

Polianilin ve Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplaması ile
Polianilin ve Poli(2-toluidin) Çift Kaplamasının
Korozyon Performansları

Derya Özdemir

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Haziran 2008

Corrosion Performances By Multilayered Polyaniline
And Poly(2-iodoaniline) With Polyaniline
And Poly(2-toluidine) Coatings

Derya Özdemir

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

June 2008

Polianilin ve Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplaması ile
Polianilin ve Poli(2-toluidin) Çift Kaplamasının
Korozyon Performansları

Derya Özdemir

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Gözen Bereket

Haziran 2008

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Derya Özdemir'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Polianilin ve Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplaması ile Polianilin ve Poli(2-toluidin) Çift Kaplamasının Korozyon Performansları" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Gözen Bereket

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Gözen Bereket

Üye : Doç. Dr. Aysel Yurt

Üye : Yrd. Doç. Dr. Necmettin Caner

Üye : Yrd. Doç. Dr. Arzu Pınarbaşı

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Berber

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

POLİANİLİN VE POLİ(2-İYODOANİLİN) ÇİFT KAPLAMASI İLE POLİANİLİN VE POLİ(2-TOLUIDİN) ÇİFT KAPLAMASININ KOROZYON PERFORMANSLARI

DERYA ÖZDEMİR

ÖZET

Bu çalışmada, 316-paslanmaz çelik (PÇ) yüzeyine tetra-n-bütülamonyumperklorat ve perklorikasit/asetonitril çözeltisi kullanılarak dönüşümlü voltametrik yöntemle iki farklı ikili iletken polimer çift tabaka kaplamaları yapıldı. Birinci çift tabaka, polianilin (PANi) filmi üzerine poliiyodoanilin (PIANi) PANi/PIANi ve ikinci çift tabaka poliiyodoanilin (PIANi) filmi üzerine polianilin (PANi) PIANi/PANi biriktirilerek elde edildi. Diğer ikili iletken polimer için birinci çift tabaka, polianilin (PANi) filmi üzerine poli(2-toluidin) (PT) PANi/PT ve ikinci çift tabaka PT üzerine PANi filmleri PT/PANi biriktirilerek elde edildi. Çift kaplamaların yüzey yapıları SEM ile aydınlatıldı. Sentezlenen her iki ikili iletken polimer çift kaplamaların paslanmaz çeliği korozyondan koruma etkinlikleri 0,5 M HCl içerisinde potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak incelendi. PANi/PIANi ve PIANi/PANi çift kaplamalarının paslanmaz çeliği anodik olarak korudukları ancak zamanla PANi/PIANi çift kaplamasının anodik koruma etkisinin arttığı, PIANi/PANi kaplamasının ise bariyer etkisi göstererek koruma etkisinin arttığı saptanmıştır. Her iki çift kaplamanın 11 günlük korozyon ortamında bekleme sonunda bile %80'nin üzerinde koruma etkinliği gösterdikleri ancak PANi/PIANi kaplamasının özellikle 11 gün bekleme süresi sonunda PIANi/PANi kaplamasına göre paslanmaz çeliği korozyona karşı korumasının daha etkin olduğu saptanmıştır. PANi/PT ve PT/PANi çift kaplamalarının çeliği korozyona karşı sadece anodik koruma özelliği gösterdikleri bulunmuştur. 262 saat bekleme süresi sonunda her iki filmin anodik koruma etkilerinin sürdüğü saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çift tabaka kaplamaları, elektropolimerizasyon, korozyon, paslanmaz çelik, Polianilin.

**CORROSION PROTECTION BY MULTILAYERED POLYANILINE
AND POLY(2-IODOANILINE) WITH POLYANILINE
AND POLY(2-TOLUIDINE) COATINGS**

DERYA ÖZDEMİR

SUMMARY

Multilayered coatings, consisting of combinations of the polyaniline (PANi) and poly(2-iodoaniline) (PIANi) and polyaniline (PANi), poly(2-toluidine) (PT) were deposited by cyclic potential sweeping on to 316-stainless steel (SS). Scanning electron microscopy (SEM) was used for microstructural analysis of the polymer films. Potentiodynamic polarization technique and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to assess the ability of these multilayer to provide effective barriers to corrosion in 0.5 M hydrochloric acid (HCl). Polymer bilayers exhibit excellent anti-corrosive properties on SS in HCl solution. Comparison of the corrosion performance of PANi/PIANi and PIANi/PANi bilayers showed that the PANi/PIANi multilayer coating could provide much better protection than PIANi/PANi multilayers. Both of the multilayer coatings are acting as physical and chemical diffusion barriers in providing corrosion protection. EIS measurements show that every bilayer gives protection efficiency of greater than 80% after 11 days of immersion in corrosive test solution. It was found that PANi/PT and PT/PANi coatings are able to provide an effective anodic protection. EIS results showed that every coating gives protection efficiency of about 80% after 262 h of immersion in HCl solution.

Keywords: Multilayer coatings, electropolymerization, corrosion, stainless steel, Polyaniline.

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımnda her zaman, her koşulda, anlayış ve sevgisini bulduğum, bilgisiyle beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli Danışman Hocam Prof. Dr. Gözen Bereket'e, laboratuvar çalışmalarım ve tez çalışmam esnasında, her zaman yanımda olup çalışmalarımı değerli görüş ve bilgileri ile yönlendiren çok değerli Hocam Dr. Evrim Hür'e en derin teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim ve öğretim hayatım süresince maddi manevi yardımlarını, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme en derin saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Korozyon	5
2.1.1 Korozyonda elektrokimyasal mekanizma	5
2.1.2 Korozyonun elektrokimyasal termodinamiği	9
2.1.3 Korozyon elektrokimyasal kinetiği	11
2.1.3.1 Aktivasyon polarizasyonu	18
2.1.3.2 Derişim polarizasyonu	18
2.1.3.3 Direnç polarizasyonu	18
2.2 Pasiflik	18
2.2.1 Anodik oksitlenme	19
2.3 Korozyonun Önlenmesi	21
2.4 İletken Polimerler ve Korozyon	23
2.4.1 Korozyonun önlenmesinde iletken polimerler	23
2.4.2 İletken polimer ile kaplamanın önemi	24
2.4.3 İkili iletken polimer filmlerinin korozyon çalışmalarında kullanımı	24
2.5 Polianilin	28
2.5.1 Polianilinin yapısı ve isimlendirilmesi	28
2.5.2 Polianilinin sentez yöntemleri	29
2.5.2.1 Kimyasal sentez	30
2.5.2.2 Elektrokimyasal sentez	31

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5.3 Polianilinin oluşum mekanizması	33
2.5.4 Polianilinin elektrokimyasal davranışı	35
3. ÇALIŞMADA KULLANILAN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER	38
3.1 Dönüşümlü Voltametri	38
3.2 Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi	40
3.3 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar	43
4.2 Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler	43
4.3 Elektrokimyasal Hücreler ve Elektrotlar	44
4.4 İkili İletken Polimer Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi	45
4.4.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplaması	45
4.4.2 Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplaması	45
4.4.3 Polianilinin/Poli(2-toluidin) Çift Kaplaması	46
4.4.4 Poli(2-toluidin)/Polianilin Çift Kaplaması	46
4.5 İkili İletken Polimer Filmlerinin Karakterizasyon Testleri	46
4.6 İkili İletken Polimer Filmlerinin Korozyon Testleri	46
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	48
5.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) ile Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamaların 316-Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi	48
5.1.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplamaların Elektrokimyasal Sentezi	48
5.1.2 Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamaların Elektrokimyasal Sentezi	51
5.2 Polianilin/Poli(2-toluidin) ile Poli(2-toluidin)/Polianilinin Çift Kaplamaların 316-Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi	52
5.2.1 Polianilinin/Poli(2-toluidin) Çift Kaplamaların Elektrokimyasal Sentezi	52
5.2.2 Poli(2-toluidin)/Polianilin Çift Kaplamaların Elektrokimyasal Sentezi	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.3 İkili İletken Polimer Filmlerinin SEM Analizleri	55
5.3.1 Polianilin ve Poli(2-iyodoanilin) tek kaplamaları ile Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) ve Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamalarının SEM Analizleri	55
5.3.2 Poli(2-toluidin) tek kaplaması ile Polianilin/Poli(2-toluidin) ve Poli(2- toluidin)/ Polianilin Çift Kaplamalarının SEM Analizleri	58
5.4 İkili İletken Polimer Filmlerinin Korozyon Performansları	60
5.4.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) ve Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamalarının 0,5 M HCl İçindeki Korozyon Performansı	60
5.4.2 Polianilinin/Poli(2-toluidin) ve Poli(2-toluidin)/Polianilinin Çift Kaplamalarının 0,5 M HCl İçindeki Korozyon Performansı	69
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	75
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Demir korozyonunun şematik gösterimi	7
2.2 Demir için gerilim-pH grafiği	11
2.3 Asitli ortamda demir için E-I eğrileri	13
2.4 Teknik bir pilin elektrotlarında oluşan polarizasyon ve pilin emk'ni düşürmelerinin şematik gösterilişi	15
2.5 Bir korozyon hücresi polarizasyonunun şematik gösterilişi	15
2.6 Çinko yüzeyinde anodik ve katodik yarı reaksiyonlar için E_{denge} , E_i , η lar arasındaki E-I eğrileri	17
2.7 Aktif-pasif geçişli bir metal için şematik E-log i eğrisi	20
2.8 Polianilin'in yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri	29
2.9 Anilin'in polimerleşme mekanizması	33
2.10 Anilin'in yükseltgenmesi için olası aromatik eşleşme mekanizması	35
2.11 Polinilin'in, benzokinona bozunma mekanizması	36
2.12 Polinilin'in hidrojen bağı oluşturması	37
3.1 a) Dönüşümlü voltametri'de çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) Bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi	38
3.2 Katodik E-Log I polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline Ekstrapolasyonu	40
3.3 Metal/çözelti ara yüzeyi	41
3.4 Metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal eşdeğer devre	42
3.5 AC impedans yöntemiyle elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode diyagramları	42
4.1 Elektrokimyasal deney düzeneği	43
4.2 (a) Elektrokimyasal sentez hücresi, (b) Korozyon hücresi	44
5.1 100 mM anilin ve 20 mM HClO ₄ /0,1 M TBAP içeren asetonitril ardışık çok çözeltisindeki döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s	49
5.2 100 mM 2-iyodoanilin ve 20 mM HClO ₄ /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinden PANi film üzerinde PIANi filminin biriktirilmesine ait çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s	50
5.3 100 mM 2-iyodoanilin ve 20 mM HClO ₄ /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki ardışık çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.4 100 mM anilin ve 20 mM HClO ₄ /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinden PIANi film üzerinde PANi filminin biriktirilmesine ait çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s	52
5.5 100 mM 2-toluidin ve 20 mM HClO ₄ /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinden PANi film üzerinde PT filminin biriktirilmesine ait çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s	53
5.6 100 mM 2-toluidin ve 20 mM HClO ₄ /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki ardışık çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s	54
5.7 100 mM anilin ve 20 mM HClO ₄ /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinden PT film üzerinde PANi filminin biriktirilmesine ait çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s	55
5.8 Tek ve ikili kaplamaların SEM fotoğrafları (a) PANi (b) PIANi (c) PANi/PIANi (d) PIANi/PANi	57
5.9 Tek ve ikili kaplamaların SEM fotoğrafları (a) PT, (b) PANi/PT, (c) PT/PANi	59
5.10 0,5 M HCl içerisinde kaplanmamış PÇ (-), PÇ/PIANi/PANi (●), PÇ/PANi /PIANi (▲) elektrotları için elde edilmiş E-Log I eğrileri	61
5.11 0,5 M HCl içerisinde PÇ elektrot için (a) Nyquist eğrisi, (b) log Z-log Frek eğrisi.....	62
5.12 PÇ/PANi/PIANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri	63
5.13 PÇ/PANi/PIANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri	64
5.14 PÇ/PIANi/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki Nyquist eğrileri	65
5.15 PÇ/PIANi/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri	66
5.16 PÇ/PANi/PT elektrodun 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki Nyquist eğrileri	70
5.17 PÇ/PANi/PT elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri	71
5.18 PÇ/PT/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki Nyquist eğrileri	72
5.19 PÇ/PT/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1 PÇ/PANi/PIANi ve PÇ/PIANi/PANi elektrotları için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma süreleri sonunda elde edilen E_{kor} , R_p ve % İE değerleri	68
5.2 PÇ/PANi/PT ve PÇ/PT/PANi elektrotları için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma süreleri sonunda elde edilen E_{kor} , R_p ve % İE değerleri	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Ag/AgCl	Gümüş/gümüş klorür elektrot
C_{dl}	Çift tabaka kapasitans
D	Difüzyon katsayısı
E	Gerilim
E_d	Hücre denge gerilimi
E_{kor}	Korozyon gerilimi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMK	Elektromotor kuvveti
$e_{c,d}$	Katot elektrodun denge gerilimi
$e_{a,d}$	Anot elektrodun denge gerilimi
F	Faraday sabiti
HCl	Hidroklorik asit
HClO ₄	Perklorik asit
I	Akım
i_s	Sınır akımı
log Frek	log Frekans
log Freq	log Frequency (log Frekans)
n	Elektron sayısı
P	Basınç
PANi	Polianilin
PÇ	316-paslanmaz çelik
PÇ/PANi	Polianilin ile kaplanmış 316-paslanmaz çelik
PÇ/PANi/PIANi	Polianilin üzerine Poli(2-iyodoanilin) ile kaplanmış çelik
PÇ/PANi/PT	Polianilin üzerine Poli(2-toluidin) ile kaplanmış 316-paslanmaz çelik
PÇ/PT	Poli(2-toluidin) ile kaplanmış 316-paslanmaz çelik
PÇ/ PT/PANi	Poli(2-toluidin) üzerine Polianilin ile kaplanmış 316-paslanmaz çelik
Phase/deg	Faz açısı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
PIANi	Poli(2-iyodoanilin)
PT	Poli(2-toluidin)
R	Direnç
$R_{\text{ç}}$	Çözelti direnci
R_p	Yük transfer direnci
SCE	Doygun kalomel elektrot (Saturated Calomel Electrode)
SHE	Standart hidrojen elektrot
TBAP	Tetra-n-bütilamonyumperklorat
ω_0	Açısal frekansı
Z'	Gerçek empedans
Z''	Sanal empedans
ϵ	Polarizasyon
η_a	Anodik aşırı gerilim
η_c	Katodik aşırı gerilim
η_R	Direnç polarizasyonu
δ	Difüzyon katmanı kalınlığı
ΔE	Gerilim farkı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Korozyon, metallerin veya metal alaşımlarının çevresiyle verdikleri kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonun bir sonucudur. Metalden yapılan bütün malzemeler korozyondan etkilenebileceği gibi, önlem alınmadığı takdirde büyük zararlara yol açarak önemli israf kaynaklarından birini oluşturur. A.B.D.'de yapılan istatistiklere göre, korozyonun A.B.D. ekonomisine maliyetinin yıllık olarak 100 ile 300 milyar dolar arasında değiştiği görülmektedir. Türkiye'de ise korozyon nedeniyle meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybının yıllık değeri, gayri safi milli gelirlerin (GSMG) yaklaşık % 5 'i düzeyindedir. Bu değer ciddi bir ekonomik kayıp demektir.

Günlük yaşamda önemli yere sahip olan otomobil, gemi ve uçak gibi ulaşım araçlarının yanı sıra, köprüler, depolama tankları ve boru hatları gibi altyapı tesisatları da korozyondan etkilenirler. Bilinen en yaygın korozyon ortamları doğal su kaynakları, atmosferik nem, yağmur ve kar suyu ile insan yapımı çözeltilerdir.

Korozyonu yavaşlatmak veya oluşumunu tamamen engellemek için organik kaplama, fosfatlama veya diğer dönüşüm kaplamaları en çok kullanılan yöntemlerdir. Organik kaplamaların çoğu metalin koroziif çevre ile temasını engelleyerek koruma sağlamaktadır. Bu kaplamaların amacı, kaplamanın altındaki katodik reaksiyonun oluşumunu önlemektir. Organik kaplamalar başlangıçta çok iyi sonuçlar vermesine rağmen, koroziif ortam ile uzun süreli temas halinde kaldıklarında koruyucu özelliklerini kaybetmektedirler. Organik kaplamalar çeşitli şekillerde geliştirilebilir. Ancak kaplanan yüzey ile kaplama arasındaki yapışma iyi olmalıdır. Kaplamanın yüzeyinde iğne ucu kadar bir boşluk kalsa bile buradan oksijenin difüzyonu veya suyun girmesi ile korozyon başlayabilmektedir. Kaplamaların ömrünü uzatmak için bazı metal ön işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Bu ön işlemler fosfatlama, kromatlama ve oksitlemedir. Ön işlemler sayesinde metal yüzeyinde daha iyi yapışabilen ve korozyona karşı daha uzun ömürlü kaplamalar elde edilebilmektedir. Tipik ön işlem malzemesi

olan Cr(VI) çok iyi bir korozyon inhibitörüdür. Cr(VI), kromat dönüşüm kaplamalarında kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu malzemenin kanserojenik etkileri olduğu ve kullanımının kısıtlandığı bilinmektedir. Kromu çevreden uzaklaştırmak ve insan sağlığını korumak için organik kaplamalar seçenek olarak düşünülürken dayanıklılıklarının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bunun sonucu olarak korozyondan korunmak amacı ile yaklaşık 20 yıl önce iletken polimerler ile metallerin kaplanması önerilmiştir. İletken polimerler hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Elektropolimerizasyonla iletken polimerlerin doğrudan doğruya metal yüzeyinde biriktirilmesi monomerlerin genel olarak anodik olarak yükseltgenmesi ile mümkün olmaktadır. Oluşan filmlerin bazı özel mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olması, bu filmlerin teknolojik açıdan çok yararlı olabilecekleri fikrini doğurmuştur.

Altın, platin, grafit ve camsi karbon gibi inert elektrotlar üzerinde homojen ve yapışkan iletken polimer filmleri oluşturulabilmektedir. Bu filmler yarı yükseltgenmiş halde oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Film kalınlıkları elektrokimyasal yoldan kontrol edilebildiği gibi tamamen indirgenmiş veya tamamen yükseltgenmiş hale dönüştürülerek daha az iletken hale getirilebilmektedir. Yükseltgenip, indirgenebilmeleri ve bazı durumlarda da engel filmi gibi davranabilme özelliklerinden dolayı iletken polimerlerin korozyona karşı koruma amaçlı iyi bir malzeme olabileceği düşüncesini gündeme getirmiştir.

Endüstriyel uygulamalarda korozyona karşı korunması önemli olan metallerin başında alüminyum, bakır, çinko, demir ve bu metallerin alaşımları gelir. Sulu ortamda termodinamik açıdan kararlı olmayan bu metallerin üzerinde elektrokimyasal olarak polimer biriktirilmesi bazı zorlukları beraberinde getirmektedir. Başlıca zorluk, monomerlerin yükseltgenme gerilimlerinin, metalin çözünme geriliminden daha büyük olmasıdır. Bu zorluk elektropolimerizasyon koşullarının ayarlanması ile metalin çözünme hızını yavaşlatarak, monomerin yükseltgenmesi için uygulanan gerilimde metalin pasif kalması sağlanarak yenilebilmektedir. Özellikle son on yılda bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Genellikle aktif çözünen metalleri

korozyondan korumak için anilinin polimerleşmesi ile oluşan polianilin, pirolün polimerleşmesi ile oluşan polipirol, tiyofenin polimerleşmesi ile oluşan politiyofen kullanılmaktadır. Aktif metalleri elektrokimyasal olarak iletken polimerlerle kaplama zorluğunu yenebilmenin bir başka yolu da sulu ortam yerine dielektrik sabiti büyük, donma noktası ve vizkositesi düşük çözücüler (asetonitril, benzonitril, tetrahidrofüran, metanol) kullanılmaktadır.

Anilin ve çeşitli 2-süstitüe anilin türevlerinin dönüşümlü voltometrik yöntemle inert metal olan platin elektrot üzerinde homojen ve yapışkan polimer filmleri oluşturduğu kaydedilmiştir. Diğer yandan demir üzerinde dönüşümlü voltametrik yöntemle elde edilen polianilin filmlerinin redoks özelliklerinin ve elektrokimyasal aktifliklerini inert metaller üzerinde elde edilen polianilin filmlerine yakın olduğu bildirilmektedir.

İletken polimerle kaplamalar konusundaki başarılı sonuçlara rağmen geleneksel kaplamaların yerini alması konusunda daha çok uzun çalışmalar gerektiği ortadadır. İletken polimerler ile ilgili kaplamalarda en büyük sorun, bu malzemelerin zor işlenebilirlikleri, düşük mekanik özellikleri ve dayanıksız olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu sınırlamalar iletken polimer karışımları veya gözenekliği azaltacak iletken polimer çift kaplamalarının hazırlanması ile aşılmaktadır.

Metallerin korozyona karşı ikili iletken polimer filmleriyle korunması tekli iletken polimer filmlerine göre daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Paslanmaz çeliğin PANi ve PIANi çift kaplamalarının korozyondan korunması konusunda yapılmış çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) (PANi/PIANi) ve Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin (PIANi/PANi) çift kaplamaları ile Polianilin/Poli(2-toluidin) (PANi/PT) ve Poli(2-toluidin)/Polianilin (PT/PANi) çift kaplamalarının 316-paslanmaz çelik (PÇ) üzerinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal olarak sentezlerini gerçekleştirerek, korozyon performanslarını 0,5 M Hidroklorik asit (HCl)

ortamında Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ve Tafel Ekstrapolasyonu (TP) yöntemleri ile araştırılması, elde edilen filmlerin SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi) ile yüzey analizlerinin karakterize edilmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyon

Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çeşitli çevre etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınmalarına korozyon denir. Korozyon reaksiyonları Au, Pt, Pd ve Ir gibi soy metaller dışındaki metallerin termodinamik kararsızlığı veya dış akımların etkisi sonucunda gerçekleşir. Metaller, yapısal özelliklerinden dolayı doğadaki temel reaksiyonları ters çevirip indirgenme yolu ile elde edilirler. Bu yüzden bu metaller pek çok ortamda kararlı değildirler ve kararlı bileşikler oluşturma eğilimi içindedirler. Bu eğilim de birçok durumlarda korozyona neden olmaktadır.

Yukarıda verilen genel tanımın sonucu olarak kimyasal korozyon ve elektrokimyasal korozyon terimleri de kullanılmaktadır. Oksijen veya diğer gazlarla metaller arasındaki reaksiyonlarla oluşan korozyon kimyasal korozyondur ayrıca bu korozyona kuru korozyon da denir. Nemli havalarda sıvı filmleri içerisinde yürüten korozyon bu tanıma dâhil değildir. Nemli hava ve sulu ortamlar içerisinde metal ve alaşımlarının bozunmaları için nem korozyonu, ıslak korozyon ve elektrokimyasal korozyon terimleri kullanılmaktadır.

2.1.1 Korozyonda elektrokimyasal mekanizma

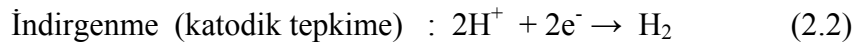
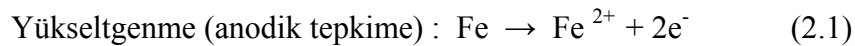
Korozyon olgusunun temelini elektrokimyasal olarak yürüten reaksiyonlar oluşturur. Bu reaksiyonlar metal yüzeyinde veya metal/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Korozyon bir yüzey olayıdır ve yüzeyden başlayarak metalin içine doğru ilerler. Bir korozyon olayının gerçekleşebilmesi için bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir. Bunlar:

- Anot ve katot bölgeleri bulunmalıdır,
- Anot ve katot arasında gerilim farkı bulunmalıdır,
- Anot veya katodu birleştiren elektronik iletken (ya da metalik iletken) bir yol bulunmalıdır.

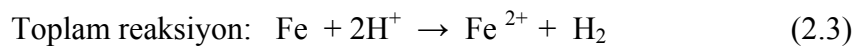
Anot ve katot iyonlarına ayrılmış olan yani elektriksel iletken olan bir elektrolit içine daldırılmış olmalıdır. Suyun H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışması bile istenen koşulu yerine getirir. Böylece havadan metal yüzeyine yoğunlaşan su bile elektrolit görevini görür. Bir boru hattının etrafındaki toprak ve nemlilik ya da deniz suyu elektrolit gibi davranırlar.

Bir korozyon hücresinde yürüyen olaylar

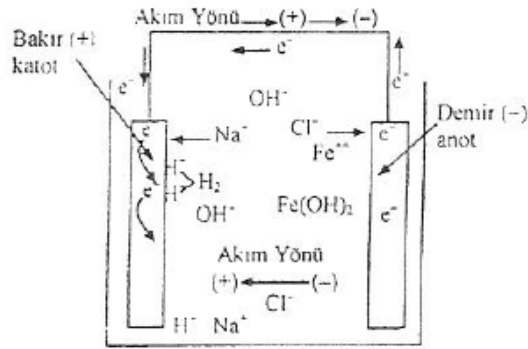
Şekil 2.1'de şematik olarak gösterildiği üzere iletken bir ortamda bulunan birbirlerinden farklı iki metal (demir ve bakır), bir elektronik iletkenle bağlanırsa daha az soy olan metal, burada demir korozyona uğrar. Anotta demir yükseltgenerek elektronik çözeltisi içinde artı yüklü demir iyonları oluşurken (denklem 2.1), anot ve katot arasında doğan gerilim farkı ile elektronlar katoda doğru akarlar. Katoda anottan gelen eksi yüklü elektronlar katot etrafında bulunan artı yüklü hidrojen iyonlarını hidrojen gazına indirgerler (denklem 2.2).



Hidrojen iyonlarının, H^+ , hidrojen gazına yükseltgenmesi ile geriye kalan hidroksil iyonları, OH^- , birikimi sonucu ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$) katot (bakır) çevresi bazik olur. Korozyon hücresinde yürüyen toplam hücre reaksiyonu,



Kabul edilen tanımlara göre metalik iletkenlerde akım yönü katottan anoda doğrudur. Yani elektron yönünün tersidir. Çözelti içerisinde iletkenlik elektrolit iyonları tarafından sağlanır. Katyonlar katoda anyonlar anoda doğru geç ederler. Elektronlar elektrolit çözeltisi içinde anyonlar (Cl^- ve OH^- iyonları gibi) tarafından taşınırlar.



Şekil 2.1. Demir korozyonunun şematik gösterimi

Korozyon sırasında yürüyen çeşitli katodik tepkimeler vardır. Bunlardan en önemlisi oksijenli asidik ortamlarda bir oksijen molekülünün indirgenmesiyle su oluşmasıdır.



Bazik ortamlarda hidrojen peroksit oluşabilir.



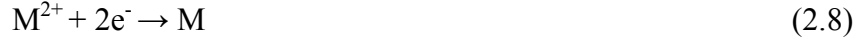
Nötral veya bazik çözeltilerde oksijenin indirgenmesi ile OH^- iyonları oluşur.



Ortamda bulunan Fe^{3+} , Cu^{2+} gibi yüksek değerlikli iyonlar düşük değerliğe indirgenebilirler.



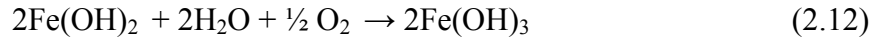
Anot bölgesinde korozyona uğrayan metale göre ortamda daha soy metal katyonları varsa metal iyonları metal haline indirgenebilir.



Sulu ortamlarda anotta çözünen Fe^{2+} iyonları (2.9) ve katotda (2.10) oksijen indirgenmesi ile oluşan OH^- iyonları birbirleriyle karşılaştıklarında $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ' in çözünürlük çarpımı aşılnca, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oluşturarak çökerler (2.11).



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ havanın oksijeni ile yükseltgenerek kahverengi pasa dönüşür.



Çözeltinin içinde bulunan oksijen miktarına, karıştırılma, çalkalanma durumuna ve bazlık derecesine göre bu pas ya demir yüzeyinden uzakta ya da demir yüzeyinde oluşur. Pas demir yüzeyine bitişik olursa, oluşan oksit filminin gözeneklilik derecesine göre, korozyonun daha fazla artmasını önleyebilir.

2.1.2 Korozyonun elektrokimyasal termodinamiği

Kimyasal termodinamiğin yardımıyla birçok olayın deney yapmadan kendiliğinden olup olamayacağını söyleyebilme imkânı vardır. Bu yolla kimya ve metalürji gibi birçok konunun daha iyi aydınlatılması olanaklıdır.

Diğer bütün olaylar gibi korozyon olayı da termodinamiğin yasalarına uyar, yani metaller doğada kararlı halde buldukları bileşiklerine dönme eğilimi gösterirler. Altın ve platin gibi soy metaller doğada metal olarak bulunurlar. Bunların dışında kalan metaller, hava, su, buharlar, çeşitli gazlar ve atmosferik etkenlerin etkisi ile giderek aşınırlar. Başka bir deyişle metaller korozyona uğrarlar ve başlangıçta doğada buldukları en kararlı karbonat, sülfat, oksit gibi minerallere dönüşürler. Metallerin korozyonunun sulu çözeltilerde kimyasal termodinamiğinin incelenmesinde bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Çünkü sulu çözeltilerde kimyasal reaksiyonların yanında elektrokimyasal reaksiyonlarda meydana gelir. Bu nedenle korozyon olaylarının enerji bakımından incelenmeleri için kimyasal termodinamik yeterli değildir ayrıca elektrokimyasal termodinamikten de yararlanmak gerekir. Yani elektrokimyasal dengelerde basınç (P) ve derişimden (c) başka elektrot gerilimini de (E) kullanmak gerekir.

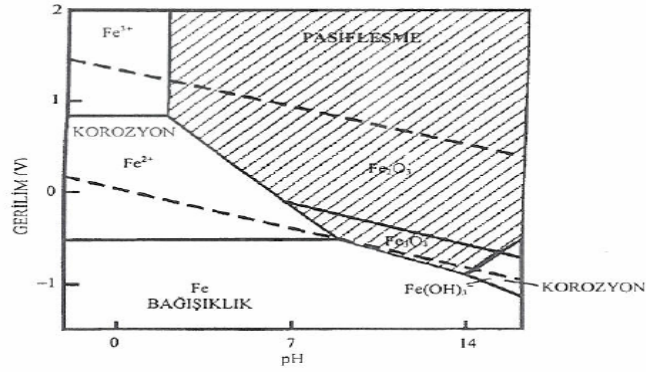
Bir metalin çözünme gerilimi de korozyon üzerinde etkilidir. Çözünme gerilimleri hidrojenin çözünme geriliminden küçük olan metaller hidrojen çıkışı ile çözünürler. Metalin çözünme gerilimi hidrojenden ne kadar küçükse, korozyon da o kadar büyük olur. Çözünme gerilimleri hidrojenden küçük olan metallere örnek olarak, alüminyum, nikel, kobalt, kalay, kurşun, seryum, demir, krom, talyum, çinko, sodyum, talyum, kadmiyum verilebilir.

Çözünme gerilimleri hidrojenin çözünme geriliminden büyük fakat oksijenin çözünme geriliminden küçük olan metaller hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar. Ancak oksitleyici ortamlarda korozyona uğrarlar. Bu metaller bakır, gümüş, antimon ve bizmuttur. Çözünme gerilimi, oksijenin çözünme geriliminden daha büyük olan

metaller genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar. Bu duruma örnek olarak altın verilebilir. Bir metal için, çözünme gerilimine bakarak korozyona uğraması beklenen metalin korozyona uğramadığı ve tersine korozyona uğramaması gereken metalin korozyona uğradığı görülebilir. Korozyon olayları metallerin standart elektrot gerilimleri dizisine göre beklenenden daha karışıktır. Çünkü genel olarak bir metal korozyona uğradığı zaman çok çeşitli reaksiyonlar bir arada yürürler. Bu kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların herhangi birini ayrı olarak inceleme imkanı yoktur. Böyle karışık olayları incelemek için en uygun olan yol grafiksel yöntemdir. Böylece aynı zamanda yürüyen kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyon dengelerini bir arada incelemek mümkündür. Bu yöntemle elektrokimyasal denge grafikleri çizilebilir. X ekseninde elektrot gerilimlerinin, y ekseninde ise ortamın pH değerlerinin bulunduğu bu diyagramlara Pourbaix diyagramları veya gerilim-pH diyagramları denir.

Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılır. Diğer bir deyişle kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç ve derişime ek olarak elektrot gerilimi veya elektromotor kuvvetinden (E) yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot gerilimlerine karşı grafiğe geçirilmektedir. Gerilim-pH diyagramlarından yararlanarak bir korozyon olayının olup olamayacağı hakkında bilgi sağlanabilir. Pourbaix diyagramlarının kullanım yerleri:

- Bir reaksiyonun kendiliğinden yürüme yönünden önceden tahmini,
- Korozyon ürünlerinin bileşimlerinin tahmini,
- Korozyon ortamında korozyon azaltıcı veya önleyici değişmelerin tahmin edilmesi.



Şekil 2.2. Demir için gerilim-pH grafiği

Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi gerilim-pH diyagramlarında üç bölge bulunmaktadır. Metal bağışıklık koşullarında korozyon olayından söz edilemez. Metalin pasif bölgede olduğu saptanmışsa korozyon olanaklıdır fakat korozyon hızı çok düşüktür. Bu nedenden dolayı metalin korozyona uğramadığı varsayılabilir. Termodinamik hesaplamalar sonucu metalin aktif bölgede bulunması metalin hızla korozyona uğrayacağını gösterir.

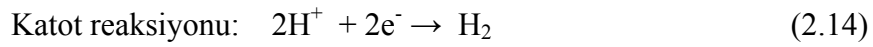
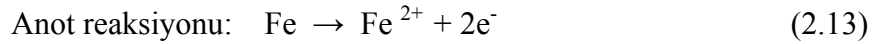
Pourbaix diyagramları metallerin termodinamik kararlılığa sahip korozyon, pasiflik ve bağışıklık bölgelerini teorik olarak göstermektedir. Bu sebeple ortamda bulunan çeşitli maddelerin, özellikle klorür gibi aktif iyonların veya eklenen inhibitörlerin metalin denge durumlarını değiştireceğini göz önünde bulundurmak gerekir. Bu bakımdan bir metal veya alaşımının bulunduğu ortamda korozyon, pasiflik ve bağışıklık bölgesinin hangisinde olduğunu belirlemek için pourbaix diyagramları, elektrokimyasal kinetikten yararlanarak çizilen akım-gerilim eğrileri ile incelenmelidir.

2.1.3 Korozyon elektrokimyasal kinetiği

Korozyon olayında reaksiyon türünün ve korozyon hızının belirlenmesi korozyonun izlenmesi ve önlenmesi bakımından büyük önem taşımaktadır. Korozyon sırasında meydana gelen reaksiyonlar konusunda elektrokimyasal termodinamikten

yararlanılır. Fakat elektrokimyasal termodinamik korozyon hızıyla ilgili hiçbir bilgi vermez. Korozyon hızı elektrokimyasal kinetikten faydalanarak belirlenebilir

Korozyon olaylarını elektrokimyasal kinetikle açıklayabilmek için bir pilde ve elektroliz hücresinde yürüyen reaksiyonları incelemek gereklidir:



Anot reaksiyonu demirin yükseltgenmesi katot reaksiyonu da hidrojen çıkış reaksiyonu olan bir pil örnek alındığında korozyon sırasında yürüyen reaksiyonlar yukarıda gösterildiği gibidir. Bu pilde devreye R direnci sokularak A ampermetresinden geçmesi önlendiğinde denge durumunda yük aktarımının olmadığı durum ($i_a = i_c$) için denge potansiyeli ölçülür. Devreden akım geçmediği anda ölçüldüğü için bu potansiyel pilin EMK sıdır ve şu eşitlikle gösterilir:

$$E_d = e_{c,d} - e_{a,d} \quad (2.15)$$

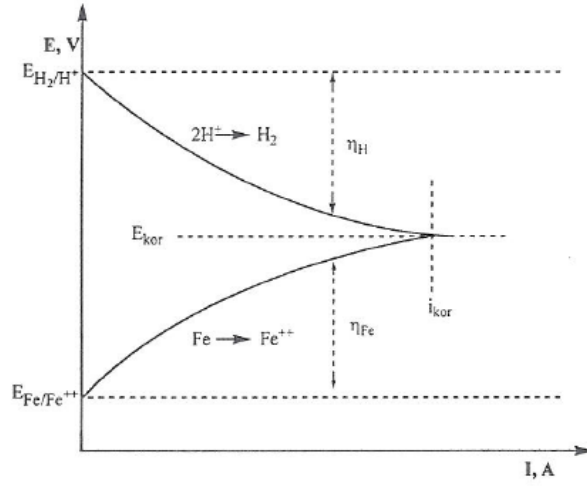
Burada $e_{c,d}$ katodun denge potansiyelini ; $e_{a,d}$ anodun denge potansiyelini gösterir. Denge potansiyelinden yararlanılarak

$$\Delta G = -nFE_d \quad (2.16)$$

eşitliği ile pilin serbest enerji değişimini, dolayısı ile pil tepkimesinin yürüyüp yürüyemeyeceğini saptamak mümkündür.

Devreye uygulanan R direnci küçültülerek kendiliğinden yürüyen korozyon tepkimesinin olması sağlanabilir, hız ve gerilim ölçülebilir. Devreden akım geçerken ölçülen bu potansiyeller, denge durumunda ölçülen potansiyel değerlerinden farklıdır.

Akım altında ölçülen bu potansiyel (E) değerleri devreden geçen akıma (I) karşı grafiğe geçirilerek Şekil 2.3.' de gösterildiği gibi akım-gerilim eğrileri elde edilir.



Şekil 2.3. Asitli ortamda demir için E-I eğrileri

Standart elektrot potansiyelleri ya da elektrot potansiyelleri ölçülürken devreden akım geçmediği, yani elektrotlarda yürüyen tepkimelerin denge durumunun bozulmadığı koşullar sağlanarak, elektrot denge potansiyeli (e_d) veya hücre denge potansiyeli (E_d) ölçülür. Uygulamada bu duruma yüksek dirençli bir voltmetre kullanılarak ulaşılabilir. Eğer devreden bir I akımı geçerse denge bozulur, akım şiddetinin büyüklüğüne bağlı olarak gerilim e_i büyüklüğünü alır. Bu durum sapmaya neden olur. Bu sapmaya aşırı gerilim denir ve η ile gösterilir.

$$\eta = e_i - e_d \quad (2.17)$$

Bir pilin aşırı gerilimi;

$$\eta = E_i - E_d \quad (2.18)$$

Akım altındaki bir elektrodun potansiyelinin, korozyon potansiyelinden, E_{kor} 'dan sapmasına ise polarizasyon denir ve η ya da ε ile gösterilir.

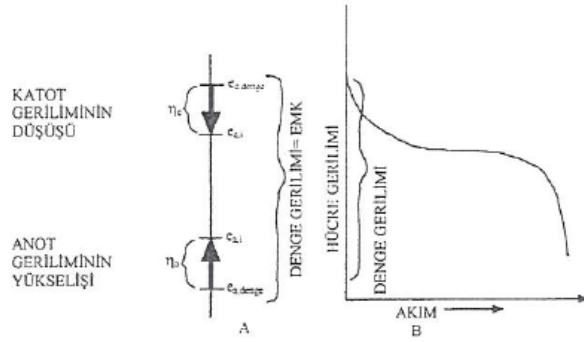
$$\eta = \varepsilon = e_i - E_{kor} \quad (2.19)$$

Yukarıda sözü edilen eşitlik (2.17) bağıntısına göre söz konusu elektrodun uygun bir karşılaştırma elektroduna karşı bir kez akım uygulanmış halde (e_d) bir kez de polarize akım uygulandıktan sonra (e_i) gerilimi ölçülürse, e_i ile akımsız haldeki e_a gerilimi arasındaki fark aşırı gerilimi verir. Aşırı gerilim polarize eden akım şiddetine bağlıdır. Polarize elektrot çoğunlukla tersinir olarak davranmaz.

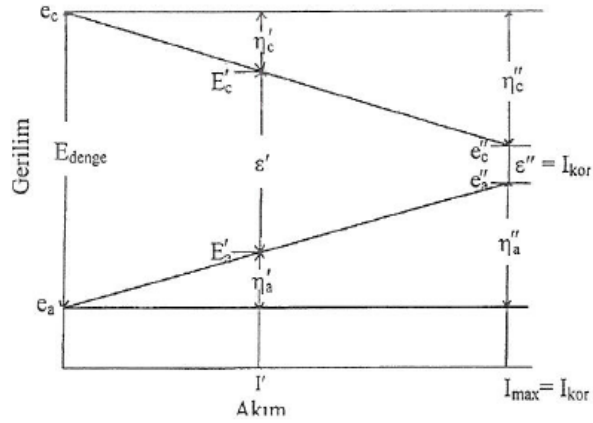
Tersinir olmayan elektrot olaylarında yürüyen elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesi için artık termodinamik ve elektrokimyasal termodinamik görüş yeterli olmayıp daha çok kinetik görüşten yararlanılır. Korozyon hücrelerinde de elektrik akımı söz konusu olduğundan korozyonun kinetik görüş altında incelenmesi çok yararlı olmuştur. Bir teknik pilden akım çekilirken anot ve katotta ortaya çıkan aşırı gerilimlerin elektrot gerilimlerini hangi yönde değiştirdikleri şematik olarak Şekil 2.4.A'da gösterilmiştir. Şekil 2.4.B'de ise bu pilden akım çekilirken pilin geriliminin akım şiddeti ile nasıl değiştiği gösterilmiştir.

Şekil 2.4.A'dan görüleceği üzere pilden akım geçerken katot gerilimi düşmekte, anot gerilimi yükseltmektedir. Katodun aşırı gerilimi η_c eksi, anodun aşırı gerilimi η_a artıdır. Anot ve katot gerilimleri pilin elektromotor kuvvetini (EMK) küçültmektedir. Şekil 2.4.B'de pilden akım çekildikçe pilin emk'nin küçüldüğü açıkça görülmektedir.

Bir korozyon hücresinde de teknik bir pilde olduğu gibi, anot ve katodun gerilimleri I akımı E_{kor} geriliminden saparlar. Anot aşırı gerilimi η_a artı, katodun aşırı gerilimi η_c eksidir. Akım altında anot ve katodun gerilimlerinin devreden geçen I akımı ile nasıl değiştikleri Şekil 2.5' de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.4. Teknik bir pilin elektrotlarında oluşan polarizasyon ve pilin emk'ni düşürmelerinin şematik gösterilişi



Şekil 2.5. Bir korozyon hücresi polarizasyonunun şematik gösterilişi

Bu şekilde korozyon sisteminin akımsız halde yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülen açık devre gerilimi, E_d ile gösterilmiştir. Derişimleri birbirine eşit CuSO_4 çözeltisi içine daldırılan bir bakır çubuk, ZnSO_4 çözeltisi içine daldırılan bir çinko çubuk gözenekli bir çerper içine ayrılıp ve Cu ve Zn elektrotlar iletken bir telle birbirleriyle birleştirildiğinde, denge gerilimi $E_d \cong 1.1$ volt okunur.

Cu ve Zn elektrolar arsından uygun bir dış R direnci aracılığı ile hücrenin direnci azaltılırsa hücreden belirli bir büyüklükte I' akımı geçer. Böylelikle voltmetrede okunan değer düşer (ϵ). Hücrenin iç direnci r ile gösterilirse akım ve gerilim arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir (Ohm Yasası).

$$E = I' (R+r) \quad (2.20)$$

Devreden I' akımı geçerken açık devre halinde katot ve anot denge gerilimleri saparak anot ve katot gerilimleri birbirlerine yaklaşmış bulunmaktadır (Şekil 2.4'de teknik pilin elektrotlarında olduğu gibi). Burada da aşırı gerilim veya polarizasyon açık devre geriliminden veya denge geriliminden sapmayı göstermektedir. Teknik pillerde olduğu gibi η_c katodun ve η_a anodun aşırı gerilimlerini gösterir. Açık devre gerilimi, E_{denge} , ile I' akımı, dirençler ve aşırı gerilimler arasındaki ilişki:

$$E_d = I' (R+r) + \eta_a + \eta_c \quad (2.21)$$

Veya

$$E_d = \epsilon = \eta_a + \eta_c \quad (2.22)$$

bağıntıları verilebilir.

Dış devre direnci mümkün oldukça küçültülürse, hücreden geçen akım en büyük değerine ulaşır (I_{max}). Voltmetrede okunan gerilim (ϵ'') hücrenin iç direncinde karşı gelen gerilim farklıdır ($\epsilon'' \approx I_{max}.r$). Bu durumda aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E_d = I_{max}.r + \eta_a + \eta_c \quad (2.23)$$

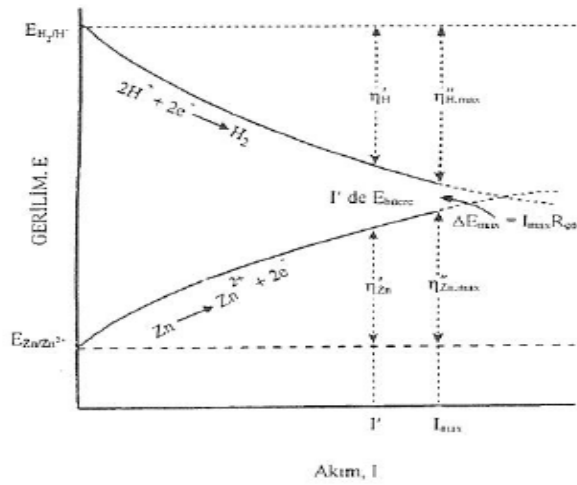
Metalin korozyon hızı, I_{max} ile doğru orantılı olarak artar. I_{max} ' a korozyon akımı (I_{kor}) denir. Genelde $I_{max}.r$ büyüklüğü ($\eta_a'' + \eta_c''$)'nin yanında küçük olduğundan ihmal edilir. Korozyona uğrayan metalin gerilimi e_c'' ile e_a'' arasında bir değer alır. e_c''

ve e_a'' birbirlerine çok yakınlaşmış olduklarından çözünen metalin gerilimi oldukça karardır. Bu gerilim korozyon gerilimi olarak tanımlanır (E_{kor}).

Gerçek korozyon sistemlerinde gerilimler akımla, Şekil 2.5'de şematik olarak gösterildiği gibi doğrusal olarak değil, Şekil 2.6'da gösteriliği gibi eğrisel biçimde değişir. Akım altında anot gerilimi daha artı, katot gerilimi daha eksidir. Bu iki eğrinin kesişme noktasının akımı I_{kor} , gerilimi ise E_{kor} 'i verir. Şekilden görüleceği gibi, $(\eta''_{H,max} + \eta''_{Zn,max})$ yanında çözelti direncinden kaynaklanan $\Delta E = I_{max} R_{\text{çöz}}$ gerilim farkı ihmal edilir.

Elektrokimyasal olaylarda çeşitli aşırı gerilimler vardır. Bununla beraber korozyon olayların üç aşırı gerilim başka bir ifadeyle üç polarizasyon önemlidir. Aktivasyon veya transfer polarizasyonu (η_A), derişim polarizasyonu (η_d) ve direnç polarizasyonu (η_R). Bunlardan direnç polarizasyonu daha az önemlidir. Direnç polarizasyonu, çözelti direnci veya devreden geçen akım büyük olduğunda veya elektrot yüzeyinde akım geçişini engelleyebilen bir film oluştuğu zaman önemli büyüklükte olabilir. Toplam aşırı gerilim aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\sum \eta = \eta_A + \eta_d + \eta \quad (2.24)$$



Şekil 2.6. Çinko yüzeyinde anodik ve katodik yarı reaksiyonlar için E_{denge} , E_i ve η lar arasındaki E-I eğrileri

2.1.3.1 Aktivasyon polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde reaksiyonun yavaş basamağının gerçekleşebilmesi için iyonların aşması gereken aktivasyon enerji bariyerinden kaynaklanır. Bir elektrot- elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka içerisinde elektrot reaksiyonunun hızını etkileyen aşırı gerilime aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi denir.

2.1.3.2 Derişim polarizasyonu

Derişim polarizasyonu çözültideki iyonların metal yüzeyine difüzyonu ile yüzeydeki derişimin değişiminden kaynaklanır. Çözültideki iyonların metal yüzeyine difüzyonu ile yüzeyde oluşan difüzyon tabakası elektrot filmi olarak adlandırılmaktadır.

2.1.3.3 Direnç polarizasyonu

Direnç polarizasyonu metal yüzeyini kaplayan filmin ohmik direncinden kaynaklanmaktadır. Örneğin; metal yüzeyini pasifleştiren oksit filmi ohmik gerilim düşüşüne neden olur. Metal yüzeyinin yüzeyde oluşan bir oksit filmi nedeniyle pasifleşmesi anodik direnç polarizasyonuna sebep olur.

2.2 Pasiflik

Pasiflik basitçe bir metalin bazı çevresel koşullarda reaksiyon verme yeteneğini yitirmesi olarak tanımlanabilir. Bilindiği gibi, standart elektrot gerilimleri dizisinde hidrojen elektrodun üstünde (artı gerilimler) olan metaller soy metaller, altında olan metaller (eksi işaretli) soy olmayan veya aktif metaller denir. İlke olarak, standart elektrot gerilimleri dizisinde hidrojenin altında bulunan metallerin havasız ortamda hidrojen reaksiyonu ile havalandırılmış ortamlarda hidrojen ve oksijen reaksiyonu ile hidrojen ve oksijen arasında bulunan metallerin oksijen reaksiyonu ile korozyona uğramaları ve oksijenin üzerinde bulunan metallerin inert olmaları beklenir. Ancak

hidrojenin altında bulunan bazı aktif metallerin reaksiyon vermeleri beklenen ortamlarda reaksiyon vermedikleri, platin, altın gibi soy metal özelliği gösterdikleri yani inert metal gibi davrandıkları gözlenmiştir.

Mühendislik bakımından plastik çok önemlidir, çünkü genel olarak mühendislikte yapı malzemesi olarak kullanılan birçok metal ve alaşımlar bu özelliği gösterirler. Bunlar nikel, krom, demir, silisyum, titan ve bunların alaşımlarıdır. Bunlara aktif-pasif geçişli metaller denir. Sınırlı koşullar altında kadmiyum, uranyum, toryum ve çinko da pasiflik özelliği gösterirler. Pasiflik işlergesi en kolay, metalin anodik çözünme durumunun incelenmesiyle anlatılabilir.

2.2.1 Anodik oksitlenme

Aktif-pasif geçişi gösteren metaller anodik olarak oksitlenirse Şekil 2.7'de ABCDEF eğrisine benzeyen ve S eğrisi denilen polarizasyon (E-Log I) eğrisi verirler.

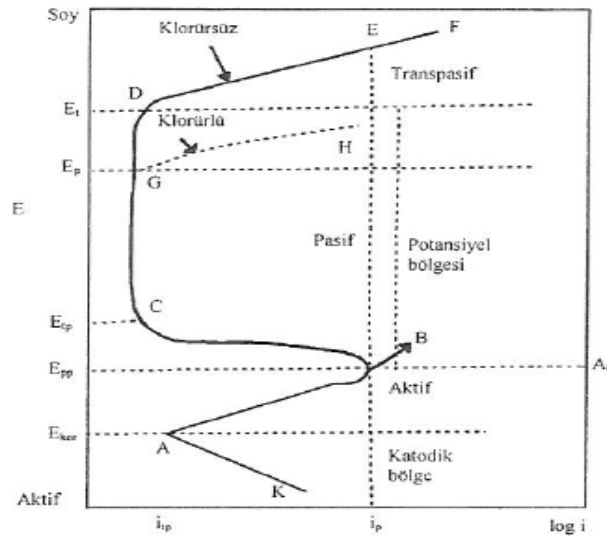
Metal (örneğin demir) başlangıçta pasifleşmeyen metallere benzer bir durum gösterir. Yani elektrot gerilimi artan yönde değiştirildikçe metal Tafel bağıntısına göre çözünür [AB arası (genel korozyon)]. Bu kısım aktif gerilim bölgesini oluşturur. Akım AB arasında artarken gerilimin, birincil pasiflik gerilimi denilen E_{pp} 'den daha yüksek gerilimlere arttırılmasıyla azalır.

Pasifleşmenin başladığı E_{pp} gerilimi Flade gerilimi olarak da tanımlanır. Gerilimin büyüklüğü ölçme yöntemiyle değişebilir. Şekil 2.7'deki işaretlerin anlamları:

- i_p : Pasifleşme kritik akım yoğunluğu
- i_{tp} : Tam pasiflik akım yoğunluğu
- E_{kor} : Korozyon gerilimi
- E_p : Çukurcuk (pitting) gerilimi
- E_{pp} : Birincil (primer) pasiflik gerilimi
- E_t : Pasiflik bozulma (transpasif) gerilimi
- E_{tp} : Tam pasiflik gerilimi

Aktif bölgede (AB) gerilim arttıkça metal çözünme hızı artar, oluşan metal iyonları, daha çok ortama geçerken E_{pp} geriliminde (B) metal hidroksit veya metal oksidin çözünürlük çarpımı aşılmınca metal yüzeyinde hidroksit veya oksit olarak çökmeye başlar. Yüzeyin kapanmaya başlamasıyla akım BC arasında azalır. Oksit örgüsünün bir yandan bozulup bir yandan oluşması bu bölgede akım salınımlarına neden olur. Yüzey yeterince kapanınca E_{tp} tam pasifleşme gerilimine erişilir. $E_{tp}-E_t$ arasında metal yüzeyi pasiftir, pasiflik akımı i_{tp} , gerilimden hemen hemen bağımsızdır. Bu bölgeye pasiflik bölgesi denir.

E_t gerilimi üzerinde anodik akım yeniden artmaya başlar, bu bölgeye transpasif bölge (pasiflik ötesi) denir. Bu akım iki bileşene sahiptir: (i) Metalin çözünmesi (genel olarak daha yüksek değerlikte, demir için Fe^{3+}), (ii) oksidin çözünmesi ya da ikisinin de çözünmesi.



Şekil 2.7. Aktif-pasif geçişli bir metal için E-log i eğrisi

Aktif-pasif geçişli metallerin korozyon durumlarının belirtilmesinde üç önemli parametre vardır. Bunlar pasiflik çözünme akımı (i_{tp}), birincil pasiflik gerilimi (E_{pp}), ve

pasiflik için kritik akım yoğunluğu (i_p). Bu parametreler birbirlerinden bağımsız olarak değişirler.

Şekil 2.7. pasiflik konusu hakkında çok önemli bilgiler verir. Öncelikle pasifliği belirlemek için bir yöntem sağlar. Bir pasif metal veya alaşım S biçiminde bir çözünme eğrisi verir. Ayrıca aktif bölgeden pasif bölgeye geçişte çözünme hızının azaldığını gösterir. Birincil pasifleşme geriliminin hemen üstünde metal çözünme hızının azalması, bu bölgede metal yüzeyinde bir film oluşmaya başlamasındandır. Gerilimin artırılması durumunda transpasif bölgede çözünme hızının yeniden artması, yüksek artı gerilimlerde filmin bozulması ile ilgilidir.

Bazı metallerin kendiliğinden pasifleşmeleri de mümkündür. Kendiliğinden pasifleşme olması için, birincil pasifleşme geriliminde katodik indirgenme hızı anodik çözünme hızına eşit veya ondan büyük olmalıdır (ABC eğrisi). Bir metal ya da alaşımın anodik kritik akım yoğunluğu i_p ne denli küçük ise ve birincil pasifleşme gerilimi E_{pp} ne denli aktif ise o metal ya da alaşım o denli kolay pasifleşir. O halde bir metal ya da alaşımın anodik çözünme durumundan (S eğrisi) onun nicel olarak pasifleşme eğilimi ve bunun sonucu korozyona karşı dayanıcını belirlemek olanaklıdır. Korozyona dayanıklı alaşımların geliştirilebilmesi veya mevcut alaşımlar arasından seçim yapılması, pasifleşme eğrilerini elde edip birbirleriyle kıyaslanarak yapılmaktadır. Aktif-pasif geçiş, korozyonu azaltma veya korozyona karşı korumada çok yararlıdır ve endüstride pasifleşebilen metal ve alaşımlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3 Korozyonun Önlenmesi

Korozyonu önlenmenin başlıca yolları şunlardır;

1. Metallerin özelliklerinin değiştirilmesi ile korozyona karşı dirençli yüzey hazırlamak;
 - a. Metal bileşiminin değiştirilmesi; korozyona karşı direnç sağlayacak alaşım elementlerinin eklenmesi veya metalin saflaştırılması ile sağlanır. Örneğin; çeliğe Ni ve Mo eklenmesi metali aside karşı daha dirençli kılar,

- b. Isıl işlemlerle metalin yapısının değiştirilmesi,
 - c. Yüzey koşullarının parlatma ya da asitle temizleme suretiyle değiştirilmesi.
2. Korozi ortamı değiştirmek
 - a. Korozyona neden olan etkenleri ortadan kaldırmak;
 - Sudaki oksijenin uzaklaştırılması; suyun azot gazıyla doyurulması veya sülfid ve hidrazin gibi oksijen uzaklaştırıcıların eklenmesiyle sağlanır,
 - Nötralizasyon ile asidik ortamdan kurtulma ortamına kireç eklenerek sudaki asidin nötralizasyonu sağlanabilir,
 - Sudaki tuzların uzaklaştırılması,
 - İyon-değiştiricilerin eklenmesiyle,
 - Havadan gelen nemi önlemek (sistem sıcaklığını çevre sıcaklığının 6–7 °C üzerinde tutarak) sağlanabilir.
 - b. Korozyonu önleyen maddeler (inhibitörler) eklemek
 - Anodik inhibitörler,
 - Katodik inhibitörler,
 - Organik inhibitörler (adsorpsiyon inhibitörler),
 - Çökelek oluşturan inhibitörler,
 - Ohmik inhibitörler,
 - Buhar fazı inhibitörler.
3. Korozi ortamdaki elektrot gerilimini değiştirmek
 - a. Katodik koruma
 - b. Anodik koruma
4. Metal yüzeyini kaplamak
 - a. Metalik yüzey kaplama
 - b. Anorganik bileşiklerle kaplama
 - c. Organik maddelerle kaplama
 - İletken polimerlerle kaplama,
 - Boya ve cila ile yüzeyi kapatma,
 - Plastik gibi polimerik materyallerle kaplama.

2.4 İletken Polimerler ve Korozyon

2.4.1 Korozyonun önlenmesinde iletken polimerler

İletken polimerler, mekanik özellikleri ile metallere, elektronik ve optik özellikleri ile yarı iletkenlere ve işleme özellikleri ile polimerlere benzemektedir. Bu nedenle bazı özel mekanik elektronik özelliklere sahip olması bunların teknolojik açıdan çok yararlı olabilecekleri fikrini doğurmuştur. Malzeme üzerinde oluşturulan iletken polimerler filmleri yükseltgenmiş halde oldukça yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. Kalınlıkları elektrokimyasal yoldan kontrol edilebilmekte, indirgenmiş hale ve dolayısı ile daha az iletken hale getirilebilmektedir. Yükseltgenip indirgenebilmeleri ve bazen engel (bariyer) filmi gibi davranabilmeleri onların korozyon inhibitörü olarak kullanılabilecekleri düşüncesini oluşturmuştur. Endüstride korozyondan korunması önemli olan metallerin başında demir, alüminyum, bakır ve çinko gibi metaller gelir. Sulu ortamda termodinamikçe kararlı olmayan bu metallerin üzerinde elektrokimyasal yoldan iletken polimer biriktirilmesi bazı problemler yaratmaktadır. En büyük zorluk monomerin yükseltgenme gerilimlerinin metallerin standart gerilimlerinden büyük olmasıdır.

İletken polimerlerin metalleri korozyona karşı korumada fiziksel bir engel oluşturabildikleri (bariyer etkisi) gibi pasifleştirici etkileri ile de anodik koruma sağlamaktadırlar. İletken polimerlerin bariyer etkisi, metal yüzeyinde oluşturulan film metalin anodik ya da katodik korozyon reaksiyonunu engelleyerek metali korozyona karşı koruyabilmektedir. İletken polimerlerin anodik koruması, polimer filmi metal gerilimini stabilize ederek metal geriliminin pasiflik bölgesinde kalmasına yardım etmesiyle açıklanmaktadır. Polimer film üzerinde oksijen indirgenmesi, polimerin metali yükseltgerken harcanan yükünü geri kazandırır. Bu nedenle metal gerilimi pasif bölgede, metal de minimum çözünme hızında kalır.

2.4.2 İletken polimer ile kaplamanın önemi

Bu yöntemin avantajı şunlardır:

- Kaplamanın özellikleri, akım yoğunluğu, monomer tipi, monomer derişimi elektrolit tipi, elektrolit derişimi, ortam pH'ı ve reaksiyon süresi değiştirilerek değiştirilebilir.
- Sulu çözeltiden polimerizasyon her ne kadar cazip bir yol gibi görünüyorsa da su molekülleri çok nükleofilik olduğundan bazı ortamlarda polimerizasyon gerçekleşmemektedir. Bu problem elektroliz koşullarının ayarlanmasıyla düzeltilebilir.

İletken polimerlerin korozyondan korunma amacı ile kullanımı için; soy olmayan metaller üzerinde iletken polimerlerin oluşturulması gerekmektedir. Oluşan bu filmlerin:

- Elektriksel iletkenliğin olması,
- Metalin korozyon direncini arttırması,
- Metale yapışkanlığının yüksek olması,
- Kaynak yapmaya uygun olması,
- İletken kaplamadan sonra yapılacak boyanın iyileşme sürecinde sahip olduğu iyi özellikleri kaybetmeyen bir yapıda olması,
- İyi boyanabilirliğe sahip olması,
- Kaplama işlemi ucuz olmalı ve endüstriye kolayca uygulanabilmelidir.

2.4.3 İkili İletken Polimer Filmlerinin Korozyon Çalışmalarında Kullanımı

Polianilin korozyon çalışmalarında kullanımı:

Anilinin korozyon inhibitörü olarak, çözelti ortamlarında kullanılmıştır. Anilinin farklı derişimlerdeki hidroklorik asit çözeltilerinde, yumuşak çeliği önemli oranda korozyondan koruduğu saptanmıştır. Aynı zamanda anilin türevlerinin molekül kütlelerinin artması ile koruma etkinliğinin de arttığı belirlenmiştir.

Bu çalışmalardan sonra bu monomerleri soy metaller üzerinde polimerleştirme çalışmaları yapılmıştır. İlk çalışmalarda pirol, anilin, tiyofen ve bunların türevleri olan bileşiklerin, kimyaca inert olan altın, camı karbon ve grafit gibi elektrotlar üzerinde anodik oksidasyonla polimerizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır.

Çeliğin ve diğer metallerin iletken polimer kaplanarak korunabileceği fikri ilk defa 1985 yılında ileri sürülmüştür. DeBerry, 400 serisi paslanmaz çelik üzerinde PANi'nin korozyon inhibitörü olarak kullanabileceğine işaret eden ilk araştırmacıdır. PANi asidik ortamda etkilidir. İlk kaplama koyu mavi renkli olup, asitli ortamda bekletildiğinde rengi yeşile dönerken gerilimi de +0,600 V'dan +0,200 V'a düşmektedir. Elektrot pasif durumdan aktif duruma geçerken rengi daha da açılmakta aktif durumda saydam olmaktadır. Çok uzun süreli korozyona uğrayan örneklerde hidrojen gazı çıkışı filmin yüzeyden sıyrılmasına neden olmaktadır. Yapılan denemelere göre çıplak paslanmaz çelik asitli ortamda açık devrede bekleme sırasında birkaç dakikada aktif hale geçerken PANi kaplı olan PÇ elektrot birkaç saat bekledikten sonra aktif hale geçmektedir. 0,2 M NaCl + 0,2 M H₂SO₄ içerisinde PANi kaplı çelik elektrodun gerilim osilasyonları ve okunan gerilim değişmelerine uygun olarak kaplamanın renginde değişimler gözlenmektedir. Elektrot daha sonra 0,2 M H₂SO₄ çözeltisine daldırıldığında kaplama başlangıçtaki rengini almakta ve osilasyonlar da kaybolmaktadır.

Ahmad ve MacDiarmid polianilini kimyasal yöntemler ile çelik üzerine uygulamışlardır. Çeliğin korozyondan korunması genellikle iletken polimerin anodik korunması ile olur. Çeliğin anodik korunması, SCE elektroda karşı +0,100 V anodik gerilim uygulanması ile oluşturulan pasif oksit tabakası ile başarılmıştır. Bu çalışmaya göre, verilen korozif ortamda demirin pasifleşmesi için uygulanması gereken en düşük gerilimin belirlenmesi önemlidir. İletken polimerlerin (PANi) açık devre gerilimi, metalin korozif ortamdaki (0,4 N H₂SO₄) pasifleştirme geriliminden çok az büyükse mükemmel koruma sağlar. Sülfürik asit ortamındaki polimerin açık devre gerilimi +0,400 V'dan büyükse polimer indirgenirken çelik hava ile tekrar yükseltgenerek pasifleşir. Bundan dolayı, çelik üzerinde herhangi bir darbe ile oluşan çizik ve

yaralanmalarda polimer redoks katalizörü olarak indirgenirken metali yükseltgeyerek pasifleştirir ve sürekli olarak metal korozyondan korunur. Ancak polimerin açık devre gerilimi +0,400 V'dan küçük ise polimer indirgenmesi sona eriyinceye kadar metali korozyondan korur.

Sazou sulu okzalik asit çözeltisinden poli(o-toluidin), poli(m-toluidin), poli(o-anisidin) ve poli(o-kloroanilin) gibi süstitüe polianilin filmlerini demir yüzeyinde biriktirerek, filmle kaplı demir elektrotların H_2SO_4 içerisinde korozyona karşı direncini incelemişlerdir. Demir yüzeyine süstitüe polianilin filmlerinin biriktirilme çalışmaları potansiyostatik, galvonastatik ve dönüşümlü voltametri yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltomogramlar demir yüzeyinde polimer filminin oluştuğunu ve elektroaktif olduğunu göstermiştir. Demir yüzeyindeki süstitüe polianilin filmlerinin elektrokimyasal davranışı ve morfolojileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Oldukça yapışkan ve kararlı poli(o-toluidin), poli(m-toluidin), poli(o-anisidin) filmleri elde edildiği ifade edilmiştir. Bu filmlerin H_2SO_4 korozif ortamında demiri pasifleştirerek koruduğu bulunmuştur. Ancak koruma etkilerinin polianilin filminden daha az, sadece koruma mekanizması bakımından polianilin gibi olduğu saptanmıştır. Ayrıca poli(o-kloroanilin) filminin iletkenliğinin daha düşük olduğu ve karallığının az olması nedeniyle demiri korozyona karşı korumasının az olduğu ifade edilmiştir.

Kilmartin ve grup arkadaşları polianilin ve poli(o-metoksianilin) filmlerini 316 ve 304 paslanmaz çelik üzerinde elektrokimyasal olarak 0,5 M H_2SO_4 ortamında elde etmişlerdir. Film ile kaplı elektrotların korozyon davranışları, sırasıyla 0,5 M H_2SO_4 ve 0,5 M HCl ortamında açık devre gerilimlerinin izlenmesi ile incelenmiştir. Ayrıca poli(o-metoksianilin) filminin paslanmaz çeliği korozyona karşı koruma etkisi empedans yöntemi ile de araştırılarak polianilin ile benzer tavır sergilediği gösterilmiştir. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde gerilimi +0,400 V (SHE) ulaştığı bulunmuş ve bu değer kısmen yükseltgenmiş polimer ile düşük korozyon hızına sahip pasif haldeki metale ait olduğu düşünülmüştür. 0,5 M HCl içerisinde açık devre gerilim değerlerinin zamanla düzensiz değişimi, polianilin filmini çözünen oksijen ile kısmen

yükseltgenmesi ve oluşan çukurların hızla oksit filmini indirgeyerek gerilimi düşürmesinden kaynaklandığı önerilmiştir.

Kraljic ve grup arkadaşları iletken polianilin filmlerini %13 ve %5 krom içeren farklı iki çelik üzerinde sırasıyla H_2SO_4 ve H_3PO_4 'in destek elektrolit olarak kullanıldığı bir ortamda elektrokimyasal olarak sentezlenmişlerdir. Sentezlenen bu filmlerin çelik yüzeyindeki koruyucu etkileri, 1 M H_2SO_4 ve 3 M H_3PO_4 içerisinde açık devre gerilimlerinin ölçülmesi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Benzer sonuçlar Pt üzerinde elde edilen PANi filmleri için de gözlenmiştir. Kalın polianilin filmlerinin düşük frekanslarda kapasitans davranışı gösterdiği, yüksek frekanslarda ise düşük direnç gösterdiği bulunmuştur. Polianilinin önemli bir kısmının emeraldin halinden lökomeraldin haline dönüştüğü için ince polimer filmlerinin biraz yüksek direnç sergilediği düşünülmüştür. Fosfat çözeltisinde elde edilen polimer filminin sülfat çözeltisinde elde edilen filmde daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı polimer filmin 0,1 M HCl asit içerisinde de korozyon testleri yapılmış ve koruma süresinin diğer ortamlara göre çok daha düşük olduğu bulunmuştur.

Herrasti ve grup arkadaşları polianilin, poli(o-toluidin) ve anilin ile o-toluidinin kopolimer filmlerini 304 paslanmaz çelik üzerinde sentezlemişlerdir. PÇ yüzeyinde elde edilen polimer ve kopolimer filmlerinin 1 M H_2SO_4 ve %3'lük NaCl içeren korozif ortamda açık devre gerilimlerinin izlenmesi ve potansiyodinamik yöntemlerle korozyona karşı dayanıklılıkları araştırılmıştır. Her iki ortamda da kaplı elektrotların korozyon gerilimlerinin belirgin bir şekilde pozitif kaydığı görülmüş ve kopolimer filminin polianilin ve poli(o-toluidin) filminden daha iyi koruma sağladığı ve bu korumanın en az 30 gün olduğu saptanmıştır.

Popovic ve grup arkadaşları, sodyum benzoat çözeltisinden yumuşak çelik yüzeyinde sabit akım altında polianilin sentezlemişlerdir. Polianilin filminin yumuşak çeliği korozyondan koruma davranışını spektrofotometrik ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile araştırmışlardır. Anodik yükseltgenme yolu ile ince ve

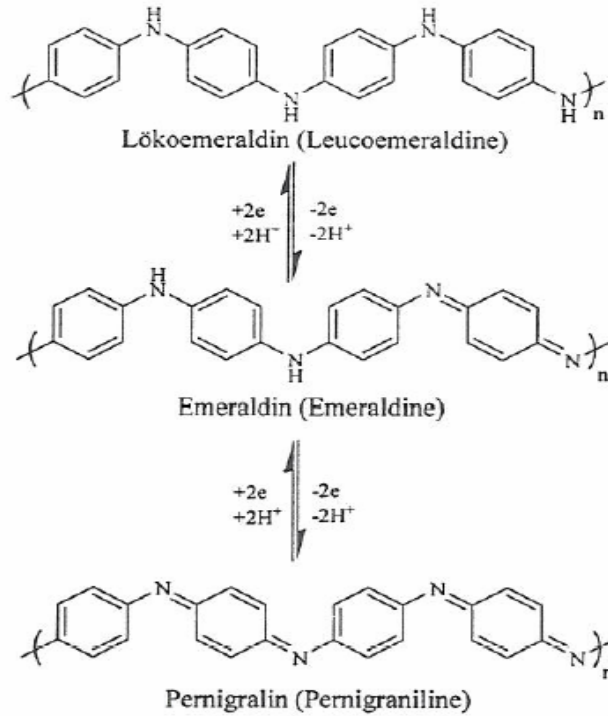
yapışık polianilin filmi elde edilmiştir. İki gün süre ile korozif ortamlarda bekletilen polianilin filmlerinin klorür iyonu içeren ortamda kararlı bir yapıda olduğu gözlenirken, sülfat iyonlarını içeren ortamda kaplamanın çelik yüzeyinden ayrıldığı gözlenmiştir. Polianilin kaplı yumuşak çeliğin atmosferik korozyon davranışı da incelenmiş ve kaplamanın yumuşak çeliği korozyondan korumada etkili olduğu bulunmuştur.

Özyılmaz ve grup arkadaşları 0,1 M anilin içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisinde farklı iki tarama hızı (10 ve 50 mV/s) uygulayarak 316 paslanmaz çelik üzerinde elektrokimyasal yolla polianilin filmi sentezlemişlerdir. Her iki durumda da yapışkan ve homojen polimer filmleri elde edilmiştir. Polianilin filmlerinin korozyona karşı dayanıklılığı 0,1 M HCl içerisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ve açık devre gerilimlerinin izlenmesi ile araştırılmıştır. Sonuçlar, düşük tarama hızı ile elde edilen polimer filmine göre daha iyi bariyer özelliğine sahip olduğunu göstermiştir. Düşük tarama hızı ile biriktirilen polianilin filminin korozif ortamda çeliği uzun süre koruduğu ifade edilmiştir. Ayrıca düşük tarama hızı ile elde edilen kaplamanın korozyona karşı metali korumasının, demir oksit ve krom oksit oluşumu için polimer filminin katalitik etkisi ile olduğu önerilmiştir.

2.5 Polianilin

2.5.1 Polianilin yapısı ve isimlendirilmesi

Polianilin ile ilgili çalışmalarda önerilen yapıları isimlendirmede eski isimlendirmeler küçük değişiklikler yapılarak benimsenmiştir. Polianilin polimerik yapısının farkına varılmadığı eski çalışmalarda yapıdaki değişik türlere sistematik olmayan Şekil 2.8 'den görülebileceği gibi isimler verilmiştir.



Şekil 2.8. Polianilinin yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri

Bugün kullanılan isimlendirmede ise yapıdaki çeşitli türlerin sadece poli eki eklenerek polilökoemeraldin, poliemeraldin ve polipernigralin denmektedir. Bununla birlikte bugün hala eski isimlendirmeleri kullanan araştırmacılar da vardır. Polianilinin yapısında benzenoid halkaların tekrarlandığı tümüyle indirgenmiş lökoemeraldin türü, benzenoid halkalar ile birlikte içerdiği kinoid halka sayısına göre farklı derecede yükseltgenmiş emeraldin, tamamen yükseltgenmiş pernigralin türleri tek başlarına veya daha çok bu türlerin karışımları halinde bulunmaktadır.

2.5.2 Polianilinin sentez yöntemleri

Polianilin iki temel yöntem ile sentezlenebilir. Bunlar; anilinin kimyasal yükseltgenler yardımı ile çözeltide yükseltgenmesi kimyasal ve elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenmesidir.

2.5.2.1 Kimyasal sentez

Polianilin, amonyum persülfat gibi bir başlatıcı ile sulu asit içeren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4) çözeltilerde anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Kimyasal olarak sentezin kolay olmasına karşılık bu yöntemde en önemli sorun polianilinin, yükseltgenin aşırısı ve çözeltinin yüksek iyonik şiddetinden doğrudan etkilenmesidir. Polianilin sentezini etkileyen diğer önemli parametreler çözeltinin pH'ı, reaksiyon süresi ve sıcaklıktır. Kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddete sahip, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir. Bütün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam mevcut değildir. Sülfürik asitli ortamda polianilin tozlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. Hidroklorik asit ise uçuculuğu nedeni ile oldukça koroziftir. Sülfürik asitli ortam ile başka bir sorun, polianilinin önemli bir teknolojik uygulaması olan doldurulabilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sülfürik asitli ortamda elde edilen polianilin, özellikle propilen karbonat- LiClO_4 ortamı gibi susuz çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa polimer üzerinde kalan SO_4^{2-} iyonu nedeni ile Li_2SO_4 çökerek pilin kullanılmasını güçleştirmektedir. Çok uçucu olması nedeni ile korozif ve zehirli bir ortam olan $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ ötektik karışımında ise polianilin filminin oldukça iyi bir verimle elde edildiği ileri sürülmüştür.

Polianilinin kimyasal sentezinde başlatıcı olarak amonyum persülfat, potasyum dikromat, seryum (IV) sülfat, sodyum vanadat, potasyum ferrisiyanür, potasyum iyodat ve hidrojen peroksit kullanılmaktadır.

Anilinin yükseltgenmesi sırasında başlangıçta çözünebilir oligomerlerin oluşması nedeni ile çözelti renklenir ve daha sonra siyah renkli bir çökelek oluşur. Kimyasal sentez yolu ile asidik ortamda anilinin yükseltgenmesi ile toz halde elde edilen polianilin süzülerek ortamdaki ayrılır ve önce asidik çözelti ile yıkanır. Daha sonra sokslet cihazında asetonitril gibi organik çözücüler kullanılarak oligomerler

karişımdan uzaklaştırılır. Elde edilen ürün vakumda iki gün kullanılarak kurutulduktan sonra amaca uygun olarak kullanılır.

2.5.2.2 Elektrokimyasal sentez

Elektropolimerizasyonda başlangıç ve sonlanma basamakları ile polimerin yükseltgenme derecesi çok iyi kontrol edilebilir. Elektrokimyasal yöntemlerin kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar elde edilen ürünün daha temiz olması, ürünün monomerden, başlatıcıdan ve çözücüden ayrılması için hiçbir saflaştırma işlemi gerektirmemesidir. Diğer bir üstünlük ise iletkenlik ölçümü, UV-görünür, IR, Raman ve ESR gibi spektroskopik ölçümlerin polianilin filmi biriktirilirken eř zamanlı olarak yapılabilmesidir. Anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerinde siyah renkli polianilin filmi birikir. Anilinin elektropolimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile inert metal filmi ile kaplanmış cam, camsı karbon, n-tipi silisyum gibi malzemeler de kullanılabilir.

Elektrokimyasal olarak anilinin polimerizasyonu sabit akımlı elektroliz, sabit gerilimli elektroliz ve gerilim taramalı elektroliz gibi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Sabit gerilim elektrolizinde daha çok toz halinde polianilin elde edilirken belirlenen gerilim aralıklarında yapılan taramalı elektrolizde elde edilen filmin elektrot yüzeyine daha iyi tutunduğu ve daha homojen ürünlerin olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak son yıllardaki çalışmalarda sabit gerilim elektroliz uygulaması yerini gerilim taraması elektrolizine bırakmıştır. Sulu ortamda yapılan çalışmalarda genellikle -0,20 V ile başlayan ve +0,70 V ile +1,20 V arasında sona eren gerilim taraması uygulanmaktadır.

Anilinin elektropolimerizasyonu genellikle sulu sülfürik asitli çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında sulu perklorik asit ve hidroklorik asit de yaygın olarak kullanılmıştır. Genies ve çalışma grubu $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ ötektik karişımı olan özel bir

çözücü-destek elektrolit sisteminde anilini elektrokimyasal olarak polimerleştirmeyi başarmışlardır. Son yıllarda anilinin elektropolimerizasyonu oda sıcaklığında sıvı olan özel bir erimiş tuz karışımında da gerçekleştirilmiştir. Susuz $AlCl_3$ ve I-metil-3-etilimidazoliumklorür karışımından oluşan bu erimiş tuz çözeltisinde anilinin yükseltgenme mekanizmasının farklı olduğu belirtilmiştir. Bu ortamda hazırlanmış polianilin filmlerinin elektro-aktivitesi diğer ortamlardan farklı olarak kaybolmamaktadır. Bu çalışmacılar elde ettikleri bulgulardan çıkararak polimerizasyon mekanizmasında protonun rol almadığını ileri sürmüşlerdir. Elektrokimyasal olarak biriktirilen polianilinin filmin boş elektrolit çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltogramlarında yükseltgenme-indirgenme pikleri gözlenmektedir. Bu çözeltide yükseltgenen polianilin filmi katyonik yapıda olup yapısında karşı iyon olarak anyon bulundurur ve bu yük dengesi elektrolit çözeltisindeki anyonlar tarafından sağlanır. Literatürde farklı çözeltilerde çalışmalar sonucunda polianilinin yapısına giren değişik anyonlar (F^- , Cl^- , ClO_4^- , HSO_4^- , BF_4^-) belirlenmiştir.

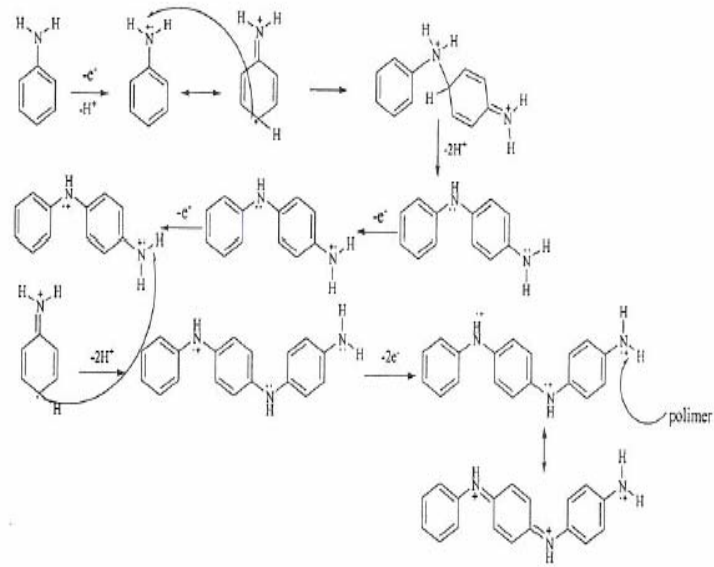
Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu katyon radikallerinin reaksiyona girdiği bir bimoleküler reaksiyondur. Kurumsal olarak anilinin polimerizasyonu için mol başına iki elektron gereklidir ki bu sayı lökoemeraldin oluşumuna bundan fazlası ise oluşan polimerin daha da yükseltgenmesine (emeraldin ve/veya pernigralin oluşumu) karşılık gelmektedir. Bu nedenle literatürde farklı ortamlarda farklı derecede yükseltgenmiş polianilin örnekleri elde edildiğinden her bir çalışmada molekül başına aktarılan elektron sayısı için değişik değerler bulunur. Örneğin Genies ve Tsintavis bu değeri 2,60-2,70 olarak verirken Kitani ve çalışma grubu 2,25 olarak bulmuştur.

Bu genel yöntemler dışında polianilin sentezi için başka bazı yöntemler de vardır. Hernandez ve çalışma grubu bazı polimerlerin sentezinde kullanılan gaz fazı plazma metodunu polianilin için de uygulamışlardır. Bu prosesin üstünlüğü, anilinin yükseltgen ve çözücü olmaksızın polimerleştirilebilmesidir. Elde edilen ürün oldukça temiz ve katılanmamış halde bulunur dolayısıyla iletken değildir. Bu yöntemin önemli bir sorunu plazma enerjisinin iyi ayarlanmaması halinde polimerin parçalanmasıdır. Bazı araştırmacılar nötral emeraldini $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kuartz üzerinde ısıtarak buharlaştırmış

ve daha kısa zincir uzunluğuna sahip ince bir polianilin filmi biriktirmeyi başarmışlardır.

2.5.3 Polianilin'in oluşum mekanizması

Anilin'in polimerizasyon mekanizması (Şekil 2.9) karmaşık olması nedeni ile değişik yöntemlerle farklı yapıda ve farklı özelliklere sahip polianilin elde edilmektedir. Polimerleşme, anilin'in yükseltgenmesi ile oluşan anilin katyon radikalinin ikinci bir katyon radikali ile dimerleşmesi ve aynı zamanda molekül başına bir proton kaybetmesi ile başlar.



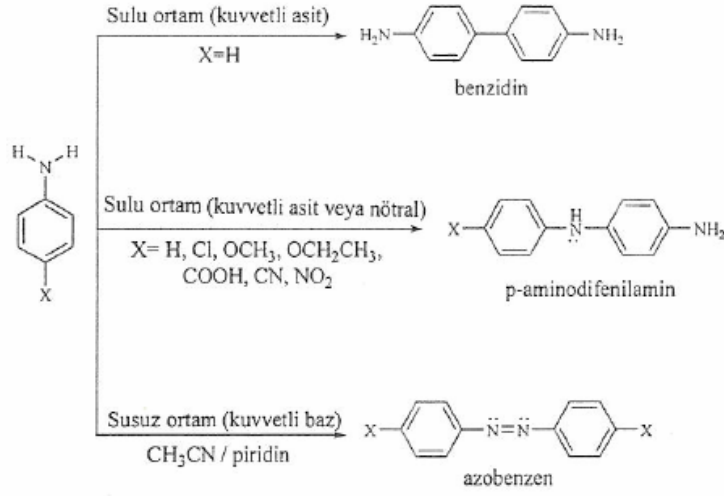
Şekil 2.9. Anilin'in polimerleşme mekanizması

Monomerin yükseltgendiği gerilimlerde dimer veya daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir ve daha sonraki basamaklarda anilin katyon radikali polianilin zincirine eklenir. Bu mekanizma daha önceki yıllarda önerilmiş ve son yıllarda çok az değişikliklerle benzer mekanizmalar ortaya atılmıştır.

Anilinin polimerizasyon mekanizması ile ilgili ilk önemli çalışma sülfürik asitli ortamda Mohilner tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, anilinin yükseltgenme ürününün p- konumundan bağlanma sonucu dimer (p-aminodifenilamin) daha sonraki hızlı basamaklarda tetramer, oktamer ve sonuçta emeraldin olduğunu belirtmişler ve ayrıca polimerizasyon hızının anilin derişimine üstel olarak bağlı olduğunu önermişlerdir.

Daha sonraki yıllarda değişik araştırmacılar pH'a bağlı olarak sulu asitli ve asetonitril ortamlarında anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesini incelemişlerdir. Bacon ve Adams sulu sülfürik asitli ortamda (pH=2) (p-aminodifenilamin) ürünüyle birlikte daha az olmak üzere benzidin oluştuğunu ve asit derişiminin artırılmasıyla benzidin oluşumunun arttığını belirtmişlerdir. Bir başka grup anilin ve bazı türevlerini sulu bazik çözeltide veya piridin varlığında yükseltgemişler ve p-aminodifenilaminle birlikte azobenzen ürününün de oluştuğunu gözlemişlerdir.

Yukarıda belirtilen bu mekanizmalarda anilinin yükseltgenme ürünü ortamın pH'na bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi asidik ortamda p-konumundan birleşme ile benzidin, bazik ortamda ise azotlar üzerinden birbirine bağlanma ile önce hidrazobenzen daha sonra azobenzen ürünlerinin p-aminodifenilamin ürünüyle birlikte oluşması söz konusudur.



Şekil 2.10. Anilinin yükseltgenmesi için olası aromatik eşleşme mekanizması

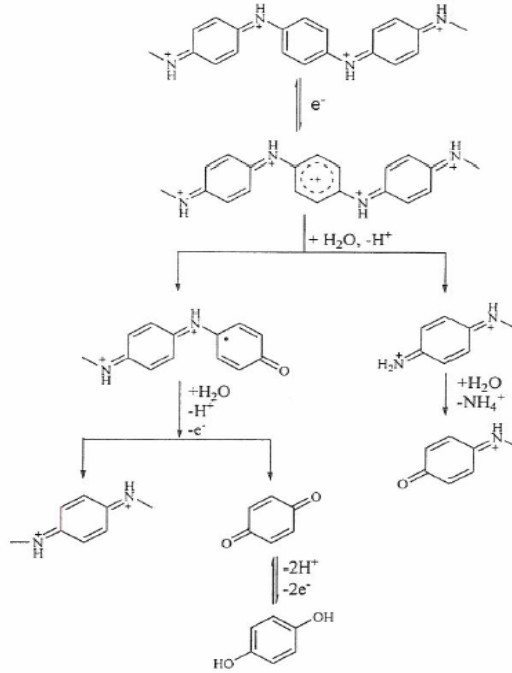
2.5.4 Polianilinin elektrokimyasal davranışı

Gerilim taramalı elektroliz yöntemiyle anilin yükseltgendiğinde ilk döngüde +0,700 V civarında anilinin yükseltgenmesi gözlenir. Daha sonraki döngülerde elektrot yüzeyine kaplanan polianilinin yükseltgenip indirgenmesine ait pikler ortaya çıkar. Bu davranış NH₄F/HF karışım gibi özel sistemlerde bile hemen hemen aynıdır ve polimere ait iki yükseltgenme ve iki indirgenme piki gözlenir. Sulu ortamdaki bu pikler daha yayvan ve asimetrik görünümündedir. Polianilin filmi ile kaplanmış elektrotlar elde edildikleri ortamın boş çözeltilerine (sulu asitli ve NH₄F/HF) daldırıldığında sadece yüzeydeki polianiline ait olan iki yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenmektedir. Bu piklerin lökoemeraldinin önce katyon radikaline ve daha sonra emeraldine yükseltgenip geri döngüde ürünlerin tekrar indirgenmesine ait olduğu önerilmiştir.

Birçok araştırma grubu sulu ortam elektropolimerizasyon sırasında uygulanan gerilimin belli sınırları aştığında (+0,800 V ile +1,000 V) polianilinin bozunduğunu ileri sürmüşlerdir. Elektropolimerizasyon sırasında veya sonrasında (uygulama alanlarında) oluşan bozunma ürünleri uygulanan gerilime bağlıdır. Çalışmacılar polianilinin yükseltgenerek bozunmasını genellikle elektroaktifliğin kaybolması şeklinde

gözlemişlerdir. Sulu ortamda hazırlanıp, susuz ortamda (asetonitril-LiClO₄) elektrokimyasal olarak incelenen polianilin, yükseltgenme-indirgenme piklerinin önce yayvanlaştığı sonra tümüyle kaybolduğu bulunmuştur. Sulu ortamda hazırlanan film, yine sulu ortamda +1,000 V'dan daha yüksek gerilimlerde tutulursa, polianilin filmi bozunarak elektrot yüzeyinden tümüyle uzaklaşmaktadır. NH₄F/HF ortamında da +1,000 V'dan büyük gerilimlerde gözlenen bu bozunma, polianiline ait iki yükseltgenme-indirgenme piki arasında üçüncü bir yükseltgenme indirgenme pikinin ortaya çıkması şeklinde gözlenmektedir ve bu da 2 konumundan bağlanma sonucu fenazin oluşumu ile açıklanmaktadır.

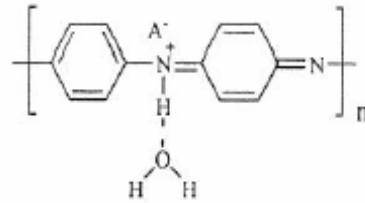
Sulu ortamda polianilin, yükseltgenmesi sonucu oluşan bozunma ürünlerinin benzokinon ve hidrokinon olduğu saptanmıştır. Buna göre polianilin, bozunma mekanizması aşağıda olduğu gibi önerilmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Polianilin, benzokinona bozunma mekanizması

Bazı araştırmacılar polianilin, elektrokimyasal olarak bozunmasını sulu çözeltiler yanında susuz çözeltilerde de incelemişler ve sonuç olarak bozunmanın

uygulanan gerilim ile çözücünün özelliklerine bağlı olduğunu saptamışlardır. Spektral çalışmalar sulu ortamda bozunma ürününün benzokinon olduğunu kanıtlarken, susuz ortamda (THF, asetonitril, DMF, propilen karbonat, nitrometan vb.) bozunma sonrasında polimerin yapısında büyük bir kimyasal değişimin oluşmadığını göstermiştir. Bu nedenle polianilin organik çözücülerdeki (susuz ortamda) bozunma mekanizmasına ait henüz bir açıklama getirilememiştir. Ayrıca literatürde sulu ortamda elde edilen polianilin yapısında ağırlıkça %40 su bulunduğu ve bu suyun vakumda bile uzaklaştırılmadığı belirtilmiştir. Son çalışmalarda polianilin yapısındaki suyun azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar veya protonlarla hidrojen bağı meydana getirerek zincirler arasında hidrojen bağı köprüleri oluşturduğu önerilmiştir.



Şekil 2.12. Polianilin hidrojen bağı oluşturması

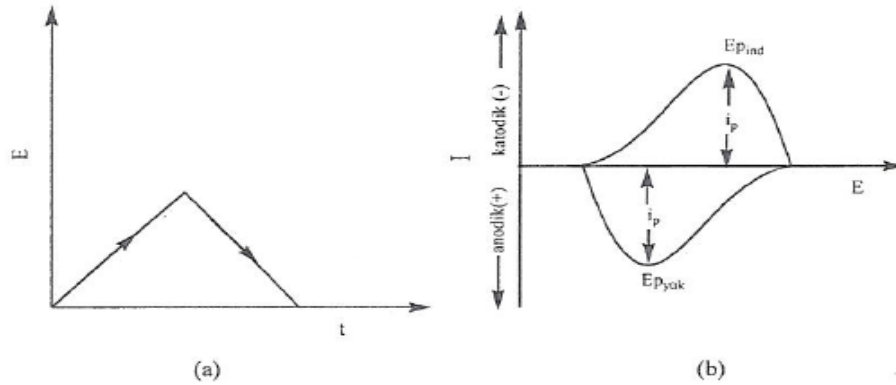
Pt elektrot yüzeyine kaplanmış polianilin yükseltgenmiş türü olan pernigralinin polimer oluşum reaksiyonunu katalizlediği başka bir deyişle belli bir film kalınlığından sonra polimerizasyon işleminin oto katalitik bir reaksiyona dönüştüğü bulunmuştur. Sulu ortamda bu oto katalitik bir reaksiyonun daha anodik gerilimlerde pernigralin türü kinon vererek parçalanması sonucu yavaşladığı belirtilmiştir.

BÖLÜM 3

ÇALIŞMADA KULLANILAN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLER

3.1 Dönüşümlü Voltametri

Bu yöntemde durağan bir çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım kaydedilir. Dönüşümlü voltametrde çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı ve elde edilen cevap eğrileri Şekil 3.1.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. a) Dönüşümlü voltametrde çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin yükseltgenme (ya da indirgenme) gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi akımda hızlı bir artışa neden olur. Bunun sonucunda çözüldüden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızıyla yarışmadığından tepe noktasından sonra akımda

üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir (Şekil 3.1(b)). Gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürününün yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi nedeniyle bir geri pik gözlenir. Dönüşümlü voltametri de cevabın pik olarak gözlenmesi, durağan elektrot kullanılmasının bir sonucudur.

Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama ard arda durmadan tekrarlandığında çok döngülü dönüşümlü voltomogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltomogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot reaksiyonunu izleyen bir çözelti reaksiyonunun olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığını, elektrot reaksiyonuna giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

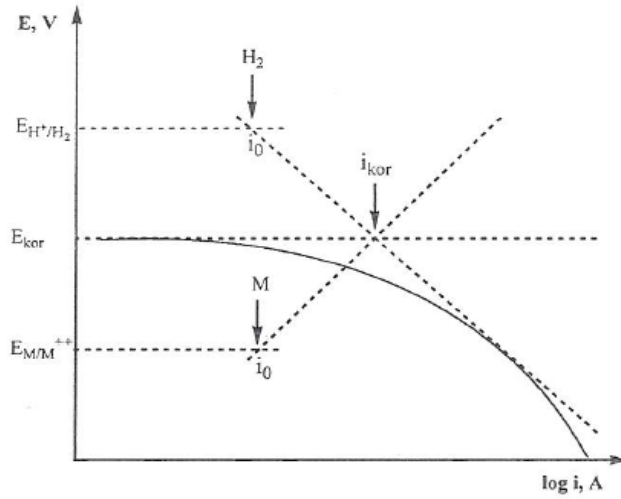
Tersinir bir elektrot reaksiyonunu için anodik pik gerilimi (E_{pa}) ile katodik pik gerilimi (E_{pk}) arasında $0,059/n$ (V)'luk bir gerilim farkı vardır. Nicholson ve Shain dönüşümlü voltomogramlar üzerinde tersinir ve tersinmez durumlarla birlikte kimyasal reaksiyonların etkilerini üç grupta incelemiştir.

1. Anodik akımın katodik akıma oranı ($\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pk}$),
2. Katodik akım fonksiyonu ($\dot{I}_{pk}/V^{1/2}$),
3. Gerilim tarama hızının on kat değiştirilmesi ile yarı pik gerilimindeki değişim $\Delta E_{pk/2}/\Delta \log V$ dir.

Bu üç fonksiyon tarama hızına karşı grafiğe geçirilirse elektrokimyasal reaksiyonların tersinir olup olmadığı ve herhangi bir çözelti reaksiyonu ile beraber yürüyüp yürümediği anlaşılabilir. Tersinir ve çözelti reaksiyonlarından etkilenmeyen bir elektrokimyasal reaksiyonda yukarıdaki üç grup tarama hızına bağımlı olmayıp $\dot{I}_{pa}/\dot{I}_{pk}$ oranı bütün tarama hızlarında bire eşittir.

3.2 Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Stern tarafından önerilen katodik polarizasyon eğrileri yardımıyla korozyon hızı belirlenmesi yönteminde yalnızca katodik polarizasyon eğrisi elde edilir. Bu yöntemle korozyon hızı Şekil 3.2’de görüldüğü gibi katodik Tafel eğrisinin çizgisel kısmının korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile belirlenir.



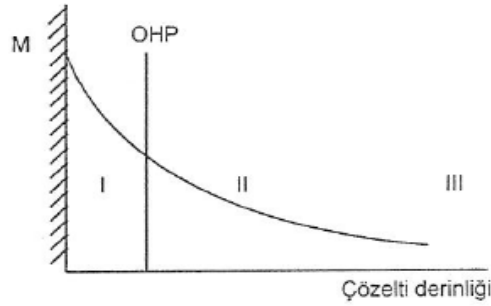
Şekil 3.2. Katodik E-Log I polarizasyon eğrisinin korozyon gerilimine ekstrapolasyonu

Bir polarizasyon eğrisi on dakika veya daha kısa sürede elde edilebildiğinden bu yöntemle çok küçük korozyon hızlarını belirlemek veya korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkündür. Ancak bu yöntem sadece bir indirgenme olayı içeren sistemlere uygulanabilir. Çünkü birden fazla indirgenme olayının yürüdüğü sistemlerde Tafel bölgesinde sapma olur.

3.3 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

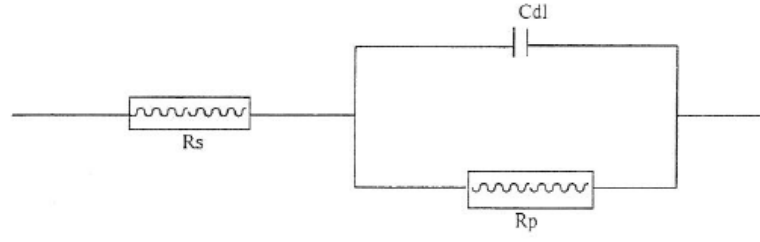
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi, dışarıdan uygulanan gerilimin etkisini azaltarak doğru akım yerine alternatif akım (AC) ve gerilim uygulanmasıyla yüzey yapısını fazla bozmadan, hızlı sonuçlar alınmasına imkân veren elektrokimyasal bir yöntemdir.

Elektrokimyasal bir sistemde metal/çözelti ara yüzeyinde normal direnç etkisi ile birlikte kapasitif direnç metal/OHP (Şekil 3.3) arasında ve indüktif direnç ise difüz tabaka ve çözelti içine doğru etkin olmaktadır.

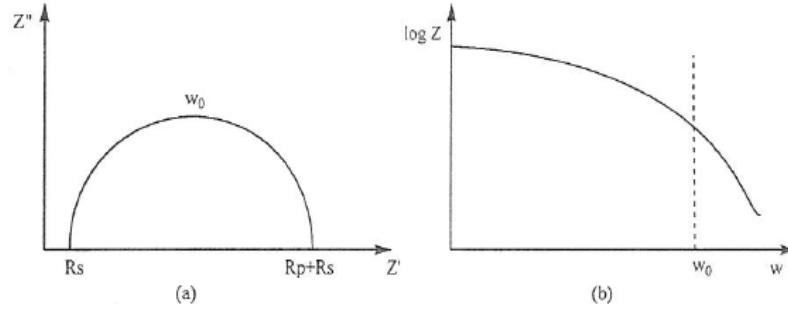


Şekil 3.3. Metal/çözelti ara yüzeyi

Tüm dirençler dikkate alındığında yüzey kaplaması olmayan bir metal/çözelti ara yüzeyinde indüktif etki ihmal edilerek Şekil 3.4'deki gibi bir eşdeğer devre önerilebilir. Burada R_c çözelti direncini, R_p , elektrokimyasal korozyon reaksiyonundaki yük transfer direncini, C_{dl} ise çift tabaka kapasitans değerini göstermektedir. Metal/çözelti ara yüzeyi için oluşturulan bu eşdeğer devreye göre elde edilmesi beklenen Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 3.5'de gösterilmiştir. Şekillerde Z' gerçek, Z'' sanal empedansı ve ω_0 ise açısal frekansı göstermektedir.



Şekil 3.4. Metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal eşdeğer devre



Şekil 3.5. AC empedans yöntemi ile elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode diyagramları

AC empedans yöntemi ile elde edilen Nyquist diyagramlarında bulunan R_p değerlerinden yararlanılarak Stern-Geary eşitliği ile sırasıyla korozyon akımı ve yüzde koruma etkinliği hesaplanmaktadır.

$$I_{kor} = B/R_p$$

$$B = \beta_a \beta_b / (\beta_a + \beta_b) 2,303$$

$$\%IE = R_p^{-1}(\text{kaplanmamış}) - R_p^{-1}(\text{kaplanmış}) / R_p^{-1}(\text{kaplanmamış})$$

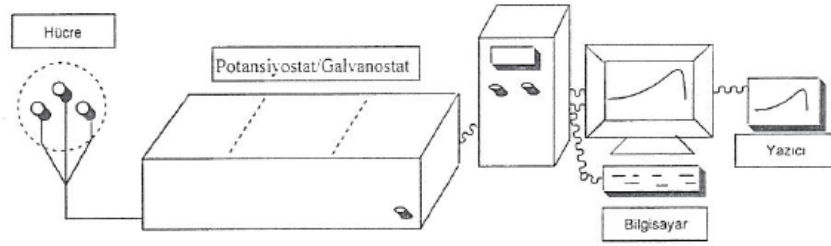
Korozyon akımı; “B” değeri kaplanmamış metal için 26 mV, kaplanmış metal için 52 mV hesaplanır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal sentez ve korozyon çalışmaları “CHI604A Model Electrochemical Analyzer” ile yapıldı. Elde edilen sonuçlar bilgisayarda kayıt edilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Elektrokimyasal deney düzeneği

Elde edilen polimer filmlerin yüzeylerini karakterize edebilmek için SEM görüntüleri alınmıştır. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) için JEOL-JSM 5600 L V SEM cihazı kullanıldı.

4.2 Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Elektrokimya susuz ortam çalışmalarında en çok kullanılan çözücülerden biri olan asetonitril, yükseltgenme ve indirgenmeye son derece dayanıklıdır. 20 °C'deki dielektrik sabiti 37,5, vizkositesi 0,2844 ve donma noktası -49 °C'dir. Çözücünün yüksek dielektrik sabitine sahip olması, destek elektrolit olarak kullanılan bazı organik tuzların çözünürlüğünü artırarak elektriksel iletkenliğin yeterince büyük olmasını sağlar.

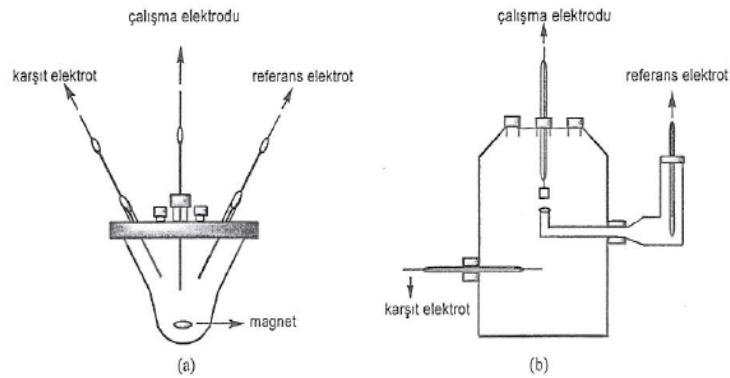
Ortamda su ya da organik safsızlıkların bulunması, elektrokimyasal çalışmalar sırasında oluşan ürünlerin çözelti reaksiyonları ile harcanma olasılığını artıracığından deneyler sırasında kullanılan çözücünün ve diğer maddelerin saflığı oldukça önemlidir. Bu nedenle çözücü olarak oldukça saf (%99) asetonitril tercih edilmiştir.

Aldrich'den sağlanan anilin ve 2-toluidin deneylerden önce fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılmış ve elde edilen renksiz saf bileşikler alüminyum folyo ile sarılarak, azot atmosferinde +4 °C'de saklanmıştır. 2-iyodoanilin ise direk olarak kullanılmıştır.

Destek elektrolit olarak Fluka'dan alınan tetra-n-bütillamonyumperklorat (TBAP), proton kaynağı olarak perklorik asit (HClO₄) ve korozyon testlerini yapmak için hidroklorik asidin (HCl) 0,5 molarlık sulu çözeltisi kullanılmıştır. Her iki asit çözeltisi de Merck firmasından temin edilmiştir.

4.3 Elektrokimyasal Hücreler ve Elektrotlar

Hücreler: Elektrokimyasal sentez ve korozyon çalışmaları 100 ml'lik rodajlı, beş girişi bulunan cam hücrelerde yapılmıştır. Girişlerden üç tanesi elektrotların hücre içine yerleştirilmesi için, diğer ikisi ise inert (azot gazı) gazın sisteme giriş ve çıkışı için kullanılır. Bu hücreler Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. (a) Elektrokimyasal hücre (b) Korozyon hücresi

Elektrotlar: 316-paslanmaz çelik kullanıldı. Çalışma elektrotları, tel ve levha (1cm^2 alanında) şekline getirilerek cam bir silindir borunun içine yerleştirilerek hazırlanmıştır. Tel şeklinde olan elektrot dönüşümlü voltametri çalışmalarında, levha şeklinde olan elektrot ise korozyon çalışmalarında kullanılmıştır. Çalışma elektrotu sırasıyla etil alkol ve aseton karışımı ile yıkandıktan sonra asetonitril ile yıkanmıştır ve deneyden önce kurutulmuştur. Karşıt elektrot olarak da tel şeklindeki platin kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda tüm ölçümler Ag/AgCl referans elektrotuna karşı alınmıştır. Çalışmada verilen bütün potansiyel değerleri, bu referans elektrota göredir.

4.4 İkili İletken Polimer Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi

4.4.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplaması

Öncelikle PANi filmi, 0,1 M tetra-n-bütülamonyumperklorat (TBAP) ve 20 mM perklorik asit (HClO_4) ve 100 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0,30 ile +1,90 V gerilim aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile biriktirilmiştir. Daha sonra 100 mM 2-iyodoanilin ve 20 mM HClO_4 /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisi içerisinde aynı yöntem ile PANi filmi üzerine PIANi filmi biriktirilmiştir.

4.4.2 Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplaması

PIANi filmi, 0,1 M tetra-n-bütülamonyumperklorat (TBAP) ve 20 mM perklorik asit (HClO_4) ve 100 mM 2-iyodoanilin içeren asetonitril çözeltisinde -0,30 ile +1,90 V gerilim aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile biriktirilmiştir. Daha sonra 100 mM anilin ve 20 mM HClO_4 /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisi içerisinde aynı yöntem ile PIANi filmi üzerine PANi filmi biriktirilmiştir.

4.4.3 Polianilin/Poli(2-toluidin) Çift Kaplaması

PANi filmi, 0,1 M tetra-n-bütülamonyumperklorat (TBAP) ve 20 mM perklorik asit (HClO_4) ve 100 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde -0,30 ile +1,90 V gerilim aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile biriktirilmiştir. Daha sonra 100 mM 2-toluidin ve 20 mM HClO_4 /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisi içerisinde aynı yöntem ile PANi filmi üzerine PT filmi biriktirilmiştir.

4.4.4 Poli(2-toluidin)/Polianilin Çift Kaplaması

PT filmi, 0,1 M tetra-n-bütülamonyumperklorat (TBAP) ve 20 mM perklorik asit (HClO_4) ve 100 mM 2-toluidin içeren asetonitril çözeltisinde -0,30 ile +1,90 V gerilim aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile biriktirilmiştir. Daha sonra 100 mM anilin 2-toluidin ve 20 mM HClO_4 /0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisi içerisinde aynı yöntem ile PT filmi üzerine PANi filmi biriktirilmiştir.

4.5 İkili İletken Polimer Filmlerinin Karakterizasyon Testleri

Çift kaplamaların yüzey yapıları SEM ile aydınlatıldı.

4.6 İkili İletken Polimer Filmlerinin Korozyon Testleri

Korozyon testleri paslanmaz çeliğin korozyon davranışlarını incelemek amacı ile gerçekleştirilmiştir. PÇ/PANi/PIANi, PÇ/PIANi/PANi, PÇ/PT/PANi ve PÇ/PANi/PT referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak da Pt kullanılarak 3 elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiştir. Korozyon ölçümleri potansiyodinamik polarizasyon teknikleri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile 0,5 M'lık HCl asit içerisinde performansları incelenmiştir. Potansiyodinamik yöntemle polarizasyon eğrileri açık devre geriliminden başlayarak ölçümleri 2 mV/sn tarama hızı ile elde edilmiştir. Elektrokimyasal empedans ölçümleri açık devre potansiyellerinin devreye ulaşmasının

ardından 10^5 ile 10^{-2} Hz frekans aralığında, 5 mV AC sinyal büyüklüğünde yüzey taraması yapılarak elde edilmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları:

Kaplanmamış elektrot, PÇ/PANi/PIANi, PÇ/PIANi/PANi, PÇ/PT/PANi ve PÇ/PANi/PT çalışma elektrotlarının 0,5 M'lık HCl asit içerisinde açık devre potansiyellerinin dengeye ulaşmasının ardından 10^5 ile 10^{-2} Hz frekans aralığında, 5 mV AC sinyal büyüklüğü ile yüzey taraması yapılmıştır. Kaplanmış her bir elektrot 2, 4, 24, 48, 96, 165 ve 262 saat süre ile HCl asit ortamında bekletilerek EIS ölçüm sonuçları Nyquist eğrileri ve Bode çizimlerinin Faz açısı-log Frek (Frekans) ve log Z-log Frek (Frekans) eğrileri şeklinde elde edilmiştir.

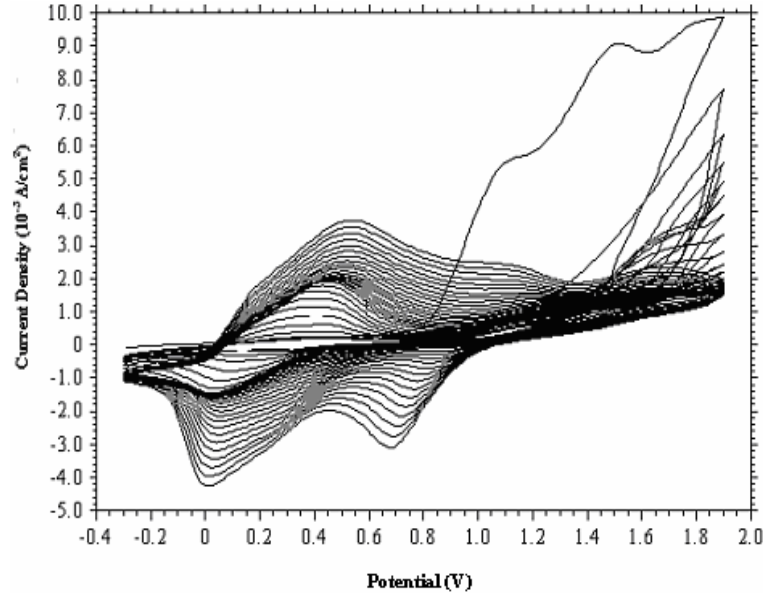
BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) ile Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamaların 316-Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi

5.1.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplamalarının Elektrokimyasal Sentezi

Polianilin üzerine Poli(2-iyodoanilin) çift kaplamaları paslanmaz çelik elektrot üzerinde asetonitril ortamında başarılı bir şekilde biriktirilmesi başarılmıştır. Elektrokimyasal birikme -0,30 ile +1,90 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızı uygulanarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile gerçekleştirildi. Şekil 5.1. 20 mM perklorik asit (HClO₄) içeren 0,1 M TBAP/asetonitril içerisinde 100 mM anilin elektrokimyasal polimerleşmesi süresince alınan 30 döngülü dönüşümlü voltomogramı göstermektedir. Polimer filminin oluşumu ve büyümesi kolaylıkla görülmektedir. Belirli bir döngüden sonra elektrot yüzeyi siyah polianilin filmi ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile birlikte giderek artmaktadır.



Şekil 5.1. 100 mM anilin ve 20 mM HClO₄/0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki ardışık çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s

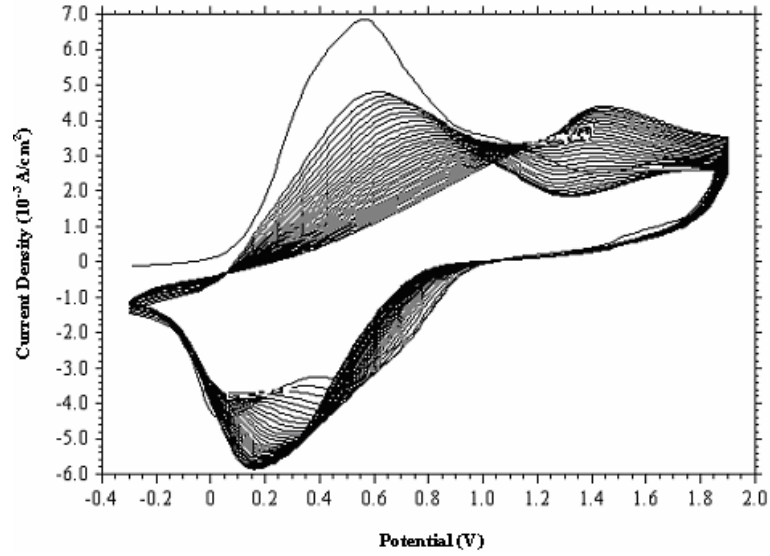
PANi filminin büyümesi süresince iki geniş yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil 5.1). +0,50 V civarında gözlenen birinci yükseltgenme piki lökomeraldinden oluşan lökomeraldin katyonik radikaline aittir. Bu radikale ait geri döngüde gözlenen indirgenme +0,000 V pik potansiyelinde oluşmaktadır.

Lökomeraldin katyonu +1,10 V pik potansiyelinde, emeraldine yükseltgenmektedir. Buna karşılık gelen indirgenme piki ise +0,70 V' da gözlenir.

Şekil 5.2., 20 mM HClO₄ ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisi içerisinde 100 mM 2-iyodoanilin -0,30 ile +1,90 V gerilim aralığında PANi filmi üzerine PIANi filminin biriktirildiği voltomogramı göstermektedir. PIANi filminin PANi filmi üzerinde oluşum ve büyümesi kolaylıkla görülmektedir.

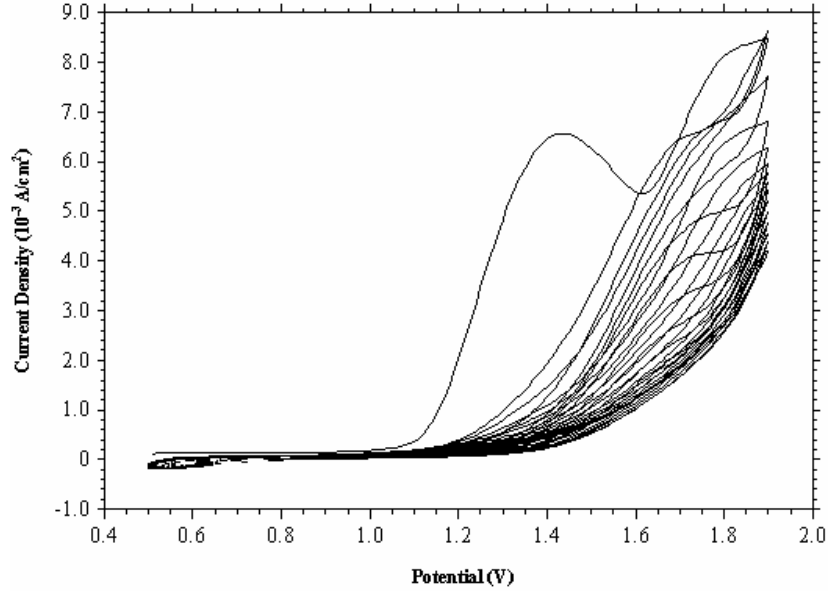
PIANi filmi PANi filmi üzerine biriktirildiğinde iki tane yükseltgenme ve bir tane indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil 5.2). İlk yükseltgenme piki PANi ile aynıdır. Ancak geri dönüşteki pik daha anodik potansiyellere +0,20 V'a kaymıştır.

İkincil oksitlenme piki daha anodik potansiyelerde +1,5 V'da gözlenmekte ve ikinci yükseltgenme pikine ait indirgenme piki gözlenmemektedir. Bu PANi filmi yüzeyinde PIANi filminin oluşumunu ve PANi elektrota göre çift kaplı elektrotun farklı davranışlarını göstermektedir.



Şekil 5.2. 100 mM 2-iyodoanilin ve 20 mM HClO₄/0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki PANi film üzerinde PIANi filminin biriktirilmesine ait çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s

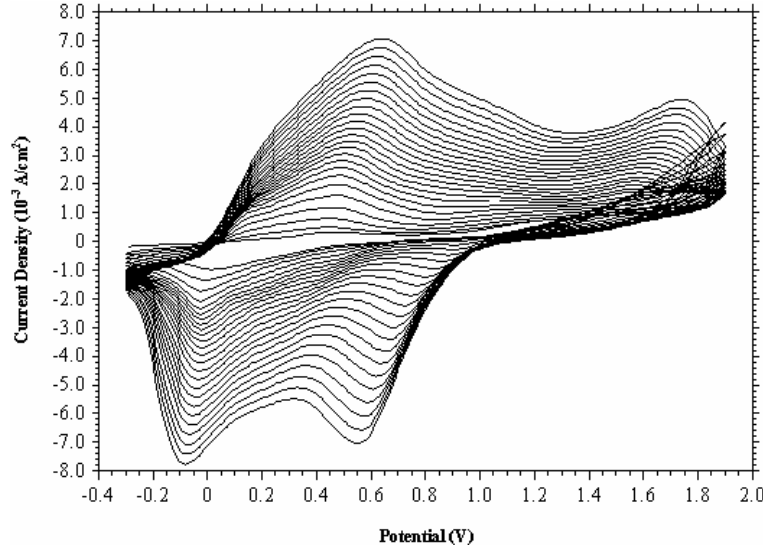
Şekil 5.3. 20 mM HClO₄ asit içeren 0,1 M TBAP/asetonitril içerisinde 100 mM 2-iyodoanilin elektrokimyasal polimerleşmesi süresince alınan 30 döngülü dönüşümlü voltomogramı göstermektedir. Polimer filminin oluşumu ve büyümesi kolaylıkla görülmektedir. 2-iyodoanilin yükseltgenme piki aniline kıyasla daha yüksek potansiyelde gerçekleşmekte (1,1 V) ve döngü sayısı arttıkça yükseltgenme potansiyeli anodiğe kayarak pik akımları zamanla azalmaktadır.



Şekil 5.3. 100 mM 2-iyodoanilin ve 20 mM HClO₄/0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki ardışık çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s

5.1.2 Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamaların Elektrokimyasal Sentezi

Şekil 5.4'te PIANi filmi üzerine PANi filminin biriktirilmesine ait voltomogramlar görülmektedir. PANi filminin büyümesi süresince klasik iki yükseltgenme ve iki indirgenme piki gözlenmektedir. Sadece pik potansiyel değerleri farklıdır. Yükseltgenme pikleri daha anodik potansiyellere indirgenme pikleri de daha katodik potansiyellere kaymıştır.



Şekil 5.4. 100 mM anilin ve 20 mM HClO₄/0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki PIANi film üzerinde PANi filminin biriktirilmesine ait çok döngülu voltomogram, tarama hızı: 50mV/s

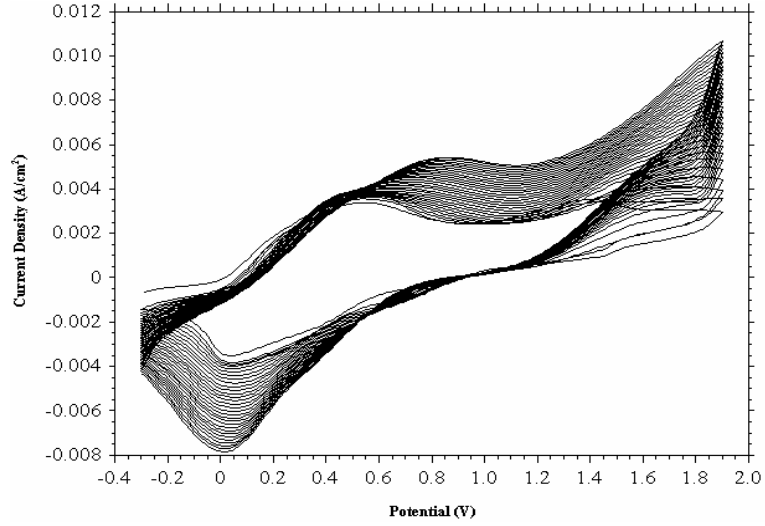
5.2 Polianilin/Poli(2-toluidin) ile Poli(2-toluidin)/Polianilinin Çift Kaplamaların 316-Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi

5.2.1 Polianilinin/Poli(2-toluidin) Çift Kaplamaların Elektrokimyasal Sentezi

PANi/PT filmlerinin paslanmaz çelik üzerinde biriktirilmesi asetonitril ortamında gerçekleştirilmiştir. Filmler paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile -0,30 ile +1,90 V arasında, 50 mV/s hız ile gerilim taraması yapılarak 30 döngünün alınması ile biriktirilmiştir.

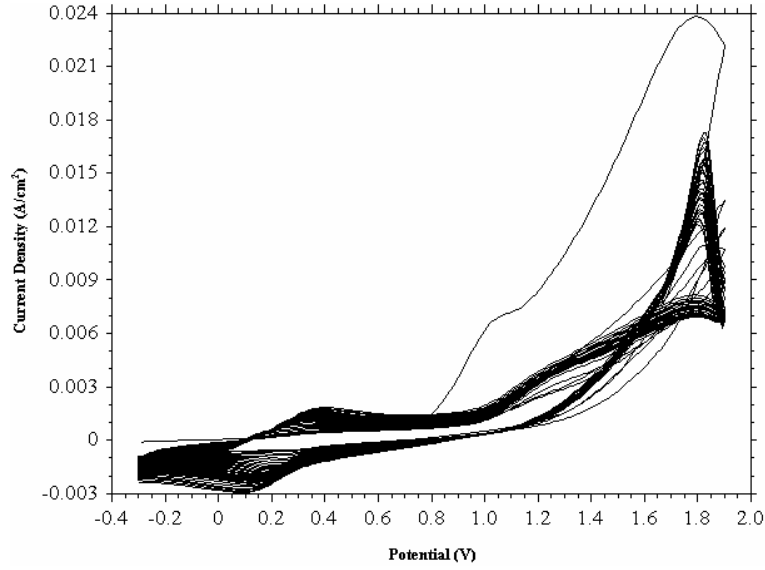
Şekil 5.5, 0,1 M TBAP ve 20 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde 2-toluidin eklenerek PT filminin PANi filmi üzerine biriktirildiği voltomogramı göstermektedir. PT filminin PANi filmi üzerine oluşumu ve büyümesi belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Oluşan filme ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri filmin büyümesi ile birlikte giderek artmaktadır. Büyüme voltomogramında +0,8 V ve

civarında bir tane yükseltgenme piki ve geri döndüğünde +0,00 V civarında bir tane indirgenme piki gözlenmiştir.



Şekil 5.5. 100 mM 2-toluidin ve 20 mM HClO₄/0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki PANi film üzerinde PT filminin biriktirilmesine ait çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s

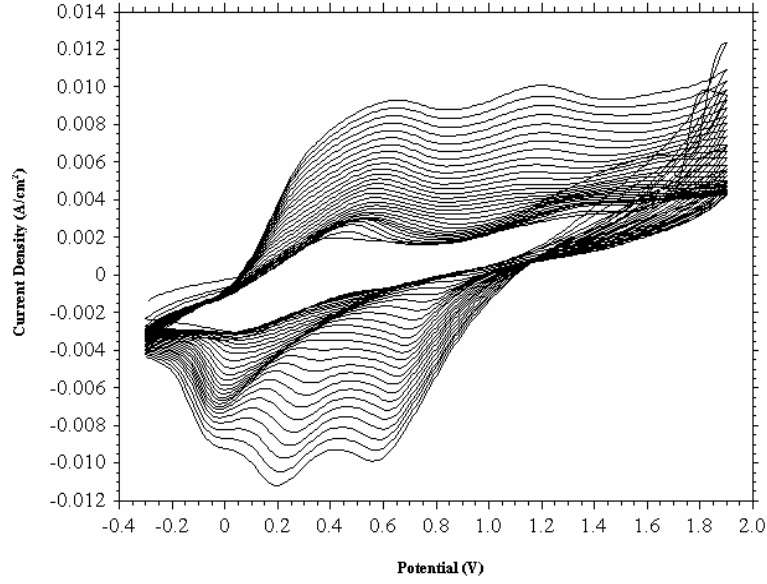
Şekil 5.6.'da 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 2-toluidinin 30 döngülü dönüşümlü voltomogramı görülmektedir. Bu voltomogramda polimerin yükseltgenmesine ait pik 0,4 V civarında gözlenirken indirgenmesine ait pik de 0,05 V civarında gözlenmektedir.



Şekil 5.6. 100 mM 2-toluidin ve 20 mM HClO₄/0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltilisindeki ardışık çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s

5.2.2 Poli(2-toluidin)/Polianilin Çift Kaplamaların Elektrokimyasal Sentezi

Şekil 5.7’de PT filmi üzerine PANi filminin biriktirildiği voltomogram görülmektedir. Filmin oluşumu ve büyümesi klasik PANi voltomogramına benzediğini söyleyebiliriz. Filmin büyümesi süresince +0,6 V ve +0,1 V civarında 2 geniş yükseltgenme piki ve bu piklere ait +0,2 V ve +0,6 V civarında 2 indirgenme piki gözlenir. Yükseltgenme piklerinden bir tanesinin daha katodik +0,6 V bir tanesinin daha anodik tarafa kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 5.7. 100 mM anilin ve 20 mM HClO₄/0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki PT film üzerinde PANi filminin biriktirilmesine ait çok döngülü voltomogram, tarama hızı: 50mV/s

5.3 İkili İletken Polimer Filmlerinin SEM Analizleri

5.3.1 Polianilin ve Poli(2-iyodoanilin) tek kaplamaları ile Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) ve Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamalarının SEM Analizleri

Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) sistemlerinin koruma özelliklerinin ortaya çıkması onların farklı morfolojileri ve PANi ve PIANi tabakalarının farklı kombinasyon sıralamalarından kaynaklanmaktadır. Şekil 5.8'de

- PANi
- PIANi tek kaplamaları
- PANi/PIANi
- PIANi/PANi çift kaplamalarına ait SEM filmleri verilmektedir.

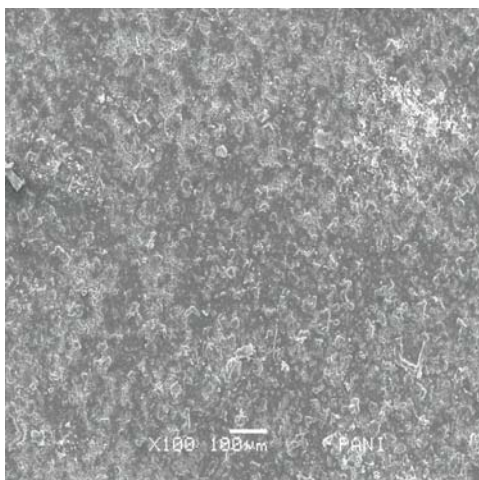
Şekil 5.8 c'de PANi/PIANi ikili tabakaların morfolojisi sırasıyla Şekil 5.8 a ve Şekil 5.8 b'de verilen PANi ve PIANi tek tabakalarının morfolojisinden tamamen

farklıdır. Benzer şekilde PIANi/PANi ikili tabakaların morfolojisi tek tabakaların morfolojisinden tamamen farklıdır.

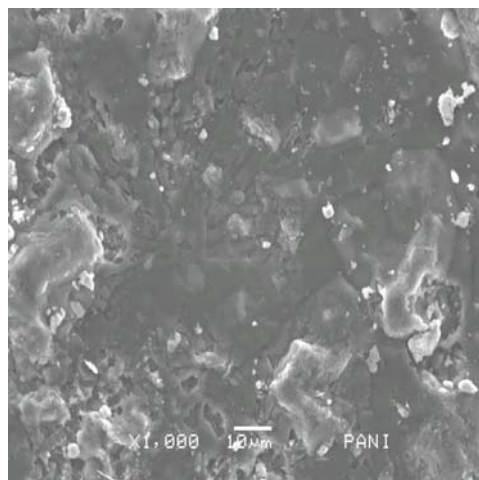
PANi/PIANi kaplamaları tamamen kapalı devam eden nodular yapıda olmasına rağmen Şekil 5.8. b'deki PIANi tek kaplamaları homojen kompakt yapıdadır. PANi tekli kaplamasının morfolojisi PIANi tekli kaplamasından daha açık ve daha az homojen yapıdadır.

Şekil 5.8. d'de PIANi/PANi ikili tabakaların morfolojisi Şekil 5.8. c'de PANi/PIANi ikili tabakaların morfolojisinden daha az açık ve daha çok homojen sünger bir yapıdadır.

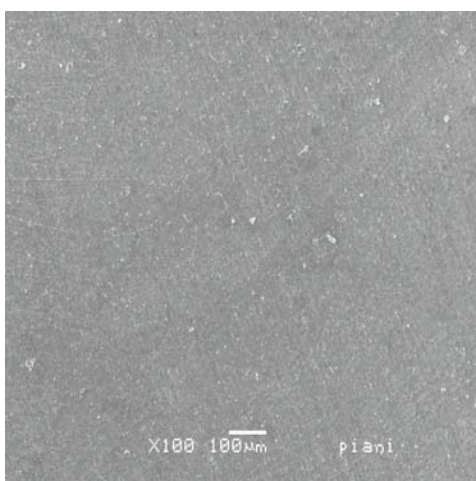
Aşağıdaki yapı analizleri çift kaplamalarının koruma farklılıklarının morfolojik yapılarından ve kaplanma sıralamalarından yani önce veya sonra yer almasından kaynaklanır.



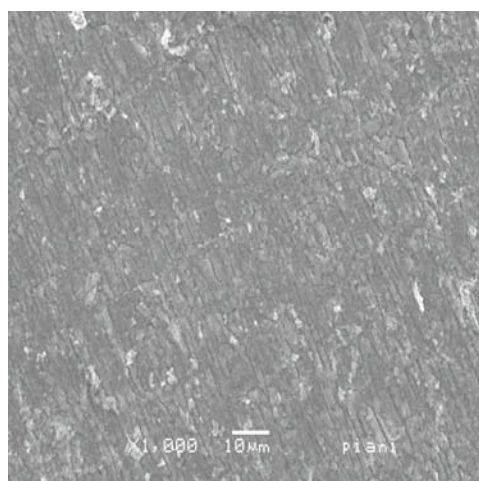
(a)



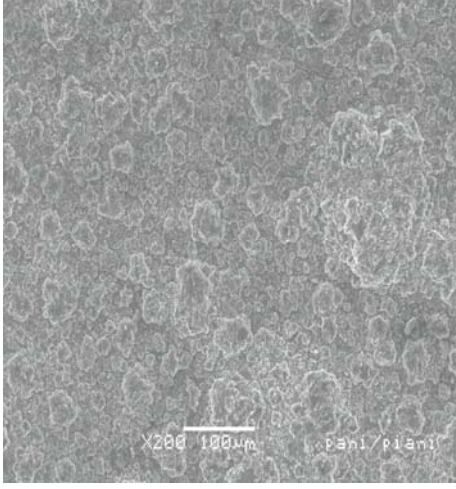
(a)



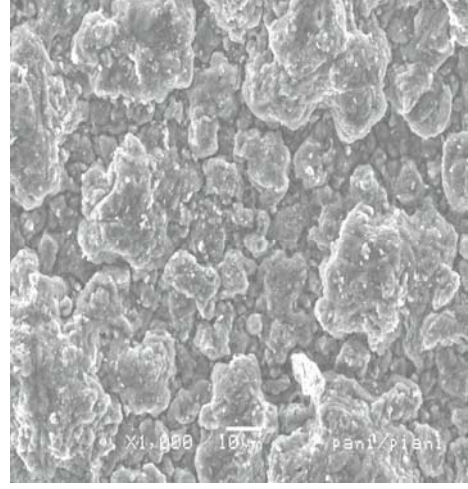
(b)



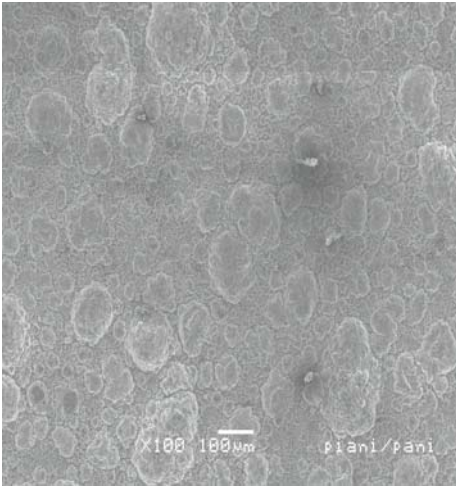
(b)



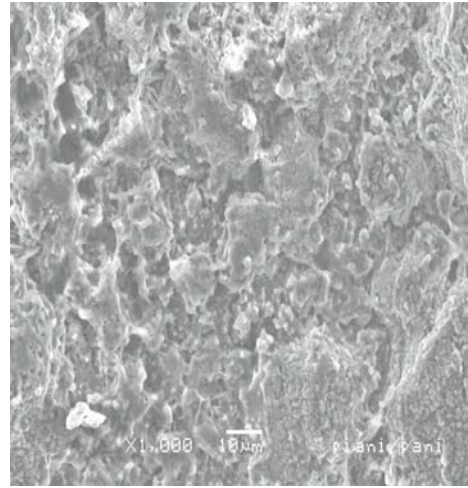
(c)



(c)



(d)



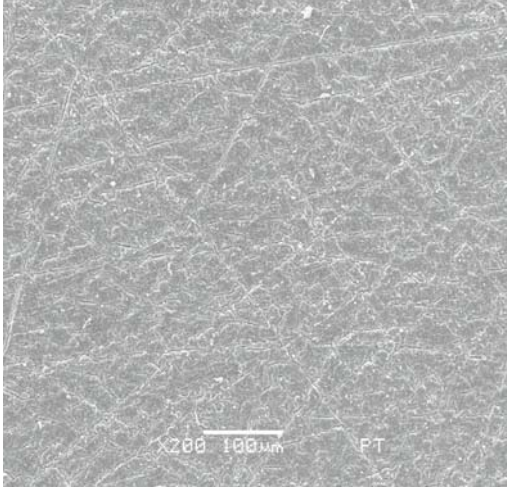
(d)

Şekil 5.8. Tek ve ikili kaplamaların SEM fotoğrafları (a) PANi, (b) PIANi, (c) PANi/PIANi, (d) PIANi/PANI

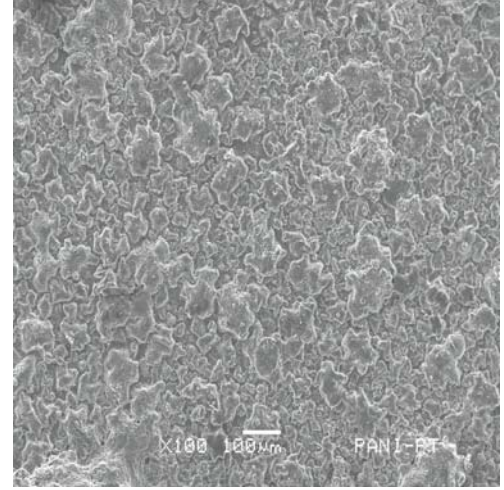
5.3.2 Poli(2-toluidin) tek kaplaması ile Polianilin/Poli(2-toluidin) ve Poli(2-toluidin)/Polianilin Çift Kaplamalarının SEM Analizleri

PANi kaplaması homojen ve sık bir yapıya sahip iken PT kaplamasının PANi kadar düzgün bir yapıda olmayıp hafif çatlakların olduğu görülmektedir. Çift

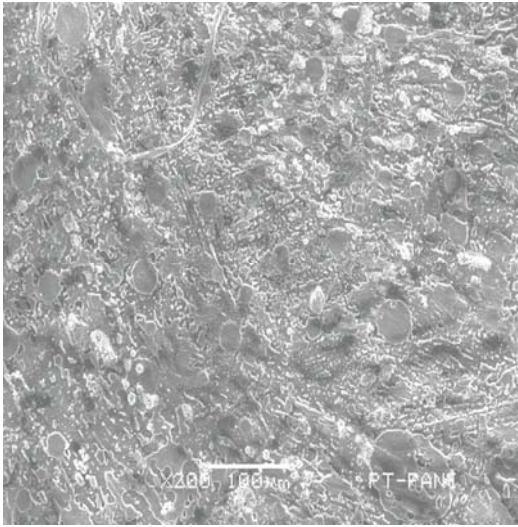
kaplamaların yapısı ise tek kaplamalardan tamamen farklıdır. PANi/PT kaplaması süngerimsi bir yapıdadır. PT üzerine PANi kaplandığında ise PT'nin üzerindeki çatlaklar PANi filmi ile kaplanmaktadır.



(a)



(b)



(c)

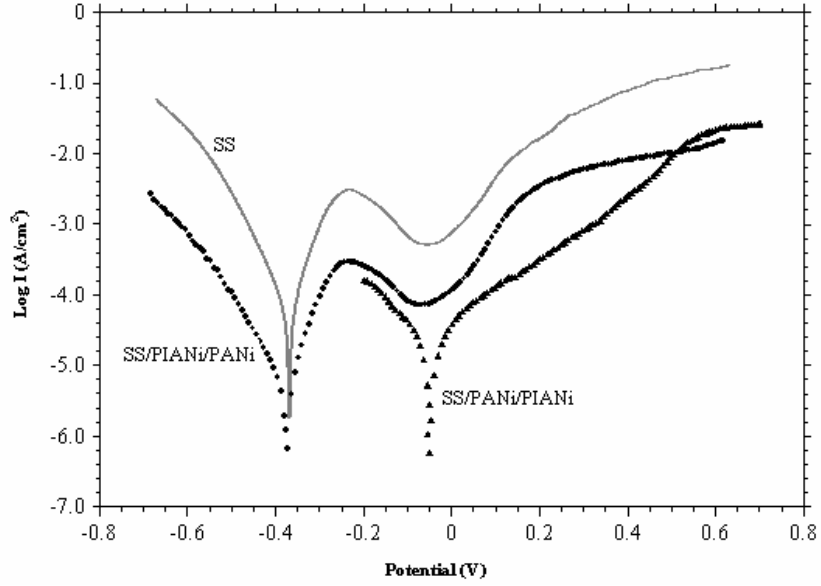
Şekil 5.9. Tek ve ikili kaplamaların SEM fotoğrafları (a) PANi/PT, (b) PT, (c) PT/PANi,

5.4 İkili İletken Polimer Filmlerinin Korozyon Performansları

5.4.1 Polianilin/Poli(2-iyodoanilin) ve Poli(2-iyodoanilin)/Polianilin Çift Kaplamalarının 0,5 M HCl İçindeki Korozyon Performansı

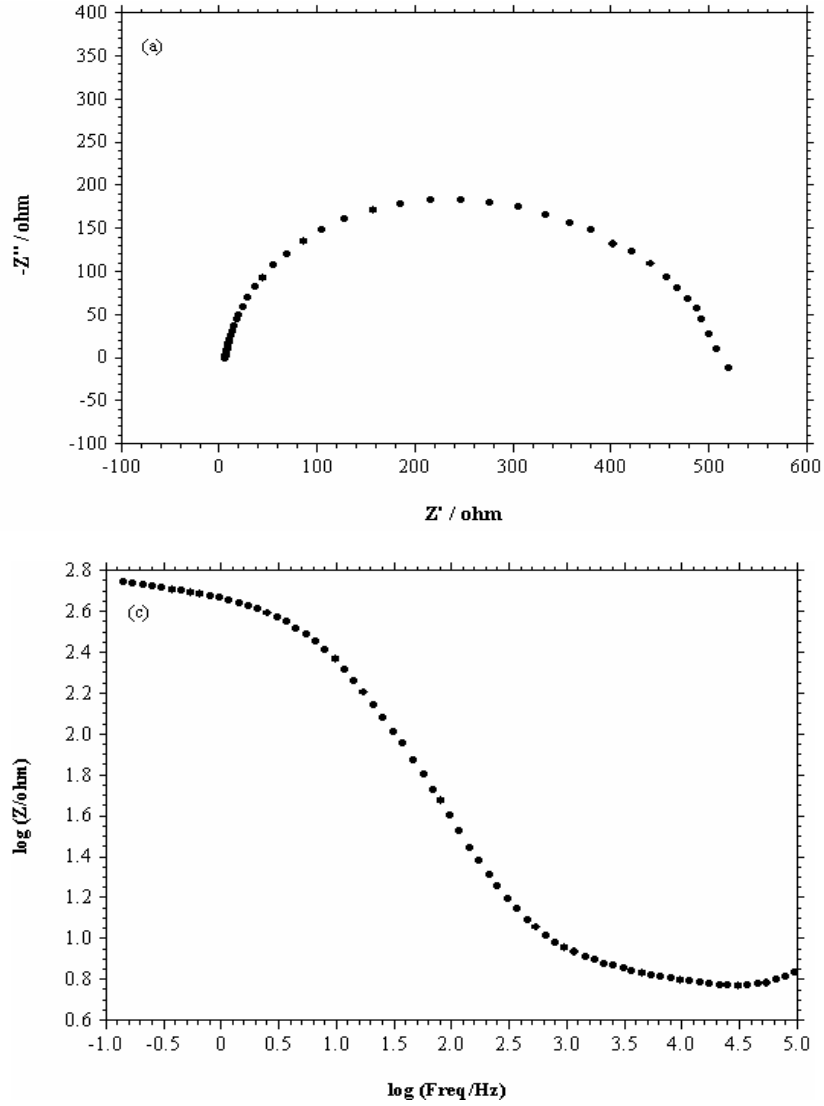
Şekil 5.10'da PÇ, PÇ/PIANi/PANi, PÇ/PANi /PIANi elektrotlarına ait 0,5 M HCl içinde elde edilen polarizasyon eğrileri verilmektedir. PÇ, PÇ/PANi/PIANi ve PÇ/PIANi/PANi elektrotlar için başlangıçta ölçülen açık devre gerilimleri sırasıyla -0,411 V, -0,349 V ve -0,346 V dur. Şekil 5.10'un incelenmesinden PANi/PIANi ve PIANi/PANi kaplamalarının paslanmaz çeliğin korozyonunu önleyip daha düşük korozyon akımı değeri vermelerine neden olup korozyon potansiyellerini daha pozitif değere kaydardıkları yani anodik koruma yaptıkları anlaşılabilir. Ancak PANi/PIANi çift kaplamasının E_{kor} değerleri PIANi/PANi çift kaplamasına göre daha anodiktir.

İletken polimerlerle kaplı elektrotlarda polarizasyon eğrileri kullanarak korozyon hızlarının saptanmasında bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Çünkü ölçülen akımın bir kısmı polimerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi sırasındaki geçişlerden kaynaklanabilmektedir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elektrot için saptanan akım değeri metalin korozyon süreci ile tam olarak ilişkili olmasa da filmlerin göreceli olarak koruma etkileri hakkında fikir vermek açısından faydalıdır.



Şekil 5.10. 0,5 M HCl içerisinde kaplanmamış PÇ (-), PÇ/PIANi/PANi (●), PÇ/PANi /PIANi (▲) elektrotları için elde edilmiş E-Log I eğrileri

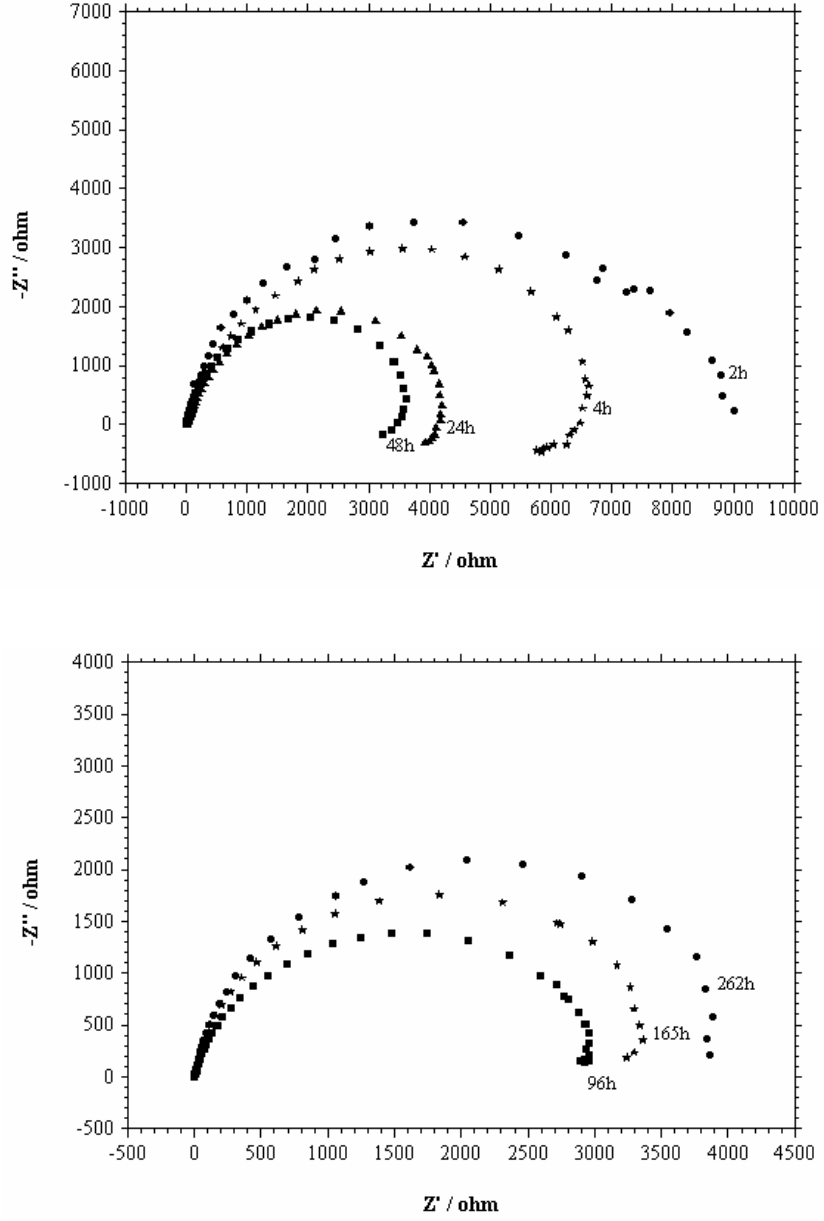
Şekil 5.11.'de 0,5 M HCl içerisinde 2 saatlik bekleme süresi sonunda PÇ elektrot için elde edilmiş Nyquist eğrisi ve log Z-log Frek eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrileri bozulmuş yarım daire şeklinde olup bu yarım dairenin çapı 500Ω 'dur. Elektrot üzerindeki herhangi bir kaplama olmadığı için bu koşullarda pasif film oluşumu olası değildir ve yarım dairenin çapı PÇ elektrotun yük transfer direnci olan R_p değerine eşittir.



Şekil 5.11. 0,5 M HCl içerisinde PÇ elektrot için (a) Nyquist eğrisi, (b) log Z-log Frek eğrisi

Şekil 5.12. ve 5.13.'de 0,5 M HCl içerisinde PÇ/PANi/PIANi elektrotun zamana bağlı elde edilmiş Nyquist eğrileri ile Bode çizimlerinin log Z-log Frek eğrileri verilmektedir. Şekil 5.12.'de, 4, 24 ve 48 saat bekleme sürelerinde elde edilen Nyquist eğrileri bozulmuş yarım daire şeklinde ve indüktif lup özelliğinde olup bu yarım dairelerin çapları R_p değerlerine eşittir. Bu değerler PÇ elektrot için elde edilen R_p değerlerinden çok büyük olup 96 saat bekleme süresine kadar azalmıştır. Gözlenen

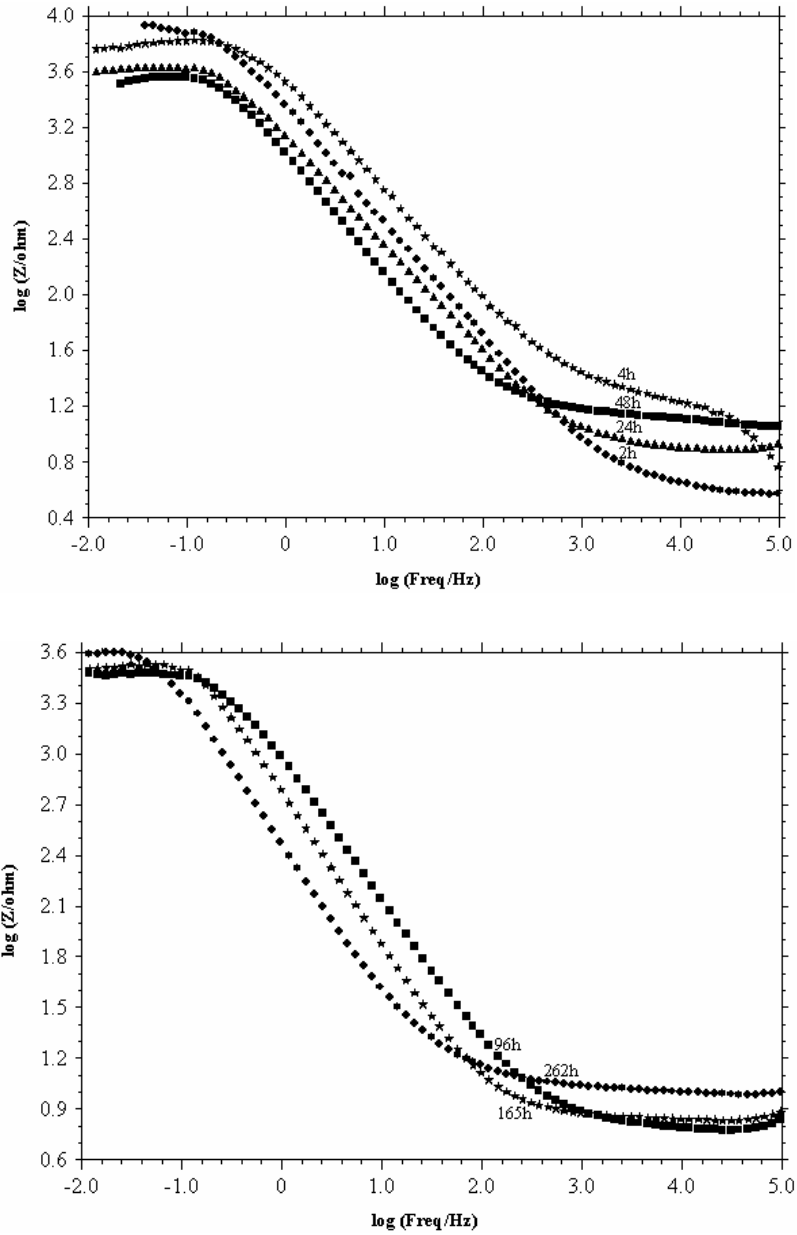
indüktif lup elektrotu kaplayan filmdeki releksasyon süreçleri ile ilişkilidir ve ayrıca korozyon sürecinde oluşan ürünlerin stabilizasyonundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.12. PC/PANi/PIANi elektrotun 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki Nyquist eğrileri

Şekil 5.13.'te Bode çizimlerinin log Z-log Frek eğrilerinde 2 saatlik daldırma süresinde düşük frekans aralığında oldukça yüksek empedans değerlerinin gözlenmesi

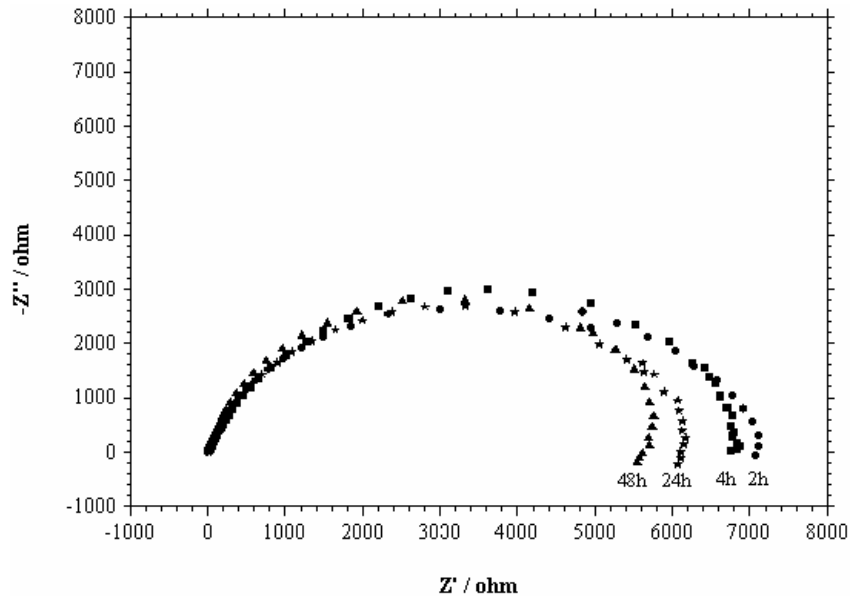
PÇ/PANi/PIANi filminin kapasitif davranışını yansıtırken uzun bekleme sürelerinde empedans değerlerinde düşüş görülmekte ve log Z-log Frek eğrilerinde filmlerin rezistif karakteri ile ilişkili olarak zamanla genişleyen plato gözlenmektedir. 96 ve 165 saat bekleme sürelerinde empedans değerlerinde görülen düşüş ve dar plato korozyon direncinin artması ile açıklanabilir.

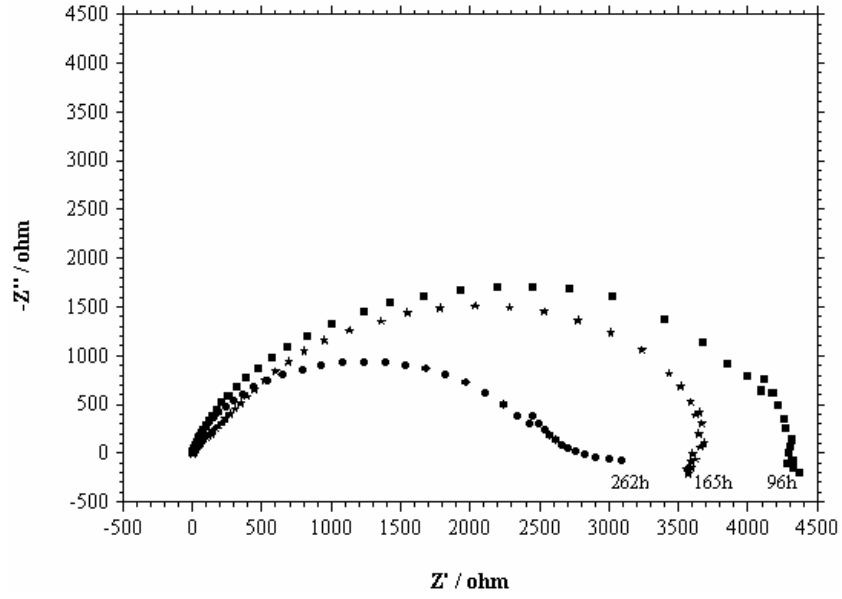


Şekil 5.13. PÇ/PANi/PIANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri

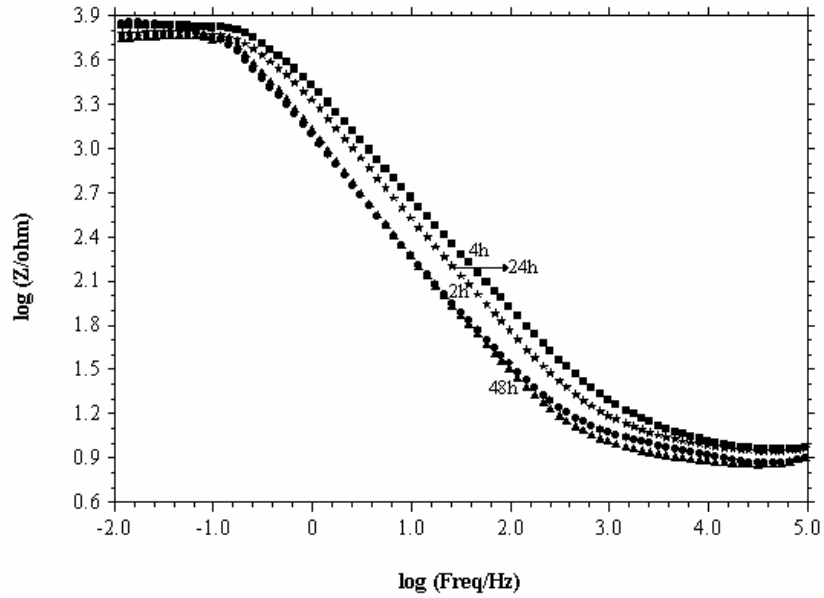
Şekil 5.14. ve 5.15.'te 0,5 M HCl içerisinde PÇ/PIANi/PANi elektrotun zamana bağlı elde edilmiş Nyquist eğrileri ile Bode çizimlerinin log Z-log Frek eğrileri verilmektedir. Farklı daldırma sürelerinde elde edilen Nyquist eğrileri bozulmuş yarım daire şeklindedir. Nyquist eğrilerindeki yarım daire çaplarından zamana bağlı olarak R_p değerleri saptanmıştır. Bu değerler zamanla azalmasına karşın, PÇ elektrot için elde edilen R_p değerlerinden çok büyüktür. Çizelge 5.1.'de farklı daldırma süreleri sonunda elde edilen %İE ve I_{kor} değerleri verilmiştir.

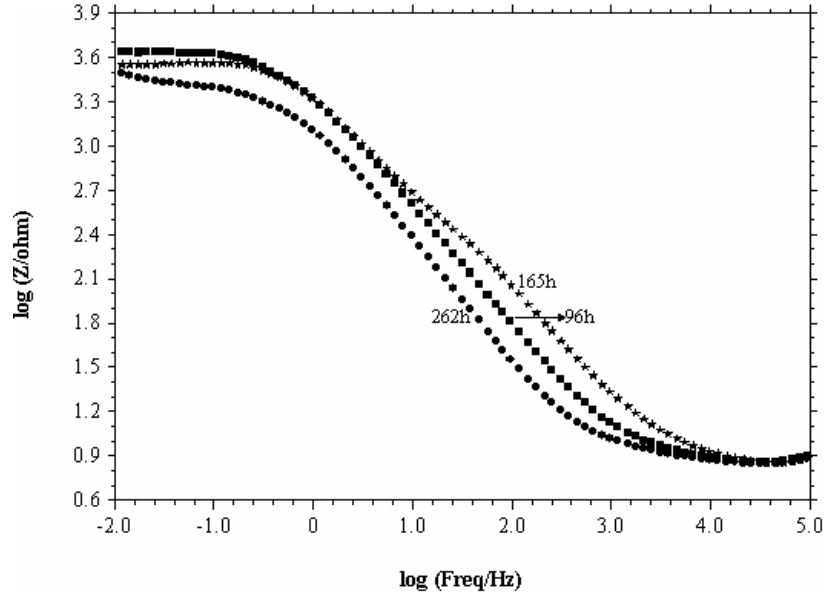
PÇ/PIANi/PANi elektrot için farklı daldırma sürelerinde elde edilen Bode çizimlerinin log Z-log Frek eğrilerinde düşük frekans aralığında yüksek empedans değerleri filmin rezistif karakteri ile ilişkilidir. Daldırma sürelerinin zamanla artmasıyla empedans değerlerinin düzenli olarak düştüğü görülmektedir.





Şekil 5.14. PÇ/PIANi/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki Nyquist eğrileri





Şekil 5.15. PÇ/PIANi/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri

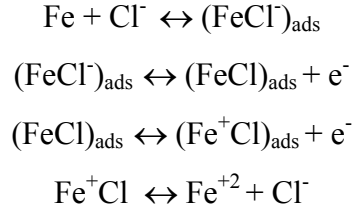
Korozyon direnci ile orantılı olan R_p değerleri Nyquist çizimlerinden elde edilmiş yarım dairenin çapından hesaplanıp Çizelge 5.1.'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. PÇ/PANi/PIANi ve PÇ/PIANi/PANi elektrotları için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma süreleri sonunda elde edilen E_{kor} , R_p ve % İE değerleri

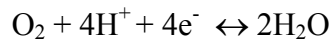
Elektrotlar	t (saat)	R_p (Ω)	% İE	I_{kor} (A/cm^2)	E_{kor} (V)
Kaplanmamış	2	500	-	0,052	-0,411
PÇ/PANi/PIANi	2	9250	94,6	0,00562	-0,349
	4	7000	92,9	0,00743	-0,348
	24	4500	88,9	0,0115	-0,312
	48	3850	87	0,0135	-0,302
	96	3000	83,3	0,0173	-0,278
	165	3650	86,3	0,0142	-0,290
	262	4200	88	0,0124	-0,301
	PÇ/PIANi/PANi	2	7150	93	0,0073
4		6900	92,8	0,0075	-0,345
24		6000	91,7	0,0087	-0,331
48		5750	91,3	0,00904	-0,299
96		4500	88,9	0,0116	-0,317
165		3750	86,1	0,014	-0,335
262		2800	82,1	0,0186	-0,330

Korozif ortamda 11 günlük beklemenin sonunda PÇ, PÇ/PANi/PIANi ve PÇ/PIANi/PANi elektrotların ölçülen E_{OCP} değerleri sırayla -0,315 V, -0,301 V ve -0,330 V olup çift kaplı elektrotların E_{OCP} değerlerinin kaplanmamış elektrotun E_{OCP} değerine yakın olduğunu göstermektedir.

Polimer filmlerinin korozyona karşı koruyucu iki etkisi bulunmaktadır. Birincisi filmlerin bariyer etki oluşturması, ikincisi ise pasifleştirici olarak davranmasıdır. Fiziksel bariyer etki gösterebilmesi için filmin yapısında PÇ elektrotun korozyonuna sebep olabilecek klorür gibi anyonların geçişine izin verecek geniş gözenekler bulunmamalıdır. HCl asit içerisinde çeliğin korozyonu klorür iyonlarının yüzeyde adsorplanması ile başlar ve Fe^{+2} 'nin anodik oluşması aşağıdaki basamakları izler.



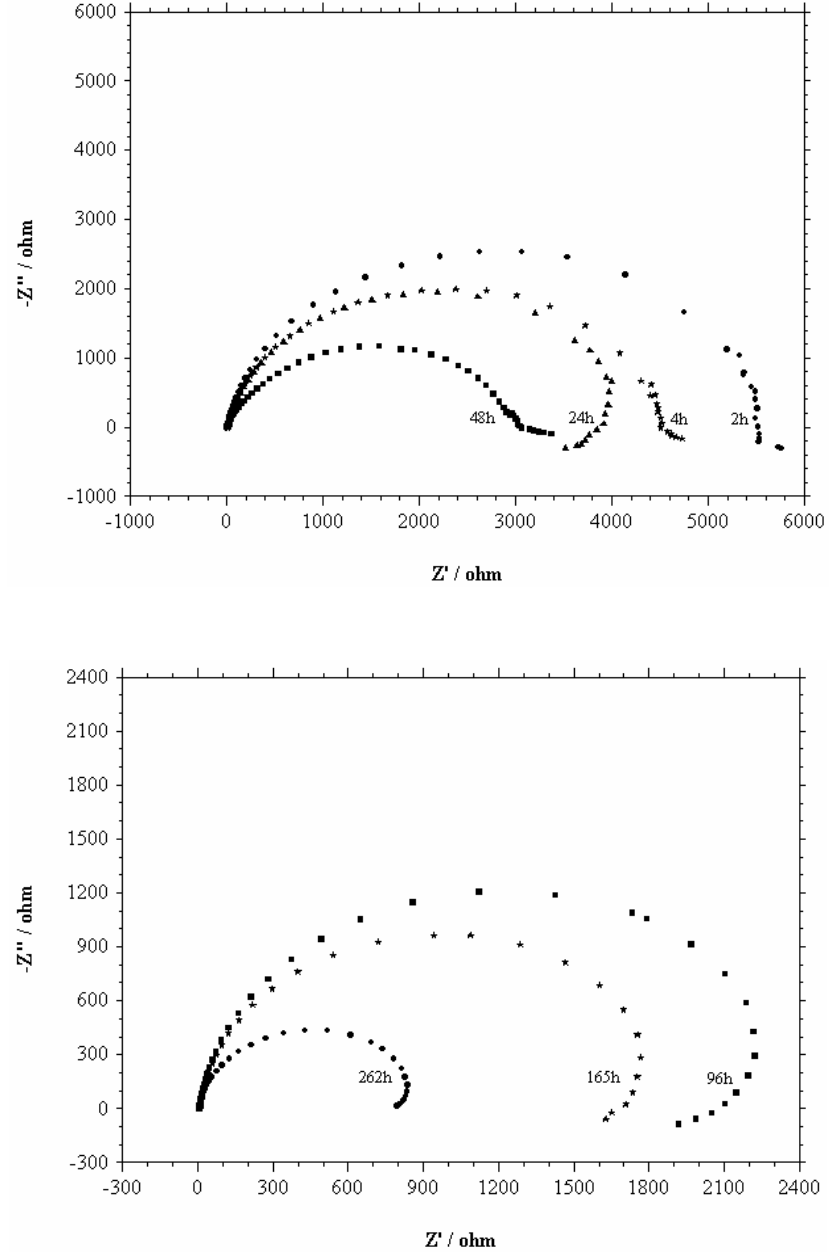
Diğer taraftan film oksijen difüzyonunu da engelleyebilir.



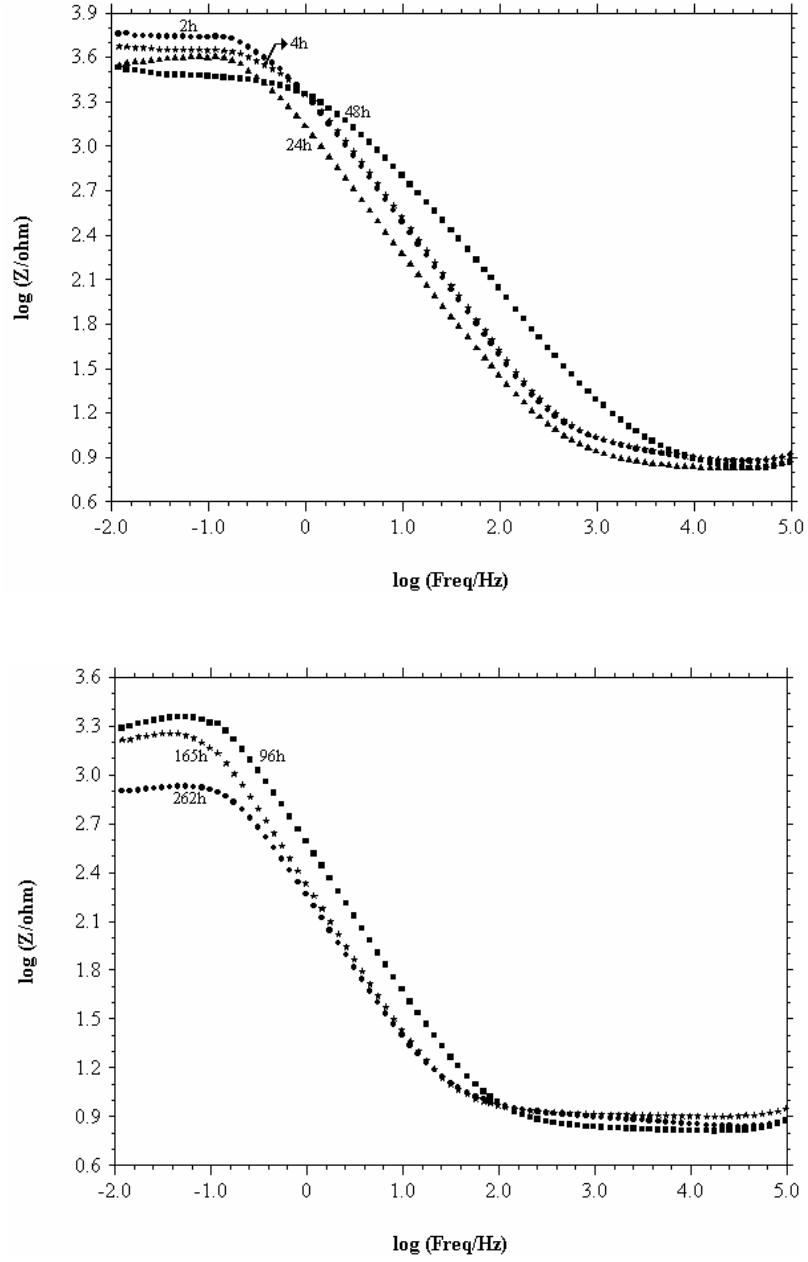
5.4.2 Polianilinin/Poli(2-toluidin) ve Poli(2-toluidin)/Polianilinin Çift Kaplamalarının 0,5 M HCl İçindeki Korozyon Performansı

Şekil 5.16 ve 5.17’de 0,5 M HCl içerisinde PÇ/PANi/PT elektrotun sırasıyla zamana bağlı elde edilmiş Nyquist eğrileri ile Bode çizimlerinin log Z-log Frek eğrileri verilmektedir. Nyquist eğrileri bozulmuş yarım daire şeklinde ve indüktif lup özelliğinde olup bu yarım dairelerin çapları Rp değerlerine eşittir. PÇ elektroda göre ölçülen Rp değerleri daha büyük olup bekleme süresi ile azalmaya başlamıştır. Rp değerlerinin zamanla azalmasına karşın PÇ elektrot için elde edilmiş Rp değerinden çok daha büyüktür. Bu, PÇ üzerinde koruyucu PANi/PT filminin oluştuğunu göstermektedir.

PÇ/PANi/PT elektrot için elde edilen Bode çizimlerinin log Z-log Frek eğrilerinde 0,5 M HCl içerisinde 2 saatlik daldırma süresinde düşük frekans aralığında oldukça yüksek empedans değerlerinin gözlenmesi PÇ/PANi/PT filminin kapasitif davranışını yansıtırken uzun bekleme sürelerinde empedans değerlerinde düşüş görülmekte ve log Z-log Frek eğrilerinde filmlerin rezistif karakteri ile ilişkili olarak zamanla genişleyen plato gözlenmektedir. 96 ve 165 saat bekletme sürelerinde empedans değerlerinde görülen düşüş ve dar plato korozyon direncinin artması ile açıklanabilir.



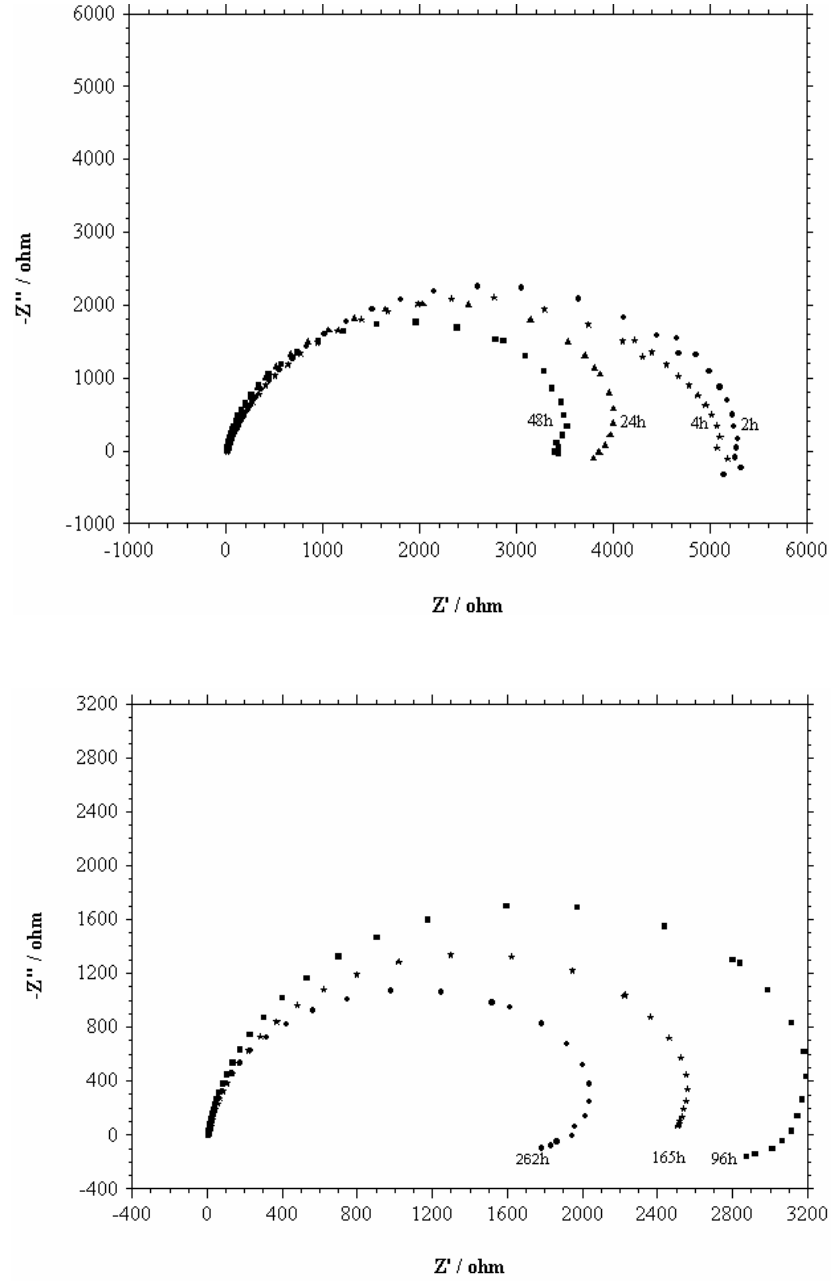
Şekil 5.16. PÇ/PANi/PT elektrodun 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki Nyquist eğrileri



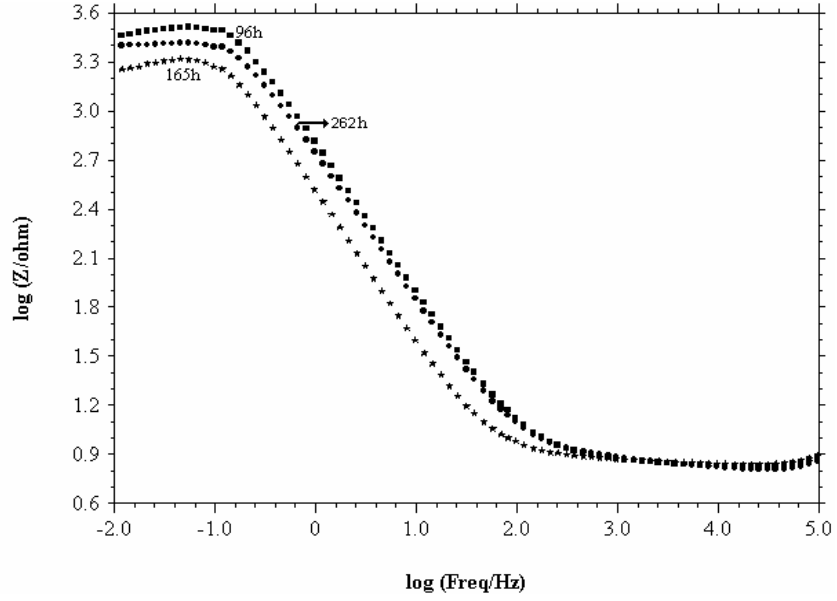
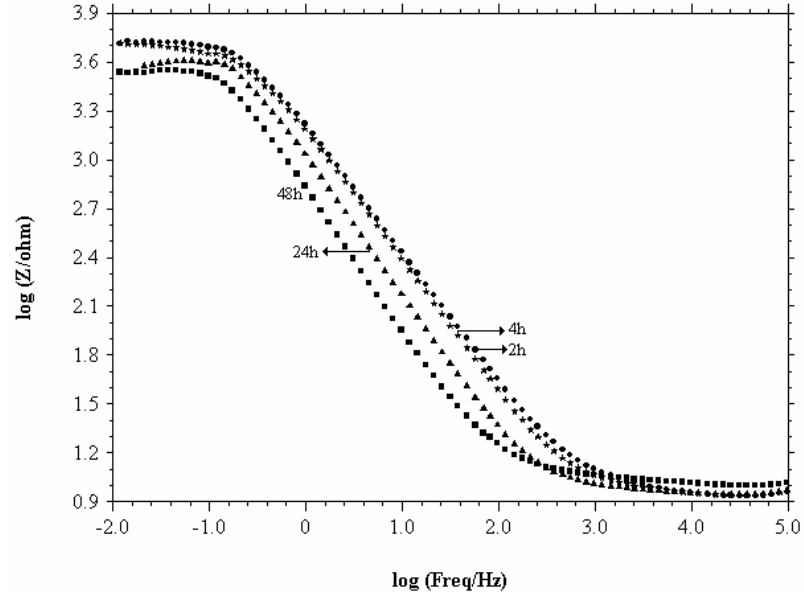
Şekil 5.17. PÇ/PANi/PT elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri

Şekil 5.18. ve Şekil 5.19.'da 0,5 M HCl içerisinde PÇ/PT/PANi elektrotun sırasıyla zamana bağlı elde edilmiş Nyquist eğrileri ile Bode çizimlerinin log Z-log Frek eğrileri verilmektedir. Elde edilen bu eğriler Şekil 5.16. ve Şekil 5.17.'de PÇ/PANi/PT elektrot için verilen eğriler ile benzer özelliktedir. Korozyon direnci ile orantılı olan R_p

değerleri Nyquist çizimlerinden elde edilmiş yarım dairenin çapından hesaplanıp Çizelge 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.18. PÇ/PT/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki Nyquist eğrileri



Şekil 5.19. PÇ/PT/PANi elektrot için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma sürelerindeki log Z-log Frek eğrileri

Çizelge 5.2. PÇ/PANi/PT ve PÇ/PT/PANi elektrotları için 0,5 M HCl içerisinde farklı daldırma süreleri sonunda elde edilen E_{kor} , R_p ve % İE değerleri

Elektrotlar	t (saat)	R_p (Ω)	% İE	I_{kor} (A/cm^2)	E_{kor} (V)
Kaplanmamış	2	500	-	0,052	-0,411
PÇ/PANi/PT	2	5500	90,9	0,0095	-0,275
	4	4500	88,8	0,0116	-0,292
	24	4250	88,2	0,0122	-0,296
	48	3200	84,4	0,0163	-0,317
	96	2400	79,2	0,0217	-0,349
	165	2000	75,0	0,0260	-0,352
	262	900	44,4	0,0580	-0,369
	PÇ/PT/PANi	2	6000	91,7	0,0087
4		5000	90,0	0,0104	-0,301
24		4500	88,8	0,0116	-0,302
48		4000	87,5	0,0130	-0,339
96		3200	84,4	0,0160	-0,339
165		2700	81,5	0,0193	-0,342
262		2100	76,2	0,0250	-0,344

BÖLÜM 6

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

PANi ve PIANi filmlerinin iki farklı kombinasyonları PÇ yüzeyinde asetonitril içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ikili polimerlerin 0,5 M HCl ortamında PÇ'yi korozyona karşı koruyucu özelliğe sahip oldukları saptanmıştır.

PANi/PIANi ve PIANi/PANi ikili filmlerinin korozyon performansları karşılaştırıldığında PANi/PIANi filmlerinin PIANi/PANi filmlerinden çok daha iyi olduğu saptanmıştır.

PÇ üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen PANi/PIANi ve PIANi/PANi ikili kaplamaların 316-paslanmaz çeliği 0,5 M HCl ortamında korozyondan koruma; pasifleştirme ve engel filmi oluşturma etkilerinden kaynaklanmaktadır.

PANi/PT ve PT/PANi çift kaplamalarının çeliği korozyona karşı anodik olarak korudukları bulunmuştur. Filmlerin anodik koruma etkisi demirin anodik çözünme reaksiyonunu yavaşlatmasından kaynaklanmaktadır.

PANi/PT ve PT/PANi kaplamalarının korozyon performansları karşılaştırıldığında, PT/PANi kaplamasının PANi/PT kaplamasına göre biraz daha iyi olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahmad, N. and MacDiarmid, A.G., 1996, Synth. Met., 78, 103 p.
- Aksüt, A.A., 1982, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, 21, 18 s.
- Andion, L.G., Garces, P., Lapuente, R., Vazquez, J.L. and Cases F., 2002, Corros. Sci., 44, 2805 p.
- Bazzaoui, M., Bazzaoui, E. A.; Martins, L. and Martins, J.I., 2002, Synth. Met., 128, 103 p.
- Bereket, G. ve Yurt, A. 2002, (Editörler), VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Osmangazi Üniversitesi Basımevi: Eskişehir, 1.
- Bockris, J.O. ve Reddy, A. K.N., Modern Electrochemistry, Plenum: New York, 622, (1976).
- Brumbaugh, D., 1999, Spotlight on technology: metal passivation and ennoblement using conductive polymers; AMPTIAC, 3, 1 p.
- Cape, T.W., 1987, Phosphate conversion coatings; ASM Handbook; Library of Congress; USA, 13, 383 p.
- Cattarin, S., Doubova, L., Mengoli, G. and Zotti, G., 1988, Electrochim. Acta, 33, 1077 p.
- DeBerry, D.W., 1985, J. Electrochem. Soc., 132, 1022 p.
- Desbene-Monvernay, A., Lacaze, P.C., Dubois, J.E and Cherigui, A., 1987, J. Electroanal. Chem., 216, 203 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Fernandes, E.G., 1985, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24, 353 p.
- Fontana, M.G., 1986, Corrosion Engineering; McGraw-Hill: New York.
- Korinek, K.A., 1987, Chromate conversion coatings; ASM Handbook; Library of Congress; USA, 13, 389 p.
- Marek, M.I., 1987, Thermodynamics of aqueous corrosion; ASM Handbook; Library of Congress; USA, 13, 18 p.
- Nicholson, R.S. and Shain, I., 1964, Anal. Chem., 36, 706 p.
- Pekmez, N., 1992, İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 113 s.
- Petitjean, J., Aeiyaç, S., Lacroix, J.C. and Lacaze, P.C., 1999, J. Electroanal. Chem., 478, 92 p.
- Pourbaix, M., 1973, Lectures on Electrochemical Corrosion, 299-302.
- Sazou, D. and Georgolios, C., 1997, J. Electroanal. Chem., 429, 81 p.
- Şahin, Y., 2000 “Doktora Tezi”, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Şahin, Y., Perçin, S. ve Özkan, 2003, G., J. Apl. Polym. Sci., 89, 1652 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Townsend, H.E. and Hart, R.G., J 1984, Electrochem. Soc., 131, 1345 p.

Üneri, S., 1984, Korozyon İnhibitörlerinin Prensipleri ve Pratiği, SEGEM: Ankara,.

Üneri, S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, Poyraz Ofset: Ankara,.

Yurt, A., 2000 ‘‘Doktora Tezi’’, OGU, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Zarras, P., Anderson, N., Webber, C., Irvin, J. A., Guenther and Stenger- Smith, J. D., 2003, Rad. Phys. Chem., 68, 387 p.