğrisi alınmıştır.



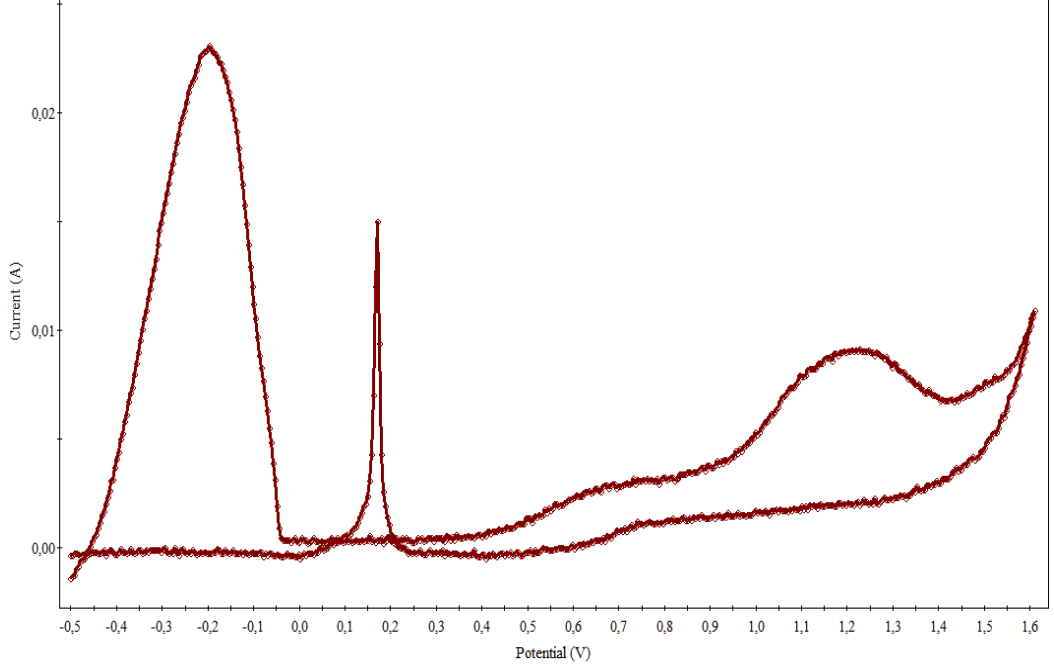
**Şekil 3.1.** Saf 4140 çeliği yüzeyine 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızıyla yapılan kaplamanın potansiyel- akım grafiği

Okzalik asit derişimine bağılı olarak elde edilen sonuçlara göre çeliğin kaplama işleminde 0,3 M'lık derişimin en iyi sonucu verdiği gözlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada 0,3 M okzalik asit ortamı seçilmiştir. Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi bu ortamda çeliğin açık devre potansiyeli ( $E_{ocp}$ ) -500 mV'tur. Bu ortamda denge potansiyelinden itibaren anodik yönde elde edilen akım-potansiyel eğrisinden de anlaşılacağı gibi çelik -500 mV'tan -180 mV'a kadar aktif bölgede bulunmakta, -200 mV'tan 1450 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -350 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 210 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

Bu çalışma Tan ve arkadaşları, Tüken ve arkadaşları, Hasanov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla uyum içerisinde.

### 3.2. Çelik Üzerine 0,3 M Okzalik Asit+0,1 M Anilin Çözeltisinde Pasiflik Bölgesinin incelenmesi

Solüsyon, oda sıcaklığında 50 ml okzalik asit ve 0,45 ml anilinin manyetik karıştırıcıyla homojen hale gelinceye kadar karıştırılmasıyla elde edilmiştir.

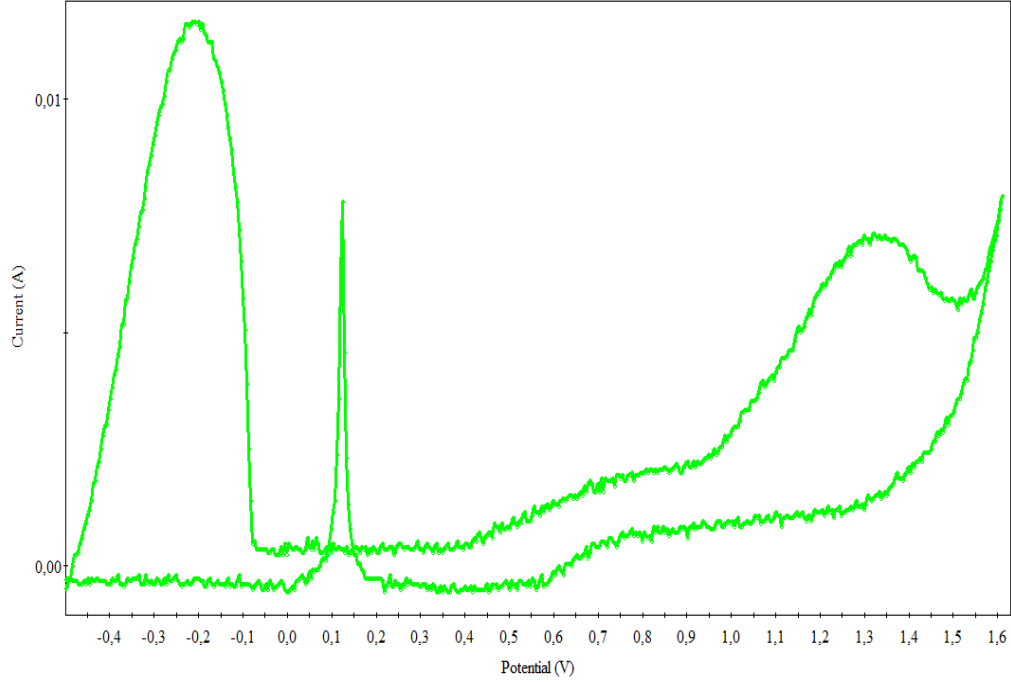


**Şekil 3.2.** 0,3 M okzalik asit içerisinde 0,1 M anilinin çözündürülmesiyle hazırlanan solüsyonda 10 mV/s'lik tarama hızında alınan dönüşümlü voltametri grafiği

Bu çalışmada PANİ, AISI 4140 çeliğinin üzerine dönüşümlü voltametri yöntemi ile 10 mV/s'lik tarama hızıyla kaplatılmıştır. Potansiyel akım grafiğinden görüldüğü üzere açık devre potansiyeli  $E_{(ocp)}$  -500 mV'tur. PANİ kaplama işleminde AISI 4140 çeliği -500 mV ile -40 mV aralığında aktif bölgededir. -40 mV ile 1610 mV'a kadar pasif özellik daha sonrada transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -200 mV'ta oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 171 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

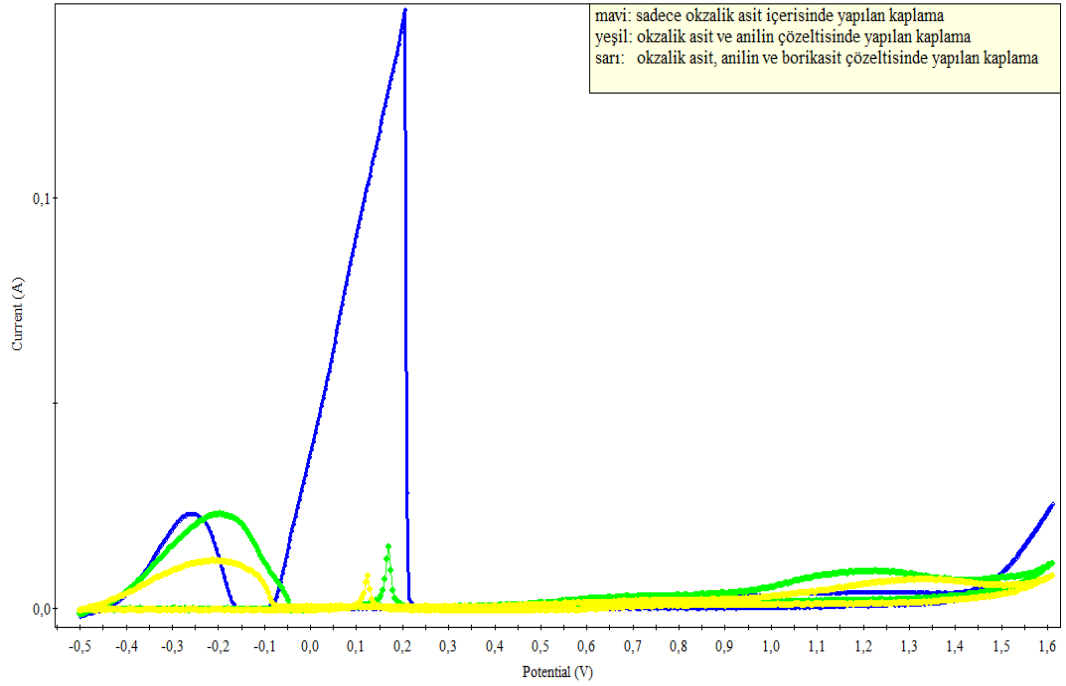
### 3.3. Çeliğin 0,3 M Okzalik Asit+1,6 gr/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+0,1 M Anilin Çözeltisi İçerisinde Pasiflik Bölgesinin incelenmesi

Bu çalışma, 50 ml okzalik asit, 0,45 ml anilin ve 0,08 gr H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>' in oda sıcaklığında homojen hale gelinceye kadar karıştırılmasıyla elde edilen çözelti içerisinde yapılmıştır.



**Şekil 3.3.** 0,3 M okzalik asit, 0,1 M anilin ve 1,6 gr/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile hazırlanan solüsyon içerisinde 10 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltametri grafiği

Bu çalışmada PANİ, AISI 4140 çeliğinin üzerine dönüşümlü voltametri yöntemi ile 10 mV/s'lik tarama hızı ile 0,1 M anilin ve 1,6 gr/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile hazırlanan solüsyon içerisinde kaplama yapılmıştır. Potansiyel akım grafiğinden görüldüğü üzere açık devre potansiyeli  $E_{(ocp)}$  -500 mV'tur. PANİ kaplama işleminde AISI 4140 çeliği -500 mV ile -75 mV aralığında aktif bölgededir. -75 mV ile 1610 mV'a kadar pasif özellik daha sonrada transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -190 mV da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 120 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.



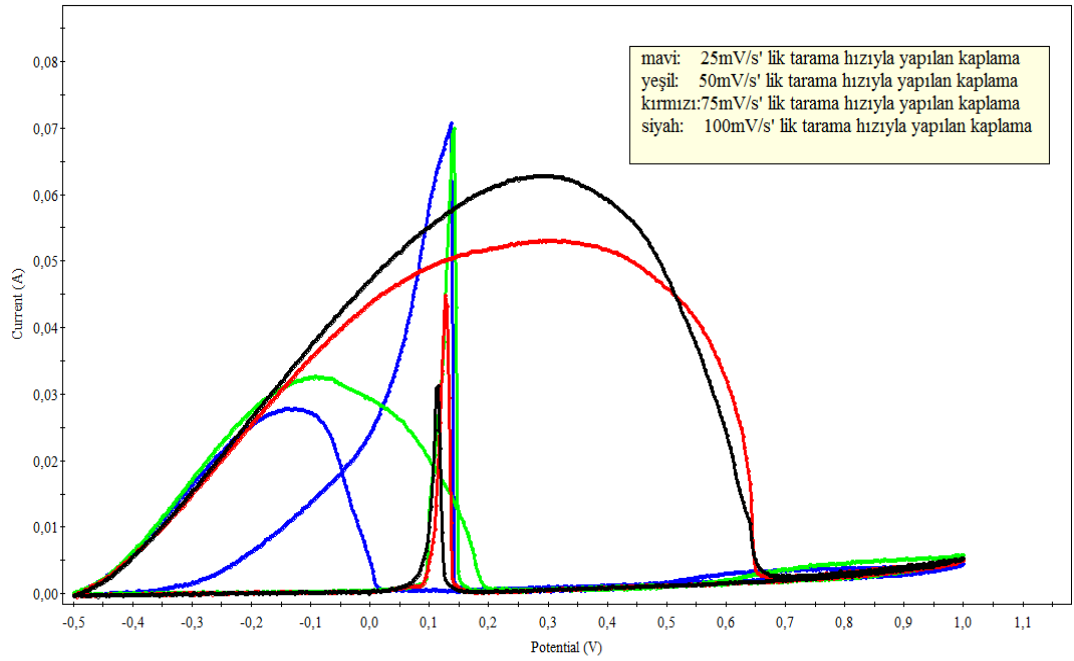
**Şekil 3.4.** Okzalik asit içerisinde, okzalik asit+anilin içerisinde ve okzalik asit+anilin+borik asitle hazırlanan solüsyonlarda alınan dönüşümlü voltametri grafiklerinin üst üste getirilmiş grafiği

Yapılan bu çalışmalar da okzalik içerisine anilin ve borik asit katılması ile pasifasyon bölgesinin genişlediği görülmektedir. Pasifasyon bölgesinin genişlemesi altlık üzerinde daha yapışkan ve dayanıklı bir film olduğunu göstermektedir. Filmlerin yüzeyi daha iyi koruyacağını belirleyen diğer bir durum olan bitiş noktasının akım değeri azalmasıdır. En düşük akım değeri inhibitör eklenmiş olan PANİ solüsyonudur.

### 3.4. Çelik Üzerine Farklı Tarama Hızlarıyla Yapılan Kaplamaların İncelenmesi

#### 3.4.1. AISI 4140 Çeliğinin Üzerine Farklı Tarama Hızlarıyla Anilinin Sentezi

Solüsyon, oda sıcaklığında 50 ml okzalik asit, 0,45 ml anilin ve 0,08 g  $H_3BO_3$ 'in homojen hale gelinceye kadar karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan solüsyon içerisinde tarama hızları değiştirilerek sonuçlar potansiyel-akım grafiği ile ifade edilmiştir.



**Şekil 3.5.** Farklı tarama hızlarında 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asit çözeltisinde 25/50/75/100 mV/s tarama hızları ile oluşturulan potansiyel- akım grafiği

0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit, 0,08 gr H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bileşiminden oluşan çözeltisi içerisinde 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s ve 100 mV/s'lik farklı tarama hızlarıyla yapılan kaplamaların dönüşümlü voltametri de alınan akım-potansiyel grafiği Şekil 3.5'de gösterilmektedir. Burada;

25 mV/s tarama hızında yapılan kaplama işleminde aktif bölge -500 mV'tan 13 mV'a kadardır. 13 mV'tan 935 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -150 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 136 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

50 mV/s tarama hızında yapılan kaplama işleminde aktif bölge -500 mV'tan 190 mV'a kadardır. 190 mV'tan 970 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -90 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 142 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

75 mV/s tarama hızında yapılan kaplama işleminde aktif bölge -500 mV'tan 466 mV'a kadardır. 466 mV'tan 562 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik

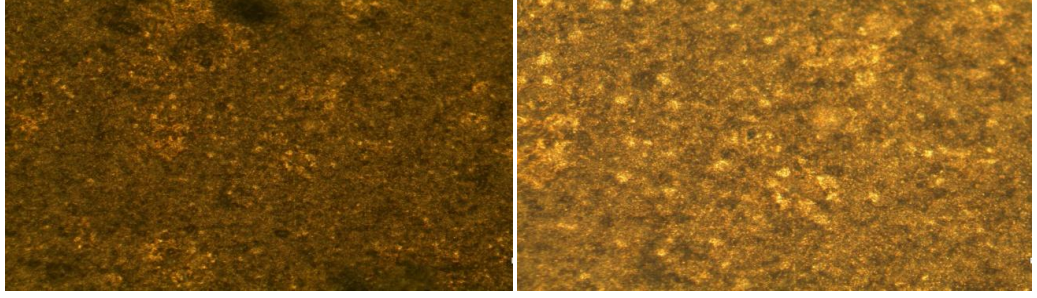


göstermektedir. İleri yöndeki taramada 200 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 142 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

100 mV/s tarama hızında yapılan kaplama işleminde aktif bölge -500 mV'tan 190 mV'a kadardır. 190 mV'tan 955 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada 125 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 142 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

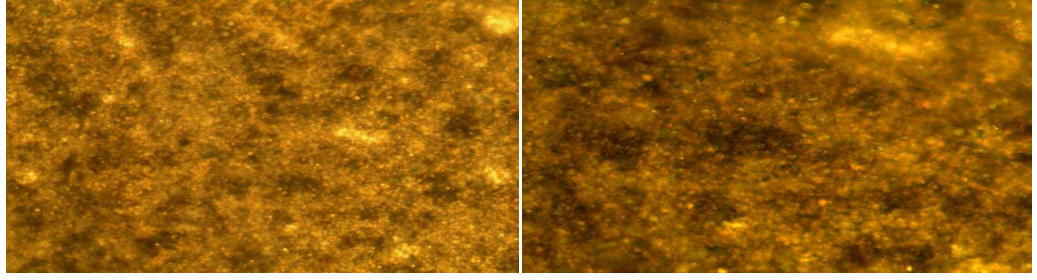
Bu çalışmada AISI 4140 çeliğinin üzerine farklı tarama hızlarında 25/50/75/100 mV/s'lik her bir tarama hızlarında 50 dönüşüm yapılarak kaplama yaptırıldı. Tarama hızları 25 mV/s'den 100mV/s'ye arttıkça pasifasyon pikinin yükseldiği görülmektedir. Repasifasyon bölgesi 25 mV/s ve 50 mV/s de hemen hemen aynı iken bu pik hızlar attıkça azalmaktadır. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi solüsyon içerisinde tüm tarama hızlarında açık devre potansiyeli ( $E_{ocp}$ ) aynıdır ve -500 mV'tur. Belirgin şekilde görülen anodik piki demirin çözünmesi manasına gelmektedir. Akım en yüksek değerine ulaştıktan sonra hızla düşer. Pozitif yöndeki bu düşüş bir Fe(II) okzalat kompleksinin elektrodun yüzeyinde oluşarak pasifasyonun ( $E_p$ ) anodik doğrultuya doğru kaymasına neden olmuştur. Bu pasifasyon işlemi tüm tarama hızlarında gözlenmiştir. Bu sonuçlar Matyark ve arkadaşlarının çalışmaları ile uyum içerisindedir.

Farklı tarama hızlarıyla yapılan tüm kaplamaların yüzey morfolojisinin fotoğrafı optik mikroskopla çekilmiştir. Bunlar sırasıyla şöyledir;



(a) 10 $\mu$ m'lik büyütme

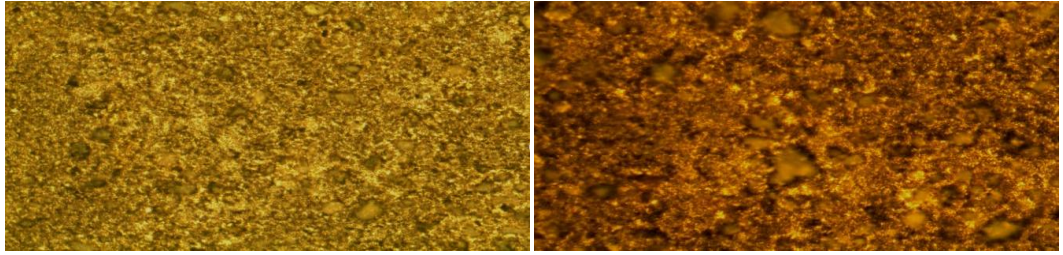
(b) 20  $\mu$ m'lik büyütme



(c) 50 $\mu$ m'lik büyütme

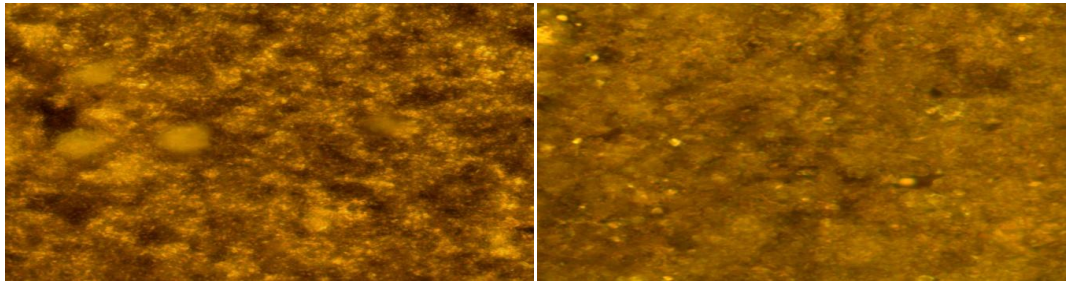
(d) 100 $\mu$ m'lik büyütme

**Resim 3.1.** 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asit çözeltisinde 25 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı



(a) 10  $\mu$ m'lik büyütme

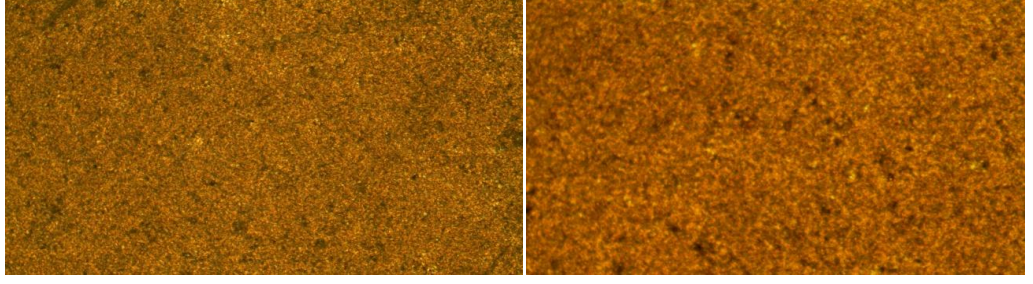
(b) 20  $\mu$ m'lik büyütme



(c) 50  $\mu$ m'lik büyütme

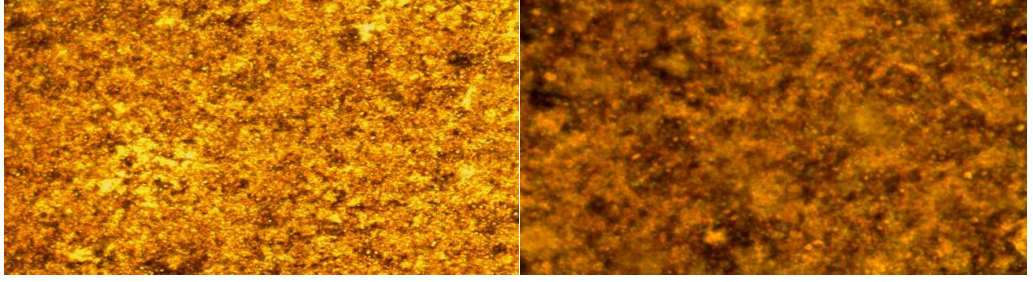
(d) 100  $\mu$ m'lik büyütme

**Resim 3.2.** 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asit çözeltisinde 50 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı



(a) 10 μm'lik büyütme

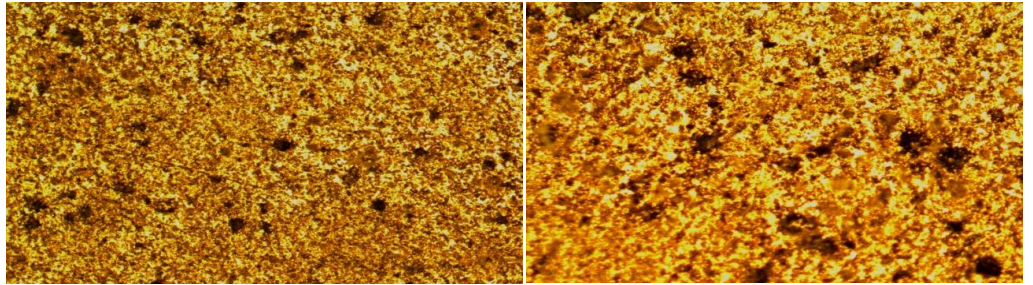
(b) 20 μm'lik büyütme



(c) 50 μm'lik büyütme

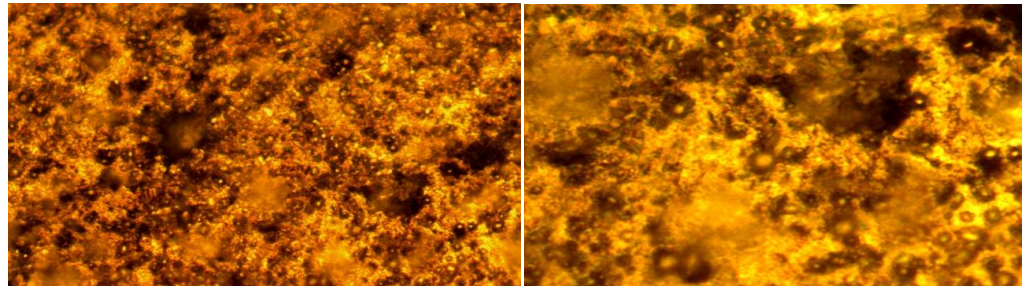
(d) 100 μm'lik büyütme

**Resim 3.3.** 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asit çözeltisinde 75 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı



(a) 10 μm'lik büyütme

(b) 20 μm'lik büyütme



(c) 50 μm'lik büyütme

(d) 100 μm'lik büyütme

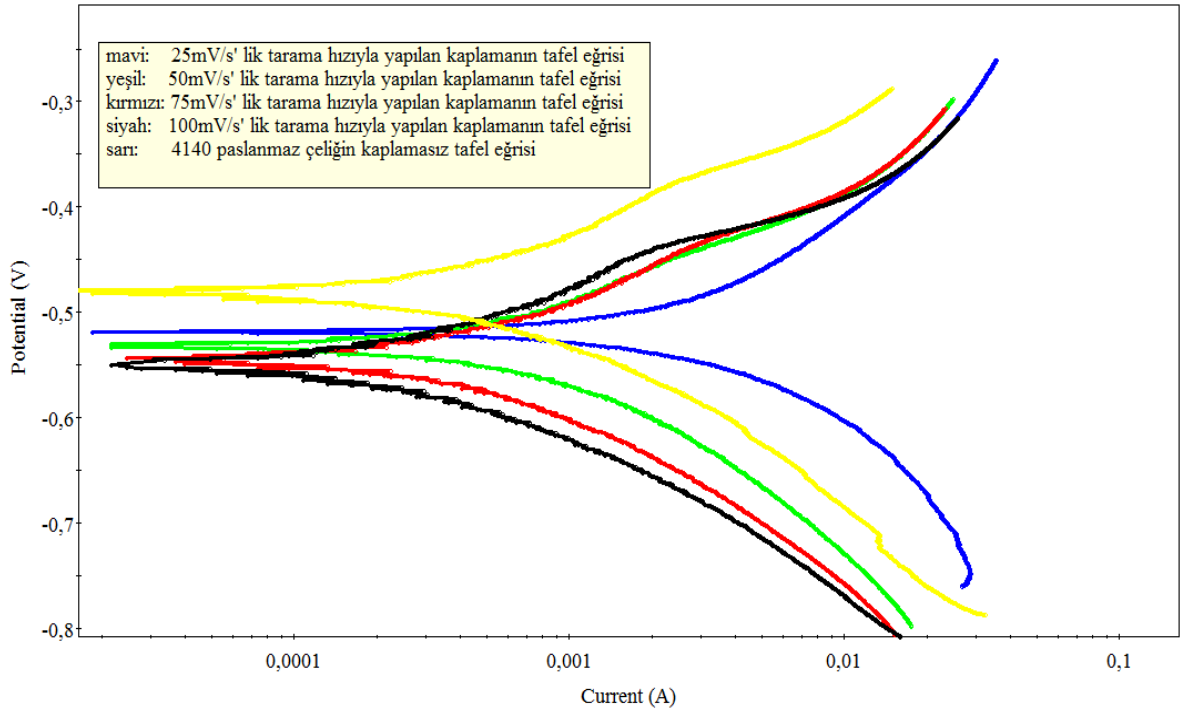
**Resim 3.4.** 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisinde 100 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı

### 3.4.2. AISI 4140 Çeliğinin Üzerine Farklı Tarama Hızlarıyla Yapılan Kaplamaların Korozyonu

Solüsyon oda sıcaklığında 0,8 ml HCl ve 50 ml saf suyun homojen karışımı sağlanarak hazırlanmıştır. Bu solüsyon 0,3 M okzalik asit, 0,1 M anilin ve 1,6 gr/l  $H_3BO_3$  çözeltisi içerisinde yapılan farklı tarama hızlarının da ki her bir kaplama için ayrı ayrı hazırlanmıştır.

Bu kaplamaların korozyon durumunu incelemek için tafel ekstrapolasyon yöntemi kullanılmıştır. Her bir kaplamanın  $\pm 0,25$  V potansiyel aralığında ve 0,5 mV/s'lik tarama hızıyla akım- potansiyel eğrileri çizdirilmiştir.

Farklı tarama hızlarıyla (25/50/75/100 mV/s) yapılan kaplamalarla birlikte çeliğin tafel eğrileri üst üste bindirilerek Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Bu kaplamaların tafel eğrilerinin karakteristik değerleri çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

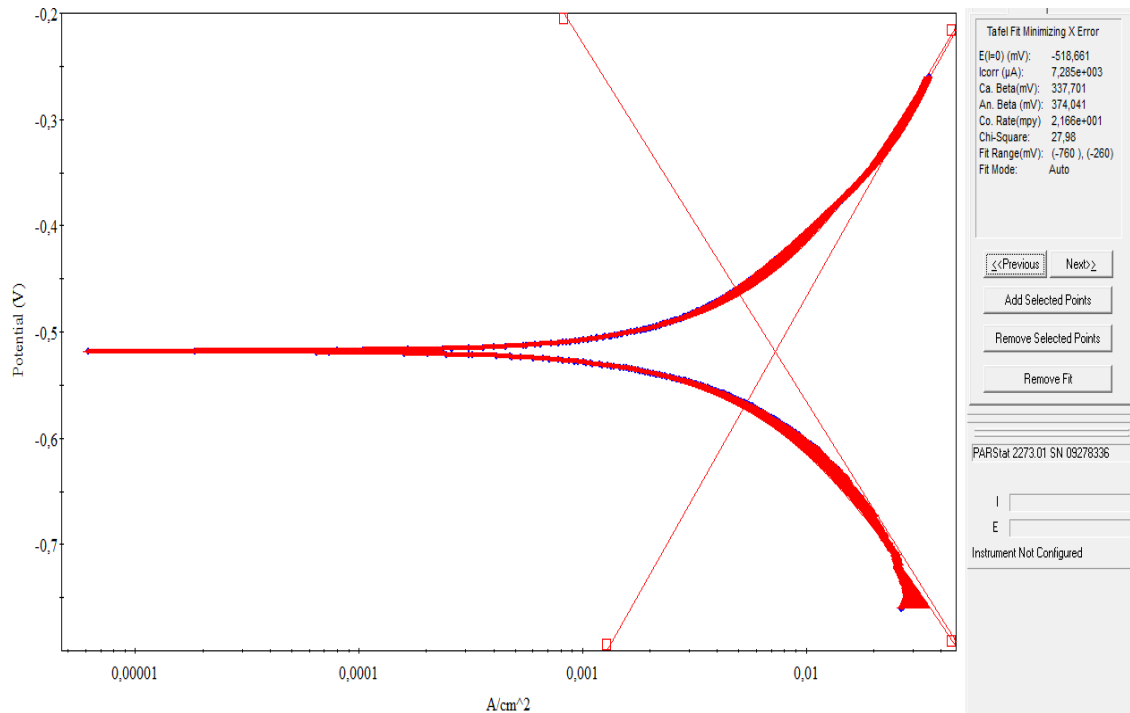


**Şekil: 3.6.** 25/50/75/100 mV/s'lik tarama hızlarında 50 dönüşüm yaptırılarak kaplanan çeliğin 0,5 M'lık HCl solüsyonu içerisindeki korozyon davranışı

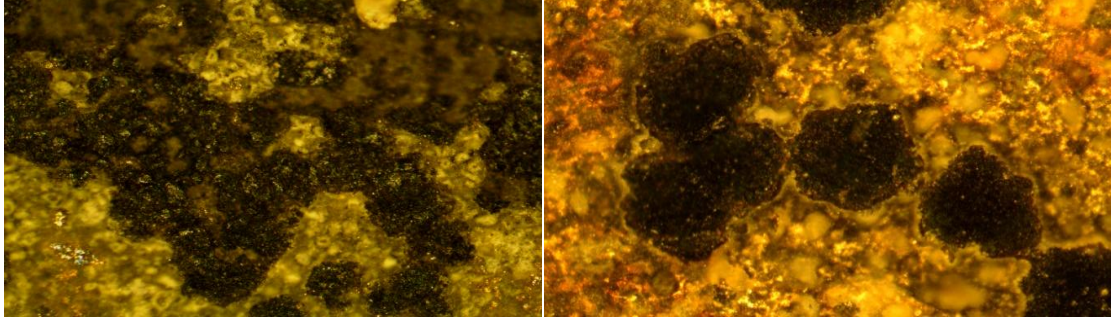
Bu çalışmada farklı tarama hızlarıyla yapılan kaplama işlemlerinin korozyon karakteristiklerini belirleyen tafel eğrisine bakıldığında pozitif potansiyele en yakın

değeri gösteren grafiğin çeliğe ait olduğu görülmektedir. Çeliğe yakın değerler sırasıyla 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s ve 100 mV/s'lik tarama hızları olduğu görülmektedir. Potansiyel değeri pozitif yönde ilerledikçe korozyona karşı koruma artmaktadır. Grafikten de görüldüğü gibi hızlar arttıkça potansiyel değerleri negatif yöne kaymaktadır. Dolayısıyla korozyondan koruma durumu azalmaktadır. Bu çalışmada korozyona karşı en iyi direnç sağlayan çalışma 25 mV/s'lik tarama hızına sahip kaplamaya aittir.

Her bir tarama hızıyla yapılan kaplamalar için yapılan korozyon işlemi gösteren tafel ekstrapolasyon eğrisi ve karakteristik değerlerini gösteren grafikler ve ayrıca yüzey morfolojisinin optik mikroskopla çekilen fotoğrafları da ayrı ayrı şu şekildedir:

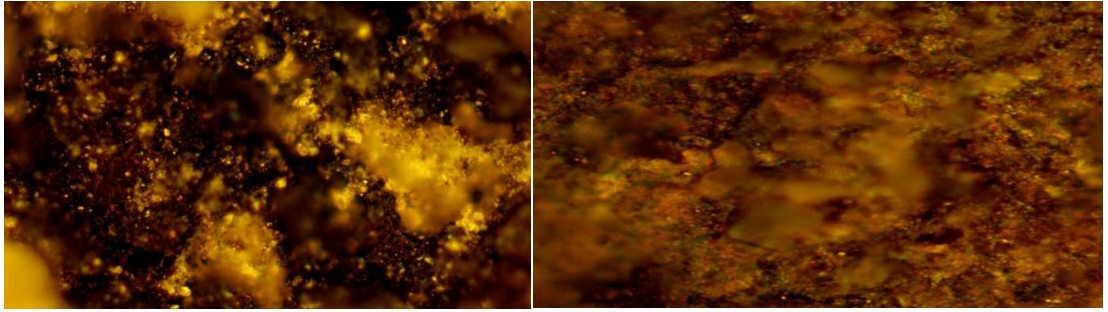


**Şekil 3.7.** 0,1 M Anilin, 0,3 M Okzalik asit ve 1,6 gr/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 25 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki tafel eğrisi



(a) 10 μm'lik büyütme

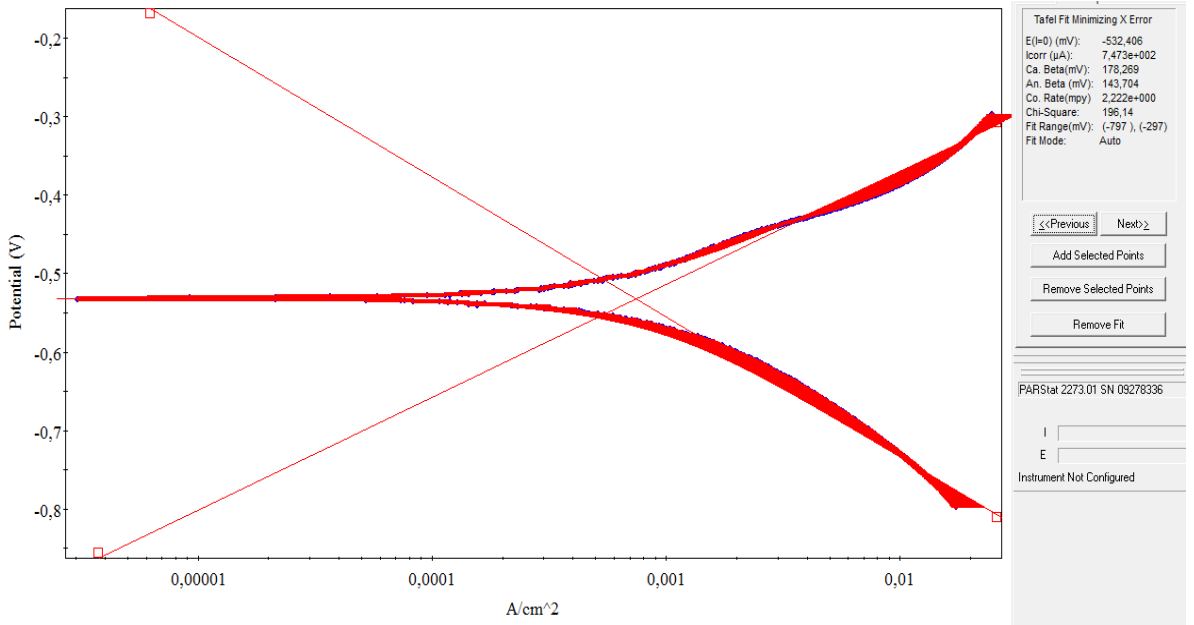
(b) 20 μm'lik büyütme



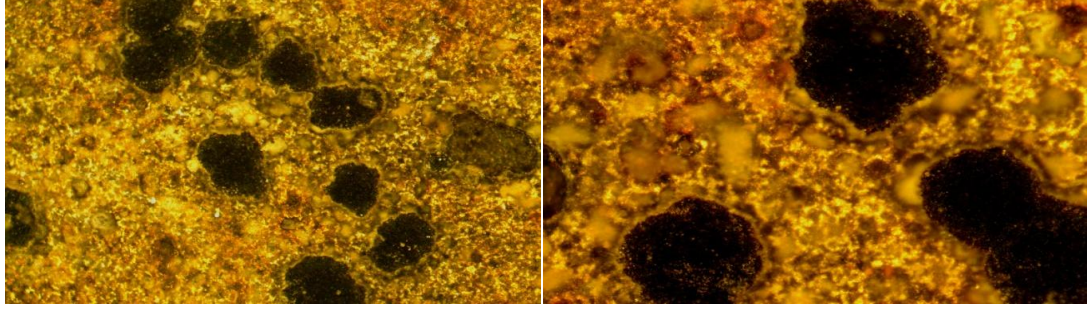
(c) 50 μm'lik büyütme

(d) 100 μm'lik büyütme

**Resim 3.5.** AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asit çözeltisinde 25 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı

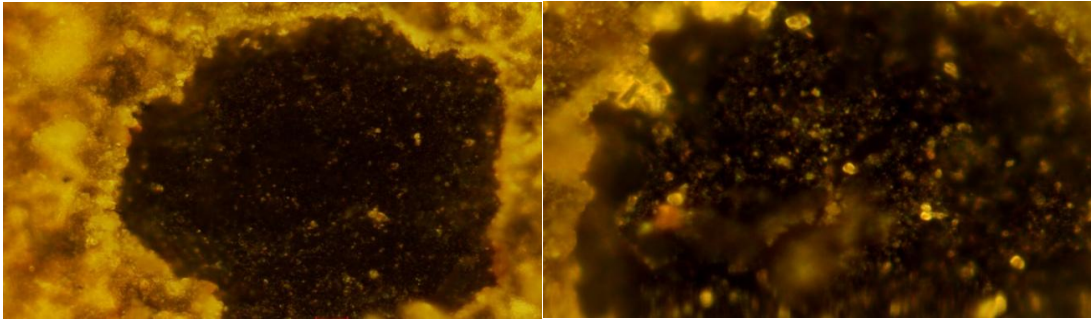


**Şekil 3.8.** 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit ve 1,6 gr/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 50 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki tafel eğrisi



(a) 10 μm'lik büyütme

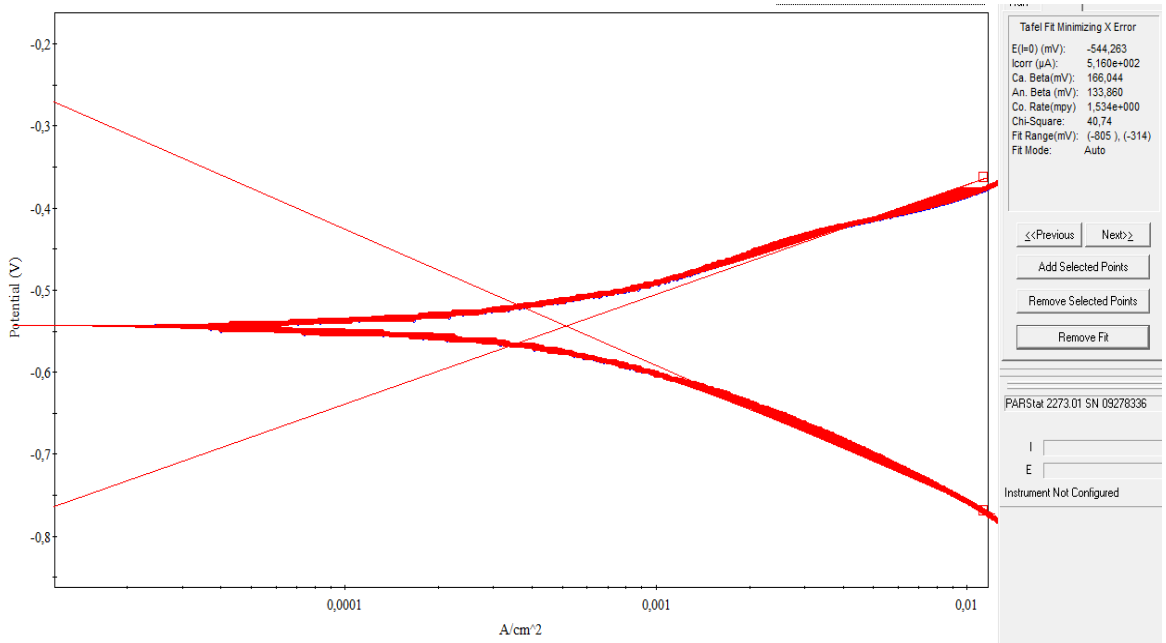
(b) 20 μm'lik büyütme



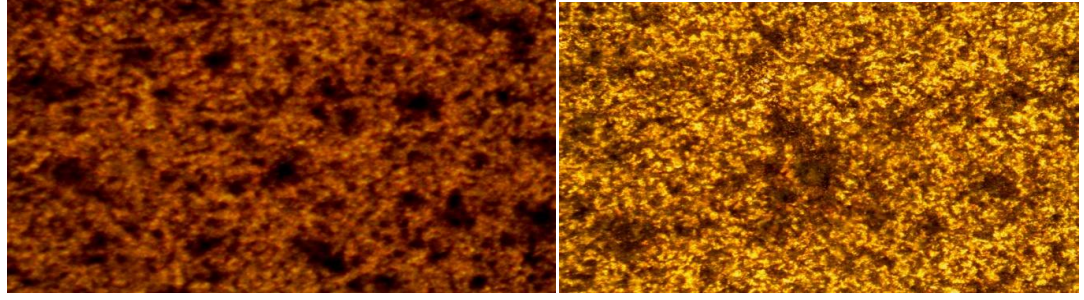
(c) 50 μm'lik büyütme

(d) 100 μm'lik büyütme

**Resim 3.6.** AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit, 1,6 g/l  $H_3BO_3$  çözeltisinde 50 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı

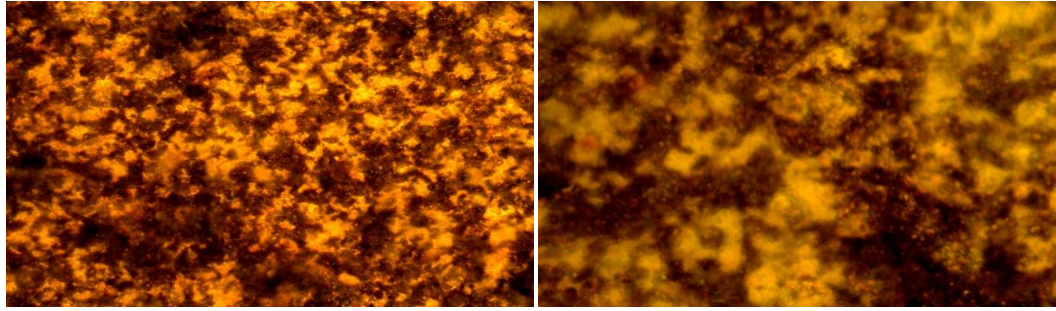


**Şekil 3.9.** 0,1 M Anilin, 0,3 M Okzalik asit ve 1,6 gr/l  $H_3BO_3$  çözeltisi içerisinde 75 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki tafel eğrisi



(a) 10 μm'lik büyütme

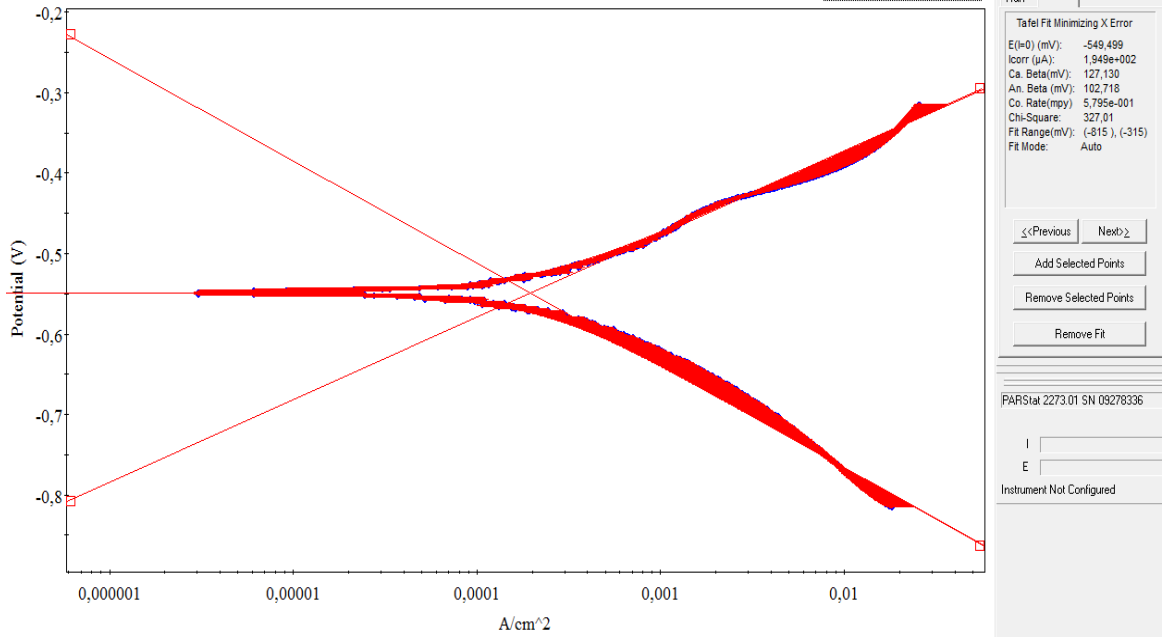
(b) 20 μm'lik büyütme



(c) 50 μm'lik büyütme

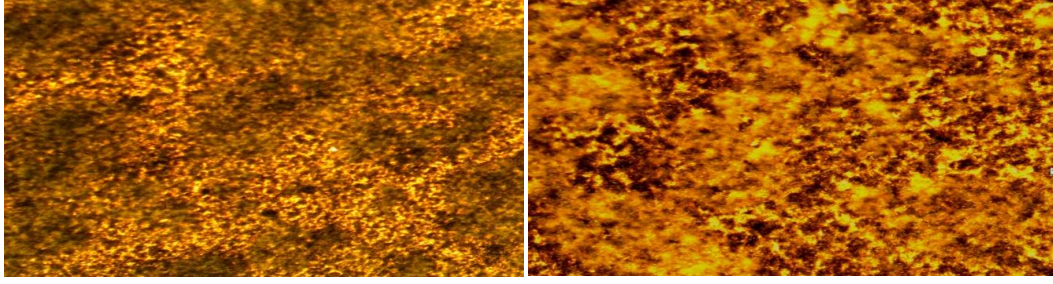
(d) 100 μm'lik büyütme

**Resim 3.7.** AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit, 1,6 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> asit çözeltisinde 75 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı



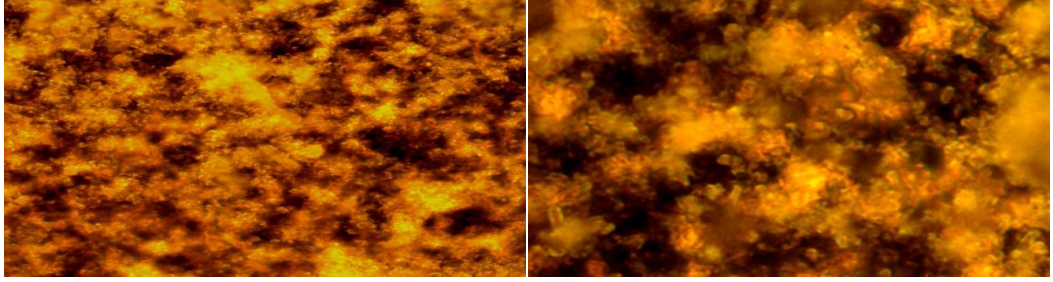
**Şekil 3.10.** 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit ve 1,6 gr/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s hızla 50 dönüşümle yapılan kaplamanın 0,5 M HCl içerisindeki tafel eğrisi





(a) 10  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

(b) 20  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme



(c) 50  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

(d) 100  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

**Resim 3.8.** AISI 4140 çeliğinin 0,1 M anilin, 0,3 M okzalik asit, 1,6 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  asit çözeltisinde 10 mV/s'lik tarama hızı ile yapılan kaplamamanın 0,5 M HCl içerisinde korozyona uğratıldıktan sonra optik mikroskop ile çekilen fotoğrafı

**Çizelge 3.1.** Farklı tarama hızlarıyla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan korozyon değerleri

Numune	Tarama Hızı (mV/s)	E(I=0) (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$\beta_c$ (mV)	$\beta_a$ (mV)	Korozyon hızı (mpy)	Chi. Square	Fit range (mV)
1	25	518,661	728,5	337,701	374,041	2,166	27,98	(-760)(-260)
2	50	-532,406	747,3	178,269	143,704	2,222	196,14	(-797)(-297)
3	75	-544,009	504,7	165,104	133,990	15,00	65,93	(-805)(-305)
4	100	-549,499	194,9	127,130	102,718	57,95	327,01	(-815)(-315)
<b>Çıplak çelik</b>	50	-480,135	558,0	171,469	140,268	1,659	98,51	(-784) (-287)

Çizelge 3.1’de 25 mV/s ve 50 mV/s’lik tarama hızlarında yapılan kaplama işleminde  $I_{kor}$  değerleri kaplamasız çeliğin  $I_{kor}$  değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.  $I_{kor}$  değerlerinin artması filmin iletkenliğinden kaynaklanmaktadır.  $I_{kor}$  değerlerinin yüksek olması anilin+  $H_3BO_3$  filminin yüzeye tam yapışmadığını gözenekli bir yapıda olduğunu ve zamanla yapısına su geçirip şişerek çelikten ayrıldığını göstermektedir (Öztürk, 2009). 75mV/s ve 100 mV/s’lik tarama hızlarında yapılan kaplama işleminde ise  $I_{kor}$  değerlerinin çeliğinkine göre daha da azaldığı gözlenmektedir. Akım değerlerinin azalması yüzeyde oksit filminin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu hızlarda yapılan kaplamaların yüzeye daha iyi yapıştığını söylenebilir.

Kaplanmış çeliğin  $E_{kor}$  değerleri kaplanmamış çeliğin  $E_{kor}$  değerlerine göre daha da negatif değerlere kaydığı gözlemlenmiştir.

PANI+ $H_3BO_3$  banyosunda yapılan kaplamaların  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerleri kaplamasız çeliğin değerleriyle kıyaslandığı zaman 25 ve 50 mV/s’lik tarama hızlarındaki  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerleri kaplamasız çeliğinkinden daha yüksek iken 75 ve 100 mV/s’lik tarama hızlarında azaldığı gözlenmektedir.  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerlerinin artması filmin iletken yapısından dolayı iyi bir koruma yapmadığını göstermektedir. Bu çalışma Öztürk’ün yaptığı çalışmalar ile uyum içerisindedir.

Saf 4140 çeliğinin korozyon direnci kaplama yapılmış çeliklere göre daha yüksektir. Bu çalışmada Şekil 3.6’da da görüldüğü gibi 25 mV/s’lik tarama hızıyla yapılan kaplama işlemindeki filmin korozyon direnci en yüksektir. 100 mV/s’de ise en düşüktür. Dolayısıyla bu banyoda tarama hızı arttıkça korozyon direnci azaldığı söylenebilir.

**Çizelge 3.2.** Farklı tarama hızlarıyla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde korozyona uğratılması sonucu korozyon karakterizasyonu ve kaplama etkinlikleri

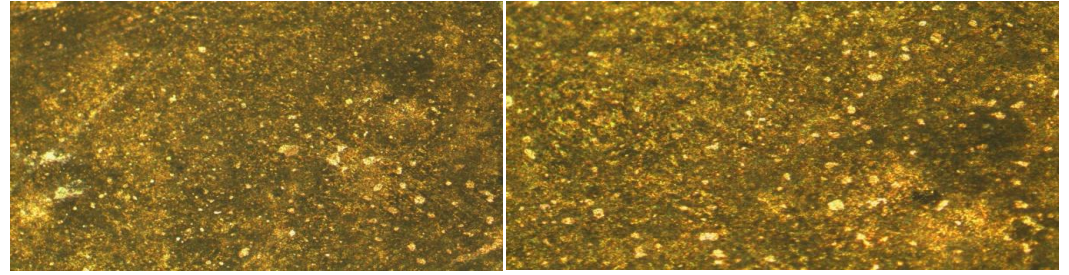
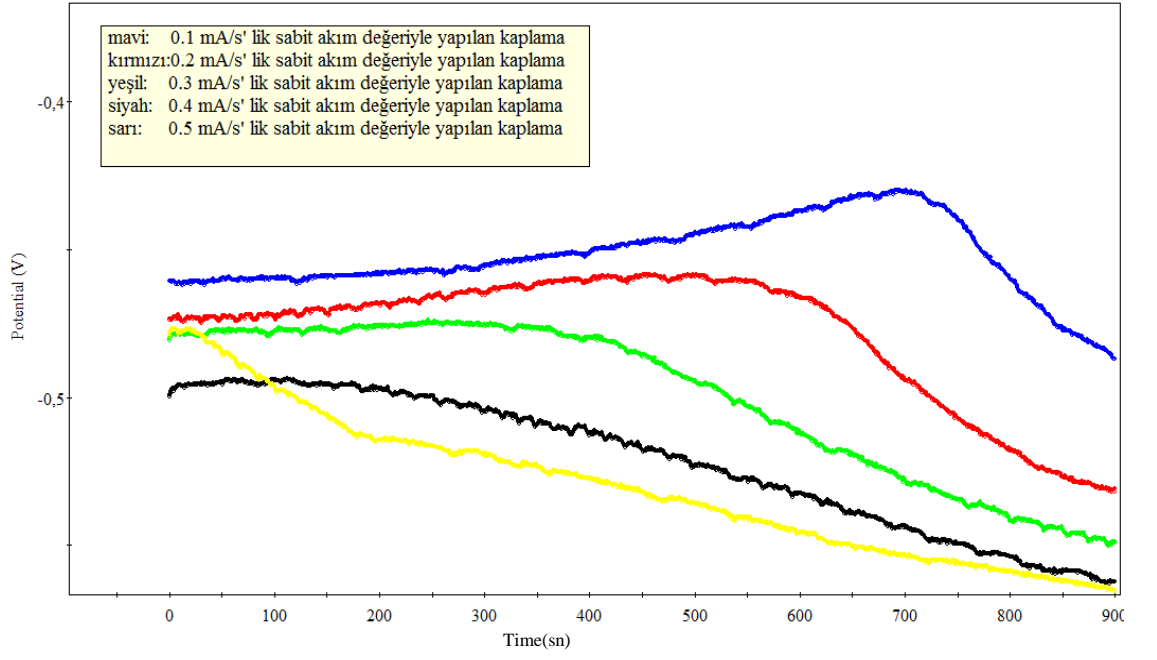
Numune	Tarama Hızı(mV/s)	$E_{(t=0)}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu$ A)	$\beta_c$ (mV)	$\beta_a$ (mV)	Korozyon hızı (mpy)	Kaplama etkinliği
Çelik	50	-480,135	558,0	171,469	140,268	1,659	
1	25	-518,661	7285	337,701	374,041	2,166	-30,47
2	50	-532,406	747,3	178,269	143,704	2,222	-33,21
3	75	-544,009	504,7	165,104	133,990	1,500	9,55
4	100	-549,499	194,9	127,130	102,718	0,5795	65,07

### 3.5. Çelik Üzerine Farklı Sabit Akım Değerlerinde Yapılan Kaplamaların İncelenmesi

#### 3.5.1. Çelik üzerine farklı sabit akım değerlerinde anilinin sentezi

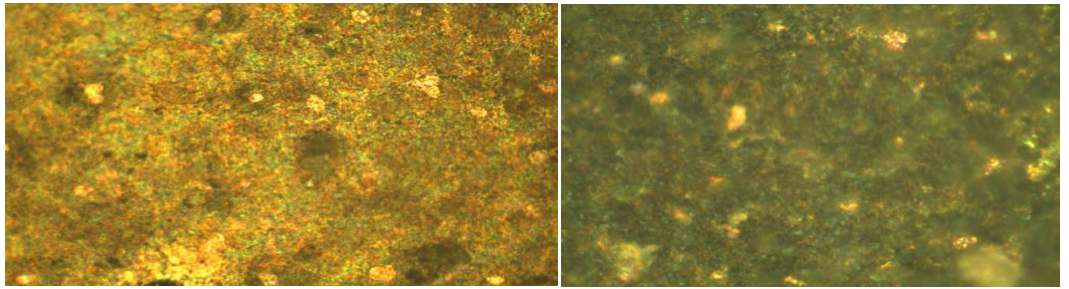
Bu çalışmada 50 ml'lik 0,3 M okzalik asit içerisinde 0,45 ml'lik 0,1 M anilin monomeri çözdürülerek solüsyon hazırlanmıştır.

Bu solüsyonda chronopotentiometry yöntemini kullanarak AISI 4140 çeliği üzerine sabit akım değerleri 0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm<sup>2</sup> olan filmler üretilmiştir. Bu akım değerlerinin potansiyel-zaman grafikleri Şekil 3.11'de üst üste bindirilerek gösterilmektedir. PANİ kaplama işleminde potansiyel zaman grafiğinde görüldüğü gibi akım şiddeti arttıkça potansiyel değerleri azalmaktadır.



(a) 10μm'lik büyütme

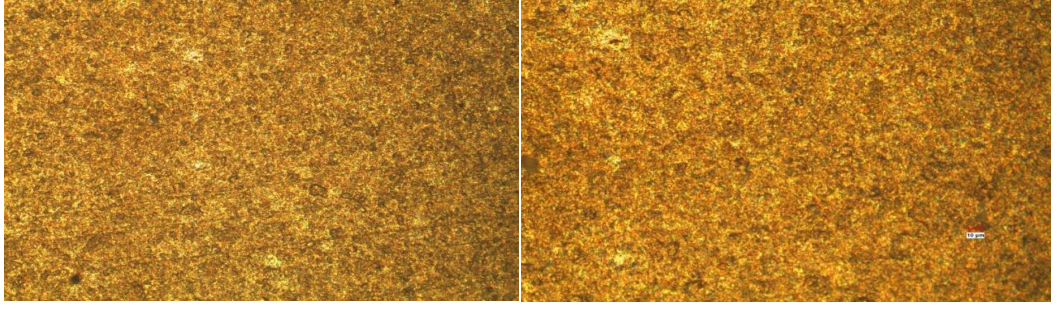
(b) 20 μm'lik büyütme



(c) 50 μm'lik büyütme

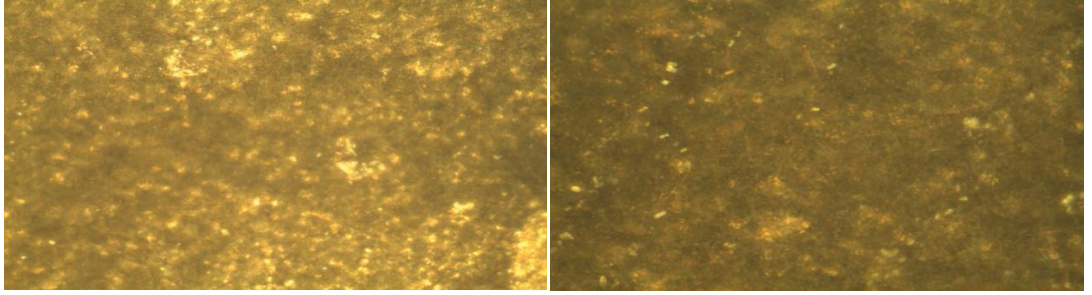
(d) 100 μm'lik büyütme

**Resim 3.9.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,1 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı



(a) 10 µm'lik büyütme

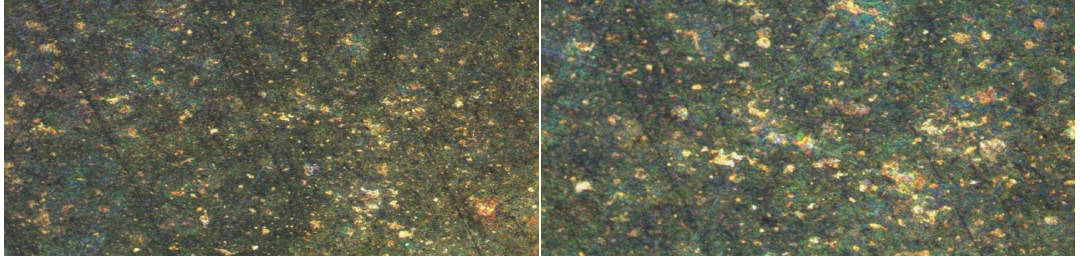
(b) 20 µm'lik büyütme



(c) 50 µm'lik büyütme

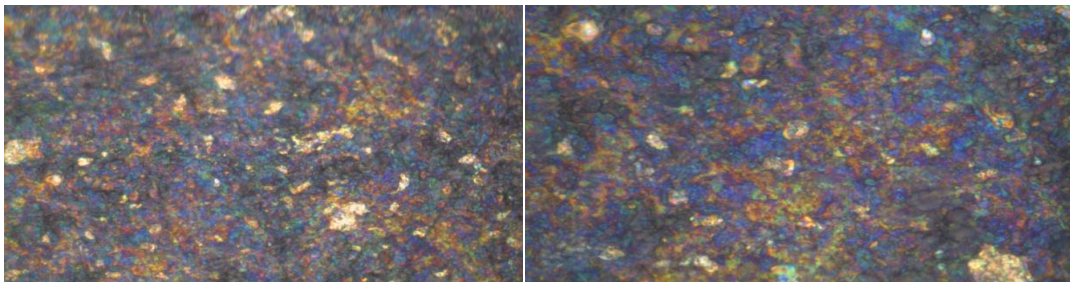
(d) 100 µm'lik büyütme

**Resim 3.10.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ' nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı



(a) 10 µm'lik büyütme

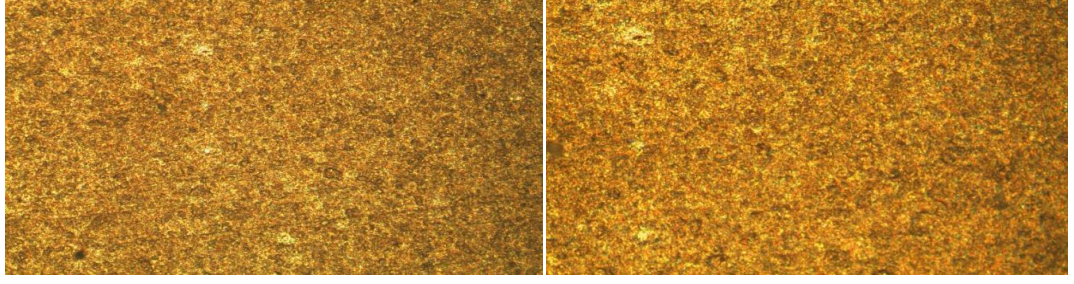
(b) 20 µm'lik büyütme



(c) 50 µm'lik büyütme

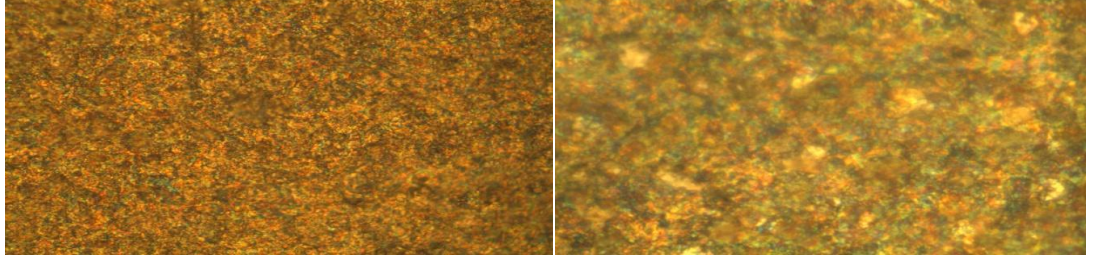
(d) 100 µm'lik büyütme

**Resim 3.11.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,3 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ' nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı



(a) 10  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

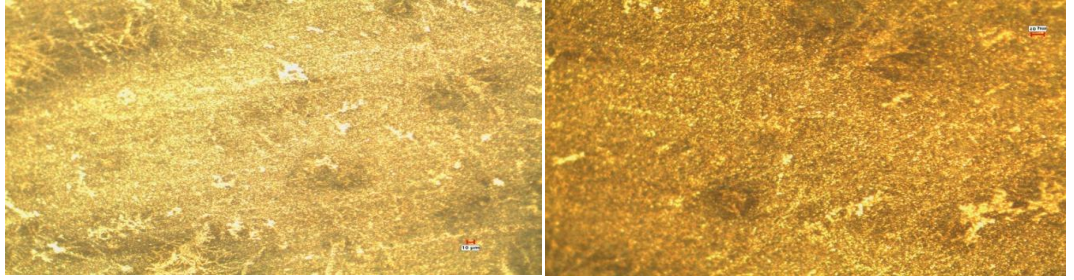
(b) 20  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme



(c) 50  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

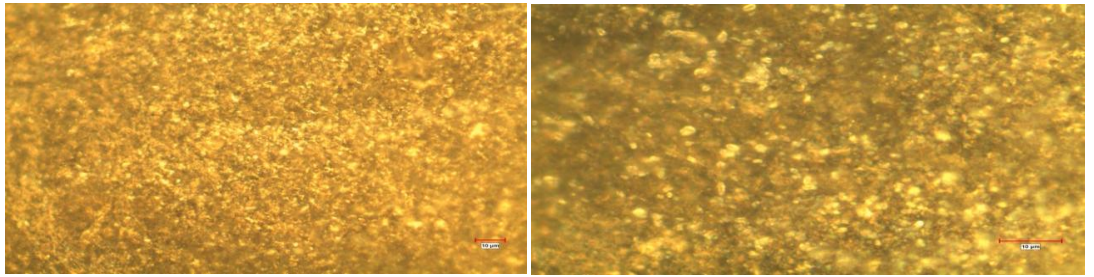
(d) 100  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

**Resim 3.12.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,4 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ' nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı



(a) 10  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

(b) 20  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme



(c) 50  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

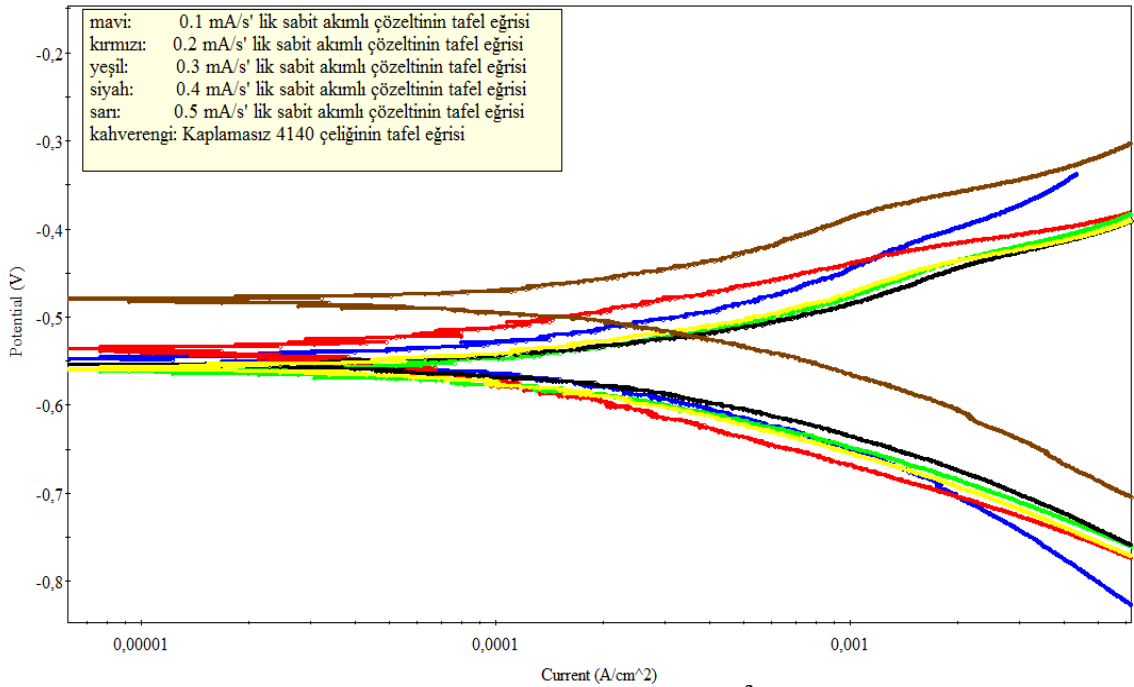
(d) 100  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

**Resim 3.13.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,5 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ' nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı

### 3.5.2. AISI 4140 Çeliğinin Üzerine Farklı Sabit Akım Değerlerinde Yapılan Kaplamaların Korozyon Davranışı

Kaplanmamış ve PANİ ile kaplanmış 4140 çeliğinin 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde  $\pm 0,25$  V potansiyel aralığında ve 0,5 mV/s'lik tarama hızında korozyon karakteristikleri Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle belirlenmiştir.

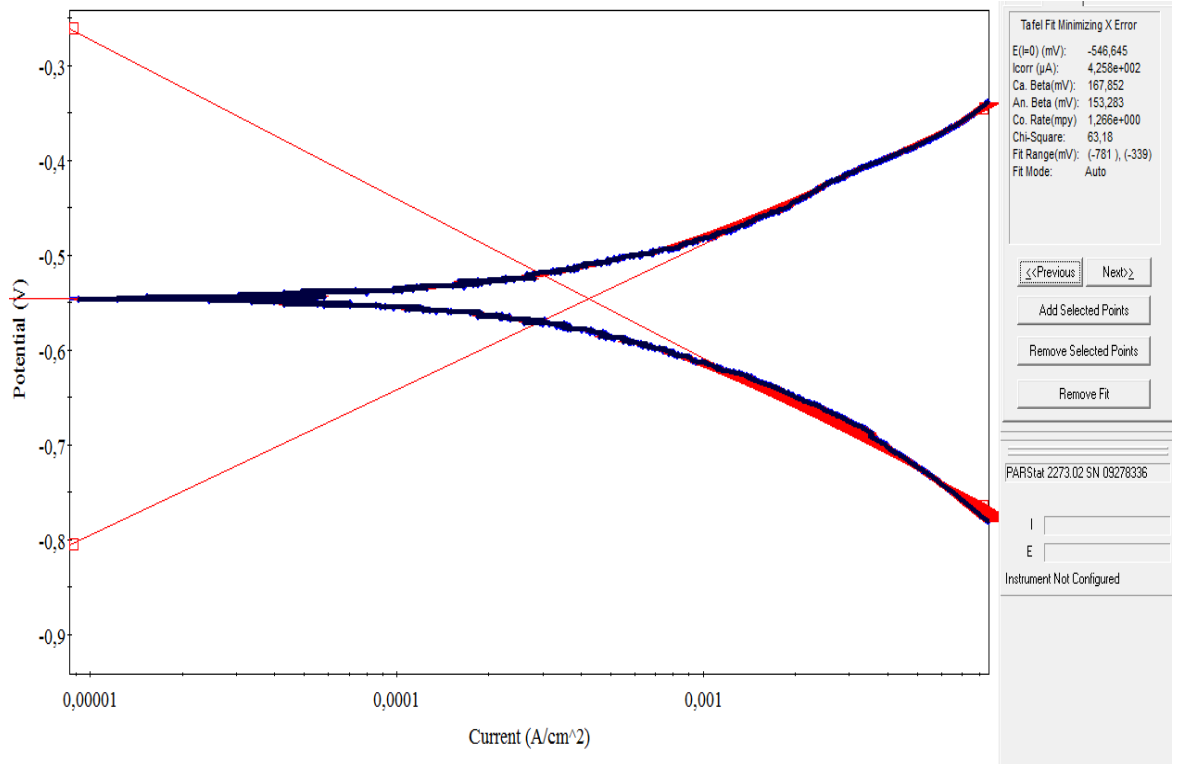
Farklı akım değerleriyle (0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm<sup>2</sup>) yapılan kaplamalarla birlikte çeliğin tafel eğrisi üst üste bindirilerek Şekil 3.12'de gösterilmektedir. Bu kaplamaların tafel eğrilerinin karakteristik değerleri çizelge 3.3'de gösterilmektedir.



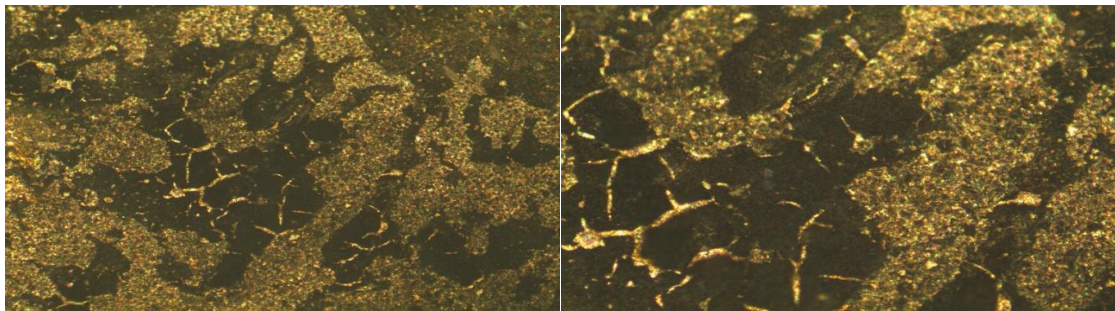
**Şekil 3.12.** Çeliğin ve 0,1/0,2/0,3/0,4 ve 0,5 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım ile depolanan polianilin'in üst üste getirilmiş tafel grafiği

Bu çalışmada farklı akım değerleriyle (0,1/0,2/0,3/0,4/0,5 mA/cm<sup>2</sup>) yapılan kaplama işlemlerinin korozyon karakteristiklerini belirleyen tafel eğrisine bakıldığında pozitif potansiyele en yakın değeri gösteren grafiğin çeliğe ait olduğu görülmektedir. Çeliğe yakın değerler sırasıyla 0,2 mA/cm<sup>2</sup>, 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, 0,4 mA/cm<sup>2</sup>, 0,5 mA/cm<sup>2</sup> ve 0,3 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım değerlerindeki kaplamalar olduğu görülmektedir. Potansiyel değer pozitif yönde ilerledikçe korozyona karşı koruma artmaktadır. Bu çalışmada korozyondan en iyi koruma değeri 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akım değerindeki kaplamadır.

Her bir sabit akım değeriyle yapılan kaplamalar için yapılan korozyon işlemini gösteren tafel ekstrapolasyon eğrisi ve karakteristik değerlerini gösteren grafikler ayrı ayrı aşağıda verilmektedir. Ayrıca her grafiğin altında yapılan kaplama işleminden sonra korozyona uğratılması sonrası yüzey morfolojini gösteren optik mikroskopla çekilen fotoğrafları da verilmektedir.



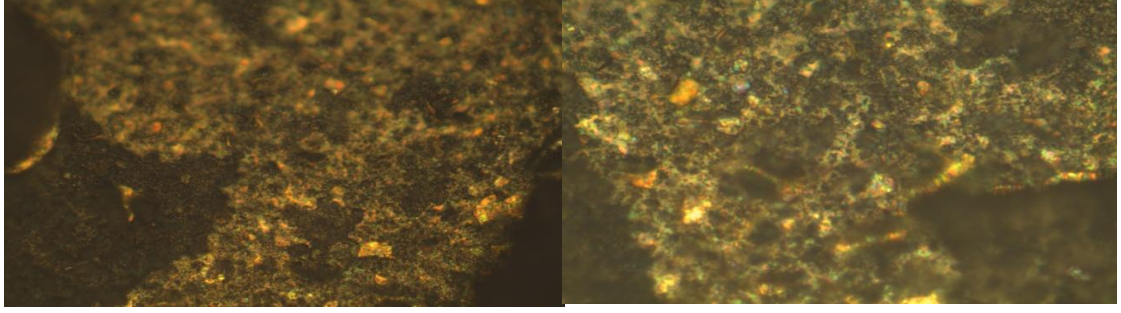
**Şekil 3.13.** 0,1 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan tafel eğrisi



(a) 10 µm'lik büyütme

(b) 20 µm'lik büyütme

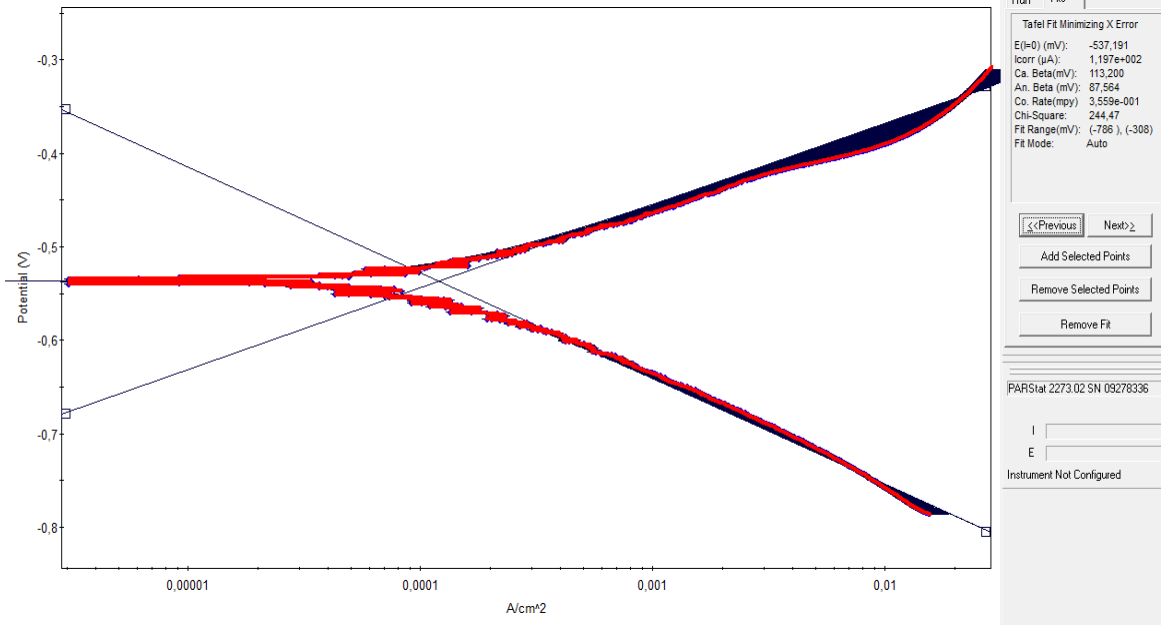




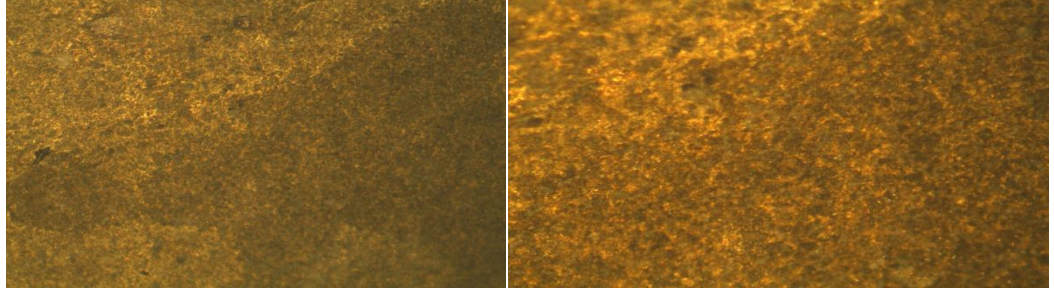
(c) 50 μm'lik büyütme

(d) 100 μm'lik büyütme

**Resim 3.14.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,1 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra 0,5 M HCl içerisinde korozyona PANİ' nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı

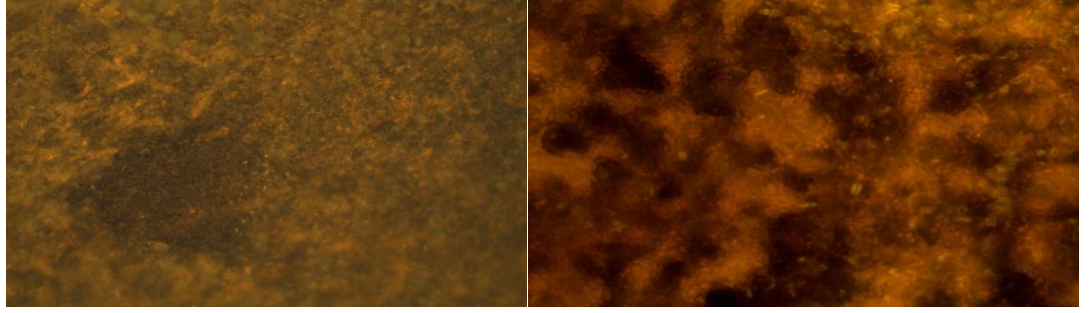


**Şekil 3.14.** 0,2 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan tafel eğrisi



(a) 10  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

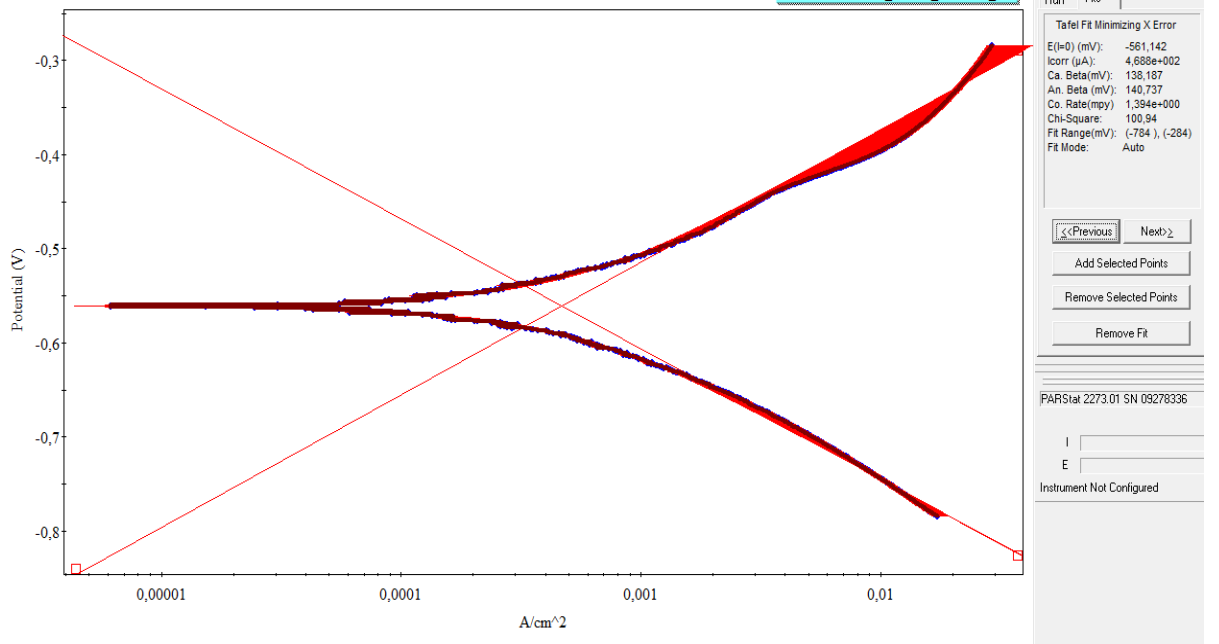
(b) 20  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme



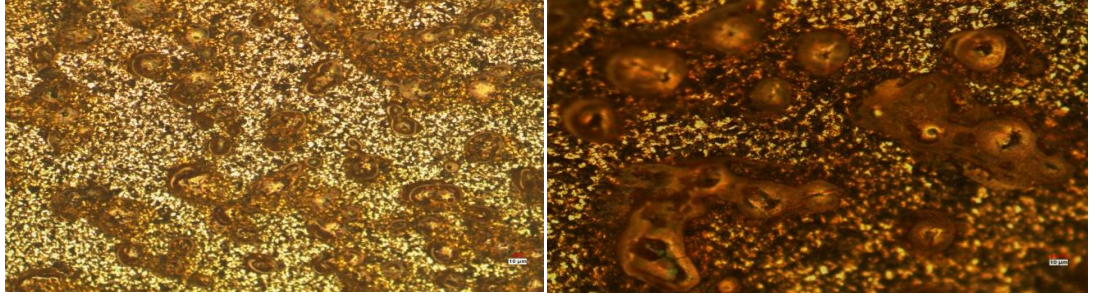
(c) 50  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

(d) 100  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

**Resim 3.15.** AISI 4140 çeliği üzerine  $0,2 \text{ mA/cm}^2$ 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ' nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı

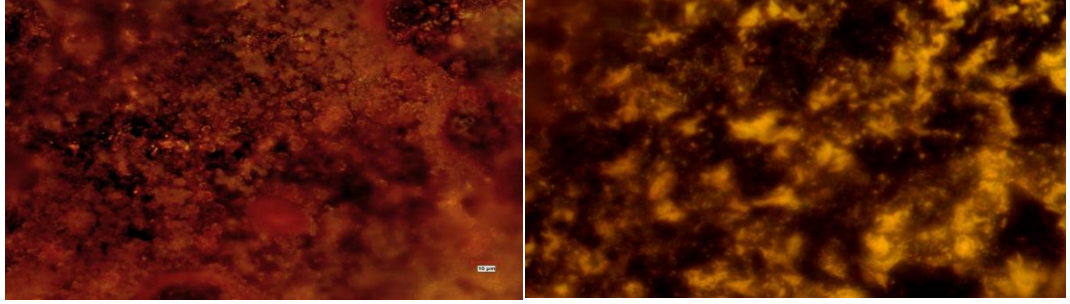


**Şekil 3.15.**  $0,3 \text{ mA/cm}^2$  sabit akımla kaplanan çeliğin  $0,5 \text{ M HCl}$  içerisinde alınan tafel eğrisi



(a) 10 $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

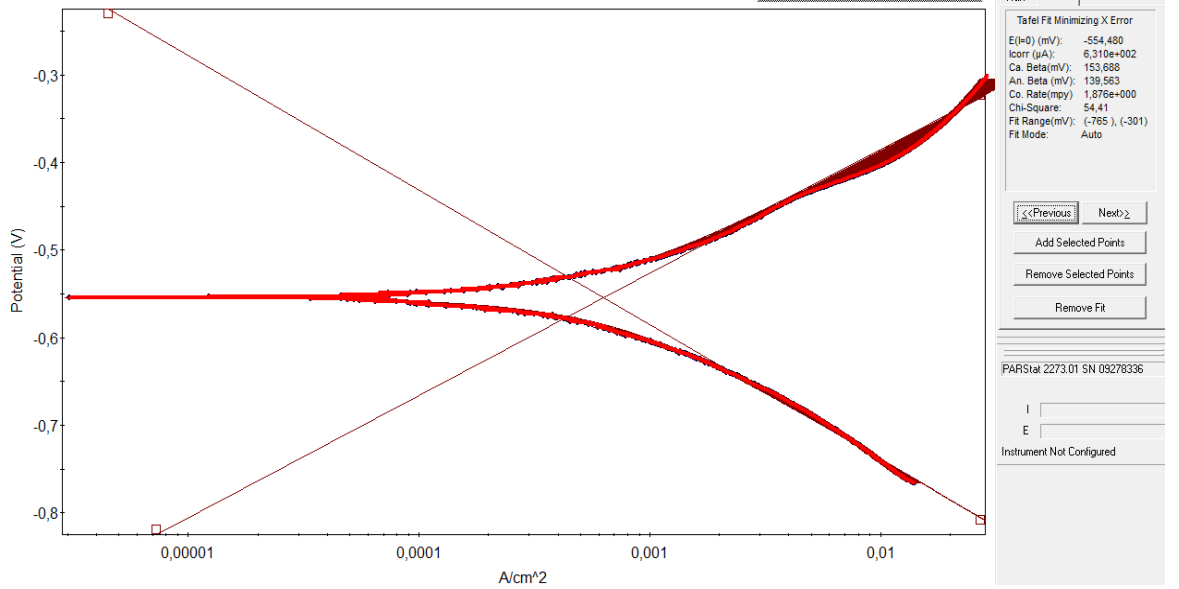
(b) 20  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme



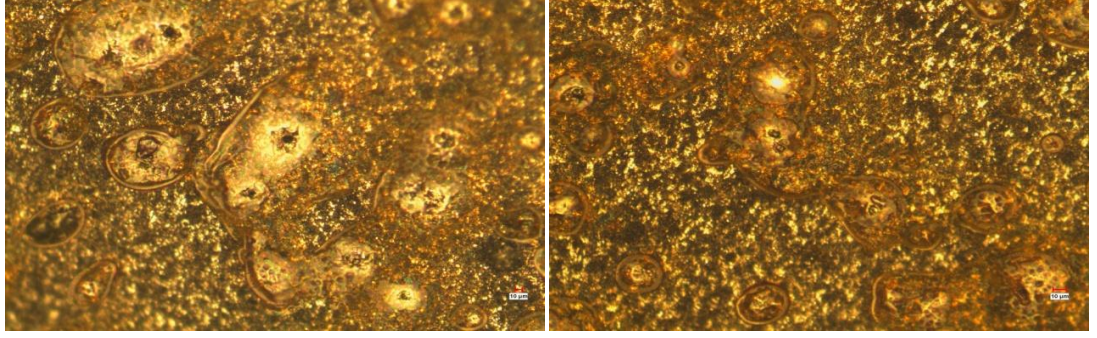
(c) 50 $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

(d) 100 $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

**Resim 3.16.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,3 mA/cm<sup>2</sup>' lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ' nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı

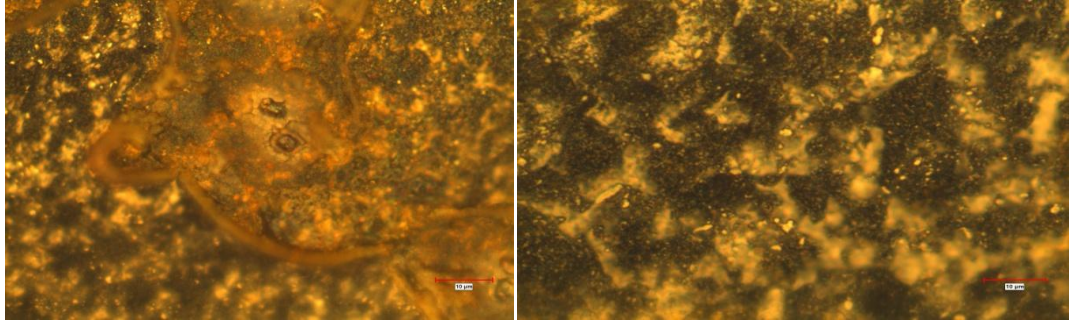


**Şekil 3.16.** 0,4 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan tafel eğrisi



(a) 10 μm'lik büyütme

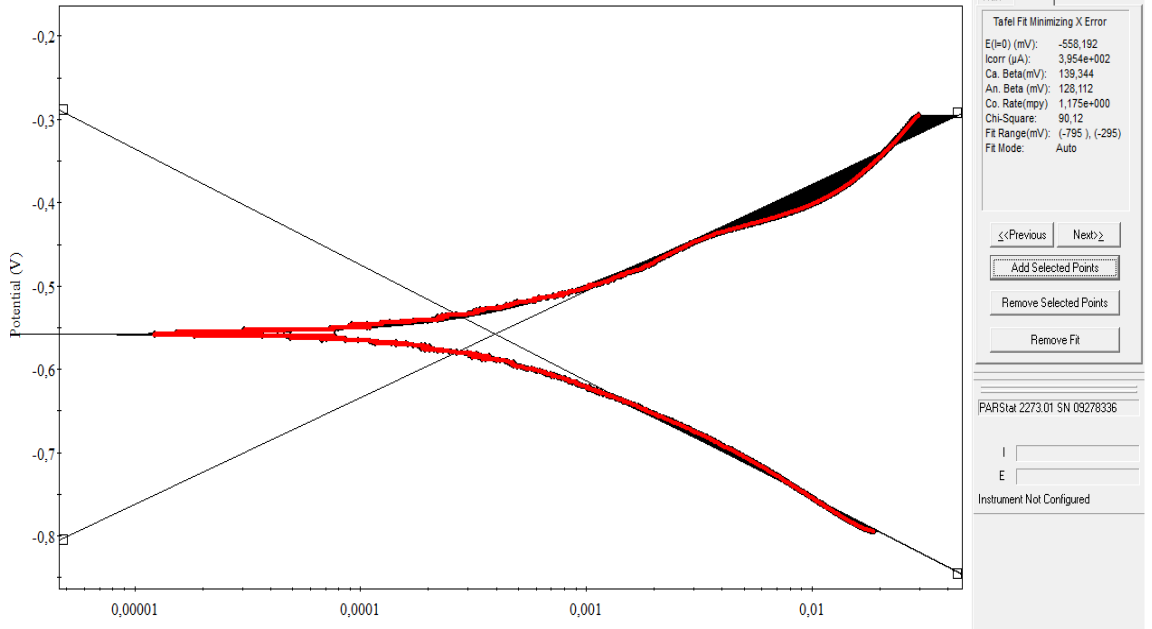
(b) 20 μm'lik büyütme



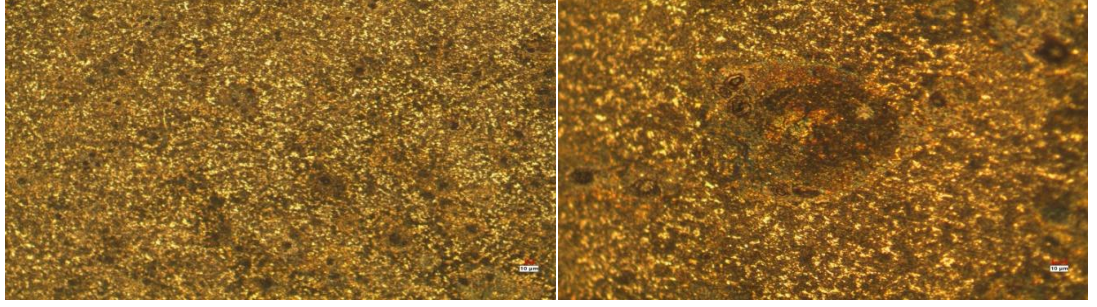
(c) 50 μm'lik büyütme

(d) 100 μm'lik büyütme

**Resim 3.17.** AISI 4140 çeliği üzerine  $0,4 \text{ mA/cm}^2$ 'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı

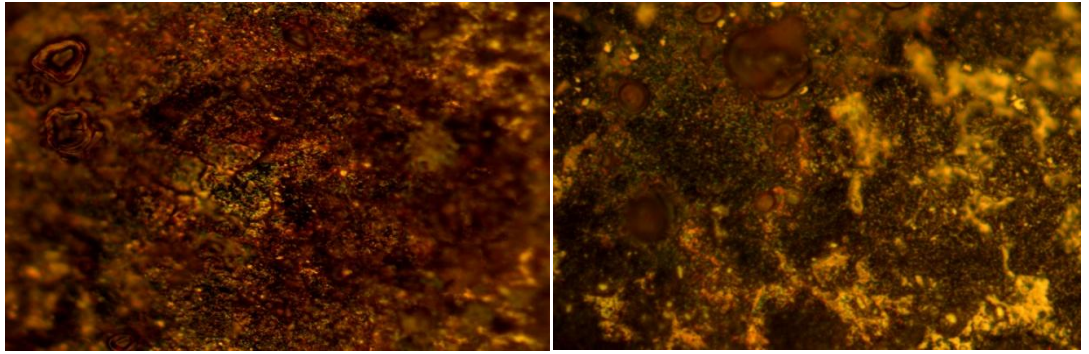


**Şekil 3.17.**  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  sabit akımla kaplanan çeliğin  $0,5 \text{ M HCl}$  içerisindeki tafel eğrisi



(a) 10  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

(b) 20  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme



(c) 50  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

(d) 100  $\mu\text{m}$ 'lik büyütme

**Resim 3.18.** AISI 4140 çeliği üzerine 0,5 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminden sonra PANİ'nin optik mikroskopla çekilen fotoğrafı

Sabit akım değerleriyle yapılan kaplamalarda uygulanan korozyona uğratma işlemi sonucu elde edilen tafel değerlerinden alınan karakteristik korozyon değerleri çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.3'de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetiyle üretilen PANİ'nin  $\dot{I}_{kor}$  değeri kaplanmamış çeliğinkinden daha düşüktür.  $\dot{I}_{kor}$ 'un azalması çelik yüzeyinde pasif filmin oluştuğunu göstermektedir. 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetiyle üretilen PANİ'nin  $\dot{I}_{kor}$  değeri çeliğin  $\dot{I}_{kor}$  değerinden çok daha az olduğu gözlenmektedir. 0,3 mA/cm<sup>2</sup>'lik akımla üretilen PANİ'nin  $\dot{I}_{kor}$  değeri de 0,1 ve 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetleriyle yapılan kaplamalardaki gibi  $\dot{I}_{kor}$  değeri çeliğinkinden daha küçük olduğu görülmektedir. 0,4 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetinde ise  $\dot{I}_{kor}$  değeri çeliğin  $\dot{I}_{kor}$  değerinden daha yüksektir. Bu durum da filmin çeliğe tam olarak yapışmadığını gözeneklerinin olduğunu göstermektedir. 0,5 mA/cm<sup>2</sup>'deki akım şiddetindeki  $\dot{I}_{kor}$  korozyon karakteristiği 0,1/ 0,2/ 0,3 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetlerindeki gibidir.

**Çizelge 3.3.** Farklı sabit akım değerlerinde kaplanan çeliğin korozyon karakteristik değerleri

Akım Şiddeti(mA/cm <sup>2</sup> )	E(I=0) (mV)	I <sub>corr</sub> (μA)	β <sub>c</sub> (mV)	β <sub>a</sub> (mV)	Korozyon Hızı (mpy)	Chi. Square	Fit range (mV)
0,1	-546,645	425,8	167,852	153,283	1,266	63,18	(-781)(-339)
0,2	-537,191	119,7	113,200	87,564	0,3559	244,47	(-786)(-308)
0,3	-561,142	468,8	138,187	140,737	1,394	100,94	(-784)(-284)
0,4	-554,480	631,0	153,688	139,563	1,876	54,41	(-765)(-301)
0,5	-558,192	395,4	139,344	128,112	1,175	90,12	(-795)(-295)

Sabit akımla yapılan PANİ kaplama işleminde E<sub>kor</sub> değerleri sırasıyla 0,2/0,1/0,4/0,5/0,3 mA/cm<sup>2</sup> şeklinde negatif yönde değişmektedir.

Bu işlemlerde 0,2/0,5/0,4/0,3/0,1 mA/cm<sup>2</sup> sıralamasındaki sabit akım değerlerine sahip filmlerde β<sub>a</sub> değerleri artış sağlamaktadır. Burada 0,4 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetindeki filmin β<sub>a</sub> değeri çeliğinkiyle hemen hemen aynı değere sahip olmaktadır. β<sub>c</sub> değerleri ise 0,2/0,3/0,5/0,4/0,1 mA/cm<sup>2</sup> şeklinde artış sağlandığı gözlenmektedir. Bütün akım değerleri için yapılan işlemlerde β<sub>c</sub> değeri çeliğin β<sub>c</sub> değerinden daha az olduğu görülmektedir.

Çıplak yüzeyin korozyon direnci kaplama yapılmış çeliklere göre daha yüksektir. Bu çalışmada Şekil 3.12.'de de görüldüğü gibi 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan kaplama işlemindeki filmin korozyon direnci en yüksektir. 0,3 mA/cm<sup>2</sup>'de ise en düşüktür. Dolayısıyla bu banyoda korozyon direnci 0,2/0,5/0,1/0,4/0,3 mA/cm<sup>2</sup> şeklinde olduğu gözlenmiştir.

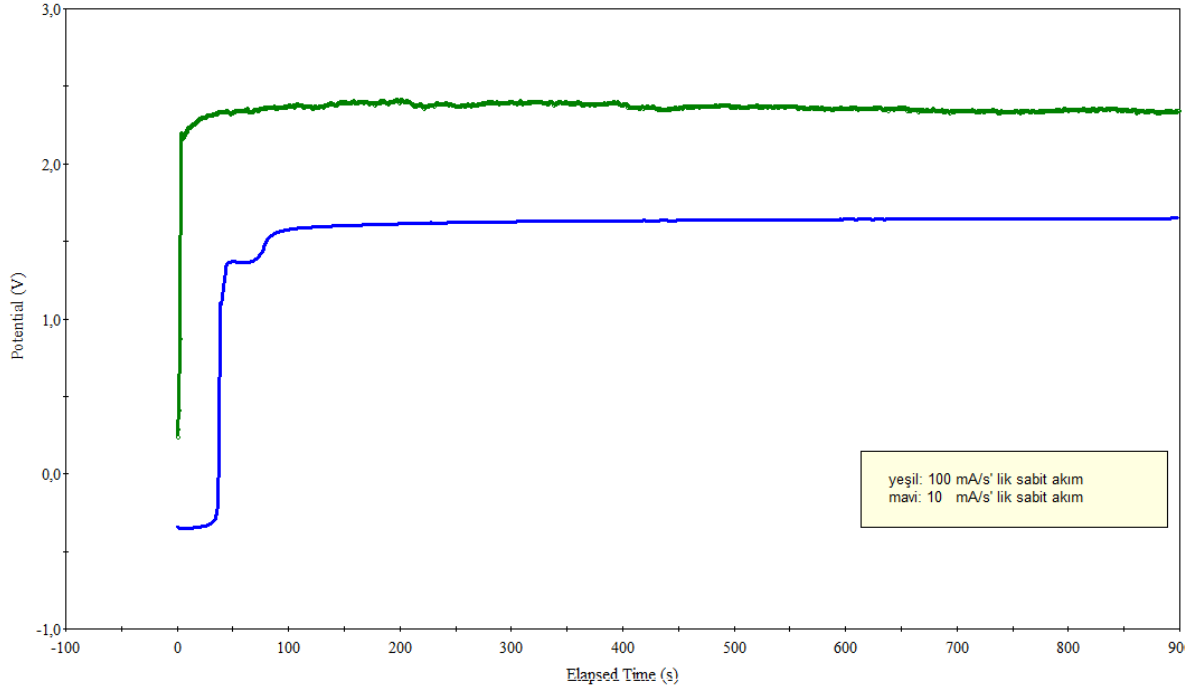
Sabit akımla üretilen PANİ filmlerinin çelik yüzeyini kaplama etkinlikleri aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir.

**Çizelge 3.4.** Farklı sabit akım değerlerinde kaplanan çeliğin kaplama etkinliklerinin değerleri

<b>Akım</b> <b>Şiddeti(mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>E(I=0)</b> <b>(mV)</b>	<b>I<sub>kor</sub></b> <b>(µA)</b>	<b>Bc</b> <b>(mV)</b>	<b>Ba</b> <b>(mV)</b>	<b>Korozyon</b> <b>Hızı (mpy)</b>	<b>Korozyon</b> <b>etkinliği</b>
<b>0,1</b>	-546,645	425,8	167,852	153,283	1,266	23,70
<b>0,2</b>	-537,191	119,7	113,200	87,564	0,3559	78,55
<b>0,3</b>	-561,142	468,8	138,187	140,737	1,394	16,13
<b>0,4</b>	-554,480	631,0	153,688	139,563	1,876	-13,08
<b>0,5</b>	-558,192	395,4	139,344	128,112	1,175	29,21

### **3.6. 10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik Sabit Akım Değerlerinde Kaplanan Çeliğin Analizi**

Bu çalışma 50 ml 0,3 M okzalik asit ve 0,45 ml 0,1 M anilinin homojen olarak karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Solüsyonu içerisinde iki farklı sabit akım değerinde (10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup>) kaplama işlemi yapıldı. Bu kaplama işleminin potansiyel-zaman grafiği Şekil 3.18'de gösterilmektedir.



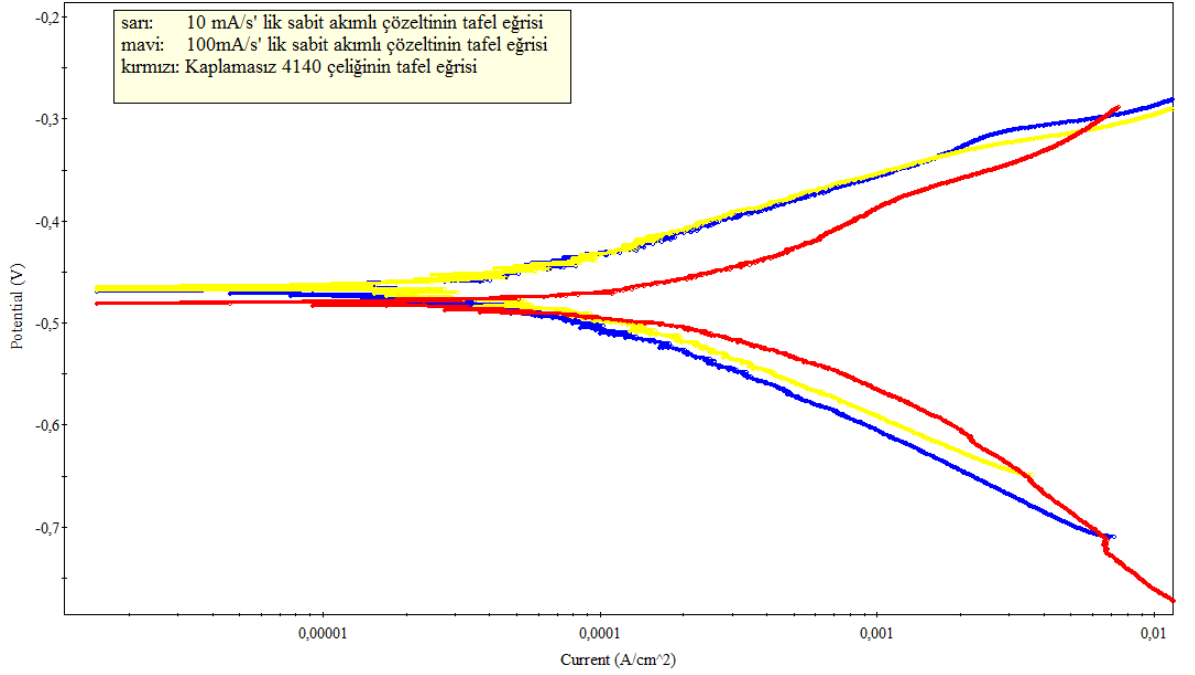
**Şekil 3.18.** 10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup> sabit akım ile 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit (50ml) içerisinde büyütülen polianilin'in kronopotansiyometrik davranışı

Şekilde görüldüğü gibi 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetinde yapılan kaplama işleminin potansiyel değeri 10 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım değerindeki kaplama işleminden daha yüksektir.

### 3.6.1. 10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik akımlarda yapılan PANİ'nin korozyonu

10 mA/cm<sup>2</sup>, 100 mA/cm<sup>2</sup> ve saf 4140 çeliğinin 0,5 M HCl çözeltisi içerisindeki korozyon davranışını anlatan potansiyel–akım grafiği sonuçları üst üste getirilerek Şekil 3.19'de gösterilmektedir.

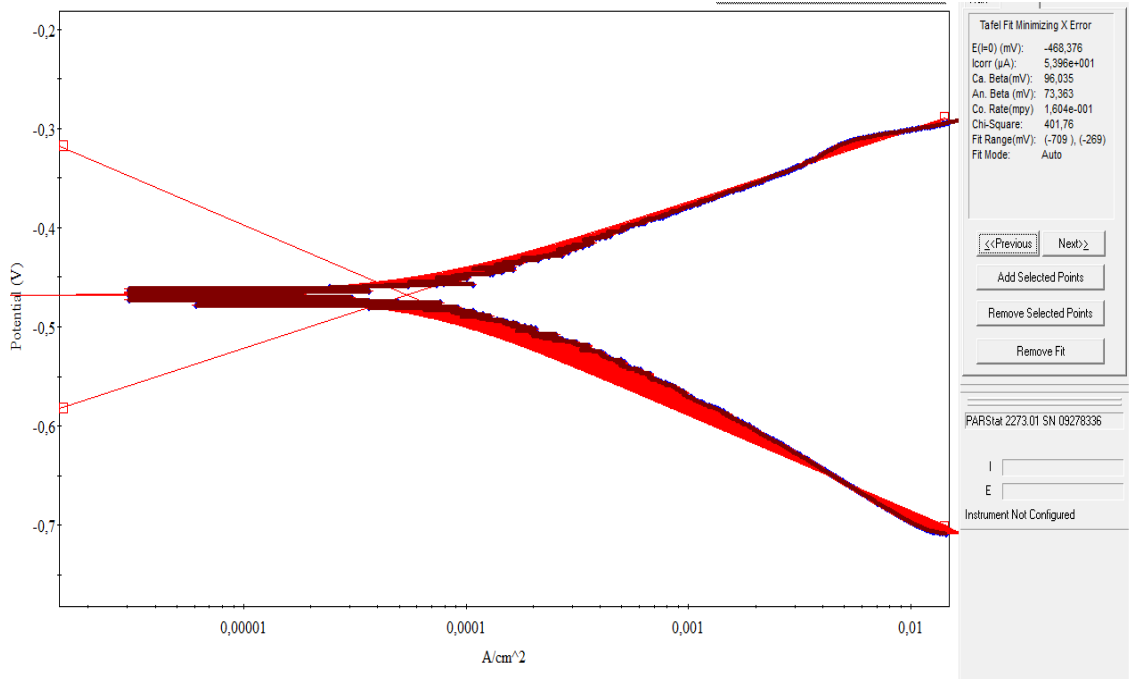




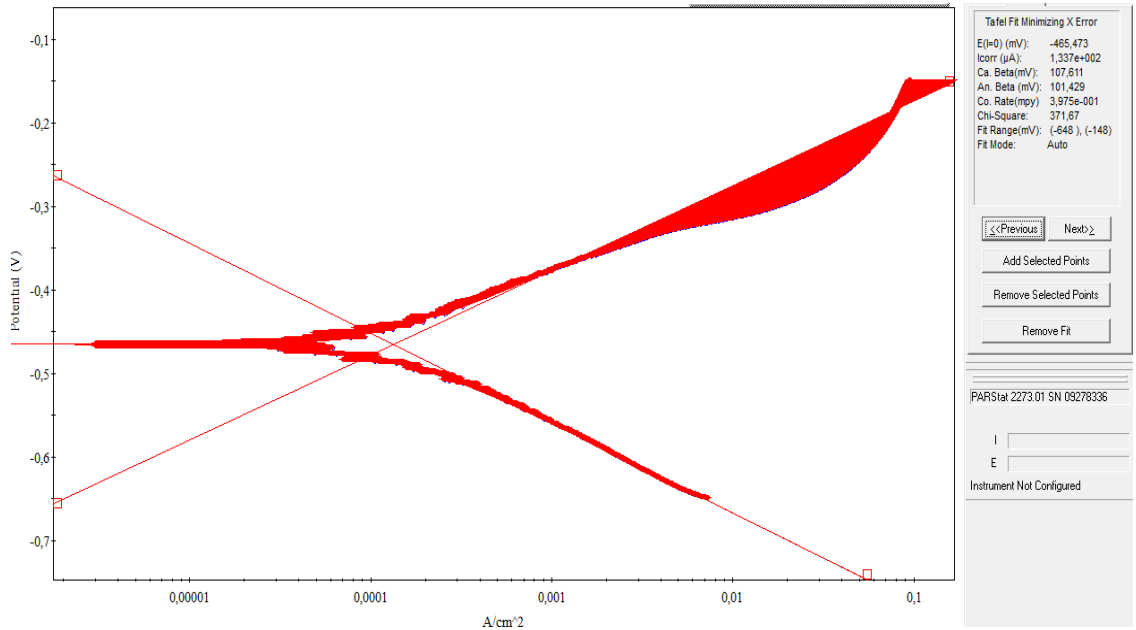
**Şekil 3.19.** 10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımlarla kaplanan ve kaplanmamış çeliğin 0,5 M HCl içerisindeki korozyon davranışları

Bu çalışmada çeliğin ve kaplamaların korozyon durumu incelendiğinde kaplamaların çeliği anodik yönde koruduğunu göstermektedir. Bundan önce yapılan 0,1 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akım değerinde yapılan kaplamada potansiyel değeri -546,7 mV, 10 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan kaplamanın korozyon potansiyel değeri -465,4 mV ve 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan kaplamanın potansiyel değeri -466,5 mV olduğu görülmüştür. Bu durumda korozyona karşı en iyi koruyabilen kaplamanın 10 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla yapılan kaplama olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada yapılan kaplamaların tafel eğrileri ve korozyon değerlerini gösteren grafikler aşağıda verilmektedir.



**Şekil 3.20.** 100 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan tafel eğrisi



**Şekil 3.21.** 10 mA/cm<sup>2</sup> sabit akımla kaplanan çeliğin 0,5 M HCl içerisinde alınan tafel eğrisi

**Çizelge 3.5.** 10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup> lik sabit akımlarla kaplanan çeliğin korozyon karakteristikleri

Akım şiddeti (mA/cm <sup>2</sup> )	E(I=0) (mV)	I <sub>corr</sub> (µA)	Ca.β (mV)	An.β (mV)	Co. Rate (mpy)	Chi. Square	Fit range (mV)
10	-465,468	129,3	106,462	100,891	0,3846	382,49	(-648) (-148)
100	-468,376	53,96	96,035	73,363	0,1604	401,76	(-709) (-269)

Çizelge 3.5’de görüldüğü gibi 10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup> İ<sub>kor</sub> değerleri çeliğinkinden çok daha azdır. İ<sub>kor</sub> değerinin düşük olması çelik yüzeyinde pasif filmin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Pasif film çelikte korozyona karşı güçlü bir direnç sağlamıştır. Bu çalışmada 0,1 mA/cm<sup>2</sup>’de yapılan kaplama işleminde İ<sub>kor</sub> değeri 425 mV/s, 10 mA/cm<sup>2</sup>’de yapılan kaplamada İ<sub>kor</sub> değeri 129 mV/s ve 100 mA/cm<sup>2</sup>’lik akım değerinde yapılan kaplama işleminde ise İ<sub>kor</sub> değeri 53,96 mV/s olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla PANİ film kaplama İşlemi 4140 çeliklerinde sabit akım değerleri arttıkça korozyon direncinin de arttığını göstermektedir.

10 ve 100 mA/cm<sup>2</sup>’lik akım şiddetlerinde yapılan PANİ kaplama işlemlerindeki korozyon karakteristiklerine bakıldığında E<sub>kor</sub> değerlerinin negatif değerlere doğru kaydığı gözlenmektedir.

Bu çalışmadaki PANİ kaplama işlemlerinde β<sub>a</sub> ve β<sub>c</sub> değerlerinin de azaldığı görülmektedir. Bu durum da filmin iletken bir yapıda çeliği koruduğunu göstermektedir

10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup>’lik akım şiddetlerindeki korozyon etkinliklerinin değerleri aşağıdaki Çizelgelerde verilmektedir.

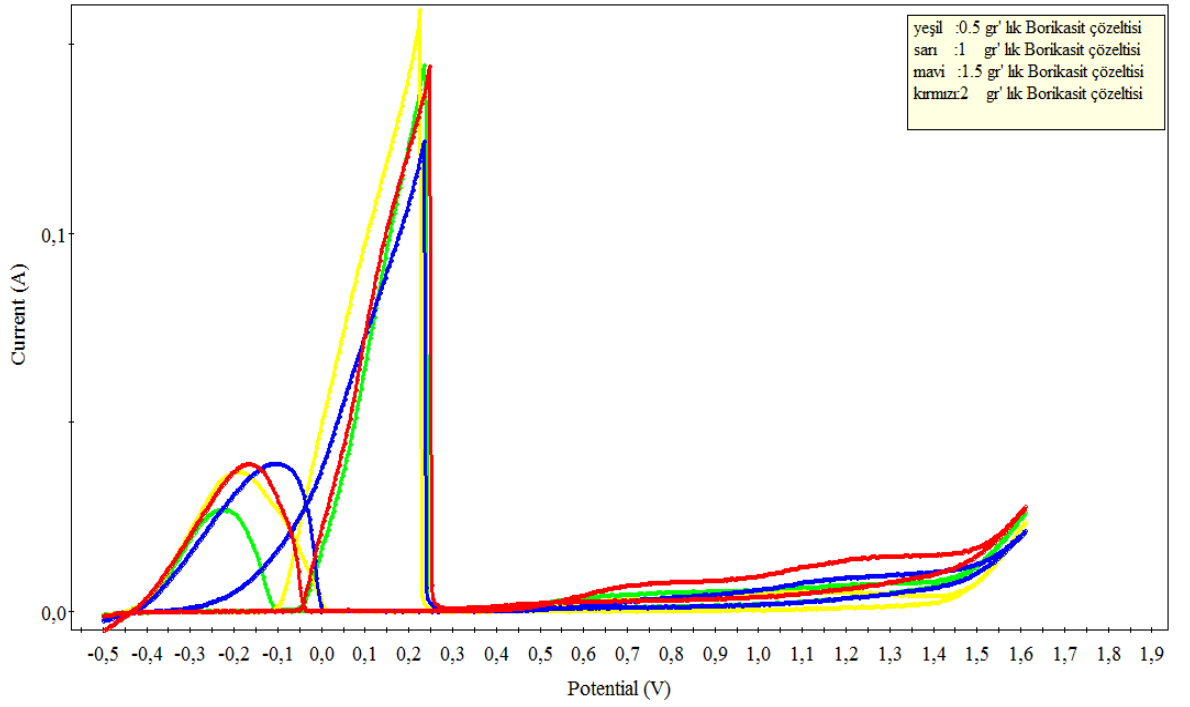
**Çizelge 3.6.** 10mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım şiddetlerindeki PANİ filmlerinin kaplama etkinlikleri

<b>Akım Şiddeti</b> (mA/cm <sup>2</sup> )	<b>E(I=0)</b> (mV)	<b>I<sub>corr</sub></b> (µA)	<b>B<sub>c</sub></b> (mV)	<b>β<sub>a</sub></b> (mV)	<b>Korozyon</b> <b>Hızı (mpy)</b>	<b>Kaplama</b> <b>Etkinlikleri</b>
<b>10</b>	-465,468	129,3	106,462	100,891	0,3846	76,83
<b>100</b>	-468,376	53,96	96,035	73,363	0,1604	82,79

Burada 0,1 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım değerinde kaplama etkinliği 23,70, 10mA/cm<sup>2</sup>'lik akım değerinde kaplama etkinliği 76,83 ve 100 mA/cm<sup>2</sup>'lik akım değerinde ise kaplama etkinliğinin 82,79 olduğu görülmektedir. Dolayısıyla akım değerleri arttıkça kaplama etkinliklerinin de attığı gözlenmiştir.

### **3.7. Çeliğin 0,3 M Okzalik asit ve 0,5/1/1,5/2 gr H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> İçerisindeki Analizi**

Bu çalışmada solüsyon oda sıcaklığında 0,3 M 30 ml okzalik asit içerisinde 0,5 gr, 1gr, 1,5 gr ve 2 gr H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ayrı ayrı homojen hale gelinceye kadar çözdürülüp dönüşümlü voltametri yöntemi ile kaplama yapılmıştır. Yapılan bu kaplamaların dönüşümlü voltagramları üst üste getirilerek Şekil 3.22.'de verilmektedir.



**Şekil 3.22.** 30 ml 0,3 M okzalik asit içerisinde 0,5/1/1,5/2 g  $H_3BO_3$  çözdürülerek hazırlanan çözeltinin dönüşümlü voltametri de alınan grafiği

Bu ortamda denge potansiyelinden itibaren anodik yönde elde edilen akım-potansiyel eğrisinden de anlaşılacağı gibi çelik;

0,5 g'lık  $H_3BO_3$  çözeltisinde yapılan kaplama -400 mV'tan -120 mV'a kadar aktif bölgede bulunmaktadır. -120 mV'tan 1218 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -230 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 234 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

1 g'lık  $H_3BO_3$  çözeltisinde yapılan kaplama -403 mV'tan 10,5 mV'a kadar aktif bölgede bulunurken, 10,5 mV'tan 1230 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -200 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 226 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

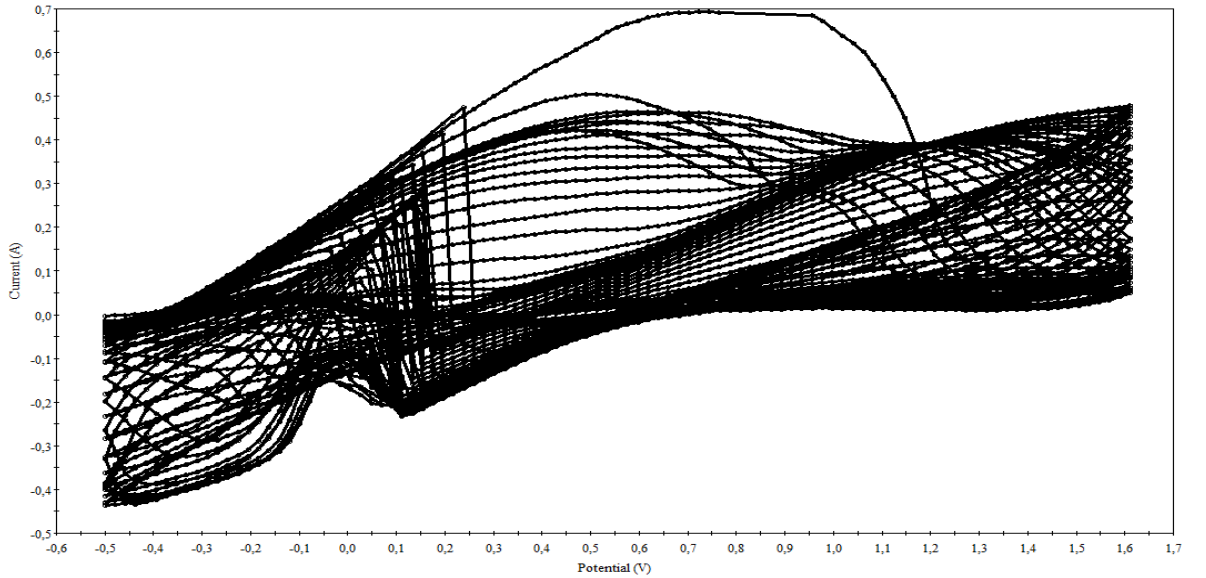
1,5 g'lık  $H_3BO_3$  çözeltisinde yapılan kaplamada -403 mV' tan 10,5 mV'a kadar aktif bölgede bulunmakta ve 10,5 mV'tan 1440 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -99,3 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 234 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

2 g/lık  $H_3BO_3$  çözeltisinde yapılan kaplama, -403 mV'tan -40,2 mV'a kadar aktif bölgede ve -40,2 mV'tan 1440 mV'a kadar pasif özellik ve daha sonra da transpasif özellik göstermektedir. İleri yöndeki taramada -167 mV'da oksitlenme pasifleşme piki ve geri dönüşte 247 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir.

Borik asit miktarını 0,5 g/l'den 1,5 g/l'ye artırılması pasifleşme bölgesinde bir artışa ve akım bitiş çizgisinde ise düzenli olarak bir azalmaya neden olarak anilin depolanmasına olumlu bir katkıda bulunmuştur. 2 g/l'ye çıkarmak hem pasiflik bölgesinde bir düşmeye hem de akım bitiş çizgisinde bir artışa sebep olmuştur. 1,5 g/l üzerinde ki artışın depolama açısından faydalı olmadığı göstermiştir.

### 3.7. Anilin'in $H_2SO_4$ İçerisinde Çözünmesiyle Yapılan PANİ Kplama İşlemi

Solüsyon oda sıcaklığında 0,1 M anilin, 1 M  $H_2SO_4$  ve 20 ml saf suyun homojen hale gelinceye kadar karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu çözeltide, AISI 4140 çeliği üzerine dönüşümlü voltametri yöntemiyle 50 mV/s'lik tarama hızıyla 50 dönüşüm yaptırılarak kaplama yaptırılmıştır. Bu kaplamanın anodik yöndeki potansiyel- akım grafiği Şekil 3.23'de gösterilmektedir.



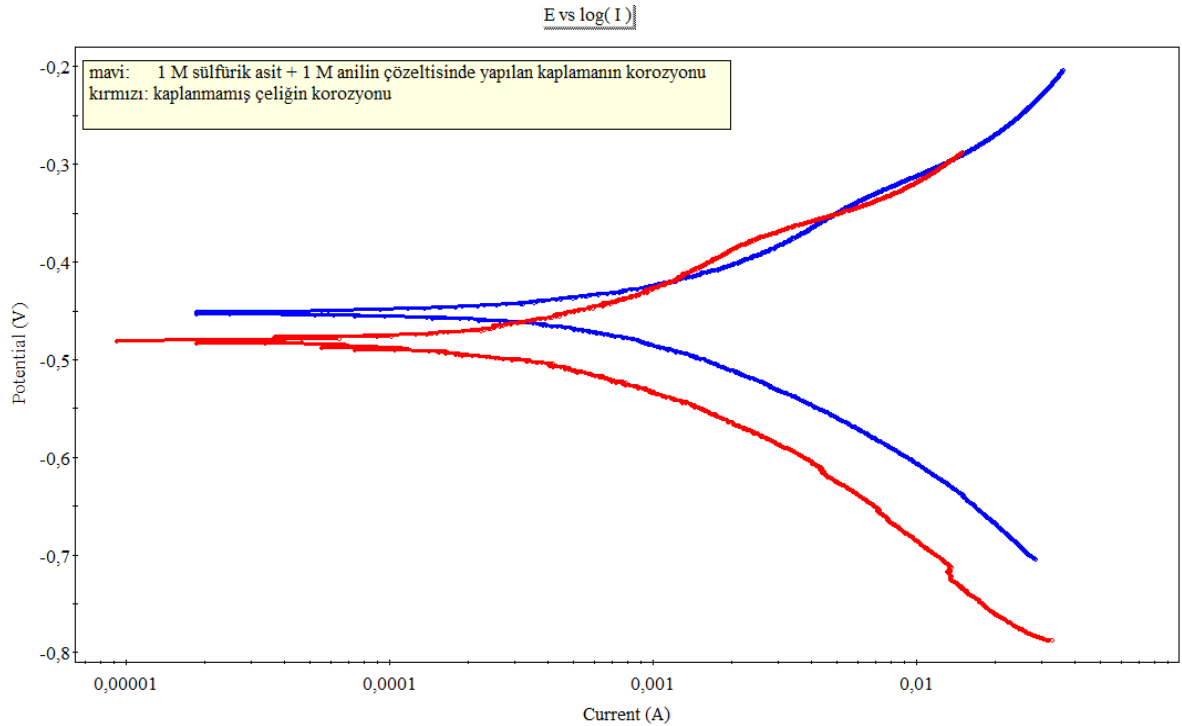
Şekil 3.23. 0,1 M anilin+0,5 M 20 ml sülfürik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen kaplamanın 50 dönüşümlü potansiyel-akım grafiği

Bu çalışmada PANİ' nin anodik yönde alınan grafiğindeki ilk dönüşümünde alınan sonuçlara bakıldığında açık devre potansiyeli  $E_{(ocp)}$  -500 mV'tur. -395 mV ile 1480 mV

potansiyel aralığında pasif bölgede olduğu görülmektedir. Dönüşüm sayısı arttıkça pasif bölge alanı da daralmaktadır. Bunun nedeni her bir dönüşümde çelik üzerine ince bir film kaplamanın oluşmasıdır. Dolayısıyla yüzey pasifleştikçe pasifleşme piki küçülmektedir. Aktif bölge alanında ise dönüşüm sayısı arttıkça aktif bölge aralığı genişlemektedir. Ve bitiş noktasındaki tepecik küçülmektedir. Buda kaplamanın iyi sonuç verdiği anlamına gelmektedir. Geri dönüşteki pasif bölgede oluşan pikte dönüşüm sayısının arttıkça küçülmektedir.

### 3.8.1. Anilinin 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İçerisinde Çözünmesiyle Yapılan PANİ Kaplamanın Korozyonu

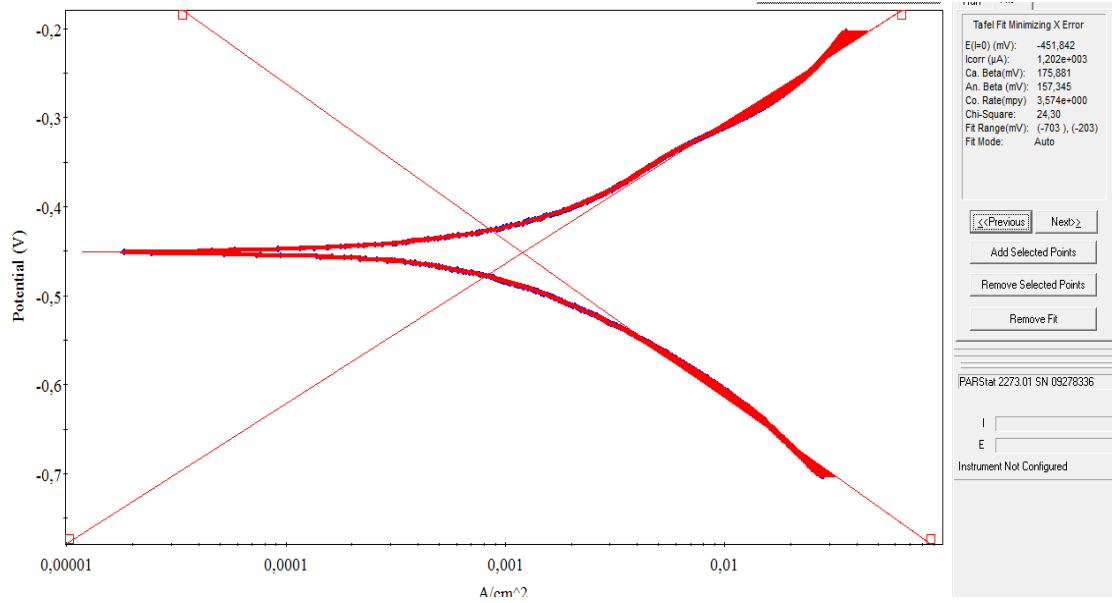
Bu çalışmada 1 M 20 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde 0,1 M anilinin çözdürülmesiyle elde edilen solüsyon içerisinde 50 mV/s'lik tarama hızıyla 50 dönüşüm yaptırılarak kaplanan AISI 4140 çeliği 0,5 M HCl çözeltisi içerisindeki korozyona uğratıldı. Korozyon davranışını anlatan grafik Şekil 3.24'de kaplanmamış çelik ile üst üste getirilerek gösterilmektedir.



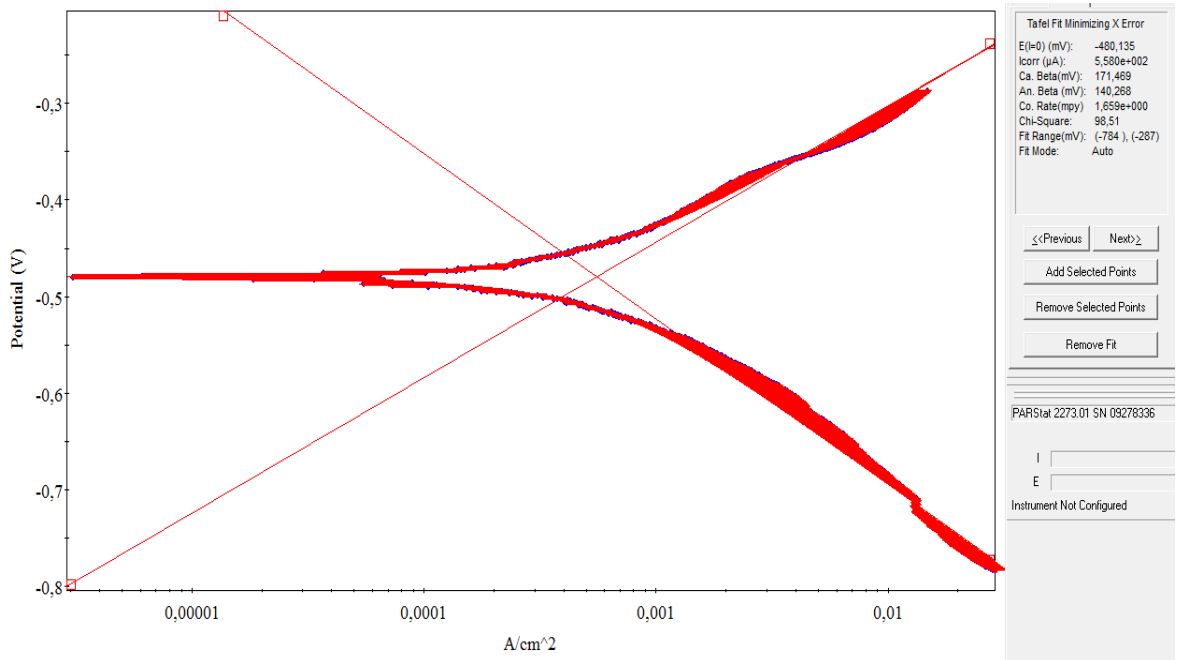
**Şekil 3.24.** 0,1 M Anilin+1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 50 mV/s'lik tarama hızıyla 50 dönüşüm yaptırılarak elde edilen kaplamanın ve kaplanmamış çeliğin 0,5 M HCl çözeltisi içerisindeki tafel grafiği

Burada kaplanmış çeliğin korozyon değeri kaplanmamış çeliğin korozyon değerine göre daha pozitif yönde olduğu görülmektedir. Bu da bu kaplamanın çeliği çok uzun bir süre koruyacağını göstermektedir.

Kaplanmış ve kaplanmamış çeliğin tafel eğrisini ve korozyon değerlerini gösteren grafik Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da verilmektedir.



Şekil 3.25. 0,1 M Anilin+1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonu içerisinde kaplanan 4140 çeliğinin 0,5 M HCl içerisindeki tafel eğrisi





### Şekil 3.26. Kaplanmamış 4140 çeliğinin tafel eğrisi

Şekil 3.24’de PANİ filminin ve 4140 çeliğinin korozyon eğrileri görülmektedir. 0,1 M anilin+1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonunda 50 mV/s’lik tarama hızıyla çelik üzerine kaplanan PANİ’nin korozyon karakteristiği Çizelge 3.7’de gösterilmektedir.

**Çizelge 3.7.** 0,1 M Anilin+1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solusyonunda yapılan kaplamanın tafel grafiğinin sayısal değerleri

Tarama Hızı (mV/s)	E(I=0) (mV)	I <sub>kor</sub> (µA)	Ca.β (mV)	An.β (mV)	Co. Rate (mpy)	Chi. Square	Fit range (mV)
50	-451,842	1202	175,881	157,345	3,574	24,30	(-703)(-203)

Bu çalışmada PANİ’nin I<sub>kor</sub> değerinin 1202 µA olduğu görülmüştür. Çeliğin I<sub>kor</sub> değeri ise 558 µA’ dir. I<sub>kor</sub> değerinin yüksek olması bize filmin iletken olarak çeliği iyi kaplamadığını gözenekli yapıda olduğunu gösterir. PANİ+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaplı çeliğin E<sub>kor</sub> değeri kaplamasız çeliğin E<sub>kor</sub> değerine göre daha küçük bir farkla pozitif yöne kaydığını gözlenmiştir. β<sub>a</sub> ve β<sub>c</sub> değerlerinin de arttığı gözlenmektedir. β<sub>a</sub> ve β<sub>c</sub> değerlerinin artmasında filmin iletken bir yapıda sıkı bir koruma sağlamadığını göstermektedir.

Bu çalışmada yapılan kaplama işleminden sonra alınan korozyon değerleriyle hesaplanan kaplama etkinliği Çizelge 3.8’deki gibi hesaplanmıştır.

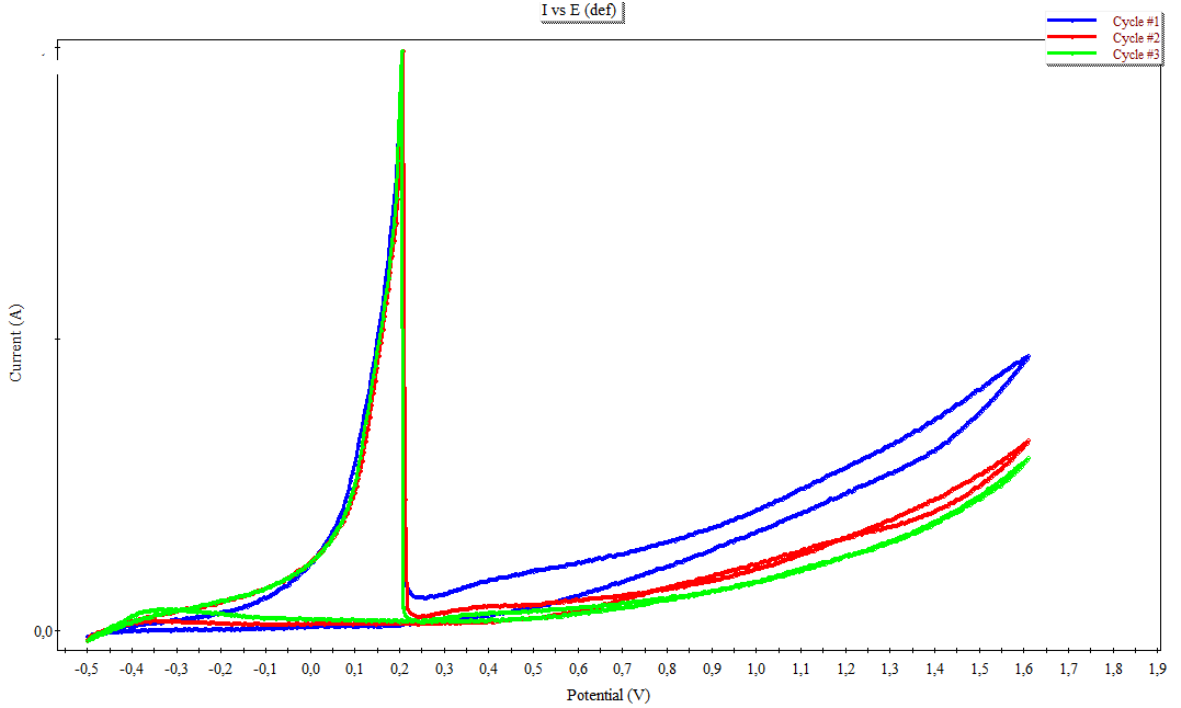
**Çizelge 3.8.** 0,1 M Anilin+1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solusyonunda yapılan kaplamanın etkinliğinin hesaplanması

Tarama Hızı (mV/s)	E(I=0) (mV)	I <sub>kor</sub> (µA)	β <sub>c</sub> (mV)	β <sub>a</sub> (mV)	Korozyon Hızı (mpy)	Kaplama Etkinliği
50	-451,842	1202	175,881	157,345	3,574	-115,41

### 3.9. 0,3 M Okzalik Asit İçerisinde 0,1 M Anilin İle Yapılan PANİ Kaplamadan Sonra 0,3 M Okzalik Asit İçerisinde Kaplama

Bu çalışmada 0,3 M 50 ml okzalik asit içerisinde 0,1 M 0,45 ml anilinin çözdürülmesi ile elde edilen solüsyonda 4140 çeliği üzerine PANİ kaplandı. Bu işlemten sonra

kaplanmış çelik 30 ml okzalik asit içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle 10 mV/s'lik tarama hızıyla tekrar kaplama yaptırıldı. Alınan dönüşümlü voltametri grafiği Şekil 3.25'de gösterilmektedir.

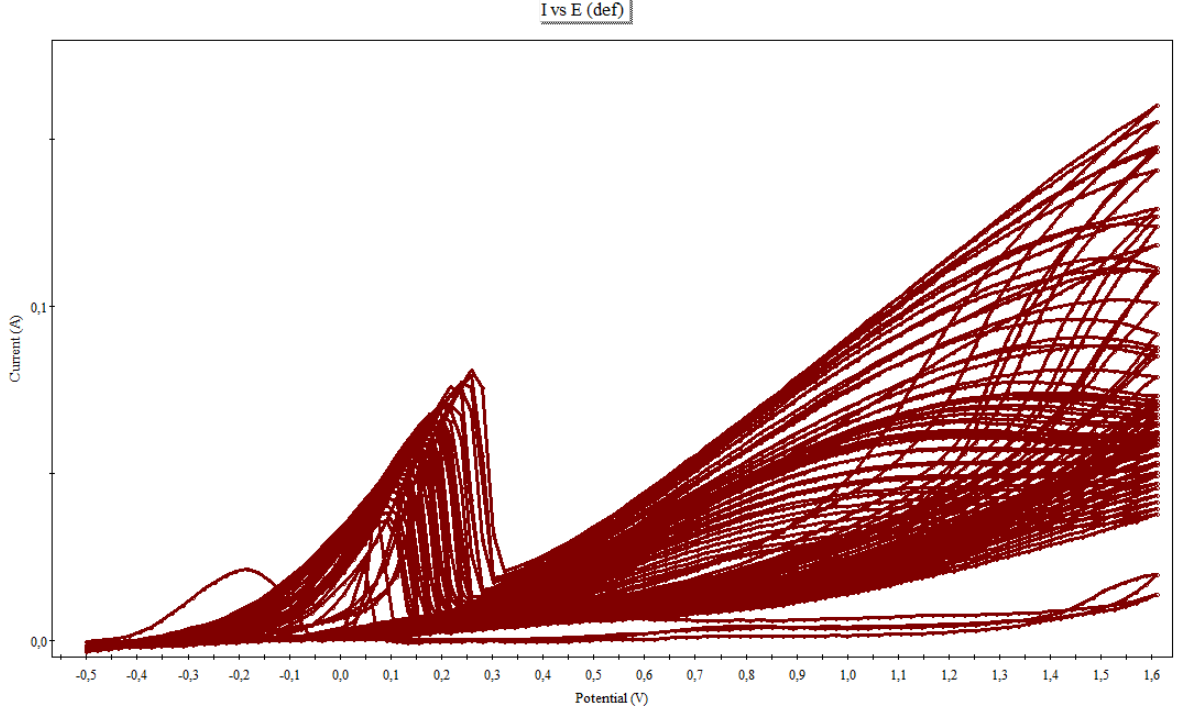


**Şekil 3.27.** 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit içerisinde yapılan kaplamadan sonra 0,3 M okzalik asit içerisinde alınan 3 dönüşümlü voltagramı

Şekil 3.27'e bakıldığında aktif bölge bulunmamaktadır. Yani oksitlenme pasifleşme piki görülmemektedir. Çelik yüzeyi daha önce bir filmle kaplandığı için sadece yeniden pasifleşme piki görülmektedir. Geri dönüşlerde 208 mV'ta tekrar pasifleşme piki görülmektedir. Tekrar pasifleşme pikleri her bir dönüşümde daha da küçülmüştür. Bitiş noktasının akım değeri de küçülmüştür. Yani aşağı kaymıştır.

### 3.10. 4140 Çeliğinin 0,3 M Okzalik Asit İçerisinde 0,1 M Anilinin Analizi

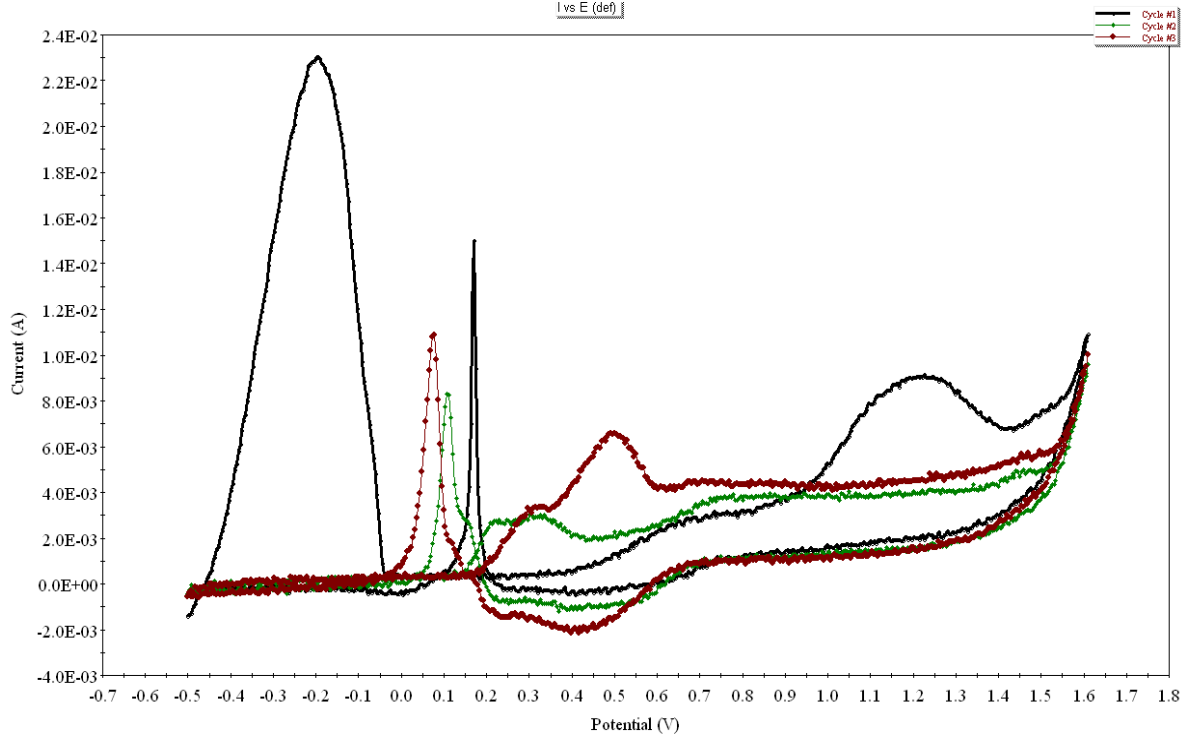
Çözelti oda sıcaklığında 0,3 M 50 ml okzalik asit içerisinde 0,1 M 0,45 ml anilinin çözdürülmesi ile elde edilmiştir. AISI 4140 çeliği bu çözelti içerisine daldırılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile 50 mV/s'lik tarama hızıyla 50 dönüşüm yaptırılarak çelik yüzeyine kaplama yaptırıldı.



**Şekil 3.28.** 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit 50 mV/s de 50 dönüşüm yaptırılarak elde edilen kaplamamanın grafiği

Bu yöntemle kaplanan anilinin okzalik asit çözeltisi içerisindeki davranışını belirlemek amacı ile 3 dönüşüm yaptırılarak elde edilen voltagramlar Şekil 3.29'da verilmektedir.

Bu çalışma -500 mV ile 1600 mV potansiyel aralığında yapılmıştır. 1600 mV'un seçilmesindeki amaç çeliğin transpasif bölgeye ulaşarak çözünmesini önlemektir (Hasanov, 2008). Çelik elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak PANİ filminin oluşumunu gösteren 3 dönüşümlü voltamogramları Şekil 3.29'da gösterilmektedir.

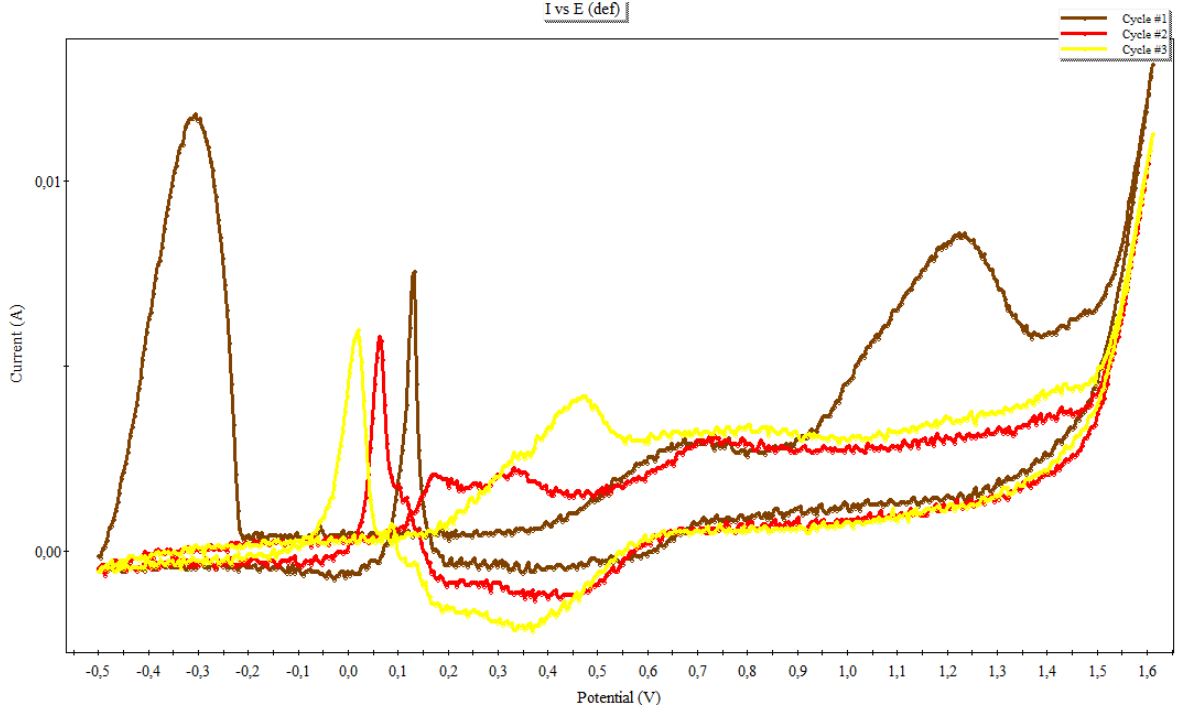


**Şekil 3.29.** 0,3 M okzalik asit içerisinde 0,1 M anilin çözdürülmesi ile hazırlanan çözeltide çelik yüzeyine 10 mV/s'lik tarama hızı 3 dönüşüm yaptırılarak yapılan kaplamanın dönüşümlü voltametri grafiği

Bu 3 çevrimde denge potansiyelinden itibaren ileri yöndeki taramada tam bir oksitlenme piki gözlenmiştir ve yüzeyin PANİ ile kaplandığı bu grafikten anlaşılmaktadır. Akım yoğunluğundaki bu küçük değişimden PANİ kaplı çelik yüzeyinde bir birikimin olduğu düşünülmektedir. Daha sonraki çevrimlerde ise akım yoğunluğundaki değerler giderek azalmaktadır. PANİ kaplama işlemi için tarama hızı 10 mV/s olarak seçilmiştir.

### **3.11. 4140 Çeliğine 0,1 M Anilin+0,3 M Okzalik Asit+0,08 g/50ml H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Solüsyonunda Yapılan Kaplama**

Bu çalışmada daha önce yapılan 0,1 M anilin ve 0,3 M okzalik asit içerisinde yapılan PANİ kaplama işlemine inhibitörün etkisi araştırılmıştır.



**Şekil 3.30.** 0,1 M anilin+0,3 M okzalik asit+1,6 g/l  $H_3BO_3$  çözeltisi içerisinde 10 mV/s'lik tarama hızıyla 3 dönüşümlü voltametri grafiği

Potansiyel aralığı yine -500 mV ile 1600 mV olarak seçilmiştir. İnhibitör eklenmiş solüsyonla eklenmemiş solüsyonun pasifleşme piki hemen hemen aynı potansiyel aralığına sahip fakat  $H_3BO_3$  eklenmiş solüsyondaki pikin akım değeri daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada günümüzdeki değeri hem madden hem de manen yüksek olan paslanmaz çeliklerin daha uzun ömürlü olabilmesi için paslanmaz çeliğin yüzeyini kaplayabilen, iletkenliğin devamını sağlayan ve onu korozyona karşı uzun süre koruyabilen polimer filmler üretildi.

Öncelik olarak polimer üretmek için eldeki monomer değerine karşılık çözücü ortam olarak 0,5 M oksalik asit belirlendi. Yapılan çalışmanın sonuçlarının literatür çalışmalarıyla uygunluğu tespit edilerek kaplama işlemleri gerçekleştirildi.

Bu filmler ilk olarak AISI 4140 paslanmaz çeliğin yüzeyine farklı tarama hızlarıyla sentezlendi. Üretilen filmlerin yüzeye tam olarak yapışık ve iletken olduğu tespit edildi. Bu çalışmada hızlar arttıkça korozyona karşı direncin azaldığı gözlemlendi. Korozyona karşı en iyi direnç sağlayan kaplamanın 25 mV/s'de yapılan kaplama olduğu belirlendi.

Daha sonra filmler akım değerini sabit tutarak AISI 4140 paslanmaz çelik yüzeyine sentezlendi. Filmlerin yüzeye tam olarak yapışık ve iletken olduğu görüldü. Bu çalışmada en yüksek korozyon direncini gösteren kaplamanın 0,2 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla üretilen kaplama olduğu belirlendi.

10 mA/cm<sup>2</sup> ve 100 mA/cm<sup>2</sup>'de filmler üretilip korozyon dirençleri karşılaştırıldı. Ve bu çalışmada 10 mA/cm<sup>2</sup>'lik sabit akımla üretilen filmin korozyona karşı üstün direnç sağladığı gözlemlendi. Bu çalışmada her iki akımla üretilen filmlerin tafel eğrisinden korozyon potansiyellerinin 4140 paslanmaz çeliğinkinden yüksek olduğu tespit edildi.

Polimer filmlerini üretmede korozyona karşı korunmada inhibitör etkisini incelemek için çözelti içerisine farklı miktarlarda H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> inhibitörü ekleyerek kaplama etkisi incelendi ve bu çalışmada pasifleşme pikinin en yüksek değeri solüsyon içerisine 1 gr H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> eklenerek yapılan kaplama olduğu görüldü.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde anilin monomeri çözdürülerek AISI 4140 çeliği yüzeyinde polimer film üretildi. Bu filmin korozyon direncinin 4140 paslanmaz çeliğin korozyon direnciden yüksek olduğu gözlemlendi.

#### 4. KAYNAKLAR

- Akdağ, A.,” Polianilin, Poli(N-Metilanilin) ve Kopolimerlerinin Paslanmaz Çelik Yüzeyine Sentezi ve Korozyon Performansları”, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- Arı, N., “Elektrokimyasal Polarizasyon Yoluyla Yumuşak Çelik Yüzeyinde Biriktirilen Polianilinin Korozyon Özelliklerinin Farklı Kaplama Parametrelerine Göre incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , 2008.
- Armutçu, M., Sezer, E., 2008. Polivinilkarbazol Kaplamaların Paslanmaz Çelik Korozyonunun Önlemedeki Etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
- Asan, A., Aslan, B., Korkmaz, Ö., 2008. Polipirolle Korozyondan Koruma, XI. International Corrosion Symposium, 600-605, İzmir.
- Başbilen, B., “Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Deberry, D.W. 1985. J. Electrochemca Sociens, 132, 1022-1035
- Duran, B., Turhan, M.C., Bereket, G., Sarac, A.S., 2009. Electropolymerization, characterization and corrosion performance of poly(N-ethylaniline) on copper, Electrochimca Acta 55, 104-112.
- Durmuş, B., “Periyodik Asit Yükseltgeni İle Anilin, Pirol Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması” Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, 2010.
- Hasanov, R., Sadıkoğlu, M., Bilgiç, S., 2007. Electrochemical and quantum chemical studies of some schiff bases on the corrosion of steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Applied Surface Science Applied Surface Science 253, 3913-3917.
- Kalaycı, G., “Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve iletken Film Yapımı”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı, 2008.

- Karacif, K., Kıyak, T., İnem. B., 2010, Coating of aluminum with conducting polymer and investigation of the effect of corrosion on coating microstructure, Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Cilt 25, No 2, 235-241.
- Karahan İ. H., Çetinkara H.A,Güder H.S., 2008, “Electrodeposition and characterization of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in the presence of gelatine as additive” Transactions of the Institute of Metal Finishing 42.
- Karahan, İ. H., 2011, Study of the effect of boric acid on ZnCo alloy electrodeposition from acid baths and on the composition, morphology, and structure of the deposit, Transactions of the Institute of Metal Finishing Vol:89-No:2, p.99-103
- Keleş, H., “Yumuşak Çeliğin Asidik Ortamdaki Korozyonuna Bazı Organik Maddelerin İnhibitör Etkilerinin İncelenmesi” Doktora Tez Çalışması, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- Kurt, H.İ., “Tıg Kaynak Yöntemiyle Birleştirilen Östenitik Paslanmaz Çeliklerin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim dalı, 2006.
- Martyak, N.M., McAndrew, P., McCaskie, J.E. and Dijov, J., 2002, Electrochemical Polymerization Of Aniline From On Oxalic Acid Medium, Progress İn Organic Coatings 45: 23-32.
- Öztürk, U., “Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin Kaplama ve Nikel Kaplama Üzerine Polianilin Kaplamanın 304 Çeliğinin Korozyon Davranışına Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. Ve Yazıcı, B., 2004, İncvestigation of Corrosion Behaviour Of Stailnless Steel coated with polyaniline via Electrochemical İmpedance Spectroscopy Progress İn Organic Coatings 51: 47-54.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. Ve Yazıcı, B., 2006a, The Electrochemical synthesis of polianiline on stainless steel and its Corrosion Performance, Current Applied Physics 6: 1-9.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. Ve Yazıcı, B., 2006b, The corrosion Behviour of Polyaniline coated stainless steel in acidic Solution, Thin Solid Films 496: 431-437.



- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance ,Thin Solid Films 496, 431-437.
- Palmanak, E., “6-Amino-m-Kresol Polimerinin Bakır Ve Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi Ve Korozyon Performansının İncelenmesi”, Doktora Tez çalışması ,Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- Sazou, D. And Georgolios, C., 1997. Fotmaion of conducting polyaniline coatings on Iron surface by Electropolimerization of Aniline in Aqueous Solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry 429: 81-93.
- Sazou, D., 2001, Electrodeposition of Ring Substitued Polyanilines on Fe Surfaces from Aqueous Oxalic Asit Solutions and corrosion protection of Fe, Synthetic Metals 118:133-147.
- Şerifoğlu, O., “Zn-Cr Alaşımlarının Elektropolama Metodu ile Üretimi, Korozyon Ve Yapısal Özelliklerine Jelatinin Etkisi”, Yüksek Lisans Tez çalışması, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- Tan. C. K., Blackwood, D. J., 2003, Corrosion protection by multilay- ered conducting polymer coatings. Corrosion Sciences 45. 545-450.
- Toptaş, N.,“Anilin Ve Poliakrilonitril Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi İle İletken Kompozit Lif Hazırlanması”, Yüksek Lisans Tez Çalışması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, 2006.
- Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004. Corrosion Sciens, 46, 2743-2746.
- Tüken, T., Yazıcı B. and Erbil, M., 2006. A new multilayer coating for mild steel protection, Program synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media, Journal of Electroanalytical Chemistry Surface Coating Technology 200, 4802-4806.
- Tüken, T, Arslan, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004. The Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole/Polyphenol Multilayer Coating, Corrosion Science 46, 2743-2747.
- Ulutaş, Ü., “ZnCrCo Alaşım Filmlerinin Elektrokimyasal Depolama Yöntemi İle Üretimi, Karakterizasyonu Ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

- Yakar, E., Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol Ve Polianilin İle Kaplanmış Alüminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Farklı Anyonların Etkileri”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- Yağan, A., Pekmez, N. Ö., Yıldız, A., 2006, Yumuşak çelik üzerine poly(N-methilanilin) ve Poly(N-ethilanilin) kaplamaların NaCl çözeltisinde uzun dönem korozyon davranışı, *Electrochemical Acta* 51, 2949-2954.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Gülseren KOÇ AKA

**Doğum Yeri** : Gaziantep

**Doğum Tarihi** : 08.07.1985

**Medeni Hali** : Evli

**Yabancı Dili** : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Okul, Mezuniyet Yılı, Şehir)**

**Orta Öğretim** : Arif Nihat Asya Lisesi, 2002, GAZİANTEP

**Lisans** : Gaziantep Üniversitesi Kilis Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü,  
2008, KİLİS

**Yüksek Lisans:**

**Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:** Özel bir eğitim kurumu