

**ALÜMİNYUMUN POLİANİLİN İLETKEN POLİMERİ İLE
KAPLANMASI, KAPLAMANIN KARAKTERİZASYONU
VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kubilay KARACİF

**DOKTORA TEZİ
METAL EĞİTİMİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 2005

ANKARA

Kubilay KARACİF tarafından hazırlanan ALÜMİNYUMUN POLİANİLİN İLETKEN POLİMERİ İLE KAPLANMASI, KAPLAMANIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Burhanettin İNEM Doç. Dr. Tülin KIYAK
Tez Yöneticileri

Bu çalışma, jürimiz tarafından Metal Eğitimi Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Melike KABASAKALOĞLU

Üye : Prof.Dr. Senay TAŞÇIOĞLU

Üye : Prof.Dr. A. Osman SOLAK

Üye : Prof.Dr. Burhanettin İNEM

Üye : Doç.Dr. A. Tamer ÖZDEMİR

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

**ALÜMİNYUMUN POLİANİLİN İLETKEN POLİMERİ İLE KAPLANMASI,
KAPLAMANIN KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
(Doktora Tezi)**

Kubilay KARACİF

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
EYLÜL 2005**

ÖZET

Bu çalışmada alüminyum yüzeyinde iletken polimer (polianilin) kaplamanın elektrokimyasal olarak oluşturulması araştırılmıştır. Polianilin kaplama, potansiyel taraması yöntemi ile başarılı bir şekilde yapılmıştır. Korozyon testlerinde, polianilin kaplamanın koruyucu özellikleri, açık devre potansiyeli, akım yoğunluğu-potansiyel ve empedans ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Kaplama ve kaplama-alüminyum arayüzeyi optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Polianilin kaplamanın koruyucu özellikleri, kromatlanmış alüminyum ve kaplama yapılmayan alüminyum ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, polianilin kaplamanın alüminyumun korozyon direncini geliştirdiğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 710
Anahtar kelimeler : İletken Polimer, Polianilin, Korozyon, Alüminyum
Sayfa Adedi : 144
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Burhanettin İNEM, Doç. Dr. Tülin KIYAK

**THE COATING OF ALUMINIUM WITH POLYANILINE CONDUCTING
POLYMER, CHARACTERIZATION OF THE COATING AND
INVESTIGATION OF ITS CORROSION PROPERTIES
(Ph. D. Thesis)**

Kubilay KARACİF

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
SEPTEMBER 2005**

ABSTRACT

In this study, the electrodeposition of conducting polymer (polyaniline) coating on aluminium was investigated. The polyaniline coating was successfully performed by using cyclic voltammetry. In the corrosion tests, protective properties of polyaniline coating were investigated by monitoring the open circuit potential, current density-potential curves and impedance measurements. The coatings and coating-aluminium interface were investigated using optic and scanning electron microscopy. Protective properties of polyaniline coating were compared with bare and chromated aluminium samples. Results showed that polyaniline coating improved the corrosion resistance of aluminium.

Science Code	: 710
Key Words	:Conducting Polymer, Polyaniline, Corrosion, Aluminium
Page Number	: 144
Supervisor	:Prof. Dr. Burhanettin İNEM, Assoc.Prof.Dr.Tülin KIYAK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde yardımlarını esirgemeyen danışmanlarım Prof. Dr. Burhanettin İNEM'e ve Doç. Dr. Tülin KIYAK'a şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarının yönlendirilmesinde büyük emekleri geçen Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof.Dr. Melike KABASAKALOĞLU ve Doç.Dr. A. Tamer ÖZDEMİR' e, desteklerinden dolayı Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metalurji Eğitimi Bölümü'ne, çalışmalarında Fizikokimya Laboratuvarını kullanmama imkan sağlayan Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim. Tezimin deneysel çalışmalarında unutulmaz yardımlarını ve desteklerini gördüğüm Arş. Gör. Serhat MAMAŞ ve Aytekin KOÇ'a, tezin bazı aşamalarındaki yardımlarından dolayı Öğr.Gör.Dr.Ahmet DURGUTLU ve Arş.Gör.Tayfun FINDIK'a, XRD çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Türkiye Atom Enerjisi Kurumu Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğüne ve XRD Laboratuvarı elemanları Dr. Sema BİLGE OCAK ve Şükrü ÇAVDAR'a, Elektron Mikroskobu çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi'nden Doç.Dr.Metin GÜRÜ ve Arş Gör.Çetin ÇAKANYILDIRIM'a, Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi'nden Yrd.Doç.Dr.Selçuk AKTÜRK'e teşekkür ederim. Ayrıca yakın ilgilerinden dolayı Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrenci işleri personeline teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyerek her türlü fedakarlığı gösteren babama, anneme ve kardeşlerime, akademik çalışmalarındaki destek ve sabırlarından dolayı eşime ve kızıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xviii
1. GİRİŞ	1
2. ALÜMİNYUM VE ALAŞIMLARININ KOROZYONU	5
2.1. Alüminyum ve Alaşımlarının Metalurjisi	5
2.1.1. Döküm alaşımları	7
2.1.2. Dövme alaşımları	8
2.1.3. Isıl işlem yapılamayan alaşımlar	9
2.1.4. Isıl işlem alaşımları	9
2.2. Alüminyumda Meydana Gelen Korozyon Tipleri	11
2.2.1. Çukur korozyonu	11
2.2.2. Galvanik korozyon	14
2.2.3. Tanelerarası korozyon	15
2.2.4. Gerilmeli korozyon çatlaması	16
2.2.5. Aralık korozyonu	17
2.2.6. Filiform korozyonu	18
2.3. Alüminyumda Yüzey Oksit Tabakası	18

2.4. Alüminyumun Korozyonunda Metalurjik Karakterizasyon	20
2.5. Alüminyum ve Alaşımlarının Genel Korozyon Davranışları	22
2.5.1. 1xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları	22
2.5.2. 3xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları	23
2.5.3. 5xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları	24
2.5.4. 4xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları	24
2.5.5. 2xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları	24
2.5.6. 6xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları	25
2.5.7. 7xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları	25
3. İLETKEN POLİMERLER	27
3.1. İletken Polimerlerin Genel Özellikleri.....	27
3.2. İletken Polimer Kaplamaların Korozyondan Koruma Mekanizması	29
3.3. Polianilin Yapısı	29
3.4. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Çalışmalarında Kullanılması	30
3.4.1. Polianilin kaplamaların korozyon çalışmalarında kullanılması	30
3.4.2. Polipirrol kaplamaların korozyon çalışmalarında kullanılması	39
4. KOROZYON HIZI ÖLÇÜMLERİNDE ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER	47
4.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	47
4.2. Potansiyodinamik Metodu	48
4.3. Dönüşümlü Polarizasyon	49

4.4. Galvanik Eşleşme	50
4.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	50
4.6. Elektrokimyasal Gürültü Ölçme Tekniği	51
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
5.1. Kullanılan Malzemeler	52
5.1.1. Alüminyum çalışma elektrodu.....	52
5.1.2. Karşı elektrod	53
5.1.3. Referans elektrod	53
5.1.4. Kaplama ve korozyon hücresi	53
5.1.5. Kimyasal maddeler	53
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	54
5.2.1. Potansiyostat.....	54
5.2.2. Optik mikroskop	55
5.2.3. Taramalı elektron mikroskobu.....	55
5.2.4. X ışınları analiz (XRD) cihazı.....	55
5.3. Metod.....	55
5.3.1. İletken polimer kaplama çalışmaları.....	55
5.3.2. Kromatlama çalışmaları	55
5.3.3. Korozyon deneyleri.....	56
5.3.4. Polianilinin boya altı kaplama olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar	57
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	59
6.1. Alüminyum Yüzeyinde Polianilin Kaplama Çalışmaları	59
6.2. Korozyon Test Sonuçları ve Tartışılması	64

6.2.1. Birinci gün korozyon test sonuçları	64
6.2.2. İkinci gün korozyon test sonuçları.....	68
6.2.3. Üçüncü gün korozyon test sonuçları.....	72
6.2.4. Beşinci gün korozyon test sonuçları	75
6.2.5. Yedinci gün korozyon test sonuçları	78
6.2.6. Dokuzuncu gün korozyon test sonuçları.....	81
6.2.7. Korozyon test sonuçlarının genel değerlendirilmesi	84
6.3. Optik mikroskop (mikroyapı) inceleme sonuçları ve tartışılması.....	91
6.3.1. Kaplanmamış alüminyum mikroyapı sonuçları ve tartışılması	91
6.3.2. Kromatlanmış alüminyum mikroyapı sonuçları ve tartışılması	94
6.3.3. Polianilin kaplanmış alüminyum mikroyapı sonuçları ve tartışılması	97
6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu İnceleme Sonuçları ve Tartışılması	101
6.5. Polianilinin Boya Alt Kaplaması Olarak Kullanılmasına Yönelik Sonuçlar ve Tartışılması	116
6.5.1. Yapışma testi sonuçları ve tartışılması.....	116
6.5.2. Kromatlama işlemi yapılan ve işlem yapılmadan boyanan alüminyumun gürültü ölçüm korozyon testleri sonuçları ve tartışılması	117
6.5.3. Polianilin kaplama yapıp boyanan alüminyumun gürültü ölçüm korozyon testleri sonuçları ve tartışılması	127
6.5.4. X Işınlari analizi (XRD) sonuçları ve tartışılması	132
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	135
KAYNAKLAR.....	139
ÖZGEÇMİŞ.....	144

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Döküm alaşım serilerinde bulunan ana alaşım elementleri	7
Çizelge 2.2. Dövme alaşımlarında bulunan ana alaşım elementleri	8
Çizelge 2.3. Bazı metal ve alaşımlarının birbirlerine göre galvanik serisi	14
Çizelge 2.4. Alüminyum alaşımlarında bulunan ikinci faz parçacıklarının potansiyel değerleri	21
Çizelge 5.1. Alüminyum çalışma elektrodunun kimyasal bileşimi	53
Çizelge 5.2. VoltaLab 40 potansiyostat cihazının teknik özellikleri	54
Çizelge 5.3. Korozyon testleri yapılan alüminyum çubuk numuneler ve özellikleri	56
Çizelge 6.1. İşlem görmemiş A numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları	87
Çizelge 6.2. Polianilin kaplı B numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları	88
Çizelge 6.3. Polianilin kaplı C numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları	89
Çizelge 6.4. Polianilin kaplı D numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları	89
Çizelge 6.5. Kromatlama yapılmış E numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları	90
Çizelge 6.6. Boyanmış alüminyum levha numunelerin yapışma testi sonuçları...	116

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Al-Cu denge diyagramı	10
Şekil 2.2. Alüminyum alaşımlarında çukur oluşum mekanizması	12
Şekil 2.3. Alüminyumun potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramı.....	19
Şekil 2.4. Alüminyum alaşımlarının korozyon potansiyeline alaşım elementlerinin etkileri.....	22
Şekil 3.1. Polianilin üç değişik yapısı.....	30
Şekil 3.2. Ön anodik işlemler kaplamada şematik yüzey modeli.....	38
Şekil 3.3. Akım yoğunluğunun polimerizasyon potansiyeline etkisi	41
Şekil 3.4. Elektrolit konsantrasyonunun polimerizasyon potansiyeline etkisi.....	42
Şekil 3.5. Pirel monomer konsantrasyonunun polimerizasyon potansiyeline etkisi	42
Şekil 4.1. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri	47
Şekil 4.2. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi.....	49
Şekil 5.1. Alüminyum çubuk çalışma elektrodunun şekli	52
Şekil 5.2. Boyama yapılan alüminyum levha numunelerin tuzlu suda bekletildiği deney düzeneği	58
Şekil 6.1. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde kaplanan numunenin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği (1400-1900 mV arası tarama).....	59
Şekil 6.2. 0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde kaplanan numunenin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği (1400-1900 mV arası tarama).....	60
Şekil 6.3. 0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde kaplanan numunenin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği (1400-1800 mV arası tarama).....	60
Şekil 6.4. Anilin içermeyen 0,3 M okzalik asit çözeltisinde alüminyumun akım yoğunluğu- potansiyel grafiği (1400-1900 mV).....	62

Şekil	Sayfa
Şekil 6.5. Polianilin kaplanmış alüminyumun 0,1 M okzalik asitte -700 mV ile 900 mV arasında akım yoğunluğu-potansiyel grafiği	63
Şekil 6.6. Polianilin kaplanmış alüminyumun 0,1 M okzalik asitte -700 mV ile 1700 mV arasında akım yoğunluğu-potansiyel grafiği.....	63
Şekil 6.7. A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün açık devre potansiyeli değişimleri.....	65
Şekil 6.8. A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün polarizasyon eğrileri	66
Şekil 6.9. A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün Tafel eğrileri	66
Şekil 6.10. A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün empedans eğrileri.....	67
Şekil 6.11. A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün açık devre potansiyeli değişimleri.....	69
Şekil 6.12. A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün polarizasyon eğrileri.....	70
Şekil 6.13. A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün Tafel eğrileri	70
Şekil 6.14. A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün empedans eğrileri	71
Şekil 6.15. A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün açık devre potansiyeli değişimleri.....	72
Şekil 6.16. A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün polarizasyon eğrileri	73
Şekil 6.17. A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün Tafel eğrileri	74
Şekil 6.18. A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün empedans eğrileri.....	74
Şekil 6.19. A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün açık devre potansiyeli değişimleri.....	75
Şekil 6.20. A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün polarizasyon eğrileri.....	77
Şekil 6.21. A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün Tafel eğrileri	77
Şekil 6.22. A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün empedans eğrileri	78
Şekil 6.23. A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün açık devre potansiyeli değişimleri.....	79

Şekil	Sayfa
Şekil 6.24. A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün polarizasyon eğrileri	80
Şekil 6.25. A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün Tafel eğrileri.....	80
Şekil 6.26. A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün empedans eğrileri.....	81
Şekil 6.27. A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün açık devre potansiyeli değişimleri.....	82
Şekil 6.28. A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün polarizasyon eğrileri	83
Şekil 6.29. A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün Tafel eğrileri	83
Şekil 6.30. A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün empedans eğrileri ...	84
Şekil 6.31. B numunesinin günlere göre Tafel eğrileri.....	86
Şekil 6.32. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b)Açık renkli bölge.....	102
Şekil 6.33. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b)Açık renkli bölge.....	104
Şekil 6.34. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b)Açık renkli bölge	106
Şekil 6.35. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b)Açık renkli bölge	109
Şekil 6.36. Kromatlanmış K ve işlem görmemiş Ç numunelerinin potansiyellerinin zamana göre değişimi	117
Şekil 6.37. Kromatlanmış K ve işlem görmemiş Ç numunelerinin yüklerinin zamana göre değişimi	118
Şekil 6.38. Kabuk altı korozyonunun boya altından başlayıp ilerlemesi.....	126
Şekil 6.39. Polianilin kaplanmış P ve işlem görmemiş Ç numunelerinin potansiyellerinin zamana göre değişimi	127

Şekil	Sayfa
Şekil 6.40. Polianilin kaplanmış P ve işlem görmemiş Ç numunelerinin yüklerinin zamana göre değişimi	128
Şekil 6.41. Polianilin kaplanıp boyanan alüminyumun çizilen bölgesinin şematik kesiti.....	129
Şekil 6.42. İşlem görmemiş Ç numunesinin XRD grafiği	133
Şekil 6.43. Polianilin kaplı P numunesinin XRD grafiği.....	133

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. VoltaLab 40 potansiyostat cihazının fotoğrafı.....	54
Resim 6.1. Kaplanmamış alüminyumun yüzey mikroyapısı.....	91
Resim 6.2. Kaplanmamış alüminyumun 1.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	91
Resim 6.3. Kaplanmamış alüminyumun 2.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	92
Resim 6.4. Kaplanmamış alüminyumun 3.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	93
Resim 6.5. Kaplanmamış alüminyumun 5.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	93
Resim 6.6. Kaplanmamış alüminyumun 7.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	93
Resim 6.7. Kaplanmamış alüminyumun 9.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	94
Resim 6.8. Kromatlanmış alüminyumun yüzey mikroyapısı.....	94
Resim 6.9. Kromatlanmış alüminyumun 1.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	95
Resim 6.10. Kromatlanmış alüminyumun 2.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	95
Resim 6.11. Kromatlanmış alüminyumun 3.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	95
Resim 6.12. Kromatlanmış alüminyumun 5.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	96
Resim 6.13. Kromatlanmış alüminyumun 7.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	96
Resim 6.14. Kromatlanmış alüminyumun 9.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	96

Resim	Sayfa
Resim 6.15. Polianilin kaplanmış alüminyumun yüzey mikroyapısı	97
Resim 6.16. Polianilin kaplanmış alüminyumun 1.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	98
Resim 6.17. Polianilin kaplanmış alüminyumun 2.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	98
Resim 6.18. Polianilin kaplanmış alüminyumun 3.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	99
Resim 6.19. Polianilin kaplanmış alüminyumun 5.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	99
Resim 6.20. Polianilin kaplanmış alüminyumun 7.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	100
Resim 6.21. Polianilin kaplanmış alüminyumun 9.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı.....	100
Resim 6.22. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x1000)	101
Resim 6.23. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x3000)	102
Resim 6.24. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x1000)	103
Resim 6.25. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x3000)	104
Resim 6.26. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x1000).....	105
Resim 6.27. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x3000).....	106
Resim 6.28. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x1000).....	108
Resim 6.29. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x3000).....	109

Resim	Sayfa
Resim 6.30. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)	110
Resim 6.31. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)	111
Resim 6.32. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)	112
Resim 6.33. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)	112
Resim 6.34. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)	113
Resim 6.35. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)	114
Resim 6.36. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)	115
Resim 6.37. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)	115
Resim 6.38. Kromatlanmış K numunesinin 14.gün yüzey mikrofotografı	119
Resim 6.39. İşlem görmemiş Ç numunesinin 14.gün yüzey mikrofotografı	119
Resim 6.40. Kromatlanmış K numunesinin 110.gün yüzey mikrofotografı	120
Resim 6.41. İşlem görmemiş Ç numunesinin 110.gün yüzey mikrofotografı	121
Resim 6.42. İşlem görmemiş Ç numunesinin çizik merkezi SEM fotoğrafı	124
Resim 6.43. İşlem görmemiş Ç numunesinin çizik köşesi SEM fotoğrafı	125
Resim 6.44. Polianilin kaplı P numunesinin çizik merkezi SEM fotoğrafı	130
Resim 6.45. Polianilin kaplı P numunesinin çizik köşesi SEM fotoğrafı	131

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simge	Açıklama
M	Molarite
mA	Miliamper
mV	Milivolt
V	Volt
Kısaltma	Açıklama
PANI	Polianilin
PVC	Polivinilklorür
SCE	Standart kalomel elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X ışınları difraksiyonu

1. GİRİŞ

Herhangi bir katkı olmadan elektrik akımını ileten polimerler “iletken polimerler” olarak adlandırılmaktadır. Son yıllarda iletken polimerlere olan ilgi ve araştırmalar, bu malzemelerin kendine has fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısı ile farklı kullanım alanlarında üstünlük sağlaması bakımından giderek artmaktadır. Bu malzemeler, akümülatörlerde, sensörlerde, fotovoltaiik pillerde, diyotlarda, elektronik cihazlarda, elektrokromik cihazlarda, şarj olabilen pillerde, iyon değıştircilerde vb. kullanılmaktadır. Ayrıca, bu kullanım alanlarına ilave olarak, polianilin ve polipirol gibi iletken polimerler, çok iyi antikorozyon özelliklerinden dolayı metallerin korozyona karşı korunmasında da kullanılmaya başlanmıştır. İletken polimerler, sulu elektrokimyasal işlem ile verimli ve etkili bir şekilde kaplama olarak metaller üzerine uygulanabilmektedir (1, 2).

İletken polimerler, pirol, anilin ve tiyofen gibi monomerlerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilebilmektedir. Bu malzemeleri, ince bir film şeklinde elde etmek için, monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu en iyi yöntemdir. Bu işlemde monomer, anodik yükseltgenme ile polimerleşerek, anot yüzeyinde polimer filmini oluşturmaktadır. İletken polimerler içinde polipirol ve polianilin, nispeten yüksek iletkenlik ve çok iyi çevresel kararlılık özelliklerinden dolayı korozyon çalışmalarında en çok kullanılanlarıdır (2, 3).

Metalleri korozyona karşı korumada uygulanan geleneksel yöntem, boyama işleminden önce yapılan fosfatlama ve kromatlama işlemidir. Bu işlemler çevresel açıdan çok zararlı olup, çevre kirliliğine karşı yapılan uluslar arası düzenlemelerce kısıtlanmaktadır. Gelecek yıllarda bu tür işlemlerin yapılması büyük ölçüde kısıtlanacaktır. Oksitlenebilen metaller üzerinde iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu, sahip olduğu avantajlı özellikler nedeni ile alternatif bir kaplama yöntemi olarak görülmektedir. Elektropolimerizasyonla metallerin iletken polimer kaplama işlemi, çevresel kirliliği azaltabilecek ve endüstriyel anlamda uygulanabilecek bir yöntemdir. İletken polimer kaplama yönteminin kullanılması değışik avantajlar sunmaktadır. Kaplama tabakasının iletkenlik özelliği, kısa sürede

elde edilebilme, koroziif maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturma gibi özellikler başlıca avantajlardır (4, 5).

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi öncelikle platin, altın, camsı karbon gibi korozyon dirençli malzemeler üzerinde çalışılmıştır. Fakat demir, elik, gibi reaktif metaller üzerinde iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu, inert metallerdeki elektropolimerizasyon kadar kolay olmamaktadır. Bu zorluğun nedeni, monomerin oksitlenme potansiyeline ulaşmadan önce metalin tercihli olarak anodik çözünmesidir. Bundan dolayı, elektropolimerizasyon engellenmeksizin, metalin çözünmesini yavaşlatacak elektrokimyasal koşulların belirlenmesi gerekir. Bununla birlikte, metal yüzeyi önceden pasifleştirilirse, metalin çözünmesi engellenmektedir. Bu pasif film, hem elektropolimerizasyon ortamında çözünebilir olmalı, hem de elektrolit-monomer çözeltisi tarafından gözenekleri ıslatılabilir olmalıdır. Böylece elektropolimerizasyon engellenmemektedir. Kaplama işleminde, pasifleşme ve polimerizasyonun aynı anda olması istenmektedir (4, 6).

İletken polimerlerin metaller üzerine kaplanması ile ilgili ilk çalışmalar demir esaslı malzemeler için yapılmıştır ve bu konudaki araştırmalar çok hızlı bir şekilde artmıştır. Alüminyum ve alaşımlarının iletken polimer kaplanması ile ilgili çalışma ise çok az sayıda olup, bu çalışmaların da son birkaç yıldır yapıldığı görülmektedir. Saidman ve Bessone (7), Naoi ve arkadaşları (8), Akundy ve Iroh (9), alüminyum ve alüminyum alaşımları üzerinde, polipirol iletken polimerini elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Alüminyum yüzeyinde yapılan bu kaplamanın korozyona karşı malzemeye direnç kazandırdığı bu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Epstein ve arkadaşları (10), Akundy ve arkadaşları (11), Huerta-Vilca (12), Conroy ve Breslin (13), polianilin iletken polimerini alüminyum ve alaşımları üzerinde sentezlemeyi yapmışlardır. Bu araştırmacılar da polianilin kaplamanın çok iyi antikorozyon özellik sergilediğini bildirmişlerdir.

Günümüzde stn özelliklere sahip olan ve endüstriyel uygulamalarda kullanımı hızla artan metallerden birisi de alüminyumdur. Alüminyumun yüzeyinde oluşan oksit tabakası korozyona karşı bir koruma sağlasa da bu tabaka aşındırıcı (agresif)

çevre koşullarında bozunabilmektedir. Özellikle klorür iyonu içeren sulu ortamlarda alüminyum klorürlerin oluşması, oksit tabakasının çözünürlüğünü artırarak ve yüzeyde çukur korozyonunu oluşturarak metalin korozyona karşı koruma etkisini azaltmaktadır. Ayrıca bazı alüminyum alaşımlarında galvanik çiftlerin oluşması alüminyum alaşımlarının korozyonunu hızlandırmaktadır. Bundan dolayı alüminyumun korozyona karşı korunması önemli olmaktadır. Yakın zamana kadar alüminyum malzemelerdeki korozyon, kromatlama ön işlemi yapılarak önemli ölçüde engellenmekte idi. Bununla beraber bu uygulama kanserojen etkisi ve çevreye verdiği zararlar yüzünden son yıllarda yasaklanmış olup alternatif çözümler için arayışlar ön plana gelmiştir. Bu çalışmalar arasında polipirol veya polianilin benzeri iletken polimerler ile astar kaplamalar yapılmasının alüminyumun korozyondan korunması için yeni ve etkili bir yöntem olduğu bildirilmiştir ve bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Alüminyum yüzeyinde iletken polimer sentezlemek, demir çelik malzemelere göre daha zordur. Bu zorluğun birinci nedeni, alüminyum yüzeyinde oluşan ince fakat yüksek kararlılığa ve elektriksel dirence sahip koruyucu oksit (Al_2O_3) filminin, yüzeyde polimer oluşumu sırasındaki elektron transferini engellemesi ve polimerizasyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırmasıdır. Polimerizasyon potansiyelinin yükselmesi ise oksit filmini çözüp alüminyumu korozyona uğrattığı için yüzeyde sürekli polimer oluşumunu engellemektedir. Bu yüzden polimerizasyonun yüzeyden film çözünmesini engelleyen ön işlemlerle beraber yapılması gerekmektedir (7-13).

Bu çalışmada;

1. Alüminyumun ve oksit filminin yüzeyden çözünmesi engellenerek yüzeye iletken polianilin filmi elektrokimyasal yoldan kaplanmış ve en uygun kaplama koşulları araştırılarak alüminyum yüzeyinde potansiyodinamik yoldan sürekli film oluşturulmuştur.
2. Elde edilen kaplama, aynı örnek üzerinde birer gün arayla tekrar tekrar anodik polarizasyona uğratarak korozyon özellikleri incelenmiş, polianilin ile örtülmüş oksit filminin kendini yenileme özelliği tartışılmıştır.

3. Farklı uygulamalarla elde edilen kaplamalar arasından korozyona karşı en dirençli olanı belirlenmiş ve polimerik boya altına astar olarak uygulanmıştır. Bu örnekler üzerinde korozif ortamda (0,1 M NaCl) elektrokimyasal korozyon testleri yapılmıştır. Test sonuçları, korozyonun hem engellenmediği hem de iyi bir koruyucu olan kromatlama işlemiyle engellendiği örneklerle ait sonuçlar ile kıyaslanarak kabuk altı ve çukur korozyonu olup olmadığı araştırılmıştır. Bu şekilde;

i) Boya altından yürüyecek korozyon eğiliminin elektrokimyasal gürültü tekniği ile belirlendiği bir yöntem geliştirilmiştir. Sonuçlar, korozyon eğilimi bilinen örneklerle kalibre edilmiştir.

ii) Alüminyum kaplamalarda boya ve kaplama altından yürüyen korozyonun, ucuz, tek aşamada uygulanabilen ve çevre açısından sakıncalı olmayan polianilin kaplamalar ile korozyonu engelleme mekanizması önerilerek bu tür kaplamanın malzemeye kazandırdığı korozyon direnci, mevcut uygulamaların en iyisi olan kromatlama ile kıyaslanmıştır.

4. Ayrıca, agresif ortamda korozyona zorlanan örneklerle ait kaplamalar optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını analizi inceleme sonuçları ile desteklenmiştir.

Bu çalışmada, az sayıdaki benzer çalışmalardan farklı olarak, daha iyi kaplama elde edilebilmesi için farklı kaplama parametreleri kullanılmış, korozyon deneyleri aşırı polarizasyon şartlarında yapılmış, korozyon deneyleri işlem görmemiş ve kromatlama yapılmış alüminyuma da uygulanarak polianilin kaplama ile kıyaslanmış, polianilin kaplama boya altına uygulanarak elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği ile incelenmiştir.

2. ALÜMİNYUM VE ALAŞIMLARININ KOROZYONU

Alüminyum, hafif metaller grubunun en önemli temsilcisidir. $2,71 \text{ g/cm}^3$ olan özgül ağırlığı, demir ve bakırın yaklaşık üçte biridir. Döküm ve mekanik işlemler uygulanarak şekillendirilmesinde bilinen tüm yöntemlerden yararlanılır ve ayrıca işlenmesi de kolaydır. Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği yanında elektriksel dirençli oksit filmi yüzünden korozyona dayanıklı bir metal olması, alüminyumı daha da kullanışlı hale getirmektedir. Saf alüminyum, diğer malzemelerin küçük miktarları ile alaşımlandırıldığında yüksek spesifik (özel) dayanım ve düşük yoğunluk nedeni ile üstün özellikli bir malzeme olmaktadır. Bununla beraber korozyon direnci oldukça düşmektedir (14, 15).

Demirden sonra en yaygın kullanılan metal alüminyumdur. Alüminyum ve alaşımları uçak ve havacılık sanayisinde kullanılan ana malzemelerden birisidir. Bunun yanında diğer ulaşım araçlarında (otomobil, kamyon, otobüs endüstrisinde), mimari yapılarda, ev gereçlerinde, özellikle yiyecek ve içecek paketleme endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (15, 16).

Alüminyum yerkabuğunda yaygın olarak bulunan katı haldeki metalik elementlerden birisidir. Genellikle hidroksitleri halinde bulunur. Bunların en önemlisi boksit cevheridir. Termodinamik olarak, elektrot potansiyeli $-1,67 \text{ V}$ olan metalik alüminyum çok aktiftir. Bu yüzden çevresi ile kimyasal ve elektrokimyasal yoldan etkileşerek korozyona uğrayıp doğal oksit konumuna dönme eğilimindedir (17).

2.1. Alüminyum ve Alaşımlarının Metalurjisi

Alüminyum, saf halde veya çoğunlukla alaşım olarak kullanılır. Fakat ticari uygulamaların tümünde alaşım halinde kullanılır. Ticari olarak %99 veya üzerinde alüminyum içeriği varsa malzeme alaşımlanmamış sayılır. Genellikle alaşımlandırılmamış alüminyum minimum %99,00-%99,75 saflıktadır. Fakat özel çalışmalarda kullanılmak üzere %99,9990 gibi ultra saflıklarda alüminyum üretilir. Bu üretim oldukça pahalı olduğu için ticari uygulamalarda kullanılmaz (17).

Alüminyum alaşımlarının özellikleri, ilave edilen eser miktardaki metalik katışkıların cinsine bağlı olarak değişir ve istenen özelliklere, katışkı miktarı ve cinsi değiştirilerek ulaşılabilir. Alüminyum üretiminde bizmut ve titanyum gibi elementler ergitme işlemini kolaylaştırmak için ilave edilir. Alaşımlayıcı elementler olarak krom, mangan ve zirkonyum, büyük ingotların katılaşması esnasında tane kontrolü için, bakır, magnezyum, mangan, nikel ve çinko, yüksek sıcaklıklarda dayanım, şekillendirme, kararlılık gibi istenilen özellikleri elde etmek üzere ilave edilir. Diğer bazı safsızlık elementleri ise, cevherden, fırın astarlarından veya geri dönüşüm yolu ile üretim sırasında hurda metalden gelebilir (17).

Alüminyum alaşımlarında bazı elementler, birbirleri ile veya alüminyum ile intermetalik bileşikler oluşturmak üzere birleşirler. Ticari saflıktaki alüminyumda çokça rastlanan intermetalik partiküller, çözelti oluşturabilen veya çözünmemiş katışkı olarak bulunabilir. Bu katışkıların çözünürlüğü, sıcaklığa bağlı olarak değişir. (17).

Saf alüminyumun korozyonu, yüzeyindeki amorf yapıdaki yapışkan ve sürekli oksit filmi tarafından büyük ölçüde engellenir. Bununla beraber alüminyumun dayanımını artırmak için ilave edilen alaşım elementleri ile oluşan intermetalik bileşikler ve daha soy elementler, alüminyumun korozyonu açısından oldukça tehlikelidir. Özellikle çözünürlüğü az olan katışkılar, yüzeyde katot yerleri oluşturarak bölgesel korozyona sebep olurlar. Bunun sonucunda alüminyumun korozyonu büyük ölçüde artar ve yüzeyde malzeme açısından oldukça tehlikeli olan çukurlaşmalar başlar. İntermetalik partiküller, saf alüminyumdan veya alüminyum katı çözeltiden, farklı elektrokimyasal aktiviteye sahiptir. Bunun sonucunda bu partiküller metalde anodik veya katodik bölgeler oluşturarak yerel pil reaksiyonlarını başlatmakta ve böylece bölgesel (lokalize) korozyon başlayıp ilerlemektedir. Bu yüzden üretim şekline ve kullanım sırasındaki koşullara bağlı olarak değişen partikül miktarı, boyutu ve dağılımı, alüminyum alaşımlarının korozyon özelliklerini ve hızını önemli ölçüde değiştirmekte ve korozyonuna karşı önlem almayı zorunlu kılmaktadır (17, 18).

Alüminyum yüzeyinde oluşan kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların, yüzeyin farklı yerlerinde farklı hızlarda yürümesi;

i) korozyon ürünlerinin farklılaşması ile yüzeyi kapatan filmin heterojen hale gelmesine,

ii) film çözünürlüğü ve çözünme hızının yüzeyin farklı bölgelerinde farklı olmasına,

iii) oluşan reaksiyonlara bağlı olarak filmin elektriksel direncinin bölgesel olarak değişmesine neden olur. Korozi ortamda bekletilen alüminyumun yüzey karakterlerinde zamanla oluşan bu farklılaşma sonucunda alüminyumun yerel ve genel korozyon hızı zamanla artar.

2.1.1. Döküm alaşımları

Alüminyum döküm alaşımlarının alaşım sistemleri ve seri isimleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Döküm alaşım serilerinde bulunan ana alaşım elementleri

Seri	Alaşım elementleri
1xx	minimum %99,9 Al
2xx	Al-Cu
3xx	Al-Si-Mg Al-Si-Cu Al-Si-Cu-Mg
4xx	Al-Si
5xx	Al-Mg
7xx	Al-Zn
8xx	Al-Sn, Al-Li

İşlem alaşımları ile karşılaştırıldığında, döküm alaşımları için daha az korozyon çalışması yapılmıştır. Bununla birlikte döküm alaşımlarının korozyon direnci, benzer işlem alaşımları ile karşılaştırılabilir (17).

2.1.2. Dövme alaşımları

Çoğu dövme alaşım ürünleri, yuvarlak veya dikdörtgen kesitli ingot olarak döküm işlemi ile başlar. Döküm ile elde edilen ingotlar, istenilen şekillerde, sıcak veya soğuk olarak haddeleme, ekstrüzyon vb. mekanik işlemler uygulanarak işlenir. Döküm koşullarında malzemede yüksek konsantrasyonlarda intermetalik partiküller bulunur. Bunların azaltılması için ingotlar homojenleştirme işlemine tabi tutulurlar. Homojenleştirme işleminin miktarı öncelikle alaşım tipine ve sıcak işlem metoduna bağlıdır. Başlangıç ingotunun boyutu ve döküm metodu, malzemenin metalurjik yapısını etkiler. Genellikle korozyon direncine de etki eder. Büyük boyuttaki dökümlerden üretilen tabakalar ve ince levhalar farklı yapılara sahiptir. Genellikle dövme alaşımlarının korozyon dirençleri, benzer ölçülerdeki döküm ürünlerden daha iyidir. Dövme alaşım serileri ve alaşım sistemleri Çizelge 2.2’de verilmiştir (17).

Çizelge 2.2. Dövme alaşımlarında bulunan ana alaşım elementleri

Seri	Alaşım elementleri
1xxx	minimum %99,9 Al
2xxx	Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Mg-Li, Al-Cu-Mg-Si
3xxx	Al-Mn, Al-Mn-Mg
4xxx	Al-Si
5xxx	Al-Mg, Al-Mg-Mn
6xxx	Al-Mg-Si, Al-Mg-Si-Mn, Al-Mg-Si-Cu
7xxx	Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Mn, Al-Zn-Mg-Cu

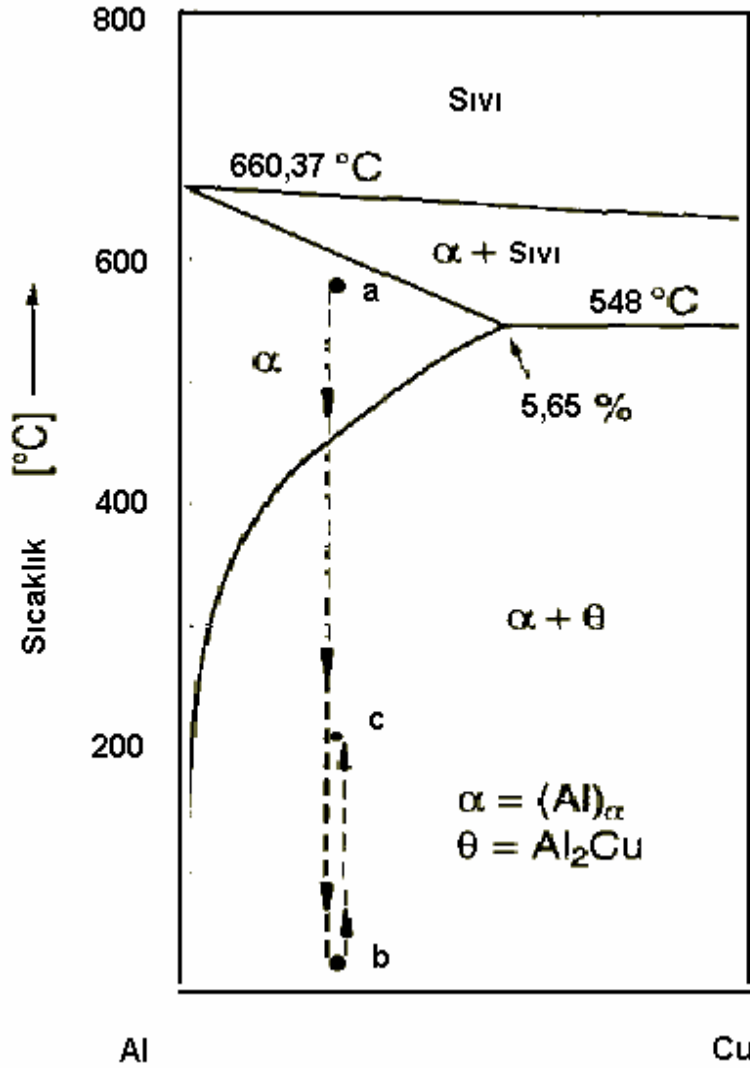
2.1.3. Isıl işlem yapılamayan alaşımlar

Bir element, katı alüminyumda nispeten düşük sıcaklıklarda (100°C veya daha düşük) çözünabilirliğe sahipse, bu elementlerin alüminyuma ilavesi dayanımı arttırmaktadır. Bu elementler; magnezyum, bakır, silisyum, gümüş vb.dir. Magnezyum en çok kullanılan elementlerden birisidir ve saf alüminyuma %3'e kadar ilavesi malzemeyi mekanik avantajları yanı sıra korozyon direnci açısından da elverişli hale getirir. Eğer ilave edilen alaşım elementleri katı çözeltide çözünmüş halde ise, malzemenin korozyon direncini az miktarda etkiler. Alaşım elementlerinin çok fazla ilavesi, başka fazların oluşmasına ve çökelmelere neden olur. Bu durum bölgesel korozyonun hızlanmasına yol açar (17).

Bütün alaşımlarda dayanımı arttırmak için soğuk deformasyon işlemleri uygulanabilir. Soğuk deformasyon, korozyon direncini az etkiler, fakat %uzama, şekillendirme ve tokluk gibi mekanik özelliklerde azalmalara yol açar. Soğuk deformasyon işleminin aşırı uygulanması, metalde kayma bantlarının oluşumuna neden olur. Bu bantların olduğu bölgeler termodinamik olarak daha yüksek enerjili haldedir, atomik düzensizlik daha fazladır ve korozyona karşı direnç bu bölgelerde kısmen azalırken, yerel korozyonda artışlara sebep olur (17).

2.1.4. Isıl işlem alaşımları

Isıl işlem alaşımlarının dayanımları, çözelti ısı işlemi ve çökelti ısı işlemi ile arttırılmaktadır. Al-Cu alaşımları bu konudaki ilk bilinen alaşımlardır ve hala günümüzde yaygın olarak bu ısıl işlemin yapıldığı alaşımlardır. Şekil 2.1'de Al-Cu faz diyagramı verilmiştir (19).



Şekil 2.1. Al-Cu denge diyagramı

Denge diyagramında α faz çizgisi üzerindeki sıcaklıklarda (Şekil 2.1’de a noktası) metalin belirli bir süre tutulması, genellikle tane sınırlarında bulunan ve alüminyum alaşımında tane sınırı korozyonu eğilimini artıran θ fazının çözünmesine sebep olur. Buradan oda sıcaklığına hızlı soğutma (b noktası) ile aşırı doymuş katı çözelti oluşur. Hızlı soğutma ile aşırı doymuş katı çözelti oluşturulan alaşım, katı çizgisi altındaki bir sıcaklık altında (c noktası) yeterli süre tutulursa, ince partiküller (çökeltiler) yapı içerisinde her tarafa dağılmış olarak oluşurlar. Bu işlem; çökelti ısıt işlemi veya suni yaşlandırma olarak adlandırılır. Eğer yaşlandırma yeterli ise mekanik özellikler gelişirken, tane sınırı (intergranüler) korozyonu eğilimi de azaltılmış olur (17, 19).

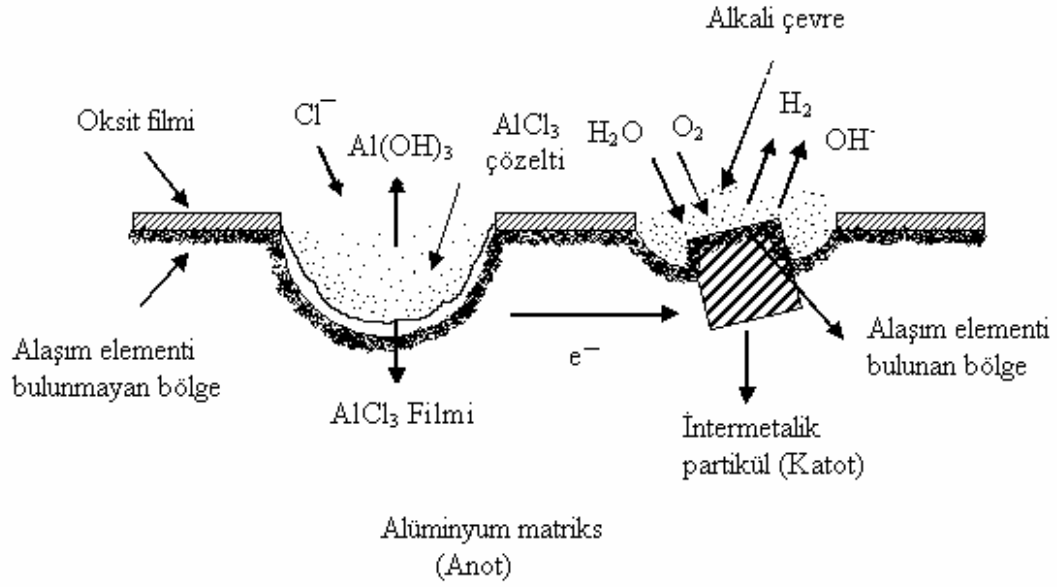
2.2. Alüminyumda Meydana Gelen Korozyon Tipleri

Doğal çevre koşullarında, alüminyumda farklı korozyon tipleri ile karşılaşmaktadır. Korozyona uğrayan yüzeyin görünüşüne göre alüminyumda en çok beş çeşit korozyon görülmektedir. Bunlar; çukur korozyonu, galvanik korozyon, taneler arası korozyon, gerilmeli korozyon çatlaması ve aralık korozyonudur (16).

2.2.1. Çukur korozyonu

Çukur korozyonu, yüzeyde küçük çaplarda çukurların oluşması ile sonuçlanan bir bölgesel korozyon türüdür. Bu tip korozyon mikroyapıda tane içlerinde ve metaller arası parçacıklarda oluşmaktadır. Özellikle ısıtma işlem görebilen alaşımlarda oksit filmi tamamıyla üniform olmayıp heterojen bir yapıdadır. Hızlı soğutmadan dolayı veya metalde oluşmuş gerilmelerden dolayı oksit tabakasında mikro çatlaklar oluşur. Bu olay, filmin kırılmasına ve çukur korozyonunun oluşmasına öncülük eder. Çukur korozyonu, çukurların yayılmasından önce bir başlama periyodu gerektirir. Önce kararlı çukur oluşur, sonra çukurlar artan hızda çoğalır (yayılır). Çukur korozyonunun seviyesi, hem metalurjik yapıya, hem de çevresel koşullara bağlıdır (16, 17, 20, 21).

Alüminyumun çukur korozyonunun karakteristik mekanizması otokatalitiktir. Bunun tipik açıklaması için genellikle demir içeren alüminyumun NaCl çözeltisindeki korozyon davranışına bakılır. Demir, alüminyumda bulunan en genel kalıntı elementtir. Demirin alüminyumda genellikle metaller arası ikinci faz oluşturduğu (FeAl_3) iyi bilinir. Çünkü demirin alüminyumda katı halde çözünürlüğü çok düşüktür. Eğer yüzeyde FeAl_3 metaller arası ikinci faz varsa, koruyucu oksit filmi çok incedir veya hiç oluşmamıştır ve FeAl_3 – alüminyum sınırındaki oksit filmi, korozyona karşı koruma yapmak için çok zayıftır. Klorür iyonları içeren çevre koşullarında, FeAl_3 sınırlarında bölgesel bozunma başlar. Alüminyum, NaCl çözeltisine daldırıldığında FeAl_3 , alüminyum ana malzemeye göre nisbeten katot gibi davranır. Şekil 2.2’de katodik intermetalik partikül olması durumunda çukur korozyonu oluşumu şematik olarak görülmektedir (16, 18).

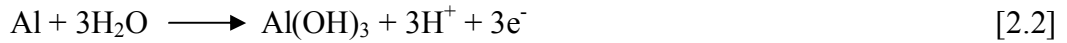


Şekil 2.2. Alüminyum alaşımlarında çukur oluşum mekanizması (18)

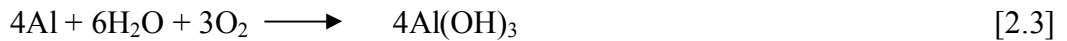
Çukur korozyonunun başlamasında katodik reaksiyon, çözünmüş oksijenin indirgenmesidir. Bu olay, katot yerleri olarak davranan FeAl_3 partikülleri üzerinde meydana gelir.



Anodik reaksiyon ise alüminyumun oksidasyonudur;



Anodik reaksiyon başlangıçta yavaştır. Çünkü bir katı-katı reaksiyonudur. Anodik reaksiyonun başlangıç durumunda bir başlama periyoduna ihtiyaç vardır. Başlangıç durumunda tüm reaksiyonlar “Eş. 2.1” ve “Eş. 2.2” den elde edilen “Eş. 2.3” reaksiyonuna göre olur.



Çukur korozyonunun yayılma durumunda FeAl_3 parçacıkları etrafında sürekli çözünmeler oluşurken çukur korozyonu yaygınlaşır ve çukurlar derinleşir. Çukurların yayılmasında katodik reaksiyon, açığa çıkmış demir üzerinde veya FeAl_3 partikülleri üzerinde hidrojenin gelişmesidir.



Çukurların yayılmasında aşağıdaki reaksiyon olur.



Yayılma durumunda bu reaksiyon nispeten hızlıdır. Otokatalitik prosesin temel mekanizması, alüminyumun, hidrojen iyonları ile çukurlarda reaksiyona girerek (alüminyum iyonları ve hidrojen gazı oluşturmak için) galvanik çift oluşturmalarıdır (16, 18).

Çukur korozyonu, tüm çevre koşullarında ve tüm alaşımlarda meydana gelebilmektedir. Saf alüminyum, çukur korozyonuna karşı en dirençli olanıdır. Bunun ardından 5xxx serisi ve 3xxx serisi alüminyum alaşımları gelmektedir. Bakır içeren alüminyum alaşımları çukur korozyonuna en az dirençlidir. Klorür iyonları, alüminyum oksit filminin kırılmasını kolaylaştırıcı olarak bilinir. Alüminyum klorür (AlCl_3) genellikle çukurların içindeki çözeltide vardır ve yaklaşık olarak AlCl_3 çözeltisi 3,5'lik bir pH'a sahiptir. Onun için çukurlarda genellikle tekrar pasifleşme olamaz ve korozyon durdurulamaz. Çukurlar kısmen hızlı oluşabilir ve sınırlı bir derinliğe kadar gelişir. Az miktardaki izole olmuş derin çukurlar redüksiyonda az etkiye sahiptir. Yeni korozyon çukurları diğer yüzeylerde başlar ve korozyon devam eder. Yüksek yorulma gerilmesinin olduğu bölgelerde ise az miktardaki izole olmuş derin çukurlar çok önemli olabilmektedir. Çünkü çukurlar bölgesel gerilme artırıcı gibi hareket ederler ve bir yorulma çatlağının başlaması için gerekli çevrim sayısını önemli oranda azaltabilirler (17, 21).

Normal yapı (konstrüksiyon) metallerinde sadece magnezyum ve çinko, alüminyuma göre anodik özelliktedir. Alüminyum ve alaşımları, bakıra, grafit, demire, çeliğe, titanyuma ve diğer birçok metale göre korozyona uğrayacaktır. Bu durumda en iyi koruma, uygun bir yalıtkan ile iki malzeme arasındaki elektriksel bağlantının kaldırılmasıdır. Örneğin, bir polivinil malzeme, alüminyum ve çelik boru bağlantısında kullanılabilmektedir (16, 17).

Galvanik korozyon, korozyonu hızlandırır fakat genellikle doğal korozyon tipini ve morfolojisini değiştirmez. Örneğin, galvanik korozyon, gerilmeli korozyon çatlamasına dirençli bir alaşımın direncinin azalmasına sebep olmaz. Daha anodik metal (alaşım), katodik metali (alaşım) korumak için öncelikli olarak korozyona uğrar, fakat korozyon hızı genellikle katodik metal (daha az negatif) tarafından kontrol edilir. Bu tip korozyonda, büyük katot ile bağlantılı küçük anot en kötü durumdur. Bunun için uygun koruyucu tedbir, kaplama veya katodik metali anodik malzemeden izole ederek korumaktır (17).

Küçük anot-büyük katot etkisi

Galvanik korozyonda anot ve katot yüzeylerinin birbirlerine oranla büyüklükleri çok önemlidir. Anot yüzeyinin küçük, katot yüzeyinin büyük olması istenmeyen bir durumdur. Bir hücrede akım geçerken akım yoğunluğu, küçük yüzeyli bir elektrotta büyük yüzeyli bir elektrodada oranla daha büyüktür. Anodik bölgede akım yoğunluğu ne kadar büyük ise korozyon o kadar hızlı olur. Örneğin iki çelik levha küçük perçin bakır çivileri ile birleştirilip deniz suyuna daldırılırsa çelik levhalarda hafif bir korozyon olur. Fakat bakır levhalar küçük çelik perçin çiviler ile birleştirilip deniz suyuna daldırılırsa çelik perçin çivilerde şiddetli korozyon gözlenir. Bu nedenle malzeme tasarımında küçük anot büyük katot etkisinden kaçınmak gerekir (22).

2.2.3. Tanelerarası korozyon

Tanelerarası korozyon, çözünmenin tane sınırlarında veya tane sınırlarının hemen bitişiğindeki bölgelerde olduğu korozyon türüdür. Bunun nedeni; tane sınırları

boyunca segregasyon, ikinci faz ve/veya çökeltilerin olması ve bunların korozyon direnci açısından zayıf noktalar oluşturmasıdır. Eğer alaşıma kötü ısıtıl işlem uygulandıysa birçok ısıtıl işlem alüminyum alaşımı tane sınırı korozyonuna hassastır. Örneğin alüminyum-bakır alaşımlarında çözelti ısıtıl işleminde alaşımın yeterli hızda soğutulamaması CuAl_2 fazının tane sınırları yakınında çökmesine yol açar ve bu fazlar tane sınırları boyunca uzanır. CuAl_2 'nin ayrışması, tane sınırları yakınındaki bölgelerin bakır kaybetmesine neden olur. Tane sınırları bitişğinde oluşan bakırca zayıf bölgeler, tane içlerine ve CuAl_2 fazına ait bölgelere göre anodik rol oynar ve pozitif (+) yönde değişmiş bir potansiyele sahip olurlar ve bu bölgeler hızla çözünürler (14, 16, 17, 21).

Korozyon, direkt tane sınırları bölgesinde sınırlıdır ve çıplak gözle görülmeyebilir. Bu tip korozyon, çukur korozyonuna göre daha hızlı nüfuz edecektir. Fakat oksijenin sınırlı taşınımı nedeni ile tanelerarası korozyon kendi sınırlı derinliğine ulaşır. Nüfuziyet derinliği bittiğinde, tüm yüzey üzerinde yayılır. Hem çukur korozyonu, hem de tanelerarası korozyon yorulma ömrünü olumsuz etkiler. Fakat tanelerarası korozyonun daha sert tipleri, korozyon çukurlarına göre daha fazla gerilme artırıcıdır (17).

2.2.4. Gerilmeli korozyon çatlaması

Korozyonun en tehlikeli türlerinden birisi de gerilmeli korozyon çatlamasıdır. Çekme gerilmesi ve özel koroziyon koşulların bir arada bulunması nedeni ile gerçekleşir. Alüminyum alaşımında hidrojenin neden olduğu kırılma önemli bir problemdir. Katodik reaksiyonla meydana gelen hidrojen, tane sınırları boyunca difüze olmakta ve malzemenin dayanımında düşmeye sebep olmaktadır. Bu da çatlağın başlamasına öncülük etmektedir. Isıl işlem görmüş alüminyum alaşımları ve %3,5'den daha fazla magnezyum içeren Al-Mg alaşımları gerilmeli korozyon çatlamasına hassastırlar (16, 23, 24).

Alüminyum alaşımlarında gerilmeli korozyon çatlaması için üç temel mekanizma olduğu bildirilmektedir. Bunlar, anodik çözünme, hidrojenin neden olduğu

çatlamalar ve pasif filmin kırılmasıdır. Anodik çözünme genellikle 2xxx serisi alüminyum alaşımlarında, hidrojenin neden olduğu kırılabilirlik ise 7xxx serisi alüminyum alaşımlarında çok görülür. Hidrojen kırılabilirliği, yaşlandırma yapılmış temperlerde de görülür. Tekrar bir yaşlandırma işlemi tane sınırlarındaki çökeltilerin boyutunun büyümesini sağlar, tane sınırlarındaki hidrojen konsantrasyonu azalır ve hidrojen kırılabilirliğinin sebep olduğu korozyona karşı malzeme daha dayanımlı olur (23, 24).

Alüminyum alaşımları içinde gerilmeli korozyon çatlamasına en hassas olan alaşımlar, yüksek mekanik dayanımlarını ısıtma işlemleriyle kazanan 2xxx ve 7xxx serisi alaşımlardır. Gerilmeli korozyon çatlamasına yol açabilen korozif ortamlardan en tehlikeli olanı deniz atmosferidir (14).

Gerilmeli korozyon çatlaması yumuşak çevre koşullarında da meydana gelebilir. Bu tip korozyon olmadan önce bir başlangıç periyodu gereklidir. Bu periyot çevre koşullarına bağlı olarak birkaç saatten yıllara kadar değişebilir. Önce çatlak oluşur, yayılma hızlıdır ve yayılma hızı sabit olma eğilimindedir (17).

2.2.5. Aralık korozyonu

Alüminyum veya alaşımlarının yüzeyinde bulunan dar bir aralık veya iki levha arasında kalan bölgelerde olan korozyon tipidir. Alüminyum, diğer bir metalle zayıf birleştiğinde de (civata, conta, vb.) bu tip korozyon olabilir. Bu tip aralık veya boşluk içine çevrede bulunan elektrolitin girmesi zordur. Bu dar alanlar durgun bir bölge oluşturur. Bu bölgelerde korozyon hızı normal yüzeylere göre daha fazladır. Bu alanlarda çözelti akışı çok yavaş olduğundan bu bölgedeki oksijen konsantrasyonu çevredeki oksijen konsantrasyonuna göre daha azdır. Bu farklılık, aralık içi ile çevre arasında bir konsantrasyon hücresi oluşturmaya neden olur. Aralık içi anot, aralık dışı ise katot gibi davranır ve bunun sonucunda korozyon gerçekleşir. Bu korozyon karakteristik olarak alaşım tipinden bağımsızdır, fakat aralık yapısına bağlıdır (16).

2.2.6. Filiform korozyonu

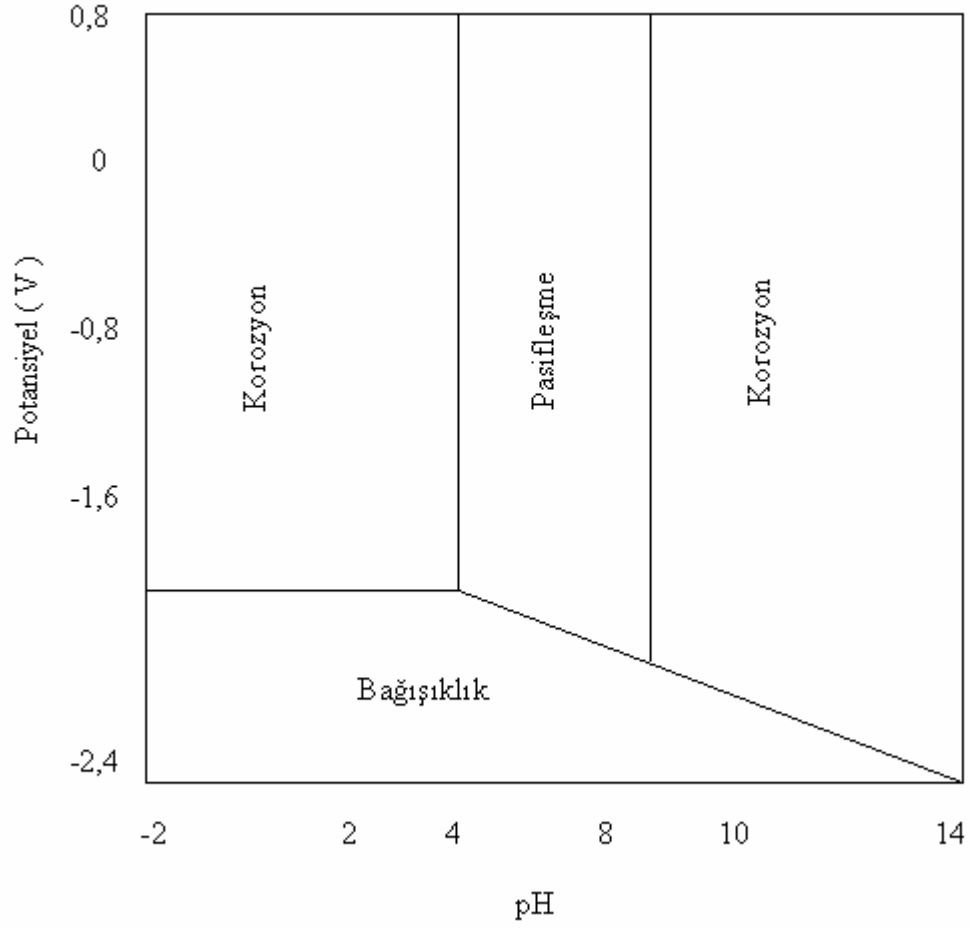
Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında ilerleyen bir korozyon türüdür. Filiform korozyon, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. Bu korozyona kabuk altı veya kaplama altı korozyonu da denilmektedir. Korozyon olayı kabuk altında bir solucan hareketine benzer şekilde hareket eder. Korozyon olayı metal-kaplama arayüzeyinde, köşe veya benzer düzensizliklerin bulunduğu zayıf noktalarda başlar. Bu noktada kabuk altına atmosferden oksijen ve su girişi olur. Eğer boya tabakası su geçirmez ise, korozyon olayı da başlamaz (14, 25, 26).

2.3. Alüminyumda Yüzey Oksit Tabakası

Birçok çevresel koşulda korozyona karşı alüminyumun yüksek dirence sahip olmasının nedeni, çok ince yapıdaki yapışkan oksit filminin yüzeyde çok hızlı bir şekilde oluşmasıdır. Alüminyumun termodinamik olarak kimyasal kararlı hali nötral koşullarda alüminyum oksittir. Alüminyumun korozyon dayanımı, yüzeyinde daima mevcut olan bu oksit filminin yapısına bağlıdır. Geçirimsiz ve çok iyi bir yalıtkan olan bu oksit filmi anodik oksitleme yapılarak daha kalın hale getirilebilmektedir. Bu oksit filmi, alüminyumun çevresi ile reaksiyona girmesini önleyerek, pasif halde kalmasını sağlamaktadır. Bu oksit tabakası nötr ve bazı asit ortamlarda kararlıdır. Diğer bazı ortamlarda kısmen çözünürse de kendi kendini onararak koruyucu etkisini sürdürmektedir (14, 16, 17, 25, 26, 27).

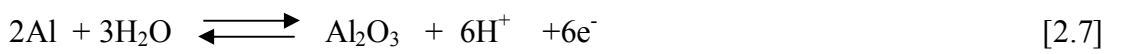
Şekil 2.3'de alüminyumun potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramı görülmektedir. Potansiyel-pH diyagramları Pourbaix ve arkadaşları tarafından birçok element için elektrokimyasal termodinamikten yararlanılarak teorik olarak çizilmiştir. Bu diyagramlar, ortam pH'ındaki elektrot potansiyelleri grafiğe geçirilerek elde edilmiştir. Şekil 2.3'deki Pourbaix diyagramında alüminyumun korozyona uğradığı, bağışık olduğu ve pasifleşme olduğu aralıklar görülmektedir. Koruyucu oksit filmi atmosferik ve sulu çevre şartlarında 4-8,5 pH aralığında kararlıdır. Bu aralıktan daha düşük ve daha yüksek pH değerlerinde bozunur. Bazı istisnai durumlarda bu aralık

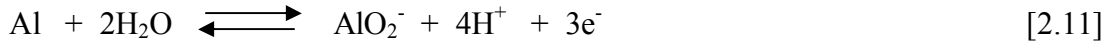
dışındaki pH değerlerinde de bozunmaz. Örneğin pH'ı 1 olan konsantre nitrik asitte bozunmaz.



Şekil 2.3. Alüminyumun potansiyel-pH (Pourbaix) diyagramı

Alüminyum-su sistemi için Pourbaix “Eş. 2.6-2.11”deki dengeleri vermiştir (16, 18, 25).





Koruyucu oksit filmi tamamen homojen değildir ve zayıf noktalar da içermektedir. Bu zayıf noktalarda oksit filminin kırılması, bölgesel korozyonun başlamasına öncülük eder. Yapıdaki alaşım elementlerinin artması ile bu oksit filminin homojenliği azalmaktadır (17).

Oksit filmi, alüminyum matriks yapıya kuvvetli şekilde bağlıdır ve iki tabakalı bir yapıdadır. Metale yakın olan iç oksit tabakası amorf bariyer tabakadır ve bu tabakanın kalınlığı çevre koşullarının sıcaklığı ile belirlenir. Herhangi bir sıcaklıkta, sınırlı bariyer tabakası kalınlığı, oksijende, kuru havada veya nemli havada aynıdır. Dış yüzeyde ise hidratizeoksit tabakası bulunur. İç taraftaki koruyucu bariyer (engel) tabakası, dış yüzeydeki daha geçirgen hidratizeoksit tabakasına göre daha incedir. 1 nm bariyer oksit filmi, alüminyum korozyondan etkili şekilde korur (16, 25).

Alüminyum oksit tabakasının metalurjik karakteristikleri, onun fiziksel metalurjisine bağlıdır. Bunlar; oksit tabakasının içerdiği hatalar ve metalurjik yapı gibi özelliklerdir. Örneğin, eğer yüzeyde ikinci fazlar gibi intermetalik parçacıklar varsa, değişik hatalar içeren süreksiz oksit filmi genellikle metal-parçacık ara yüzeyinde oluşur. Bu süreksiz oksit filmi koruyucu değildir veya çok az koruyucudur. Çünkü korozyon, yüzeyde olan kimyasal veya elektrokimyasal bir reaksiyondur ve korozyon davranışı yüzey morfolojisinden etkilenmektedir (16).

2.4. Alüminyumun Korozyonunda Metalurjik Karakterizasyon

Birçok mühendislik uygulamada alüminyum korozyonunun en çok karşılaşılan türü bölgesel korozyondur. Bölgesel korozyon, yüzeyde küçük bölgelerde metalin tercihli

olarak bozunması şeklinde tanımlanabilir. Alüminyum ve alaşımlarının korozyon problemleri, çukur korozyonu gibi bölgesel korozyondur (16).

Alüminyum ve alaşımlarındaki fazların metalurjik yapısını bilmek önemlidir. Alüminyumun korozyon davranışı çoğunlukla, katı çözelti gibi alüminyum ana malzeme ve ikinci fazlar gibi partikül bileşenleri arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlarla yönetilir. Alüminyuma ilave edilen elementler iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar, bakır, çinko, mangan, magnezyum, silisyum gibi, alüminyum matrikse özellikleri geliştirmek için katılan alaşım elementleri ve demir gibi istenmeyen kalıntılardır. Alaşım elementleri veya kalıntı elementler yapı içerisinde çözünür veya çeşitli ikinci faz intermetalikleri oluştururlar (16).

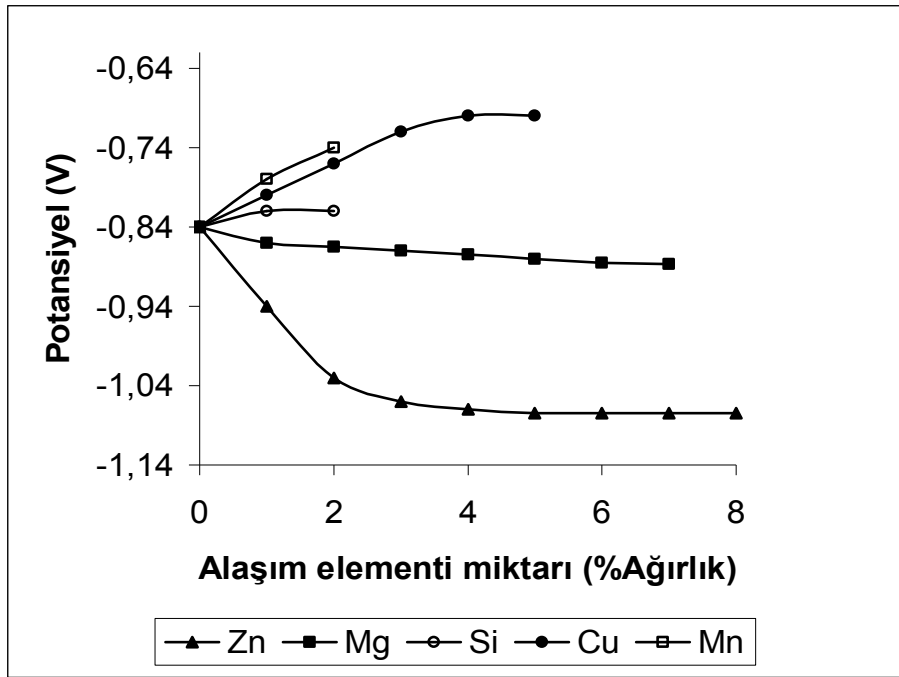
Alüminyumun korozyonunda katı çözeltideki elementlerin etkisi azdır, fakat yapıdaki ikinci fazların varlığı zararlıdır. Çünkü süreksiz ve koruyucu olmayan oksit filmi genellikle ana malzeme-parçacık arayüzeyinde oluşur. İkinci fazların zarar derecesi partiküllerin türüne ve miktarına bağlıdır. Mikroyapıdaki partikül fazlarının potansiyelini bilmek elektrokimyasal olarak önemlidir. Alüminyum ana malzeme ile ikinci fazlar arasındaki potansiyel farkı, alüminyum ve alaşımlarının korozyon davranışında en önemli etkidir. İkinci faz parçacıklarının standart kalomel elektroda karşı potansiyelleri Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4. Alüminyum alaşımlarında bulunan ikinci faz parçacıklarının potansiyel değerleri

İkinci Faz	Potansiyel (V)
Si	-0,26
Al ₃ Ni	-0,52
Al ₃ Fe	-0,56
Al ₂ Cu	-0,73
Al ₆ Mn	-0,85
Al ₈ Mg ₅	-1,24

Ana malzemenin potansiyelini eksi yönde değiştiren ikinci faz parçacıkları anot gibi davranırlar, potansiyeli artı yönde değiştirenler ise katot gibi davranırlar (16, 25).

Alüminyuma ilave edilen alaşım elementlerinin potansiyele etkileri Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Alüminyum alaşımlarının korozyon potansiyeline alaşım elementlerinin etkileri

Alüminyum ana malzemede bulunan alaşım elementlerinden çinko, ana malzemenin potansiyelini eksi yönde değiştirmektedir. Buna zıt olarak mangan, bakır gibi bazı elementler ise korozyon potansiyelini artı yönde değiştirmektedir.

2.5. Alüminyum ve Alaşımlarının Genel Korozyon Davranışları

2.5.1. 1xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları

Bu serideki alaşımlar %99,00 ve üzerinde alüminyum içerirler ve diğer alaşımlara göre korozyon dirençleri daha yüksektir. Korozyon direncinin büyüklüğü, yapı

içerisinde bulunan alaşım elementlerinin dağılımına ve hacmine bağlıdır. Demir, silisyum ve bakır, 1xxx serisi alüminyum alaşımlarında bulunan başlıca elementlerdir. Bunlardan demir, sadece katı çözültide kalırken, bakır ve silisyum, alüminyum ana malzemede kısmen çözünebilir. İkinci faz partikülleri yani intermetalik partiküller, demir ve/veya silisyum içerirler. Bu intermetalik fazlardan bazıları; FeAl_3 , FeAl_6 , $\alpha(\text{Fe,Si})$, $\beta(\text{Fe,Si})$ olup, bu fazlar alüminyum ana malzemede lokalize pilin katot yerlerini oluştururlar. Katışkılarının katot yerleri olarak davranmalarının başlıca sebebi, daha soy olmalarına bağlı olarak bu fazlar üzerindeki oksit filminin, alüminyum ana malzemeye göre daha ince olması ve elektronların akış direncinin azaldığı bölgeleri oluşturmasıdır. Çukur korozyonunun başlaması ve yayılması yani anodik çözünme, bu fazları çevreleyen alüminyum matrikste gözlenir. Daha yüksek saflıktaki alüminyum (%99,990 Al ve daha saf) çukur korozyonu bakımından daha dirençlidir (16, 17, 25).

2.5.2. 3xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları

Ana alaşım elementi Mn olan 3xxx serisi alüminyum alaşımlarında Mn miktarı %1,5 ile sınırlıdır ve bu serideki alaşımların ısıtılma işlemi ile sertleştirilmeleri imkansızdır. 3xxx serisi alüminyum dövme alaşımlarının korozyon dirençleri çok yüksektir. Mangan, alüminyum ana malzeme içinde çok küçük çökeltiler halinde bulunur. Yapıdaki ikinci faz parçacıkları ise MnAl_6 gibi metaller arası parçacıklardır. Bu serideki alaşımlarda farklı metaller arası fazların elektrokimyasal özellikleri demir varlığında çok etkilenmektedir. Yüksek demir varlığında, elektrokimyasal olarak kararlı (soy) olan metaller arası parçacıkların katodik reaksiyonları hızlanır. Alaşımdaki metaller arası bileşik fazlarında mangan ve silisyum miktarının artması korozyonda yerel katodik (indirgenme) reaksiyonlarının yavaşlamasına yol açar. Bu serinin iyi korozyon direnci göstermesinin nedeni, elektrokimyasal olarak MnAl_6 metaller arası bileşiklerinin korozyon potansiyelinin, alüminyum ana malzemenin korozyon potansiyeli ile hemen hemen aynı olması ile açıklanmaktadır. 3xxx serisi alaşımlar da saf alüminyum gibi şiddetli yerel (lokalize) korozyon (tane sınırı, gerilme korozyon çatlaması) türlerine uğramazlar ve bu malzemelerde çukur korozyonu, karşılaşılan en önemli korozyon türüdür. Bu serinin en yaygın kullanılan

tiplerinden olan 3003 ve 3004 alaşımları düşük oranlarda bakır içermektedir ve çukur korozyonuna karşı saf alüminyum kadar dayanıklıdır. Alaşımdaki bakır miktarının artması ile çukur korozyonu eğilimi de artar. Bu eğilim, klorür (Cl⁻) iyonu içeren ortamlarda daha da artar (14, 16, 17, 25, 28, 29).

2.5.3. 5xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları

%3'den daha az magnezyum içeren 5xxx serisi alaşımlar çukur korozyonuna karşı iyi bir dirence sahiptir. 5017 ve 5043 gibi %0,2 bakır ilavesi olan birkaç alaşım dışında bu seride, özellikle deniz suyunda ve sulu klorür içeren çözeltilerde çukurlaşma eğilimi en düşüktür. Düşük magnezyum içeren alaşımlar taneler arası korozyona ve gerilmeli korozyon çatlamasına uğramazlar. Alaşımdaki magnezyum miktarı %3'ü geçtiğinde ve malzemenin yüksek sıcaklıklarda kullanılması durumunda ise, bu türdeki korozyon eğilimi de artmaktadır (14, 16, 17, 25).

2.5.4. 4xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları

4xxx serisi Al-Si alaşımlarının en önemli özelliği ergime sıcaklığının düşük olmasıdır. Bu özellikleri ile kaynak elektrodu, kaynak teli ve lehim uygulamalarında kullanılmaktadır. Silisyum miktarı yüksek alaşımlar, anodik oksitleme ile renklendirilerek, mimari uygulamalarda kullanılmaktadır. 4xxx serisi alüminyum ısıtıl işlem alaşımları genellikle ikinci faz partikülü olarak elementel silisyum içerirler. Silisyum, alüminyum ana malzemede katot olarak davranır. Bununla birlikte, silisyum ile alüminyum ana malzeme arasındaki birkaç yüz milivoltluk potansiyel farkına rağmen, 4xxx serisi alüminyum alaşımları korozyona dayanıklıdır. Bunun nedeni, silisyumun katodik polarizasyon direncinin çok yüksek olmasıdır (14, 16, 17, 25).

2.5.5. 2xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları

Ana alaşım elementi bakır olan 2xxx serisi alaşımlar ısıtıl işlem ile sertleşebilen alüminyum alaşımlarının en önemli temsilcisidir. Bu gruptaki alaşımların dayanımı,

yumuşak çeliklerin dayanımı ile kıyaslanabilir seviyededir. Alüminyum-Bakır alaşımları önce katı çözelti bölgesine kadar ısıtılıp hızla soğutularak çözelti ısıt işlemleri, daha sonra da oda sıcaklığında doğal (T4) veya belirli sıcaklıklardaki yapay (sunî) yaşlanma süreçlerine (T6) tabi tutularak mekanik özellikleri geliştirilir. Yapıda bakırın bulunması, alaşımın yerel korozyon direncini düşürmektedir. Tanelerarası (intergranuler) korozyon, tabaka korozyonu ve gerilimli korozyon çatlaması, alüminyum-bakır alaşımlarında en çok görülen korozyon tipleridir. Düşük soğutma hızlarında, uyumsuz çökeleklerin tane sınırlarında çökelmeleri sonucu bu tip korozyonlara karşı daha hassas olurlar. 2024 alaşımı bu grupta en iyi mekanik dayanıma sahip alaşımdır ve %4,5 Cu, %1,5 Mg içerir. 2xxx serisi alüminyum alaşımları, uzun yıllardır yapısal uygulamalarda, uçak ve havacılık endüstrisinde kullanılmaktadır (14, 16, 17, 21, 25, 30, 31).

2.5.6. 6xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları

6xxx serisi alaşımlar, magnezyum ve silisyum içerirler. Isıl işlem ile sertleştirilebilen alaşımlar arasında soğuk şekillendirmeye en elverişli alaşım grubudur. Mekanik dayanımı, 2xxx ve 7xxx serisi alaşımlara göre daha düşüktür. Kolay işlenebilirlik ve genel çevre koşullarında (endüstriyel, deniz atmosferi) yüksek korozyon direnci gibi özelliklere sahip olması, bu alaşıma geniş kullanım alanı sağlamaktadır. T4 temper alaşımları sadece çukur korozyonuna karşı hassastır. Alaşımdaki bakır ve demir miktarı arttıkça çukur korozyonuna karşı direnç de azalmaktadır (14, 16, 17, 25, 31).

T4 malzemesinde bakır oranı %0,5'den büyük olursa tanelerarası korozyon olabilir ve tanelerarası korozyon tüm 6xxx serisi alaşımlarda T6 temper ürünlerinde de söz konusudur. Bununla beraber tane sınırı korozyonunun derinlemesine ilerlemesi sınırlıdır (17).

2.5.7. 7xxx serisi alüminyum alaşımlarının korozyon davranışları

Bu serideki alaşımlarda ana alaşım elementi çinkodur. Buna ilave olarak magnezyum ve bakır da bulunmaktadır. Bunların ilavesi alaşımın dayanımını arttırmaktadır. Bakır

içeren alaşımlar mekanik dayanımı en yüksek alaşımlar arasındadır. Genellikle konstrüksiyon malzemesi olarak ve uçak-havacılık endüstrisinde kullanılırlar. 7xxx serisi alaşımlar, çinko içeriğinden dolayı 1xxx serisi alaşımlara ve diğer alüminyum alaşımlarına göre anodiktir. Bu alaşımlar, gerilmeli korozyon çatlamasına karşı çok hassastırlar. Bakır içermeyen 7xxx serisi alaşımların genel korozyon direnci ve çukur korozyonuna karşı direnci iyidir. Bu alaşımların ısıtılmasında su verme hızı önemlidir. Su verme hızı yüksek olduğunda bu alaşımlarda çukur korozyonu olabilmektedir. Su verme hızı çok yavaş olduğunda ise tane sınırlarında uyumsuz çökelekler oluşmakta ve taneler arası korozyon olabilmektedir. Genel olarak 7xxx serisi tüm alüminyum alaşımları, 2xxx serisine göre genel korozyona daha fazla dirençlidir. Fakat diğer grup işlem alaşımlarına göre daha az dirençlidir (14, 16, 17, 20, 23, 25, 32).

Al-Zn-Mg-Cu alaşımları havacılık endüstrisinde çok kullanıldığı için bu malzemeler üzerinde çok araştırma yapılmaktadır. Bu malzemelerin mikroyapıları metaller arası bileşikler ve dayanım artırıcı parçacıklar içermektedir. Metaller arası bileşikler, döküm esnasında ve ingotun homojenizasyonu esnasında, alaşım elementleri ve varolan kalıntılar arasında oluşan reaksiyonlar ile meydana gelmektedir. Bunların boyutları 1-20 μm arasında değişmektedir. Örnek olarak 7075 alüminyum alaşımında $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ en çok bulunan, Mg_2Si ise az bulunan bileşiklerdir. Bu alaşımların özellikle T6 temperleri gerilmeli korozyon çatlamasına karşı çok hassastır. Aynı alaşımların T7 temperlerinde aşırı yaşlandırma ile bu hassasiyet giderilebilir, fakat dayanımda %10-15 gibi bir düşme görülmektedir. Yapılan bu ısıtılma işlemde malzeme 200-260 $^{\circ}\text{C}$ aralığında kısa süreli tutulmakta ve sonra T6 yaşlandırma koşullarında tekrar yaşlandırma yapılmaktadır. 200 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 5 dakika bekletme ve ardından tekrar yaşlandırma işlemi, gerilmeli korozyon çatlamasına karşı en iyi sonuçları vermiştir. Bu alaşımlarda bakır ve demir içeren metaller arası bileşikler, ana malzemeye göre daha katodiktir ve ana malzemenin çözünmesine neden olur. Magnezyumca zengin metaller arası bileşikler ise ana malzemeye göre daha anodiktir ve tercihli olarak çözünürler (20, 23, 32).

3. İLETKEN POLİMERLER

3.1. İletken Polimerlerin Genel Özellikleri

Herhangi bir katkı maddesi olmadan elektrik akımını ileten polimerler “iletken polimerler” olarak adlandırılmaktadır. İletken polimerler, üstün fiziksel ve elektriksel özelliklere sahiptir. Bu malzemeler, akümülatörlerde, sensörlerde, fotovoltaiik pillerde, diyotlarda, elektronik cihazlarda, elektrokromik cihazlarda, şarj olabilen pillerde, iyon değıştircilerde vb. kullanılmaktadır. Ayrıca, bu kullanım alanlarına ilave olarak, polianilin ve polipirol gibi iletken polimerler, çok iyi antikorozyon özelliklerinden dolayı metallerin korozyona karşı korunmasında son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. İletken polimerler, sulu ortamda elektrokimyasal işlem ile verimli ve etkili bir şekilde kaplama olarak metaller üzerine uygulanabilmektedir (1, 2, 33, 34).

İletken polimerler, pirol, anilin ve tiyofen gibi monomerlerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilebilmektedir. Bu malzemeleri, ince bir film şeklinde elde etmek için, monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu en iyi yöntemdir. Bu işlemde monomer, anodik yükseltgenme ile polimerleşerek, anot yüzeyinde polimer filmini oluşturmaktadır. Köprüler, gemiler, boru hatları gibi yapılarda elektrokimyasal yöntemin uygulanması mümkün değildir. Bu durumda, kimyasal yöntem, uygulanabilir alternatif yöntemdir (2, 3).

Metalleri korozyona karşı korumada uygulanan geleneksel yöntem, boyama işleminden önce yapılan fosfatlama ve kromatlama işlemidir. Bu işlemler çevresel açıdan çok zararlıdır ve çevre kirliliğine karşı yapılan uluslar arası düzenlemelerce kısıtlanmaktadır ve gelecek yıllarda da yasaklanacaktır. Oksitlenebilen metaller üzerinde iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu, sahip olduğu avantajlı özellikler nedeni ile alternatif bir kaplama yöntemi olma durumundadır. Elektropolimerizasyonla metallerin iletken polimer kaplama işlemi, çevresel kirliliği azaltabilecek ve endüstride uygulanabilecek bir yöntemdir. İletken polimer kaplama yönteminin kullanılması değışik avantajlar sunmaktadır. Kaplama tabakasının

iletkenlik özelliği, kısa sürede elde edilebilme, korozif maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturma gibi özellikler başlıca avantajlardır (4, 5, 10).

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi öncelikle platin, altın, camı karbon gibi korozyon dirençli malzemeler üzerinde çalışılmıştır. Fakat demir, çelik, alüminyum gibi reaktif metaller üzerinde iletken polimerlerin elektropolimerizasyonu, yukarıda söz edilen soy metallerdeki elektropolimerizasyon kadar kolay olmamaktadır. Bu zorluğun nedeni, monomerin oksitlenme potansiyeline ulaşmadan önce metalin tercihli olarak anodik çözünmesidir. Bundan dolayı, elektropolimerizasyon engellenmeksizin, metalin çözünmesini yavaşlatacak elektrokimyasal koşulların belirlenmesi gerekir. Bununla birlikte, metal yüzeyi önceden pasifleştirilirse, metalin çözünmesi engellenmektedir. Bu pasif film, hem elektropolimerizasyon ortamında çözünebilir olmalı, hem de elektrolit-monomer çözeltisi tarafından gözenekleri ıslatılabilir olmalıdır. Böylece elektropolimerizasyon engellenmemektedir. Kaplama işleminde, pasifleşme ve polimerizasyonun aynı anda olması istenir (4, 6, 10, 35, 36).

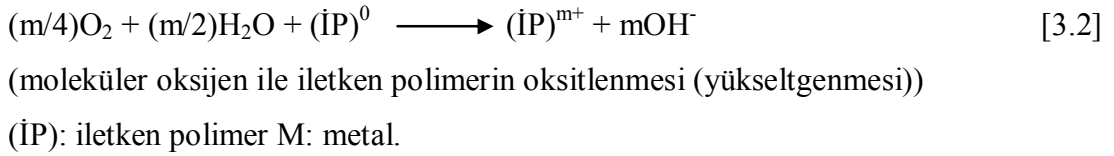
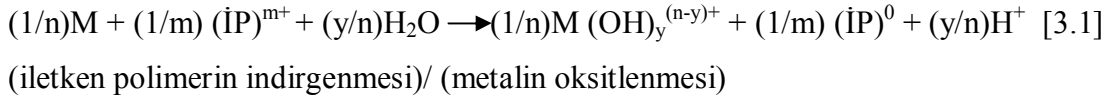
Metallerin yüzeyini sulu elektrokimyasal polimerizasyon (elektropolimerizasyon) yöntemi ile iletken polimer kaplamanın önemli avantajları vardır. İletken polimerlerin üstün özelliklerine ilaveten, elektrokimyasal polimerizasyon yönteminin avantajları da şunlardır (5, 9, 33);

- a) Sulu çözeltiler çevresel açıdan uygundur.
- b) Sulu çözelti kullanımı üretim maliyetini düşürmektedir.
- c) Bu yöntemde, polimerin oluşması ve malzeme yüzeyine kaplanması tek aşamada gerçekleşebilmektedir.
- d) İşlemin enerji verimi iyidir.
- e) Bu yöntem kolayca otomatize edilebilir.
- f) Oda sıcaklığında, düşük akım ve potansiyellerde uygulanabilir.
- g) Akım yoğunluğu, monomer tipi ve konsantrasyonu, elektrolit tipi ve konsantrasyonu, ortam pH'ı, reaksiyon süresi gibi elektrokimyasal işlem parametreleri değiştirilerek kaplama özellikleri kontrol edilebilir.

3.2. İletken Polimer Kaplamaların Korozyondan Koruma Mekanizması

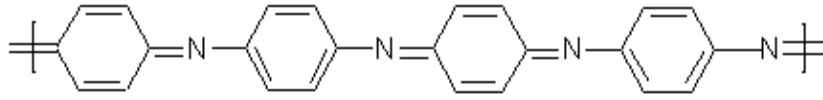
İletken polimer kaplamaların metalleri korozyondan koruma mekanizması, hem korozif maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturmaları hem de pasif oksit filminin metal yüzeyinde oluşumuna yardımcı olması esasına dayanmaktadır. Bu ikinci mekanizma, iletken polimerlere özgü önemli bir antikorozyon özelliğidir. İletken polimer kaplamalar, geleneksel kaplama yöntemlerinden farklı olup, sadece fiziksel bariyer mekanizması ile basit koruma yapmaz, aynı zamanda metal yüzeyinde, anodizasyon ile pasif oksit filminin oluşumuna yardımcı olur, çözünmüş oksijen ile kendi kendini tekrar oksitler. Böylece hasar gören filmin tekrar pasifleşmesi sağlanır (3, 4, 36, 37).

İletken polimer kaplamalar elektriksel olarak iletken yapıda olduğu için, bütün kaplama, metalin açıkta kalmış her yüzeyini pasifleştirmek için harekete geçmektedir. İletken polimer kaplamaların, pasif bölgede metalin potansiyelini stabilize ettiğine ve metal yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası sağladığına inanılmaktadır. Metalin çözünmesi ile biten polimer şarjı, polimer filmde oksijen indirgenmesi ile tekrar doldurulur (“Eş. 3.1 ve 3.2”). Böylece metalin potansiyeli pasif rejimde kalırken, metalin çözünme hızı minimumdur (38).

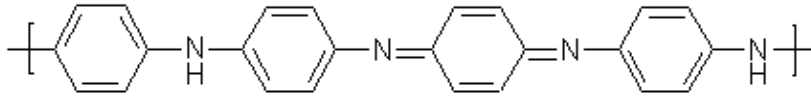


3.3. Polianilinin Yapısı

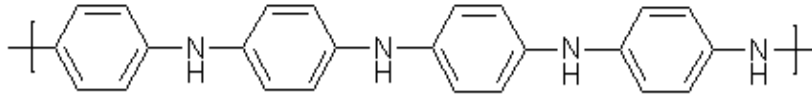
Polianilin filmlerinin büyümesi anyonların yapısına bağlıdır. Çözelti pH'ına ve oksidasyon potansiyeline bağlı olarak polianilin farklı yapılarda bulunabilmektedir. Bu yapılar; pernigraniline, emeraldine ve leucoemeraldine olup, Şekil 3.1'de görülmektedir.



pernigraniline



emeraldine



leucoemeraldine

Şekil 3.1. Polianilinin üç değişik yapısı

Pernigraniline yapısında polianilin oksitlenmiş formdadır. Leucoemeraldine yapısında polianilin indirgenmiş formdadır. Emeraldine yapısında ise polianilin kısmi oksitlenmiş veya kısmi indirgenmiş yapıda bulunmaktadır (39).

3.4. İletken Polimer Kaplamaların Korozyon Çalışmalarında Kullanılması

3.4.1. Polianilin kaplamaların korozyon çalışmalarında kullanılması

DeBerry, paslanmaz çelik malzemeye elektroaktif polianilin kaplama üzerine bir çalışma yapmıştır. Paslanmaz çelik malzeme olarak %11,6 Cr içeren SS 410 ve %16,2 Cr içeren SS 430 kullanmıştır. Ferritik paslanmaz çeliği, pH'ı 1 olan perklorik asit çözeltisinde, 1,0 M anilin konsantrasyonunda $-0,2$ ile $+1,1$ V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızında, polianilin kaplamayı başarmıştır. Bu polianilin kaplama tabakasının, pasif metal oksit filmi üzerinde birikerek oluştuğu ve metal ile elektron transferinin gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu araştırmacıya göre yapılan

polianilin kaplama, paslanmaz çeliklerde bölgesel korozyonun durdurulması için uygun olabilmektedir (40).

Wei ve arkadaşları soğuk haddelenmiş çeliklerin polianilin ile kaplanması hakkında çalışmalar yapmışlar ve polianilin kaplanmış numunelerin değişik koşullar altında elektrokimyasal korozyon ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Polianilinin baz formunun, kaplanmamış numunelere göre, sulu NaCl ortamında daha iyi korozyon koruması sağladığını bulmuşlardır (41).

Camalet ve arkadaşları, yumuşak çeliklerde, 0,3 M okzalikasit + 0,1 M anilin çözeltisinde, koruyucu polianilin filmlerinin elektrokimyasal olarak oluşturulmasını çalışmışlardır. Anilinin elektropolimerizasyonu, Fe (II)-okzalat tabakasının oluşması ile pasifleşen yüzeyde meydana gelmiştir. Malzeme yüzeyinde kontrollü kalınlıklarda, kuvvetli yapışkan filmler oluşmuştur. Polianilin ve polipirol filmlerinin korozyona karşı etkinliğini karşılaştırmak amacı ile aynı şekilde bir kısım numune de 0,1 M okzalik asit + 0,1 M pirol çözeltisi kullanılarak polipirol filmi ile kaplanmıştır. Asidik bir çözeltide (0,4 M NaCl + 0,1 M HCl) yapılan korozyon testlerinde, polianilin kaplanmış numuneler, polipirol kaplanmış numunelere göre çok daha iyi korozyon koruması ve etkinliği (verimliliği) göstermiştir (4).

Kinlen ve arkadaşları, Ç1018 çeliğinin polianilin kaplanmasını araştırmışlardır. Araştırma sonucunda, kaplama esnasında bir Fe-PANI bileşiğinin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Elektrokimyasal korozyon test sonuçları, polianilin kaplamanın korozyona karşı koruma sağladığını göstermiştir (38).

Sazou ve Georgolios, değişik çözelti ortamlarında demir (%99,99) elektrot üzerinde anilin elektropolimerizasyonunu çalışmışlardır. Kullanılan kaplama ortamları olarak; H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaBr, HNO_3 , $HClO_4$, HCl, okzalikasit, maleikasit, malonikasit, asetik asit, sodyumokzalat içeren sulu çözeltilerdir. İlk denemeler değişik konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözeltilerinde yapılmıştır. Bu denemelerde polimerizasyon elde edilmiştir fakat yapışkan özelliklerde polianilin kaplamalar elde edilememiştir. Değişik inorganik asitler kullanılarak yapılan çalışmalarda da

başarısız sonuçlar alınmış, elde edilen kaplamalar su ile yıkandığında yüzeyden ayrılmıştır. Sonra organik asitler üzerinde özellikle de okzalik asit kullanılarak yapılan denemeler üzerine yoğunlaşmıştır. Düzgün ve iyi yapışmış polianilin kaplamalar, okzalik asit çözeltilerinde, -0,6 V ile +1,5 V potansiyel aralığında tarama ile elde edilmiştir (0,1 M anilin + 0,1 M okzalik asit çözeltisi). Dönüşümlü voltametri ile hazırlanan polianilin filmi, galvanostatik ve potansiyostatik tekniklerle hazırlanan numunelere göre daha kararlı olmuştur. Polianilin kaplı demir malzemenin kararlılığı, havada ve değişik korozyon ortamlarında çok iyi olmuştur. Araştırmacılar, polianilin oluşumunun pasif metal oksit filmi üzerinde gerçekleştiğini, metal ile polimer arasında elektron transferi olabildiğini ve bu çalışmanın korozyondan korumada ümit verici olduğunu bildirmişlerdir (39).

Tuzlu ve asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyondan korunması için, polianilinin koruyucu kaplama olarak kullanılabilirliği, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile Li ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Kullanılan çelik malzemenin bileşiminde %0,18 C, %0,25 Si, ve %0,71 Mn bulunmaktadır. Bu çalışma sonucunda 1 M HCl ve 1 M NaCl çözeltilerinde yapılan korozyon testlerinde, polianilinin metal yüzeyini pasifleştirdiği ve çözünmüş oksijen ile kendi kendini reoksidize ettiği belirtilmiştir. Bu şekilde, hasar gören koruyucu filmin tekrar pasifleşmesinin sağlanması asidik ortamlarda daha iyidir. Polianilin kaplamanın performansı difüzyon direnci arttıran bir üst kaplamanın varlığı ile daha da iyi olmaktadır (3).

Saf demir ve soğuk haddelenmiş çeliklerde, emeraldin esaslı polianilinin korozyondan koruma kabiliyeti Fahlman ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, demir ve çelik numunelerde polianilin, çözeltiden, alt kaplamalar ve üst kaplamalar olarak uygulanmıştır. Ultraviyole fotoelektron spektroskopisinde, ince organik film ile demir/çelik arasında yük transferi olduğu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, emeraldin esaslı polianilinin, demir esaslı malzemelerin korozyondan korunması için ümit verici olduğu belirtilmiştir (42).

Fahlman ve arkadaşları, demir ve çelik numunelerde korozyon koruması için emeraldin esaslı polianilin kullanarak, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile

kaplamanın antikorozyon performansını incelemişlerdir. Emeraldin esaslı polianilin alt kaplamaların hem soğuk haddelenmiş çeliklerde, hem de demir (%99,999) numunelerde korozyondan koruma için uygun olduğu bulunmuştur. Korozyondan korumanın derecesi, polimer/metal arayüzeyindeki demiroksit tabakasının kalınlığına bağlı olarak değişmiştir. En iyi sonuçlar, hem üst, hem de arayüzey oksit tabakalarının, polimerin oluşmasından önce ayrıldığı zaman elde edilmiştir (43).

Talo ve arkadaşları, yumuşak çeliklere, elektrokimyasal metotla polianilin/epoksi karışımı kaplamayı denemişlerdir ve bu kaplamanın korozyondan koruma performansını araştırmışlardır. Bu karışımla kaplama, korozyon potansiyelini, kaplanmamış çeliğe göre yaklaşık 500 mV olumlu yönde değiştirmiştir. Epoksi matriks içindeki polianilinin varlığı, koruyucu ara tabakanın oluşumunu arttırmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile yapılan yüzey analizi, çelik yüzeyinde koruyucu olarak demir oksit, florür ve demir hidroksit olduğunu göstermiştir (44).

Yumuşak çelikler, çinko (%99,5) ve çinko-nikel (%15,5 Ni) malzemelere elektrokimyasal yöntemle polianilin kaplama ile ilgili Camalet ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada 0,3 M okzalik asit çözeltisi kullanmışlardır. Yumuşak çeliklerde okzalik asitten başarılı bir şekilde polianilin kaplama potansiyodinamik ve galvanostatik metotla yapılabilmektedir. Çelik numunelerde, yüzeyde oluşan demir okzalit tabakası metalin çözünmesini yavaşlatmaktadır ve bu tabaka elektropolimerizasyon işlemini engellemektedir. Polianilin ile kaplanmış demir numuneler, asidik bir çözeltide (0,4 M NaCl + 0,1 M HCl), polipirol kaplanmış numuneye göre daha iyi korozyondan koruma özelliği göstermişlerdir. Çinko ve çinko-nikel alaşımlarında ise oluşan pasif çinko okzalit tabakası daha ince olmasına rağmen, yüzeyi yalıtkan yaptığı için tüm elektrokimyasal reaksiyonları engellemektedir (36).

Santos ve arkadaşları, karbon çeliği ve paslanmaz çelik malzemeleri polianilin filmleri ile kaplamışlar ve bu filmlerin çeliklerin korozyonunu engellemek için koruyucu tabaka olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir. Polianilin filmi ile kaplı karbon çeliğinde %3'lük NaCl sulu çözeltisinde korozyon potansiyeli kaplanmamış

numuneye göre 100 mV, paslanmaz çelikte ise 270 mV pozitif yönde değişmiştir. Bunun nedeni olarak, korozyonun ilerlemesini engelleyici pasif tabakanın oluşmasının etkili olduğu bildirilmiştir (45).

Mirmohseni ve Oladegaragoze, değişik şartlarda polianilin kaplanmış demir numunelerde (%99,6), korozyon potansiyeli ve korozyon akımını içeren elektrokimyasal ölçümler yapmışlar ve korozif koşullarda polianilinin bir miktar koruma yapabildiğini bildirmişler ve iletken polimerin koruyucu özelliklerini, PVC gibi geleneksel polimerler ile karşılaştırmışlardır. Karşılaştırma sonuçları, polianilinin emeraldin bazlı formunun daha iyi koruyucu özelliklere sahip olduğunu göstermiştir ve PVC gibi geleneksel polimerlere göre polianilin kaplamaların tercih edilebileceğinin belirtmişlerdir (46).

Lacroix ve arkadaşları, yumuşak çelik ve çinko üzerinde sulu elektrolitten anilinin elektropolimerizasyonunu iki aşamalı bir işlem ile geliştirmişlerdir. Önce anilin kaplama için ön işlem olarak ince bir polipirol filminin oluşmasının sağlamışlardır. Daha sonra ise ön işlem görmüş yumuşak çelik ve çinko numunelerde polianilin filminin oluşmasını sağlamışlardır. İkinci aşamada metalin oksidasyonu hiç olmamış veya çok az olmuştur. Bu filmler, asidik elektrolitlerde kararlı elektroaktiflik göstermişlerdir ve oksitlenebilen metal tamamen korunmuştur. Bu çalışmanın sonucunda, iletken polimerlerin antikorozyon özellikleri için yeni bir yorum getirilmektedir. Buna göre elektroaktif arayüzey, metal/çözelti bölgesinden, polimer/çözelti arayüzeyine götürülmekte ve böylece korozyon engellenmektedir (47).

Bernard ve arkadaşları, yumuşak çeliklerin polianilin kaplanması sonucu, pasif demiroksit tabakasını kararlı yaparak korozyona karşı koruma sağladığını bildirmişlerdir (48).

Polianilin-polipirol kompozit kaplamaların düşük karbonlu çelik üzerinde denenmesi Rajagopalan ve Iroh tarafından yapılmıştır. Polianilin-polipirol kompozit kaplama, potansiyostatik metot ile, elektrolit olarak 0,2 M okzalik asit çözeltisi kullanılarak

elde edilmiştir. Uygulanan potansiyel 0,8 V ile 2,0 V arasında, anilin:pirol konsantrasyonu ise 1:9 ile 9:1 arasında değiştirilmiştir. Kompozit kaplamanın oluşmasından önce, çelik malzeme yüzeyinde önce pasif bir demir (II) okzalat tabakası oluşmuştur. Bu çalışmadaki işlem üç farklı aşama göstermiştir. Bunlar: pasif tabakanın oluşması, pasif tabakanın tekrar çözünmesi ve polimerik kompozit kaplamanın oluşması aşamalarıdır. Çalışma sonucunda, kompozit kaplama morfolojisinin, elektrokimyasal oluşum parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür (33).

Özyılmaz, demirin elektrokimyasal olarak polianilin ile kaplanmasını çalışmıştır. Elektropolimerizasyon işleminde akımın çok yükseltilmesi durumunda kaplama özelliklerinin iyi olmadığı belirtilmiştir. 0,1 M, 0,25 M, 0,50 M derişimlerde HCl ile yapılan deneylerde asit derişiminin artmasının demirin daha hızlı çözünmesine neden olduğu ve bunun sonucunda kaplamanın olmadığı veya daha yavaş olduğu ve ayrıca kaplamanın kaba ve düzensiz bir yapıda olduğu belirtilmiştir. Kullanılan asit derişimleri içinde 0,1 M daha iyi sonuçlar vermiştir (49).

Kraljic ve arkadaşları, %13 Cr içeren paslanmaz çelik ve %4,44 Cr içeren düşük karbonlu çelik üzerine polianilin kaplama çalışması yapmışlardır. Çalışmada iki tip çözelti denemişlerdir. Bunlar 1,5 M H_2SO_4 çözeltisi ve 3 M H_3PO_4 çözeltisidir. Bu iki tip çözeltide de anilin konsantrasyonu 0,5 M yapılmıştır. Çalışma sonucunda paslanmaz çelik ve düşük karbonlu çelik yüzeyinde polianilin filmi elde etmişlerdir. Polimerizasyon esnasında oluşan oksit tabakasının, sülfürik asitte ve fosforik asitte metal çözünmesini engellediği, oluşan polianilin filminin korozyon koruması sağladığı bulunmuştur. Polianilin tabakası gözenekli olduğu için, korozyondan korumanın oksit filminin kalitesine ve polianilin miktarına bağlı olduğu belirtilmiştir. PANISO₄ ve PANIPO₄ tabakası karşılaştırıldığında, PANIPO₄ tabakasının daha iyi korozyon koruması yaptığı, daha kalın tabakalarının daha uzun süre koruma yaptığı bildirilmiştir (50).

Epstein ve arkadaşları, değişik alüminyum alaşımlarında polianilin kaplama çalışması yapmışlardır. Araştırmalarında, saf alüminyum, 3003 alüminyum alaşımı

ve 2024-T3 alüminyum alaşımı kullanmışlardır. Polianilin de iki tipini kullanmışlardır. Bu iki tip polianilin, emeraldin formunda ve sulfonated formunda polianilindir. Bu iki tip polianilin, alüminyum numunelere kaplanmış ve kaplanmış numuneler değişik korozif ortamlarda tutulmuşlardır. Saf alüminyum ve 3003 alüminyum alaşımında çok az oranda korozyondan koruma olmuştur. 2024-T3 alüminyum alaşımında ise iki tip polianilin de 0,1 M NaCl ortamında korozyondan korumada etkili olmuştur (10).

Racicot ve arkadaşları, 7075 alüminyum alaşımında double-strand polianilin kaplama çalışması yapmışlardır. Double-strand polianilin; polianilin ve polianiyondan oluşan bir bileşiktir. Yani iki polimerin moleküler bir kompleksidir. Bu iki polimer, kararlı bir bileşik oluşturmak için kovalent olmayan bir bağ ile bağlanmaktadır. Bu bileşiğin avantajları; iletken durumunun kararlı olması, çözeltide kolay dağıtılabilmesi, metale ve kaplama üstüne iyi bir yapışma elde edilmesini sağlaması olarak belirtilmektedir. Kaplama sonrasında numuneler tuz çözeltisinde bekletilerek kaplamanın etkinliği incelenmiştir. Kaplama yapılan numunelerde, kaplama yapılmayan numunelere göre çok az sayıda çukur görülmüştür, korozyona karşı yüksek bir direnç elde edilmiştir. Araştırmacılar çalışma sonucunda, iletken polimer kaplamanın, bir bariyer polimer kaplama olmadığını, fakat alüminyum alaşımının yüzeyini pasif bir tabakaya değiştirerek, metali korozyondan koruduğunu bildirmişlerdir. Double-strand polianilin kullanımı, kaplamanın boyanmasını kolaylaştırmakta ve boyanın metal yüzeyine iyi yapışmasını sağlamaktadır (51).

Akundy ve arkadaşları, alüminyum alaşımı üzerinde polianilin ve polianilin-polipirool kompozit kaplamaların elektrokimyasal olarak oluşturulmasını dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Elektrolit olarak okzalik asit kullanmışlar ve 20 mV/s tarama hızında kaplama işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada önce alüminyum üzerine polianilin kaplamışlardır. Bu işlemde 0,25 M okzalik asit, 0,1 M anilin kullanmışlardır. Potansiyel taraması işlemi -1 V ile +3 V arasında yapılmıştır. Dönüşümlü voltamogramda anilin polimerizasyonunda -0,1 V'da anodik pik oluşmuştur. Çevrim sayısının artması ile pikin şiddetinde azalma olmuştur. Bu pikin oluşumunun nedeni, oksidasyon ve hidrojenin adsorpsiyonudur.

Çevrim sayısı arttırılınca diğer anodik pik +0,3 V'da olmuştur ve bu pik polianilin kaplamanın karakteristiğidir ve polianilin emeraldin formunun oluşumuna uymaktadır. Çevrim sayısının artması ile şiddetli bir anodik pik +1 V'da , katodik pik ise -0,5 V'da oluşmuştur. Sadece -1 V ile +3 V arasında tarama yapıldığında alüminyum yüzeyinde koyu yeşil renkte polianilin kaplamanın oluştuğu görülmüştür (11).

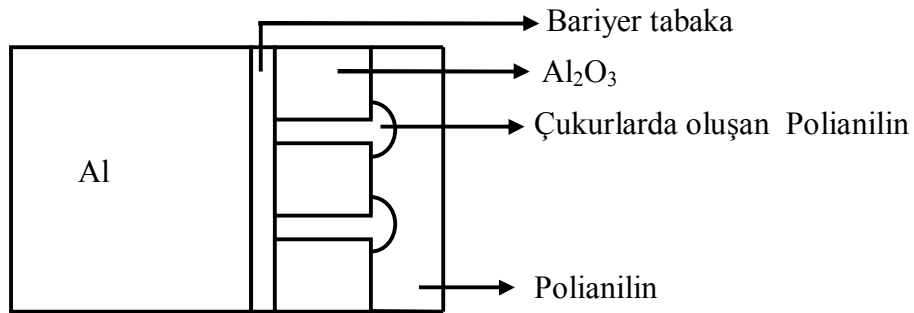
Aynı araştırmacılar polianilin-polipirol kompozit kaplamada ise 0,25 M okzalik asit, 0,1 M anilin ve 0,1 M pirol'den oluşan çözelti ve aynı tarama aralığını kullanmışlardır. Bu kaplamanın dönüşümlü voltamogramında +1 V civarında bir anodik pik oluşmaktadır ve bunun sebebinin kompozitin oksidasyonu olduğu bildirilmektedir. -0,7 V'da ise katodik pik oluşmuştur. Bu pikin sebebi de oksitlenmiş kompozitin redüksiyonudur. Kaplama yüzeylerinin SEM görüntülerine göre homopolimer kaplamaların morfolojisi, polianilin-polipirol kompozit kaplamanın morfolojisinden farklı olmuştur. Polianilin kaplama granuler yapıda iken, kompozit kaplama ise daha sık kompakt tabaka morfolojisindedir (11).

Benzer bir çalışmada Shah ve arkadaşları, 2024 alüminyum alaşımlarında elektrokimyasal yöntem ile polianilin-polipirol kompozit kaplamaları oluşturmuşlar ve bu tip kompozit kaplamaların alüminyumun korozyon direncini geliştirdiğini bildirmişlerdir (52).

Twite ve Bierwagen, alüminyum havacılık alaşımlarının korozyondan korunmasında kromatlara alternatif yöntemleri tanıttıkları çalışmada, polianilin ve polipirol gibi iletken polimer kaplamaların, korozyondan korunmaya karşı etkili olduklarını, bu tip iletken polimer kaplamaların koruma mekanizmasının bariyer metot yolu ile olmadığını, bunun yerine metal yüzeyinde anodizasyon işlemi ile pasif oksit filminin oluşmasına yardım ederek malzemenin korozyon direncini iyileştirdiklerini bildirmişlerdir (37).

İki aşamalı bir işlem ile alüminyuma polianilin kaplanması ile ilgili bir çalışma Huerta-Vilca ve arkadaşları (12) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada ön işlem olarak

alüminyum numuneler 0,1 M nitrik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 20 mA/cm² akım yoğunluğunda üç değişik sürede (2, 5 ve 10 dakika) anodizasyon yapılmıştır. İkinci işlem olarak ise 0,5 M sülfürik asit + 0,4 M anilin çözeltisinde -0,2 V ile +0,8 V arasında 50 mV/s hızda potansiyel taraması uygulanmıştır. Bu iki işlem sonucunda yüzeyde polianilin kaplama elde edildiği bildirilmiştir. Burada anilin içeren nitrik asit çözeltisinde alüminyumun anodik aktivasyonu ile, polianilin ile dolu çukurlar içeren poröz bir alüminyum yüzeyi meydana getirmek amaçlanmaktadır. Yapılan bu ön işlemlerli metodun başlıca iki avantajı vardır. Bu avantajlardan birincisi; porlarda polianilinin oluşması ve çukurların elektrot üzerinde kapalı polianilin filminin oluşumunu iletmesidir. İkinci avantaj ise; yüksek akım yoğunluğunda kısa anodizasyon zamanının polianilin filminin oluşumunu hızlandırmasıdır. Düşük anilin konsantrasyonlu asit çözeltisinden polianilin kaplama işlemi daha uzun kuluçka süresine ihtiyaç duyduğu için, monomer konsantrasyonunu arttırmak yerine bu çalışmadaki gibi bir anodik ön işlem, polianilin kaplamak için alternatif bir yöntemdir. Bu çalışmada elde edilen kaplamanın şematik yüzey modeli Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. Ön anodik işlemlerli kaplamada şematik yüzey modeli

0,1 M NaCl çözeltisinde yapılan korozyon testlerine göre, anilin içeren nitrik asitte ön anotlama işleminden sonra anilin içeren sülfürik asitte elde edilen polianilin kaplamalar, ön işlemlerli hazırlanan numunelere göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. Korozyon akımı yoğunluğu, kaplanmamış alüminyuma göre 1/57 oranında azalmıştır. Korozyon potansiyeli de daha pozitif değerlere kaymıştır (12).

%99,9999 saflıktaki alüminyum malzeme yüzeyinde polianilin sentezlenmesi Conroy ve Breslin (13) tarafından yapılan en son çalışmalardan birisidir. Bu araştırmacılar 1 M tosilik asit çözeltisi 0,134 M ve 0,174 M anilin kullanarak elektropolimerizasyon çalışmasını yapmışlardır. Elektrokimyasal sentez işlemi iki ayrı yöntem ile denenmiştir. Bu yöntemlerden birincisi 1250 mV (SCE) kullanılarak yapılan sabit potansiyel yöntemidir. İkinci yöntem ise -200 mV ile +1250 mV arasında 50 mV/s hızda yapılan dönüşümlü voltametri yöntemidir. Her iki yöntemde de alüminyum yüzeyinde koyu yeşil/siyah renkte polimer filmi elde edilmiştir. Çalışma sonucunda elektropolimerizasyon reaksiyonunun hızının anilin konsantrasyonuna ve uygulanan potansiyele bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, asidik ortamda alüminyumun oksidasyonu ile iki tabakalı bir yapı oluşmaktadır. Bu iki tabakalı yapıda içte bariyer tabaka, dışta gözenekli (poröz) bir tabaka oluşmaktadır. Dışta bulunan gözenekli yapı önemli olup, polianilinin ilk çekirdeklenme olayı bu porların içinde başlamaktadır ve ilk oluşan polianilinler üzerinde çekirdeklenmenin ilerlemesi ile bütün yüzeye yayılarak iletken polimer kaplama alüminyum yüzeyinde oluşmaktadır. Elde edilen polianilin kaplamanın alüminyumda bir miktar korozyon koruması sağladığı bildirilmiştir. Korozyon potansiyelinde pozitif yönde bir artış sağlanmıştır. Daha düşük potansiyellerde elde edilen filmler, 1250 mV'da elde edilen filmlere göre daha ince olmuştur.

3.4.2. Polipirol kaplamaların korozyon çalışmalarında kullanılması

İyi çevresel kararlılık, kolay sentezlenebilme, yüksek iletkenlik gibi üstün özelliklerinden dolayı polipirol, ticari uygulamalarda tercih edilmektedir. Polipirol; biosensörlerde, gaz sensörlerinde, elektrokromik cihazlarda, polimerik bataryalarda kullanılmaktadır. Polipirol kaplamalar çok iyi termal kararlılığa sahiptirler. Pirolün kimyasal ve/veya elektrokimyasal polimerizasyonu ile polipirol kolayca elde edilebilmektedir. Metal üzerine kuvvetli yapışan polipirol kaplamalar metallerin korozyonunu engellemektedir (1).

Li ve Yang, paslanmaz çelik üzerinde elektropolimerizasyon ile sentezlenen polipirol filmlerinin özelliklerine, elektrolit konsantrasyonunun etkisini incelemiştir.

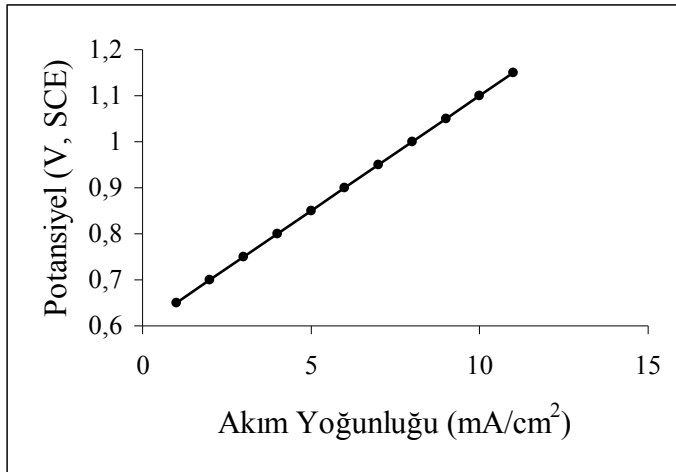
Elektrolit olarak NaClO_4 , NaNO_3 , KCl , TsONa kullanmışlardır. Bunların konsantrasyonları 0,2 M, 0,5 M, 1 M, 2 M, 3 M ve 4 M olarak denenmiştir. Çalışma sonucunda, elektrolit konsantrasyonundaki artış ile polipirol filminin çekme dayanımında ve iletkenliğinde artış olduğu belirtilmiştir. Bu artış 0,2-1 M arasındaki konsantrasyon değişimlerinde iletkenlik ve çekme dayanımında %50-70 oranında olmuştur. 1 M üzerindeki çözelti konsantrasyon değişimlerinde polipirol kalitesindeki gelişme çok az etkilenmiştir (53).

Martins ve arkadaşları, demir ve çelik üzerinde polipirol kaplama çalışmasını 0,1 M malik asit ve 0,5 M pirol çözeltisi kullanarak elektrokimyasal yöntem ile yapmışlardır. Elektropolimerizasyon işlemi potansiyel taraması, sabit akım ve sabit potansiyel olmak üzere üç değişik metot kullanılarak yapılmıştır. Potansiyel taraması yönteminde -1 V ile +1,8 V arasında 100 mV/s hızda tarama yapılmıştır. Bu işlem sonucunda elektrod yüzeyinde siyah renkli ve homojen özelliklerde polipirol filmi elde edilmiştir. Tarama sayısının artması ile polipirol filminin gelişmesi devam etmiştir. Sabit akım yönteminde ise 0,1 mA/cm², 0,25 mA/cm², 0,5 mA/cm², 1 mA/cm², 5 mA/cm², 10 mA/cm² ve 15 mA/cm² akım yoğunlukları kullanılmıştır. 0,1 mA/cm² ve 0,25 mA/cm² akım yoğunluğu yeterli olmamıştır ve metal yüzeyinde polipirol filmi oluşmamıştır. 0,5 mA/cm² akım yoğunluğu uygulandığında ise 5 dakika boyunca polipirol birikimi homojen olmamış, malzeme yüzeyinde küçük adacıklar şeklinde olmuştur. 1 mA/cm² akım yoğunluğu uygulandığında ise elektrod yüzeyinde ince ve homojen bir polipirol filmi elde edilmiştir. Akım yoğunluğu daha da arttırıldığında bu artı ile beraber film kalınlığında da artış belirlenmiştir. Sabit potansiyel yönteminde ise 1,8 V potansiyel uygulanmıştır. 5 dakika uygulama sonrasında ince ve homojen bir polipirol filmi elde edilmiştir (54).

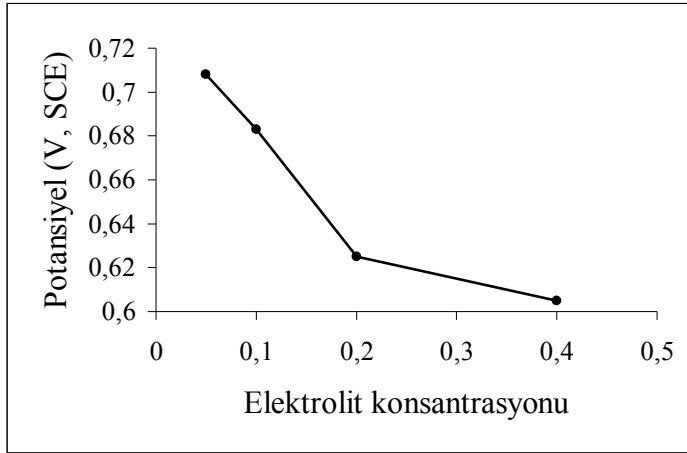
Fereira ve arkadaşları, değişik sulu çözeltilerde (Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve KNO_3), polipirol elektropolimerizasyonunu çalışmışlardır. Elektropolimerizasyon öncesi demir/çelik malzeme %10'luk nitrik asit içinde bekletilmiştir. Bu işlem, demir/çelik yüzeyinin pasifleşmesine öncülük etmiş, iyi yapışkan polipirol filminin oluşumuna katkıda bulunmuştur. Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve KNO_3 ortamlarında elde edilen polipirol

filmleri benzer yapışkanlık göstermiştir. Kaplamalarda çok iyi antikorozyon özelliği elde edilmiştir (6).

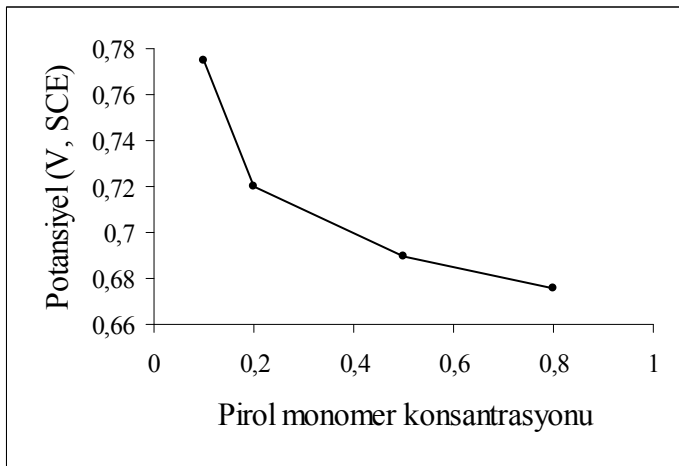
Su ve Iroh (55), düşük karbonlu çeliklerin elektrokimyasal olarak polipiról kaplanmasında akım yoğunluğunun, elektrolit konsantrasyonunun ve monomer konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Elektrolit olarak 0,05 ile 0,4 M arasında değişen okzalik asit çözeltisi ve monomer olarak 0,1 ile 0,8 M arasında değişen pirol konsantrasyonu kullanmışlardır. Akım yoğunlukları ise 0,22 ile 11,26 mA/cm² arasında denenmiştir. Düşük akım yoğunluklarında elde edilen polipiról filmi ince mikrosferoidal tanelerden oluşurken, yüksek akım yoğunluklarında daha büyük mikrosferoidal taneler oluşmuştur. Elektropolimerizasyon işleminde uygulanan akım yoğunluğunun polimerizasyon potansiyeline etkisi Şekil 3.3'te, elektrolit (okzalik asit) konsantrasyonunun etkisi Şekil 3.4'te ve pirol monomer konsantrasyonunun etkisi Şekil 3.5'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Akım yoğunluğunun polimerizasyon potansiyeline etkisi



Şekil 3.4. Elektrolit konsantrasyonunun polimerizasyon potansiyeline etkisi



Şekil 3.5. Pirok monomer konsantrasyonunun polimerizasyon potansiyeline etkisi

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi uygulanan akım yoğunluğunun artması ile pirolün elektropolimerizasyon potansiyeli lineer olarak artmaktadır. Şekil 3.4'te ise pirolün elektropolimerizasyon potansiyelinin, elektrolit konsantrasyonunun artması ile azaldığı görülmektedir. Çeliğin pasifleşmesinden sonra okzalik asit ilavesi, çelik-okzalit ara tabakasının direncini düşürmekte ve sonuçta elektrot potansiyeli azalmaktadır. Çelik yüzeyinde polipirok oluşum miktarı, elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olmuştur. Pirok monomer konsantrasyonun ise pasifleşme zamanı üzerine önemli bir etkisi olmamış, pirol konsantrasyonu artışı ile polimerizasyon potansiyelinde azalma olmaktadır (Şekil 3.5). Monomer konsantrasyonundaki %75 artış ile polimerizasyon potansiyeli yaklaşık olarak %14

azalmıştır. Bunun sebebi olarak polipirrol kaplanmış çelik yüzeyinin iletkenliğinin artması belirtilmiştir (55).

Su ve Iroh, çelik malzemeler üzerinde elektrokimyasal yöntem kullanarak polipirrolün ve poli(N-metilpirrol) ün sentezlenme mekanizmalarını, yapışma ve korozyon performanslarını incelemişlerdir. Deneylerde pirrol konsantrasyonu 0,25 M, poli(N-metilpirrol) konsantrasyonu 0,05 M olarak tutulmuş, elektrolit çözeltisi olarak ise 0,1 M okzalik asit kullanılmıştır. Çözelti pH'ı 1 ile 10 arasında değiştirilmiştir. Çalışma sonuçları göstermiştir ki; okzalik asitte elektropolimerizasyonda çelik yüzeyinde ilk önce $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tabakası oluşuyor ve böylece çelik yüzeyi pasifleşiyor. Fakat oluşan bu pasif tabaka, pirrolün elektropolimerizasyon potansiyeline ulaşıldığında tekrar çözünüyor. Böylece pirrol, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yüzeyi yerine direkt olarak çelik yüzeyinde oluşuyor. Çeliğin polipirrol ve poli(N-metilpirrol) ile kaplanmasında pH ve uygulanan akım yoğunluğunun etkili olduğu görülmüştür. daha düşük pH'lı çözeltilerde elde edilen polipirrol kaplamalar, kontrol numunesine göre daha yüksek yapışma dayanımına sahiptir. Poli(N-metilpirrol) kaplamalar ise, kontrol numunesine göre daha düşük yapışma dayanımı göstermiştir. Polipirrol kaplamalar çeliğin korozyon potansiyelini önemli oranda arttırırken, korozyon akımını ve korozyon hızını düşürmüştür. Polipirrolün korozyon performansı, poli(N-metilpirrol)'ün korozyon performansından daha iyi olmuştur (5).

Herrasti ve Ocan, paslanmaz çelik malzeme yüzeyinde polipirrol filmlerinin ve bir kompozit polipirrol/karboksimetilselüloz filminin korozyondan koruma özelliklerini araştırmışlardır. Korozyon testleri %3 NaCl çözeltisinde ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Kaplama işlemi değişik potansiyelerde yapılmış, en kaliteli kaplama filmleri ve en iyi sonuçlar 0,8V potansiyelde elde edilmiştir. Polipirrol kaplanmış numunelerde korozyon potansiyeli pozitif yönde değişirken, oksidasyon akımı azalmıştır. En iyi sonuçlar, potansiyostatik koşullarda elde edilmiştir. Metal/polipirrol arayüzeyi %3 NaCl çözeltisinde uzun süre kararlı kalmıştır. Düşük akım yoğunluklarında elde edilen polipirrol filmleri daha üniform yapıda olmuş ve korozyona karşı daha iyi kararlılık göstermiştir. Yüksek akım yoğunluklarında elde edilen polipirrol filmleri korozyona daha az direnç göstermiştir. 150 °C'nin altındaki

termal işlemlerde filmler iyi iken, bundan daha yüksek sıcaklıklarda film morfolojisinde bozulmalar olmuş ve film kararlılığı azalmış, korozyon artmıştır. Polipirol/ karboksimetilselüloz kaplama, polipirol kaplamaya göre daha kompakt yapısından dolayı daha kararlı performans göstermiştir (56).

Asan, düşük karbonlu çeliklerde polipirol kaplama koşullarını ve kaplamanın korozyondan koruma etkinliğini araştırmıştır. 0,05 M pirol monomeri konsantrasyonunda, 0,05, 0,1 ve 0,2 M okzalik asit derişimlerinde yapılan denemelerde en kapatıcı kaplama 0,2 M okzalik asit derişiminde elde edilmiştir. Okzalik asit derişiminin artması ile oluşan polipirol filminin miktarı ve kapatıcılığı da artmıştır. 0,2 M okzalik asit derişiminde farklı pirol konsantrasyonlarında (0,05, 0,1 ve 0,2 M) yapılan kaplama çalışmalarında, artan monomer derişimi ile çelik yüzeyi daha iyi kapanmıştır. Polipirol kaplı numuneler 0,1 M sülfürik asit ortamında korozyona karşı uzun süre dayanıklı olmamıştır. %3'lük NaCl ortamında ise korozyondan koruma iyi derecededir. Bu ortamda 13 gün süre ile bekletilen numunelerin korozyon potansiyellerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Numuneler 0,1 M NaOH ortamında da oldukça iyi korunmuştur (57).

Reut ve arkadaşları, yumuşak çelik malzemelerde, 0,1 M sodyum-p-toluensülfonat çözeltisinden, 0,1 M pirol kullanarak, 2 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 30 mikron kalınlığındaki polipirol filmlerini, işlem süresini kontrol ederek elde etmeyi başarmışlardır. 0,1 M NaCl çözeltisinde yapılan korozyon testlerinde, polipirol kaplama ile korozyon potansiyeli pozitif yönde değişirken, oksidasyon akımı düşmüştür (58).

Krstajic ve arkadaşları, farklı kalınlıklardaki polipirol filmlerini yumuşak çelikler üzerinde 0,1 M sulu okzalik asit çözeltisinden, 0,1 M pirol monomeri konsantrasyonu ile, 1 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda sentezlemişlerdir. 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde yaptıkları korozyon testleri sonucunda, polipirol kaplı yumuşak çeliklerde bu tip kaplamanın korozyona karşı koruma sağlayabildiği ve korozyonun en az 20 kat azaldığı bildirilmiştir (59).

Iroh ve Su, düşük karbonlu çeliklerin elektrokimyasal işlem ile polipirol kaplanması ve bu kaplamanın korozyon performansını incelemişlerdir. Deney parametreleri olarak 0,5-6 mA/cm² akım yoğunluğu, 0,1-0,8 M pirol konsantrasyonu, 1,4-8,4 arası pH, 0,05-0,4 M arası okzalik asit çözeltisi kullanmışlar, polipirol ve poli (N-metilpirol) ile kaplamayı denemişlerdir. Korozyon testlerini 1 M NaCl çözeltisi kullanarak yapmışlardır. Çalışma sonucunda pirolün sulu anodik polimerizasyon işleminin üç aşamada olduğunu belirtmişlerdir. Bu aşamalar; çeliğin çözünmesi, çeliğin pasifleşmesi ve polipirol kaplamanın oluşmasıdır. Polipirol kaplama sonucu korozyon potansiyeli önemli oranda artarken, korozyon akımı ve korozyon hızı düşmüştür. Elektrokimyasal olarak polimerize edilmiş polipirol kaplamanın, reaktif metallerin korozyondan korunması için iyi bir alternatif olduğu rapor edilmiştir (35).

Saidman ve Bessone, %99,999 saflıktaki alüminyum yüzeyinde, 0,1 M nitrik asit çözeltisinde ve 0,5 M pirol konsantrasyonunda, polipirol filmini elektrokimyasal yöntem ile sentezlemeye çalışmışlardır. Çalışmalarında, alüminyum yüzeyinde iyi yapışkan polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezini başarmışlardır. Düşük polarizasyon potansiyellerinde elektropolimerizasyon işleminin elektron transfer kontrollü olduğu belirtilmiştir. 0,7 V'dan daha pozitif potansiyellerde ise polipirol oluşumunun ani çekirdeklenme ve difüzyon kontrolünde üç boyutlu büyüme şeklinde olduğu bildirilmiştir. 1,05 V'dan daha yüksek potansiyellerde polipirol oluşumu azalmaktadır. Oluşan polimerin morfolojisi globuler yapıdadır ve elde edilen film gözenekli antikorozyon özelliktedir (7).

Naoi ve arkadaşları, %99,9 saflıktaki alüminyum numunelerde polipirol kaplama üzerine yaptıkları çalışmada, anot çözeltisi olarak değişik sülfonatlar kullanarak kaplama yapmışlardır. Elde edilen film, bariyer özellikte Al₂O₃ ve elektronik iletken özellikte polipirol filmini içermektedir. Al₂O₃ oluşumu iki ara yüzeyde olmaktadır. Bunlar; alüminyum / Al₂O₃ ve Al₂O₃ / polipirol arayüzeyleridir. Al₂O₃ ve polipirol oluşumunun aynı anda olduğu bildirilmiştir (8).

Akundy ve Iroh, 2024 alüminyum alaşımı üzerinde 0,25 M okzalik asit çözeltisi ve 0,1 M pirol konsantrasyonunda, -1 V ile +3 V arasında potansiyel taraması yaparak,

pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunu çalışmışlardır. Alüminyum üzerinde sentezi başarılı polipirol filminin SEM incelemeleri, yapının mikroküresel tanelerden oluştuğunu göstermiştir (9).

Mamaş, alüminyumun polipirol kaplanması ve korozyona karşı etkinliğinin belirlenmesi konusunda yaptığı çalışmada, 0,1 M pirol ve 0,1 M okzalik asit derişiminin en uygun koşul olduğunu belirtmiştir. Sabit potansiyelde yapılan kaplama çalışmalarında yüzey tamamen kapatıcı olmamış, sabit akımda daha kapatıcı ve yapışkan polipirol kaplamalar elde edilmiştir. Polipirol kaplanmış alüminyumun korozyona karşı direnci, kaplama yapılmayan alüminyuma göre 20 kat daha iyi olmuştur (60).

4. KOROZYON HIZI ÖLÇÜMLERİNDE ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER

4.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlardan biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O_2 veya H^+ 'nın indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Korozyonun anodik ve katodik Tafel eşitlikleri yardımıyla “Eş. 4.1” elde edilir (57, 61).

$$i = i_{kor} \{ \exp[2.303(E - E_{kor}) / \beta_a] - \exp[2.303(E - E_{kor}) / \beta_c] \} \quad [4.1]$$

Burada:

i : Ölçülen hücre akımı (amper)

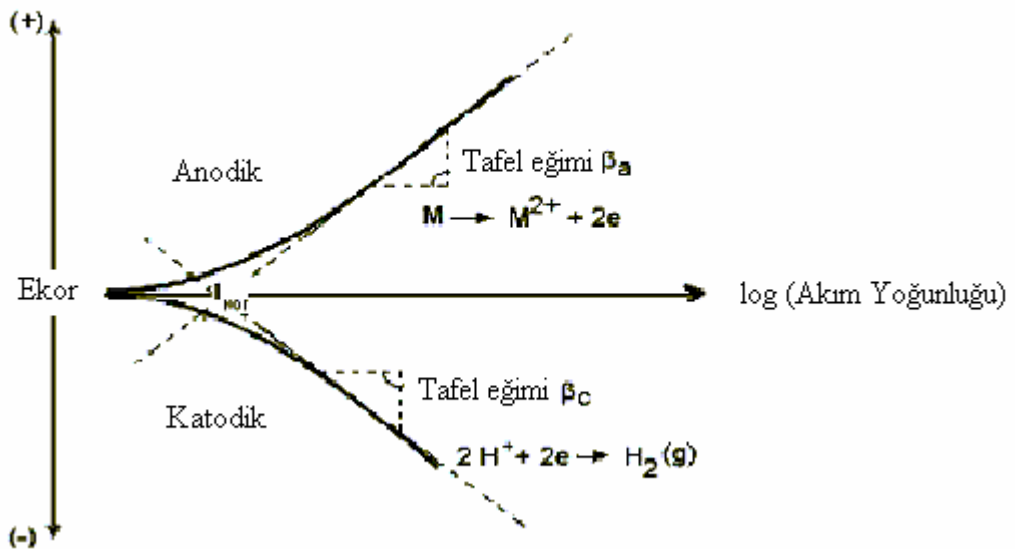
i_{kor} : Korozyon akımı (amper)

E_{kor} : Korozyon potansiyeli (volt)

E : Elektroda uygulanan gerilim (volt)

β_a , β_c : Anodik ve katodik Tafel eğimleri

Elektrot Potansiyeli



Şekil 4.1. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Şekil 4.1’de elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E (potansiyel)- $\log I$ (akım yoğunluğu) polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor} , korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir (57, 60).

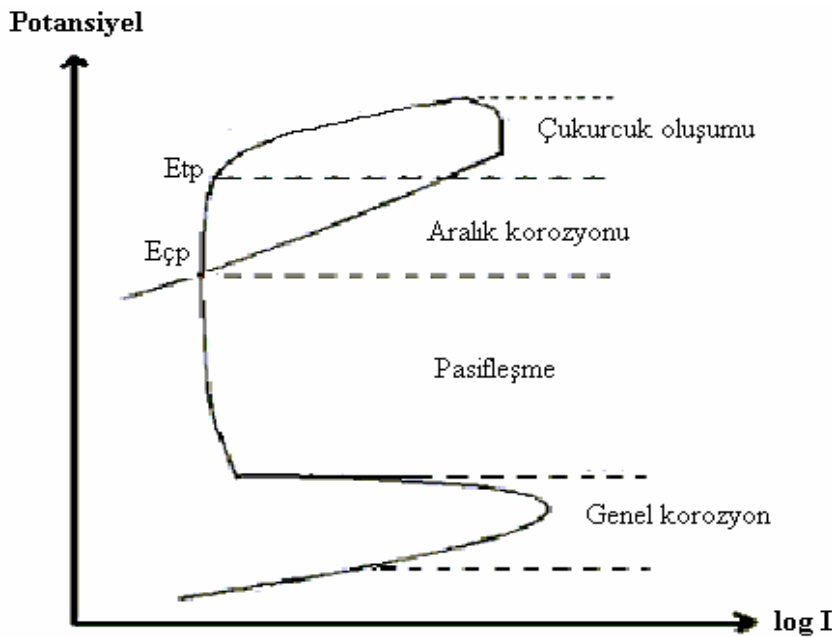
Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{kor} ve korozyon potansiyeli E_{kor} bulunur (57, 60).

4.2. Potansiyodinamik Metodu

Potansiyodinamik metot, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarını incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda; aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli, pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir. Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kanıya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır (57).

4.3. Dönüşümlü Polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada metal pasif durumda iken akımın ani artış gösterdiği potansiyele pasiflik bozulma (transpasivasyon) potansiyeli (E_{tp}) denir. Bu potansiyelde genellikle çukurcuklar şeklinde çözünmeler olur. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli ($E_{çp}$) ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür (Şekil 4.2). Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz (57).



Şekil 4.2 Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

4.4. Galvanik Eşleşme

Galvanik korozyon tekniği bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını kalitatif olarak anlamak için kullanılır. Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı takdirde aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona dayancı az olan metal anot, diğeri ise katot olur ve galvanik korozyon oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyelini ölçer. Çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Hem anot hem de katodun polarizasyon davranışından dolayı zamanla iki metal arsında farklı akımlar kaydedilecektir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir (57, 60).

4.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Alternatif akım devrelerinin direncine elektrokimyasal empedans adı verilir. Korozyonda hız ölçümü, inhibitör etkinliği, kaplamanın etkisi, pasif tabakanın incelenmesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu tekniğin en büyük avantajı, uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının bozulmamasıdır. Diğer yöntemlerde (Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve polarizasyon direnci yöntemi) sadece DC uygulaması yapıldığı için yüzeyler değişime uğramaktadır (57, 60).

Akımın ve elektronların akmasına karşı gösterilen zorluk anlamına gelen empedans büyüklükleri, kompleks sayıyla ifade edilir. Kompleks sayılar reel ve imajiner (sanal) kısımlardan oluşmaktadır. Empedans grafiğinde yatay ekseninde reel kısım, dikey ekseninde imajiner (sanal) kısım gösterilirse Nyquist diyagramı elde edilir. Bu diyagramlarda elde edilen grafikler yarım daire şeklinde olup, malzemenin korozyon direnci değeri büyüdükçe yarım dairenin çapı da büyümektedir. Dolayısıyla elde

edilen yarım dairelerin büyüklüklerinin kıyaslanmasıyla yapılan kaplamanın korozyona karşı dirençli olup olmadığı hakkında bilgi elde etmek mümkündür (60).

Empedansın diğer bir gösterim şekli de Bode diyagramıdır. Bu diyagramda yatay ekseninde frekansın logaritması, dikey ekseninde ise empedansın mutlak değerinin logaritması gösterilir.

4.6. Elektrokimyasal Gürültü Ölçme Tekniği

Açık devre koşullarında korozyona uğrayan elektrodun akım veya potansiyelinde titreşim şeklinde kendiliğinden olan değişimler çok iyi bilinen ve kolayca gözlenebilen bir olaydır. Akım ve potansiyeldeki bu değişimler, çukur korozyonunun başlaması ve ilerlemesi, aktif halden pasif hale geçiş gibi bazı elektrokimyasal olaylar hakkında bilgi verebilmektedir. Elektrokimyasal sistemlerde kendiliğinden olan bu titreşimlerin incelenmesi ile gerçekleştirilen teknik, elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği olarak adlandırılmaktadır (62).

Elektrokimyasal gürültü ölçümü üzerine yapılan çalışmalar Iverson'un yapmış olduğu çalışmalara dayanmaktadır. Iverson, platin, altın, magnezyum, demir, yumuşak çelik ve çinko gibi çeşitli elektrotların kendileriyle galvanik eşleştirme yapıldıklarında aralarında ölçülen potansiyellerin titreşimli olduğunu bulmuştur. Alüminyum ve magnezyumda 100 mV'dan daha büyük genlikli ve frekansı 1-2 Hz olan titreşimli ölçümler elde edilmiştir. Demir, çelik ve çinko ise genliği 50-60 mV arasında değişen, frekansı 0,2-0,6 Hz olan titreşimler vermektedir. İki platin elektrot arasındaki potansiyel de titreşimli olmakla beraber, genliği korozyona uğrayan elektrotlarla karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır (62).

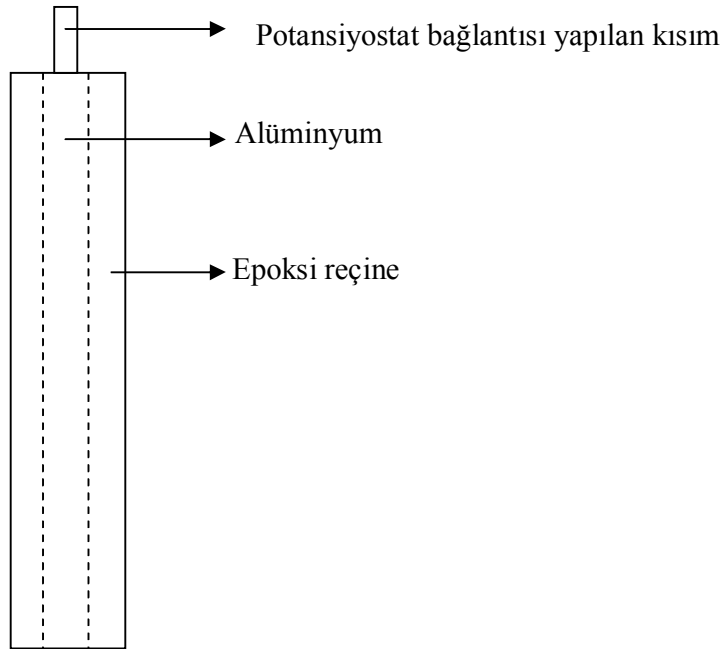
Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniğinde oluşan titreşimlerin nedeni Iverson'a göre, elektrotların korozyonu sırasında anodik ve katodik reaksiyonların lokal olarak farklı yerlerde meydana gelmesi sonucu yüzeydeki farklı bölgelerin farklı elektrik yükü ile yüklenmesidir. Farklı yüke sahip bölgeler arasında yük geçişinin olması, potansiyel veya galvanik akımda titreşimlere neden olmaktadır (62).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Malzemeler

5.1.1. Alüminyum çalışma elektrodu

Kaplama ve korozyon testlerinde çalışma elektrodu olarak $0,3 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip, Çizelge 5.1’de kimyasal bileşimi verilen, 1000 serisi, dövme alaşımı alüminyum silindirik çubuk kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun kaplama yapılacak yüzeyi açık kalacak şekilde diğer yüzeyler Şekil 5.1’de görüldüğü gibi epoksi reçine, sertleştirici ve hızlandırıcı karışımı kullanılarak soğuk gömme yöntemi ile yine silindirik şekilde kapatılmıştır. Polianilin boyalı astar kaplama olarak kullanılması ile ilgili çalışmalarda ise $9 \times 2 \times 1 \text{ cm}$ ebatında 1000 serisi, hadde (dövme) alüminyum levhalar kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Alüminyum çubuk çalışma elektrodunun şekli

Çizelge 5.1. Alüminyum çalışma elektrodunun kimyasal bileşimi (%Ağırlık)

Al	Fe	Si	Mn	Cu
99,58	0,30	0,09	0,02	0,01

5.1.2. Karşı elektrot

Karşı elektrot olarak 1 cm² yüzey alanına sahip platin levha kullanılmıştır. Platin levhaya bağlı iletken tel ise çözeltinin temas etmeyeceği şekilde cam boru içinden geçmektedir.

5.1.3. Referans elektrot

Deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.

5.1.4. Kaplama ve korozyon hücresi

İletken polimer kaplama çalışmalarında ve korozyon testlerinde 300 mL'lik, çok ağızlı, pyrex camdan yapılmış hücre kullanılmıştır. Hücrenin üst kısmından alüminyum çalışma elektrodu, yan boyunlardan ise platin karşı elektrot ve referans elektrot daldırılmıştır.

5.1.5. Kimyasal maddeler

Kaplama çalışmalarında Merck firmasından temin edilen anilin, okzalik asit, korozyon testlerinde ise sodyum klorür kullanılmıştır.

5.2. Kullanılan Cihazlar

5.2.1. Potansiyostat

Kaplama ve korozyon test çalışmalarında VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4) marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz Resim 5.1’de görülmektedir. Cihazın teknik özellikleri ise Çizelge 5.2’de verilmektedir. Bu cihaz VoltaMaster 4 programı ile donanımlı olan bir bilgisayara bağlı olup, deneysel çalışmaların kontrolü bu bilgisayardan yapılmaktadır.



Resim 5.1. VoltaLab 40 potansiyostat cihazının fotoğrafı

Çizelge 5.2. VoltaLab 40 potansiyostat cihazının teknik özellikleri

Voltametrik Özellikler	
Uygulanabilen maksimum voltaj	± 30 V
Maksimum akım çıkışı	± 1 A
Maksimum polarizasyon voltajı	± 15 V
Ölçülebilen en hassas akım	30 pA
Ölçülebilen en hassas potansiyel	60 μ V
Tarama Performansı	
Ölçüm periyodu	500 μ s
Maksimum tarama hızı	20 V/s
Elektrokimyasal Empedans	
Maksimum frekans	100 kHz
Minimum frekans	1 mHz

5.2.2. Optik mikroskop

Numunelerin yüzey incelemelerinde ve yüzey mikro fotoğraflarının çekilmesinde SOIF XJP-6A marka optik mikroskop kullanılmıştır.

5.2.3. Taramalı elektron mikroskobu

Numunelerin yüzey incelemelerinde ve ara yüzey incelemelerinde JEOL JSM-6360 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

5.2.4. X Işınları analiz (XRD) cihazı

Numunelerin X ışınları analizi çalışmalarında Bruker AXS marka, D8 Discover model XRD cihazı kullanılmıştır.

5.3. Metod

5.3.1. İletken polimer kaplama çalışmaları

İletken polimer kaplama deneyleri, içine elektrolit çözeltisi konulan deney hücresine çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrot yerleştirildikten sonra Voltalab 40 potansiyostat cihazına gerekli bağlantılar yapılmış, VoltaMaster 4 programı ile bilgisayardan istenilen deney parametreleri (potansiyel aralığı, potansiyel veya akım değerleri) girilerek kaplama deneyleri yapılmıştır. Kaplama öncesi, alüminyum çalışma elektrodunun yüzeyine zımparalama işlemi uygulanmıştır.

5.3.2. Kromatlama çalışmaları

İletken polimer kaplanmış numuneler ile karşılaştırma yapmak üzere bir kısım numuneye de kromatlama işlemi yapılmıştır. Kromatlama işlemi, 0,2 M kromik asit çözeltisinde numunelerin 800 mV sabit potansiyelde 15 dakika bekletilmesi ile

gerçekleştirilmiştir. Kromatlama işlemlerinde de, iletken polimer kaplama işlemlerindeki deney düzenekleri kullanılmıştır.

5.3.3. Korozyon deneyleri

Polianilin ile kaplanmış alüminyum numunelere, kaplamanın korozyona karşı etkinliğinin belirlenebilmesi için korozyon testleri uygulanmıştır. Korozyon dirençlerinin karşılaştırılması amacı ile yüzeyine kromatlama yapılmış alüminyum ve herhangi bir işlem yapılmayan alüminyuma da aynı şartlarda korozyon testleri uygulanmıştır. Korozyon testlerinin uygulandığı numuneler ve özellikleri Çizelge 5.3'te verilmektedir. Kolaylık olması açısından korozyon test sonuçları ile ilgili grafiklerde, Çizelge 5.3'te verilen numune kod isimleri kullanılmıştır.

Çizelge 5.3. Korozyon testleri yapılan alüminyum çubuk numuneler ve özellikleri

Numune Adı	Numune Özelliği
A numunesi	Herhangi bir işlem yapılmamış alüminyum
B numunesi	0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 1400-1900 mV potansiyel aralığında polianilin kaplanmış alüminyum
C numunesi	0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde 1400-1900 mV potansiyel aralığında polianilin kaplanmış alüminyum
D numunesi	0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde 1400-1800 mV potansiyel aralığında polianilin kaplanmış alüminyum
E numunesi	Kromatlama yapılmış alüminyum

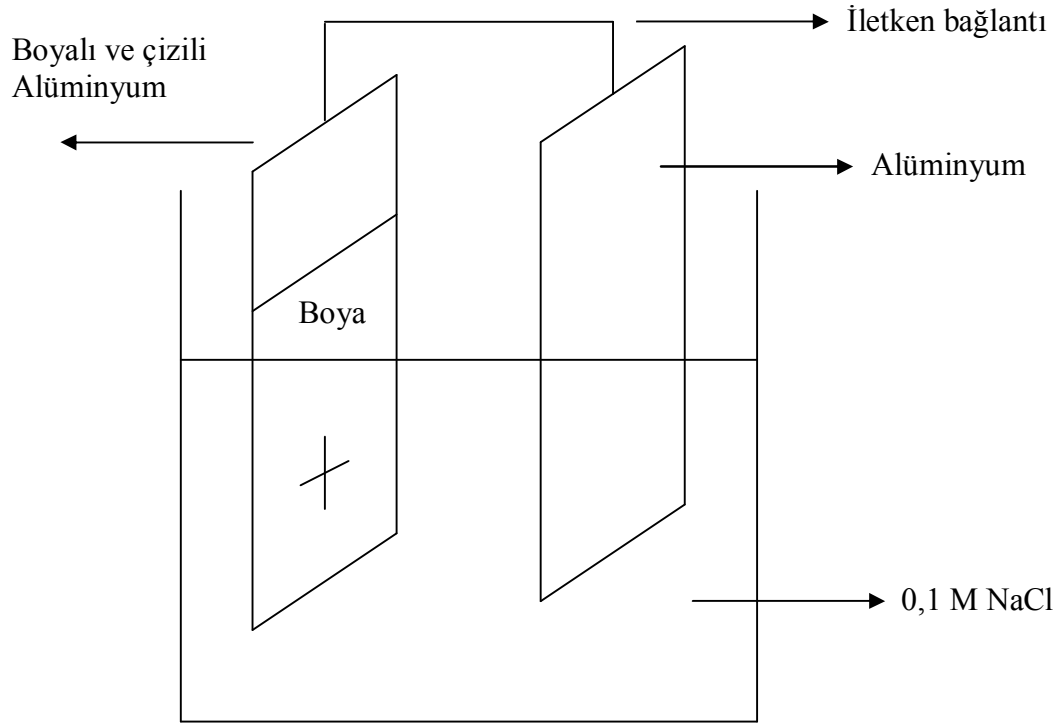
Korozyon testlerinde Voltalab 40 potansiyostat cihazı kullanılmıştır. İletken polimer kaplama yapılan, kromatlama yapılan ve işlem yapılmayan numunelerin korozyon testleri 0,1 M NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Numuneler 0,1 M NaCl çözeltisinde 10 dakika bekletildikten sonra ilk ölçümler yapılmış ve bu ölçümler 1.gün olarak adlandırılmıştır. Bundan sonra numuneler yine 0,1 M NaCl çözeltisi içinde sürekli olarak bekletilmiş, 2, 3, 5, 7 ve 9.günlerde ölçümler yapılmıştır. Ölçümlerde sıra ile

önce açık devre potansiyeli ölçümü, daha sonra empedans ölçümü yapılmış (20 kHz ile 50 mHz frekans aralığında), bundan sonra ise yüzeyi korozyona karşı zorlamak için -1600 mV'dan 300 mV'a kadar aşırı polarizasyon yapılmıştır. Yukarıda belirtilen günlerde aynı sıra ile ölçümler tekrarlanmıştır. Bu ölçümler sonucu VoltaMaster 4 programı ile bilgisayarda elde edilen veriler Excel programı ile grafik haline dönüştürülmüştür. Ayrıca numunelerin korozyon potansiyellerini ve korozyon akımlarını belirlemek için polarizasyon eğrilerinden Tafel eğrileri elde edilmiştir.

5.3.4. Polianilinin boya altı kaplama olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar

Boyama ile ilgili çalışmalarda alüminyum levha şeklinde, 3 tip numune hazırlanmıştır. Birinci tip numunelerde (P numunesi) boyama öncesi polianilin kaplama yapılmış, daha sonra boyama yapılmış, ikinci tip numunelerde (K numunesi) boyama öncesi kromatlama yapılmış, üçüncü tip numunelerde (Ç numunesi) ise alüminyum levhalara herhangi bir işlem yapılmadan boyama yapılmıştır. Boya yapılan yüzey 4x2 cm ebatındadır. Bu numuneler boyalı bölgede 1 cm genişliğinde (+) işareti şeklinde alüminyum yüzey açığa çıkacak şekilde çizilmiştir. Daha sonra Şekil 5.2'de görülen düzenekteki gibi numuneler yerleştirilmiştir.

Şekilde görülen düzenekte numunelerin (+) işaretli çizilmiş bölgenin üzerine kadar olmak üzere 0,1 M NaCl çözeltisinde 110 gün boyunca bekletilmiştir. Bu sürede aynı boyutta bir başka çıplak alüminyum levha da bakır bir bağlantı ile galvanik olarak bağlanmıştır. Bu bağlantıda, boyanın + şeklinde çizilmesi ile oluşan küçük anot yerleri, herhangi bir boyalı malzemede aşınarak korozyona zorlanan yerleri, karşıya bağlı boyasız alüminyum levha da aynı malzemenin anot ile elektronik ve anot çözeltisi ile iyonik olarak temasta olan, ancak korozyona daha dirençli kısımlarını temsil etmektedir. Aynı zamanda, küçük anot (boyalı alüminyum) büyük katot (boyasız alüminyum) etkisi ile olabilecek korozyon olaylarının daha hızlı olmasını sağlamaktır.



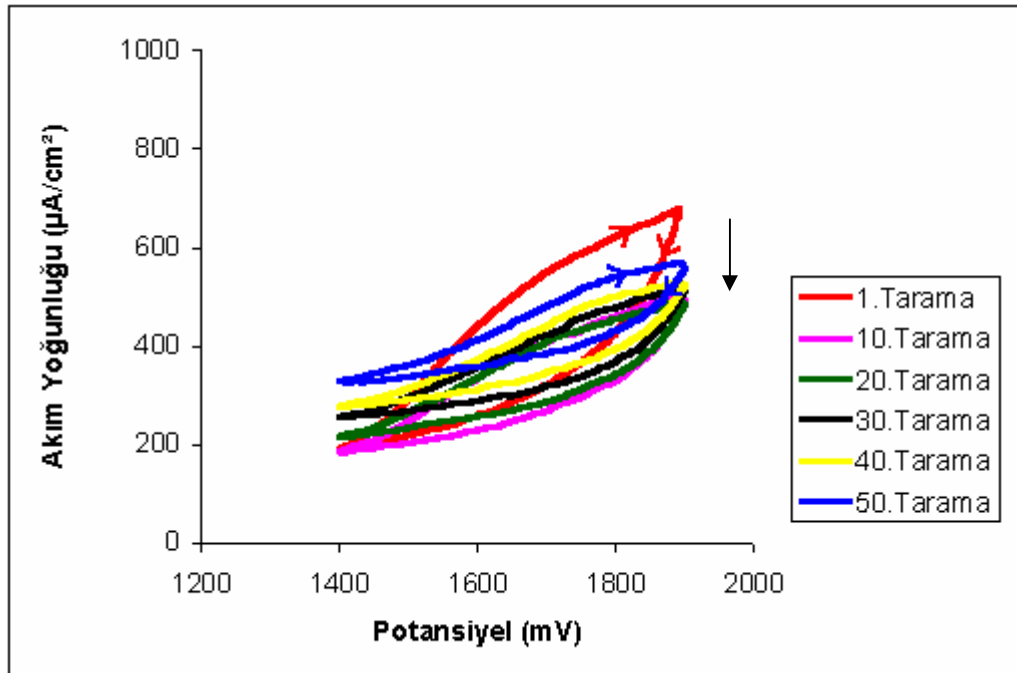
Şekil 5.2. Boyama yapılan alüminyum levha numunelerin tuzlu suda bekletildiği deney düzeneği

Şekil 5.2'deki gibi hazırlanan düzeneğe bekletilen numunelere, korozyon deneylerinin yapıldığı hücrede, Voltalab 40 potansiyostat cihazı kullanılarak değişik günlerde 5 dakika süre ile açık devre potansiyeli ve açık devre potansiyeli ölçümlerinden elde edilen maksimum ve minimum potansiyeller uygulanarak 3'er dakika süre ile akım ölçümleri yapılmış, daha sonra da akım zaman grafiklerinden eğrinin altındaki alan hesaplanarak geçen yük miktarları belirlenmiştir. Ölçümler, ilk hafta her gün, daha sonraki haftalarda ise artan periyotlarda yapılmıştır. 110 gün sonunda numunelere ayrıca iki yönlü olarak yapışma testleri uygulanarak, yapışma kayıpları belirlenmiştir. Ayrıca bazı numunelere de X-ışınları analizleri yapılmıştır.

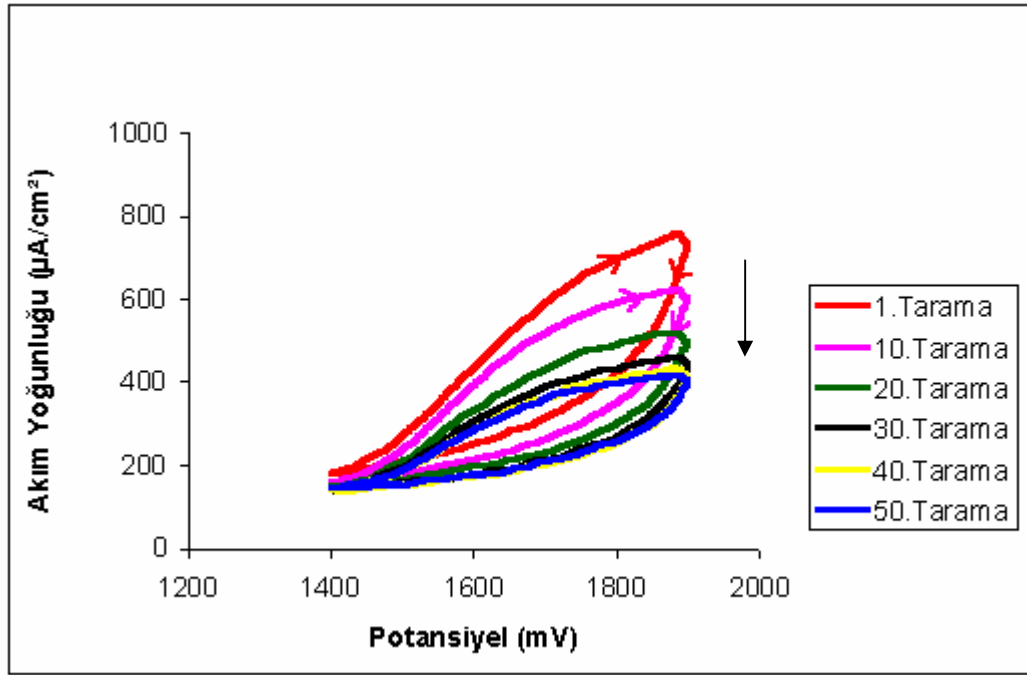
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Alüminyum Yüzeyinde Polianilin Kaplama Çalışmaları

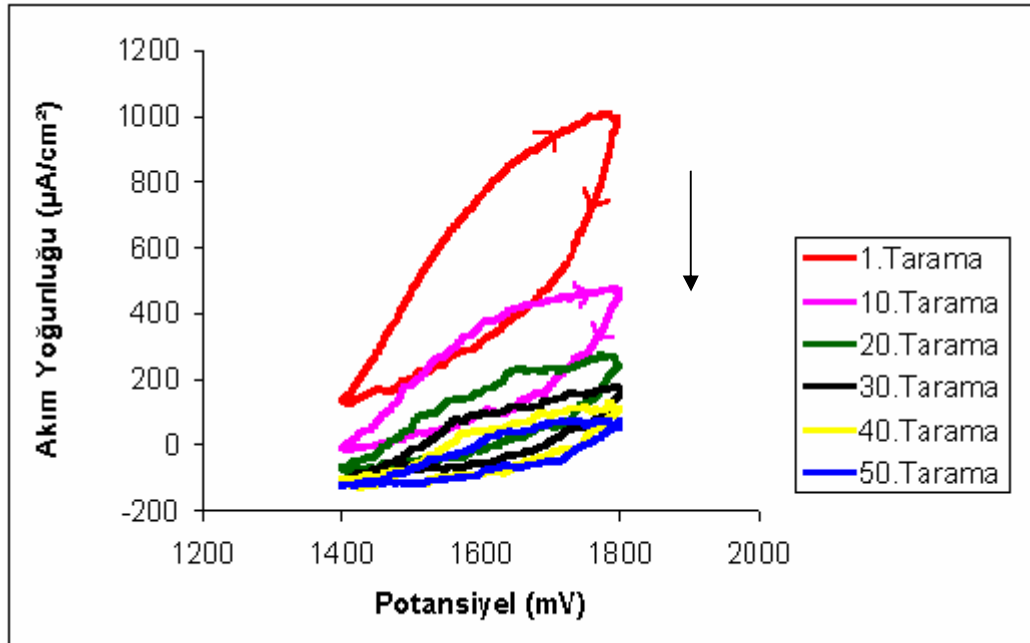
Yapılan ön çalışmalar sonucunda alüminyumun polianilin ile kaplanabilmesi için uygun ortam olarak okzalik asit + anilin çözeltisi belirlenmiştir. Bu çözeltide asit konsantrasyonu ancak 0,3 M, anilin monomer konsantrasyonu ise 0,1 M ve 0,2 M olduğunda kapatıcı ve yapışkanlığı iyi polianilin kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama çalışmalarında sabit potansiyel ve sabit akım yöntemi uygulandığında herhangi bir kaplama elde edilemezken, potansiyel taraması yöntemi uygulandığında alüminyum yüzeyinde polianilin kaplama elde edilebilmiştir. Potansiyel taraması yönteminde uygun şartlardaki kaplamalar, 1400-1900 mV ve 1400-1800 mV potansiyel aralığında gerçekleştirilebilmiştir. Tarama hızı ise 20 mV/s olarak uygulanmıştır. Şekil 6.1'de 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde, Şekil 6.2'de 0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde 1400-1900 mV potansiyel aralığında, Şekil 6.3'de ise 0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde 1400-1800 mV aralığında polianilin kaplanan alüminyumun akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri görülmektedir.



Şekil 6.1. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde kaplanan numunenin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği (1400-1900 mV arası tarama)



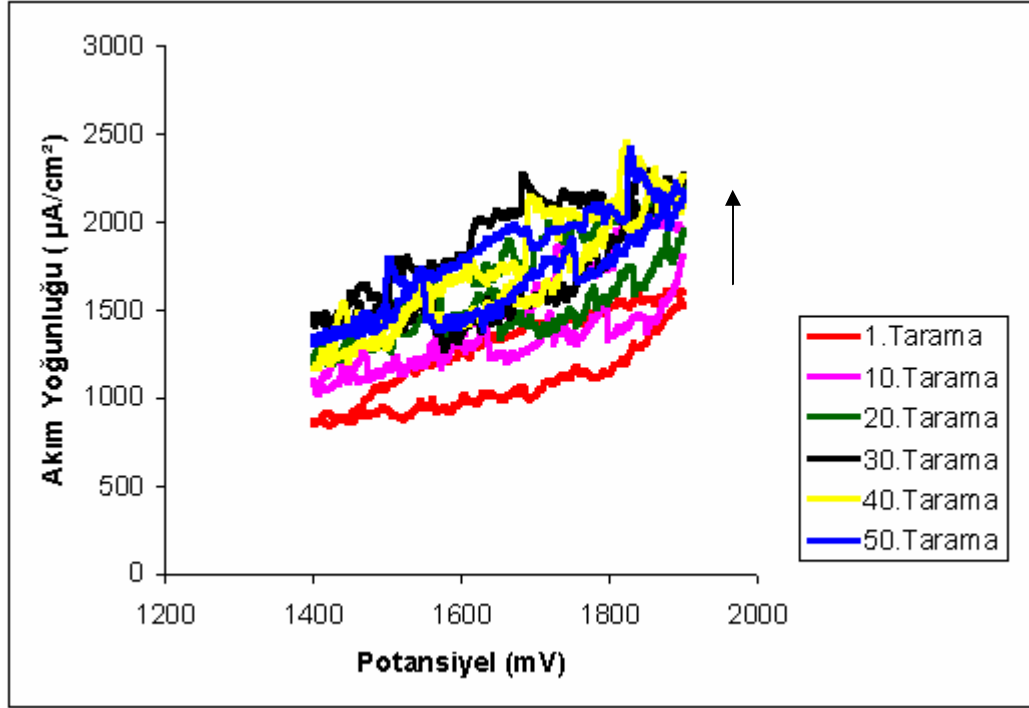
Şekil 6.2. 0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde kaplanan numunenin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği (1400-1900 mV arası tarama)



Şekil 6.3. 0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin çözeltisinde kaplanan numunenin akım yoğunluğu-potansiyel grafiği (1400-1800 mV arası tarama)

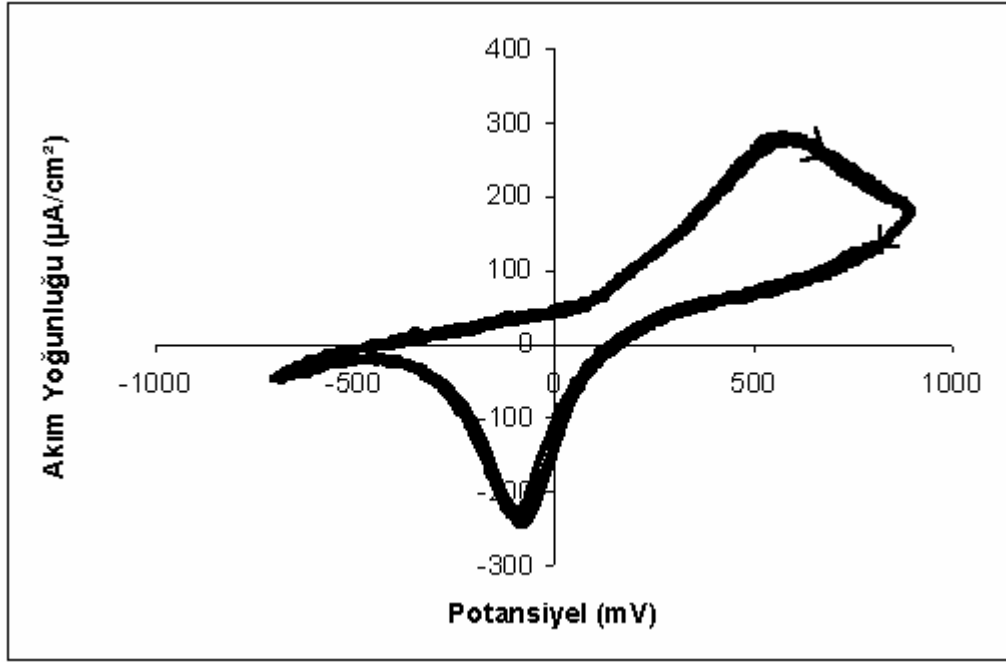
Şekil 6.1-6.3'deki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri incelendiğinde eğrilerin birbirlerine yakın benzerlikte olduğu görülmektedir. Bu eğrilerde 1 ile 50 arasında yapılan taramalarda sadece 1, 10, 20, 30, 40 ve 50. voltamogramları verilmiş olup, eğrinin karışmaması ve daha belirgin olarak görülebilmesi için ara voltamogramlar verilmemiştir. Bu üç eğride de görülen genel özellik, potansiyel tarama sayısı arttıkça akım yoğunluğunun düzenli olarak azalmasıdır. Özellikle 1. ve 10. tarama arasında, diğerlerine nazaran akım yoğunluğunda daha fazla bir azalma olurken, 10. taramadan sonra yüzey doluş oranı arttığı için akım yoğunluğundaki azalma daha düşük oranlarda olmuştur. 30. tarama ve 50. tarama arasında akım yoğunluğunun azalma miktarı daha da düşük değerlere ulaşmış, neredeyse voltamogramlar birbiri üzerine çakışacak hale gelmiştir. Anilin monomerleri içeren okzalik asit çözeltisinde bu şekilde sürekli yapılan potansiyel taramasında alüminyum yüzeyinde anodik yükseltgenme ile polianilin filmi oluştuğunda, devreden metalin iletkenliği yerine polimerin iletkenliğine bağlı olan akım değerleri okunmuştur. Voltamogramlar üzerindeki oklar eğrinin gidiş yönünü göstermekte olup, dönüş eğrisinin aşağıdan olması yani akım yoğunluğu küçülerek dönüşün olması, alüminyum yüzeyinin pasifleştiğini göstermektedir.

Şekil 6.4'te, anilin içermeyen 0,3 M okzalik asit çözeltisinde alüminyumun yine 1400-1900 mV potansiyel aralığında taranması sonucu elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerin anilin içeren okzalik asit çözeltisinde elde edilen eğrilerden (Şekil 6.1-6.3) temel farkı, potansiyel taraması arttıkça (korozyonun artışına bağlı olarak) akım yoğunluğunun da artmasıdır. Akım yoğunluğunun ani artış ve azalmalar göstererek yükselmesi, aşırı anodik koşullarda okzalatin yüzeye kazandırdığı pasif özelliğin bozulduğunu ve alüminyum yüzeyindeki korozyonun arttığını göstermektedir.

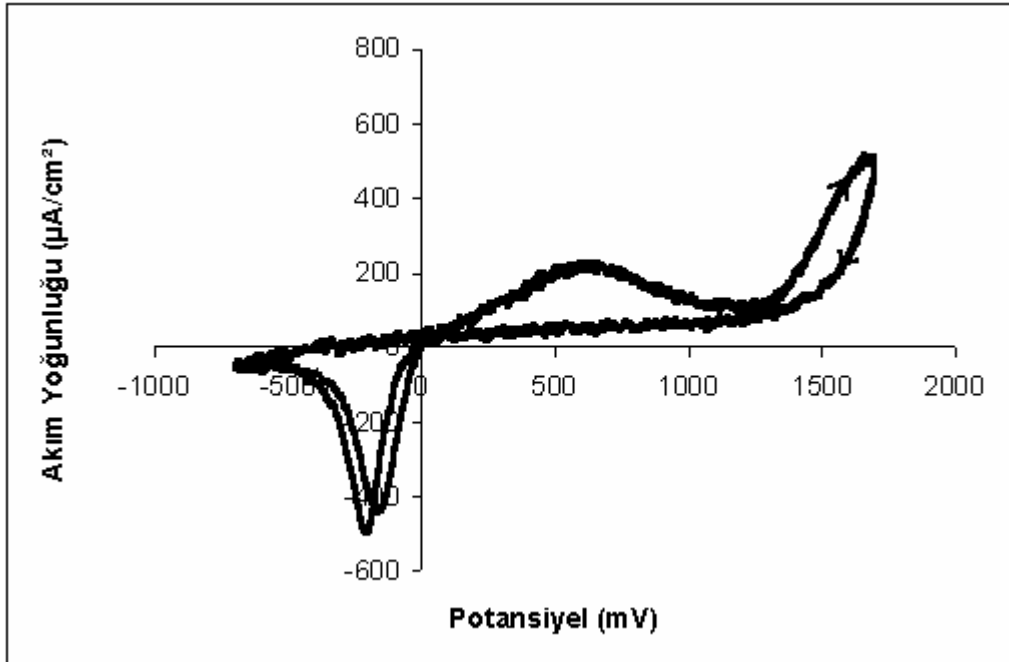


Şekil 6.4. Anilin içermeyen 0,3 M okzalik asit çözeltisinde alüminyumun akım yoğunluğu- potansiyel grafiği (1400-1900 mV)

Şekil 6.5 ve 6.6'da 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin konsantrasyonunda 1400-1900 mV potansiyel aralığında polianilin kaplanmış alüminyumun 0,1 M okzalik asit içinde değişik potansiyeller arasında 10 mV/sn tarama hızında elde edilen polarizasyon eğrileri görülmektedir. Şekil 6.5'deki taramada potansiyel aralığı -700 mV ile 900 mV arasında, Şekil 6.6'daki taramada ise potansiyel aralığı -700 ile 1700 mV aralığında tutulmuştur.



Şekil 6.5. Polianilin kaplanmış alüminyum numunenin 0,1 M okzalik asitte -700 mV ile 900 mV arasında akım yoğunluğu-potansiyel grafiği



Şekil 6.6. Polianilin kaplanmış alüminyum numunenin 0,1 M okzalik asitte -700 mV ile 1700 mV arasında akım yoğunluğu-potansiyel grafiği

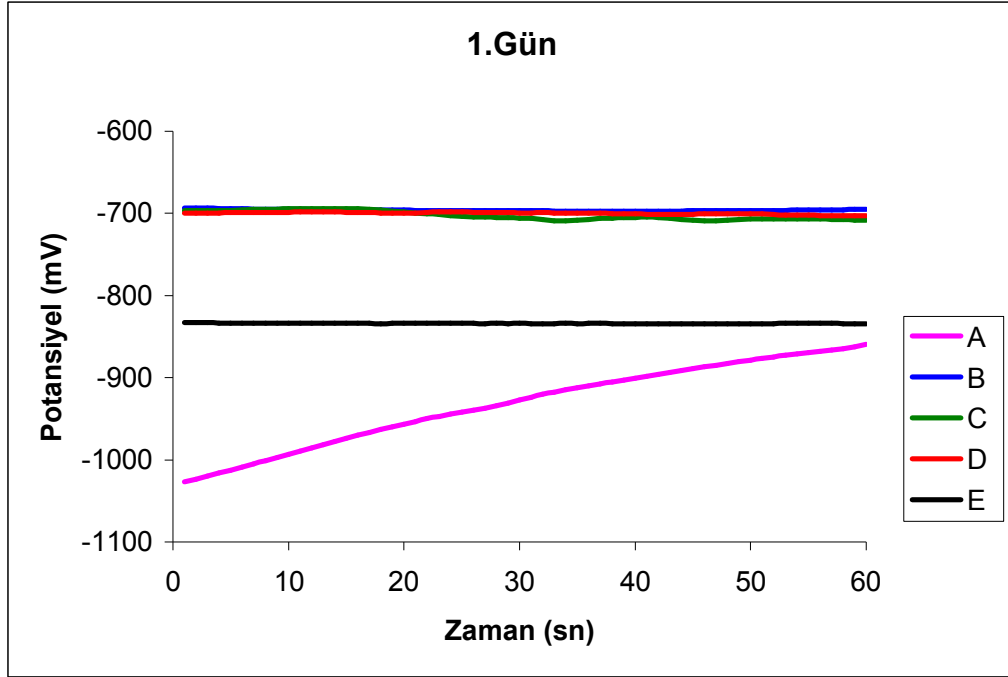
Şekil 6.5 ve 6.6’da verilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinde 200 mV civarında başlayan bir anodik pik ve -400 mV civarında başlayan bir katodik pik görülmektedir. Akundy (11), alüminyum ile ilgili bir çalışmada, benzer ortamda yapılan potansiyel taramasında 300 mV’da anodik bir pikin, -500 mV’da ise katodik bir pikin oluştuğunu bildirmektedir. Akundy’e göre oluşan anodik pikin sebebi, polianilin emeraldin formunun oluşumu olup, polianilin kaplamanın karakteristik özelliğidir. Katodik pik ise polimerik kaplamanın indirgenme pikidir. Şekillerdeki eğrilerde görülen anodik ve katodik piklerin Akundy’nin çalışmasında belirttiği pikler olduğu, oluşum sebeplerinin de polianilin emeraldin formunun oluşumu ve polimerik kaplamanın redoks özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.2. Korozyon Test Sonuçları ve Tartışılması

Çizelge 5.3’te özellikleri verilen alüminyum çubuk numunelere açık devre potansiyeli, polarizasyon ve empedans ölçümlerinin yapıldığı bir dizi korozyon testi uygulanmıştır. Bu elektrokimyasal ölçümlere dayalı korozyon testlerinin sonuçları günlere göre verilmektedir.

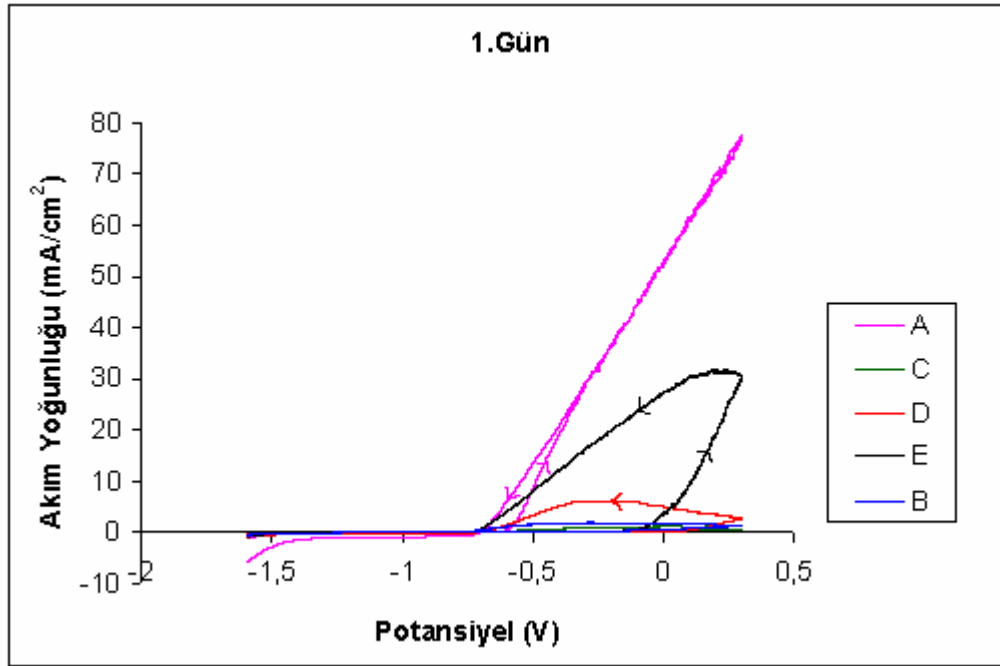
6.2.1. Birinci gün korozyon test sonuçları

Çizelge 5.3’te isimleri ve özellikleri verilen numunelerin birinci gün uygulanan korozyon test sonuçları Şekil 6.7-6.10’da verilmektedir. Şekil 6.7’de açık devre potansiyeli değişimleri, Şekil 6.8’de polarizasyon eğrileri, Şekil 6.9’da Tafel eğrileri ve Şekil 6.10’da empedans eğrileri görülmektedir.

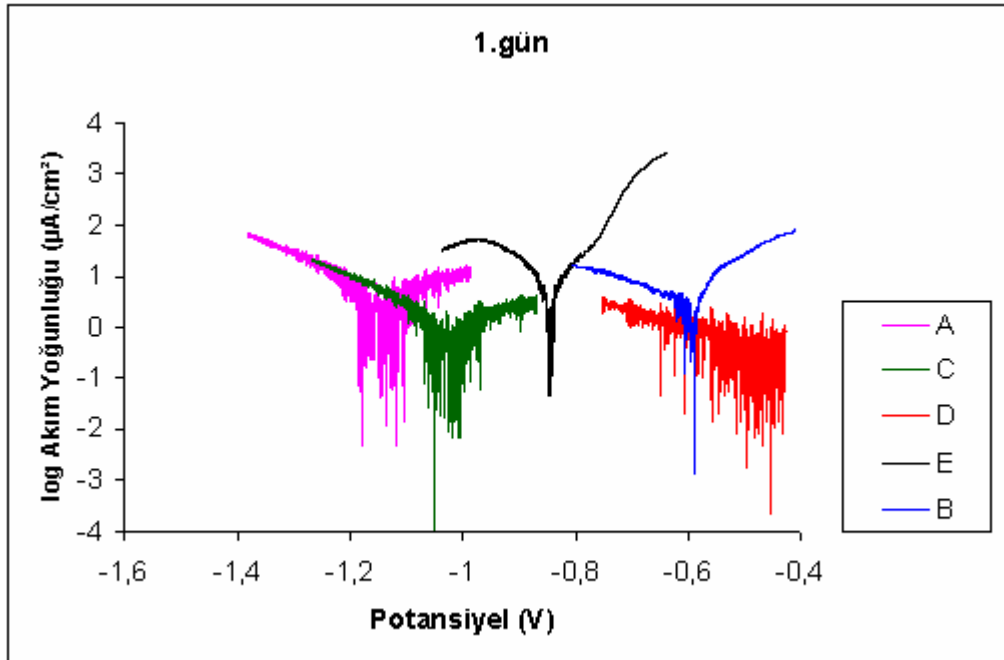


Şekil 6.7. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün açık devre potansiyeli değişimleri

Şekil 6.7'de verilmiş olan birinci gün açık devre potansiyeli ölçümlerinde üç değişik şartta polianilin kaplanan alüminyum numunelerin (B, C, D) açık devre potansiyellerinin -700 mV civarında olduğu görülmektedir. Birinci günde kromatlama yapılarak pasifleştirilen (E) ve ön işlemsiz (A) alüminyuma ait potansiyel değerleri, polianilin kaplamalardan daha negatiftir. Kromatlama yapılmış alüminyumun açık devre potansiyeli -830 mV civarında iken, işlem yapılmayan alüminyumda -1030 mV ile -870 mV arasında bir değişim olduğu görülmektedir. Açık devre potansiyeli değerlerinin daha pozitif yönde olması malzemenin korozyon direncinin daha iyi olduğunun bir göstergesi olmakla birlikte tek başına bir değerlendirme yapmak doğru olmamaktadır.

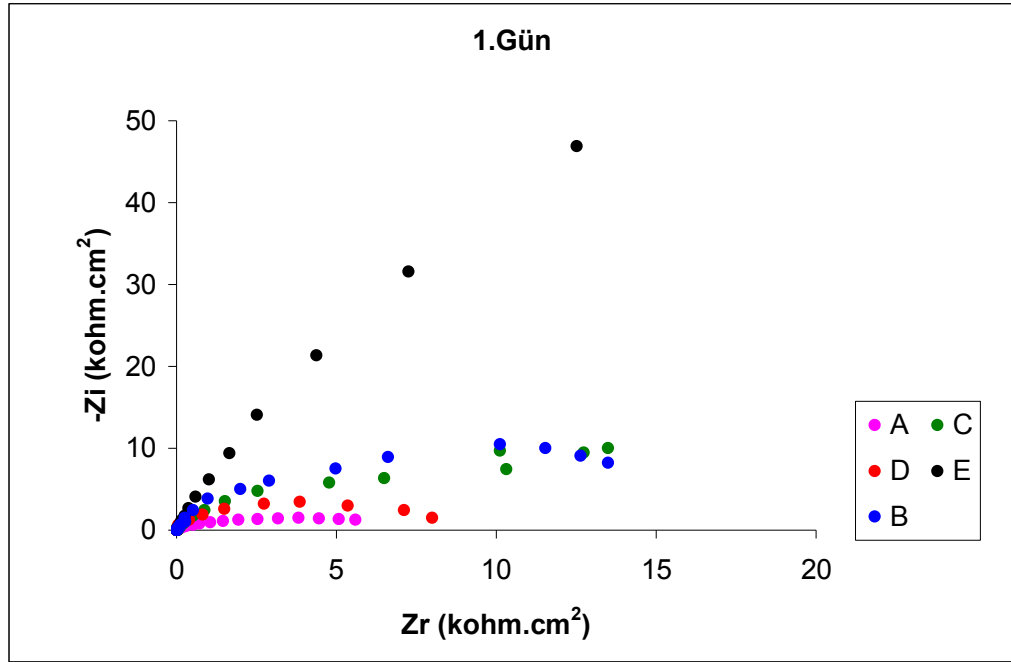


Şekil 6.8. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün polarizasyon eğrileri



Şekil 6.9. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün Tafel eğrileri

Şekil 6.8’de verilen birinci güne ait polarizasyon eğrilerinde kaplama yapılmayan alüminyum numunenin (A), anodik potansiyel değerlerinde çok yüksek akım yoğunluklarına ulaştığı dikkat çekmektedir. 300 mV potansiyel uygulandığında akım yoğunluğu yaklaşık 80 mA/cm^2 değerlerine varmıştır. İşlem görmemiş alüminyumda aynı polarizasyon potansiyelinde akım yoğunluğunun diğer örneklerle göre aşırı yüksek olması, şiddetli korozyon olduğunun bir ifadesidir. Polianilin kaplı B, C, D numunelerinde ise yüksek potansiyellerdeki akım yoğunluğu değerleri çok düşük olup 300 mV potansiyel için $1\text{-}2 \text{ mA/cm}^2$ seviyelerindedir. Kromatlama yapılmış E numunesi ise polarizasyon sırasında oldukça yüksek akım değerleri göstermektedir. Bu arada geniş histerisis halkaları da kromatlanmış alüminyumun işlemsiz alüminyum gibi çukur korozyonuna çok uygun olduğunu gösterir. Bu eğriler aynı güne ait açık devre potansiyeli eğrileri ile paralellik göstermektedir. Birinci gün polarizasyon eğrilerinden elde edilen Tafel eğrilerinde (Şekil 6.9), kaplama işlemi yapılmayan alüminyumun (A) korozyon potansiyelinin en negatif olduğu, polianilin kaplama yapılmış olan numunelerden B ve D numunelerinin ise korozyon potansiyellerinin en pozitif değerlerde olduğu görülmektedir.

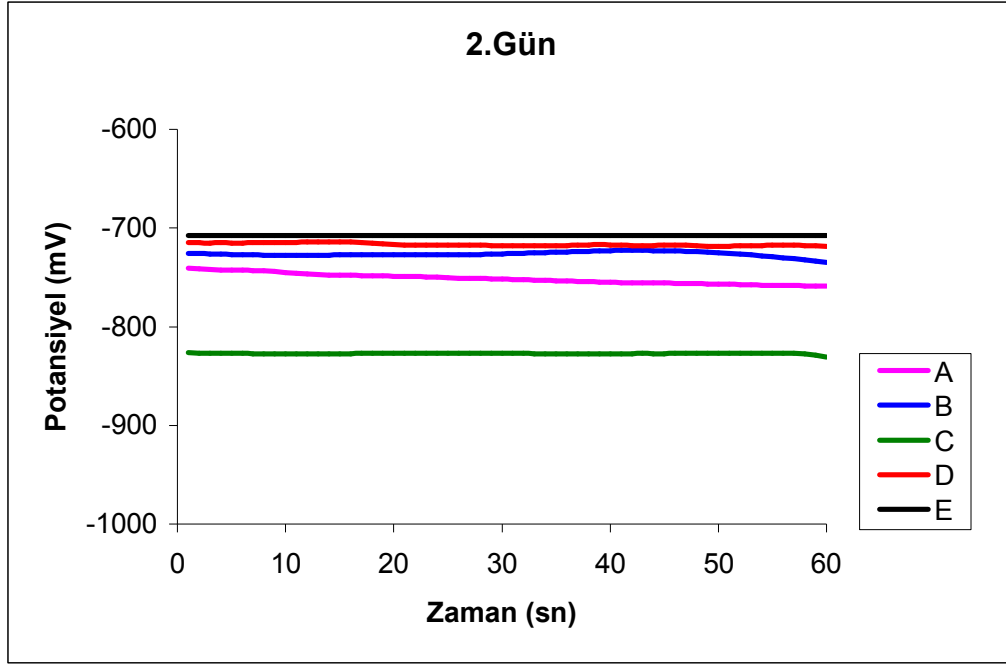


Şekil 6.10. Çizelge 5.3’te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin birinci gün empedans eğrileri

Şekil 6.10'da numunelerin birinci günü yapılan empedans ölçüm sonuçları verilmektedir. Empedans sonuçlarının değerlendirilmesinde, düşük frekanslardaki reel Z (Z_r) değerleri önemlidir. Bir malzeme düşük frekanslarda yüksek Z_r değeri gösteriyorsa yüzeyin korozyona karşı direnci iyi demektir. Yani empedans ölçümlerinde empedans halkalarının daha geniş olması malzemenin korozyona karşı direncinin iyi olduğunu göstermektedir. Yatay ekseninde sağa doğru gittikçe okunan empedans değerleri giderek küçülen frekanslarda okunan empedans değerleridir. Empedans halkalarında sağdaki en son nokta, en düşük frekansta yapılan ölçüm sonucudur. Şekilde görülen birinci gün empedans ölçümlerinde, en geniş halkayı kromatlama yapılmış alüminyum vermektedir. Kaplama yapılmayan alüminyum ise en küçük halkayı oluşturmuştur. Birinci gün yapılan ölçümlerde empedans halkalarının henüz tam oluşmadığı da görülmektedir. Polianilin kaplı numunelerde halkanın oluşumu diğerlerine göre daha düzgün olmuştur. Polianilin kaplı numunelerin birinci gün empedans halkaları birbirine yakın olup B ve C numunelerinin halkalarının düşük frekanslarda daha geniş olduğu, yani Z_r değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre birinci gün empedans sonuçlarına göre korozyona karşı en iyi direnci kromatlama yapılmış alüminyum, en düşük direnci işlem yapılmamış alüminyum sergilerken, polianilin kaplanmış numuneler ise orta seviyelerde yer almıştır.

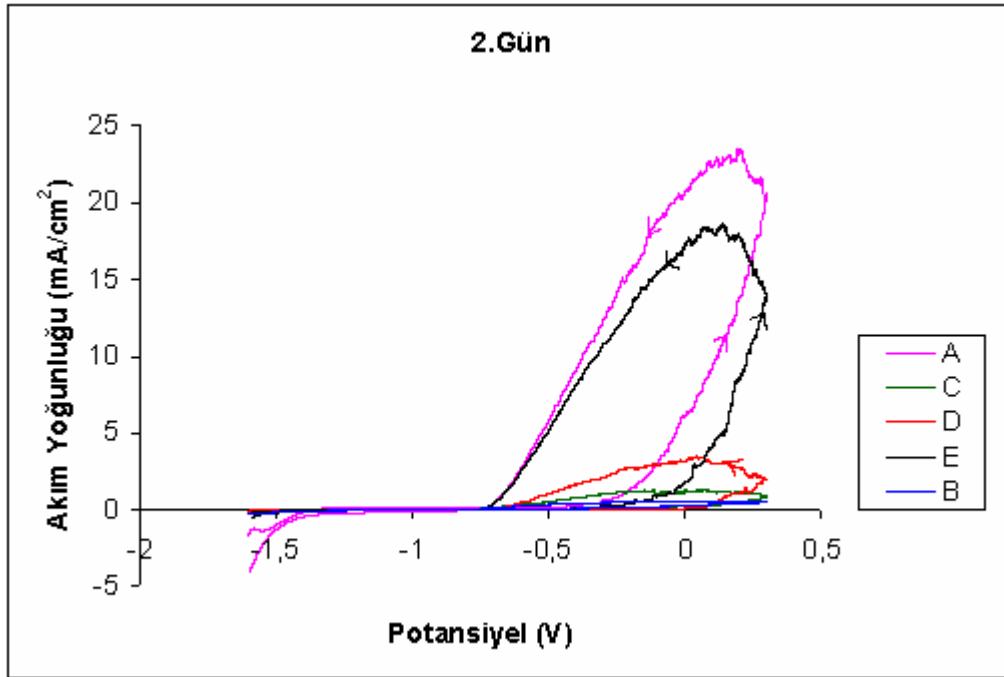
6.2.2. İkinci gün korozyon test sonuçları

İkinci gün yapılan korozyon testlerinin sonuçları Şekil 6.11-6.14'de verilmektedir. Şekil 6.11'de açık devre potansiyeli ölçüm sonuçları, Şekil 6.12'de polarizasyon eğrileri, Şekil 6.13'de polarizasyon eğrilerinden elde edilen Tafel eğrileri ve Şekil 6.14'de empedans eğrileri görülmektedir.

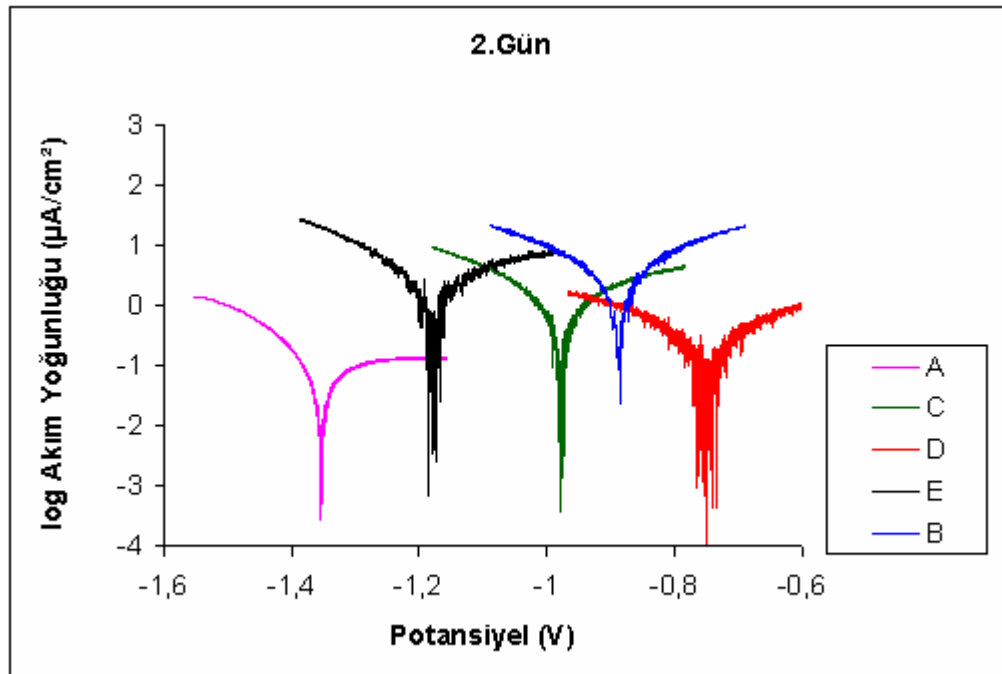


Şekil 6.11. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün açık devre potansiyeli değişimleri

İkinci gün yapılan açık devre potansiyeli değerlerine bakıldığında (Şekil 6.11) kromatlama yapılmış alüminyumda büyük bir değişim olduğu görülmektedir. Birinci gün -830 mV olan değer, ikinci günde pozitif yönde önemli bir değişim göstermiş ve -705 mV değerlerine kaymıştır. Polianilin kaplanmış olan B ve D numunelerinde ise fazla bir değişim olmamıştır. Buna karşın polianilin kaplı C numunesi -825 mV gibi daha negatif değerlere, A numunesi de -754 mV civarına kaymıştır. İşlem görmemiş alüminyum ve kromatlama yapılmış alüminyumun açık devre potansiyelleri pozitif yönde değişim gösterse de Şekil 6.12'de görülen polarizasyon eğrilerinde akım yoğunluklarının ve dolayısıyla korozyonun, polianilin kaplanmış numunelere göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 6.13'deki Tafel eğrilerinde de en negatif korozyon potansiyelleri yani en düşük korozyon dirençleri işlem görmemiş ve kromatlama yapılmış numunelerde görülmektedir.

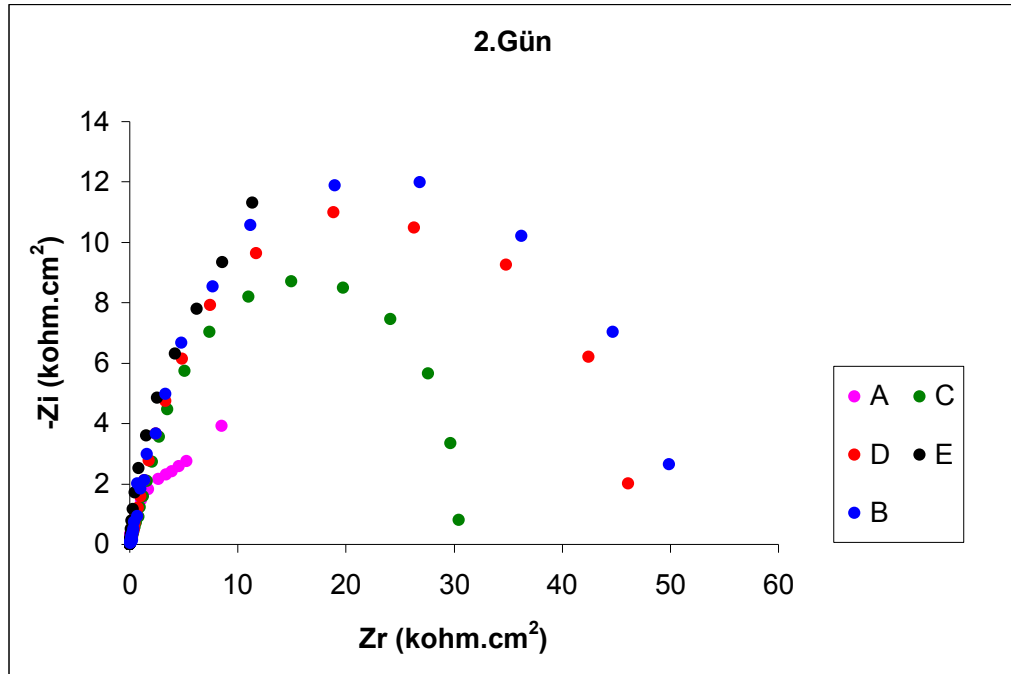


Şekil 6.12. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün polarizasyon eğrileri



Şekil 6.13. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün Tafel eğrileri

Şekil 6.12’de ikinci güne ait polarizasyon eğrileri birinci güne benzemektedir. Bu eğrilerde A numunesinde ve E numunesinde yüksek potansiyellerdeki akım yoğunluklarında birinci güne göre düşme olduğu görülmektedir. Fakat polianilin kaplanmış numuneler ile kıyaslandığında akım yoğunluğu değerleri yüksektir. Şekil 6.13’deki Tafel eğrilerinde işlem yapılmayan alüminyum (A) ve kromatlama yapılan alüminyum (E) daha negatif korozyon potansiyellerine sahip olup düşük korozyon direnci gösterirken, polianilin kaplı alüminyum numuneler (B, C, D) daha pozitif korozyon potansiyeli ve daha iyi korozyon direnci göstermişlerdir.



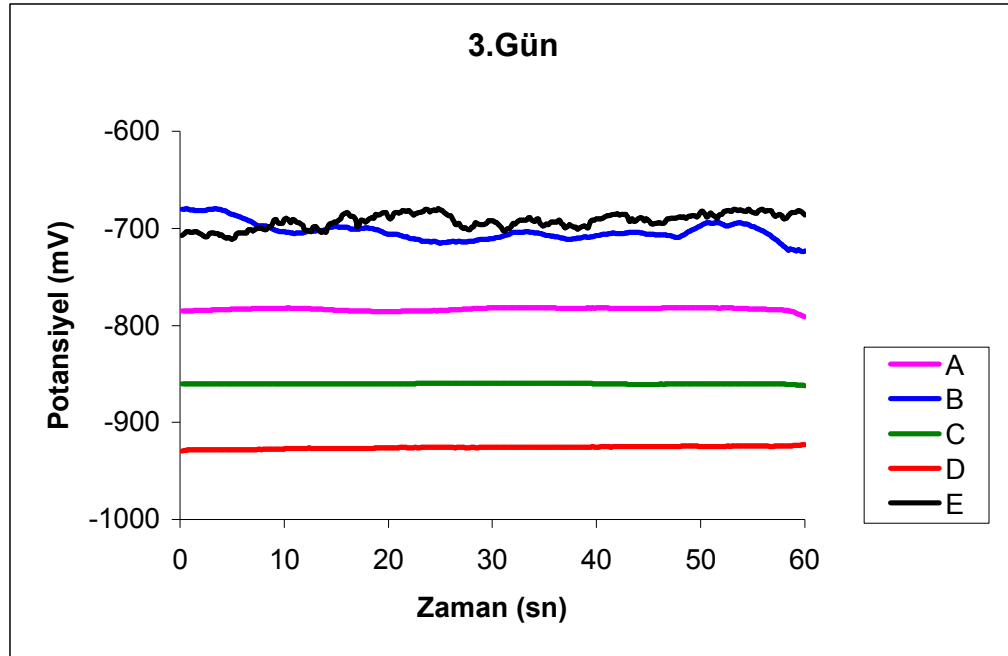
Şekil 6.14. Çizelge 5.3’te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin ikinci gün empedans eğrileri

Şekil 6.14’te ikinci gün empedans eğrilerinde, polianilin kaplama yapılmış numunelerin empedans halkalarının dairesel bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Kaplanmamış alüminyum burada da en düşük direnci gösterirken, kromatlama yapılmış alüminyumda birinci güne göre düşme olduğu görülmektedir. Polianilin kaplı numunelerde ise birinci güne göre direnç artışı olmuş, empedans halkaları genişlemiştir. Örneğin polianilin kaplı C numunesinin birinci gün en düşük frekansta 15 kohm.cm² olan Zr değeri ikinci günde 30 kohm.cm² değerine, polianilin kaplı D

numunesinin Z_r değeri 8 kohm.cm^2 den 46 kohm.cm^2 ye, polianilin kaplı B numunesinin değeri de 15 kohm.cm^2 den 50 kohm.cm^2 ye yükselmiştir.

6.2.3. Üçüncü gün korozyon test sonuçları

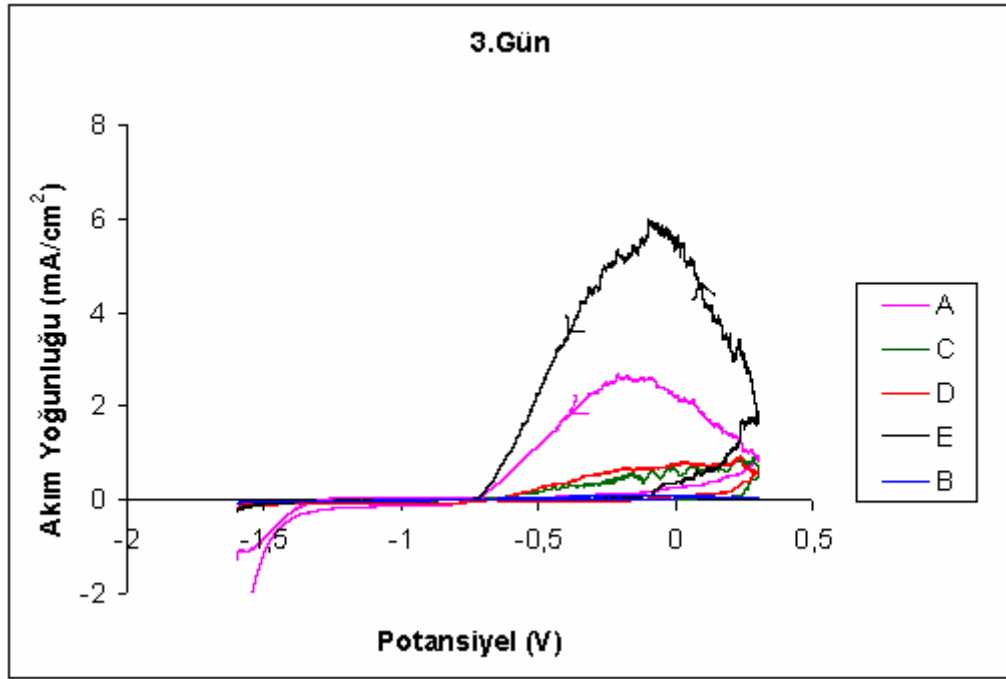
Üçüncü gün korozyon testlerinin sonuçları Şekil 6.15-6.18’de verilmektedir. Şekil 6.15’de açık devre potansiyeli değişimleri, Şekil 6.16’da polarizasyon eğrileri, Şekil 6.17’de Tafel eğrileri ve Şekil 6.18’de empedans eğrileri görülmektedir.



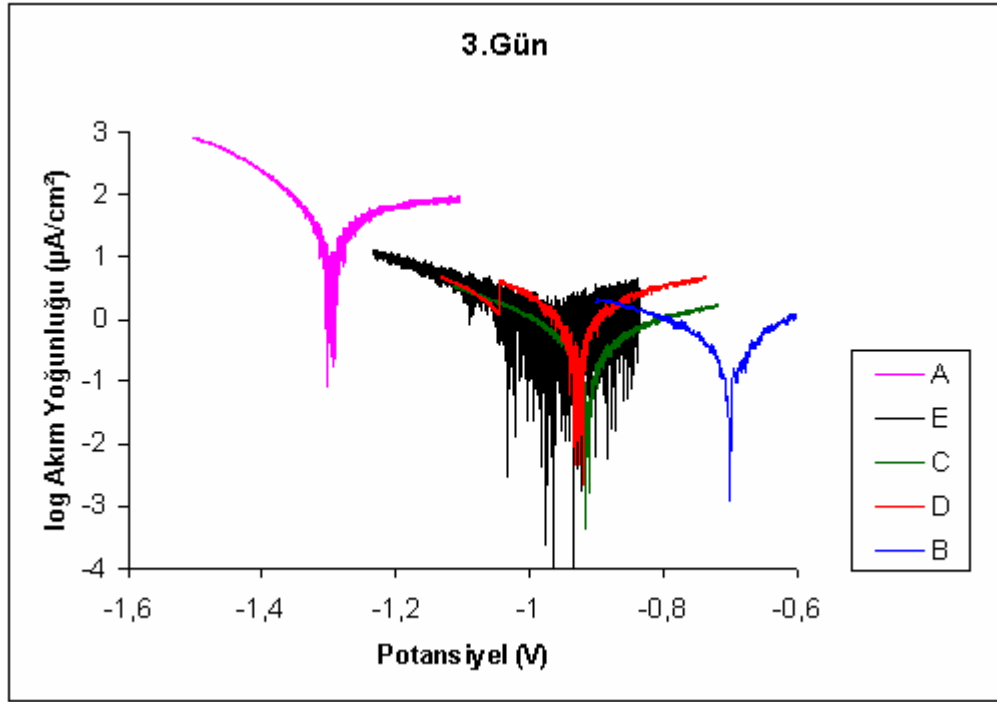
Şekil 6.15.Çizelge 5.3’te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün açık devre potansiyeli değişimleri

Şekil 6.15’de üçüncü gün yapılan açık devre potansiyeli ölçümlerinde polianilin kaplı B numunesinin ve kromatlama yapılmış E numunesinin en pozitif açık devre potansiyeli değerlerine sahip olduğu görülmektedir. D numunesi ise en negatif potansiyel değerlerini göstermiştir. Kromatlama yapılmış E numunesinin açık devre potansiyeli daha pozitif değerlerde olmasına rağmen Şekil 6.16 da görülen polarizasyon eğrilerinde, akım yoğunluğunun, işlem görmemiş alüminyumdan da yüksek olduğu görülmektedir.

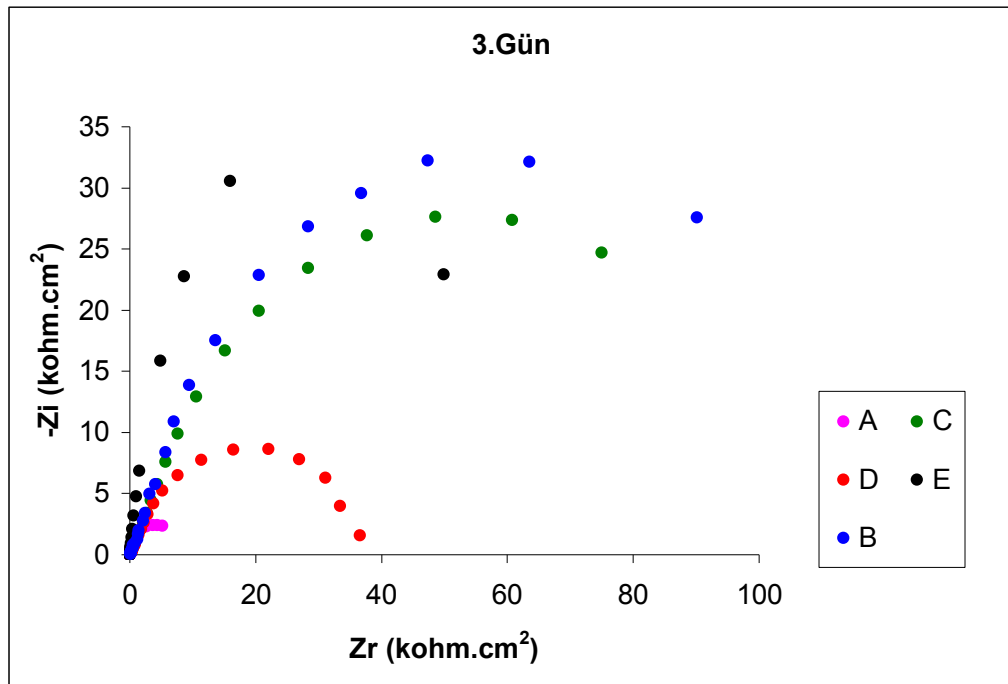
Şekil 6.16’da verilen polarizasyon eğrilerinde işlem görmemiş alüminyum ve kromatlama yapılmış alüminyumun akım yoğunluğu değerlerinde bir miktar daha düşme olmuştur. Fakat en düşük akım yoğunluğu değerleri yine polianilin kaplanmış numunelerde elde edilmiştir. Burada dikkat çekici nokta, kromatlanmış E numunesinin, işlem görmemiş A numunesine göre daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşmasıdır. Şekil 6.17’de verilen Tafel eğrilerinde en pozitif korozyon potansiyeli ve en düşük korozyon akımı değerleri yani en iyi korozyon direnci polianilin kaplı alüminyum numunelerde elde edilmiştir.



Şekil 6.16. Çizelge 5.3’te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün polarizasyon eğrileri



Şekil 6.17. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün Tafel eğrileri

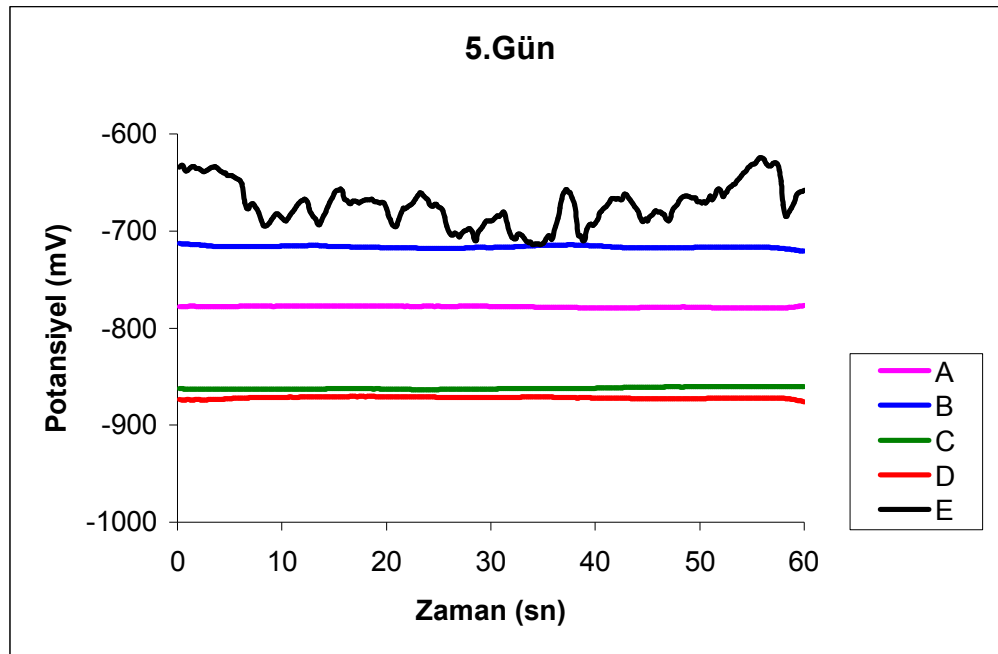


Şekil 6.18. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin üçüncü gün empedans eğrileri

Şekil 6.18’de görülen üçüncü günde yapılan empedans ölçümlerinde de kaplanmamış alüminyum en düşük direnci yani en küçük Z_r değerini göstermiştir. Kromatlama yapılmış alüminyum ise yüksek frekanslarda iyi direnç gösterirken düşük frekanslara doğru empedans halkasında bozulma olmuştur. Polianilin kaplı numuneler ise burada da iyi bir empedans halkası oluşturmuştur. Üçüncü günde polianilin kaplı D numunesinin yüzey direncinde düşme olmuş Z_r değeri 36 kohm.cm^2 ye düşmüştür. Polianilin kaplı C ve B numunelerinde ise yüzey direncinin artışı devam etmiştir. C numunesinde düşük frekans Z_r değeri 75 kohm.cm^2 , B numunesinde ise 90 kohm.cm^2 olarak belirlenmiştir.

6.2.4. Beşinci gün korozyon test sonuçları

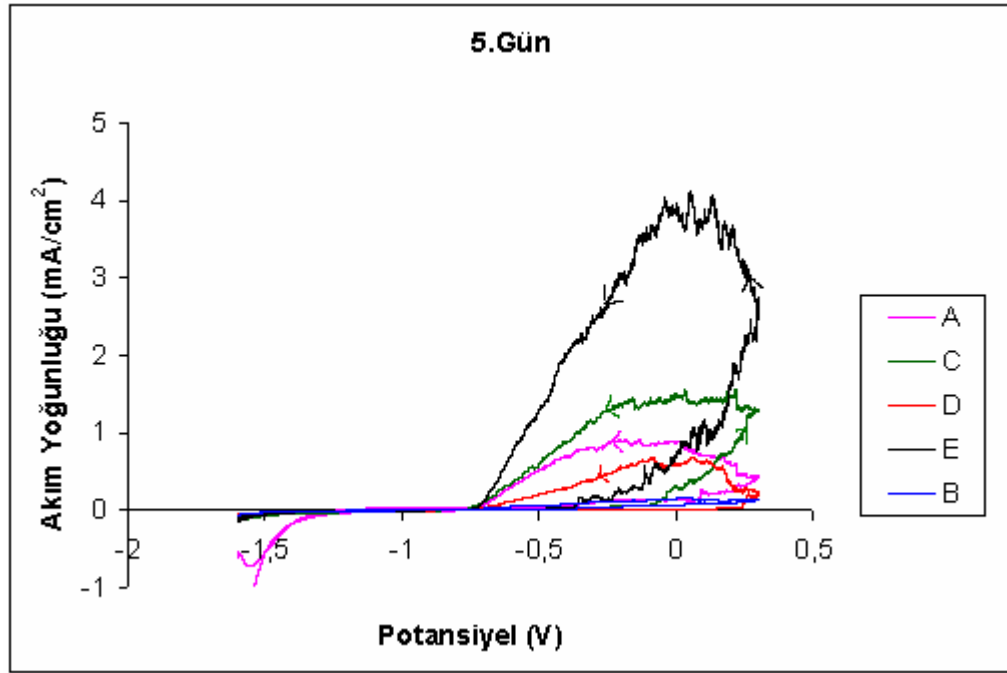
Beşinci gün yapılan korozyon testlerinin sonuçları Şekil 6.19-6.22’de verilmektedir. Şekil 6.19’da açık devre potansiyeli değişimleri, Şekil 6.20’de polarizasyon eğrileri, Şekil 6.21’de Tafel eğrileri ve Şekil 6.22’de empedans eğrileri görülmektedir.



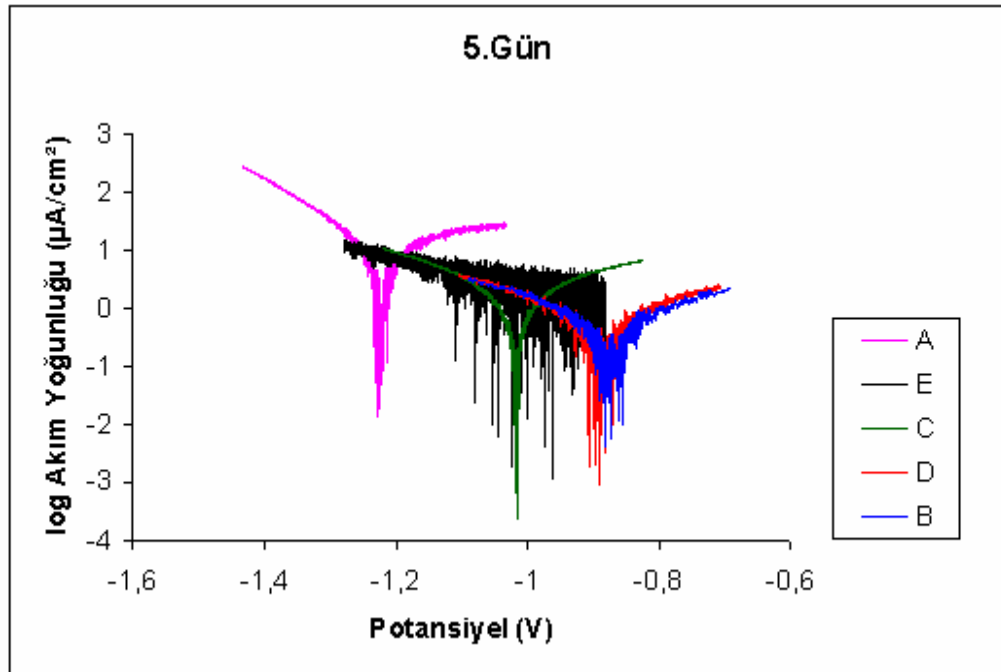
Şekil 6.19. Çizelge 5.3’te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün açık devre potansiyeli değişimleri

Şekil 6.19’da verilen beşinci güne ait açık devre potansiyeli grafiğine bakıldığında, üçüncü gün grafiğine benzediği görülmektedir. Farklı olarak D numunesinin açık devre potansiyeli pozitif yönde bir miktar değişim göstermiştir. Üçüncü ve beşinci günlerdeki bu grafiklerde E, B, A ve C numunelerinde ise açık devre potansiyellerinde çok küçük değişimler olmuştur. Kromatlama yapılmış E numunesi ve polianilin kaplanmış B numunesi en pozitif değerlere sahiptir. Özellikle beşinci günde kromatlı E numunesi en pozitif değerlere sahip olmasına rağmen, potansiyel değerlerinde iniş çıkışlar olduğu göze çarpmaktadır. Bunun nedeni, korozyon sonucu yüzeyin yıpranması ile farklı bölgelerin farklı elektrokimyasal özellikler göstermesi olabilmektedir.

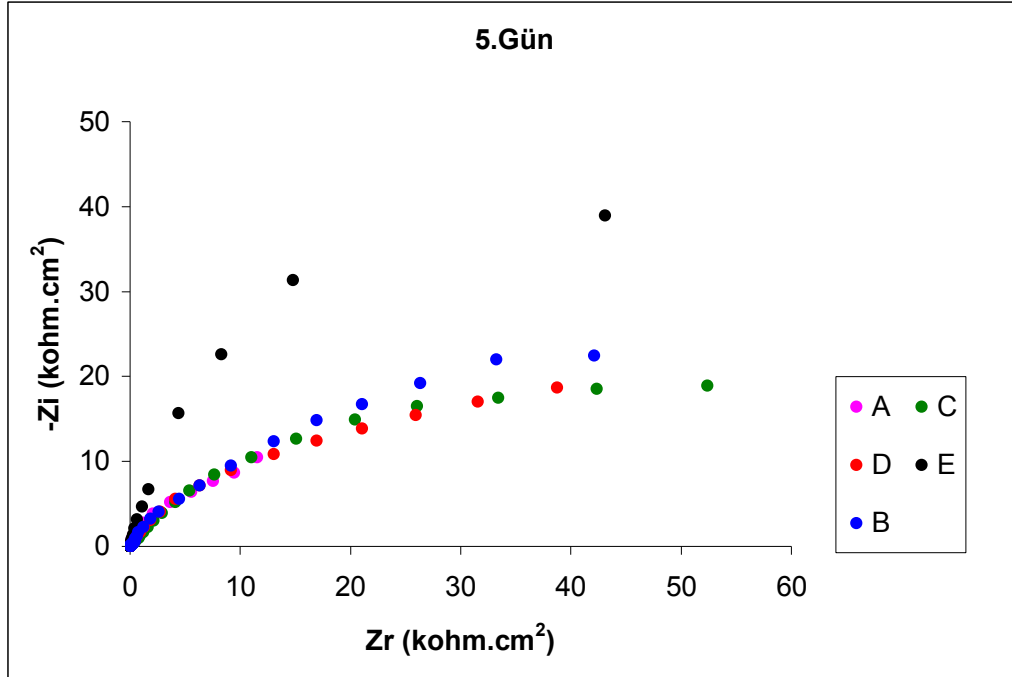
Şekil 6.20’de beşinci gün polarizasyon eğrilerinde işlem görmemiş alüminyum ve kromatlama yapılmış alüminyumun akım yoğunlukları değerlerinde bir miktar daha düşme olduğu görülmektedir. Polianilin kaplı numuneler ise yine kararlı şekilde akım yoğunlukları değerlerini korumuşlardır. Şekil 6.21’deki Tafel eğrilerinde, polianilin kaplanmış alüminyum numunelerin, işlem görmemiş ve kromatlanmış alüminyuma göre daha iyi korozyon direnci gösterdiği görülmektedir. Burada polianilin kaplanmış numunelerin hem korozyon potansiyellerinin daha pozitif, hem de korozyon akımlarının daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 6.20. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün polarizasyon eğrileri



Şekil 6.21. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün Tafel eğrileri

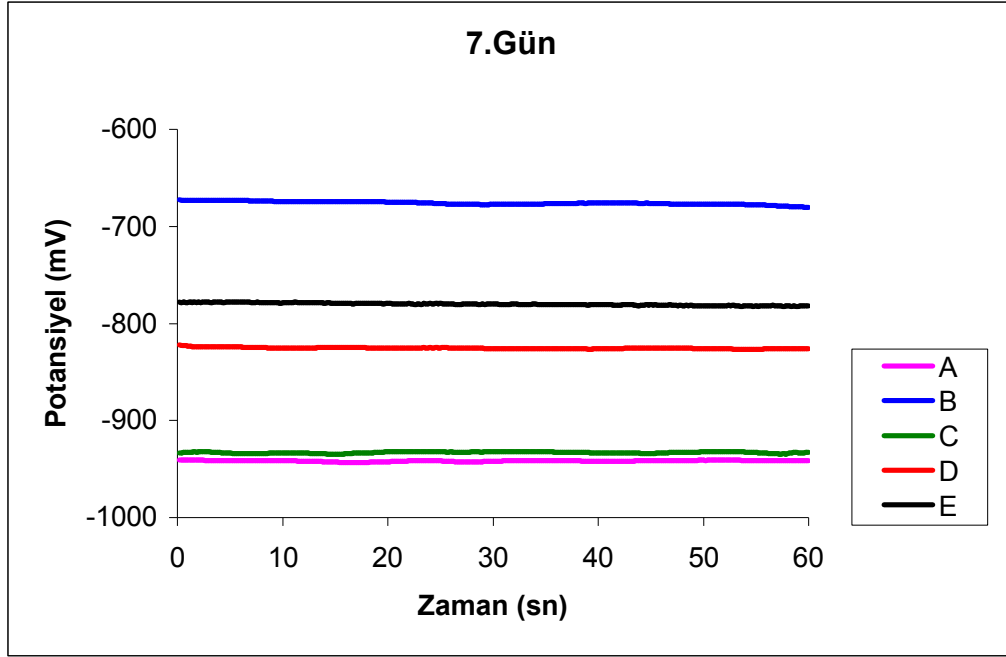


Şekil 6.22. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin beşinci gün empedans eğrileri

Şekil 6.22'de beşinci gün empedans eğrileri verilmektedir. Beşinci günde kaplanmamış alüminyumun direncinde önceki günlere göre artış olduğu görülmektedir. Kromatlama yapılmış numune en geniş empedans halkası oluştururken polianilin kaplı numunelerin dirençleri birbirine yakın olmuştur.

6.2.5. Yedinci gün korozyon test sonuçları

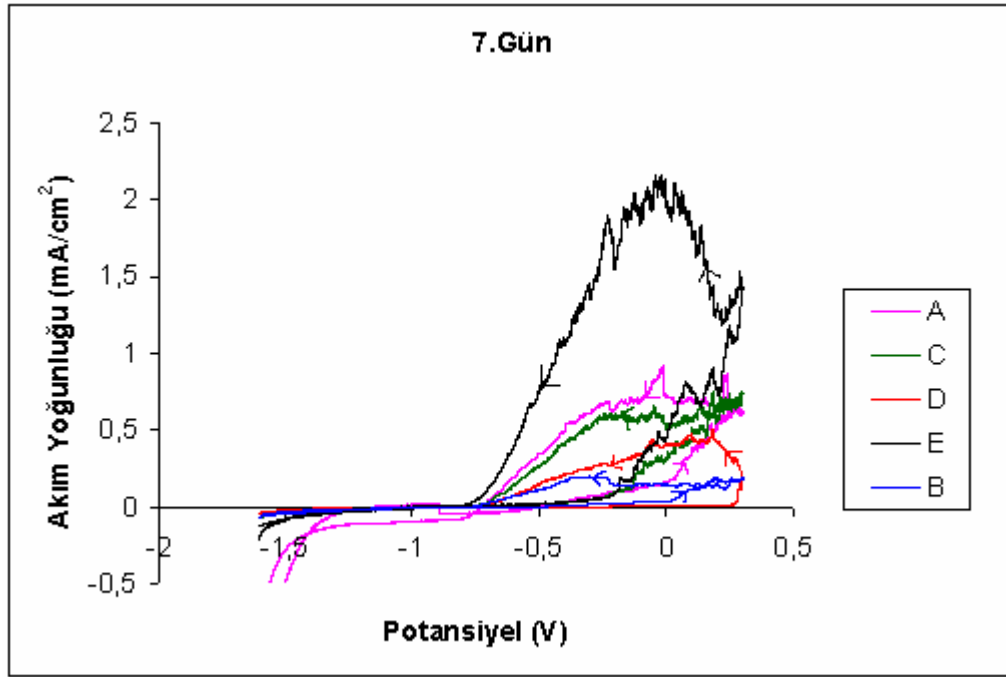
Yedinci gün yapılan açık devre potansiyeli ölçüm sonuçları Şekil 6.23'te, polarizasyon eğrileri Şekil 6.24'te, Tafel eğrileri Şekil 6.25'te ve empedans eğrileri Şekil 6.26'da verilmektedir.



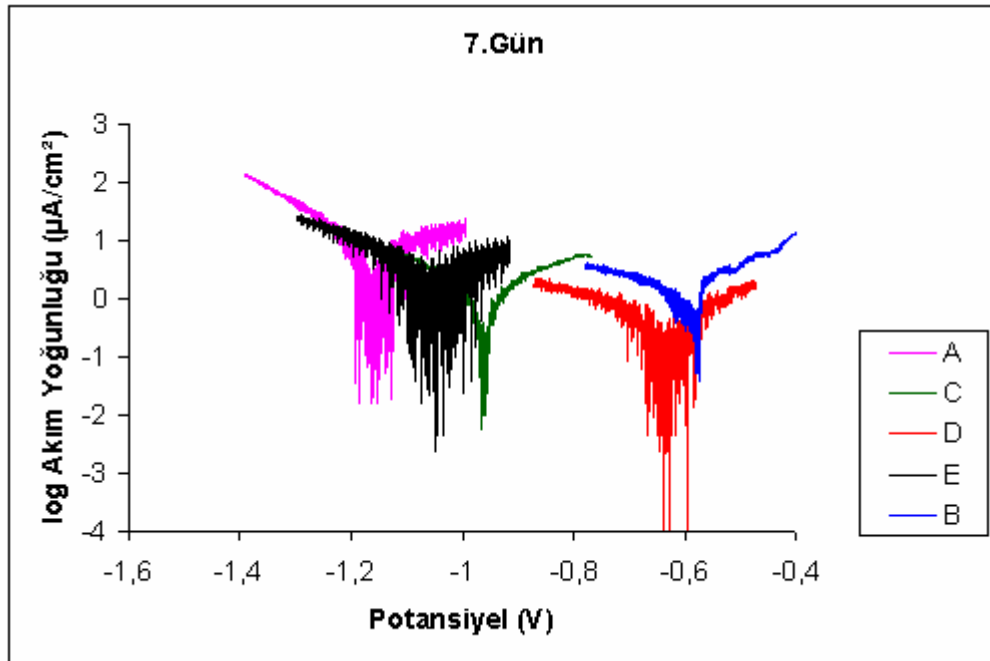
Şekil 6.23. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün açık devre potansiyeli değişimleri

Yedinci gün açık devre potansiyeli grafiğinde (Şekil 6.23) kaplanmamış alüminyumun (A) açık devre potansiyelinde büyük bir düşme olduğu dikkat çekmektedir ve en negatif değer olan -940 mV'dur. Polianilin kaplı B numunesi ise en pozitif değerde olup, açık devre potansiyeli -675 mV'dur. Bu numuneninkinden sonraki en pozitif değer ise kromatlama yapılmış E numunesine aittir.

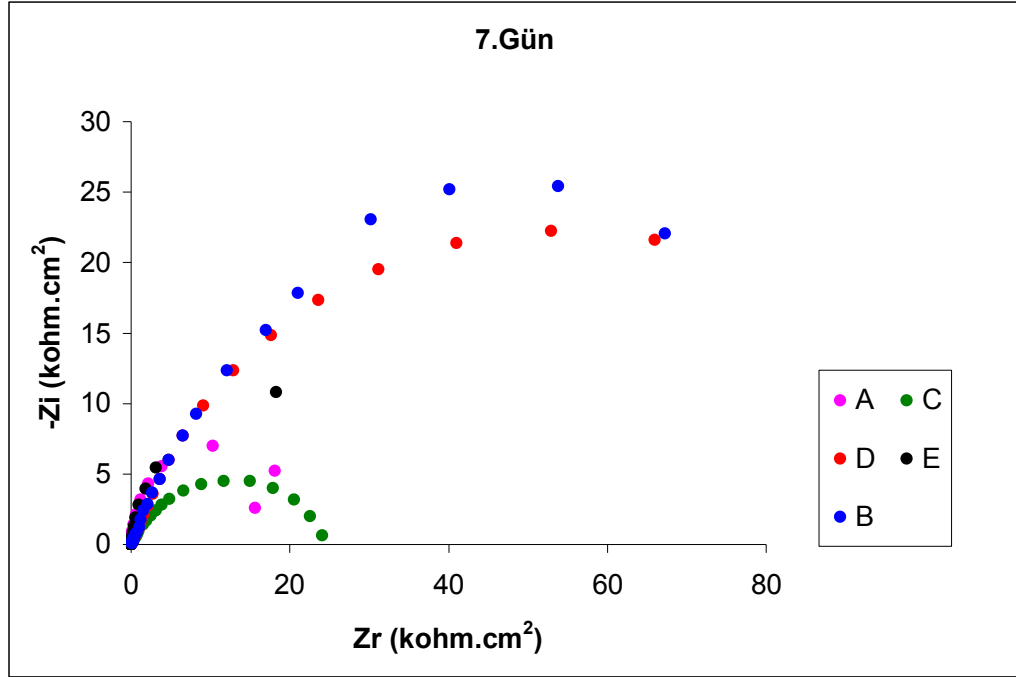
Şekil 6.24'te görülen yedinci gün polarizasyon eğrileri de beşinci gün polarizasyon eğrilerine benzemekte olup, kromatlama yapılan numunenin akım yoğunluğu değerlerinin biraz daha düştüğü görülmektedir. Şekil 6.25'teki Tafel eğrilerinde de polianilin kaplanmış olan B ve D numunelerinin beşinci güne göre daha pozitif korozyon potansiyeli değerlerine gittiği görülmektedir. Yedinci gün empedans grafikleri Şekil 6.26'da görülmektedir. Bu grafikte en geniş empedans halkalarına sahip olan polianilin kaplanmış olan B ve D numuneleri en iyi korozyon direncini göstermiştir. Kaplanmamış alüminyum ise en dar empedans halkasını oluşturmuş ve dolayısıyla en az direnci göstermiştir.



Şekil 6.24. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün polarizasyon eğrileri



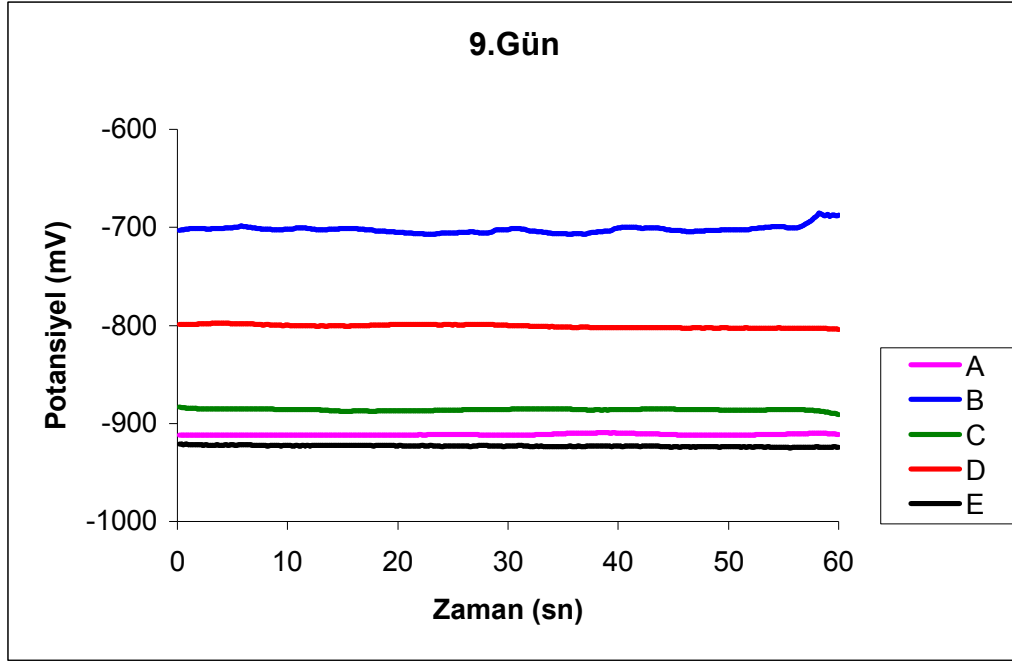
Şekil 6.25. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün Tafel eğrileri



Şekil 6.26. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin yedinci gün empedans eğrileri

6.2.6. Dokuzuncu gün korozyon test sonuçları

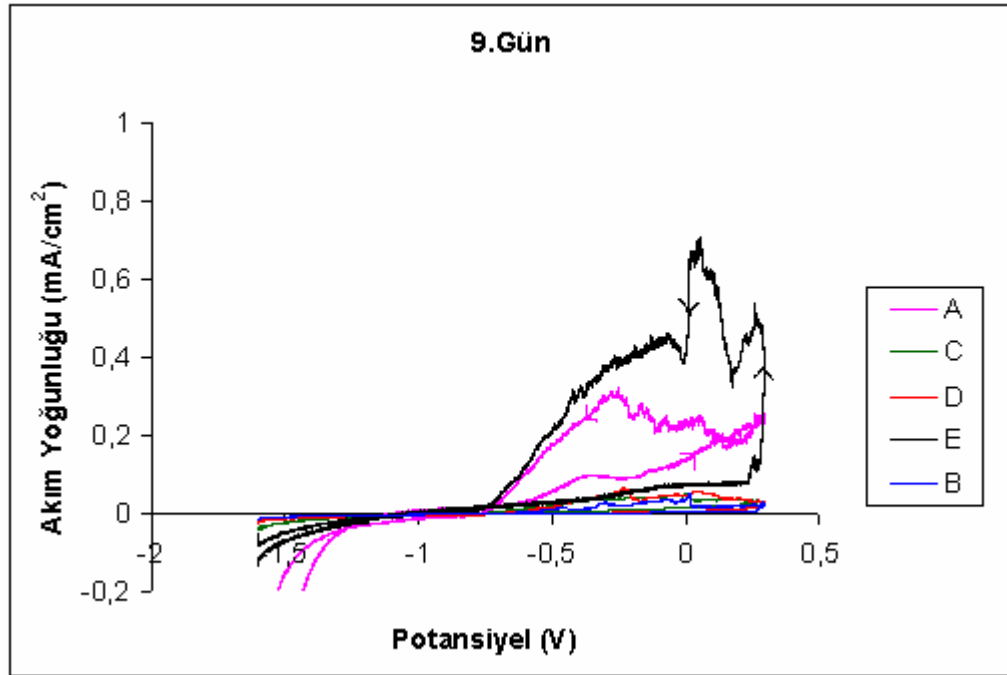
En son yapılan korozyon testleri dokuzuncu günde yapılmış olup, bu güne ait açık devre potansiyeli grafiği Şekil 6.27'de, polarizasyon eğrileri Şekil 6.28'de, Tafel eğrileri Şekil 6.29'da ve empedans eğrileri de Şekil 6.30'da verilmektedir.



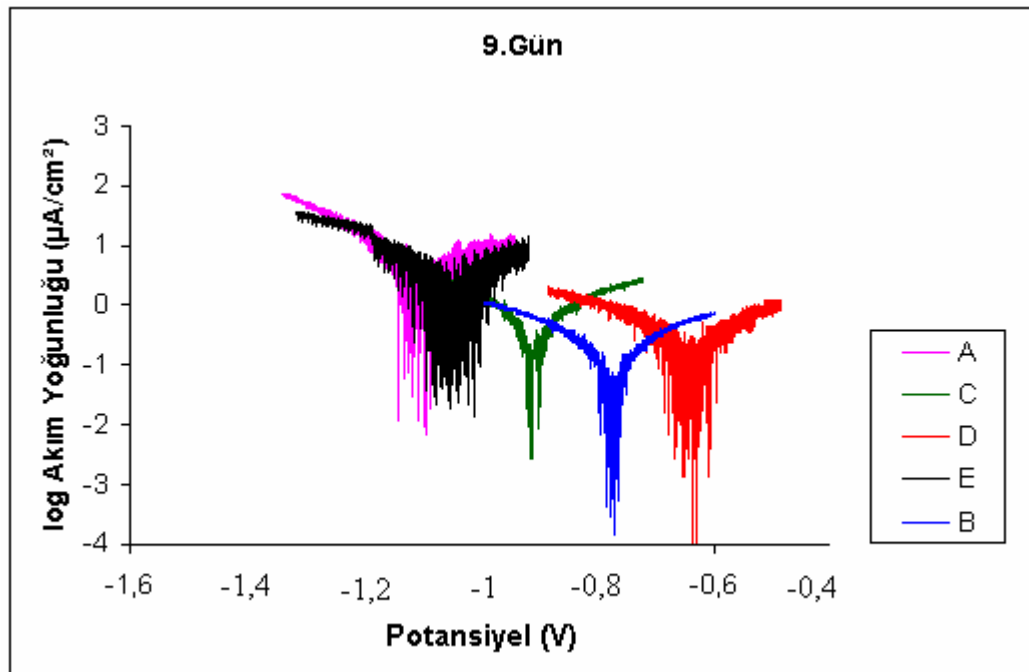
Şekil 6.27. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün açık devre potansiyeli değişimleri

Dokuzuncu gün açık devre potansiyeli grafiğinde (Şekil 6.27) yine polianilin kaplı B numunesi -700 mV civarında bir açık devre potansiyeline sahiptir. İşlem yapılmamış alüminyum ve kromatlama yapılmış alüminyum ise en negatif değerlerdedir. Bu değerler -915 mV civarındır. Diğer C ve D numuneleri ise ara değerlerde açık devre potansiyeline sahiptir.

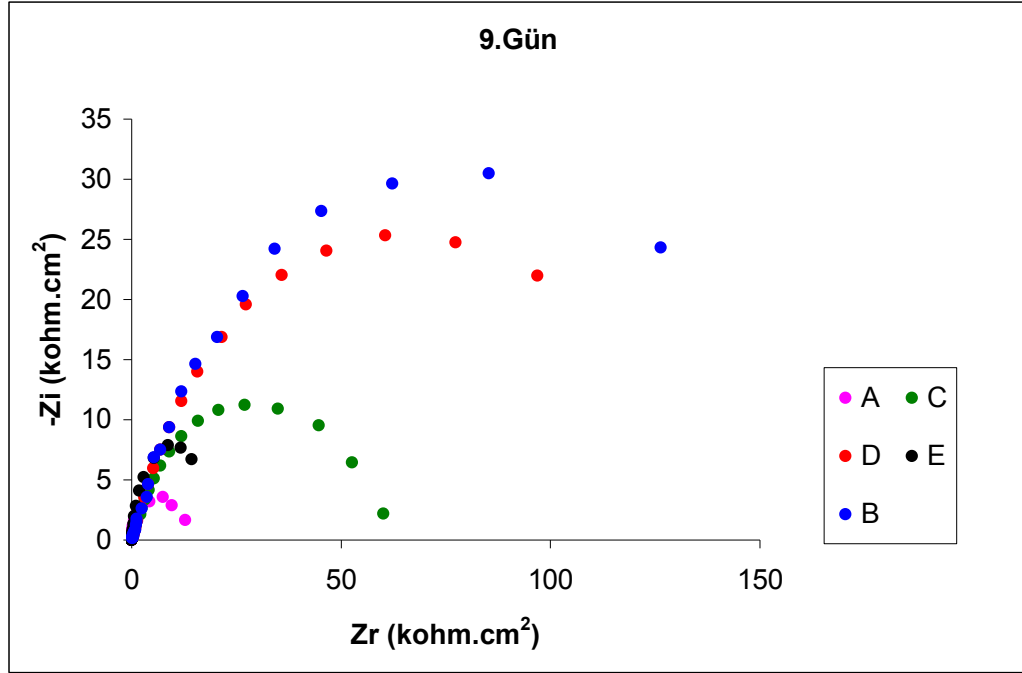
Şekil 6.28'de dokuzuncu gün polarizasyon eğrilerinde değişik şartlarda polianilin kaplanmış üç farklı numunede de akım yoğunlukları değerleri iyice düşük olurken, Şekil 6.29'daki Tafel eğrilerinde de bu numunelerin korozyon potansiyellerinin daha pozitif, korozyon akımlarının daha küçük olduğu, yani en iyi korozyon direncini sergiledikleri görülmektedir.



Şekil 6.28. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün polarizasyon eğrileri



Şekil 6.29. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün Tafel eğrileri



Şekil 6.30. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerinin dokuzuncu gün empedans eğrileri

Şekil 6.30'da dokuzuncu gün empedans grafiğinde polianilin kaplı C numunesi 60 kohm.cm², polianilin kaplı D numunesi 97 kohm.cm² ve polianilin kaplı B numunesi 126 kohm.cm² Zr direnci göstermiştir. Bu değerler grafiklerdeki en son okunan Zr değerleri olup, empedans halkalarının tam olarak kapandığı durumda bu direnç değerleri biraz daha yüksek çıkacaktır. Dokuzuncu günde yani en son yapılan empedans ölçümlerine ait bu grafikte, işlem yapılmayan A numunesinin ve kromatlama yapılan E numunesinin empedans halkaları en dar halkalar olurken, polianilin kaplanmış numuneler daha geniş empedans halkalarını oluşturmuştur. Buna göre polianilin kaplanmış olan numunelerin korozyon dirençleri, işlem yapılmayan ve kromatlama yapılan numunelere göre bariz bir şekilde yüksek çıkmıştır.

6.2.7. Korozyon test sonuçlarının genel değerlendirilmesi

Çizelge 5.3'te özellikleri verilen A, B, C, D ve E numunelerine ait açık devre potansiyeli ölçüm sonuçları, test yapılan dokuz güne göre değerlendirildiğinde en iyi sonuçları 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde polianilin kaplanan B

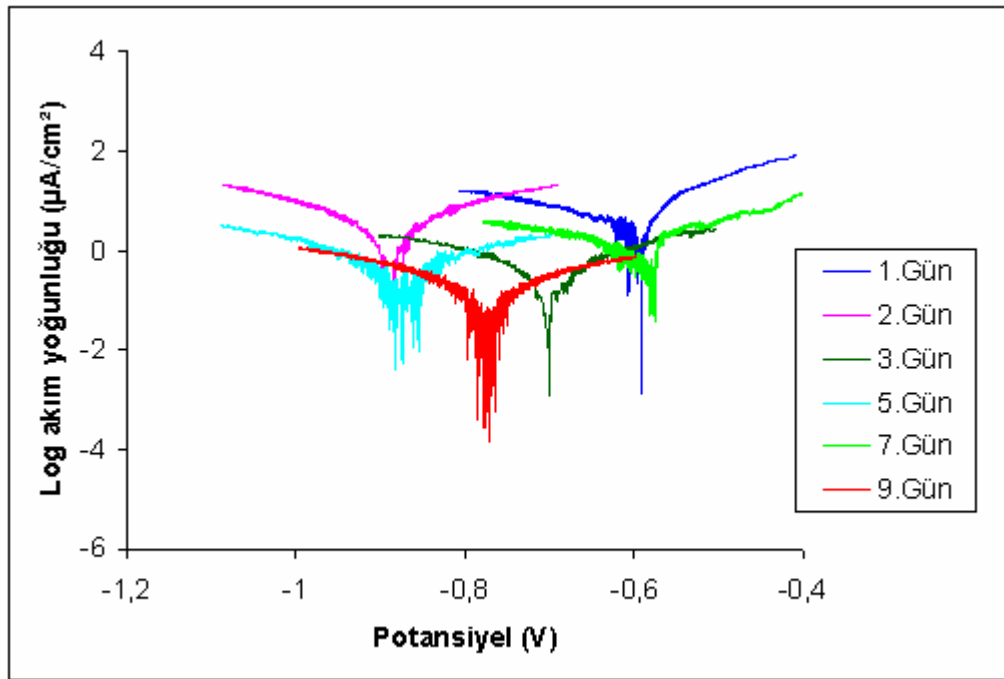
numunesi vermektedir. Yapılan tüm açık devre potansiyeli ölçümlerinde en pozitif ve en kararlı değerler B numunesinde elde edilmiştir. Bu numunenin açık devre potansiyeli genellikle -700 mV'da sabit kalmış, bazı günlerde pozitif veya negatif yönde 20 mV'luk bir değişim olmuştur. 0,3 M okzalik asit + 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan C ve D numuneleri, birinci gün B numunesi ile aynı pozitif açık devre potansiyeli değerlerine sahip olmasına rağmen, birinci günden sonra daha negatif değerlere kaymıştır. Bunun nedeninin kaplamanın yapısı olduğu düşünülmektedir. İleride verilecek olan taramalı elektron mikroskobu fotoğraflarında 0,2 M anilin konsantrasyonunda kaplama yapılan numunede kaplama kalınlığının ve yüzey pürüzlülüğünün, 0,1 M anilin konsantrasyonunda kaplanan numuneninkine göre daha fazla olduğu görülecektir. Kromatlama yapılmış olan E numunesinde açık devre potansiyeli ikinci ve beşinci günler arasında artış göstermiştir. Ancak bu artış sırasında genliği ve frekansı da yüzeyde lokalize korozyonun başladığını gösteren aşırı salınımlar göstermiştir. Beşinci günden sonra ise açık devre potansiyeli azalmıştır. Bu olay, filmin koruyucu özelliğinin giderek azaldığını göstermektedir.

Polarizasyon eğrilerine genel olarak bakıldığında üçüncü günden sonra kromatlı numunelerdeki korozyon, işlem görmeyen alüminyumdan bile daha belirgin hale gelmiştir. Buna göre kromatlama işlemi, kuvvetli korozyon koşulları için uygun değildir. Polianilin uygulanan örnekler içinde en iyi korunan yüzey, B şartlarına göre hazırlanan kaplamalardır ve korozyona karşı yüksek bir direnci vardır

Tafel eğrilerinin yorumlanmasında, korozyon potansiyeli ve korozyon akımı değerlerine bakılmaktadır. Eğrilerin pozitif tarafta olması yani korozyon potansiyeli değerlerinin büyük olması ve korozyon akımı değerlerinin küçük olması, malzemenin korozyon direncinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

Tafel eğrilerine genel olarak bakıldığında diğer sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Tafel eğrilerine göre de en kararlı ve iyi sonuçlar 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde polianilin kaplanan B numunesinden elde edilmiştir. Tüm günlerde en negatif korozyon potansiyeli işlem görmemiş alüminyumda elde

edilmiştir. Dokuz gün sonunda en iyi korozyon direnci özellikleri polianilin kaplanmış numunelerde elde edilmiştir. Polianilin kaplamalarda korozyon potansiyelinin önce azalıp sonra artmasının (Şekil 6.31), polianilin filminin yapısı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. İletken polimer filmlerin temel ve üstün özelliklerinden birisi de filmin açılan yerlerinden kendi kendini tamir etme hızını artırarak korozyon hızını azaltmasıdır.



Şekil 6.31. Çizelge 5.3'te özellikleri verilen B numunesinin günlere göre Tafel eğrileri

Numunelerin Tafel eğrilerinde korozyon potansiyelleri ve korozyon akımlarının sayısal olarak da belirlenmesinde fayda vardır. Tüm numuneler için Tafel eğrilerinden elde edilen günlere göre korozyon potansiyeli ve korozyon akımları değerleri Çizelge 6.1-6.5'de verilmektedir.

Çizelge. 6.1. İşlem görmemiş A numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları

	Korozyon Potansiyeli (E_{kor})	Korozyon Akımı (i_{kor})
1.Gün	-1182,8 Mv	8,32 $\mu A/cm^2$
2.Gün	-1352,9 mV	148,2 $\mu A/cm^2$
3.Gün	-1305,0 mV	49,08 $\mu A/cm^2$
5.Gün	-1233,0 mV	13,03 $\mu A/cm^2$
7.Gün	-1191,7 mV	11,82 $\mu A/cm^2$
9.Gün	-1140,2 mV	8,83 $\mu A/cm^2$

Çizelge 6.1’de kaplanmamış alüminyumun korozyon potansiyeli ve korozyon akımları görülmektedir. İlk gün -1182,8 mV olan korozyon potansiyeli ikinci gün negatif yönde değişim göstermiş -1352,9 mV olmuştur. Buna paralel olarak korozyon akımı da 8,32 $\mu A/cm^2$ den 148,2 $\mu A/cm^2$ ye ani bir artış yapmıştır. Korozyon potansiyelinin daha negatife gitmesi, korozyon akımının da artış göstermesi malzemenin korozyonunda artış olduğunu göstermektedir. Üçüncü günden itibaren korozyon potansiyelinde bir miktar pozitif yönde değişme, korozyon akımında da azalmalar olmaktadır. Korozyon potansiyeli üçüncü günde -1305 mV’a, beşinci günde -1233 mV’a, yedinci günde -1191,7 mV’a ve dokuzuncu günde -1140,2 mV’a değişmiştir. Korozyon akımları da aynı günlerde 49,08 $\mu A/cm^2$, 13,03 $\mu A/cm^2$, 11,82 $\mu A/cm^2$ ve 8,83 $\mu A/cm^2$ e düşmektedir.

Çizelge. 6.2. Polianilin kaplı B numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları

	Korozyon Potansiyeli (E_{kor})	Korozyon Akımı (i_{kor})
1.Gün	-603,6 mV	6,52 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
2.Gün	-887,5 mV	4,42 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
3.Gün	-701,5 mV	0,332 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
5.Gün	-885,4 mV	0,766 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
7.Gün	-578,7 mV	1,228 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
9.Gün	-796,4 mV	0,291 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Çizelge 6.2’de polianilin kaplı B numunesinin korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları değerleri verilmektedir. Verilen değerler, kaplanmamış alüminyumun değerleri ile karşılaştırıldığında polianilin kaplı numunenin korozyon potansiyeli değerlerinin tüm günlerde çok daha pozitif değerlerde olduğu görülmektedir. Korozyon potansiyelinin daha pozitif olması malzemenin korozyona karşı daha iyi direnç sergilediğini göstermektedir. Örnek olarak bazı günlere baktığımızda, kaplanmamış alüminyumun birinci günde korozyon potansiyeli -1182,8 mV iken polianilin kaplı alüminyumun bu değeri -603,6 mV gibi bir değerdedir. İki numunenin korozyon potansiyelleri arasında yaklaşık 580 mV gibi bir fark bulunmaktadır. İkinci günde polianilin kaplı numunenin de korozyon potansiyeli negatif yönde değişmiştir. Fakat kaplanmamış alüminyuma göre yaklaşık 460 mV daha pozitif değerdedir. Diğer günlerde de polianilin kaplanmış numunenin korozyon potansiyelinin bariz bir farkla hep daha pozitif değerlerde olduğu görülmektedir. Korozyon akımı değerleri sadece ilk günde kaplanmamış alüminyumun korozyon akımı değerine yakındır. Diğer günlerde polianilin kaplı numunenin korozyon akımı değerleri hep daha düşük değerlerde olmaktadır. Özellikle ikinci günde kaplanmamış alüminyumun korozyon akımı 148,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken, polianilin kaplı numunede bu değer 4,42 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dir. Korozyon akımı değerlerinin düşük olması da polianilin kaplamanın, yüzeyi iyi bir şekilde korozyona karşı koruduğunun göstergesidir.

Çizelge. 6.3. Polianilin kaplı C numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları

	Korozyon Potansiyeli (E_{kor})	Korozyon Akımı (i_{kor})
1.Gün	-1066,7 mV	2,477 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
2.Gün	-980,8 mV	1,513 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
3.Gün	-916,5 mV	0,562 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
5.Gün	-1022,3 mV	1,980 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
7.Gün	-967,9 mV	1,935 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
9.Gün	-919,6 mV	0,852 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Çizelge. 6.4. Polianilin kaplı D numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları

	Korozyon Potansiyeli (E_{kor})	Korozyon Akımı (i_{kor})
1.Gün	-626,0 mV	0,210 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
2.Gün	-766,2 mV	0,428 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
3.Gün	-934,6 mV	0,975 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
5.Gün	-907,0 mV	0,787 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
7.Gün	-673,4 mV	0,094 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
9.Gün	-685,5 mV	0,427 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Çizelge 6.3 ve 6.4'te polianilin kaplı C ve D numunelerinin korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları görülmektedir. Bu numunelerin değerleri de kaplanmamış alüminyumun değerlerine göre daha iyidir. Bu numunelerde de polianilin kaplama, korozyona karşı alüminyuma direnç kazandırmaktadır. Fakat daha önce verilen açık devre potansiyeli grafiklerinde C ve D numunelerinin açık devre potansiyelleri çok kararlı olmayıp bazı günler negatif değerler göstermektedir. Bu çizelgelerde görülen

korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları değerleri ise kaplanmamış alüminyuma göre çok daha iyidir ve korozyona karşı koruma sağlamaktadır.

Çizelge 6.5’de ise kromatlama yapılmış alüminyumun korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları görülmektedir. Yapılan kromatlama işleminin de alüminyumu korozyona karşı koruduğu görülmektedir. İlk gün iyi olan korozyon potansiyeli ve korozyon akımı değerleri, yedinci ve dokuzuncu günlerde olumsuz yönde değişme göstermiştir. Yani korozyon potansiyeli -1050 mV değerlerine giderken, korozyon akımı da bu günlerde yükselmiştir. Polianilin kaplama ile kromatlama işlemine ait sonuçlar kıyaslandığında da özellikle polianilin kaplı B numunesinin kromatlamaya göre de çok daha iyi bir korozyon koruması sağladığı görülmektedir.

Çizelge. 6.5. Kromatlama yapılmış E numunesinin günlere göre korozyon potansiyelleri ve korozyon akımları

	Korozyon Potansiyeli (E_{kor})	Korozyon Akımı (i_{kor})
1.Gün	-839 mV	2,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
2.Gün	-1187 mV	3,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
3.Gün	-966 mV	0,54 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
5.Gün	-960 mV	0,04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
7.Gün	-1048 mV	4,68 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
9.Gün	-1052 mV	3,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

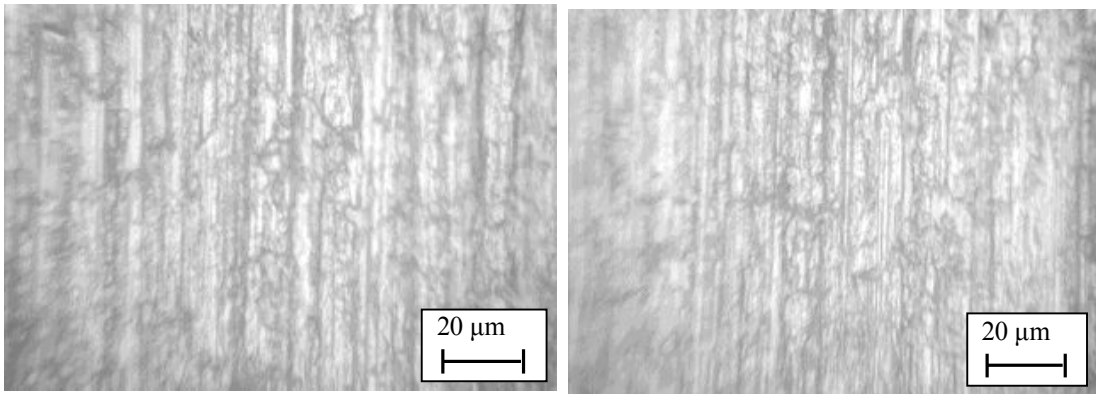
Empedans ölçüm sonuçlarına genel olarak bakıldığında tüm günlerde de en dar empedans halkasını ve buna göre en düşük korozyon direncini işlem görmemiş A numunesi göstermiştir. Kromatlama yapılmış E numunesi ise ilk günlerde iyi bir direnç gösterirken son günlerde direncinde düşme olmuştur, özellikle de dokuzuncu günde işlem görmemiş A numunesine yakın bir korozyon direnci göstermiştir. Polianilin kaplanmış numuneler ise özellikle de B numunesi genel olarak en kararlı ve yüksek direnç değerlerini göstermiştir.

6.3. Optik mikroskop (mikroyapı) inceleme sonuçları ve tartışılması

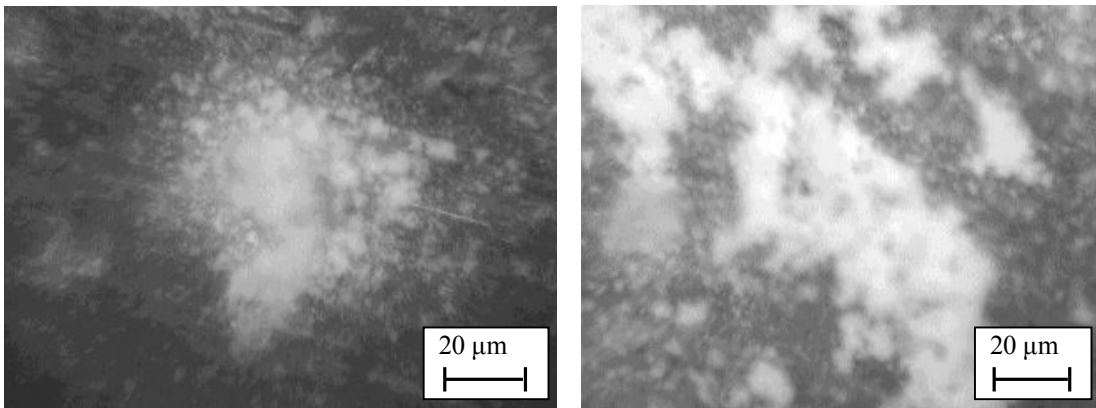
Kaplama yapılmayan alüminyum, kromatlama yapılan alüminyum ve polianilin kaplama yapılan alüminyumun yüzeyleri korozyon testlerine başlamadan önce ve korozyon testlerinden sonra optik mikroskopta incelenmiştir. Optik mikroskop ile yapılan mikroyapı incelemelerinde numune yüzeyinde iki farklı bölgeden mikroyapı fotoğraf çekimleri yapılmıştır.

6.3.1. Kaplanmamış alüminyumun mikroyapı sonuçları ve tartışılması

Kaplama yapılmayan alüminyumun iki farklı bölgeden alınan yüzey mikroyapısı Resim 6.1’de görülmektedir. Bu resim malzemenin yüzeyi en son 1200’lük zımpara ile zımparalandıktan sonra çekilmiştir. Yüzeyde zımparalama sonucu oluşan çizikler mevcuttur.



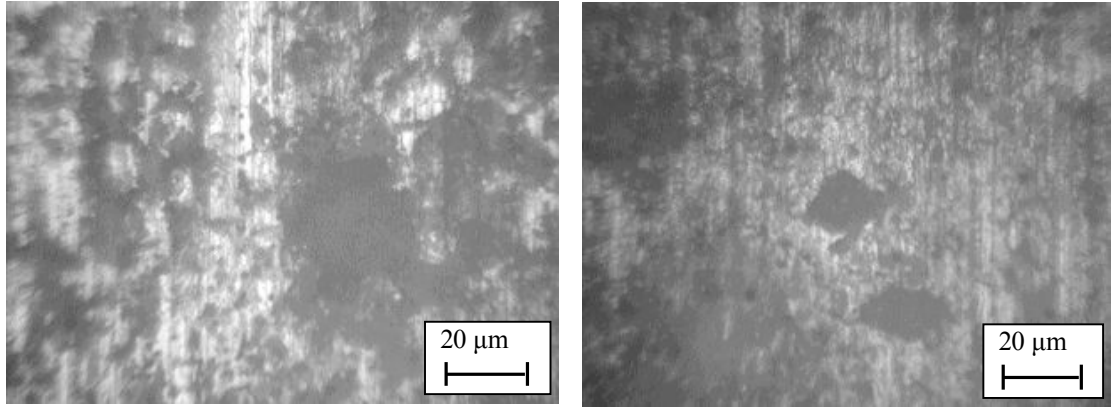
Resim 6.1. Kaplanmamış alüminyumun yüzey mikroyapısı



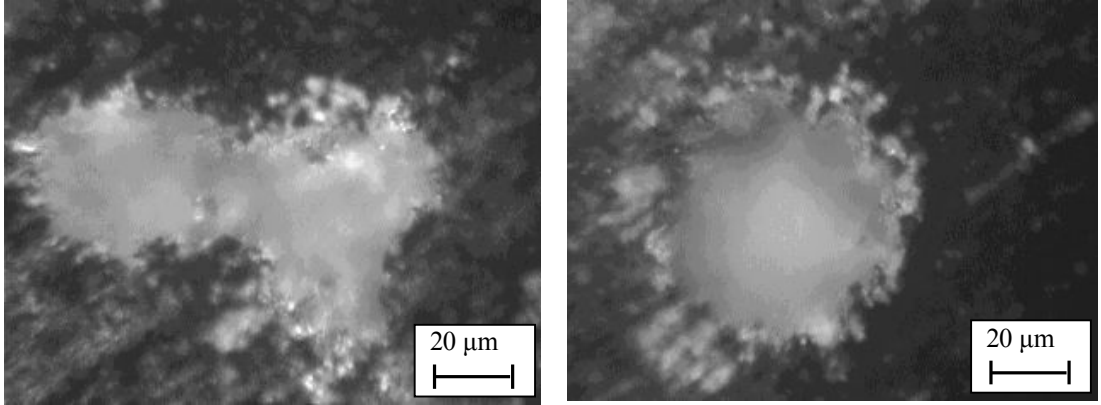
Resim 6.2. Kaplanmamış alüminyumun 1.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

Resim 6.1’de verilen numunenin bir gün tuzlu suda bekletilip korozyon testleri yapıldıktan sonraki yüzey mikroyapısı Resim 6.2’de görülmektedir. Burada yüzey koyu bir renge dönüşmüştür. Bunun da malzemenin oksitlenmesi sonucu olduğu düşünülmektedir. Fakat bu oksit filmi yüzeyi tamamen kapatamamış veya kapattıktan sonra tuzlu suda bulunan klorür iyonlarının etkisi ile yüzey filminde açılmalar olmuştur. Bu bölgeler mikroyapı fotoğrafında açık renkli bölgeler olarak görülmektedir.

Resim 6.3’de ikinci gün, Resim 6.4’de ise üçüncü gün çekilen kaplanmamış alüminyumun mikroyapı fotoğrafları verilmektedir. İkinci günde filmin etkisinin biraz daha azaldığı, beşinci günde ise filmin değişik yerlerinde derin ve geniş şekilde çukurların oluştuğu görülmektedir. Bu bölgeler net olmayan bir görüntü vermektedir. Bu kısımlarda derinlik de olması nedeniyle yüzey düzgünlüğü bozulmakta, bunun sonucu çukur olan yerlerde görüntü net olmamaktadır.

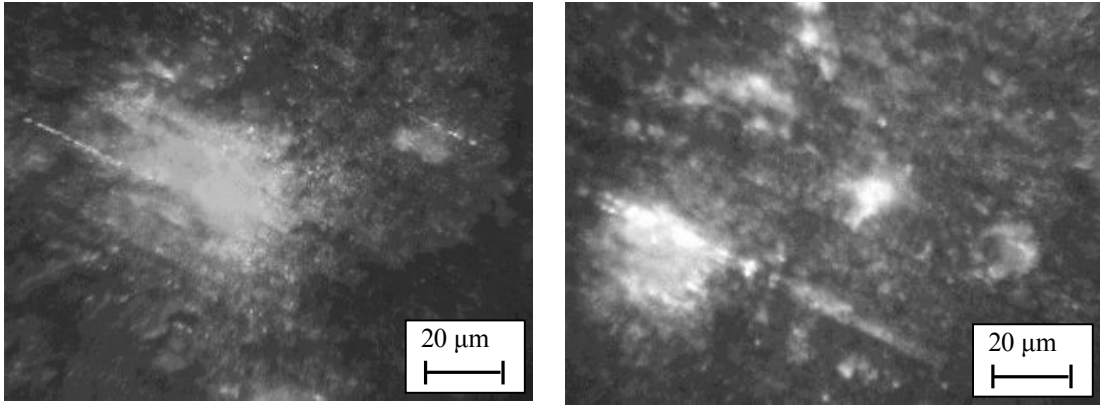


Resim 6.3. Kaplanmamış alüminyumun 2.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

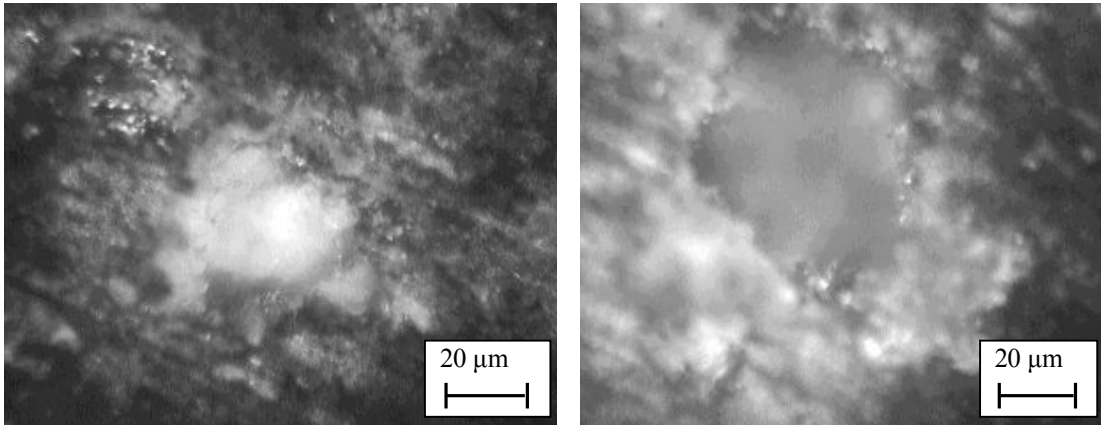


Resim 6.4. Kaplanmamış alüminyumun 3.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

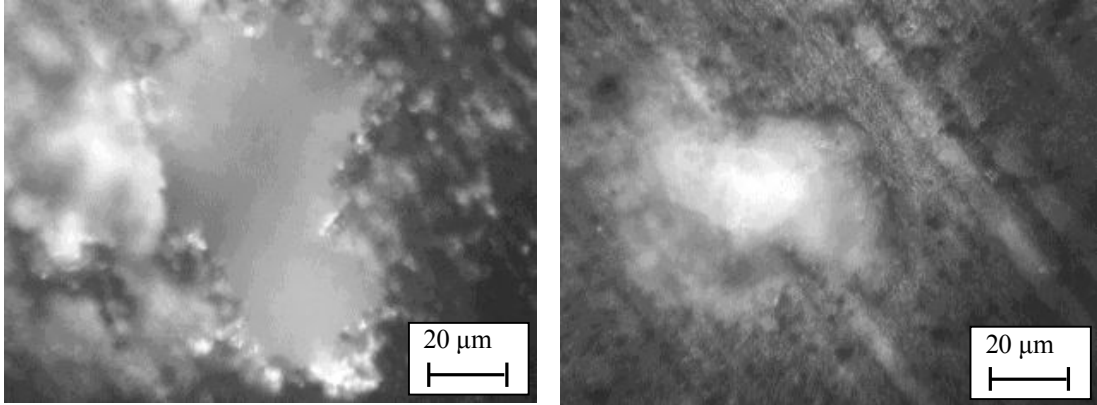
Kaplama yapılmamış alüminyumun beşinci, yedinci ve dokuzuncu günlere ait mikroyapı fotoğrafları Resim 6.5-6.7’de verilmektedir.



Resim 6.5. Kaplanmamış alüminyumun 5.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı



Resim 6.6. Kaplanmamış alüminyumun 7.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

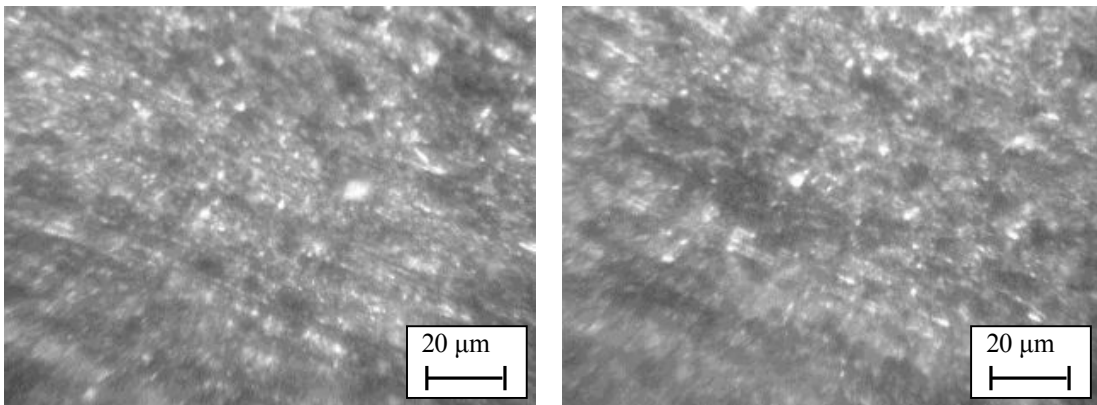


Resim 6.7. Kaplanmamış alüminyumun 9.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

Beşinci, yedinci ve dokuzuncu günlerde de yüzeyin değişik bölgelerinde açılmalar olduğu, oluşan çukurların bazılarının oldukça büyük boyutlara sahip olduğu görülmektedir.

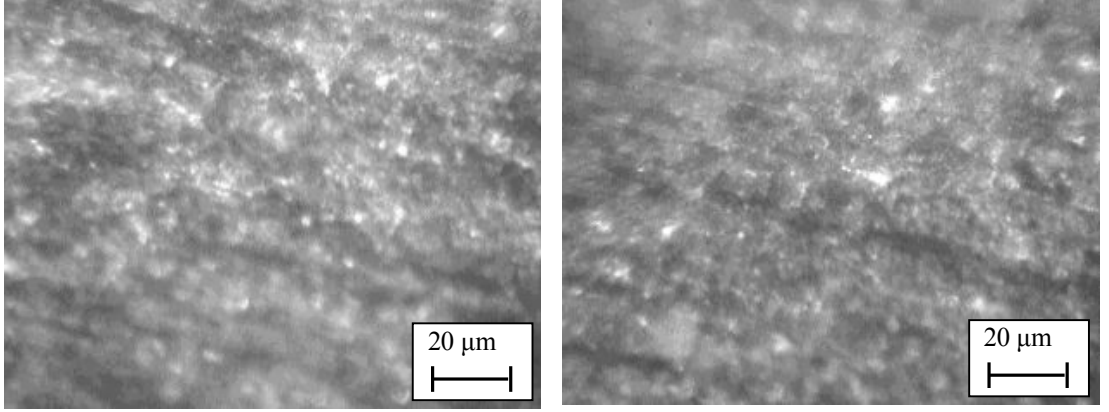
6.3.2. Kromatlanmış alüminyumun mikroyapı sonuçları ve tartışılması

Kromatlama yapılmış alüminyum numunenin yüzey mikroyapısı Resim 6.8’de verilmektedir. Resim 6.1’deki alüminyum yüzeyi ile karşılaştırıldığında yüzeyin kapatıcı bir film ile kapandığı görülmektedir. Fakat yer yer açık bölgeler de vardır. Bu açık bölgelerin boyutları oldukça küçüktür.

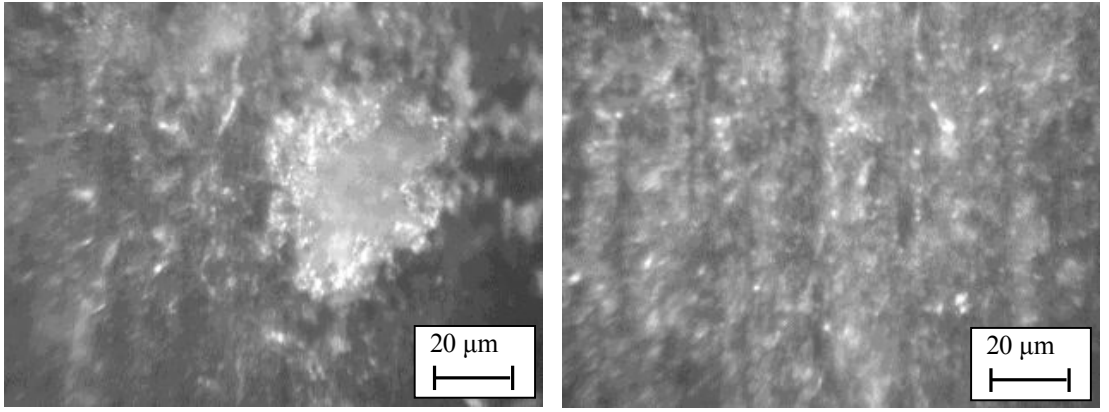


Resim 6.8. Kromatlanmış alüminyumun yüzey mikroyapısı

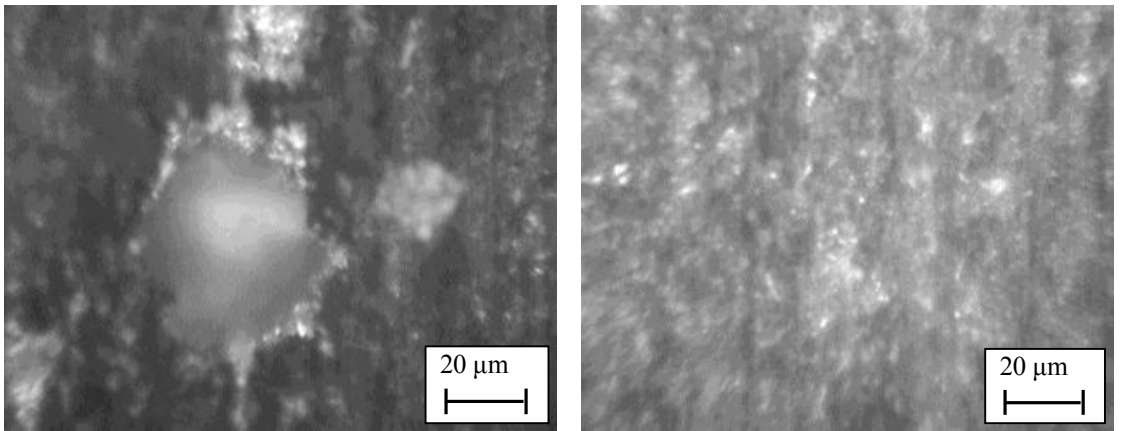
Kromatlama yapılmış alüminyumun polarizasyon uygulamaları ve korozyon testlerinden sonraki mikroyapı fotoğrafları Resim 6.9-6.14’de verilmektedir.



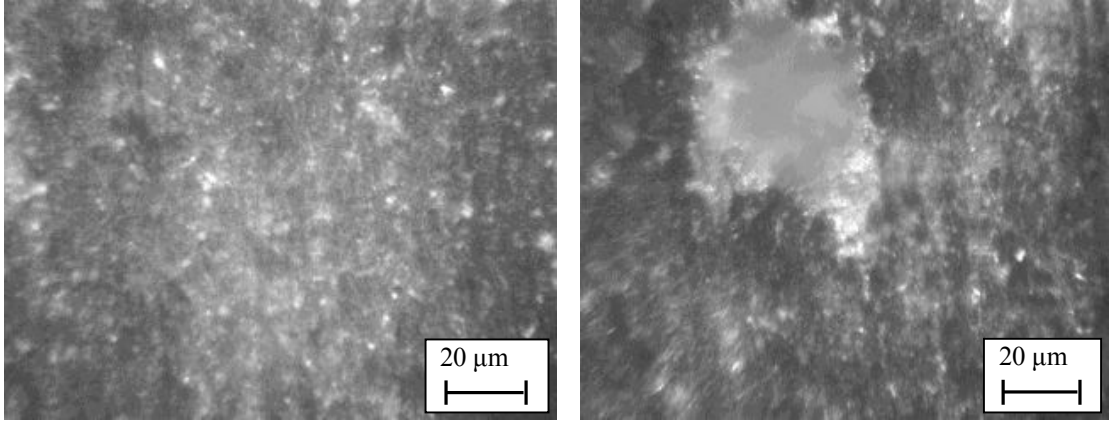
Resim 6.9. Kromatlanmış alüminyumun 1.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı



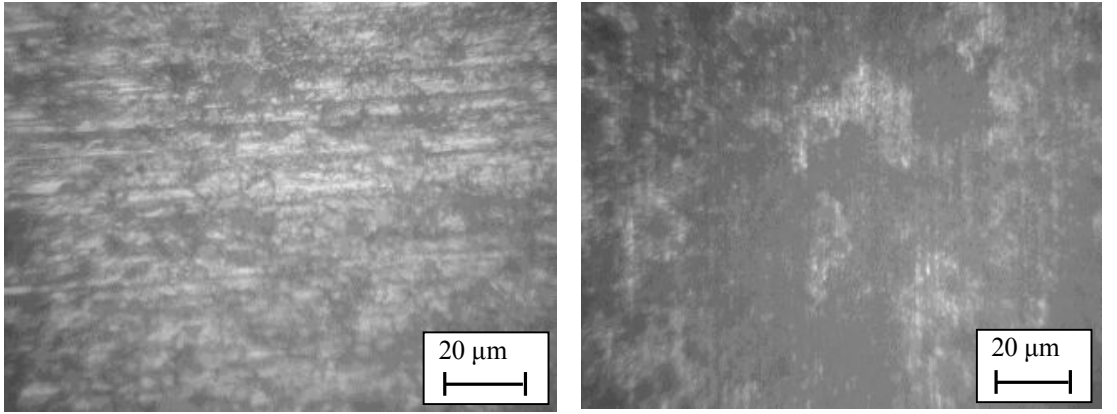
Resim 6.10. Kromatlanmış alüminyumun 2.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı



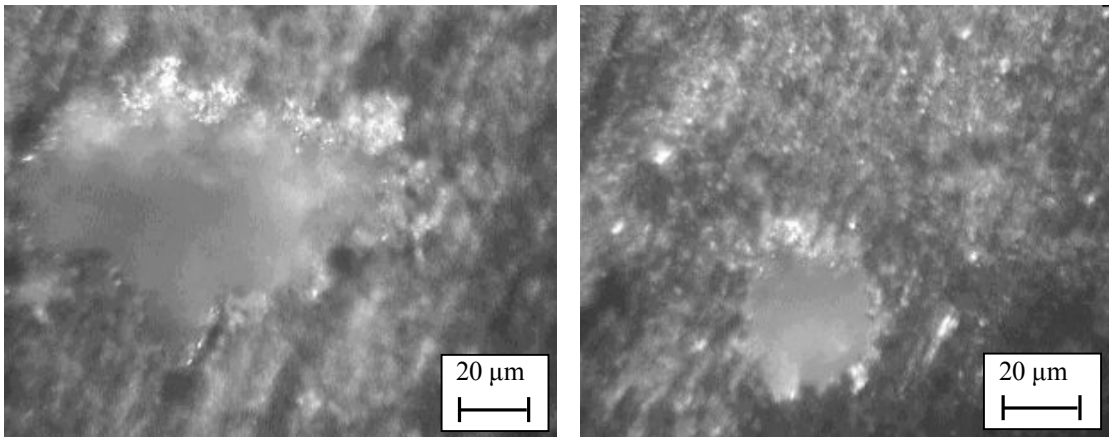
Resim 6.11. Kromatlanmış alüminyumun 3.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı



Resim 6.12. Kromatlanmış alüminyumun 5.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı



Resim 6.13. Kromatlanmış alüminyumun 7.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

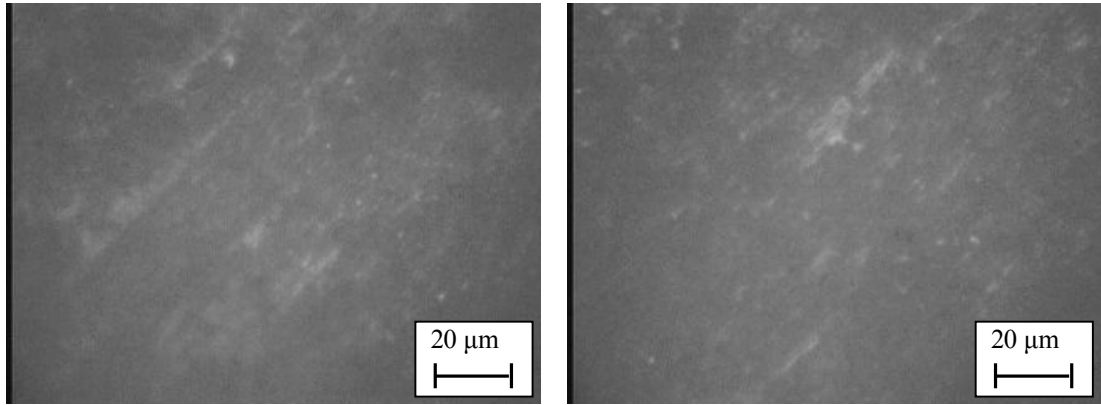


Resim 6.14. Kromatlanmış alüminyumun 9.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

Verilen resimler incelendiğinde, kromatlama yapılmış alüminyumda da ikinci gün sadece filmin bazı yerlerinde açılmalar olurken, üçüncü günden itibaren bu açılan yerlerde derinleşmeler olmaya başlamıştır. Bu derinleşmelerin olduğu da bu bölgelerdeki görüntü bulanıklıklarından anlaşılmıştır. Derinleşmelerin olmasıyla oluşan çukurların etrafındaki film yapısında ise fazla değişikliklerin olmadığı görülmektedir.

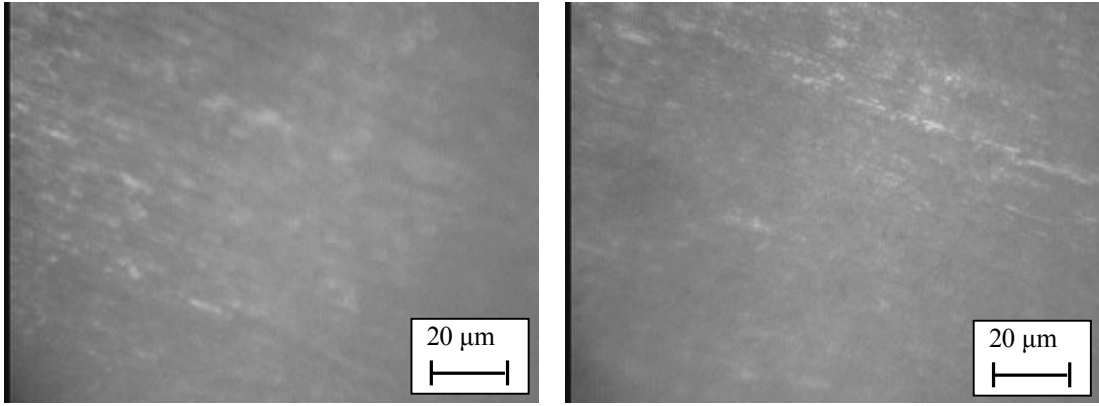
6.3.3. Polianilin kaplanmış alüminyumun mikroyapı sonuçları ve tartışılması

Polianilin kaplanmış alüminyumun yüzey mikroyapısı Resim 6.15’de verilmektedir. Resimde görüldüğü gibi yüzeyin her tarafının iyi bir şekilde kapatıcı olarak polianilin ile kaplandığı görülmektedir. yüzeyde açık kalmış hiçbir bölge yoktur.



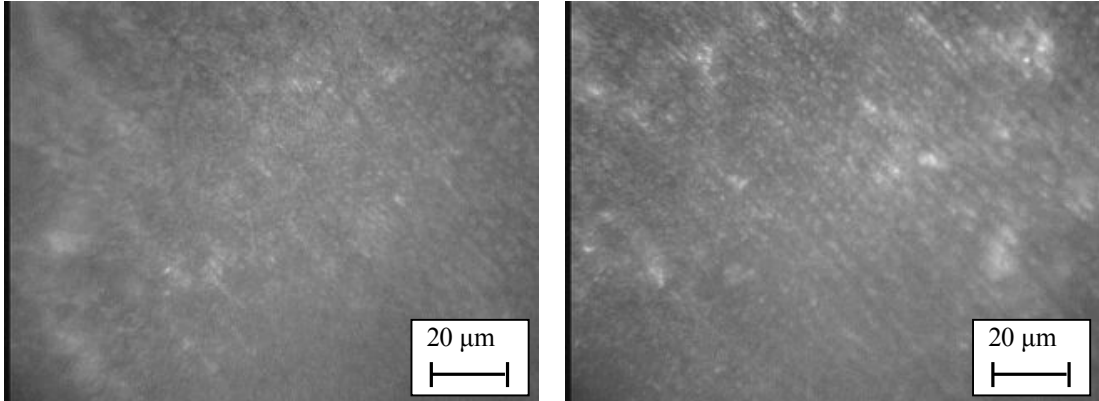
Resim 6.15. Polianilin kaplanmış alüminyumun yüzey mikroyapısı

Resim 6.16-6.21’de tuzlu suda bekletilerek polarizasyon ve korozyon testleri yapılan polianilin kaplanmış alüminyumun mikroyapı fotoğrafları görülmektedir. Birinci gün sonunda film yapısında hiçbir değişiklik yoktur, film üzerinde açılmalara, çukur oluşumlarına rastlanmamıştır.

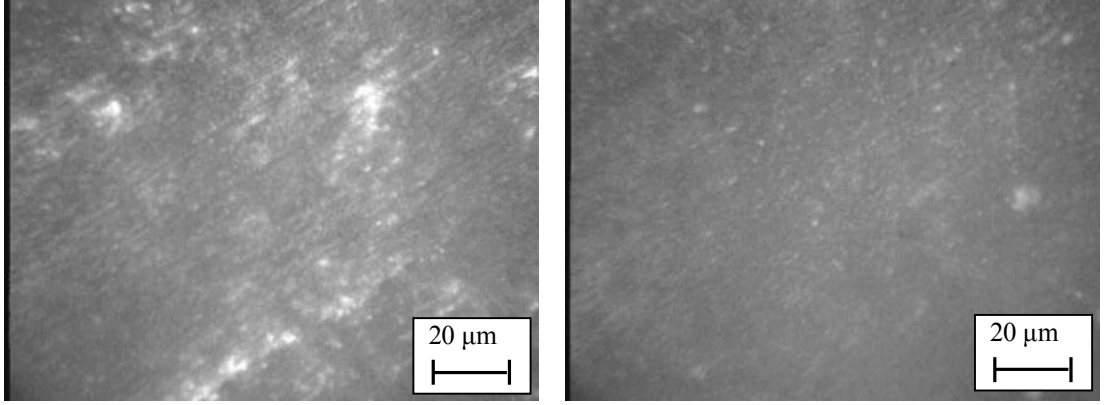


Resim 6.16. Polianilin kaplanmış alüminyumun 1.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

İkinci gün çekilen mikroyapı fotoğraflarına bakıldığında da polianilin filminde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Filmin koruyucu etkisini sürdürdüğü söylenebilmektedir. Resim 6.18’de verilen üçüncü güne ait mikroyapıda ise filmin bazı bölgelerinde küçük oranlarda açılmalar olduğu belirlenmiştir. Fakat bu açılma olan bölgeler çok azdır ve derinleşme olmayıp sadece yüzeyseldir.

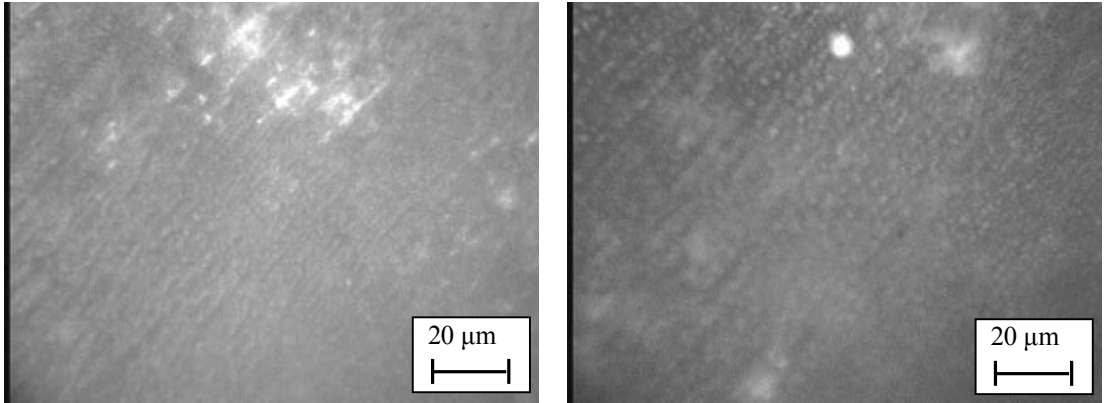


Resim 6.17. Polianilin kaplanmış alüminyumun 2.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

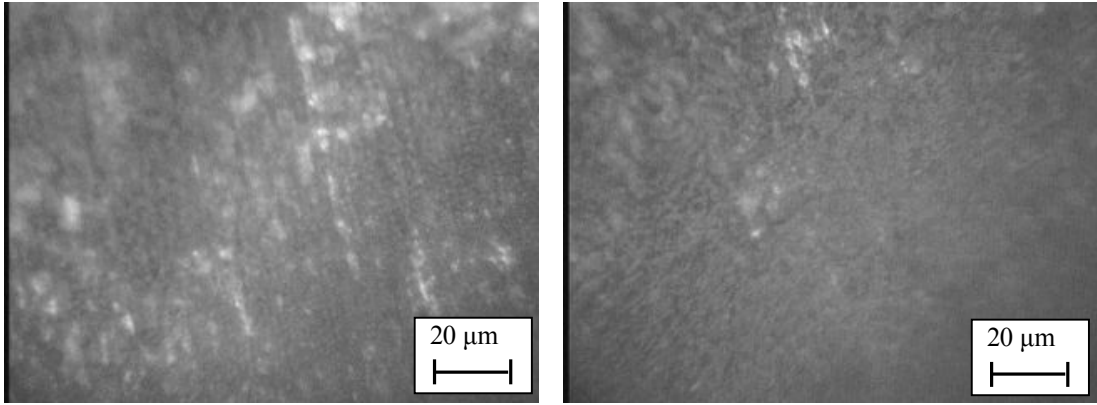


Resim 6.18. Polianilin kaplanmış alüminyumun 3.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

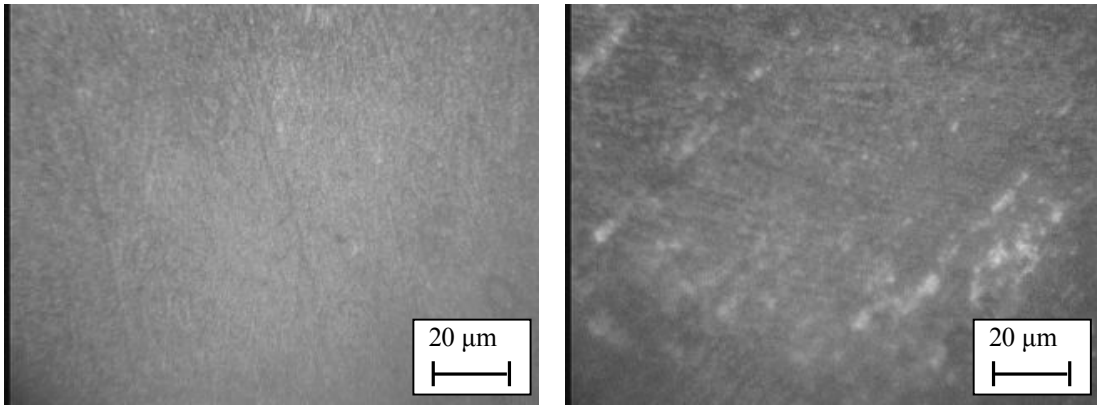
Resim 6.19-6.21 de beşinci, yedinci ve dokuzuncu günlere ait mikroyapı fotoğrafları görülmektedir.



Resim 6.19. Polianilin kaplanmış alüminyumun 5.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı



Resim 6.20. Polianilin kaplanmış alüminyumun 7.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

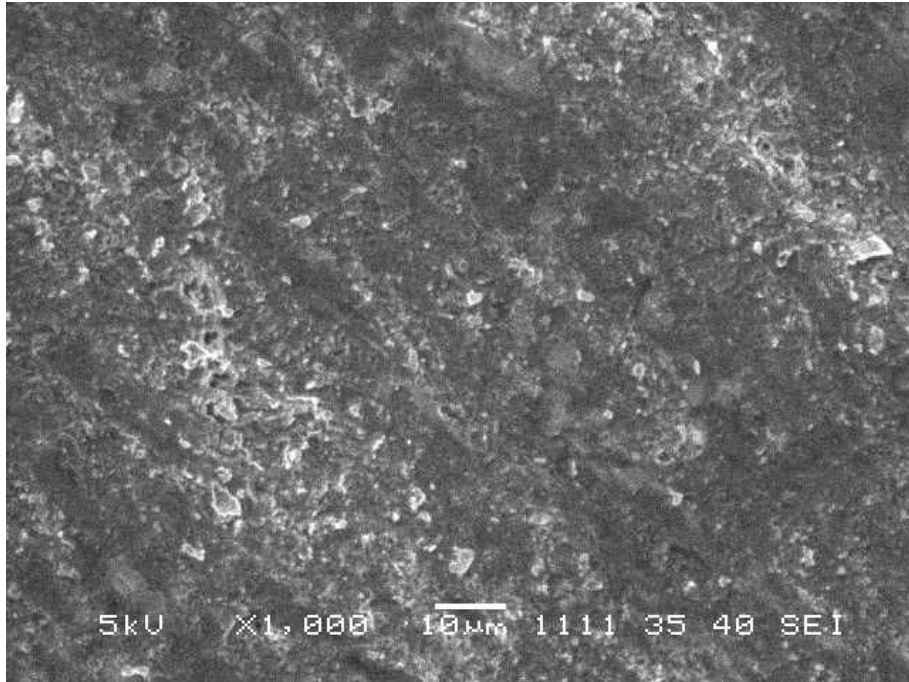


Resim 6.21. Polianilin kaplanmış alüminyumun 9.gün korozyon testi sonrası mikroyapısı

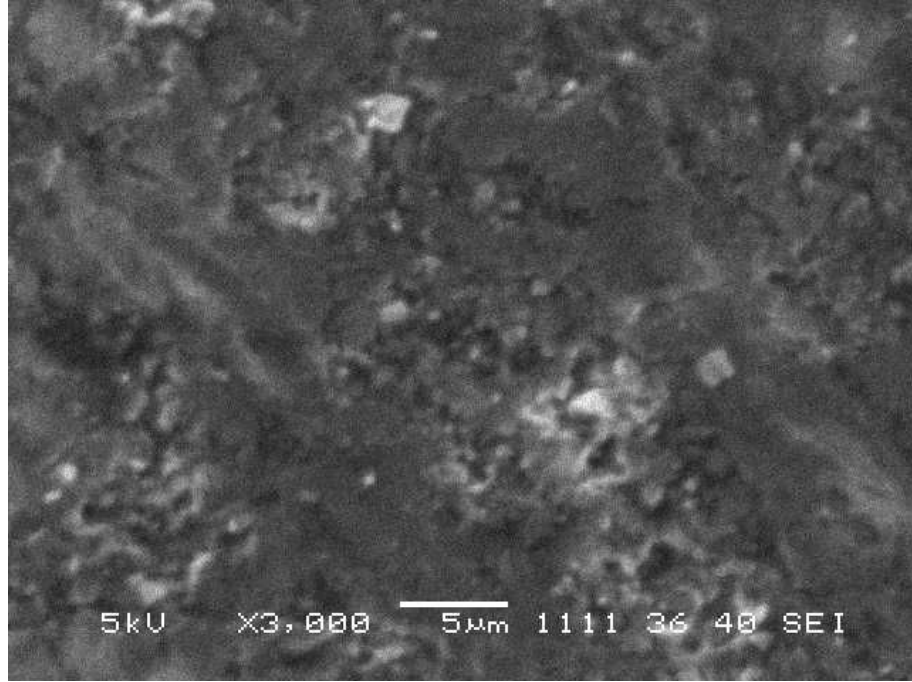
Polianilin kaplanmış numunelerin beşinci, yedinci ve dokuzuncu günlerinde yine film yapısında değişiklik yoktur. Kaplama yapılmayan ve kromatlama yapılan alüminyumun mikroyapı fotoğraflarında görülen açılmalara ve çukur oluşumlarına, polianilin kaplanmış numunenin hiçbir bölgesinde rastlanmamıştır. Kaplamanın bazı yerlerinde ince bir şekilde olan açılmalar çukur oluşumuna doğru ilerlememiş, dokuzuncu günde buralar tekrar kapanmaya doğru gitmiştir. Zaten az da olsa açılan yerlerin boyutları çok küçüktür. Bu özellik iletken polimer kaplamaların üstün özelliklerinden birisidir. Korozyon ortamında iletken polimer filmin hasar gören bölgeleri kendi kendini tamir etme özelliğine sahiptir.

6.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İnceleme Sonuçları ve Tartışılması

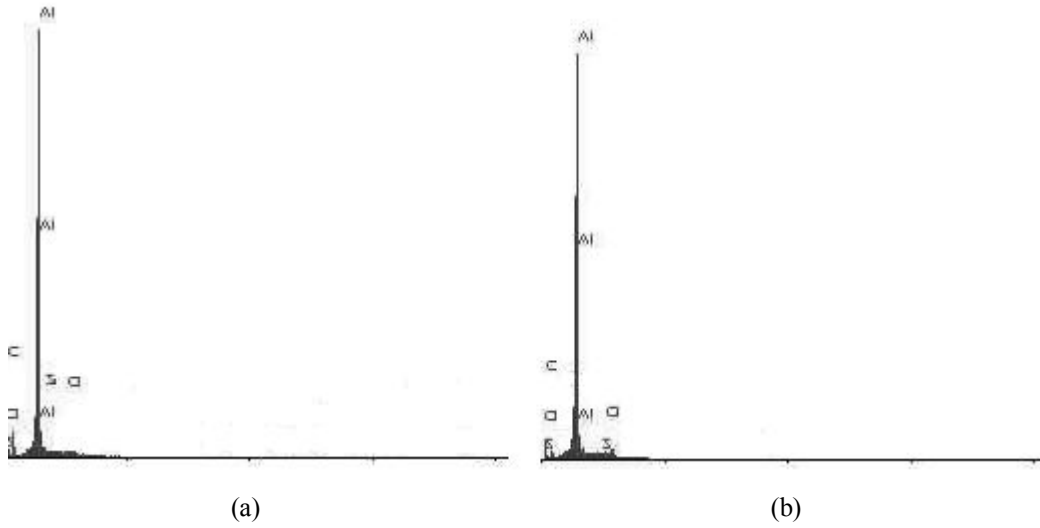
Polianilin kaplanan numunelerin yüzeyleri ve kaplama-metal arayüzeyleri taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Numune yüzeylerine herhangi bir ön işlem yapmadan (altın, karbon kaplama vb.) SEM görüntülerinin elde edilebilmesi, polianilin kaplamaların iletken olduğunu pratik olarak göstermiştir. Yapılan incelemelerde, 0,1 M anilin konsantrasyonunda ve 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplama yapılan numunelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları yapılmıştır. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan numunenin yüzey fotoğrafları Resim 6.22’de 1000 büyütmede, Resim 6.23’de 3000 büyütmede verilmektedir. Şekil 6.32’de ise iki farklı bölgeden alınan EDS analizleri verilmektedir. EDS analizlerinden birincisi yüzeyi kapatan koyu renkli bölgeden, ikinci EDS analizi ise yüzeyde az miktarda bulunan açık renkli bölgeden alınmıştır. Bu resimlerde 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan numunenin yüzeyi iyi bir şekilde kapattığı, yüzey pürüzlülüğünün fazla olmadığı anlaşılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün düşük olması korozyona karşı dayanım açısından istenilen bir özelliktir.



Resim 6.22. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x1000)



Resim 6.23. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x3000)

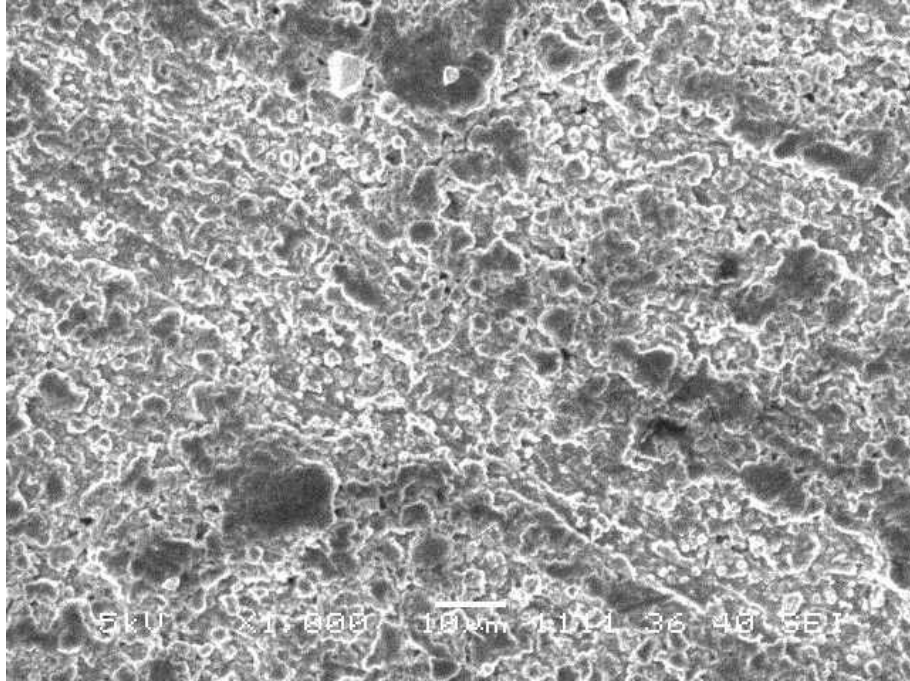


Şekil 6.32. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b) Açık renkli bölge

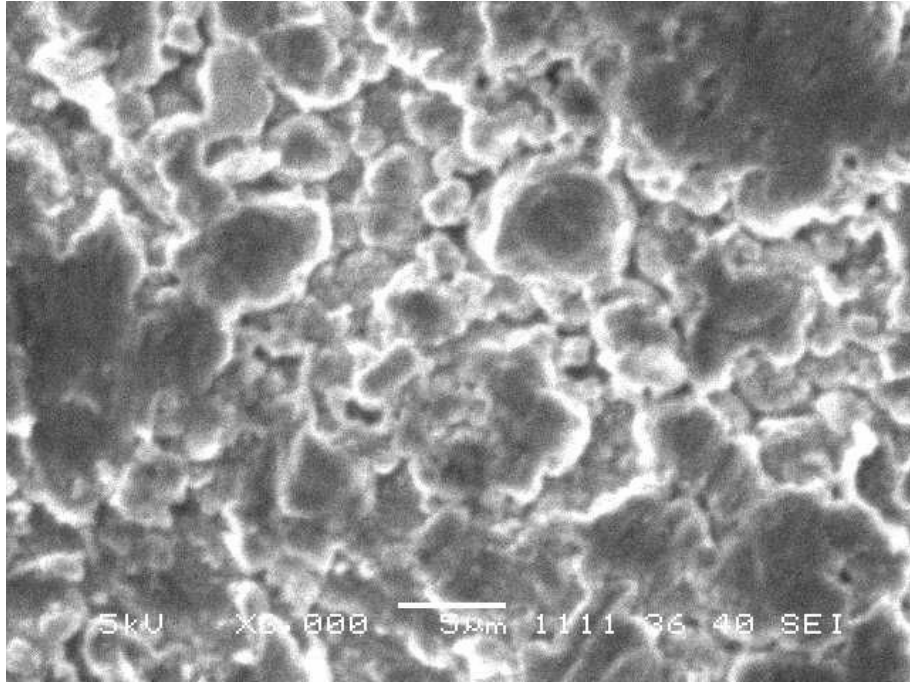
Şekil 6.32’de görülen EDS analizlerinde hem koyu renkli hem de açık renkli bölgede yapıda Al, C, Cl piklerinin bulunduğu görülmektedir. C, polianilin iletken polimerinin yapısında bulunmaktadır. Anodik yükseltgenme ile kaplama elde

edilirken, metalden kaplama içerisine alüminyum geçtiği de EDS analizlerindeki Al piklerinden görülmektedir. Yapıda az oranda bulunan beyaz renkli bölgeden alınan EDS analizinde (Şekil 6.32.b) farklı olarak S pikine rastlanmıştır, bu bölgelerde de polianilin olduğu C pikinin varlığı ile anlaşılmaktadır.

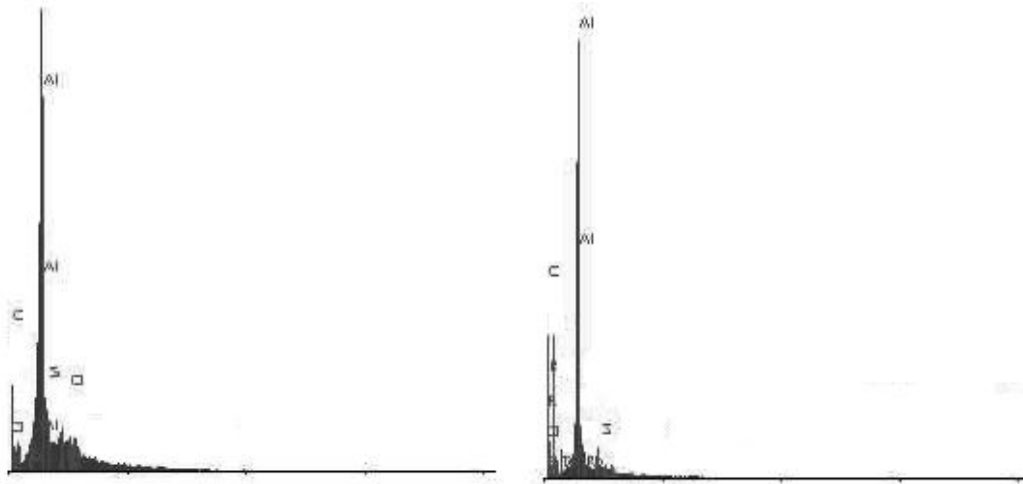
Resim 6.24-6.25’de 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan alüminyumun SEM görüntüleri, Şekil 6.33’te ise iki farklı bölgeden alınan EDS analizleri verilmektedir.



Resim 6.24. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x1000)



Resim 6.25. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin SEM fotoğrafı (x3000)

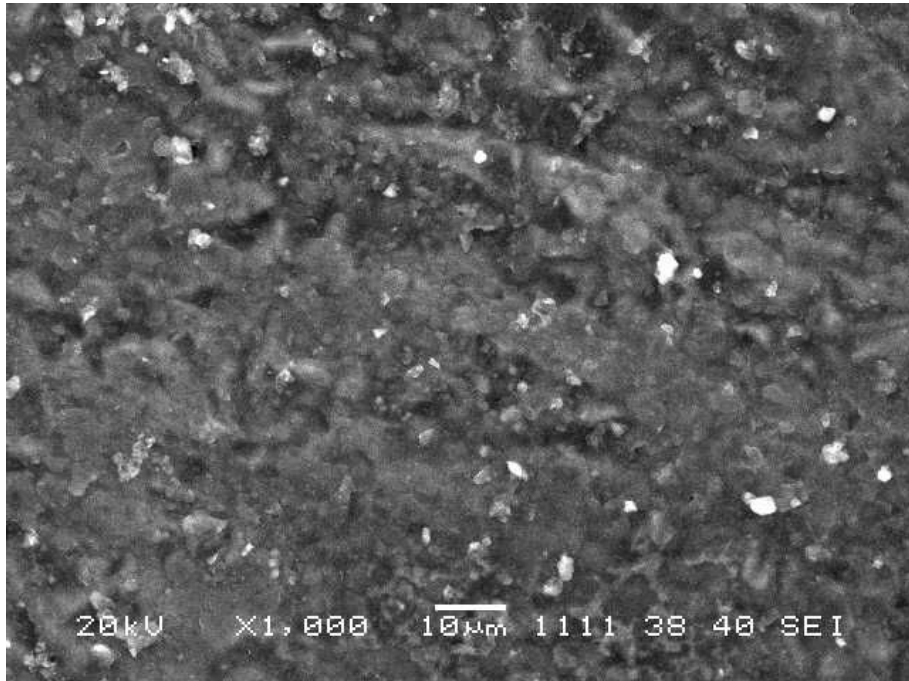


Şekil 6.33. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b) Açık renkli bölge

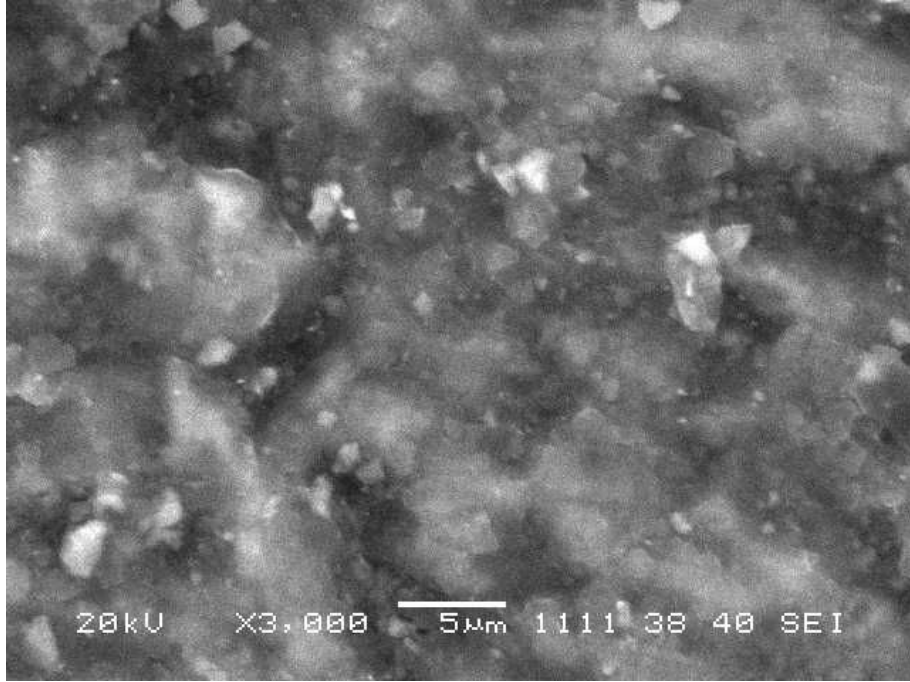
Bu resimlerde (Resim 6.24-6.25) kaplamanın yüzeyi tamamen kapattığı görülmekle birlikte yüzey pürüzlülüğünün fazla olduğu anlaşılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün fazla olması, SEM görüntülerindeki renk farklarından anlaşılmaktadır. Burada tanelerin arasındaki bölgeler farklı renkte (açık renkli) görülmektedir. Özellikle 3000

büyütmede çekilen fotoğrafta polianilin kaplamanın tane yapısı daha iyi görülmektedir. Bu resimde küresel veya karmaşık şekilli taneler birbirleri üzerinde oluşmuş, porozite artmış ve yüzey düzgünlüğü iyi olmamıştır. Burada ortalama bir tane boyutu belirlemek mümkün olmamıştır. Çünkü değişik boyutlarda taneler mevcuttur. Yüzeyde arzu edilen kaplama türü düşük konsantrasyonda ince kaplamalardır. Kaplama kalınlığı arttıkça kaplama kalitesi düşmektedir. Şekil 6.33'de verilen 0,2 M anilin konsantrasyonunda elde edilen kaplamanın EDS analizleri, 0,1 M anilin konsantrasyonunda elde edilen kaplamanın EDS analizlerine (Şekil 6.32) benzemektedir. Bu analizlerde de her iki bölgede Al, C, Cl pikleri bulunmaktadır. Ayrıca açık renkli bölgede S pikine rastlanmıştır.

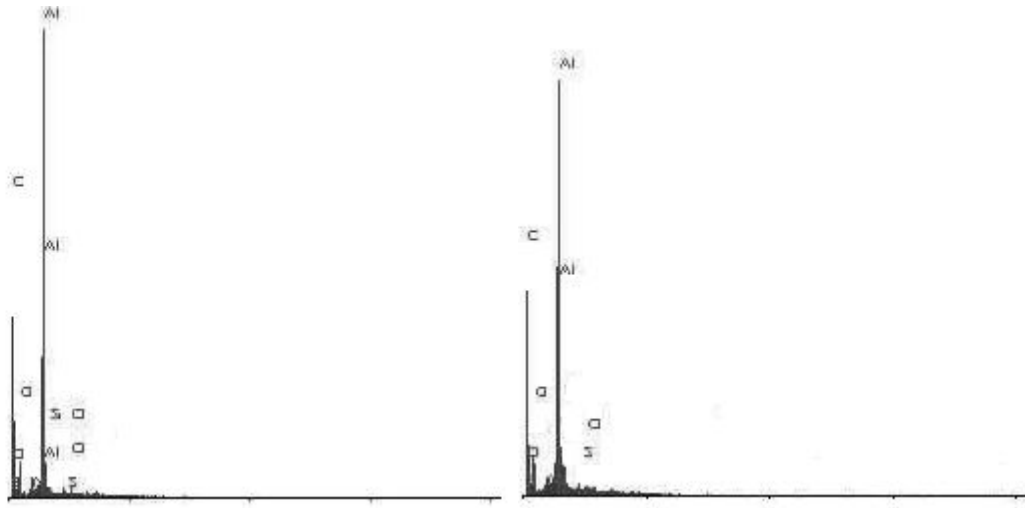
Resim 6.26-6.27'de 0,1 M anilin çözeltisinde polianilin kaplanan alüminyumun dokuz gün tuzlu suda bekletme ve bu esnada polarizasyon uygulayarak yüzeyin korozyona zorlama sonrasında çekilen SEM görüntüleri, Şekil 6.34'te ise iki farklı bölgeden alınan EDS analizleri verilmektedir.



Resim 6.26. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x1000)



Resim 6.27. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x3000)



Şekil 6.34. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b) Açık renkli bölge

Resim 6.26-6.27’de beyaz renkli görünen yerler kaplanmış alüminyumun aşırı polarizasyona cevap verip yükseltgenmenin başladığı noktalardır. Kaplamanın olmadığı durumlarda korozyon ve Cl^- iyonları etkisi ile çözünme bu noktalardan başlar. Ancak kaplama olduğunda Cl^- iyonlarının koroziv etkisi azalıp oksit büyüme

hızı aşağıda açıklanan şekilde arttığı için korozyon büyük ölçüde engellenir. Şekil 6.34'te verilen korozyon testlerinden sonraki EDS analizleri, korozyon testlerinden önce yapılan EDS analizlerine benzemektedir. Yapıda yine aynı elementler bulunmaktadır. Açık renkli bölgelerde de C elementinin bulunması, buralarda da polianilin olduğu görülmektedir. Korozyon testi öncesi EDS analizlerine göre Cl pikinin yansıma şiddeti burada biraz daha yüksek olmuştur.

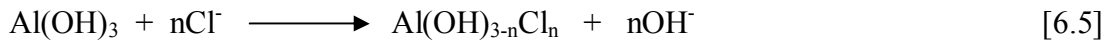
Polianilin kaplamanın alüminyum koruma işlemi şu şekilde düşünülebilir; Polianilin kaplanmış yüzey polarizasyona maruz kalınca alüminyum ile beraber polianilin de emeraldin ve pernigranilin durumlarına yükseltgenir.



Bu arada yükseltgenmiş yerlere Cl^- iyonları difüzyonu olur. Yüzeydeki oksijen indirgenmesi PANI varlığında hızlanır;



Reaksiyon dengesi sağa kayarak oksit filmi oluşum hızı artar. Diğer taraftan;



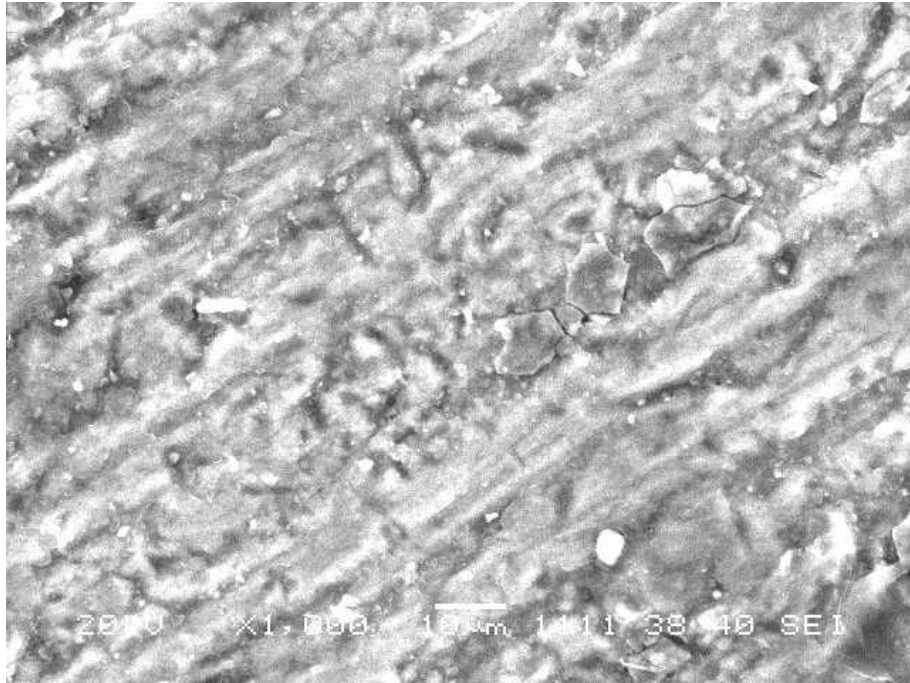
reaksiyonu korozyonun normal seyrinde filmi çözmeye çalışır. Ancak emeraldin ve pernigranilin durumlarına yükseltgenen PANI kaplama Cl^- iyonlarını büyük ölçüde adsorplayarak “Eş.6.5 ve Eş.6.6” reaksiyonlarını yavaşlatır. Bu durumda oksit tamir

hızı çözünme hızından daha büyük hale geldiği için korozyon hızı yavaşlar ve/veya çukur korozyonu engellenir. Sonuç olarak polianilin kaplama;

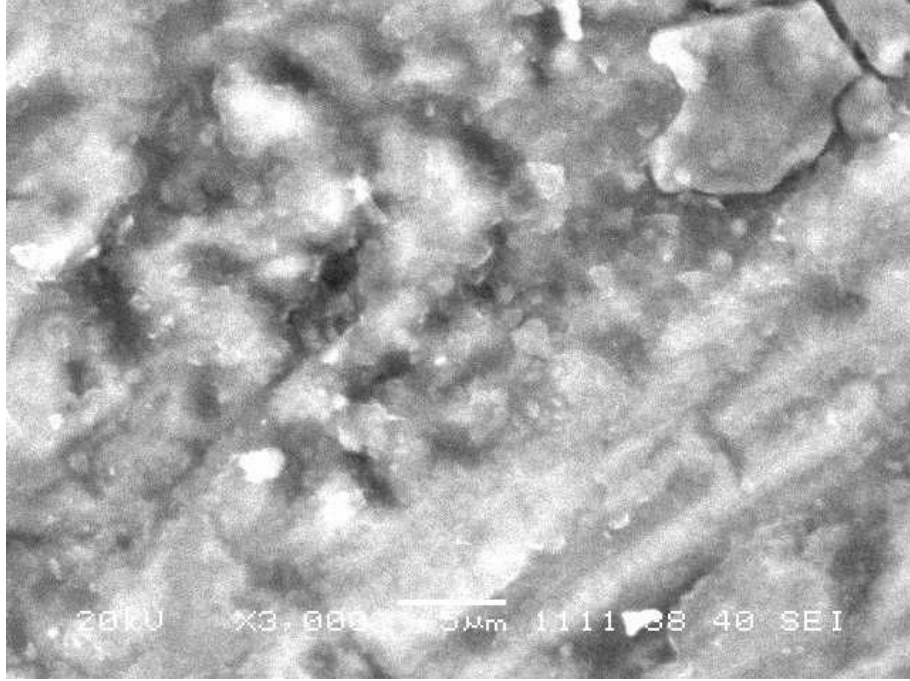
a) O_2 indirgenmesini hızlandırarak

b) Cl^- gibi agresif iyonların korozyonun başladığı anot yerlerine seçimli göçünün, yükseltgenmiş filmin bütün yüzeyine yayarak (sinerjistik etki) korozyonu önemli ölçüde engeller.

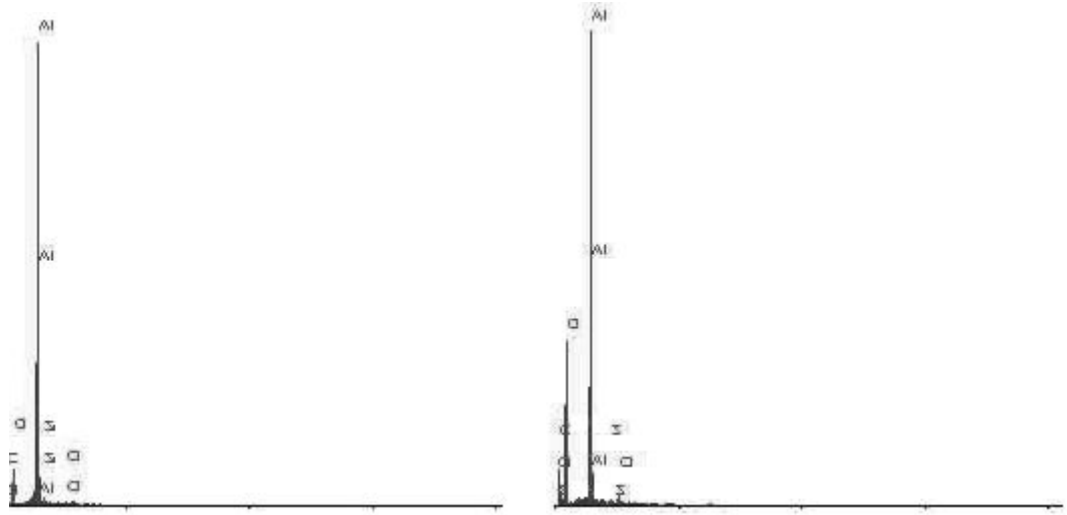
Resim 6.28-6.29'da ise 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan alüminyumun tuzlu suda bekletme ve polarizasyon sonrası yüzey SEM görüntüleri, Şekil 6.35'te ise EDS analizleri verilmektedir.



Resim 6.28. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x1000)



Resim 6.29. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası SEM fotoğrafı (x3000)



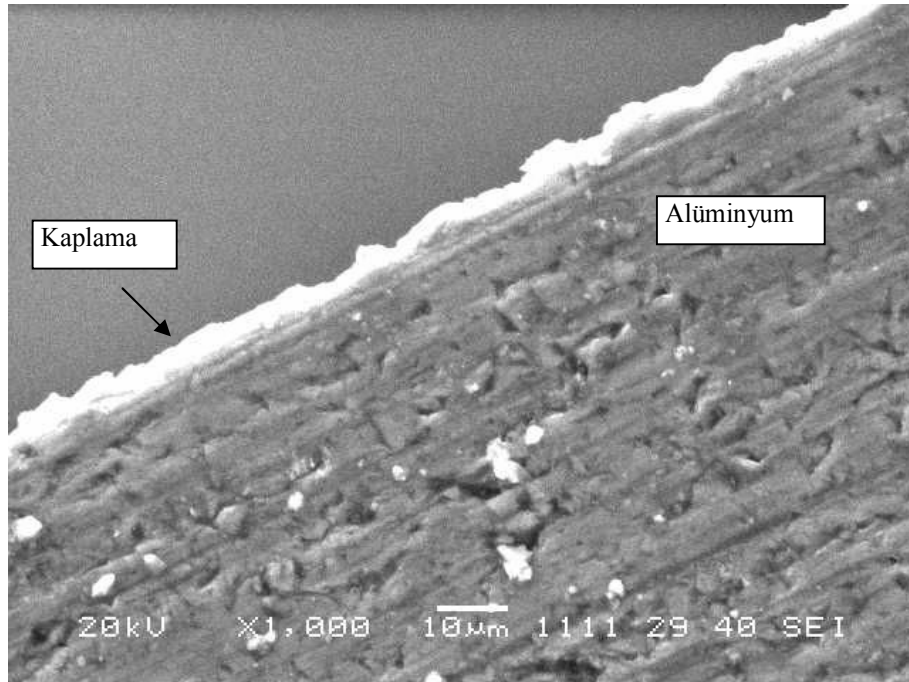
Şekil 6.35. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası iki farklı bölgesinden alınan EDS analizleri (a)Koyu renkli bölge (b) Açık renkli bölge

Resim 6.28-6.29'da bazı bölgelerde tanesel şekilde yüzeyde polianilin filmde kırılmalar olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bazı bölgelerde az da olsa açılmalar

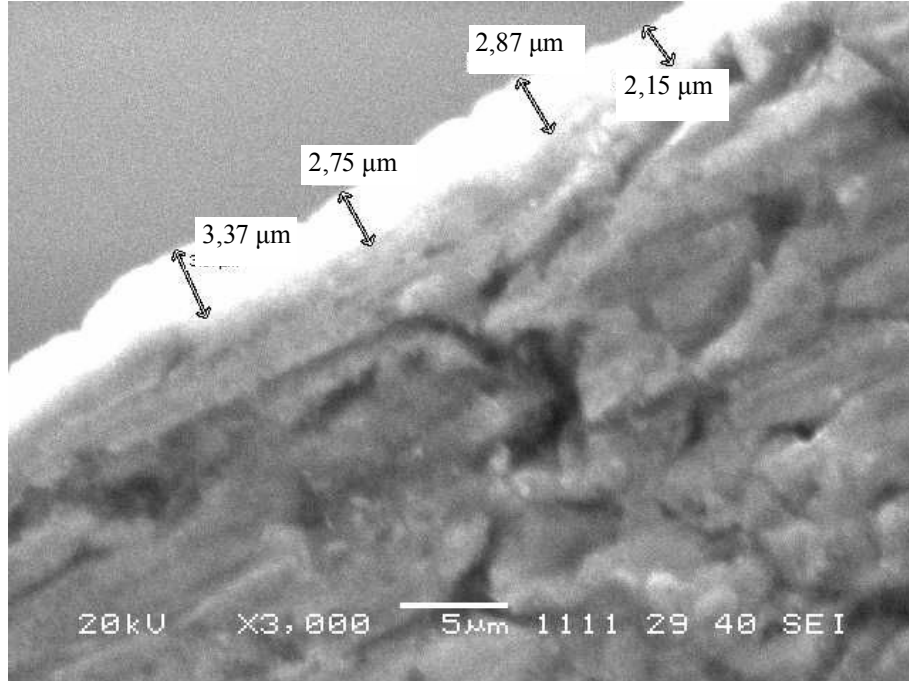
olmuştur. Burada korozi ortamda bekleme süresi içinde yüzey film yapısı belirgin şekilde sürekliliğini kaybetmiş, polianilin filmde çatlaklar belirginleşmiştir. Kaplama esnasında anilin konsantrasyonunun artması, düzgün film oluşumunu engellemiş, korozyon eğilimi artmıştır. Bununla birlikte bu kaplamada da, işlem görmemiş ve kromatlanmış numunelere göre daha iyi bir korozyon koruması gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.35'te görülen EDS analizlerinde yine diğer numunelerin analizlerindeki piklere rastlanmıştır. Burada açık renkli bölgede Cl pikinin yansıma şiddeti korozyon testi öncesi EDS analizindekine göre daha yüksek olmuştur.

Resim 6.30 ve 6.31'de arayüzeyden alınan SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntüleri elde edebilmek için numuneler enine kesitlerinde çok düşük pürüzlülüğe sahip ince zımparalar kullanılarak kesitteki pürüzlülükler iyice giderilmiştir. Bu işlemde 1200'lük zımpara yeterli olmamıştır. Çünkü bu zımpara kullanıldığında kaplama tabakası da daha derin aşınmakta ve kaplama görüntüsü elde edilememektedir. Bu nedenle 2400'lük zımpara kullanılmıştır ve böylece polianilin kaplamanın hasar görmesi önlenerek, kaplama görüntüleri elde edilebilmiştir.



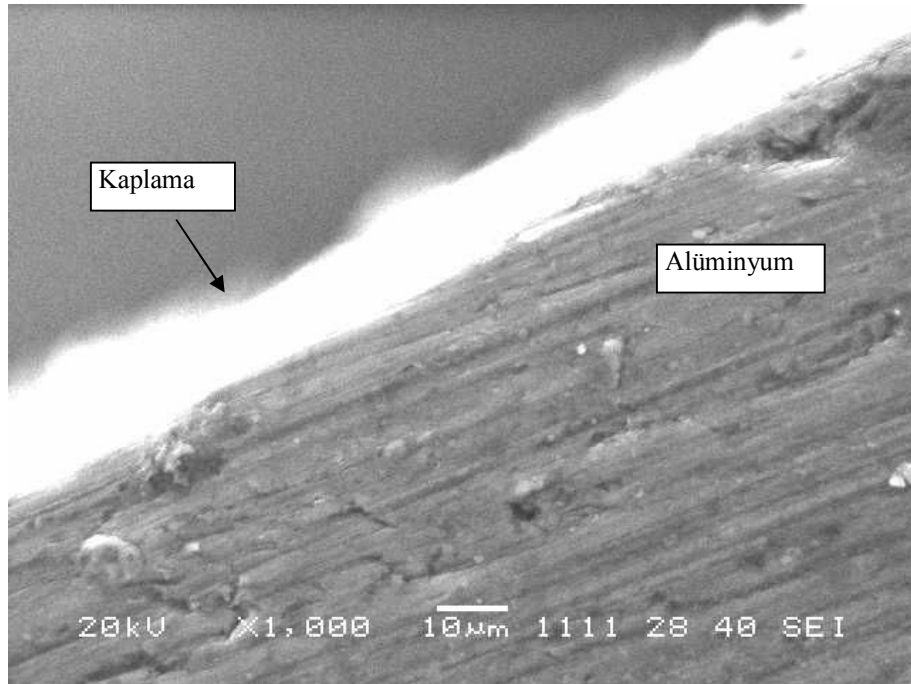
Resim 6.30. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)



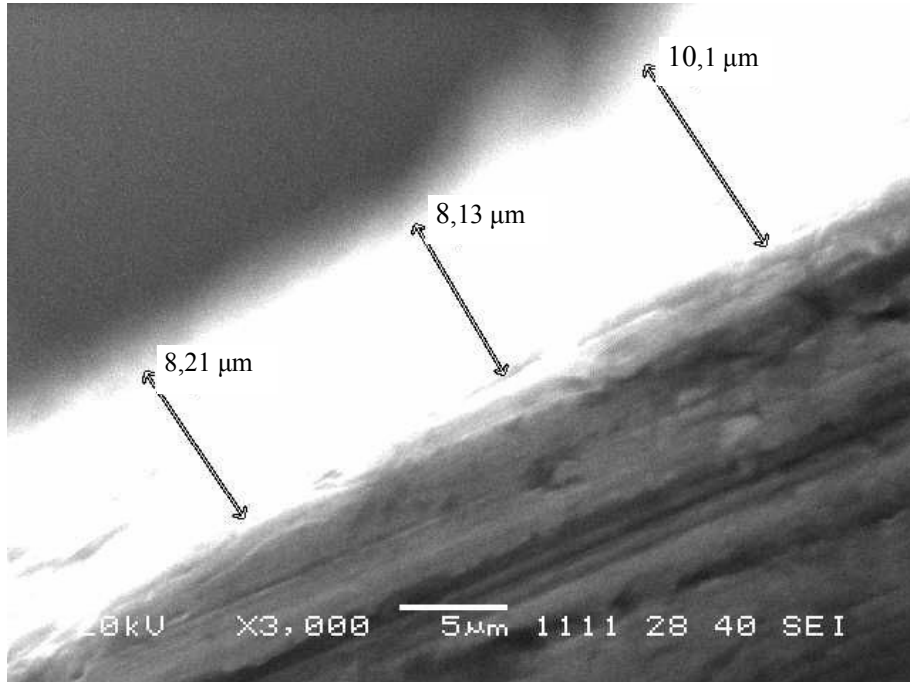
Resim 6.31. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)

Verilen SEM görüntülerinde (Resim 6.30-6.31), polianilin kaplamanın alüminyum yüzeyinde sürekli bir şekilde olduğu görülmektedir. SEM’de 3000 büyütmede yapılan polianilin kaplama kalınlıkları küçük değişimler göstermekle birlikte, kaplamanın ortalama kalınlığının 2,78 μm olduğu belirlenmiştir.

Resim 6.32-6.33’de 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan alüminyumun arayüzey SEM görüntüleri verilmektedir. Burada da polianilin kaplama, yüzeyde sürekli bir şekilde oluşmuştur. Fakat kaplamanın kalınlığı, 0,1 M anilin konsantrasyonunda kaplanan alüminyuma göre daha fazladır. SEM’de yapılan kalınlık ölçümlerinde polianilin kaplamanın ortalama olarak 8,81 μm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir.

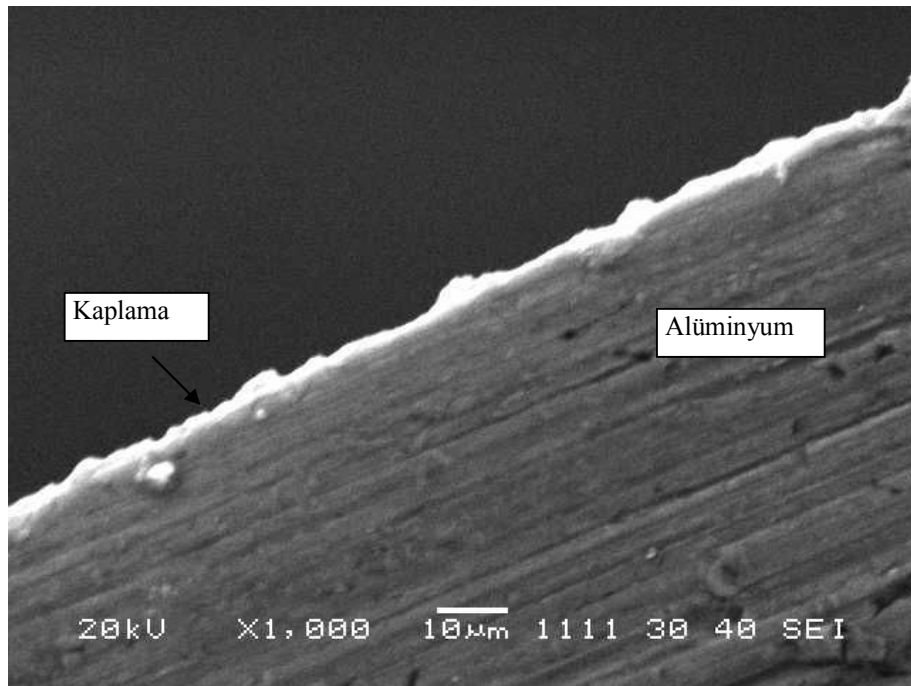


Resim 6.32. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)

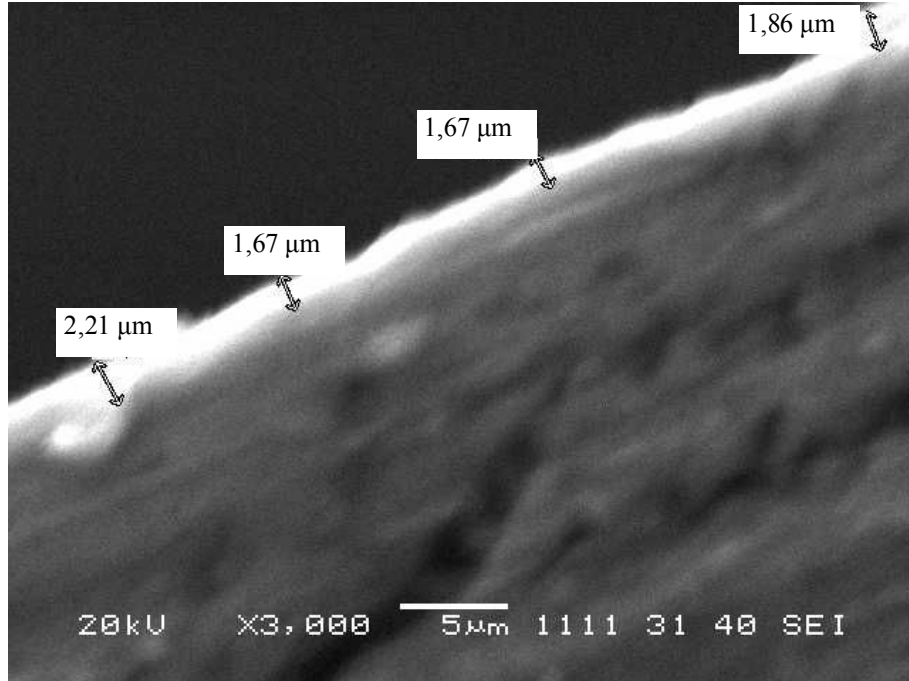


Resim 6.33. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)

Resim 6.34-6.35’de 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan alüminyumun dokuz günlük korozyon testlerinden sonra çekilen arayüzey SEM fotoğrafları görülmektedir. Bu fotoğraflar incelendiğinde, yüzeydeki polianilin kaplamada, klorürlü ortamın etkisiyle herhangi bir kalkma veya süreksizliğe rastlanmamıştır. Bu numunelerde de tekrar kaplama kalınlığı ölçülmüş ve ortalama kaplama kalınlığının 1,85 μm olduğu bulunmuştur.

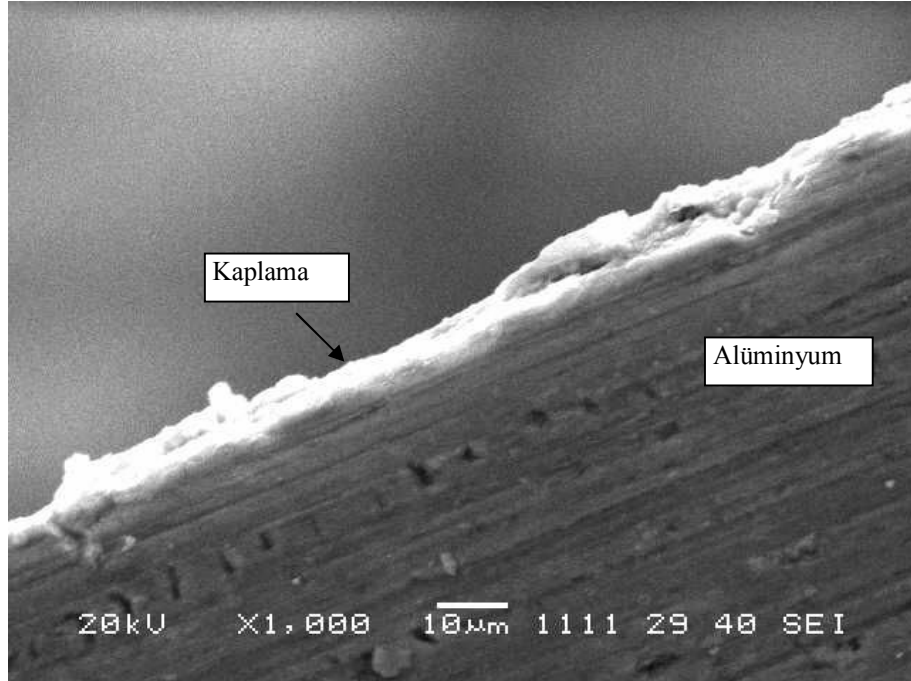


Resim 6.34. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)

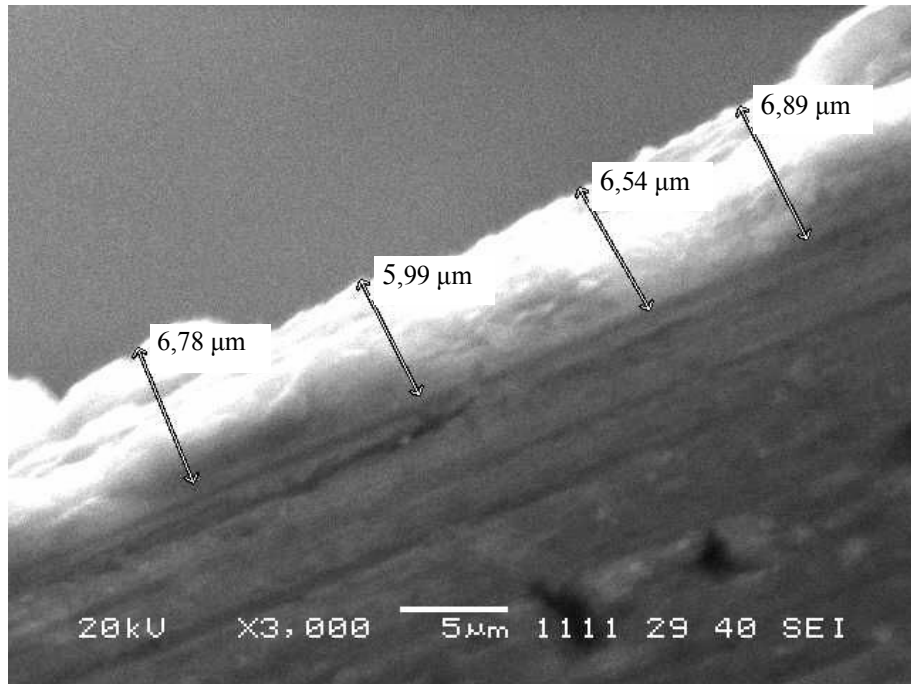


Resim 6.35. 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)

Resim 6.36-6.37’de ise 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanan alüminyumun dokuz günlük korozyon testlerinden sonraki arayüzey SEM fotoğrafları verilmektedir. Bu numunelerde de polianilin kaplamada herhangi bir süreksizliğe rastlanmamıştır. Ortalama kaplama kalınlığı 6,55 μm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre hem 0,1 M anilin konsantrasyonunda kaplama yapılan alüminyumda, hem de 0,2 M anilin konsantrasyonunda kaplama yapılan alüminyumda tuzlu suda bekletme sonrasında kaplama kalınlığında bir miktar azalma olduğu tespit edilmiştir. Kalınlığın azalmasının sebebi, oksit içini doldurarak polimerleşen polianilin, ortamın oksitleyici şartları devam ettikçe oksit matriksin metal yüzeyinden başlayarak yenilenmesi sonucunda yüzeyden çözünmelerin olmasıdır.



Resim 6.36. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x1000)



Resim 6.37. 0,2 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplanmış numunenin korozyon testi sonrası arayüzey SEM fotoğrafı (x3000)

6.5. Polianilin Boya Alt Kaplaması Olarak Kullanılmasına Yönelik Sonuçlar ve Tartışılması

Çalışmanın bu bölümünde en uygun (koruyucu) test sonuçları veren (B) tipi polianilin kaplamalar alüminyum için boya astarı olarak seçilmiş, bu uygulamadan sonra bu levhalara selülozik boya ile boyama işlemi yapılmış ve Şekil 5.2’de görüldüğü gibi mekanik olarak aşındırılmıştır. Bu numuneler 110 gün boyunca 0,1 M NaCl ortamında bekletilmiş, belirli periyotlarda açık devre potansiyeli ve akım yoğunluğu ölçümlerine dayalı gürültü ölçme tekniği ile korozyon özellikleri test edilmiştir. Aynı ölçümler önışlemsiz ve kromatlanmış örnekler için de uygulanmıştır. Bu işlemde amaç, polianilin kaplanmış örnekler için elektrokimyasal gürültü sinyallerini, korozyon özelliği bilinen örnekler ile kıyaslayarak polianilinin, kabuk altı korozyonundaki etkisini kıyas yoluyla bulmak ve bu ölçümlere bağlı test tekniği geliştirmektir. Bu bölümde, polianilin kaplama yapılmış numuneler “P”, kromatlama yapılmış numuneler “K”, işlem görmemiş numuneler ise “Ç” harfi ile belirtilecektir.

6.5.1. Yapışma testi sonuçları ve tartışılması

110 gün boyunca tuzlu suda bekletilmiş numunelere iki yönlü olarak bant ile yapışma testi yapılmıştır. Yapışma testi sonrasında numuneden ayrılan boyalı yüzeylerin alanları hesaplanmış ve daha sonra tüm yüzey alanına göre % olarak belirlenmiştir. Çizelge 6.6’da kaplama yapılmamış Ç serisi numunelerin, polianilin kaplanmış P serisi numunelerin, kromatlama yapılmış K serisi numunelerin yapışma testi sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre, boyama öncesi kromatlama ve polianilin kaplama yapılan numunelerde yapışma kaybı olmazken, ön işlem yapılmadan boyanan numunede %10’luk yapışma kaybı olmuştur.

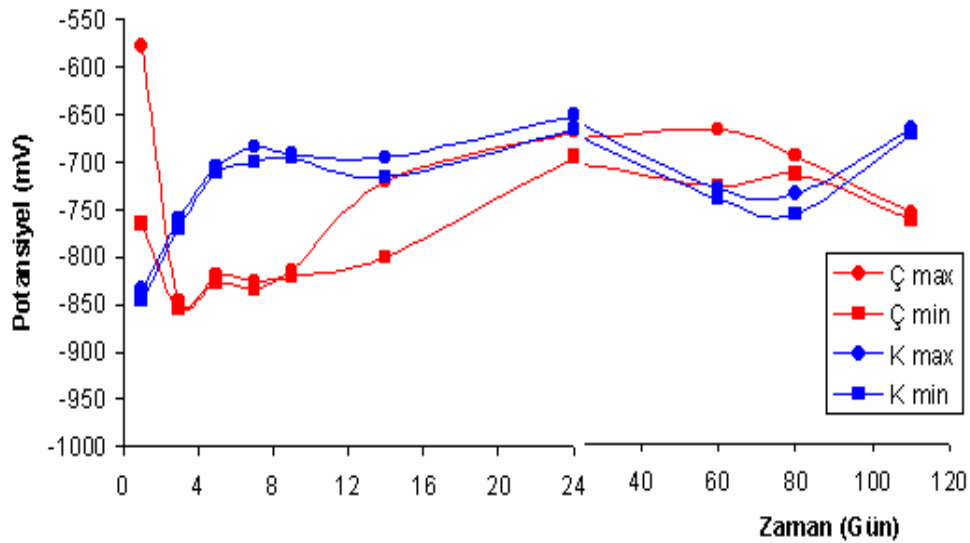
Çizelge 6.6. Boyanmış alüminyum levha numunelerin yapışma testi sonuçları

Numune Adı	Ayrılan Alan (mm ²)	Ayrılan Alan (%)
Ç	80	10
P	0	0
K	0	0

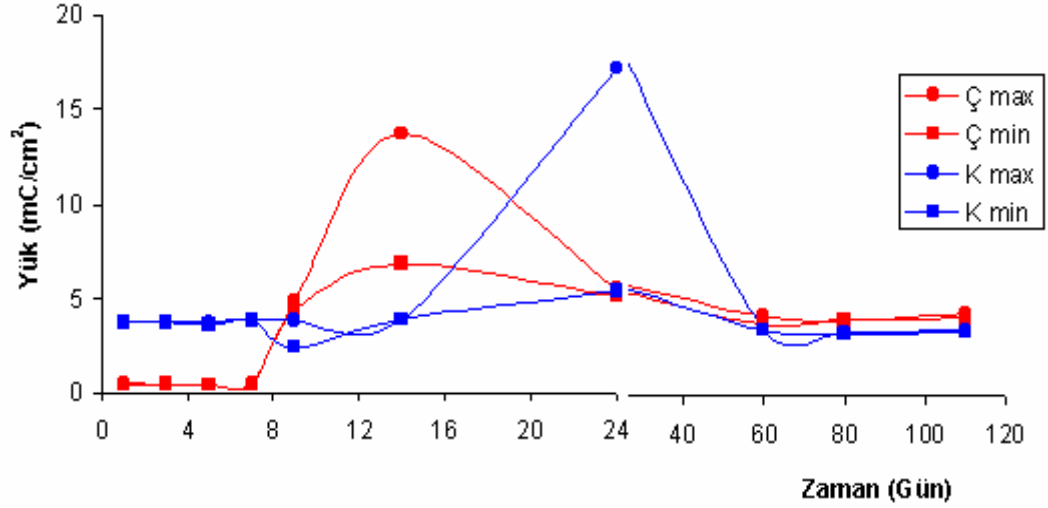
6.5.2. Kromatlama işlemi yapılan ve işlem yapılmadan boyanan alüminyumun gürültü ölçüm korozyon testleri sonuçları ve tartışılması

Bu bölümde, alüminyuma korozyon direnci açısından iyi bir özellik kazandırdığı bilinen kromatlama işlemi uygulanmış, daha sonra boyanmış ve mekanik olarak Şekil 5.2'deki gibi aşındırılmıştır. Gürültü ölçme tekniği ile elde edilen sonuçlar, ön işlem görmeden boyanan alüminyuma ait test sonuçları ile kıyaslanmıştır. Korozyon özelliği bilinen bu iki örneğin gürültü sonuçları, değerlendirilmiş, kabuk altı korozyon özelliği tam olarak belirlenmemiş olan polianilin kaplı numunelerin korozyon açısından tanımlanmasına yardımcı olacak test verilerine ulaşılmıştır.

Şekil 6.36 ve 6.37'de kromatlama yapılarak boyanan ve işlem görmeden boyanan alüminyumun potansiyel ve yük dağılımlarının zamana karşı değişimi görülmektedir.



Şekil.6.36. Kromatlanmış K ve işlem görmemiş Ç numunelerinin potansiyel dağılımlarının zamana göre değişimi



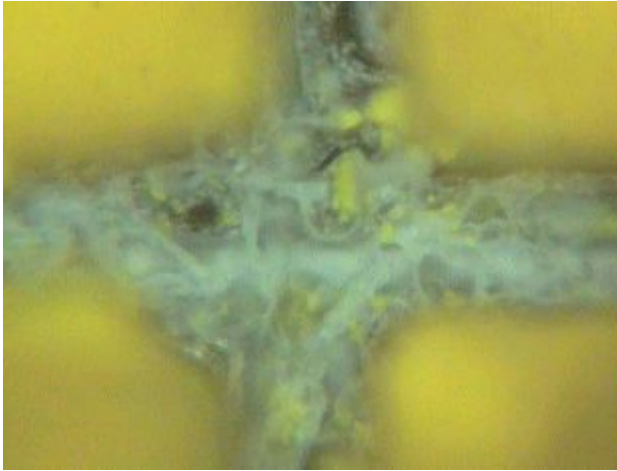
Şekil.6.37. Kromatlanmış K ve işlem görmemiş Ç numunelerinin yük dağılımlarının zamana göre değişimi

Yapışma kaybı testlerinde kromatlama yapılmamış alüminyumun 110 gün sonunda yüzeyden ayrılan boya alanı %10 iken, kromatlanmış alüminyumda %0 olarak bulunmuştur (Çizelge 6.6). Bu sonuç, kromatlama ön işlemini gören alüminyumun korozif ortamdan iyi bir şekilde korunduğunu gösterir. Şekil 6.36'da K numunesine ait potansiyel değerleri üçüncü günden itibaren ilk bir hafta içinde giderek artarken, Ç numunesinde giderek azalmaktadır. Şekil 6.37'de Ç numunesine ait yük değerleri ise K ile kıyaslandığında 7-8 kat azalma göstermiştir. Bu verilere göre Ç numunesinde yük aktarımına bağlı reaksiyonların yavaşlayarak klorooksitlerin oluşumu ile kimyasal çözünmenin baskın hale geldiği, buna bağlı olarak açık devre potansiyelinin daha negatif değerlere kaymasından anlaşılır. K numunesinde ise anodik yük artarken potansiyelin artış göstermesi, çizilen yüzeyin anodik oksidasyonu sonucu Ç numunesine göre kapatıcı bir film ile tamir edildiğine işaret eder. İkinci haftada Ç numunesine ait potansiyel değerlerinin genliği 150 mV'a kadar ulaşması ile birlikte yükteki genlik artışı, yüzeydeki klorürlü oksit filminin çukur korozyonuna yol açtığını ve çukurların giderek büyüdüğünü göstermektedir. Yüzeydeki çukurlaşmalar optik mikroskop fotoğraflarında da tespit edilmiştir (Resim 6.38-6.39). Ç numunesinde potansiyelin ve yükün böyle aşırı ve yüksek genlikteki artışları yüzeyin farklı bölgelerinde farklı kalınlıklara ulaşan düzensiz bir film

büyümesi olduğunu göstermektedir. Yüzey fotoğrafları da bu bulguyu doğrulamaktadır. Bu durum, klorür iyonlarının korozyif etkisinin alüminyumda belirgin bir şekilde ortaya çıktığını göstermektedir. Oksit büyümesinin düzensiz olduğu 14.günden sonra yüzeyde oluşan çukurların deaktive olduğu, çözünme akımının giderek azalırken akım ve potansiyel genliklerinin de azalmasından ve potansiyelin hafifçe düşmesinden anlaşılmaktadır.

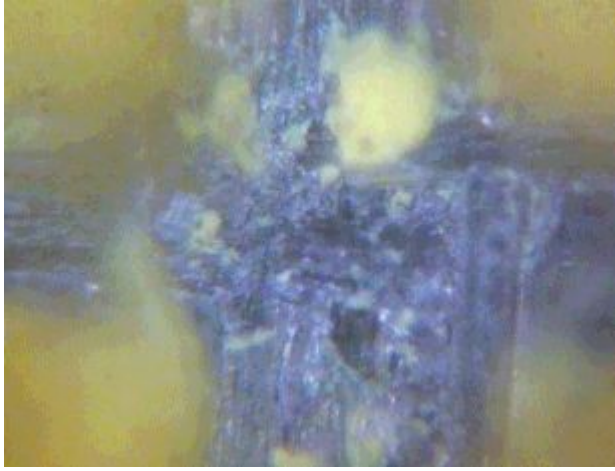


Resim 6.38. Kromatlanmış K numunesinin 14.gün yüzey mikrofotografı

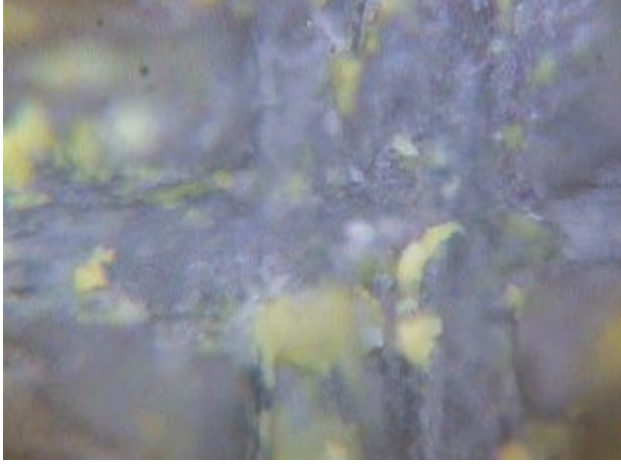


Resim 6.39. İşlem görmemiş Ç numunesinin 14.gün yüzey mikrofotografı

K numunesinde ise ilk haftadan sonra potansiyel yavaş bir artış göstermeye devam edip, 24.günden sonra yavaşça azalıp 80.günden sonra yine yavaş bir artış göstermektedir. Bu değişimler olurken maksimum ve minimum potansiyeller ve yükler arasındaki farklar oldukça düşüktür. Bu sonuçlar, alüminyum numunelerin tuzlu sudaki bekleme ile oluşan korozyonunun (aşırı polarizasyon şartlarının olmaması durumunda) kromatlama ile iyi bir şekilde engellendiğini göstermektedir. K numunesinde ikinci haftadan sonra anodik yönde yük sıçramaları olmasına rağmen karma potansiyel genliğinde değişim olmaması yüzeyin açılan yerlerinin çukurlaşmadan tamir olduğunu ve korozyonun engellendiğini göstermektedir. Yükün 110 gün boyunca yaklaşık $3,5-4 \text{ mC/cm}^2$ sabit kalması da korozyon hızının bu süre zarfında sabit kaldığını, korozyonun ilerlemediğini göstermektedir. K numunesinin 110. güne kadar olan optik mikroskop yüzey fotoğraflarında bir değişim ve korozyon artışı görülmemesi eğriler için yapılan yorumları doğrulamaktadır.(Resim 6.40-6.41).



Resim 6.40. Kromatlanmış K numunesinin 110.gün mikrofotografı



Resim 6.41. İşlem görmemiş Ç numunesinin 110.gün mikrofotoğrafı

Şekil 6.36 ve 6.37'den elde edilen bilgilerle desteklenen, alüminyumun elektrokimyasal ve kimyasal yoldan korozyon mekanizması aşağıdaki gibi düşünülmektedir.

Alüminyum havalı ve nemli ortamlarda hızla oksitlenerek ince bir bariyer filmi ile kaplanır.

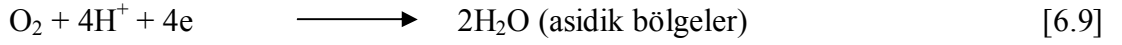


Filmsiz alüminyumun -1,67 V olan açık devre potansiyelini bu film yaklaşık olarak 1 V kadar pozitif değerlere taşıyarak metalin reaktifliğini azaltır.

Sulu ortamda korozyona uğrayan alüminyum yüzeyindeki farklı bölgelerde aşağıdaki anodik-katodik yük transfer reaksiyonları ve kimyasal dengeler gerçekleşebilir.

Yüzeyin + yük birikiminin azaldığı katotlaşan yerlerinde alüminyumdan elektron transferi yapılarak





indirgenme reaksiyonları gerçekleşir.

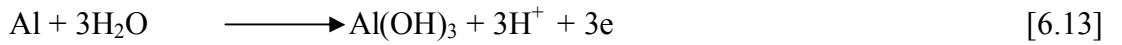
Filmde katot yerlerine elektron transferi yaparak + yüklenen anot yerlerinde



reaksiyonu eğilimi artarken, sulu ortam ile temas halinde olan anot yerlerinde hidroliz reaksiyonu ile film kalınlaşır.



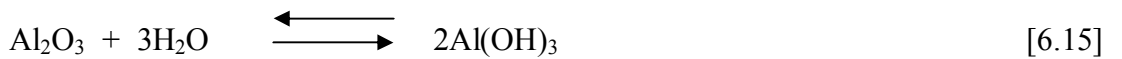
Oksitin çözündüğü bölgelerdeki yeniden oksit büyümesi yük transferi reaksiyonu yolu ile (anodik oksidasyon) olur.



Bu arada katot yerlerinde oluşan ve difüzyon ile anot yerlerine göç eden OH^- iyonları ile aşağıdaki denge kurulabilir,



Bariyer filminin su ile temas eden bölgelerinde,

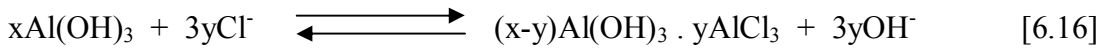


dengeleri kurularak alüminyumun yüzeyindeki bariyer filmi (Al_2O_3) karma oksit filmi oluşturarak kalınlaşır. Filmin kalınlaşması Potansiyel-Zaman eğrilerinde açık devre potansiyelindeki yükselmeler ile kendini gösterir.

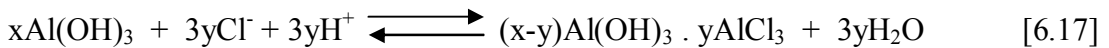
Lokalize korozyon mekanizmasının ise şu şekilde olduğu düşünülmektedir;

Filmin büyümesi yüzeyin her yerinde aynı hızda olmuyorsa ve/veya bazı yerlerde çözünmeler varsa potansiyel değerleri farklılaşarak maksimum ve minimum potansiyeller arasındaki farklar artar (Şekil 6.36-6.37). Yük-Zaman eğrileri ise yük transfer reaksiyonları hakkında bir yaklaşım getirir. Anodik reaksiyonların artması, devreden geçen net yükü arttırırken, katodik reaksiyonların artması net yükte azalma ortaya koyar ($Q_{\text{net}}=Q_a-Q_k$). Net yükün sabit kalması veya az farkla değişim göstermesi, yüzeyde elektrokimyasal değişimlere ilaveten aktifleşen yerlerde kimyasal çözünme ve çökeltme dengeleri de kurulur.

Sulu ortamda klorür bulunması halinde, film/çözelti ara yüzeyinde elektriksel alan kuvvetinin arttığı bölgelere Cl^- iyonu adsorpsiyonu, çözünürlüğü yüksek hidroksit yapıları oluşturarak filmde yerel çözünmelere sebep olur ve potansiyel ve yük genliğini arttıracak olan lokalize korozyonu başlatır.

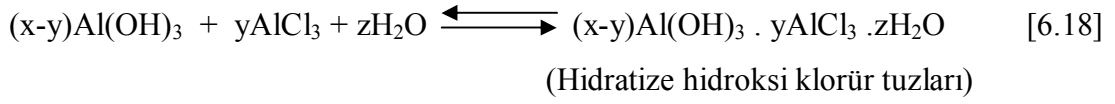


Reaksiyonunun olduğu yerlerde filmin çözünürlüğü artarken, “Eş. 6.11-6.14” reaksiyonları hızlanarak lokal pH azalmaları başlar ve film otokatalizlenerek çözünmeye devam ederken denge sağa kayar.



“Eş. 6.17” dengesi, filmin aktiflenen noktalarında klorür difüzyonunun ve H^+ miktarının artışı ile ürünler yönünde giderek hızlanır. Çözünen ürünlerin artışı yüzeydeki çukurları derinleştirir. Bu arada çukur içlerinde iyon konsantrasyonu belli bir değere kadar arttığında çözünmeler yavaşlar ve iyon kuvvetinin arttığı çukur

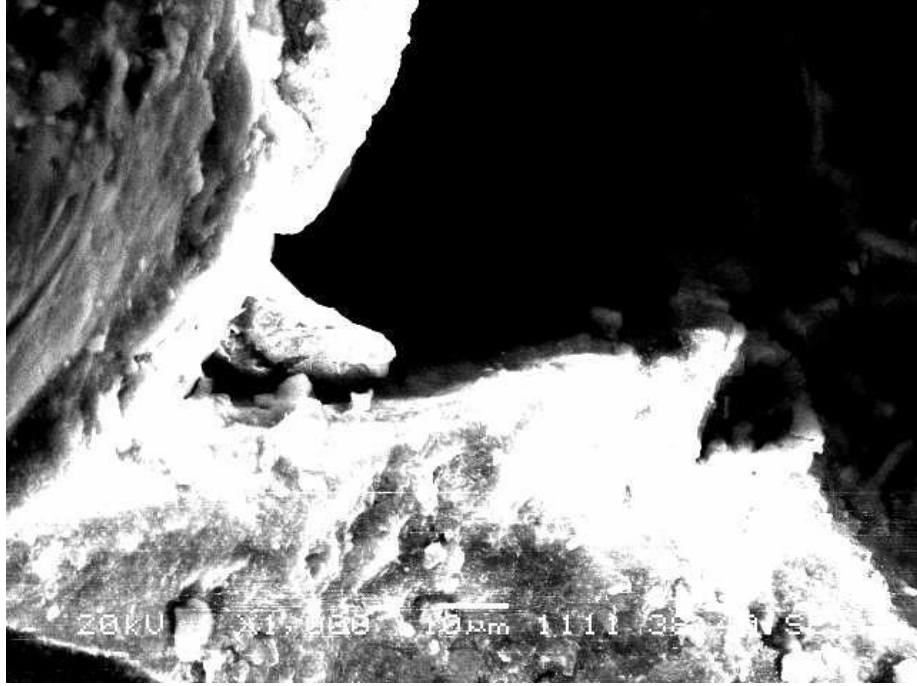
içlerinde suyun aktifliği ve çözücü etkisi azalarak klorohidroksit filmi giderek alüminyumun hidralize hidroksi klorür tuzlarını oluşturur.



Böylelikle çukur içlerinde çözünürlüğü klorür tuzlarına göre daha düşük olan kristal yapıdaki yarı saydam hidratize hidroksi klorür tuzları oluşur.

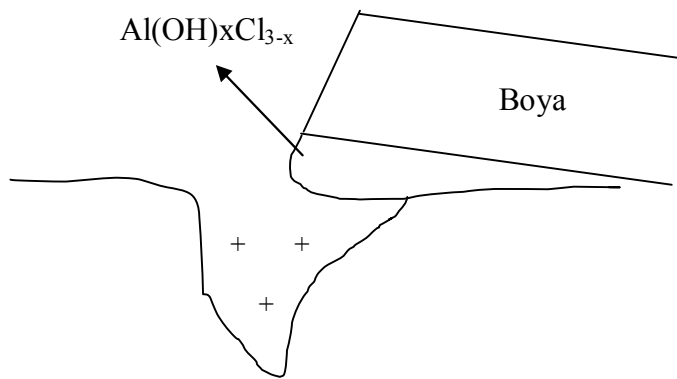
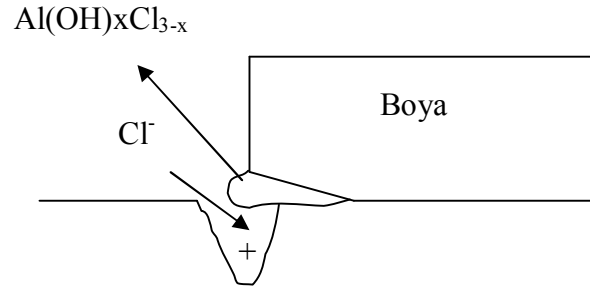
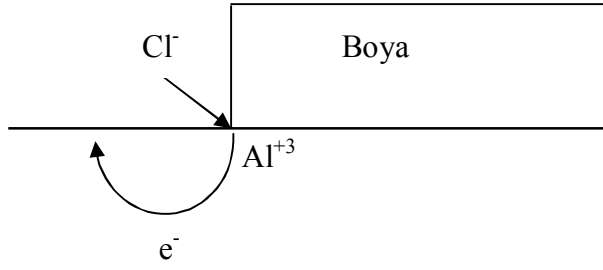


Resim 6.42. İşlem görmemiş Ç numunesinin çizik merkezi SEM fotoğrafı



Resim 6.43. İşlem görmemiş Ç numunesinin çizik köşesi SEM fotoğrafı

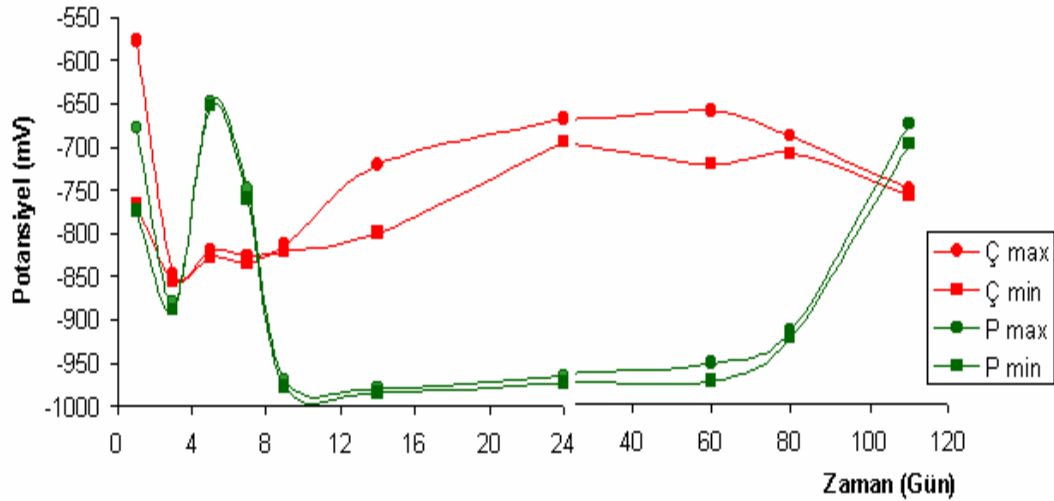
Çizilen bölge



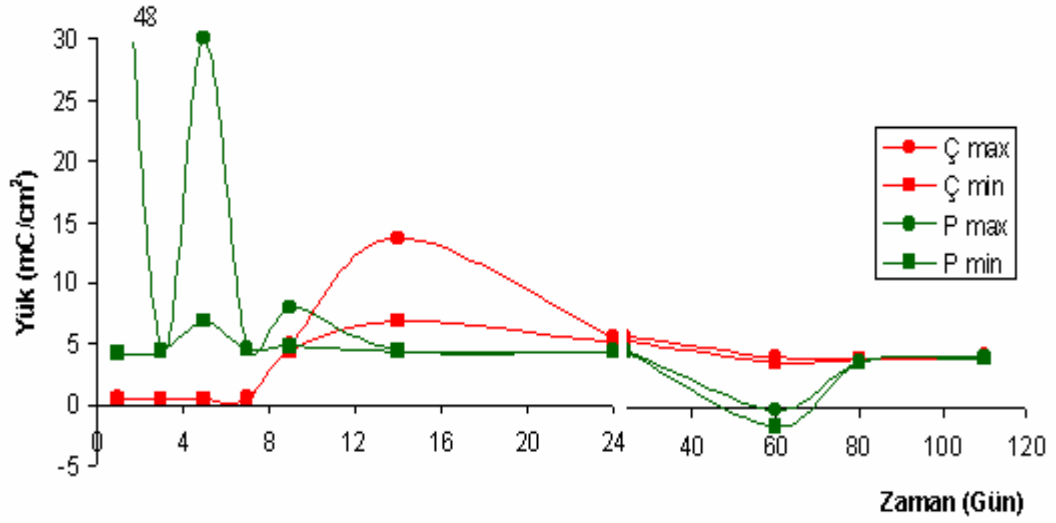
Şekil 6.38. Kabuk altı korozyonunun boya altından başlayıp ilerlemesi

6.5.3. Polianilin kaplama yapıp boyanan alüminyumun gürültü ölçüm korozyon testleri sonuçları ve tartışılması

Çalışmanın bu bölümünde alüminyum levhalara en iyi korozyon direncini sağlayan B numunesi koşullarında polianilin kaplama yapıp daha sonra boyanarak gürültü ölçme tekniği ile korozyon testleri yapılmıştır. 110 gün süren elektrokimyasal testler sonrasında yapışma kaybı testi de yapılmış ve yüzeyden ayrılan boya alanı %0 olarak bulunmuştur (Çizelge 6.6). Şekil 6.39-6.40'da yapışma kaybı %10 olarak bulunan ön işlemsiz boyanan alüminyum ile kıyaslanan test sonuçları görülmektedir.



Şekil 6.39. Polianilin kaplanmış P ve işlem görmemiş Ç numunelerinin potansiyel dağılımlarının zamana göre değişimi



Şekil 6.40. Polianilin kaplanmış P ve işlem görmemiş Ç numunelerinin yük dağılımlarının zamana göre değişimi

Aşınmış yüzeyin 0,1 M NaCl ortamında okunan potansiyel değerleri alüminyum/PANI/korozif ortam arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından belirlenir. Yükseltgenmiş halde işleme konan polianilin kaplamanın elektrolit ile temas ettiği yerlerde porlardan metalin de çözünmesi ile artan bir iyon alışverişi ile indirgenmiş hale geçerken buna karşı gelen yükte büyük bir azalma olur.

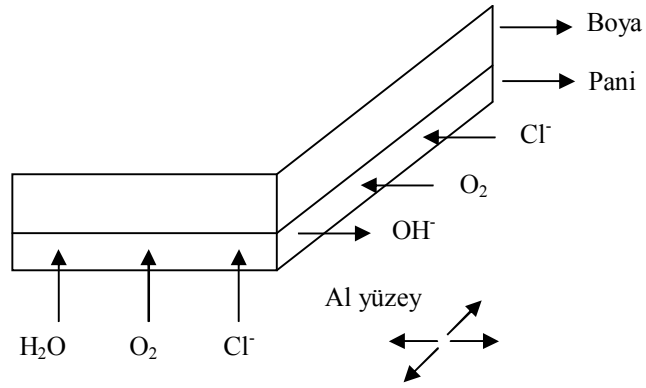
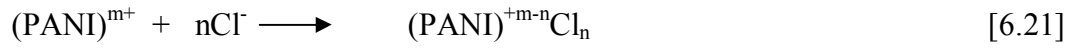


Bu arada alüminyumun çözünmesi, ilk günlerde potansiyeli negatif değerlere kaydırır. Polimer film üzerindeki oksijen indirgenmesi, polimerin, metali “Eş.6.19” reaksiyonu ile oksitlerken harcadığı yükü geri kazandırır.

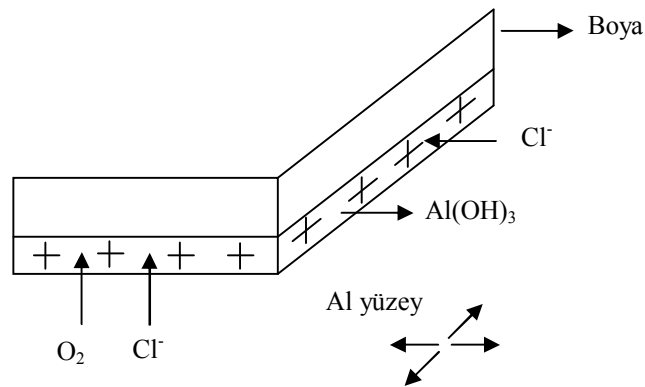


Bu arada zaman ilerledikçe film üzerindeki “Eş. 6.19” reaksiyonu veya filmsiz yerlerdeki “Eş. 6.12-6.14” reaksiyonlarıyla alüminyum iyonları konsantrasyonu artıyorsa “Eş. 6.19” dengesini sola, “Eş. 6.20” dengesini difüzyon kontrollü olarak sağa ilerletir. Bu şekilde metal minimum çözünme hızında kalırken, Cl^- iyonlarının +

yüklenmiş olan PANI filmine doğru seçimli difüzyonu “Eş. 6.16” dengesini sola kaydırarak oksit filmindeki yerel çözünmeleri yavaşlatır. PANI kaplanmış numunede filmin açılan yerlerinde alüminyumun yükseltgenmesiyle oluşan elektronlar “Eş. 6.21”de gösterildiği gibi PANI kaplamayı indirgemiş hale getirir. Şekil 6.41’de kesiti görülen metal/PANI arayüzeyinde indirgenen PANI ise geniş yüzey alanı üzerinde oksijen indirgenmesini yaygınlaştırarak, oluşturduğu OH⁻ iyonlarıyla film tamirini hızlandırır.



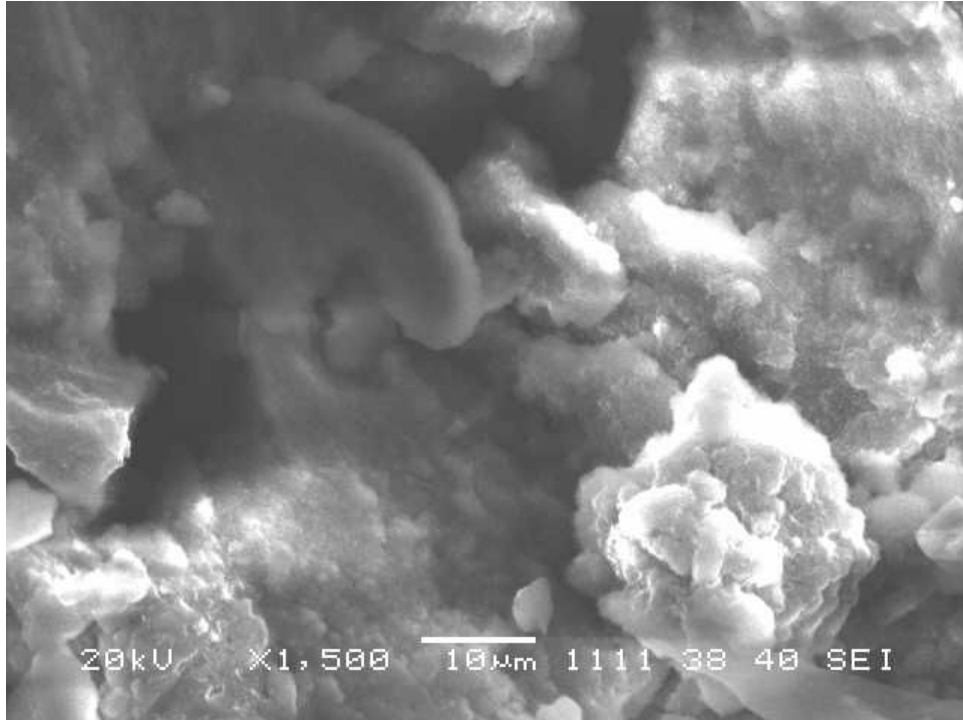
(a)



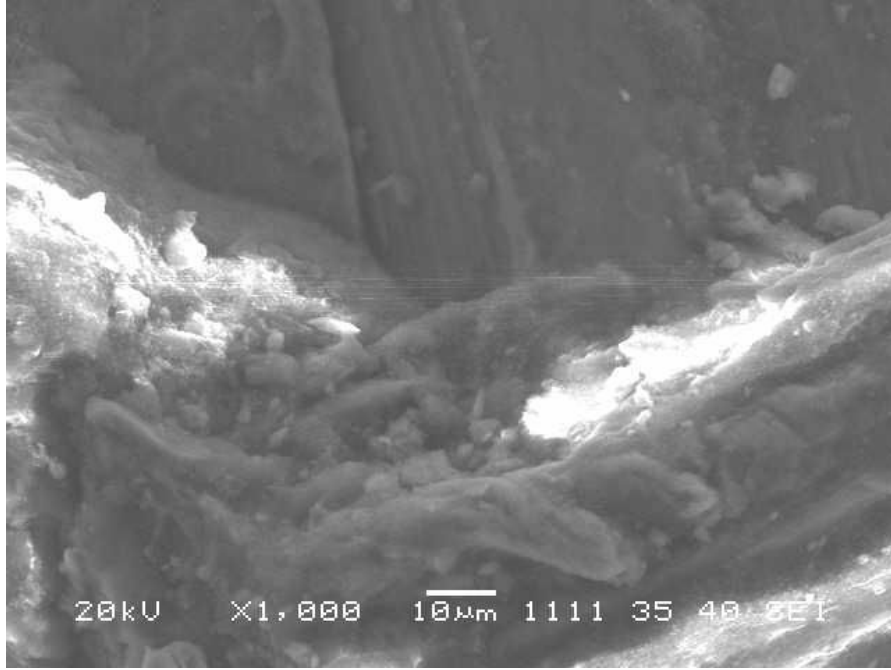
(b)

Şekil 6.41. Polianilin kaplanıp boyanan alüminyumun çizilen bölgesinin şematik kesiti

PANI'nin yükseltgenirken O_2 indirgenme hızını artırması ve + yüklenmiş PANI kaplama yerlerinin Cl^- iyonlarını tutması, oksit filmine ve aşınan yerlere klorür atağını azaltarak çözünmeyi ve buna bağlı olan korozyonu büyük ölçüde yavaşlatır. Polianilin kaplanmış alüminyumda klorür iyonlarının oksit filmine katılmasının sinerjistik etki ile engellenmesi, filmin işlem görmeden boyanan Ç numunelerindeki gibi boyayı kabartan, hacimli, poröz yapıya gelmesini engelleyerek, filmi ince fakat kimyasal etkilere karşı dayanıklı hale getirir. Bu nedenle ilk bir haftadan sonra potansiyelin sıfır genlikte azalması, kimyasal yıpranmaya izin vermeyen ince film yapısının kararlılığını koruduğunu ve akımdaki yer yer artışlar, yıpranmaya başlama noktasında PANI yükseltgenmesi ile engellendiğini gösterir. Bütün bu gelişmeler sonucunda koroziif ortamdaki film, boya altından fazla kalınlaşıp kabarmadan tamir olur. Bu gelişmeleri günlere göre potansiyel-zaman ve yük-zaman eğrilerinden takip etmek mümkündür. İlk üç günden sonra potansiyel artarken akımın da artması, çözünen alüminyumun PANI etkisi ile kalınlaştığını, bu arada filmin yükseltgenip indirgendiğini görmek mümkündür. İlerleyen zaman içinde lokalize korozyonun olmadığı, potansiyel genliğinin yaklaşık sıfır olmasından görülmektedir.



Resim 6.44. Polianilin kaplı P numunesinin çizik merkezi SEM fotoğrafı



Resim 6.45. Polianilin kaplı P numunesinin çizik köşesi SEM fotoğrafı

Elektrokimyasal gürültü ölçme tekniği ile elde edilen verilerin değerlendirilmesinde şu sonuçlar elde edilmiştir.

1. Yüzeyde lokalize korozyonun başlaması ve hızlanması, potansiyel-zaman grafiklerinde potansiyel salınımlarına ait genlik ve frekanslardaki artışlarla kendini gösterir.
2. Açık devre koşullarında bekleme süresi içinde belirlenen farklı potansiyeller alüminyuma uygulandığında devreden geçen yükler de farklılaşıyorsa yüzeyde elektrokimyasal ve kimyasal yoldan film kalınlaşması veya çözünmesi gerçekleşebildiği gibi elektrokimyasal ve kimyasal olayların, yüzeyin daha dirençli bir filimle kapatılmasıyla geciktirilmesi de söz konusu olabilir.
3. Potansiyel artışı sırasında yük artıyorsa film elektrokimyasal yoldan kalınlaşır(P, Ç numuneleri). Potansiyel salınımlarına ait genlik yüksek ise kalınlaşma lokalize olarak gerçekleşir.(Ç numunesi)

4. Potansiyel artışı olurken yük artmıyorsa veya azalıyorsa dayanıklı film, kimyasal çökme veya adsorpsiyon olabilir. Eğer bu sırada potansiyel değişimi yer yer artış ve azalmalar şeklinde ise adsorpsiyon veya çökme lokalize olup her yerde aynı dağılımı göstermez.

5. Potansiyel farkı küçük iken yük farkı da az ise yüzeyde film kalınlaşması veya çözünme genel korozyonla olur(K numunesi).

6. Potansiyel farkı büyük iken yük farkı büyükse yani filmin farklı yerlerinin akım geçişine karşı gösterdiği direnç farklı ise aynı yüzeyde farklı bölgelerde bir yandan çözünme diğer yandan çökme olmaktadır(çukur korozyonu).

7. Yük genliği büyürken potansiyel genliği küçülüyorsa filmin açılan yerleri elektrokimyasal olarak tamir edilip homojen film oluşumu gerçekleşmektedir(P numunesi).

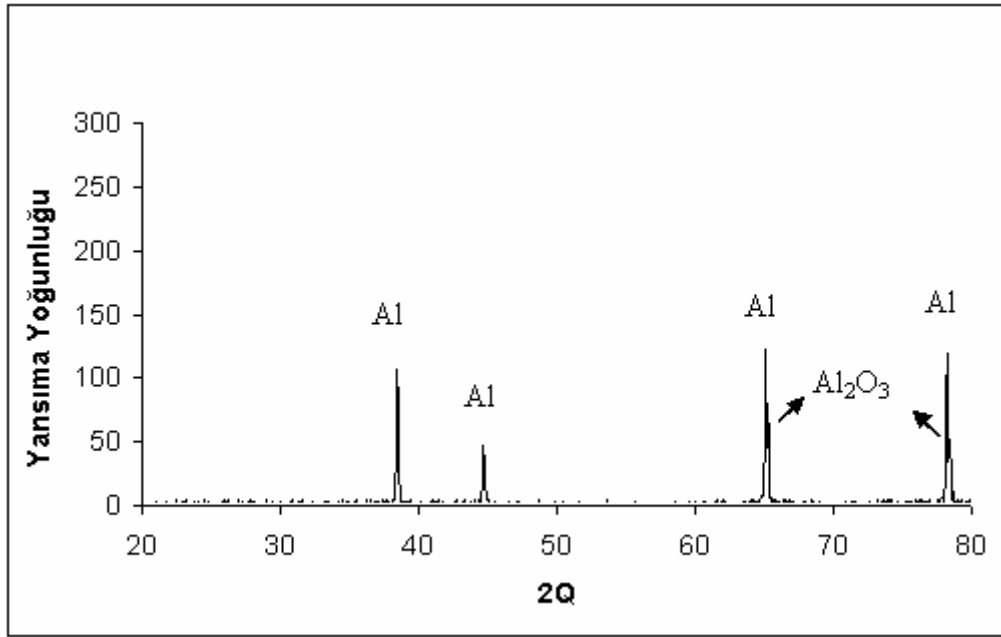
6.5.4. X Işınları analizi (XRD) sonuçları ve tartışılması

Numunelerin yüzeylerinde oluşan fazları belirlemek için, numunelere X ışınları analizi yapılmıştır. Bu analiz yapışma testinden sonra uygulanmıştır. Analiz sonuçlarından belirlenen 2Q değerlerine göre “Eş. 6.22” den “d” düzlemler arası mesafe değeri belirlenmiş ve XRD kartlarından piklerin ait olduğu fazlar tespit edilmiştir.

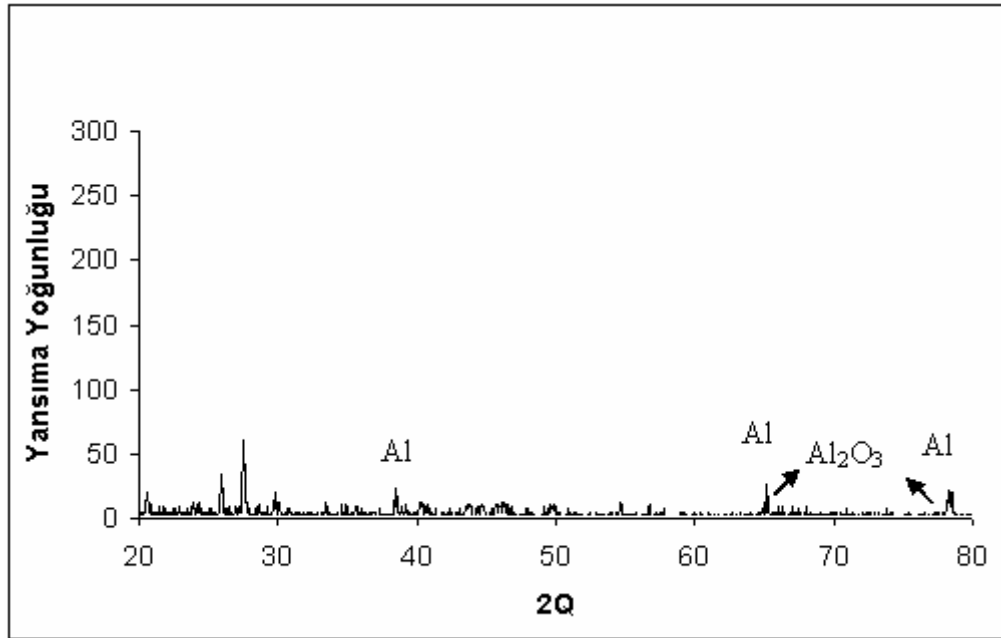
$$\lambda=2d\sin Q \quad [6.22]$$

λ : dalga boyu d: düzlemler arası mesafe Q: yansıma açısı

Şekil 6.42’de kaplama yapılmayan Ç numunesinin, Şekil 6.43’de polianilin kaplama yapılan P numunesinin XRD grafiği verilmektedir.



Şekil 6.42. İşlem görmemiş Ç numunesinin XRD grafiği



Şekil 6.43. Polianilin kaplı P numunesinin XRD grafiği

Şekil 6.42’de işlem görmemiş alüminyumun XRD grafiğinde en soldaki pik, $2Q$ ’nın 38,5 olduğu değerde elde edilmiştir. Buradan hesaplanan “d” düzlemler arası mesafe değerine göre bu pikin alüminyum piki olduğu kartlardan belirlenmiştir. $2Q$ ’nın 44,7 olduğu değerdeki pikin yine alüminyum piki olduğu tespit edilmiştir. $2Q$ değeri 65,1 iken ve 78,2 iken de alüminyum pikleri vardır. Bu piklerin hemen bitişiklerinde $2Q = 65,25$ iken ve $2Q = 78,45$ iken alüminyum oksit pikleri tespit edilmiştir.

Şekil 6.43’de polianilin kaplı numunenin XRD grafiğinde de aynı yerlerde benzer pikler elde edilmiştir. Fakat bu piklerin yansıma yoğunlukları çok düşüktür. Bunun da polianilin kaplamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Grafiğin en sol tarafındaki iki adet pikin ise hangi fazlara ait olduğu belirlenememiştir. Muhtemel oluşabilecek fazlara ait kartlar incelenmesine rağmen, bu piklerin değerlerine uygun fazlar bulunamamıştır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında genel olarak şu sonuçlar elde edilmiştir;

1. İletken polimer bir malzeme olan polianilin, elektrokimyasal yöntem kullanılarak alüminyum yüzeyinde başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Polianilin kaplama, anilin monomeri içeren okzalik asit çözeltisinden anodik yükseltgenme ile elde edilmiştir.
2. Polianilin kaplama işlemi, 0,3 M okzalik asit çözeltisinde ve potansiyel taraması tekniği kullanılarak elde edilebilmiştir. Okzalik asit çözeltisindeki anilin monomer konsantrasyonu 0,1 M ve 0,2 M olduğunda yüzeyi tamamen kapatan bir polianilin kaplama oluşmuştur. Kaplama işlemi sırasında potansiyel taraması yapıldıkça yüzey pasifleşmiş, bunun sonucunda akım yoğunluğu düşmüştür.
3. Anilin içermeyen okzalik asit çözeltisinde yapılan potansiyel taramasında ise akım yoğunluğunun giderek arttığı ve tarama halkalarının çok daha düzensiz olduğu görülmüştür. Burada çözelti anilin içermediği için yüzey pasifleşememekte, anodik ve katodik reaksiyonlar ile akım yoğunluğunda ani iniş çıkışlar olmaktadır.
4. Polianilin kaplanmış alüminyumun okzalik asit içinde elektrokimyasal davranışını görmek için yapılan potansiyel taramalarında, 200 mV civarında bir anodik pik, -400 mV civarında ise bir katodik pik oluşmuştur. Oluşan bu anodik pikin, polianilinin emeraldin yapısının oluşma piki, katodik pikin ise polianilin kaplamanın redoks piki olduğu düşünülmektedir.
5. Kaplama yapılmayan, kromatlama yapılan ve polianilin kaplama yapılan alüminyumların 0,1 M NaCl çözeltisinde yapılan korozyon testlerinde, açık devre potansiyeli ölçüm sonuçlarına göre en pozitif ve en kararlı değerlerin 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde polianilin kaplanan numunede elde edilmiştir.

6. Korozyon testlerinde yüzeyin korozyona zorlanması amacı ile -1600 mV ile 300 mV arasında yapılan aşırı potansiyel uygulamalarında, özellikle ilk günlerde kaplama yapılmayan alüminyumun 300 mV'da akım yoğunluğu 80 mA/cm^2 seviyelerine çıkarken, polianilin kaplama yapılan alüminyumlarda aynı potansiyelde akım yoğunluğunun en fazla $1-2 \text{ mA/cm}^2$ olduğu tespit edilmiştir. Yani polianilin kaplama yapılan alüminyumlarda akım yoğunlukları çok daha düşük değerlerdedir.
7. Korozyon testlerindeki polarizasyon eğrilerinden elde edilen Tafel eğrilerine göre, kaplama yapılmayan alüminyumun Tafel eğrileri hep en solda (potansiyelin daha negatif olduğu tarafta) olmuştur. Yani işlem yapılmayan alüminyumun korozyon potansiyeli hep en negatif değerlerdedir. Polianilin kaplanan alüminyumun ise hem korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlerde, hem de korozyon akımları daha düşük seviyelerdedir. Korozyon potansiyelinin daha pozitif olması ve korozyon akımının daha düşük olması, polianilin kaplamanın, alüminyumun korozyon direncini geliştirdiğini göstermektedir. Polianilin kaplamalar, kromatlamaya göre de daha iyi sonuçlar vermiştir. Tafel eğrilerine göre de en iyi sonuçları 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde polianilin kaplanan alüminyum vermiştir.
8. Günlere göre Tafel eğrilerindeki değişim incelendiğinde, polianilin kaplanmış alüminyumda önce negatif yönde, sonra pozitif yönde değişimler olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak, polianilin kaplamada bazı bölgelerde küçük boyutlu açılmaların olduğu, fakat bu malzemelerin üstün bir özelliği olan kendini tamir etme özelliği ile tekrar pasifleşmesinden dolayı açılan yerlerin kapandığı düşünülmektedir.
9. Empedans ölçüm sonuçlarına göre polianilin kaplama yapılmış alüminyum ve kromatlama yapılmış alüminyumun empedans halkalarının daha geniş olduğu, yani korozyona karşı direncin daha iyi olduğu görülmüştür. Kromatlama yapılmış alüminyumda dokuzuncu günde yüzey direnci azalırken, polianilin kaplanmış alüminyumda yüzey direncinde azalma görülmemiştir. Empedans ölçümlerinde

de en iyi korozyon direncini 0,1 M anilin konsantrasyonunda polianilin kaplama yapılan alüminyum göstermiştir.

10. Mikroyapı incelemelerinde, kaplanmamış alüminyumda ve kromatlama yapılmış alüminyumda önce yüzeyde bir oksit filmi olduğu, fakat daha sonra bu filmde açılmalar ve bazı bölgelerde çukurlar olduğu belirlenmiştir. Polianilin kaplanmış alüminyumda ise yüzeyin tamamen polianilin tabakası ile kaplandığı, kaplamanın bazı yerlerinde küçük oranlarda ve küçük boyutlarda açılmalar olduğu ve sonra bu açılan yerlerin de tekrar kapandığı görülmüştür.
11. Polianilin kaplanmış alüminyumun elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinde, 0,1 M anilin konsantrasyonunda elde edilen polianilin kaplamanın, 0,2 M anilin konsantrasyonunda elde edilen kaplamaya göre daha ince ve daha düzgün olduğu, korozyon testleri sonrasında yüzeyde ve arayüzeyde açılmalar olmadığı görülmüştür.
12. Boyama öncesi kromatlama ve polianilin kaplama ön işlemlerinden geçen alüminyum levhaların klorürlü ortamdaki korozyonlarının iyi bir şekilde engellendiği görülmüştür.
13. Uygulanan elektrokimyasal gürültü ölçme test yöntemi, yerel ve genel korozyon, yüzey filminin çözünmesi veya büyümesi gibi zamana bağlı değişimleri net olarak ortaya koymuştur. Bu amaçlar için yeterli bir yöntem olarak önerilmektedir.

Bu sonuçlara ilave olarak aşağıda bazı öneriler de verilmektedir;

1. Alüminyum alaşımlarının cinsine göre korozyon davranışının da değiştiği bilinmektedir. Bu çalışmada %99,6 saflıktaki Alüminyum alaşımının polianilin kaplanması ve kaplama sonrası korozyon davranışı incelenmiştir. Bu çalışmanın diğer alüminyum alaşımları için de yapılması ve geliştirilmesi önerilebilir.

2. İletken polimer kaplamalar ile ilgili çalışmalarda genel olarak korozyon davranışları incelenmiştir. Bunun yanında kaplamaların mekanik özellikleri ile ilgili çalışmalar da yapılmalıdır.
3. İletken polimer kaplamaların korozyona karşı direnç özellikleri yanında termal özelliklerinin de araştırılması gereklidir. Çünkü iletken polimer kaplanan bir malzeme kullanım yerlerine göre sıcak veya soğuk ortamlara maruz kalabilir. Bu ortamlarda kaplama özelliklerinin bozulup bozulmayacağı araştırılmalıdır.
4. İletken polimer kaplamalar ile ilgili çalışmaların çoğunluğu demir esaslı malzemeler ile ilgilidir. Magnezyum gibi hafif ve daha üstün özellikli malzemeler ile ilgili çalışmalar da yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Wang, L. X., Li, X. G. and Yang, Y. L., "Preparation, properties and applications of polypyrroles", *Reactive & Functional Polymers*, 47: 125-139 (2001).
2. Kahya Ddk, M., "Polipirol, polianilin ve polipirol-polianilin alaşımlarının sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin, 1-13 (1998).
3. Li, P., Tan, T. C. and Lee, J. Y., "Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings", *Synthetic Metals*, 88: 237-242 (1997).
4. Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K. and Lacaze, P. C., "Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 416: 179-182 (1996).
5. Su, W. and Iroh, J. O., "Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly (N-methylpyrrole) coatings on steel substrates", *Synthetic Metals*, 114: 225-234 (2000).
6. Ferreira, C. A., Aeiyaç, S., Aaron, J. J. and Lacaze, P. C., "Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media", *Electrochimica Acta*, 41 (11-12): 1801-1809 (1996).
7. Saidman, S. B. and Bessone, J. B., "Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole on aluminum in aqueous solution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521: 87-94 (2002).
8. Naoi, K., Takeda, M., Kanno, H., Sakakura, M. and Shimada, A., "Simultaneous electrochemical formation of Al₂O₃/Polypyrrole layer: effect of electrolyte anion in formation process", *Electrochimica Acta*, 45: 3413-3421 (2000).
9. Akundy, G. S. and Iroh, J. O., "Polypyrrole coatings on aluminum synthesis and characterization", *Polymer*, 42: 9665-9669 (2001).
10. Epstein, A. J., Smallfield, J. A. O., Guan, H. and Fahlman, M., "Corrosion protection of aluminum and aluminum alloys by polyanilines: A Potentiodynamic and photoelectron spectroscopy study", *Synthetic Metals*, 102: 1374-1376 (1999).
11. Akundy, G. S., Rajagopalan, R. and Iroh, J. O., "Electrochemical deposition of polyaniline-polypyrrole composite coatings on aluminum", *Journal of Applied Polymer Science*, 83: 1970-1977 (2002).

12. Huerta-Vilca, D., Moraes, S. R., Motheo, A. J., "Anodic treatment of aluminum in nitric acid containing aniline, previous to deposition of polyaniline and its role on corrosion", *Synthetic Metals*, 10382: 1-5 (2003).
13. Conroy, K. G., Breslin, C. B., "The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties", *Electrochimica Acta*, 48: 721-732 (2003).
14. Doruk, M., "Korozyon ve Önlenmesi", *ODTÜ Mühendislik Fakültesi Yayını*, Ankara, 190-198 (1982).
15. Schäfer, H., Stock, H. R., "Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering", *Corrosion Science*, article in pres (2004).
16. Schütze, M., "Materials Science and Technology-Corrosion and Environmental Degradation", *Wiley-Vch*, Germany, II, 115-130 (2000).
17. Schweitzer, P. A., "Corrosion Engineering Handbook", *Marcel Dekker*, New York, 99-155 (1996).
18. Kıyak, T., "Alüminyumun korozyonunun pH 4-6 aralığında sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 51-56 (1995).
19. Hayden, H. W., Moffat, W. G., Wulff, J., "Malzemelerin Yapı ve Özellikleri", Çeviri Editörleri: Onaran, K., Erman, B., *İTÜ Yayını*, İstanbul, III, 173-178 (1993).
20. Andreatta, F., Terryn, H., Wit, J. H. W., "Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy", *Electrochimica Acta*, 49: 2851-2862 (2004).
21. Ruan, S., Wolfe, D. A., Frankel, G. S., "Statistical modeling and computer simulation of intergranular corrosion growth in AA2024-T3 alaminum alloy", *Journal of Statistical Planning and Infrence*, 126: 553-568 (2004).
22. Üneri, S., "Korozyon ve Önlenmesi", *Korozyon Derneği Yayını*, Ankara, 134-135 (1998).
23. Tsai, T. C., Chuang, T. H., "Role of grain size on the stress corrosion cracking of 7475 aluminum alloys", *Materials Science and Engineering A*, 225: 135-144 (1997).
24. Puiggali, M., Zielinski, A., Olive, J. M., Renauld, E., Desjardins, D., Cid, M., "Effect of microstructure on stress corrosion cracking of Al-Zn-Mg-Cu alloy", *Corrosion Science*, 40 (4/5): 805-819 (1998).

25. "Metals Handbook 9th ed.", *ASM International, Metals Park*, Ohio, 13, 583-609 (1987).
26. Yalçın, H. ve Koç, T., "Mühendisler İçin Korozyon", *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını*, Ankara, 1-13 (1998).
27. Trethewey, K. R., Chamberlain, J., "Corrosion", *Longman Scientific & Technical Limited*, England, 281-284 (1988).
28. Afseth, A., Nordlien, J. H., Scamans, G. M., Nişancıoğlu, K., "Filiform corrosion of AA3005 aluminium analogue model alloys", *Corrosion Science*, 44: 2543-2559 (2002).
29. Afseth, A., Nordlien, J. H., Scamans, G. M., Nişancıoğlu, K., "Effect of thermo-mechanical processing on filiform corrosion of aluminium alloy AA3005", *Corrosion Science*, 44: 2491-2506 (2002).
30. Liu, T. Y., Robinson, J. S., McCarthy, M. A., "The influence of hot deformation on the exfoliation corrosion behaviour of aluminium alloy 2025", *Journal of Materials Processing Technology*, 153: 185-192 (2004).
31. Petroyiannis, P. V., Kermanidis, A. T., Papanikos, P., Pantelakis, S. G., "Corrosion induced hydrogen embrittlement of 2024 and 6013 aluminum alloys", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 41: 173-183 (2004).
32. Andreatta, F., Terryn, H., Wit, J. H. W., "Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6", *Corrosion Science*, 45: 1733-1746 (2003).
33. Rajagopalan, R. and Iroh, J. O., "Development of polyaniline-polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process", *Electrochimica Acta*, 46: 2443-2455 (2001).
34. Bilgin, B., Polianilinin sentezi ve iletkenliğinin artırılması", Yüksek Lisans Tezi, *Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Antakya, 30-33 (1997).
35. Iroh, J. O. and Su, W., "Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process", *Electrochimica Acta*, 46: 15-24 (2000).
36. Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K. and Lacaze, P. C., "Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium", *Synthetic Metals*, 93: 133-142 (1998).
37. Twite, R. L. and Bierwagen, G. P., "Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys", *Progress in Organic Coating*, 33: 91-100 (1998).

38. Kinlen, P. J., Silverman, D. C. and Jeffreys, C. R., "Corrosion protection using polyaniline coating formulations", *Synthetic Metals*, 85: 1327-1332 (1997).
39. Sazou, D. and Georgolios, C., "Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 429: 81-93 (1997).
40. DeBerry, D. W., "Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating", *Electrochemical Society Journal*, 132 (5): 1022-1026 (1985).
41. Wei, Y., Wang, J., Jia, X., Yeh, J. M. and Spellene, P., "Polyaniline as corrosion protection coatings on cold rolled steel", *Polymer*, 36 (23): 4535-4537 (1995).
42. Fahlman, M., Smallfield, J. A. O. and Epstein, A. J., "Corrosion protection of iron/steel by polyanilines: A Photoelectron spectroscopy study", *Antec 97-Conference Proceedings*, 1330-1333 (1997).
43. Fahlman, M., Jasty, S. and Epstein, A. J., "Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: An X-Ray photoelectron spectroscopy study", *Synthetic Metals*, 85: 1323-1326 (1997).
44. Talo, A., Passiniemi, P., Forsen, O. and Ylasaari, S., "Polyaniline/Epoxy coatings with good anti-corrosion properties", *Synthetic Metals*, 85: 1333-1334 (1997).
45. Santos, J. R., Mattoso, L. H. C. and Motheo, A. J., "Investigation of corrosion protection of steel by polyaniline films", *Electrochimica Acta*, 43 (3-4): 309-313 (1998).
46. Mirmohseni, A. and Oladegaragoze, A., "Anti-Corrosive properties of polyaniline coating on iron", *Synthetic Metals*, 114: 105-108 (2000).
47. Lacroix, J. C., Camalet, J. L., Aeiyaeh, S., Chane-Ching, K., Petitjean, J., Chauveau, E. and Lacaze, P. C., "Aniline electropolymerization on mild steel and zinc in two-step process", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 481: 76-81 (2000).
48. Bernard, M. C., Hugot, A., Goff, L., Joiret, S. and Phong, P. V., "Polyaniline films for protection against corrosion", *Synthetic Metals*, 119: 283-284 (2001).
49. Özyılmaz, A.T., "Demirin elektrokimyasal olarak polianilinle kaplanması", Yüksek Lisans Tezi, *Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Antakya, 48-69 (1999).
50. Kraljic, M., Mandic, Z. and Duic, L., "Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings", *Corrosion Science*, 45: 181-198 (2003).

51. Racicot, R., Brown, R. and Yang, S. C., "Corrosion protection of aluminum alloys by double-strand polyaniline", *Synthetic Metals*, 85: 1263-1264 (1997).
52. Shah, K., Zhu, Y., Iroh, J. O. and Popoola, O., "Corrosion protection properties of polyaniline-polypyrrole composite coatings on Al 2024", *Surface Engineering*, 17 (5): 405-412 (2001).
53. Li, Y. and Yang, J., "Effect of electrolyte concentration on the properties of the electropolymerized polypyrrole films", *Journal of Applied Polymer Science*, 65: 2739-2744 (1997).
54. Martins, J. I., Bazzaoui, M., Reis, T. C., Bazzaoui, E. A. and Martins, L., "Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure", *Synthetic Metals*, 129: 221-228 (2002).
55. Su, W. and Iroh, J. O., "Formation of polypyrrole coating onto low carbon steel by electrochemical process", *Journal of Applied Polymer Science*, 65 (3): 417-424 (1997).
56. Herrasti, P. and Ocan, P., "Polypyrrole layers for steel protection", *Applied Surface Science*, 172: 276-284 (2001).
57. Asan, A., "Yumuşak çelikler üzerinde polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 48-55, 122-124 (2002).
58. Reut, J., Öpik, A. and Idla, K., "Corrosion behaviour of polypyrrole coated mild steel", *Synthetic Metals*, 102: 1392-1393 (1999).
59. Krstajic, N. V., Grgur, B. N., Jovanovic, S. M. and Vojnovic, M. V., "Corrosion protection of mild steel by polypyrrole coatings in acid sulphate solutions", *Electrochimica Acta*, 42 (11): 1685-1691 (1997).
60. Mamaş, S., "Alüminyumun polipirol filmlerle kaplanması ve korozyona karşı etkinliğinin belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 23-32, 79-82 (2003).
61. Bocris J. O. M. and Khan S. U. M., "Surface Electrochemistry A Molecular Level Approach", *Plenum Press*, NewYork and London, 750 (1993).
62. Kıyak, T., "Selülozik ve akrilik boyalar kullanarak inhibitörlü ve inhibitörsüz ortamda alüminyum korozyonunun gürültü ölçme tekniği ile incelenmesi", *VII.Uluslararası Korozyon Sempozyumu*, İstanbul, 266-275 (2000).

ÖZGEÇMİŞ

Kubilay KARACİF, 1972 yılında Çorum'un Sungurlu ilçesinde doğdu. İlkokul öğrenimini Çavuşcu Köyü İlkokulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini Sungurlu Lisesi'nde tamamladı. 1994 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi (İ.T.Ü) Kimya - Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1995 yılında Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metalurji Eğitimi Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak akademik hayatına başladı. 1999 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini bitirerek aynı yıl doktora eğitimine başladı. Doktora çalışmalarını tamamlamak üzere olan Kubilay KARACİF evli ve bir çocuk babasıdır.

