



T.C.

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO KAPLANMIŞ SANAYİ ÇELİĞİNİN KOROZYON
PERFORMANSINI ARTIRMAK İÇİN UYGULAMALAR**

İSMAİL ALKAYA

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

ARALIK-2016



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO KAPLANMIŞ SANAYİ ÇELİĞİNİN KOROZYON
PERFORMANSINI ARTIRMAK İÇİN UYGULAMALAR**

İSMAİL ALKAYA

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY
ARALIK-2016

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

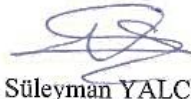
**ÇİNEKO KAPLANMIŞ SAHAP'İ ÇELİCİNİN KOROZYON
PERFORMANSINI ARTIRMAK İÇİN UYGULAMALAR**

İSMAİL ALKAYA
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 08/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan


Yrd. Doç. Dr. Abdurrahman AKDAĞ
Üye


Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir
Proje No: 205

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

08/12/2016

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

İsmail ALKAYA

ÖZET

ÇİNKO KAPLANMIŞ SANAYİ ÇELİĞİNİN KOROZYON PERFORMANSINI ARTIRMAK İÇİN UYGULAMALAR

Bu çalışmada, Zn kaplanmış sanayi çelik yüzeyine sodyum okzalat çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile homopolimer ve Cr^{+6} veya Cr^{+3} oksit tabakalar üst katman olarak kaplanmışlardır. Elektrotların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman ($E_{\text{ocp}}-t$) eğrileri kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda PANI film çinko kaplı karbon çelik yüzeyinde uzun bekleme sürelerinde bile korozif ürünlere karşı etkin bir bariyer özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

2016, 109 sayfa

Anahtar Kelimeler: Korozyon, galvaniz, elektrog galvaniz, polianilin, çinko kaplama

ABSTRACT

APPLICATIONS TO IMPROVE THE CORROSION PERFORMANCE OF ZINC PLATED INDUSTRIAL STEEL

In this study, PANI homopolymer film and Cr^{+6} or Cr^{+3} oxide layer were deposited as top coat on the Zn plated industrial steel surface using cyclic voltammetry technique in sodium oxalate aqueous solution. Corrosion performances of uncoated and coated electrodes were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), anodic polarization and open circuit potential-time techniques. The results of these studies showed that PANI film was exhibited significant physical barrier behavior on Zn metal plated carbon steel, in longer exposure time.

2016, 109 page

Key words: Corrosion, galvanize, electrogalvanize, polyaniline, zinc plating

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımın tüm aşamalarında destek vererek yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a saygıyla teşekkürlerimi sunarım. Hayatıma girdiği andan itibaren her türlü desteğini esirgemeyen, fedakarlıklarıyla ailemizi bir arada tutan, okul ve iş hayatımda sürekli yanımda olan sevgili eşim Gülhan ALKAYA'ya, yüksek lisans dönemimde deneysel ve tez çalışmamda özveri ve katkılarından dolayı J.Natalie YASMİN'e, Taşkın ÇAMURCU'yave Fatma ÇOLAK'a iş hayatımın başında bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösteren Bekir EJDER hocama teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	
1.1. Korozyon.....	1
1.1.1. Korozyonun Tanımı, Oluşumu ve Önemi.....	1
1.1.2. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar.....	3
1.1.2.1. Tesisin servis dışı kalması.....	3
1.1.2.2. Ürün kaybı.....	4
1.1.2.3. Ürün kirlenmesi.....	4
1.1.2.4. Boya ve kaplamalar.....	4
1.1.2.5. Korozyon için alınan aşırı önlemler.....	4
1.1.3. Korozyon Türleri.....	4
1.1.3.1. Korozyon Mekanizmasına Göre Korozyon Türleri.....	4
1.1.3.1.1. Fiziksel Korozyon.....	5
1.1.3.1.2. Kimyasal Korozyon.....	5
1.1.3.1.3. Elektrokimyasal Korozyon.....	5
1.1.3.2. Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri.....	6
1.1.3.2.1. Genel korozyon.....	6
1.1.3.2.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu.....	7
1.1.3.2.3. Aralık korozyonu.....	7
1.1.3.2.4. İplik biçimindeki (filiform) korozyon.....	8
1.1.3.2.5. Çukurcuk korozyonu.....	8
1.1.3.2.6. Taneler arası korozyon.....	9
1.1.3.2.7. Tane içi korozyon.....	10
1.1.3.2.8. Kaplama Altı (Tabakalaşma) Korozyonu.....	10
1.1.3.2.9. Seçimli aşınma.....	10
1.1.3.2.10. Sürtünme korozyonu.....	11
1.1.3.2.11. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri.....	11
1.1.4. Demirin Korozyonu.....	13
1.1.4.1. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu.....	13
1.1.5. Galvanizli Saclarda Korozyon.....	15
1.1.5.1. Beyaz Pas.....	15
1.1.5.2. Kırmızı Pas.....	16
1.1.6. Korozyonu Önleme Teknikleri.....	18
1.1.6.1. İnhibitör.....	18
1.1.6.2. Malzeme Seçimi.....	18
1.1.6.3. Tasarım.....	19
1.1.6.4. Ortamın Değiştirilmesi.....	19
1.1.6.5. Anodik Koruma.....	19
1.1.6.6. Katodik Koruma.....	20
1.1.6.7. Metalik Kaplamalar.....	21
1.1.6.7.1. Elektro Galvanizleme Yöntemi.....	21
1.1.6.7.2. Sürekli Sıcak Daldırma ile Galvanizleme.....	21
1.1.7. Galvanizli Sacların Korozyondan Korunması.....	22
1.1.7.1. Cr ⁺⁶ (Hexavalent Krom) Tipi Pasivasyon.....	23
1.1.7.2. Cr ⁺³ (Trivalent Krom) Tipi Pasivasyon.....	24

1.1.7.3. Koruyucu Yağ (RPO) uygulanması.....	25
1.2. Polimer Kimyası.....	26
1.2.1. Genel Bilgiler.....	26
1.2.2. Tarihsel Gelişim.....	27
1.2.3. İletken Polimerler.....	28
1.2.4. Elektronik İletken Polimerler.....	30
1.2.4.1. Elektronik İletken Polimerlerin Sentezi ve Yapısı.....	30
1.2.4.2. Yükleme Prosesinin Doğası.....	34
1.2.4.3. İletken Polimer Kaplı Elektrotlarda Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	35
1.2.5. Polianilin.....	37
1.2.5.1. Polianilinin Tarihçesi.....	37
1.2.5.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması.....	39
1.2.5.3. Polianilinin Sentezi.....	40
1.2.5.3.1. Kimyasal Sentez.....	40
1.2.5.3.2. Elektrokimyasal Sentez.....	41
1.2.5.4. Polianilin Oluşum Mekanizması.....	43
1.2.5.5. Polianilinin Kullanım Alanları.....	45
1.2.5.5.1. Şarj Olabilen Pillerde.....	45
1.2.5.5.2. Elektrokromik Cihazlarda.....	45
1.2.5.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde.....	45
1.2.5.5.4. Elektronik Cihazlarda.....	46
1.2.5.5.5. Katalizör Olarak.....	46
1.2.5.5.6. İndikatör Olarak.....	46
1.2.5.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde.....	47
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	60
3.1. Materyal.....	60
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	60
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	60
3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar.....	61
3.2. Yöntem.....	62
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	62
3.2.2. Polianilin (Pani)'in Elektrokimyasal Sentez.....	63
3.2.3. Korozyon Testleri.....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	64
4.1. SENTEZ.....	64
4.1.1. Elektro galvaniz Tekniği ile Metal Kaplama.....	64
4.2. Elektropolimerizasyon.....	64
4.2.1. Sıcak Daldırma Galvaniz (SDG) ile Çinko Kaplanan Elektrot (YÇ/Zn _{SDG}).....	65
4.2.2. Elektro Galvaniz (EG) ile Çinko Kaplanan Elektrot (YÇ/Zn _{EG}).....	66
4.3. Alternatif Akım (AC) Empedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi.....	67
4.3.1. İşlem görmemiş SDG ve EG Elektrotlar.....	68
4.3.1.1. Sıcak Daldırma Galvanizli Elektrot (YÇ/Zn _{SDG}).....	68
4.3.1.2. Elektro Galvanizli Elektrot (YÇ/Zn _{EG}).....	69
4.4. Kaplama Yapılmış Elektrotlar.....	70
4.4.1. Sıcak Daldırma Galvaniz Elektrot (YÇ/Zn _{SDG}).....	71
4.4.1.1. Elektrotun Cr ⁺³ ile Pasivasyonu.....	71
4.4.1.2. Elektrotun Cr ⁺⁶ ile Pasivasyonu.....	71
4.4.1.3. Elektrot Yüzeyine Polianilin Kaplama (YÇ/Zn _{SDG} /Pani).....	72
4.4.1.4. Elektrotların Karşılaştırılması.....	73
4.4.2. Elektro Galvaniz Elektrot (YÇ/Zn _{EG}).....	75
4.4.2.1. Elektrotun Cr ⁺³ ile Pasivasyonu (YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺³).....	75
4.4.2.2. Elektrotun Cr ⁺⁶ ile Pasivasyonu (YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺⁶).....	75

4.4.2.3. Elektrot Yüzeyine Polianilin Kaplama (YÇ/Zn _{EG} /Pani).....	76
4.4.2.4. Elektrotların Karşılaştırılması.....	77
4.5. Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	79
4.5.1. YÇ/Zn _{SDG} Elektrotun Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	79
4.5.2. YÇ/Zn _{EG} Elektrotun Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	80
4.6. Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) İle Elektrot Yüzeyinde Beyaz Ve Kırmızı Pas Oluşumunun İzlenmesi.....	81
4.6.1. YÇ/Zn _{SDG} Elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) Bulguları.....	84
4.6.2. YÇ/Zn _{EG} Elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) Bulguları.....	86
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	87
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	94



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Galvanik Hücre (Eker, 2008).....	6
Şekil 1.2.	Homojen dağılımlı korozyon (www.corrosion-doctors.org).....	7
Şekil 1.3.	Perçinli bağlantıda aralık korozyonu (Üneri, 1998).....	7
Şekil 1.4.	Çukurcuk korozyonu (Eker, 2008).....	9
Şekil 1.5.	Paslanmaz çelikte tane sınırlarında krom karbür çökmesi (Eker, 2008).....	10
Şekil 1.6.	Erozyon Korozyonu(www.cheresources.com).....	12
Şekil 1.7.	Gemi pervanesinde kavitasyon (www.nmri.go.jp).....	13
Şekil 1.8.	Yüzeyinde Beyaz Pas oluşmuş bir baraka (Porter, F. C. 1994).....	15
Şekil 1.9.	Endüstriyel bir soğutma kulesi içi beyaz paslanmış profiller.....	16
Şekil 1.10.	Galvaniz yüzeyinde yoğun beyaz pas sonrası kırmızı pas oluşumları.....	17
Şekil 1.11.	Basit Bir Parça Elektro Kaplama Hücresi(Galvinfo Note 2.2).....	21
Şekil 1.12.	Sürekli Daldırma Yöntemi ile Galvanizleme Akış Şeması(Danieli Corporation 2010)...	22
Şekil 1.13.	Cr ⁺⁶ tipi pasivasyon ajanının reaksiyon mekanizması(Danieli Corporation 2010).....	24
Şekil 1.14.	Cr ⁺³ tipi pasivasyon ajanının reaksiyon mekanizması(Danieli Corporation 2010).....	24
Şekil 1.15.	Bazı metallerin ve iletken polimerlerin iletkenliklerinin sıra ile gösterimi.....	34
Şekil 1.16.	Leucomeraldinin dört yükseltgen hali(Green ve ark. 1913).....	38
Şekil 1.17.	Polianilinin kimyasal yapıları(Green ve ark., 1913).....	40
Şekil 1.18.	Anilin radikal katyonunun oluşumu.Anilin radikal katyonunun rezonans formları (Mohilner ve ark., 1962).....	44
Şekil 1.19.	İletken polianilinin oluşum mekanizması (Genies ve ark.1985).....	44
Şekil 3.1.	CHI 660b Electrochemical Workstation (www.ecel.ustc.edu.cn).....	60
Şekil 3.2.	Sheen FMC1000 Marka Salt Spray (Fog) Kabini.....	61
Şekil 4.1.	Metal kaplama sentez grafiği.....	64
Şekil 4.2.	YÇ/Zn _{SDG} elektrotun monomersiz ve 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalot +0,2 M amonyum okzalot çözeltisindeki birinci voltammogram eğrileri (a) ve YÇ/Zn _{SDG} elektrodun 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalot +0,2 M amonyum okzalot çözeltisindeki film gelişim eğrileri.....	65
Şekil 4.3.	YÇ/Zn _{EG} elektrotun monomersiz ve 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalot +0,2 M amonyum okzalot çözeltisindeki birinci voltammogram eğrileri (a) ve YÇ/Zn _{EG} elektrodun 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalot +0,2 M amonyum film okzalot çözeltisindeki gelişim eğrileri.....	67
Şekil 4.4.	YÇ/Zn _{SDG} elektrotun 48 saat (○) sonra ve 168 saat(□) sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	69
Şekil 4.5.	YÇ/Zn _{EG} elektrotun 48 saat (○) sonra ve 168 saat(□) sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	70
Şekil 4.6.	YÇ/Zn _{SDG} Elektrot (●) YÇ/ZnSDG/Cr ⁺³ Elektrot(■) a) 48 saat b) 168saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	71
Şekil 4.7.	YÇ/Zn _{SDG} Elektrot (●) YÇ/ZnSDG/Cr ⁺⁶ Elektrot(■) a) 48 saat b) 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	72
Şekil 4.8.	YÇ/Zn _{SDG} Elektrot (●) YÇ/ZnSDG/PaniElektrot(■) a)48 saat b)168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	73
Şekil 4.9.	YÇ/Zn _{SDG} Elektrot (●) YÇ/ZnSDG/Cr ⁺³ Elektrot(■) YÇ/ZnSDG/Cr ⁺⁶ Elektrot (—) YÇ/ZnSDG/Pani Elektrot (□) 48 saatsonunda elde edilen Nyquist eğrileri... ..	74
Şekil 4.10.	YÇ/Zn _{SDG} Elektrot (●) YÇ/ZnSDG/Cr ⁺³ Elektrot(■) YÇ/ZnSDG/Cr ⁺⁶ Elektrot (—) YÇ/ZnSDG/Pani Elektrot (□) 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	75
Şekil 4.11.	YÇ/Zn _{EG} Elektrot (●) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺³ Elektrot(■) a)48 saat b)168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	76

Şekil 4.12.	YÇ/Zn _{EG} Elektrot (●) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺⁶ Elektrot(■) a)48 saat b)168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	77
Şekil 4.13.	YÇ/Zn _{EG} Elektrot (●) YÇ/Zn _{EG} /Pani Elektrot(■) a)48 saat b)168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	77
Şekil 4.14.	YÇ/Zn _{EG} Elektrot (●)YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺³ Elektrot(■) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺⁶ Elektrot (—) YÇ/Zn _{EG} /Pani Elektrot (□) 48 saatsonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	78
Şekil 4.15.	YÇ/Zn _{EG} Elektrot (●)YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺³ Elektrot(■) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺⁶ Elektrot (—) YÇ/Zn _{EG} /Pani Elektrot (□) 168 saatsonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	79
Şekil 4.16.	YÇ/ZnSDG (●), YÇ/ZnSDG/Cr ⁺³ (▼), YÇ/ZnSDG/Cr ⁺⁶ (Δ) ve YÇ/ZnSDG/Pani(○) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s).....	81
Şekil 4.17.	YÇ/ZnSDG (●), YÇ/ZnSDG/Cr ⁺³ (▼), YÇ/ZnSDG/Cr ⁺⁶ (Δ) ve YÇ/ZnSDG/Pani (○) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri(tarama hızı: 4mV/s).....	82
Şekil 4.18.	Şablon Metodu(Beyaz Pas: % 0 Kırmızı Pas: % 0).....	83
Şekil 4.19.	Şablon Metodu (Beyaz Pas=%100 Kırmızı Pas=%0).....	84
Şekil 4.20.	Şablon Metodu (Beyaz Pas=%100 Kırmızı Pas=%14).....	84
Şekil 4.21.	a)YÇ b) YÇ/Zn _{SDG} c) YÇ/Zn _{SDG} /Cr ⁺³ d) YÇ/Zn _{SDG} /Cr ⁺⁶ ve e) YÇ/Zn _{SDG} /Pani elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden önce çekilmiş x20 kat büyütülmüş görüntüleri.....	85
Şekil 4.22.	a) YÇ b) YÇ/Zn _{SDG} c) YÇ/Zn _{SDG} /Cr ⁺³ d) YÇ/Zn _{SDG} /Cr ⁺⁶ ve e) YÇ/Zn _{SDG} /Pani elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 48 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.....	86
Şekil 4.23.	YÇ b) YÇ/Zn _{EG} c) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺³ , d) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺⁶ ve e) YÇ/Zn _{EG} /PANI elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 48 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.....	86
Şekil 4.24.	YÇ b) YÇ/Zn _{EG} c) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺³ , d) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺⁶ ve e) YÇ/Zn _{EG} /PANI elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 168 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.....	87
Şekil.4.25.	YÇ b) YÇ/Zn _{EG} c) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺³ , d) YÇ/Zn _{EG} /Cr ⁺⁶ ve e) YÇ/Zn _{EG} /PANI elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 168 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.....	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Standart kaplama miktar ve toleransları.....	18
Çizelge 1.2.	Ortama göre malzemenin kullanımı.....	19
Çizelge 3.1.	Sanayi çelik elektrotun bileşimi (% w/w).....	61
Çizelge 3.2.	Elektrolit çözelti içeriği.....	62



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AC:Alternatif Akım

C:Karbon

Cd:Çift Tabaka Kapasitansı

Cpf:Kaplı Film Kapasitansı

CV :Dönüşümlü Voltometri

DC:Doğru akım

E :Volt (potansiyel)

EDTA :Etilen di Amin tetra Asetik Asit

EIS:Elektrokimyasal Impadans Spektroskopisi

Ekor:Korozyon Potansiyeli

Eocp:Açık Devre Potansiyeli

I :Akım

PANI:Polianilin

R:Direnç

Rd:Difüz Tabaka Direnci

Rf :Film Direnci

Ro:Oksit Tabaka Direnci

Rp :Polarizasyon Direnci

Rpf :PolimerKaplı Film Direnci

Rs :Çözelti Direnci

Rt :Yük Transfer Direnci

Rzn :Metal Kaplama Direnci

Z':Gerçek impedans

Z'' :Kompleks impedans

YÇ:Yumuşak Çelik

YÇ/Zn :Yüzeyi Çinko Kaplı Yumuşak Çelik

YÇ/ZnEG :Elektro galvaniz Metoduyla Yüzeyi Çinko Kaplı Yumuşak Çelik

YÇ/ZnEG/Cr⁺³:Elektro galvaniz Metoduyla Yüzeyi Çinko Üzeri Krom +3 Kaplı Yumuşak Çelik

YÇ/ZnEG/Cr⁺⁶ :Elektro galvaniz Metoduyla Yüzeyi Çinko Üzeri Krom +6 Kaplı Yumuşak Çelik

YÇ/ZnEG/Pani :Elektro galvaniz Metoduyla Yüzeyi Çinko Üzeri Polianilin Kaplı Yumuşak Çelik,

YÇ/ZnSDG:Sıcak Daldırma Metoduyla Yüzeyi Çinko Kaplı Yumuşak Çelik

YÇ/ZnSDG/Cr⁺³:Sıcak Daldırma Metoduyla Yüzeyi Çinko Üzeri Krom +3 Kaplı Yumuşak Çelik

YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶:Sıcak Daldırma Metoduyla Yüzeyi Çinko Üzeri Krom +6 Kaplı Yumuşak Çelik

YÇ/ZnSDG/Pani:Sıcak Daldırma Metoduyla Yüzeyi Çinko Üzeri Polianilin Kaplı Yumuşak Çelik



1. GİRİŞ

1.1. Korozyon

1.1.1. Korozyonun Tanımı, Oluşumu ve Önemi

Korozyon, metallerin çevreleriyle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak tepkimeye girmesiyle metalik özelliklerini kaybetmesidir(Marek, 1987). Kimyasal tepkimelerin büyük bir kesimi elektrokimyasal yarı hücrelere ayrılabilceğinden, korozyonu metallerin elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması şeklinde tanımlamak mümkündür.

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Yani bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarfedilmiştir.

Bir metal termodinamik bir sistem olarak düşünülürse, üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, üretimleri sırasında harcanan enerji ile doğru orantılıdır. Çok enerji sarfedilerek güçlkle elde edilen metaller doğal yapılarına en kolay dönen metallerdir.

Metal korozyonuna elektrokimyasal bir olay olarak bakılabilir. Ekonomik bakımdan önemli olan demir gibi metaller gerilim sırasındaki yerlerine göre aktif olduklarından, bu metallerin bir tuz ya da oksit oluşturmak üzere iyon haline geçişleri enerji vererek cereyan ettiğinden elverişli koşullarda anodik olarak çözeltiye geçerler. Metalik korozyon, başlıca yerel pil oluşumu ile açıklanır. Bir elektrot içerisinde bulunan iki ayrı metal bir iletken aracılığıyla birbirleriyle birleştirilirse kısa devre yapılmış bir galvanik pil meydana gelir ve daha aktif olan metal çözeltiye geçer.

Çeşitli metaller için hidrojen çıkışı altında metallerin korozyonu, oksitleyici olmayan asitlerle reaksiyona sokularak çıkan hidrojen miktarı zamana karşı ölçülerek

belirlenmiştir. Çok saf metaller, üzerlerindeki aşırı hidrojen nedeniyle çok yavaş korozyona uğrarlar. Fakat hidrojen aşırı gerilimi daha küçük olan bir soy metal bulunursa, bu soy metal yerel pilin katodunu oluşturur ve metalin safsızlığı arttıkça korozyon hızı da artar. Bu tip korozyon olaylarında korozyon hızının başlangıçta küçük olduğu ve zamanla birkaç kat arttığı gözlenmiştir. Bu da metalin çözünmesiyle gittikçe artan miktarda serbest hale geçen safsızlığın (daha soy metalin) yerel pilde katot olarak etki etmesinden ileri gelmektedir. Yerel bir pilde daha soy metalin hidrojen aşırı gerilimi ne kadar küçük ise korozyon hızı da o nispette büyük olmaktadır. Tersine soy metal civa ise, civa üzerinde hidrojen aşırı gerilimi çok büyük olduğundan metalin çözünmesi hemen durmaktadır. Yerel akım, dolayısıyla korozyon pildeki sıvının iletkenliği artırılarak da artırılabilir. Yani çözeltiye bir tuz eklenmesi korozyonu kolaylaştırır. Hidrojenin yük değişim potansiyeli çözeltide bulunan hidrojen iyonlarının aktifliğine de bağlı olduğundan, hidrojen iyonlarının aktifliği azaldıkça hidrojenin yük değiştirme potansiyeli daha negatif olmaktadır, bunun sonucu olarak da belirli bir pH' dan sonra korozyon yavaşlamaktadır.

Metaller korozyon olayları aracılığıyla, kendi doğal hallerine dönme eğilimi gösterirler. Mesela yağmur sularının etkisi ile demirin pasa dönüşmesi olayı incelenecek olunursa, pasın demirin değişik değerlikli oksitleri olduğu görülür. Yani paslanma ile demir yeniden asıl kendi doğal haline dönüşmüştür.

Bilindiği gibi bir elektrolit, içinde iyon bulunduran sıvıdır. İyonlar artı yada eksi yüklü atom ya da atom gruplarıdır. Denge halinde artı ve eksi yükler birbirine eşittir. Örneğin saf su içinde eşit sayıda hidrojen ve hidroksil iyonları bulunur. Elektrik akımı çözelti içinde iyonların göçleri ile taşınır. Asit, baz ve tuz çözeltileri çok daha fazla iyon bulundururlar ve bu nedenle iyi iletkenlerdir. Korozyon için gerekli elektrolit tuz çözeltisi, asit çözeltisi ve bazen yoğunlaşan nem bile olabilir. Bir tek yağmur damlası içinde yaklaşık üç milyon eşit sayıda hidrojen ve hidroksil iyonu vardır. Böylece korozyon ortamı, yağmur suyundan en kuvvetli asit ve baz çözeltisine kadar herhangi bir nemlilikte olabilir. Ortamın doğasını göz önüne almadan korozyonun asıl mekanizması, aslında elektriksel bir kuru pilde olduğu gibi elektrokimyasal bir olaydır. O halde bir elektrolit ile bunun içinde anot ve katot dediğimiz iki elektrot bulunmalıdır. Bu elektrotlar aynı metal üzerindeki birbirinden farklı bölgeler olabildiği gibi iki farklı metal de olabilir. İki durumda da iki bölge ya da iki elektrot arasında bir potansiyel fark olmalıdır ki bunlar arasından elektrik akabilsin.

Anot, iyonları meydana getirmek üzere çözünürse metal üzerinde kalan fazla elektronlar anodu çözeltiye karşı eksi yapmaktadır. Elektronlar bağlayıcı tel üzerinden katoda giderler ve oradaki artı yüklü iyonları indirgerler. Yani korozyon anot ve katotta birlikte oluşan olaylarla ilerler. Eğer bir yerde korozyon oluyorsa orada metalik bir bağlantı var olup bu metaller bir elektrolit çözelti içinde değme halindedirler.

Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir.

Metallerin korozyona uğramaları yani kendi doğal yapılarına dönmelerinin termodinamik açıdan normal olduğu düşünülürse, yeryüzünde meydana gelen korozyonun ne kadar büyük boyutta olduğu anlaşılabilir. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dâhil edilmesi gerekir. Sadece ABD’de korozyonun neden olduğu ekonomik masrafın yılda 100 milyar doları bulduğu göz önüne alındığında korozyonu önlemeye yönelik çalışmaların ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır.

1.1.2. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar

1.1.2.1. Tesisin servis dışı kalması

Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim durabilir. Örneğin bir doğal gaz borusunun veya ana su borusunun korozyon sebebiyle bir kaç gün devre dışı kalması ile meydana gelen kayıplar hesap edilemeyecek kadar büyüktür. Ayrıca söz konusu tesiste işletmedeki duraklamadan kaynaklanan prestij kaybı da korozyonun sebep olduğu kayıp olarak değerlendirilebilir.

1.1.2.2. Ürün kaybı

Bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde, olayın farkına varılncaya kadar geçen süre içinde ürün kaybı söz konusu olur. Bu kayıplara korozyon kaybı olarak bakmak gerekir. Ürün kaybının yanında çevre kirlenmesi ve eğer ürün yanıcı bir madde ise yangın tehlikesi de vardır. Örneğin benzin istasyonlarındaki yakıt tanklarının delinmesi sonucu yeraltına pek çok yakıt kaçağı olmaktadır.

1.1.2.3. Ürün kirlenmesi

Çözünen korozyon ürünleri, elde edilen kimyasal madde içine karışarak kirlenmesine sebep olur. Özellikle gıda, ilaç ve sabun gibi ürünlere pas bulaşması ile kalite bozulur. Örneğin kurşun borular, içme suyu içine zehirli kurşun iyonlarının karışmasına sebep olur.

1.1.2.4. Boya ve kaplamalar

Metalleri korozyondan korumak üzere kullanılan boyalar, kalay ve çinko ile yapılan kaplamalar da korozyon kaybı olarak kabul edilmelidir. Üretilmekte olan boyaların büyük bir kısmı korozyonu önlemek amacı ile kullanılmaktadır.

1.1.2.5. Korozyon için alınan aşırı önlemler

Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinemediği için, tasarım sırasında gerektiğinden daha kalın malzemeler veya çok pahalı malzemelerin kullanılması yoluna gidilmektedir.

1.1.3. Korozyon Türleri

1.1.3.1. Korozyon Mekanizmasına Göre Korozyon Türleri

1.1.3.1.1. Fiziksel Korozyon

Organik sıvıların ya da ergimiş metallerin neden olduğu korozyon türüdür. Korozyon doğrudan fiziksel çözünme ya da katı hal değişimi ile gerçekleşir. Civa ya da ergimiş alüminyumun metal malzeme yüzeyinde korozyona neden olması fiziksel korozyona örnek olarak gösterilebilir.

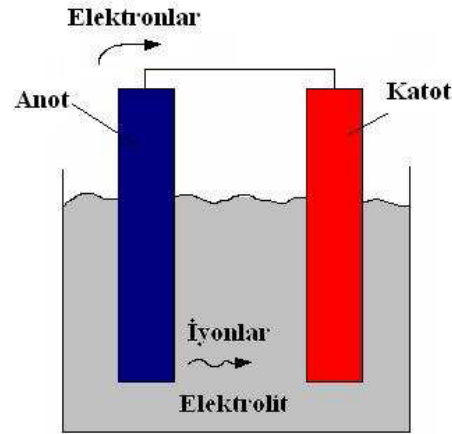
1.1.3.1.2. Kimyasal Korozyon

Metal malzemelerin direk olarak ortamla reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Atmosferik koşullarda en önemli korozif maddeler O_2 , H_2S ve halojenler olduğundan genelde metal yüzeyinde korozyon ürünü olarak oksitler ve sülfürler oluşur. Kimyasal korozyon yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinden yüksek sıcaklık korozyonu olarak da adlandırılmaktadır. Bu korozyon türüne örnek olarak, kazanların alevle ya da sıcak gazla temas ettiğı bölgelerde meydana gelen korozyon verilebilir.

1.1.3.1.3. Elektrokimyasal Korozyon

Sulu ortamda metal ve alaşımlarının bozulmaları ile meydana gelen korozyon türüdür. Elektrokimyasal korozyon mekanizmasında, elektron alışverişı ara yüzeyde meydana gelir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için; aralarında potansiyel fark bulunan malzemelerin aynı ortamda olması ve elektron akışının sağlanabileceğı bir elektrolit olması gereklidir. Çelik bir sacın yüzeyi kalay (Sn) ile kaplandığında, kaplama tabakasının altında kalan çelik sac korozyona uğrar. Bu durumda, çelik sac anot, Sn ise katot olarak davranmaktadır. Oluşan anot-katot reaksiyonu sonucunda çelik sac korozyona maruz kalır. Çelik sacın yüzeyi çinko (Zn) kaplandığında ise çelik sac katot, Zn ise anot olarak davranır ve Zn kaplama tabakası korozyona uğrar. Bunun nedeni galvanik seride Zn'nin potansiyelinin çeliğe göre düşük olmasıdır.

Elektrokimyasal korozyonda elektron alışverişini gerçekleştiren bir elektrolit ve iki tane de elektrot vardır. Katot reaksiyonu bir indirgenme reaksiyonudur. Anot ise bir yükseltgenme reaksiyonudur. Sonuç olarak anodik davranış gösteren malzeme korozyona uğrarken, katodik davranış gösteren malzeme ise korunur. Şekil 1.1'de korozyon hücresi, diğer adıyla galvanik hücre gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Galvanik Hücre (Eker, 2008)

1.1.3.2. Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri

1.1.3.2.1. Genel korozyon

Korozyonun en genel türüdür. Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyi her yanda aynı biçimde aşınır. Metal giderek incelir ve zamanla işe yaramaz duruma gelir.



Şekil 1.2. Homojen dağılımlı korozyon (www.corrosion-doctors.org)

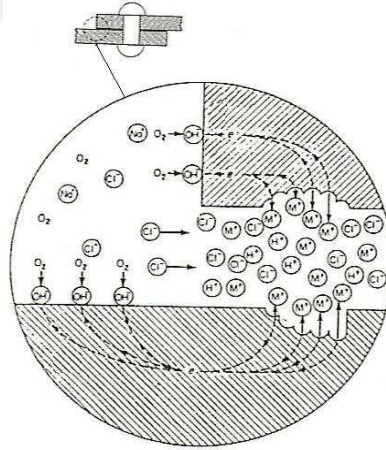
Örneğin bir çelik ya da çinko parçası seyreltik sülfürik asit içine daldırılırsa metalin yüzeyi her yanda aynı hızla çözünür. Açık havada duran bir demir levhanın her yanı aynı derecede paslanır. Genel korozyona homojen dağılımlı korozyon da denir.

1.1.3.2.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel fark doğar. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığı ya da birbirlerine değdiği zaman bir potansiyel fark altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayanımı az olan metalin korozyonu bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dayanımlı olan metalin korozyonu azalır. Az dayanımlı metal anot, daha dayanımlı metal katot olur. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona galvanik korozyon ya da metal çifti korozyonu denir.

1.1.3.2.3. Aralık korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur.



Şekil 1.3. Perçinli bağlantıda aralık korozyonu (Üneri, 1998)

Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Şekil 1.3'te perçinli bağlantıda aralık korozyonunun oluşumu gösterilmiştir.

1.1.3.2.4. İplik biçimindeki (filiform) korozyon

Metal yüzeyinde oluşan iplik biçimindeki (filiform) korozyon aralık korozyonunun özel bir tipidir. Çoğu kez koruyucu filmlerin altında oluşur, bu nedenle film altı korozyonu da denir. Genellikle havada bulunan emaye, lak ya da kauçukla kaplanmış kapların kaplamaları altında saç telleri biçiminde kırmızı kahverengi iplikçikler biçiminde görülür.

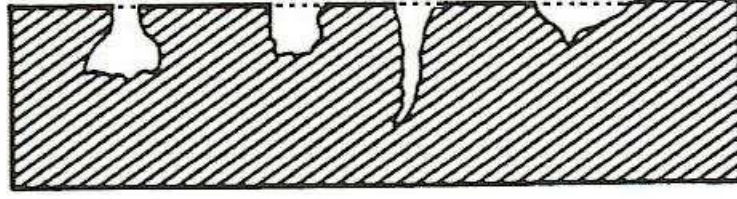
İplik biçimindeki korozyonlar kalay, gümüş, altın, fosfat, emaye ve lakla kaplanmış çelik, magnezyum ve alüminyum yüzeylerinde gözlenmiştir. Kâğıt sarılmış alüminyum levha yüzeylerinde de, alüminyum/kâğıt yüzeylerinde de gözlenmiştir.

İplik biçimindeki korozyon metallerin metalik özelliklerini değiştirmez: Onları parçalamaz ya da zayıflatmaz, ama yüzeyin görünüşüne etkir. Dış görünüş birçok metal kaplarda özellikle konserve endüstrisinde önemlidir. Konserve kaplarının iç yüzeyinde olan iplik biçimindeki korozyon, içindeki yiyeceklere etkimez, ama bunların satışına etkir. Saydam filmler altında korozyon ürünlerinin izleri ağ biçiminde görülür.

1.1.3.2.5. Çukurcuk korozyonu

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikcikler, çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona çukurcuk korozyonu (pitting) ya da karıncalanma denir. Bu çukurcukların çapları küçük ya da büyük olabilirler ama genellikle küçüktürler. Bu çukurcuklar bazen birbirlerine uzak, bazen de birbirlerine çok yakındırlar. Birbirlerine çok yakın olurlarsa pürüzlü bir yüzey görüntüsü verirler. Genel olarak çukurcukların çapları, çukurcukların derinlikleri kadar ya da onlardan daha küçüktür.

Çukurcuk korozyonu gizlice oluşan ve en yıkıcı korozyon türüdür. Bir aygıtın tüm yüzeyinde kütle azalması az ise de, aygıt bir ya da birçok noktadan delinerek yapılan işi aksatır. Çoğu kez çukurcukları bulmak, onların küçüklükleri ve yüzeylerinin korozyon ürünleri ile kapanması nedeniyle çok güç olur. Ayrıca nicel olarak ölçmek ve çukurcuk korozyonu yayılma derecesini karşılaştırmak da güçtür, çünkü aynı koşullar altında çukurcukların sayısı ve derinliği değişir. Laboratuvar testleri ile çukurcuk korozyonunu önceden tahmin etmek de güçtür, çünkü çukurcuk korozyonu bazen uzun zaman sonra başlar (birkaç aydan bir yıla kadar). Çukurcuk korozyonu, yerel ve şiddetli olması ve çoğu kez bir anda ortaya çıkması nedeniyle en kötü korozyon türüdür.



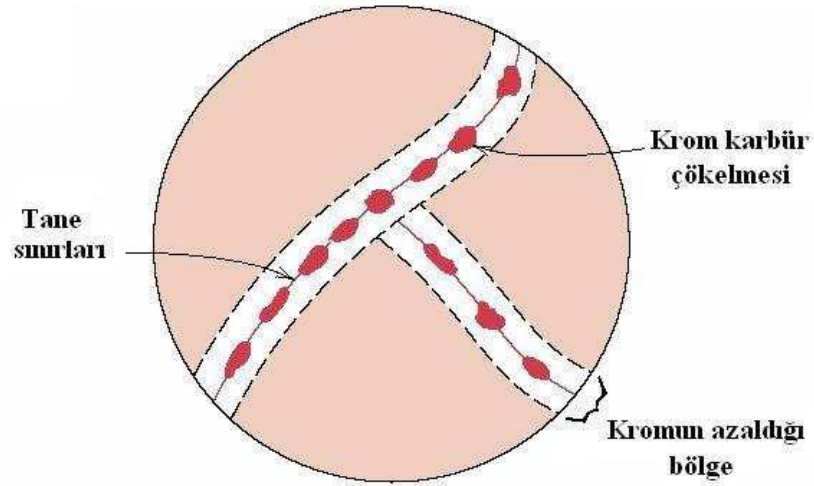
Şekil 1.4. Çukurcuk korozyonu (Eker, 2008)

1.1.3.2.6. Taneler arası korozyon

Bir metal ya da alaşım korozyona uğruyorsa yüzeyin her yanında aşınma genellikle aynı olur, çünkü örgü sınırlarının korozyona yatkınlığı metalin diğer kısımlarından genellikle birazcık daha büyüktür. Ama bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olurlar. Bunun sonucu taneler arası korozyon olur. Örgüdeki tanelerde bağıl olarak korozyon az olmak üzere örgülerin sınırlarındaki ya da buna bitişik yerlerdeki yerel aşınmalara taneler arası korozyon denir. Alaşım parçalanır ya da dayanım gücünü yitirir.

Taneler arası korozyonu, örgü sınırındaki katışıklar, örgü sınırı bölgelerinde alaşım katkı maddelerinden birinin artması ya da bu elementlerden birinin azalmasından kaynaklanabilir. Alüminyum içinde çözünürlüğü az olan demirin az miktarda bulunmasının, örgü sınırı bölgelerinde demirin birikmesine ve taneler arası korozyona uğramasına neden olduğu gösterilmiştir.

Taneler arası korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok küçük olmasına karşın korozyon hızının örgü sınırları bölgelerinde çok yüksek oluşudur. Korozyon örgü sınırlarında alaşımın tüm kesiti boyunca ilerler. Yapının dış görünümü ve ölçülerinde bir değişiklik görülmez, ama alaşım örgü sınırları boyunca korozyona uğradığı bölgede mekanik dayanımını yitirir. Örneğin örgü sınırları boyunca taneler arası korozyona uğrayan bir östenitik krom-nikel çeliğinden bir parçayı parmaklarla ezmek olanaklıdır. Şekil 1.5'te paslanmaz çelikte tane sınırlarında krom karbür çökmesi gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Paslanmaz çelikte tane sınırlarında krom karbür çökelmesi (Eker, 2008)

1.1.3.2.7. Tane içi korozyon

Genellikle yük altında çalışan parçalarda görülen tane içi korozyonda, tane içi anot, tane sınırı ise katot görevi üstlenmektedir.

1.1.3.2.8. Kaplama Altı (Tabakalaşma) Korozyonu

Endüstriyel ortamlarda, özellikle Al ve alaşımlarında görülür. İki metal tabakası arasındaki nem sonucu iki tabakanın birbirinden ayrılması şeklinde ortaya çıkar. Bu korozyonda hasar genellikle tane sınırlarında meydana gelir.

1.1.3.2.9. Seçimli aşınma

Korozyonla bir alaşımın bir bileşeninin aşınmasına seçimli aşınma denir. En tanınmış örnek pirinçten çinkonun korozyonla uzaklaşmasıdır. Bu olaya dezinfikasyon denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da olur. Alaşımdan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır. Seçimli aşınma, dealüminifikasyon, dekobaltifikasyon gibi terimler oluşturmak yerine bu olayın tümü için kullanılan genel bir terimdir.

1.1.3.2.10. Sürtünme korozyonu

Birbirlerine değen ve bir yük altında bulunan iki malzeme arasında titreşim ve sürtünme hareketi ile oluşan aşınmaya sürtünme korozyonu denir. Bu korozyonun olduğu metal yüzeyinde korozyon ürünleri ile çevrilmiş çukurcuk ve oluklar görülür. Sürtünme korozyonu makine kısımlarında, civatalı parçalarda v.b. görülür. Sürtünme korozyonu erozyon korozyonunun özel bir hali olarak da kabul edilir, yalnız sulu ortamlardan çok havada olur.

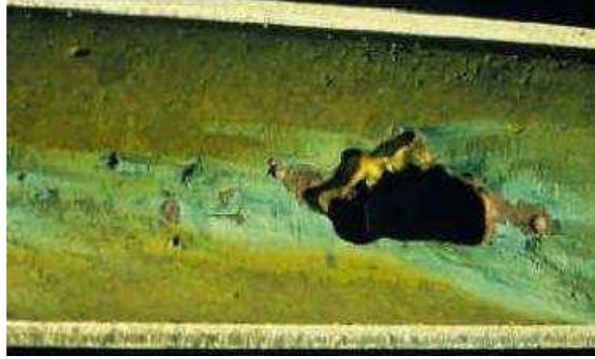
Sürtünme korozyonu çok zarar vericidir, çünkü metal parçalanır ve oksit parçacıkları oluşur, aşınma sonucu birbirleriyle birleşmeler gevşer, ayrıca sürtünme, yorulma kırılmalarına neden oluşturur.Çünkü sürtünme sonucu oluşan çukurcuklar gerilmeyi arttırmaları. Sürtünme korozyonuna klasik bir örnek demiryolları raylarında civata ile birbirlerine bağlanmış kısımlardaki aşınma verilebilir. Bunların sık sık sıkıştırılmaları gerekir, çünkü bu kısımlar yağlanmazlar ve sürtünme korozyonu hızla ilerler.

1.1.3.2.11. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri

Erozyon korozyonu

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına erozyon korozyonu denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve mekanik yıpranma ya da aşınma etkisi söz konusudur. Metal yüzeyinden metal iyon olarak çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşturur, bu korozyon ürünleri de mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır. Bazı durumlarda hareket korozyonu azaltır, özellikle yerel korozyon durgun koşullarda oluyorsa. Ama bu erozyon korozyonu değildir, çünkü parçalanma artmamaktadır. Erozyon korozyonunun görünüşü kendine özgüdür. Hendekler, dalgalar, oluklar, yuvarlakça delikler, at nalı biçimi gibi çeşitli şekillerde olanları vardır. Birçok durumda erozyon korozyonun etkisi beklenilmeyen kısa bir süre içinde kendini gösterir. Bunun nedeni korozyon testlerinin durgun koşullar altında yapılması ya da erozyon etkisi göz önüne alınmamış olmasıdır. Erozyon korozyonu gazlar, sulu çözeltiler ve organik sistemler gibi çeşitli ortamlarda olabilir. Örneğin akan bir sıvı ile temas halinde olan her çeşit ekipman (dirsek, pompa,

pervane, karıştırıcı vb.) bu korozyona uğrayabilir. Şekil 1.6’da Cu-Ni alaşımlı bir boruda oluşan erozyon korozyonu görülmektedir.



Şekil 1.6. Erozyon Korozyonu (www.cheresources.com)

Gerilmeli Korozyon

Özellikle gerilme altında çalışan ve mikro çatlak içeren parçalarda görülmektedir. NH_3 , SO_2 içeren endüstriyel ortamlarda çalışan malzemelerde sıklıkla görülen tehlikeli bir korozyon türüdür. Bu korozyonun önlenmesinde; gerilmenin azaltılması, ortamın saldırganlığının azaltılması ve malzeme seçimi gibi faktörler rol oynamaktadır.

Hidrojen Gevrekliği

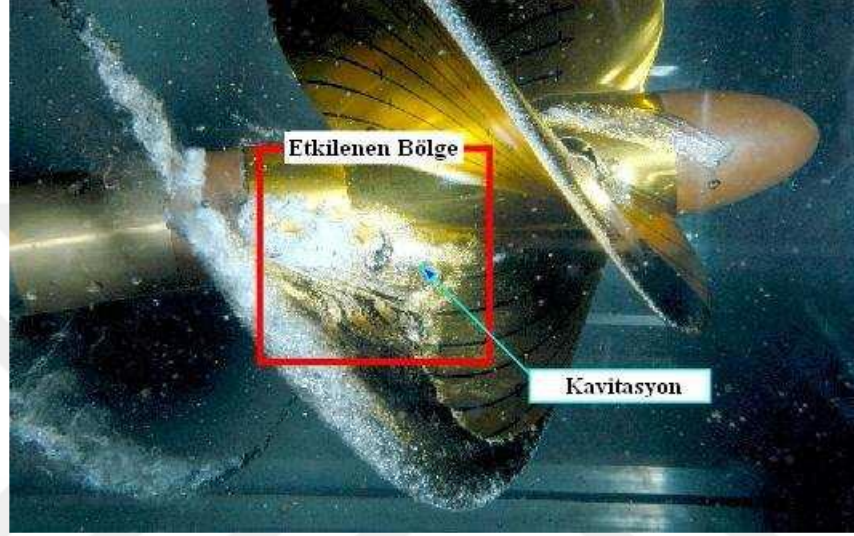
Daha çok hacim merkezli kübik kafes yapısına sahip olan metallerde meydana gelir. Özellikle, petrol ve kimya endüstrisinde sıklıkla görülmektedir. Katot reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen, malzeme içerisinde basınç bölgeleri oluşturur. Oluşan bu basınç, iç gerilmelere ve çatlamalara yol açar.

Yorulmalı Korozyon

Dinamik yük altında çalışan malzemelerde görülen tane içi bir korozyon türüdür. Dinamik yükler altında çalışan malzemeler, yorulma nedeniyle dayanabilecekleri gerilmeden daha küçük gerilmelerin etkisi altında çatlayabilirler. Bu korozyon türüne özellikle tren tekerleklerinde rastlanmaktadır.

Kavitasyon

Sıvı içinde malzeme yüzeyine yakın yerlerde oluşan korozyon türüdür. Akış esnasında bazı noktalardaki basınç değişimi nedeniyle su buharlaşarak kabarcıklar oluşturur. Bu buhar kabarcıkları, yüzeyin pürüzlü bir noktasına temas ettiğinde patlayarak, malzeme dehasar oluşturur. Kavitasyonda hem ortam, hem de korozyona uğrayan malzeme hareketlidir. Özellikle su türbinleri, pompa kanatları ve gemi pervanelerinde görülür. Şekil 1.7’de türbin kanatlarında oluşan kavitasyon gösterilmiştir.



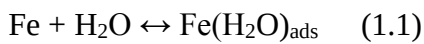
Şekil 1.7. Gemi pervanesinde kavitasyon (www.nmri.go.jp)

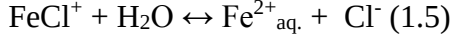
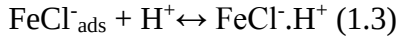
1.1.4. Demirin Korozyonu

1.1.4.1. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu

Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar olduğunda tepkime kinetiği çoğunlukla değişmektedir. Özellikle Cl^- ve F^- gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır. Cl^- iyonları çoğu metal/ortam koşullarında korozyonu arttırıcıdır. Asitli ortamlarda ve yüksek Cl^- derişimlerinde ($[\text{Cl}^-] = 5\text{M}$) demirin çözünmesinin aşağıda verilen iki ayrı mekanizmaya göre olabileceği ileri sürülmektedir.

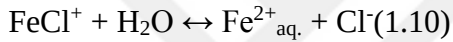
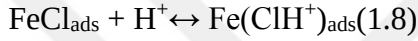
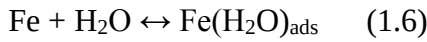
1. Ara ürünlerin Langmuir koşullarında adsorplandığı ve adsorpsiyon enerjisine gerek olmadığı varsayımına dayanan çözünme mekanizması:





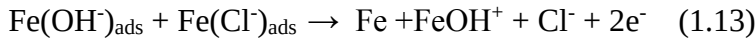
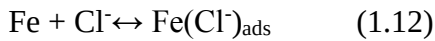
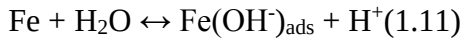
(1.3) denkleminde oluşan $\text{FeCl} \cdot \text{H}^+$ ara ürünün Langmuir izotermine göre adsorplandığı kabul edilmektedir.

2. Ara ürünlerin Temkin koşullarında adsorplandığı, yani adsorpsiyon enerjisine gereksinim olduğu varsayımına dayanan çözünme mekanizması:



Burada (1.10) denkleminde oluşan FeCl_{ads} ara ürünün Temkin izotermine uyarak adsorplandığı kabul edilmektedir.

3. Cl^- derişiminin yeterince yüksek olmadığı ortamlarda demirin çözünme mekanizmasının biraz daha farklı olarak aşağıdaki gibi olacağı öngörülmektedir.



Görüldüğü gibi Şekil 1.8'nin bölgelerini açıklarken, pasif bölgede olduğu kabul edilen Fe_2O_3 , Fe_3O_4 gibi ürünlere klorürlü ortamlarda rastlanmamaktadır. Klorürlü ortamlarda demirin pasifleşmesi çok zordur. Özellikle yüksek klorür derişimlerinde pasifleşme olanaksız olduğu için mekanizma verilirken daha çok aktif çözünme bölgesi dikkate alınmaktadır.

1.1.5. Galvanizli Saclarda Korozyon

Galvanizli saclarda genel olarak iki tür korozyon oluşumu söz konusudur. Beyaz pas oluşumu ve korozyon ürünleri tam olarak bilinmemekle beraber, çinko

tabakasının oksit, hidroksit, karbonat ve diğer komplekslerinden oluşur. Bir diğer korozyon türü ise kırmızı pastır ki bu çinko tabakasının altındaki sacdaki demirin hematit başta olmak üzere oksitleridir. (G.W. Dallin)

1.1.5.1. Beyaz Pas

Sürekli daldırma ile galvanizlemede, galvanizli sac potadan çıkıp soğumaya başladığında, yüzeyinde çıplak göz ile görünmeyen ince bir tabaka halinde çinkonun oksit, hidroksit ve diğer bileşikler oluşur. Bu oluşum, aşırı korozyona karşı bir doğal bariyer görevi de görmesinden dolayı korozyon olarak adlandırılmaz. (Dallin, G.W.).

Galvanizli sacın henüz stoklanması safhasında bile beyaz pas oluşumu gözlemlenebilir. Paketlenen sac, paket içindeki rutubetin, gece-gündüz yada sevk lokasyonuna bağlı ani sıcaklık değişimlerinden dolayı yoğunlaşması galvaniz yüzeyinde beyaz pasa sebep olabilir. Özellikle gemi sevkiyatlarındaki deniz suyu yada deniz suyu buharına maruziyet beyaz pasa davetiye çıkaracaktır. Bununla beraber sacın kullanım alanındaki, rutubet, ıslaklık, denize yakınlık, endüstriyel atmosfer gazları... gibi çevresel faktörler de beyazdan gri ve hatta siyah denebilecek kadar koyu lekelenmeler şeklinde kendini gösterebilecek beyaz pas oluşuna neden olur. Şekil 1.9 ve Şekil 1.10'da yüzeyinde beyaz pas oluşmuş örnek resimler verilmiştir. (Porter, F. C. 1994)



Şekil 1.8.Yüzeyinde Beyaz Pas oluşmuş bir baraka (Porter, F. C. 1994)



Şekil 1.9.Endüstriyel bir soğutma kulesi içi beyaz paslanmış profiller

Galvanizli saclar doğrudan kullanıldıkları gibi boyanarak da kullanılırlar. Ülkemizde ve dünyada galvanizli sacın doğrudan kullanımına göre boyalı kullanımı son yıllarda hızla artmaktadır.

Boyanacak galvanizli sacların yüzeyinde beyaz pas olmaması çok önemlidir. Zira beyaz pas galvaniz yüzeyine boyanın tutunumunda sorunlar oluşturmaktadır. Beyaz pas tabakası, boya ve çinko kaplama tabakaları arasında gevşek bir ara yüzey oluşturmakta ve boyalı sacın esneklik, bükülme, yapışma ve darbe dayanımı gibi özelliklerinde zayıflamalara sebep olmaktadır. Dolayısıyla boyanacak sacların beyaz pastan korunumu kritik öneme haizdir.

1.1.5.2. Kırmızı Pas

Galvanizli saclarda kırmızı pasın oluşabilmesi için korozyon ajanının çinko tabakasını geçerek saca ulaşması gerekir. Başka bir ifade ile demire göre daha inert olan çinko tabakası galvanizlenmiş sacda, çevresel etkilerin önünde bariyer oluşturarak ve katodik olarak çelik fazını korur. (Morimoto, Y. 2003)

Korozyon oluşturan etkenin çinko bariyerini geçmesi için ya önce çinko tabakasını aşındırması ya noktasal çinko almamama gibi üretimden kaynaklanan bir takım yüzey kusurlarının olması ya da taşıma ve montaj sırasında çinko tabakasını uzaklaştıran çizik ve kesiklerin oluşması gerekir.

Nem, tuzlu su, asit ve kimyasal buharları uygun sıcaklıklar olursa çinko tabakasında beyaz pas ürünleri ile sonuçlanan hızlı bir değişim gerçekleştirirler. Amfoterik bir metal olan çinko hem yüksek hem de düşük pH değerlerinde reaksiyon verir. Dolayısıyla özellikle endüstriyel ortamlarda galvanizli saclarda beyaz pas hızlı ilerler ve incelenen sürekli çinko tabakasında kesiklikler olur. Beyaz pas ürünleri gevşek bir tabakadır ve korozyon etkeninin sac tabakasına difüzyonuna engel olamaz. Sac oksijenle reaksiyona girerek, hematit başta olmak üzere demirin muhtelif oksitleri oluşur. Bu etki kaplama kalınlığı düşük saclarda daha erken görülür. Şekil 1.11’de, NSSFT kabininde 412 saat korozyona zorlanmış bir galvanizli sac numunesi fotoğrafında beyaz ve sonrasında kırmızı pas oluşumları görülmektedir. (Dallin, G.W.)



Şekil 1.10. Galvaniz yüzeyinde yoğun beyaz pas sonrası kırmızı pas oluşumları(MMK Metalurji Lab. 2014)

Galvanizli saclarda çinko tabakasının kalınlığı her iki tarafta toplam 30 ila 600 (her yüzeyde ortalama 2,5 ila 42 μm) arasında değişmekle birlikte genel piyasa uygulamaları için standart kaplama miktarı 100 g/m^2 (7 μm)’dir. Z100-Z600 arasında artan kaplama kalınlığı artan maliyet ile beraber artan kırmızı pas direnci de sağlar. Çizelge 1.1.’ de EN 10346’ye göre standart olarak piyasaya arz edilecek kaplama kalınlıkları, miktarlar, yoğunlukları ve toleransları verilmiştir.

Çizelge1.1.Standart kaplama miktar ve toleransları (EN 10346)

Coating designation	Minimum total coating mass ^a , both surfaces		Theoretical guidance values for coating thickness per surface in the single spot test		Density
	g/m ²		µm		
	Triple spot test	Single spot test	Typical value ^b	Range ^c	
Zinc coating masses (Z)					
Z100	100	85	7	5 to 12	7,1
Z140	140	120	10	7 to 15	
Z200	200	170	14	10 to 20	
Z225	225	195	16	11 to 22	
Z275	275	235	20	15 to 27	
Z350 ^d	350	300	25	19 to 33	
Z450 ^d	450	385	32	24 to 42	
Z600 ^d	600	510	42	32 to 55	

1.1.6. Korozyonu Önleme Teknikleri

1.1.6.1. İnhibitör

İnhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

1.1.6.2. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge1.2’de hangi korozif ortamlarda hangi malzemenin kullanılabileceği özetlenmiştir.

Çizelge1.2. Ortama göre malzemenin kullanımı

Metal	Korozif ortam
Paslanmaz Çelik	Nitrik Asit
Nikel ve Nikel Alaşımları	Kostik
Monel	Tuz Asidi
Hastelloylar	Sıcak Tuz Asidi
Kurşun	Sulu Sülfürik Asit
Alüminyum	Hava
Kalay	Damıtık Su
Titan	Sıcak Kuvvetli Oksitleyici Çözeltiler
Çelik	Derişik Sülfürik Asit

1.1.6.3. Tasarım

Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı dayanım da düşünülmelidir. Bütün durumlarda bir bileşenin dizaynı malzemenin yapısına dayanmalıdır.

1.1.6.4. Ortamın Değiştirilmesi

Bu teknikte; sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi gibi uygulamalar sayılabilir.

1.1.6.5. Anodik Koruma

Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Demir, nikel, krom, titan ve bunların

alaşımları gibi aktif-pasif geçişi gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metal pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanmakla olanaklıdır.

1.1.6.6. Katodik Koruma

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır. Bundan da öteye zemin, su ve deniz suyu gibi değiştirilmesi veya koroziyifliğini sınırlama işlemine genellikle olanak bulunamayan ortamlarda, geniş yüzeyli çelik yapıları (zemine ve suya terk edilen çelik boru hatları, depolar, deniz taşıma araçları, su veya zemine gömülü köprü ayakları vb.) korozyona karşı korumak için alternatifsiz bir yöntemdir. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Katodik koruma bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. 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. Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb-Ag, Ti bazlı anotlar kullanılır.

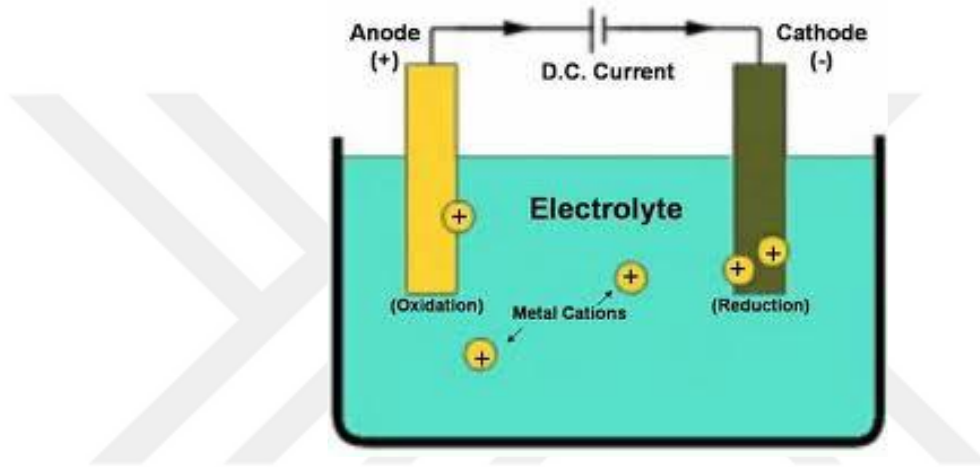
Katodik korumanın ilk uygulamaları boru hatları üzerinde olmuştur. Günümüzde iskele ayakları, gemiler, su ve petrol depolama tankları, kimyasal maddeleri taşıyan kaplar, ısı değiştiriciler, betonarme demirleri vb. birçok metalik yapı katodik olarak korunmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı petrol ve doğal gaz boru hatlarının emniyetle işletilebilmesi ancak katodik koruma yapılarak mümkün olabilmektedir.

1.1.6.7. Metalik Kaplamalar

Metallerin galvanizlenmesi, elektro ve sıcak daldırma olmak üzere iki yöntemle yapılmaktadır.

1.1.6.7.1. Elektro Galvanizleme Yöntemi

Sanayide çok uygulanan bir yöntemdir. Temelde, bir elektrolit banyo içerisindeki metal iyonlarının sac yüzeyinde indirgenmesidir.



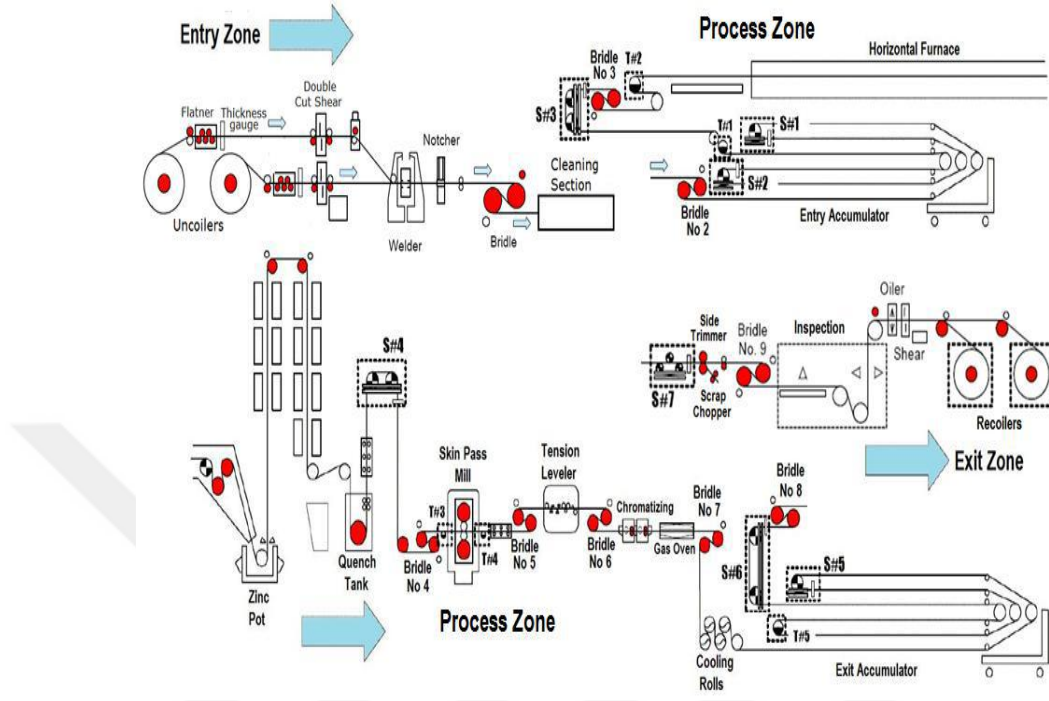
Şekil 1.11. Basit Bir Parça Elektro Kaplama Hücresi (Galvinfo Note 2.2)

Şekil 1.11 basit bir elektro kaplama hücresini göstermektedir. Elektro galvanizleme uygulamasında, anot çinko, katot demir ve elektrolit ise çinko sülfat yada çinko klorürdür. Elektrik akımı DC bir güç kaynağından sağlanır. Anotta çinko yükseltgenerek, elektrolite çinko katyonu sağlar. Elektrolitteki çinko katyonları indirgenerek metalik olarak katot olarak bağlanan sac yüzeyinde birikir. Elektrolit ise anot ve katot arasındaki akımın taşınmasını sağlar(Galvinfo Note 2.2).

1.1.6.7.2. Sürekli Sıcak Daldırma ile Galvanizleme

Ülkemizde de dünyada da galvanizli sac üretiminin büyük bir çoğunluğu sürekli sıcak daldırma yöntemi ile üretilmektedir. Çinko havuzunun kimyasal kompozisyonu ve sıcaklığı, ayrıca havuzdan çıktıktan sonra sacın soğutulma rejimi çinko-demir fazlarının niteliğini belirlemekte ve sürekli daldırma yöntemi ile üretilen sacların korozyon özelliklerini, sürekli elektrogalvanizleme yöntemi ile üretilenlerden ayırmaktadır.

Şekil 1.12’te günümüzde kullanılmakta olan konvansiyonel bir sürekli daldırma ile galvanizleme tesisinin şematik gösterimi verilmiştir..



Şekil 1.12. Sürekli Daldırma Yöntemi ile Galvanizleme Akış Şeması(Danieli Corporation 2010)

1.1.7. Galvanizli Sacların Korozyondan Korunması

Sürekli daldırma ile galvanizli sac üretiminde, ürünün korozyon direncini arttıracak bazı uygulamalar yapılmaktadır. Bu uygulamalar genel olarak, Cr^{+6} , Cr^{+3} tipi pasivasyon ve koruyucu yağ uygulamasıdır.

Bunların yanında galvanizli sacın üretimi, taşınması, şekillendirilmesi ve montajı sırasında oluşan yüzey kusurları, galvanizli sacın korozyona direncini zayıflatmaktadır. Bu kusurların başlıcaları, pin-hole, çizik, düşük çinko kaplama kalınlığı, kaplama almama, kaplama öncesi tufal, kaplamada çinko banyosu yüzey tufali, montaj çapağı olarak sıralanabilir. Genellikle, kaplamadaki kusurlu bölgede korozyon daha kısa sürede başlamakta ve kusursuz yüzeylere doğru hızla ilerlemektedir. Dolayısıyla üreticiler bu üretim kusurlarının oluşumunu en aza indirmek için çalışmalar yapmaktadırlar(Tobiyama, Y., Abotani, K.2004).

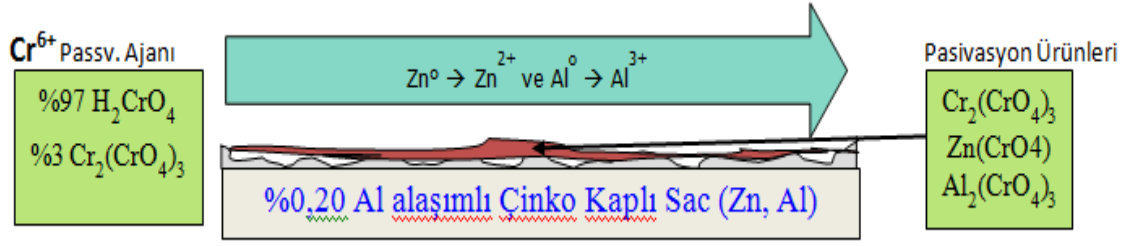
Boyanmak için üretilen galvanizli sacların yüzeylerinin homojen bir görünüm elde edilmesi ve boyamaya uygun genişletilmiş ve pürüzlendirilmiş bir yüzey oluşturulması için yüzeyleri yaklaşık 3 µm olacak şekilde pürüzlendirilmiş merdanelerle skin pass uygulaması yapılır. Skin pass işlemi aslında yüzeyde mikro tahribatlar yapar ve sürekli çinko tabakasını zayıflatır. Dolayısıyla skin pass yapılmış sac yüzeyleri yapılmamış olanlara göre korozyona daha açıktır. Bu nedenle boyanmak üzere üretilen skin pass uygulanmış saclar, eğer koruyucu yağ uygulanmamış ise stokta ortam şartlarına bağlı olarak 1-4 haftadan fazla bekletilmeden boyanmalıdır. Aksi takdirde sac yüzeyinde beyaz pas oluşumu başlayabilir (Karakas, O. 2012).

1.1.7.1.Cr⁺⁶ (Hexavalent Krom) Tipi Pasivasyon

Çinko potasında galvaniz kaplanan sac soğutularak pasivasyon ünitesine gelir. Galvanizli sac yüzeyine yaklaşık 70 °C sıcaklığındaki kromat çözeltisi kimyasal olarak uygulanır. Kromat çözeltileri genellikle konsantredir ve uygulama öncesindeki bir karıştırma tankında istenilen oranda seyreltilir. Seyreltme hat hızına göre sacın işleme maruz bırakılacağı alıkonma süresine göre hesaplanır. Bu hesaplama ile yüzeyde yeteri kadar krom bırakılacak şekilde bir ayarlama yapılır. Sac yüzeyinde istenilen miktarda kromat bırakılmasında önemli bir etken de kromat çözeltisinin yaş film kalınlığıdır. Bu kalınlık ise kromatlama ünitesinin sonundaki bir çift poliüretan sıkma merdanesinin baskılarının ayarlanması ile yapılır. Sirkülasyon tankındaki çözelti, sprey nozzle sistemi ile her iki yüzeye püskürtülür.

Uygulama sonrasındaki fazla çözelti tekrar bir sirkülasyon tankına aktarılır. Yüzeyi yaş kromat filmi ile kaplanan sac daha sonra bir kurutucu fırına girerek yaş filmdeki su buharlaştırılarak şerit çıkış makasına ve sarıma ilerler. Sacın fırından ıslak çıkması ve ıslak sarım, bobin iç sarımlarında korozyon direncinde zafiyetlere sebep olacak bir üretim hatasıdır.

Cr⁺⁶ tipi pasivasyon ajanları yaklaşık %97 oranında kromik asit ve kalanı Cr⁺³ içeren kimyasal bileşiklerden oluşan karışımın sulu çözeltileridir. Bu çözeltiler çinko yüzeyine uygulandıklarında yüzeydeki kaplamada bulunan metalik çinko ve alüminyum yükseltgeyerek, krom, alüminyum ve çinkonun kromatlarını oluştururlar. Kimyasal korozyon koruması bu kromatlarca gerçekleştirilir. Şekil 1.14'te Cr⁺⁶ tipi pasivasyon reaksiyon mekanizması verilmektedir. (Danieli Corporation 2010)

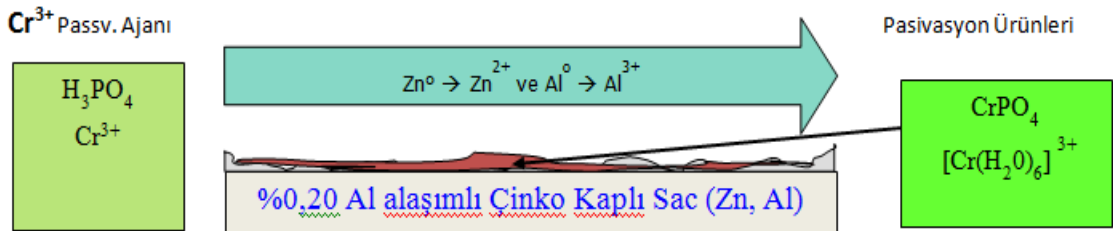


Şekil 1.13. Cr⁺⁶ tipi pasivasyon ajanının reaksiyon mekanizması (Danieli Corporation 2010)

Dünya sağlık örgütü raporlarında, +6 değerlikli krom bileşikler kanserojenler sınıfındadır. Üretim hatlarında kullanılması ve ürünlerde bulunması bazı Avrupa ülkelerinde yasaklanmış ve bazı ülkelerce sınırlandırılmış olsa da yüksek korozyon direnci sağlaması ve düşük maliyeti sebebiyle hala tüm dünyada galvanizli sac üretiminde yaygın olarak Cr⁺⁶ tipi pasivasyon ajanları kullanılmaktadır.

1.1.7. 2. Cr⁺³ (Trivalent Krom) Tipi Pasivasyon

Cr⁺³ tipi pasivasyon ajanının saca uygulanması Cr⁺⁶ tipi pasivasyon ajanının uygulanması ile aynı mekanizma dayanır. Cr⁺³ tipi pasivasyon ajanı çözeltileri fosforik asit de ihtiva ederler. Yüzey reaksiyonları sonunda +3 değerlikli krom bileşikler oluşur. Kimyasal olarak korozyon koruması sağlayan bileşikler bunlardır. Şekil 14'te Cr⁺³ tipi pasivasyon reaksiyon mekanizması verilmektedir. (Danieli Corporation 2010)



Şekil 1.14. Cr⁺³ tipi pasivasyon ajanının reaksiyon mekanizması (Danieli Corporation 2010)

1.1.7.3. Koruyucu Yağ (RPO) uygulanması

Galvanizli sac, boyanmak üzere üretilmiş ve boyama işlemine kadar 2 haftadan fazla stoklama yada sevkiyat süresi gerekiyorsa, boyama süresine kadar yüzeyinde beyaz pas oluşmasının engellenmesi için koruyucu yağ ile yağlanır. Boyama gibi işlemlerde sacın yüzeyindeki toz ve kirlerden arındırılması için sac boyama işleminden önce alkali temizleme ünitelerinde işlem görür. Pasivasyon ajanları ile alkali deterjanların reaksiyonlarından oluşacak ürünler, boya filmi ile galvaniz tabakası arasında bir ara yüzey oluşturacağından, boya filminin yapışma özelliklerini zayıflatır. Bu sebeple boyanmak üzere tasarlanmış saclar sürekli galvanizleme hatlarında değil, boyama hatlarında, boyamadan hemen önce kimyasal işleme tabi tutulurlar. (Karakas O. 2012)

Koruyucu yağlama genellikle elektrostatik olarak yapılır. Elektrostatik yağlayıcıların yağ tanklarındaki bir ısıtıcı yardımı ile yağ istenilen sıcaklığa kadar ısıtılır ve böylece yağa belli akışkanlık kazandırılmış olur. Belli sıcaklıktaki yağ, elektrostatik yağlayıcı içerisinde pulverize edilir ve yüklenir. Yüklü, küçük ve homojen yağ zerrecikleri sac yüzeyine homojen olarak yapışırlar.

Genellikle sacın her iki yüzeyi de yağlanır. Bazı üreticiler, sacın sarılması sonrasında yağın diğer yüzeye de sirayet edeceğini var sayarak, tek yüzeyin yağlanmasını yeterli görmektedirler, fakat çoğu zaman, tek yüzey yağlamalar çift yüzeyin yağlanması kadar efektif korozyon koruması sağlamamaktadır. Bunun sebebi, tek yüzeydeki yağın, sacın sarılması sonrasında, sac yüzeyindeki düzgünsüzlükler, iki yüzeyin birbirine yetersiz teması yada yüzey gerilim farkı ve düşük sıcaklıkta yağın akışkanlığının zayıf olması gibi etkenlerdir.

Koruyucu yağlar, sacın stok yada sevkiyat süreleri, rutubet miktarı, sıcaklık ve diğer çevresel faktörler göz önüne alınarak, her yüzeye 0,3 ila 2,5 g/m² miktarlarında uygulanabilmektedir.

Koruyucu yağlar, mineral esaslı baz yağlar, yağ katıklarını ve korozyon inhibitörlerini içeren, 0,80-0,90 g/ml yoğunluklu, parlama noktaları 100 °C'nin üzerindeki organik sıvılardır.

Koruyucu yağlar, sac yüzeyinde sürekli bir tabaka oluşturarak sacı korozyondan korur. Bu yağların sac yüzeyine adhesif ve kohesif olarak iyi tutunması ve hidrofobik olması istenir. Böylece yağlanmış yüzey su ve su buharından yalıtılarak korozyonun

oluşumu önlenmiş yada geciktirilmiş olur. Bunun yanında bir koruyucu yağın yukarıda sayılan özelliklerinin yanı sıra boyama hatları alkali temizleme ünitelerinde temizlenebilirlikleri de önemlidir. Zira sac yüzeyinden yağın arındırılmaması, sacın yüzey geriliminde yükselmeye sebep olacak ve boya uygulamasında boyanın saca tutunumunu engelleyecek, bölgesel boya almamalara yada kratere sebep olacaktır. (Zhang, X. G. 1996).

1.2. Polimer Kimyası

1.2.1. Genel Bilgiler

Polimerler, monomer denilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları iri moleküllerdir. Polimerlere bazen “yüksek moleküllü bileşikler” ya da “makromoleküller” de denir. Bu polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olması ile ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüz binlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir (Basan, 2001).

Polimerler, çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Kuvars ve dağ kristali olarak bilinen Ametist silisyum-4-oksitten meydana gelmiş doğal inorganik polimerlerdir. Elmas ve grafit de saf karbondan oluşmuş olan diğer inorganik polimerlere birer örnektir. (Basan, 2001).

Polimerlerin fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromolekülün dönme yeteneği vb. diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek molekül kütleli uzun zincirlerden oluşan polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük moleküllü bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahiptirler. Çözücülerde zor çözünmeleri ve küçük molekül kütleli bileşikler için temel saflaştırma yöntemleri olarak kullanılan damıtma ve kristalleştirme yöntemlerinin polimerlerin saflaştırılmasında kullanılmaması da polimerlerin büyük molekül kütlelerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

1.2.2. Tarihsel Gelişim

Çok sayıda doğal ve yapay polimerin farklı özelliklerinin ve onların verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur. İlk zamanlar, organik kimyanın bir parçası olarak şekillenen polimer kimyası XX. yüzyılın yirmili otuzlu yıllarında bağımsız bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Bu zamana kadar var olan denel sonuçların klasik kimya düşüncesine göre yorumlanması bir kargaşaya yol açmıştır. Bu kargaşayı ortadan kaldırmak amacıyla yapılan tartışmalar, kolloid kavramını ortaya çıkarmıştır. Bu kurama dayanarak bilim adamları, çözeltileri büyük viskozitelere sahip olduğu için, polimerleri koloidal tanecikler ile karıştırmışlar ve büyük bir hataya düşmüşlerdir. O zamanlar, aslında polimer olan ancak yanlışlıkla koloidal tanecikler olarak değerlendirilen bu tür maddelerin yapısı hakkında iki farklı fikir çarpışıyordu. K. Mayer ve G. Mark bu maddelerin sert molekül destelerinden meydana gelmiş miseller olduğunu iddia ediyorlardı. G. Staudinger ise bu maddelerin hiç bir molekül birleşmeye (assosyasyona) girmeyen çok büyük moleküllerden meydana geldiği savını ileri sürüyordu. Ancak bu zincirlerin nasıl sonlandığı konusu, dolayısıyla uç grupların niteliği o an için açıklanamıyordu. Nihayet, 1920'lerde G. Staudinger büyük çabalar sonucu polimerin dev moleküllerden meydana geldiğini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. Bazı kusurlarının olmasına rağmen o zaman ileri sürülen bu kuramsal görüşler polimer kimyasının gelişmesinde çok önemli rol oynamışlardır. Flory 1937'de uzun zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Böylece, uzun zincirli molekül uçlarının normal doymuş valans yapılarından meydana geldiği de açığa çıkmıştır. Bu çalışmalar sayesinde, makromolekül kuramının gelişmesini uzun süre engelleyen uç grup sorunu da çözülmüştür. Aslında makromolekül kavramının kabul edilmesinde çekilen zorlukların diğer bir kaynağı da uzun zincirli moleküllerin uç gruplarını belirlemede kullanılan kimyasal yöntemlerin başarısız olmasıdır. Daha sonra Price, Joyce ve Bevington tarafından uç grupların varlığı ve doğası daha geliştirilmiş kimyasal yöntemler ile incelenmiştir (Basan, 2001). Polimerlerin çağdaş oluşum kuramının meydana gelmesinde yeni polimer sentez yöntemlerinin geliştirilmesinin de önemli rolü olmuştur. 1930'larda ilk kez S. L. Lebedev Rusya'da sentetik kauçuğu; W. Carothers ise ABD'de poliamidin ilk örneklerini sentezlemişlerdir. N. Semyonev, G. Shultz polimerlerin temel sentez yöntemlerinden biri olan zincir polimerleşmesinin kuramsal yasalarını ortaya çıkarmışlardır. Polimerlerin diğer bir sentez yöntemi olan

basamaklı polimerleşme tepkimelerinin incelenmesinde ise W. Carothers'ın, V. V. Korshak'ın ve Marvel'in büyük hizmetleri olmuştur. Staudinger, polimerlerin moleköl kütlelerinin belirlenmesinde çözelti viskozitesi gibi bir fiziksel özelliğın kullanılabileceğini ve sentetik polimerlerin polidispers olduğunu ilk kez göstermiştir. Bundan sonra 1935 yılında, Lansing denel olarak elde edilebilen değışik ortalama moleköl kütlelerini birbirinden ayırarak onlara bugünkü anlamını vermiştir. Alman bilim adamı K. Zeigler ve İtalyan bilim adamı J. Natta 1953-1954 yıllarında fiziko-mekanik özellikleri daha yüksek olan uzaysal-düzenli (stereoregular) polimerlerin sentez yöntemlerini geliştirmişlerdir. Fisher, Todd, Watson ve Kreak tarafından proteinlerin ve nükleik asitlerin yapılarının incelenmesi ve onlardan bazılarının sentezlenmesi polimer kimyasına yeni ufuklar açmıştır (Basan, 2001). Bu gelişmeler sayesinde, çok kısa bir süre içinde polimer kimyası çok büyük bir gelişme göstererek XX. yüzyılın en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bir bilim alanına dönüşmüştür.

1.2.3. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu nedenle yalıtım maddeleri olarak kullanılırlardı. Az miktarda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlerdeki bu durum, matrikste zayıfça bağı olan protonlarla açıklanmaktadır. Son yıllarda polimerik sistemlerin iyonik iletkenlik özelliklerinden yararlanmaya yönelik çalışmalar çoğalmıştır. İyonik iletkenliğe sahip polimerlerin termodinamik ve kinetik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, polimer elektrolitlerin ve polielektrotların, yakıt pilleri, sensörler gibi elektrokimyasal sistemlerde ve katı fazlar elektrokimyasal cihazların gelişimine yol açmıştır. 1970'li yıllarda, şaşırtıcı bir gelişme olarak, kısmen oksitlenmiş (okside olmuş), yüksek iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türü keşfedilmiştir. Bu yeni materyallerin hazırlanmasında ve karakterize edilmelerinde elektrokimyanın ve elektrokimyacıların önemli bir rolü vardır. Bu materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif ve elektronik iletkenliğe sahip polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama araştırmaları halen elektrokimyada en çok çalışılan konulardandır. Bu yoğun ilgi için en az iki temel nedenden söz edilebilir. Birincisi, bu

sistemlerin davranışları üzerine odaklanan bilim adamlarının; iletken polimerik materyallerin redoks reaksiyonları sırasında meydana gelen yük taşınmasının ve yük transfer mekanizmasını anlamaya yönelik merakları idi. İkincisi ise enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensörler, elektrokromik displaylar, mikro sistem teknolojileri, elektronik cihazlar, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyonun önlenmesi gibi alanlarda çok geniş bir uygulama potansiyelinin fark edilmiş olmasıdır. Son yıllarda polimer matriksin içerisinde yük taşınmasının temel esasları anlaşılmıştır. Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşirken iletken polimerler olarak adlandırılan yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film ve levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar (Saçak, 2004).

İletken polimerler genellikle üç ayrı kısımda incelenir:

-Homopolimer

-Kopolimer

-Kompozit ve blend

Homopolimer: Tek tür monomerden oluşan polimer olup polianilin, politiyofen, polipirol ve polifuran homoiletken polimerlere örnek gösterilebilir. Elektrokimyasal bir çalışmada,okzalik asit çözeltisinde paslanmaz çelik yüzeyine polianilin kaplamalar, dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilmiştir (Özyılmaz ve ark., 2006b).

Kopolimer: İki ayrı monomerden oluşan polimere kopolimer denir. Pawar ve ark. (2007),poli(anilin-co-o-toluidin) kopolimerini elektrokimyasal yolla anilin ve o-toluidin içeren sodyum tartarat çözeltisinde düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlemişlerdir.

Kompozit ve blend: İletken polimerler, oldukça yüksek bir iletkenliğe sahip oldukları halde, mekanik ve işlenebilme özellikleri bakımından pek uygun değildir. Bu kusurlarını iyileştirmek veya tümünden yok etmek için, iletken polimerlerle kompozitler hazırlanır. Kompozit hazırlanırken iletken bir polimer filmi diğer bir iletken veya yalıtkan polimer üzerine kaplanır. Ancak bu iki polimer tabakası üst üste değişik şekillerde yerleşebilir. Bunlardan birincisinde yüzeyler arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu tür yerleşmeye “bilayer” veya “ikili tabaka” denir. İkincisinde polimer tabakaları arasında kimyasal bağlanma olur. Bu türe de “blok kopolimer” denir. Üçüncü halde ise iç tabaka içine dış tabaka difüzlenererek kompozit oluşur. Özellikle 2 ya da daha fazla polimer mekanik olarak süspanse edilerek veya bir çözücü içinde karıştırılmasıyla da blendler elde edilir.

1.2.4. Elektronik İletken Polimerler

1.2.4.1. Elektronik İletken Polimerlerin Sentezi ve Yapısı

Polimerler kimyasal veya elektrokimyasal tekniklerden birisi ile sentezlenebilirler. Redoks polimerlerinin büyük çoğunluğu kimyasal yöntemle sentezlenirler. Polimer film elektrotlar hazırlanırken, elektrokimyasal yönden aktif gruplar, polimer yapı zincirinin içinde oluşturulabilirler ya da zincire dışarıdan bağlanırlar ya da polimerizasyon işlemi yapılırken polimer fazının içine yerleştirilebilir veya kaplama işlemi yapıldıktan sonra polimer ağı içerisine yerleştirilebilirler. Bu son uygulama iyon-değişim polimerler için tipik bir yöntemdir. Pek çok değişik sentez yaklaşımı vardır. Aslında sentetik polimer kimyasının hemen hemen tüm olanakları amaca uygun olarak değiştirilip kullanılabilir. Araştırmacıların ilgisini en çok ucuz, basit aromatik benzoid ya da nonbenzoid (anilin ve o-fenildiamin gibi aminler) ve heterosiklik bileşiklerin (pirol, tiyofen, indol, azinler) elektrokimyasal polimerizasyonu çekmiştir. Tepkime genellikle yükseltgenme polimerizasyonlarıdır. Pirolün $Fe(ClO_4)_3$ ile kimyasal olarak yükseltgenmesi ile iletken polipirolün eldesinde olduğu gibi, kimyasal yükseltgenmeden de yararlanılabilir. Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabaka bir sensör, mikroteknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Çünkü yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasının takip edilebilmesini sağlar ve bu durum kaliteli bir film

elde etmek için birinci şarttır. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden ürün de aynı bölgede birikir ve bu sayede ürünün istenen noktada oluşması sağlanabilmektedir. Çok fazla miktarda polimer üretimine ihtiyaç varsa, kimyasal sentezin kullanımı daha uygundur. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler okside durumda yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştiği çözeltiden bazı iyonları içerir. Polimerin oksidasyon basamağı elektrokimyasal olarak kolayca değiştirilebilir. Öte yandan polimerle etkileşen çözeltilerin ya da temas halindeki gazın bileşiminin değişmesi iletkenliğin değişmesine yol açabilir. Örneğin, çözeltilerin pH'ının yükselmesi ya da gaz fazında NH_3 gibi bir elektron verici molekülün bulunması polianilin (PANI) ya da polipirol (PPy) filmlerinin iletkenliğinin değişmesine yol açar. Diğer bazı kimyasal reaksiyonlarla da yapının ve iletkenliğinin değişmesi sağlanabilir (Inzelt ve ark., 2000).

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Görülmüştür ki, film oluşumunun kimyasal mekanizması ve kinetiği iletken bir yüzeyde gerçekleşmektedir. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte, hemen hepsi için ilk basamağın bir katyon radikalinin oluşumu olduğu kanıtlanmıştır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları da denel koşullara, sıcaklık, potansiyel değişim hızı, akım yoğunluğu, elektrotun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişir. Radikal oluşumundan sonra istenen dimerizasyon reaksiyon basamağının gerçekleşmesi ve ardından radikal iyonlarının birleşmesi ya da katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden zincir oluşmasıdır. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da oluşur. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynarlar. Potansiyel tarama (dönüşümlü voltametri) genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkilidir. Eğer monomer net bir yüke sahipse (protonlanmış anilin molekülü gibi) potansiyel tarama tercih edilir. Polianilin (PANI) asidik ve nötr koşullarda sentezlenebilirken, p-aminofenol, azobenzen, 4-aminodifenilamin gibi diğer bileşikler yüksek pH'larda polimerleştirilebilirler. Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilirler.

Genellikle şiddetli karıştırma yapmak, polimer üretim verimini düşürür. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğin düşmesine yol açabilirler. Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif potansiyellerde meydana gelir. Öte yandan 1-hidroksi-fenazin, metilen mavisi, nötral kırmızı gibi azinler söz konusu olduğunda monomerin tersinir redoks reaksiyonları daha negatif potansiyellerde meydana gelir ve bu redoks aktivitesi polimer yapısının içinde iken muhafaza edilir. Diğer bir deyişle, daha yüksek potansiyellerde gerçekleşen polimerizasyon monomerin redoks davranışını etkilemez. Örneğin metilen mavisinin, biyolojik moleküllerin (hemoglobin) oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesi polimer halinde dahi korunur (Inzelt ve ark., 2000).

Elektrokimyasal olarak polimer film gelişiminin kinetiğinin anlaşılması en önemli konu olma özelliği taşır. Yukarıda listelenen faktörlerin tamamı bu olay için de etkilidir, ancak elektrot materyal ve elektrot yüzeyinin özellikleri daha etkili olmaktadır. Örneğin, anilinın platin üzerindeki oksidasyonu otokatalitik bir prosestir. Spesifik etkileşmeler, çekirdeklenmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişiminin) gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonun genellikle iki ya da daha çok aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. PANI için ilk olarak potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu PANI odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200 nm kalınlığında sıkı bir katman oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. İleri aşamada ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincirde tek boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinden polimer/çözelti ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanın yoğunluğu azalır, diğer deyişle film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken) gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi (sıklığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilişkilidir. 1 mol anilin polimerizasyonu için yaklaşık 2 mol elektron harcanması gereklidir ve film oluşum hızı anilin konsantrasyonuna göre birinci derecedendir (Inzelt ve ark., 2000). Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst pozitif potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş PANI (pernigranilin form)'nın hidrolizi sonucunda

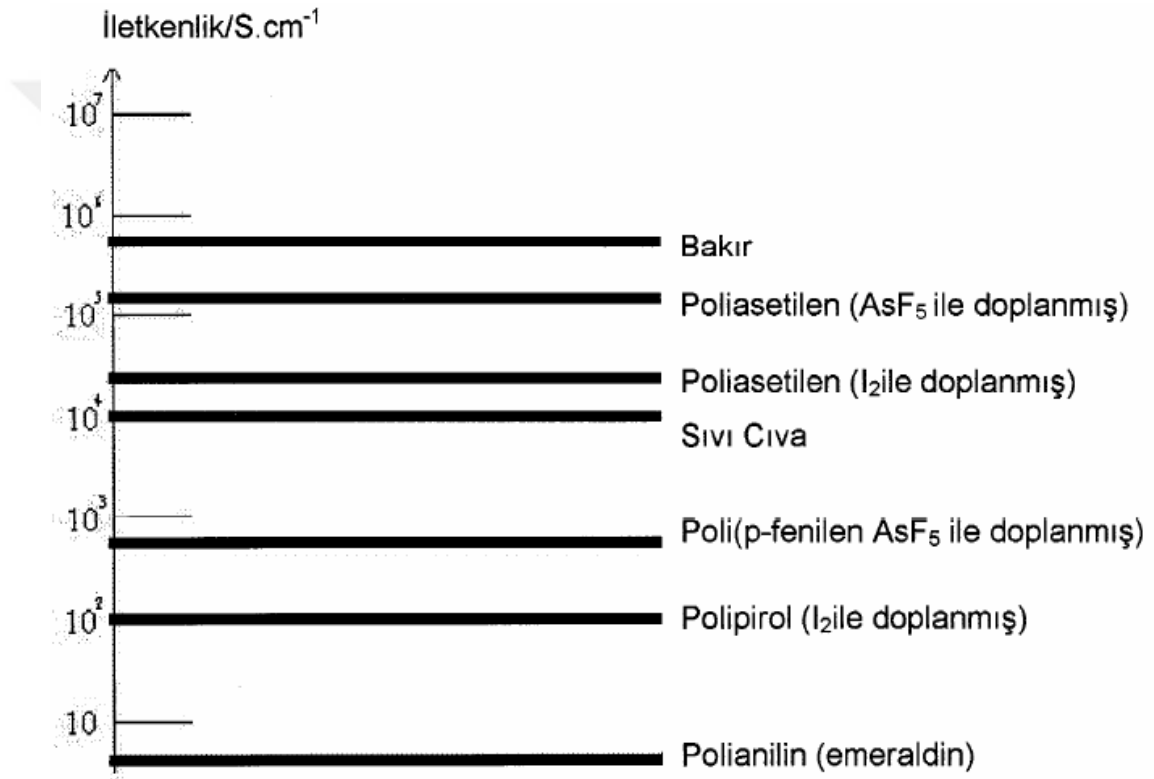
polimerin bozunması önlenabilir. Bozunma prosesi benzer şekilde tüm polimerler için düşünülebilir, ancak elektrokimyasal olarak kontrol edilebilir ve önlenabilir. Eğer koşullar dikkatlice optimize edilmezse genellikle, iletken ve elektrokimyasal aktifliğe sahip bir kısım ve aktif olmayan ve iletken olmayan bir kısım içeren karma bir materyal elde edilir. Genellikle galvanostatik olarak sentezlendiği bilinen polipirrolün (PPy) sentezi sırasında akım yoğunluğunun çok önemli bir parametre olduğu bilinmekle beraber, düşük akım yoğunluklarında iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin yapısı iletkenliğine etki eder, iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksek olup sıcaklık değişiminden pek etkilenmez. İletkenliğin sıcaklıktan etkilenmemesi özellikle pratik amaçlı uygulamalarda istenilen bir özelliktir. Bu yapı üzerine yapılan ayrıntılı çalışmalar göstermiştir ki, iletken iki boyutlu yapının odacıkları bir tünelleme engel gibi davranan kısa tek boyutlu zincir kısımları ile birbirlerine bağlantılıdır (Inzelt ve ark., 2000).

Elinizde polimer kaplı bir elektrot sistemi varsa elektrotun yüzeyi çevresinde aşağı yukarı düzgün bir katı yapısı sergilenir, ancak genellikle polimer tabakası amorf bir materyal olarak düşünülür. Öte yandan kristalik yapıda polimerlere ilişkin ender birkaç yayın mevcuttur. Örnek olarak poli(p-fenilen) filmi benzenin konsantre sülfürik asit içerisindeki emülsiyonundan elektrooksidasyonu ile elde edildiğinde oldukça yüksek kristalik yapıya sahip polimer filmi elde edilir (Inzelt ve ark., 2000). Politiyofen ve poliditiyofen filmlerinin polimerizasyonu için de denel koşullar önemlidir. Oksidasyon için yüksek potansiyellerin gerekli olması birçok metal arayüzünün kullanımını önler. Dallanmış tiyofen ve tiyofen oligomerlerin elektrokimyasal oksidasyonu daha düşük potansiyellerde gerçekleştirilmektedir ve iletken polimerler elde edilebilmektedir. Bu yüzden tiyofenin ya türevleri kullanılır ya da metalin üzeri ince bir polipirrol film ile kaplandıktan sonra politiyofen ile kaplanır (Ti, Au gibi). Diğer ilginç polimerler, örneğin, poli(tiyonaftalin-indol), poliazulen, poli(o-fenildiamin), poli(5-karboksi-indol) kopolimerleri ya da kompozitleri şeklinde sentezlenebilir (Inzelt ve ark., 2000).

1.2.4.2. Yükleme Prosesinin Doğası

Konjuge polimerler pozitif ya da negatif olarak yüklenebilmelerine rağmen yapılan çalışmalar daha çok p-doping durumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Yükleme (şarj) işlemi uygun bir elektrolit ortamında elektrokimyasal ya da kimyasal yolla

gerçekleştirilebilir. Bir takım kimyasal işlemlerle elektron fazlası bulunan katkıların polimer matrikse dahil edilmesi ile n-doping olayı gerçekleştirilmiş olur ve sonuçta polimer negatif yüklenmiş olur. Bir izolator ya da yarı iletken olarak adlandırılabilir kadar düşük iletkenliğe sahip olan bir polimerin iletkenliği 10^{10} - 10^{12} katına kadar artırılabilir (Inzelt ve ark., 2000). Bazı durumlarda bir yalıtkan polimerin iletkenliğinin 1 - 10^3 S.cm^{-1} aralığına kadar artırılması mümkündür. Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek değerdedir. Şekil 1.15’de bazı metallerle farklı işlemler uygulanmış polimerlerin iletkenlikleri kıyaslanmıştır.



Şekil 1.15. Bazı metallerin ve iletken polimerlerin iletkenliklerinin sıra ile gösterimi

Polimer matriksin yüklenmesi sırasında başlangıçta katılan yüklerin hareketliliği oldukça düşük olduğundan iletkenliğin artışı yavaş seyreder. Matriksin yükü arttıkça hareketlilik artar ve iletkenlik daha hızla artmaya başlar. Bu durum genellikle kompleks elektron-elektron etkileşimleri ile açıklanmaya çalışılırken, polimerin yükü yeterince fazla iken, sıcaklık ile iletkenlik arasındaki beklenenin aksine metallerdeki gibi değildir. Kuantum kimyasal beklentilerle uyumlu olarak elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri de polimer film içerisinde eşleşmemiş spinlerin varlığını göstermiştir. Bununla birlikte,

bu spinlerin konsantrasyonu iletkenliğin başlamasından önce bir maksimum değere ulaşır, ardından düşer ve en sonunda yok olur (Inzelt ve ark., 2000).

1.2.4.3. İletken Polimer Kaplı Elektrotlarda Gerçekleşen Reaksiyonlar

Elektrokataliz

İlk önceleri polimer filmle kaplı elektrotlarda, eğer polimer yalıtkan halinde ise, polimer/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların bu polimerler tarafından inhibe edilecekleri ve bu tip kinetik veriler polimerlerin iletkenliği hakkında bir ipucu olduğu düşünülürdü. Bu düşünceye uygun olarak, polimerin yalıtkanlık potansiyel aralığında bir redoks potansiyeline sahip olan türlerin oksidasyonu genellikle film iletkenliğinin başladığı aralığa koyarken indirgenme reaksiyonu durdurulur. Örneğin, Fe^{+2} reaksiyonu birkaç polimerde, ara bölgede meydana gelirken, ne negatif (yalıtkan film) ne de yüksek pozitif (aşırı yükseltgenme) potansiyellerde gerçekleşmez. Küçük polar olmayan gaz molekülleri (H_2 , O_2) için yalıtkan bir polimer filmin elektrot yüzeyinde birikmesi daha büyük bir aşırı gerilim meydana getirir. Reaksiyon kinetiği, metal ara yüzeyinin doğasına doğrudan doğruya bağlıdır, dolayısıyla bu aşırı gerilim reaksiyonun metal/polimer ara yüzeyinde mi yoksa polimerin gözenekli yapısı nedeniyle direkt olarak çıplak yüzeyde mi gerçekleştiği konusunda bir ipucu olarak alınabilir (Inzelt ve ark., 2000).

Polimer filmin elektronik iletkenliğe sahip olduğu potansiyel aralığında, polimer filmin çıplak metale göre bir tepkimeyi katalizlemesine birçok örnek vermek mümkündür. Örneğin, oksijenin indirgenmesi, Fe^{+2} , I^- , Br^- , ferrosiyanür, hidrazin ve hidrokinonun PANI üzerinde yükseltgenmeleri, oksijen ve bromun prolidonprotiyofen(PPP) üzerinde indirgenmeleri. Öte yandan, diğer bazı reaksiyonların hızları, film iletken formda bile olsa azalmaktadır. Buna, ferrosinin politiyofen üzerindeki oksidasyonu örnek olarak verilebilir. Yukarıda sözü edilen polimer iletkenliği ve reaksiyon kinetiği üzerine etkisi arasındaki basit ilişki genel olarak her zaman geçerli değildir. I_2 'nin politiyofen üzerinde indirgenmesi bu polimerin yalıtkan olduğu potansiyel aralığında gerçekleşir. Oksijenin ve naftokinon-sülfonatın PANI üzerinde indirgenmesi PANI'nın iletken olduğu potansiyel aralığında başlar, ancak daha negatif potansiyellerde

devam eder. Bu incelemeler, polimer matrikste bu reaktifler tarafından pozitif yüklü elektronik yapıların meydana geldiği görüşüne yol açmıştır. Bu kinetik verilerin irdelenmesinde çoğunlukla reaksiyonların film/çözelti ara yüzeyinde gerçekleştiği varsayılır. Kalitatif bir yaklaşımla yüksek elektriksel iletkenliğe sahip filmler metal bir elektrot gibi düşünülürler ve böyle bir elektrot için ölçülen potansiyel, diğer deyişle potansiyel değişimin tamamının film/çözelti ara yüzeyinde olduğuna inanılır. Bu görüşe karşı bir görüş olarak, bir polimer filmin yüklenme prosesinin termodinamik analizinde hem polimerin metal ile yaptığı elektron alışverişi (metal/polimer arayüzeyi) hem de çözelti ile yaptığı iyon alışverişi (polimer çözelti arayüzeyi) dikkate alınır, her iki yüzeyde polarize edilebilir. Bu durumda tepkime sabitleri için türetilen bağıntıların daha karmaşık bir formda olması beklenir ve yüksek yükleme düzeylerinde modifiye edilmiş bir Tafel eşitliğinden yararlanılması öngörülürken daha düşük potansiyellerde ise inorganik yarı iletkenlere benzer bir yapı şeklinde ele alınmaları öngörülmektedir (Inzelt ve ark., 2000).Yapılan deneysel çalışmalar ve bilgiler bu hipotezlerin doğruluğuna kesinlik getirmiş değildir ve özellikle yükleme prosesi için yeterli bir açıklama hala mevcut değildir. Bazı durumlarda reaktiflerin film/çözelti ara yüzeyinden geçerek polimer fazında ve hatta metal/polimer ara yüzeyinde tepkimeye girdiği bilindiğinden reaksiyon bölgesinin saptanabilmesi için daha çok sayıda çalışma yapılması gereklidir. Bunun yanında, bir tepkime gerçekleştiriliyorsa tepkimenin polimer/çözelti sınırının içinde (makro gözenekli yapılar) ya da dışında mı gerçekleştiğinin ayırt edilmesi zorunludur. Bu alanda gözde olan diğer bir konu da katalitik merkezler ile modifiye edilen iletken polimerlerdir. Bu merkezler polimer matrikse birkaç teknikle dâhil edilebilirler:

1. Elektrosentezden önce çözeltiye bir tuzu halinde eklenebilir. Bu elektrostatik ekleme her zaman için yeterli bir kararlılıkta değildir ve bu merkezler daha sonra özellikle, indirgenmeleri boyunca polimer filminden ayrılabilirler.
2. Film içerisinde ya da üzerinde kimyasal ya da elektrokimyasal olarak sentezden sonra oluşturulabilirler.
3. Sentezden önce monomere kimyasal olarak bağlanabilirler.
4. Doğrudan konjuge zincire katılabilirler.

İletken polimerlerde bulunan katalitik merkezler, oksijen ve karbondioksitin indirgenmesi, hidrojenin yükseltgenmesi, organik maddelerin elektrohidrojenasyonu ve çeşitli organik moleküllerin yükseltgenmesi gibi birçok tepkimeyi katalizleyebilir.

1.2.5. Polianilin

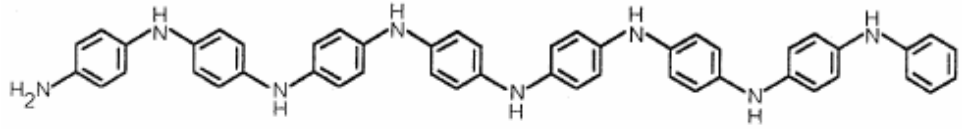
1.2.5.1. Polianilinin Tarihçesi

Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre, polianilin ilk olarak 1835 yılında, anilinin yükseltgenmesiyle elde edilen, her ürün için kullanılan bir terim olan “anilin siyahı” olarak bilinirdi. Daha sonra Fritzche (1840), bu aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürünlerin deneme niteliğinde olan analizini yapmıştır. Bundan sonra Letheby (1862), sulu seyreltik asit çözeltisinde bir platin elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi sonucu koyu kahverengi bir çökelek olan son ürünü elde ettiğini açıklamıştır. Sonraki araştırmacılar (Rossentiehl, 1875; Goppelsroeder, 1876), benzer şekilde gözlemler yaparak, anilinin sulu hidroklorik asit çözeltisinde yükseltgenmesi sırasında da elde edildiği sonucunu doğruladılar. Bucherer (1907), günümüz anlayışına aykırı ve çok kompleks olan fenazin tipi bir yapı önermiştir. Green ve ark. (1913), anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal oktametik bir yapı olduğunu ileri sürmüştür (Syed ve Dinesan, 1991). İleri sürülen oktametik yapıdaki baz, yükseltgenmenin dört açık halini gösteren leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 1.16).

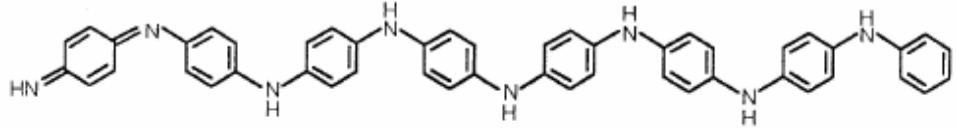
Porter ve ark. (1991)'nin bildirdiğine göre, PANI'nın yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

$$\{[-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH}]_{1-y} [-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{N} = (\text{C}_6\text{H}_4) = \text{N}-]_y\}_n \quad (1.2)$$

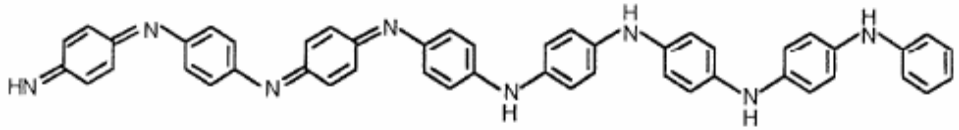
Bu genel formülde, $y = 0$ için leucoemeraldin, $y = 0,25$ için protoemeraldin, $y = 0,5$ için emeraldin, $y = 0,75$ için nigranilin ve $y = 1$ için pernigranilin yapıları oluşmaktadır. N ise polimerleşme derecesini göstermektedir.



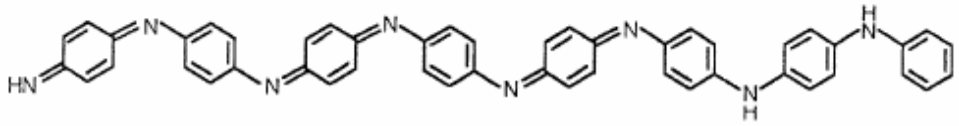
a) LEUCOEMERALDİN



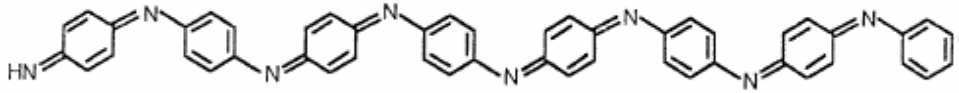
b) PROTOEMERALDİN



c) EMERALDİN



d) NİGRANİLİN



e) PERNİGRANİLİN

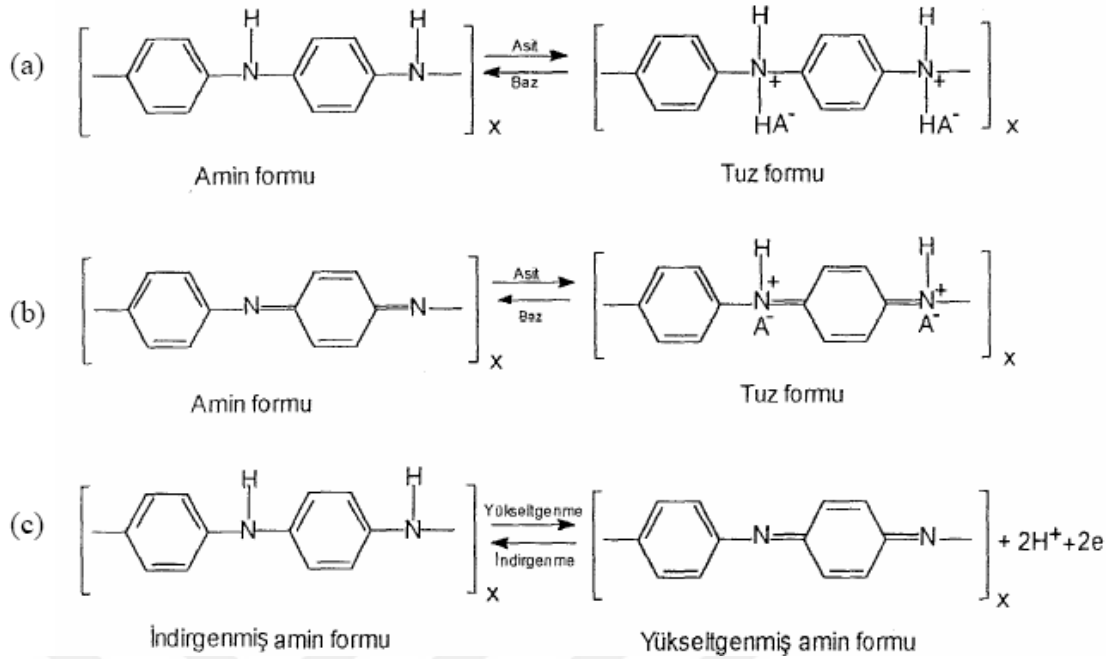
Şekil 1.16. Leucoemeraldinin dört yükseltgen hali (Green ve ark., 1913)

Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre, Yausui (1935), bir karbon elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi için bir reaksiyon düzeneği önermiştir. Khumutov ve Gorbachew (1950), kısa bir süre sonra bu yüzyılın ortalarına doğru Letheby (1862)'ın yeşil çökeleği hakkındaki önceki gözlemlerini kanıtlayarak, Yausui (1935)'nin sonuçlarını yeniden gözden geçirmişlerdir (Syed ve Dinesan, 1991). Ek olarak, akım-zaman eğrileri temelinde, elektrot reaksiyonu için iki farklı mekanizma ileri sürdüler. Anilinin yükseltgenme kondensasyonu üzerindeki araştırmanın ilk yollarının takibinin anlaşılır olması, genellikle ilgi duyulan polianilinin yapısının ve anilin polimerizasyonunun çok iyi anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

1.2.5.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması

Polianilin gündeme geldiğinden beri yapısı hakkında epey karışıklık olmuştur. O zamandan bu yana yapılan çalışmalar, çok eski görüşlere dayandırılan adlandırmanın bir modifikasyonu olmakla beraber, polianilin için önerilen bir yapının formüle edilmesi ile sonuçlanmıştır. Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre, Green ve Woodhead (1910), polianilin için çeşitli anlamsız adlar vermişlerdir. Fakat onlar, o zamanlar polimerin yapısını bilmiyor, oktamerin bir molekül olduğunu sanıyorlardı. Daha sonraki yıllarda polianilinin yapısı aydınlatılmaya başlanınca, literatürde başka adlar önerildi.

PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül aralığında sentezlenebilir. PANI başlıca iki birim içerir. Birincisi; benzenoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.17a) ve ikincisi; bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.17e). Şekilden de görüldüğü gibi PANI tamamen indirgenmiş, yarı indirgenmiş ya da tamamen yükseltgenmiş hali farklı şekilde adlandırılmaktadır. Bunlar sırasıyla leucoemeraldin, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. Eski adlandırma hala kullanımdadır; fakat tek fark, şimdi, önceki adlandırmanın önüne “poli” önekinin konmasıdır. Örneğin, eski terim emeraldin yerine şimdi poli-emeraldin kullanılmaktadır. Green ve ark. (1910), PANI için önerilen yapının önceden gördüğümüz sekizli yapı ile uyum içinde olduğunu açıklamışlardır (Syed ve Dinesan, 1991). PANI’da, polimer çözeltisinin pH’sına bağlı olarak bir birimde ardışık azot atomlarından biri ya da ikisi protonlanabilir. Huang ve ark. (1986), baz formunu, amin; protonlanmış formu ise tuz formu olarak adlandırmıştır (Şekil 1.17a ve 1.17b). Şekil 1.18’de görüldüğü gibi, amin ve tuz formu, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiş halde bulunabilir. Şekilde görüldüğü gibi, bu dönüşüm sırasında hem elektron hem de proton aktarımı vardır (Şekil 1.17c).



Şekil 1.17. Polianilinin kimyasal yapıları (Green ve ark., 1913)

1.2.5.3. Polianilinin Sentezi

PANI, başlıca iki yöntemle sentezlenir:

1. Kimyasal yükseltgenlerle anilinin doğrudan yükseltgenmesi
2. İnert bir elektrot üzerinde anilinin anodik olarak yükseltgenmesi

1.2.5.3.1. Kimyasal Sentez

Polianilin, amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit içeren (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) çözeltide anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Anilinin kimyasal olarak polimerleşmesinde orto ve meta dallanmış anilin türevlerinin oluşmadığı, para- pozisyonundan radikal birleşmesi ile polimerin oluştuğu belirlenmiştir. Kimyasal sentez kolay olmasına karşılık yükseltgenin aşırısı ve çözeltinin iyonik şiddetinin yüksekliğinin polianilini doğrudan etkilemesi önemli bir sorundur. Polianilin sentezini etkileyen diğer önemli parametreler, çözeltinin pH'sı, tepkime süresi ve sıcaklıktır. Kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için iyonik şiddeti düşük, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir. Bütün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam mevcut değildir. Sülfürik asitli ortamda

polianilin tozlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. Sülfürik asitli ortamda karşılaşılan başka bir sorun, polianilinin önemli bir teknolojik uygulaması olan doldurulabilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sülfürik asitli ortamda elde edilen polianilin, özellikle propilen karbonat, LiClO_4 ortamı gibi susuz çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa, polimer üzerinde kalan SO_4^{2-} iyonu nedeniyle Li_2SO_4 çökerek pilin kullanılmasını güçleştirmektedir. Hidroklorik asit, oldukça koroziftir. Korozif ve zehirli bir ortam olan $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ ötektik karışımında ise polianilin filminin oldukça iyi bir verimle elde edildiği ileri sürülmüştür. Polianilinin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak amonyum persülfat, potasyum dikromat, seryum (IV) sülfat, sodyum vanadat, potasyum ferrisiyanür, potasyum iyodat ve hidrojen peroksit kullanılmaktadır. Kimyasal sentezde en çok kullanılan amonyum persülfatın derişiminin, elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve en uygun anilin/amonyum persülfat mol oranının 1,15 olduğu bulunmuştur. Bu oran 1,15'den büyük olduğunda polimerin iletkenliğinin ve veriminin düşük olması söz konusudur. Seryum (IV) sülfat, potasyum dikromat, sodyum vanadat, potasyum ferrisiyanür gibi yükseltgenler kullanılarak elde edilen polimerik ürünün yapısına metalin girdiği elementel analiz verileriyle gösterilmiştir. Hidrojen peroksit ve potasyum iyodat gibi yükseltgenler kullanıldığında oldukça iyi kalitede örneklerin elde edildiği ve özellikle kolloidal polianilin örnekleri hazırlamak için potasyum iyodatın iyi bir yükseltgen olduğu belirtilmiştir.

1.2.5.3.2. Elektrokimyasal Sentez

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Birincisi; EKP tepkimeleri, sonlanma ve başlama adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlar. İkincisi; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal stokiometri ile uyuşan iletken polimerlerin EKP tepkimelerinde önemli bir özellik bulunmuştur. Bunun nedeni, kimyasal tepkimelerde olası kirliliklere karşın, elektrokimyasal tepkimelerin çok daha temiz olmasıdır. Bunun ötesinde, elektronlar dışında elektrokimyasal polimerizasyonda hiçbir kirlilik yoktur. Anilinin EKP'sinde genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler;

1. Sabit akım

2. Sabit voltaj

3. Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma metodlarıdır.

Sabit akım, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırma iki elektrottan oluşur. Bir platin elektrot yüzeyinde bir polianilin filmin çökebilmesi için, $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (Diaz ve Logan, 1980). Öte yandan, Genies ve ark. (1985), belirli potansiyel farkarısına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde edildiğini açıklamışlardır. Bu ince film, indirgen ve yükseltgen haller arasında iletkenliği sağlar. Elektriksel iletkenliği olan ve elektrotun üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler elde edilebilir. Eğer bu filmler yükseltgenmiş halde ise, bunlar polianilin filmini gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yüklü anyonlar ile bu katyonların birleşmesi ile sağlanır. Literatürde rapor edilen zıt yüklü anyonlar; F^- (Genies ve ark., 1985), Cl^- (Huang ve ark., 1986), ClO_4^- (Kitani ve ark., 1984), SO_4^{2-} (Mermilliod, 1987) ve BF_4^- (Macdiarmid ve ark., 1985a)'dır.

Anilinin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En alışılmış anot maddesi olarak platin ya da iletken cam yanında; Fe, Cu ve Au (Paul ve ark., 1985) gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camı karbon, paslanmaz çelik ve n- tipi silikon da kullanılmıştır (Noufi ve ark., 1982). Al ve Ag gibi metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için bunların kullanılması tercih edilmez. Yakın geçmişe kadar, polianilin CH_3CN gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilinin yalnız sulu asidik çözeltiye elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilinin, lityum perklorat (LiClO_4) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti (CF_3COOH) içeren ve aprotik çözücü olan propilen karbonat çözeltisinden de sentezlenebileceği gösterildi (Osaka ve Naoi, 1988). Anilinin EKP'sinin, bir radikal katyon ara ürünü olan bimoleküler tepkime olduğu açıklandı. Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre Mohilner ve ark. (1962), tepkimede, $n = 2$ için α_n , 1,2-1,3'e eşit olduğu durumda tepkime entalpisinin, $\Delta H = 121 \text{ kJ/mol}$ olduğunu açıklamıştır. Burada α , taşıma katsayısı ve n , elektrokimyasal polimerizasyon sırasında tüketilen elektronların sayısıdır. n için literatürde rapor edilen değerler, 2,60-2,70 (Genies ve ark. 1985); 2,16 (Diaz ve Logan, 1980) ve 2,25-2,29 (Kitani ve ark., 1984)'dur. Özet olarak; polianilinin sentezinde elektrokimyasal

yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemin güvenilirliğidir. Ayrıca, sonuçlar göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar.

1.2.5.4. Polianilin Oluşum Mekanizması

Polianilinin sentezinde kullanılan birçok yöntem, farklı özellik ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerizasyon işleminde monomerin bir radikal katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan potansiyelde, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunlar anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonu ile reaksiyona girerler. Genies ve ark. (1985) ve Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre Mohilner ve ark. (1962); Bretienbach ve Heckner (1971); Hand ve Nelson (1974), anilinin elektropolimerizasyonu için mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 1.18' de görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir. Bretienbach ve Heckner (1971), tarafından asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi için iki mekanizma rapor edilmiştir (Syed ve Dinesan, 1991). Mohilner ve ark. (1962), asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeğin infrared çalışmalarındaki özellikleriyle direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır (Syed ve Dinesan, 1991). Elde ettikleri deneysel bulgular ışığında, anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluştuğunu söylemişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Genelde polianilinin oluşumu için uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 1.19'da verilmektedir.

1.2.5.5. Polianilinin Kullanım Alanları

1.2.5.5.1. Şarj Olabilen Pillerde

Son yıllarda, polianilin-metal pilleri konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bunun nedeni, diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında polianilinin kimyasal ve elektrokimyasal yolla kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltgemesine karşı dayanıklı (dirençli) olmasıdır. Polianilin pillerinin diğer bir özelliği, sulu (Mengoli ve ark., 1987; Macdiarmid ve ark., 1985b) ve kuru (Genies ve ark., 1985; Genies ve ark., 1987; Taguchi ve Tanaka, 1987) pillere göre daha uzun ömürlü olmasıdır.

1.2.5.5.2. Elektrokromik Cihazlarda

Polianilin filmlerin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir (Kobayashi ve ark., 1984; Akhtar ve ark., 1988; Habib, 1988; Gottesfeld ve Redondo, 1987). Polianilin filmlerin, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup iletkenliği düşük olduğu halde; yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkenidir. Kobayashi ve ark. (1984), ilk kez polianilin filmlerin elektrokromik reaksiyon mekanizmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir.

1.2.5.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde

Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre Candra ve Pandey (1982), güneş enerjisinin, kimyasal veya elektrik enerjisine fotoelektrokimyasal hücreler aracılığı ile dönüştürülmesinin son yıllarda oldukça ilgi uyandırdığını açıklamışlardır. Bunun nedeni, üretiminin basit ve maliyetinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte, ışığa karşı dar bir duyarlılık bölgesine sahip olan yarı iletkenler sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Şimdiye kadar polianilin filmlerin fotoelektrokimyasal hücrelerde iki ayrı uygulaması incelenmiştir (Noufi ve ark., 1982). Bu uygulamalardan ilki; anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyonuna karşı korunması, ikincisi ise; polianilin filmlerinin birleşme noktalarında ışığa cevap vermesidir (Kaneko ve Nakamura, 1985).

1.2.5.5.4. Elektronik Cihazlarda

Elektrokimyasal potansiyeldeki bir değişim ile polianilinin elektronik iletkenliğinde büyük bir değişikliğın olması, polianiline dayalı elektronik cihazların gelişmesi için bir temel oluşturmuştur. Pratikte, polianilin ile kaplanmış bir mikroelettrot, diod ve transistördeki gibi davranışlar göstermektedir (Paul ve ark., 1985). Bu transistöre benzeyen polimere dayalı cihaz, polimerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile oluşan bir kimyasal ya da elektriksel bir sinyal ile açılıp kapanabilir. Örneğın, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ gibi redoks maddeleri, polianiline dayalı bir transistörün açılıp kapatılmasında kullanılabilir (Paul ve ark., 1985).

1.2.5.5.5. Katalizör Olarak

Polianilin ve modifiye edilmiş polianilin, üstün katalitik aktivite göstermektedir. Formik asitin yükseltgenmesinde, platinlenmiş platin elektrotu ile polianilin kaplanmış elektrot kullanıldığında (Gholamian ve ark., 1987), ikincisinin düşük potansiyelde formik asidi daha hızlı yükseltgendiğı bulunmuştur. Bu davranış, modifiye polianilinin bir yakıt hücre elektrotu olarak değerlendirilmesi için temel oluşturmaktadır (Gholamian ve ark., 1987). Modifiye polianilin filmleri ile oksijen ve protonların elektrolitik indirgenmesi literatürde rapor edilmiştir (Bidan ve ark., 1988). İlginç bir çalışmada ise, polianilin filmi üzerine elektrokimyasal yolla platin çöktürülebileceğı gösterilmiştir (Kost ve ark., 1988). Bu film, metanolün yükseltgenmesinde ve hidrojen elde edilmesinde katalitik aktivite göstermiştir.

1.2.5.5.6. İndikatör Olarak

Değişik pH aralıklarında ister elektrotlar üzerindeki ister polianilin çözeltilerindeki polianilin filmlerin renk değiştirmesi (Jiang ve Dong, 1989a; Jiang ve Dong, 1989b), polianilinin bir indikatör olarak kullanılmasına neden olmuştur. Yakın geçmişte; Jiang ve Dong (1989b), seryum (IV) çözeltisi ile demir (II)'nin titrasyonunda redoks renk indikatörü olarak bir polianilin-platin elektrotu geliştirmişlerdir. 0,05-0,50 M NaOH'in H_2SO_4 , HCl , HClO_4 veya HNO_3 ile titrasyonunda çözünür polianilinin

indikatör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (Syed ve Dinesan, 1990). Redoks indikatörü olarak polianilin kullanımı da araştırılmaktadır.

1.2.5.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde

Polipirol ve politiyofen gibi diğer iletken polimerlerden farklı olan polianilin biricik özelliği, polimerdeki anyonları bir asit çözeltisi ile dengelenmeye zorlamasıdır. Bu özellik, polimerin anyon iyon değiştirici olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Syed ve Dinesan (1990), halojen iyonları karışımının polianilin üzerinde ayrılabilirdiğini gösterdiler.

Yapılan bu çalışmanın amacı;

- Sanayi de sıcak daldırma galvaniz ve laboratuvar da elektrog galvaniz yöntemleri ile çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrot yüzeylerinin pasivasyonu için Cr^{+3} ve Cr^{+6} oksit ve PANI film ile kaplamak
- İki farklı yöntem ile çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrot yüzeyine oluşturulan endüstride uygulanan Cr^{+3} ve Cr^{+6} oksit tabakalar ile PANI filmlerin korozyon dirençlerini % 3,5 NaCl korozi ortamında karşılaştırmak
- Çinko kaplama yüzeyine uygulanan Cr^{+3} ve Cr^{+6} oksit tabakalar ile PANI filmlerin % 3,5 NaCl ile endüstride uygulanan Nötral Tuzlu Su Sisi korozi ortamlardaki korozyon performanslarını karşılaştırmak.

2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

ALTMAYER F., (1985) yaptığı çalışmada, tuzlu su sisi testinin (ASTM B117) değişik malzemelerin korozyon dirençlerinin belirlenmesinde kullanılmasını ve test sonuçlarına etki eden faktörleri incelemiştir. Altmayer bu amaçla, krom kaplı sac, kalay kaplı sac, boyalı sac, galvanizli sac ve alüminyum gibi malzemelerin yanında koruyucu yağlar üzerinde de çalışmıştır. Koruyucu yağ kullanımının etkilerini değerlendirmek üzere 4 ila 24 saat NSSFT uygulanabileceğini belirtmiş fakat koruyucu yağın, galvaniz yüzeyler özelinde optimum olarak kaçınıcı saate kadar denenmesi gerektiğine değinmemiştir.

MARDER A.R., (1997) galvaniz kaplı sacların doğal atmosferik şartlardaki korozyon dirençlerini incelemiştir. Marder, bu çalışmasında değişik kalınlıklarda çinko kaplanmış sacları farklı atmosferik şartlarda 10 sene izlemiştir. Marder, bu uzun soluklu çalışmasında, 25, 50, 75, 100 ve 125 µm kalınlıklarında çinko kaplanmış sacları kullanmıştır. Her bir sacı, ağır sanayi, orta sanayi, otoban, tropikal ve kırsal atmosfer şartlarına 10 yıl boyunca maruz bırakmış ve 6 aylık aralıklarla veri toplamıştır. Her bir sacın %5 kırmızı pas oluşma anını servis süresi bitimi olarak kabul etmiştir. % kırmızı pas miktarını ise sacın yüzey alanı içerisinde kırmızı pas oluşan alanın yüzde miktarı olarak değerlendirmiş fakat bu değerlendirmede görsel tahminde bulunmuştur. Elde ettiği 10 yıllık verileri doğrusal olarak ekstrapole ederek daha uzun zamanlı tahminlerde bulunmuştur. Buna göre, bütün atmosfer tiplerinde artan kaplama miktarıyla doğru orantılı olarak, servis sürelerinin arttığını göstermiştir. Atmosfer tiplerine göre, uzundan kısaya doğru servis süreleri şu sıra ile oluşmuştur: Kırsal > Tropikal > Otoban > Orta Sanayi > Ağır Sanayi. 125 µm çinko kaplı saclarda, 72 yıla varan en uzun servis sürelerine kırsal atmosferlerde ulaşılırken, yine 125 µm çinko kaplı saclarda ağır sanayi atmosferinde ancak 21 yıllık bir servis süresi oluştuğunu gözlemlemiştir. 25 µm çinko kaplı saclarda ise kırsal şartlarda 19 senelik servis süresine karşın, ağır sanayi şartlarında 4,3 senelik bir servis süresi gözlemlemiştir. Marder'ın, bu uzun ve detaylı çalışmasında kullandığı galvanizli saclara pasivasyon uygulandığını belirtmiş olması önemlidir fakat pasivasyon türü ve miktarına ilişkin bilgi vermemiş olması büyük bir eksiklik ve konuyu inceleyen bilim insanları açısından kayıptır.

SAZOU ve GEORGOLIOS (1997), sulu çözeltilerde bir demir disk elektrot üzerine anilinin elektropolimerizasyonunu, potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik şartlar altında farklı inorganik ve organik asitleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Düzgün, iyi yapışkan polianilin kaplamaları -0,60/1,50 V potansiyel aralığında potansiyodinamik şartlar altında okzalik asit çözeltisinde elde etmişlerdir. Polianilinin gelişimini ve elektroaktivitesini dönüşümlü voltamogramlarda her tarama esnasında gözlemlemişlerdir. Kaplamaları elektrokimyasal, mikroskopik ve spektroskopik olarak karakterize etmişlerdir. Polianilin kaplamanın metal oksit film üzerinde oluştuğunu, fakat polimer ile metal arasında elektron transferi olduğunu belirtmişlerdir. Demir üzerindeki polianilin kaplamaların, korozif ortamda metale anodik koruma sağladığını belirtmişlerdir.

HÜLSER P., (2002), otomotiv sektöründe kullanılmak için üretilen galvanizli saclara uygulanan ve galvanizli saclara boyama öncesi ön işlem olarak uygulanan Cr^{+6} tipi pasivasyonun, sağlığa olan olumsuz etkilerinden dolayı, 2003 yılından sonra ciddi sınırlandırılacağı ve hatta yasaklanacağı varsayımı ile, bunun yerini alabileceğini düşündüğü Cr^{+3} tipi yeni pasivasyon ajanı sistemlerinin korozyondan koruma performansları üzerinde çalışmıştır. Hülser, yaptığı çalışmalarda Cr^{+3} tipi pasivasyon ajanlarının, sac yüzeyinde yeteri kadar fazla krom bırakılması durumunda Cr^{+6} kadar etkin korozyon koruması sağlayabildiğini belirtmiş fakat istenilen korozyon korumasına ulaşılabilmesi için her iki pasivasyon tipinden ne kadar kullanılması gerektiği konusunda bir bilgi vermemiştir. Ayrıca, Hülser'in yaptığı bu çalışmada, uygun korozyon direncine erişilen numunelerde, Cr^{+3} tipi pasivasyon ajanının uygulanmasından sonra yüzeyde bir miktar renklenme olduğu belirtilmiştir. Bu renklenme, Cr^{+3} uygun korozyon direncine erişmek için gerekli olan Cr^{+3} miktarının çok fazla olduğunu göstermektedir. Bu da üretici maliyetleri açısından istenmeyen bir durumdur.

DESOUZA K.M. (2004) tuzlu su sisi testinin değişik malzemelerde uygulayarak, metodun bir değerlendirmesini yapmıştır. Çalışmasında galvaniz, galfan (%5 Al içerikli çinko kaplama) ve galvalume (%55 Al içerikli çinko kaplama) malzemelerin yanı sıra polimer kaplamalı malzemeleri de kullanmıştır. Çalışmada %5 kırmızı pas noktasına erişildiği anı baz kabul ederek, tuzlu su sisinin galvanizli saclarda kaplama kalınlığı ile doğru orantılı süreler verdiğini göstermiştir. Yani artan kaplama kalınlığı tuzlu su sisi testinde artan süreler vermiştir. DeSouza, bu çalışmasında elde ettiği bulgulara göre,

kaplama türlerinin, tuzlu su sisi testindeki birim kaplama başına korozyon dirençlerini büyükten küçüğe doğru galvalume > Galfan > Galvaniz şeklinde vermiştir. Ayrıca, bu çalışma kapsamında tuzlu su sisinin polimer kaplı malzemelerde uygulanmasından oluşan verileri değerlendirmiş ve tuzlu su sisinin doğal yaşlandırma simülasyonunda zayıf kaldığını belirtmiştir. Bununla beraber DeSouza, bu çalışmasının sonuç bölümünde, tuzlu su sisi metodunun, bir çok firmanın teknik şartnamelerinde yer alıyor olması ve daha iyi bir hızlandırılmış korozyon simülasyon testinin bulunmaması nedenleriyle önümüzdeki yakın gelecekte yaygın olarak kullanılmaya devam edeceği yorumunda bulunmuştur.

BOS T. (2008) yaptığı çalışmada, kaplama malzemelerinin hızlandırılmış korozyon testleri ile doğal yaşlandırma gözlemleri arasında korelasyon çalışmaları yapmıştır. Bos, hızlandırılmış yöntem olarak, elektrokimyasal yöntemlerin yanı sıra Tuzlu su sisi (ASTM B117), çevrimsel tuzlu su isisi (ASTM G85) ve donma/UV-Yoğunlaşma/ çevrimsel tuzlu su sisi, çevrimlerini de incelemiş, bu yöntemlerin doğal yaşlandırmayı ne ölçüde simüle etme kabiliyeti gösterdiklerini tartışmıştır. Doğal yaşlandırma alanı olarak ise USA, New Jersey Eyaleti, Sea Isle şehri kıyı şeridi kullanılmıştır. Bos, genel olarak tuzlu su sisi testinin doğal yaşlanma simülasyonunda her yaşlandırma alanı için yeterince başarılı bir yöntem olmadığını fakat deniz aşırı sevkiyat yada deniz kıyısı şartları için bir matematik modelleme yapılabileceğini belirtmiştir. 2 yıllık bir çalışma sonunda elde ettiği bulgulardan yola çıkarak polimer kaplı galvanizli saclarda deniz kıyısı şartlarında doğal yaşlandırma ile tuzlu su sisi testi arasında 12,5 gibi bir hızlandırma katsayısı olduğunu belirtmiştir.

CAMALET ve ark. (1998), polianilin filmleri okzalik asit ortamında yumuşak çelik ve demir yüzeyine anilinin yükseltgenmesi ile sentezlemişlerdir. Kontrol edilebilir kalınlıktaki filmleri potansiyodinamik ve galvanostatik yöntemler ile elde etmişlerdir. Bu filmlerin platin yüzeyine kaplanan filmler ile benzer yapıya sahip olduğunu IR, X-Ray fotoelektron spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve matrix-assisted UV-laser desorption ionization (MALDI) teknikleri ile bulmuşlardır. Ayrıca demir yüzeyine kaplanan polianilin filmlerin asidik ortamda (0,40 M NaCl + 0,10 M HCl) korozyona karşı dayanımının polipirolle kaplanan örneklerle göre daha iyi olduğunu gözlemlenmiştir. Ayrıca izole tabakaların oluşumunun elektrokimyasal polimerizasyonu önlemesinden dolayı, çinko veya çinko-nikel alaşımların yüzeylerinde polianilin sentezinin başarısızlıkla sonuçlandığını belirtmişlerdir.

MAZEIKIENE ve MALINAUSKAS (2000), anilin ve p-fenildiamin, ve N-(3-sülfopropil)anilin ve parafenildiaminin elektrokimyasal kopolimerizasyonunu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Elektropolimerizasyon hızının, anilin ve parafenildiaminin belirli molar oranda bulunmasıyla mümkün olacağını belirtmişlerdir. Anilin ve parafenildiaminin kopolimeri ile kaplı elektrotlarda, 0,035 ile 0,045 V kadar düşük olan pik ayrılma değerinin, elektropolimerizasyon şartlarının optimize edilmesiyle incelenen redoks çifti için elde edilebilir olduğunu anlamışlardır. N-(3-sülfopropil)anilin ve parafenildiaminin kopolimeri ile kaplı elektrotların daha az etkili elektrokataliz gösterdiğini belirtmişlerdir.

SAZOU (2001), anilin, o-toluidin, m-toluidin, o-anisidin ve o-kloroanilin elektrokimyasal polimerizasyonlarını pasifleştirilmiş yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleştirmiştir. İnce polimer filmleri, okzalik asit çözeltisinde demir disk elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri, potansiyostatik ve galvanostatik teknikleri kullanarak sentezlemiştir. Bu tekniklerden dönüşümlü voltametri tekniğinin, polimer film gelişimi ve elektroaktifliği açısından en uygun teknik olduğunu tespit etmiştir. Kaplanan polimer filmlerin yüzey morfolojilerini incelemiş ve anilin ile anilin türevlerini karşılaştırmıştır. Ayrıca sülfürik asit çözeltisinde polimer film kaplı elektrotların korozyon dayanımını incelemiş ve korozyon dayanımının çok az kararlı ve en az iletkenliğe sahip olan o-kloroanilin için en düşük olduğunu bulmuştur.

SAMUI ve ark. (2002), polianilin-maleik asit tuzlarını farklı maleik asit konsantrasyonlarında hazırlamışlar ve bu tuzları infrared, UV/VIS Spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve iletkenlik ölçümlerini kullanarak karakterize etmişlerdir.

KILMARTIN ve ark. (2002), polianilin ve poli(o-metoksianilin) kaplamaları 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrotların yüzeyine 0,10 M monomer içeren 0,50 M H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemiştir. Bu kaplamaların korozyon dayanımlarını ise HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde AC empedans tekniğini kullanarak incelemiştir. Her iki kaplamanın da, polimer filmlerin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmişlerdir. HCl içerisinde her iki kaplamanın da çukur korozyonunu önemli ölçüde azalttığını gözlemlemiştir.

BOROLE ve ark. (2002), organik ve anorganik çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenen polianilin, poli (o-toluidin) ve poli (anilin-co-o-toluidin) homo ve kopolimerlerin elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini

incelemişlerdir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen filmleri, dönüşümlü voltametri ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize etmişler ve iletkenlik ölçümü için four-probe tekniğini kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, akım yoğunluğunun anyonun türüne ve büyüklüğüne bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Organik asitlerden sadece okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen polimer filmde iletken form olan emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemişlerdir. Bu yüzden bu ince filmin iletkenliğinin elektrolit çözeltideki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

SIVAKUMAR ve SARASWATHI (2003), homojen yapışkan poli(N-metilanilin) filmlerin, 1,00 M H₂SO₄ içeren sulu çözeltide elektrokimyasal olarak sentezlenebildiğini belirtmişlerdir. Mevcut çalışmada kullanılan galvanostatik sentezde, poli(N-metilanilin) için şimdiye kadar kaydedilen en yüksek değer olan 10⁻¹ Scm⁻¹'lik bir iletkenlik elde edildiğini belirtmişlerdir. Redoks özelliklerinin, dönüşümlü voltametri ve spektral ölçümler kullanılarak geniş bir pH aralığında incelenildiğini belirtmişlerdir. Polianilin üzerine birkaç paralel denemeyi karşılaştırmayı kolaylaştırmak için yapmışlardır. Sonuçlarında, poli(N-metilanilin)'in deprotonlanmasının pH=1'in altında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Artan pH'a oranla redoks aktivitesinin kısmi kaybı ve oksidatif bozunması, polianilin ile kıyaslandığında poli(N-metilanilin) için daha az olduğunu belirtmişlerdir. Bunun Zn-poli(N-metilanilin) için tekrar şarj edilebilir hücrelerin yapımında bir avantaj olacağını belirtmişlerdir. Poli(N-metilanilin)'in susuz çözeltilerden sentezlenebildiğini ve onun elektrokimyasal kararlılığının sulu çözeltilerde hazırlanmış filmlerle karşılaştırıldığında daha az olduğunu belirtmişlerdir.

RAJAGOPALAN ve IROH (2003), polianilin-polipirol kompozit kaplamaları, sulu ortamda düşük karbon çeliği yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Kaplamaları X-ray fotoelektron spektroskopisi ve infrared spektroskopisi kullanarak karakterize etmişlerdir. Kaplamaların yapısına elektrokimyasal kaplama parametrelerinin (monomerlerin molar oranı ve reaksiyon zamanı) etkisini araştırmışlardır. Infrared spektroskopik analizlere göre demir (II) okzalat pasif tabakasının kısa reaksiyon zamanında oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu inorganik tabakanın, çelik bileşenlerin yüzeyinde oluşmuş olan polimerik kaplamaların izin verdiği oranda çözünmeye uğradığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda infrared spektroskopisinin, homopolimerik kaplamalarla karşılaştırıldığında kompozit kaplamaların kimyasal yapısında önemli değişiklikler gösterdiğini gözlemlemişlerdir. X-ray fotoelektron spektroskopisini,

kaplamaların kimyasal bileşimini ve aynı zamanda polimerik kaplamalarda birleşmemiş dopantların (okzalot iyonları) miktarını incelemek için kullanmışlardır.

PATIL ve ark. (2004), poli(o-anisidin) kaplamaları elektrokimyasal polimerizasyon tekniğı ile bakır yüzeyine sentezlemişler ve % 3'lük NaCl sulu çözeltisinde korozyon performanslarını potansiyodinamik polarizasyon tekniğı ile incelemişlerdir. Bakır bileşen yüzeyine yapışkan ve homojen poli(o-anisidin) kaplamaları, sulu sodyum okzalot ortamında dönüşümlü voltametri tekniğı ile gerçekleştirmişlerdir. Bu kaplamaları dönüşümlü voltametri, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, FTIR spektroskopisi SEM ve X-ray difraksiyon ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Optiksel absorpsiyon spektroskopi çalışmasıyla poli(o-anisidin)'in, emeraldin tuz formu ve pernigranilin baz yapısından oluştuğunu göstermişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden, poli(o-anisidin) kaplamanın korozyon potansiyelini arttırdığını ve bakırın korozyon hızını azalttığını gözlemlemişlerdir. Poli(o-anisidin) kaplı bakırın korozyon hızının çıplak bakırinkinden 100 kat daha az olduğunu gözlemlemişlerdir.

MARTYAK (2004), sodyum hidroksitli ortamda, polianilin kaplı ve kaplamasız çeliğin davranışını çalışmışlardır. DC polarizasyon eğrilerinden, çeliğin sodyum hidroksit çözeltisinde klorür iyonlarının da bulunduğu ortamda pasif oksit tabakası oluşumuyla korozyondan korunduğunu belirtmiştir. Anilinin polimerizasyonundan önce çelik yüzeyinde oluşmuş demir (II) okzalot tabakasının klorürsüz korozif ortamda çıplak çeliğe göre çok daha yavaş bir şekilde bozunduğunu belirtmiştir. Klorür iyonunun, bariyer oksit tabakasından önce okzalot tabakasının korozyonunu hızlandırdığını belirtmiştir. Polianilin kaplı çeliğin en düşük korozyon hızı sergilediğini ve klorür iyonunun korozyon performansı üzerine önemsiz bir etkiye sahip olduğunu belirtmiştir.

ÖZYILMAZ ve ark. (2004), monomer içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğı ile paslanmaz çelik (316L) yüzeyine polianilinin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentez için uygulanan iki farklı potansiyel aralığında farklı kalınlıklarda homojen ve yapışkan filmler elde etmişlerdir. Bu kaplamaların korozyon performanslarını AC empedans spektroskopisi ile araştırmışlardır. 0,10 M HCl çözeltisinde uzun süre bekletilen polianilin filmlerin daha iyi bir koruma sağladığını belirlemişlerdir. Polimer filmlerin korozif ortama karşı önemli bir bariyer özelliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. 0,25/1,00 V potansiyel

aralığının, -0,20/1,65 V potansiyel aralığı ile karşılaştırıldığında iyi koruyucu kaplamalar elde etmek için daha uygun potansiyel bir aralığı olduğunu bulmuşlardır.

TÜKEN ve ark. (2004), çok yapışkan polipirol ve polianilin filmlerin elektrokimyasal sentezini, 1 µm kalınlığındaki nikel kaplı yumuşak çelik elektrot yüzeyine yapmışlardır. Yumuşak çelik yüzeyindeki nikel tabakasını, uygun bir banyoçözeltisinde galvanostatik teknik ile elde etmişlerdir. Monomer içeren okzalik asit çözeltisinde sentezlenen polimer kaplamalı ve polimer kaplamasız nikel kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyon performanslarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak % 3,5 NaCl çözeltisi içinde incelemişlerdir. Elektrokimyasal olarak kaplanan 1 µm kalınlığındaki nikel tabakasının oldukça porlu yapıya sahip olduğunu, bu nedenle sınırlı bariyer özelliğe sahip ve koruma etkinliğinin zamanla azaldığını belirtmişlerdir. Polimer üst tabakanın varlığının kayda değer bir şekilde nikel kaplamanın bariyer özelliğini artırdığını ve yumuşak çeliğin korozyonuna karşı daha iyi bir koruma sağladığını gözlemlemişlerdir. Polipirol filminin nikel kaplı yumuşak çelik üzerinde üst tabaka olarak polianilin filmine kıyasla daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

FENELON ve BRESLIN (2004), demir yüzeyinde polianilin oluşumu esnasında film bozunma boyutunu belirlemek amacıyla okzalik asit çözeltisinde demir yüzeyine ve sülfürik asit çözeltisinde platin yüzeyine polianilini elektrokimyasal olarak sentezleyerek karşılaştırmışlardır. Okzalik asitte gelişen polianilinin, okzalat iyonlarının koruyucu etkisinden dolayı bozunmaya karşı daha dirençli olduğunu belirtmişlerdir. Platin yüzeyinde polianilin sentezinin 1,30 V/SCE üst potansiyel eldesinde benzokinon/hidrokinon redoks çiftini tespit etmişlerdir. Bununla beraber anilinin elektropolimerizasyonu esnasında bu redoks çiftinin, potansiyel 1,50 V/SCE'a polarize edildiğinde demir yüzeyinde görülmediğini belirtmişlerdir.

BRESLIN ve ark. (2005), polianilin ve polipirolin kopolimerlerini tosilik asit çözeltisinde alüminyum yüzeyine, yapışkan ve homojen polianilin ve polipirol filmlerini okzalik asit ve fosforik asit çözeltilerinde demir yüzeyine elektropolimerize etmişlerdir. Polimer filmlerin bütün durumlarda korozyon karşı koruma özelliklerine sahip olduklarını belirtmişlerdir. Bunu demir yüzeyinde polipirol-fosfat sisteminin, polianilin-okzalat sisteminden daha üstün koruma özellikleri gösterdiğini belirtmişlerdir.

WEI ve ark. (2005), N-metilanilinin elektropolimerizasyonunu, camsı karbon ve optik olarak şeffaf kalay oksit elektrotları üzerine 0,10 M metansülfonik asit ve 0,10 M triflorometansülfonik asit içeren dimetil sülfoksit ve dimetil formamid organik çözücülerde yapmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, reaksiyon ürününün tam çözülebilir olmasına rağmen dimetil sülfoksit ve dimetil formamid içinde poli(N-metilanilin)'in ince bir filminin elde edilebildiğini görmüşlerdir. Poli(N-metilanilin) filmi ve reaksiyon ürününün çözülebilir kısmını dönüşümlü voltametri, kütle spektroskopisi, UV-Vis ve Raman spektroskopi teknikleri ile analiz ve karakterize etmişlerdir.

YAĞAN ve ark. (2005), çelik disk elektrot yüzeyine poli(N-metilanilin)'i okzalik asit çözeltisinde potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik teknikleri kullanarak elektrokimyasal olarak başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Potansiyodinamik sentez için poli(N-metilanilin) kaplamaların üst potansiyel sınırına ve tarama hızına önemli oranda bağlı olduğunu bulmuşlardır. Homojen ve kuvvetli yapışkan poli(N-metilanilin) kaplamaları 10 mVs⁻¹ tarama hızında -0,50/1,00 V potansiyel aralığında elde etmişlerdir. Poli(N-metilanilin) kaplamaları dönüşümlü voltametri, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ve SEM teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Poli(N-metilanilinin) elektrokimyasal olarak sentezi esnasında repassivasyon pikine karşılık gelen Fe(III)'ün Fe(II)'ye kimyasal olarak dönüşümünü gösteren pikin akım değerinde bir azalma gözlemlemişlerdir. Polimer kaplı çelik elektrotların korozyon davranışını anodik potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve tafel testi ile incelemişlerdir. Poli(N-metilanilin) kaplı çeliğin korozyon direncinin çıplak çeliğin direncinden dikkate değer bir şekilde daha yüksek ve korozyon hızının çok daha az olduğunu belirtmişlerdir.

SARI ve ark. (2006), alkilanilinleri, pirolü ve onların iletken kompozitlerinin iletken polimerlerini oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Polialkilanilinler ve polipirol için sırasıyla KIO₃ ve FeCl₃ oksidantlarını kullanmışlardır. KIO₃ ile sentezlenen polialkilanilinler arasında en yüksek iletkenliği 4,10 x 10⁻⁵S/cm değeri ile poli (2-etilanilin)'de elde etmişlerdir. En yüksek verimi % 87'lik değer ile poli(N-metilanilinde)'de elde etmişlerdir. Poli (2-etilanilin) ve polipirol'ün sentez sırasını değiştirerek iletken kompozitleri (PPy/P2EAn) hazırlamışlardır. Elektriksel iletken polimerleri IR spektroskopisi, UV-vis spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve X-Ray difraksiyon spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlardan kompozitlerin özelliklerinin polimerlerin sentez koşullarına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Polipirolün termal azalma sıcaklığının, diğer polimer ve kompozitlerinkinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu homopolimer ve kompozitlerin yapılarının amorf bölgeler (% 88-95) ve kristal bölgeler (% 5-12)'e sahip olduğunu X-ray sonuçlarından belirlemişlerdir. Gouy terazisi manyetik ölçümlerinden, polimer ve kompozitlerin bipolar iletken mekanizmalara sahip olduğunu anlaşıldığını belirtmişlerdir.

ÖZYILMAZ ve ark. (2006a), polianilin kaplamaları 0,10 M anilin içeren 0,30 M okzalik asit çözeltisinde iki farklı tarama hızını (10 ve 50 mVs⁻¹) kullanarak paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimer filmlerin her iki durumda da iyi yapışkan ve homojen olduğunu gözlemlemişlerdir. Polianilin kaplamaların korozyon performanslarını 0,10 M HCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak araştırmışlardır. Aynı zamanda açık devre potansiyelini zamanla takip etmişlerdir. Düşük tarama hızında kaplanan polimer filmin yüksek tarama hızında kaplanan polimer filminden daha iyi bir bariyer özelliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Böyle agresif ortamda, daha uzun periyotlarda düşük tarama hızı ile kaplanmış polianilin filmin paslanmaz çeliğe önemli bir koruyuculuk sağladığını gözlemlemişlerdir. Düşük tarama hızında kaplanmış polimer filmin katalitik etkisi ile demir ve krom oksit tabakaların oluşumu üzerine korozyon hızını azalttığını bulmuşlardır.

ÖZYILMAZ ve ark. (2006b), elektrolit çözelti olarak okzalik asit kullanarak paslanmaz çelik yüzeyine polianilin kaplamaları, dönüşümlü voltametri tekniği ile elde etmişlerdir. Polianilin kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyon performanslarını, 0,05 M sülfürik asit ve 0,10 M hidroklorik asit çözeltilerinde elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniği ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, polianilin kaplı paslanmaz çelik elektrotların sülfürik asitte, hidroklorik asite göre daha iyi bir koruma sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca polianilin kaplamaların 0,05 M sülfürik asitteki uzun bekleme sürelerinde daha koruyucu ve kararlı olduğunu bulmuşlardır.

BLOMQUIST ve ark. (2006), poli(N-metilanilin) ve poli(N-bütilanilin)'in elektropolimerizasyonunu su ve organik çözücülerin karışımlarında camı karbon ve optik olarak şeffaf kalay oksit elektrotları yüzeyinde incelemişlerdir. Dimetil formamid, dimetil sülfoksit, tetrahidrofuran, propilen karbonat ve asetonitril gibi beş farklı organik çözücüyü 1 M sulu HClO₄ çözeltisi ile karıştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre sırasıyla % 30 ve % 50 (v/v) su-organik çözücü karışımlarında elektropolimerizasyonun

gerçekleştirdiğini belirtmişlerdir. Organik çözücü seçiminin film oluşumuna güçlü bir şekilde etki ettiğini belirtmişlerdir. Tetrahidrofuran, asetonitril ve propilen karbonatın % 10-20'sinin sulu polimerizasyon çözeltisine ilavesinin film oluşumunu yüksek bir şekilde geliştirdiğini belirtmişlerdir. Poli(N-metilanilin) ve poli(N-bütilanilin) filmleri dönüşümlü voltametri, UV-vis spektroskopisi, size exclusion kromatografi ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

WEI ve ark. (2006), poli(N-metilanilin) filmini dimetil formamid içeren 0,5 M sülfürik asit içinde kalay oksit yüzeyine kronoamperometri tekniği ile elde etmişlerdir. Poli(N-metilanilin) film oluşumunu UV-vis spektroskopisi ile gözlemlemişlerdir. N-metilanilin'in ayrıntılı elektropolimerizasyon mekanizmasını kütle spektroskopisi ve NMR analizine dayalı olarak sunmuşlardır. Tekrarlanan N-metilanilin birimlerinden (hem film hem de çözülebilir kısımda) elektropolimerizasyon esnasında kısmi olarak alkil ayrıldığını tespit etmişlerdir. N-metilanilini aynı zamanda propilen karbonat ve asetonitril gibi farklı çözücülerde elektropolimerize etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre protonlamanın N-metilanilin'in elektropolimerizasyonunu başlatmak için gerekli bir şart olmadığı yönünde olmuş, fakat protonlamanın, daha uzun konjuge olmuş zincirlerin çoğalması için anahtar bir rol oynayabileceğini belirtmişlerdir.

YAĞAN ve ark. (2006a), sulu okzalik asit içinde yumuşak çelik yüzeyine poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin)'in elektrokimyasal sentezini potansiyodinamik teknik ile gerçekleştirmişlerdir. Yumuşak çelik elektrot yüzeyine poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) kaplamaların elektrokimyasal gelişimi üzerine monomer ve elektrolit konsantrasyonlarının etkilerini araştırmışlardır. 0,1 M monomer ve 0,1 M elektrolit içeren çözeltilerden poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) kaplamaların elektrokimyasal sentezi esnasında repassivasyon pikinin görülmediğini gözlemlemişlerdir. Kaplanmamış ve polimer kaplı yumuşak çelik substratların korozyon performanslarını DC polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile yapmışlardır. Korozyon testlerinden, poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) kaplamaların etkileyici anti-korozif özelliklerinin bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Polimerizasyon çözeltisinin asitliğinin, polimer kaplamanın anti-korozif davranışını etkilediğini bulmuşlardır.

YAĞAN ve ark. (2006b), yumuşak çelik elektrot yüzeyine poli(N-etilanilin) kaplamaları, okzalik asit çözeltisi kullanarak N-etilanilin'in elektrokimyasal oksidasyonu ile sentezlemişlerdir. Elektriksel kaplamayı potansiyodinamik, potansiyostatik ve

galvanostatik sentez teknikleri ile yapmışlardır. Yumuşak çelik yüzeyinde homojen, yapışkan ve kalın poli(N-etilanilin) kaplamaları, SCE'ye karşı 20 mVs^{-1} tarama hızıyla -0,50/1,40 V potansiyel aralığında sentezlemişlerdir. Elektriksel olarak kaplanmış kaplamaları dönüşümlü voltametri, FT-IR ve UV-vis teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Poli(N-etilanilin) kaplı çeliklerin korozyon davranışlarını lineer anodik potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve tafel testi ile incelemişlerdir. Anodik potansiyodinamik polarizasyon sonuçları poli(N-etilanilin) kaplı çeliğin elektriksel çözünme akım değerinin 0,50 M H_2SO_4 'ün sulu çözeltisinde kaplanmamış çeliğe kıyasla % 90 azaldığını gözlemlemişlerdir. Tafel eğrilerinden, % 3 NaCl'li korozif ortamda kaplanmamış çelik elektrotla karşılaştırıldığında poli(N-etilanilin) kaplı elektrotun korozyon akımının azaldığını belirtmişlerdir.

ROKOVIC ve DUIC (2006), poli(o-etoksianilin)'in çekirdekleşme mekanizmasının gelişimini dönüşümlü voltametri ve potansiyostatik tekniklerle incelemişlerdir. Poli(o-etoksianilin)'in fosforik asit çözeltisiyle karşılaştırıldığında, sülfürik asit çözeltisinde daha hızlı geliştiğini gözlemlemişlerdir. Farklı hızdaki eğilimlerin tarama hızının artırılmasıyla arttığını belirtmişlerdir. Dönüşümlü voltammogramlardan elde edilen polimerin polianilin için daha önceki çalışmalara benzer bir davranışa sahip olduğunu, fakat etoksi grubun elektronik ve sterik etkisinden dolayı piklerin akım değerlerinin bir farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir. Farklı anyonların varlığında farklı bir çekirdekleşme mekanizmasını elde ettiklerini belirtmişlerdir. Sülfürik asitteki çekirdek oluşumunun difüzyon kontrolü altında üç boyutlu olarak aniden çekirdekleştiğini, fosforik asitteki çekirdek oluşumunun ise difüzyon kontrolü altında üç boyutlu olarak yavaş yavaş çekirdekleştiğini belirtmişlerdir.

ROKOVIC ve ark. (2007), poli(o-etoksianilin) ile kaplı paslanmaz çeliğin (% 13 Cr) korozyon performansını incelemişlerdir. Poli(o-etoksianilin) tabakaları, dönüşümlü voltametri tekniği ile sülfürik asit ve fosforik asit çözeltilerinden sentezlemişlerdir. Tabakaların koruyucu özelliklerini, zamanla açık devre potansiyel değişimini ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Polimer tabakaların korozyona karşı dayanımını, pasif potansiyel bölgesindeki metalin potansiyel kararlılığı ile gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal impedans spektroskopi sonuçlarına göre, paslanmaz çelik yüzeyine elde edilen poli(o-etoksianilin)'in davranışının platin elektrot üzerindeki poli(o-etoksianilin) için elde edilenden farklı olduğunu belirtmişlerdir.

Paslanmaz çelik yüzeyindeki poli(o-etoksianilin) için kaydedilen direncin, polimer-çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direncini yani polimer direncini gösterdiğini söylemişlerdir. Bu ölçümlerde, tabakanın bir kısmının indirgendiğini yani polimer tabakası ile paslanmaz çelik arasında bir etkileşimin olduğunu gözlemlemişlerdir.

ÖZYILMAZ ve ark. (2010), Monomer içeren 0,500 M sülfamik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik yüzeyine poli(o-anisidin) ve polianilin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu sırada, poli(o-anisidin) filmlerin sentezini paslanmaz çelik üzerine farklı tarama hızlarında uygulamışlardır. Polianilin ve poli(o-anisidin) filmlerin davranışlarını paslanmaz çelik ve platin elektrotta farklı elde etmişlerdir. Polianilin ve poli(o-anisidin) kaplamaların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde korozyon performanslarını anodik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile araştırmışlardır. EIS ölçümleri ile monomer kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyonu engellediğini doğrulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre; düşük tarama hızında kaplanmış polianilin kaplı elektrotların korozyonu engellediğini görmüşlerdir. Düşük tarama hızında sentezledikleri polianilin ve poli(o-anisidin) kaplamalar hem çıplak paslanmaz çelik elektrotta hemde yüksek tarama hızında üretilen poli(o-anisidin) kaplamalardan uzun daldırma zamanları için paslanmaz çelik elektrotta önemli bir anodik dayanım sağladığını belirlemişlerdir

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez İçin: Anilin (Fluka), Sodyum Okzalat (Merck), Amonyum Okzalat

Korozyon Testleri İçin: Sodyum klorür (J.T.Baker)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi (EIS):

Dönüşümlü voltametri tekniği ile polianilin sentezi, anodik polarizasyon eğrileri ve AC impedans ölçümleri CHI 660b Electrochemical Workstation cihazı ile gerçekleştirilmiştir. cihaz fotoğrafı şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. CHI 660b Electrochemical Workstation (www.ecel.ustc.edu.cn)

Sheen FMC1000 Marka Salt Spray (Fog) Kabini

Bağıl nem gösterimi, sıcaklık ve spray ayarlı, 1100 L kapasiteli bu ekipman, beyaz ve kırmızı pas cinsinden tüm korozyon testlerinin yapılmasında kullanılmıştır.

Numuneler bu ekipmanda korozyona zorlanmıştır. Ekipmanın resmi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Sheen FMC1000 Marka Salt Spray (Fog) Kabini

3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar

Çalışma Elektrot: Sanayi çeliği (yumuşak çelik) elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrot yüzeyine sıcak daldırma galvanizleme ve elektro galvanizleme ile çinko kaplandı. Çalışmada kullanılan sanayi çeliği elektrotun bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge3.1. Sanayi çelik elektrotun bileşimi (% w/w)

Çelik Kimyasal Kompozisyonu %				
C	Si	Mn	P	S
0,038	0,019	0,284	0,010	0,005

Karşı Elektrot: 1 cm² yüzey alanına sahip platin levha elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans elektrot: Potansiyel kontrolü amacıyla Ag/AgCl (3 M KCl) elektrotu referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Elektrotlar 50mm x 5mm ölçülerinde kesildi ve çalışma alanı 0,25 cm² olacak şekilde koruyucu ester film ile kaplandı.

Sıcak daldırma galvaniz (SDG) elektrotların hazırlanması ;

Mmk Metalurji A.Ş.'den hazır olarak alındı ve belirlenen ölçülerde kesildikten sonra çalışma alanı dışındaki bölge poliester koruyucu film ile kaplandı.

Elektro galvaniz (EG) elektrotların hazırlanması

Koruyucu poliester ile kaplanan elektrotlar, tek hücre üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 660b Electrochemical Workstation cihazı ile 2,5 mA sabit akım uygulanarak 600s boyunca Çizelge 3.2' de verilen elektrolit çözeltide çinko kaplandı. Anot olarak çinko (Zn) metali kullanılmıştır. Şekil-3.6' da sentez grafiği verilmiştir.

Çizelge3.2. Elektrolit çözelti içeriği

Eklenen Madde	Miktar
ZnCl ₂	5g
NH ₄ Cl	18g
Taşıyıcı (Zac-1)	4ml
Parlatıcı (Zac-2)	0,4ml
pH	5,4
Sıcaklık	28-30 °C

Cr⁺³ ile elektrotların pasivasyonu

SDG ve EG elektrotlar % 7 v/v Cr⁺³ içeren çözeltiye daldırılarak hazırlandı.

Cr⁺⁶ ile elektrotların pasivasyonu

SDG ve EG elektrotlar % 5 v/v Cr⁺⁶ içeren çözeltiye daldırılarak hazırlandı.

Polianilin (Pani) kaplanmış elektrotların hazırlanması

Hazırlanan SDG ve EG elektrotlar CHI 660b Electrochemical Workstation cihazı, dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal olarak sentezlendi.

3.2.2. Polianilin (Pani)'in Elektrokimyasal Sentez

Polianilin filmin sentezi SDG ve EG elektrot yüzeylerine oda koşullarında dönüşümlü voltametri tekniği ile tek hücreli üç elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı 1 cm²), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M, KCl) elektrot kullanılmıştır. Bu amaçla SDG ve EG ile çinko kaplanmış elektrotların yüzeyine anilinsodyum okzalat (NaOX)+amonyum okzalat (NH₄OX) elektrolit çözelti karışımında polianilin kaplanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurutulduktan sonra % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılarak korozyon dayanımları ölçülmüştür.

3.2.3. Korozyon Testleri

AC Empedans Ölçümleri: SDG, EG, polianilin, Cr⁺³ ve Cr⁺⁶ ile kaplı elektrotlar, korozif ortama daldırıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (48, 168 saat) sonrasında AC impedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquistdiagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler 10⁵ ile 10⁻³ Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak ölçülen açık devre potansiyelinde (denge potansiyeli) gerçekleştirilmiştir.

Anodik Polarizasyon Eğrileri: Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren bütün elektrotlar için 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ölçülen denge potansiyelinden (E_{kor}) başlanarak anodik yönde 1,80 V'a kadar 4 mV/s tarama hızı ile taranarak elde edilmiştir.

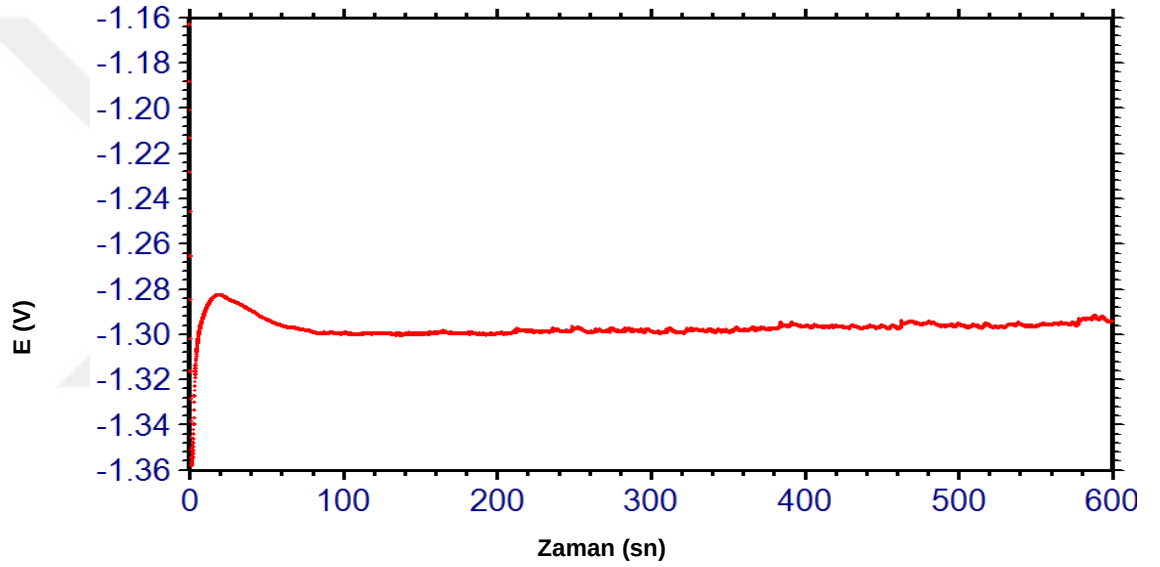
Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) Kabini Sonuçları: Elektrotlar, kabine 15° açı ile yerleştirilmiştir. Kabinde sisi oluşturan % 5'lik nötral tuzlu su, her seferinde analitik saflıkta NaCl ve ultra saf su (iletkenlik <0,1 µS/cm) kullanılarak hazırlanmıştır. Kabin içerisine, üzerinde 80 cm² yüzey alanlı bir huni bulunan volümetrik mezür yerleştirilerek, saatte ortalama 1-2 ml arasında tuzlu su birikimi sağlayan tuzlu su basıncı tespit edilmiş ve tüm testlerde bu basınç değeri kullanılmıştır. Böylece tüm numunelere uygulanan sis yoğunluğu homojenize edilerek, standart bir korozif ortam sağlanmıştır. Kabin, tüm testlerde 35 °C sıcaklıkta ve %100 bağıl nem miktarında sabit tutulmuştur. (ASTM B117, 2007).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SENTEZ

4.1.1. Elektrog galvaniz Tekniği ile Metal Kaplama

Yumuşak çelik elektrot yüzeyine 2,5 mA sabit akım uygulanarak 600 s’de kaplanan çinkonun eğrisi Şekil 4.1’de verilmektedir. Kronopotansiyometri eğrisinde potansiyelde başlangıçta artış gözlenirken, daha sonraki sürelerde yumuşak çelik elektrot yüzeyinin kapanmasına bağlı olarak potansiyelin sabit kaldığı gözlenmiştir.



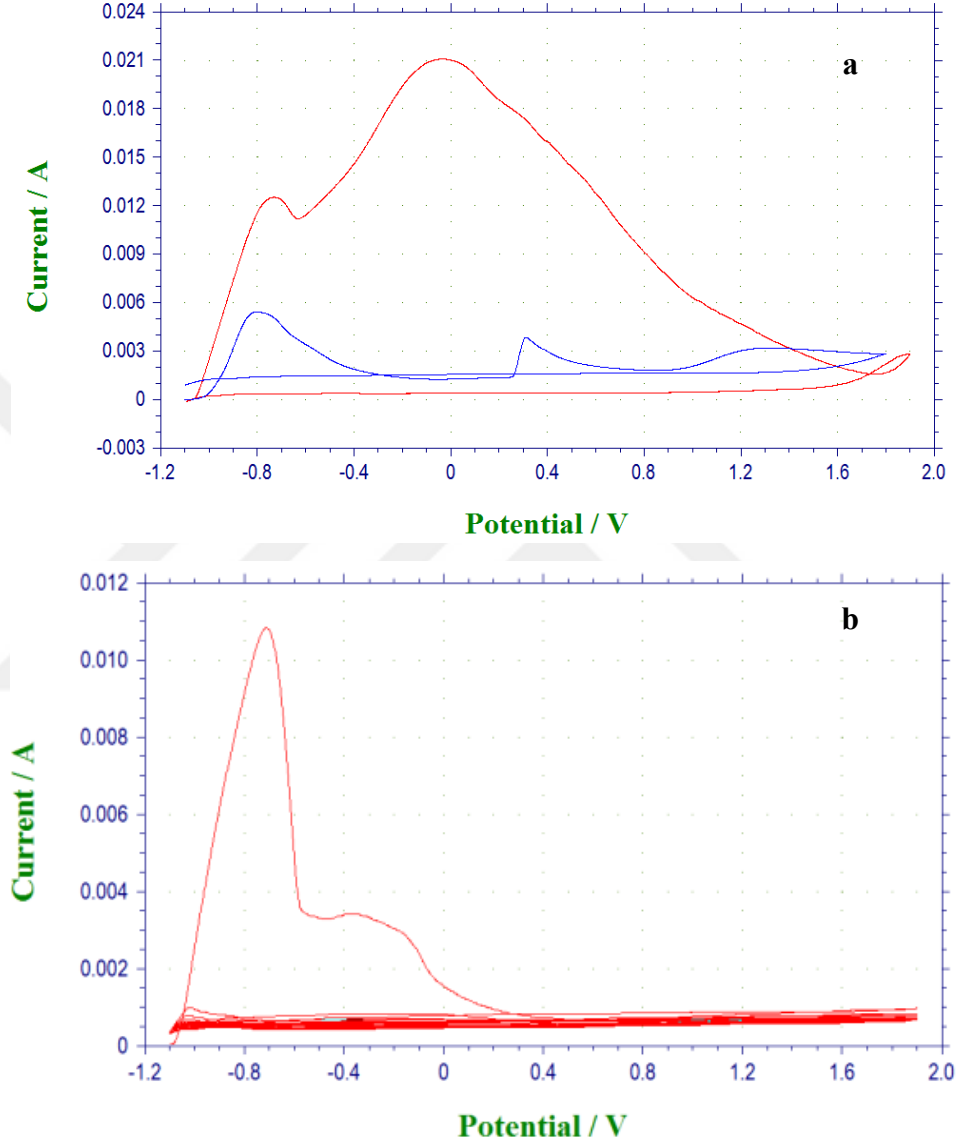
Şekil 4.1. Metal kaplama sentez grafiği

4.2. Elektropolimerizasyon

Yumuşak çelik elektrot sıcak daldırma galvaniz (SDG) ve elektrog galvaniz (EG) yöntemleri ile çinko metali ile kaplanmıştır. Yumuşak çelik elektrot yüzeyine iki farklı yöntemle çinko kaplanmış elektrotların yüzeyine 0,25 M anilin içeren 0,20 M sodyum okzalat (NaOX) + 0,20 M amonyum okzalat (NH₄OX) elektrolit çözelti içerisinde polianilin kaplanmıştır.

4.2.1. Sıcak Daldırma Galvaniz (SDG) ile Çinko Kaplanan Elektrot (YÇ/Zn_{SDG})

Şekil 4.2’de YÇ/Zn_{SDG} elektrot yüzeyinde elde edilen polianilin (a) birinci dönüşümlü voltammogram eğrisi ve (b) film gelişim eğrileri verilmiştir. Sentez -1,1 V ile 1,9 V aralığında, 50 mV tarama hızında 50 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. YÇ/Zn_{SDG} elektrotun monomersiz ve 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalata +0,2 M amonyum okzalata çözeltisindeki birinci voltammogram eğrileri (a) ve YÇ/Zn_{SDG} elektrodun 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalata +0,2 M amonyum okzalata çözeltisindeki film gelişim eğrileri.

Şekil 4.2(a)’da monomersiz ve monomerli ortamların ilk dönüşümlü voltammogram eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında anodik tarama esnasında her iki ortam içinde elektrot yüzeyinin pasifleştiğini gösteren oksidasyon/pasivasyon

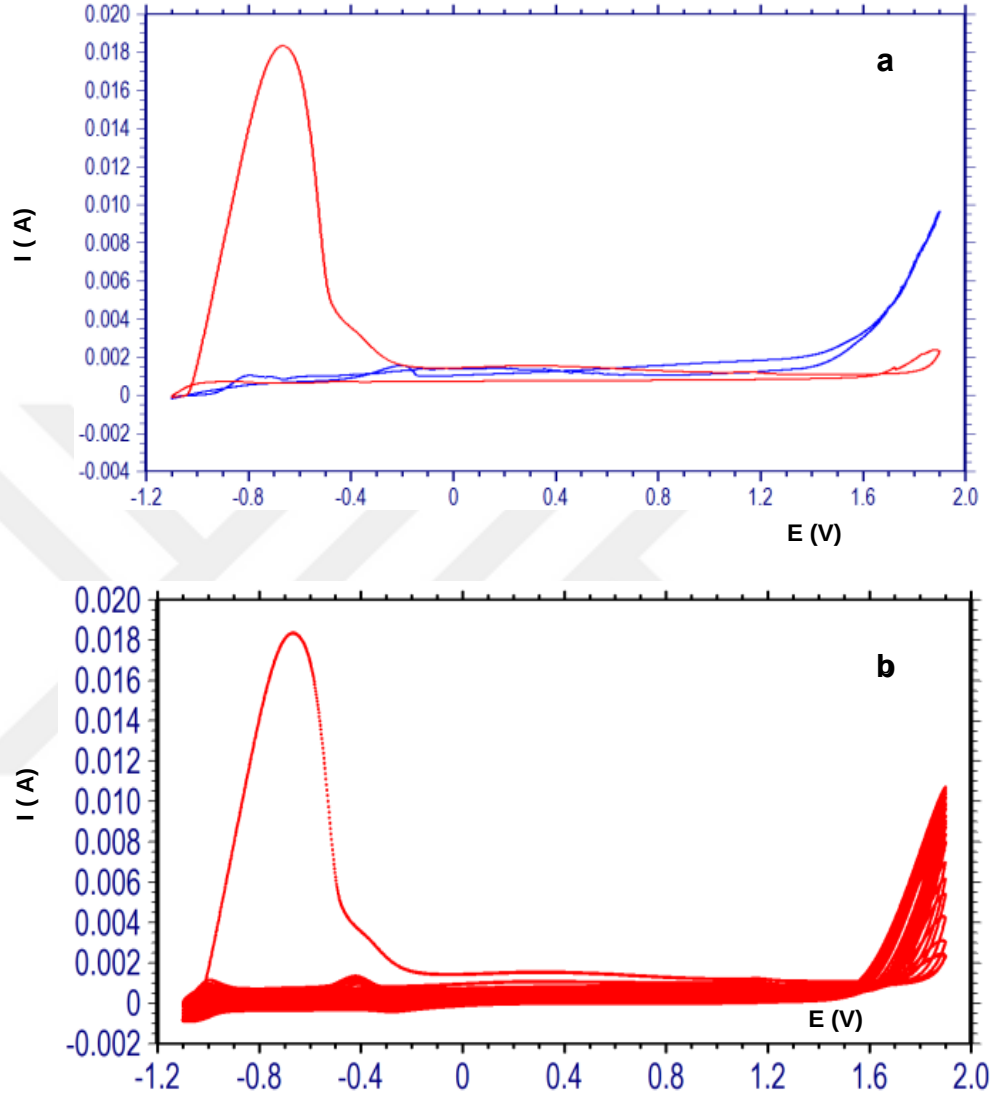
pikleri gözlenmiştir. Burada -0,80 V dolaylarında görülen pik yüzeyde bulunan çinko (Zn) metalinin oksidasyon/pasivasyonuna karşılık gelmektedir. Sonraki akım artışı ise gözenekli kaplamanın derinlerindeki demir (Fe) metalinin oksidasyon/pasivasyonuna denk gelmektedir. Metalin çözünmesi sonucunda oluşan metal iyonları elektrolit çözelti içerisinde bulunan okzalit iyonları ile etkileşerek metal okzalit (ZnC_2O_4 ve FeC_2O_4) tabakalarını meydana getirmekte ve metal yüzeyi bu sayede pasifleşmektedir. 1,10 V dolaylarındaki akım seyrinin değişimi ise monomer oksidasyonu göstermektedir. Şekil 4.2(b) film gelişim eğrisinde ise oksidasyon/pasivasyon pikinden sonraki ikinci tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pik şiddetinin oldukça düştüğü gözlenmiştir. Bu davranış elektrot yüzeyinin pasif tabaka ve ince polimer film ile kapandığını göstermektedir. Tarama sayısının artmasıyla film gelişim eğrilerinin akım değerlerinde düşme gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen polianilin filmin iletkenliğinin azalması ile ilişkilendirilmiştir (Özyılmaz ve ark., 2014).

4.2.2. Elektro Galvaniz (EG) ile Çinko Kaplanan Elektrot (YÇ/Zn_{EG})

Şekil 4.3'de YÇ/Zn_{EG} elektrot yüzeyinde elde edilen polianilin (a) birinci dönüşümlü voltammogram eğrisi ve (b) film gelişim eğrileri verilmiştir. Sentez -1,1 V ile 1,9 V aralığında, 50 mV tarama hızında 50 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sentez -1,1 V ile 1,9 V potansiyeli aralığında ve 50 mV tarama hızında 50 segment olarak gerçekleştirildi.

Şekil 4.3(a) her iki ortamın da oksidasyon/pasivasyon davranışı -0,80 V civarında gözlenmiştir. Monomerli ortamda 1,20 V'de gözlenen küçük akım artışları monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. 1,60 V'dan sonraki ani akım artışı yüzeyde oksijen çıkışıdır. Monomersiz ortamda geri tarama esnasında -0,20 V'de repasivasyon piki gözlenmiş olup, bu pik monomerli ortamda gözlenmemiştir. Bu da elektrot yüzeyinin ince bir PANI film ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.3(b)'deki film gelişim eğrisinde tarama sayısının artmasıyla -1,00 V civarında gözlenen oksidasyon/pasivasyon piki ve 1,20 V civarında gözlenen monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu da sentezlenen polimer filmin yalıtkan yapıda olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. YÇ/Zn_{EG} elektrotun monomersiz ve 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalata +0,2 M amonyum okzalata çözeltisindeki birinci voltammogram eğrileri (a) ve YÇ/Zn_{EG} elektrotun 0,25 M anilin içeren 0,2 M sodyum okzalata +0,2 M amonyum okzalata çözeltisindeki film gelişim eğrileri.

4.3. Alternatif Akım (AC) Empedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

YÇ/Zn_{SDG}, YÇ/Zn_{EG}, YÇ/Zn_{SDG}/Cr⁺³, YÇ/Zn_{SDG}/Cr⁺⁶, YÇ/Zn_{EG}/Cr⁺³, YÇ/Zn_{EG}/Cr⁺⁶, YÇ/Zn_{SDG}/Pani ve YÇ/Zn_{EG}/Pani elektrotlar kütlece % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 10⁵–10⁻³ Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak 48 ve 168 saat sonra elde edilen

Nyquist eğrileri incelenmiştir. Bütün impedans ölçümleri aynı genlik ve frekans aralığında elde edilmiştir.

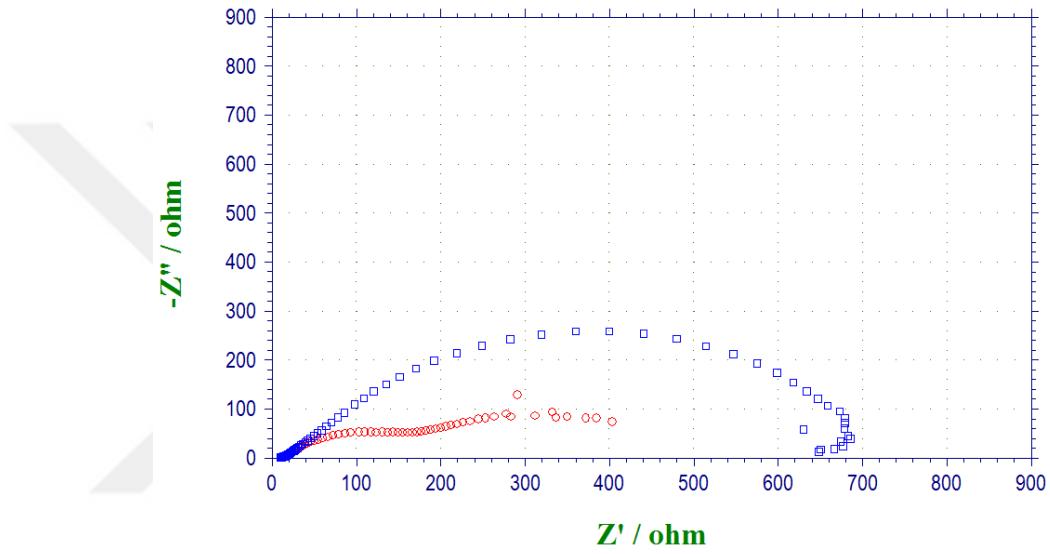
Nyquist eğrilerindeki davranışlar metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım ile yüzey yapısını fazla değiştirmeden elde edilen eğrilerdir. Metal/çözelti arayüzeyinde oluşan çift tabakadaki, çift tabaka kapasitesi ve metal ile çözelti derinliklerinde meydana gelen dirençler Nyquist eğrilerine yansımaktadır. Elektrotun korozif ortama daldırılması ile metal/çözelti ara yüzeyinde elektrokimyasal bir çift tabaka oluşmaktadır. Bu çift tabaka kondansatör modeline benzemekle birlikte metal yüzeyinde elektronlar, çözelti tarafında ise iyonlar birikmektedir. Yani elektrot yüzeyi elektronlar, çözelti tarafı ise iyonlar tarafından denetlenmektedir. Öyleyse elektrot yüzeyinde olan her kararlı tabaka bir kapasitör oluşumuna neden olacaktır. Bu kapasitör oluşumu da Alternatif Akım Empedans eğrilerine birer kapasitif lup (kısmen yarım daireye benzer) olarak yansıyacaktır. Elektrotların yüzeyinde kararlı oksit bir tabakanın olması durumunda Nyquist eğrilerinde bu tabakaya ait bir direnç ve bu tabakanın gözeneklerinde metal/çözelti ara yüzeyinin oluşmasına karşılık gelen yük transfer direnci (R_{ct}) olmak üzere iki lup olması beklenecektir. Eğer elektrot yüzeyinde oksit tabakaların gözenek boyutunun büyük olması ve elektrot yüzeyinde bu tabakaların kararlı olmaması halinde metal/çözelti ara yüzeyinin oluşmasına neden olan gözenekli bu oksit tabakaların gözeneklerinden iyon ve/veya moleküllerin difüzyonuna karşı oluşacak olan direnç ile elektrot yüzeyindeki oksit filmlerin dirençlerinin her birine karşılık gelen kapasitif lupların üst üste gelmesi sonucu tek lup meydana gelecektir. Dolayısıyla kaplamalı ve kaplamasız elektrotların alternatif akım uygulanarak elde edilen Nyquist eğrileri oluşmuş arayüzlere bağlı olarak açıklanmıştır.

4.3.1. İşlem görmemiş SDG ve EG Elektrotlar

4.3.1.1. Sıcak Daldırma Galvanizli Elektrot ($Y\dot{C}/Zn_{SDG}$)

Herhangi bir işlem görmemiş sadece sıcak daldırma çinko (Zn) ile kaplanmış sanayi çeliğinin % 3,5 NaCl içeren çözeltiye daldırıldıktan 48 ve 168 saat sonra alınan Nyquist eğrileri Şekil 4.4.'de verilmiştir.

Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi 48 saatlik Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinde metal/çözelti ara yüzeyinin oluşmasına karşılık gelen yük transfer direnci (R_{ct}) görülmekte ve düşük frekans bölgesinde elektrot yüzeyindeki oksit tabaka direnci (R_o) ve çinko kaplama direncinin (R_{ZnSDG}) toplamından oluşan film direncine (R_f) karşılık gelen kısmen yarım daire gözlenmektedir ($R_f = R_o + R_{ZnSDG}$). Yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan iki yarım dairenin çaplarının toplamı polarizasyon direncine eşittir ($R_p = R_{ct} + R_f$) (Özyılmaz, A.T., 2004).



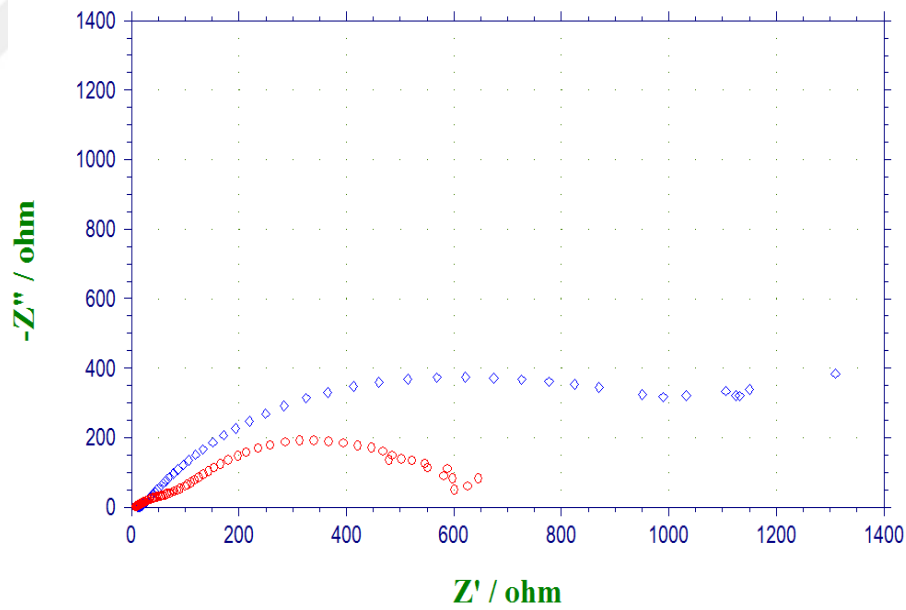
Şekil 4.4 YÇ/ Zn_{SDG} elektrotun 48 saat (○) sonra ve 168 saat (□) sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Elektrot yüzeyinde zamanla kararlı oksit tabakaların oluşumunu belirten açık devre potansiyeli (E_{ocp}) 48 saat sonunda -0,992 V iken 168 saat sonunda -0,934 V olduğu gözlenmiş ve anodik bölgeye doğru kayma gerçekleşmiştir. Bu durum elektrot yüzeyinin zamanla pasifleştiğini göstermekte olup, bu pasifleşme E_{ocp} değerlerinin daha pozitif değerlere kaymasına neden olmuştur. Ayrıca yüzeyde oluşan kararlı oksit tabaka R_p direncinin artmasına katkıda bulunmuştur.

4.3.1.2. Elektro Galvanizli Elektrot (YÇ/ Zn_{EG})

Elektrokimyasal teknikle 2,5 mA sabit akım 600 saniye uygulanarak çinko kaplanmış sanayi çeliğinin ($Y\dot{C}/Zn_{EG}$)% 3,5 NaCl içeren çözeltiye daldırıldıktan 48 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.4.'de verilmiştir.

Şekil 4.4.'de 48 saatlik Nyquist eğrisinde yüksek frekans bölgesinde ve düşük frekans bölgesinde bir tane lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen lup, $Y\dot{C}/Zn_{EG}$ elektrot yüzeyinde oluşmuş çinko oksit tabakaların gözeneklerinin tabanında gerçekleşen korozyona karşılık gelen R_{ct} direncini göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde oluşmuş olan yarım daire ise R_f direncine karşılık gelmektedir. 48 saat sonraki Nyquist eğrilerinden $Y\dot{C}/Zn_{EG}$ elektrodun R_p değerinin, $Y\dot{C}/Zn_{SDG}$ elektrodunkine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu davranış elektrokimyasal olarak kaplanan çinko metalinin yumuşak çelik elektrot yüzeyinde daha düzenli olmasına bağlanmıştır. $Y\dot{C}/Zn_{EG}$ elektrodun 168 sonraki R_p değeri yaklaşık iki katına çıkmıştır. $Y\dot{C}/Zn_{SDG}$ elektrot yüzeyinde zamanla oluşan oksit tabakaları yüzey kararlılığını arttırmış ve Nyquist eğrisinde görüldüğü gibi 168 saat sonunda elde edilen $R_p = 600$ ohm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5. $Y\dot{C}/Zn_{EG}$ elektrotun 48 saat (○) sonra ve 168 saat (□) sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

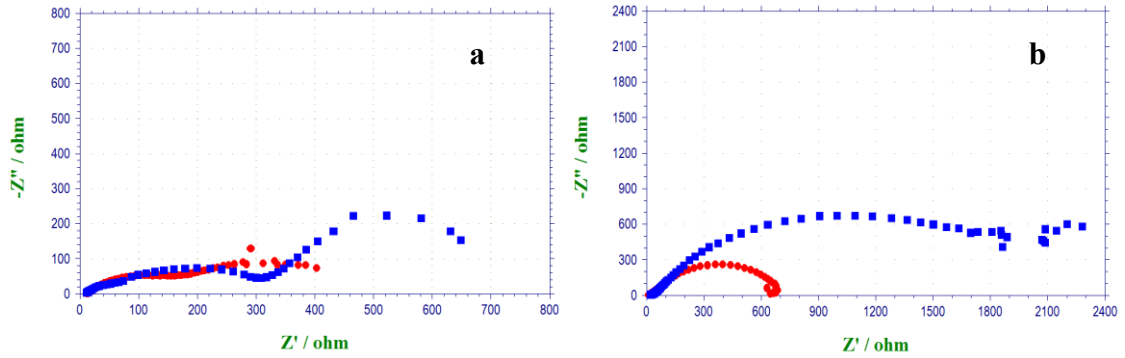
4.4. Kaplama Yapılmış Elektrotlar

4.4.1. Sıcak Daldırma Galvaniz Elektrot(YÇ/ZnSDG)

4.4.1.1. YÇ/ZnSDGelektrotun Cr^{+3} ile Pasivasyonu

Sıcak daldırma galvanizleme ile çinko kaplanmış çalışma elektrotları % 7 v/v Cr^{+3} içeren çözeltiye daldırılarak hazırlanmıştır. YÇ/ZnSDG ve YÇ/ZnSDG/ Cr^{+3} elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat ve 168 saat sonra alınan Nyquist eğrileri Şekil 4.5.'de verilmiştir.

Şekil 4.5. (a)'da YÇ/ZnSDG/ Cr^{+3} elektrot için verilen 48 saatlik ölçümde, yüksek frekans bölgesine ve düşük frekans bölgesine denk gelen 2 tane lup görülmektedir. YÇ/ZnSDG/ Cr^{+3} elektrotun bu davranışı iki farklı şekilde arayüzeyin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.5. (b)'de verilen 168 saatlik Nyquist eğrilerinde, direncin arttığı ve 48 saatlik eğrideki çift lupun kaybolduğu görülmektedir. Bunun sebebi elektrotun yüzeyindeki gözenekli tabakanın gözeneklerinin zamanla büyümesi ve iki lupun birbirlerinin üzerine oturmasıyla belirsizleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Zamanla direncin artması ise yüzeyde oluşan oksit tabakasının kararlılığıyla açıklanabilmektedir.



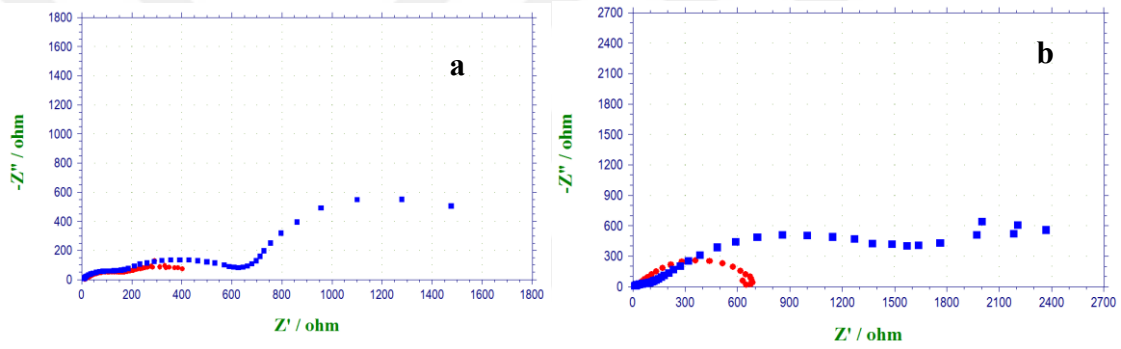
Şekil 4.6. YÇ/ZnSDG Elektrot (●) YÇ/ZnSDG/ Cr^{+3} Elektrot(■) a) 48 saat b) 168saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.4.1.2. YÇ/ZnSDG elektrotun Cr^{+6} ile Pasivasyonu

Sıcak daldırma galvanizleme ile çinko kaplanmış çalışma elektrotları % 7 v/v Cr^{+6} içeren çözeltiye daldırılarak hazırlanmıştır. YÇ/ZnSDG ve YÇ/ZnSDG/ Cr^{+6} elektrotların

%3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat ve 168 saat sonra alınan Nyquist eğrileri Şekil 4.7.'de verilmiştir.

Şekil 4.7. (a)'da verilen 48 saatlik ölçümde Cr^{+6} pasivasyon uygulanmış elektrotun yüzeyinde, yüksek frekans bölgesine, orta frekans bölgesine ve düşük frekans bölgesine denk gelen 3 tane lup görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde R_{ct} direnci, orta frekans bölgesinde R_{ZnSDG} direnci ve düşük frekans bölgesinde görülen yarım daire ise Cr^{+6} ile oluşturulmuş pasif tabaka direnci (R_{pasif}) ve oksit tabaka dirençlerinin toplamına karşılık gelmektedir. 48 saat sonraki Nyquist ölçümlerine bakıldığında YÇ/ZnSDG/Cr^{+6} elektrotun bu dirençlerin toplamına karşılık gelen R_p direnç değerinin hem YÇ/ZnSDG/Cr^{+3} elektrot hem de YÇ/ZnSDG elektrotunkinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu davranış Cr^{+6} ile yüzeyde oluşturulan pasif tabakanın oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.



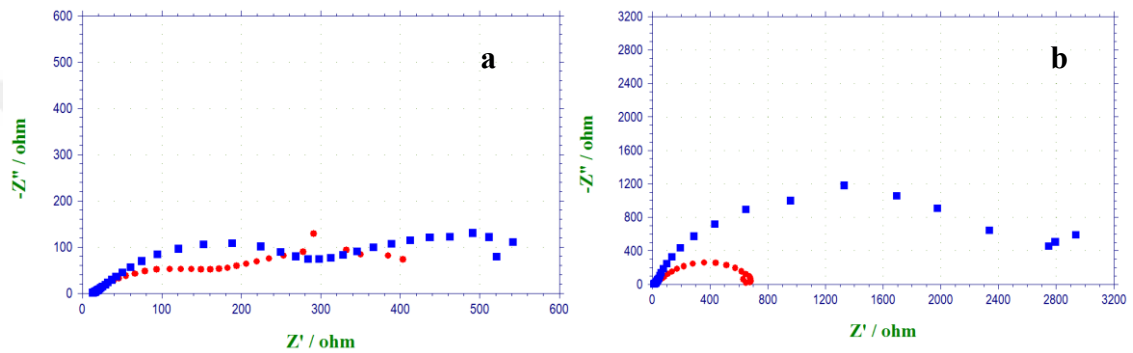
Şekil 4.7. **YÇ/ZnSDG**Elektrot (●) **YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶**Elektrot(■) a) 48 saat b) 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.4.1.3. Elektrot Yüzeyine Polianilin Kaplama (YÇ/ZnSDG/Pani)

Endüstride geniş kullanım alanına sahip YÇ/ZnSDGelektrot yüzeyine Cr^{+3} ve Cr^{+6} pasivasyonuna alternatif olarak düşünülen Pani homopolimer kaplamanın korozyon performansı da belirlenmiştir. YÇ/ZnSDG elektrotun yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,25 M anilin içeren 0,20 M sodyum okzalat (NaOX) + 0,20 M amonyum okzalat (NH₄OX) elektrolit karışımında polianilin sentezi yapılmıştır. Elde edilen YÇ/ZnSDG/Pani elektrotlar %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat ve 168 saat sonra 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak ölçülen açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrileri Şekil 4.8.'de verilmiştir.

Şekil 4.8.'de 48 saat sonra elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan R_p direncine karşılık gelen YÇ/ZnSDG/Pani elektrot için iki yarım daire gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinden düşük frekans

bölgesine tek yarım dairelerin varlığı ve bu yarım dairelerin çap büyüklüğü YÇ/ZnSDG elektrotunkine göre daha büyük olması elektrotların yüzeylerindeki tabakaların dirençlerinin büyük olduğunu yansıtmaktadır. Ancak 168 saat sonra ZnSDG/çözelti ve polimer/çözelti arayüzlerinin üst üste binmesi sonucu eğrinin tek yarım daireyedönüşmesi gözenek sayının ve büyüklüğünün artması olarak değerlendirilmiştir. Polarizasyon direncinin artması ise yüzeyde oluşan metal oksit tabakasının artması ve oluşturulan polimer filmin indirgenmesi ile yalıtkan forma dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

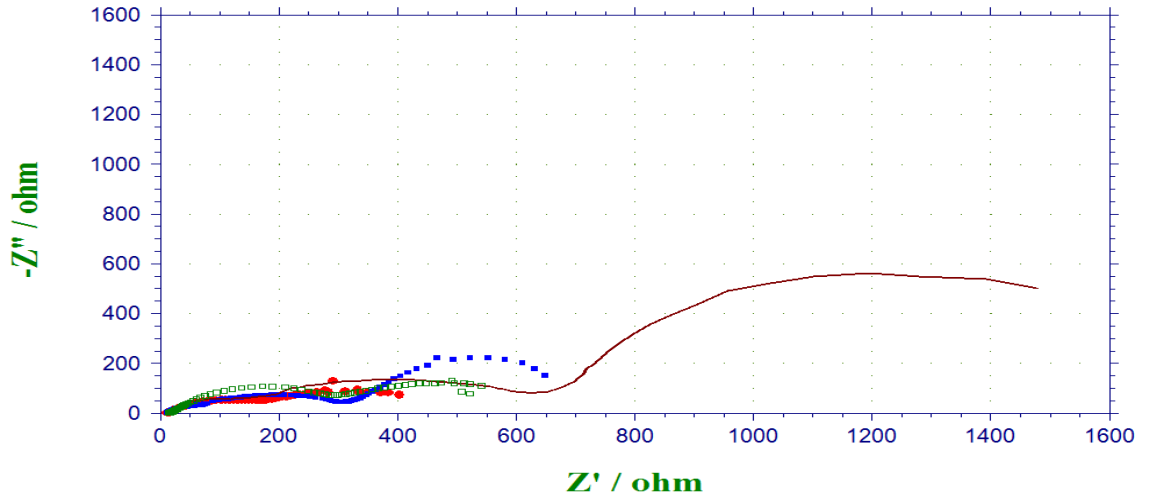


Şekil 4.8. YÇ/ZnSDG Elektrot (●) YÇ/ZnSDG/PaniElektrot(■) a)48 saat b)168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.4.1.4. Elektrotların Karşılaştırılması

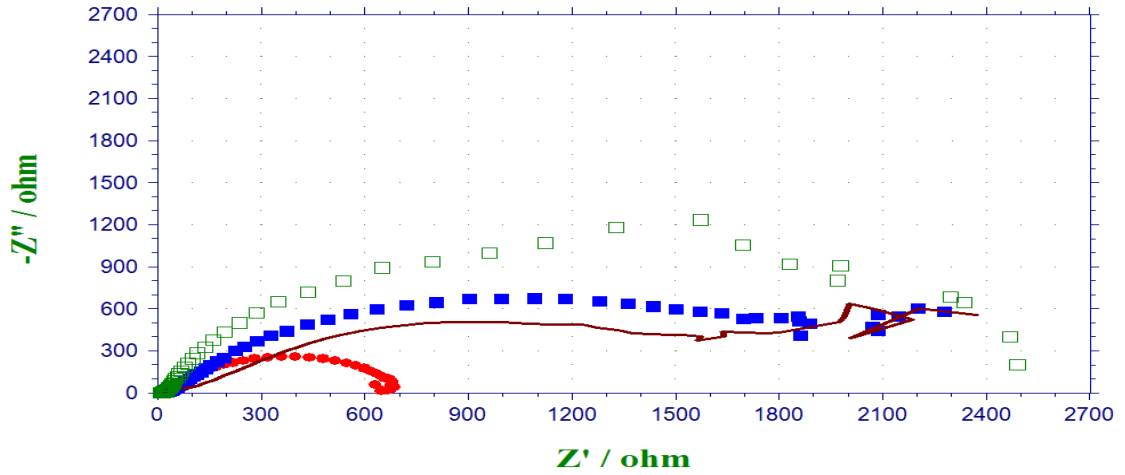
Burada YÇ/ZnSDG, YÇ/ZnSDG/Cr⁺³, YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ ve YÇ/ZnSDG/Pani elektrotlar % 3,5 (kütlece) NaCl çözeltisi içerisinde 10⁵–10⁻³ Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak elde edilen 48 saat (Şekil 4.8) ve 168 saat (Şekil 4.9) sonunda elde edilen Nyquist eğrileri karşılaştırılmıştır. Bütün impedans ölçümleri aynı genlik ve frekans aralığında elde edilmiştir.

Şekil 4.8’de verilen 48 saat sonra elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan yarım dairelerin toplamını veren R_p değerleri karşılaştırıldığında YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ elektrotun yaklaşık 1800 ohm ile en yüksek korozyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir. R_p değeri en düşük 450 ohm ile YÇ/ZnSDG elektrot için gözlenirken, YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ elektrot için yaklaşık 700 ohm, SDG/Pani elektrot için ise yaklaşık 600 ohm olarak belirlenmiştir. YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ ve YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ elektrotlar için 48 saat sonra korozyon dirençlerinin yüksek olması yüzeylerinde oluşan oksit tabakalarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9. $Y\dot{C}/Zn_{SDG}$ (●) $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Cr^{+3}$ (■) $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Cr^{+6}$ (—) $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Pani$ (□) 48 saatsonunda elde edilen Nyquist eğriler

Şekil 4.10'da verilen 168 saatlik Nyquist eğrilerine bakıldığında bütün elektrotların R_p değerlerinin zamanla arttığı gözlenmiştir. Elektrotların bu davranışı zamanla yüzeylerinde artan oksit tabakalarının sayısı ve bariyer özelliğine yaptığı katkı ile açıklanabilir. Bu elektrotların R_p değerleri karşılaştırıldığında yaklaşık 3000 ohm ile $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Pani$ elektrotun en büyük dirence sahip olduğu belirlenmiştir. $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Pani$ elektrotun R_p değerlerinin diğer elektrotlara göre daha fazla artması polimer filmin oksit tabaka oluşumuna daha fazla katkı yapmasından kaynaklanmaktadır.



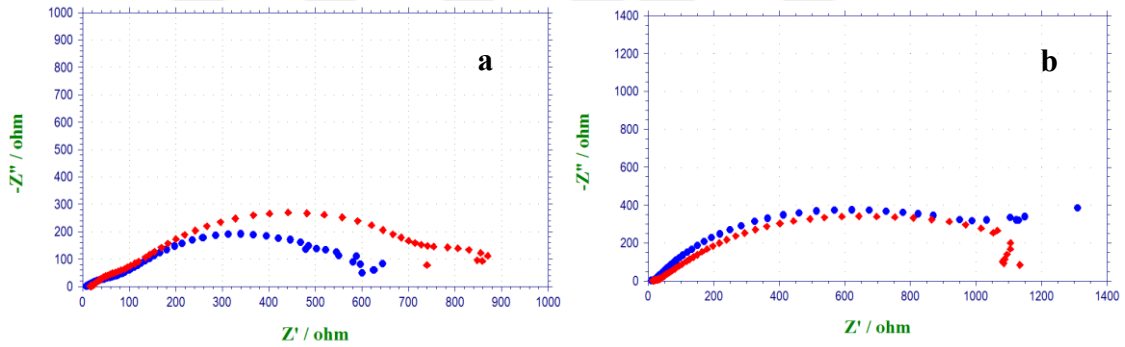
Şekil 4.10. $Y\dot{C}/Zn_{SDG}$ (●) $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Cr^{+3}$ (■) $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Cr^{+6}$ (—) $Y\dot{C}/Zn_{SDG}/Pani$ (□) 168 saatsonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.4.2. Elektro Galvaniz Elektrot

4.4.2.1. $Y\dot{C}/Zn_{EG}$ Elektrotun Cr^{+3} ile Pasivasyonu ($Y\dot{C}/Zn_{EG}/Cr^{+3}$)

Elektro galvanizleme ile çinko kaplanmış çalışma elektrotları % 7 v/v Cr^{+3} içeren çözeltiye daldırılarak hazırlanmıştır. YÇ/Zn_{EG} ve $\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+3}$ elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat ve 168 saat sonra alınan Nyquist eğrileri Şekil 4.11.'de verilmiştir.

Şekil 4.11.(a)'de YÇ/Zn_{EG} ve $\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+3}$ elektrotlar için verilen 48 saat sonraki Nyquist ölçümlerinde, yüksek frekans bölgesine ve düşük frekans bölgesine uzanan ik farklı yarım daire görülmektedir. Bu her iki direncin toplamı R_p 'yi vermektedir. Her iki kaplı elektrotun bu davranışı yüzeylerinde kararlı tabakalardan dolayı iki farklı ara yüzeyin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.10. (b)'de verilen 168 saat sonraki Nyquist eğrilerinde, direncin arttığı ve 48 saatlik eğrideki çift lupalı kaybolarak tek lupalı dönüştüğü görülmüştür. 48 saat sonunda $\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+3}$ elektrotun direnci, YÇ/Zn_{EG} elektrotun direncinden büyük iken, 168 saat sonunda her iki elektrotun direncinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu davranış uzun sürelerde Cr^{+3} pasivasyonunun etkin bir bariyer sergilemediğini göstermektedir.



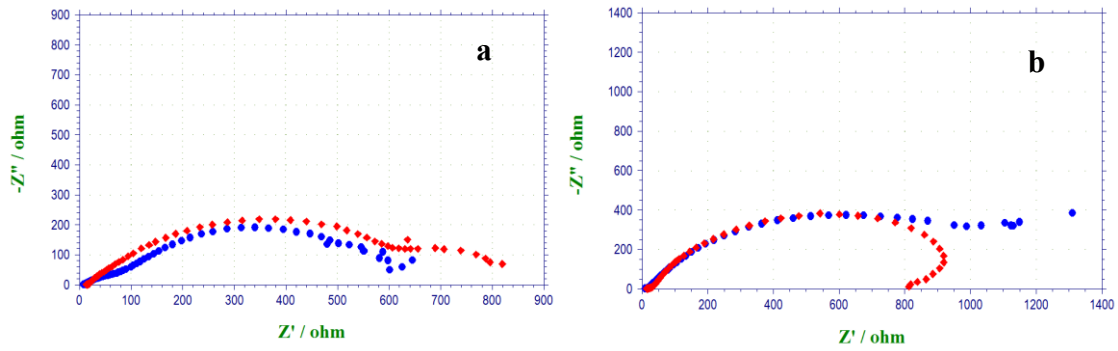
Şekil 4.11. YÇ/Zn_{EG} Elektrot (●) $\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+3}$ Elektrot (■) a) 48 saat b) 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.4.2.2. YÇ/Zn_{EG} Elektrotun Cr^{+6} ile Pasivasyonu ($\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+6}$)

Elektro galvanizleme ile çinko kaplanmış çalışma elektrotları % 7 v/v Cr^{+6} içeren çözeltiye daldırılarak hazırlanmıştır. YÇ/Zn_{EG} ve $\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+6}$ elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat ve 168 saat sonra alınan Nyquist eğrileri Şekil 4.12'de verilmiştir.

Şekil 4.12.(a)'da % 3,5 NaCl çözelti içerisinde 48 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde YÇ/Zn_{EG} ve $\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+6}$ elektrotlar için yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan iki yarım daire gözlenmiştir. $\text{YÇ/Zn}_{\text{EG}}/\text{Cr}^{+6}$

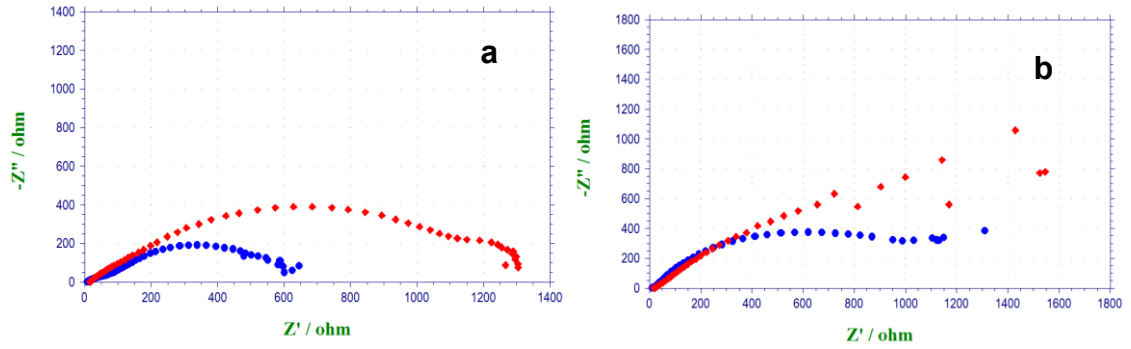
elektrotun sahip olduğu yarım dairelerinden oluşan R_p direncinin daha büyük olduğu daha görülmektedir. Bu davranış Zn kaplama yüzeyinde oluşturulan Cr^{+6} pasivasyon tabakasının koruma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Oysa aynı süre için $Y\check{C}/Zn_{EG}$ elektrotun R_p direncinin $Y\check{C}/Zn_{SDG}$ elektrotun R_p direncinden daha yüksek olmasına rağmen $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+6}$ elektrot için elde edilen bu R_p direncinin $Y\check{C}/Zn_{SDG}/Cr^{+6}$ elektrotunkinden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Bu durum Cr^{+6} pasivasyonunun Zn_{SDG} kaplama yüzeyinde daha fazla direnç oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 4.11(b)'deki 168 saat sonraki eğrilere bakıldığında $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+6}$ elektrodun R_p direncinin bu süre içerisinde düştüğü ve bu direncin hem $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+3}$ elektrodunkinden, hem de $Y\check{C}/Zn_{SDG}/Cr^{+6}$ elektrodun R_p direncinden daha düşük olduğu ve etkin bir bariyer özellik taşımadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.12. $Y\check{C}/Zn_{EG}$ Elektrot (●) $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+6}$ Elektrot (■) a) 48 saat b) 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.4.2.3. Elektrot Yüzeyine Polianilin Kaplama ($Y\check{C}/Zn_{EG}/Pani$)

$Y\check{C}/Zn_{EG}$ elektrot yüzeyine Cr^{+3} ve Cr^{+6} pasivasyonuna alternatif olarak düşünülen Pani homopolimer kaplamanın korozyon performansı belirlenmiştir. $Y\check{C}/Zn_{EG}$ elektrotun yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,25 M anilin içeren 0,20 M NaOX + 0,20 M NH_4OX elektrolit karışımında polianilin sentezi yapılmıştır. Elde edilen $Y\check{C}/Zn_{SDG}/Pani$ elektrotlar % 3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 48 saat ve 168 saat sonra 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak ölçülen açık devre potansiyelinde alınan Nyquist eğrileri Şekil 4.13.'de verilmiştir.



Şekil 4.13. YÇ/ZnEG Elektrot (●)YÇ/ZnEG/Pani Elektrot(■) a)48 saat b)168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.12 (a)'da verilen 48 saatlik Nyquist eğrileri incelendiğinde YÇ/ZnEG/Panielektrotun korozyon direncinin YÇ/ZnEG elektrotta göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak elektrot yüzeyinde sentezlenen Pani polimer filmin etkin bariyer etkisinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.12(b)'de verilen 168 saatlik Nyquist eğrileri incelendiğinde YÇ/ZnEG/Panielektrotunun etkinliğinin dahada arttığı görülmektedir. 48 ve 168 saat sonra grafiklerde görülen tek lup metal/çözelti ara yüzeyinde gözenekli bir polimer filmin varlığını işaret eden tek ara yüzey oluştuğunu göstermektedir.

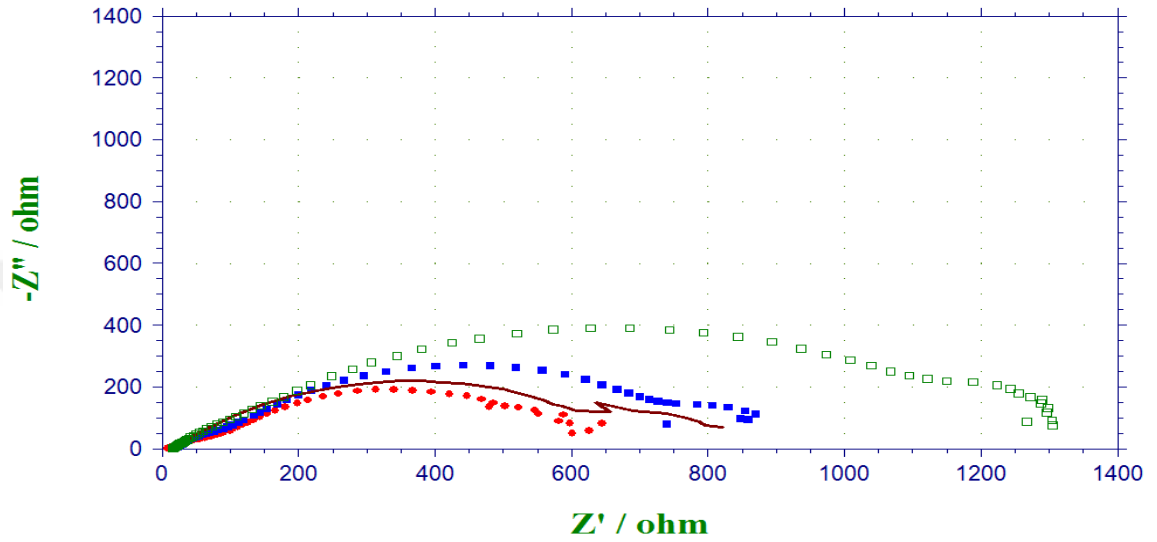
4.4.2.4.Elektrotların Karşılaştırılması

Burada YÇ/ZnEG, YÇ/ZnEG/Cr⁺³, YÇ/ZnEG/Cr⁺⁶ ve YÇ/ZnEG/Pani elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde 10⁻⁵–10⁻³ Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak elde edilen 48 saat (Şekil 4.13) ve 168 saat (Şekil 4.13) sonunda elde edilen Nyquist eğrileri karşılaştırılmıştır. Bütün impedans ölçümleri aynı genlik ve frekans aralığında elde edilmiştir.

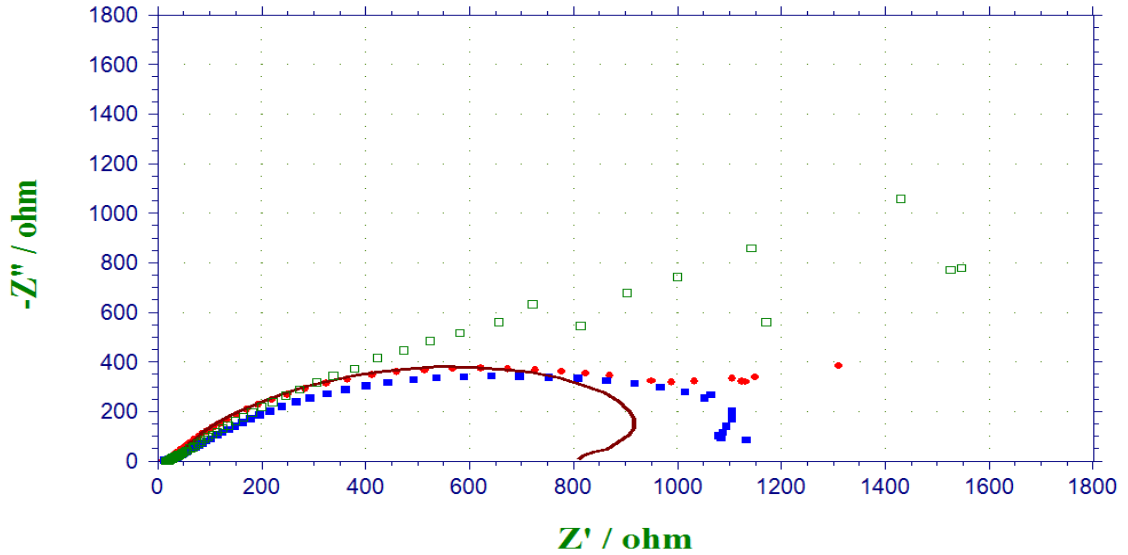
Şekil 4.14'de verilen 48 saat sonra elde edilen Nyquist eğrilerinde R_p direnç sonuçları karşılaştırıldığında YÇ/ZnEG elektrot yüzeyinde en etkin bariyer özelliği ZnEG/Pani elektrotun gösterdiği belirlenmiştir (R_p= 1300 ohm). YÇ/ZnEG elektrot yüzeyinde etkinlik sıralaması Cr⁺³'li elektrot için R_p= 800 ohm ve Cr⁺⁶'li elektrot için ise R_p= 700 ohm olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.15'de verilen 168 saat sonraki Nyquist eğrilerine bakıldığında bütün elektrotların tek luptan oluştuğu görülmektedir ve bütün elektrotların dirençlerinin zamanla arttığı gözlenmektedir. Bunun sebebi zamanla yüzeyin kararlılığının artması ve oksit tabaka sayısının artması ile elektrotların yüzeyindeki tabakaların bariyer etkisinin

artmasıyla açıklanabilir. Bu karşılaştırmada en büyük direnç $Y\check{C}/Zn_{EG}/Pani$ elektrot ($R_p=2200$ ohm), daha sonra $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+3}$ elektrotudur ($R_p=1200$ ohm). $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+6}$ elektrotun ($R_p=800$ ohm) yüzeyde korozyon direncine katkısının olmadığı gözlenmiştir. Burada $Y\check{C}/Zn_{EG}/Pani$ elektrotun daha büyük R_p direncine sahip olması yüzeyindeki $Pani$ polimer filmin kararlı bariyer özelliğinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.14. $Y\check{C}/Zn_{EG}$ (●) $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+3}$ (■) $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+6}$ (—) $Y\check{C}/Zn_{EG}/Pani$ (□) 48 saatsonunda elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.15. $Y\check{C}/Zn_{EG}$ (●) $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+3}$ (■) $Y\check{C}/Zn_{EG}/Cr^{+6}$ (—) $Y\check{C}/Zn_{EG}/Pani$ (□) 168 saatsonunda elde edilen Nyquist eğrileri

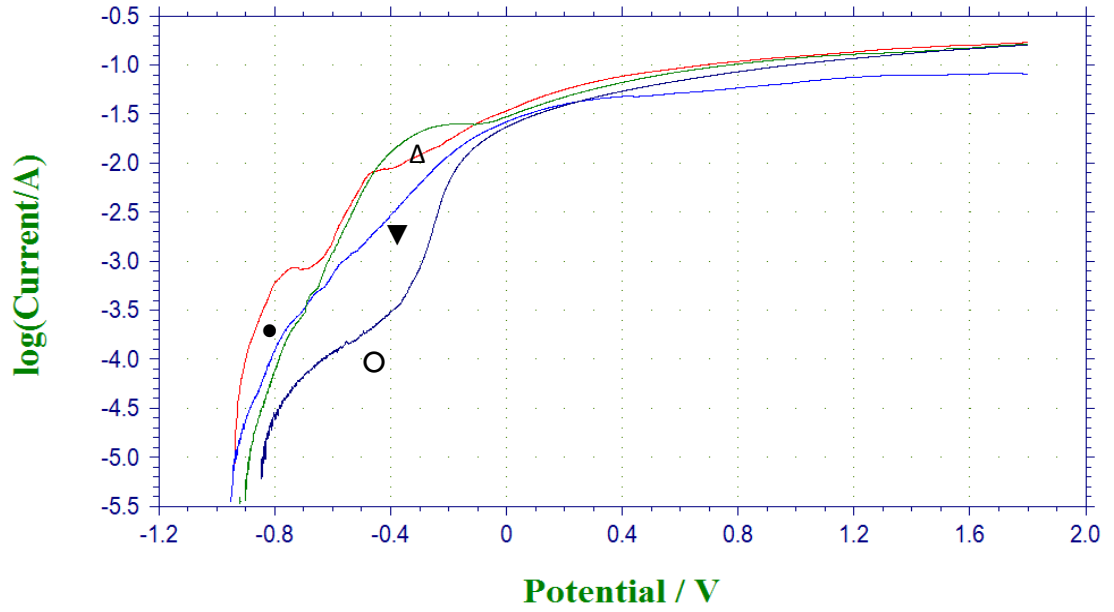
4.5. Anodik Polarizasyon Eğrileri

4.5.1. YÇ/ZnSDG Elektrotun Anodik Polarizasyon Eğrileri

YÇ/ZnSDG, YÇ/ZnSDG/Cr⁺³, YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ ve YÇ/ZnSDG/Pani elektrotlar elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.15'de verilmiştir.

Şekil 4.16'de görüldüğü gibi YÇ/ZnSDG elektrotun korozyon potansiyeli (E_{kor}) -0,939 V'dir. Korozyon potansiyel değeri elektrot yüzeyindeçinko metalinin varlığını göstermektedir. E_{kor} 'dan daha pozitif tarafa gidildikçe akım değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum YÇ/ZnSDG elektrotun anodik olarak çözündüğünü göstermektedir.

YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ elektrotun E_{kor} değeri -0,957 V, YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ için -0,924 V ve YÇ/ZnSDG/PANI için -0,848 V olarak belirlenmiştir. Bu elektrotlardan yalnızca YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ elektrotun E_{kor} değeri YÇ/ZnSDG elektrotunkine göre daha katodik tarafta olduğu görülmektedir. Bu durum YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ elektrot yüzeyinin aktif olduğunu göstermektedir. YÇ/ZnSDG/Pani elektrotun E_{kor} değerinin diğer elektrotlara göre daha pozitif olması yüzeydeki Pani filmin anodik koruma sağladığını göstermektedir. Aynı zamanda YÇ/ZnSDG/Pani elektrotun 0,23 V potansiyele kadar en düşük akım değerlerine sahip olması yüzeyde bariyer özelliğini göstermektedir. YÇ/ZnSDG/Pani elektrodun bu potansiyelden sonraki akım artışları yüzeydeki Pani filmin oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Diğer taraftan YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ elektrodun akım değerlerinin YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ ve YÇ/ZnSDG elektrotlarına göre -0,644 V potansiyelden sonra daha düşük olduğu görülmüştür. Bu davranış Cr⁺³'ün oluşturduğu pasif tabakanın bariyer etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir. YÇ/ZnSDG/Pani elektrotun hem en yüksek E_{kor} , hem de en düşük akım değerlerine sahip olması bu elektrotun diğer kaplı elektrotlara göre daha kararlı oksit ve PANI filme sahip olduğunu ve yüzeydeki bariyer etkisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Anodik polarizasyon ölçüm sonuçlarının, AC empedans yöntemiyle elde edilen bulgular ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

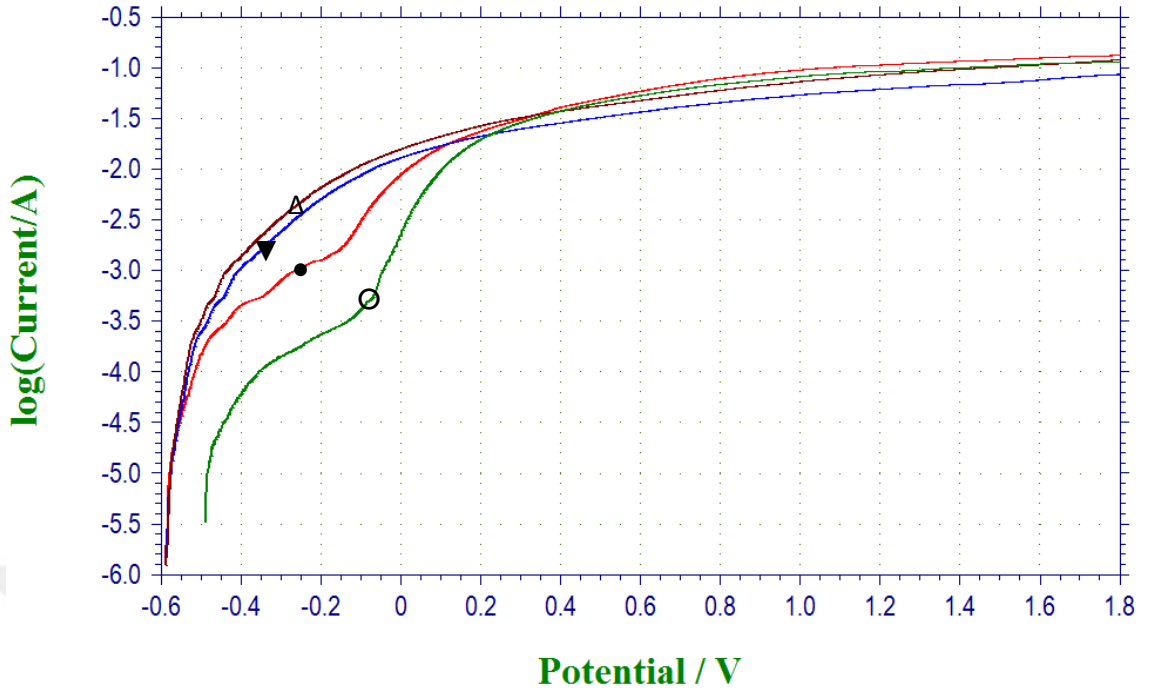


Şekil 4.16. **YÇ/ZnSDG**(●), **YÇ/ZnSDG/Cr³⁺**(▼), **YÇ/ZnSDG/Cr⁶⁺** (Δ) ve **YÇ/ZnSDG/Pani**(○)elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s)

4.5.2. YÇ/Zn_{EG} Elektrotun Anodik Polarizasyon Eğrileri

YÇ/Zn_{EG}, YÇ/Zn_{EG}/Cr³⁺, YÇ/Zn_{EG}/Cr⁶⁺ ve YÇ/Zn_{EG}/Pani elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir.

YÇ/Zn_{EG}elektrotun E_{kor} değeri -0,583 V, YÇ/Zn_{EG}/Cr³⁺ elektrotun -0,590 V, YÇ/Zn_{EG}/Cr⁶⁺ elektrotun -0,589 V, YÇ/Zn_{EG}/Pani elektrotun ise -0,489 V'tur. YÇ/Zn_{EG}, YÇ/Zn_{EG}/Cr³⁺ ve YÇ/Zn_{EG}/Cr⁶⁺elektrotların E_{kor} değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. YÇ/Zn_{EG}/Pani elektrotun E_{kor} değerinin en yüksek pozitif potansiyele sahip olması YÇ/Zn_{EG} elektroda anodik koruma sağladığını göstermektedir. YÇ/Zn_{EG}/Pani elektrodun akım değerlerine bakıldığında ise, 0,20 V potansiyele kadar akım değerlerinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. YÇ/Zn_{EG}/Pani elektrotun bu davranışı yüzeyde bariyer etkisini göstermektedir.



Şekil 4.17. **YÇ/ZnSDG (●), YÇ/ZnSDG/Cr³⁺ (▼), YÇ/ZnSDG/Cr⁶⁺ (Δ) ve YÇ/ZnSDG/Pani (○)** elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s)

4.6. Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) İle Elektrot Yüzeyinde Beyaz Ve Kırmızı Pas Oluşumunun İzlenmesi

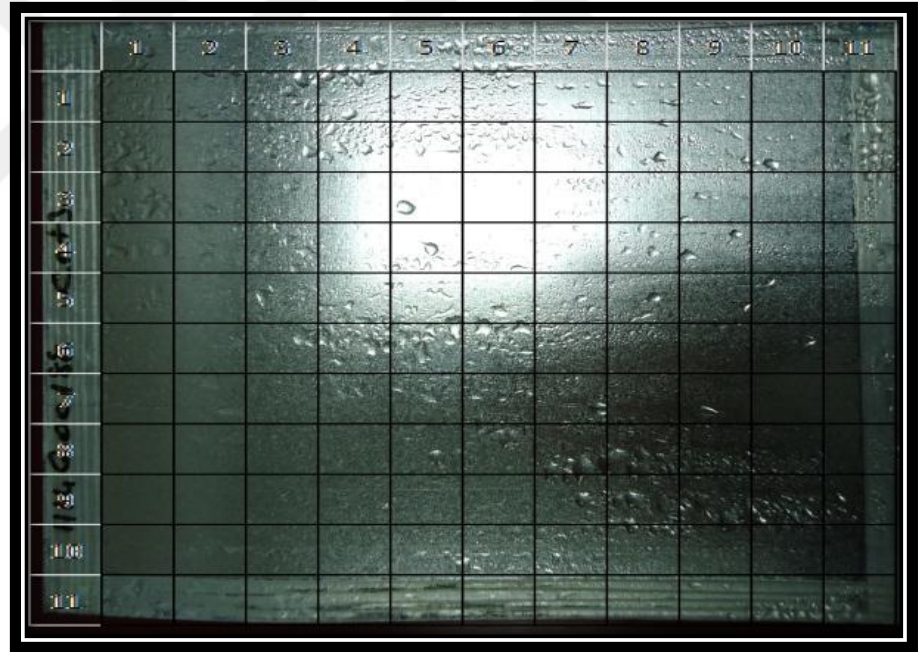
Beyaz ve kırmızı pasın yüzeyde oluşumunun görsel olarak izlenebilmesi amacı ile YÇ, YÇ/ZnSDG, YÇ/ZnSDG/Cr³⁺, YÇ/ZnSDG/Cr⁶⁺, YÇ/ZnSDG/Pani, YÇ/ZnEG, YÇ/ZnEG/Cr³⁺, YÇ/ZnEG/Cr⁶⁺ ve YÇ/ZnEG/Pani elektrotlar Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) kabine yerleştirilmiştir. Kabine konulan numunelerden sırasıyla 48 saat ve 168 saat olmak üzere x20 büyütme ile mikroskop altında fotoğrafı çekilmiş ve pas oluşumları izlenmiştir.

Değerlendirmeye esas olacak fotoğraflamalar, her zaman numune yüzeylerine temas edilmeden, numune yüzeyine dik, 20 cm uzaklıktan, yüksek çözünürlüklü dijital fotoğraf makinası kullanılarak yapılmıştır.

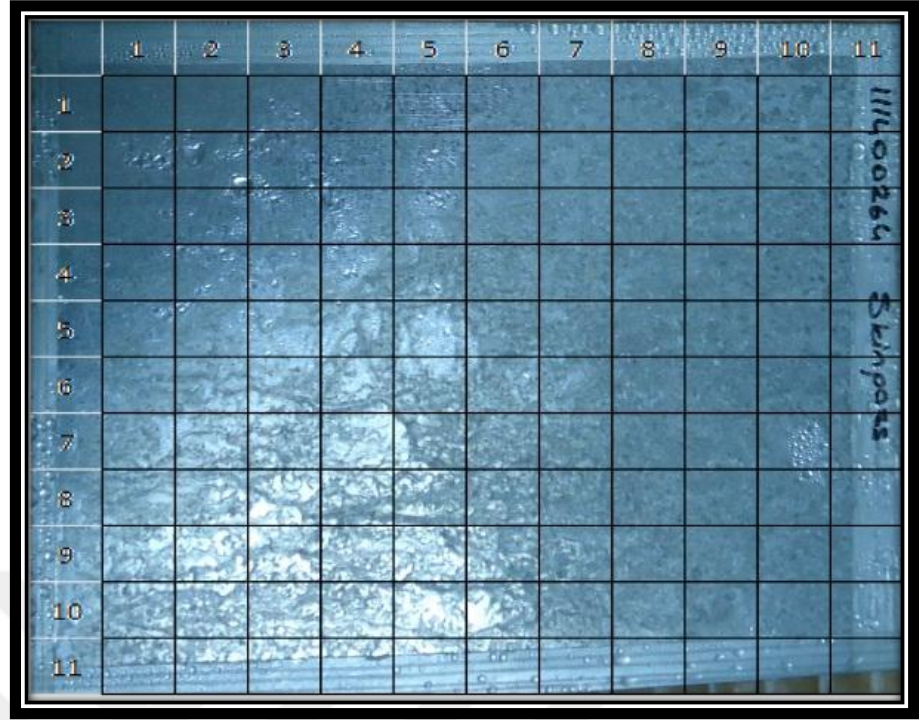
Korozyon miktarının değerlendirilebilmesi için, çekilen fotoğraflar üzerine, eşdeğer 100 kutucuktan oluşan bir şablon oturtulmuş ve içerisinde korozyon bulunan kutucukların sayısı % korozyon miktarını vermiştir. Sonuçların değerlendirilmesinde şablon kullanıldığı için, bu metoda şablon metodu adı verilmiştir.

Kutucuktaki korozyonun daha net anlaşılabilmesi için gerektiğinde fotoğraf büyütülmüştür. Kutucuk korozyonla dolu yada kutucuğun ancak çok az bir kısmında korozyon olsa da bu kutucuk korozyonlu olarak değerlendirilmiştir.

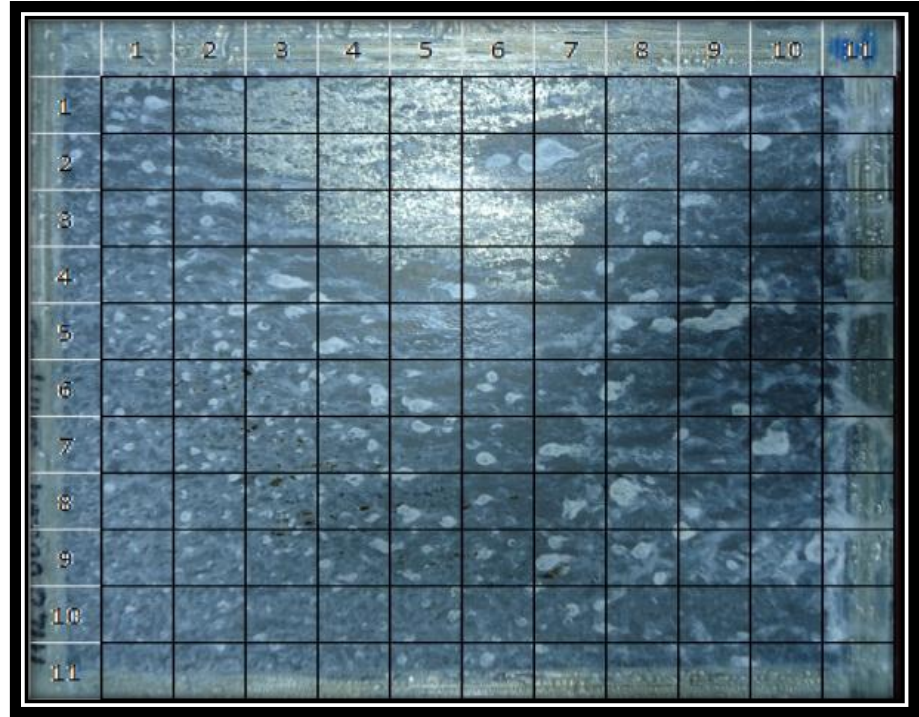
Sonuçlar, kutucuktaki korozyon türü beyaz pas ise % beyaz pas cinsinden, kırmızı pas ise % kırmızı pas cinsinden ifade edilmiştir. Yüzey kusurlarından arındırılmış galvanizli saclarda, kırmızı pasın ancak beyaz pas oluşumunun ardından gözlenebileceği değerlendirilerek, her kırmızı paslı kutucuk (beyaz pas oluşumu görülmemiş olsa bile) aynı zamanda beyaz paslı kutucuk olarak sayılmıştır. Bu durumda, NSSFT uygulanmış bir galvanizli sac numunesi, şablon metoduyla değerlendirildiğinde % kırmızı pas miktarı, % beyaz pastan fazla olamaz. Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da şablon metodu kullanılarak değerlendirme yapılmış bazı NSSFT kabininde korozyona zorlanmış numuneler görülmektedir.



Şekil 4.18. Şablon Metodu (Beyaz Pas=%0 Kırmızı Pas=%0)



Şekil 4.19. Şablon Metodu (Beyaz Pas=%100 Kırmızı Pas=%0)



Şekil 4.20.Şablon Metodu (Beyaz Pas=%100 Kırmızı Pas=%14)

4.6.1. YÇ/ZnSDG Elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) Bulguları

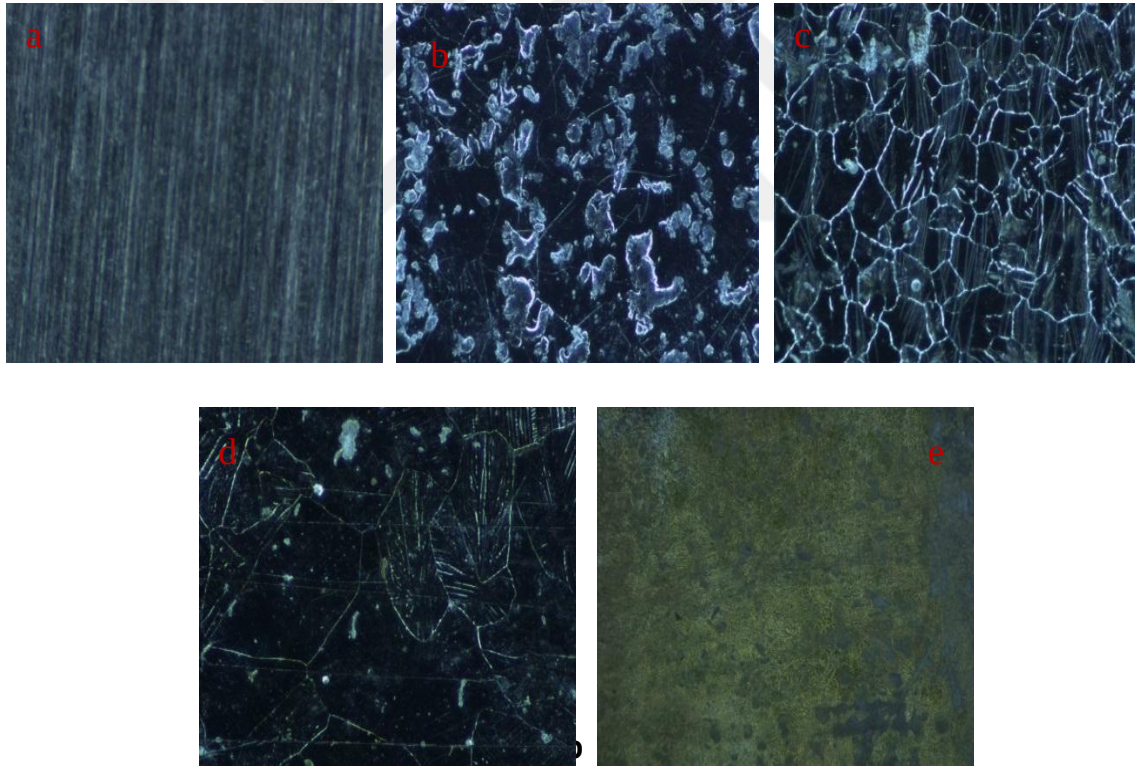
YÇ; 20 kat büyütülmüş mercek altında yumuşak çelik'in yapısı görülmektedir. Yapıya bakıldığında üretimden kaynaklı çizikler ve stabil bir yapı görülmektedir.

YÇ/ZnSDG; Yumuşak çelik üzerinde parçalı olarak çinko tabakaları görülmektedir. Çok sıkı ve düzenli bir yapı görünmemektedir.

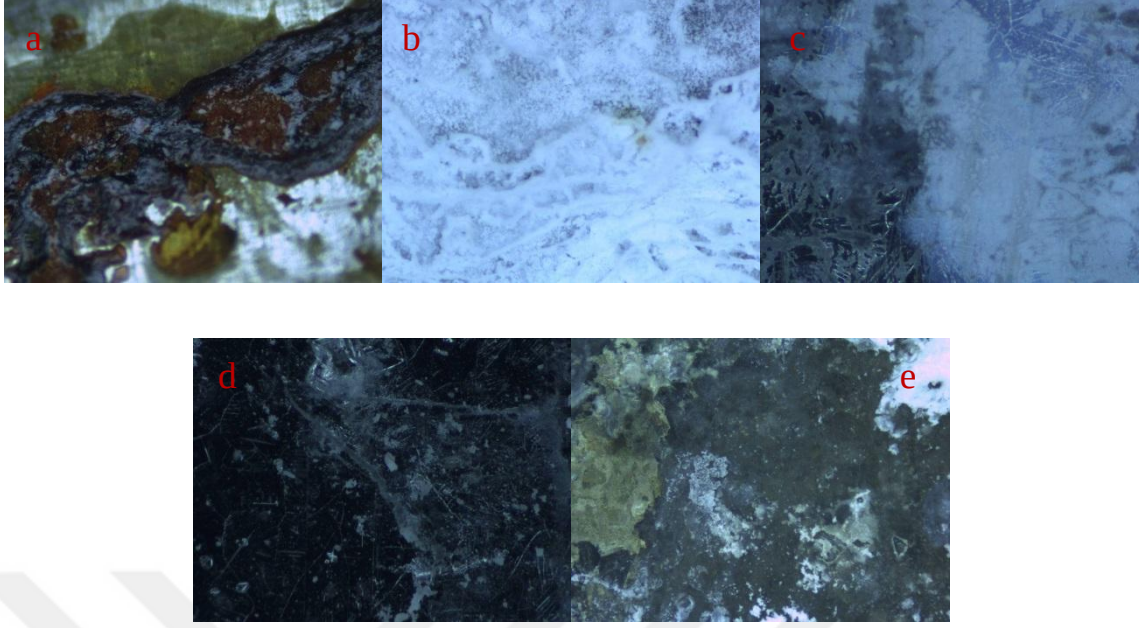
YÇ/ZnSDG/Cr⁺³; Yumuşak çelik yüzeyine birikmiş olan küçük parçalar halindeki sık yapı krom +3 lerdir.

YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶; Yumuşak çelik yüzeyinde daha büyük parçalar halinde krom +6 tabakasının oluştuğu gözlenmiştir.

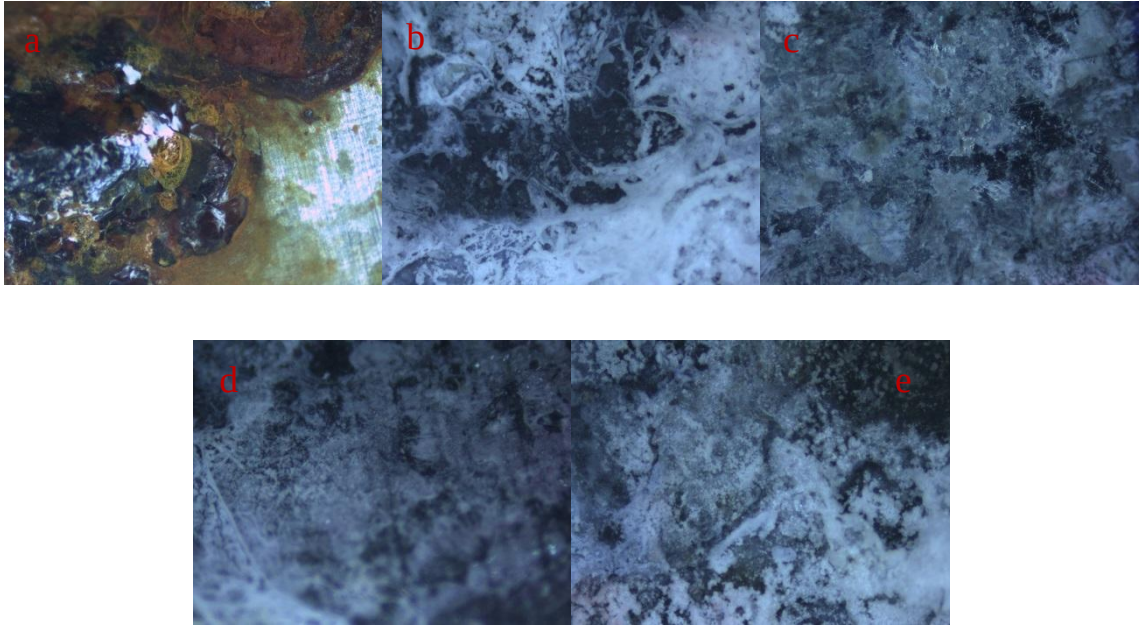
YÇ/ZnSDG/Pani; Yumuşak çelik yüzeyinde polianilinin diğer koruyucu tabakalara oranla daha homojen ve sıkı bir yapı oluşturduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.21. a)YÇ b) YÇ/ZnSDG c) YÇ/ZnSDG/Cr⁺³d) YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ve e) YÇ/ZnSDG/Panielektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden önce çekilmiş x20 kat büyütülmüş görüntüleri.

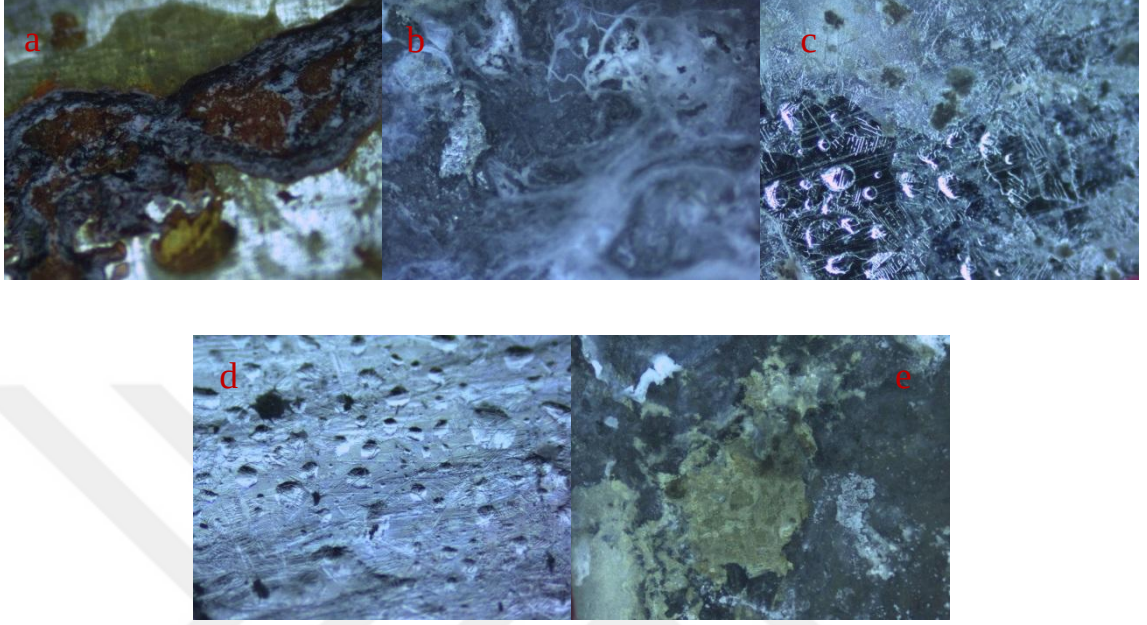


Şekil 4.22. a) YÇ b) YÇ/ZnSDG c) YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ d) YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ ve e) YÇ/ZnSDG/Pani elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 48 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.

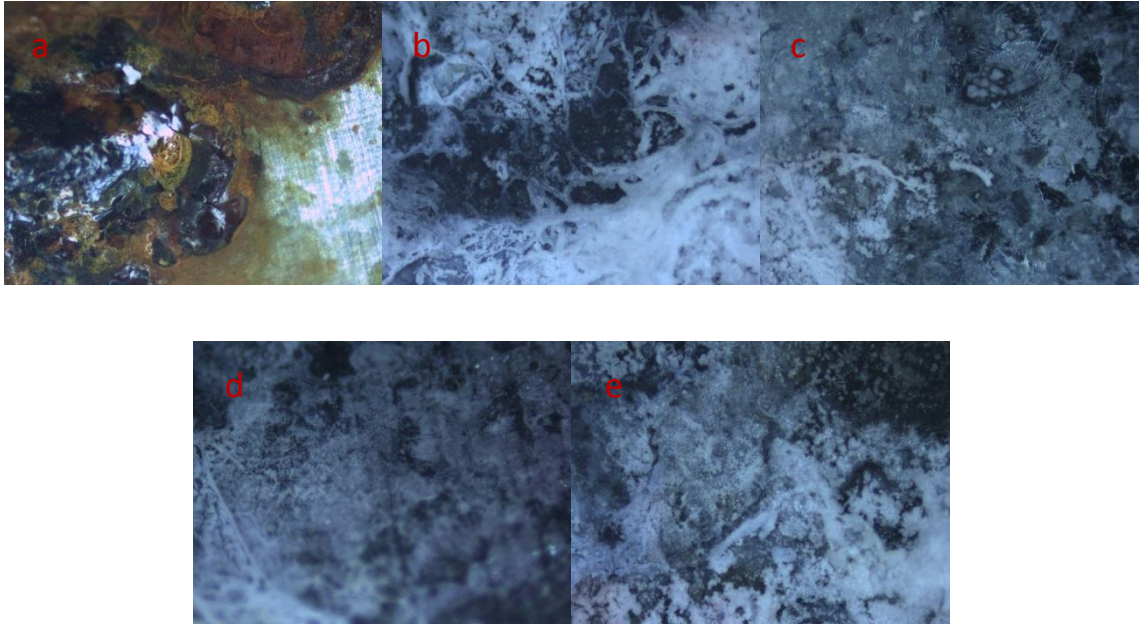


Şekil 4.23. a)YÇ b) YÇ/ZnSDG c) YÇ/ZnSDG/Cr⁺³ d) YÇ/ZnSDG/Cr⁺⁶ ve e) YÇ/ZnSDG/Pani elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 168 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.

4.6.2. YÇ/Zn_{EG} Elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Test (NSSFT) Bulguları



Şekil 4.24. a)YÇ b) YÇ/Zn_{EG} c) YÇ/Zn_{EG}/Cr⁺³, d) YÇ/Zn_{EG}/Cr⁺⁶ ve e) YÇ/Zn_{EG}/PANI elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 48 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.



Şekil 4.25. a)YÇ b) YÇ/Zn_{EG} c) YÇ/Zn_{EG}/Cr⁺³, d) YÇ/Zn_{EG}/Cr⁺⁶ ve e) YÇ/Zn_{EG}/Pani elektrotların Nötral Tuzlu Su Sisi Testinden 168 saat sonra x20 kat büyütülmüş görüntüleri.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- 1) Çinko kaplanmış yumuşak çelik yüzeyinin sodyum okzalit + amonyum okzalit elektrolit karışımında iyi pasifleştiği gözlenmiştir.
- 2) Sıcak daldırma galvaniz ile Zn kaplanmış yumuşak çelik elektrot (YÇ) yüzeyine homojen polianilin film kaplanabildiği fotoğraflardan gözlenmiştir.
- 3) Yumuşak çelik yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanan ince çinko kaplamanın (2,85 μm) sıcak daldırma galvaniz ile kaplanan Zn metaline göre daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir.
- 4) Hem sıcak daldırma galvaniz hem de elektrokimyasal olarak elde edilen Zn kaplamaların zamanla korozyon direncinin arttığı gözlenmiştir.
- 5) Sıcak daldırma galvanizle Zn kaplı elektrotun yüzeyine üst katmanlardan 48 saat sonra Cr^{+3} oksitlerle kaplı elektrot en etkin olarak gözlenirken, 168 saat sonra Pani ile kaplı elektrotun en yüksek korozyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum Pani filmin zamanın artması ile oksit tabakaların oluşumuna daha fazla katkı yaparak antikoroziv özelliğın gelişimini sağlamıştır.
- 6) Elektrogalvaniz ile Zn kaplı elektrotun yüzeyinde 48 saat sonra Cr^{+3} oksitlerle kaplı elektrot en etkin olarak gözlenirken, 168 saat sonra Pani ile kaplı elektrotun en yüksek korozyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir.
- 7) Hem sıcak daldırma galvaniz hem de elektrogalvaniz ile elde edilen Zn kaplamaların endüstride kullanılan nötral tuzlu su sisi test sonuçlarının, % 3,5 NaCl test sonuçları ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.
- 8) Nötral tuzlu su sisi test sonuçlarına göre her iki teknikle kaplanan Zn yüzeylerinde kırmızı pas gözlenmezken, çıplak yumuşak çelik yüzeyinde gözlenmiştir.
- 9) Nötral tuzlu su sisi test sonuçlarına göre 48 saat sonra YÇ/ Zn_{SDG} / Cr^{+6} elektrotun yüzeyinde beyaz pas hiç gözlenmezken, YÇ/ Zn_{SDG} elektrotun yüzeyi tamamen beyaz pas ile bürünmüştür. 168 saat sonra ise en az beyaz pas YÇ/ Zn_{SDG} /Pani elektrot için gözlenmiş olup bu sonuçlar impedans ölçümleri ile uyumludur.
- 10) Nötral tuzlu su sisi test sonuçlarına göre, elektrogalvaniz ile Zn kaplanmış elektrotlar için hem 48 hem de 168 saat sonraki ölçümlere göre en az beyaz pas YÇ/ Zn_{EG} /Pani elektrot için gözlenmiştir.

- 11) Çinko kaplama yüzeyine Pani film sentezinin gerçekleştiği $\text{NaOX} + \text{NH}_4\text{OH}$ elektrolit karışımındaki elektrolitlerin oranları değiştirilerek Pani film yapısındaki değişim ve korozyon direncine etkisi önemli bir çalışma olacaktır.
- 12) Pani polimer filmin etkinliği ile karşılaştırmak amacıyla çalışma başka homopolimer film ve kopolimer filmler ile yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Akhtar, M., Weakliem, H. A., Paiste, P. M. And Gaughan, K., 1988. Polyaniline Thin Film Electrochromic Devices. **Synthetic Metals**, 26(3):203-208.
- Azazi, S., 2007. Yumuşak ve Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Olarak O-toluidin Polimeri ile kaplanması ve Korozyon Performanslarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi, 105s, Antakya.
- Basan, S., 2001. **Polimer Kimyası**. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 367s, Sivas.
- Bidan, G., Genies, E. M. And Lapkowski, M., 1988. Modification of Polyaniline Films with Heteropolyanions Electrochemical Reduction of Oxygen and Protons. *Journal of the Chemical Society: Chemical Communications*, (8):533-535.
- Blomquist, M., Lindfors, T., Vahasalo, L., Pivrikas, A. and Ivaska, A., 2006. Electropolymerization and Characterization of Poly(N-methylaniline) and Poly(N-butylaniline) in Mixtures of Aqueous and Organic Solvents. **Synthetic Metals**, 156:549-557.
- Borole, D. D., Kapadi, U. R., Kumbhar, P. P. and Hundiware, D. G., 2002. Influence of Inorganic and Organic Supporting Electrolytes on the Electrochemical Synthesis of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer Thin Films. **Materials Letters**, 56:685-691.
- Breslin, C. B., Fenelon, A. M. and Conroy, K. G., 2005. Surface Engineering: Corrosion Protection Using Conducting Polymers. **Materials & Design**, 26:233-237.
- Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Dung Nguyen, T., Aeiya, S., Pham, M. C., Petitjean, J. And Lacaze, P. C., 1998. Aniline Electropolymerization on Platinum and Mild Steel from Neutral Aqueous Media. *J. Electroanal. Chem.*, 485:13-20.
- Diaz, A. F. And Logan, J. A., 1980. Electroactive Polyaniline Films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 111(1):111-114.
- Eker, A., 2008. **Korozyon ve Korozyondan Korunma**. www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Korozyon_ve_Korozyondan_Korunma.pdf.
- Erbil, M. and Lorenz, W. J., 1978. Inhibition of the Corrosion of Iron in Aqueous Solutions. **Materials and Corrosion/Werkstoffe und Corrosion**, 29(8):505-510.
- Erbil, M. Korozyon 1. Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü (SEGEM). Ankara
- Eyrik, M., 2007. **Poli(oksümetilen)/Politiyofen Kompozitlerin Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması**. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, 76s, Ankara.
- Fenelon, A. M. And Breslin, C. B., 2004. An Investigation into the degradation of Polyaniline Films Grown on Iron from Oxalic Acid. **Synthetic Metals**, 144: 125-131.
- Genies, E. M. and Tsintavis, C., 1985. Redox Mechanism and Electrochemical Behaviour of Polyaniline Deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 195:109-128.
- Genies, E. M., Lapkowski, M., Santier, C. and Viel, E., 1987. Polyaniline, Spectroelectrochemistry, Display and Battery. **Synthetic Metals**, 18(1-3):631-636.

- Gholamian, M., Contractor, A. Q. And Sundaram, J., 1987. Oxidation of Formic Acid of Polyaniline Coated and Modified Polyaniline Coated Electrodes. **Langmuir**, 3(5): 741-744.
- Gottesfeld, S. And Redondo, A., 1987. On the Mechanism of Electrochemical Switching in Film of Polyaniline. **Journal of the Electrochemical Society**, 134(1): 271- 272.
- Görener, A., 2007. **Al-Si Matrisli Kompozit Malzemelerin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi**. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 112 s, İstanbul.
- Habib, M. A., 1988. Electrogravimetric Characterization of Electrochromic Polyaniline Film Surface. **Langmuir**, 4(6): 1302-1304.
- Huang, W. S., Humprey, B. D. and Macdiarmid, A. G., 1986. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer: Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 82(8): 2385-2400.
- Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W. And Vorotyntsev, M. A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. **Electrochimica Acta**, 45: 2403-2421.
- Jiang, R. Z. And Dong, S. J., 1989a. Spectroscopy and Electrochemistry of Polyaniline in Non Aqueous Solution. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 85(JUL): 1575-1584.
- Jiang, R. Z. And Dong, S. J., 1989b. Chromatic Reaction of Polyaniline Film and Its Characterization. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 85(JUL): 1585-1597.
- Kaneko, M. And Nakamura, H., 1985. Photoresponse of a Liquid Junction Polyaniline Film. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, (6): 346-347.
- Karaçoban, Z., 2006. **Asit Katkılı Polianilin Katalizörleri ile DL-Mandelik Asitin Esterleşme Reaksiyonları**. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, 34 s. Sakarya.
- Kilmartin, P. A., Trier, L. And Wright, G. A., 2002. Corrosion Inhibition of Polyaniline and Poly(o-methoxyaniline) on Stainless Steels. **Synthetic Metals**, 131: 99-109.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiromoto, Y. And Sasaki, K., 1984. Basic Behaviours and Properties of the Electrodeposited Polyaniline. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 57(8): 2254-2257.
- Kobayashi, T., Tamura, H. and Yonehama, H., 1984. Polyaniline Film Coated Electrodes As Electrochromic Display Devices. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 161(2): 419-423.
- Kost, K. M., Bartak, D. E., Kazee, B. and Kuwana, J., 1988. Electrodeposition of Platinum Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications. **Analytical Chemistry**, 80(21): 2379-2384.
- Macdiarmid, A. G., Mu, S. L., Halpern, M., Chiang, J. C., Somasiri, N. L. D., Wu, W. Q., Yaniger, S. I. And Huang, W. S., 1985a. Polyaniline: Inter Conversion of Metallic and Insulating Forms. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121(1-4): 173-180.
- Macdiarmid, A. G., Somasiri, N. L. D., Wu, W. Q. and Mu, S. L., 1985b. Electrochemical Characteristics of Polyaniline Cathodes

- and Anodes in Aqueous Electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121(1-4):187-190.
- Macdiarmid, A. G. and Epstein, A. J., 1989. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. **Faraday Discussions**, (88):317-332.
- Martyak, N. M., McAndrew, P., McCaskie, J. E. and Dijon, J., 2002. Electrochemical Polymerization of Aniline from an Oxalic Acid Medium. **Progress in Organic Coatings**, 45:23-32.
- Martyak, N. M., 2004. Accelerated Corrosion of Polyaniline-Coated Steel in High pH Media. **Materials Science & Engineering**, 371:57-64.
- Mazeikiene, R. and Malinauskas, A., 2000. Electrocatalysis of the hydroquinone/benzoquinone Redox Couple at Electrodes Covered by a Film of Polyaniline-like Copolymers. **Reactive & Functional Polymers**, 45:45-54.
- Mengoli, G., Musiani, M. M., Pletcher, D. and Valcher, S., 1987. Studies of $2\text{Zn}/\text{ZnCl}_2$, $2\text{Zn}/\text{ZnBr}$ Polyaniline Batteries 1. **Journal of Applied Electrochemistry**, 17(3):515-524.
- Mermilliod, N., Hoclet, M., Syed, A. A. and Tanguy, J., 1987. Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polyanilines. **Synthetic Metals**, 18 (1-3):359-364.
- Noufi, R., Nozik, A. J., Warren, L. F. and White, J., 1982. Enhanced Stability of Photo Electrodes with Electrogenenerated Polyaniline Films. **Journal of the Electrochemical Society**, 129(10):2261-2265.
- Osaka, T. and Naoi, K., 1988. Electroactive Polyaniline Deposit from a Nonaqueous Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, 135(2):539-540.
- Özyılmaz, A. T., 2004. **Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin (PANI) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi**. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, 178s, Adana.
- Özyılmaz, A. T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2004. Investigation of Corrosion Behaviour of Stainless Steel Coated with Polyaniline via Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, 51:47-54.
- Özyılmaz, A. T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006a. The electrochemical Synthesis of Polyaniline on Stainless Steel and Its Corrosion Performance. **Current Applied Physics**, 6:1-9.
- Özyılmaz, A. T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006b. The Corrosion Behaviours of Polyaniline Coated Stainless Steel in Acidic Solutions. **Thin Solid Films**, 496:431-437.
- Özyılmaz, A. T., Kardaş, G., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006c. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 252:3092
- Patil, S., Sainkar, S. R. and Patil, P. P., 2004. Poly(o-anisidine) Coatings on Copper: Synthesis, Characterization and Evaluation of corrosion Protection performance. **Applied Surface Science**, 225:204-216.
- Paul, E. W., Ricco, A. J. and Wrighton, M. S., 1985. Resistance of Polyaniline Films as a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices. **Journal of Physical Chemistry**, 89(8):1441-1447.
- Pawar, P., Gaikwad, A. B. and Patil, P. P., 2007. Corrosion Protection Aspects of Electrochemically Synthesized Poly(o-anisidine-co-o-toluidine) Coatings on Copper. **Electrochimica Acta**, 52:5958-5967.

- Pourbaix, M., 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. **National Association of Corrosion Engineers**, Houston, Texas.
- Porter, T.L., Lee, C. Y., Wheeler, B.L. And Caple, G., 1991. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Substituted Polyaniline Thin Films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 9(3):1452-1456.
- Rajagopalan, R. And Iroh, J.O., 2003. Characterization of Polyaniline-polypyrrole Composite Coatings on Low Carbon Steel: a SP and Spectroscopy Study. **Applied Surface Science**, 218:58-69.
- Rokovic, M.K., Kvastek, K., Radosevic, V.H. And Duic, L., 2007. Poly(ortho-ethoxyaniline) in Corrosion Protection of Stainless Steel. **Corrosion Science**, 49: 2567-2580.
- Rokovic, M. K. and Duic, L., 2006. Electrochemical synthesis of poly(orthoethoxyaniline) from phosphoric and sulphuric acid solutions. **Electrochimica acta**. 51:6045-6050.
- Saçak, M., 2004. **Polimer Kimyası**. Gazi Kitabevi, 525 s, Ankara.
- Samui, A.B., Patankar, R.S., Satpute, P.C. And Deb, P.C., 2002. Synthesis and Characterization of Polyaniline-Maleic Acid Salt. **Synthetic Metals**, 125:423- 427.
- Sarı, B., Gök, A. and Şahin, D., 2006. Synthesis and Properties of Conducting Polypyrrole, Polyalkylanilines and Composites of Polypyrrole and Poly(2-ethyl aniline). **Journal of Applied Polymer Science**, 101:241-249
- Sazou, D. And Georgolios, C., 1997. Formation of Conducting Polyaniline Coatings on Iron Surfaces by Electropolymerization of Aniline in Aqueous Solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 429:81-93.
- Sazou, D., 2001. Electrodeposition of Ring-Substituted Polyanilines on Fe Surfaces from Aqueous Oxalic Acid Solutions and Corrosion Protection of Fe. **Synthetic Metals**, 118:133-147
- Sivakumar, R. And Saraswathi, R., 2003. Redox Properties of Poly(N-methylaniline). **Synthetic Metals**, 138:381-390.
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K., 1990. Polyaniline: Reaction Stoichiometry and Use as an Ion Exchange Polymer and Acid-Base Indicator. **Synthetic Metals**, 36(2):209-215.
- Syed, A. A. And Dinesan, M. K., 1991. Polyaniline: A Novel Polymeric Material: Review. **Talanta**, 38(8):815-837.
- Taguchi, S. And Tanaka, T., 1987. Fibrous Polyaniline As Positive Active Material in Lithium Secondary Batteries. **Journal of Power Sources**, 20(3-4):249-252.
- Tüken, T., Özyılmaz, A.T., Yazıcı, B., Kardaş, G. And Erbil, M., 2004. Polypyrrole and Polyaniline Top Coat on Nickel Coated Mild steel. **Progress in Organic Coatings**, 51:27-35.
- Tüken, T., Özyılmaz, A. T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance. **Applied Surface Science**, 236:292-305
- Üneri, S., 1998. **Korozyon ve Önlenmesi**. Korozyon Derneği, 413 s, Ankara.
- Walter, G.W., 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. **Corrosion Science**, 26(9):681-703
- Wei, D., Lindfors, T., Kvarnstrom, C., Kronberg, L., Sjöholm, R. And Ivaska, A., 2005. Electrolysis and Characterization of Poly(N-methylaniline) in Organic Solvents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 575:19-26.
- Wei, D., Kvarnstrom, C., Lindfors, T., Kronberg, L., Sjöholm, R. And Ivaska, A., 2006. Electropolymerization Mechanism of N-methylaniline. **Synthetic Metals**, 156:541-548.

- Yağın,G.,Pekmez,N.Ö.AndYıldız,A.,2005.ElectropolymerizationofPoly(N-methylaniline) on Mild Steel: Synthesis, Characterization and CorrosionProtection.**JournalofElectroanalyticalChemistry**,578:231-238.
- Yağın,G.,
Pekmez,N.Ö.AndYıldız,A.,2006a.EffectofElectrolyte andMonomerConcentrationonAnticorrosiveProperties ofPoly(N-methylaniline) andPoly(N-ethylaniline)Coated MildSteel.**SyntheticMetals**,156:664-670.
- Yağın,G.,Pekmez,N.Ö.AndYıldız,A.,2006b.ElectropolymerizationofPoly(N-ethylaniline) on MildSteel: Synthesis, Characterization and CorrosionProtection.**ElectrochimicaActa**,51:2949-2955.
- Yağın,G.,Pekmez,N.Ö.AndYıldız,A.,2007.Poly(N-methylaniline) Coatings onStainless steelbyElectropolymerization.**CorrosionScience**,49:2905-2919.
- Yalçın,H.,Koç,T.1998.**MühendislerİçinKorozyon**.78s,Ankara.[www.cheresources.com /corrosion.shtml](http://www.cheresources.com/corrosion.shtml)
- www.corrosion-doctors.org/Forms-Uniform/uniform.htmwww.nmri.go.jp/fluids/topics/highspeedcamera/english/exp/highspeedcamera.html

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1982 yılında Elbistan/KAHRAMANMARAŞ'ta doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini burada tamamladıktan sonra 2001 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünden 2006 yılında mezun oldu. 2007 yılında Şampiyon Filtre A.Ş. de Galvaniz Ünitesi Üretim Şefi olarak iş hayatına başladı. 4 yıl aynı firmada elektrogalvaniz kaplama, prosesin laboratuvar testleri ve ünitenin kalite yönetim sistemleri üzerine çalıştı. 2010 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 2011 yılında MMK Metalurji ve Liman işletmeleri A.Ş. Merkez Laboratuvarında Vardiya Kimyager'i olarak iş hayatına devam etti. Burada da yaş kimya, enstrümantel analiz ve sıcak daldırma galvaniz, ünite iş güvenliği ve çevre üzerine 3 yıl çalıştı. 2014 Ocak ayından bugüne İSOS Ortak Sağlık Ve Güvenlik Biriminde B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olarak halen çalışmaktadır. Evli ve 2 kız çocuk babasıdır.