

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK
POLİANİLİN KAPLAMA VE NİKEL KAPLAMA ÜZERİNE
POLİANİLİN KAPLAMANIN 304 ÇELİĞİN KOROZYON
DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Uğur ÖZTÜRK

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2009

Bu tez çalışması 07-FENED-22 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİANİLİN
KAPLAMA VE NİKEL KAPLAMA ÜZERİNE POLİANİLİN KAPLAMANIN
304 ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Uğur ÖZTÜRK

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2009

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ danışmanlığında
Uğur ÖZTÜRK tarafından hazırlanan

ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİANİLİN KAPLAMA VE NİKEL KAPLAMA ÜZERİNE POLİANİLİN KAPLAMANIN 304 ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri

uyarınca

...../...../200.....

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Doç. Dr. Hüseyin ENGİNAR	
Üye	Doç. Dr. Şükrü TAKTAK	
Üye	Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ	

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİANİLİN KAPLAMA VE NİKEL KAPLAMA ÜZERİNE POLİANİLİN KAPLAMANIN 304 ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Uğur ÖZTÜRK

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

Bu çalışmanın amacı; 304 çeliğin korozyon karakteristiklerini Tafel ekstrapolasyonu, lineer polarizasyon ve elektrokimyasal impedans yöntemleri ile belirlemektir. İletken polimer olan polianilin (PANI) elektrokimyasal siklik voltametri yöntemiyle çelik yüzeyinde sentezlenmiştir. Watt banyosu kullanılarak çelik yüzeyi elektrokimyasal olarak nikel ile kaplanmıştır. Ek olarak nikel kaplı çelik elektrot üzerine elektrokimyasal siklik voltametri yöntemiyle PANI sentezlenmiştir. Tekli ve ikili kaplamaların çeliğin korozyon direnci üzerine etkisi 0, 48, 120 ve 168 saatlik zaman dilimlerinde % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl ortamlarında incelenmiştir. Kaplamasız, PANI, Ni + PANI kaplı çeliğin yüzey morfolojisi SEM-EDX ile incelenmiştir. Yüzeyde sentezlenen polianilin FTIR spektrumu kullanılarak analiz edilmiştir. Yüzeyde oluşan film kalınlıkları optik mikrometre ile ölçülmüştür. Çiftli kaplama (Ni + PANI), tekli kaplama (PANI) ya göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin ortamında elde edilen siklik voltamogramlar çelik yüzeyinde PANI kaplandığını göstermiştir. PANI' nin oluşum reaksiyonu otokataliktir. PANI çelik yüzeyinde oksit oluşumunu desteklemektedir. 1 N NaOH ve 1 N HCl ortamlarında Ni + PANI kaplama, PANI kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. % 3,5 NaCl ortamında ise PANI kaplama 48 saat ve 120 saatte, Ni + PANI kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. Ni + PANI kaplama ise 0 ve 168 saatte PANI kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. 1 N HCl ve 1 N NaOH ortamlarında Ni + PANI kaplı çeliğin korozyon akımı PANI kaplamanın korozyon akımından küçüktür. 1 N NaOH ortamında PANI kaplı çelikte korozyon akımı zamanla azalmıştır. SEM-EDX analizleri Ni + PANI kaplı yüzeyin daha homojen ve gözeneksiz olduğunu göstermiştir. Bu elektrokimyasal deney sonuçları ile de uyumludur.

2009, 99 sayfa

Anahtar kelimeler: İletken polimer, Polianilin, Korozyondan koruma.

ABSTRACT

Msc. Thesis

THE INVESTIGATION OF EFFECT OF POLYANILINE COATING SYNTHESIZED AS ELECTROCHEMICAL AND THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF POLY ANILINE COATING ON NICKEL ON 304 STEEL CORROSION BEHAVIOUR

Uğur ÖZTÜRK

**Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

The aim of this study is to determine the corrosion characteristics of 304 steel by the methods of Tafel extrapolation, linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The polyaniline (PANI), which is a conductive polymer, is synthesized on the steel surface by the way of electrochemical cyclic voltammetry method. The steel surface is covered with nickel as electrochemical Watt's bath. Additionally, PANI is synthesized on the steel electrode covered with nickel by the method of electrochemical cyclic voltammetry method. The effect of single and double coats of steel on corrosion resistance is examined in 3.5 % NaCl, 1 N NaOH and 1 N HCl solutions for the time zone of 0, 48, 120 and 168 hours. The surface morphology of steel, which is uncovered, is examined by SEM-EDX and the PANI one is also examined in the same way. And the one covered with Ni + PANI is examined in the same way too. The synthesized polyaniline on the surface is analyzed by FTIR spectrum. The film thickness occurred on the surface is measured by optic micrometer. Double coatings (Ni + PANI) has showed better corrosion resistance than single coating (PANI). The cyclic voltammograms obtained in 0,3 M oxalic acid + 0,1 M aniline solution shows that there is PANI coat on steel surface. The reaction occurrence of PANI is autocatalytic. PANI supports the oxide formation on the steel surface. Ni + PANI coatings in 1 N NaOH and 1 N HCl solutions has showed better corrosion resistance than PANI coating. On the other hand, PANI coating in % 3.5 NaCl solution has revealed better corrosion resistance than Ni + PANI coatings for 48 and 120 hours. However, Ni + PANI coatings has showed better resistance than PANI coating for 0 and 168 hours. The corrosion current of the steel covered with Ni + PANI in 1 N HCl and 1 N NaOH solutions is lower than the corrosion current of PANI coating. The corrosion current in the steel covered with PANI in 1 N NaOH solution has decreased in the course of time. SEM-EDX analyses have showed that the surface covered with Ni + PANI is more homogenous and compact. This result is also convenient with the electrochemical experiment results.

2009, 101 pages

Key Words : Conducting polymer, Polyaniline (PANI), Protection from corrosion

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamı yönlendiren, çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ' e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca laboratuvar imknı sağlayan tüm Kimya bölümü ğretim elemanlarına teŐekkürü bir borç bilirim.

Bu alışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birim' ince 07-FENED-22 nolu proje olarak desteklenmiştir. Bu nedenle Afyon Kocatepe niversitesi yetkililerine ayrıca teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam ve hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Uğur ÖZTÜRK
Haziran 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Korozyonun Tanımı	3
2.2 Demirin Korozyon Mekanizması	4
2.3 Demirin-Su Sistemi için Potansiyel-pH Diyagramı	7
2.4 Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri	9
2.4.1 Kütle Kaybı Yöntemi	9
2.4.2 Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	9
2.4.3 Lineer Polirizasyon Yöntemi	10
2.4.4 Alternatif Akım Empedans Ölçme Tekniği (Elektrokimyasal İmpedans)	11
2.5 İletken Polimerler	13
2.5.1 Anilinin Özellikleri	15
2.5.2 Anilinin Polimerleşme Mekanizması	19
2.5.3 Polianilin Sentezi	21
2.5.4 Polianilinin Elektrokimyasal Davranışları	23
2.5.5 Polianilinin İletkenliği ve İletkenliğine Etki Eden Faktörler	25
2.6 Literatür Özetleri	26
3. MATERYAL ve METOT	37
3.1 Kullanılan Elektrotlar ve Kimyasallar	37
3.2 Deneyde Kullanılan Cihazlar	38
3.3 Deneylerde Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler	39

3.3.1 Siklik Voltametri	39
3.3.2 Tafel Ekstrapolasyonu ve Lineer Polarizasyon Yöntemi	39
3.3.3 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	40
3.3.4 Yüzey Analizleri	40
3.3.5 FTIR Analizleri	41
3.3.6 Elektrokimyasal Nikel Kaplama Yöntemi	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1 Siklik Voltametri Bulguları	44
4.2 Tafel Ekstrapolasyonu ve Lineer Polarizasyon Bulguları	55
4.3 Potansiyodinamik İmpedans Bulguları	64
4.4 Yüzey Analiz Bulguları	80
4.5 FTIR Analiz Bulguları	86
5. SONUÇLAR	87
6.KAYNAKLAR	90
EKLER	
Özgeçmiş Sayfası	xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİ

1. Simgeler

β_a	Anodik Tafel eğimi
β_c	Katodik Tafel eğimi
R_s	Çözelti direnci
E_{ocp}	Açık devre potansiyeli
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
F	Faraday sabiti
\dot{I}_{kor}	Korozyon hızı
M	Metal
N	Söz konusu metalin çözeltiye geçme değeri
PH	pH değeri
R_p	Polarizasyon direnci
T	Sıcaklık
ΔE	Potansiyel farkı
ΔI	Akım farkı
Δt	Zaman aralığı
Δm	Kütle kaybı
θ	Kaplanma kesri

2. Kısaltmalar

PANI	Polianilin
DKE	Doygun kalomel elektrot
ECP	Elektro aktif iletken polimerler
FIS	Özdirenç spektroskopisi
HA	Harmonik analiz
EKP	Elektrokimyasal polimerizasyon
PA	Polikarboksilik asit
LSI	Langelier doygunluk indeksi
RSI	Ryznar kararlılık indeksi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
PADPA	p-aminodifenilamin
ZRA	Sfır direnç ammetry

ŞEKİLLER DİZİNİ

	SayfaNo
Şekil 2.1 Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler	5
Şekil 2.2 Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği	8
Şekil 2.3 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması	10
Şekil 2.4 Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması	11
Şekil 2.5 Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı	12
Şekil 2.6 Anilinin kimyasal yapısı	16
Şekil 2.7 Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin, ve pernigranilin)	17
Şekil 2.8 Polianilinin kimyasal yapıları	18
Şekil 2.9 Anilinin radikal katyonunun oluşumu ve anilin radikal katyonunun rezona yapıları	19
Şekil 2.10 İletken polianilinin oluşum mekanizması	21
Şekil 2.11 Polianilin ve yapısındaki su molekülü	25
Şekil 3.1 Deney elektrotu	37
Şekil 3.2 Deney düzeneği	38
Şekil 3.3 Korozyon hücresi	40
Şekil 3.4 Sem cihazı	41
Şekil 3.5 DC Güç Kaynağı	42
Şekil 3.6 Elektrokimyasal Ni kaplama ünitesi	42
Şekil 4.1 Platin için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar	44
Şekil 4.2 Platin için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar	45
Şekil 4.3 304 çeliği için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar	46
Şekil 4.4 304 çeliği için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar	47
Şekil 4.5 Platin için 0,3 M okzalik asit içerisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar (tarama hızı: 50 mVs^{-1})	48
Şekil 4.6 Pt için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar	49

Şekil 4.7 304 çelik için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar	50
Şekil 4.8 304 çeliği 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar	52
Şekil 4.9 Ni kaplı 304 çeliğin 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrası elde edilen voltamogramlar	54
Şekil 4.10 % 3,5 NaCl çözeltisinde 304 çeliği Tafel eğrileri	55
Şekil 4.11 1 N HCl çözeltisinde 304 çeliği Tafel eğriler	56
Şekil 4.12 1 N NaOH çözeltisinde 304 çeliği Tafel eğrileri	56
Şekil 4.13 % 3,5 NaCl çözeltisinde PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri	57
Şekil 4.14 1 N HCl çözeltisinde PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğri leri	57
Şekil 4.15 1 N NaOH çözeltisinde PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri	58
Şekil 4.16 % 3,5 NaCl çözeltisinde Nikel ve PANI kaplı 304 çeliğin Tafel Eğrileri	58
Şekil 4.17 1 N HCl çözeltisinde Nikel ve PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri	59
Şekil 4.18 1 NaOH çözeltisinde Nikel ve PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri	59
Şekil 4.19 Nyquist diyagramlar için uygun devre modeli	64
Şekil 4.20 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Nyquistik Diyagramı	65
Şekil 4.21 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Bode diyagramı	65
Şekil 4.22 1 N HCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Nyquist diyagramı	66
Şekil 4.23 1 N HCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Bode diyagramı	66
Şekil 4.24 1 N NaOH çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Nyquist Diyagram	67

Şekil 4.25 1 N NaOH çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Bode diyagramı	67
Şekil 4.26 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist Diyagramı	68
Şekil 4.27 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Bode Diyagramı	68
Şekil 4.28 1 N HCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı	69
Şekil 4.29 1 N HCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı	69
Şekil 4.30 1 N NaOH çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı	70
Şekil 4.31 1 N NaOH çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı	70
Şekil 4.32 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı	71
Şekil 4.33 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı	71
Şekil 4.34 1 N HCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı	72
Şekil 4.35 1 N HCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı	72
Şekil 4.36 1 N NaOH çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı	73
Şekil 4.37 1 N NaOH çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı	73
Şekil 4.38 Çıplak 304 çeliğinin EDX pikleri	80
Şekil 4.39 Ni kaplı 304 çeliğinin EDX pikleri	81
Şekil 4.40 PANI kaplı 304 çeliğinin EDX pikleri	81
Şekil 4.41 Nikel + PANI kaplı 304 çeliğinin EDX pikleri	82
Şekil 4.42 304 çeliğinin çıplak, PANI, Ni + PANI mikrofotografaları	84

Şekil 4.43 304 çeliğinin nikel ve Nikel + PANI kaplı SEM
mikrofotoğrafları.

85

Şekil 4.44 Polianilin'in IR spekturumu

86

ÇİZELGELER DİZİNİ

	SayfaNo
Çizelge 3.1 304 çeliğinin % (wt) kimyasal bileşimi	37
Çizelge 3.2 Elektrokimyasal Watt' s banyosu bileşenleri	43
Çizelge 4.1 % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri	60
Çizelge 4.2 1 N HCl çözeltisi içinde 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri	62
Çizelge 4.3 1 N NaOH çözeltisi içinde 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri	64
Çizelge 4.4 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin impedans değerleri	75
Çizelge 4.5 1 N NaOH çözeltisi içerisinde çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin impedans değerleri	78
Çizelge 4.6 1 N HCl çözeltisi içerisinde Çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin impedans değerleri	80
Çizelge 4.7 Yüzey analizi sonucunda elde edilen EDX piklerinin % atom Miktarları	83

1. GİRİŞ

Metal kaplamalar substratın korozyon direncini geliştirmek ve dekoratif ihtiyaçlara cevap verebilmek için sıklıkla kullanılmaktadır (Özyılmaz 2003). Çok çeşitli yüzey işlemler arasında elektroliz nikel kaplama, homojen olması, iyi korozyon ve aşınma direnci, elektriksel ve termal iletkenliği, iyi lehimlenebilirliği nedeniyle özel bir ilgi odağı olmuştur.

Farklı tip metalik ve polimerik kaplamalar otomotiv endüstrisinde çelik mekanik bileşiklerinin üçlü tribolojik davranışını geliştirmek için geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Rossi vd. 2003).

Normalde beton içinde demirin kullanım ömrü 60 yıl iken son yıllarda bu 10 ve 20 yıla kadar azalmıştır. Demirin korozyon direncini arttırmak için kaplamalar yapılmaktadır ve en çok tercih edileni polianilin (PANI)' dir (Saravanan vd. 2007).

Yüzey işlemleri ve epoksi kapsülü içeren kromat sık sık alüminyum alaşımının korozyon kontrolü için kullanılır. Fakat çevresel kaygılar ve kromatın kullanımının sağlık için elverişsiz etkileri sebebiyle kromata dayalı kaplamaların yerini alabilecek yöntemleri bulmak için yoğun bir çaba vardır. Elektroaktif iletken polimerler (ECPs) korozyona karşı kaplama sistemlerinin elemanı olarak önemli bir ilgi kaynağı olmaya devam etmektedir. ECP' ler iletken olmalarının yanında demir ve alüminyumun pozitif potansiyeli ile aktif indirgen maddelerdir (Gelling vd. 2001). İletken polimerler; elektriksel iletken fiberler ve tekstil yapıları, sensörler, elektrostatik boşaltım sistemleri, plastiklerin kaynak yapılması, elektromanyetik girişim kabuğu, toz ve bakterilere dayanıklı kıyafetler, data transferine uygun elbiseler ve kamuflaj için askeri uygulamalarda kullanılmıştır (Kowalski vd. 2007).

Çevresel düzenleme yasalarının sınırlaması nedeniyle ağır metal içeren boyaaların yerine primer bazlı iletken polimerler dikkat çekmektedir. İletken polimerlerin avantajları diğer geleneksel inhibitörler gibi düşük yoğunluk, termal ve kimyasal kararlılıklarıdır. (Alam 2009). PANI' nın yaygın olarak kullanım sebeplerinden biriside onun saldırgan çevreye

maruz kalan çıplak çelik yüzeyinde olduğu yerde homojen kaplama ile çelik yüzeyine iyice yapışması ve korozyonu önlemesi belirtilebilir.

Bu çalışmanın amacı; endüstride yaygın olarak kullanılan 304 çeliğin korozyon karakteristiklerini Tafel ekstrapolasyonu, lineer polarizasyon ve elektrokimyasal impedans yöntemleri ile belirlemektir. Çeliğin korozyon davranışını incelemek için elektrokimyasal siklik voltametri yöntemiyle polianilin çelik yüzeyinde sentezlenmiştir. Elektrokimyasal Watt banyosu kullanılarak çelik yüzeyi nikel ile kaplanmıştır. Bu tekli kaplamalara ek olarak nikel kaplı çelik yüzeyi polianilin ile kaplanmıştır. Tekli ve ikili kaplamaların çeliğin korozyon direnci üzerine etkisi 0, 48, 120 ve 168 saatlik zaman dilimlerinde % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl ortamlarında incelenmiştir. Çıplak, PANI, Ni + PANI kaplı çeliğin yüzey morfolojisi SEM-EDX ile incelenmiştir. Yüzeyde sentezlenen polianilin FTIR spektrumu kullanılarak analiz edilmiştir. Yüzeyde oluşan film kalınlıkları optik mikro metre ile ölçülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyonun Tanımı

Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme veya fiziksel çözünme sonucu bozunmasına korozyon denir (Üneri 1998). Metallerin çevreleriyle kimyasal olarak tepkimeye girip bozunmasına korozyon denir. Korozyon daha geniş anlamı ile katı maddelerde dıştan içe doğru ilerleyen bir aşınma olayıdır. Bir metallen korozyonu ise onun elementel halden çözülmüş ya da yüzey tabakası halinden bileşik hale geçmek için oluşan tepkimelerin tümüdür.

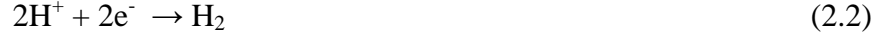
Bugün için korozyon kavramı sadece metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla bozunmaları için kullanılmaktadır. Endüstride kullanılan metaller doğadaki bileşiklerinden çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerle üretilir, ancak bütün metaller termodinamik yasalarına uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterir ki. Enerji ve emek sarf edilerek güçlkle elde edilen metaller doğal yapılarına çok kolay dönerler (Erbil 1984).

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletimi yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışında) veya küçük dış akımların etkisiyle yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur (Aksüt 1982).

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesi olup genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:



Korozyonda yürüyen değişik katodik reaksiyonlar vardır. Asitli ortamlarda;



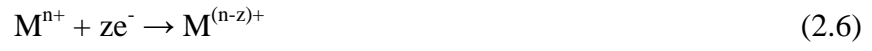
Nötr ve alkali ortamlarda ise, suyun indirgenmesi,



Oksijen indirgenmesi,



Metal iyonu indirgenmesi,



ve metal çökmesi reaksiyonundan oluşur.



2.2 Demirin Korozyon Mekanizması

Bir metal korozif ortama konulduğunda üç şekilde davranabilir; korozyona uğrayabilir, çözüldükten hiç etkilenmez (bağımsızlık) veya pasifleşebilir. Eğer korozyon meydana geliyorsa metalin çözüldüğü geçme olayı gerçekleşecektir. Bağımsızlık koşulu durumunda metal potansiyeli, metalin çözüldüğü geçmesini önleyecek kadar düşüktür. Pasifleşmede metalin potansiyeli, metalin üzerini koruyucu bir film tabakası oluşturacak kadar artar. Bu koruyucu film çevre ile direkt teması önlemektedir (Bayramoğlu 2000, Büyüksağış 2003).

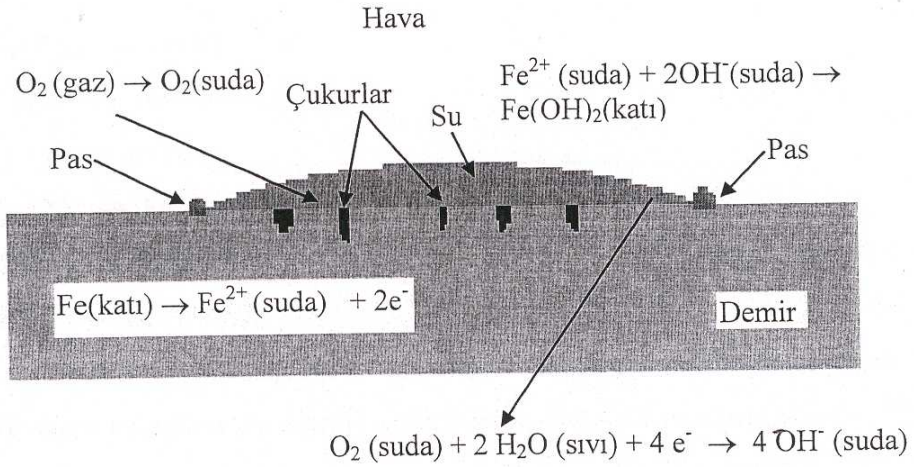
Demirin düşük sıcaklıklarda su buharı atmosferindeki korozyonu sulu korozyon iken;



Aynı metalin yüksek sıcaklıkta su buharındaki korozyonu kuru korozyondur.



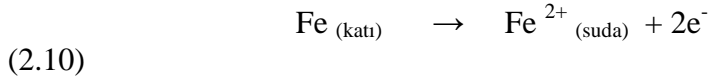
Şekil 2.1’de demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler verilmiştir.



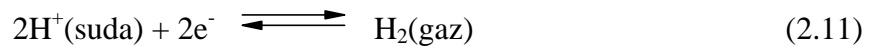
Şekil 2.1 Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler (Bayol 2005)

Demirin korozyonunda aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler meydana gelir;

Anodik tepkime:



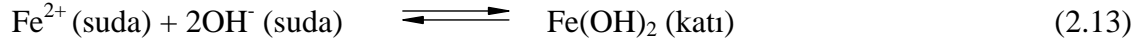
Oksijensiz ortamlarda katodik tepkime:



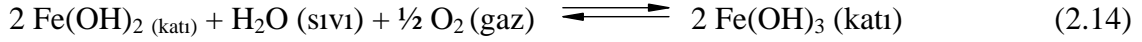
Oksijen içeren nötr veya hafif bazik ortamlarda katodik tepkime:



Tepkime sonucunda oluşan OH⁻ iyonları, Fe²⁺ iyonları ile demir(II) hidroksite dönüşür.



Demir (II) hidroksit,



Tepkimesi ile demir(III) hidroksite (hidratlaşmış demir(III) oksit Fe₂O₃ · xH₂O pas olarak bilinir) dönüşür. Ancak uygulamada demirin korozyonu, bu denli basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin, korozyonu sonucunda Fe²⁺, Fe³⁺, FeOH⁺, FeO₄⁻ çözünen iyonlarını ve FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ katı bileşiklerini verdiği bilinmektedir (Fine ve Beall 1990, Chang 1994).

Demirin çözünmesinde, metal yüzeyinde adsorplanmış iyonların ve su moleküllerinin önemli rol oynadığı literatürlerde vurgulanmıştır. Hidroksit ve klorür iyonlarının metalin çözünmesinde etkileri aşağıda verilen mekanizma ile açıklanır.

Hidroksit mekanizması;



Klorür mekanizması;





Hidroksit mekanizması, hidratize demir hidroksit oluşumunda, demirin çözünmesini katalizleyen aradaki adsorplanmış hidroksit iyonlarını kapsar. Yüzey aktif klorür iyonları varlığında, klorür ve hidroksit iyonları arasında yarışmalı bir adsorpsiyon söz konusudur. Klorür adsorpsiyonu, yüksek klorür ve düşük hidroksit derişimlerinde hidroksit adsorpsiyonundan daha kolay olmaktadır. Buna göre, demir yüzeyinde oksit tabakası bozulmakta ve korozyon hızlanmaktadır (Sato 1989).

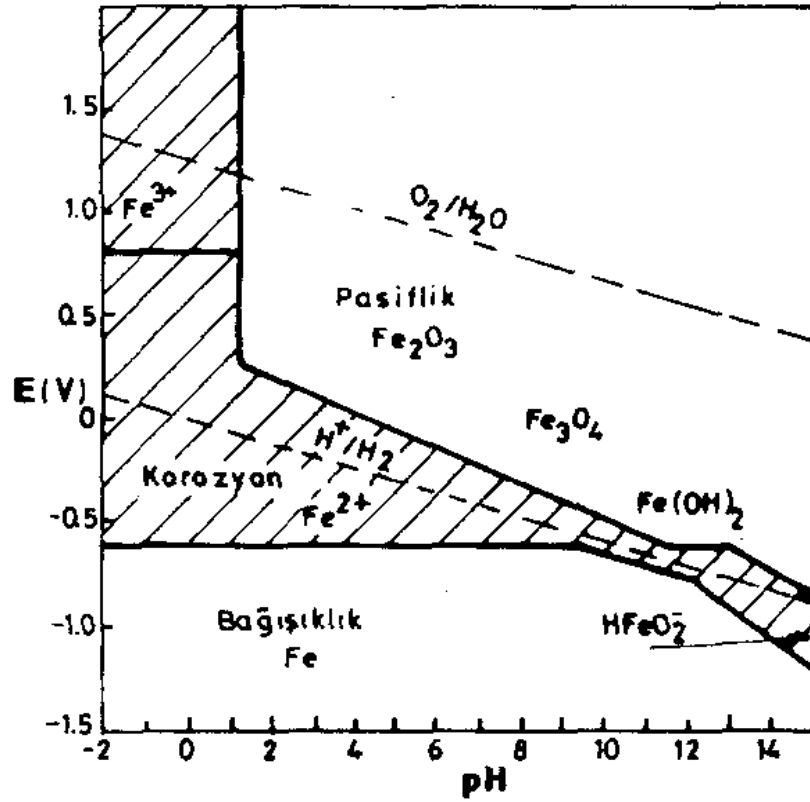
2.3 Demir-Su Sistemi İçin Potansiyel-pH Diyagramı

Elektrokimyasal tepkime için “potansiyel-iyon aktifliği” arasında Nernst bağıntısına göre bir ilişki kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden ifade edilir. Bu durumda “potansiyel-iyon aktifliği” yerine “potansiyel-pH” ilişkisinden söz edilir. Bir ortamda olması muhtemel birçok tepkime vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek için bir diyagram üzerinde göstermek gereklidir. İlk kez Pourbaix (1990) tarafından çizilen bu diyagramlara “Pourbaix diyagramları” ya da “potansiyel-pH diyagramları” denir. Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH’ ı elektrot potansiyeline karşı grafiğe geçirilmiştir (Pourbaix 1990). Demirin sulu ortamdaki korozyonu ve sonucunda oluşabilecek katı bileşikleri; Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 tür. Çözünen ürünleri ise Fe^{2+} , Fe^{3+} , HFeO_2^- , FeO_2^{2-} , EFOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, FeO^{2+} , FeO_3^{2-} , FeO_2^+ ve FeO_4^{2-} dir. Ancak FeO_4^{2-} kesin olarak kanıtlanamamıştır. Yukarıda oluşması olanaklı ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp,

$$\sum \mu_i = 0 \quad (2.21)$$

bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin derişimine bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır (Erbil 1984). Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil 2.2’ de gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH’ a bağlı olarak değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir için üç bölge vardır. Bunlar; bağışıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleridir. Değişik türler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların

oluştugu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştugu bölgeler ise pasiflik bölgesidir (Üneri 1998).



Şekil 2.2 Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği (Pourbaix 1990)

Görüldüğü gibi potansiyel ve pH' a bağlı olarak Fe^{+2} , Fe^{+3} , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 gibi değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır.

Pourbaix diyagramları metallerin korozyon hakkında yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar ve korozyon hızı hakkında hiç bilgi vermezler. Korozyon hızının ölçülmesi kinetik bir sorundur, korozyonun kinetiği bilinmelidir. Değişik yöntemlerle korozyon hızı ölçümleri yapılmalıdır.

2.4 Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim

zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmakta olup bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir (Erbil 1984). Korozyon hızını belirleme yöntemleri kütle kaybı yöntemi, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, gaz ölçüm yöntemi, harmonik analiz (HA), elektrokimyasal gürültü (EN) ve sıfır direnç ammetry (ZRA) v.s. şeklinde sıralanabilir (Heitz vd. 1983, Erbil 1984, Aksüt 1989, Üneri 1998)

2.4.1. Kütle kaybı yöntemi

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

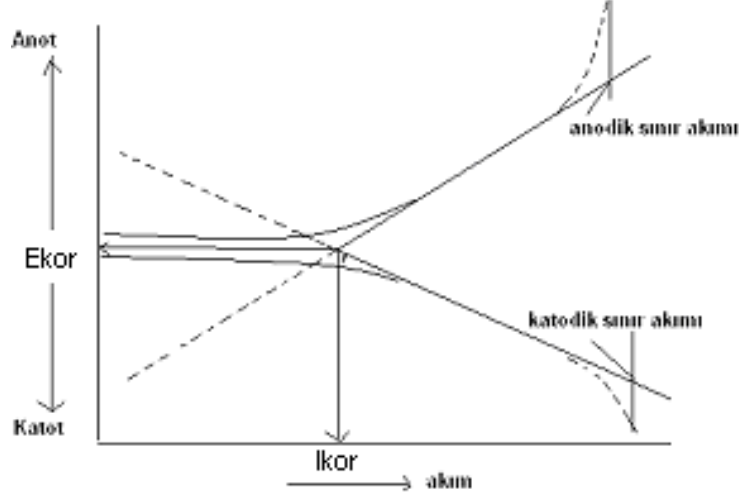
$$i_{kor} = \frac{\Delta m \cdot F \cdot n}{\Delta t \cdot M} \quad (2.22)$$

Burada Δm kütle kaybı, F Faraday sabiti, n söz konusu metalin çözeltiye geçme değeri, M metalin mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirir (Büyüksağış 2003).

2.4.2 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Kısa sürede gerçekleştirilen bu yöntem, tek bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline

ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir. Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması Şekil 2.3’de verilmiştir.



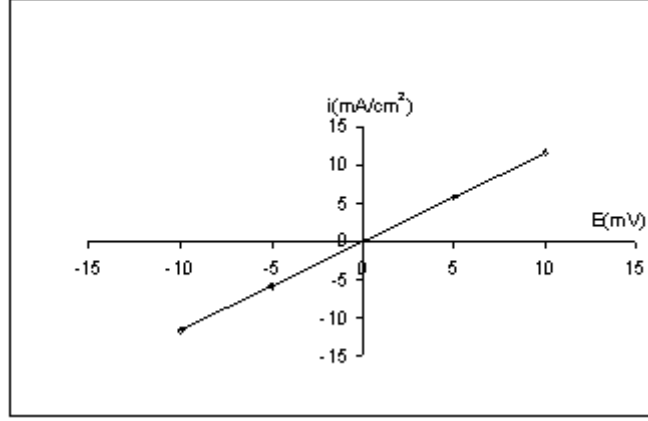
Şekil 2.3 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (Büyüksağış 2003)

2.4.3 Lineer polarizasyon yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern- Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı belirlenebilir.

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.23)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, β_a ve β_c ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin eğiminin ($\Delta I/\Delta E$) tersi ise R_p polarizasyon direncidir. Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması (Büyüksağış 2003)

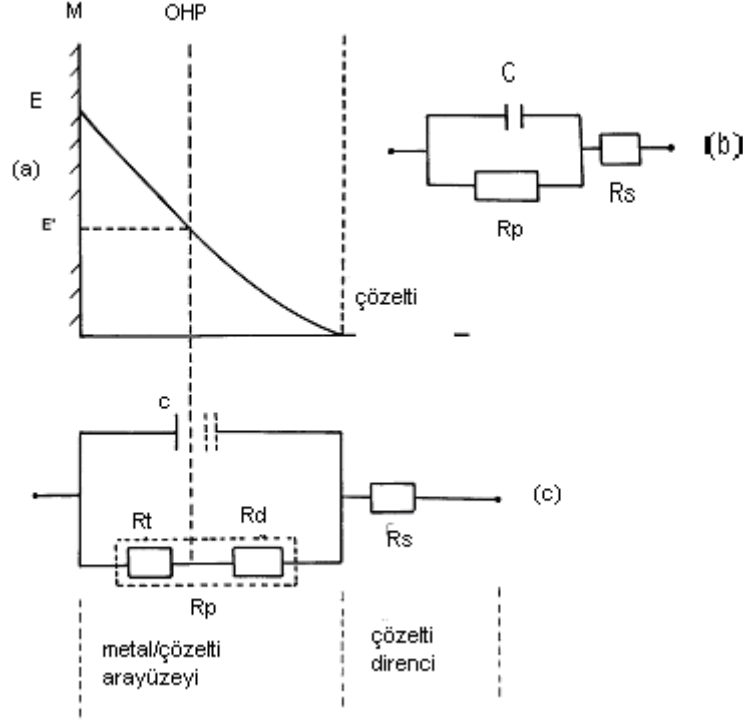
2.4.4 Alternatif Akım Empedans Ölçme Tekniği (Elektrokimyasal İmpedans)

Son yıllarda geniş kullanım alanı bulan alternatif akım empedans ölçme tekniği ile korozyon hızı belirlenebildiği gibi, kaplamaların korozyon direnci, dielektrik ölçümleri, elektroorganik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları saptanabilir. Elektrokimyasal empedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım ile impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılmakta olup yöntemin esası aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Şekil 2.5’de Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları verilmiştir. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabakanın (Şekil 2.5.a) C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak şekil 2.5.b’deki elektronik eşdeğer devre verilmektedir. Şekil 2.5.b’deki devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + jWCR_p} \quad (2.24)$$

(2.11) bağıntısında R_s çözelti direncini, W alternatif akım frekansını ($W=2\pi r$) göstermektedir ve $j=(-1)^{1/2}$, dir. (2.11) bağıntısının düzenlenmesi ile,



Şekil 2.5 Metal/çözelti arayüzündeki potansiyel dağılımı (a. şematik) ve ara yüzün elektronik eşdeğeri olan devre şemaları, (b. kabul edilen şema, c. önerilen yeni şema).

Şekil 2.52de; M:metal, E:metalın elektrolit içindeki potansiyeli, E^1 : zeta potansiyeli, OHP: Dış Hemholtz tabakası, C: Çift tabakanın kapasite eşdeğeri, R_t : Yük transfer direnci, R_p : Polarizasyon direnci, R_s : Çözelti direncidir.

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (WCR_p)^2} - j \frac{WCR_p^2}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.25)$$

bağıntısı elde edilir. Son bağıntının sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedans (Z'), son terim ise kompleks impedans (Z'') olarak tanımlanmaktadır. (2.25) bağıntısının sağ tarafındaki terimlerini,

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.26)$$

$$Z'' = -\frac{WCR_p^2}{1 + (WCR_p)^2} \quad (2.27)$$

olarak yazıp (2.26) ve (2.27) bağıntıları arasında W yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (2.28)$$

(2.15) bağıntısının ifade ettiği geometrik şekil, Şekil 2.5' de gösterilmiştir. Şekil 2.5' den kolayca görülebileceği gibi (2.26) eşitliği yardımıyla,

$$R_s + R_p = \lim_{W \rightarrow 0} (Z') \quad (2.29)$$

$$R_s = \lim_{W \rightarrow \infty} (Z') \quad (2.30)$$

bağıntıları yazılarak kompleks diyagramdan çözelti direnci (R_s) ile polarizasyon direncini (R_p) belirlemek olanaklı olmaktadır.

2.5 İletken polimerler

Genellikle polimerler yalıtım maddeleri olarak düşünülür ve elektriksel iletkenlik göstermeleri istenmez. Polimerlerin az miktarda elektriksel iletkenliğe sahip olmaları zayıfça bağlı protonlarla açıklanır. Son yıllarda ise polimerik sistemlerin iyonik iletkenlik özelliklerinin yararlanmaya yönelik çalışmalar artmıştır (Joseph 2005).

Elektrokimyasal olarak polimer filminin gelişiminin kinetiğinin anlaşılması en önemli konudur. Platin üzerinde anilinin oksidasyonu otokatalitik bir prostestir. Spesifik etkileşmeler, çekirdekleşmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişimin) gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonun genellikle iki ya da daha çok aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. PANI için ilk olarak potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu PANI odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200 nm kalınlığında sıkı bir katman olduğu ortaya çıkarılmıştır. İleriki aşamalarda ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincir tek boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinde polimer çözeltisi ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanı yoğunluğu azalır. Yani film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken) gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi (sıklığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilgilidir. 1 mol anilinin polimerizasyonu için yaklaşık 2 mol elektron harcanması gerekir. Film oluşum hızı da anilin derişimine göre 1. derecedendir (Inzelt 2000). Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş PANI (pernigranilin formu)' in hidrolizi sonunda polimerin bozulması önlenabilir. Bozunma prosesi benzer şekilde tüm polimer için düşünülebilir. Ancak elektrokimyasal olarak kontrol edilebilir ve önlenir. Eğer koşullar dikkatlice optimize edilmezse genellikle iletken ve elektrokimyasal aktiviteye sahip bir kısım ve aktif olmayan ve iletken olmayan bir kısım içeren karma bir materyal elde edilir. Düşük akım yoğunluklarında, iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin yapısı iletkenliği etkiler. İki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksektir ve sıcaklık değişiminden çok etkilenmez. İletkenliğin sıcaklıktan etkilenmemesi de özellikle pratik amaçlı uygulamalarda istenilen bir durumdur. Bu yapı üzerine yapılan çalışmalar iletken iki boyutlu yapının odacıklarının bir tünelleme engel gibi davranan kısa tek boyutlu zincir kısımları ile birbirine bağlantılı olduğunu göstermiştir. Bir iğne şeklinden bir çembere kadar değişik elektrot konfigürasyonları kullanılarak çok özel yapıda polimer filmler elde etmek mümkündür.

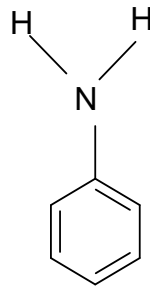
Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştiğinde sadece iletkenliği değil, renk gibi başka özellikleri de değişir. Rengin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi bir çok pratik

uygulamada yararlanabilecek bir özelliktir. Bu değişimin hangi durumda (redoks prosesinin mekanizması, doğasının açıklanması) gerekleştii ğemen her durumda en önemli konudur. İletken polimerlerin uygulamaları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- a) İletken polimerlerin materyal olarak kullanılmaları
- b) İnce tabaka oluşturma ve iletken materyalleri mikro yapılandırma çalışmaları
- c) Enerji teknolojisi
- d) Elektroluminisans ve elektrokromik cihazlar
- e) Membran ve iyon değişimi prosesleri
- f) Korozyonu önlemeye yönelik çalışmalar
- g) Sensörler

2.5.1 Anilin Özellikleri

Anilin en basit aromatik amindir. Kaynama noktası 184,4 °C (101,3 kPa), erime noktası -6,3 °C' dir. (Lawrence vd. 1985). Anilin zayıf bir bazdır. ($K_b=3,8.10^{-10}$). Bunun nedeni azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftinin kısmen aromatik halkayla paylaşılmasından, yani ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin benzen halkasının π -orbitalleri ile girişim yapmasıdır. Anilinde, azot atomu, bağlı olduğu halkadaki karbon atomundan daha elektronegatif olduğu için elektronlar sigma bağı üzerinden kendine doğru indüktif olarak eker. Bunun yanında sp^3 hibritleşmesi gösteren azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti polarize olur. Bu nedenle $-NH_2$ grubu halkayı belirgin bir şekilde aktifleştirir. şekil 2.6' da anilin molekülünün kimyasal yapısı verilmiştir.

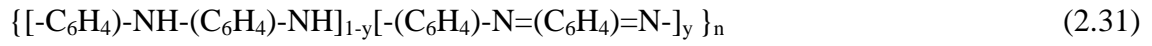


şekil 2.6 Anilin kimyasal yapısı

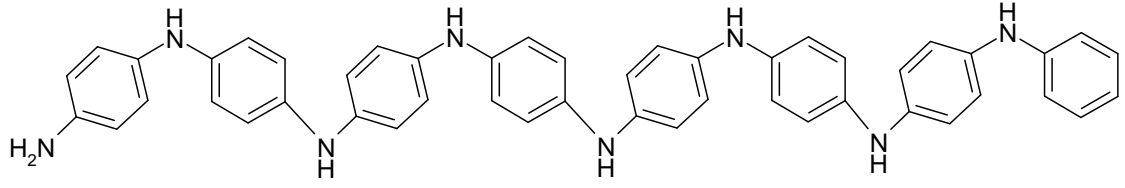
Anilin ve anilinin çeşitli türevleri elektrokimyasal olarak polimerleşebilmektedir. Bu polimerler elektrokimyasal yükseltgenme ile elektrot yüzeyini kaplayan ince filmler şeklinde elde edilmektedir (Snauwaert vd. 1987).

Syed ve Dineson (1991), (PANI)'nın ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edildiğini belirtmişlerdir. Bu şekilde elde edilen her ürün içinde "anilin siyahı" terimi kullanılmıştır.

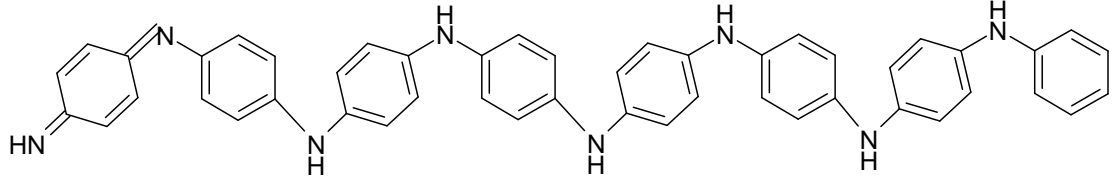
Porter vd. (1991)'nin bildirdiğine göre PANI'nın yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.



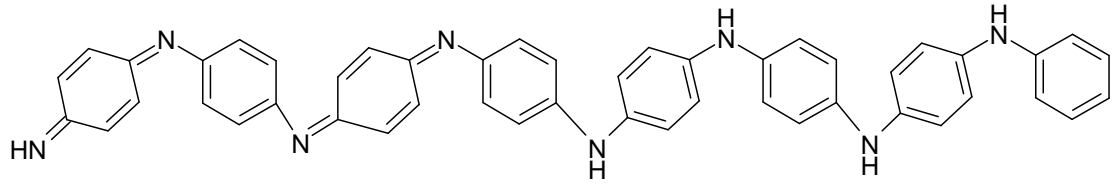
Polianilin tamamen indirgenmiş formu ($y=1$) leucoemeraldine, tamamen yükseltgenmiş formu ($y=0$) pernigraniline ve %50 yükseltgenmiş yapı (Pan-EB) emeraldin olarak adlandırılmış ve $0 < y < 1$ olduğunda bu yapıların poli-p-fenilen amin/iminler olduğu polimerin yükseltgenmesiyle imin formunun oransal ağırlık kazandığı belirtilmiştir. (Wan ve Yang 1995). Burada n ise polimerleşme derecesini gösterir. Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali Şekil 2.7'de verilmiştir.



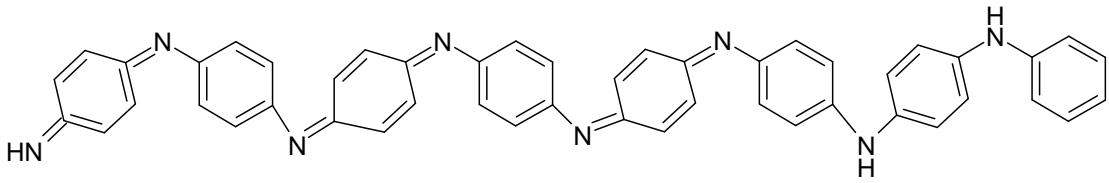
Leucoemeraldin



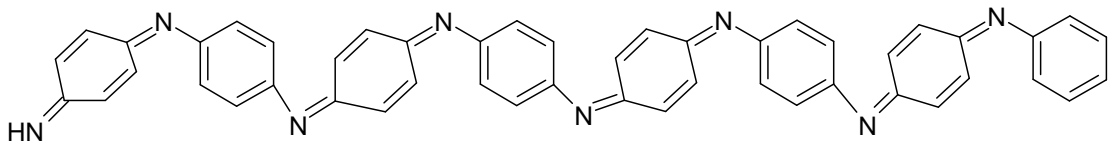
Protoemeraldin



Emeraldin



Nigranilin

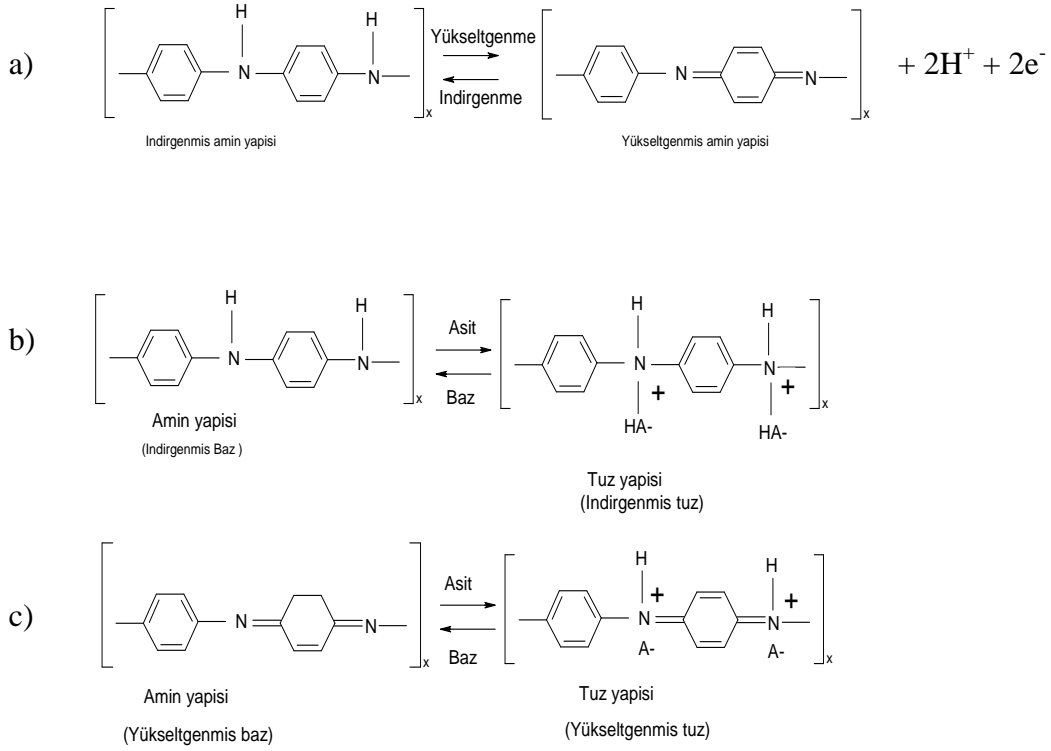


Pernigranilin

Şekil 2.7 Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin, ve pernigranilin (Gren vd. 1912)

Polianilinın kimyasal yapıları Şekil 2.8’de verilmiştir. PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül ağırlığında elde edilebilir. Başlıca iki temel birim içerir. Bunlardan birincisi tekrarlanan birimi iki benzoid halka içeren tamamen indirgenmiş

yapı (Şekil 2.8 b) ve diğeri tekrarlanan birimi bir benzoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş yapıdır. (Şekil 2.8 c), (Şekil 2.8 a)' da görüldüğü gibi tamamen indirgenmiş yapının tamamen yükseltgenmiş yapıya dönüşmesi için proton ve elektron kaybı gerekir. Her iki yapıda da tekrarlanan birimdeki azot atomlarını ikisinden biri ya da ikisi polimer çözeltisini pH'sına bağlı olarak protonlanabilir. Huang vd. (1986) baz yapısını amin, protonlanmış yapıyı ise tuz olarak adlandırmışlardır (Şekil 2.8 b, Şekil 2.8 c).



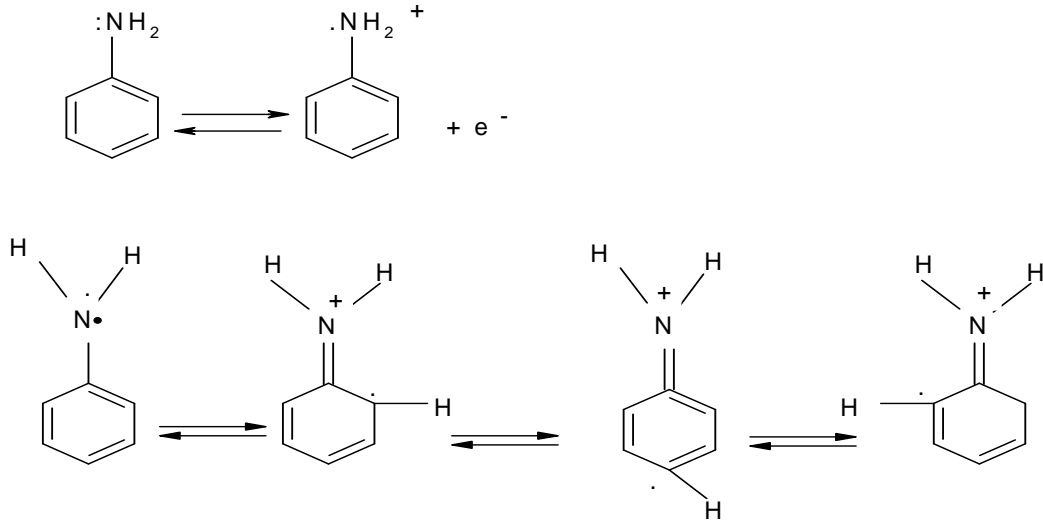
Şekil 2.8 Polianilinin kimyasal yapıları

PANI 'nın adlandırılmasında eski adlandırmalar temel olarak alınmış sadece önceki adlandırmanın önüne "poli" öneki getirilmiştir. Mesela eski "emeraldin" terimi yerine şimdi "poli-emeraldin" terimi kullanılmaktadır.

2.5.2 Anilin Polimerleşme Mekanizması

Polianilin ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunluğu anilin polimerizasyon mekanizmasının aydınlatılmasına yöneliktir. Bunun nedeni yükseltgenme basamaklarındaki metaryalin yapısı, redoks mekanizması, elektronik ve iyonik iletme mekanizması, doping iyonlarının, protonların ve solvasyonun rolünün ne olduğu konusundaki soruların tam olarak anlaşılabilmesidir.

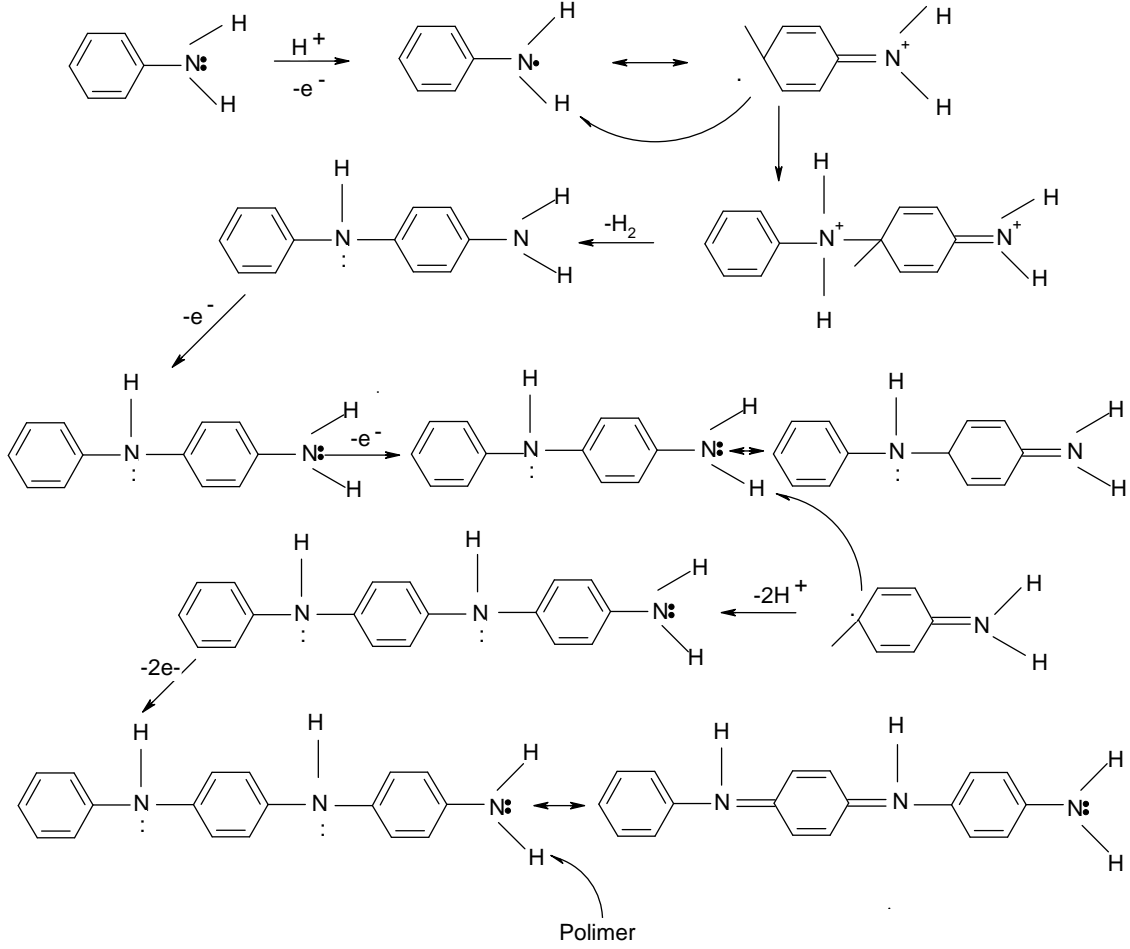
Anilin radikal kationunun oluşumu ve anilin radikal kationunun rezonans yapıları Şekil 2.9'da verilmiştir. Polianilin oluşum reaksiyonunda ilk basamak anilin moleküllerinin yükseltgenerek radikal kation oluşturmasıdır (Şekil 2.9). Bu radikal kationun oluşumu ortamın pH'ından bağımsızdır (Genies vd. 1990). Polianilin sentezinde kullanılan birçok yöntem, değişik özellikte ve yapıda ürünler meydana getirmektedir. Polimerizasyon işleminde genellikle, monomerin radikal bir kationu, bir diğer radikal kationla iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan gerilimde, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunları anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal kationuyla tepkimeye girerler.



Şekil 2.9 Anilin radikal kationunun oluşumu ve anilin radikal kationunun rezonans yapıları

Mohilner vd. (1962), asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin infrared çalışmalarındaki özelliklerin direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır. Elde ettikleri deneysel bulgulara göre, anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenil-aminin bir ara ürünü olarak oluşmasını önermişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Asetonitril-pridin gibi bazik bir ortamda anilinin polimerizasyon mekanizması, daha önce asidik ortamda önerilen mekanizmaya oldukça benzemektedir. Genelde polianilin oluşumu için ve uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 2.10' da verilmektedir .

Genies ve Tsitavis (1985) ve Syed ve Dinesan (1991)' ın bildirdiğine göre Mohilner vd. (1962); Bretienbach ve Heckner (1971); Hand ve Nelson (1974), anilinin elektro-polimerizasyonu için mekanizmalar önermişlerdir. Öneriler mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 2.10' da görüldüğü gibi üç farklı rezonans formu verir.



Şekil 2.10 İletken polianilin oluşum mekanizması

2.5.3. Polianilin Sentezi

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

a) Kimyasal Sentezi

Polianilin, başta amonyum persülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ olmak üzere potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), seryum sülfat $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, sodyum vanadat (NaVO_3), potasyum ferrisiyanür $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (HClO_4 gibi) ile anilinin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren

polianiline kondenzasyon yoluyla dönüşür (Syed ve Dinesan 1988). Bu yöntemin dezavantajı, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilemesidir (Syed ve Dinesan 1991). Substitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o-ve m- süstitüye anilinler, p- pozisyonundan kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Şekil 2.8' de her ne kadar p- ve o- pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, p- pozisyonunun daha kararlı dolmasıyla, genellikle p- pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken, çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin değişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.

b) Elektrokimyasal Sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Bunlardan birincisi; EKP tepkimeleri ile polimerleşmenin sonlanma ve başlama adımları iyi kontrol edilebilir. İkincisi ise; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Anilinin EKP' unda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler:

- 1) Sabit akım
- 2) Sabit gerilim
- 3) Gerilim taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

Sabit akım yöntemi; monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırmalı iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için yaklaşık 1 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda ise, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (Diaz ve Logan 1980). Öte yandan, Genies ve Tsitavis (1985) belirli potansiyeller arasına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde ettiklerini açıklamışlardır. Bu ince film indirgen ve yükseltgen haller arasında iletkenliği sağlar. Bu yöntemle elektriksel iletkenliği olan ve elektrot üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler elde edilebilir. Eğer bu film yükseltgenmiş haldeyse bunlar polianilin filmini gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yönlü anyonlar ile bu katyonların birleşmesi ile sağlanır. Söz konusu

olan zıt yönlü anyonlar, F^- (Genies ve Tsitavis 1985), Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} (Mermiliod 1987) ve BF_4^- (Macdiarmid vd.1985)' tir.

Anilin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En çok kullanılan anot platin ya da iletken camdır. Bunun yanında, Te, Cu ve Au gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camsi karbon, paslanmaz çelik ve n-tipi silikon kullanılmıştır. (Noufi vd. 1982). Al gibi metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için kullanılmaları tercih edilmez. Önceleri polianilin CH_3CN gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılmıştır.

Özetle; polianilin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunlardan en önemlisi, yöntemin güvenilir olmasıdır. Yine sonuçlar stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar (Özyılmaz 2004).

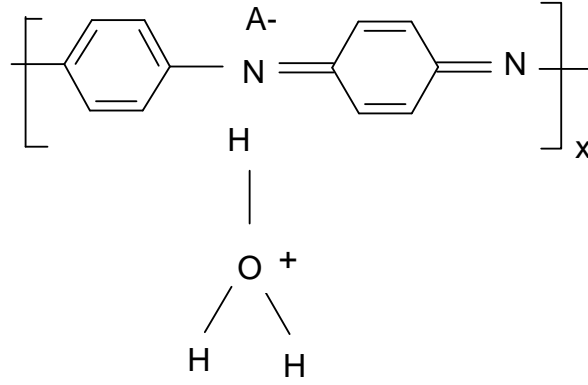
2.5.4 Polianilin Elektrokimyasal Davranışları

Potansiyel taramalı elektroliz yöntemi ile anilin yükseltgendiğinde, ilk döngüde + 0,70 V civarında anilin yükseltgenmesi gözlenir. Daha sonraki döngülerde elektrot yüzeyine kaplanan polianilin yükseltgenip indirgenmesine ait pikler ortaya çıkar bu davranış NH_4F/HF karışımı gibi özel sistemlerde bile hemen hemen aynıdır, polimere ait iki yükseltgenme ve iki indirgenme piki gözlenir. Sulu ortamdaki bu pikler daha yayvan ve asimetrik görünümlüdür. Polianilin filmi ile kaplanmış elektrotlar elde edildikleri ortamın ana çözeltilerine (sulu asitli ve NH_4F) daldırıldığında sadece yüzeydeki polianiline ait olan iki yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenmektedir. Bu piklerin leucoemeraldinin, önce katyon radikaline ve daha sonra emeraldine yükseltgenip, ürünlerin tekrar indirgenmesine ait olduğu önerilmiştir (Genies ve Tsitavis 1985, Mac Diarmid 1985, Pekmez 1992).

Bir çok araştırmacı sulu ortamda elektropolimerizasyon sırasında uygulanan gerilim, belli sınırları aştığında (+0,80 V ile +1,00 V) polianilinin bozunduğunu ileri sürmüşlerdir. Elektropolimerizasyon sırasında veya sonrasında oluşan bozunma ürünleri uygulanan gerilime bağlıdır. Çalışmacılar polianilin 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 (Syed ve Dinesan 1991). Sulu ortamda hazırlanan film, eğer sulu ortamda +1,00 V'dan daha yüksek gerilimlerde tutulursa, polianilin filmi bozunarak elektrot yüzeyinden tümü ile uzaklaşmaktadır. NH₄F/HF ortamında da +1,0 V'dan büyük gerilimlerde gözlenen bu bozunma, polianiline ait iki yükseltgenme-indirgenme piki arasında üçüncü bir yükseltgenme-indirgenme pikinin ortaya çıkması şeklinde gözlenmektedir. Bu da orta konumundan bağlanma sonucu fenazin oluşumu ile yorumlanmıştır (Genies ve Tsitavis 1988).

Spektral alışmalar sulu ortamda bozunma ürününün benzokinon olduğunu kanıtlarken, susuz ortamda (THF, asetonitril, D.M.F propilen karbonat, nitrometan) bozunma sırasında polimerin yapısında büyük bir kimyasal değişimin gözlenmediğini göstermiştir. Bu nedenle polianilin organik çözücülerdeki (susuz ortamda) bozunma mekanizmasına henüz bir açıklama getirilememiştir (Kabumoto 1988, Syed ve Dinesan 1991).

Ayrıca literatürde, sulu ortamda elde edilen polianilinin yapısında, ağırlıkça % 40 su bulunduğu ve bu suyun vakumda bile uzaklaştırılmadığı belirtilmiştir (Kitani vd. 1984). Polianilin ve yapısındaki su molekülü Şekil 2.11'de verilmiştir. Son çalışmalarda polianilinin yapısındaki suyun azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar ya da protonlarla hidrojen bağı meydana getirerek zincirler arasında hidrojen bağlı köprüler oluşturduğu önerilmiştir (Lubentsov vd. 1991).



Şekil 2.11 Polianilin ve yapısındaki su molekülü

Polianilinin yapısında bulunan su, pilin doldurulup boşalması sırasında hidroliz olup belli bir çevrim sayısından sonra tamamen kinona dönüşmesine yetecek kadar yüksek miktardadır ve bu yüzden polianilin elde edilmesi sırasında yapısında su tutma özelliği, hem sulu hem de susuz ortamda pil elektrotu olarak kullanılması durumunda önemli bir sorundur.

Pt elektrot yüzeyine kaplanmış polianilinin yükseltgenmiş türü olan pernigranilin polimerin oluşum tepkimesini katalizlediği, diğer bir deyişle belli bir film kalınlığından sonra polimerizasyon tepkimesinin otokatalitik bir tepkimeye dönüştüğü bulunmuştur. Sulu ortamda bu otokatalitik tepkimenin daha anodik gerilimlerde pernigranilin türü, kinon vererek parçalanması sonucu yavaşladığı belirtilmiştir.

2.5.5 Polianilinin iletkenliği ve iletkenliğine etki eden faktörler

Polianilinin iletkenliği elde edilmiş yöntemine bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Değişik çalışmalarda polianilin iletkenliği için $10^{-15} \text{ Scm}^{-1}$ ile 10 Scm^{-1} arasında değişen değerler ölçülmüştür (Genies vd.1990). Örneğin nötral veya fosforik asitli ortamda elektrokimyasal olarak elde edilen örneklerin iletkenliği $10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$ ile $10^{-15} \text{ Scm}^{-1}$ arasında değişirken, sulu sülfürik asitli ortamda elde edilen polianilin iletkenliği 1 Scm^{-1} ile 5 Scm^{-1} arasında değişmektedir. Aynı şekilde kimyasal olarak sentezlenmiş polianilin örneklerinin iletkenliği de büyük bir aralıkta değişmektedir.

İletkenlik metallerde sıcaklık artışıyla orantılı olarak azalırken, yarı iletkenlerde artmaktadır. Aynı doğrultuda polianilinın iletkenliği üzerine sıcaklığın etkisi de incelenmiştir. 5 K ile 300 K arasında değişen sıcaklıklarda iletkenliği ölçüldüğünde, polianilinın metalik karakterde olduğu görülmüştür (Lundberg vd. 1987, Javadi vd.1989).

Polianilinın katkılanması sonucu protonlanmış türler de oluşmaktadır. Bu nedenle polianilin iletkenliği üzerine protonlanmanın etkisi oldukça büyüktür ve iletkenliği protonlanmanın artışıyla birlikte $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$, den 1 Scm^{-1} , ye kadar değişebilmektedir.

Polianilinde yükseltgenme basamakları aktarılan elektron ve proton sayısına göre değiştiğinden bu polimer leucoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin gibi değişik yükseltgenme basamaklarında bulunan türlerin karışımından oluşmaktadır (Javadi vd. 1989).

Tümü ile indirgenmiş tür olan leucoemeraldin iletken olmadığı halde yükseltgenme ile oluşturulan emeraldinin ve leucoemeraldinin radikalik türlerinin oluşması ile iletkenlik sağlanır. Bu nedenle polianilinın çözeltideki direnci yüksektir ve gerilim arttırıldığında, yani film yükseltgendiğinde direnç düşer ve iletkenlik artar. Daha yüksek gerilimlerde ise iletkenliği sağlayan pozitif yüklü radikallerin yükseltgenip proton kaybetmesi sonucu, direncin yeniden arttığı gözlemlenmiştir.

Bunun yanında polianilinın yapısında bulunan indirgenmiş yapıdaki leucoemeraldin türünün iletken olmaması yani direncinin yüksek olması nedeniyle polianilinın yükseltgenme ve indirgenme pik gerilimlerinin daha yüksek değerlere kaydđı bilinmektedir (Gottesfeld vd. 1989).

2.6. Literatür Özetleri

Mohilner vd. (1962), sulu sülfürik asit çözeltisinde anilinın Pt elektrot üzerinde anodik yükseltgenmesinin serbest radikal mekanizması ile ilerlediği ve oluşan son ürünün oktamer emeraldin olduğu ileri sürülmüştür. Bu mekanizma başlangıçtaki yük transfer basamağının kinetik parametrelerinin ölçümüne dayanılarak teklif edilmiştir.

Diaz ve Logan (1980), önceleri toz olarak tanımlanan polianilin sabit potansiyelde elektroda zayıf bir şekilde tutunduğunu gözlemlemişlerdir. Döngü sayısının artırılmasıyla anilin elektrokimyasal yükseltgenmesinin sonucu olarak elektrot yüzeyinde elektroaktif polianilin filmler elde etmişlerdir. Polianilin filmlerinin sulu ortamda çok kolay elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonları verdiklerini ve çevre koşullarına dayanıklı olduklarını belirtmişlerdir.

Watanabe vd. (1989), yaptıkları çalışmada asidik ortamda anilin elektrokimyasal yükseltgenmesini şu mekanizma ile açıklamışlardır. Asidik ortamda anilin amin yapısının diimin yapısına yükseltgendiği ve diimin yapısının yükseltgenmesiyle de azot üzerinde bir radikal katyon oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu oligomer aminlerin radikal katyonlarının birleşmesi ile yükseltgenmiş yapı yani diimin yapısına sahip emeraldin yapısı elde edilmiştir.

Camalet vd. (2000), nötr elektrolitler içinde anilin platin yüzeyinde PANI film sentezlemişlerdir. Oluşan polianilin (PANI) filmlerin özellikleri, asidik ortamda elde edilenlere benzerdir. PANI filmler siklik voltametri veya galvanostatik yöntemler kullanarak oluşturulmuştur.

Zalewska vd. (2000), polipirol (Ppy) film asetonitril çözeltilerinden anodik polimerizasyon ile nikel elektrot üzerine sentezlenmiştir. XPS analizleri Ni^{+2} nin polimer zincirine kimyasal olarak bağlandığını göstermiştir. EIS yöntemi 10^5 - 10^{-2} Hz frekans aralığında metal/film/elektrolit sisteminde bu yeni malzemeyi karakterize etmek için çalışılmıştır. Dört veya üç ayrılabilir elementler içeren filmin AC cevaba film kalınlıklarına bağlıdır. Bu elementler nikel iyonlarının elektronik iletken polimerlerle birleşimine sebep olur;

- i) polimer redoks direnci (yüksek frekans cevabı) ihmal edilebilir değişikliktedir.
- ii) Orta frekanslarda AC signal için iletkenlik cevabının önemli derecede azaltılmaktadır.

- iii) AC signalin orta frekanslarında ve elektrot potansiyelinde ölçülen direnç arasında liner bağımlılık film içinde nikel varlığının sebep olduğu görülmüştür.

Sazou vd. (2001), birkaç halka yer değiştirmeli anilinlerin elektrokimyasal polarizasyonu pasifleştirilmiş demir yüzeyleri üzerinde incelenmiştir. İnce polimerik filmler siklik voltametri, potansiyostatik veya galvonastatik tekniklerle okzalik asit çözeltilerinden demir-disk elektrot üzerinde oluşturulmuştur. Polimerin elektro negatifliğini ve büyümesini iyi tanımlayan voltamogramlar her bir polimerik film döngüsünde gözlenmiştir. Sübstitüye polianilinlerin elektrokimyasal cevabı ve yüzey morfolojisi demir üzerinde sübstitüye edilmemiş polianilinde karşılaştırılarak karakterize edilmiştir. Yapışkan ve bağıl kararlı polimer filmler elde edilmiştir. Bu filmler sülfürik asit içinde yüzeyi pasif hale getirilmesi, demirin korozyonuna karşı koruyucu özellikler göstermiştir. Bu anti korozyon davranışı non-sübstitüye polianilinden daha zayıf olmasına rağmen polianilin ile güçlü benzerlikler göstermiştir.

Araujo vd. (2001), dop edilmemiş polianilin (PANI)'nın yumuşak çelik ve galvanize çelikler üzerinde antikorozyon özellikleri organik kaplamalar için kullanılan klasik bir yöntemle çalışılmıştır. Saf PANI ve PANI + epoksi üst kaplama elektrokimyasal impedans yöntemi ile toplam daldırma şartlarında izlenerek test edilmiştir. Substrat etkisi ve elektrolit bileşimi tartışılmıştır. Sonuçlar PANI'nın iyi benzer özellikleri göstermediği ve substrata yapışmasının oldukça zayıf olduğu gözlenmiştir. Hatta epoksi üst kaplama ile çok kötü performans göstermiştir.

Rajendra vd. (2002), Fe^{+2}/Fe^{+3} , hidrokinon/kinon ve ferrosiyaniür/ferrisiyaniür gibi pozitif potansiyellerde gerçekleşen redoks reaksiyonları nikel gibi platin olmayan bir metal yüzeyinde çalışılmadığından dolayı, polianilinin siklik voltametri ve amperometri teknikleri ile kaplanmış nikel yüzeyinde sentezlenmiştir. PANI kaplı nikel yüzeyinde meydana gelen Fe^{+2}/Fe^{+3} redoks reaksiyonunun pik akım yoğunluğu, derişim ve tarama hızının platin için elde edilenden daha büyük ve pik potansiyelinin PANI kaplı Ni elektrot için en küçük olduğu bulunmuştur. Ayrıca nikel yüzeyinde sentezlenmiş PANI film kalınlığının artması ile pik potansiyelinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Kilmartin vd. (2002), polianilin ve poli(o-metoksianilin) kaplamalar, 0,1 M monomer ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde siklik voltametri tekniği kullanarak 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon dayanımları ise HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde AC impedans tekniği kullanarak incelemişler ve her iki kaplamanın da polimer filmin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmişlerdir. Her iki kaplamada HCl içerisinde çukur korozyonunu önemli ölçüde azaldığını tesbit etmişlerdir.

Martyak vd. (2002), çelik yüzeyinde anilinin polimerizasyonuna okzalik asitin etkilerini siklik voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Kullanılan potansiyel tarama aralığında anilinin polimerizasyonundan daha önceki negatif potansiyelerde çelik yüzeyinin pasifleşmesi için Fe(II)-Fe(III) okzalat tabakalarının oluşması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu pasif tabakanın tarama hızına bağlı olduğunu ve bunun da sadece < 25 mV/s tarama hızında gerçekleşeceğini belirlemişlerdir. Bu yüzden çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmemesi durumunda polianilin kaplamanın iyi olmayacağını belirtmişlerdir.

Ding vd. (2002), yumuşak çelik üzerine kaplanmış polyaniline-thiokol rubber (PANI/TR) kompozit kaplamanın anti korozyon performansı yapay tuzlu ortamda ve HCl ortamında ilk olarak incelenmiştir. PANI/TR kompozit kaplamalar sulu olmayan çözeltide yumuşak çelik üzerine elektropolarimerizasyonla kaplanmıştır. PANI/TR kompozit kaplamanın bileşenleri EDS, XPS ve SEM kullanarak karakterize edilmiştir. Çalışmalar yüzey yapısının korozyon önleme yönünde olduğunu göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS sonuçları PANI/TR kompozit kaplamanın PANI kaplamadan daha iyi korozyon direnci gösterdiği tespit edilmiştir.

Martyak vd. (2003), anilin ve okzalik asit çözeltisinde alınan potansiyel tarama ölçümlerinden PANI film kaplanmadan önce elektrot yüzeyinin FeC₂O₄ tabakası şeklinde pasifleştiğini X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile tespit etmişlerdir. Elektrot anilin ve okzalik asit çözeltisinde 0,00 V' tan -0,50 ve gibi bir potansiyelde taranması durumunda çok düşük bir anodik akım yoğunluğu geçeceğinden dolayı okzalat tabakasının oluşması uzun süre gerekeceğini, -0,6 V' tan daha negatif değerlere gidildiğinde ise çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmeyeceğini belirtmiştir. X-Ray fotoelektron

spektroskopisi ölçümlerinden elektrot yüzeyindeki pasif tabakanın Fe^{+2} ve Fe^{+3} okzalit tabakalarının karışımından oluştuğu bulunmuştur.

Moraes vd. (2003), anilin içeren fosfat tampon çözeltilerinden paslanmaz çelik üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektropolimerzasyon farklı pH değerleri (1,7-2,2)' de fosfat tampon çözeltilerinden 50 mVs^{-1} de siklik voltametri ile incelenmiştir. Ana avantaj polimer/elektrolit ara yüzeyinde pH'ın kontrolü fosfat tampon çözeltisi kullanarak çok homojen film büyümesi desteklenmesi sağlanmıştır. Bu filmler kullanılarak kaplanmış paslanmaz çeliğin korozyon davranışı % 3 NaCl çözeltilerinde korozyon davranışı potansiyodinamik yöntemle incelenmiştir. Potansiyel daha soy değerlere kaymıştır. Yaklaşık 0,170 V civarında PANI kaplamalar çıplak yüzeyler ile karşılaştırıldığında paslanmaz ve yumuşak çelikler üzerinde polimer koruyucu tabakanın oluşumu için bir tasarı, ara tabakada fosfat tabakanın oluşumu ile desteklenmiştir.

Kraljic vd. (2003), PANI kaplamalar yumuşak ve paslanmaz çelik yüzeylerine sülfürik ve fosforik asit çözeltilerinde sentezlenmiş ve aynı çözeltileri korozyon çözeltisi gibi kullanarak polimer filmin korozyon dayanımını, zamana karşı açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal impedans spektroskopi ile incelemişlerdir. Fosforik asit çözeltisinde kaplanan elektrotun korozyon dayanımının sülfürik asit çözeltisinde kaplanan elektrota göre daha iyi olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca fosforik asitte kaplanan polimer filmin 0,1 M HCl çözeltisinde korozyon dayanım süresinin daha kısa olduğunu belirtmişlerdir.

Blackwood vd. (2003), PANI üzerine polipirol ve polipirol üzerinde polianilin sentezleyerek çeşitli kaplamalar hazırlamışlar ve bu kaplamaların yumuşak çeliğin korozyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla potansiyodinamik ölçümler ve AC impedans teknikleri kullanılmıştır. Yapay deniz suyunda yapılan testlerde elektrokimyasal yolla sentezlenen polipirol üzerinde yine elektrokimyasal olarak polianilin sentezleyerek oluşturulan kaplamanın geçirgenliğinin oldukça düşük olduğunu ve korozyona karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını belirlemişlerdir.

Kim vd. (2004), bu çalışmada iletken fiberler elde etmek için DOP edilmiş polianilin kullanılmıştır. Çalışmada amaç tekstil sanayinde ipliklerin iletken hale getirilerek tekstil sensörlerinde kullanılmasını sağlamaktadır.

İletken iplikler sentezleyip geliştirmek için iki yöntem geliştirilmiştir;

1. Erime iplik bükme prosesi
2. Kaplama prosesi

Birinci proses homojen yapı problemleri ve iletken maddelerin yapılması nedeniyle güvenli olmamıştır. PANI kaplı ipliklerin elektriksel direnci PANI çözeltisinin artmasıyla azalmıştır.

Joseph vd. (2005), proton değişim zarlı yakıt plakalarının hücre yakıtı işlemi gören ünitesinde korozyon sorun olmaktadır. İşlem ünitesinde oluşan metal oksit elektrik bağlantısında dirence neden olur ve metalin çözünmesi elektrot demeti zarının kirliliğine sebep olabilir. Bu problemler korozyona dirençli paslanmaz çelikle kaplı plakalar ve iletken katmanlarla çözülebilir. Bu çalışmada 304 paslanmaz çelik, polianilin ve polipirol ile elektrokimyasal bir şekilde kaplamıştır. Devirli voltametri yöntemi polimerizasyon reaksiyonları ve bu polimerlerin sentezlenmesi için kullanılmıştır. Bu polimerlerle kaplı paslanmaz çelik plakalar korozyon ve PEM yakıt hücre şartları altındaki kontakt direnç için test edilmiştir. Polimer kaplı çelikler gelişmiş korozyon direncini göstermiştir.

Özyılmaz vd. (2005), 1 µm nikel kaplı bakır üzerine PANI' nın elektrokimyasal sentezi yapılmıştır. PANI nötral ortam şartlarında siklik voltametri yöntemiyle sentezlenmiştir. (0,15 M anilin içeren sodyum okzalat çözeltisinde sentezlenmiştir). PANI kaplı ve kaplı olmayan elektrotların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltilerinde EIS yöntemiyle incelenmiştir. Nikel kaplama bakırın korozyon direncini arttırmıştır. Nikel kaplamanın kararlı oksit tabakaları bakır için etkin fiziksel koruma sağlamıştır. PANI üst kaplama uzun süreli periyotlar için bakır üzerine nikel kaplama da özellikle saldırgan Cl⁻ iyonlarının bulunduğu ortamda önemli bariyer özelliği sağlamaktadır.

İgnacio vd. (2005), bu çalışmada üç farklı termoplastik sistem (vinilkopolimer, iki akrilik polimerin bir karışımı ve phenoxy reçine) karbon çeliğinin korozyon direncini

geliştirmek için seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar iletken bir polimer olan polianilinle modifiye edilmiş alkil recinesi ile karşılaştırılmıştır. Korozyon çalışmaları deniz ve kentsel ortam olmak üzere iki farklı alanda yapılmıştır. Termoplastik kaplamaların korozyon direnci iletken polimer ile modifiye edilmiş kaplamadan düşük bulunmuştur. İletken polimer kaplamanın bozulmasını azaltma yönünde etkilemektedir.

Maranhao vd. (2006), nikel tetraaminophthalocyanine (TAPcNi) karbon çelik üzerine çözeltisinden elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu alt tabaka çoklu TAPcNi'nin ince yapışık filmlerini sağlar. Bu tür polimer değişikliği yapan elektrotların incelenmesi devirli voltametri, UV-vis spektroskopi, FT-IR spektroskopi ve spektro elektrokimya yöntemleriyle yapılır. Modifiye edilmiş elektrot TAPcNi'nin hazırlanması ayrıca; karbon çeliğin üzerine bir damla TAPcNi dimetilsülfoksit solüsyon damlatıp kurumaya bırakılmasının ardından önceden şekillendirilmiş TAPcNi'nin moleküler filminin elektropolimerize edilmesi yoluyla da yapılmıştır. Polimer kaplı elektrotların iki türünün korozyona olan tepkilerinin karşılaştırılması asit ortamında elektrokimyasal öz direnç spektroskopi (FIS) ile uygulanmıştır. Her polimerin yapısı ve şeklinin büyük ölçüde hidroklorik asitteki redoks tepkimesini ve çelik için korozyonu önleme performansını etkilediği gözlenmiştir. Damlatıp kurutma metodu ile hazırlanan film daha iletken tepki veren elektropolimerize edilmiş filme göre korozyona karşı daha koruyucu bir etki göstermiştir.

Azim vd. (2006), polianilin- amino trimetilen fosfonik asit (PANI-ATM) amonyum persülfat kullanarak hazırlanmıştır. Polimer FTIR, UV, XRF, XRD ile karakterize edilmiştir. Polimerin iletkenliği dört uçlu direnç metre ile ölçülmüştür. Polimer epoksi reçine içine daldırılmış ve çelik için kaplamanın korozyon koruma özelliği tuz sprej deneyi ile incelenmiştir. Açık devre potansiyel değerleri kaplı çeliklerde daha soy potansiyellere kaymıştır. % 3 NaCl içinde yük transfer dirençlerinin, PANI-ATM pigmentinin çeliğin pasifliğini sağlaması nedeniyle zaman ile arttığı bulunmuştur.

Fratari vd. (2006), Ni-Nb kompozit kaplamalar karbon çeliği üzerine süspanse Nb tozları içeren galvanostatik elektroliz Watt nikel banyosu kullanılarak elde edilmiştir. Katodik akım yoğunluğu, elektrolitin karıştırma hızı ve Nb parçacıklarının ölçüsü ve kaplanma morfolojisi incelenmiştir. Kompozitlerin mikrosertlik ve elektrokimyasal

davranışı saf nikel kaplamalar ile karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. En büyük Nb tozları (50µm ölçüsünde) düşük Nb içeren kaplamalar ve homojen olmayan tanecik dağılımına sebep olmuştur. Aksine ortalama 20µm kullanılan tanecikler % 8,5- 19 Nb içeren kaplamalar ve iyi parçacık dağılımı elde edilmiştir.

Plesu vd. (2006), fosfor içeren anyonlarla katkılanmış/kaplanmış polianilin hazırlanması ve karakterize edilmesi birçok tekniğin yardımı ile incelenmiştir. Anilin kimyasal polimerizasyonu amonyum peroksisülfatın oksidan olarak kullanılmasıyla organik fosfor asitin çeşitli anyonları içerdiği asit ortamında uygulanmıştır. Styrylphosphonic asit durumunda en yüksek verim gözlenmiştir. İletkenlik ise aşağıdaki sıralamada artmıştır.

Phenylphosphinic acid < 2 chloroethylphosphonic acid < styrylphosphonic acid

Fosfor içeren anyonlarla katkılı PANI' ye bağlı akrilik dağılımı karbon çeliğinin korozyondan korumuştur.

Liu and Gao (2006), yeni bir nikel kaplamadan önce ön işlemlerle plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) Az91 magnezyum alaşımı üzerine gözenekli nikel kaplamalar üretmek için geliştirilmiştir. Nikel kaplama ve substrat arasında PEO film uygulaması takip eden nikel kaplama için etkin bariyer ve katalitik tabaka rolü oynamaktadır. Potansiyodinamik testler PEO+EN kaplamanın korozyon akım yoğunluklarının geleneksel EN kaplamalarla karşılaştırıldığında büyüklük olarak iki kat daha azalmıştır. Tuzlu spre testi bu gelişmeyi desteklemiştir. Daha önemlisi yeni teknik ön yüzey işleminde Cr⁺⁶ ve HF kullanılmamaktadır. Bu nedenle çevreyle daha dost bir süreçtir.

Yano vd. (2007), ilk olarak, 2N phenylamino -4,6 dimercapto ve S triazinden oluşan çoklu katman (PPDT) bir demir yüzey üzerinde elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır. Bu PPDT' den oluşan katman PPDT moleküllerinin kutupsal triazin halkaları sebebiyle yüzeyde güçlü bir şekilde emilmiştir. Fe(CN)₆³⁻ ye çözülmüş elektrodu kaplayan PPDT katmanının hiçbir elektrokimyasal tepkisi gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi; PPDT katmanı çözülmüş türlere düşük geçirgenlikli yalıtkan bir katman ve H₂O ve O₂ gibi korozyonlara sebep olan etmenlere karşı yayılma bariyeri olarak görev yapar. Polimer

polianilin (PANI) katmanı, PPDT katmanında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu sistem iletkendir. Çünkü PPDT katmanı boyunca elektron transferi vardır. Bu elde edilen PANI/PPDT çift katmanı anodik akımın en yoğun olduğu demirin yükseltgenmesi ve korozyon akımıyla yükünü büyük ölçüde indirgenmiştir. Bu yüksek anti-korozyon gücünün sebebi in-situ oksidan olarak PANI' nin hibrit etkisi ve yayılma engeli olarak PPDT katmanıdır.

Rodriguez (2007), 304 paslanmaz çelik üzerine yapışkan olarak polivinil alkol (PVA) kullanmadan elektrokimyasal olarak PANI ve polipirol (PPY) kaplamaların korozyon direnci elektrokimyasal teknikle incelenmiştir. Sonuçlar substratın serbest korozyon potansiyelinin polimerik kaplamalar ile 500 mV daha soy değerlerde olduğunu göstermiştir. Polimerler kullanıldığında korozyon hızı düşmüştür ama PVA eklendiğinde daha da azalmıştır. PPY' nin korozyonu önlemesi PANI nin üç kat büyüklüğünde olduğu tesbit edilmiştir. Impedans spektroskopisi korozyon mekanizmasının kaplamadan geçen elektrolitin Warburg – tip difizyon prosesi altında olduğunu göstermiştir.

Brodinova (2007), bu çalışma kaplamalar için korozyon inhibisyonu olarak polianilin kaplamalarla modifiye edilmiş yüzeyin morfolojik parçalarını ve çeşitli kimyasal bileşimlerinin pigmentlerini belirlemek için yapılmıştır. Bu pigmentler temel parçacıkların izometrik ve non izometrik formları ile Zn, Mg ve Ca kationları ile dolgun ferritler, spinel temel üzerinde pigmentler sentezlenmiştir. Bu pigmentler anilin oksidatif polimerizasyonu kullanarak elektiriksel iletken polimer ile yüzeyleri modifiye edilmiştir. Mevcut araştırma seçilen alkid reçine içinde tek başında bulunan spinel – tip pigmentlerden korozyona karşı korumada polianilin varlığında daha etkili olduğunu göstermiştir.

Hasanov ve Bilgic (2008), bu çalışmada 0,3 M oksalik + 0,1 M anilin çözeltilerinde tek tabaka PPY, PANI ve ikili tabaka PPY/PANI, PANI/PPY kaplamalar elektropolarimerizasyon yöntemiyle çelik üzerinde oluşturulmuştur. Korozyon karakteristikleri 1M H₂SO₄ çözeltisinde incelenmiştir. İkili katmanlar tekli katmanlara göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. PPY/PANI kaplamalar PANI/PPY kaplamalardan daha iyi korozyon direnci göstermişlerdir.

Hermas (2008), poli(o-fenilendiamin) (PoPD), o-fenilendiamin monomeri içeren sülfürik asit çözeltisinden 430 çeliği üzerine siklik voltametri yöntemiyle kaplanmıştır. Polimer filminin oluşumu PANI filminden daha yavaştır. Her iki polimer sülfürik asit içinde pasif halde çelik süstratı tutmuşlardır. Oksitler altında asit çözeltisi ile yaşlandırıldıktan sonra polimer katmanlar yüzeyden soyulup incelenmiştir. Bu PoPD altında mükemmel pasif bir film oluştuğunu göstermiştir. Pasif çelik bir hafta klorür çözeltisine daldırıldıktan sonra yüzeyinde pitting oluşmadığı gözlenmiştir.

Hermos (2008), 304-tip ostenitik paslanmaz çeliğin (SS) pasivasyon davranışının gelişimi onu polianilin ve poli o-fenilendiamin (PoPD) iletken polimerle (CPs) kaplayarak devamında asit çözeltilerine maruz bırakılarak incelenmiştir. SS üzerinde oluşan pasif filmler (yüzeyde oluşan polimer tabaka soyulduktan sonra) aynı ortam şartlarında anodik polarizasyon esnasında oluşturulan pasif filme karşılaştırılmıştır. CPs altında pasif filmler daha kalın ve daha az hidrate olmuştur. Kaplamasız göre pasif film içinde elementel dağılım pasivasyonun iki biçiminde de farklıdır. Polimerin tipi pasif film üzerindeki bileşimi etkiler. En iyi pasiflik PoPD ile elde edilmiştir. % 3 NaCl SS' nin çukur korozyonuna direnci önemli ölçüde artmıştır. Bu çelik üzerinde oluşan oksit film $Cr(OH)_3/Cr_2O_2$ ' dir.

Alam vd. (2009), büyüyen çevresel sorunlar doğasında iletken polimerleride kullanan yeni kaplama formüllerinin araştırmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada; yumuşak çeliğe karşı nanopolianilin içeren soya yağı alkidin korozyon direnci performansı incelemiştir. Sonuçlar PANI/alkid kaplamanın asitli, bazlı ve tuzlu çözeltilerde üst bariyer katmanın yokluğunda bile tamamen etkili olduğunu göstermiştir. PANI/alkid kaplamalar anodik reaksiyonu önleyen elektronik bariyer olarak davrandığı ve korozyonlara karşı yüksek direnç gösterdiği bulunmuştur.

3. MATERYAL ve METOT

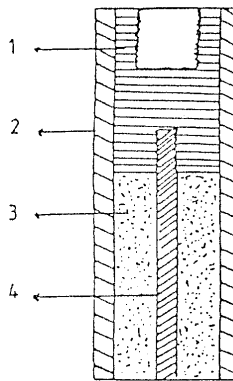
3.1 Kullanılan Elektrotlar ve Kimyasallar

Bu çalışmada, çalışma elektrotu olarak 304 çeliği, karşılaştırma elektrotu olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen akım-potansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE' a karşı ölçülmüş ve sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir. Bütün deneyler 25 °C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan 304 çeliğinin bileşimi çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 304 çeliğinin % (wt) kimyasal bileşimi (Orhan ve ,Buytoz 2007)

Malzeme	Fe	Cr	C	Si	P	S	Mn	Mo	Cu	Ni	N
304	70,55	18,45	0,08	0,48	0,02	0,29	1,50	0,48	0,48	8,56	0,48

Yüzey alanı 0,2826 cm² olan silindirik çelik elektrot yalnızca taban alanında biri açıkta kalacak şekilde teflon içerisine yerleştirilerek Şekil 3.1' de gösterildiği şekilde elektrot haline getirilmiştir.



Şekil 3.1 Deney elektrotu (1.pirinç, 2. teflon, 3. reçine, 4. örnek)

Doygun kalomel elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel düşüşünü önlemek için, DKE bir Lugin-Haber kapileri yardımıyla çalışma elektrotuna yaklaştırılmıştır. Çalışma elektrotları deneye başlamadan önce 1200 Grid' lik zımpara kâğıdı ile parlatılıp çift distile su ile yıkandıktan sonra 1/1 aseton alkol karışımında 30 °C ve 15 dakika Bandelin marka ultrasonik banyoda yüzey temizleme işlemi uygulanmıştır. Sonra çift distile suda 30 °C ve 15 dakika yüzey temizleme işlemi uygulanmış ve deney çözeltisine daldırılmıştır (Şekil 3.1). Yaklaşık 30 dakika bekletildikten sonra akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan HCl, NaOH, NaCl, okzalik asit ve anilin Merck proanaliz saflıktadır. Deneysel çalışmalarda anilin vakum altında damıtılarak kahverengi cam şişelerde +4 °C' de buzdolabında deneysel çalışmalar için saklanmıştır.

3.2 Deneyslerde Kullanılan Cihazlar

Gamry referance 600 potansiyostat/galvanostat ve echem analyst soft program deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Şekil 3.2 akım-potansiyel, siklik voltametri ve elektrokimyasal impedans eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 3.2 Deney düzeneği

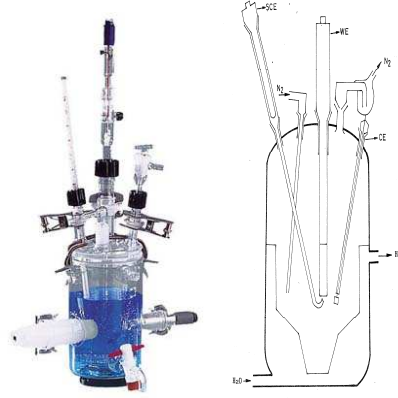
3.3. Deneylerde Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

3.3.1. Siklik voltametri

Gamry Echem analyst soft programında bulunan siklik voltametri yöntemi ile platin ve 304 çelik üzerinde 0,3 M okzalik asit ve 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltilerinde -0,7 V ile +1,5 V arasında akım potansiyel eğrileri çizdirilmiştir. Siklik voltamogram yöntemi ile yüzeyde polianilin elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Ayrıca farklı tarama hızlarında (2, 5, 10, 20, 50, 100 mVs⁻¹) akım potansiyel eğrileri çizdirilerek pasiflik aralığı belirlenmiştir. 304 çelik üzerinde farklı döngü sayıları çalışılarak polianilin oluşumu için uygun potansiyel aralığı belirlenmiştir. Optimum polianilin oluşturma şartlarının 25 °C' de 0,3 M okzalik + 0,1 M anilin çözeltilerinde -0,45 V ile +0,95 V arasında 50 mVs⁻¹ tarama hızı ile 50 döngülük voltamogramlar olduğu tespit edilmiş ve çalışmalar bu şekilde devam etmiştir.

3.3.2. Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon yöntemleri

Potansiyodinamik yöntem kullanılarak söz konusu alaşımların sulu ortamdaki akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Potansiyodinamik yöntemle akım-potansiyel eğrileri 1 mV/s' lik tarama hızında elde edilmiştir. Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri korozyon hızı (i_{kor}), korozyon potansiyeli (E_{kor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleridir. Korozyon hızları, akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile bulunmuştur. Deneylerde kullanılan korozyon hücresi Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3 Korozyon hücresi

3.3.3 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Çıplak, polianilin ve nikel + polianilin kaplı 304 çeliği korozif ortam olan % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl çözeltileri içerisinde 0, 48, 120 ve 168 saat bekletildikten sonra elektrokimyasal (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler 1×10^4 ile 2×10^{-1} Hz aralığında 10 mV genlik kullanılarak, ölçülen açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.4 Yüzey Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Afyon Kocatepe Üniversitesi Elektron Laboratuvarında bulunan LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir (Şekil 3.5). EDX analizleri incelemeleri (SEM mikroskobuna bağlı Röntec EDX cihazı ve Quantax soft program) de bu örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde oluşan film kalınlıkları Afyon Kocatepe Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Görüntü Analizi ve Mikroskopi laboratuvarında bulunan OLYMPUS BX60 marka cihaza bağlı optik mikrometre ile ölçülmüştür.



Şekil 3.4 SEM cihazı

3.3.5 FTIR Analizleri

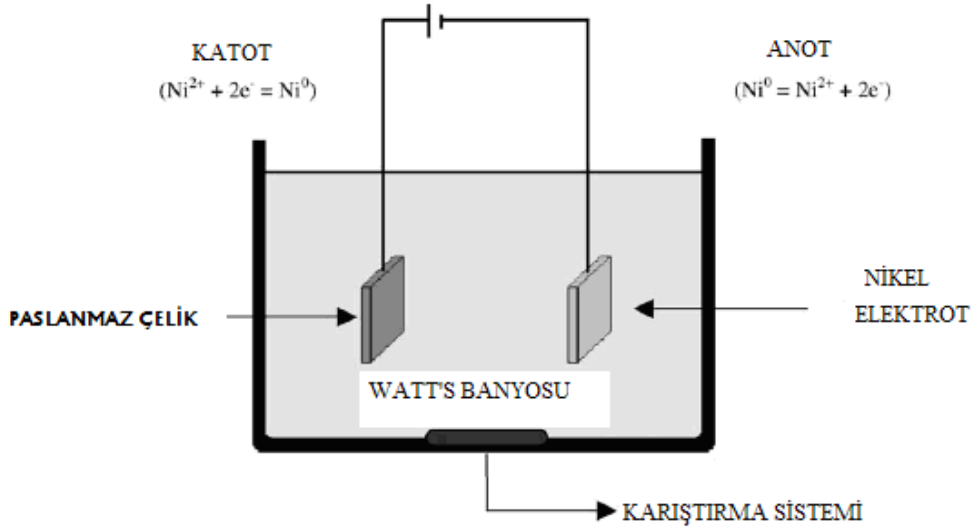
FTIR analizleri Perkin Elmer BX-II Spektrum cihazında $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda yapılmıştır. Çelik üzerinde oluşan polianilin filmi yüzeyden spatula ile kazınarak alınmış KBr peleti şekline getirilerek spektrumu çekilmiştir.

3.3.6 Elektrokimyasal Nikel Kaplama Yöntemi

Kullanılabilecek birkaç farklı nikel banyo reçetesinden her bir çözelti kompozisyonunun kendine özgü bir kullanımı vardır. Bu çalışmada nikel kaplamada için elektrokimyasal Watt's banyosu kullanılmıştır. Elektrokimyasal kaplama için SHENZHEN MASTECH HY 3003-3 markalı güç kaynağının fotoğrafı şekil 3.5' de verilmiştir. Elektrokimyasal nikel kaplama ünitesinin şematik görünümü şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.5 DC Güç Kaynağı



Şekil 3.6 Elektrokimyasal Ni kaplama ünitesi

Çalışma elektrodu 80 °C' de 30 dakika Watt' s banyosuna daldırılarak elektrokimyasal olarak nikel kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6) (Molina vd. 2004, Szczygiel vd. 2005, Fratari ve Robin 2006, Mishra vd. 2004, Gavrila vd. 2000). Elektrokimyasal Watt' s banyosu bileşenleri çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Elektrokimyasal Watt' s banyosu bileşenleri

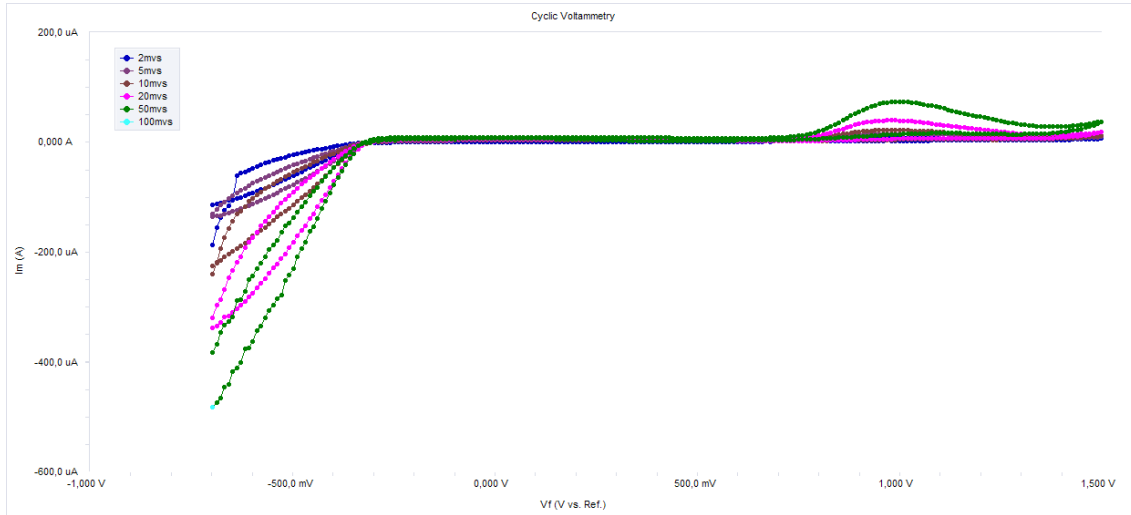
Bileşen	Miktar
NiSO ₄ .7H ₂ O	300 g/L
NiCl ₂ . 6H ₂ O	60 g/L
H ₃ BO ₃	30 g/L
Akım yoğunluğu	0,02 A (1 V)
Banyo sıcaklığı	60-80 °C
pH	4,5-5,0

Elektrokimyasal nikel kaplama için 2,2x1x0,1 cm boyutlarında saf nikel anot elektrot olarak kullanılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Siklik Voltametri Bulguları

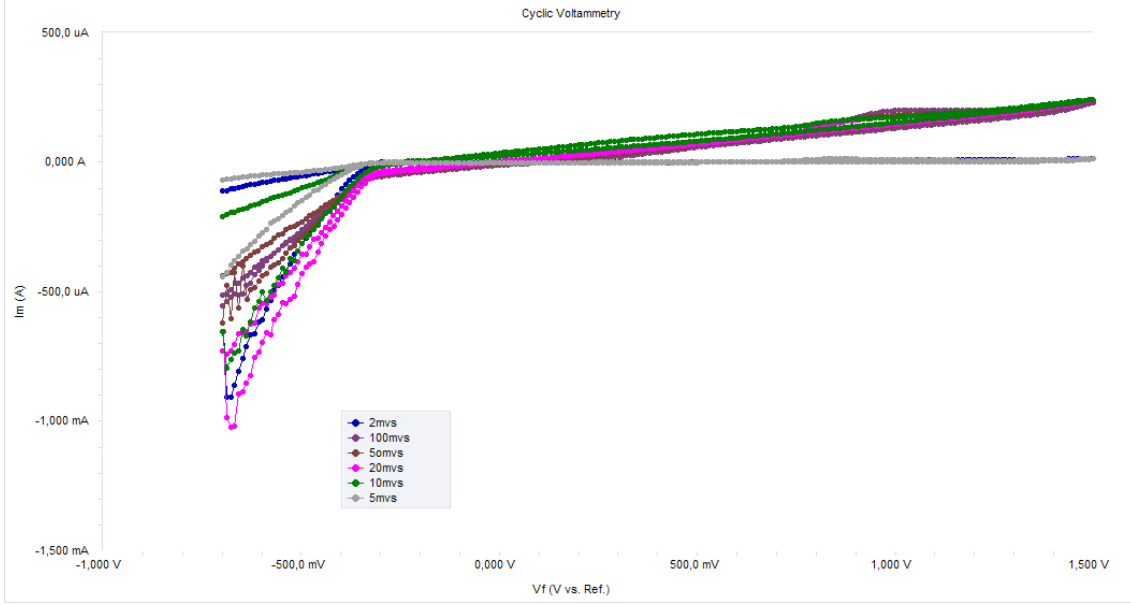
Çelik yüzeyinde elektrokimyasal olarak polianilin kaplama yapmak için siklik voltametri yöntemi kullanılmıştır. 0,3 M okzalik asit ve 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltilerinde platin elektrot için elde edilen siklik voltamogramlar sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ de verilmiştir. Şekil 4,1’de 0,3 M okzalik asitli ortamda 0,8 V potansiyelden sonra akım artması oksijen çıkışının olduğunu göstermektedir. Şekil 4.2’ de ise 0,02 V potansiyeline kadar akımın sifıra yakın olduğu, 0,02 V potansiyelden sonra akım artışıyla oluşan pikin oksijen çıkışı ve anilinin yükseltgenmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Zamanla akımın düşmesi elektrolit çözeltisinde monomer halde bulunan anilinin platin yüzeyinde polimerleşerek polianilin film oluşturmasından oksijen çıkışını engelleyici özellik göstermesindedir.



Şekil 4.1 Platin için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar

Tüm tarama hızlarında pasiflik aralığı yaklaşık 1,1 V aralığındadır. Buda okzalik asitin metal yüzeyinde pasif film oluşumunu kolaylaştırması nedeniyledir. Pasif film oluşumu PANI’ nın yüzeye daha iyi kaplanmasını sağlayacaktır. Tarama hızı arttıkça yüzeyden geçen yük değeri de 1275 μC ’ den 278,9 μC ’ a azalmaktadır. Buda metal yüzeyinin oksitlerle kaplanarak pasifleştiğini göstermektedir.

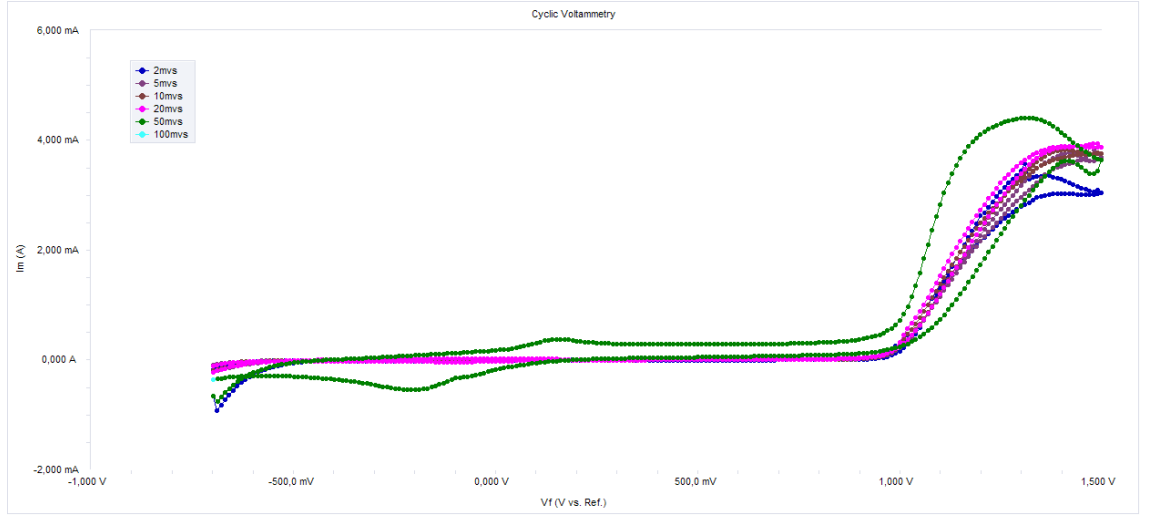
Yaklaşık 0,9 V' dan sonra akım değerlerinde artma gözlenmektedir. Bu yüzeyde oluşan pasif oksit filminin bozunması veya kırılması şeklinde olabilir. Akım potansiyel eğrisinde pasiflik akımı dışında akımın artışı transpasif bölgeye geçişle tanımlanmaktadır. Transpasif bölgede metal tekrar yükseltgenerek korozyona uğrar.



Şekil 4.2 Platin için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.2 incelendiğinde pasiflik aralığının olmadığı sürekli bir akım artışının olduğu gözlenmektedir. Sadece 5 mVs^{-1} tarama hızında 0,8 V' da gözlenen pik oksijen çıkışı nedeni ile olabilir.

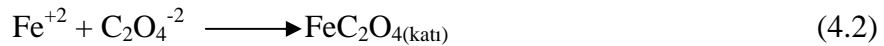
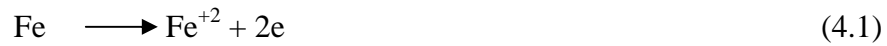
304 çelik için 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde çeşitli tarama hızlarında potansiyodinamik ölçüm sonucu elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.3' de verilmiştir.



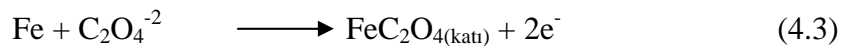
Şekil 4.3 304 çeliği için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar

Çelik üzerinde pasiflik aralığı 1,6 V civarındadır. Bu da oksit filmi oluşması için yeterli bir potansiyel aralığıdır. Metal genelde tüm tarama hızlarında pasif durumdadır. Sadece 100 mVs⁻¹ tarama hızında 0,150 V civarında bir yükseltgenme piki -0.208 V civarında bir indirgenme piki gözlenmektedir.

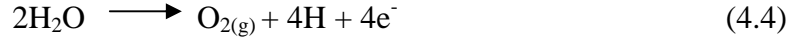
-0,7 V ile 1,5 V potansiyel aralığında alınan siklik voltamogram incelendiğinde -0,15 V civarında akım yoğunluğunun düşmesi elektrodun çözünen bölgelerinde oluşan Fe⁺² iyonlarının okzalit iyonları ile birleşerek çözünürlüğü düşük ($K_{çç}$: $2,1 \times 10^{-7}$) Fe(II) okzalit tabakasının oluşturduğu ve bunun sonucu elektronların yüzeylerinin pasifleştiği (pasivasyon) görülmektedir. Elektrotun yüzeyinde yürüyen yükseltgenme ve okzalit çökmesi tepkimeleri aşağıdaki gibidir.



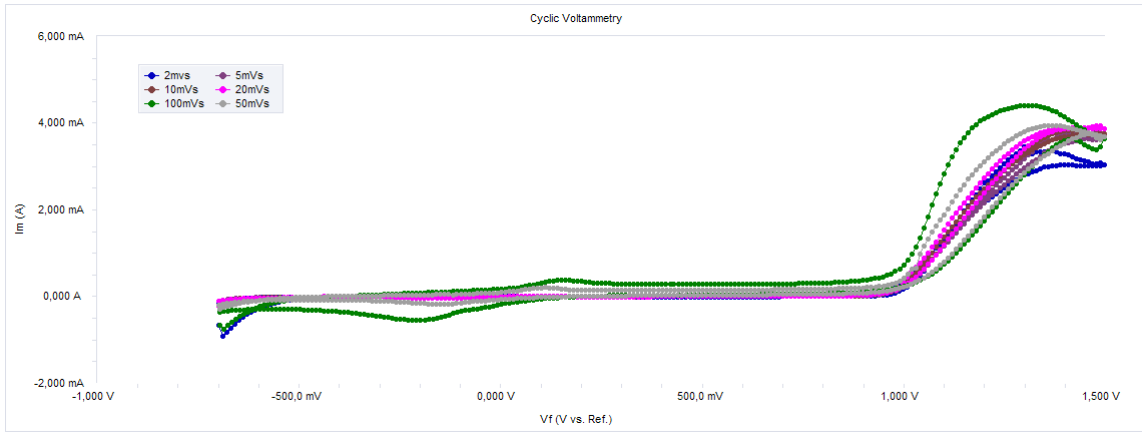
Bu tepkimelerin tek pik üzerinde yükseltgenme/pasivasyon pikine karşılık geldiği düşünülerek tepkime düzenlenirse aşağıdaki toplam tepkime oluşur.



1 V potansiyelinden sonra akım yoğunluğunun arttığı ve yaklaşık 1,35 V potansiyelde de pik gözlenmiştir. Bu durum oksijen çıkışını göstermektedir ve ortamında asidik olduğu hesaba katılırsa aşağıdaki tepkime gerçekleşiyor olmalıdır.



304 çeliği için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar şekil 4.4' de verilmiştir.

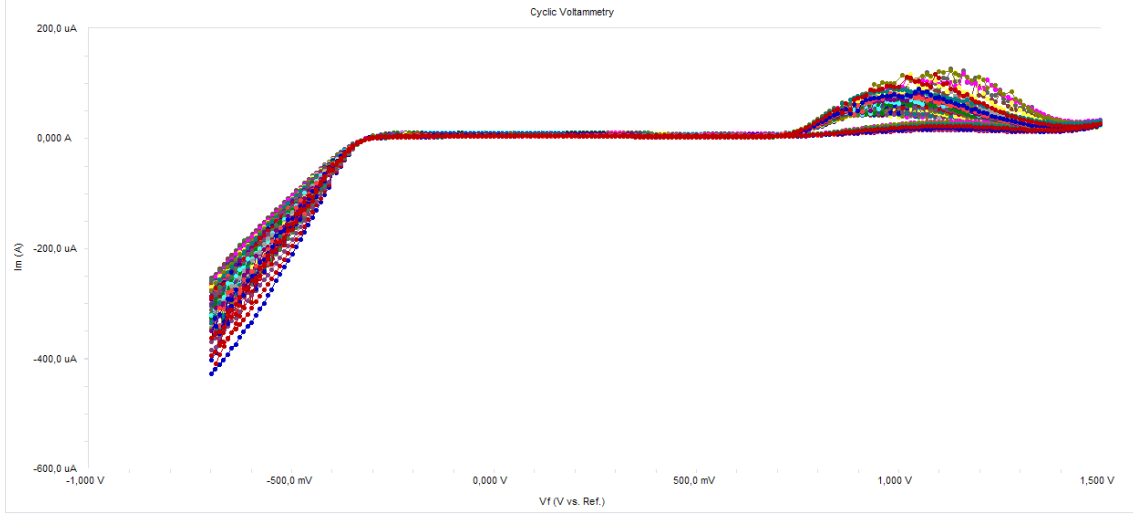


Şekil 4.4 304 çeliği için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde çeşitli tarama hızlarında elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.4 incelendiğinde 304 çeliği için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde pasiflik aralığı olmasına rağmen okzalik asit ortamına göre daha dar bir potansiyel aralığı olduğu görülmektedir. 20 mVs^{-1} tarama hızı dahil pasiflik aralığı 1,5 V kadar bir genişliktedir. 50 ve 100 mVs^{-1} de pasiflik aralığı gözlenmemektedir.

Tarama hızı arttıkça sistemden geçen yük miktarının azalması PANI ve çelik yüzeyinde oksit oluşumunu desteklemektedir. Yaklaşık 1,2 V civarında gözlenen oksitlenme piki PANI' nın pernigraniline oksitlendiğini göstermektedir. Tarama hızı arttıkça oksitlenme pik akım değeride artmıştır. Bu da PANI' nın pernigraniline oksitlenmesine kolaylaştırmaktadır. 0,5 V civarında gözlenen

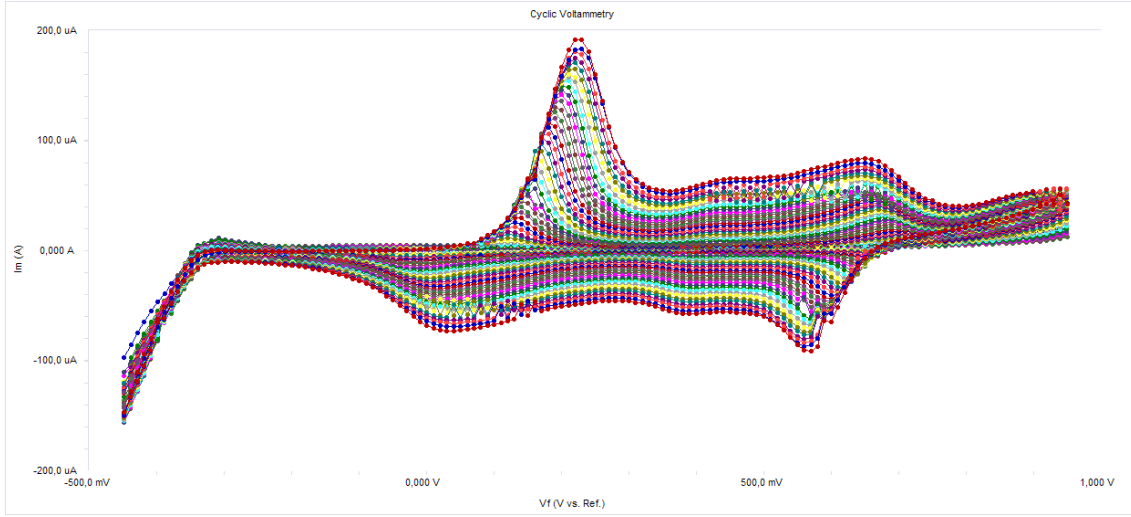
indirgenme piki pernigraniline leucoemeraldine formuna indirgenmesindedir (Javadi vd. 1989). Platin için 0,3 M okzalik asit içerisinde 50 mVs⁻¹ tarama hızında 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar şekil 4.5’ de verilmiştir.



Şekil 4.5 Platin için 0,3 M okzalik asit içerisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar (tarama hızı: 50 mVs⁻¹)

Şekil 4.5 incelendiğinde pasiflik aralığı yaklaşık 1 V civarında tarama hızı arttıkça pasiflik aralığı daralmıştır. Yükseltgenme piki okzalik asitin yükseltgenmesi nedeniyledir. Yaklaşık 0,1 V’ da yük piki akım değeri 73,58 µA dır.

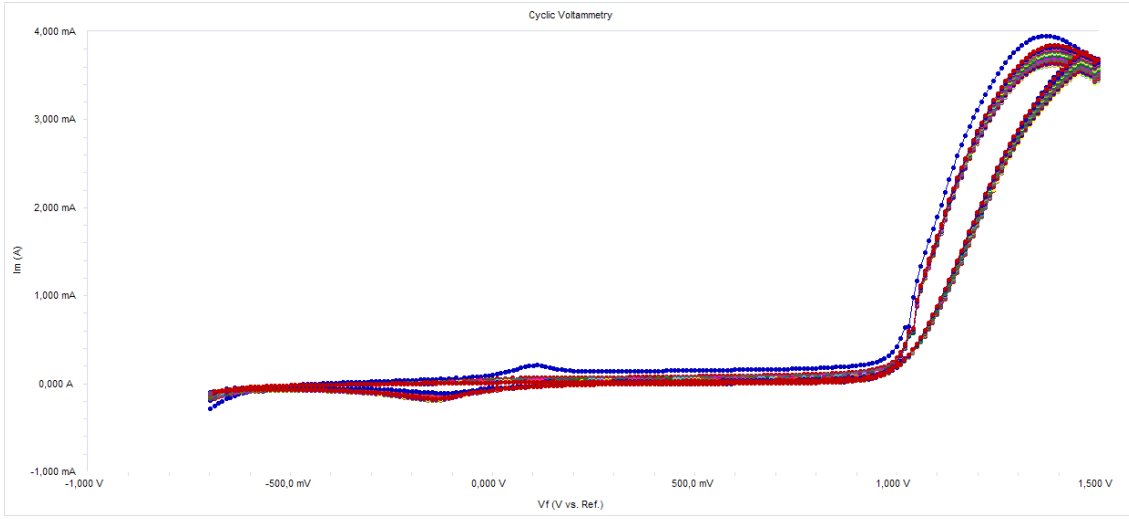
Döngü sayısı arttıkça sistemden geçen yük miktarı 30. döngüye kadar yaklaşık aynıdır ve 504 µC civarındadır. 30. döngüden sonra yük miktarı 832,8 µC’ a kadar artmaktadır. Pasiflik aralığının olması anilinin polimerleşmesini kolaylaştırmaktadır. Pt için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar şekil 4.6’ da verilmiştir.



Şekil 4.6 Pt için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar (tarama hızı: 50 mVs^{-1})

Şekil 4.6 incelendiğinde Pt 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 10. döngüye kadar yüzeyin pasif olduğu gözlenmektedir. 10. döngüden sonra birinci yükseltgenme ve birinci indirgenme piki başlamaktadır. Yükseltgenme pik potansiyelleri döngü sayısı arttıkça daha pozitif potansiyellere gitmektedir ve akım değerleri artmaktadır. İndirgenme pik potansiyelleri döngü sayısı arttıkça daha negatif değerlere gitmekte ve indirgenme akımı artmaktadır (Gottesfeld vd. 1989). Birinci döngüden onuncu döngüye kadar pasiflik aralığı gözlenmektedir. Birinci yükseltgenme pik değeri 0,1 V' dan başlamakta 50. döngüde 0,23 V' a kadar kaymaktadır. Akım değeri de sürekli artmaktadır. Birinci indirgenme pik potansiyeli yaklaşık 0,7 V civarında akımda artmaktadır. Döngü sayısı ile birlikte ilk maksimum pik 0,1 V civarında gözlenmektedir. Sonra keskin bir şekilde düşmektedir. 10. döngüden sonra yükseltgenme değerleri pozitif yönde artmıştır. Bu olay anilinin monomer oluşturma prosesini daha düşük potansiyellere kaydığını göstermektedir. Geri taramada PANI filmin indirgenmesi katodik alanın yük değişimi ile gözlenmiştir. Sonra ki döngülerde akım değeri PANI filmin büyümesi nedeni ile artan döngü sayıları ile PANI filmin indirgenmesi artmaktadır. Repasivasyon piklerinin yoğunluğu artan döngü sayısı ile düzenli olarak azalmıştır. Bu da Pt üzerinde PANI filmin repasivasyon pikinin polimer filmin gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Pt üzerinde geniş pikler 0,25 V civarında gözlenmiştir. Diğer pikler yükseltgenme basamakları arasında geçişler nedeni ile PANI' nın oksitlenme ve indirgenme pikleri olarak belirlenebilir. Bu yükseltgenme ve indirgenmeye karşılık gelen pikler döngü sayısı ile orantılı olarak artmıştır. Filmin büyümesi sırasındaki üst potansiyel limiti polianilin'in bozulma potansiyel değerinden biraz yüksek olması (yaklaşık 0,75 V) bozunma prosesinin film büyümesi kadar önemli olmadığını göstermektedir. 304 çelik için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar şekil 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.7 304 çelik için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar (tarama hızı: 50 mVs⁻¹)

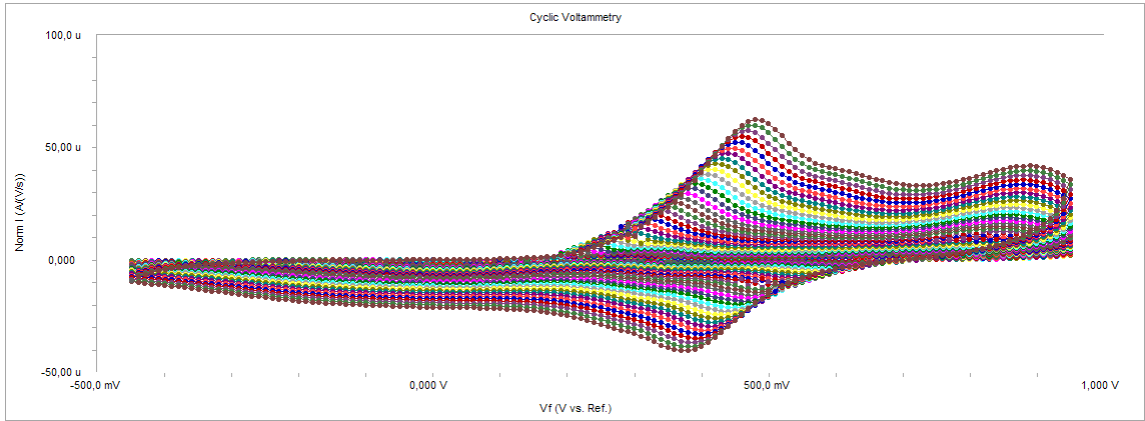
304 çeliğin okzalik asit ortamında 50 mVs⁻¹ tarama hızında 50 döngülük voltamogramı incelendiğinde (Şekil 4.7) bütün döngülerde pasiflik aralığının yaklaşık -0,7 V ile +0,9 V arasında olduğu gözlenmektedir. Sadece birinci döngüde 0,11 V civarında bir yükseltgenme piki -0,15 V' da bir indirgenme piki verdiği görülmektedir. Yaklaşık 1,6 V' luk potansiyel aralığında çelik yüzeyinde akımlar çok küçük ve bu bölge pasiflik bölgesi olarak alınabilir.

Okzalik asitin suda çözünmesi ile oluşan okzalit iyonları çelikten gelen demir ile birleşerek demir(II) okzalatlari oluşturmaktadır. Oluşan bu demir(II) okzalit metalin yüzeyinin pasifleşmesini kolaylaştırarak PANI kaplamaya yardımcı olmaktadır. Bu okzalit pasiflik tabakasının oluşumu tarama hızına bağlıdır (<

25 mVs⁻¹, Martyak vd. 2002). Devam eden anodik polarizasyon ile birlikte Fe⁺³ oksit katmanında oluşan Fe⁺² ve Fe⁺³ okzalit kaplamaları 1,3 V' dan daha büyük potansiyelerde anilin polimerizasyonu takip eder.

Düşük tarama hızında çok iyi bilinen pik demirin çözünmesi iledir. Bir maksimuma ulaştıktan sonra ani olarak düşer. Bu keskin düşüş Fe(II) okzalit kompleksinin oluşumuyla pasifleşmenin tamamlandığını göstermektedir. Fe(II) okzalit kaplama pozitif potansiyelerde Fe(III) katmanında oluşan emeraldine tuzu şeklinde polimerize olur. Ters döngüde Fe(III), Fe(II)' ye indirgenir.

Belirlenen bu pasiflik aralığında (-0,45 V ile +0,95 V) 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisi içerisinde 50 mV/s tarama hızında 10, 20 ve 50 döngülik siklik voltamogramlar çizdirilmiştir ve 50 döngülik siklik voltamogram da daha iyi polianilin film oluştuğu belirlenmiştir (Diaz ve Logan 1980). Daha sonra 50 mV/ s tarama hızında 50 döngülik siklik voltamogram çizdirilerek 304 çeliğinin yüzeyi polianilin ile kaplanmıştır. Polianilin kaplama sırasında oluşan voltamogramlar Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8 304 çeliğ 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrasında elde edilen voltamogramlar (Tarama hızı: 50 mVs⁻¹)

Şekil 4.8' de dördüncü döngüye kadar yüzeyde indirgenme ve yükseltgenme piklerinin olmadığı gözlenmektedir. Dördüncü pikten itibaren tek bir indirgenme ve tek bir yükseltgenme piki var. Yükseltgenme pik potansiyeli daha pozitif

değerlere gitmektedir. İndirgenme pik potansiyelleri ise daha negatif değerlere gitmektedir. Akımlarda döngü sayısı ile artmakta bu pikler Fe^{2+} in, Fe^{+3} e yükseltgenmesi Fe^{3+} in Fe^{+2} ye indirgenmesi ve Fe(II) okzalat kompleksinin oluşumu ile yüzeyin pasifleştiği söylenebilir. 10. döngü ile 30. döngü arasında iki tane yükseltgenme piki iki tanede indirgenme piki olmaktadır. Birinci yükseltgenme piki yaklaşık 0,28 V' da pik vermekte bu PANI' nın kısmen pernigraniline yükseltgendiğini 0,5 V civarında ki indirgenme piki PANI' nın kısmen leucoemeraldine indirgendiğini göstermektedir.

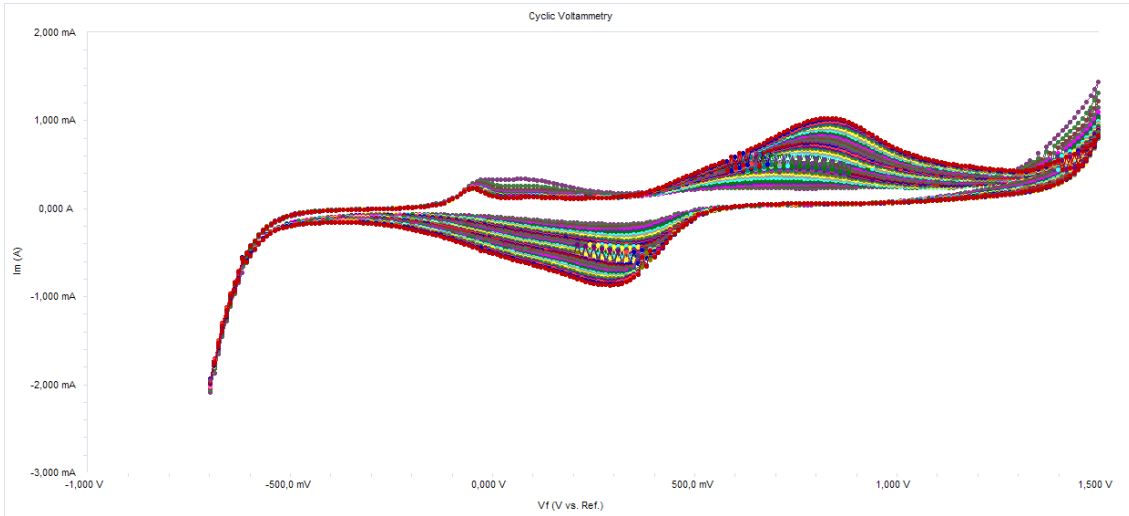
30. döngüden sonra tek yükseltgenme ve indirgenme piki var. Bu da yüzeyde Fe(II) okzalat ile oksit filminin tamamlandığını 0,5 V' da pernigraniline yükseltgenmektedir. Geri dönüşte 0,5 V' da pernigraniline indirgenmektedir. Toplam 50 döngü bir arada incelendiğinde tek bir yükseltgenme ve tek bir indirgenme piki olduğu gözlenmektedir. PANI' nın pernigraniline yükseltgenmesi ters döngüde pernigraniline leucoemeraldine dönüştüğü gözlenmektedir. PANI kaplama altındaki gözeneklerde metal polimer büyümesi ile oksitlenir, metal polimer ara yüzeyinde indirgenir. Bu iki olay kaplama direncinin artmasını sağlar (Özyılmaz 2005).

Anilin monomerinden polianilin oluşumu sırasında y değeri ile gösterilen simge polimerin yükseltgenme basamağına bağlıdır. Polianilin üç yükseltgenme basamağına sahiptir. Tamamen indirgenmiş leucoemeraldine (LE, $y=1$), kısmen oksitlenmiş pernigraniline (PN, $y=0$) bu basamakların her biri çözelti pH' ı, halka substitution ve substientlerin elektronik etkileri, sterik engele bağlı olarak bir protonlanma derecesine sahiptir (Sazou vd. 2001; Reng ve Zeng, 2008; Joseph vd. 2005; Kowalski vd. 2007).

Polimerizasyon esnasında iki farklı pik polimerin yükseltgenmesi ve indirgenmesi ile birleşmiştir. Daha sonraki polimerizasyon basamaklarında bağlı bir geniş indirgenme pikine karşılık gelen geniş bir yükseltgenme piki görünümünün bir sonucu olarak yükseltgenme pik potansiyelleri önemli ölçüde kaymıştır.

Döngü sayısı arttıkça indirgenme pik akımı ve yükseltgenme pik akımı artmaktadır. Bu polimer oluşumunu göstermektedir. Polianilin filmler asidik ortamda 1,2 V' dan daha yüksek potansiyellerde çözünmeye karşı hassastır. Döngü sırasında yükseltgenme pikinin artması sulu çözeltilerde PANI' nın kaplama olduğunu gösterir. Yükseltgenme ve indirgenme pikleri ile polimer, demir oksitten geçen elektronlar ile değişir ve böylece pasif filmin kararlılığı sağlanır.

SCE' ye karşı özellikle 20. döngüde görülen 0,2 ve 0,5 V' da ki yükseltgenme pikleri PANI' nın sırayla leucoemeraldine' den emeraldine, emeraldinden pernigraniline dönüştüğünü gösterir. 0,4 V ve 0 V' da iki indirgenme piki PANI' nın pernigranilinden emeraldine, emeraldinden leucoemeraldine dönüştüğünü gösterir (Genies vd. 1985, Mac Diarmid vd. 1985, Pekmez vd. 1992). Nikel kaplı 304 çeliğin 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrası elde edilen voltamogramlar şekil 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.9 Ni kaplı 304 çeliğin 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngü sonrası elde edilen voltamogramlar (tarama hızı: 50 mVs⁻¹).

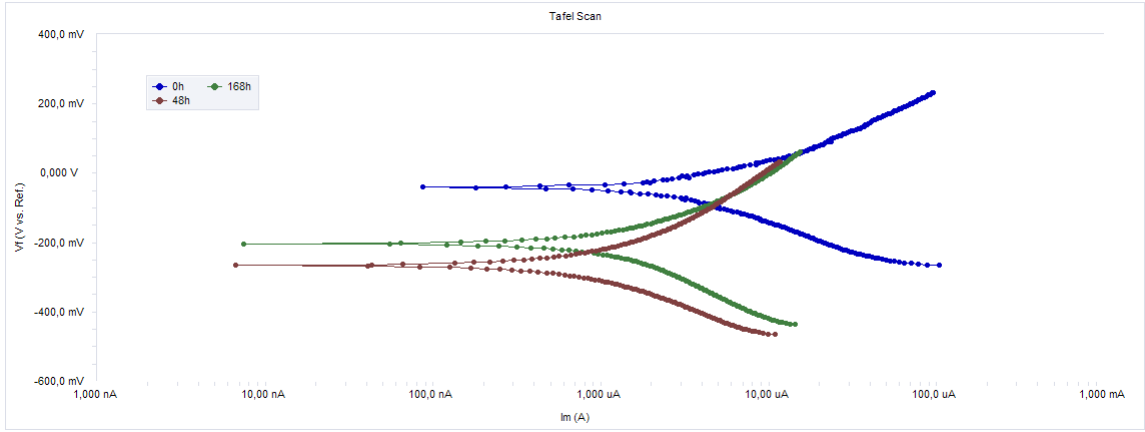
Şekil 4.9 incelendiğinde pasiflik mekanizması çözülmüş çelik üzerinde Fe(II) okzalot oluşumu çelik/Ni üzerinde çözünmez nikel okzalot oluşumu temeline dayanmaktadır. Devam eden taramada akım değişimi 0,5 V civarında başlamıştır. Bu küçük Fe(II)

okzalatlarnın çözünmelerinden Fe(III) bileşiklerinin oluştuğunu gösterir. Çelik/Ni' de 0,4 ile 1,05 V arasında değişim olmamıştır. Oksijen gaz çıkışı çelikte 1,35 V civarındadır. Geri döngüde 0,1 V civarında keskin pik çelik elektrodun yeniden pasifleşme pikidir. Bu pik Fe(III) bileşiklerinin Fe(II) bileşiklerine indirgenmesini göstermektedir. Çelikte monomer yükseltgenmesi yaklaşık 1,4 V' da birinci döngüde gözlenmiştir. Nikelin pasiflik mekanizması çözünmeyen nikel okzalot ve nikel oksitlerdir (Özyılmaz 2005). Ni⁺²' nin polimer zincirine kimyasal olarak bağlandığını belirtmişlerdir (Zalewska vd. 2000).

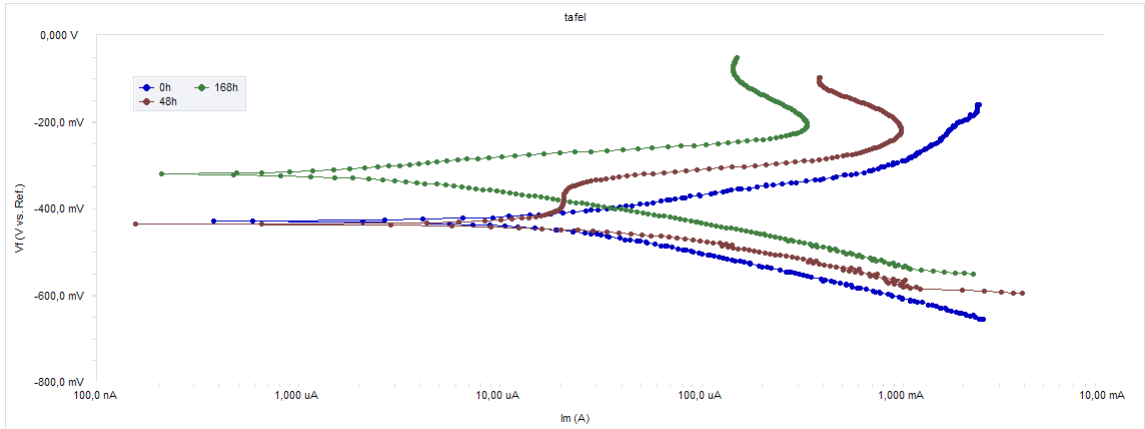
Fe⁺²/Fe⁺³, hidrokinon/kinon ve ferrosiyaniür/ferrisiyaniür gibi pozitif potansiyellerde gerçekleşen redoks reaksiyonları nikel gibi platin olmayan bir metal yüzeyinde çalışılmadığından dolayı, polianilin sıklık voltametri ve amperometri teknikleri ile kaplanmış nikel yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. PANI kaplı nikel yüzeyinde meydana gelen Fe⁺²/Fe⁺³ redoks reaksiyonunun pik akım yoğunluğu, derişim ve tarama hızının platin için elde edilenden daha büyük ve pik potansiyelinin PANI kaplı Ni elektrot için en küçük olduğundan bulmuşlardır. Ayrıca nikel yüzeyinde sentezlenmiş PANI film kalınlığının artması ile pik potansiyelinin arttığını gözlemlemişlerdir (Rajendra vd. 2002).

4.2 Tafel Ekstrapolasyonu ve Lineer polarizasyon Bulguları

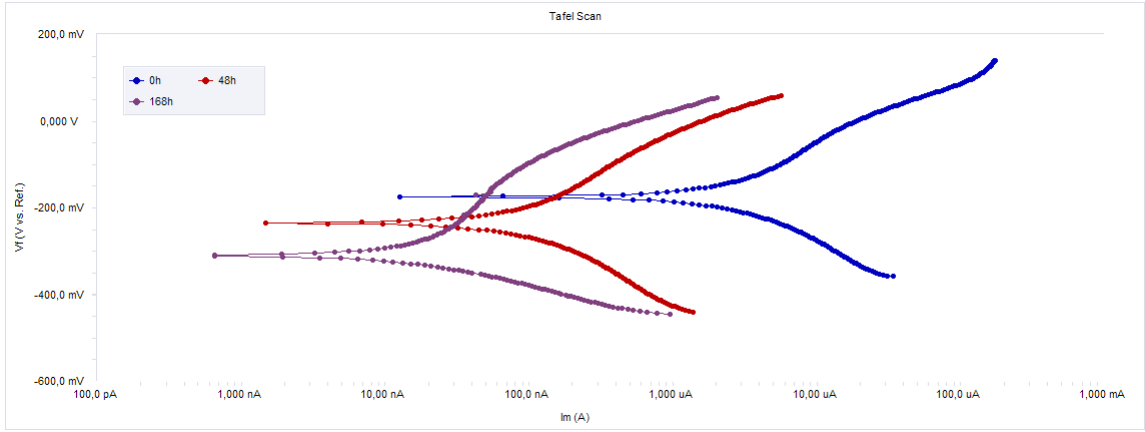
Bu çalışma da çıplak, PANI, ve Ni + PANI kaplı 304 çeliği korozif ortam olan % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl çözeltileri içerisinde 0, 48, 120 ve 168 saat bekletildikten sonra korozyon potansiyelinden itibaren $\pm 0,25$ V arasında 1 mVs^{-1} tarama hızında korozyon karakteristikleri Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle belirlenmiştir. Çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl çözeltileri içerisinde Tafel eğrileri Şekil 4.10 – 4.18' de verilmiştir.



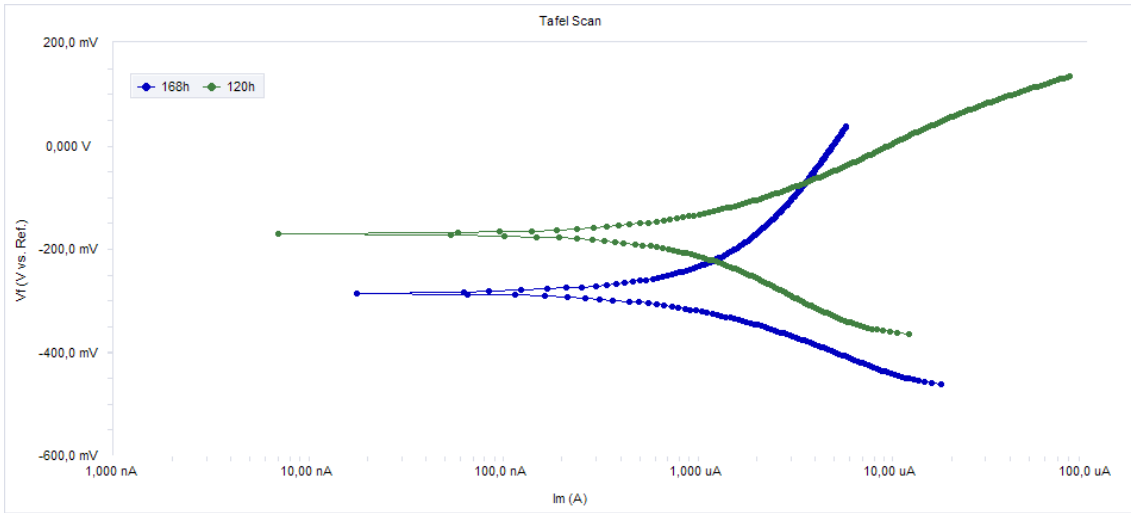
Şekil 4.10 % 3,5 NaCl çözeltisinde 304 çeliği Tafel eğrileri



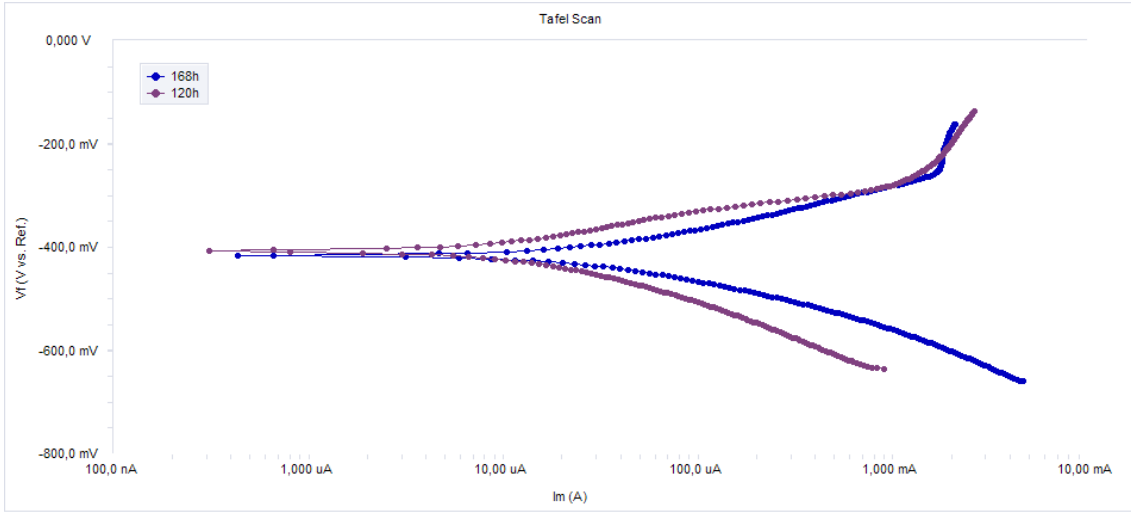
Şekil 4.11 1 N HCl çözeltisinde 304 çeliği Tafel eğriler



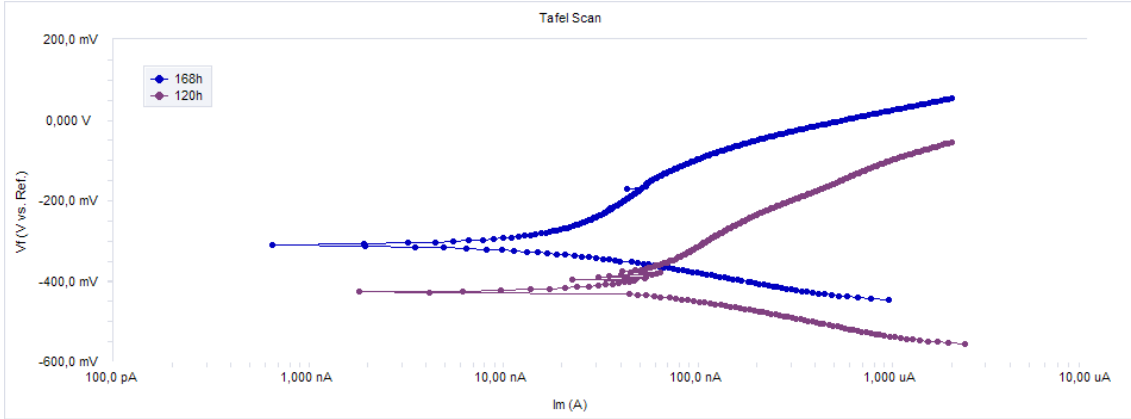
Şekil 4.12 1 N NaOH çözeltisinde 304 çeliği Tafel eğrileri



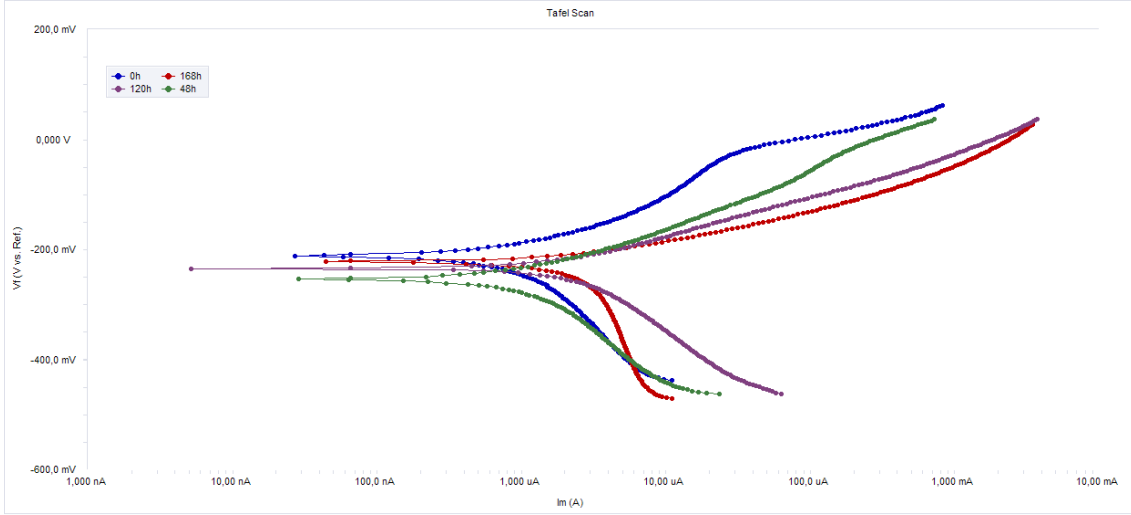
Şekil 4.13 % 3,5 NaCl çözeltisinde PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri



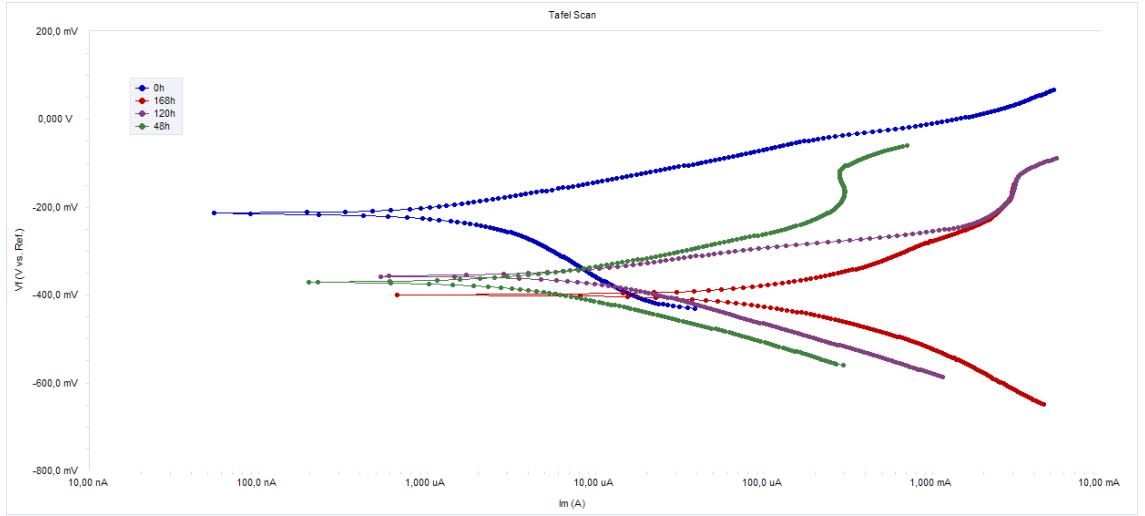
Şekil 4.14 1 N HCl çözeltisinde PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri



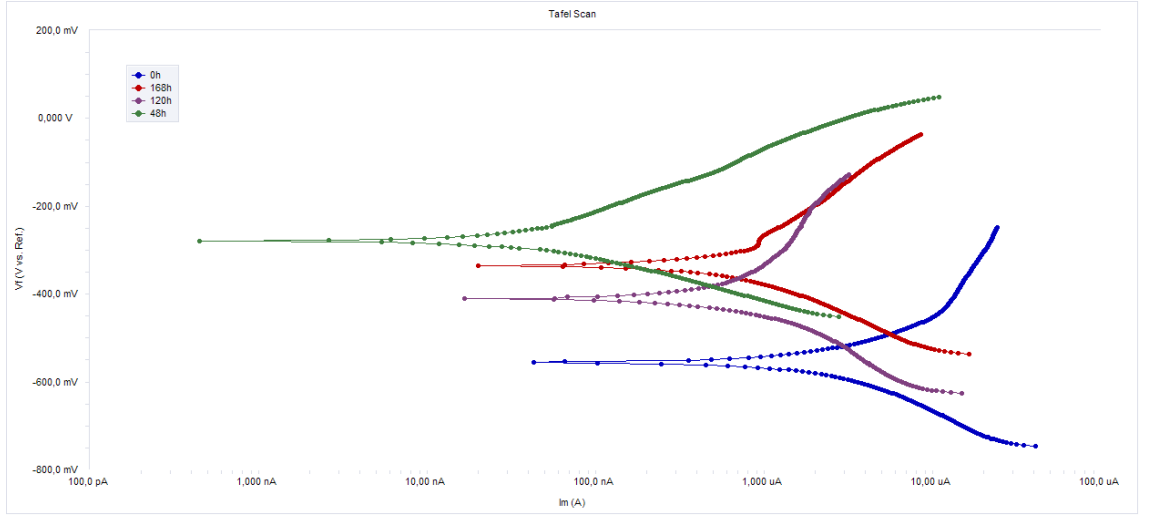
Şekil 4.15 1 N NaOH çözeltisinde PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri



Şekil 4.16 % 3,5 NaCl çözeltisinde Nikel ve PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri



Şekil 4.17 1 N HCl çözeltisinde Nikel ve PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri



Şekil 4.18 1 NaOH çözeltisinde Nikel ve PANI kaplı 304 çeliğin Tafel eğrileri

Çıplak , PANI, Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl çözeltileri içerisinde 0, 48,120 ve 168 saat bekletildikten sonra elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 4.1-4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri

	Bekleme Süresi (saat)	β_a (V/decade) $\times 10^{-3}$	β_c (V/decade) $\times 10^{-3}$	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	Korozyon hızı (mpy)	R_p (kohms)
Kaplamasız	0	101	70	0,26	- 152	116×10^{-3}	141,5
	48	72,2	49	0,05	- 289	19×10^{-3}	8,2
	120	210	112	0,05	- 149	$33,9 \times 10^{-3}$	451
	168	114	85	0,20	- 206	$87,5 \times 10^{-3}$	65
PANI kaplı	0	198	155	11,10	- 162	5,0	176
	48	322	230	4,17	- 207	1,7	27,9
	120	233	166	0,05	- 140	$36,3 \times 10^{-3}$	334
	168	170	241	27,40	- 243	12,3	34,5
Ni + PANI kaplı	0	88	198	3,10	- 211	1,4	22,9
	48	98	206	4,50	- 253	2,0	17,8
	120	93	183	9,60	- 234	4,3	7,7
	168	52	265	7,50	- 222	3,4	3,6

Çizelge 4.1 incelendiğinde kaplamasız çelikte % 3,5 NaCl çözeltisi içinde beklesme süresi (0, 48, 120 saat) arttıkça i_{kor} değerlerinin azaldığı görülmektedir. 168 saatlik bekleme süresinde ise i_{kor} değerinin artması yüzeyde oluşan pasif film tabakasının kırıldığını veya bozunduğunu göstermektedir. Bu nedenle korozyon akımı 168 saatte artmıştır.

Çizelge 4.1' de PANI kaplı çelikte ise bekleme süresinin i_{kor} ' a etkisi incelendiğinde de bekleme süresi arttıkça i_{kor} değeri azalmıştır (0, 48, 120 saat). 168 saatte i_{kor} değeri tekrar artmıştır. Bu artış yüzeyde oluşan pasif demir okzalatlardan çözünmesi nedeniyle olabilir veya PANI kaplamaların kısa süreli

dayanıklılık gösterdiği söylenilebilir. PANI kaplı çeliğin i_{kor} değerleri, çıplak çeliğin i_{kor} değerleri ile karşılaştırıldığında i_{kor} değerlerinin PANI kaplı çelikte (120 saat hariç) arttığı gözlenmiştir. I_{kor} değerlerini artması PANI filmin iletkenliğinden dolayıdır. Buda PANI' nin yüzeye tam yapışmadığını gözenekli bir yapıda olduğunu ve zamanla yapısına su alıp şişerek çelik yüzeyinden ayrıldığını göstermektedir.

PANI kaplı çeliğin E_{kor} değerleri kaplamasız çelik yüzeyi ile karşılaştırıldığında 48 ve 120 saat hariç daha negatif değerlere kaymıştır (Araujo vd. 2001).

Ni + PANI kaplama da i_{kor} değerleri kaplamasız yüzeye göre artmıştır. Buda Ni + PANI kaplamanın yüzeye tam yapışmadığını gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. % 3,5 NaCl çözeltisinde bulunan Cl^- iyonları kaplamalardan difüzenerek çelik yüzeyinde çukur korozyonuna neden olduğu söylenebilir. Ni + PANI kaplamanın E_{kor} değerleri kaplamasız çelik yüzeyine göre 48 saat hariç daha negatif potansiyel değerlerine kaymıştır. Bu durum PANI ve Ni + PANI karşılaştırıldığında i_{kor} değerleri 48 ve 120 saat hariç Ni + PANI' de azalmıştır. Buda Ni + PANI kaplamanın PANI kaplamaya göre daha iyi korozyon direnci göstermesiyle açıklanabilir.

Çıplak yüzeyin korozyon direnci kaplamalara göre daha iyidir. Bunun nedeni elektrokimyasal nikel kaplama sonucu, nikel daha soy olduğu için demirle arasında bir galvanik korozyon olması söz konusudur. Ayrıca polianilin'in iletken olması ve gözenekli bir yapı oluşturması Cl^- gibi saldırgan iyonların film'den içeri girmesine ve korozyonu arttırıcı etki yapmasına neden olmuştur.

PANI kaplamanın β_a ve β_c değerleri kaplamasız yüzeyin β_a ve β_c değerleri ile karşılaştırıldığında β_a ve β_c değerleri artmıştır. Bu değerlerin artması PANI' nin iletken yapıda olarak iyi bir koruma yapmadığını göstermektedir (Sazau vd. 2001). 1 N HCl çözeltisi içinde çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2 1 N HCl çözeltisi içinde 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri

	Bekleme Süresi (saat)	β_a (V/decade) $\times 10^{-3}$	β_c (V/decade) $\times 10^{-3}$	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	Korozyon hızı (mpy)	R_p (kohms)
kaplamasız	0	65	90	53	- 423	23,8	633×10^{-3}
	48	43	74	24	- 394	8,5	1,13
	120	50	83	42,5	- 360	28	205
	168	35	68	11,3	- 389	5,0	1,09
PANI kaplı	0	63	122	33,6	- 408	15,20	401×10^{-3}
	48	51	73	20,5	- 393	9,3	833×10^{-3}
	120	72	99	49,2	- 421	22,2	632×10^{-3}
	168	71	71	71,5	- 416	32,2	698×10^{-3}
Ni + PANI kaplı	0	107	158	7,1	- 214	3,2	10,86
	48	77	99	14,5	- 371	6,5	3,02
	120	61	96	30,4	- 356	13,7	975×10^{-3}
	168	92	107	297	- 400	134	189×10^{-3}

Çizelge 4.2 incelendiğinde kaplamasız çelik yüzeyinde artan zamanla birlikte akım değerleri düzenli olarak azalmaktadır (120 saat hariç). Buda yüzeyde pasif oksit filmi oluşumu nedeniyledir. Ni + PANI kaplama, kaplamasız yüzeyle karşılaştırıldığında i_{kor} değerlerinin azaldığı gözlenmiştir (168 saat hariç). 168 saatte koruma olmamasının nedeni PANI kaplamanın 2-5 gün koruma sağladı ve 5 günden sonra koruma sağlamamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca nikel kaplama ile çelik arasında galvanik korozyon oluşumu bunu arttırmaktadır. β_a ve β_c değerleri Ni + PANI kaplı çelikte çıplak yüzeye göre daha yüksek değerler almıştır. Buda korumanın arttığını göstermektedir.

1 N HCl ortamında kaplamasız 304 çelikte i_{kor} değerleri (120 saat hariç) azalmıştır. PANI kaplamada 48 saate kadar azalmış 120 ve 168 saatte artmış, Ni + PANI kaplamada ise artan zaman ile birlikte akım değerleri artmıştır. PANI kaplamada 48 saat yüzeyin korunması için optimum süre olarak gözlenmektedir. 48 saatten sonra artan akım değerleri yüzeyde oksitlerden oluşan pasif filmin bozunduğunu göstermektedir. PANI' nın gözenekli yapıda olması da bunda etkili olmuştur. Ni + PANI kaplamadaki akım değerleri 168 saat hariç kaplamasız ve PANI kaplı yüzeydeki i_{kor} değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmektedir. Buda Ni + PANI kaplamanın daha iyi korozyon direnci gösterdiğini göstermektedir. 1 N NaOH çözeltisi içinde çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3 1 N NaOH çözeltisi içinde 304 çeliğinin korozyon karakteristikleri

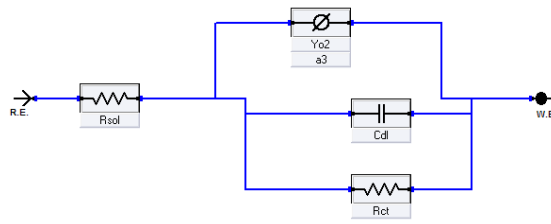
	Bekleme Süresi (saat)	β_a (V/decade) $\times 10^{-3}$	β_c (V/decade) $\times 10^{-3}$	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E_{kor} (mV)	Korozyon hızı (mpy)	R_p (kohms)
kaplamasız	0	230	143	0,25	- 288	114×10^{-3}	150
	48	98	69	0,02	- 342	$72,3 \times 10^{-3}$	8,5
	120	151	108	0,09	- 367	61×10^{-3}	165
	168	122	115	0,20	- 329	92×10^{-3}	42
PANI kaplı	0	341	176	15,90	-373	643×10^{-3}	575
	48	120	379	11,70	-414	689×10^{-3}	$1,2 \times 10^3$
	120	203	126	8,14	-361	$40,5 \times 10^{-3}$	220
	168	292	101	0,07	-315	35×10^{-3}	$1,2 \times 10^3$
Ni + PANI kaplı	0	155	165	9,20	- 555	4,1	12,01
	48	232	110	0,21	- 278	94×10^{-3}	451
	120	180	293	7,30	- 410	3,26	49,39
	168	158	444	14,40	- 334	6,5	48,47

Çizelge 4.3 incelendiğinde kaplamasız yüzeyde korozyon akımları PANI ve Ni + PANI kaplamalardan daha küçük değerler olduğu görülmektedir. PANI ve Ni + PANI kaplamalar karşılaştırıldığında Ni + PANI kaplamada i_{kor} değerleri PANI kaplamaya göre daha düşüktür. Buda Ni + PANI' nin, PANI' dan daha iyi korozyon direnci gösterdiğini göstermektedir. Ni + PANI' de β_a ve β_c değerleri PANI' ye göre daha yüksektir. Buda yüzeyin korunmasını desteklemektedir.

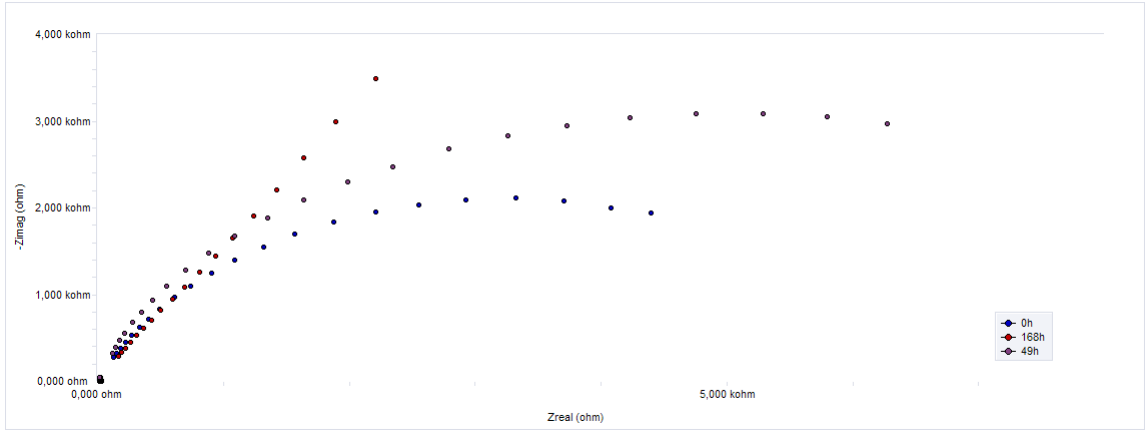
Ni + PANI' de E_{kor} değerleri çıplak yüzey ile karşılaştırıldığında 48 saat hariç daha negatif değerlere gittiğini göstermektedir. Buda Ni + PANI' nin katodik depolarizatör etkisi ile korozyonu azalttığını göstermektedir.

4.3.Potansiyostatik İmpedans Bulguları

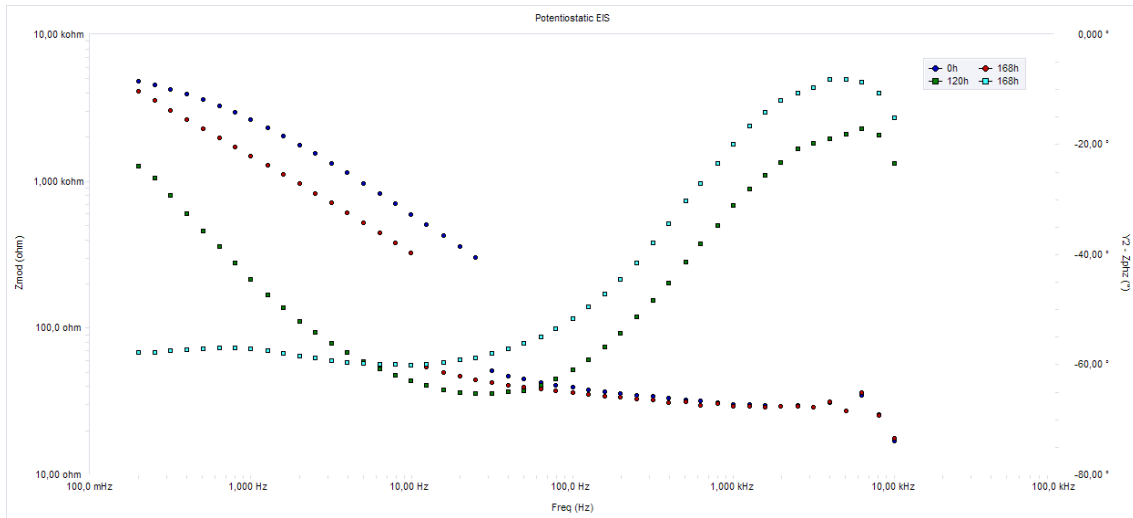
Bu çalışma da çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliği korozif ortam olan % 3,5 NaCl, 1 N NaOH ve 1 N HCl çözeltileri içerisinde 0, 48, 120 ve 168 saat bekletildikten sonra elektrokimyasal empedans (EIS) ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist ve Bode diyagramları olarak şekil 4.19-4.37' de verilmiştir. Ölçümler 1×10^4 ile 2×10^{-1} Hz aralığında 0,01 V genlik kullanılarak, ölçülen açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir ve korozyon performanslarının karşılaştırmalı sonuçları çizelge 4.4, 4.5, 4.6' da verilmiştir. Bu diyagramlar için en uygun olan devre modeli ise aşağıdaki gibidir ;



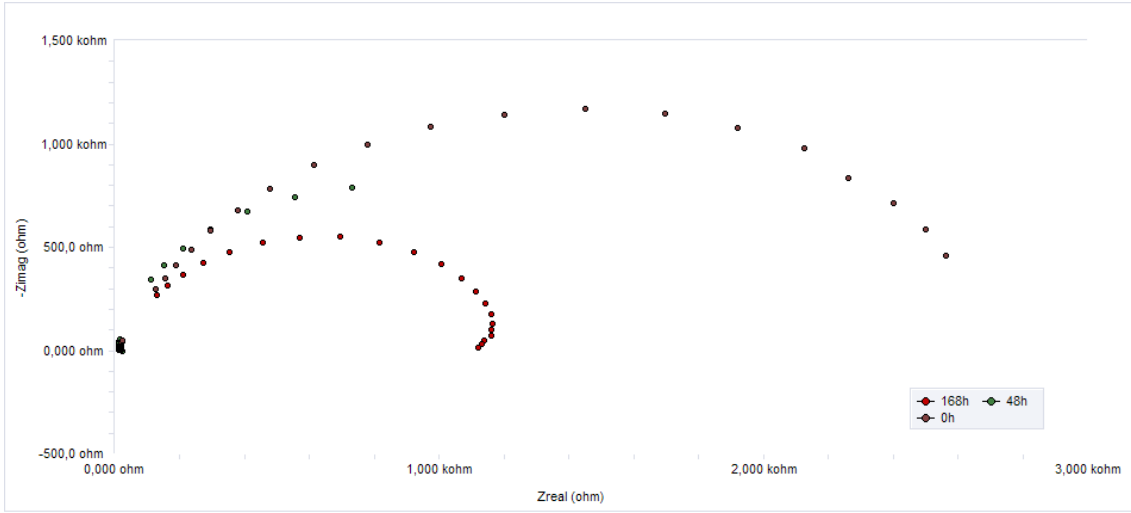
Şekil 4.19 Nyquist diyagramlar için uygun devre modeli (Narayanan 2006)



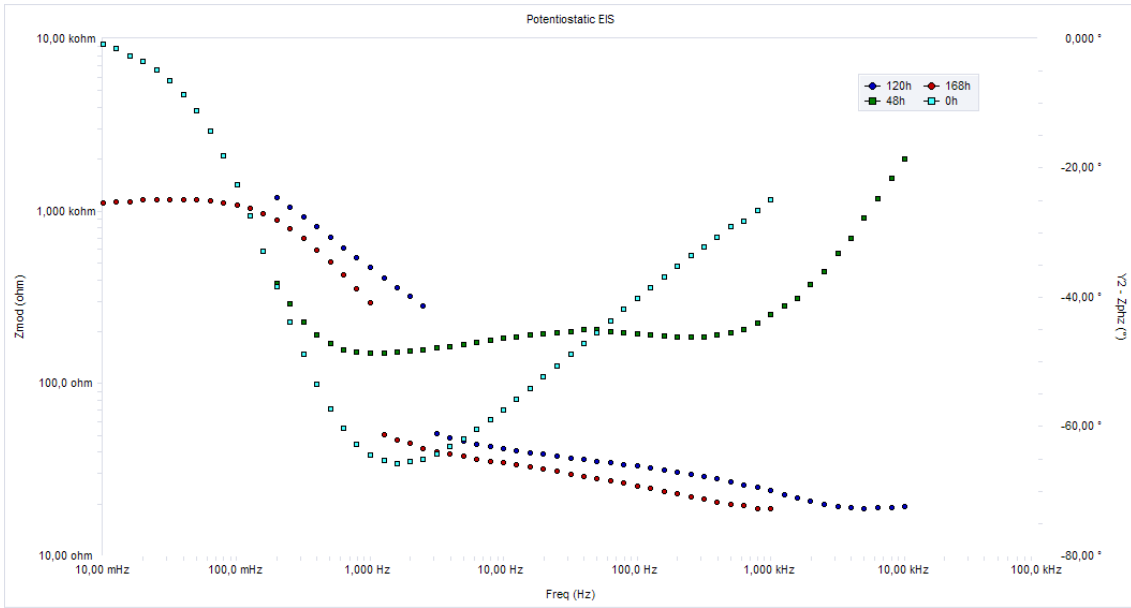
Şekil 4.20 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



Şekil 4.21 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Bode diyagramı



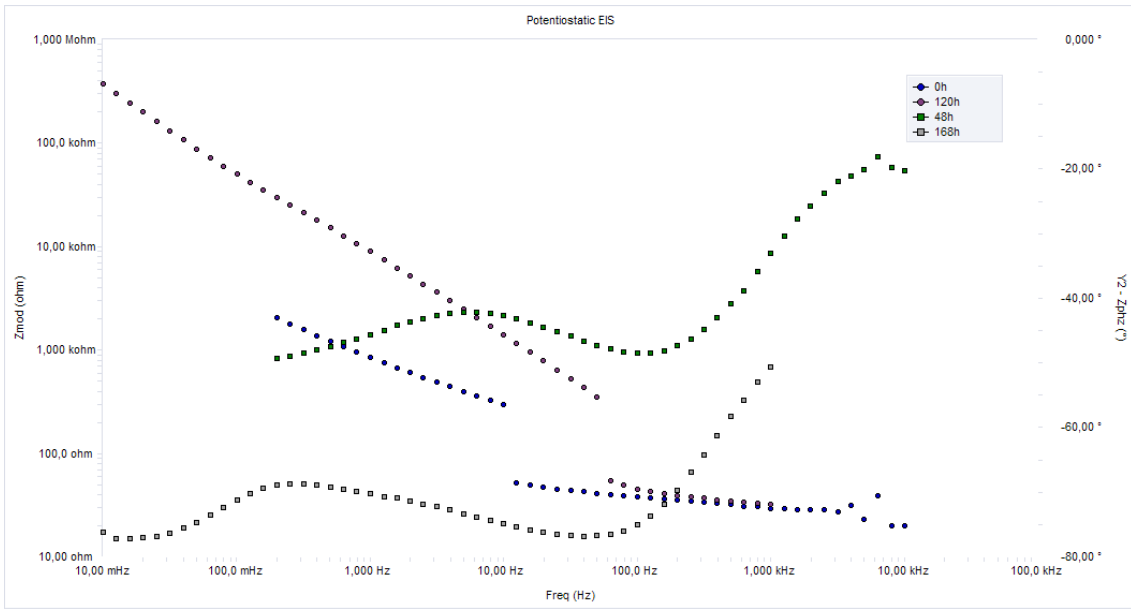
Şekil 4.22 1 N HCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



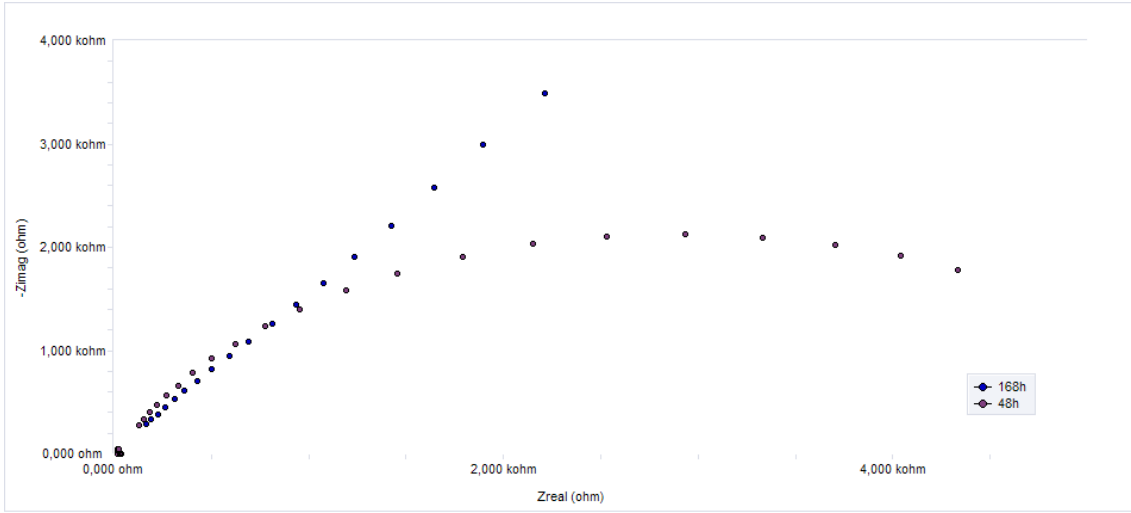
Şekil 4.23 1 N HCl çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Bode diyagramı



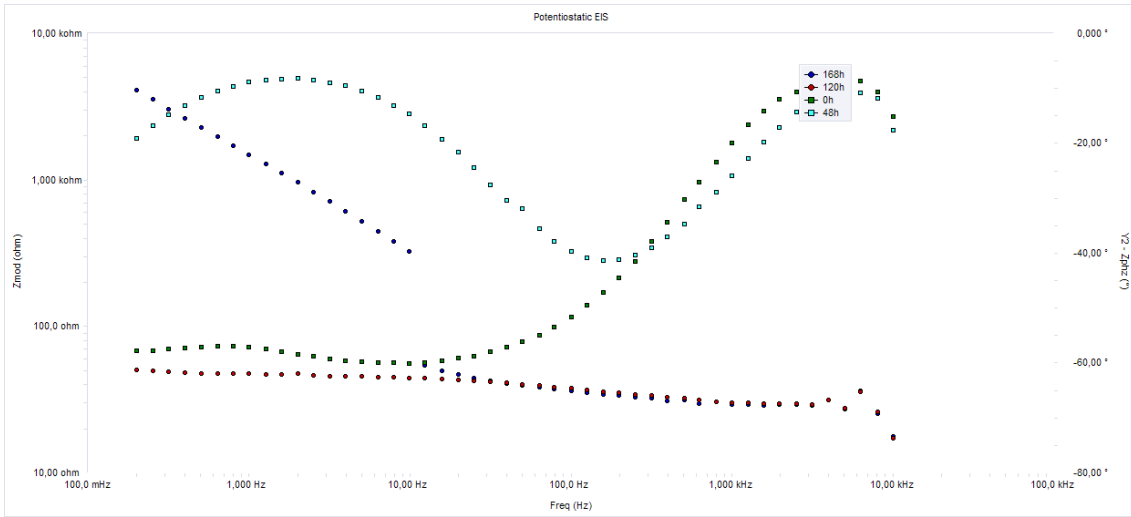
Şekil 4.24 1 N NaOH çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



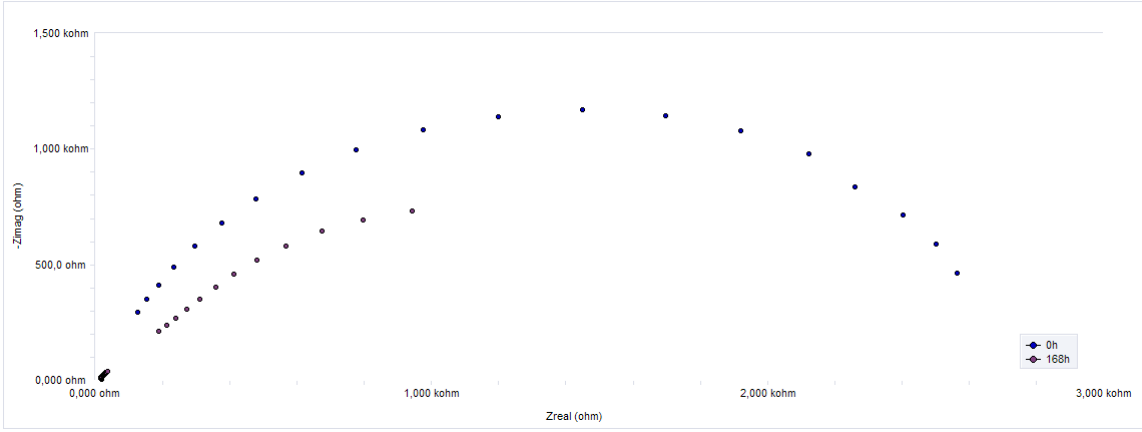
Şekil 4.25 1 N NaOH çözeltisi içerisinde çıplak 304 çeliğinin Bode diyagramı



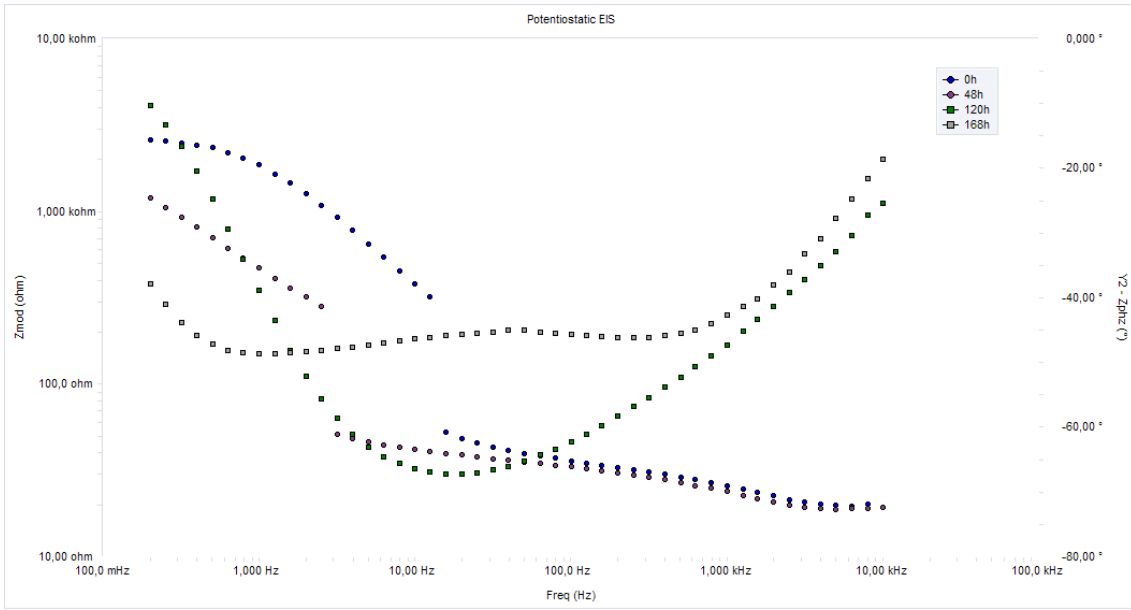
Şekil 4.26 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



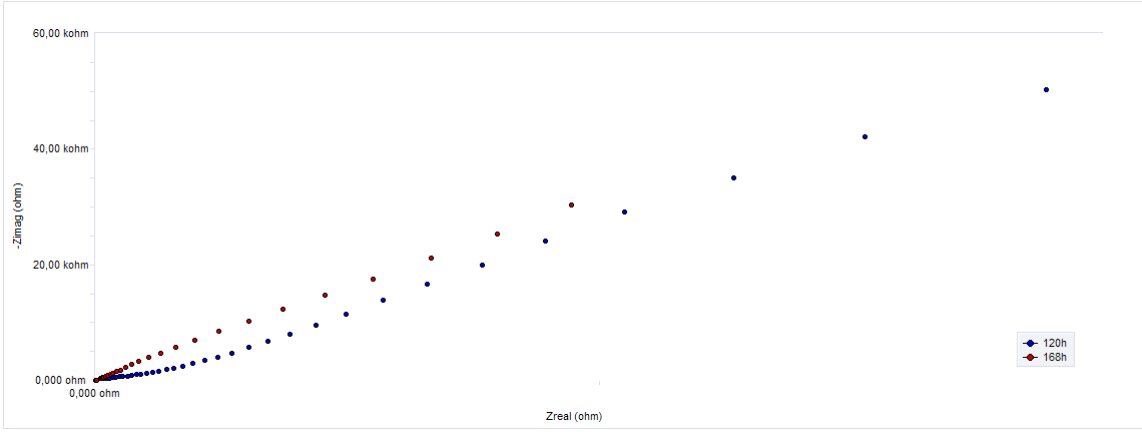
Şekil 4.27 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı



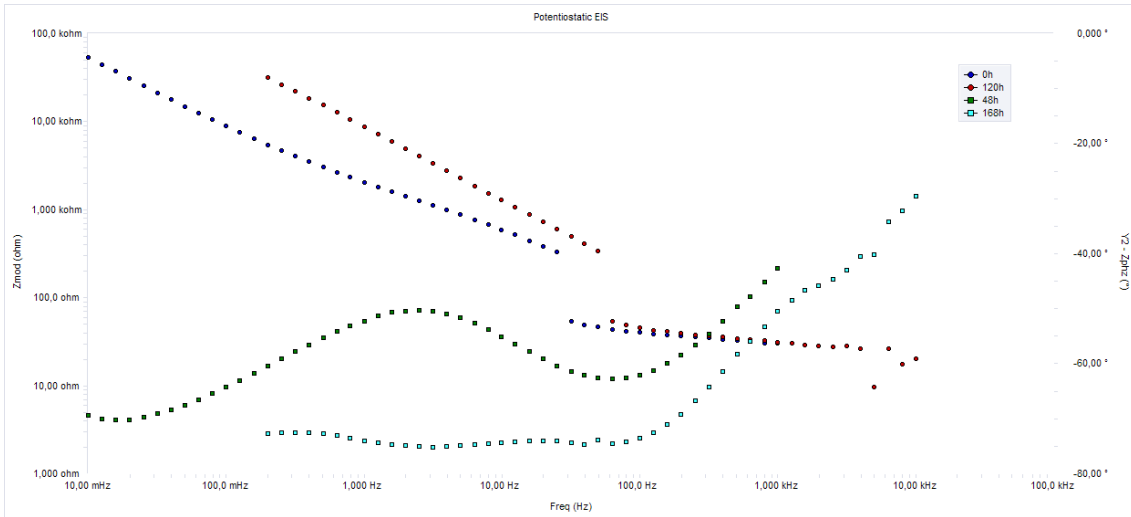
Şekil 4.28 1 N HCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



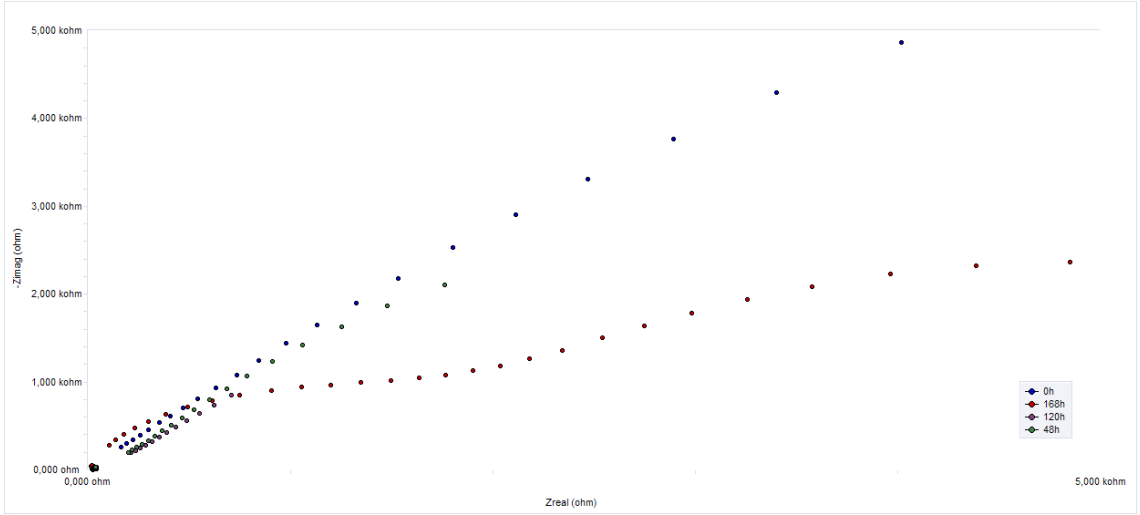
Şekil 4.29 1 N HCl çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı



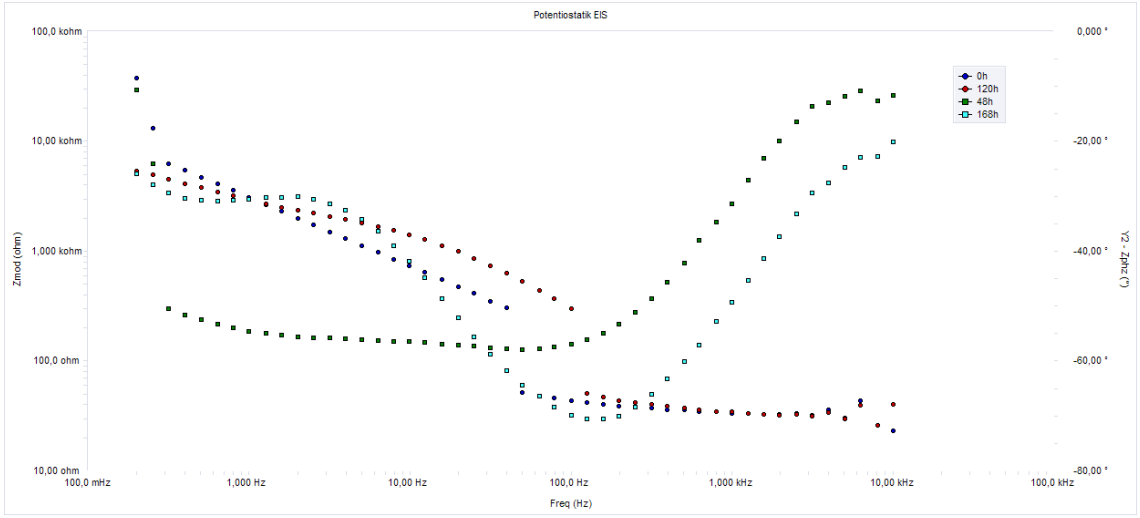
Şekil 4.30 1 N NaOH çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



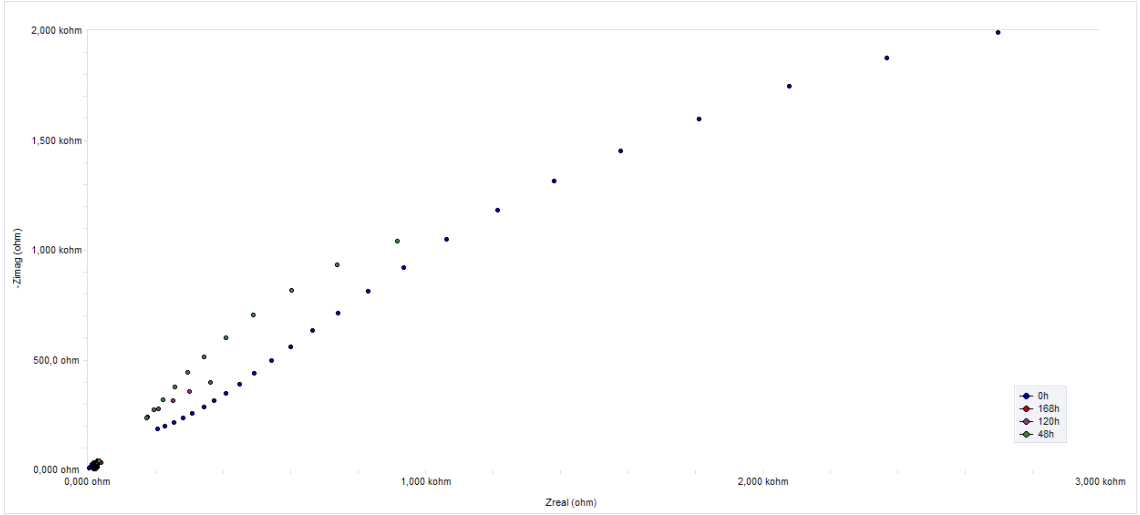
Şekil 4.31 1 N NaOH çözeltisi içerisinde PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı



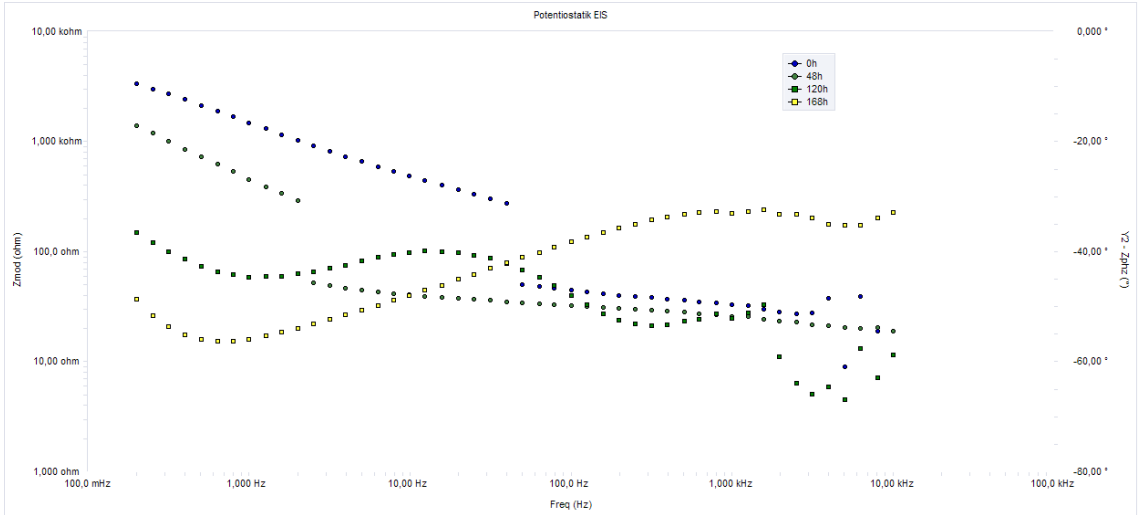
Şekil 4.32 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



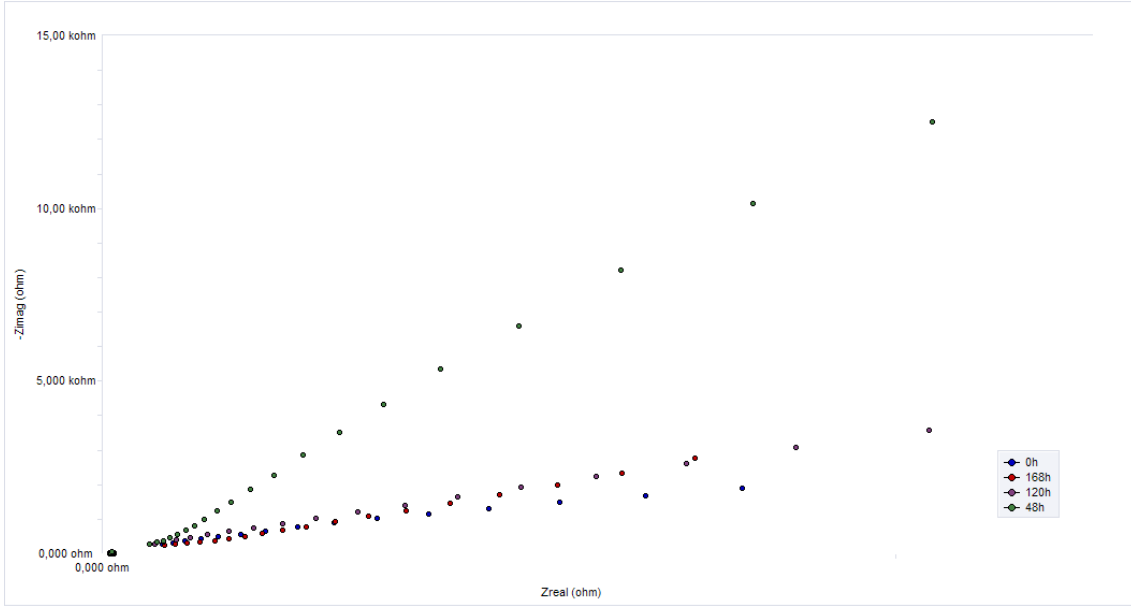
Şekil 4.33 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı



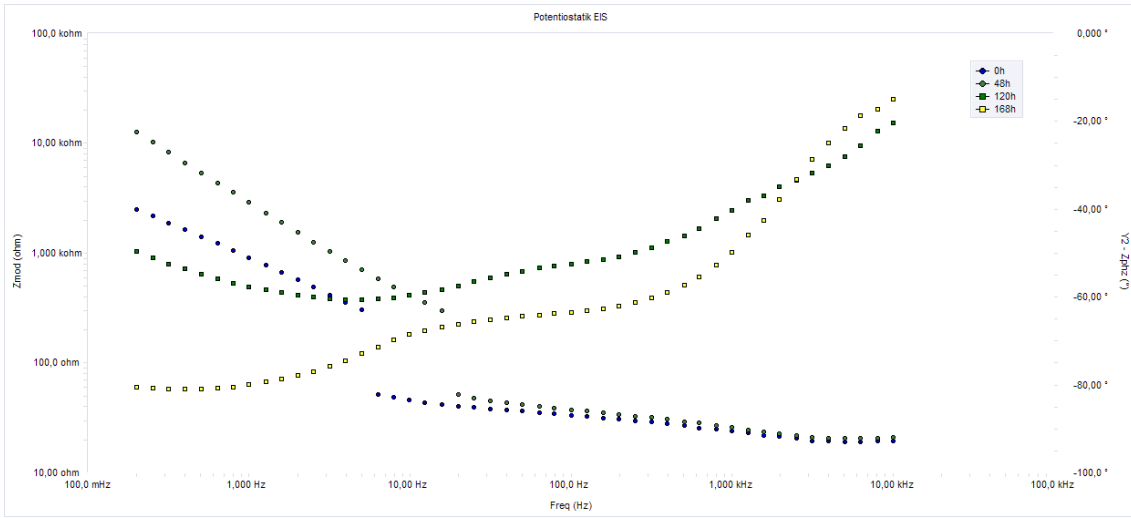
Şekil 4.34 1 N HCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



Şekil 4.35 1 N HCl çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı



Şekil 4.36 1 N NaOH çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Nyquist diyagramı



Şekil 4.37 1 N NaOH çözeltisi içerisinde nikel ve PANI kaplı 304 çeliğinin Bode diyagramı

Çizelge 4.4 % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin impedans değerleri

	Bekleme Süresi (saat)	R _{sol} (ohms)	Y _{O₂} x10 ⁶	A ₃ x10 ³	Cdl (F) X10 ⁶	R _{ct} (ohms)	E _{ocp}
Kaplamasız	0	25	30	665	24	1 x10 ³⁸	- 124,4
	48	18	25	692	4,2	1 x10 ³⁸	- 183,7
	120	24	37	950	- 20	-1,75x10 ³⁸	- 70,1
	168	25	57	671	9	- 2 x10 ³⁹	- 162,6
PANI kaplı	0	89	186	277	23	1 x10 ³⁸	- 148,6
	48	81	74	270	12	1 x10 ³⁸	- 111,6
	120	16,94	191	443	11,12	-1,35x10 ³⁵	- 118,5
	168	6,24	203	613	9,14	- 3,6 x10 ³⁹	- 208,6
Ni + PANI kaplı	0	187	110	618	5,505	1 x10 ³⁸	- 189,9
	48	61,7	332	615	21,7x10 ³	1 x10 ³⁸	- 199,1
	120	55,80	845	600	-29	1x10 ³⁸	- 208,8
	168	-1,9	186	282	4	1x10 ³⁸	- 223,1

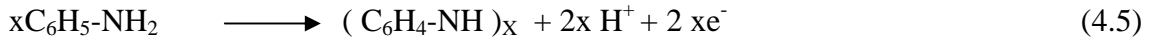
Çizelge 4.4. incelendiğinde PANI kaplı çelikte çözelti direncinin (R_{sol}) zamanla azaldığı görülmektedir. Çift tabaka kapasitesi (Cdl)' de zamanla azalmaktadır. Bu da yüzeyde oluşan PANI kaplamanın yüzeyi tam korumadığını gözenekli yapıda olduğunu ve korozif iyonların özellikle klorürün geçişini kolaylaştırarak yüzeyde korozyonun arttığını göstermiştir. Yük değişim dirençleri (R_{ct}) kaplamasız ve PANI kaplı yüzeylerde 0 ve 48 saat için pek değişmezken 120 ve 168 saat için negatif değerler almıştır. Buda

zamanla yük değişim direncinin negatif yöne gittiğini göstermektedir. Ni + PANI kaplamada yük değişim dirençleri (120 hariç) değişmemiştir.

Rct çıplak örnek yüzeyinin ve nikel kaplamanın gözenekleri ile ortaya çıkan anodik çözünmeden sorumludur. Çıplak metal için yarı döngünün çapı polarizasyon direncidir (Rp). Rp yük transfer direncini ve difüzyon direncini içerir.

Polimer büyüme hızı ve polimer yüzeylerinin morfolojisi elektrolitlere ve kullanılan büyüme yöntemlerine bağlıdır. Anilin anodik polarizasyonu çekirdeklenme prosesi esnasında dimer moleküllerinin aracılığı ile ilerler. Polimer büyümesinin erken basamaklarını oligomerizasyon takip eder. Bir defa kısa zincirli oligomerler oluştuğunda, oligomerler bilinen otokatalitik mekanizma aracılığı ile büyür.

Anilin elektrokimyasal polimerizasyonu stokiyometrik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



bütün reaksiyon otokatalitik reaksiyon ile ilerlemektedir. Ni + PANI kaplamanın çözelti direnci (Rsol) çıplak yüzeye göre daha yüksektir (168 saat hariç). Bunun nedeni Ni + PANI kaplamanın hem bariyer etkisi hemde oksitlenme etkisi gösterdiğinden daha etkilidir (Reng ve Zung 2000).

PANI ile çelik yüzey arasındaki oksit katmanının başlıca Fe₂O₃ ve çok ince Fe₃O₄ içermektedir. PANI kaplıda kapasite değerlerinin (CdI) azalması kaplamanın koruyuculuğunun devam ettiğini göstermektedir. Ni + PANI kaplamanın Rct' nin azalması demirin çözünmesinin düşük olması nedeniyledir. Ama pasif film artışı Rct değerinin sabit kalması ile sonuçlanmaktadır (Sathinarayanon vd. 2003). PANI kaplı çelikte Rsol değerinin zamanla azalması ve Rct değerlerinin 0 ve 48 saatte değişmemesi ve daha sonra azalması PANI kaplamanın yüzeyi ancak 48 saat koruduğunu göstermektedir. Buda literatür bilgisi ile uyumludur.

Nikel ile demir arasında galvanik korozyon nikel kaplamada karşılaşılan en büyük sorunlardan biridir. Kaplama sırasında oluşan gözenekler bunu desteklemektedir. 168 saat bekleme de R_{sol} değerinin eksi olması bunu desteklemektedir.

EIS Nyquistik eğrilerinde düşük frekanslarda gözlenen lineer kısım PANI film ve oksit katmanı gözeneklerinden geçen korozyon ürünlerinin difüzyonu olarak belirlenebilir. 1 N NaOH çözeltisi içerisinde Çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin empedans değerleri Çizelge 4.5' te verilmiştir.

Çizelge 4.5 1 N NaOH çözeltisi içerisinde çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin impedans değerleri

	Bekleme Süresi (saat)	R _{sol} (ohms)	Y _{O₂} x10 ⁶	A ₃ x10 ³	Cdl (F) x10 ⁶	R _{ct} (ohms)	E _{ocp}
kaplamasız	0	24	49	697	2,24	51 x10 ³	- 812
	48	16	35	691	4,3	44 x10 ³	- 236,7
	120	- 31	18	756	1,59	- 1 x10 ³⁹	- 241,4
	168	10,6	19,8	636	4,58	- 32 x10 ³	- 327,7
PANI kaplı	0	71	329	444	19,6	1 x10 ³⁸	- 125,8
	48	-11	183	700	- 9	1 x10 ³⁸	-376,3
	120	- 93	216	628	- 11,9	2,66x10 ²²	- 449,9
	168	- 66	44	790	-12	-3,3x10 ²⁴	-211,2
Ni + PANI kaplı	0	-58,96	355	600	5,6	1 x10 ³⁸	- 498,3
	48	66,65	188	966	- 122	- 5x10 ⁴⁰	- 199,8
	120	24,03	187	616	28,23	-3,2x10 ³⁹	- 391,1
	168	- 11,24	289	670	-18,78	-2,2x10 ³⁹	-296,1

Çizelge 4.5 incelendiğinde çıplak 304 çeliğinin çözelti direncinin (R_{sol}) zamanla azaldığı görülmektedir (168 saat hariç).

R_{sol} değerleri Ni + PANI kaplamada 48 ve 120 saatte pozitif değerler alırken 0 ve 168 saatte negatif değerler almaktadır. Polimer filmin gözeneklerinden geçen elektrolit

çözeltisinin miktarının artmasıyla azalmıştır. Yüksek frekanslarda yük transfer direncinin polimer filmin katalizi altında nikelin anodik yükseltgenmesi de oksitlerine dönüşümü ile açıklanabilir. Polimer filmin katalitik etkisi metal kaplama, çözelti ara yüzeyinde dikkate alınmalıdır. Elektrokimyasal prosesler aşağıdaki gibi gerçekleşir.



Elektrokimyasal reaksiyonlar metal yüzeyinde kaplamaların gözeneklerinden geçerek yer alan iyon difüzyon prosesi ile açıklanabilir. PANI kaplı çelikte 0 saatte R_{sol} değeri en büyüktür. Bekleme süresi arttıkça R_{sol} negatif değerler almıştır. Buda PANI kaplamanın korozyon direncinin azaldığını göstermektedir. Ni + PANI kaplamada ise 0 ve 168 saat hariç R_{sol} pozitif değerler almıştır. R_{sol} 'ün pozitif olması korozyon direncini arttırmıştır. 1 N HCl çözeltisi içerisinde çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin impedans değerleri Çizelge 4.6' da verilmiştir.

Çizelge 4.6 1 N HCl çözeltisi içerisinde Çıplak, PANI ve Ni + PANI kaplı 304 çeliğinin impedans değerleri

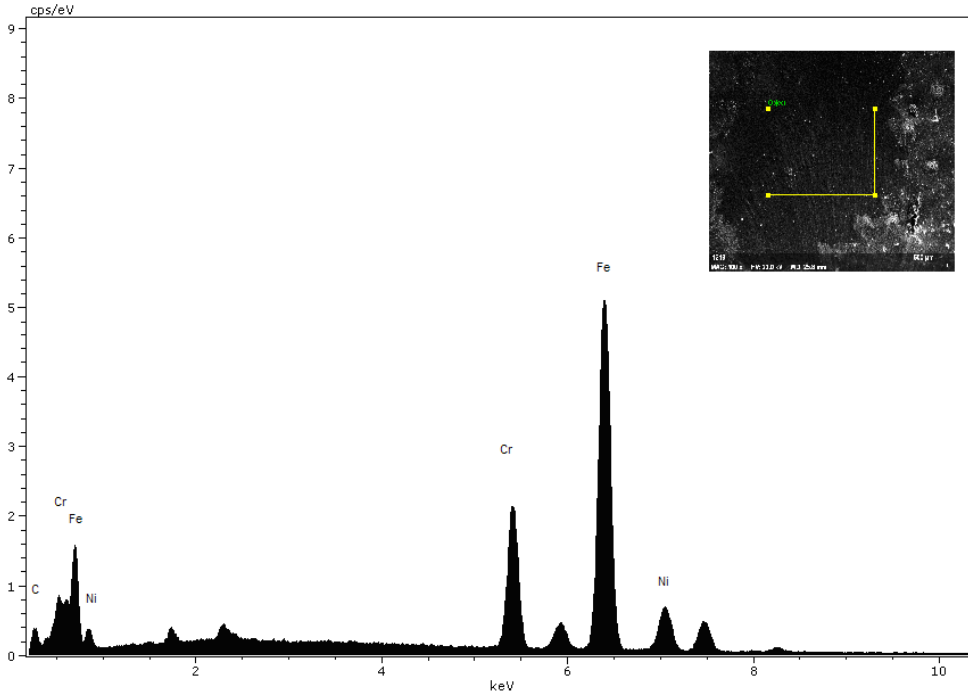
	Bekleme süresi (saat)	R_{sol} (ohms)	Y_{O_2} $\times 10^{-6}$	A_3 $\times 10^{-3}$	Cdl (F) $\times 10^{-6}$	R_{ct} (ohms)	E_{opc}
kaplamasız	0	5,1	94,7	951	- 54	$2,38 \times 10^3$	- 430,7
	48	92	530	103	73	$1,4 \times 10^{29}$	- 405,8
	120	4	112	968	3,5	$4,2 \times 10^{22}$	- 154,5
	168	31,4	661	20	469	6×10^{29}	- 371,5
PANI kaplı	0	- 45	89	850	-67	$-1,9 \times 10^{32}$	- 389,6
	48	98	636	268	173	$- 3 \times 10^{31}$	- 341,4
	120	- 32	787	961	- 57	$-1,5 \times 10^{34}$	- 423,2
	168	103	1,3	66	208	$-2,3 \times 10^{34}$	- 295,5
Ni + PANI kaplı	0	30,41	278	488	684×10^{-6}	1×10^{38}	- 184,4
	48	4,83	636	680	621	$85,6 \times 10^{-9}$	- 311,0
	120	66,48	1,25	266	872	$-1,2 \times 10^{41}$	- 335,6
	168	18,30	16,58	494	1,5	1×10^{38}	- 397,8

Çizelge 4.6 incelendiğinde PANI kaplıda 48 ve 168 saat için Ni + PANI kaplama da 0 ve 120 saatte çözelti dirençleri iyidir. Polimer film yüksek yükseltgenme özelliğine sahiptir, metal yükseltgenmesi bunu doğrulamaktadır. Bu durumda metalin çözünmesinden dolayı R_{ct} değerinin azaldığı gözlenmektedir.

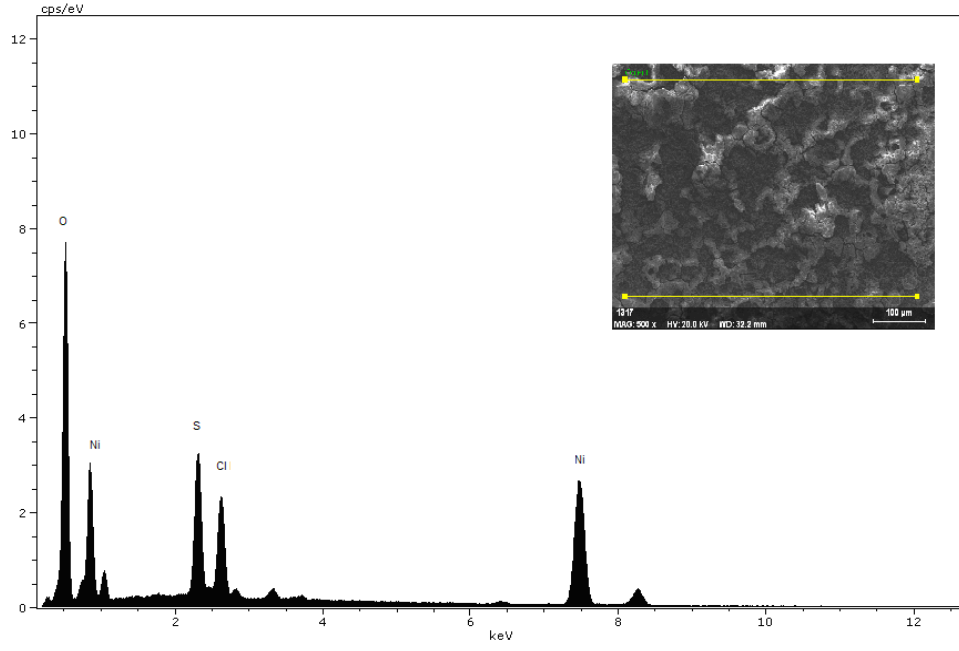
Polimer filmin indirgenmesi R_{sol} değerinin artmasına katkıda bulunmaktadır. Polimer film ve daha önce oluşmuş olan nikel oksit katmanı ile birlikte çeliğin korozyonun da bariyer etki göstermişler. Daha uzun periyotlarda Cl^- difuzlenerek bu bariyer etkiyi azaltır. PANI kaplama nikelin gözeneklerini kapatarak bariyer etkisini arttırmaktadır.

4.4 Yüzey Analiz Bulguları

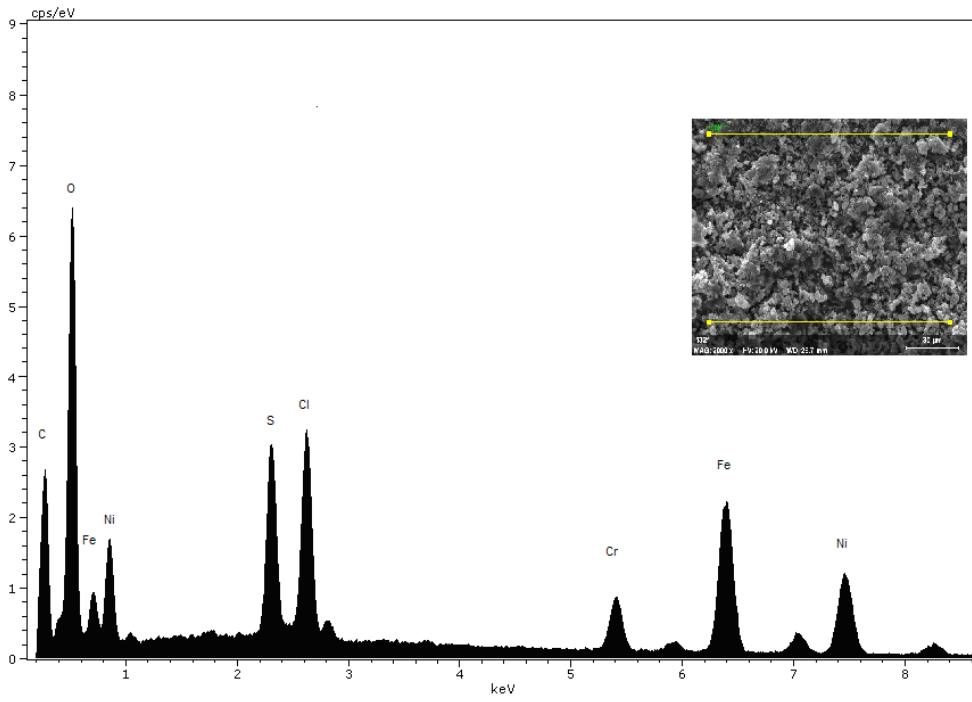
Kaplamasız, Ni, PANI, Ni + PANI kaplı 304 eliğinin EDX spektrumları Şekil 4.38-4.41’ de verilmiştir.



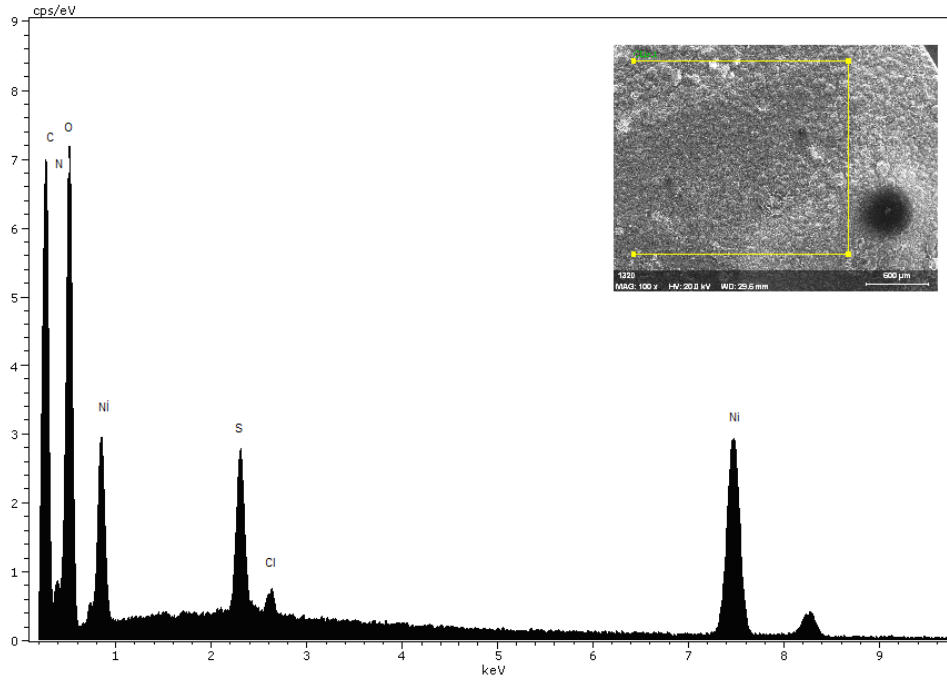
Şekil 4.38 ıplak 304 eliğinin EDX pikleri



Şekil 4.39 Ni kaplı 304 çeliğinin EDX pikleri



Şekil 4.40 PANI kaplı 304 çeliğinin EDX pikleri



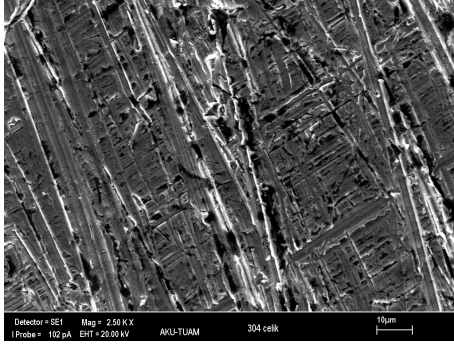
Şekil 4.41 Nikel + PANI kaplı 304 çeliğinin EDX pikleri

Çizelge 4.7 Yüzeysel analizi sonucunda elde edilen EDX piklerinin % atom miktarları

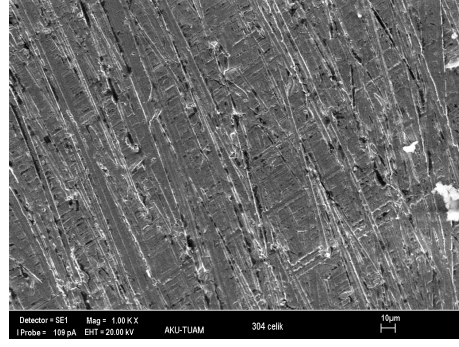
% ATOM	304 çelik	PANI	Nikel	Nikel + PANI
Karbon	20,39	17.75	-	26.73
Oksijen	-	55.11	76.80	51.59
Demir	57,65	4.97	-	-
Nikel	7,16	3.78	14.70	6.59
Sülfür	-	2.45	4.97	1.47
Klorür	-	2.61	3.52	0.22
Krom	14,81	1.21	-	-
Azot	-	12.14	-	13.41

Çizelge 4.7 incelendiğinde PANI kaplı çelikte karbon değerinin azaldığı gözlenmektedir. Buda PANI kaplama nedeniyledir. PANI kaplı çelikte yüzeyde görülen demir, oksijen, nikel ve sülfür çeliğin yapısından dolayı yüzeyde bulunmaktadır. Bu PANI kaplamanın homojen olmadığını ve gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Çıplak çelik yüzeyinde oksijen bulunmazken PANI

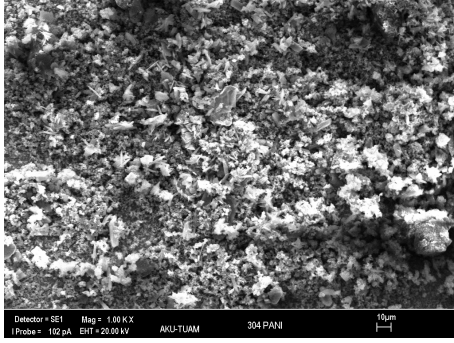
kaplı çelikte oksijen oranı oldukça yüksektir. Bu PANI kaplamanın çelik yüzeyinin oksitlenmesini kolaylaştırdığını ve yüzeyde pasif film oluşumunu desteklediğini göstermektedir. PANI kaplamada bulunan azot yüzdesi anilin kimyasal yapısından dolayı kaynaklanmaktadır (Ding vd. 2002). Nikel kaplamada yüzeyde oksijen, nikel, sülfür ve klorür iyonları artmıştır. Bu nikel kaplama çalışmalarında kullanılan Watt Banyosu' nun bileşenleri ile ilgilidir. Ni + PANI kaplamada ise yüzeyde karbon ve azotun artması anilinden dolayı olmaktadır. Ni + PANI ikili kaplaması (tek başına PANI ve nikel kaplamaya göre) daha iyi yüzey özellikleri göstermektedir. Yüzey daha homojen olmuş ve poröz yapılar oldukça kapanmıştır. Bu da Ni + PANI kaplamanın Tafel ve impedans çizelgelerinde daha iyi korozyon direnci göstermesi ile de uyumludur (Çizelge 4.1-4.6). 304 çelik, 304 + PANI, 304 + Ni + PANI kaplanmış yüzeylerin SEM mikrofotografı Şekil 4.42 ve 4.43' te verilmiştir.



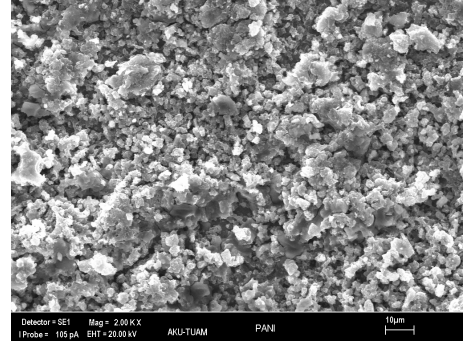
a



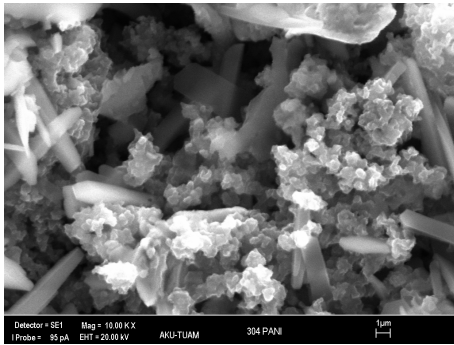
b



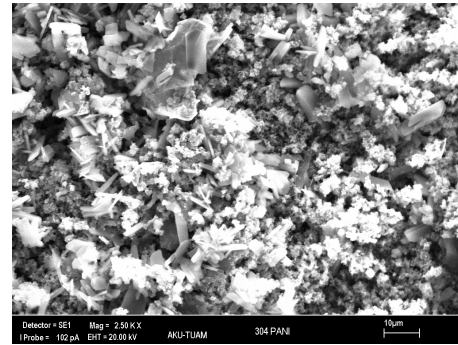
c



d



e

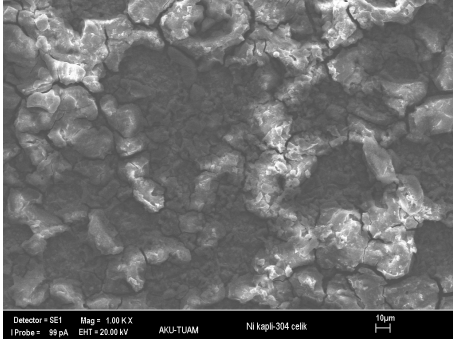


f

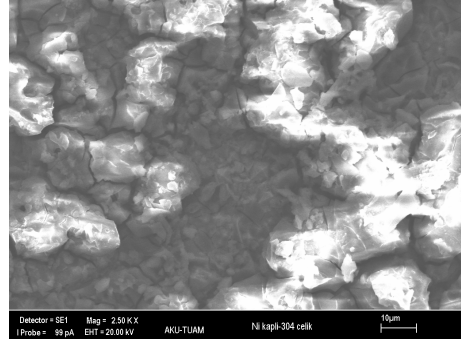
Şekil 4.42 304 çeliğinin çıplak, PANI kaplı SEM mikrofotografaları a) Çıplak 304 x 2.500, b) Çıplak 304 x1.000, c) PANI kaplı 304 x 1000, d: PANI kaplı 304 x 2.000, e) PANI kaplı 304 x 2.500, f) PANI kaplı 304 x 10.000

Şekil 4.42 incelendiğinde çıplak metal yüzeyi (a ve b) homojen olup zımparalama hataları görülmektedir. 2.500 büyütmeli PANI kaplı çelikte (Şekil 4.42 e) ise yüzeyin tamamen kapandığı ama gözenekli bir yapıda olduğu gözlenmektedir. SEM

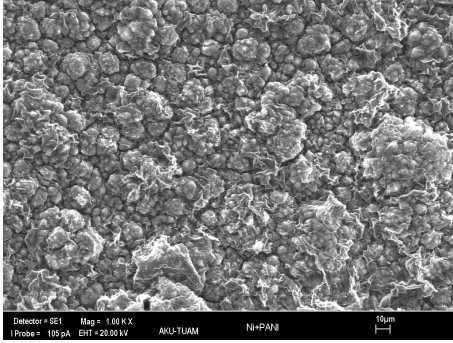
görüntülerinde geometrik yapıya benzeyen şekiller 304 çelik yüzeyinde oluşan demir okzalatlari göstermektedir (Martyak vd. 2002)



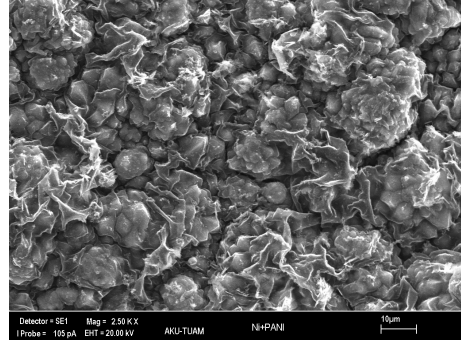
a



b



c



d

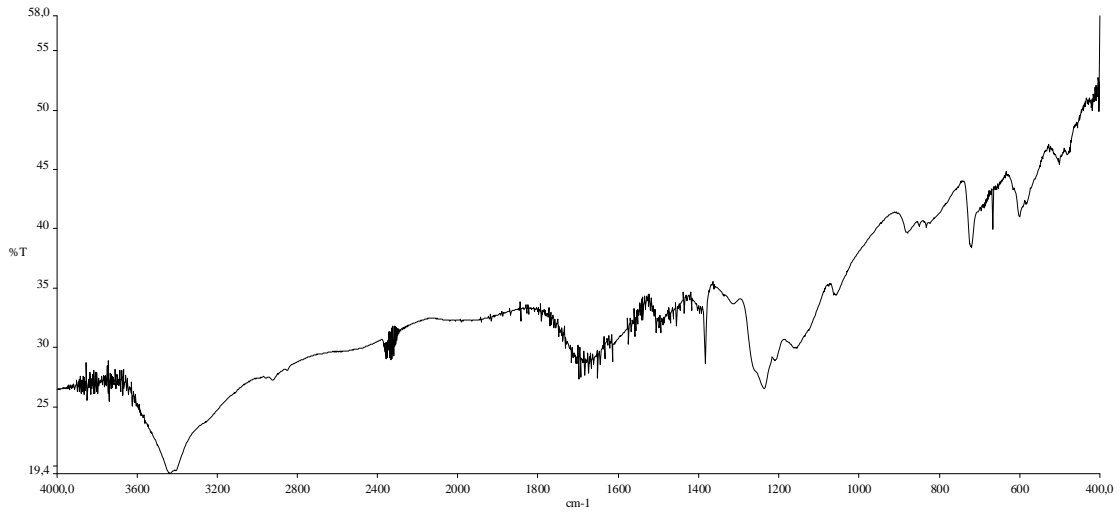
Şekil 4.43 304 çeliğinin nikel ve Nikel + PANI kaplı SEM mikrofotografaları. a) Ni kaplı 304 x 1.000, b) Ni kaplı 304 x 2.500, c) Ni + PANI kaplı 304 x 1.000, d) Ni + PANI 304 x 2.500

Şekil 4.43 incelendiğinde elektrokimyasal Watt banyosu kullanılarak yapılan nikel kaplamada yüzeyin tamamen nikel ile kaplandığı gözlenmektedir. Nikel kaplamanın homojen olmaması yüzeye PANI'nin daha iyi tutunmasını sağlamıştır. Yüzeyde oluşan nikel kaplama ve Ni + PANI kaplamanın film kalınlıkları OLYMPUS BX60 model metal mikroskobuna bağlı optik mikrometre ile ölçülmüştür. Film kalınlıkları Ni kaplama: 14 µm ve Ni + PANI kaplama: 25 µm olarak ölçülmüştür. Ni + PANI kaplama; nikel kaplama da gözlenen boşluklar PANI ile doldurulmuş ve daha düzgün

ve homojen bir yapı elde edilmiştir. Bunun sonucu olarak korozyon dirençleri daha yüksek olmuştur (Çizelge 4.1-4.6).

4.5 FTIR Analiz Bulguları

Çelik yüzeyinde 0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 mVs^{-1} tarama hızında 50 döngü sonucu elde edilen PANI kaplamanın FTIR spektrumu şekil 4.44' de verilmektedir.



Şekil 4.44 Polianilinin IR spektrumu

Şekil 4.44 FTIR spektrumu incelendiğinde $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ C-H gerilme piki, $1730\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ C-O gerilme piki, $1607, 1581, 1510 \text{ cm}^{-1}$ aromatik yapı ile ilgili pikler, $551\text{--}431 \text{ cm}^{-1}$ ferrit yapısını göstermektedir. 1308 cm^{-1} de C-N gerilme ikincil aromatik amin yapısını göstermektedir. 1559 cm^{-1} C=C halkalı gerilimi ve diğer ek pikler polimer zincirinin düzenlemesi ile ilgilidir (Joseph vd. 2005, Kowalski vd. 2007, Alam vd. 2009).

5. SONUÇLAR

1. Tüm siklik voltamogramlarda yükseltgenme pik potansiyelleri döngü sayısı arttıkça daha pozitif potansiyellere gitmektedir ve akım değerleri artmaktadır. İndirgenme pik potansiyelleri döngü sayısı arttıkça daha negatif değerlere gitmekte ve indirgenme akımı artmaktadır. Bu polimer oluşumu olduğunu ve PANI' nın oluşum reaksiyonunun otokatalitik olduğunu göstermektedir.

2. 304 çeliğin 0,3 M okzalik + 0,1 M anilin çözeltisinde 50 döngülük voltamogram da tek bir yükseltgenme ve tek bir indirgenme piki olduğu gözlenmektedir. PANI' nın pernigraniline yükseltgenmesi ters döngüde pernigraniline leucoemeraldine dönüştüğü gözlenmektedir. PANI kaplama altındaki gözeneklerde metal polimer büyümesi ile oksitlenir, metal polimer ara yüzeyinde indirgenir. Bu iki olay kaplama direncinin artmasını sağlar.

3. 1 N NaOH ve 1 N HCl' de Ni + PANI kaplama daha düşük korozyon akımları göstermiştir (168 saat hariç). Ni + PANI' nin korozyon direnci PANI kaplamadan daha iyidir.

4. % 3,5 NaCl' de PANI kaplı çelik 120 ve 48 saatte Ni + PANI kaplamaya göre daha düşük i_{kor} değerleri göstermiştir. Ni + PANI kaplama ise 0 ve 168 saatte daha düşük i_{kor} değeri göstermiştir.

5. PANI kaplı çelikte i_{kor} değerlerinin kaplamasız ve Ni + PANI kaplı çeliğe göre daha yüksek olması PANI' nın yüzeye tam yapışmadığını ve gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Zamanla yapısına su alarak şiştiğini ve çelik yüzeyinden ayrıldığı söylenebilir.

6. Nikel ile demir arasında galvanik korozyon nikel kaplamada karşılaşılan en büyük sorunlardan biridir. Kaplama sırasında oluşan gözenekler bunu desteklemektedir. 168 saat bekleme de Rsol değerinin eksi olması (1 N HCl ortamı hariç) bunu desteklemektedir. Ni + PANI kaplamada Rsol direncinin artması Ni + PANI kaplamanın etkin bir bariyer gibi davrandığını göstermektedir.

7. EDX analizleri incelendiğinde çıplak çelik yüzeyinde oksijen bulunmazken PANI kaplı çelikte oksijen oranı oldukça yüksektir. Bu PANI kaplamanın çelik yüzeyinin oksitlenmesini kolaylaştırdığını ve yüzeyde pasif film oluşumunu desteklediğini göstermektedir. PANI kaplamada bulunan azot yüzdesi anilin kimyasal yapısından dolayı kaynaklanmaktadır. Nikel kaplamada yüzeyde oksijen, nikel, sülfür ve klorür iyonları artmıştır. Bu nikel kaplama çalışmalarında kullanılan Watt Banyosu'nun bileşenleri ile ilgilidir. Nikel + PANI kaplamada ise yüzeyde karbon ve azotun artması anilinden dolayı olmaktadır. Film kalınlıkları Ni kaplama: 14 µm ve Ni + PANI kaplama: 25 µm olarak ölçülmüştür. Nikel + PANI kaplama; nikel kaplama da gözlenen boşluklar PANI ile doldurulmuş ve daha düzgün ve homojen bir yapı elde edilmiştir. Nikel + PANI ikili kaplaması (tek başına PANI ve Nikel kaplamaya göre) daha iyi yüzey özellikleri göstermektedir. Yüzey daha homojen olmuş ve poröz yapılar oldukça kapanmıştır. Bu da Nikel + PANI kaplamanın Tafel ve impedans çizelgelerinde daha iyi korozyon direnci göstermesi ile de uyumludur.

8. E_{kor} değerlerinin negatife kayması polimer filmde bariyer özelliklerin (0 ve 168 saatte) geliştiğini ve çelik/Ni elektrodun korumasını arttığı göstermektedir.

9. SEM görüntüleri sonucu PANI kaplı çelikte yüzeyin tamamen kapandığı ama gözenekli bir yapıda olduğu gözlenmektedir. SEM görüntülerinde geometrik yapıya benzeyen şekiller 304 çelik yüzeyinde oluşan demir oksitler göstermektedir. Nikel+PANI kaplamada nikel kaplama da gözlenen boşluklar PANI ile doldurulmuş ve daha düzgün ve homojen bir yapı elde edilmiştir. Bunun sonucu olarak korozyon dirençleri daha yüksek olmuştur

10. FTIR spektrumunu incelendiğinde 3000–2800 cm^{-1} C-H gerilme piki, 1730-1250 cm^{-1} C-O gerilme piki, 1607, 1581, 1510 cm^{-1} aromatik yapı ile ilgili pikler, 551- 431 cm^{-1} ferrit yapısını göstermektedir. 1308 de C-N gerilme ikincil aromatik amin yapısını göstermektedir. 1559 cm^{-1} C=C halkalı gerilimi ve diğer pikler polimer zincirinin düzenlemesi ile ilgilidir

6. KAYNAKLAR

- Aksüt, A. A., 1982. “İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması”, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, Vol.249, pp.18.
- Aksüt, A. A.1989. “Elektrokimyasal Test yöntemleri”, SEGEM Yayınları, 66s., Ankara.
- Alam, J., Riaz, U., Ahmad, S., 2009, “High performance corrosion resistant polyaniline/alkyd ecofriendly coatings”, Current Applied Physics, Vol. 9, pp.80-86.
- Araujo, W.S., Margarit, I.C.P., Ferreira, M., Mattos, O.R., Neto P. L., 2001, “Undoped polyaniline anticorrosive properties”, Electrochimica Acta, Vol.46, pp.1307-1312
- Azım, S. S., Sathiyarayanan, S., Venkatachari, G., 2006, “Anticorrosive properties of PANI-ATMP polymer containig organic coating”, Progress in Organic Coating, pp.1-5.
- Bayol, E., 2005. “Hekzametilentetramin’ in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 265 s., Niğde.
- Bayramoğlu, G. 2000, “Aluminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Çeşitli Ortamlardaki Korozyonuna Fenolik Maddelerin Etkisi”, Doktora Tezi, 123 s., Ankara.
- Büyüksağış, A., 2003. “Alümiyum-Bakır Alaşımlarının Korozyonuna İkili ve Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 149 s., Ankara.
- Blackwood, D. J., Tan, C. K., 2003, “Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings” Corrosion Science, Volume 45, March 2003, pp. 545-557
- Breitenbach, M., Heckner, K. H., 1971, “Untersuchungen zur Kinetik der anodischen

Oxydation von Anilin in Azetonitril an der rotierenden Platinelektrode” Vol. 29, pp. 309-323.

Brodinova, J., Stejskal, J., Kalendova, A., 2007, “Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 68, pp.1091-1095.

Camalet, J. L. Lacroix, J. C., T. Dung Nguyen, Aeiyaich, S., Pham, M. C., Petitjean, J., Lacaze, P. C., 2000, “Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.416, pp.179-182.

Chang, R., 1994. “Chemistry, International Ed., fifth Edition”, Mc GRAW-HI 1, 790s., Inc-USA

Diaz, A. F., ve Logan, J. A., 1980, “Electroactive Polyaniline Films”, J. Electroanal. Chem., Vol.111, pp.111-114.

Ding, K., Jia, Z., Mac, W., Tong, R., Wang, X., 2002, “Polyaniline and polyaniline-thiokol rubber composite coatings for the corrosion protection of mild steel”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 76, pp.137–142.

Erbil, M., 1984. “Korozyon inhibitörleri ve İnhibitör etkinliğinin Saptanması”, Segem Yayınları, 3-146 s., Ankara

Fine, L.W. ve Beall, H., 1990. “Chemistry for Engineers and Scientists. Saunders College Publishing”, International Ed., 707-755 s., Philadelphia-USA

Fratari, Robin, 2006, “Production and characterization of electrolytic nickel–niobium composite coatings”, Surface & Coating Tech., Vol. 200, pp.4082-4090.

Gavrila, M., Millet, J. P., Mazille, H., Marchandise, D., Cuntz, J. M., 2000, “Corrosion

behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel” Surface and Coatings Technology Vol. 123,pp.164-172.

Gelling, V. J., Wiest , M. M., Tallman, D. E., Bierwagen, G. P., Wallace, G. G., 2001, “Electroactive-conducting polymers for corrosion control 4. Studies of poly(3-octyl pyrrole) and poly(3-octadecyl pyrrole) on aluminum 2024-T3 alloy”, Progress in Organic Coatings, Vol.43, pp.149-157.

Genies, E. M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., 1990, “Polyaniline: A historical survey” Synthetic Metals, Vol.36, pp.139.

Genies, E. M. and Tsintavis, C., 1985, “Redox Mechanism and Electrochemical Behavior of Polyaniline Deposits J. Electroanal. Chem., Vol.195, pp.109-128.

Genies, E. M., Labkowski, M., Penneau, J. F., 1988, “J. Electroanalytical” Chem., Vol.249, pp.97.

Gonzalez-Rodriguez, J.G., Lucio-García, M.A., Nicho, M.E., Cruz-Silva, R., Casales, M., Valenzuela, E., 2007, “Improvement on the corrosion protection of conductive polymers in pemfc environments by adhesives”, Journal of Power Sources, Vol. 168, pp.184-190.

Gospodinova, N., Mokreva, P. And Terlemezyan, L., 1995, “Oxidative polymerization of aniline: a new area in cationic polymerization, polymer”, Polymer communication 36 (18), 3585-3587.

Gospodinova, N., Terlemezyan, L., Mokreva, P. And Kossev, K., 1993, “On the mechanism of oxidative polymerization of aniline”, Polymer communication Vol.34 (11), pp.2434-2437.

- Gottesfeld, S., Rendondo, A., Rubinstein, I., Feldberg, S.W., 1989, J.Electroanal. Chem., Vol.265, pp.15.
- Gren, A. G. And Woodhead, A. Z., 1912, "Oxidative polymerization of aniline", J. Chem. Soc. Trans., Vol.101, pp.1117.
- Hand, R. C., Flowers, N. C., Orander, P. C., Miller, C. B., Walden, M. O., Horan, L. G., 1974, "Surface recording of electrical activity from the region of the bundle of His" The American Journal of Cardiology, Vol. 33, pp. 384-389.
- Hasanov, R., Bilgic, S., 2009, "Corrosion protection of carbon steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer", progress in organic coating, Vol. 2108, pp.1-52.
- Heitz, E., Henkhaus, R., ve Rahmel, A.,1983. "Corrosionskunde im experiment Verlag Chemie", 316s, Germany.
- Hermas, A.A., 2008, "Protection of type 430 stainless steel against pitting corrosion by ladder conductive polymer", Progress in Organic Coatings, Vol. 61, pp.95-102.
- Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, M. A. And Vorotyntsev. M. A. 2000, "Elektron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. Electrochim. Acta", Vol.45, pp.2403-2421
- Ignacio, 2005, "Protection of carbon stel with thermo", Organic Coating, Vol.2, pp.151-160.
- Javadi, H.H.S., Zuo, F., Cromack, K.R., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1989, "Charge transport in the "emeraldine" form of polyaniline" Synthetic Metals, Vol. 29, pp. 409-416.

Joseph, Shine., McClurea, J.C., Chianellia, R., Picha, P., Sebastian P.J., 2005, "Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)" International Journal of Hydrogen Energy, Vol.30, pp.1339-1344

Joseph, S., McClure, J.C., Chianelli, R., Pich, P., Sebastian, P.J., 2005, "Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.30, pp.1339-1344

Kabumoto, A., Shinozaki, K., Watanabe, K., Nishikawa, N., 1988, "Electrochemical degradation of polyaniline" Synthetic Metals, Vol. 26, pp.349-355

Kilmaitin, P. A., Travas-Sejdic, Peng, H., J., Cannell, M. B., Bowmaker, G. A., Cooney, R. P., Soeller, C., 2005, "DNA sensor based on functionalized polypyrrole" Synthetic Metals, Vol. 152, pp. 37-40.

Kim, B., Koncar, V., Devaux, E., Dufour, C., Viallier, P., 2004, "Electrical and morphological properties of PP and PET conductive polymer fibers", Synthetic Metals, Vol. 146, pp.167-174.

Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiromoto, Y., Sasaki, K., 1984, "Bull. Chem". Soc. Japan, Vol.57, pp.2254.

Kowalski, D., Ueda, M., Ohtsuka, T., 2007 "Corrosion protection of steel by bi-layered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions", Corrosion Science, Vol.49, pp.1635-1644.

Labkowski, M., 1990, "Elektrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions", Synth.Met., Vol.35, pp.169-182.

- Lawrence, F. R., Marshall, W. J., 1985, "Aniline, Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry", Gerhartz, W., VCH, Weinheim, Germany, A2, pp.303-312.
- Lubentsov, B. Z., Timoeeva, O. N., Khidekel, M. I., 1991, "Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H₂O, PANI-NH₃" Synthetic Metals, Vol.45, pp.235-240
- Lundberg, B., Salaneck, W.R., Lundstrom, I., 1987, "Pressure, temperature and field dependence of hopping conduction in polyaniline", Synthetic Metals, Vol.21, pp.143
- Labkowski, M., 1990, "Elektrochemical synthesis of linear polyailine in aqueous solutions", Synth.Met., Vol.35, pp.169-182.
- Liu, Z., Gao, W., 2006, "A novel process of electroless Ni-P plating with plusna electrolytrc", Applied Surface Science, Vol. 253, pp.2988-2991.
- Macdiarmid, A. G., Hyodo, K., 1985, "Effect of sulphate ion on the electrochemical polymerization of pyrrole and N-methylpyrrole" Synthetic Metals, Vol.11, pp.167-176.
- Maranh~ao, S.L.A., Guedes, I.C., Anaissi, F.J., Tomac, H.E.. Aoki, I.V., 2006,"Electrochemical and corrosion studies of poly(nickeltetraamino phthalocyanine) on carbon steel", Electrochimica Acta, Vol. 52, pp.519-526.
- Martyak, M., Nicholas, 2003, "Chronoamperometric studies during the polymerization of aniline from an oxalic acid solution" Materials Chemistry and Physics, Vol. 81, pp.143-151.
- Martyak N. M., McAndrew P., McCaskie, J. E., Dijon, J., 2002, "Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium", Progress in Organic Coatings, Vol.45, pp.23-32.

- Mishra, R., Basu, B., Balasubramaniam, R., 2004, "Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel", *Materials Science and Engineering*, Vol.373, pp.370–373.
- Mohilner, O.M., Adams, R.N. and Argersinger, W.J., 1962, "Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfueic acid solution at a platinum electrode", *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 3618-3622.
- Mohilner, O.M., Adams, R.N. and Argersinger, W.J., 1962, "Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfueic acid solution at a platinum electrode", *J.Am.Chem.Soc*, Vol.84, pp.3618-3622.
- Moraes, S. R., Huerta-Vilca, D., Motheo, A. J., 2003, "Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions" *Progress in Organic Coatings*, Vol. 48, pp.28–33.
- Molina, J.M., Saravanan, R.A., Narciso, J., Louis, E., 2004, "Surface modification of 2014 aluminium alloy–Al₂O₃ particles composites by nickel electrochemical deposition", *Materials Science and Engineering* , Vol.383, pp. 299–306.
- Narayanan, S., Hu, X., Lurio, L. B., Lal, J., 2006, "Dynamics of polymer bilayer films" *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, pp.4973-4976 .
- Noufi, R., Roger, J.P., Fournier, D., Boccara, A.C., Chen, D., 1985, "Optical characterization of polycrystalline CuInSe₂ films on scattering substrates by fourier transform photothermal deflection spectroscopy" *Thin Solid Films*, Vol. 128, pp.11-20.
- Orhan, A., Buytoz, S., 2007, "Gaz Tungsten Ark Kaynak Yöntemiyle AISI 304 Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Üretilen M7C3 Takviyeli Kompozit Kaplamaların Mikroyapısı" *Science and Eng. J of Fırat Univ.*, Vol. 19, pp.593-599.

- Özyılmaz, A.T., 2004. “Elektrokimyasal olarak oluşturulacak Polianilin (PANI) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 177s. Adana.
- Özyılmaz, A.T., Kardas, G., Erbil, M., Yazıcı, B., 2005, “The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel” Applied Surface Science, Vol. 242, pp.97–106.
- Rajendra S., Singh, A. K., Mandal, P. K., 2002, “Cuttability of coal seams with igneous intrusions” Engineering Geology, Vol. 67, pp.127-137.
- Reng W., Zhang, F., Zhao, P., Su, W., Xu, X., 2009, “Properties of thin silver films with different thickness” Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol. 41, pp.387-390.
- Rossi, S., Chini, F., Straffelini, G., Bonora, P.L., Moschini, R., Stampali, A., 2003, “Corrosion protection properties of electroless NickelyPTFE, Phosphatey MoS2 and BronzeyPTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel” Surface and Coatings Technology, Vol. 173, pp.235–242.
- Pekmez, N., 1992 “ İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi; elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi”, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Portes, P. R., Wagner, D. E., Love, E., 1991, “How just is the guilty but mentally ill verdict An exploration into personality and intellectual factors” Journal of Criminal Justice, Vol. 19, pp.471-479.
- Pourbaix, M., 1990. “Thermodynamics and Corrosion, Corrosion Science”, Vol.30, pp.963-988.

- Plesu, N., Iliu, G., Pascariu, A., Vlase, G., 2006, "Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends", *Synthetic Metals*, Vol. 156, pp.230-238.
- Saravanan, K., Sathiyarayanan, S., Muralidharan, S., Syed Azim, S., Venkatachari, G., 2007, "Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment", *Progress in Organic Coatings*", Vol.59, pp.160-167.
- Sasaki, K., Kaya, M., Yana, J., Kitani, A. And Kunai, A., 1986, "Growth mechanism in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine", *J. Electronal.Chem.*, Vol.215, pp.401-407
- Sato, N., 1989. "Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes Corrosion", Vol.45, pp. 354-365.
- Sazou, D., 2001, "Electrodeposition of ring-substituted polyanilines on Fe surfaces from aqueous oxalic acid solutions and corrosion protection of Fe", *Synthetic Metals*, Vol.118, pp.133-147.
- Snauwert, L. R., Riga, J. and Verbist, J., 1987, "Electronic Structure and Properties of Dimethyl-aniline Polymers", *Synth. Met.*, Vol.21, pp.181-187.
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K., 1991, "Review: polyaniline a novel polymeric material", *Talanta*, Vol.38, 8, pp.815-837.
- Szczygieł, B., Kołodziej, M., 2005, "Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance" *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp.4188-4195.
- Üneri, S., 1998, "Korozyon ve Önlenmesi", *Korozyon Derneği Yayınları*, 413 s., Ankara.

- Wan, M., Yang, J., 1995, "Mechanism of Proton Doping Mechanism", J. Appl. Pol. Sci., Vol.55, pp.399-405.
- Watanabe, A., Mori, Iwasaki, Y., Murakami, S., Nakamura, Y., 1989, "Polyanilines prepared by electrochemical polymerization: Molecular Weight of polyaniline of Polyaniline films, J. of Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry, Vol.27, pp.4431-4437.
- Yano, J., Nakatani, K., Harima, Y., Kitani, A., 2007, "Bilayer polymer coating containing a polyaniline for corrosion protection of iron", Materials Letters, Vol. 61, pp.1500-1503
- Zalewska, T., Lisowska-Oleksiak, A., Bialozor, S., Jasulaitiene, V., 2000, "Polypyrrole films polymerised on a nickel substrate", Electrochimica Acta Vol. 45, pp.4031-404.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Uğur ÖZTÜRK
Doğum Yeri	Afşin
Doğum Tarihi	01-01-1985
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Afşin lisesi / Afşin (1998-2001)
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü / Afyonkarahisar (2002-2007)
Yüksek Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü / Afyonkarahisar (2007-...)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Palalı lastik ve Ayakkabı San. Tic. A.Ş. / Afyonkarahisar (2007-...)