



T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BAKIR VE PİRİNCİN KOROZYONUNA
POLİPİROL KAPLAMANIN ETKİSİ

Yüksek Lisans Tezi

Resul GÜLCAN

Çorum - 2024

BAKIR VE PİRİNCİN KOROZYONUNA POLİPİROL KAPLAMANIN ETKİSİ

Resul GÜLCAN

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans Tezi

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

Çorum 2024

Resul GÜLCAN tarafından hazırlanan “Bakır ve Pirincin Korozyonuna Polipirol Kaplamannın Etkisi” adlı tez çalışması 12/06/2024 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Abdurrahman ASAN

Doç. Dr. Erol ALVER

Dr. Öğr. Üyesi M. Sadrettin ZEYBEK

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../..... tarih vesayılı kararı ile Resul GÜLCAN'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Osman Çubuk

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

İmza

Resul GÜLCAN

BAKIR VE PİRİNCİN KOROZYONUNA POLİPİROL KAPLAMANIN ETKİSİ

Resul GÜLCAN

ORCID: 0009-0002-3965-4979

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Mayıs 2024

ÖZET

Bu çalışmada üç korozif ortamda (0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaOH) endüstriyel öneme sahip olan bakır (ticari kodu: Cu-ETP-Ams 4500) ve pirincin (ticari kodu: CuZn30-C26000) korozyonuna polipirol kaplamanın etkisi araştırıldı. Polipirol kaplama 0,1 M pirol içeren 0,1 M oksalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile elektro polimerizasyon yapılarak gerçekleştirildi. Bakır ve pirincin korozif ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için dönüşümlü voltametri ve korozyon hızını belirlemek için Tafel Polarizasyon yöntemi kullanılmıştır. Tüm korozif ortamlarda polipirol kaplama etkinlik göstermiştir. Üç korozif ortamda da polipirol kaplama bakır ve pirincin polarizasyon direncini artırırken korozyon hızını azaltmıştır. Her iki metal için en yüksek korozyon hızı 0,1 M HCl çözeltisinde belirlenirken en düşük korozyon hızı 0,1 M NaOH ortamında belirlenmiştir. En yüksek korozyon hızı 0,1 M HCl ortamındaki bakırda 1,740 mm/yıl olarak belirlenirken en düşük korozyon hızı 0,1 M NaOH ortamında polipirol kaplı bakır elektrotta 0,025 mm/yıl olarak belirlenmiştir. En iyi kaplama etkinliği % 92,38 ile 0,1 M NaOH ortamında polipirol kaplı bakır için bulunmuştur.

Anahtar Kavramlar: Korozyon, Polipirol Kaplama, Bakır, Pirinç

Bilim Kodu: 91205

THE EFFECT OF POLYPYRROLE COATING ON THE CORROSION OF COPPER AND BRASS

Resul GÜLCAN

ORCID: 0009-0002-3965-4979

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

May 2024

ABSTRACT

In this study, the effect of polypyrrole coating on the corrosion of industrially important copper and brass was investigated in three corrosive media (0.1 M HCl, 0.1 M NaCl, and 0.1 M NaOH). The polypyrrole coating was applied using electro-polymerization in a 0.1 M oxalic acid solution containing 0.1 M pyrrole. Electrochemical behavior of copper and brass in corrosive media was determined using cyclic voltammetry, and the corrosion rate was assessed using the Tafel polarization method. Polypyrrole coating exhibited effectiveness in all corrosive media. In all three corrosive media, the polypyrrole coating increased the polarization resistance of copper and brass while reducing the corrosion rate. The highest corrosion rate was observed for both metals in the 0.1 M HCl solution, whereas the lowest corrosion rate occurred in the 0.1 M NaOH medium. Specifically, the highest corrosion rate for copper in the 0.1 M HCl medium was determined to be 1.740 mm/year, while the lowest corrosion rate for polypyrrole-coated copper electrode in the 0.1 M NaOH medium was 0.025 mm/year. The best coating efficiency (92.38%) was achieved for polypyrrole-coated copper in the 0.1 M NaOH medium.

Key Terms: Corrosion, Polypyrrole Coating, Copper, Brass

Science Code: 91205

TEŞEKKÜR

Tez danıőmanım Prof. Dr. Abdurrahman ASAN'a tezım boyunca gsterdiği srekli ilgi ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ediyorum. Onun tavsiyeleri benim için her zaman yararlı olmuştur. Deneyletime yardım etmek için ayırdığı zaman için özellikle müteőekkirim. Son olarak, bugüne kadar her türlü desteği esirgemeyen ve her zaman her koőulda yanımda olan aileme gönülden minnettarım.

Resul GÜLCAN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XII
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Korozyon Nedir	2
1.1.1 Korozyon Mekanizması	2
1.2. Korozyon Türleri.....	4
1.2.1. Genel Korozyon.....	4
1.2.2. Galvanik veya Metal Çifti Korozyonu.....	4
1.2.3. Aralık Korozyonu.....	4
1.2.4. Kabuk Altı Korozyonu.....	5
1.2.5. Filiform Korozyonu.....	5
1.2.6. Çukurcuk Korozyonu.....	5
1.2.7. Gerilmeli Korozyon	6
1.2.8. Yüksek Sıcaklık Korozyonu.....	6
1.2.9. Atmosferik Korozyon	6
1.2.10. Kaçak Akım Korozyonu	7
1.2.11. Biyolojik Korozyon.....	7
1.2.12. Erozyonlu Korozyon	7
1.3. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri.....	8
1.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri.....	11

1.5.	İletken Polimerler.....	12
1.5.1	İletken Polimerlerin Redoks Özellikleri	13
1.5.2.	Korozyon Önlenmesinde İletken Polimerlerin Önemi	14
1.6.	Kaynak Araştırması.....	16

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.	Kullanılan Kimyasal Materyaller ve Cihazlar.....	19
2.2.	Çalışma Elektrodu.....	20
2.3.	Karşı Elektrot.....	21
2.4.	Referans Elektrot.....	21
2.5.	Korozyon Hücresi.....	22
2.6.	Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması.....	22
2.7.	Yapılan Deneyler ve Analizler.....	22
2.7.1.	Dönüşümlü Voltagramların Eldesi.....	23
2.7.2.	Tafel Polarizasyon Eğrilerin Eldesi.....	23
2.7.3.	Polipireolün Kaplanması.....	23

3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1.	0,1 M HCl Ortamında Bakır ve Pirinç Elektrodun Kaplama Etkinliği.....	24
3.2.	0,1 M NaCl Ortamında Bakır ve Pirinç Elektrodun Kaplama Etkinliği.....	29
3.3.	0,1 M NaOH Ortamında Bakır ve Pirinç Elektrodun Kaplama Etkinliği.....	33
3.4.	Kaplamasız bakır ve pirinç elektrodun HCl NaCl NaOH ortamında korozyon hızları...	37
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		38
KAYNAKLAR.....		40

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 2.1. Kullanılan malzeme ve kimyasalların listesi.....	19
Tablo 3.1. Bakır ve pirincin 0,1 M HCl ortamındaki korozyon parametreleri.....	29
Tablo 3.2. Bakır ve pirincin 0,1 M NaCl ortamındaki korozyon parametreleri.....	33
Tablo 3.3. Bakır ve pirincin 0,1 M NaOH ortamındaki korozyon parametreleri.....	36



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Lineer polarizasyon grafiği.....	9
Şekil 1.2. Logaritmik Tafel polarizasyon grafiği.....	10
Şekil 1.3. Korozyondan korunma yöntemleri.....	11
Şekil 1.4. Polimerin yükseltgenme reaksiyon mekanizması.....	12
Şekil 1.5. Redoks özelliği olan iletken polimerlerde iletme mekanizması.....	14
Şekil 2.1. Çalışma elektrodu.....	20
Şekil 2.2. Karşı elektrot.....	21
Şekil 2.3. Üç girişli korozyon hücresi.....	22
Şekil 3.1. Bakırın 0,1 M HCl ortamında dönüşümlü voltogramı.....	24
Şekil 3.2. 0,1 M okzalik ortamda bakırın polipirolle dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanması	25
Şekil 3.3. Bakırın 0,1 M HCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon eğrileri.....	26
Şekil 3.4. Pirincin 0,1 M HCl ortamında dönüşümlü voltogramı	26
Şekil 3.5. Pirincin 0,1 M okzalik asit ortamda polipirolle dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanması.....	27
Şekil 3.6. Polipirol kaplamanın SEM görüntüsü	27
Şekil 3.7. Polipirol kaplamanın SEM taraması kalınlık ölçüm kesiti.....	28
Şekil 3.8. Pirincin 0,1 M HCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel eğrileri.....	29
Şekil 3.9. Bakırın 0,1 M NaCl ortamında dönüşümlü voltogramı	29
Şekil 3.10. Bakırın 0,1 M NaCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon eğrileri.....	31
Şekil 3.11. Pirincin 0,1 M NaCl ortamında dönüşümlü voltogramı	32
Şekil 3.12. Pirincin 0,1 M NaCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel grafiği.....	32

Şekil 3.13. Bakırın 0,1 M NaOH ortamında dönüşümlü voltogram eğrisi	33
Şekil 3.14. Bakırın 0,1 M NaOH ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon eğrileri.....	34
Şekil 3.15. Pirincin 0,1 M NaOH ortamında dönüşümlü voltogram eğrisi.....	35
Şekil 3.16. Pirincin 0,1 M NaOH ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon eğrileri.....	36
Şekil 3.17. Kaplamasız bakırın HCl, NaCl ve NaOH ortamında Tafel polarizasyon eğrileri.....	37
Şekil 3.18. Kaplamasız pirincin HCl, NaCl ve NaOH ortamında Tafel polarizasyon eğrileri.....	37



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
R_p	Polarizasyon direnci
S/cm	Siemens, İletkenlik
n	Reaksiyonda verilen elektron sayısı
M	Mol kütlesi
i_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
E	Potansiyel
F	Faraday sabiti
Δt	Zaman aralığı
Δm	Kütle kaybı
ΔE	Potansiyel fark
ΔI	Akım değişimi
β_a	Anodik dal eğimi
β_c	Katodik dal eğimi

Kısaltmalar	Açıklama
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
PAN	Polianilin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
PPy	Polipirol
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
CV	Dönüşümlü Voltogram

GİRİŞ

Korozyon malzemelerin çevrenin etkisiyle bozulup kullanılamaz hale gelmesidir. Ancak bu terim daha çok metal veya alaşımlarının buldukları ortam ile kimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerinin kaybetmesi olayı için kullanılır (Asan, 2002). Korozyonun günümüz endüstrisinde malzeme, materyal ve ekipmanlara verdiği zarar azımsanamayacak kadar çöktür. Bugün korozyon endüstride malzeme çürümesi diye de tabir edilir. Endüstride korozyon oluşumu genelde makine ekipmanın malzeme yapısındaki bakır gibi metaller veya pirinç gibi alaşımlarla ortamdaki asidik bazik ya da nötr ortamda bulunan iyon veya bileşiklerin tepkimeye girmesi ile zamanla çürümesine yol açar. Bu çürümeden dolayı maddi bakım onarım gibi veya ekipmanın yenilenmesi gibi maddi kayıplara yol açar (Beck, 1994).

Bakır, mükemmel ısıl iletkenliği, iyi korozyon direnci ve mekanik işlenebilirliğe sahip olması nedeniyle ısıtma ve soğutma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Bakır ve pirinç gibi çeşitli alaşımların korozyonu özellikle klorür iyonları varlığında ve bunlara benzer çeşitli korozif ortamlarda korozyona uğradığı rapor edilmiştir (Chen, 2009).

Bakır ve alaşımlarının korozyonunu önlemek için, korozyon inhibitörleri ve sol-jel kaplamalar önerilmiştir. Korozyon inhibitörleri olarak azol, benzotriazol ve türevleri geniş çapta araştırılmıştır. Bakır ve alaşımlarının korozyona karşı korunmasında iletken polimerlerin uygulanması çeşitli araştırmacılar tarafından önerilmiştir (Sharifirad, 2010).

Pirol, sudaki yüksek çözünürlüğü 1,2 M ve düşük yükseltgenme potansiyeli $E_{ox}=0,7$ V ile en çok araştırılan monomerdur. Bu avantajlara rağmen polipirolün yükseltgenbilir metaller üzerinde elektrokimyasal sentezi zordur. Metalin yükseltgenme potansiyelinin pirolün yükseltgenme potansiyelinden düşük olması nedeniyle elektropolimerizasyonu gerçekleşmez (Fenelon, 2003).

Bu yüzden elektropolimerizasyonu engelleyecek metal çözünme hızını azaltacak çözücüler, destek elektrolitler ve elektrot iyileştirmeleri gibi yeni elektro kimyasal koşullar oluşturulmalıdır. Bu bağlamda, polipirolün ilk elektrosentez denemeleri, platin, altın gibi soy metallerle ve camsı karbon inert materyeller üzerinde olmuştur (Bazzaoui, 2007).

Bu çalışmalara ek olarak soy olmayan metaller üzerinde çalışma ortamına uygun anyon ve elektrolitler kullanılarak, metal yüzeyi ile kompleks oluşturulup metaller pasivize edilmektedir. Monomerlerin elektropolimerizasyonunun başlaması için çeşitli asit çözeltiler ve okzalik asit, fosforik asit, sodyum salisilat, dodesilbenzen sülfanik asit, oksalat ortamı, sodyum tartarat ve soksalat gibi tuzlar kullanılarak polipirolün bakır üzerinde elektropolimerizasyon işlemi ile biriktirilmesi çalışmaları yapılmıştır (Martins, 2006).

1. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1. Korozyon Nedir

Korozyon, metal yüzeylerin çeşitli kimyasal etkileşimler sonucunda zamanla yıpranması veya bozulmasıdır. Bu olay, endüstriyel ekipmanlardan yapı malzemelerine kadar geniş bir alanda görülür ve ciddi ekonomik zararlara neden olabilir. Korozyonun temel mekanizmaları arasında metal oksidasyonu, metal iyonlarının çözünmesi ve elektrokimyasal hücrelerin oluşumu bulunur. Paslanma, yapı malzemelerinin dayanıklılığını azaltabilir ve uzun vadede maliyetli onarımlara yol açabilir. Korozyonun endüstride yıllık zarar maliyeti, oldukça büyük bir değişkenlik gösterebilir çünkü bu maliyet, birçok faktöre bağlıdır. Korozyonun etkilediği endüstriler, kullanılan malzemelerin türü, çevresel koşullar ve koruyucu önlemlerin alınıp alınmaması gibi faktörler bu maliyeti etkiler. Ancak, genel olarak, küresel ölçekte korozyonun yıllık maliyeti milyarlarca doları bulmaktadır. Bu maliyet, malzeme bozulması, ekipman arızaları, üretim kaybı, bakım ve onarım masrafları gibi birçok faktörü içerir. Bu nedenle, korozyonla mücadele etmek ve önleyici önlemler almak, endüstriyel tesisler için önemli bir ekonomik meseledir (Yazan,2014).

1.1.1 Korozyon mekanizması

Korozyon genel manada iki şekilde oluşur. Bu oluşum mekanizmaları kimyasal ve elektrokimyasal olarak gerçekleşmektedir.

a) Kimyasal korozyon; bu korozyon mekanizması metalin veyahut metal alaşımli malzemenin direkt olarak ortamla yahut ortamdaki gazla tepkimesinden kaynaklanır. Bu mekanizmaya aynı zamanda kuru korozyon olarak adlandırılır. En bariz örnek olarak demir gibi aktif oksitlenebilir metallerin ortam şartları uygun olduğunda direkt kimyasal reaksiyon verip oksitlenme(paslanma) olayıdır.

b) Elektrokimyasal korozyon; Kuru korozyondan farklı olarak metal veyahut alaşımın sulu ortam içerisinde elektron alıp vermesi ile oluşan korozyon mekanizması türüdür. Ancak korozyon olayının meydana gelebilmesi için bu sulu ortamın elektrolit olması gerekmektedir. Elektrolit çözelti asit, baz ve tuzların su içerisindeki çözeltileridir. Örnek olarak metali kendi tuzunu içeren bir sulu çözeltisinin içerisinde eklendiğinde son yörüngesindeki elektron serbest kalarak 1. eşitlikteki reaksiyon gerçekleşir (Asan, 2002).



Yukarıdaki eşitlikte gösterildiği gibi tepkimeler genel olarak termodinamik kararsızlık sonucunda soy metaller hariç dış akım etkisiyle ilerler. Bu korozyon mekanizması ister katodik ister anodik olsun yük aktarım basamak kuvvetine bağlıdır. Burada elektrik devresi tamamlanarak bir akım yoğunluğu oluştuğunda reaksiyon başlamış olup elektron yükü aktarımı gerçekleşir. Bu aktarım korozyon içerisindeki 1 numaralı denklemdeki M metalinin anot tepkimesinde korozyona uğraması şeklinde verilmiştir. Bu genel mekanizma asidik, bazik ve tuzlu ortamdaki ilerleyişi aşağıdaki açıklamalarla beraber kimyasal eşitlikler beraberinde gösterilmiştir.

Asidik ortamda oluşan korozyon mekanizması katodik bölgede gerçekleşirken iki indirgenme tepkimesi oluşur. Oksijenli ortamda açığa H₂ gazı çıkar buna karşın oksijen bu tepkimede indirgenir. Bu olay 2 (oksijensiz) ve 3 (oksijenli) numaralı reaksiyon eşitliğinde aşağıda verilmiştir.



Nötr veya bazik ortamda ise reaksiyon ortamda oksijen varlığında (reaksiyon eşitliği 5) bu oksijeni indirgeyerek ilerlemesine dayalı gerçekleşir. Ancak bu mekanizma oksijensiz ortamda ise (reaksiyon eşitliği 4) proton indirgenmesi ile gerçekleşir ve hidrojen gazı açığa çıkar (Yazan, 2014).



1.2. Korozyon Türleri

Korozyon oluştuğu ortama veya mekanizmasına göre sınıflandırılabilir. Ancak bunlardan en yaygın görülen korozyon türleri şöyledir.

1.2.1. Genel korozyon

Geniş bir metal yüzey alanında her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal olarak metal ile korozif maddenin yüzeyin her yerinde eşdeğer şekilde tepkimeye girmesi ile oluşan korozyon çeşididir. Metal malzeme genelde her tarafından eşit derecede korozif kuvvete maruz kalacağı için bölgesel olarak çürüme görülmez ve bu korozyon türü en az hasarlı türüdür. Ancak bu şekilde bir çürüme malzemeyi topyekün çürüteceği için metalin kullanma şartlarına bağlı olarak ani hasarlar verebilir. Örneğin içerisinde basınçlı bir akışkan geçen boru hatlarında borunun bir yüzeyinde çürüme etkisiyle yırtılma kaynaklı bir hasara neden olabilir. Bu tip korozyonda malzeme topyekün çürüdüğu için yine aynı şekilde malzemenin ya da metal yüzeyinin bütününe korozyondan koruyucu önlemler alınarak metali dış korozif etmenlerden korunacak hale getirmek gerekir. Burada önlem olarak boyama, inhibitör kullanımı, katodik koruma ve kaplama yapılabilir (Asan, 2002).

1.2.2. Galvanik veya metal çifti korozyonu

Birbiriyle temas halinde olan metal çifti korozyonudur. Bu tür korozyon iki farklı metal arasında metalin indirgenme veya yükseltgenme potansiyelleri arasındaki farktan kaynaklanır. Potansiyel fark ne kadar fazla ise korozyon o kadar hızlı ve kuvvetli oluşur. İki metal arasındaki bu elektron aktarımı pil (galvanik hücre) devresi meydana getirir. Oluşan bu pil devresinde anodik davranış gösteren metal korozyona uğrar. Pil devresinde korozyona uğrayarak zarar görecek olan metal EMF serisinden anlaşılabilir. Bu yüzden oluşacak korozyondan korunma ise metaller seçilirken EMF farkı en az olan ya da aynı metali seçmek, iki metal arasına yalıtkan bir boya yapılması, kimyasal veya yalıtkan bir malzeme ekleyerek iki yüzey arasındaki potansiyel fark oluşumunu engellemektir (Campbell, 2008).

1.2.3. Aralık korozyonu

Bu tür korozyon olayı oluşmasının en belirgin koşulu aralıkların ortama müsait olacak kadar geniş lakin gerekli tıkanıklığı oluşturacak darlıkta olmasıdır. Aralık korozyonu genelde boru tesisatlarında ek yerlerinde boru flanş ve cıvataların bağlantı noktalarında ya da iki farklı malzemenin birleştiği noktalarda veya bir metal yüzeyinde oluşan aralık veya çatlakların arasında oluşan bir türdür. Bu korozyona önlem olarak yapılan tesisatta, borulamada veya konstrüksiyon yapımında bağlantıları minimum seviyede tutarak bir diğer yandan metal

yüzeyinde oluşmayı engelleyici inhibitör ve malzeme yüzeyine etki eden fiziksel ve kimyasal faktörlerden arındırmak bu korozyonu durdurucu veya yavaşlatıcı etkiye sahip olur.

1.2.4. Kabuk altı korozyonu

Metal yüzeyindeki ürünlerin oluşturduğu veya başka bir sebeple oluşan kabuğun altında meydana gelen korozyondur. Genellikle metal yüzeyinde fark edilemeyen hasarlar veya çatlaklar bu mekanizmayı başlatır ve atmosferden kabuk altına su ve oksijen girdiği anda durağan bir ortamda metalin yüzey altında oluşmaya başlar. Zamanla metale ciddi şekilde hasarlar vererek çürümesine sebebiyet verir. Burada kabuğun altı anot olarak korozyona uğrarken kabuk dışı ise katot olarak korunur. Kabuk altı korozyonu metalik yüzeyin altında gerçekleştiğinden tespit edilmesi zor bir türdür. Düzenli muayeneler ile kontrol edilerek malzemenin korozyon tespiti yapılarak önlem alınabilir. Bu yöntemlere ek olarak yüzeye korozyondan koruyucu ortam şartları sağlanarak bu oluşum önlenir veya ilerleme minimum seviyeye indirilebilir (Asan,2002).

1.2.5. Filiform korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan boya tabakası veya kaplamanın altında meydana gelen korozyon olayıdır. Bu bir tür çatlak korozyonu formu olarak da kabul edilebilir. Korozyon metal yüzeydeki kaplamanın hasar almasından veya zedelenmesinden kaynaklı o noktadan havadaki oksijen ve ortamda bulunan nem veya su ile temas oluşması halinde başlar. Bu suretle kaplamanın altından ilerleyerek iplik ya da solucan benzeri bir şerit şeklini alarak ilerler. Korozyon ilerlerken bu şeritler birbirini yüksek olasılık ile kesmezler. Tekdüze ve düzenli şekilde oluşmaya devam ederler ancak kestiği durumlarda ise yansıma yaparak yollarına devam ederler. Korozyon başlangıcına göre ilerlemeye devam ederken oksijen konsantrasyonu düşer fakat bu esnada metal hidroksiti ve hidrojen iyonları reaksiyon devamı için gerekli şartları sağlar ve böylece bozunma devam eder. Bu korozyon genelde emaye ve boya kaplamalarda sık görülür. Bu oluşumdan korunmak için boya kaplamaları açık nokta bırakmayacak şekilde ve kaplamaları hasar almaya daha dayanımlı şekilde yapmak gerekir. Ayrıca kaplama kimyasallarını daha uygun bileşimli seçmek ve kaplama esnasında toz, kir, yağ vb. gibi kimyasal ve tortulardan arındırılmış bir yüzey olmasında dikkat edilerek kaplama yapılması çok daha etkili sağlam olacağı gibi korozyon olayını minimum seviyede oluşmasında önemli bir rol oynar (Wint, 2009).

1.2.6. Çukurcuk korozyonu

Bu korozyon türü genel olarak halojenik ortamlarda meydana gelir. Korozyon oluşurken metal malzemenin tüm yüzeyine değil de oyuklar(çukurcuklar) oluşturarak gelişir. Oyukların sıklığı çapı ve derinliği ortam şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Malzemenin oyuklar halinde çürümesi oldukça tehlikeli bir korozyon çeşididir. Bu şekilde çukurcuklar oluşarak

malzemeyi yer yer korozyona uğrattıp kullanılamaz hale getirir. Oluşumundan korunmadaki en önemli etkenler ise metal veya metal alaşım olan malzeme yüzeyi ile akışkan arasında koruyucu bir film tabakası veya bir boya ile kaplanması yüzey üzerinde eğer akış var ise akış hızının kontrol edilmesi ayrıca yüzeyde birikinti oluşumunu engellemek bu etkenlerin korozyona karşı direncini artırır (Açma, 2013).

1.2.7. Gerilmeli korozyon

Bu korozyon türü, malzemenin o ortamda uğradığı titreşimsel veya gerilmeli stres ortamına bağlı olarak zamanla malzemedeki plastik gerilme yaratır. Ayrıca genellikle amonyak türevleri içeren ortamda bu korozyonun gerilme ile baş gösterir. Bu duruma bağlı olarak yüzeyde malzemedeki elastik durumdan ve korozif elektrokimyasal tepkimelerden kaynaklı o bölgede korozyon çatlaması meydana gelmeye başlar. Bu korozyon türüne önlem olması için doğru malzeme seçimi ve o şartlara dayanıklılık gösterecek kaplama ile birlikte uygun elastikiyet kabiliyetine sahip malzeme seçimi yapılabilir. Ancak sünek malzeme dahi olsa malzeme genellikle yüksek çekme durumuna maruz kalmasından ziyade düşük gerilme seviyesinde oluşur (Yazan, 2014).

1.2.8. Yüksek sıcaklık korozyonu

Yüksek sıcaklıklarda metaller oksijen ile tepkimeye girerek metal oksit tabakası oluşturabilirler işte bu şekilde oluşan korozyona yüksek sıcaklık korozyonu denir. Genellikle metal işlenen yüksek fırınlar, kalsinasyon işleminin yapıldığı kireç fırınları ve buhar kazanlarında yani oksijenli yanmanın olduğu ortamlarda sıkça görülmektedir. Bu korozyon yüksek sıcaklıktaki ortamlarda bulunan havadaki oksijen ile metalin reaksiyon enerjisini karşılayıp çok hızlı bir şekilde tepkimeye girmesini sağlayarak ilerler. Literatürde ise lokal korozyon olarak da adlandırılır. Korozyonun oluşmasını engellemek ya da minimum düzeyde tutmak için yanma havasındaki hava yakıt karışımı iyi ayarlanmalı tepkimeye girmeyen oksijen miktarı olabildiğince minimum seviyede tutulmalıdır. Bir diğer husus ise yanma odasındaki metalin yüksek sıcaklıklarda oksijenle tepkimeye girmeyen olanı veya az bir şekilde tepkime veren bir metal seçilmesi yahut rijit bir kaplama yapılarak önlenmesi mümkündür (Söylev,2007).

1.2.9. Atmosferik korozyon

Atmosferik korozyon, endüstriyel ortamlarda önemli bir sorundur ve çeşitli metal yapılar ve ekipmanlar üzerinde zararlı etkilere yol açar. Bu tür korozyon, özellikle kirleticilerin ve nemin mevcut olduğu ortamlarda, metal yüzeyler ile çevredeki atmosferin arasındaki etkileşim nedeniyle meydana gelir. Bu kirleticiler arasında kükürt dioksit, azot oksitler, karbondioksit ve partikül maddeler bulunabilir. Atmosferik korozyon, malzeme bozulması, yapısal bütünlüğün azalması ve bakım maliyetlerinin artması gibi birçok duruma sebebiyet verebilir. Bu

korozyonun etkilerini azaltmak için, onun oluşmasına katkıda bulunan mekanizmalarını ve etki eden faktörleri anlamak önemlidir. Endüstriyel ortamlarda atmosferik korozyonla mücadele etmenin bir yolu, koruyucu kaplamalar veya inhibitörler ile önlem almaktır. Bu koruyucu önlemler, metal yüzey ile aşındırıcı atmosfer arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak korozyon sürecini önleyebilir veya yavaşlatabilir.

1.2.10. Kaçak akım korozyonu

Burada doğru akım elektrik tesisatından kaynaklanan bir kısa devre veya kabloların hasar almasından kaynaklı oluşan bir tür korozyondur. Elektrik ile korozyondan koruma esnasında veyahut elektrik kablolarının geçtiği kablo tavaları, bağlama klemensleri ile monte edilmiş metal boru tesisatları, metal konstrüksiyonlarda kablo hasarından kaynaklı metal ile kablonun teması sonucunda üzerinden akım geçmesi ile oluşur. Bu yüzden elektrik verilerek korozyondan korunan metal malzemeler ya da ekipmanların kablo tesisatı montajı ivedilikle yapılmalıdır. Aksi halde bu korozyon metal çürümesine sebep olacağı gibi elektrik kaçağından kaynaklı insan yaralanmalarına ya da ölümlere sebebiyet verebilir (Asan, 2002).

1.2.11. Biyolojik korozyon

Biyolojik korozyon, canlı organizmaların varlığı ve faaliyetleri nedeniyle malzemelerin bozunduğu veya hasar gördüğü bir olgudur. Bu, hayvanların, damarlı bitkilerin, yosunların, mantarların, likenlerin, yeşil mikroalglerin ve fotosentetik eylemleri olduğu gibi olmayan eylemleri ve çeşitli faktörleri de içerebilir. Bu tür mikroorganizmalar metal yüzeyinde oluştuğunda oradaki yüzeyi fotosentez yolu ya da oksijenli veya oksijensiz solunum yaparak metali çürütmeye etki eder. Böyle bir korozyon etkisinden korunmak için metal ile yüzeyin bakterilere karşı koruma sağlayan ve metal yüzeyi korozyona uğratmayacak şekilde kimyasal kullanımı ya da o bakterinin orada üremesini engelleyecek ortam şartlarını sağlamak gereklidir.

1.2.12. Erozyonlu korozyon

Genellikle boru içinde akışkanın akış hızı ile veya partikül karışımı akışkanların meydana getirdiği korozyondur. Erozyonlu korozyonda borudaki akışkan yüksek hızda yani türbülanslı akışta iken tesisattaki borular, vanalar, T bağlantılarında, Y bağlantıları, ani genişleme ve daralma tesisattaki ani yön değişimleri ve dirseklerde olduğu yerde malzemeyi aşındırarak metal kaybına yani çürümeye sebebiyet vererek malzemeyi kullanılamaz hale getirir. Farklı bir yandan boru içindeki akışkan kumlu veya içinde katı madde barındırıyor ise metal yüzeyine zımpara etkisi yaratarak erozyonla aşınmasına sebebiyet verir. Malzeme üzerinde kendini onaran bir kaplama veya erozyona dayanıklı bir tabaka yok ise mutlak suretle yüksek akış hızında bu tür korozyonun oluşması kaçınılmazdır. Bu tür aşınmaya engel olabilmek için olabildiğince düşük akış hızında yani laminar akışta tesisatın çalışması daha uygun önleyici

tedbir olarak uygulanabilir. Genel olarak boru içi akışlar 60°C altı için 1,5 m/sn ve 60°C üstü için ise 1 m/sn akış hızını geçmeyecek şekilde dizayn edildiği takdirde korozyon minimum seviyede oluşur (Arakelyan, 2010).

1.3. Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Korozyon hızının belirlenmesinde kullanılan nitel ve nicel olarak bazı kullanılan yöntemler vardır. Bu yöntemlerin her biri farklı ölçüm prensiplerine dayanır ve metalin korozyona maruz kalma koşullarına bağlı olarak ve yöntemin uygulanabilirliğine göre kullanılabilir.

Bu yöntemler;

1.3.1. Ağırlık Kaybı Metodu

Bu yöntemde, metal örnekler korozyona maruz bırakılır ve belirli aralıklarla ağırlık kaybı ölçülerek korozyon hızı hesaplanır. Metalin ağırlığındaki değişiklik, korozyon hızının bir göstergesi olarak kullanılır. Burada metal uygun bir çözücü ortamında homojen olarak çözünecek şekilde korozyona dayalı ürünleri uzaklaştırılarak yapılır. Bu yöntemin hesaplaması Faraday ilkesine dayalı aşağıda gösterilen 6 numaralı eşitlik ile yapılır.

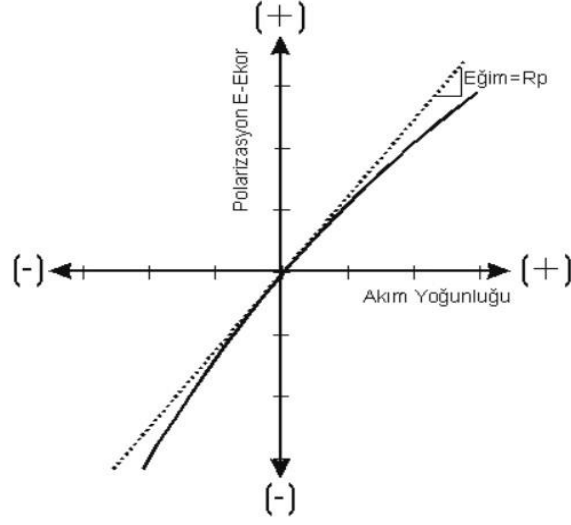
$$I_{corr} = (\Delta m \times F \times n) / (\Delta t \times M) \quad (6)$$

Yukarıdaki denklemde Δm kütle kaybı, F faraday sabiti, n korozyon testi yapılacak metalin yükseltgendiği sırada verdiği elektron sayısı, M mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını ifade eder (Üneri, 1998).

1.3.2. Lineer Polarizasyon Direnci Metodu

Tetkik gereği metal yüzeyin elektrokimyasal özellikleri ölçülerek korozyon hızı belirlenir. Yöntemin temel ilkesi doğrusal akım-potansiyel değişiminin eğiminden polarizasyon direnci bulunarak Stern-Geary eşitliğinden yararlanıp korozyon hızı hesaplanabilir. Öncelikle grafikteki eğimin kesitinden (R_p) belirlenir.

Grafikten bu şekilde yararlanarak aşağıdaki 7 ve 8 numaralı eşitliği kullanıp hesaplamalar yapılır.



Şekil 1.1. Lineer polarizasyon grafiği (Yazan, 2014)

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,303x(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (7)$$

$$Rp = x \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (8)$$

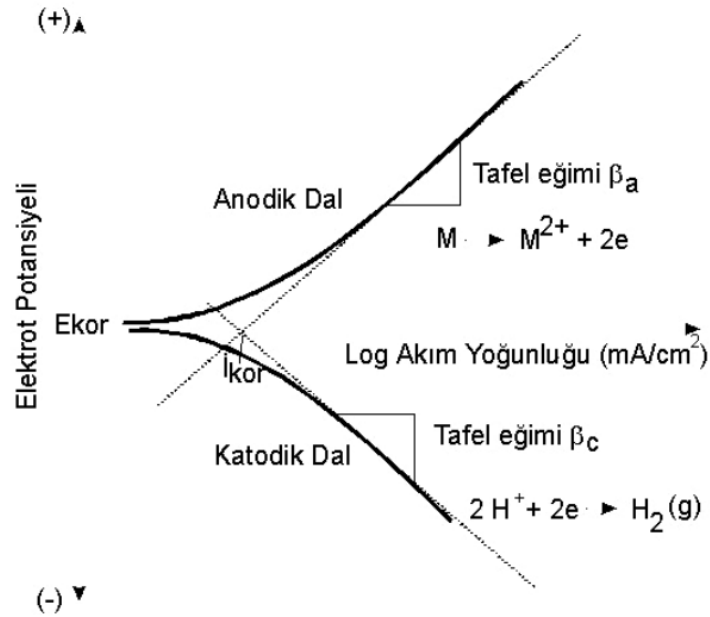
Yukarıdaki denklemde β_a , anodik akımı β_c ise katodik akım eğimleridir. Korozyon akım potansiyel eğiminin değişimi olan $(\Delta I/\Delta E)$ denklemin tersi, R_p polarizasyon direnci olarak formülde yerine yazılır (Konuş, 2005).

1.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Bu yöntemde, metal yüzeyin elektrokimyasal özellikleri geniş frekans aralığında incelenir. Metal ve çözelti ara yüzeyde oluşan çift tabakadan yararlanılarak elektronik eş değer devre oluşturulur. Devreden yararlanılarak korozyon mekanizması ve fiziksel parametrelerin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Yöntemin bir diğer farklılığı eşdeğer elektronik devreye alternatif akım uygulanmasıdır. Bu şekilde korozyona maruz kalan metalin elektrokimyasal empedansı ölçülerek korozyona maruz kalma kabiliyeti ve korozyon mekanizması hakkında bilgi verir.

1.3.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemi

Yöntemde katodik ve anodik polarizasyon eğrileri kullanılarak Tafel korozyon bölgesine ekstrapole edilmesiyle korozyon akım yoğunluğu bir diğer deyiş ile korozyon hızı belirlenmiş olur. Bu yöntemde katodik veya anodik akımdan sadece bir tarafın belirlenmesi korozyon hızının ölçülmesi için yeterlidir. Metal yüzeyinde tek bir çözünme, indirgenme veya yükseltgenme olmaz birden çok komplike elektrokimyasal olay gerçekleşir. Bundan dolayı sistemin topyekün davranışı incelenir. Bu davranış incelenirken sistemin toplam davranışını gösteren karma potansiyel kuramından yararlanır. Tek bir durumda indirgenme akımı yükseltgenme akımına eşit olduğu durumda denge potansiyeli (E_d), iki veya daha fazla durum olduğu anda ise korozyon potansiyeli (E_{kor}) korozyon olayında akım nettir. Bu yüzden toplam katodik ve anodik akım birbirine eşit olduğu anda akım sıfır olur. Doğrudan ölçülemediğinden bu akıma korozyon akımı (i_{kor}) denir. İşte elde edilen bu akımın yüzey alanına bölünmesiyle elde edilen akım yoğunluğu (i_{kor}), metalin korozyon hızını verir. Bu şekilde hesaplama ve verilerin gösterimi aşağıdaki örnek Tafel grafiği Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Logaritmik Tafel polarizasyon grafiği (Asan, 2002)

Bu grafikte akım-potansiyel grafiğinde, akım ya da potansiyellerden biri kontrollü olarak değiştirilerek elde edilen değerler grafik olarak çizilir. Korozyon hızını hesaplamak için Tafel eşitlikleri ile Stern-Geary eşitliği birleştirilerek aşağıdaki 9 numaralı denklem elde edilir.

$$I = i_{cor} x \{exp[2,303(E - E_{cor})] - exp[2,303(E - E_{cor})]\} \quad (9)$$

Yukarıdaki denklemde;

I: Ölçülen akım, amper.

i_{cor} : Korozyon akımı, amper.

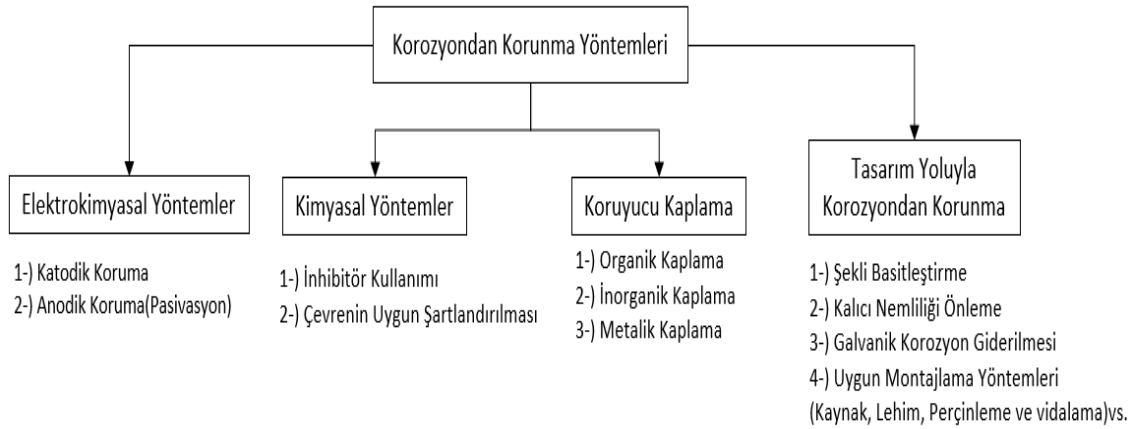
E_{cor} : Korozyon potansiyeli, volt.

E: Elektroda uygulanan gerilim, volt.

Olarak verilmiştir (Oğuz, 1990).

1.4. Korozyondan Korunma Yöntemleri

Korozyondan korunma, endüstriyel uygulamalarda hayati önem taşıyan bir konudur. Korozyonun etkilerini azaltmak veya önlemek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında yüzey kaplama teknikleri, tasarım yolu ile korozyondan korunma, elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerdir. Bu yöntemler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Korozyondan korunma yöntemleri

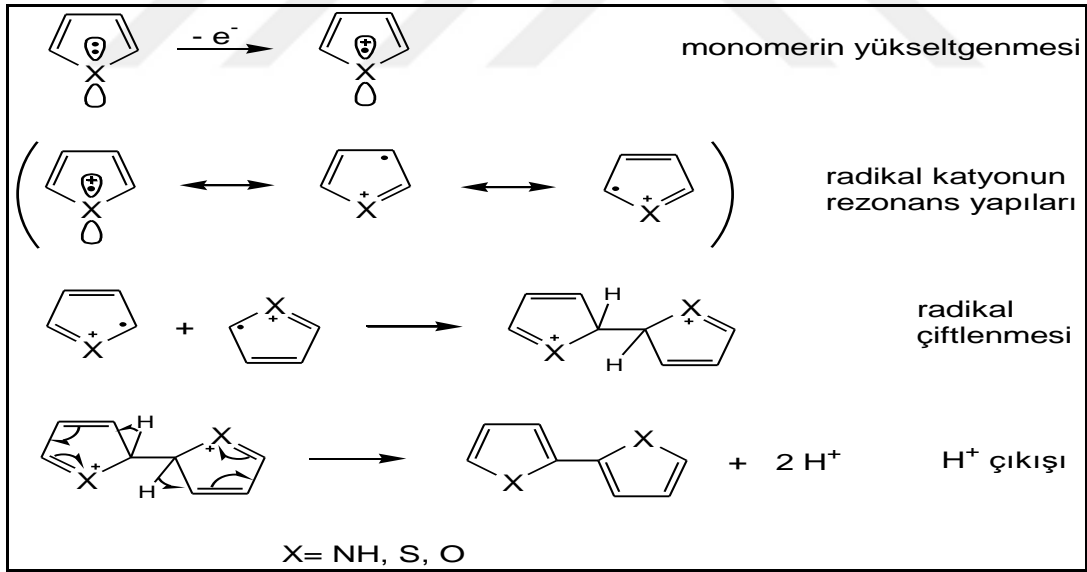
Yukarıdaki tabloda verilen yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan yöntem yüzey kaplama, metal yüzeylerin koruyucu bir tabaka ile kaplanmasıyla sağlanır ve bu tabaka, metalin çevresel etkilere maruz kalmasını önler. Bir diğer önemli korunma yöntemi ise inhibisyon yöntemidir. İnhibisyon, korozyonu yavaşlatmak veya durdurmak için kullanılan kimyasal maddelerin ortama eklenmesiyle metal yüzeyler üzerine uygulanmasıdır. Bu maddeler, metalin oksitlenme sürecini engeller veya yavaşlatır. Katodik koruma ise elektrokimyasal bir yöntemdir ve metal yüzeyin korozyondan korunması için elektriksel

olarak bir anodik materyal ile koruyucu bir katodik materyal arasında bir potansiyel farkı oluşturulmasıyla gerçekleştirilir. Son yıllarda koruyucu kaplamalar yapılmasında metal ve metal alaşımlarının yüzey kaplama işlemlerinde önemli gelişmeler yaşanmıştır. Bunlardan biriside iletken kaplamalardır. Bu yöntemlerin yanı sıra, malzemelerin seçimi, düzenli bakım ve temizlik gibi basit ancak etkili önlemler de korozyondan korunma stratejileri arasında yer alır. Bu yöntemlerin etkin bir şekilde uygulanması, endüstriyel ekipmanların dayanıklılığını artırabilir ve korozyona bağlı ekonomik kayıpları önleyebilir ancak yaygın yöntemler bunlar olsa da yukarıdaki şekilde verilen diğer korunma yöntemi veya metodlarla da korozyondan korunmak mümkündür (Uyanık, 2012).

1.5. İletken Polimerler

İletken polimerler, tıpkı polimerler gibi başlama büyüme sonlanma evreleri ile polimerleşme reaksiyonları gösterirler.

Başlama reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenip radikal kation oluşturması ile gerçekleşir. Büyüme basamağı ise monomer kationların birbiri ile bağlanarak reaktif merkezlerle reaksiyon vermesi ile zincir büyümesi gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu, monomer radikallerinin birleşmesi (çiftleşmesi) ve reaktif merkezlerin azalması ile zincirler üzerindeki aktif merkezlerin çift bağ yapması ile gerçekleşir.



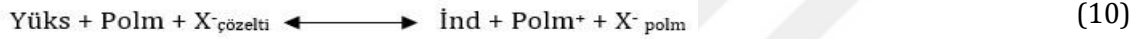
Şekil 1.4. Polimerin yükseltgenme reaksiyon mekanizması (Asan, 2002)

1.5.1 İletken polimerlerin redoks özellikleri

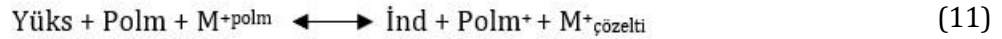
Bazı iletken polimerler hem elektronik ve hem de bir iyonik iletken gibi davranır. Bundan dolayı yarı iletken polimerin açık devre potansiyeli ve iletkenliği, içeriğindeki redoks çiftinin konsantrasyonuna ve iyon cinsine bağlıdır. Redoks çifti konsantrasyonu 10^{-4} 'den daha büyük ise, iletken polimer kaplı elektrot veya tersinir redoks tepkimesi gösterebilir. Bir elektrolit çözeltisinde bir redoks çifti varsa redoks davranışı için Maksymiuk ve arkadaşları örneğin polipirol için iki mekanizma önermektedirler (Krstajic, 1997).

1.Mekanizma:

Mekanizma şematik olarak gösterilecek olursa;



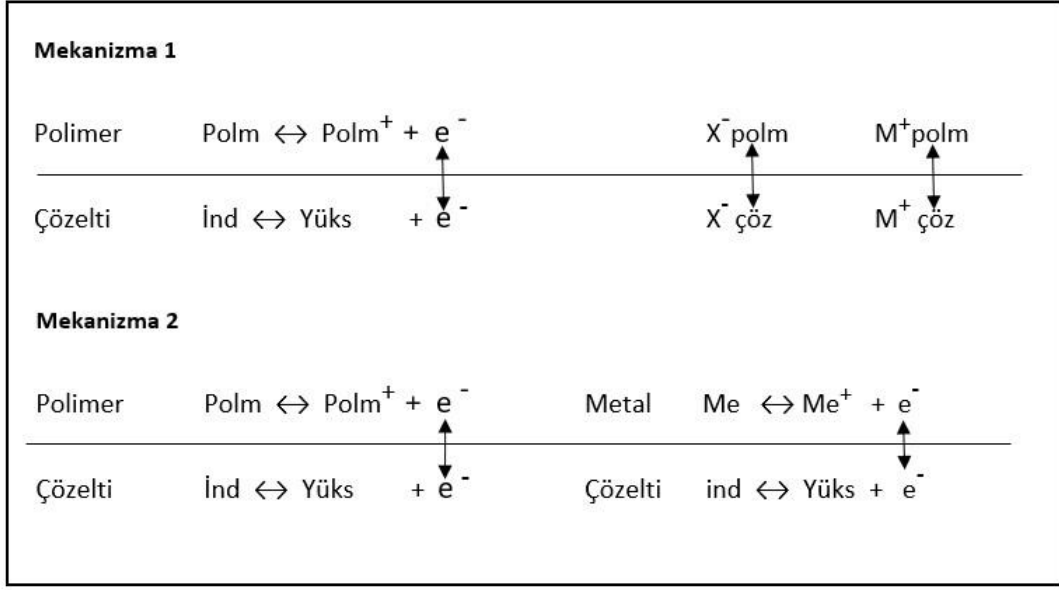
Yukarıdaki tepkime mekanizmasında gösterilen Polm ve Polm⁺ sırasıyla polimer ve polimerin yükseltgenme mekanizmasının şeklidir. Bu denge eşitliği küçük ve hareketli iyonlar varken sentezlenen p-doplu polimerler için geçerlidir. Polimer eğer immobilize negatif yüklü gruplar veya anyonlar içeriyorsa mekanizma;



Bu reaksiyonlar uç halleri gösterir. Redoks reaksiyonunda tepkime dengesi kurulurken yukarıdaki hem indirgenme hem de yükseltgenme reaksiyonları oluşur. Polimerizasyon olduktan sonra elektrik akımı, polimer belli bir oksidasyon halinde iken kesilirse polimerin ve redoks çiftinin potansiyeline göre bu dengeler sağa veya sola kayar. Buna göre açık devre potansiyeli değişir. Burada ölçülen açık devre potansiyeli bir çeşit karma potansiyeldir. En sonunda redoks sisteminin potansiyeline ulaşılır.

Mekanizma 2

Polimer malzemede yüksek derişimde elektrolitik yük taşıyıcılar varsa ve polimer/çözelti ara fazında iyon transfer işlemi engellenmişse,



Şekil 1.5. Redoks özelliği olan iletken polimerlerde iletme mekanizması (Asan, 2002)

Yukarıda 10 ve 11 numaralı reaksiyon mekanizmaları ile gösterilen kimyasal tepkimeler etkileşimde bulunamaz. Bu durumda polimer elektronca zengin polimer bir membran gibi davranış sergiler. Sistem bu halde ideal polarize elektrot veya bir soy metal gibi davranır. İkinci mekanizmaya göre ara fazdan herhangi bir iyon geçişi olmadan iletken polimer/çözelti ara fazı arasındaki elektrik potansiyel farkı ideal polarize bir elektrottaki gibi değişir (Maksymiuk, 1997).

1.5.2. Korozyon önlenmesinde iletken polimerlerin önemi

Bakır ve diğer metal türevlerini yarı iletken polimerle kaplayarak korozyondan koruma düşüncesi ilk defa 1985 yılında ortaya atılmıştır. Bu yıl içerisinde De Berry polianilini paslanmaz çelik üzerinde kaplayıp sülfürik asitli ortamda korozyon hızının önemli oranda azaldığını saptamıştır. Bu çalışmalardan sonra yarı iletken özelliğe sahip monomerlerin metaller üzerinde polimerleştirme çalışmaları yapılmış ve ilk deneyler pirol, anilin, tiyofen ve bunların türevleriyle denenmiş çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda yarı iletken polimerlerin indirgenme yükseltgenme özelliğinden dolayı izole etme etkisini kullanarak korozyon önleyici bir yapı olarak kullanılması fikri doğmuştur. Polianilin korozyon çalışmalarında kullanımı Laboratuvar ortamında ticari olarak sentezlenen ilk yarı iletken polimer polianilindir (PANI). Literatürde polianilin metanolce doymuş sulu ortam veya sulu ortamda 0,9V-1,4V (DKE) aralığında oluşur. Oksitlenme şekline ve ortam pH'ına bağlı olarak 3 çeşit renk alır.

- -0,2V - +0,14V (Ag/AgCl) aralığında tam indirgenmiş şekilde sarı.

- +0,14V – 0,45V (Ag/AgCl) aralığında kısmen yükseltgenmiş şekilde yeşil.
- +0,45V – 1,0V (Ag/AgCl) aralığında yükseltgenmiş şekilde mavi rengini alır.

DeBerry polianilin korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceğine işaret eden ilk araştırmacıdır. Polianilin asidik ortamda etkisi daha fazla olup kaplamanın ilk olarak koyu mavi renkte görüldüğü ve bekledikçe rengi yeşile dönerken potansiyeli 0,6V'dan 0,2V'ta kadar düşmektedir. Yapılan çalışmalarda asitli ortamdaki kaplamasız paslanmaz çelik birkaç dakikada aktif hale geçmiştir. Fakat polianilinle kaplanan paslanmaz çelik birkaç saat sonra aktif hale geçtiği saptanmıştır. Okzalik asitli ortamda yapılan kaplama filminin pasif tabaka üzerinde kalınlaştığı ve soy metal üzerinde biriken filmle aynı olduğu saptanmıştır. Bu yarı iletken çalışmalarından sonra farklı yarı iletken olan polipirolün korozyon çalışmalarında kullanımı Pratsi iletken polimerlerle ilk çalışmasını 1937 yılında yapmıştır. Bu çalışmada Pratsi, pirolü elektrokimyasal yöntemle sentezleyerek elde ettiği bileşiğe pirol siyahı adını vermiştir. Bunun ardından Dall'olioda sülfürik asitli ortamda 1968 yılında ilk defa pirolü elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek 8 S/cm iletkenlikte polipirol elde etmiştir. Bu çalışmalara ek olarak Diaz ve arkadaşları %1'lik asetonitril çözeltisinde pirolü yükseltgeyerek 10-100 S/cm arasında iletkenliği değişen polipirol elde etmiştir. Bu bahsedilen çalışmaların devamında yarı iletkenlerin olumlu özellikleri ön plana çıkmaktadır. Yarı iletken polimerler içerisinde üç ana özelliği ihtiva eder. Bu özellikleri kısaca elektronik özellikleri ile iletkenleri, mekanik özellikleri ile metalleri ve polimerlerin özellikleri olarak nitelendirebiliriz. Pirol ve yarı iletken türevleri HCl ve H₂SO₄ gibi asidik ortamlarda bakır, pirinç, demir gibi metalleri korozyona karşı koruma sağlar. HCl çözeltisinde pirol katodik tepkimeyi inhibe ederken anodik tepkimeyi klor inhibe eder. Ayrıca bu yarı iletkenlerin kendi kendini onarma özelliği olduğundan dolayı son yıllarda popüleritesini artırarak üzerinde yoğun çalışmaların olduğu bir alan haline gelmiştir. Bu özelliklerinden kaynaklı önemi sanayi uygulamalarında süratle dikkat çekmiş ve ehemmiyet kazanmıştır. Çalışmalardan da anlaşıldığı üzere pirolün pH, çözücü ortamı elektrolit anyonları gibi birçok farklı parametrelerde çalışmaları devam etmektedir. Pirolün yarı iletkenler arasında birçok belirgin özelliği vardır. Bu özelliklerden bazıları pH 3 ile 9 arasında değişen ortamda polimerleşen tek bileşiktir. Diğer bir özelliği ise suda çok çözünmesidir. Ayrıca oksitlenmiş formuyla dayanıklı olmasıdır. Pirolün bu özellikleri ise birçok optimizasyon çalışmalarını beraberinde getirmiştir. Pirolü metal yüzeyinde biriktirme işlemini 1982 yılında Beck ve arkadaşları başarmışlardır. Pirolün bu çalışmalardan sonra metalleri korozyondan koruma amaçlı çalışmaları beraberinde getirmiş ve günümüzde bu çalışmalar tüm hızıyla devam etmektedir (Fontana, 1986).

1.6. Kaynak Araştırması

Diaz ve ark. (1978), pirolü ilk kez elektrokimyasal olarak sentezleyerek polipirol elde etmişlerdir (Diaz et al. 1979. Daha sonra Kanazawa ve arkadaşları, Polipirol (PPy), polianilin (PAN), politiyofen (PTh), poliparafenilen (PPP) vs. gibi iletken polimerleri sentezlemiştir. İletken polimerlerin korozyondan koruma çalışmaları ise son otuz yıldır yapılmaktadır. (Kanazawa et al. 1980)

Fenelon A.M. ve ark. (2002), bakır bir elektrodu polipirolün elektropolimerizasyonunu 0,1 M okzalat çözeltisinden hazırlanan 0,125 M pirol çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. 0,1 M NaCl çözeltisinde Tafel polarizasyon yöntemi ile korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonucunda bakır elektrodun önemli ölçüde anodik yönde direnç sağlandığı gözlemlenmiştir.

Tunç T. ve ark. (2004), bakır ve pirinç üzerinde dönüşümlü voltometri tekniğini kullanarak 0,1 M pirol içeren 0,3 M okzalik asitli çözeltide polipirol kaplama yaparak 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde Tafel polarizasyon tekniği ile korozyon testi yapılmıştır. Bu testler sonucunda ise bakır kaplamada 0,2 V anodik yönde potansiyel kayma elde ederken pirinç kaplamada ise 0,3 V değerinde anodik yönde kayma elde edilmiştir.

Bazzoui M. ve ark. (2004), 0,1 M pirol içeren 0,5 M sodyum tartarat çözeltisinde bakır ve pirinç elektrotlar üzerinde farklı kalınlıklarda polipirol kaplama yaparak 0,1 M HCl çözeltisinde korozyon testlerine tabi tutmuşlardır. Bu testler sonucunda bakır için 15 mA akım uygulanarak 19 µm kalınlığında elde edilen polipirol kaplamasında %89 koruma sağlanmıştır. Pirinç için ise 15 mA akım uygulanarak 19 µm kalınlığında elde edilen polipirol kaplama ile %76 koruma sağlanmıştır.

Tunç T. ve ark. (2005), bir bakır elektrotu polipirol (PPy)-politiyofen(PTh) ile elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmasını öncelikle LiClO₄ içeren asetonitril ortamında (LiClO₄-ACN) bakır yüzeyinde tiyofen doğrudan elektrokimyasal olarak sentezlenmemiştir çünkü yüzey yeterince pasifleşmemiştir. Ancak bu kaplama işlemi daha önceden gerçekleştirilen polipirol kaplama üzerine PTh sentezi 0,1 M ACN- LiClO₄ çözeltisinde elde edildi. Bu korozyon kaplama %3,5 NaCl çözelti ortamında korozyon testine tabi tutuldu ve kaplama önemli ölçüde kararlılığını korudu ve korozyon direnci gösterdi.

Tüken T. Ve ark. (2005), bakır bir elektrotu polipirol (PPy) üzerine polindol (PIn) kaplamışlardır. Bu çalışmayı önce bakır elektrot üzerine polipirolü elektrokimyasal olarak okzalat çözeltisinde içerisinde kaplamışlardır. Oluşan bu tabaka üzerine PIn film tabakası, 0,15 M LiClO₄ çözeltisinden elde edilen asetonitril çözeltisi içerisinde kaplanmıştır. PIn tabaka korozif ortam saldırısına önemli ölçüde bariyer özellik göstermiş aynı zamanda yüzeydeki oksit tabaka oluşumunu katalizleyerek bakır alt tabakaya anodik korumada sağlamıştır. Yapılan korozyon testlerinde PPy kaplamaya göre PPy/PIn kaplama çok daha iyi sonuç verdiği

gözlemlenmiştir 200 saat korozyon testinde düşük geçirgenliğin yanı sıra yüksek kararlılık göstermiştir. Porozite değeri PPy için %5,23 iken PPy/PIn kaplama için %30,2 olarak gözlemlenmiştir.

Sudeshna C. ve ark. (2009), çalışmalarında pirinç üzerine poli-o-asidini (POA) döngüsel voltometrik yöntem kullanarak sulu salisilat içinde elektrokimyasal olarak sentezleyip karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Sentezden sonra %3 NaCl çözeltisinde korozyon testine tabi tutulmuştur. Bu testler sonucunda pirincin korozyon potansiyeli 204 mV daha anodik yönde kaydığı belirlenmiştir.

Milica M. ve ark. (2011), 0,2 M anilin içeren 0,5 M sodyum benzoat çözeltisi içinde 0,5-1,125 mA/cm² değişen akım yoğunlukları aralıklarında uygulanarak bakır üzerine polianilin elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen polianilin kaplamanın, bakırın korozyonunu %96 oranında azalttığı tespit edilmiştir.

Annibadi V. ve ark. (2012), çalışmasını 0,5 M salisilat çözeltisinden 0,2 M polipirol çözeltisi hazırlanıp, bakır elektrot üzerinde polipirolü sentezleyerek 0,1 M ve 0,6 M'lık NaCl çözeltilerinde, korozyon testlerine tabi tutulup ve bu testler sonucunda ise bu kaplamanın 2 hafta boyunca stabil durumunu koruduğu gözlemlenmiştir.

Lei Y. ve ark. (2013), 0,1 M fitik asit çözeltisi içinde pirol-IP6 karışımı hazırlayarak, bakır elektrot üzerine polipirol-IP6 elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Kaplanan bakır elektrot %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon testine tabi tutuldu. Korozyon testleri sonucunda polipirol-IP6 kaplamalı bakır elektrodun NaCl çözeltisinde korozyon hızında büyük ölçüde azalma gözlemlenmiştir.

Hatice Ö. ve ark. (2013), bakır elektrot üzerine polipirol-polipirol/metal kompozitleri kaplamıştır. Bu çalışmada bakır elektrodu önce 0,1 M pirol çözeltisinde sonra 10 ile 2 Molar arasında değişen CuCl₂, ZnCl₂, FeCl₂, NiCl₂ çözeltilerinde kaplayıp, bu metal katyonlarını kaplamanın üzerine elektrodepoze etmiştir. 0,1 M H₂SO₄ çözeltilerinde kaplamaları korozyon testine sokulmuştur. Bu testlerin sonucunda en iyi sonuçları, polipirol-Zn ve polipirol-Ni kaplamalarında gözlemlenmiştir.

Nan S. ve ark. (2014), bakır elektrot üzerine polipirol-benzotriazole kaplaması yapmışlardır. Bu kaplamayı okzalik asit çözeltisi içerisine pirol + benzotriazol karışımı ekleyerek polipirolün elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmiştir. Kaplamayı sonra %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon testi yapılarak kaplamadan %80 oranında koruma sağlandığı sonucu görülmüştür.

Maido M. ve ark. (2015), bakır elektrot üzerine CVD-grafen yöntemiyle grafeni kaplamışlardır. Bu grafen yüzeyin üzerine 0,1 M pirol içeren 0,1 M okzalik asit çözeltisinde pirolün, grafen kaplama üzerine elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu hibrit kaplama korozyon

testine tabi tutuldu. Testler 0,5 M NaCl çözelti ortamında gerçekleştirildi ve bu hibrit kaplamanın çok iyi anti korozyon performans gösterdiği belirlenmiştir.

Lei Y. Ve ark. (2015), bakır elektrot üzerinde polipirol-kuvars kaplaması gerçekleştirmişlerdir bu işlemi 0,5 M polipirol + 0,1 M H₂PO₄ karışımı hazırlanıp sonra bu karışıma 0,1 M NaH₂PO₄ eklenip bakır elektrot üzerine elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonra kaplanan bakır elektrot %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon testine tabi tutulmuştur bu test sonucunda bu karışımın korozyon hızını azaltıcı etki gösterdiği saptanmıştır.

Aravindan N. ve ark. (2016), paslanmaz çelik elektrot üzerine, MeOH + H₂O + CuSO₄.5H₂O + 0,28 M polipirol + 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaplama işlemi gerçekleştirmişlerdir. 0,5 M NaCl çözeltisinde Tafel polarizasyon tekniğiyle korozyon testi uygulamıştır. Bu testler sonucunda kaplamanın korozyona karşı etkili bir direnç gösterdiği belirlenmiştir.

Omrani A. ve ark. (2016), bakır elektrot üzerine polipirol (PPy)-polihedral oligomerik silseskioksan(POSS) kaplamasını, önce 0,2 M polipirol çözeltisi sonra 0,25 M sodyum benzoat çözeltisinde siklik voltmetre yöntemi kaplamışlardır. Korozyon testini %3,5 NaCl çözelti ortamında yapmışlardır. Kaplamanın etkisinin + 0,2 V anodik yönde kayma gösterdiği gözlenmiştir.

Breslin B.C. ve ark. (2018), dodesil benzen sülfonat (DBS) ve polipirolü (PPy) katkılmış buna ek olarak ikinci katman için tartarat ile polipirolü (PPy) katkılayarak bakır yüzeyde çift katman olacak şekilde PPyTar/PPyDBS oluşturmuşlardır. Oluşan bu katmanın 0,1 M NaCl çözelti ortamında korozyon direncini ölçerek oldukça etkili koruma kabiliyeti olduğu sonucuna varmışlardır.

Gülden A. ve ark. (2023), polipirolün (PPy) korozyona etkisini ve mekanik dayanımını araştırmak için polipirol ile molibden disülfidi (MoS₂) elektropolimerizasyon yolu ile kaplayıp polipirol katkılı molibden disülfidin pirinç yüzeyindeki etkisini araştırmışlardır. Bu kaplamanın korozyona karşı olumlu etkisini 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki Tafel polarizasyon yöntemiyle ölçülmüş olup olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar Materyaller ve Cihazlar

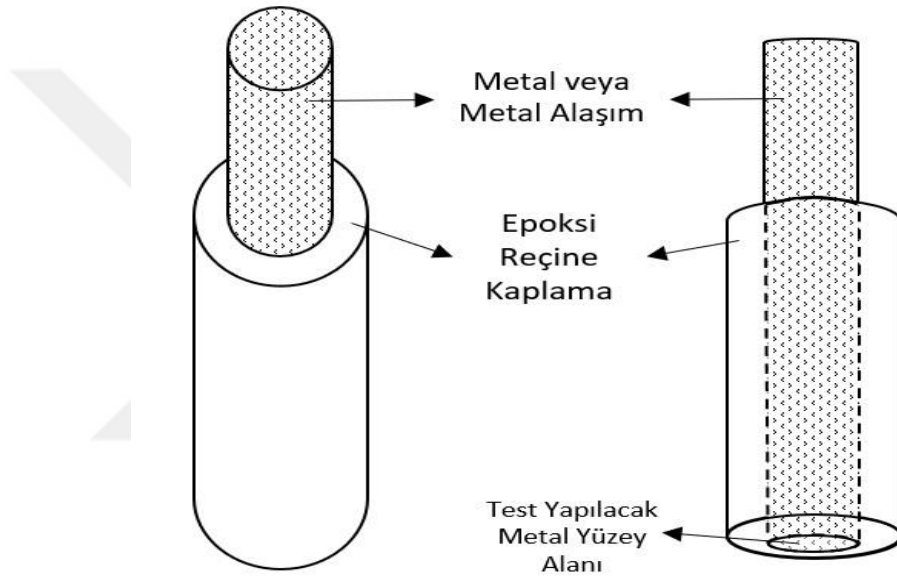
Aşağıda Tablo 2.1’de verilen kimyasallar materyaller ve cihazlar belirtilen markalardan alınarak temin edilmiştir. Çalışma elektrotlarına dair detaylı bilgiler ise başlık 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan malzeme ve kimyasalların listesi

Kimyasallar	Materyaller ve Cihazlar
Hidroklorik Asit (HCl) Marka: Merck, %37’lik	Potansiyostat/ Galvanostat cihazı (Marka: Ivium, Model:CompactStat.h)
Sodyum Klorür (NaCl) Marka: Sigma-Aldrich, %99,8	Bakır Elektrot (%99,90 Cu)
Sodyum Hidroksit (NaOH) Marka: Merck, %99,5	Pirinç Elektrot (%70 Cu, %30 Zn)
Etil Alkol Marka: Sigma-Aldrich, %96,0	Karşı Elektrot (Platin levha)
Okzalik Asit Marka: Merck, %99,5	Referans Elektrot (DKE)
Epoksi Reçine	Cam Malzemeler (3 boyunlu 50 ml. korozyon hücresi, beher, erlen vb.)
Pirol Marka: Merck, %97,0	Zımpara kâğıdı (200-4000)
Saf Su	Krokodil Bağlantılar

2.2. Çalışma Elektrodu

Bakır ve pirincin korozif ortamlardaki elektrokimyasal davranışını ve korozyon hızını belirlemek için elektrot haline getirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan bu elektrotlar Şekil 2.1’de de verilmiştir. Bakır elektrot 12,00 cm uzunluğunda ve 1,00 cm çapına sahip olup silindirik bir formdadır. Yine aynı şekilde pirinç elektrot ise 14,00 cm uzunluğunda ve 1,00 cm çapında olup bakır çalışma elektrodu gibi ve şekil 2.1’deki gibi silindirik yapıdadır. Bu elektrotlar kalıpların tam ortasına yerleştirildi. Epoksi reçine ile kaplanarak elektrot haline getirildi.



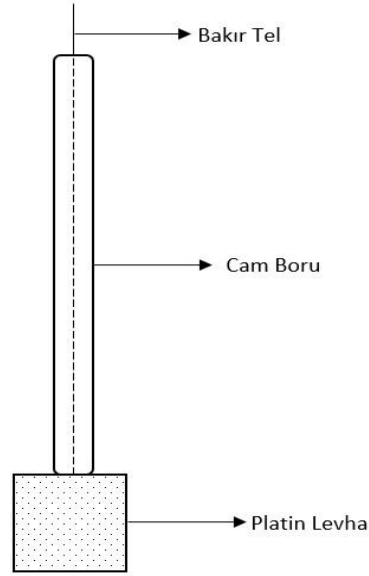
Şekil 2.1. Çalışma Elektrodu

Çalışma elektrotlarımızdan pirincin kimyasal bileşimi %69,95 bakır, %29,53 çinko, %0,05 demir, %0,05 kurşun, %0,02 alüminyum, %0,3 nikel ve %0,1 kalay olan elektrot kullanılmıştır. Bu elektrodun yapısı piyasa ismi levha pirinci olarak geçmektedir.

Bakır elektrot için ise kimyasal bileşimi %99,90 bakır, %0,04 oksijen, %0,03 demir ve %0,03 kükürt içeren bakır kullanıldı.

2.3. Karşı Elektrot

Devreden geçen akımı belirlemek için karşı elektrot kullanılmıştır. Gösterimi Şekil 2.2’de olduğu gibi karşı elektrot bir cam tüp içerisinden bakır tel geçirilerek bir ucunda bakır telin çıkıntısı diğer ucunda ise platin levhaya lehimli ve ortamdan izole olacak şekilde birleştirildi.



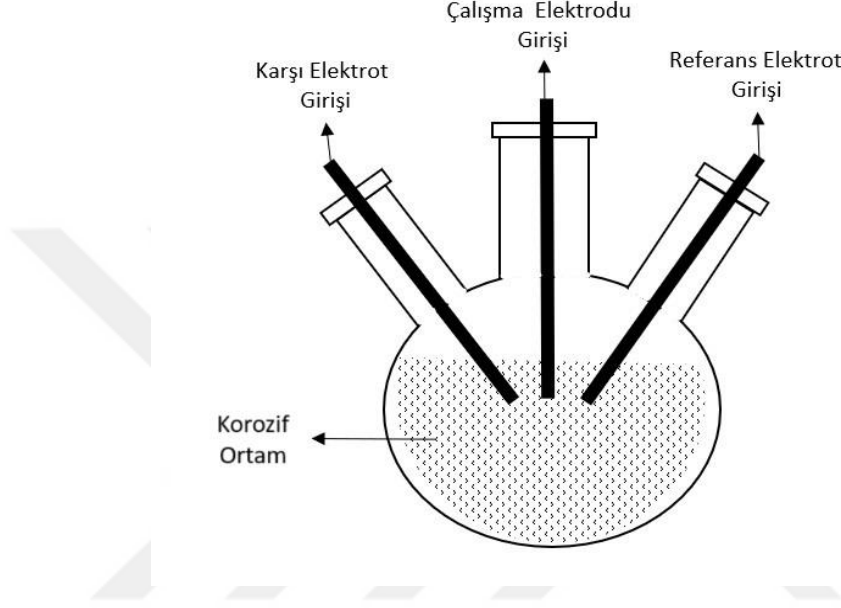
Şekil 2.2. Karşı elektrot

2.4. Referans Elektrot

Elektrokimyasal hücrede çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroda göre belirlenmiştir. Deneylerde referans elektrot olarak doymun kalomel elektrot (DKE) kullanıldı.

2.5. Korozyon Hücresi

Bu çalışmada üç boyunlu korozyon hücresi kullanıldı. Şekil 2.3'te gösterilen korozyon hücresinde içine elektrotlar yerleştirilmeden önce çalışılmak istenen çözeltimiz koyuldu. Ortadaki boyun çalışma elektrodu girişi sol boyun karşı elektrot girişi ve sağ boyun ise referans elektrot girişi olarak kullanıldı.



Şekil 2.3. Üç girişli korozyon hücresi

2.6. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrotları (Bakır ve Pirinç) hazırlandı. Bu amaçla 12,00 cm uzunluğunda ve 1,00 cm çapına sahip silindirik bakır ve pirinç malzeme 16,00 cm uzunluğunda ve 1,50 cm çapındaki kalıpların tam ortasına yerleştirildi. Epoksi reçine, hızlandırıcı ve sertleştiricisi ile birlikte kalıba dökülerek polimerleşme sağlanarak metaller kaplandı. Daha sonra metallerin taban alanındaki reçine 200 numara zımpara kâğıdı ile zımparalanarak belirli bir yüzey alanı korozyon testi için açığa çıkarıldı. Taban yüzey alanı sırasıyla 500, 1000, 2000 ve 4000 numara zımpara kağıtları ile su altında zımparalanarak ayna parlaklığına getirildi.

2.7. Yapılan Deneyler ve Analizler

Çalışma elektrodu (bakır veya pirinç) her deneyden önce 4000 numara zımpara kâğıdı ile parlatıldıktan sonra saf su ve etil alkol ile yıkanarak yağ ve kirden arındırıldı.

Elektrot, 0,1 M HCl çözeltisinin bulunduğu üç boyunlu 50 ml olan elektrokimyasal hücreye yerleştirildi ve bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat cihazına bağlandı.

2.7.1. Dönüşümlü voltagramların eldesi

Çalışma elektrotların elektrokimyasal davranışını belirlemek için dönüşümlü voltogramlar alındı. Bakır elektrot için dönüşümlü voltogram eğrileri 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl, 0,1 M NaOH ortamında, -1,000 V ile +1,000 V arasında 100 mV/s tarama hızı ile 4 tarama yapılarak elde edildi. Pirinç elektrot için dönüşümlü voltogram eğrileri 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ortamında -0,600 V ile +0,400 V arasında 100 mV/s tarama hızı ile 4 tarama yapılarak elde edildi. 0,1 M NaOH ortamında ise aynı tarama hızı ve sayısı ile -1.000 V ile 1,100 V arasında gerçekleştirildi.

2.7.2. Tafel polarizasyon eğrilerin eldesi

Bakır elektrot için Tafel polarizasyon eğrileri 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaOH ortamında -1,200 V ile +0,100 V arasında 2 mV/s tarama hızında yapılarak elde edildi.

Pirinç elektrot için Tafel polarizasyon eğrileri 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaOH ortamında -1,200 V ile +0,100 V arasında 2 mV/s tarama hızında yapılarak elde edildi.

2.7.3. Polipirolün kaplanması

Çalışma elektrotların korozyon hızını belirlemek için Tafel polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bakır elektrot için Tafel polarizasyon eğrileri 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaOH ortamında -1,200 V ile +0,100 V arasında 2 mV/s tarama hızında yapılarak elde edildi. Pirinç elektrot için ise Tafel polarizasyon eğrileri 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaOH ortamında -1,200 V ile +0,100 V arasında 2 mV/s tarama hızında yapılarak elde edildi.

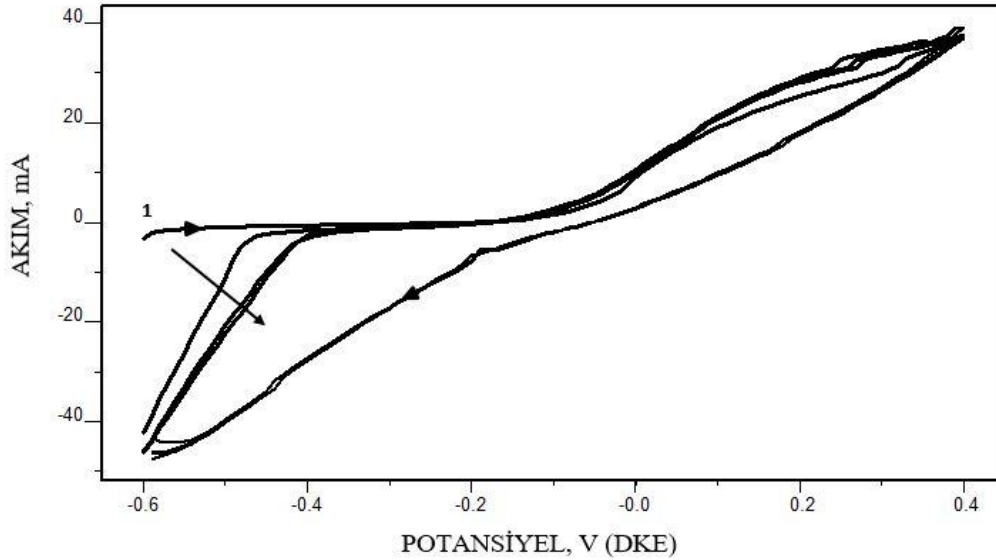
3. BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULAR VE TARTIŞMA

0,1 M pirol içeren 0,1 M okzalik asit çözeltisinde bakır ve pirinç yüzeyine yapılan elektrokimyasal polipirol kaplamanın etkinliği üç farklı korozif ortamda araştırıldı. Bu kaplamanın korozif ortamlardaki etkinliğini belirlemek için bu ortamlarda ayrı ayrı kaplamadan önce ve kaplamadan sonraki bakır ve pirincin korozyon hızı Tafel polarizasyon yöntemi ile ölçüldü.

3.1. 0,1 M HCl Ortamında Bakır ve Pirinç Elektrodun Kaplama Etkinliği

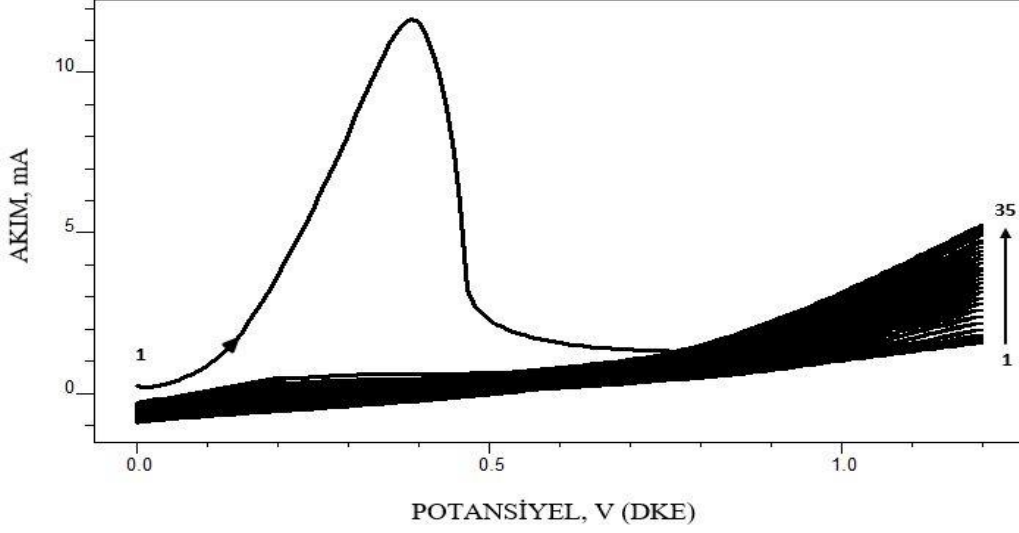
Bakır ve pirincin bu ortamdaki dönüşümlü voltogram (CV) eğrisi Şekil 3.1'de verilmektedir. Bakırın polarizasyonunda yaklaşık -0,3 V'a çok düşük bir anodik akım geçmektedir. Ancak bu potansiyelden sonra 0,4 V'a 40 mA akım geçinceye kadar akımın arttığı görülmektedir. Geri dönüş ve ileri yöndeki polarizasyon eğrilerinde aynı potansiyellerde geri dönüşte daha düşük akım geçmektedir. Bu durum bakırın 0,1 M HCl çözeltisinde çukurcuk korozyonuna uğramadığını göstermektedir.



Şekil 3.1. Bakırın 0,1 M HCl ortamında dönüşümlü voltogramı

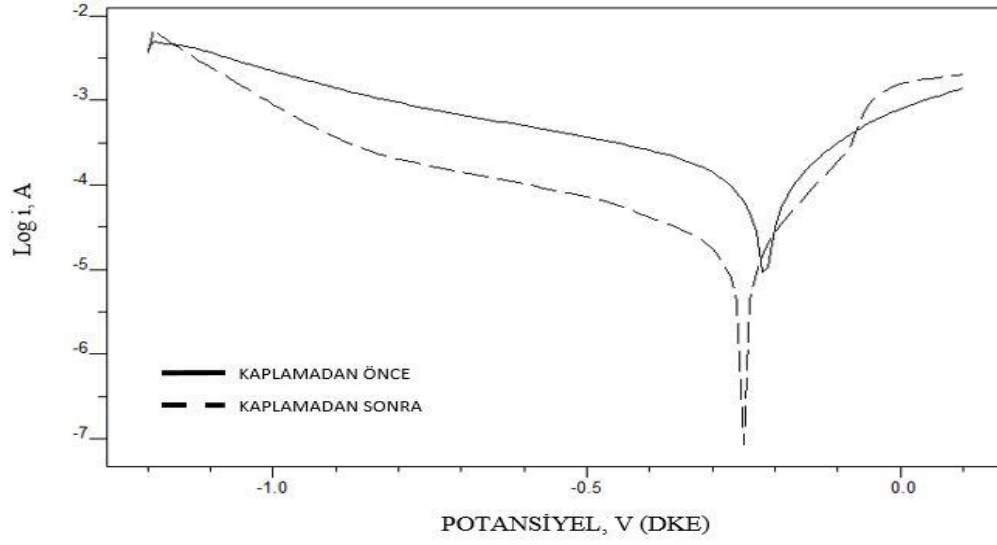
Şekil 3.2'de 0,1 M pirol içeren okzalik asit ortamında Dönüşümlü Voltametri tekniği ile bakır yüzeyinde oluşturulan polipirol kaplama sırasında elde edilen eğriler görülmektedir. Şekil 3.2'de birinci taramada yaklaşık 0,4 V'ta 11,5 mA e kadar yükselen bir akım artışı görülmektedir. Daha sonrasında pasifleşme ile birlikte bir akım azalması gözlemlenmiştir.

Oluşan pik bakırın yükseltgenme pikidir. Pasifleşme ile birlikte meydana gelen akım azalışı ve daha sonraki taramalarda bu pikin görülmeysi, yüzeyde oluşan kaplama ile açıklanabilir



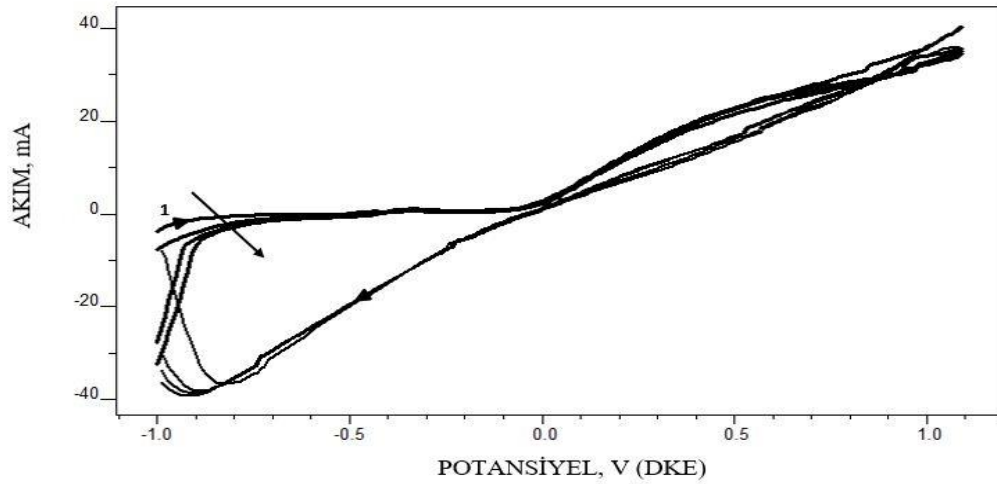
Şekil 3.2. 0,1 M okzalik ortamda bakırın polipirolle dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanması

Şekil 2.3'da hidroklorik asit ortamında bakırın kaplamadan önce ve kaplamadan sonra elde edilen Tafel polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılmış hali verilmiştir. Polipirol kaplamadan sonra elde edilen Tafel polarizasyon eğrisinde, kaplamadan önceki eğriye belirgin bir şekilde hem anodik hem de katodik dalların aşağıda olduğu görülmektedir. Bu durum kaplamadan sonra kaplamanın başarılı bir şekilde bakırı koruduğu ve geçen korozyon akım yoğunluğunu düşürdüğünü göstermektedir. Tablo 3.1'de Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri verilmiştir. Polipirol kaplama bakırın polarizasyon direncini 588,9'dan 2286 ohm'a artırırken korozyon hızını 1,740 mm/yıl'dan 0,245 mm/yıl'a düşürmüş ve %85,92'lik bir kaplama etkinliği sağlamıştır.



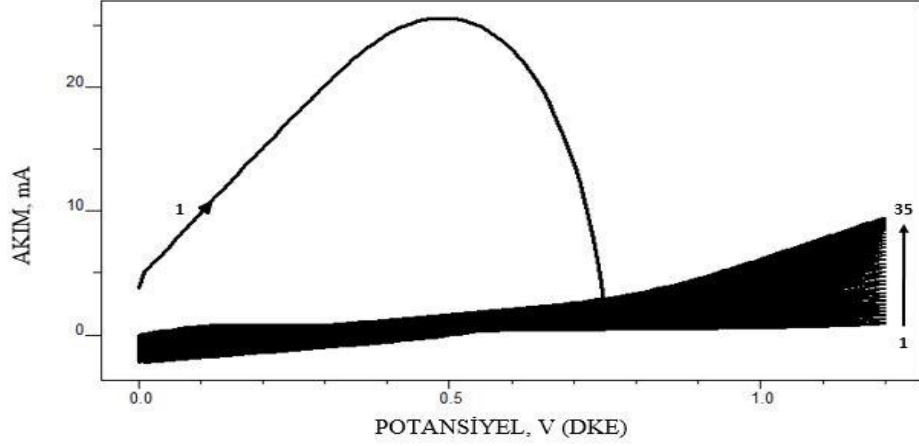
Şekil 3.3. Bakırın 0,1 M HCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon Eğrileri

Pirincin 0,1 M HCl çözeltisindeki dönüşümlü voltagramı Şekil 3.4'de verilmektedir. Pirincin ileri yöndeki polarizasyonunda anodik akımın yaklaşık 0,0 V a artmadığı ancak bu potansiyelden sonra arttığı ve 1,0 Voltta 40 mA e kadar akım geçtiği görülmektedir. Bakır ile kıyaslandığında bu akıma 0,4 voltta ulaşılmaktadır. Pirincin bu potansiyeldeki (0,4 V) akım miktarı, bakırdan geçen akımın yaklaşık yarısı kadardır. Dolayısıyla pirincin korozyona karşı bu ortamda daha dirençli olduğu anlaşılmaktadır



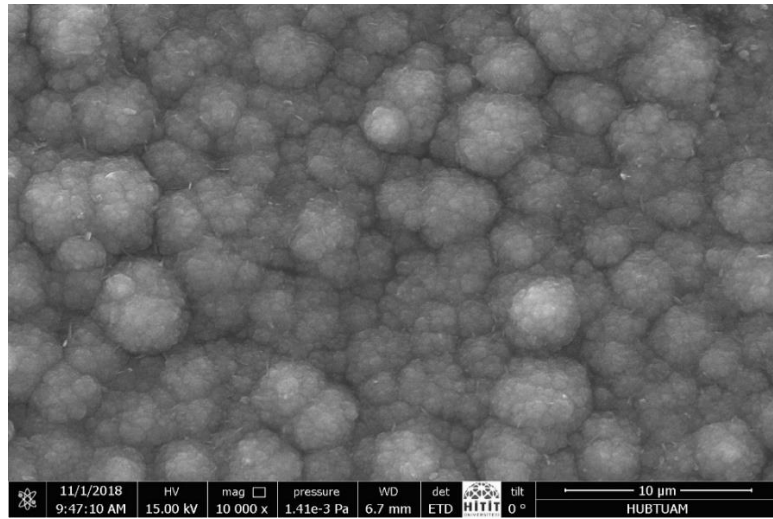
Şekil 3.4. Pirincin 0,1 M HCl ortamında dönüşümlü voltagramı

Pirincin Dönüşümlü Voltametri tekniği ile kaplama voltaqramı Şekil 3.5’de verilmiştir. Pirolün pirinç üzerinde elektropolimerizasyon eğrileri bakır üzerindeki polimerizasyon eğrilerine benzerlik göstermektedir. Birinci tarama ile oluşan pik, diğer taramalarda görülmektedir. Bu durum birinci tarama sonucunda metal yüzeyinde oluşan kaplama ile açıklanabilir.



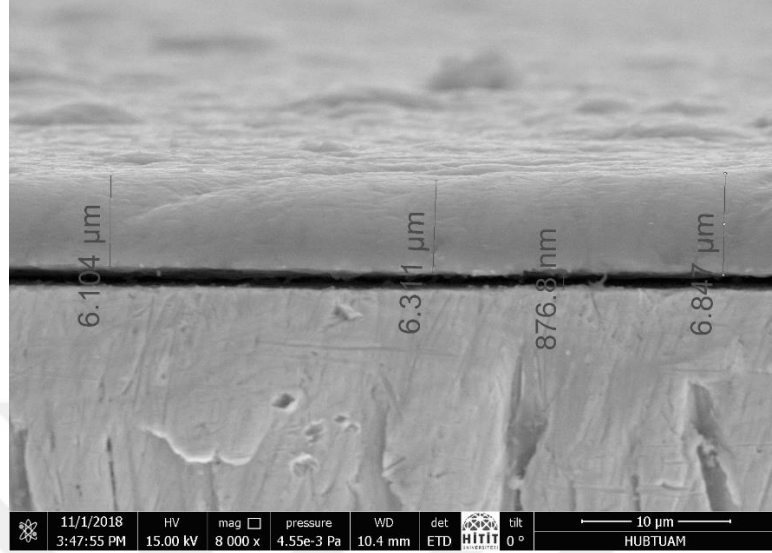
Şekil 3.5. Pirincin 0,1 M okzalik asit ortamda polipirolle dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanması

Pirinç üzerinde oluşan polipirol tabakasının SEM görüntüsü Şekil 3.6’da verilmiştir. Görüntü 10.000 kat büyütme SEM görüntüsünde polipirolün belirgin karnabahara benzer yapısı görülebilir.



Şekil 3.6. Polipirol kaplamının SEM görüntüsü

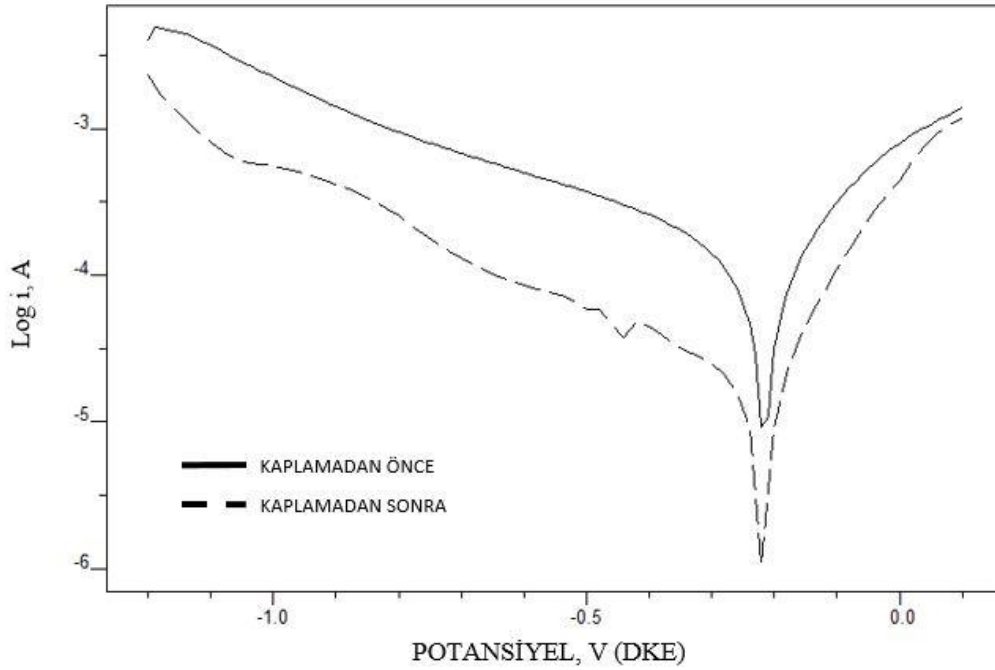
Şekil 3.7’de ise SEM görüntülerinden faydalanarak oluşan bu tabakanın yer yer kalınlıkları verilmiştir.



Şekil 3.7. Polipirol kaplamanın SEM taraması kalınlık ölçüm kesiti

Şekil 3.8’de pirincin kaplamadan önce ve sonra 0,1 M HCl ortamında elde edilen Tafel Polarizasyon eğrilerin bir arada verilmiştir. Eğrilerden kaplamadan sonra korozyon potansiyelinde önemli bir değişiklik görülmezken anodik ve katodik dallarda önemli düşüş görülmektedir. Bu dalların karşılaştırılması ile elde edilen korozyon parametreleri Tablo 3.1’de özetlenmiştir. Kaplamadan sonra pirincin korozyon hızı 1,371’den 0,230 mm/yıl’a azalırken, polarizasyon direnci 640,7 ohm’dan 3650 ohm’a kadar yükselmiştir. Kaplamanın etkinliği de % 83,21 olmuştur.

Pirinç, bakır ile kıyaslandığında pirincin bu ortamda bakıra göre daha korunaklı olduğu anlaşılmaktadır. Polipirol kaplama ile her iki metalde %80’nin üzerinde koruma sağlamıştır. Bakır ve pirincin kaplanmasından sonra ölçülen korozyon hızları sırasıyla 0,245 ve 0,230 mm/yıl olarak oldukça birbirlerine yakın ölçülmüştür. Bu durum her iki metalin üzerin de polipirolün düzgün bir şekilde kaplanması ile açıklanabilir.



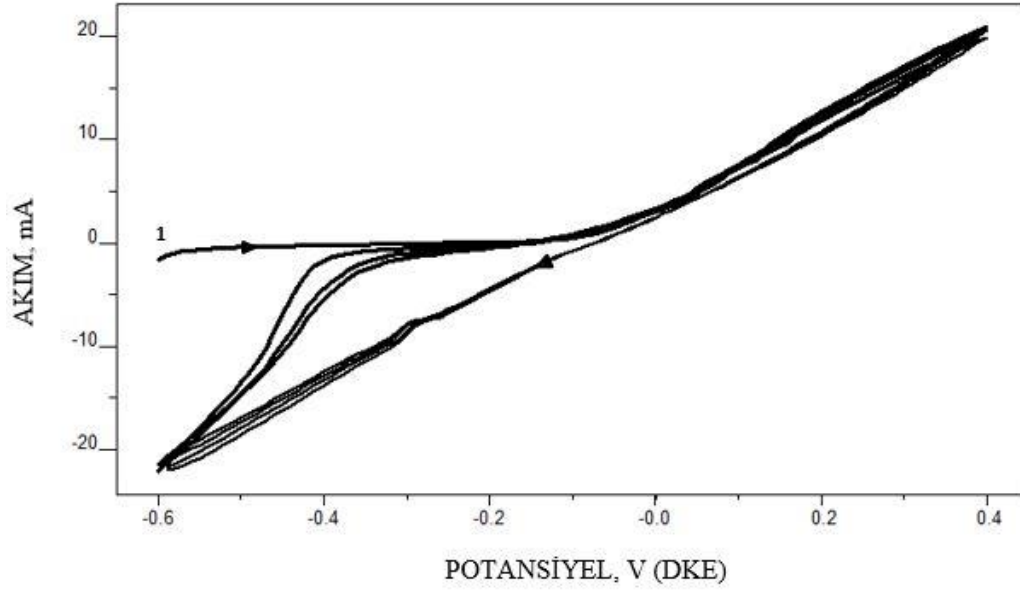
Şekil 3.8. Pirincin 0,1 M HCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel eğrileri

Tablo 3.1. Bakır ve pirincin 0,1 M HCl ortamındaki korozyon parametreleri

0,1 M HCl Çözeltisi		E _{corr} , mV	R _p , ohm	β _a , mV	β _c , mV	Korozyon Hızı, mm/yıl	%Kaplama Etkinliği
BAKIR	Kaplamadan Önce	-0,189	588,9	0,214	0,626	1,74	85,92
	Kaplamadan Sonra	-0,216	2286	0,105	0,508	0,245	
PİRİNÇ	Kaplamadan Önce	-0,206	640,7	0,253	0,662	1,371	83,21
	Kaplamadan Sonra	-0,249	3650	0,166	0,452	0,23	

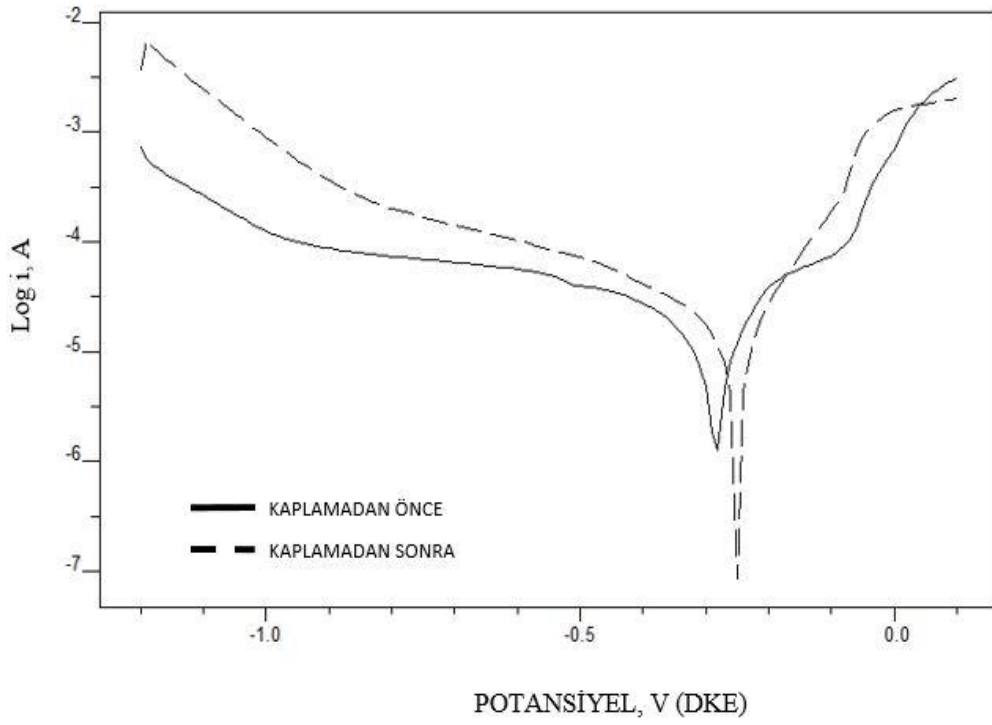
3.2. 0,1 M NaCl Ortamında Bakır ve Pirinç Elektrodun Kaplama Etkinliği

Bakır ve pirincin klorürlü ortamdaki dönüşümlü voltogram (CV) eğrisi Şekil 3.9'da verilmektedir. Bakırın polarizasyonunda yaklaşık -0,1 V'a çok düşük bir anodik akım geçmektedir. Ancak bu potansiyelden sonra 0,4 voltta yaklaşık 20 mA e kadar akımın arttığı görülmektedir. Geri dönüş ve ileri yöndeki polarizasyon eğrilerinde aynı potansiyellerde geri dönüşte daha düşük akım geçmektedir. Bu durum bakırın 0,1 M NaCl çözeltisinde çukurcuk korozyonuna uğramadığını göstermektedir.



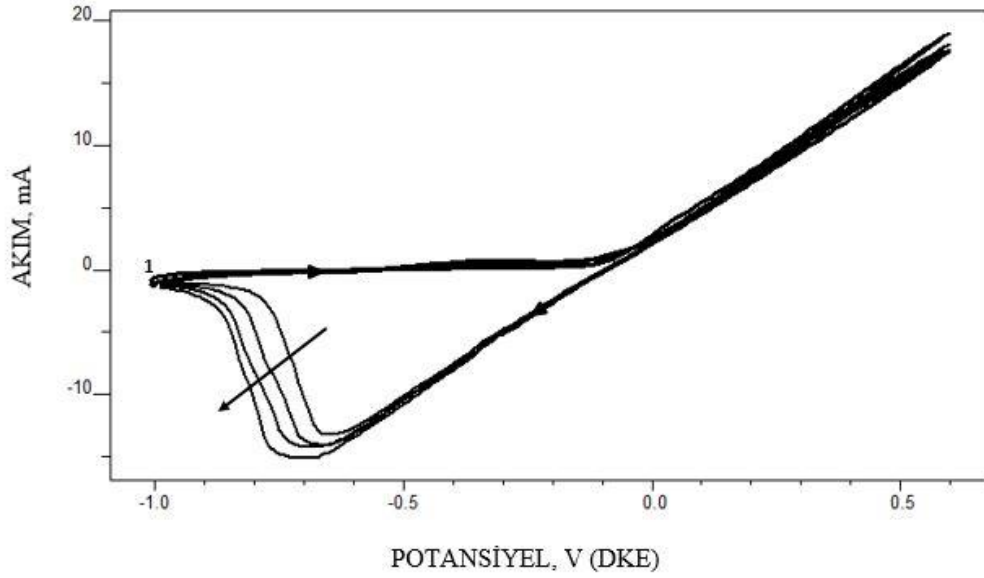
Şekil 3.9. Bakırın 0,1 M NaCl ortamında dönüşümlü voltogramı

Bakır ve pirincin 0,1 M NaCl ortamında ayrı ayrı elde edilen Tafel Polarizasyon eğrilerin bir arada gösterimi Şekil 3.10'da verilmiştir. Tafel polarizasyon eğrilerin karşılaştırılması ile elde edilen korozyon parametreleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Bakırın klorürlü ortamda korozyon hızı 0,683 mm/yıl bulunurken kaplandıktan sonraki korozyon hızı 0,294 mm/yıl olarak bulunmuştur. Kaplamadan sonra polarizasyon direncinin arttığı belirlenmiştir. Polipirol kaplamanın klorürlü ortamda bakır için %56,95 oranında koruma sağladığı belirlenmiştir.



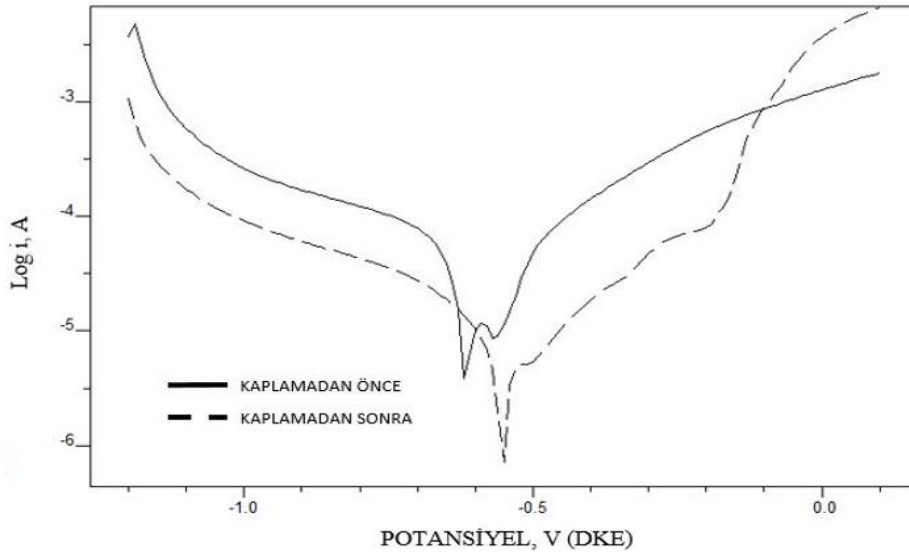
Şekil 3.10. Bakırın 0,1 M NaCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon Eğrileri

Şekil 3.11’de verilen pirincin 0,1 M NaCl ortamındaki dönüşümlü voltagramında pirincin yaklaşık -0,1 voltta belirgin şekilde anodik akım verdiği görülmektedir. Bu akımın 0,6 volta kadar lineer bir şekilde arttığı görülmektedir. Bakır metalinde bu ortamda 0,4 voltta 20 mA geçen akımın pirinçte yaklaşık 12 mA dolayında geçmektedir.



Şekil 3.11. Pirincin 0,1 M NaCl ortamında dönüşümlü voltogramı

Pirincin klorürlü ortamdaki kaplamadan önce ve kaplamadan sonra elde edilen Tafel Polarizasyon eğrileri çakışık olarak Şekil 3.12'te verilmektedir. Pirincin bu ortamda korozyon hızı 0,573 mm/yıl olurken kaplamada sonra korozyon hızı 0,126 mm/yıl'a düşmüştür. Kaplamadan sonra polarizasyon direnci ise 1870 ohm'dan 7925 ohm'a yükselmiştir. Polipirol kaplama klorürlü ortamda pirincin korozyonuna % 78,01 oranında koruma sağlamıştır



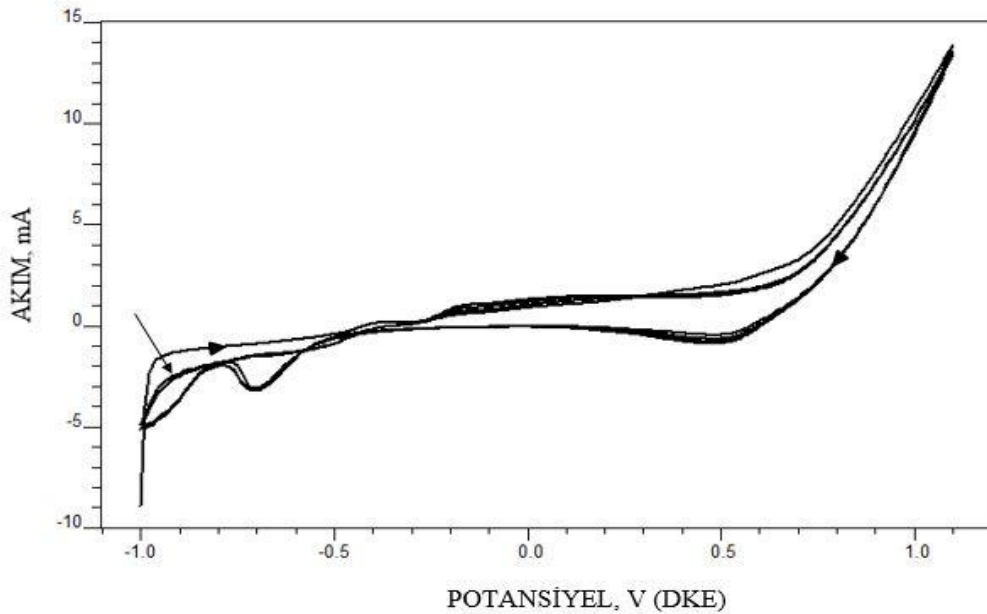
Şekil 3.12. Pirincin 0,1 M NaCl ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel grafiği

Tablo 3.2. Bakır ve pirincin 0,1 M NaCl ortamındaki korozyon parametreleri

0,1 M NaCl Çözeltisi		Ecorr, mV	Rp, ohm	β_a , mV	β_c , mV	Korozyon Hızı, mm/yıl	%Kaplama Etkinliği
BAKIR	Kaplamadan Önce	-0,173	1926	0,138	1,458	0,683	56,95
	Kaplamadan Sonra	-0,216	2286	0,105	0,51	0,294	
PİRİNÇ	Kaplamadan Önce	-0,542	1870	0,309	0,653	0,573	78,01
	Kaplamadan Sonra	-0,477	7925	0,25	0,466	0,126	

3.3. 0,1 M NaOH Ortamında Bakır ve Pirinç Elektrodun Kaplama Etkinliği

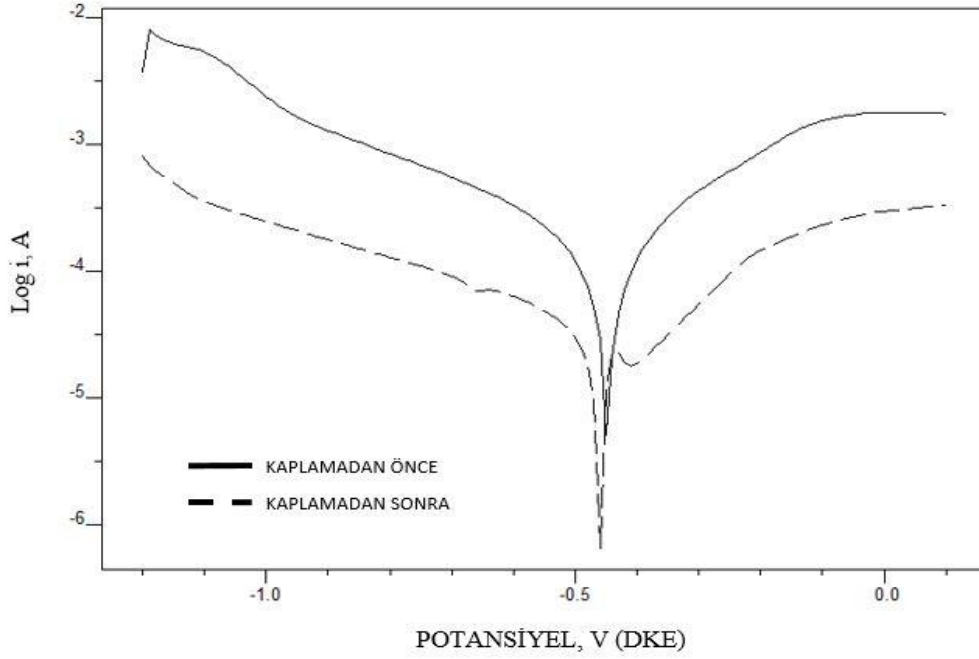
0,1 M NaOH ortamında bakırın elektrokimyasal davranışını gösteren dönüşümlü voltogram Şekil 3.13'de verilmektedir. Bazık ortamda bakırın 0,6 volta kadar pasif davrandığı görülmektedir. Bu durum bakırın oldukça korunaklı olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 3.13. Bakırın 0,1 M NaOH ortamında dönüşümlü voltogram eğrisi

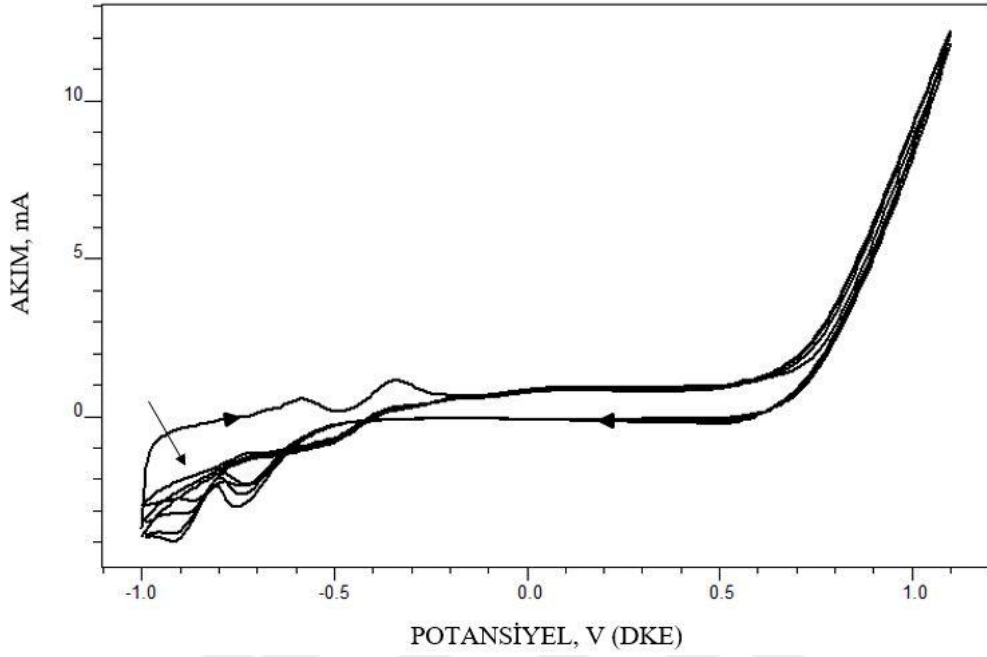
Diğer ortamlarla kıyaslandığında 0,4 voltta yalnızca 2 mA'lık bir akım geçmektedir. Şekil 3.14'de bakırın bu ortamda elde edilen Tafel Polarizasyon eğrilerden elde edilen korozyon hızının diğer asidik ve klorürlü ortamlara göre daha düşük, polarizasyon direncinin daha yüksek olması bu durumu desteklemektedir. Bakırın korozyonu bu ortamda 0,328 mm/yıl bulunurken kaplamadan sonraki korozyon hızı 0,025 mm/yıl olarak belirlenmiştir. Polipirol

kaplama etkinliği %92,38 olarak hesaplanmıştır. Kaplama etkinliğin yüksek olması, bakır yüzeyinde alkali ortamlarda oluşan hidroksit tabakanın polipirrol kaplamayı kolaylaştırdığı ve yüzeyin kapatılmasına destek olduğu anlaşılmaktadır.



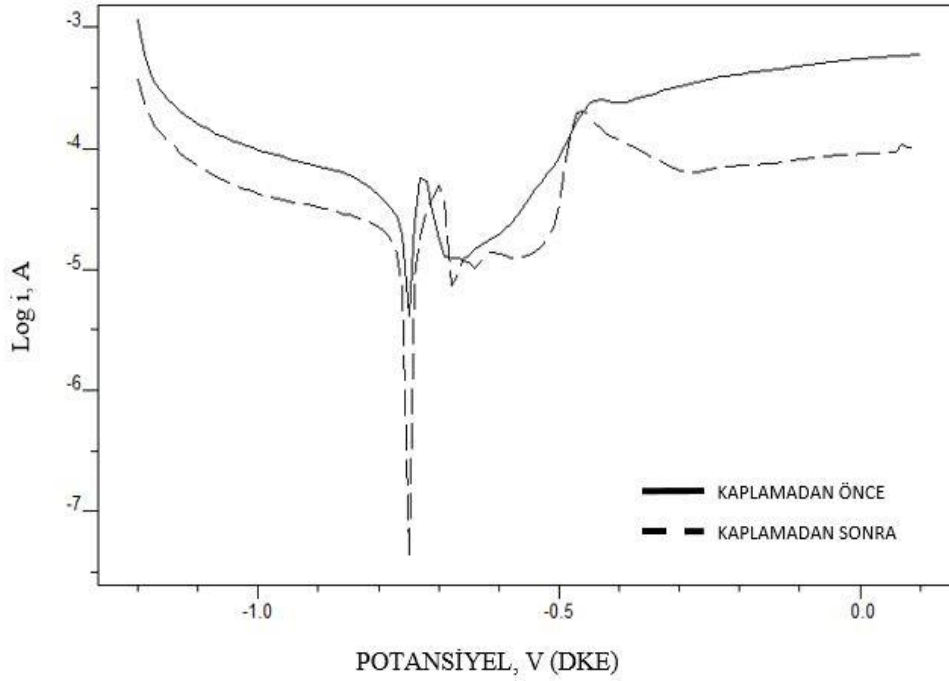
şekil 3.14. Bakırın 0,1 M NaOH ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon Eğrileri

Pirincin bu ortamdaki dönüşümlü voltagramı şekil 3.15'de verilmektedir. İleri yönde yapılan yaklaşık -0,6 V ve -0,4 V da görünen pikler sırasıyla çinkonun ve bakırın Cu^{1+} 'ya yükseltgenme pikleridir. Pirinç 0,6 voltta kadar pasif kaldıktan sonra bu potansiyelden sonra yükseltgenmektedir.



Şekil 3.15. Pirincin 0,1 M NaOH ortamında dönüşümlü voltogram eğrisi

Pirincin 0,1 M NaOH ortamında kaplamadan önce ve kaplamadan sonra elde edilen Tafel Polarizasyon eğrileri Şekil 3.16'da verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'te bakır verileri ile birlikte özetlenmiştir. Bakır ve pirincin bu ortamdaki korozyon hızları sırasıyla 0,328 ve 0,265 mm/yıl olarak belirlenirken polipirol kaplamadan sonra. Korozyon hızları sırasıyla 0,025 ve 0,127 mm/yıl olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla bakır üzerinde yapılan polipirol kaplama etkinliği %92,38 olarak belirlenirken pirinç yüzeyinde yapılan polipirol kaplama etkinliği %52,08 olarak belirlenmiştir.



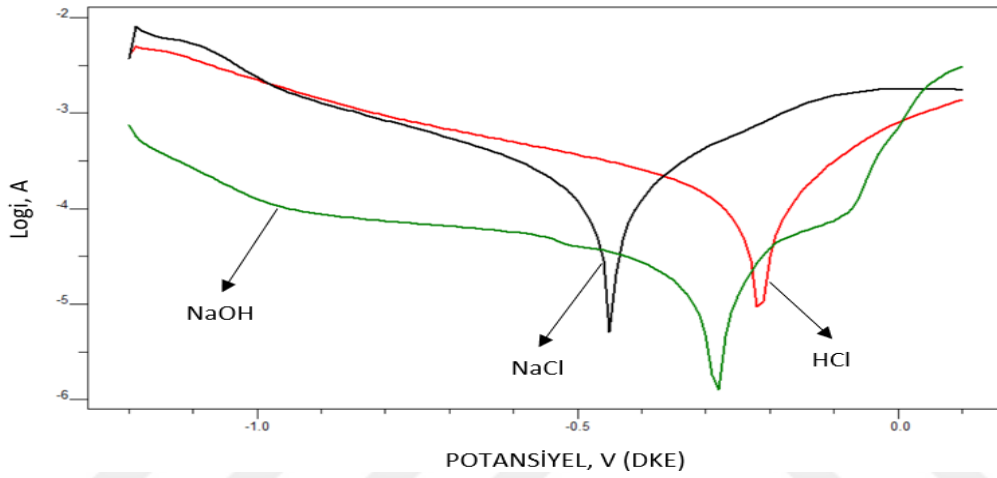
Şekil 3.16. Pirincin 0,1 M NaOH ortamında kaplamadan önce ve sonra Tafel Polarizasyon Eğrileri

Tablo 3.3. Bakır ve pirincin 0,1 M NaOH ortamındaki korozyon parametreleri

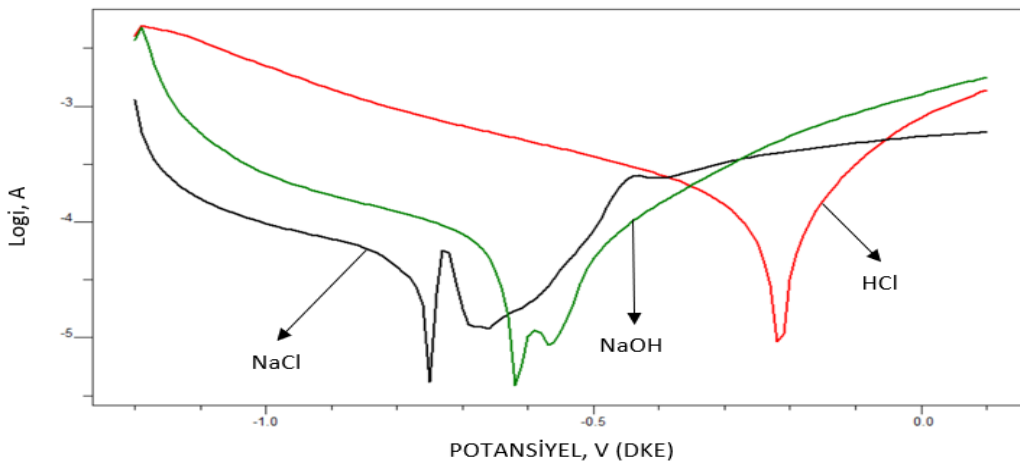
0,1 M NaOH Çözeltilisi		E _{corr} , mV	R _p , ohm	β _a , mV	β _c , mV	Korozyon Hızı, mm/yıl	%Kaplama Etkinliği
BAKIR	Kaplamadan Önce	-0,443	540	0,328	0,479	0,328	92,38
	Kaplamadan Sonra	-0,363	2535	0,212	0,664	0,025	
PİRİNÇ	Kaplamadan Önce	-0,851	2676	0,763	0,737	0,265	52,08
	Kaplamadan Sonra	-0,74	2986	0,107	0,823	0,127	

3.4. Kaplamasız Bakır ve Pirinç Elektrodun HCl NaCl NaOH Ortamında Korozyon Hızları

Bakır ve pirinç elektrodun kaplamasız halde sırasıyla 0,1 M HCl, 0,1 M NaCl ve 0,1 M NaOH ortamında korozyona karşı dirençleri şekil 3.17 ve 3.18’de verilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı üzere bakır ve pirinç asidik ve tuzlu ortamda klorür iyonlarının agresifliğine maruz kaldığından dolayı korozyona karşı direnci düşüktür. Ancak bazik ortamda elektrodun yüzeyinde oksitlenme etkisinden dolayı ki biz buna pasifleşmede diyoruz korozyona karşı direnci bu ortamda daha yüksek olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.17. Kaplamasız bakırın HCl, NaCl ve NaOH ortamında Tafel polarizasyon eğrileri



Şekil 3.18. Kaplamasız pirincin HCl, NaCl ve NaOH ortamında Tafel polarizasyon eğrileri

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, endüstride birçok kullanım alanı olan bakır ve pirincin korozif ortamlarda (asidik, klorürlü ve bazik) elektrokimyasal davranışı Dönüşümlü Voltametri tekniği ile korozyon hızları ise Tafel Polarizasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Polipirol kaplama bakır ve pirinç yüzeyinde 0,1 M pirol içeren okzalik asit çözeltisinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Üç farklı korozif ortamda polipirol kaplı bakır ve pirincin korozyon hızında azalma görülürken polarizasyon direncinde artış olmuştur.

0,1 M HCl ortamında bakır ve polipirol kaplı bakır elektrotta sırasıyla korozyon hızı 1,740 mm/yıl ve 0,245 mm/yıl olarak bulunurken polarizasyon direnci sırasıyla 588,9 ohm ve 2286 ohm olarak belirlenmiştir. Aynı ortamda pirinç ve polipirol kaplı pirinç elektrotta sırasıyla korozyon hızı 1,371 mm/yıl ve 0,230 mm/yıl olarak bulunurken polarizasyon direnci sırasıyla 640,7 ohm ve 3650 ohm olarak belirlenmiştir.

0,1 M NaCl ortamında bakır ve polipirol kaplı bakır elektrotta sırasıyla korozyon hızı 0,683 mm/yıl ve 0,294 mm/yıl olarak bulunurken polarizasyon direnci sırasıyla 1926 ohm ve 2286 ohm olarak belirlenmiştir. Aynı ortamda pirinç ve polipirol kaplı pirinç elektrotta sırasıyla korozyon hızı 0,573 mm/yıl ve 0,126 mm/yıl olarak bulunurken polarizasyon direnci sırasıyla 1870 ohm ve 7925 ohm olarak belirlenmiştir. Polipirol kaplama etkinliği bakır elektrotta %56,95 elde edilirken pirinç elektrotta %78,01 olarak bulunmuştur.

0,1 M NaOH ortamında bakır ve polipirol kaplı bakır elektrotta sırasıyla korozyon hızı 0,328 mm/yıl ve 0,025 mm/yıl olarak bulunurken polarizasyon direnci sırasıyla 540 ohm ve 2535 ohm olarak belirlenmiştir. Aynı ortamda pirinç ve polipirol kaplı pirinç elektrotta sırasıyla korozyon hızı 0,265 mm/yıl ve 0,127 mm/yıl olarak bulunurken polarizasyon direnci sırasıyla 2676 ohm ve 2986 ohm olarak belirlenmiştir. Polipirol kaplama etkinliği bakır elektrotta %92,38 elde edilirken pirinç elektrotta %52,08 olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi polipirol kaplama etkinliği % 92,38 ile 0,1 M NaOH ortamında polipirol kaplamalı bakır metalinde belirlendi. En düşük kaplama etkinliği ise %52,08 ile yine aynı ortamdaki polipirol kaplı pirinç elektrodunda elde edildi. Bu durum pirincin bazik ortamdaki korozyon hızının oldukça düşük olması ile açıklanabilir.

0,1 M HCl ortamında bakır ve pirinç için en yüksek korozyon hızları belirlenirken en düşük korozyon hızları 0,1 M NaOH ortamında belirlenmiştir.

Üç korozif ortamda bakırın korozyon hızı pirincin korozyon hızından yüksek çıkmıştır. Pirinç içinde bulunan çinkonun pirinç alaşımına mekanik dayanım vermesinin yanında korozyona karşı da bir direnç oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen polarizasyon dirençleri hesaplanan korozyon hızlarını desteklemektedir.

Bu konuda çalışacak araştırmacılara farklı endüstriyel öneme sahip, çelik, alüminyum çinko ve nikel gibi metalleri ve bunların alaşımlarını polipirol ile kaplayarak polipirol kaplamanın bu metaller üzerindeki etkisini araştırmayı öneririz.

Polianilin, politiyofen ve polifuran gibi polipirole benzeyen iletken polimerlerin kaplamaların endüstriyel öneme sahip tüm metaller üzerinde araştırmalarını öneririz.

Elektropolimerizasyon yöntemi değiştirilerek kaplamaların etkinliği araştırılabilir. Örneğin kronoamperometrik veya potansiyometrik metotlar kullanarak elektropolimerizasyon sağlanabilir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemi uygulanarak kaplamanın etkisi belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- ASAN A. (2002). *Yumuşak çelikler üzerinde polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi*, (Doktora Tezi), Ankara: Gazi üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Açma, M.E, Yazan, A., Giray, M. (2013). *Pirinç El Kitabı*. İstanbul:Orjinal Metal A.Ş Yayını.
- Andon ARAKELYAN, (2010). *Sarı Metal Pirinç*. Tekirdağ: Sarbak Metal A.Ş Yayını.
- Annibaldi V., Rooney A.D., Breslin C.B. (2012). Corrosion protection of copper using polypyrrole electrosynthesised from a salicylate solution. *Corrosion Science*, 59, 179–185.
- Aravindan N., Sangaranarayanan M.V. (2016). Influence of solvent composition on the anti-corrosion performance of copper–polypyrrole (Cu–PPy) coated 304 stainless steel. *Progress in Organic Coatings*, 95, 38–45.
- Asan G., Asan A., Hüseyin Ç. (2023). The effect of 2D-MoS₂ doped polypyrrole coatings on brass corrosion. *Journal of Molecular Structure*, 1203,1-5.
- Bazzaoui M., Martins J.I., Bazzaoui E.A., Reis T.C., Martins L. (2004). Pyrrole electropolymerization on copper and brass in a single-step process from aqueous solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 815–822.
- Beck F., Michaelis R., Schlotten F. and Zinger B. (1994). Film forming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid, *Electrochim Acta*, 39, 229-234.
- Breslin B., Ursula C., Carmel B. (2018). Polypyrrole doped with dodecylbenzene sulfonate as a protective coating for copper, *Electrochimica Acta*, 291, 362-372.
- Campbell, F.C. (2008). *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. ASM International, Materials Park, Ohio, 323-549.
- Diaz A.F., Juan I. Castillo, J.A. Logan, Wen-Yaung Lee (1978). Electrochemistry of conducting polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*.
- Fenelon A.M., Breslin C.B. (2002). The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode:corrosion protection properties. *Electrochimica Acta*, 47, 4467-4476.
- Fenelon A.M., C.B. Breslin (2003). The electropolymerization of pyrrole at a CuNi electrode: corrosion protection properties. *Corros. Sci.*,45 2837–2850.
- Fontana M.G. (1986). *Corrosion Engineering*, New York: McGraw-Hill.
- Konuş, M.T. (2005). *Aluminyum-Bakır-Silisyum Alaşımlarının Sulu Ortamlardaki Korozyonuna Lantanitlerin Etkisi* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kristajic N. V., Grgur B. N., Jovanovic S. M. And Vojnovic, M. (1997). Corrosion protection of mild steel by polypyrrole coatings in acid sulphate solutions. *Electrochimica Acta*, 42, 1685-1691.

- L.M. Martins dos Santos, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, A. Adenier, L.M. Abrantes, P.C. Lacaze J. (2006). Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media. *Electroanal Chem.*, 587 67–78.
- Lei Y., Nan S., Atsushi H., Mikito U., Toshiaki O. (2013). Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper from phytic solution for corrosion protection. *Corrosion Science*, 76, 302–309.
- Lei Y., Toshiaki O., Nan S. (2015). Corrosion protection of copper by polypyrrole film studied by electrochemical impedance spectroscopy and the electrochemical quartz microbalance. *Applied Surface Science*, 357, 1122–1132.
- M. Bazzaoui, J.I. Martins, E.A. Bazzaoui, L. Martins, E. Machnikova. (2007). Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole part 1B: On copper and its alloys. *Electrochim Acta*, 52, 3568–3581.
- M. Sharifirad, A. Omrani, A.A. Rostami, M. Khoshroo, J. (2010). Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper. *Electroanal. Chem.*, 645 149–158.
- Maido M., Tauno K., Jekaterina K., Ahti N., Aleksandr N., Margus M., Aare F., Harry A., Väino Sammelselg (2015). Graphene–polypyrrole thin hybrid corrosion resistant coatings for copper. *Synthetic Metals*, 200, 16–23.
- Maksymiuk K., Ann-s. Nayback J., Bobacka A. (1997). Metallic and non-metallic redox response of conducting polymers, *J. Electroanal Chem.*, 434, 153–162.
- Milica M. Gvozdenov, Jugovi B.Z., Stevanovi J.S., Grgura B., Trisovi T.L., Jugovi Z.S. (2011). Electrochemical synthesis and corrosion behavior of polyaniline-benzoate coating on copper. *Synthetic Metals*, 161, 1313 – 1318.
- Nan S., Yanhua L., Atsushi H., Mikito U., Toshiaki O. (2014). Effect of benzotriazole (BTA) addition on Polypyrrole film formation on copper and its corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 77, 339–346.
- Oğuz, B. (1990). *Demirdışı Metallerin Kaynağı*, Oerlikon Yayınları.
- Omrani A., Rostami H., Minaee Faculty R. (2016). electrochemical synthesis of polypyrrole/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposite on copper for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 90, 331–338.
- Özkazanç H., Zor S. (2013). Electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) and PPy/metal composites on copper electrode and investigation of their anticorrosive properties. *Progress in Organic Coatings*, 76, 720– 728.
- S.G. Chen, Y. Chen, Y.H. Lei, Y.S. Yin (2009). Novel strategy in enhancing stability and corrosion resistance for hydrophobic functional films on copper surfaces. *Electrochemistry Communications*, 11, 1675– 1679.
- Söylev T.A., McNally C., Richardson M. G. (2007). The effect of a new generation surface applied organic inhibitor on concrete properties. *Cement & Concrete Composites*, 29, 357–364.

Sudeshna C., Gaikwad A.B., Patil P.P. (2009). Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. *Current Applied Physics*, 9, 206-218.

Tüken T., Yazıcı B., Erbil M. (2004). The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper. *Progress in Organic Coatings*, 59, 152-160.

Tüken T., Yazıcı B., Erbil M. (2005). Polypyrrole/polythiophene coating for copper protection. *Progress in Organic Coatings*, 53, 38-45.

Tüken T., Yazıcı B., Erbil M. (2006). The use of polyindole for prevention of copper corrosion. *Surface & Coatings Technology*, 200, 4802 - 4809.

Uyanık M. (2012). *SİC nanopartikül ilaveli asitli çinko kaplama banyolarında yapılan kaplamaların malzemenin korozyon direnci ve mekanik özelliklerine etkisinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Üneri S. (1998). *Korozyon ve Önlenmesi*, *Korozyon Derneği*. Ankara: 3-4 , 122-127.

Wint, N., Eaves, D., Michailidou, E., Bennett, A., Searle, J. R., Williams, G., & McMurray, H. N. (2019). The kinetics and mechanism of filiform corrosion occurring on zinc-aluminium-magnesium coated steel. *Corrosion Science*, 158, 108073.

Yazan Atalay (2014). *Pirinç alaşımlarının çinkosuzlaşma korozyonuna alüminyum, nikel ve kalay alaşım elementlerinin etkileri* (Yüksek lisans tezi), İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

