

SULU ORTAMDA ANİLİN-TİYOFEN KOPOLİMERİ, HOMOPOLİMERLERİ VE KOMPOZİTLERİNİN PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE ELEKTROSENTEZİ

Elif ABACI

ÖZ

Bu çalışmada okzalik asit ($H_2C_2O_4$) ve Sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren sulu ortamda polianilin (PAni) ve politiyofen (PTh) homopolimerleri, PTh/PAni ve PAni/PTh kompozitleri ve anilin-tiyofen kopolimeri paslanmaz çelik disk elektrot üzerine potansiyodinamik sentez yöntemi ile kaplandı. Bu iletken polimer filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR and UV-vis spektroskopik yöntemlerle yapıldı. Bu kaplamaların korozyon davranışları 0.5 M NaCl and 0.5 M H_2SO_4 içerisinde lineer anodik polarizasyonu ile incelenmiştir. Bu sonuçlar kaplanmamış çeliğin korozyon davranışı ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda homopolimerlerden optimum koşulda kaplanan politiyofen filminin paslanmaz çeliğin maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak %99.8 oranında azalttığı ve ayrıca politiyofen kaplamaların çelik yüzeyinde bariyer etkisi gösterdiği saptanmıştır. PTh/PAni ve PAni/PTh kompozit kaplamaların korozyon performansı kopolimer ve polianilin kaplamalarından daha iyidir. Bu ortamda optimum koşulda kaplanan PTh/PAni ve PAni/PTh kompozit filmlerinin paslanmaz çeliğin maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak sırasıyla %99.1 ve %99.6 oranında azalttığı görülmüştür. Sonuç olarak PTh homopolimer kaplamasının korozyon performansının ise bütün kaplamalardan daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İletken polimer, Polianilin, Politiyofen, Korozyon, Paslanmaz çelik

Danışman: Prof. Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

ELECTROSYNTHESIS OF ANILINE-THIOPHENE COPOLYMER, HOMOPOLYMERS AND COMPOSITES ON STAINLESS STEEL IN AQUEOUS SOLUTION

Elif Abacı

ABSTRACT

In this study, the electrosynthesis of polyaniline, polithiophene homopolymers, PTh/Pani and PAni/Pth composites and aniline-thiophene copolymer was carried out on stainless steel electrode from aqueous solutions containing $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and SDS by potentiodynamic synthesis technique. The electrodeposited coatings were characterized by cyclic voltammetry, FT-IR and UV-vis techniques. Corrosion behavior of these coated steels was investigated in the 0.5 M NaCl and 0.5 M H_2SO_4 aqueous solution by linear anodic potentiodynamic polarization technique. These results were compared with that of uncoated steel electrodes. The results showed that polithiophene which was synthesized on optimum conditions have decreased the maximum anodic dissolution current value of steel approximately 99.8 % compared with that of the uncoated steel in 0.5 M NaCl as corrosive medium. In addition, It was also determined that polythiophene have barrier effect. PTh/Pani and PAni/Pth composites have better corrosion performance than aniline-thiophene copolymer and polyaniline homopolymer. PTh/Pani and PAni/Pth composites which were synthesized on optimum conditions have decreased the maximum anodic dissolution current of steel approximately 99.1% and 99.6% respectively. However, the best corrosion performance was obtained with polithiophene homopolymer.

Key Words: Conducting polymer, Polyaniline, Polythiophene, Corrosion, Stainless steel

Advisor: Prof. Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ, Hacettepe University, Department of Chemistry, Analytical Chemistry Section

TEŐEKKÜR

Çalıőmalarım süresince gösterdiği destekten dolayı Tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez'e

Deneylerim sırasında bana sağladığı katkıdan dolayı Sayın Prof. Dr. Kadir Pekmez'e

Her zaman yanımda olan eőim Doç. Dr. Serdar Abacı'ya

Moral desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Arő. Gör. Fulya Canlı, Arő. Gör. Feyza Kalafat'a

FT-IR ve UV-gör ölçümleri için Uzm. Dr. Özgür Özsar'a

Aynı çalışma ortamını paylaőtıđım tüm arkadaşlarıma

En içten teőekkürlerimi sunarım.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Fe	Demir
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
H ₂ C ₂ O ₄	Okzalik Asit
İP	İletken Polimer
M	Metal
PAni	Polianilin
PAni/PTh	Polianilin/politiyofen kompoziti
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
PTh/PAni	Politiyofen/polianilin kompoziti
Pt	Platin
SCE	Doygun kalomel elektrot
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
E _{pit}	Çukur Potansiyeli

İÇİNDEKİLER

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
BÖLÜM 1	1
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ.....	3
2.1. Korozyon	3
2.1.1. Korozyon mekanizması	5
2.1.2. Korozyon çeşitleri	7
2.1.4. Korozyon kayıplarını korumada kullanılan çeşitli yöntemler	12
2.2. İletken Polimerler.....	13
2.2.1.Elektriksel iletken polimerler	14
2.2.3. İletken polimer kaplamaların korozyondan koruma mekanizması	18
2.2.5. Politiyofen.....	22
2.2.6. Korozyon çalışmalarında iletken polimer kaplamalar.....	24
BÖLÜM 3	29
3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler	29
3.1.1. Dönüşümlü voltametri.....	29
3.1.1. Kulometrik yöntemler.....	30
3.2. Deneysel Kısım	31
3.2.1. Kimyasal maddeler	31
3.2.2. Elektrokimyasal deneyler.....	32
3.1.3. Kaplamaların hazırlanması.....	34
4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR.....	36
4.1. Sulu Ortamda Politiyofenin Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu.....	36
4.1.1. Bitiyofenin paslanmaz çelik üzerinde elektropolimerizasyonu	36
4.1.2. Politiyofen kaplamanın 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	38
4.1.3. Politiyofen kaplamanın 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	41
4.1.4. Politiyofen Kaplamanın Spektroskopik Karakterizasyonu	44
4.2. Sulu Ortamda Polianilin Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu.....	45
4.2.1. Anilin paslanmaz çelik üzerinde elektropolimerizasyonu	45
4.2.2. Polanilin kaplamanın 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	47
4.2.3. Polanilin kaplamanın 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	48
4.2.4. Polianilin kaplamanın spektroskopik karakterizasyonu.....	52

4.3. Sulu Ortamda Polianilin ve Politiyofenden Elde Edilen Kompozitlerin Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu	55
4.3.1. Politiyofen/polianilin kompozitinin sentezi ve karakterizasyonu	55
4.3.1.1. Politiyofen/polianilin kompozitinin elektropolimerizasyonu.....	55
4.3.1.3. PTh/PAni kompozitlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	59
4.3.1.4. PTh/PAni kompozitlerinin 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	61
4.3.2. Polianilin/politiyofen kompozitinin sentezi ve karakterizasyonu	63
4.3.2.1. Polianilin/politiyofen kompozitinin elektropolimerizasyonu.....	63
4.3.2.2. PAni/PTh kompozitinin FT-IR spektrumu.....	66
4.3.2.3. PAni/PTh kompozitlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	67
4.3.2.4. PAni/PPTH kompozitlerinin 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	69
4.4. Sulu Ortamda Anilin-Tiyofen Kopolimerinin Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu.....	71
4.4.1. Anilinin-tiyofen kopolimerinin elektropolimerizasyonu.....	71
4.4.2. Anilin-tiyofen kopolimerlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ içersinde paslanmaz çelik üzerindeki lineer potansiyodinamik polarizasyonu.....	74
4.4.3. Anilin-tiyofen kopolimerlerinin 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu	75
4.4.4. Anilin-tiyofen kopolimerinin spektroskopik karakterizasyonu	77
4.5. Anilin ile Tiyofen Homopolimerlerinin, Kopolimerinin ve Polianilin ile Politiyofen Kompozitlerinin Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması	80
5. YORUM.....	83
REFERANSLAR.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Korozyona uğramış metal yüzey	3
Şekil 2.2.	Demirin Korozyonu	6
Şekil 2.3.	Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	15
Şekil2.4.	İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: polietilen, PS: polistiren, PA: poliasetilen, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PPy: polipirol, PANi: polianilin.....	16
Şekil 2.5	Polianilinin farklı formları.....	19
Şekil 2.6	Ortamın pH ına göre oluşan farklı anilin yükseltgenme ürünleri.	20
Şekil 2.7.	Polianilinin oluşum mekanizması.....	21
Şekil 2.8.	Politiyofenin Nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile oluşum mekanizması.....	23
Şekil 2.9.	Politiyofenin radikal-radikal birleşmesi ile oluşum mekanizması.....	23
Şekil 3.1.	Dönüşümlü voltametrde çalışma elektroduna uygulana gerilim ve elde edilen cevap	29
Şekil 3.2.	Sodyum Dodesil Sülfat'ın molekül yapısı ve SDS miselinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 3.3.	Elektrokimyasal hücre a) referans elektrot: SCE b) karşıt elektrot: platin tel, c) çalışma elektrodu paslanmaz çelik disk (0.07 cm ²)	33
Şekil 4.1	0.1 M okzalik asit destek elektroliti ve 0.1 M SDS içeren sulu ortamda paslanmaz çelik disk elektrodunda alınan 0.05 M bitiyofen in dönüşümlü voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	36
Şekil 4.2.	0.1 M okzalik asit ve 0.1 M SDS içeren sulu ortamda 0.05 M bitiyofen in çok döngülü voltamogramı (10 döngü) ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	37
Şekil 4.3.	a) Kaplanmamış paslanmaz çelik disk elektrodun boş çözelti voltamogramı b) Şekil 4.2 de gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile elde edilen politiyofen kaplı disk elektrodun çok döngülü boş çözelti voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	38
Şekil 4.4	Şekil 4.2 de gerilim taramalı elektroliz ile elde edilen politiyofen kaplı elektrodun 0.5 M H ₂ SO ₄ ortamında çok döngülü voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$)...	39
Şekil 4.5	a) Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.2 de elde edilen politiyofen kaplı elektrodun 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	39
Şekil 4.6.	-0.2 V ile (a) 1.1 V, (b) 1.2 V, c) 1.3 V, d) 1.5 V gerilim değerleri arasında hazırlanan politiyofen kaplı elektrotların 0.5 M H ₂ SO ₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	40
Şekil 4.7.	-0.2 V ile a) 1.1 V, b) 1.2 V, c) 1.3 V, d) 1.5 V gerilim değerleri arasında kaplanan filmlerin 0.5 M NaCl koroziif ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	42
Şekil 4.8.	a) kaplanmamış b) -0.2 V ile 1.2 V üst potansiyel aralığında politiyofen kaplanmış paslanmaz çelik elektrodun 0.5 M NaCl koroziif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	43

Şekil 4.9. 0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli politiyofen filminin FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.10. 0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli politiyofen filminin NMP da alınan UV-vis spektrumu.	45
Şekil 4.11. Paslanmaz çelik disk elektrotta 0.2 M okzalik asit, 0.1 M SDS ve 0.1 M anilin içeren sulu ortamda gerilim taramalı elektroliz ile elde edilen polianilin filminin çok döngülü voltamogramı (10 döngü) ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	46
Şekil 4.12. a) Kaplanmamış paslanmaz çelik elektrodun b) Şekil 4.11 de polianilin kaplanmış elektrodun monomer içermeyen boş çözeltide alınan çok döngülü voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).	47
Şekil 4.13. a) Kaplanmamış elektrodun; -0.2 V ile b) 1.1 V, c) 1.2 V, d) 1.5 V gerilim değerleri arasında hazırlanan polianilin kaplamaların 0.5 M H_2SO_4 ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).	48
Şekil 4.14. -0.2 V ile a) 1.1 V, b) 1.2 V, c) 1.5 V gerilim değerleri arasında kaplanan polianilin filmlerinin 0.5 M NaCl korozif ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).	49
Şekil 4.15. Paslanmaz çelik disk elektrotta 0.2 M okzalik asit, 0.1 M SDS ve 0.075 M anilin içeren sulu ortamda -0.2 V ile 1.1 V aralığında gerilim taramalı elektroliz ile elde edilen polianilin filminin a) çok döngülü voltamogramı (10 döngü) b) boş çözelti voltamogramı($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).	50
Şekil 4.16. 0.075 M anilin içeren boş çözeltiden -0.2 ile a) 1.1 V b) 1.2 V gerilim aralığında elde edilen kaplamaların; 0.1 M anilin içeren boş çözeltiden -0.2 ile c) 1.1 V d) 1.2 V gerilim aralığında elde edilen kaplamaların 0.5 M NaCl ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).	51
Şekil 4.17. a) kaplanmamış elektrodun b) 0.075 M anilin içeren boş çözeltide -0.2 V ile 1.1 V üst potansiyel sınırında polianilin kaplanmış elektrodun 0.5 M NaCl korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	52
Şekil 4.18. 0.1 M anilin içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli polianilin filminin FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.19 0.1 M anilin içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli polianilin filminin NMP da alınan UV-vis spektrumu.	54
Şekil 4.20. Optimum koşullarda politiyofen kaplanmış paslanmaz çelik disk elektrodun üzerine 0.075 M anilin, 0.1 M SDS, 0.2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltide -0.2 V ile a) 1.1 V b) 1.2 V c) 1.3 V gerilim aralıklarında elde edilen filmin çok döngülü voltamogramı ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	56
Şekil 4.21. Şekil 4.20 de elde edilen PTh/PAni kompozit kaplamaların boş çözelti voltamogramları (PTh: optimum koşullarda elde edilen politiyofen kaplamanın boş çözelti voltamogramı) ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	57
Şekil 4.22 a) 0.1 M anilin içeren boş çözeltide -0.2 ile 1.2 V gerilim aralığında kaplanmış elektrottan elde edilen polianilinin b) optimum koşullarda politiyofen kaplanmış elektrodun üzerine -0.2 ile 1.1 V gerilim aralığında polianilin kaplayarak elde edilen PTh/PAni kompozitinin c) optimum koşullarda (0.05 M bitiyofen içeren çözeltide) kaplanmış elektrottan elde edilen polytiyofenin FT-IR spektrumları. ...	58
Şekil 4.23. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin çözeltisinde -0.2 ile a) 1.1 V b) 1.2 V c) 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PTh/PAni kompozitlerinin (Şekil 4.20 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M H_2SO_4 ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	59

Şekil 4.24. a) Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.20a da elde edilen PTh/PAni kaplı elektrodun 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisindeki lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$)..	60
Şekil 4.25. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin çözeltisinde -0.2 ile a) 1.1 V b) 1.2 V c) 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PTh/PAni kompozitlerinin (Şekil 4.20 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	61
Şekil 4.26. Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.20 a da elde edilen PTh/PAni kaplı elektrodun 0.5 M NaCl ortamında lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	62
Şekil 4.27. Optimum koşullarda (0.075M anilin içeren çözeltide -0.2 ile 1.1 V aralığında a) polianilin kaplanmış paslanmaz çelik disk elektrodun üzerine 0.05 M bitiyofen, 0.1 M SDS, 0.1 M H ₂ C ₂ O ₄ içeren çözeltide -0.2 V ile a) 1.2 V b) 1.3 V c) 1.4 V gerilim aralıklarında elde edilen filmin çok döngülü voltamogramı ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	64
Şekil 4.28. Şekil 4.27 de elde edilen PAni/PTh kompozit kaplamaların boş çözelti voltamogramları (PAni: optimum koşullarda elde edilen polianilin kaplamanın boş çözelti voltamogramı) ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	65
Şekil 4.29 a) 0.1 M aniline çözeltisinde -0.2 V ile 1.2 V aralığında kaplanmış elektrottan elde edilen polianilinin b) optimum koşullarda polianilin kaplanmış elektrodun üzerine -0.2 ile 1.3 V gerilim aralığında politiyofen kaplayarak elde edilen PAni/PTh kompozitinin c) optimum koşullarda (0.05 M bitiyofen içeren çözeltide) kaplanmış elektrottan elde edilen poliytiyofenin FT-IR spektrumları....	67
Şekil 4.30 Polianilin üzerine 0.05 M bitiyofen çözeltisinde -0.2 ile a) 1.2 V b) 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PAni/PTh kompozitlerinin (Şekil 4.27 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M H ₂ SO ₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	68
Şekil 4.31. a) Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.30b de elde edilen PAni/PTh kaplı elektrodun 0.5 M H ₂ SO ₄ içerisindeki lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$)..	69
Şekil 4.32. Polianilin üzerine 0.05 M bitiyofen çözeltisinde -0.2 ile a) 1.2 V b) 1.3 V c) 1.4 V gerilim aralıklarında oluşturulan PAni/PTh kompozitlerinin (Şekil 4.27 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	70
Şekil 4.33. Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.32 b de elde edilen PAni/PTh kaplı elektrodun 0.5 M NaCl ortamında lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	71
Şekil 4.34. Bitiyofen derişimi (0.05 M) sabit tutulup artan derişimde sırasıyla a) 0.050 M, b) 0.075 M c) 0.10 M e) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen kopolimer filmlerinin çok döngülü voltamogramları ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$)..	72
Şekil 4.35. Bitiyofen derişimi (0.05 M) sabit tutulup artan derişimde sırasıyla a) 0.050 M, b) 0.075 M c) 0.10 M d) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen kopolimer filmlerinin boş çözelti voltamogramları.....	73
Şekil 4.36. a) Kaplanmamış paslanmaz çelik elektrodun; bitiyofen derişimi sabit tutulup (0.050 M) artan derişimde sırasıyla b) 0.050 M, c) 0.075 M d) 0.10 M e) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinden sentezlenen kopolimer kaplamaların 0.5 M H ₂ SO ₄ ortamında alınan lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).....	74
Şekil 4.37. Bitiyofen derişimi (0.050 M) sabit tutulup artan derişimde sırasıyla a) 0.050 M, b) 0.075 M c) 0.10 M d) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon	

çözeltilerinde sentezlenen anilin-tiyofen kopolimer filmlerinin NaCl korozif ortamında lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	75
Şekil 4.38. a) kaplanmamış elektrodun b) bitiyofen derişimi sabit iken 0.075 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilisinden elde edilen kopolimer filmi ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrodun 0.5 M NaCl korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	77
Şekil 4.39. -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında a) 0.075 M anilin içeren çözeltiden elde edilen polianilin b) 0.075M anilin ve 0.05 M bitiyofen içeren çözeltiden elde edilen kopolimerin c) 0.05 M bitiyofen içeren çözeltiden elde edilen politiyofenin FT-IR spektrumları.....	78
Şekil 4.40. -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında a) 0.075 M anilin içeren çözeltiden elde edilen polianilin b) 0.075M anilin ve 0.05 M bitiyofen içeren çözeltiden elde edilen kopolimerin c) 0.05 M bitiyofen içeren çözeltiden elde edilen polytiyofenin UV-vis spektrumları.....	79
Şekil 4.41. a) -0.2 V ile 1.1 V gerilim aralığında 0.075M anilin çözeltilisinde elde edilen polianilin filminin b) -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 0.05 M bitiyofen çözeltilisinde elde edilen politiyofen filminin c) -0.2 V ile 1.1 V gerilim aralığında politiyofen filminin üzerine polianilin kaplanarak olusturulan PTh/PAni filminin d) -0.2 V – 1.3 V gerilim aralığında polianilin filminin üzerine politiyofen kaplanarak oluşturun PAni/PTh filminin e) -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 0075M anilin 0.05 M bitiyofen çözeltilisinden elde edilen kopolimer filminin 0.5 M NaCl ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	81
Şekil 4.42. a) -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 0.05 M bitiyofen çözeltilisinde elde edilen politiyofen filminin b) -0.2 V ile 1.1 V gerilim aralığında politiyofen filminin üzerine polianilin kaplanarak olusturulan PTh/PAni filminin c) -0.2 V – 1.3 V gerilim aralığında polianilin filminin uzerine politiyofen kaplanarak oluşturun PAni/PTh filminin lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen politiyofen (PTh) kaplamaların H_2SO_4 ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	41
Çizelge 4.2. Çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen politiyofen (PTh) kaplamaların NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	42
Çizelge 4.3. Çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen polianilin (PAni) kaplamaların H_2SO_4 ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	48
Çizelge 4.4. 0.1 M ve 0.075 M anilin içeren boş çözeltilerde çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen polianilin (Pani) kaplamaların NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	49
Çizelge 4.5. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin içeren boş çözeltide çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PTh/PAni kompozit kaplamaların 0.5 M H_2SO_4 ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	60
Çizelge 4.6. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin içeren boş çözeltide çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PTh/PAni kompozit kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	62
Çizelge 4.7. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin içeren boş çözeltide çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PAni/PTh kompozit kaplamaların 0.5 M H_2SO_4 ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	68
Çizelge 4.8. Polianilin üzerine 0.05 M bitiyofen boş çözeltisinde çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PAni/Th kompozit kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	70
Çizelge 4.9. Bitiyofen derişimi sabit (0.05 M) tutulup artan derişimde anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen anilin-tiyofen kopolimer kaplamaların 0.5 M H_2SO_4 ortamında lineer potansiyometrik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	75
Çizelge 4.10. Bitiyofen derişimi sabit (0.05 M) tutulup artan derişimde anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen anilin-tiyofen kopolimer kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında lineer potansiyometrik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	76
Çizelge 4.11. Sulu ortamda paslanmaz çelik üzerine sentezlenen kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında lineer potansiyometrik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri.....	82

BÖLÜM 1

1.GİRİŞ

Ekonomik, güvenlik ve çevresel etkilerin önemi ele alındığında korozyonun endüstriyel dünyadaki ciddi problemlerden biri olduğu söylenebilir. Aslında korozyon olmasaydı dünya ekonomisi oldukça değişik olabilirdi. Gemiler, otomobiller, yer altı boruları ve evde kullandığımız beyaz eşyalar vs. kaplama gerektirmeyecek, örneğin paslanmaz çelik endüstrisi olmayacaktı. Demirin içine belli oranlarda krom ve nikel katılmak suretiyle elde edilen alaşımların korozyona dayanıklı olduğu keşfedilmiştir. Başlangıçta üretilmekte olan paslanmaz çelikler içinde bulunan karbon yüzdesinin fazlalığı sebebiyle çeşitli sorunlar yaratmıştır. Günümüzde çelik içindeki karbon yüzdesini çok küçük değerlere düşürebilen özel yöntemler geliştirilmiş, böylece üstün özellikte paslanmaz çelik türleri üretebilmek mümkün olmuştur. Halen, başta tıbbi araçlar, gıda ve kimya endüstrisi olmak üzere su ve atmosfer etkisinde kalan bütün yapılarda korozyona tam olarak dayanıklı çok çeşitli paslanmaz çelikler kullanılmaktadır.

İletken polimerlerin korozyon önleminde koruyucu kaplama olarak kullanılması son yıllarda oldukça ilgi çeken bir konudur. Krom ve fosfat muamelesine alternatif olarak, kullanılan iletken polimerler ucuzluğu ve daha az kirlilik yaratması nedeni ile tercih edilmektedir. Elektroaktif polimer ile metal arasındaki pasif filmi onarmakla birlikte korozyon hızını da azaltmaktadır. Korozyon korunmasında en çok kullanılan iletken polimerler polianilin, polipirol ve politiyofendir. İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezinin bir çok avantajı vardır. Bunlardan en önemlisi; herhangi bir yükseltgen kullanmadan, elektrokimyasal etkenleri optimize ederek çeşitli organik ve inorganik iyonlarla katılanmış polimer oluşumunu sağlamasıdır.

İletken polimerlerin monomerlerinin yükseltgenme potansiyeli ile yükseltgenebilir metallerin oldukça düşük yükseltgenme gerilimleri arasındaki büyük fark elektrokimyasal kaplamalardaki ana problemdir. Metalik elektrot, monomerin yükseltgenme potansiyelinden önce oldukça güçlü bir anodik çözülmeye uğrar ve

buda iletken polimerlerin büyümesine engel olur. Bu sorunu aşmak için elektropolimerizasyon işlemini durdurmadan metalin çözünmesini önleyecek şekilde elektrokimyasal şartlar optimize edilmelidir. Böyle bir sonuç elde edebilmek için polimer kaplamalarının özellikleri, eletrosentez tekniği, kullanılacak elektrot ve monomerin konsantrasyon ve çeşidi, çözücü, pH ve sentez sıcaklığı uygun şekilde seçilmelidir. Metal korozyonunun iletken polimerler tarafından önlenmesinin etkinliği bu polimerlerin iletkenliğine, kalınlığına ve kaplamanın morfolojisine bağlıdır. İletken polimerler elektrokimyasal işlem sonrasında toz ve film halinde elde edilebilir. Metal yüzeyi üzerine yapılan yalıtkan kaplamalar sadece difüzyon bariyerleri olarak kullanılırken iletken kaplamalar pasif bölgenin potansiyel aralığında metalin kararlı hale gelmesini sağlar.

Bu çalışmanın amacı, ilk aşamada polianilin ve politiyofen homopolimerini, anilintiyofen kopolimerini, polianilin/politiyofen ve politiyofen/polianilin kompozitlerini paslanmaz çelik disk elektrot üzerine sulu ortamda elektrokimyasal olarak sentezlemek ve elektrokimyasal, spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonunu yapmaktır. İkinci aşamada elde edilen bu kaplamaların NaCl ve H₂SO₄ içerisindeki lineer anodik polarizasyonu ile korozyon performanslarını öngörmek ve kaplanmamış çeliklerle karşılaştırarak belirlemektir.

BÖLÜM 2

2. GENEL BİLGİ

2.1. Korozyon

Korozyon, metalin içinde bulunduğu ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesidir. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilir. Bütün metaller doğada mineral olarak buldukları hale dönüşmek eğilimindedir. Doğada mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halinde bulunurlar. Bu mineraller özel metalürjik yöntemlerle ve enerji harcanarak metal haline getirilir. Ancak metallerin çoğu, element halinde, termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan kararlı bileşikler haline dönmek isterler. Bu sebeple korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir. Demirin paslanması, alüminyumun oksitlenmesi korozyona örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.1. Korozyona uğramış metal yüzey

Korozyonun bir ulusa yüklediği maliyete ilişkin tahminler, milli gelirin % 1.0 ile 4.5'i arasında değişmektedir. Bu alanda edinilen deneyimler, mevcut bilgi ve teknolojilerin doğru seçim ve uygulanması ile korozyon kayıplarının küçümsenemeyecek bir bölümünün geri kazanılabileceğini göstermektedir. Korozyona karşı verilen savaş, neden olduğu kayıpları sadece tümüyle gidermek değil aynı zamanda azaltmaktır. Korozyon hızının azalması da önemli bir kazanımdır.

Bir çok metalin korozyon hızı, pasifleşme sebebiyle, pratikte önemsenemeyecek kadar küçüktür. Buna karşılık endüstrinin temel yapı malzemesi olan demir ve çelik sulu ortamda ve atmosferde korozyona dayanıksız bir metaldir. Bu sebeple korozif ortamlar söz konusu olduğunda, çoğu zaman demir yerine korozyona daha dayanıklı fakat daha pahalı başka metal veya alaşımların kullanılması yoluna gidilir. Bu sebeple, malzeme seçiminde korozyonun yanı sıra ekonomik faktörler de göz önüne alınır. Mühendislik açısından bakıldığında, korozyonla mücadelenin temeli ekonomiye dayanır. Yani yeteri kadar emniyetin yanında en ucuz çözümün bulunması gerekir. Metal seçiminde korozyon hızları ile kullanılabilirlik dereceleri birlikte değerlendirilir. Ucuz metaller korozyon hızları yüksek olsa bile bazı ortamlarda korozyona daha dayanıklı metallere tercih edilebilir.

Metal ve alaşımların kararlı halleri olan bileşik haline dönme eğilimleri yüksektir. Bunun sonucu olarak metaller içinde buldukları ortamın elemanları ile tepkimeye girerek, önce iyonik hale ve daha sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline dönmeye çalışırlar; yani kimyasal değişime uğrarlar ve bozunurlar. Sonuçta metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik veya elektriksel özelliği istenmeyen değişikliklere (zarara) uğrar. Metallerin korozyona uğrama miktarları, öncelikle oksijene olan ilgileriyle alakalıdır. Serbest halde kararlı olan (Altın, Platin, Palladyum vb) metallerin korozyon dayanımları daha yüksekken, oksijen ilgisi nispeten daha fazla olan (demir vb) metaller daha kolay oksitlenme eğilimindedirler. Metallerin korozyona uğramaları için ana kriter oksijen ilgileriyle bunun yanı sıra birçok yan etken de mevcuttur. Mesela Alüminyum oksijen ilgisinin iyi olmasından dolayı korozyon direnci yüksek bir malzeme halini alır. Şöyle ki alüminyumun dış

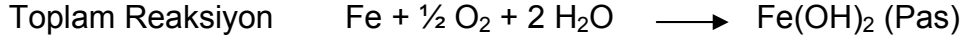
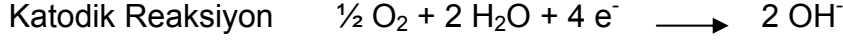
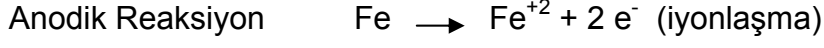
yüzeyi çok hızlı oksitlenir ve yüzey tamamen oksitlendikten sonra oksitlenme durur ve daha alt yüzeylerin oksitlenmesi engellenir. Yani yüzey oksitlenmeye karşı alüminyum oksitle kaplanmış olur. Halk arasında demirin korozyonuna paslanma adı verilir. Pas; $Fe(OH)_2$ in önce $Fe(OH)_3$ e daha sonra suyun uzaklaşmasıyla $Fe_2O_3(H_2O)_x$ e dönüşmesiyle elde edilen korozyon ürünüdür. Metallerin korozyonları içerisinde en önemli ve tehlikeli boyutta olanı demirin korozyonudur. Üretim kolaylıkları ve düşük maliyet bir çok yerde çelik ve demir kullanımını yaygınlaştırmıştır. Özellikle boru hatlarında ve tanklarda metal üzeri korozyona karşı korunma amaçlı kaplanmaktadır. Ancak bu kaplamanın herhangi bir noktasında oluşabilecek muhtemel tahribat neticesinde belli noktadan başlayarak çok hızlı şekilde korozyon mekanizması çalışmaya başlar.

Paslanmaz çelik üzerindeki korozyon hızı metal yüzeyde doğal olarak oluşan oksit tabakası (pasif film) sayesinde azaltılabilir (Olsson 2003). Atmosferik korozyona, alkalik korozyonuna, klorürsüz asit ortamlarına karşı dayanıklılığı iyidir. Yaklaşık 900 °C' ye kadar yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı dayanıklı olup iyi mekanik ve sürtünme dayanıklılığına sahiptir. Paslanmaz çelik üzerinde sulu asidik ortamda oluşan pasif filmler oldukça ince, sıkı ve kromca zengindir (Taveira 2005). Klorat iyonları içeren ortama maruz bırakıldığında çelik yüzeyler üzerindeki pasif filmlerin kırılması lokalize korozyonun başlamasına ve yayılmasına yol açar. Paslanmaz çelik yüzeyleri klor iyonlarının giriciliği nedeni ile kararsızlaşır ve aktif çözünmeye uğrar. Paslanmaz çeliğin kırılmadan sonra tekrar pasifleşmesi onun çukur korozyonuna karşı direncini gösterir. AISI 304 ucuz bir paslanmaz çeliktir ve 316, 317 paslanmaz çelikleri gibi korozyon direncine sahip değildir (Taveira 2005). Paslanmaz çeliğin pasifliğini arttırmak için korozif ortama inhibitör katma (İlevbare 2003), yüzeye polyester tipi kaplamalar biriktirme (Deflorian 2006) gibi bir çok yol denenmiştir.

2.1.1. Korozyon mekanizması

Metal herhangi bir elektrolit bulunan ortamda elektron vererek korozyona uğrar. Korozyon sırasında anodik (elektron veren, yükseltgenme) reaksiyonlar ile katodik

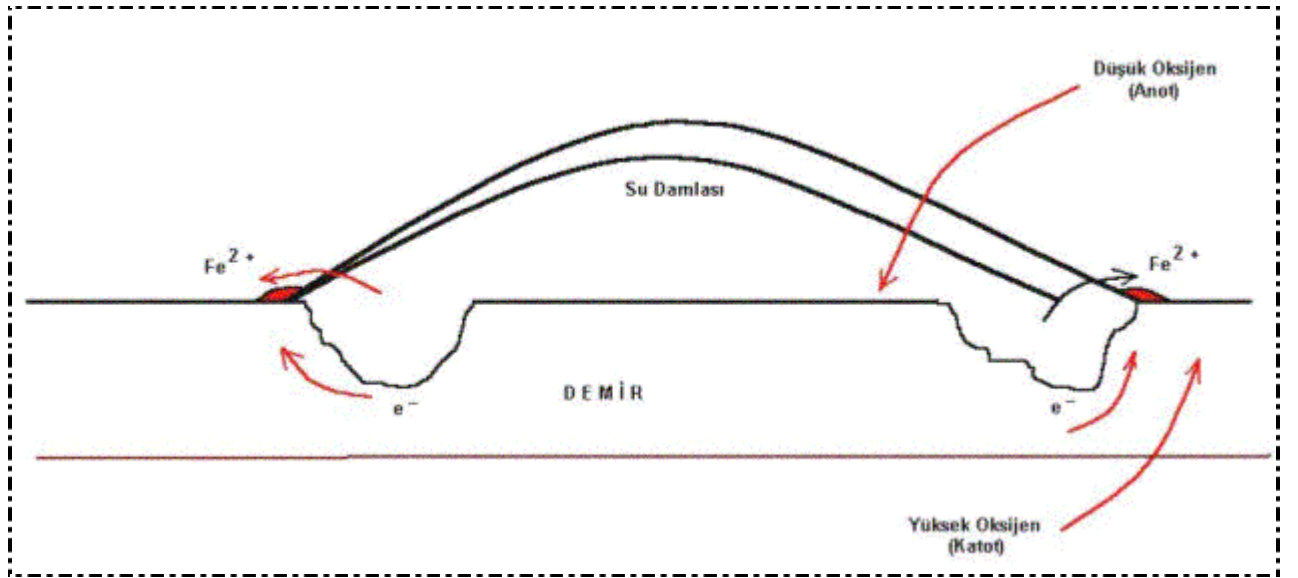
(elektron alan, indirgenme) reaksiyonları birlikte oluşur. Demir metalinin bulunduğu ortamdaki anodik ve katodik reaksiyonlar şunlardır:



Ortama yayılan pozitif yüklü demir iyonları bir korozyon akımı meydana getirir. Faraday yasasına göre korozyondan dolayı ortama yayılan metal miktarlarını hesaplamakta kullanılır.

$$M = A \times I \times t / n \times F$$

Burada M : Serbest haldeki metal kütlesi (gr); A: Metalin atomik kütlesi; I: Akım şiddeti (Amper); T: Zaman (sn); n: Değerlik sayısı; F: Faraday sabiti (96500 Coulomb / eşdeğer gr) dur. Bu formül ışığında yapılacak olan hesaplamada 1 amperlik korozyon akımıyla yaklaşık olarak 9 kg çelik iyonlaşır.



Şekil 2.2. Demirin Korozyonu

2.1.2. Korozyon çeşitleri

Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirinden oldukça farklılık göstermektedir. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen korozyon türleri aşağıda verilmiştir.

Üniform korozyon (Genel korozyon): Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir Üniform korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede inceler.

Çukur korozyonu: Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında mikroyapıda tane içlerinde ve metaller arası parçacıklarda oluşmaktadır. Özellikle ısıtılma gören alaşımlarda oksit filmi tamamıyla üniform olmayıp heterojen bir yapıdadır. Hızlı soğutmadan dolayı veya metal üzerinde oluşmuş gerilmelerden dolayı oksit tabakasında mikro çatlaklar oluşur. Bu olay filmin kırılmasına ve çukur korozyonunun oluşmasına öncülük eder. Anot ve katot bölgeleri birbirinden kesin şekilde ayrılmıştır. Anot, yüzeyin herhangi bir noktasında açılan çukurun içindeki dar bir bölge, katot ise çukurun çevresindeki çok geniş bir alandır. Korozyon sonucu çukur gittikçe büyüyerek metalin o noktadan kısa sürede delinmesine neden olur. Bu nedenle çukur tipi korozyon çok tehlikeli bir korozyon türü olarak kabul edilir. Çukur korozyonunun seviyesi hem metalurjik yapıya hemde çevresel koşullara bağlıdır

Galvanik korozyon: İki farklı metalin bağlantısından ileri gelen bir korozyon çeşididir. Bu tip korozyona çok rastlanır. Metallerden daha soy olanı katot, daha aktif olanı ise anot olur Böylece bir korozyon hücresi meydana gelir. Bu hücrede yalnız anot olan metal korozyona uğrar. Fakat korozyon hızı genellikle katodik metal tarafından kontrol edilir. Korozyonu hızlandırır fakat genellikle doğal korozyon tipini ve morfolojisini değiştirmez. Örneğin, galvanik korozyon, gerilmeli korozyon çatlamasına dirençli bir alaşımın direncinin azalmasına sebep olmaz. Bu tip korozyonda, büyük katot ile bağlantılı küçük anot en kötü durumdadır. Bunun için uygun koruyucu tedbir, kaplama veya katodik metali anodik malzemedan izole ederek korumaktır.

Galvanik korozyonda anot ve katot yüzeylerinin birbirlerine oranla büyüklükleri çok önemlidir. Anot yüzeyinin küçük, katot yüzeyinin büyük olması istenmeyen bir durumdur. Bir hücrede akım geçerken akım yoğunluğu, küçük yüzeyli bir elektrotta büyük yüzeyli bir elektroda oranla daha büyüktür. Anodik bölgede akım yoğunluğu ne kadar büyükse korozyon o kadar hızlı olur. Örneğin iki çelik levha küçük perçin bakır çivileri ile birleştirilip deniz suyuna daldırılırsa çelik levhalarda hafif bir korozyon olur. Fakat bakır levhalar küçük çelik perçin çiviler ile birleştirilip deniz suyuna daldırılırsa çelik perçin çivilerde şiddetli korozyon gözlenir. Bu nedenle malzeme tasarımında küçük anot büyük katot etkisinden kaçınmak gerekir (2006, Karacif).

Çatlak korozyonu: Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir.

Kabuk altı korozyonu: Metal yüzeyinde korozyon ürünlerinin oluşturduğu veya başka bir nedenle oluşan bir kabuk (birikinti) altında meydana gelen korozyona kabuk altı korozyonu denir. Bu korozyon kabuk altının rutubetli olmasından ve yeteri kadar oksijen alamamasından kaynaklanır. Çünkü kabuk altında sıvı hareketi yoktur. Bu durum çatlak korozyonuna benzer bir ortam yaratır. Kabuğun altı anot, kabuk çevresi ise katot olur. Örneğin, boru yüzeylerini izole etmek amacı ile sarılan cam pamuğu yağış nedeniyle ıslanırsa, bu bölgelerde şiddetli bir kabuk altı korozyonu başlar.

Filiform korozyonu: Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir.

Seçimli korozyon: Bir alaşım içinde bulunan elementlerden birinin korozyona uğrayarak uzaklaşması sonucu oluşan korozyon olayıdır. Bu tip korozyona en iyi örnek, pirinç alaşımı içinde bulunan çinkonun bakırdan önce korozyona uğramasıdır.

Taneler arası korozyon: Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca veya tane sınırlarının hemen bitişiğindeki bölgelerde meydana gelen korozyona

taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür. Eğer bir alaşıma kötü ısıl işlem uygulanmış ise bir çok ısıl işlem alümiyum alaşımı tane sınırı korozyonuna hassastır. Örneğin alümiyum-bakır alaşımlarında çözelti ısıl işleminde alaşımın yeterli hızda soğutulmaması $CuAl_2$ fazının tane sınırları yakınında çökmesine yol açar ve bu fazlar tane sınırları boyunca uzanır. $CuAl_2$ nin ayrışması, tane sınırları yakınındaki bölgelerin bakır kaybetmesine neden olur. Tane sınırları bitişiğinde oluşan bakırca zayıf bölgeler, tane içlerine ve $CuAl_2$ fazına ait bölgelere göre anodik rol oynar ve bu bölgeler hızla çözünürler.

Korozyon, direkt tane sınırları bölgesinde sınırlıdır ve çıplak gözle görülmeyebilir. Bu tip korozyon çukur korozyonuna göre daha hızlı nüfuz edecektir. Fakat oksijenin sınırlı taşınımı nedeni ile taneler arası korozyon kendi sınırlı derinliğine ulaşır. Nüfuziyet derinliği bittiğinde, tüm yüzey üzerinde yayılır. Hem çukur korozyonu hemde taneler arası korozyon yorulma ömrünü olumsuz etkiler. Fakat taneler arası korozyonun daha sert tipleri, korozyon çukurlarına göre daha fazla gerilme artırıcıdır. (Karacif 2006)

Erozyonlu korozyon: Korozif çözeltilerin metal yüzeyinden hızla akması halinde, korozyon olayı yanında erozyon da meydana gelir. Bu durum korozyon hızının da artmasına neden olur. Bunun nedeni, oluşan korozyon ürünlerinin akışkan tarafından sürüklenerek götürülmesidir Erozyonlu korozyon olayı daha çok hareketli akışkanların bulunduğu ekipmanlarda, (borular, dirsekler, valfler, pompalar, santrifüjler, pervaneler, karıştırıcılar, ısı değiştirciler vb.) söz konusu olabilir.

Aşınmalı korozyon: Birbiri üzerinde kayan iki yüzeyin aşınması ile birlikte yürüyen korozyon olaylarına aşınmalı korozyon denir. Aşınmalı korozyon daha çok metallerin yığın halinde uzun mesafelere taşınmaları sırasında ve yumuşak bağlantı yapılmış elemanlar arasında görülür. Aşınmalı korozyonun oluşması için ortamda suyun bulunmasına gerek yoktur.

Stres korozyonu: Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması, korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal halde korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk

oluşturduğu halde, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Bunun sonucu olarak korozyon hızla devam ederek metalin o bölgede çatlamasına neden olur.

Yorulmalı korozyon: Periyodik olarak yükleme - boşaltma şeklinde etkiyen dinamik bir stres altında bulunan bir metal zamanla yorulur. Yorulmuş halde bulunan metal, normalden daha küçük gerilmelerin etkisi ile çatlayabilir. Yorulma ve korozyonun birlikte etkisi metalin kısa sürede çatlamasına neden olur.

Kaçak akım korozyonu: Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makinaları zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak akım korozyonu meydana gelebilir.

Mikrobiyolojik korozyon: MIC (mikrobiyolojik etkidenden kaynaklanan korozyon veya mikrobiyolojik korozyon, microbiological influenced corrosion), mikroplar, bakteriler ve mantarlar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyondur. 100 yılı aşkın bir süre önce ortaya çıkarılan MIC'in, modern endüstriyel sistemler için ciddi bir problem olduğunun farkına son 30 yılda varılmıştır. MIC, özellikle enerji ve petrol sanayiinde, mikrobiyolojik korozyondan kaynaklanan yangın problemleri gibi zaman zaman ciddi hasarlarla sonuçlanan bir çok soruna yol açmaktadır. MIC, metal ve yapı malzemelerine olan korozyon zararlarının yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır. Dünya genelinde MIC'in direkt olarak sebep olduğu zararın yıllık 30-50 Milyar \$ mertebesinde olduğu tahmin edilmektedir. ABD sanayi, boru hatlarında meydana gelen korozyonun % 15-30'unu oluşturan MIC ile mücadele etmek amacıyla, sadece doğal gaz endüstrisinde yılda 1.2 Milyar \$ harcama yapmaktadır.

Mikrobiyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyonun reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda mikrobiyolojik korozyon olayına nadiren rastlanır. Başka sebeplerle meydana gelen korozyon olaylarına ayrıca mikrobiyolojik korozyon olayları da katılarak korozyon hızını artırıcı etki yapar.

2.1.3. Korozyon kayıpları

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

Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Bu zorluk korozyon sebebiyle meydana gelen malzeme ve işçilik kaybı yanında, gözle görülmeyen bazı ikincil kayıpların belirlenmesinden kaynaklanır. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gerekir. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıpları beş maddede toplayabiliriz:

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

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

Ürün kirlenmesi: Çözünen korozyon ürünleri, elde edilen kimyasal madde içine karışarak kirlenmesine sebep olur. Özellikle gıda, ilaç ve sabun gibi ürünlere pas

bulaşması ile kalitesi bozulur. Örneğin kurşun borular, içme suyu içine zehirli kurşun bileşiklerinin karışmasına sebep olur.

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

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

2.1.4. Korozyon kayıplarını korumada kullanılan çeşitli yöntemler

Boya ve kaplamalar: Korozyonu önlemede en ucuz yöntem olan boyalar ve diğer kaplamalar pratikte çok eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Son yıllarda boya çeşitlerinde ve kalitesinde büyük gelişmeler olmuştur. En şiddetli koroziif ortamlarda bile 15-20 yıl dayanabilen epoksi, poliüretan, kauçuk vb. polimer boyalar geliştirilmiştir.

Paslanmaz çelikler: Bu asrın başlarında demir içine belli oranlarda krom ve nikel katılmak suretiyle elde edilen alaşımların korozyona dayanıklı olduğu keşfedilmiştir. Başlangıçta üretilmekte olan paslanmaz çelikler demir içinde bulunan karbon yüzdesinin fazlalığı sebebiyle çeşitli sorunlar yaratmıştır. Günümüzde çelik içindeki karbon yüzdesini çok küçük değerlere düşürebilen özel yöntemler geliştirilmiş, böylece üstün özellikte paslanmaz çelik türleri üretebilmek mümkün olmuştur. Halen, başta tıbbi araçlar, gıda ve kimya endüstrisi olmak üzere su ve atmosfer etkisinde kalan bütün yapılarda korozyona tam olarak dayanıklı çok çeşitli paslanmaz çelikler kullanılmaktadır.

Inhibitör kullanımı: Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin koroziif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna

gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

Anodik koruma: Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Böylece metalin söz konusu ortam içindeki korozyon hızı yaklaşık binde biri düzeyine indirilebilir.

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

2.2. İletken Polimerler

İletken polimerler, polimer biliminde en önemli araştırma alanlarından birisi olmuştur. Bu polimerler konjuge Π bağı sistemine sahiptirler ve bu nedenle doping işlemi ile oldukça yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilirler. Konjuge polimerlerin Π sistemleri kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye karşı oldukça duyarlıdır. Bu şekilde bu polimerlerin optik ve elektriksel özellikleri değiştirilebilir. İletken polimerlerin iki ana uygulaması vardır. Birinci grupta bu polimerlerin iletkenliğinden faydalanılır. İkinci grupta ise elektroaktivitesinden faydalanılır.

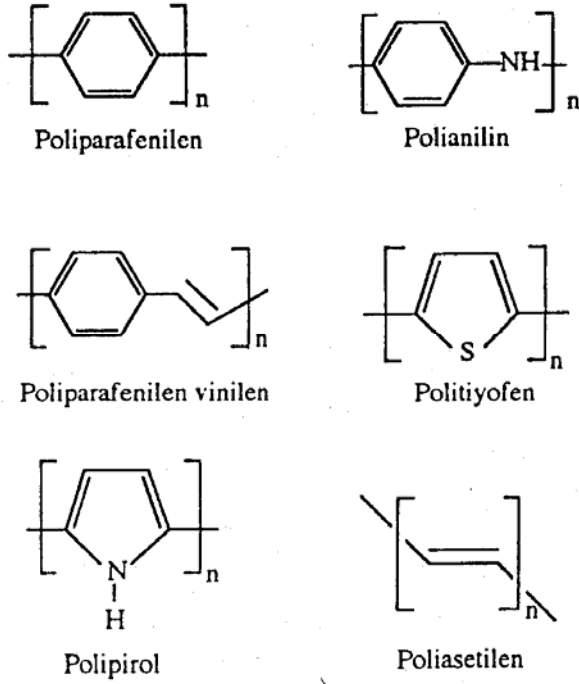
İletken polimerler dört farklı ana gruba ayrılabilir: Şu anda ticari olarak kullanılan en önemli iletken polimerler kompozitlerdir. Burada iletkenlik yalıtkan polimerin metal veya karbon tozu gibi bir iletken malzeme ile katkılanması ile sağlanır. Bu malzemeler çok değişik amaçlarla kullanılabilir. Bunlardan bazıları antistatik kaplamalar ve metallerin lehimlenmesidir. İkinci grup iletkenler elektriksel yükün iyonlar tarafından taşındığı organik polimerlerdir. Bu polimerlere iyonik iletken polimerler denir. Uygun jel oluşturan bileşikler eklenerek kısmen katılaştırılmış elektrolit çözeltiler örnek olarak verilebilir. Çözücü içermeyen gerçek polimerler lityum iyonunun hareketli olduğu

polietilen oksitlerdir. Bu tip polimerler özellikle pil endüstrisinde giderek büyük bir önem kazanmaktadır. Üçüncü grup polimerler redoks polimerleridir. Bu malzemeler immobilize elektroaktif merkezler içerir ve bu merkezler elektron aktarımı için kullanılırlar. Polivinilferrosen bu tip polimerlere örnektir. Dördüncü grup elektriksel iletken polimerler veya konjuge polimerler olarak adlandırılır. Burada elektronlar redoks polimerlerinde olduğu gibi yük taşıyıcıdırlar. Fakat iletkenlik konjuge Π sistemindeki hatalardan kaynaklanır. En çok uygulama alanı bulabilen polianilin (PAni), politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) örnek olarak verilebilir.

Elektriksel iletken polimerlerin; doldurulabilen piller, foto-elektrokimyasal hücreler, güneş pilleri, katı hal devreleri, elektro-optik devreler, sensörler, elektrokataliz ve kaplama malzemeleri gibi bir çok uygulama alanı vardır. Elektroaktif polimer kaplamaların yükseltgenebilen metallerin korozyonunu önleyici madde olarak kullanılması elektrokimyada kullanılan diğer ilgi çekici bir uygulama alanıdır. Polianilin ve politiyofen gibi iletken polimerler ise elektroaktif özelliğe sahip olmaları, çevreye karşı dayanıklı olmaları, kolayca hazırlanabilmeleri ve geniş uygulama alanları bulabilmeleri nedeni ile oldukça ilgi çeken malzemelerdir.

2.2.1.Elektriksel iletken polimerler

İletken polimerler çok önceleri değişik metodlarla elde edilmiş fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsenmemiştir. 1980 den sonra ise bazı polimerlerin iletken özellik göstermelerinin belirlenmesi ile birlikte iletken malzeme olarak da kullanılabileceği araştırılmaya başlanmıştır. Shirakawa'nın poliasetileni sentezleyerek, katılama yoluyla iletkenliğinin büyük ölçüde arttığını belirlemesi, iletken polimerlerle ilgili ilk önemli çalışmayı oluşturmuştur (Ito and Shirakawa, 1974; Shirakawa et., 1977). Bu çalışmalardan sonra iletken polimerlerle ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmiştir.



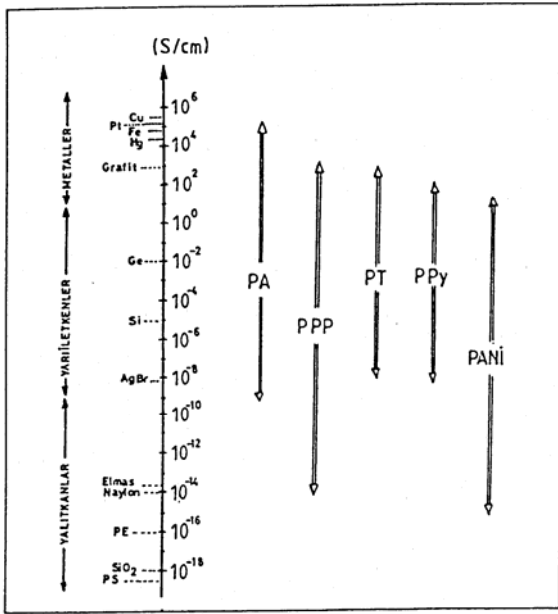
Şekil 2.3. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Sentetik metal olarak ta adlandırılan iletken polimerlerin, inorganik yarı iletken maddelere göre hafif, elektrokimyasal davranışlarının farklı (elektrokimyasal olarak tersinir) olması, bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere paralel olarak yeni malzemeler ihtiyaç duyulması bu polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında itici bir kuvvet olmuştur. Bugüne kadar yirmiye yakın monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleri ile birlikte yüze yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 2.3 te bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmiştir.

Polimerler genellikle yalıtkan veya çok düşük iletkenliğe sahiptirler. Eğer Şekil 2.3 te verilen polimerlerde olduğu gibi polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadırlar. Doymuş hidrokarbonlar sp^3 hibridi içeren tetragonal yapıdadır ve karbonun bütün elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan (C-C) tek bağındaki elektronları uyarmak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtkanlardır. sp ve sp^2 hibridi içeren ve yapılarında ikili ve üçlü bağ bulunduran bileşiklerde hibritleşmeye

katılmayan ve elektron içeren p orbitalleri vardır. Bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan π bağındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olurlar.

Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları (1.5 eV) bakımından yarı iletken özellik gösterirler. Yarıiletken özellikteki bu konjuge polimerlerin iletkenlikleri kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilmektedir. Yükseltgenme yada indirgenme yoluyla gerçekleştirilen bu işleme, inorganik yarı iletkenlerdeki katkılama işlemine benzemesi nedeni ile aynı isim verilmektedir. Katılanmamış (nötral) poliasetilenin iletkenlik değeri, yarı iletkenlerin mertebesinde iken AsF_5 ile katıldığında bu değer $10^7 - 10^8$ kat artırılmış ve metalik iletkenlerin düzeyine çıkarılmıştır (Chiang et al., 1977). Bundan sonra bazı konjuge polimerlerin AsF_5 , I_2 gibi maddelerle kimyasal yada elektrokimyasal yollarla katıldıklarında iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Şekil 2.4 de bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri metaller, yarıiletkenler, yalıtkanlar ve bazı yalıtkan polimerler ile karşılaştırılarak verilmiştir. (Chandrasekhar 1996)



Şekil 2.4. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: polietilen, PS: polistiren, PA: poliasetilen, PPP: poliparafenilen, PT: politiyofen, PPy: polipirrol, PANi: polianilin

2.2.2. İletken polimerlerin sentezi

İletken polimer sentezi temel olarak iki kategoriye ayrılır.

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon

İletken polimerlerin kimyasal polimerizasyonun büyük bir kısmı katılma polimerizasyonudur. Kimyasal polimerizasyon elektrokimyasal polimerizasyondan temel bir farklılık gösterir. Monomerin radikal iyonu oluşumundan sonra elektrokimyasal mekanizmada olduğu gibi radikal-radikal birleşmesi değil radikal ve monomer arasında birleşme, olmasıdır. Bu olay radikal başlatıcıların oluşturduğu reaksiyon ortamında gerçekleşir. Kimyasal polimerizasyonda, elektrokimyasal polimerizasyondan farklı olarak monomer konsantrasyonu fazladır. Kimyasal polimerizasyonun ikinci önemli farkı başlangıçta çözünebilir ve işlenebilir polimerin sentezlenmesi ve daha sonra bunun kimyasal olarak katılanarak iletkenlik kazandırılmasıdır. Katılma oluşan iletken polimerin işlenebilirliğini arttırmak içindir. (Chandrasekhar 1996)

Bir çok konjuge polimer elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Uygun bir çözücü elektrolit ortamında monomer optimum bir gerilimde yükseltgenerek anot üzerinde elektropolimerizasyon ile polimer filmi biriktirilebilir. Polimerizasyon mekanizması genel olarak aşağıdaki şekilde verilir.

- 1) İlk basamak, monomerin radikal katyonunun elektrokimyasal yükseltgenme ile oluşturulması;
- 2) Büyüme, (a) radikal – radikal birleşmesi, (b) radikal – radikal ara ürününden iki proton kaybı ile dimer oluşumu, (c) dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oligomerik radikalın oluşumu, (d) oligomerik radikallerin monomer radikalleri ile birleşmesi ve 2b ve 2c benzeri adımlarının tekrarı ile polimerin büyümesi.

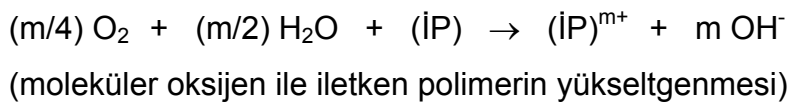
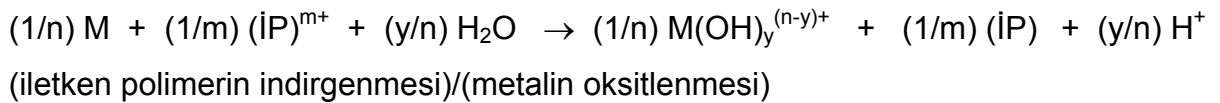
Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajları aşağıdaki gibidir.

- i) Reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirilir.
- ii) Filmin kalınlığı gerilim ve akımın zamanla değişimi ile kontrol edilebilir.
- iii) Polimer filmleri doğrudan doğruya elektrot yüzeyinde elde edilebilir.
- iv) Homojen filmler oluşturmak mümkündür.
- v) İstenen iyonla polimerin katkılanması aynı anda gerçekleşir.
- vi) Kopolimer ve graft kopolimer elde edilmesi mümkündür.

2.2.3. İletken polimer kaplamaların korozyondan koruma mekanizması

İletken polimer kaplamaların metalleri korozyondan koruma mekanizması, hem korozif maddelere karşı fiziksel bariyer oluşturması hemde pasif oksit filminin metal yüzeyinde oluşumuna yardımcı olmasına dayanmaktadır. İkinci mekanizma, iletken polimerlere ait önemli bir anti korozyon özelliğidir. İletken polimer kaplamalar, geleneksel kaplama yöntemlerinden farklıdır. Sadece fiziksel bariyer mekanizması ile basit koruma yapmaz. Aynı zamanda metal yüzeyinde, pasif oksit filminin oluşmasına yardımcı olur. Çözünmüş oksijen ile kendi kendini tekrar oksitler. Böylece hasar görmüş yüzey tekrar pasiflenir (Karacif 2006).

İletken polimer kaplamalar elektriksel olarak iletken yapıda olduğu için, bütün kaplama, metalin açıkta kalmış yüzeyini pasifleştirmek için harekete geçmektedir. İletken polimer kaplamaların, pasif bölgede metalin potansiyelini stabilize ettiğine ve metal yüzeyinde koruyucu bir oksit tabakası sağlamaktadır. Metalin çözünmesi ile biten polimer şarjı, polimer filminde oksijen indirgenmesi ile tekrar doldurulur. Böylece metalin potansiyeli pasif rejimde kalırken, metalin çözünme hızı minimumdur.

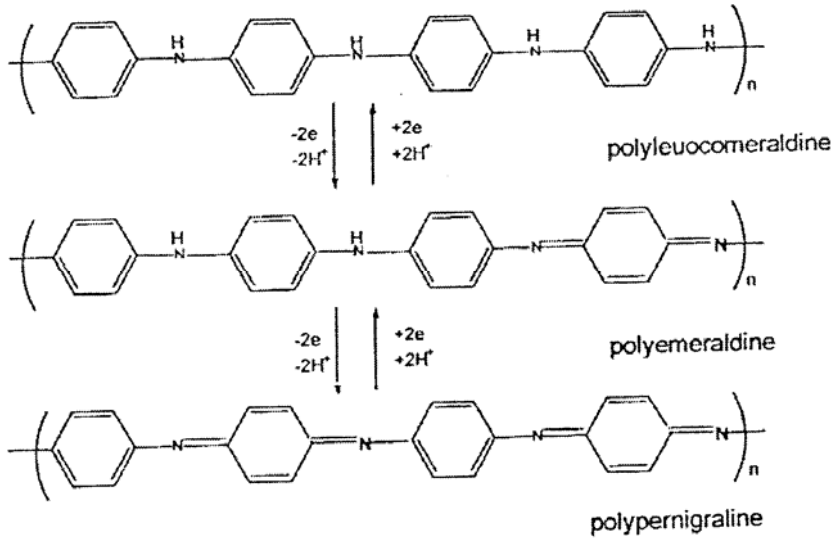


($\dot{I}P$): iletken polimer , M: metal

2.2.4. Polianilin

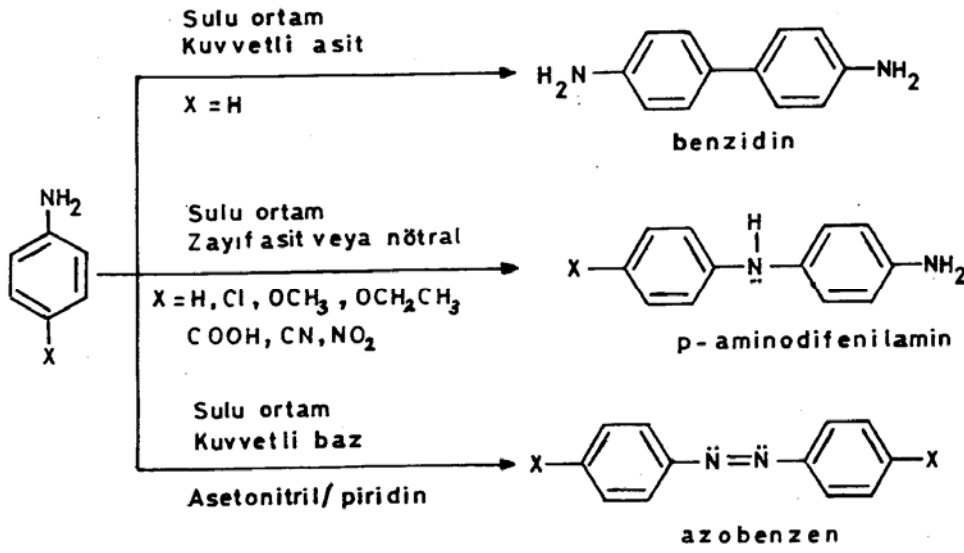
Polianilin (PAni) ticari uygulamalar açısından oldukça umut vaat eden bir iletken polimerdir. Çünkü iyi bir ısıl ve çevresel kararlılığa sahiptir ve diğer iletken polimerlerden farklı olarak iletkenlik protonlanma miktarı ile kontrol edilebilir.

Bundan 164 yıl önce ilk kez Runge tarafından anilin siyahı olarak elde edilmiş ve daha sonra Fritzche tarafından analiz edilmeye çalışılmıştır (Fritzche, 1940; Geneies et al, 1990). 1960 da Lethby tarafından H_2SO_4 içerisinde anodik yükseltgenme ile elde edilmiştir. (Kumar and Sharma, 1998). PAni lökomeraldin (tamamen indirgenmiş veya sadece benzoid amin yapıları), emeraldin (nötral veya kısmen yükseltgenmiş, ve kısmen indirgenmiş) ve pernigranilinden (tamamen yükseltgenmiş veya quinoid imin yapılar) oluşmaktadır (Huang W.S. et. Al., 1986). Sentezleme şartlarına ve bulunduğu ortama bağlı olarak değişen oranlarda bu türlerin bir veya birkaç tanesini bulundurmaktadır. Lökomeraldinin hava ile teması sonucu çok kolay yükseltgenmesi, pernigranilinin de kolay bozunması sebeplerinden dolayı PAni nin emeraldin formu diğer formlarına göre daha çok karardır. PAni formları arasındaki elektrokimyasal geçişlerin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Polianilin'in farklı formları

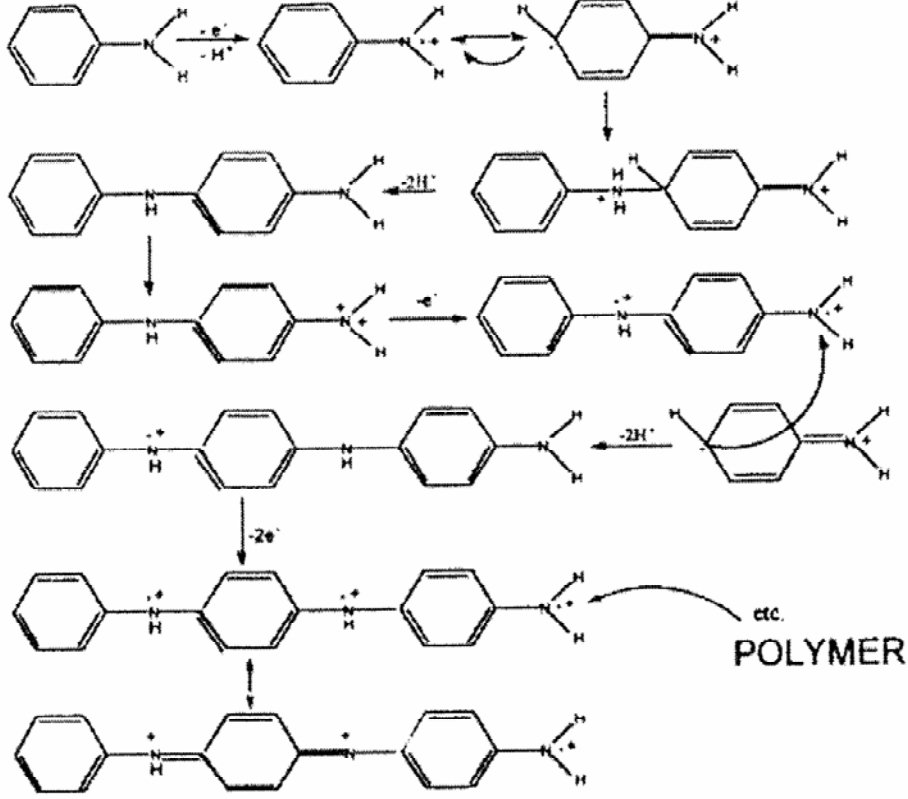
Anilinin yükseltgenme ürünü ortamın pH'ına göre değişmektedir (Şekil 2.6). Buna göre kuvvetli asidik ortamda p- konumundan birleşme ile (tail-to-tail) benzidin; bazik ortamda ise azotlar üzerinden birbirine bağlanma sonucu (head-to-head) önce hidrazobenzen daha sonra azobenzen ürünlerinin, p- aminodifenilamin ürünüyle birlikte oluşması söz konusudur. Yüksek iletkenlik değerine sahip polianilin elde edebilmek için hafif asidik ortam kullanılmaktadır. Bu ortamda oluşan dimer, p- konumu ile azotun birleşmesi ile (head-to-tail) başlıca p-aminodifenilamindir.



Şekil 2.6. Ortamın pH'ına göre oluşan farklı anilin yükseltgenme ürünleri

Polimerleşme asidik ortamda anilinin yükseltgenmesi ile oluşan anilin katyon radikalinin, ikinci bir katyon radikali ile (head-to-tail) dimerleşmesi ve aynı zamanda mol başına bir proton kaybetmesi ile başlar. Monomerin yükseltgendiği gerilimlerde dimer yada daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir ve daha sonraki basamaklarda anilin katyon radikali, polianilin zincirine eklenir. Anilinin polimerizasyon mekanizması ile ilgili çalışmayı ilk kez yapan Molihner, H₂SO₄ asitli ortamda anilinin yükseltgenmesinin bir ECE (elektrochemical, chemical, electrochemical) tepkimesi olduğunu göstermiştir (Molihner et al, 1962). Bu çalışmada anilinin yükseltgenme ürünününün p- konumundan bağlanması sonucu dimer (p-aminodifenilamin), daha

sonraki basamaklarda ise tetramer, oktamer ve sonuçta emeraldin olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Polianilinin oluşum mekanizması

PAni anilin monomerinden kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilir (Breslin 2005 and Iroh 2003). Elektrokimyasal kaplama sayesinde PAni nin yapışma, moleküler ağırlık, redoks düzeyi gibi bir çok kimyasal ve fiziksel özelliği kontrol edilebilir. PAni nin soymetaller üzerine kaplanması oldukça kolaydır. Bununla birlikte yumuşak çelik, çinko ve aliminyum gibi korozyona duyarlı metaller üzerine kaplama problemlidir. Aliminyum alaşımları üzerine PAni kaplanmasındaki problem metal yüzeyi üzerinde oluşan oksit tabakasının yalıtkan bir film oluşturmasındandır. Bu problemi çözmek için metal yüzeylere ön işlemler uygulanması veya metalik yüzeyin modifiye edilmesi aktif metaller üzerine PAni kaplanmasında oldukça önemli bir basamaktır.

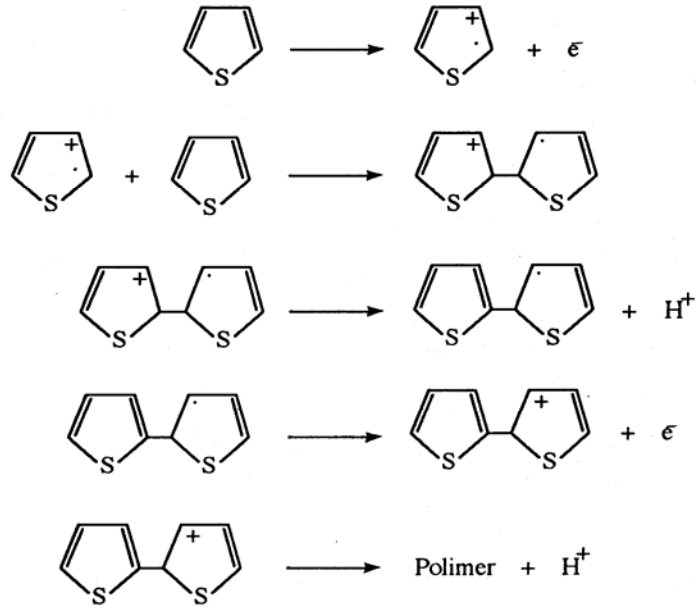
2.2.5. Politiyofen

Politiyofen ilk olarak 1883 te Meyer tarafından sülfürik asit katalizörlüğünde kimyasal olarak sentezlenmiştir (Meyer, 1883). Bu tarihlerde polimerlerin iletken özellik gösterdiği tam olarak bilinmediği için üzerinde fazla durulmamıştır. Ancak 1977 de katkılanmış poliasetilenin iletken özelliğe sahip olduğunun belirlenmesi (Shirakawa, 1977) ve özellikle 1979 da iletken polimer olan polipirolün elektrokimyasal olarak sentezlenmesi (Diaz et al., 1979; Ivory et al., 1979) ile birlikte tiyofen ve furan gibi heterosiklik bileşiklerin elektropolimerleşmeleri önem kazanmıştır.

Politiyofen kimyasal ve elektrokimyasal olarak iki yöntemle sentezlenmektedir. Kimyasal yöntemde, tiyofen uygun bir çözücü içinde yükseltgen reaktifler yardımıyla yükseltgenerek polimerleştirilmektedir. Elektrokimyasal yöntemde ise inert bir elektrot üzerinde tiyofen monomeri yükseltgenerek polimerleştirilmektedir. Tiyofenin elektrokimyasal yöntemlerle polimerleşmesi ilk olarak 1982 de gerçekleştirilmiştir. (Tourillon and Garnier, 1982; Kaneto et al., 1982), 1982 den sonra tiyofen ve tiyofen türevleri olan alkiltiyofenlerle ilgili çalışmalar bugüne kadar devam etmiştir.

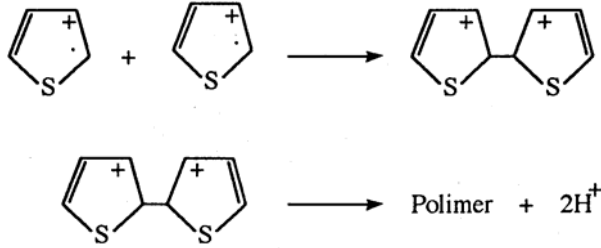
Elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar; polimerizasyonun oda sıcaklığında yapılması, polimerin monomerden, yükseltgen maddeden ve çözücüden ayrılması gibi hiçbir işlem gerektirmemesi, polimerin elektrot yüzeyinde film olarak hazırlanması, film kalınlığının kontrol edilebilmesidir.

Literatürde tiyofenin elektropolimerleşmesi ile ilgili iki farklı mekanizma önerilmektedir (Sato et al., 1986; Imanishi et al., 1989). Bunlardan birincisi; nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile polimerleşmesidir:



Şekil 2.8. Politiyofenin Nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile oluşum mekanizması

İkinci mekanizma ise tiyofen katyon radikallerinin radikal – radikal birleşmesiyle polimerleşmesidir:



Şekil 2.9. Politiyofenin radikal-radikal birleşmesi ile oluşum mekanizması

Bu mekanizmaların birlikte işlemesinde düşünülebilir.

Tiyofenin elektrokimyasal olarak polimerleşmesi pozitif anodik gerilimlerde (+1.7 V veya +2.0 V aralığında) yapılmaktadır. 1990 da Wei Y. Ve arkadaşları tiyofen ve poli(3-metiltiyofen) monomerlerinden daha düşük gerilimde (+1.3 V) yükseltgenme özelliğine sahip olan 2,2'-bitiyofen dimerinin bir polimer başlatıcısı olarak polimerizasyon çözeltisine eklenmesi sonucu, düşük gerilimde polimer elde

edilebildiğini belirtmişlerdir (Wei et al., 1990). Düşük gerilimlerde politiyofen sentezlenmesi için ikinci yöntem ise, önce bir çözelti tepkimesi ile tiyofen monomerlerini asit varlığında tiyofenin oligomerleri olan tertiyofene (trimer) ve/veya tetratiyofene dönüştürmek ve daha sonra bu çözeltide düşük gerilimde elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmektir (Dong and Zhang 1989, Bazzaoui et al., 1994).

2.2.6. Korozyon çalışmalarında iletken polimer kaplamalar

Korozyon korunmasında kullanılan iletken polimerler polianilin (PAni), polipirol, politiyofen (PTh) ve türevleri gibi poliheterosikliklerdir. İletken polimerlerin korozyon korunmasında ilk kullanımı MacDiarmid tarafından 1985 yılında gösterilmiştir (Macdiarmid 1985). Elektroaktif iletken polimerler korozyon önleyici kaplama sistemleri içerisinde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Elektroaktif iletken polimerler iletken olmalarının yanında redoks aktif materyallerdir. İletken polimerler Fe ve Al un daha pozitif gerilim aralığında aktiftirler. Böylece kromata benzer şekilde elektroaktif iletken polimerlerin Fe ve Al gibi metal alaşımlarla yararlı bir etkileşime girmeleri beklenebilir. İletken polimerlerle ilgili yaygın olarak bilinen iki korozyon korunma mekanizması pasifleşme ve barrier etkisidir. İlk olarak metalin pasifleşmesi veya yükseltgenmesi korozyon gerilimini daha pozitif değerlere kaydırır ve oksijen indirgenme reaksiyonunu modifiye eder. Bu şekilde metalik substrat iletken polimerin redox kimyası sayesinde pasifleşme mekanizması ile korunur. Böylece kaplamalardaki bazı mikro gözenekler büyük problem yaratmaz. Çünkü sistemin metali tekrar okside edecek yükü sağlama kapasitesi vardır. Bu işlem için iyi bir elektriksel iletkenliğe ihtiyaç vardır. Çünkü küçük bir zaman aralığında yüke gereksinim vardır. İkinci olarak polimer kaplamalar metalik yüzeyi bariyer etkisi ile korozif ortamla temastan korur. Bu iletken polimerin gözeneksiz olması veya oksit tabakası oluşması ile sağlanır. (Bereket 2005)

n-elektronlarının delokalizasyonundan dolayı iletken polimerler çok düşük konsantrasyonlarda korozyon önleyici olarak kullanılabilirler. Elektrokimyasal teknik ile Fe üzerinde sulu çözeltiden iletken polimer sentezi çevresel karalılık, non-toksik özellikler, ayarlanabilir iletkenlik düzeyleri, istenen karalılık, iyi yapışma kolay ve

ekonomik üretim mekanizmaları nedeni ile oldukça çok çalışılmıştır. İletken polimer kararlı bir faz oluşturarak kromatlı boya tabakalarına benzer şekilde bir etki gösterir. Elektrolit seçimi koruyucu kaplama ve kararlı bir ara faz için oldukça kritik bir öneme sahiptir. Okzalik asit elektropolimerizasyon işlemi ve kararlı ara faz için uygundur. Bu şekilde elektrosentez ile elde edilen polimer kaplamaları homojendir ve iyi bir yapışma gösterir (Yağan 2006).

T.Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada paslanmaz çelik elektrot üzerine sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığında polipirol biriktirilmiştir (Zhang, 2005). Polipirol kaplı paslanmaz çelik 0.3 M HCl çözeltisi ile muamele edildiğinde 50 günlük daldırılma neticesinde bile polipirol kaplamalarının kararlı olduğu ve korozyona karşı dirençli olduğu görülmüştür. Ocon ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yumuşak çelik üzerine 0.1 M Na₂SO₄ ve 0.5 M pirol içeren çözeltide galvanostatik olarak polipirol kaplanmıştır (Ocon, 2005). Katkılanmış ve katkılanmamış polipirol kaplı elektrotlar ile kaplanmamış elektrotların %3 NaCl içerisindeki korozyon davranışları karşılaştırıldığında katkılanmamış kaplamaların korozyona karşı direncini arttırdığı görülmüştür.

Polianilin (a) kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolay sentezlenmesi, (b) sulu asit kullanarak kolay indirgenebilmesi ve yükseltgenebilmesi (c) çevresel etkilere karşı yüksek dirençli olması (Iroh ve Rajagopalan, 2000) nedenleri yüzünden korozyon çalışmalarında geniş yer bulmaktadır. Geçen on yıl boyunca iletken polimerelerin özellikle de PANi nin DeBerry (1985), Ahmad and MacDiarmid (1987) çalışmalarında da belirtildiği gibi korozyonu önlediği belirtilmektedir. Bu çalışmalar göstermiştir ki kuvvetli asit içeren bir ortamda pasifleşmiş çelik üzerine kaplanan PANi metalin korozyon korunmasını arttırmıştır.

Sazou Georgolious, değişik çözelti ortamlarında demir (%99,99) elektrot üzerinde anilin elektropolimerizasyonunu çalışmışlardır (Sazou and Georgolious, 1997). Kullanılan kaplama ortamları olarak; H₂SO₄, H₃PO₄, NaBr, HNO₃, HClO₄, HCl, H₂C₂O₄, maleikasit, malonaikasit, asetik asit ve sodyumokzalit içeren sulu

çözeltilerdir. İlk denemeler değişik konsantrasyonlardaki H_2SO_4 çözeltilerinde yapılmış ve polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Ancak yapışkan özellikte PANi kaplamalar elde edilememiştir. Değişik inorganik asitler kullanılarak yapılan çalışmalarda da başarısız sonuçlar alınmış, elde edilen kaplamalar su ile yıkandığında yüzeyden ayrılmıştır. Sonra organik asitler üzerinde özellikle de $H_2C_2O_4$ kullanılarak yapılan denemeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen PANi filmi, galvanostatik ve potansiyostatik tekniklerle hazırlanan kaplamalara göre daha kararlı olmuştur. PANi kaplı demir malzemenin kararlılığı, havada ve değişik korozif ortamlarda çok iyi olmuştur. Araştırmacılar, PANi oluşumunun pasif metal oksit filmi üzerinde gerçekleştiğini ve bu çalışmanın korozyondan korumada ümit verici olduğunu bildirmişlerdir.

G.Bereket ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada polianilin (PANi), poli(-iyodoanilin) (PIAni) ve poli(anilin-co-2-iyodoanilin) (co-PIAni) iletken polimerleri tetrabütülamonyum perklorat ve perklorik asit içeren asetonitril çözeltilisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile paslanmaz çelik elektrot üzerine sentezlenmiştir (Bereket 2005). Elektrotlarda yapışkan ve siyah polimer filmler oluşmuştur. Bu polimer filmlerin karakterizasyonu FT-IR ve UV-gör teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Korozyon performansları EIS, potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve açık devre potansiyel ölçümleri ile yapılmıştır. Empedans ölçümleri 0.5 M HCl çözeltilisine 48 saat daldırmadan sonra her kaplamanın %75'den fazla koruma etkisi verdiğini göstermiştir. Sonuç olarak PANi filmin diğerlerine göre korozyona karşı daha dirençli olduğu görülmüştür.

Araştırma grubumuzda yapılan bir çalışmada potansiyodinamik sentez tekniği ile yumuşak çelik üzerinde poli(N-metilanilin) (PNMA) ve poli(N-etilanilin) (PNEA) kaplamaları sentezlenmiştir (Yağan 2006). PNMA ve PNEA kaplamalarının yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal sentezi üzerine elektrolit ve monomer konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Ayrıca 0.1 M monomer ve 0.1 M elektrolit içeren çözetiden PNMA ve PNEA kaplamalarının elektrokimyasal sentezi sırasında repasivasyon piki görülmemiştir. Polimer kaplamalarının ve yumuşak çeliğin korozyon

performansları %3 NaCl çözeltisi ile DC polarizasyon ve EIS teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Polimerizasyon çözeltisinin asitliği de korozyona karşı korunmada etkili olduğu görülmüştür. Yine grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada yumuşak çelik elektrot üzerine 0.1 M N-Etilanilin (NEA) içeren 0.1 M dan 0.5 M a kadar değişen derişimlerde okzalik asit çözeltisinde PNEA sentezlenmiştir (Yağan^b 2006). PNEA kaplamalarının 0.1M HCl ve 0.05 M H₂SO₄ çözeltilerinde korozyon davranışlarına okzalik asit konsantrasyonunun etkisi DC polarizasyon ve EIS yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bu sonuçlara göre çözeltideki okzalik asit derişimi arttıkça korozyon performansının azaldığı görülmüştür. Aynı ortamda sentezlenen PNMA ise bu davranışın tersini göstermiştir.

Heterosiklik monomerlerden tiyofen kimyasal ve elektrokimyasal metodlar kullanılarak polimerleştirilmiş ve yüksek iletkenliğe sahip olması için katkılanmıştır (McCullough et al., 1998). Poliheterosiklik bileşikler elektronca zengindirler ve kolayca yükseltgenebilen malzemeler meydana getirebilirler ve yükseltgenmiş formda kararlıdır. Politiyofen yüksek kararlılığından ve işlenebilirliği müsait yapısal özelliklerinden dolayı korozyon korunması için incelenmiştir (Ren and Barkey, 1992).

T. Tüken ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada asetonitril LiClO₄ ortamında nikel kaplı yumuşak çelik elektrot üzerine politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Tüken, 2004). Bu çalışmada elektrot yüzeyine galvanostatik olarak 1µm kalınlığında Ni biriktirildikten sonra 0.1 M tiyofen içeren asetonitril–LiClO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile politiyofen sentezlenmiştir. Yalnızca Ni kaplamanın korozyon performansı için polimer içermeyen nikel kaplı yumuşak çelik 3.5 % NaCl çözeltisi ile muamele edildiğinde barrier etkisi gösterdiği ve korozyona karşı dirençli olduğu görülmüş ancak zamanla yumuşak çeliğin korozyona karşı korunması azalmıştır. Nikel kaplı yumuşak çelik üzerine politiyofen kaplandığında ise barrier etkisi artmış ve mükemmel bir korunma sağlandığı gözlenmiştir.

Tan ve arkadaşları karbon çeliği ve paslanmaz çelik üzerinde galvanostatik olarak polianilin (0.1 M anilin, 0.05 M H₂SO₄ çözeltisinden) ve polipirol (0.1 M pirol, 0.5 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinden) kompozit filmler elde etmişlerdir. Bu kaplamaların klorür içeren ortamlarda korozyona karşı etkin bir bariyer oluşturabilme yeteneğini belirlemek için potansiyodinamik polarizasyon metodu kullanılmıştır. Karbon çelik için bu çoklu tabakaların korozyon performansı tek başına polianilinden daha iyi değildir. Fakat paslanmaz çelik için bu kaplamalar özellikle çukur korozyonunda polianilinden daha iyi sonuç vermektedir. Yapılan çalışmaya göre kaplamaların korozyon performansı bu tabakaların biriktirme sırasına bağlıdır. Polipirol üzerinde polianilin tabakası yer aldığında en iyi sonuçlar elde edilmektedir. SEM gözlemleri ve yapışma ölçümleri elektrokimyasal verilerle birlikte değerlendirildiğinde iletken polimerlerin elektronik ve kimyasal bariyer etkisinin korozyon önlenmesinde fiziksel bariyer etkisinden daha önemli olduğu saptanmıştır. (Tan 2003).

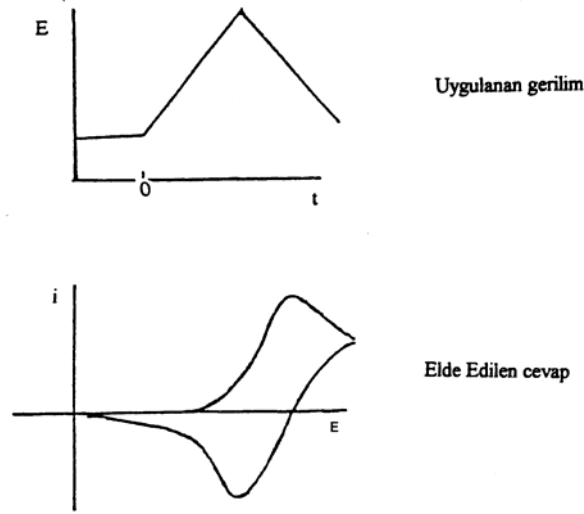
Lagrots ve arkadaşları sulu ortamda bitiyofenin a) SDS, b) hidrokispropil-β-siklodekstrin (HPβCD) ve LiClO₄ c) LiClO₄, asetonitril çözeltisinde elektropolimerizasyonunu dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak gerçekleştirmişlerdir (Lagrost, 2001). Bu çalışmada çalışma elektrodu olarak Pt disk veya camı karbon elektrot, referans elektrot olarak kalomel elektrot ve karşıt elektrot olarak ise paslanmaz çelik ızgara kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda polimerizasyonun potansiyele bağlı olduğunu ve elektrot üzerinde biriken SDS ve HPβCD ara yüzeyine bitiyofenin difüzyonunun yavaş olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca politiyofenin dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezi esnasında SDS içeren çözeltiden elde edilen voltamograma göre tiyofenin yükseltgenmesi, HPβCD içeren çözeltiden elde edilen voltamograma göre daha negatif gerilimlerde olduğunu ve bununla SDS misellerinin katalitik etkisinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

BÖLÜM 3

3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.1.1. Dönüşümlü voltametri

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



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrde çalışma elektroduna uygulanan gerilim ve elde edilen cevap

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin yükseltgenme (veya indirgenme) gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi, akımda hızlı bir artışa neden olur. Bunun sonucunda çözeltilerden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarımının hızı, elektron aktarım hızıyla yarışamadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir (Şekil 3.1). Gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürünün yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi nedeni ile bir geri pik gözlenir. Dönüşümlü

voltametrizde cevabın pik olarak gözlenmesi, durağan elektrot kullanılmasının bir sonucudur.

Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızlarında kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama ardarda durmadan tekrarlandığında çok döngülü dönüşümlü voltamogram elde edilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesine giren maddelerin yada ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür (Yıldız, 1997).

3.1.1. Kulometrik yöntemler

Kulometrik yöntemler, çalışma amacına göre gerilim kontrollü ve akım kontrollü olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Elektroaktif bir türün elektrokimyasal davranışının incelenmesinde voltametrik yöntemler ve gerilim kontrollü kulometri yöntemi birbirini tamamlar niteliktedir. Elektroliz işleminin seçilen uygun gerilimde yapılması her bir tepkimeyi inceleme olanağı verdiği için elektrokimyasal mekanizmaların saptanmasında çok yararlıdır. Böylece bir elektroliz hücresinde diğer maddeleri etkilemeden istenilen bir madde yükseltgenebilir ya da indirgenebilir. Ayrıca bir kaç adımda oluşan elektrot tepkimeleri istenilen adımda incelenebilir. Elektroyükseltgenme ve indirgenme öncesinde ya da sonrasında bir çözelti tepkimesi söz konusu olduğunda kulometrik ve voltametrik veriler birlikte değerlendirilerek mekanizma belirlenir.

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektrolizde diğer voltametrik yöntemlerdeki gibi üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Potansiyostatın çıkış gerilimi şu şekilde paylaşılır.

$$E = E_{\text{anot}} - E_{\text{katot}} + IR$$

Bu eşitlikteki E_{anot} ve E_{katot} , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimlerini I elektroliz akımını, R ise anot ve katot arasındaki çözeltinin direncini

göstermektedir. E_{anot} ve E_{katot} gerilimleri elektroaktif türlerin derişimiyle, R elektroliz sırasında oluşan ve harcanan iyonlar nedeniyle, akım değeri I elektroaktif türlerin çözeltideki derişimlerine bağılı olarak değışir. Bir elektroindirgenme sırasında çalışma elektrodunun gerilimi (E_{katot}), elektroliz süresince potansiyostat tarafından sabit tutulur (Schwarz and Shain 1963). Potansiyostat bu işlevini yerine getirirken karşıt elektrodun gerilimini değıştirir. E_{anot} ve E_{katot} bir kaç voltluk bir değere sahiptir. Organik çözücülerin dirençleri genellikle büyük olduğundan IR terimi 0.1 V ya da daha büyük değerdedir.

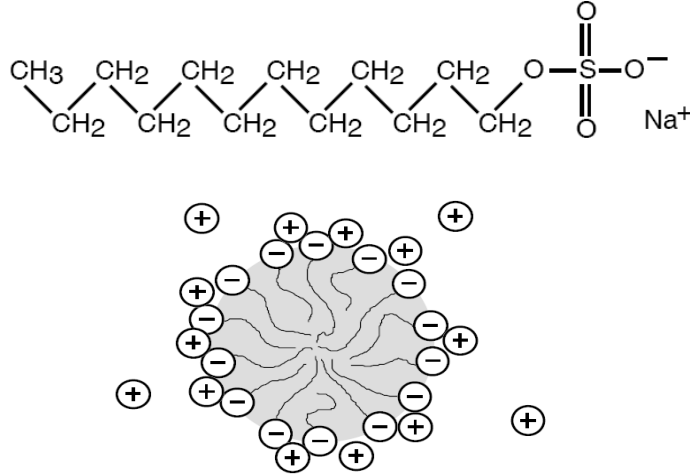
Elektroliz sırasında karıştırma hızının artırılması ile difüzyon tabakasının kalınlığı azalır. Dolayısıyla karıştırma hızı ne kadar büyükse elektroliz hızı o kadar büyük olacaktır. Bir tek basit elektrot tepkimesinin söz konusu olduğu durumlarda elektroliz sırasında akım, zamanla üstel olarak azalmaktadır (Yıldız, 1997).

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Kimyasal maddeler

Bitiyofen FLUKA dan, Anilin BDH dan Okzalik asit MERCK ten ve Sodyum dodesil sülfat (SDS) Sigma dan, NaCl ve H_2SO_4 MERCK ten alınmıştır. Elektrokimyasal deneylerde bitiyofen, anilin, okzalik asit ve SDS ile olan sulu çözeltileri iki kere destile edilmiş su ile hazırlanmıştır.

Paslanmaz çelik elektrot üzerine iletken polimer kaplamaları monomerlerin elektropolimerizasyonu ile sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Bitiyofenin sulu ortamda ki çözünlüğü yüzey aktif madde olan SDS ın polimerizasyon çözeltisine ilave edilmesi ile sağlanmıştır. Uzun hidrokarbon zincirli iyonların derişimi kritik misel derişiminin üzerine çıktığında miseller oluşur. Bu noktada 40 ile 100 iyon hidrokarbon zincir kısımları iç tarafta ve iyonik kısımları su molekülüne dönük olmak üzere küre şeklinde bir araya gelirler (Şekil 3.2). Böylece misel polar olmayan tanecikleri hidrokarbon kısmının içinde absorbe ederek ikinci bir faz meydana getirir ve apolar türler çözelti içinde çözümlenmiştir olur.

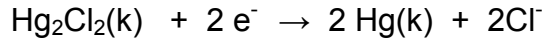


Şekil 3.2. Sodyum Dodesil Sülfat'ın molekül yapısı ve SDS miselinin şematik gösterimi.

3.2.2. Elektrokimyasal deneyler

Elektrokimyasal deneyler CHI Instrument System Model 400B potansiyostat-galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrodu paslanmaz çelik disk (0.07 cm^2), karşıt elektrot platin tel, referans elektrot ise doygun kalomel elektrottur (SCE) (Şekil 3.3).

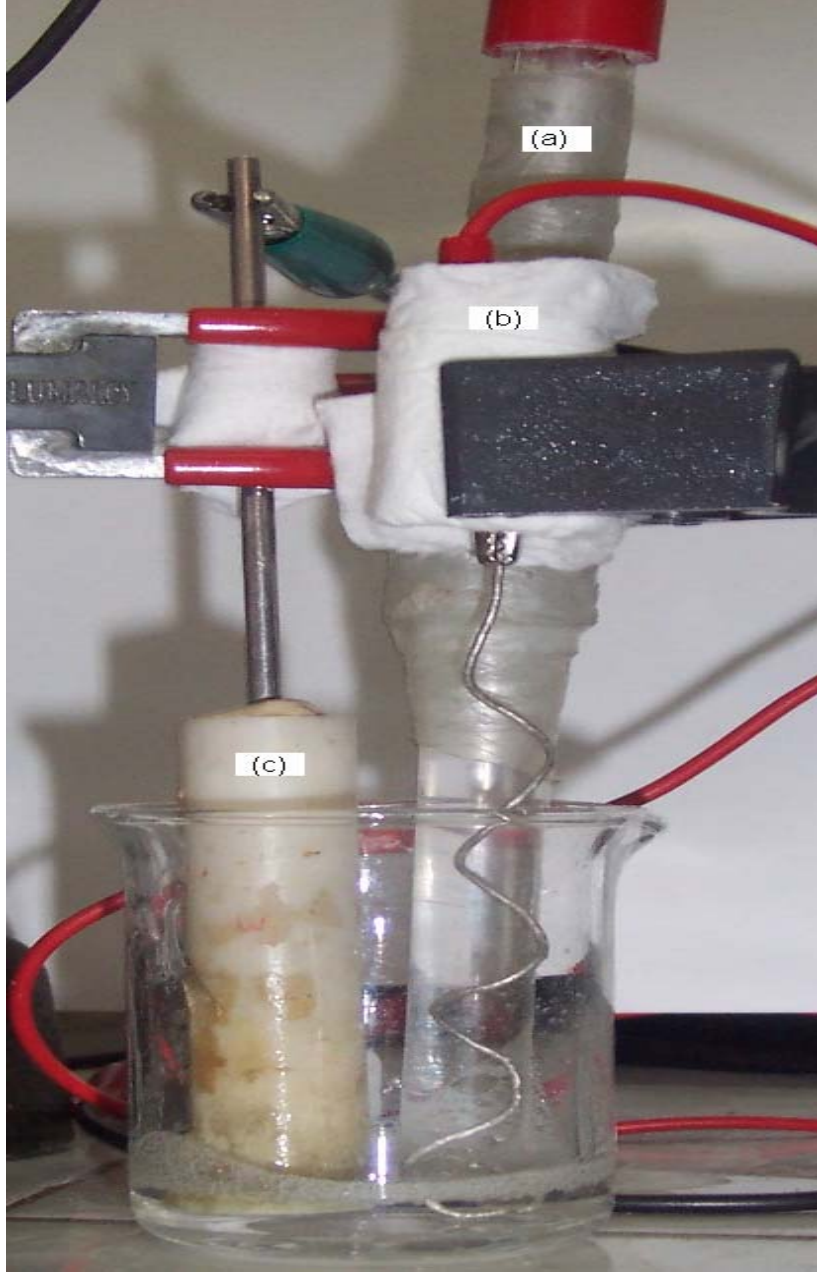
Gerilim ölçümlerinde kullanılan karşılaştırma elektrodu NHE, uygulamada pek kullanışlı değildir. Bir karşılaştırma elektrodu kolay hazırlanabilmeli, gerilimin sıcaklıkla değişme katsayısı küçük olmalı ve belli bir akım aralığında tersinir davranmalı, yani içinden küçük akımlar geçtiğinde bile gerilimi sabit kalmalıdır. Ayrıca bir karşılaştırma elektrodunun gerilimi zamanla değişmemelidir. Kalomel elektrodu, kalomel (Hg_2Cl_2) ve Hg dan oluşturulmuş bir karışım, metalik civa ve KCl çözeltisinden oluşur (Şekil 3.3 a). Kalomel elektrodun yarı tepkimesi,



olup, bu yarı tepkimenin gerilimi

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$

eşitliği ile verilir (Yıldız, 1997).



Şekil 3.3. Elektrokimyasal hücre a) referans elektrot: SCE b) karşıt elektrot: platin tel, c) çalışma elektrodu paslanmaz çelik disk (0.07 cm²)

Çalışma elektrodu (Şekil 3.3 c) teflon ile sarılmış 3 mm çapındaki 304 paslanmaz çelik (%3 C, %18-20 Cr, %8-12 Ni) elektrottur. Her deneyden önce çalışma elektrodu tanecik çapı farklı zımparalar (sırası ile 400, 600, 800, 1000, 1200) ile temizlenmiş, destile su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Korozyon testi için lineer anodik potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılmıştır. 0.5 M H₂SO₄, 0.5 M NaCl korozif ortamlarında kaplamalı ve kaplamasız paslanmaz çelik elektrotların korozyon davranışını belirlemek amacı ile -0.5 ile 1.6 V gerilim değerleri arasında ve 20 mV s⁻¹ tarama hızında bir döngü yapılarak alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırılmıştır. Bu işlemler öncesinde polimerizasyon çözeltisinden N₂ gazı geçirilmemiştir.

3.1.3. Kaplamaların hazırlanması

Filmler kaplandıktan sonra destile suya daldırılarak elektropolimerizasyon sırasında kaplanan film üzerine adsorplanmış elektrolit, monomer ve çözünebilir oligomerler uzaklaştırılmış ve sonra elektroaktivite, FT-IR, UV-gör, korozyon çalışmaları için oda sıcaklığında kurutulmuştur. Filmlerin elektroaktiviteleri aynı sentez şartları kullanılarak elde edilen 0.1 M okzalik asit , 0.1 M sodyum dodesil sulfat içeren çözeltide (**monomer içermeyen boş çözelti**) incelenmiştir.

UV-görünür bölge spektroskopisi için örnekler paslanmaz çelik tel elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Potansiyodinamik koşullar altında elde edilen paslanmaz çelik üzerindeki PTh kaplamaları 0.05 M bitiyofen, 0.1 M H₂C₂O₄, 0.1 M SDS içeren çözeltiden -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (40 döngü), PAni kaplamaları 0.075 M veya 0.1 M anilin, 0.2 M H₂C₂O₄, 0.1 M SDS içeren çözeltiden -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (40 döngü), anilin-tiyofen kopolimerleri 0.05 M bitiyofen, 0.075 M anilin, 0.2 M H₂C₂O₄, 0.1 M SDS içeren çözeltiden -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (40 döngü), biriktirilmiştir. Sentezlenen bu filmler açık havada 1 gün süreyle kurutulduktan sonra saf N-metilprolidon içerisinde çözülmüştür. Bu polimer çözeltilerinin UV-gör spektrumları oda sıcaklığında 330-900 nm dalga boyu aralığında Shimadzu UV-2101 PC spektrometresiyle alınmıştır. Zemin ölçümleri için saf NMP kullanılmıştır. PTh homopolimeri, PAni homopolimeri (0.1 M için), anilin-tiyofen kopolimeri UV-gör ölçümlerindeki gibi kaplanmış, PAni/PTh kompozit kaplamalarında ise ilk olarak 0.075 M anilin, 0.1 M SDS, 0.2 M H₂C₂O₄ içeren çözeltide -0.2 ile 1.2 V aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızında gerilim taramalı elektroliz

yöntemi ile (30 döngü) polianilin filmi biriktirilmiş daha sonra polianilin kaplanmış bu elektrodun üzerine 0.05 M bitiyofen, 0.1 M SDS, 0.1 M H₂C₂O₄ bulunan çözeltide -0.2 V ile 1.3 V aralığında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (30 döngü) ikinci kaplama olarak politiyofen biriktirilmiş ve PTh/PAni kaplamalarında ise ilk olarak 0.05 M bitiyofen, 0.1 M SDS, 0.1 M H₂C₂O₄ içeren çözeltide -0.2 ile 1.2 V gerilim aralığında 20 mV s⁻¹ tarama hızında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (30 döngü) politiyofen filmi biriktirilmiş daha sonra politiyofen kaplanmış bu elektrodun üzerine 0.075 M anilin, 0.1 M SDS, 0.2 M H₂C₂O₄ bulunan çözeltide -0.2 ile 1.1 V aralığında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (30 döngü) ikinci kaplama olarak polianilin biriktirilmiştir. Bütün bu elde edilen filmler açık havada 1 gün süreyle kurutulduktan sonra havanda öğütülmüş, KBr ile homojen bir şekilde karıştırılmış ve 10 ton cm⁻² basınç altında ince diskler hazırlanmıştır. Elde edilen bu disklerin FT-IR spektrumları Jasco FT-IR Model 400e spektrometresi ile saptanmıştır. Zemin ölçümleri için kullanılan KBr pelletinin spektrumu polimerlerin spektrumlarından çıkarılmıştır.

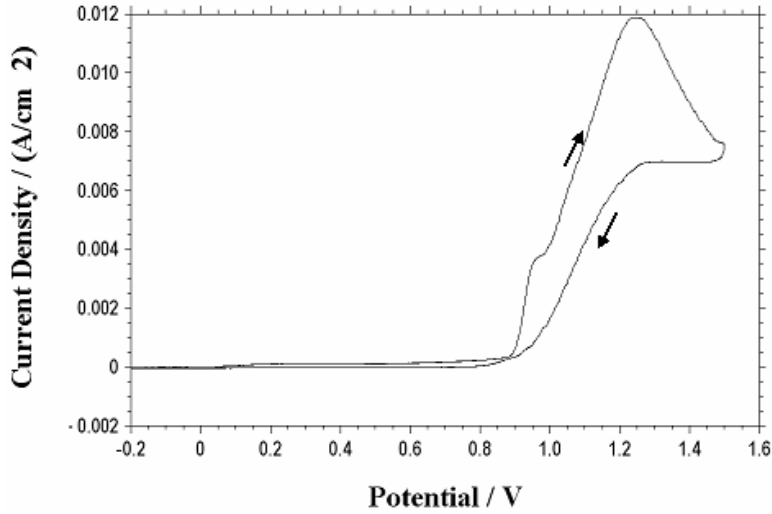
BÖLÜM 4

4. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

4.1. Sulu Ortamda Politiyofenin Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu

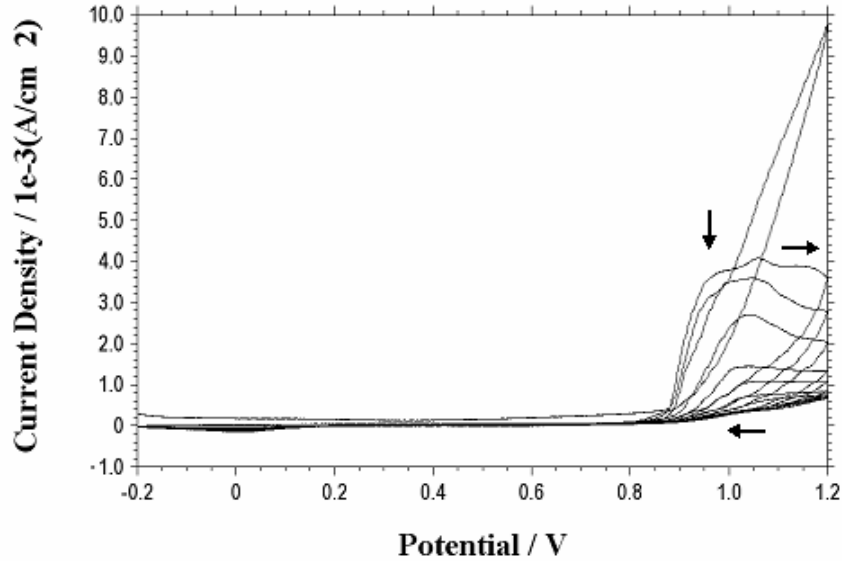
4.1.1. Bitiyofenin paslanmaz çelik üzerinde elektropolimerizasyonu

Şekil 4.1 paslanmaz çelik disk elektrot kullanılarak 0.1 M okzalik asit destek elektroliti, 0.1 M SDS ve 0.05 M bitiyofen monomeri içeren çözeltide -0.2 ile 1.5 V gerilim değerleri arasında alınan dönüşümlü voltamogramı göstermektedir. -0.20 V dan başlayıp anodik yönde gerilim taraması yapıldığında yaklaşık 1.25 V da monomerin yükseltgenmesine ait geniş bir pik gözlenmiş ancak geri döngüde indirgenme piki gözlenmemiştir. Buna göre 0.1 M okzalik asit ve 0.1 M SDS içeren sulu ortamda bitiyofen 0.90 V da yükseltgenmeye başlamış ve elektrot yüzeyinde üretilen monomer katyon radikallerinin birleşmesi sonucunda oluşan oligomerlerin yükseltgenmesi de aynı potansiyellerde gerçekleşmiştir.

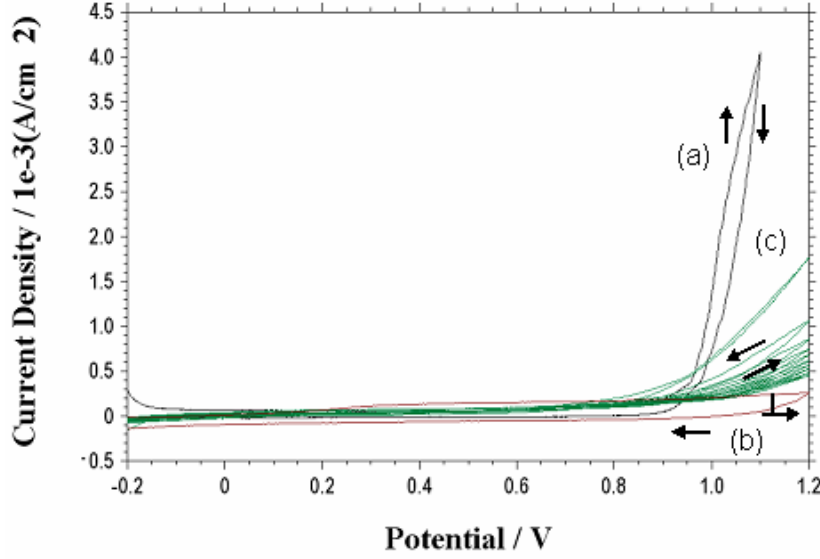


Şekil 4.1. 0.1 M okzalik asit destek elektroliti ve 0.1 M SDS içeren sulu ortamda paslanmaz çelik disk elektrodunda alınan 0.05 M bitiyofenin dönüşümlü voltamogramı ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde -0.2 ile 1.2 V gerilim değerleri arasında çok döngülü gerilim taraması yapıldığında, belli bir süre sonra paslanmaz çelik elektrot üzerinde siyah renkli bir film tabakası oluşmaktadır (Şekil 4.2). Bu voltamogram incelendiğinde pik akımının giderek azaldığı ve bu pikin daha anodik gerilimlere kaydığı gözlenmektedir. Anodik piklerdeki bu kaymalar döngü sayısı arttıkça daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Döngü sayısı arttıkça pik akımının azalması ve geriliminin kayması elektrot yüzeyinin her döngüde değiştiğinin bir başka deyişle polytiyofen filminin biriktiğinin voltametrik olarak kanıtıdır. Diğer yandan elektrot yüzeyinde biriktirilen filmin daha negatif gerilimlerde beklenen indirgenme ve yükseltgenme piklerinin gözlenmemesi politiyofenin bu ortamda elektroaktif olmadığını düşündürmektedir. Bu nedenle 10 döngü alındıktan sonra paslanmaz çelik elektrot üzerinde oluşan siyah renkli politiyofen filminin monomer içermeyen 0.2 M $H_2C_2O_4$ (pH = 2.87) ve 0.1 M SDS çözeltisinde (boş çözelti) -0,2 V ile 1.2 V gerilim değerleri arasında dönüşümlü voltamogramı alınmış (Şekil 4.3b) ve bu ortamda politiyofen filminin elektroaktif olmadığı ancak elektrot yüzeyinin kaplanmamış elektrottan da farklı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.3a).



Şekil 4.2. 0.1 M okzalik asit ve 0.1 M SDS içeren sulu ortamda 0.05 M bitiyofen in çok döngülü voltamogramı (10 döngü) ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).



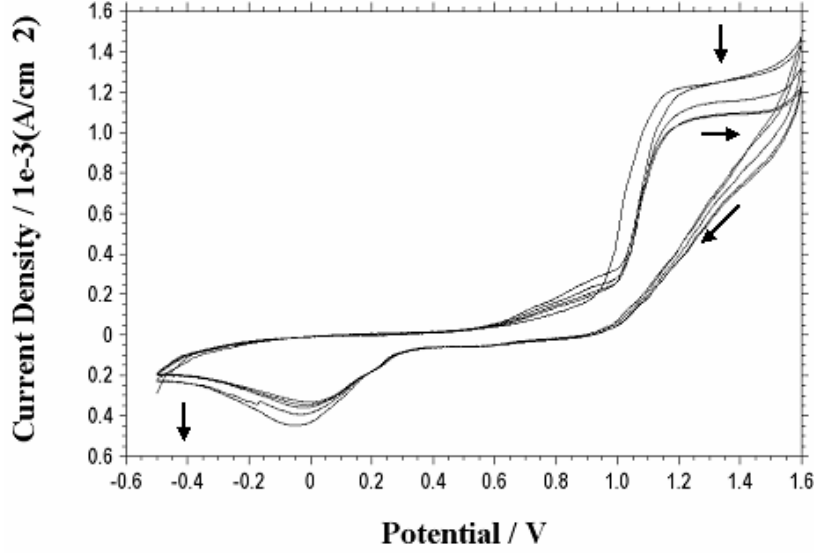
Şekil 4.3. a) Kaplanmamış paslanmaz çelik disk elektrodun boş çözelti voltamogramı b) Şekil 4.2 de gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile elde edilen politiyofen kaplı disk elektrodun çok döngülü boş çözelti voltamogramı ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.1.2. Politiyofen kaplamanın 0.5 M H_2SO_4 içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

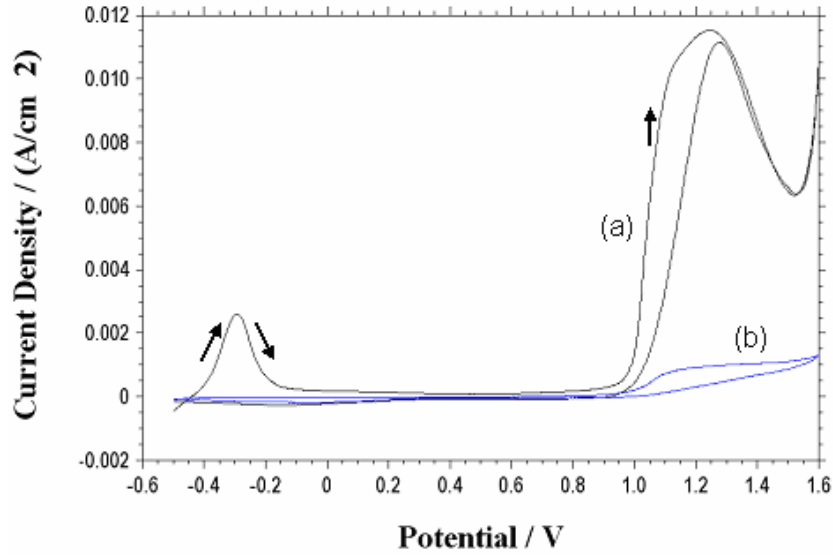
Paslanmaz çelik üzerinde biriktirilen politiyofen filminin H_2SO_4 ortamında elektroaktif olup olmadığını anlamak için aynı şartlarda biriktirilen politiyofen filminin 0.5 M H_2SO_4 ($\text{pH} = 0.25$) çözeltisinde çok döngülü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.4). İlk döngüde yaklaşık olarak -0.1 V da geniş bir indirgenme piki gözlenmiş ve daha sonraki döngülerde ise bu pikin daha negatif gerilimlere kaydığı ve pik şiddetinin de giderek arttığı tespit edilmiştir. Buna göre asidik ortamda politiyofen filminin elektroaktif olması, aslında bu koşullarda elde edilen filmin elektroaktif olduğunu ancak boş çözeltide elektroaktivitesini kaybettiğini göstermektedir.

0,5 M H_2SO_4 korozif ortamında politiyofen kaplamanın korozyon davranışını belirlemek amacı ile kaplamalı ve kaplamasız paslanmaz çelik elektrodun -0.5 ile 1.6 V gerilim değerleri arasında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.5). Buna göre politiyofen kaplama, paslanmaz çeliğin 1.0 V da başlayan anodik çözünme akımını %80 oranında azaltmıştır. Bir başka deyişle

politiyofen kaplama paslanmaz çelik yüzeyini etkin bir şekilde koruduğu ümidini vermektedir.

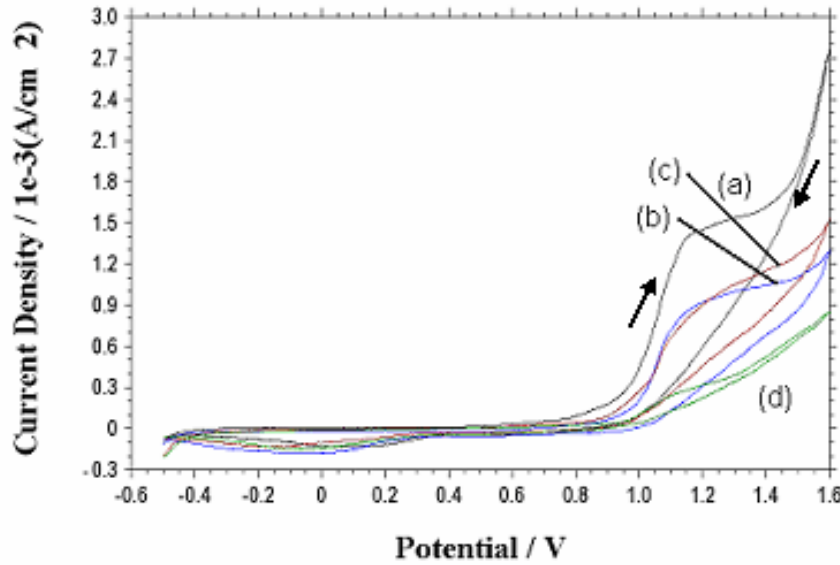


Şekil 4.4. Şekil 4.2 de gerilim taramalı elektroliz ile elde edilen politiyofen kaplı elektrodun 0.5 M H₂SO₄ ortamında çok döngülü voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 4.5 a) Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.2 de elde edilen politiyofen kaplı elektrodun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Paslanmaz çelik üzerine politiyofen kaplamanın optimum üst gerilimini belirlemek amacı ile 0.1 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde -0.2 V ile sırasıyla 1.1 V, 1.2 V, 1.3 V, 1.4 V ve 1.5 V gerilim değerleri arasında polimer filmleri biriktirilmiş ve elde edilen bu filmlerin 0.5 M H₂SO₄ ortamında lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri alınmıştır (Şekil 4.6). Buna göre paslanmaz çeliğin 1.1 V daki anodik çözünmesini en küçük akım değerine indiren kaplama üst gerilimi 1.5 V olduğu halde en elektroaktif politiyofen filminin (0.0 V daki geniş indirgenme pikine göre) elde edildiği üst geriliminin 1.2 V olduğu söylenebilir. Aynı sonuç I_{max} değerleri karşılaştırıldığında da elde edilmiştir (Çizelge 4.1). Anodik polarizasyon üst sınırı pozitif gerilimlere kaydıkça çözünme akımının azalması, ara yüzeydeki oksit oranının artmasından yani PTh in saflığının azalmasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 4.1). Ayrıca 1.1 V da başlayan yükseltgenmeye, çeliğin çözünmesinin katkısı yanında H₂SO₄ ortamında elektroaktif bir davranış gösteren politiyofen filmin yükseltgenmesinin de katkısı bulunmaktadır. Bu nedenle optimum üst geriliminin belirlenmesi için 0.0 V da gözlenen geniş indirgenme piki dikkate alınmış ve 1.2 V olarak seçilmiştir.



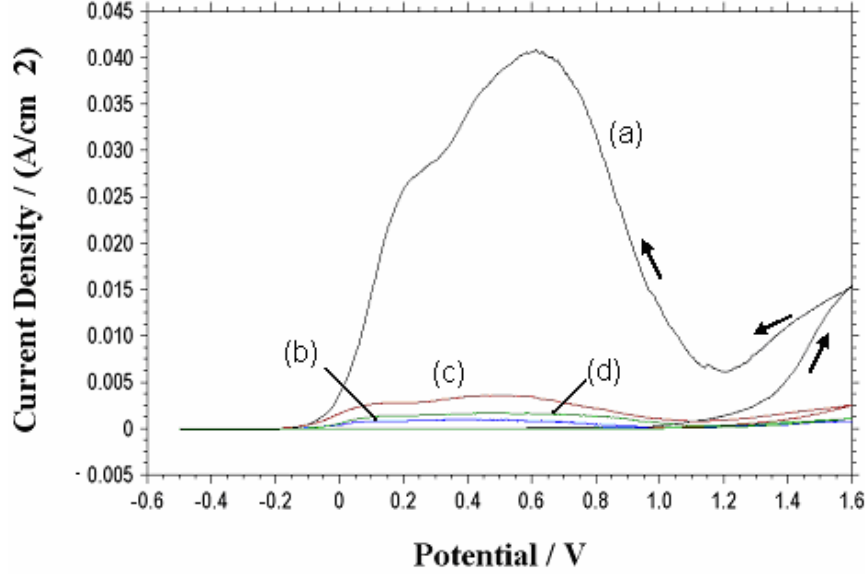
Şekil 4.6. -0.2 V ile (a) 1.1 V, (b) 1.2 V, c) 1.3 V, d) 1.5 V gerilim değerleri arasında hazırlanan politiyofen kaplı elektrotların 0.5 M H₂SO₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.1. Çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen politiyofen (PTh) kaplamaların H_2SO_4 ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

<u>PTh kaplama üst gerilimi</u>	<u>E_{pit} /V</u>	<u>$I_{max} /mA cm^{-2}$</u>
1.1 V	0.82	2.75
1.2 V	0.90	1.30
1.3 V	0.88	1.52
1.5 V	0.95	0.84
Kaplanmamış elektrot	0.95	11.51

4.1.3. Politiyofen kaplamanın 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde -0.2 V ile sırasıyla 1.1 V, 1.2 V, 1.3 V, 1.4 V ve 1.5 V gerilim değerleri arasında biriktirilen filmlerin lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri politiyofenin elektroaktif olmadığı 0.5 M NaCl korozif ortamında da alınmıştır (Şekil 4.7). Bu ortamda paslanmaz çeliğin en fazla anodik çözünmesinin gerçekleştiği kaplama üst gerilimi, 1.1 V olduğunda görülmektedir (Çizelge 4.1). En az çözünme ise üst geriliminin 1.2 V kullanıldığı durumda gerçekleşmektedir ($I_{max} = 1.00 mA cm^{-2}$). Bu nedenle en iyi kaplamanın elde edildiği optimum üst gerilim 1.2 V olarak seçilmiştir. Buna göre optimum koşulda kaplanan politiyofen filmi, paslanmaz çeliğin 0.6 V da gözlenen anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 99,8 oranında azalttığı görülmektedir. Kaplama üst gerilimi, 1.1 V olduğunda ise politiyofen katyon radikalleri yeterince üretilemeyip elektrot yüzeyi iyi kaplanamamaktadır.

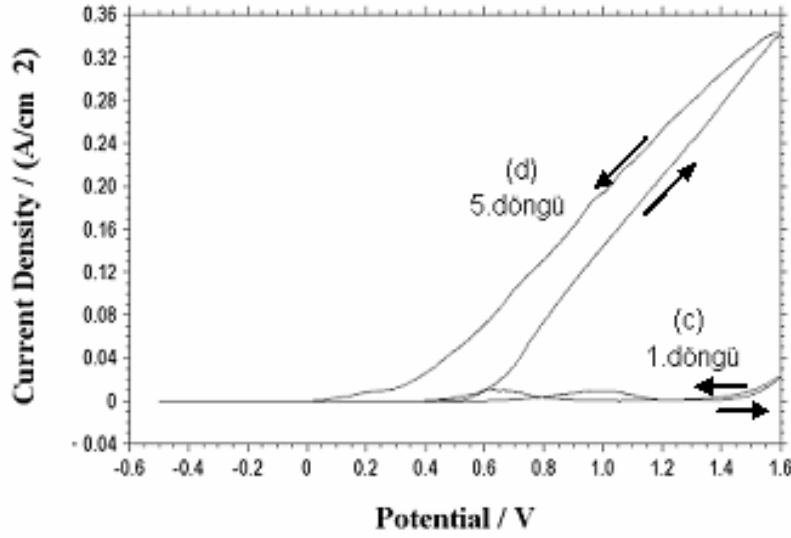
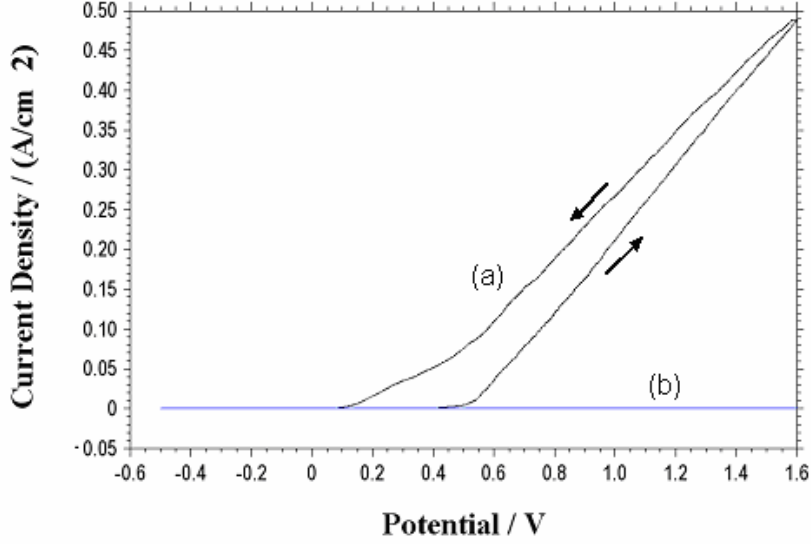


Şekil 4.7. -0.2 V ile a) 1.1 V, b) 1.2 V, c) 1.3 V, d) 1.5 V gerilim değerleri arasında kaplanan filmlerin 0.5 M NaCl korozif ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.2. Çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen politiyofen (PTh) kaplamaların NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

<u>PTh kaplama üst gerilimi</u>	<u>$E_{\text{pit}} / \text{V}$</u>	<u>$I_{\text{max}} / \text{mA cm}^{-2}$</u>
1.1 V	1.00	40.7
1.2 V	1.04	1.00
1.3 V	1.02	3.55
1.5 V	1.06	1.67
Kaplanmamış elektrot	0.52	489

Ayrıca -0.5 V dan başlayıp anodik yönde tarandığında gözlenen akım değeri ile geri döngüde elde edilen akım değeri karşılaştırıldığında, geri döngüde elde edilen akım değerinin daha büyük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Buna göre bu ortamda elde edilen politiyofen kaplamaların çelik yüzeyinde bariyer etkisi gösterdiği söylenebilir.



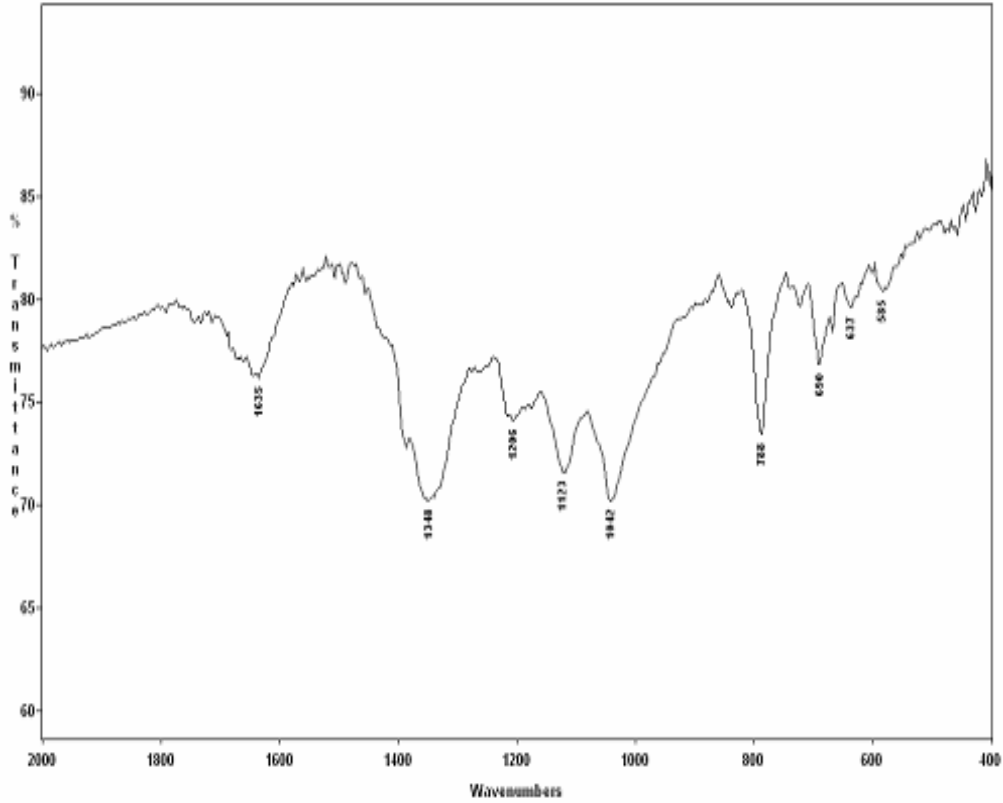
Şekil 4.8. Şekil 4.9. a) kaplanmamış b) -0.2 V ile 1.2 V üst potansiyel aralığında politiyofen kaplanmış; SDS içeren çözeltide polarize edilmiş (5 döngü) paslanmaz çelik elektrodun 0.5 M NaCl ortamındaki lineer polarizasyonu esnasında alınan c) 1.döngü d) 5.döngü ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Karşılaştırma amacı ile kaplanmamış paslanmaz çelik elektrodun da aynı korozyon ortamda potansiyodinamik polarizasyon eğrisi alınmış ve optimum üst potansiyel koşullarında (1.2 V) elde edilen filmin potansiyodinamik eğrisi ile birlikte Şekil 4.8 de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.8 c, d de ise SDS içeren çözeltide polarize edilen paslanmaz

çelik elektrodun 0.5 M NaCl ortamındaki lineer polarizasyon eğrisinin 1. ve 5. döngüleri verilmiştir.

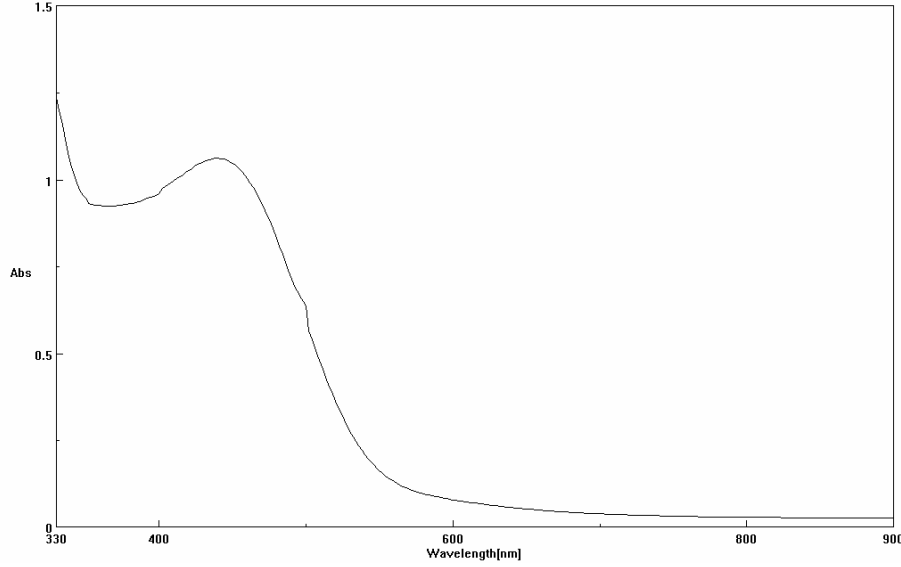
4.1.4. Politiyofen Kaplamanın Spektroskopik Karakterizasyonu

0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinden elde edilen siyah renkli politiyofen filminin spektroskopik karakterizasyonu için bu filmin FT-IR spektrumu alınmıştır (Şekil 4.9). Bu spektrumda 1635 cm^{-1} geniş titreşim bandı aromatik halkaya ait C=C gerilmesine, 1340 cm^{-1} geniş titreşim bandı aromatik halkaya ait C-C gerilmesi, 830 cm^{-1} politiyofenin β - hidrojenine, 788 cm^{-1} ve 633 cm^{-1} deki iki absorpsiyon bandı ise C-S gerilmelerine karşılık gelmektedir (L.Toppare 2006). 1123 cm^{-1} deki geniş titreşim bandı polimerdeki pozitif yüklerin nötralizasyonunu sağlamak için bulunan karşı anyonun varlığını göstermektedir (Can 1997).



Şekil 4.10. 0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli politiyofen filminin FT-IR spektrumu

0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli filmin saf N-metilprolidon (NMP) çözücüsünde çözdükten sonra UV-gör spektrumu (Şekil 4.10) alınmıştır. UV-gör spektrumundan görüldüğü gibi 430 nm'de geniş bir absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Bu absorpsiyon bandı daha önce literatürde belirtildiği gibi indirgenmiş politiyofen filmindeki değerlik bandından iletkenlik bandına geçişe (interband transition) karşılık gelmektedir (Visy, 1995 and Lankinen, 1997).



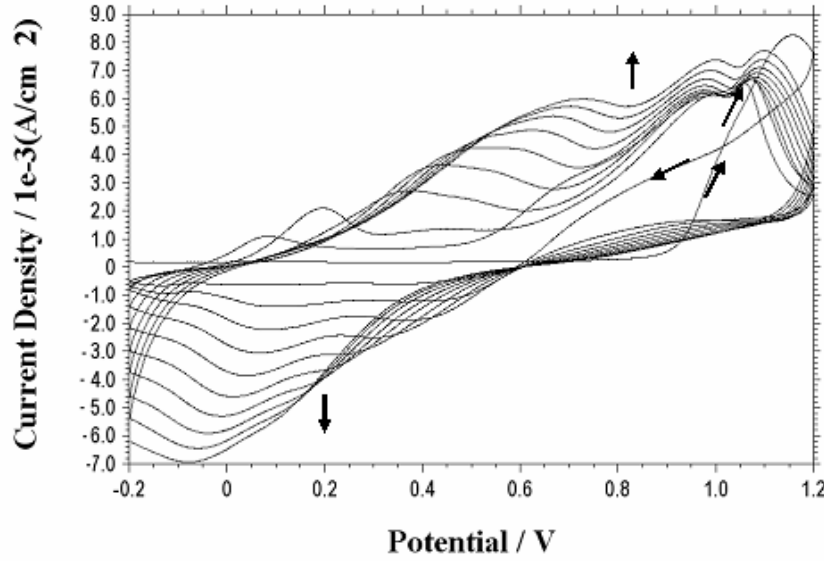
Şekil 4.11. 0.05 M bitiyofen içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli politiyofen filminin NMP da alınan UV-gör spektrumu.

4.2. Sulu Ortamda Polianilinın Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu

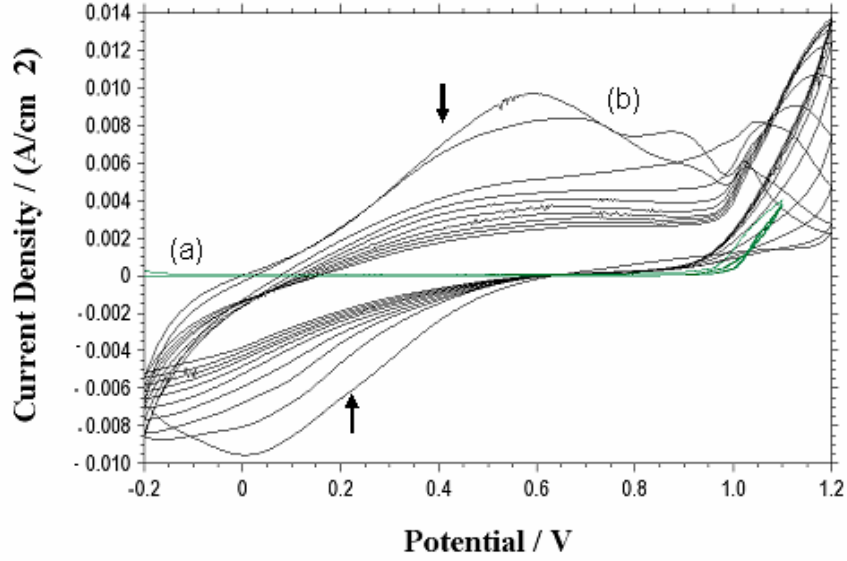
4.2.1. Anilinın paslanmaz çelik üzerinde elektropolimerizasyonu

Politiyofenin elektropolimerizasyonu için kullanılan ortam olan 0.1 M okzalik asit destek elektroliti ve 0.1 M SDS içeren çözeltide (boş çözelti) 0.1 M anilin çözünmemiştir. Bu nedenle 0.1 M yerine 0.2 M okzalik asit kullanılmıştır. Şekil 4.9 paslanmaz çelik disk elektrot kullanılarak 0.2 M okzalik asit ve 0.1 M SDS içeren 0.1 M anilin çözeltisinde -0.2 V ile 1.2 V gerilim değerleri arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. -0.20 V dan başlayıp anodik yönde gerilim taraması

yapıldığında 1.15 V da anilinın yükseltgenmesine ait tersinmez bir pik ve daha sonraki döngülerde ise polimer filminin oluşumunu gösteren indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmektedir (Şekil 4.11). Daha negatif gerilimlerde çıkan bu indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarının, filmin büyümesi ile birlikte giderek arttığı, bu piklerin daha anodik gerilimlere kaydığı görülmektedir. Döngü sayısı arttıkça pik akımının artması ve geriliminin kayması elektrot yüzeyine polianilin filminin biriktiğini göstermektedir. 10 döngü alındıktan sonra paslanmaz çelik elektrot üzerinde oluşan siyah renkli polianilin filminin monomer içermeyen boş çözeltide -0.2 V ile 1.2 V gerilim değerleri arasında çok döngülü voltamogramı alınmıştır (Şekil 4.12b). Boş çözeltide polianiline ait gözlenen 0.6 V da yükseltgenme ve geri döngüde 0.1 V da geniş indirgenme pik şiddetlerinin döngü sayısı arttıkça azalması bu filmin elektroaktivitesinin giderek azaldığını göstermektedir



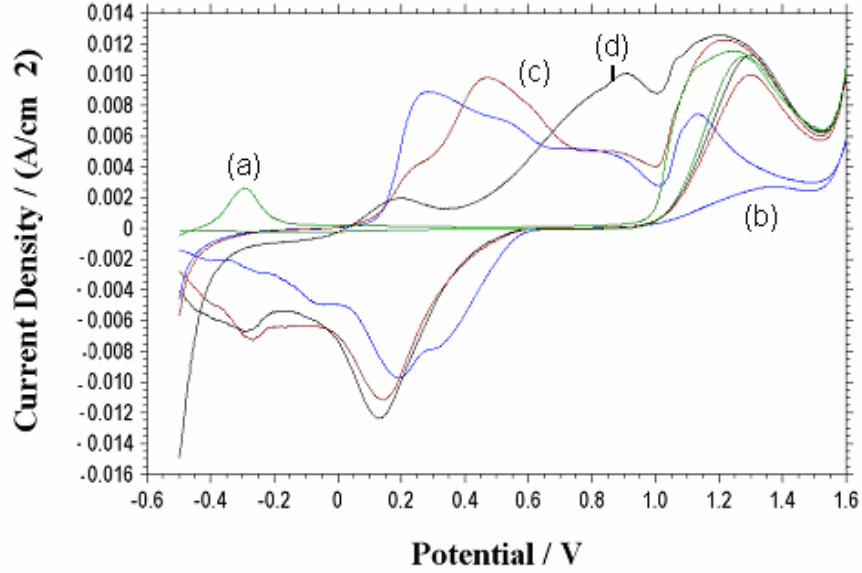
Şekil 4.12. Paslanmaz çelik disk elektrotta 0.2 M okzalik asit, 0.1 M SDS ve 0.1 M anilin içeren sulu ortamda gerilim taramalı elektroliz ile elde edilen polianilin filminin çok döngülü voltamogramı (10 döngü) ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$)



Şekil 4.13. a) Kaplanmamış paslanmaz çelik elektrodun b) Şekil 4.11 de polianilin kaplanmış elektrodun monomer içermeyen boş çözültide alınan çok döngülü voltamogramı ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.2.2. Polianilin kaplamanın 0.5 M H_2SO_4 içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

Polianilin kaplamanın optimum üst gerilimini belirlemek amacı ile 0.1 M anilin içeren polimerizasyon çözeltisinde -0.2 V ile sırasıyla 1.1 V, 1.2 V ve 1.5 V gerilim değerleri arasında polimer filmleri biriktirilmiştir (10 döngü). Elde edilen bu polianilin filmlerinin elektroaktivitelerini ve korozyon performanslarını karşılaştırmak amacı ile 0,5 M H_2SO_4 ortamında lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri alınmıştır (Şekil 4.13, Çizelge 4.3). Buna göre paslanmaz çeliğin 1.1 V daki anodik çözünmesini en küçük akım değerine düşüren kaplama üst gerilimi 1.1 V dur. Buna ek olarak bu filmin elektroaktivitesi diğer üst gerilimlerin kullanılarak hazırlandığı filmlerin elektroaktiviteleri ile yaklaşık olarak birbirine benzerdir. Ayrıca 1.0 V da başlayan yükseltgenmeye, çeliğin çözünmesinin katkısı yanında bu ortamda elektroaktif bir davranış gösteren polianilin filmin yükseltgenmesinin de katkısı bulunmaktadır.



Şekil 4.14. a) Kaplanmamış elektrodun; -0.2 V ile b) 1.1 V, c) 1.2 V, d) 1.5 V gerilim değerleri arasında hazırlanan polianilin kaplamaların 0.5 M H₂SO₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

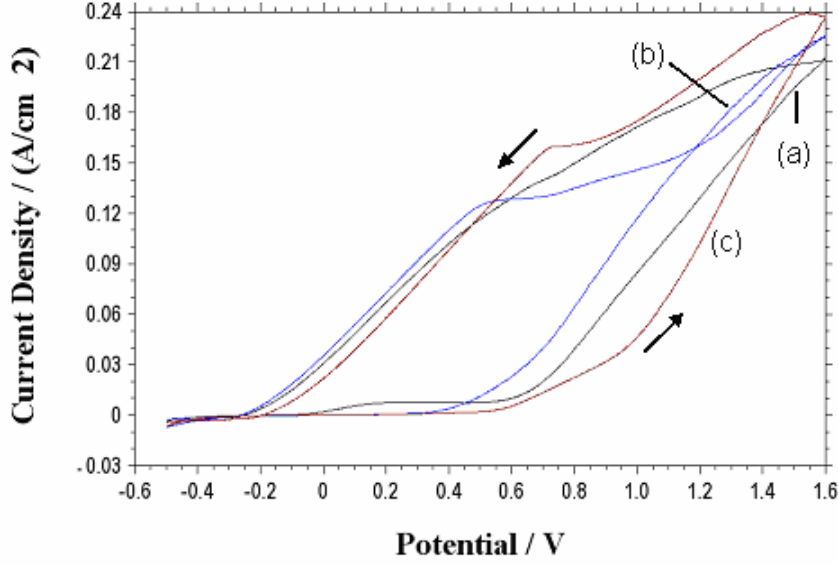
Çizelge 4.3. Çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen polianilin (PAni) kaplamaların H₂SO₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

<u>PAni kaplama üst gerilimi</u>	<u>E_{pit} /V</u>	<u>I_{max} /mA cm⁻²</u>
1.1 V	0.10	9.80
1.2 V	0.08	12.27
1.5 V	0.06	12.54
Kaplanmamış elektrot	0.95	11.51

4.2.3. Polanilinin kaplamanın 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

Şekil 4.14 de -0.2 V ile a) 1.1 V, b) 1.2 V, c) 1.5 V gerilim değerleri arasında hazırlanan polianilin kaplı elektrotların NaCl korozif ortamında da lineer polarizasyon eğrileri alınmış ve bu eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri Çizelge 4.2 de

verilmiştir. Buna göre -0.2 ile 1.1 V gerilim aralığında kaplanan filmin korozyon performansının daha iyi olduğu görülmektedir ($I_{\max}=143 \text{ mA cm}^{-2}$).

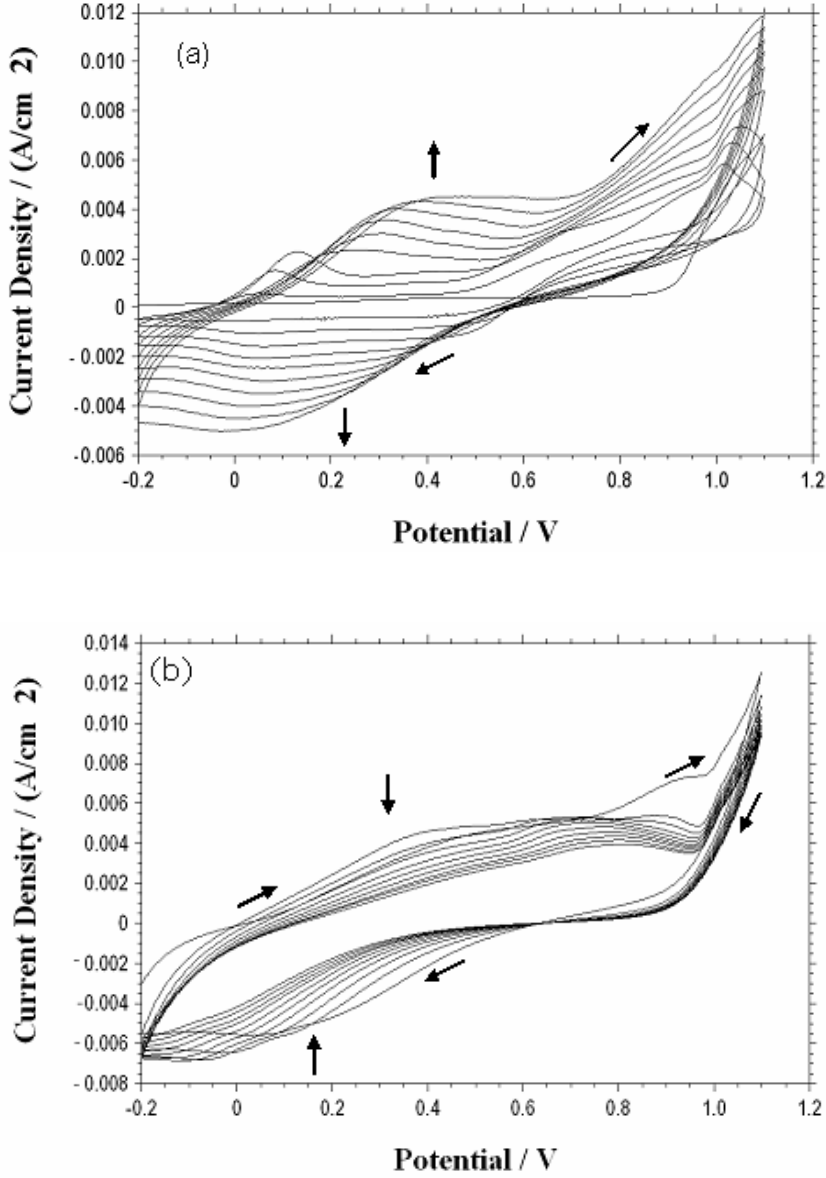


Şekil 4.15. -0.2 V ile a) 1.1 V, b) 1.2 V, c) 1.5 V gerilim değerleri arasında kaplanan polianilin filmlerinin 0.5 M NaCl korozif ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.4. 0.1 M ve 0.075 M anilin içeren boş çözeltilerde çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen polianilin (Pani) kaplamaların NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{\max} değerleri

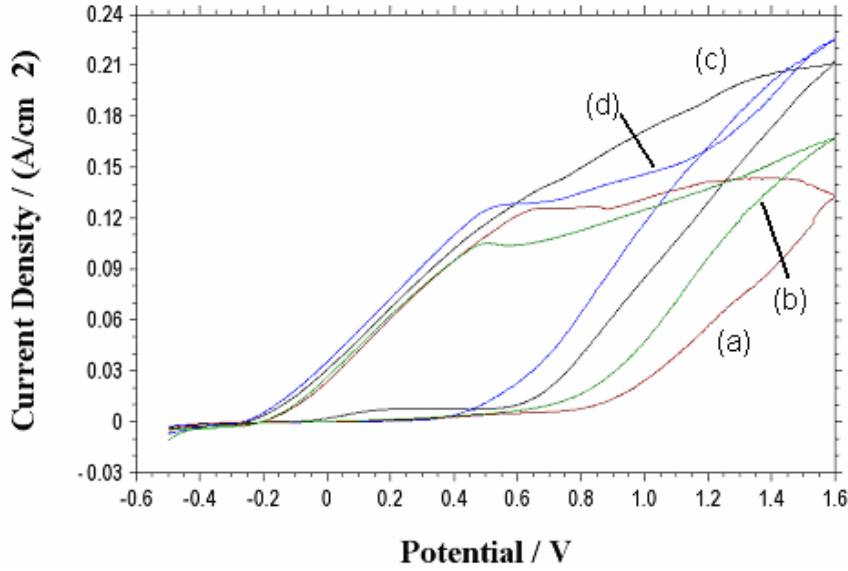
<u>PAni kaplama üst gerilimi</u>	<u>$E_{\text{pit}} / \text{V}$</u>	<u>$I_{\max} / \text{mA cm}^{-2}$</u>
0.1 M anilin		
1.1 V	0.60	212
1.2 V	0.40	225
1.5 V	0.55	240
0.075 M anilin		
1.1 V	0.82	143
1.2 V	0.69	167
Kaplanmamış elektrot	0.52	489

Daha önce susuz ortam (asetonitril) ortamında yapılan çalışmalara göre Pt elektrot üzerine polianilin biriktirmek için optimum anilin derişimi 0.075 M ve 0.1 M aralığı bulunmuştu (Pekmez N., 1993). Bu nedenle bu çalışmada 0.075 M anilin içeren boş çözeltide de 1.1 V (Şekil 4.15) ve 1.2 V üst gerilimleri kullanılarak kaplama yapılmıştır.

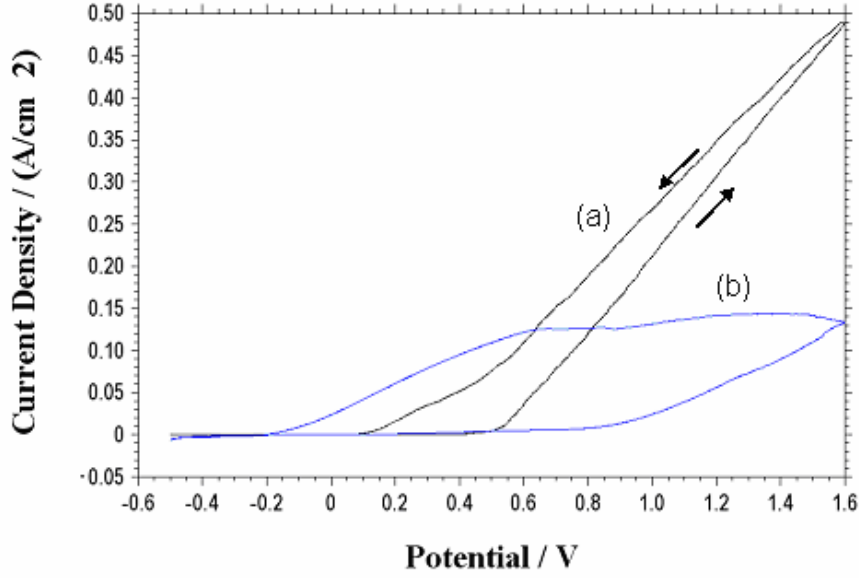


Şekil 4.16. Paslanmaz çelik disk elektrotta 0.2 M okzalik asit, 0.1 M SDS ve 0.075 M anilin içeren sulu ortamda -0.2 V ile 1.1 V aralığında gerilim taramalı elektroliz ile elde edilen polianilin filminin a) çok döngülu voltamogramı (10 döngü) b) boş çözelti voltamogramı($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Bu kaplamaların NaCl ortamında lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri alınmış ve 0.1 M anilin içeren boş çözeltilerinde elde edilen kaplamaların lineer potansiyodinamik eğrileri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.16 ve Çizelge 4.2). 0.1 M anilin içeren çözeltiden elde edilen kaplamaların 0.5 M NaCl ortamındaki korozif davranışlarıyla karşılaştırıldığında 0.075 M anilin içeren çözeltiden elde edilen kaplamaların her iki potansiyel aralığında da korozyona karşı daha dirençli olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle en iyi kaplamanın elde edildiği optimum derişim 0.075 M, optimum üst gerilim 1.1 V olarak seçilmiştir. Buna sonuçlara göre optimum koşulda kaplanan polianilin filmi, paslanmaz çeliğin anodik çözünme akımını (I_{max}) yaklaşık olarak % 70,8 oranında azalttığı görülmektedir (Şekil 4.17, Çizelge 4.2).



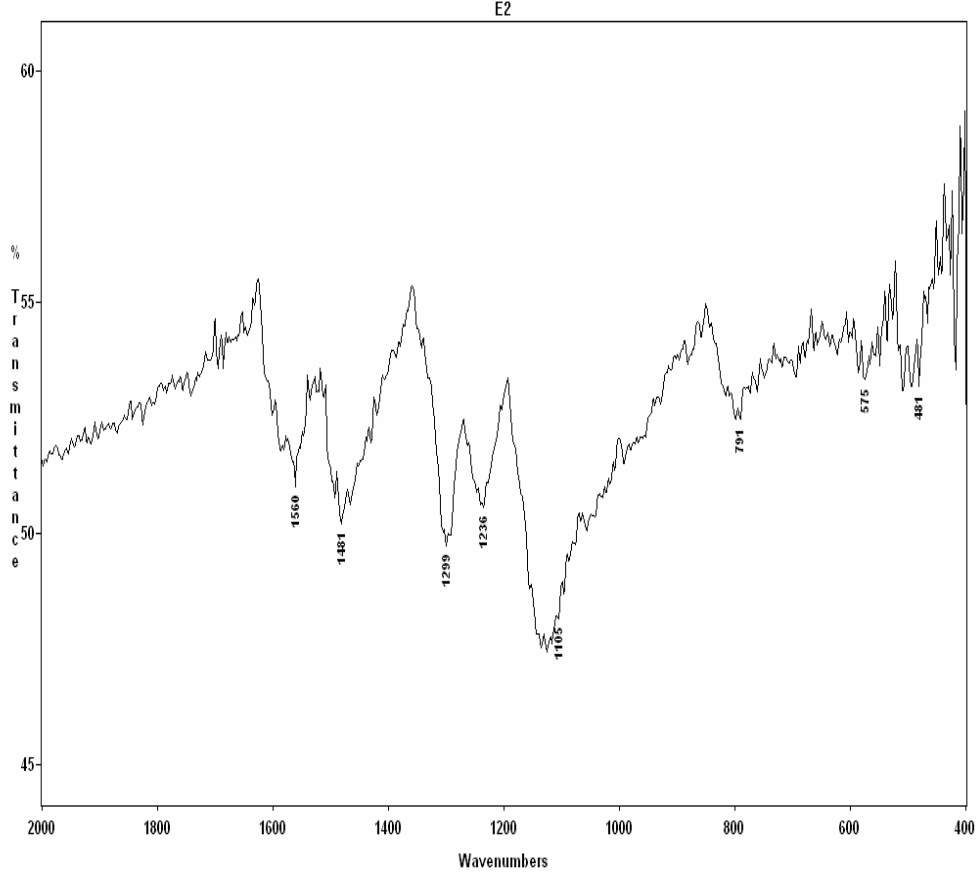
Şekil 4.17. 0.075 M anilin içeren boş çözeltiden -0.2 ile a) 1.1 V b) 1.2 V gerilim aralığında elde edilen kaplamaların; 0.1 M anilin içeren boş çözeltiden -0.2 ile c) 1.1 V d) 1.2 V gerilim aralığında elde edilen kaplamaların 0.5 M NaCl ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 4.18. a) kaplanmamış elektrodun b) 0.075 M anilin içeren boş çözeltide -0.2 V ile 1.1 V üst potansiyel sınırında polianilin kaplanmış elektrodun 0.5 M NaCl korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

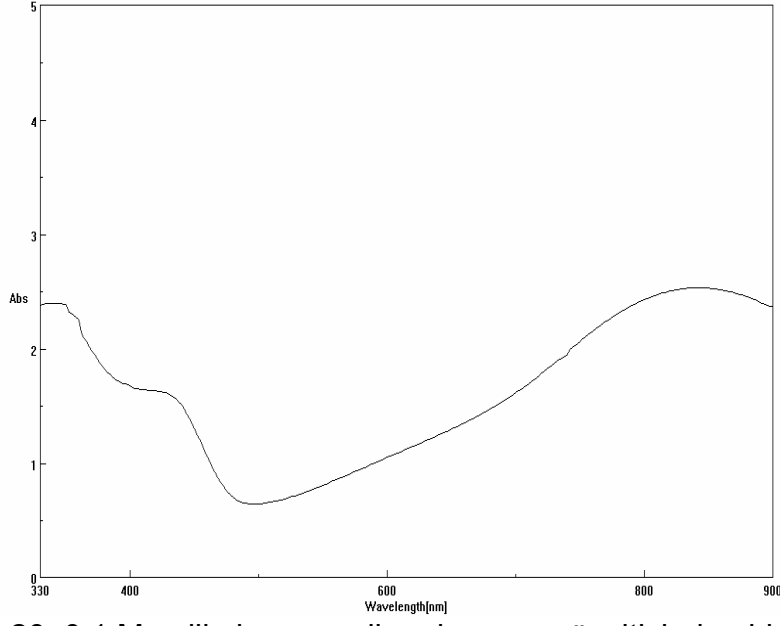
4.2.4. Polianilin kaplamanın spektroskopik karakterizasyonu

Şekil 4.18 deki polianilin FTIR spektrumunda 1560 cm^{-1} daki geniş titreşim bandı benzenoid halkaya ait C=C gerilmesine, $1530 \text{ cm}^{-1} - 1450 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki titreşim bandı kinoid halkaya ait C=C ve C=N gerilmesine, 1299 cm^{-1} ve 1236 cm^{-1} arasındaki iki titreşim bandı ise C-N gerilmelerine karşılık gelmektedir. $1200 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş titreşim piki ise polimerdeki pozitif yüklerin nötralizasyonunu sağlamak için bulunan karşı anyonun varlığını göstermektedir. p-disüstitüye aromatik halkalardaki düzlem dışı C-H bükülmelerine ait absorpsiyonlar 791 cm^{-1} de ve 575 cm^{-1} deki pik de polianilindeki kinoid segmentleri göstermektedir (Sarıçiftçi, 1987).



Şekil 4.19. 0.1 M anilin içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli polianilin filminin FT-IR spektrumu

0,1 M anilin içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli polianilin filminin NMP da alınan UV-gör spektrumu (Şekil 4.19) incelendiğinde 430 nm ve 848 nm de geniş absorpsiyon bandları gözlenmektedir. Bu absorpsiyon bandları sırasıyla polianilin kısmen yükseltgenmesi ile oluşan poliemeraldin yapısında bulunan polaron seviyelerinin, daha fazla yükseltgendiğinde oluşan quinoid halkalı polianilin (polipernigralinin) yapısında bulunan bipolaron seviyelerinin varlığını göstermektedir (Visy 1995). 350 nm de gözlenen geniş absorpsiyon bandı polianilinde bulunan benzenoid halkadaki $\Pi - \Pi^*$ geçişine aittir. (Wang 2002)



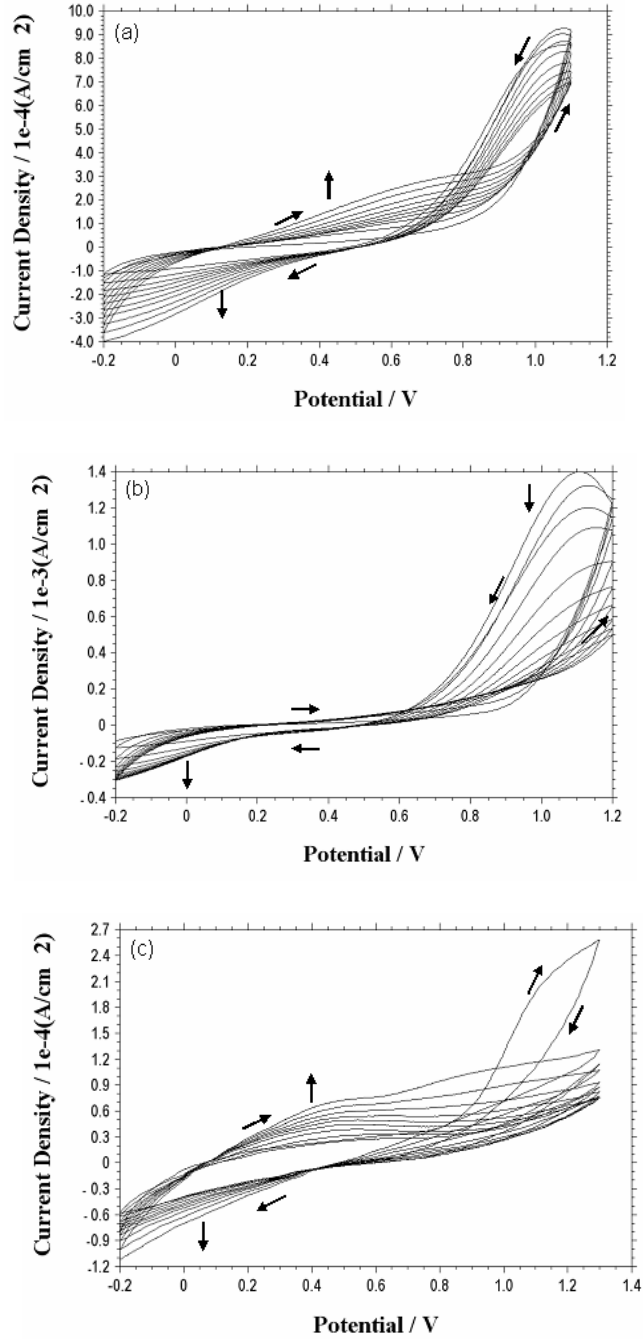
Şekil 4.20. 0.1 M anilin içeren polimerizasyon çözeltisinde elde edilen siyah renkli polianilin filminin NMP da alınan UV-gör spektrumu.

4.3. Sulu Ortamda Polianilin ve Politiyofenden Elde Edilen Kompozitlerin Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu

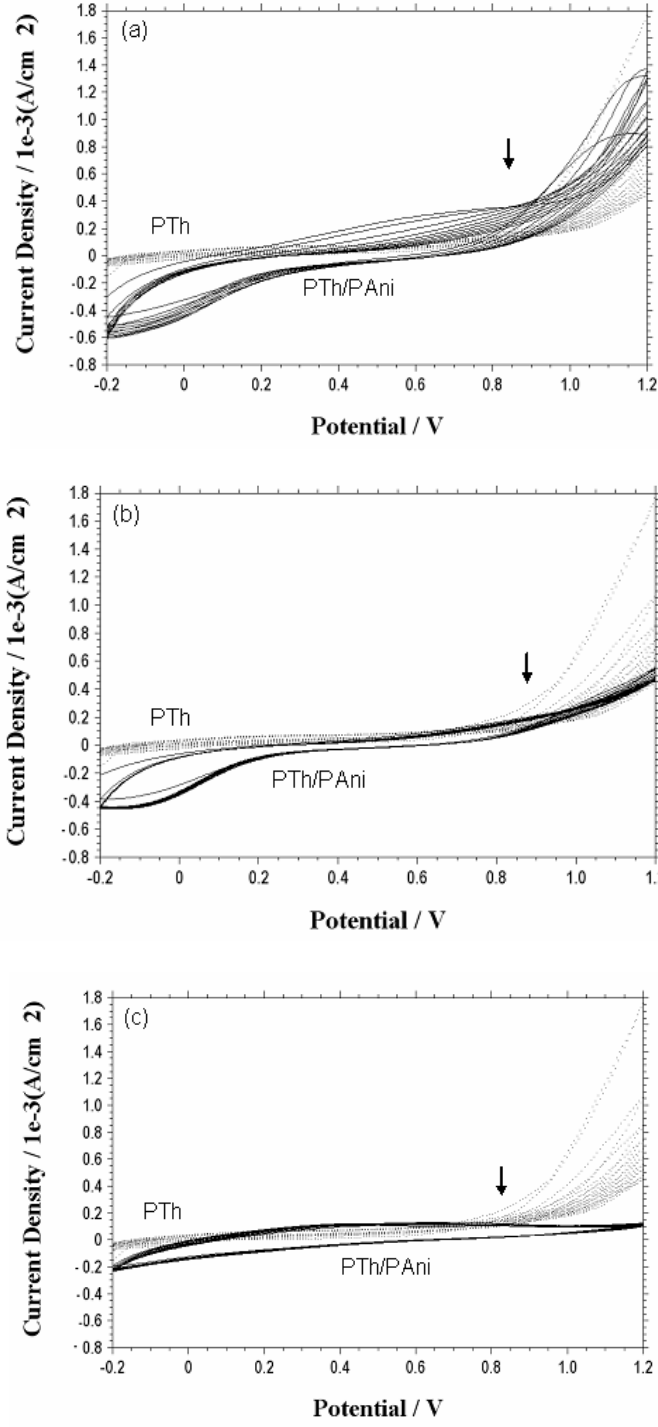
4.3.1. Politiyofen/polianilin kompozitinin sentezi ve karakterizasyonu

4.3.1.1. Politiyofen/polianilin kompozitinin elektropolimerizasyonu

Politiyofen/polianilin kompozitini (PTh/PAni) sentezlemek amacı ile paslanmaz çelik disk elektrot üzerine ilk olarak politiyofen sentezi için belirlenen optimum koşullarda, 0.05 M bitiyofen, 0.1 M SDS, 0.1 M H₂C₂O₄ içeren çözeltide -0.2 ile 1.2 V aralığında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (10 döngü) politiyofen filmi biriktirilmiş, daha sonra politiyofen kaplanmış bu elektrodun üzerine 0.075 M anilin, 0.1 M SDS, 0.2 M H₂C₂O₄ bulunan çözeltide -0.2 ile sırasıyla 1.1 V, 1.2 V ve 1.3 V aralıklarında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (10 döngü) ikinci kaplama olarak polianilin biriktirilmiştir. PTh kaplama üzerine sentezlenen ikinci polianilin kaplama esnasında alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.20 de ve elde edilen PTh/PAni kaplamaların boş çözelti voltamogramları da Şekil 4. 21 de gösterilmiştir. Kaplama esnasında alınan bu dönüşümlü voltamogramlar (Şekil 4.20) ne politiyofenin boş çözelti voltamogramına (Şekil 4.3b) ne de polianilin kaplama esnasında alınan dönüşümlü voltamogramına (Şekil 4.15a) benzemektedir. Ayrıca PTh/PAni (Şekil 4.21) kaplamaların boş çözeltideki elektrokimyasal davranışları hem PAni (Şekil 4.15b) hemde PTh (Şekil 4.3b) kaplamaların boş çözeltideki elektrokimyasal davranışlarından farklıdır. 1.1 V, 1.2 V ve 1.3 V üst gerilimlerde elde edilen PTh/PAni kompozit filmlerin boş çözelti voltamogramlarında (Şekil 4.21), -0.1 V da gözlenen geniş indirgenme piki polianilin varlığını göstermektedir.



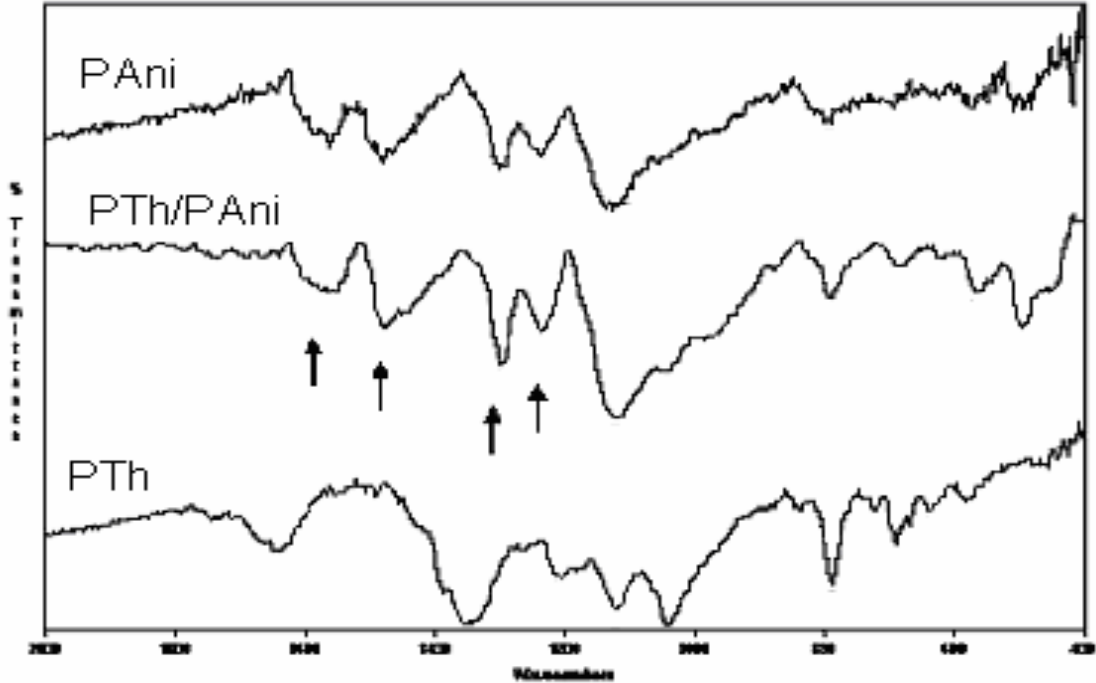
Şekil 4.21. Optimum koşullarda politiyofen kaplanmış paslanmaz çelik disk elektrodun üzerine 0.075 M anilin, 0.1 M SDS, 0.2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren çözeltide -0.2 V ile a) 1.1 V b) 1.2 V c) 1.3 V gerilim aralıklarında elde edilen filmin çok döngülü voltamogramı ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 4.22. Şekil 4.20 de elde edilen PTh/PAni kompozit kaplamaların boş çözelti voltamogramları (PTh: optimum koşullarda elde edilen politiyofen kaplamanın boş çözelti voltamogramı) ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.3.1.2. PTh/PAni kompozitinin FT-IR spektrumu

PTh kaplamanın üzerine PAni kaplanıp kaplanmadığını anlamak için PTh/PAni kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.22 de optimum koşullarda politiyofen kaplanmış elektrodun üzerine -0.2 ile 1.1 V gerilim aralığında polianilin kaplayarak elde edilen PTh/PAni kompozitinin spektrumu, polianilin ve politiyofen homopolimerlerinin spektrumları ile birlikte verilmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde politiyofene ait absorpsiyon bandlarına ek olarak polianilin spektrumunda da görülen (Şekil 4.26 b) 1574, 1476, 1297 ve 1235 cm^{-1} 'de ki titreşim bandlarının bulunması PTh kaplanmış paslanmaz çelik elektrot üzerine PAni nin kaplanabildiğini göstermektedir. Bu spektrumda polianilin varlığını gösteren pikler; 1574 cm^{-1} titreşim bandı benzenoid halkaya ait C=C gerilmesine, 1476 cm^{-1} deki titreşim bandı kinoid halkaya ait C=C ve C=N gerilmesine, 1297 cm^{-1} ve 1235 cm^{-1} deki iki titreşim bandı ise C-N gerilmelerine karşılık gelmektedir.

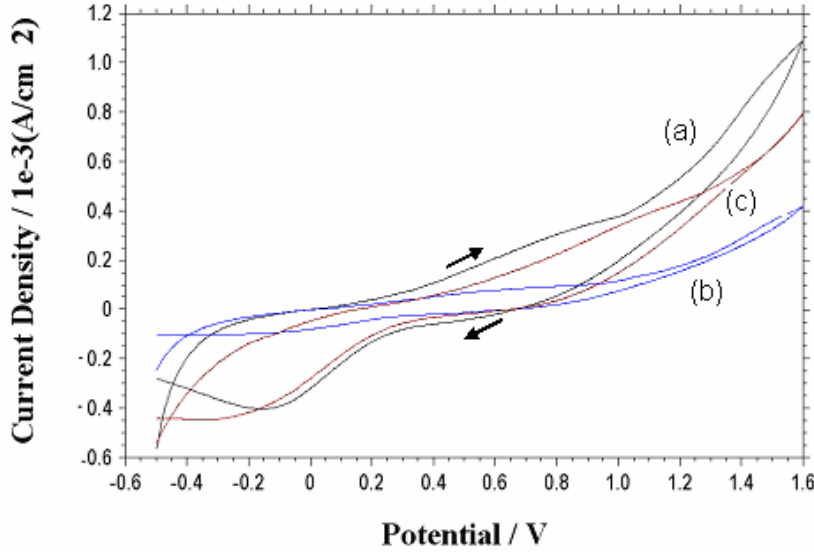


Şekil 4.23. a) 0.1 M anilin içeren boş çözeltide -0.2 ile 1.2 V gerilim aralığında kaplanmış elektrottan elde edilen polianilin b) optimum koşullarda politiyofen kaplanmış elektrodun üzerine -0.2 ile 1.1 V gerilim aralığında polianilin kaplayarak elde edilen PTh/PAni kompozitinin c) optimum koşullarda (0.05 M bitiyofen içeren çözeltide) kaplanmış elektrottan elde edilen polytiyofenin FT-IR spektrumları.

Bu voltametrik ve spektroskopik verilere göre paslanmaz çelik disk elektrot üzerine PTh/PAni kompozit kaplamaların sentezi gerçekleştirilebilmiştir.

4.3.1.3. PTh/PAni kompozitlerinin 0.5 M H₂SO₄ içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

Şekil 4.23 de -0.2 ile 1.1 V, 1.2 V ve 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PTh/PAni kompozitlerinin (Şekil 4.20 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M H₂SO₄ korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ve Çizelge 4.5 de E_{pit} ve I_{max} değerleri verilmiştir. 1.0 V da başlayan çeliğin çözünmesine ait yükseltgenmeye elektroaktif PTh/PAni kompozit filminin yükseltgenmesinin de katkısı olduğu düşünülürse bu ortama göre en iyi korozyon performansını veren kompoziti belirlemek doğru değildir.

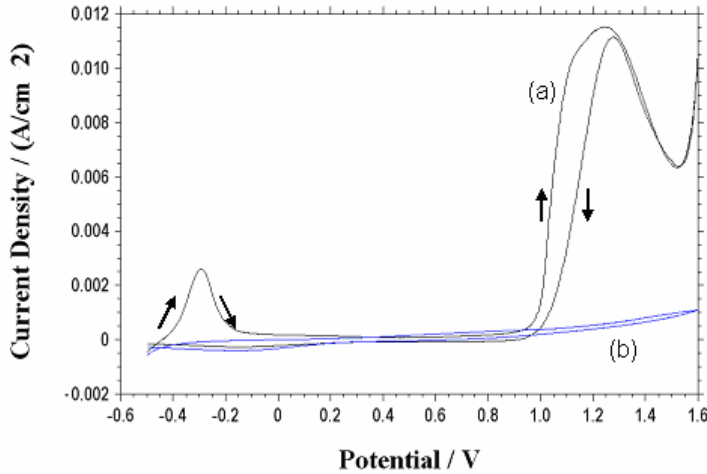


Şekil 4.24. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin çözeltisinde -0.2 ile a) 1.1 V b) 1.2 V c) 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PTh/PAni kompozitlerinin (Şekil 4.20 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M H₂SO₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri (v=20 mV s⁻¹).

Çizelge 4.5. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin içeren boş çözeltide çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PTh/PAni kompozit kaplamaların 0.5 M H₂SO₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

PTh/PAni kompozitinde PAni üst gerilimi	E_{pit} /V	I_{max} mA cm⁻²
1.1 V	1.02	1.08
1.2 V	0.98	0.41
1.3 V	0.42	0.78
Kaplanmamış elektrot	0.95	11.51

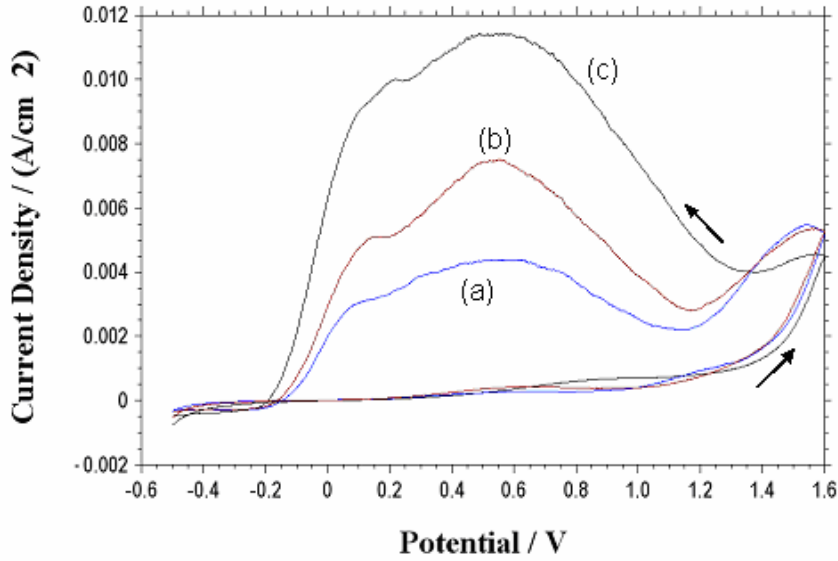
Şekil 4.24 de kaplanmamış paslanmaz çelik elektrodun aynı korozif ortamda ki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ile ikinci kaplamanın 1.1 V üst potansiyel olarak seçildiği koşullarda elde edilen PTh/PAni filminin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi verilmiştir. Buna göre PTh/PAni kaplama, paslanmaz çeliğin 1.3 V daki maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 90.6 oranında azalttığı görülmüştür.



Şekil 4.25. a) Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.20a da elde edilen PTh/PAni kaplı elektrodun 0.5 M H₂SO₄ içerisindeki lineer polarizasyon eğrileri (v= 20 mV s⁻¹).

4.3.1.4. PTh/PAni kompozitlerinin 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

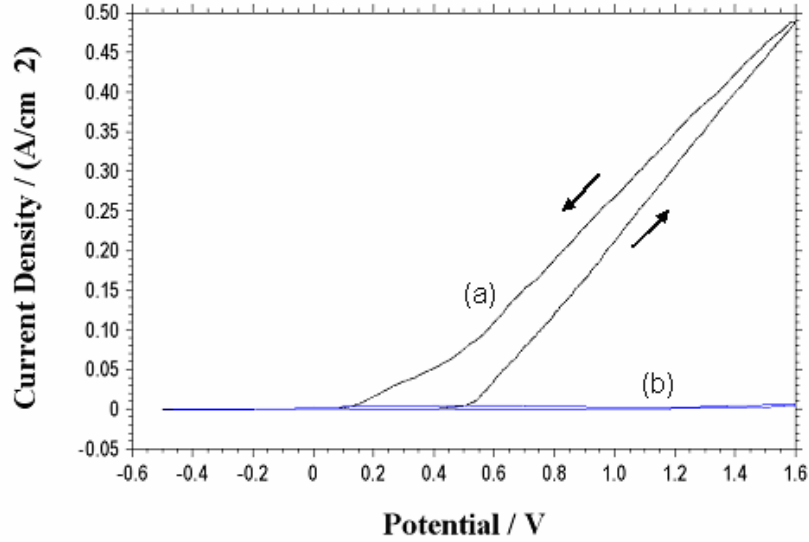
Şekil 4.25 de politiyofen üzerine 0.075 M anilin çözeltisinde -0.2 ile 1.1 V, 1.2 V ve 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PTh/PAni kompozitlerinin (Şekil 4.20 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M NaCl korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri Çizelge 4.3 de özetlenmiştir. Buna göre bu korozif ortamda ikinci kaplama üst gerilimi pozitif değere kaydıka I_{max} değeri artmaktadır. En az çözünme, politiyofen üzerine polianilin kaplama üst geriliminin 1.1 V kullanıldığı durumda gerçekleşmektedir ($I_{max} = 4.37 \text{ mA cm}^{-2}$). En iyi korozyon performansını veren bu kaplama ile kaplanmamış elektrodun 0.5 M NaCl korozif ortamında polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında paslanmaz çeliğin anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 99.1 oranında azaldığı görülmüştür (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin çözeltisinde -0.2 ile a) 1.1 V b) 1.2 V c) 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PTh/PAni kompozitlerinin (Şekil 4.20 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.6. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin içeren boş çözeltide çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PTh/PAni kompozit kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

PTh/PAni kompozitinde PAni üst gerilimi	E_{pit} /V	I_{max} mA cm⁻²
1.1 V	1.05	4.37
1.2 V	1.03	7.50
1.3 V	0.32	11.4
Kaplanmamış elektrot	0.52	489

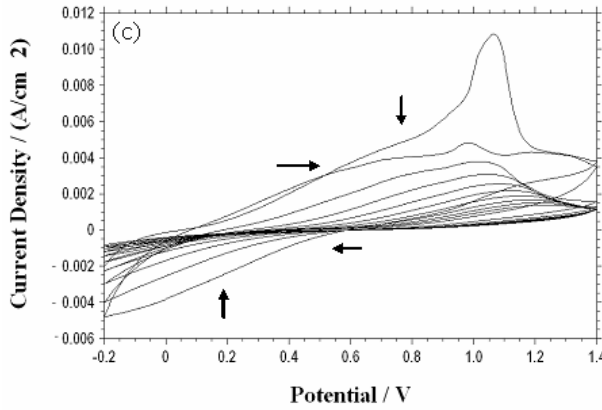
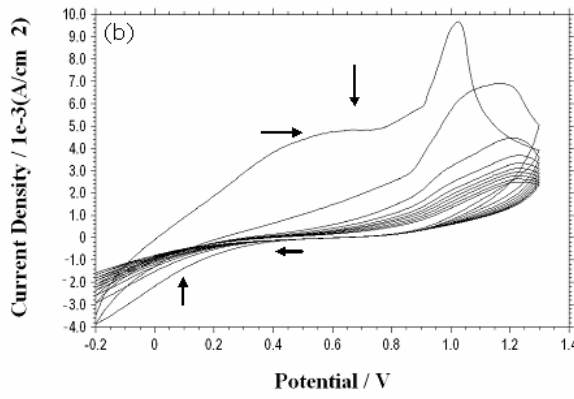
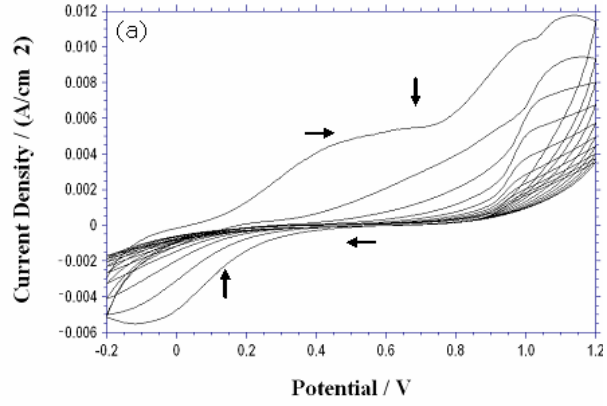


Şekil 4.27. a) Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.20 de elde edilen PTh/PAni kaplı elektrodun 0.5 M NaCl ortamında lineer polarizasyon eğrileri ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

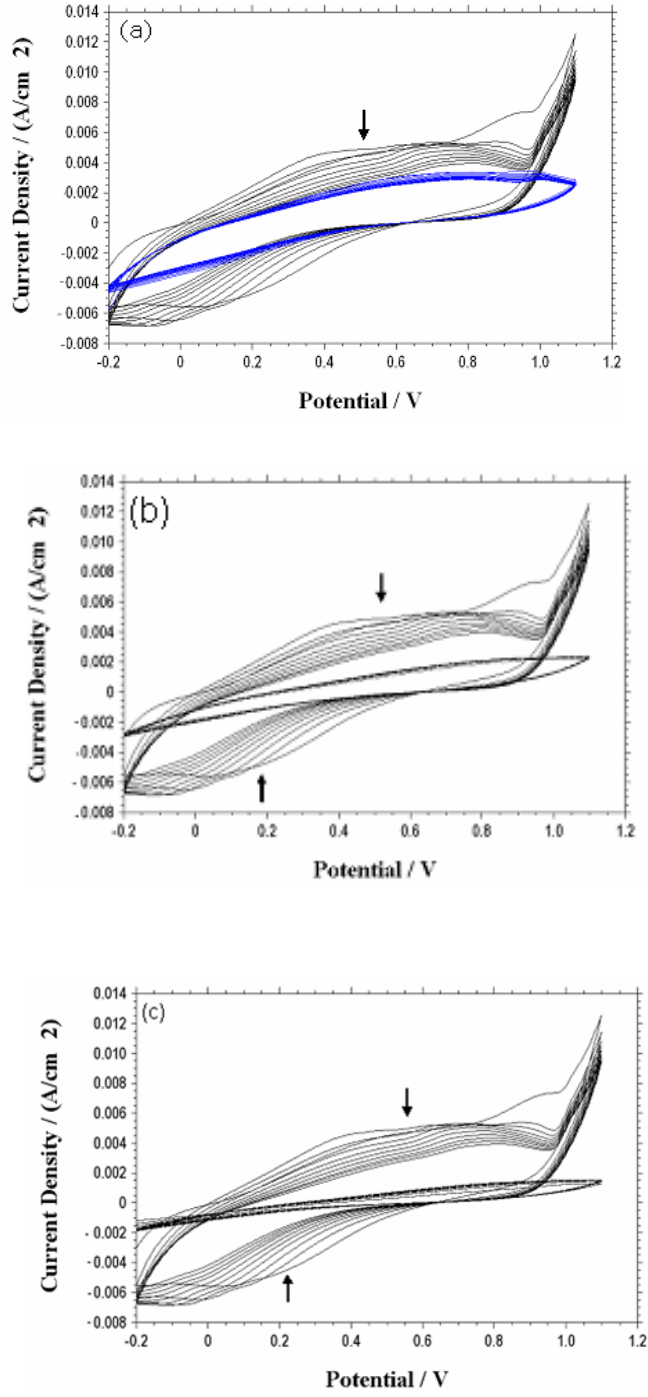
4.3.2. Polianilin/politiyofen kompozitinin sentezi ve karakterizasyonu

4.3.2.1. Polianilin/politiyofen kompozitinin elektropolimerizasyonu

Polianilin/politiyofen kompozitini (PAni/PTh) sentezlemek amacı ile paslanmaz çelik disk elektrot üzerine ilk olarak polianilin sentezi için belirlenen optimum koşullarda, 0.075 M anilin, 0.1 M SDS, 0.2 M H₂C₂O₄ içeren çözeltide -0.2 ile 1.1 V aralığında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (10 döngü) polianilin filmi biriktirilmiş, daha sonra polianilin kaplanmış bu elektrodun üzerine 0.05 M bitiyofen, 0.1 M SDS, 0.1 M H₂C₂O₄ bulunan çözeltide -0.2 V sırası ile 1.2 V, 1,3 V, 1,4 V aralıklarında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile (10 döngü) ikinci kaplama olarak politiyofen biriktirilmiştir. PAni kaplama üzerine sentezlenen ikinci politiyofen kaplama esnasında alınan dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.27 de ve elde edilen PAni/PTh kaplamalarının boş çözelti voltamogramları da Şekil 4.28 de verilmiştir.



Şekil 4.28. Optimum koşullarda (0.075 M anilin içeren çözeltide -0.2 ile 1.1 V aralığında a) polianilin kaplanmış paslanmaz çelik disk elektrodun üzerine 0.05 M bitiyofen, 0.1 M SDS, 0.1 M H₂C₂O₄ içeren çözeltide -0.2 V ile a) 1.2 V b) 1.3 V c) 1.4 V gerilim aralıklarında elde edilen filmin çok döngülu voltamogramı ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

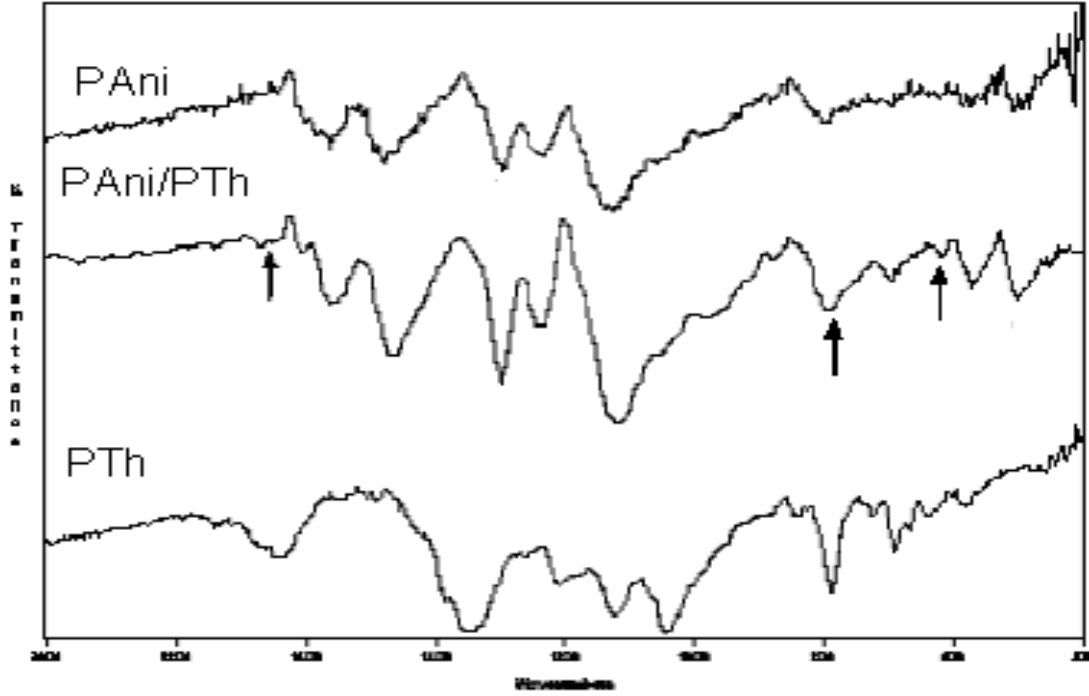


Şekil 4.29. Şekil 4.27 de elde edilen PANi/PTh kompozit kaplamaların boş çözelti voltamogramları (PANi: optimum koşullarda elde edilen polianilin kaplamanın boş çözelti voltamogramı) ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Kaplama esnasında alınan bu dönüşümlü voltamogramlar (Şekil 4.27) ne polianilin boş çözelti voltamogramına (Şekil 4.15b) ne de politiyofenin kaplama esnasında alınan dönüşümlü voltamogramına (Şekil 4.2) benzemektedir. Ayrıca ilk döngüde bitiyofenin yükseltgenmesine ait yaklaşık olarak 1.1 V da bir pik gözlenmesi ve elektroaktivitenin de giderek azalması ikinci kaplama olarak PTh nin biriktirilebildiğini göstermektedir (Şekil 4.27). PAni/PTh (Şekil 4.28) kaplamanın boş çözültideki elektrokimyasal davranışları hem PAni (Şekil 4.15b) hemde PTh (Şekil 4.3b) kaplamaların boş çözültideki elektrokimyasal davranışlarından farklıdır. Çünkü PTh ikinci kaplama olarak gerçekleşmekte ve ayrıca ilk kaplama olarak bulunan PAni nin elektroaktivitesini de kaybetmesine neden olmaktadır.

4.3.2.2. PAni/PTh kompozitinin FT-IR spektrumu.

PAni kaplamanın üzerine PTh kaplanıp kaplanmadığını anlamak için PTh/PAni kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.29 da PAni/PTh kompozitinin FT-IR spektrumu ile birlikte polianilin ve politiyofen homopolimerlerinin spektrumları da verilmiştir. FT-IR spektrumu incelendiğinde polianiline ait bütün titreşim bandlarına ek olarak politiyofenin spektrumunda da görülen (Şekil 4.33 c) 1635 cm^{-1} , 795 cm^{-1} ve 631 cm^{-1} de titreşim bandlarının bulunması PAni kaplanmış paslanmaz çelik elektrot üzerine PTh nin kaplanabildiğini göstermektedir. Bu spektrumda 1635 cm^{-1} geniş absorpsiyon bandı aromatik halkaya ait C=C gerilmesine, 745 cm^{-1} ve 631 cm^{-1} deki iki titreşim bandı ise C-S gerilmelerine karşılık gelmektedir.



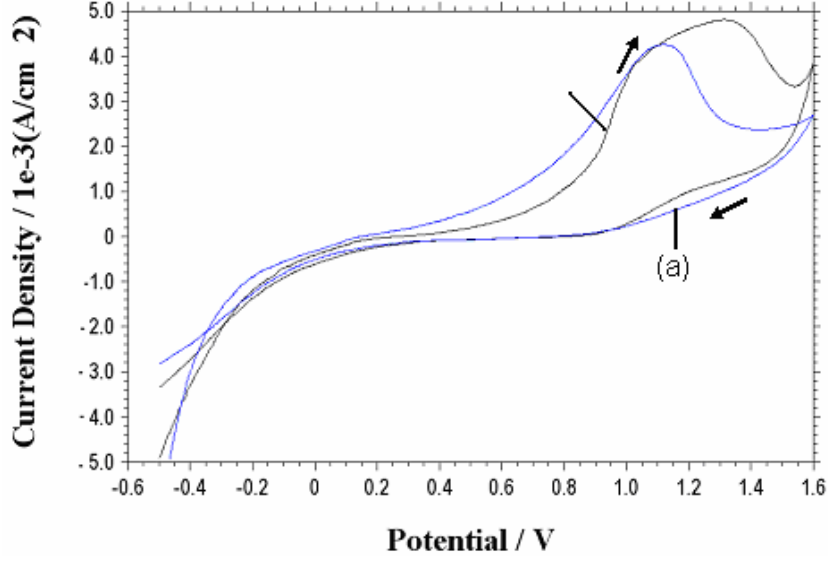
Şekil 4.30. a) 0.1 M aniline çözeltisinde -0.2 V ile 1.2 V aralığında kaplanmış elektrottan elde edilen polianilin b) optimum koşullarda polianilin kaplanmış elektrodun üzerine -0.2 ile 1.3 V gerilim aralığında politiyofen kaplayarak elde edilen PANi/PTh kompozitinin c) optimum koşullarda (0.05 M bitiyofen içeren çözeltide) kaplanmış elektrottan elde edilen polytiyofenin FT-IR spektrumları.

Bu voltametik ve spektroskopik verilere göre paslanmaz çelik disk elektrot üzerine PANi/PTh kompozit kaplamaların sentezi gerçekleştirilebilmiştir.

4.3.2.3. PANi/PTh kompozitlerinin 0.5 M H₂SO₄ içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

Şekil 4.30 da -0.2 ile 1.2 V ve 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PANi/PTh kompozitlerinin (Şekil 4.27 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M H₂SO₄ korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ve Çizelge 4.7 de E_{pit} ve I_{max} değerleri verilmiştir. 1.0 V da başlayan çeliğin çözünmesine ait yükseltgenmeye elektroaktif

PAni/PTh kompozit filminin yükseltgenmesinin de katkısı olduğu düşünülürse bu ortama göre en iyi korozyon performansını veren kompoziti belirlemek doğru değildir.



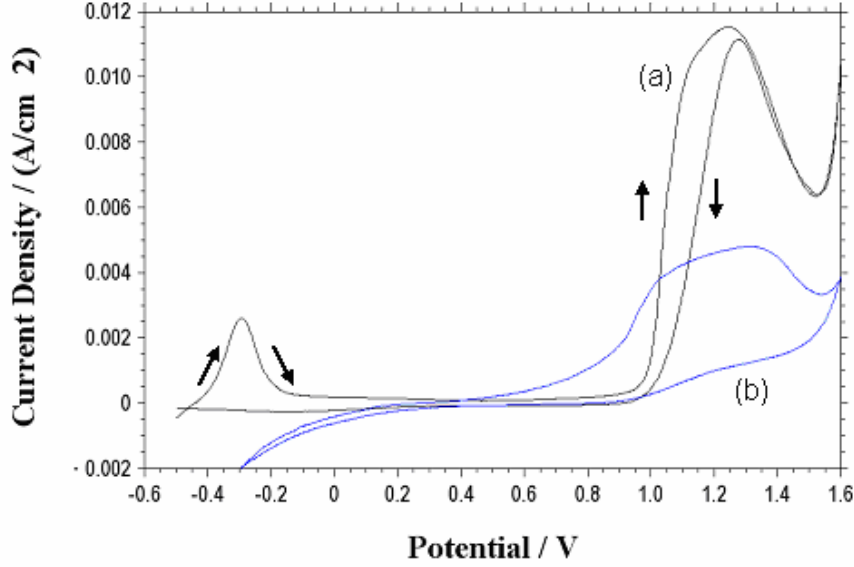
Şekil 4.31. Polianilin üzerine 0.05 M bitiyofen çözeltisinde -0.2 ile a) 1.2 V b) 1.3 V gerilim aralıklarında oluşturulan PANi/PTh kompozitlerinin (Şekil 4.27 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M H₂SO₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.7. Politiyofen üzerine 0.075 M anilin içeren boş çözeltide çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PANi/PTh kompozit kaplamaların 0.5 M H₂SO₄ ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

PAni/PTh kompozitinde PTh üst gerilimi	E_{pit} /V	I_{max} mA cm⁻²
1.2 V	0.52	4.22
1.3 V	0.73	4.79
Kaplanmamış elektrot	0.95	11.51

Şekil 4.31 de kaplanmamış paslanmaz çelik elektrodun aynı korozif ortamdaki potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ile ikinci kaplamanın 1.3 V üst potansiyel olarak

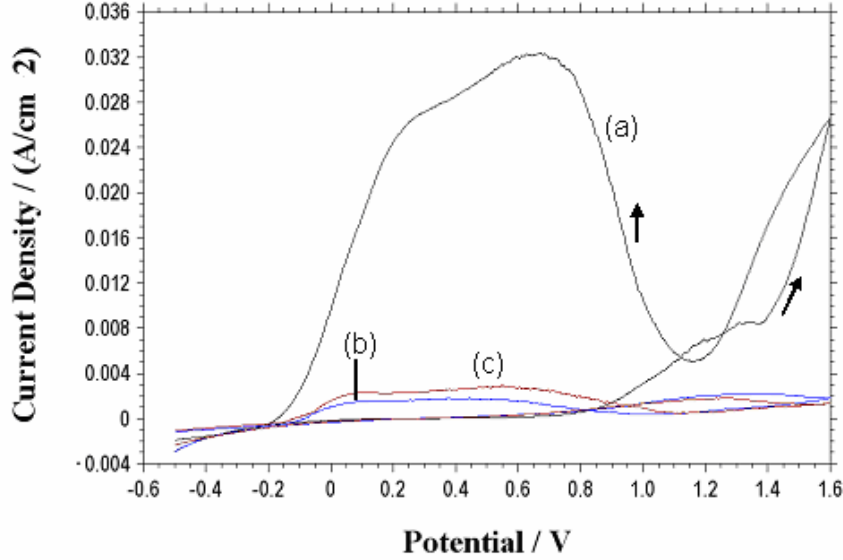
seçildiği koşullarda elde edilen PAni/PTh kompozit kaplamanın potansiyodinamik polarizasyon eğrisi birlikte verilmiştir. Buna göre PAni/PTh kaplama, paslanmaz çeliğin 1.3 V daki maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 58.3 oranında azalttığı görülmüştür.



Şekil 4.32. a) Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.30b de elde edilen PAni/PTh kaplı elektrodun 0.5 M H₂SO₄ içerisindeki lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.3.2.4. PAni/PPTTh kompozitlerinin 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

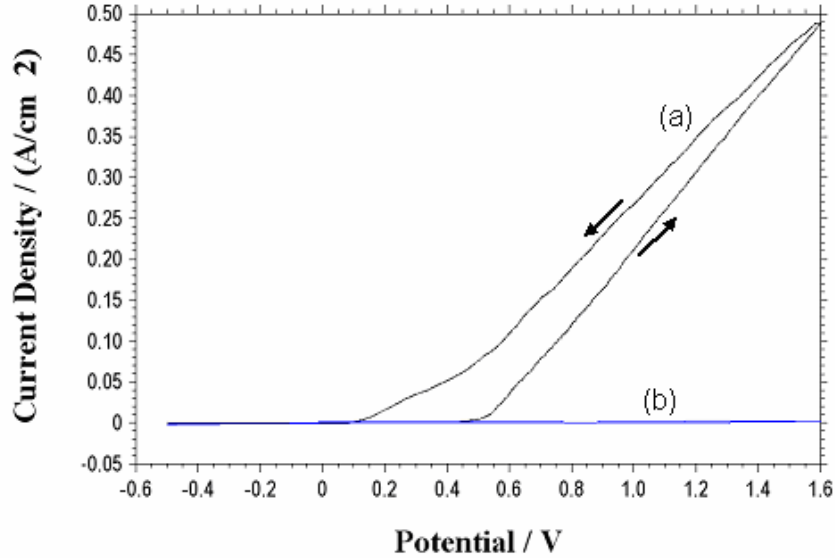
Şekil 4.32 de polianilin üzerine 0.05 M anilin çözeltisinde -0.2 ile 1.2 V, 1.3 V ve 1.4 V gerilim aralıklarında oluşturulan PAni/PTh kompozitlerinin (Şekil 4.27 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 M NaCl korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri Çizelge 4.4 de özetlenmiştir. Buna göre bu korozif ortamda en az çözünme, politiyofen üzerine ikinci kaplama üst gerilimi olarak 1.3 V kullanıldığı durumda gerçekleşmektedir ($I_{max}= 2.19 \text{ mA cm}^{-2}$). En iyi korozyon performansını veren bu kaplama ile kaplanmamış elektrodun 0.5 M NaCl korozif ortamında polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında paslanmaz çeliğin anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 99.6 oranında azalttığı görülmüştür (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. Polianilin üzerine 0.05 M bitiyofen çözeltisinde -0.2 ile a) 1.2 V b) 1.3 V c) 1.4 V gerilim aralıklarında oluşturulan PANi/PTh kompozitlerinin (Şekil 4.27 de elde edilen kompozitlerin) 0.5 NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.8. Polianilin üzerine 0.05 M bitiyofen boş çözeltisinde çeşitli üst gerilimler uygulanarak sentezlenen PANi/PTh kompozit kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında alınan lineer potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

PANi/PTh kompozitinde PTh üst gerilimi	E_{pit} /V	I_{max} mA cm⁻²
1.2 V	0.86	32.3
1.3 V	0.82	2.19
1.4 V	0.64	2.80
Kaplanmamış elektrot	0.52	489

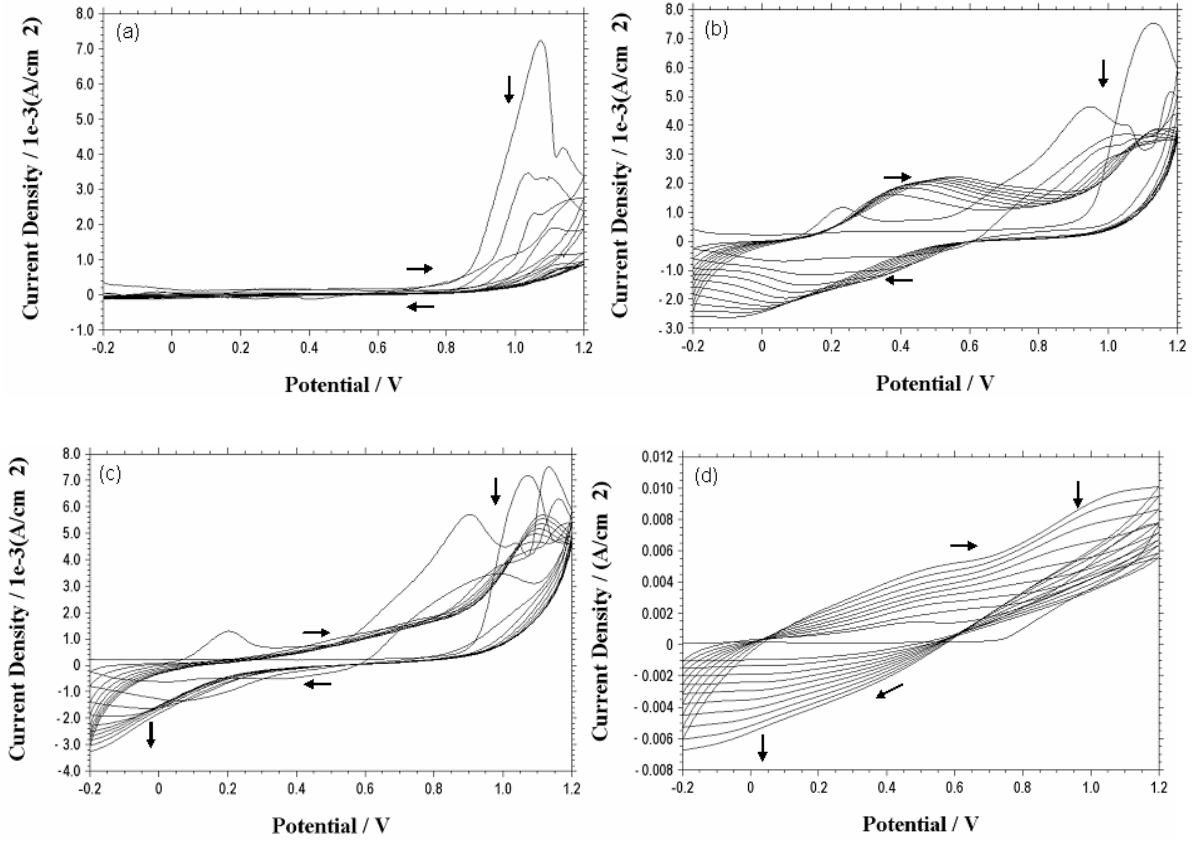


Şekil 4.34. Kaplanmamış elektrodun b) Şekil 4.32 b de elde edilen PAni/PTh kaplı elektrodun 0.5 M NaCl ortamında lineer polarizasyon eğrileri ($v= 20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4. Sulu Ortamda Anilin-Tiyofen Kopolimerinin Paslanmaz Çelik Üzerine Sentezi ve Karakterizasyonu

4.4.1. Anilinin-tiyofen kopolimerinin elektropolimerizasyonu

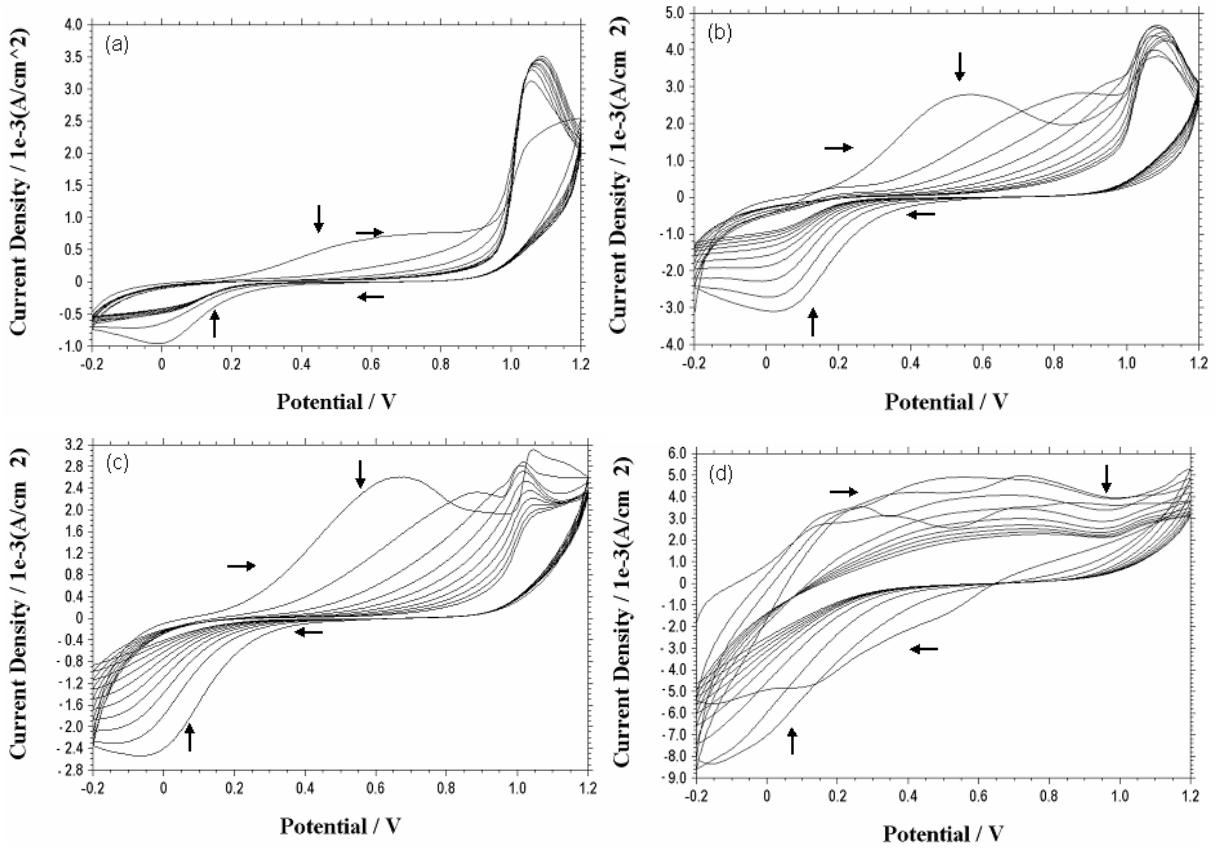
SDS ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren sulu ortamda paslanmaz çelik disk elektrot üzerinde bitiyofen 0.90 V da ve anilin 0.95 V da yükseltgenmeye başladığından anilin-tiyofen kopolimerinin sentezi için gerilim taramalı elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Bitiyofen derişimi 0.05 M olarak sabit tutulup 0.05 M ile 0.3 M aralığında artan derişimlerde anilin içeren çözeltilerde -0.2 V ile 1.2 V arasında gerilim taramalı elektroliz yapılmıştır. 0.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve 0.2 M SDS içeren bu polimerizasyon çözeltilerinde alınan çok döngülü voltamogramlar Şekil 4.34 de gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Bitiyofen derişimi (0.05 M) sabit tutulup artan derişimde sırasıyla a) 0.050 M, b) 0.075 M c) 0.10 M e) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen kopolimer filmlerinin çok döngülü voltamogramları ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

0.05 M bitiyofen 0.05 M anilin içeren çözeltide yapılan elektropolimerizasyon esnasında alınan çok döngülü voltamogram (Şekil 4.34a) ile politiyofen homopolimerinin çok döngülü voltamogramı (Şekil 4.2) birbirine çok benzediği halde 0.05 M bitiyofen 0.075 M anilin içeren çözeltide yapılan elektropolimerizasyon esnasında alınan voltamogram (Şekil 4.34b) ne politiyofen homopolimerinin (Şekil 4.2) ne de polianilin homopolimerinin çok döngülü voltamogramına (Şekil 4.15a) benzemektedir. Bu nedenle 0.075 M anilin içeren 0.05 M bitiyofen çözeltilisinden elde edilen filmin anilin-tiyofen kopolimeri olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca polimerizasyon çözeltilisinde anilin derişimi arttıkça elde edilen kopolimer filmine ait geniş yükseltgenme ve indirgenme piklerine ait akım şiddetleri giderek artmaktadır. Bu sonuçlara göre 0.075 M ve daha büyük anilin derişimine sahip polimerizasyon

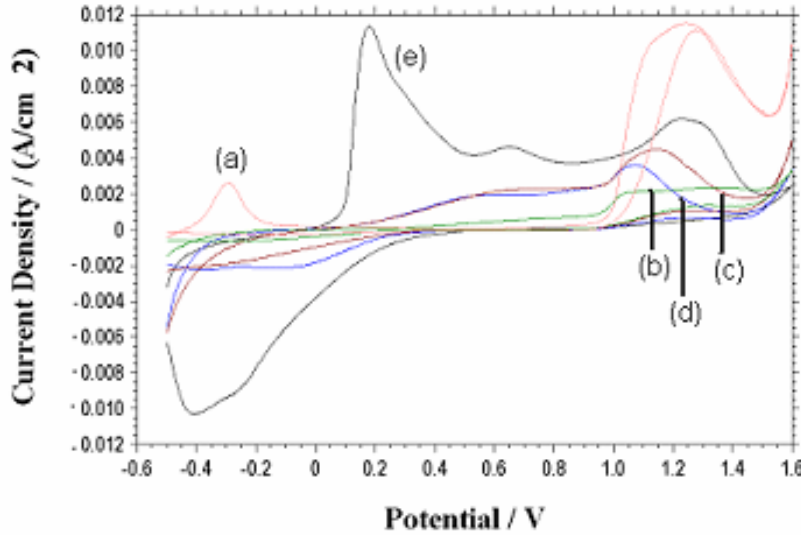
çözeltilerinden anilin-tiyofen kopolimeri elde edilebileceği; anilin derişimi arttıkça ortamda anilin katyon radikalleri tiyofen katyon radikallerine göre çok daha fazla derişimde olacağından elde edilen kopolimer zincirinde bulunan anilin birimleri artarak polianilin ağırlıklı kopolimer oluştuğu öngörülebilir. Kopolimer olduğu düşünölen filmin boş çözelti voltamogramı (Şekil 4.35b) polianilin ve politiyofen homopolimerlerinin boş çözelti voltamogramları ile karşılaştırıldığında da aynı sonuca varılmaktadır. Kopolimer filminin boş çözelti voltamogramı (Şekil 4.35b) politiyofen filminin boş çözelti voltamogramından (Şekil 4.3b) oldukça farklı olup polianilin'in boş çözelti voltamogramına daha çok benzemektedir (Şekil 4.15b). Bununla birlikte kopolimer ile polianilin'in dönüşümlü voltamogramlarının farklılığı, polianilin'in yükseltgenme pikinden daha pozitif gerilimde bir geniş yükseltgenme piki ve indirgenme pikinden daha negatif gerilimde de bir geniş indirgenme piki gözlenmesidir.



Şekil 4.36. Bitiyofen derişimi (0.05 M) sabit tutulup artan derişimde sırasıyla a) 0.050 M, b) 0.075 M c) 0.10 M d) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen kopolimer filmlerinin boş çözelti voltamogramları.

4.4.2. Anilin-tiyofen kopolimerlerinin 0.5 M H₂SO₄ içersinde paslanmaz çelik üzerindeki lineer potansiyodinamik polarizasyonu

Bitiyofen derişimi sabit tutulup artan derişimde sırasıyla a 0.050 M, 0.075 M, 0.10 M ve 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen kopolimer filmlerinin H₂SO₄ korozif ortamında lineer polarizasyon eğrileri alınmıştır (Şekil 4.36, Çizelge 4.9). Buna göre polimerizasyon çözeltilerinde anilin derişimi arttıkça kopolimer zinciri polianilin ağırlıklı bir kopolimer olduğundan H₂SO₄ ortamında elektroaktivitesini kazanmakta ve buna bağlı olarak polimere ait yükseltgenme ve indirgenme pik akımları da giderek artmaktadır. Ayrıca 1.0 V da başlayan yükseltgenmeye hem çeliğin çözünmesinin hemde kopolimerin yükseltgenmesinin katkısı bulunduğu söylenebilir. Kaplanmamış paslanmaz çelik elektrot ile anilin derişiminin 0.075 M olarak seçildiği çözeltilerden elde edilen kopolimer filminin potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında, paslanmaz çeliğin 1.3 V daki maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 60.8 oranında azalttığı saptanmıştır.



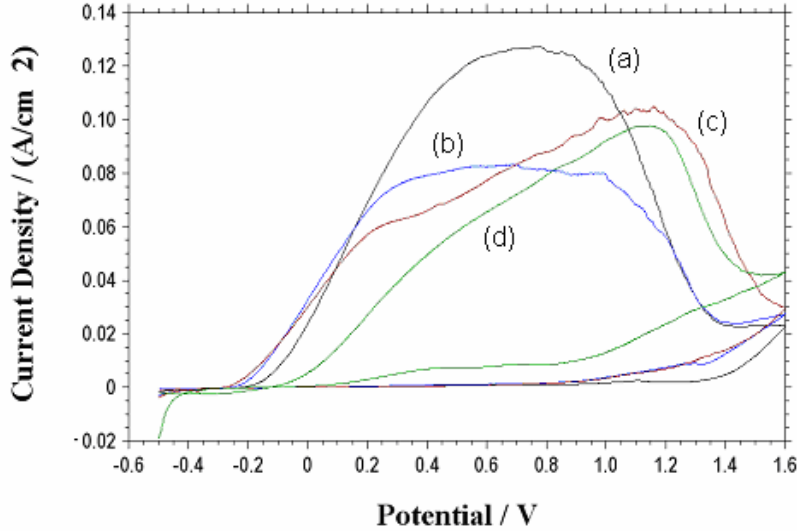
Şekil 4.37. a) Kaplanmamış paslanmaz çelik elektrodun; bitiyofen derişimi sabit tutulup (0.050 M) artan derişimde sırasıyla b) 0.050 M, c) 0.075 M d) 0.10 M e) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinden sentezlenen kopolimer kaplamaların 0.5 M H₂SO₄ ortamında alınan lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.9. Bitiyofen derişimi sabit (0.05 M) tutulup artan derişimde anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen anilin-tiyofen kopolimer kaplamaların 0.5 M H₂SO₄ ortamında lineer potansiyometrik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

<u>C_{anilin} / mol L⁻¹</u>	<u>E_{pit} / V</u>	<u>I_{max} mA cm⁻²</u>
0.05	0.92	3.29
0.075	0.20	4.86
0.1	0.19	3.61
0.3	0.06	11.31
Kaplanmamış elektrot	0.95	11.51

4.4.3. Anilin-tiyofen kopolimerlerinin 0.5 M NaCl içerisinde lineer potansiyodinamik polarizasyonu

Bitiyofen derişimi sabit tutulup artan derişimde sırasıyla 0.050 M, 0.075 M, 0.10 M, 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen kopolimer filmlerinin NaCl korozif ortamında lineer potansiyometrik polarizasyon eğrileri alınmış ve Şekil 4.37 de gösterilmiştir.

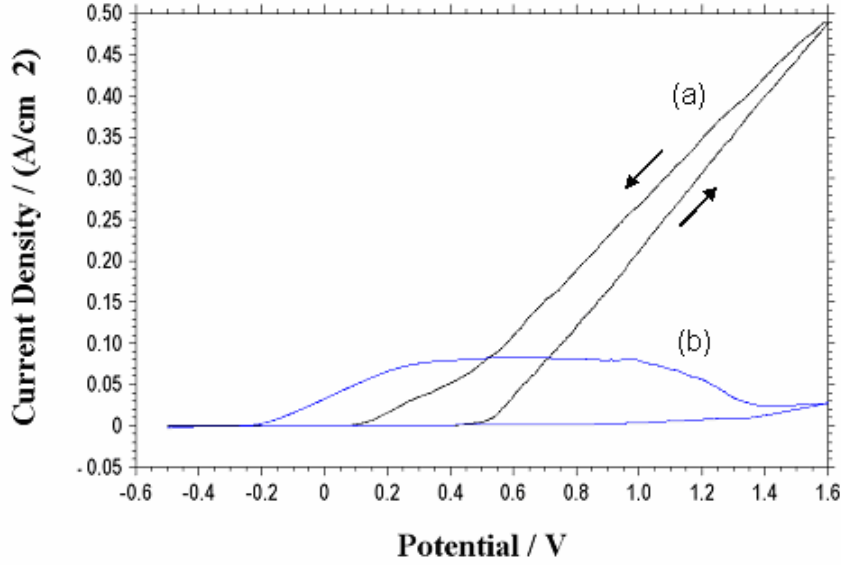


Şekil 4.38. Bitiyofen derişimi (0.050 M) sabit tutulup artan derişimde sırasıyla a) 0.050 M, b) 0.075 M c) 0.10 M d) 0.30 M anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen anilin-tiyofen kopolimer filmlerinin NaCl korozif ortamında lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Buna göre anilin-tiyofen kopolimerlerinin NaCl korozif ortamında ki davranışları politiyofen homopolimerinin davranışına benzemektedir, hatta anilin derişimi 0.3 M olsa dahi zincirde bulunan az miktardaki tiyofen birimlerinin anilin-tiyofen kopolimerinin davranışını önemli miktarda etkilediği öngörülebilir (Şekil 4.7, Şekil 4.16). Bununla birlikte 0.10 M ve 0.30 M anilin içeren çözeltilerden elde edilen kopolimer filmlerinin NaCl ortamında 1.1 V daki yükseltgenmesine ait pik akımının diğerlerine göre daha şiddetli çıkması artık kopolimer zincirinde polianilin zincirlerinin oranının daha fazla olduğunu göstermektedir. Kopolimerlere ait potansiyodinamik polarizasyon eğrilerden (Şekil 4.37) elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri Çizelge 4.5 de özetlenmiştir. Buna göre bu korozif ortamda en az çözünme, 0.05 M bitiyofen, 0.075 M anilin içeren boş çözeltiden kaplanan kopolimer filmde gerçekleşmektedir ($I_{max}=82.4 \text{ mA cm}^{-2}$). En iyi korozyon performansını veren bu kaplama ile kaplanmamış elektrodun 0.5 M NaCl korozif ortamında polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında paslanmaz çeliğin anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 99.6 oranında azaldığı görülmüştür (Şekil 4.38).

Çizelge 4.10. Bitiyofen derişimi sabit (0.05 M) tutulup artan derişimde anilin içeren polimerizasyon çözeltilerinde sentezlenen anilin-tiyofen kopolimer kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında lineer potansiyometrik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

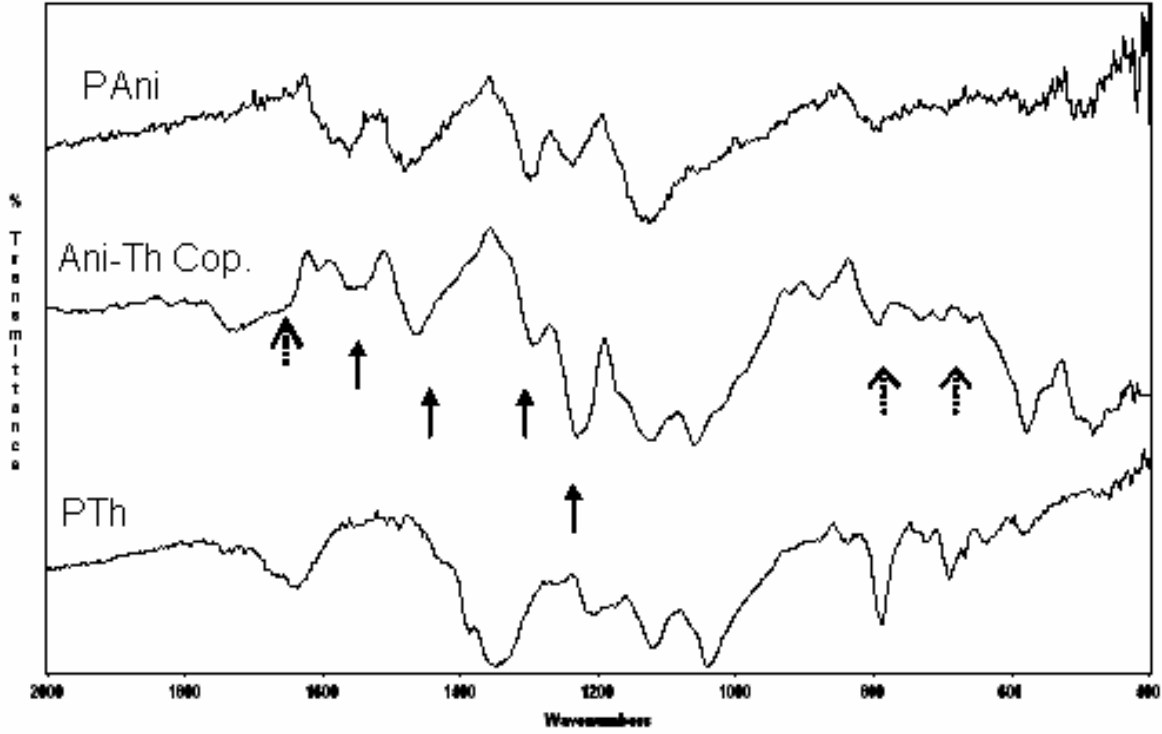
<u>$C_{anilin} / \text{mol L}^{-1}$</u>	<u>E_{pit} / V</u>	<u>$I_{max} \text{ mA cm}^{-2}$</u>
0.05	1.06	127
0.075	0.97	82.4
0.1	0.82	105
0.3	0.89	97.6
Kaplanmamış elektrot	0.52	489



Şekil 4.39. a) Kaplanmamış elektrodun b) bitiyofen derişimi sabit iken 0.075 M anilin içeren polimerizasyon çözeltisinden elde edilen kopolimer filmi ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrodun 0.5 M NaCl korozif ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4.4. Anilin-tiyofen kopolimerinin spektroskopik karakterizasyonu

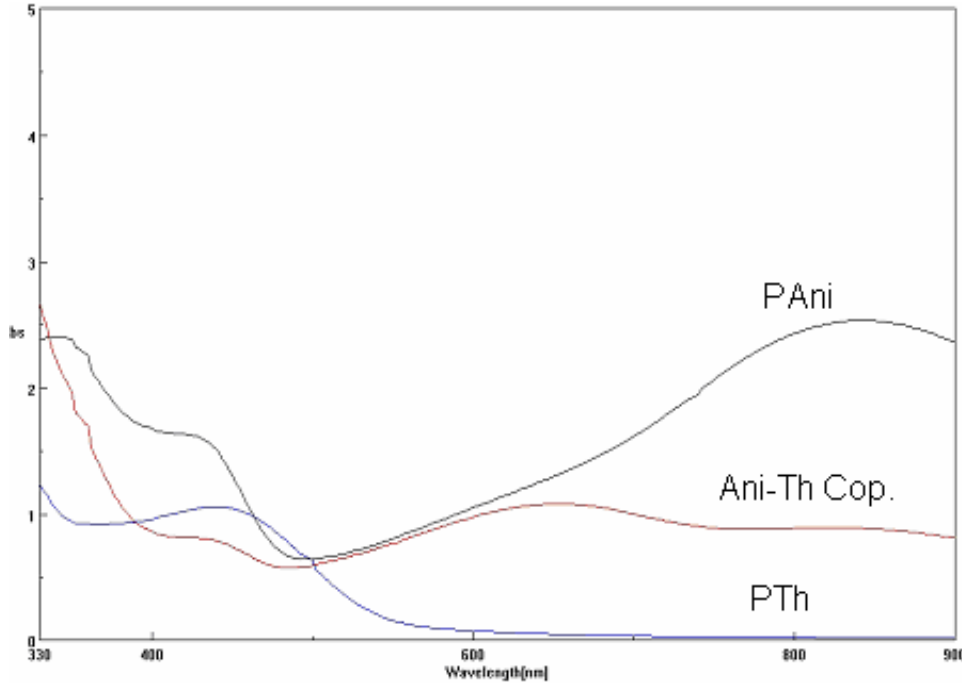
Şekil 4.22 de anilin-tiyofen kopolimerinin FT-IR spektrumu alınmış ve polianilin ile politiyofen homopolimerlerinin spektrumları ile birlikte verilmiştir. Kopolimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 39b) 1539 , 1461 , 1295 ve 1230 cm^{-1} 'de gözlenen titreşim bandları, polyanilin spektrumunda da (Şekil 39a) görülmektedir. Bu pikler kopolimerin yapısında polianilin zincirlerinin varlığını göstermektedir. Sırası ile 1539 cm^{-1} daki geniş titreşim bandı benzenoid halkaya ait C=C gerilmesine, 1500 cm^{-1} ile 1400 cm^{-1} arasındaki titreşim bandı kinoid halkaya ait C=C ve C=N gerilmesine, 1295 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} arasındaki iki titreşim bandı ise C-N gerilmelerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.40. -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında a) 0.075 M anilin içeren çözeltilerden elde edilen polianilin b) 0.075M anilin ve 0.05 M bitiyofen içeren çözeltilerden elde edilen kopolimerin c) 0.05 M bitiyofen içeren çözeltilerden elde edilen politiyofenin FT-IR spektrumları.

Ayrıca anilin-tiyofen kopolimerinin spektrumunda (Şekil 4.39b) politiyofenin spektrumunda da görülen 1635 cm^{-1} , 788 cm^{-1} ve 702 cm^{-1} de titreşim bandları bulunmaktadır. Bu pikler kopolimerin yapısında politiyofen zincirlerinin de varlığını göstermektedir. Bu spektrumda 1635 cm^{-1} geniş titreşim bandı konjuge yapıya ait C=C gerilmesine, 788 cm^{-1} ve 702 cm^{-1} deki iki titreşim bandı ise C-S gerilmelerine karşılık gelmektedir. Kopolimerin FT-IR spektrumunda 788 cm^{-1} deki pik şiddeti hem politiyofenin hemde polianilin FT-IR spektrumundakinden daha şiddetli olarak çıkmaktadır. Çünkü polianilindeki p-disübstitüye aromatik halkalardaki düzlem dışı C-H bükülmelerine ait absorpsiyon ile politiyofendeki C-S gerilmesine ait absorpsiyon pikleri çakışmaktadır. 1200 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} arasındaki geniş absorpsiyon piki ise kopolimer zincirlerinde ki pozitif yüklerin nötralizasyonunu sağlamak için bulunan karşı anyonun varlığını göstermektedir.

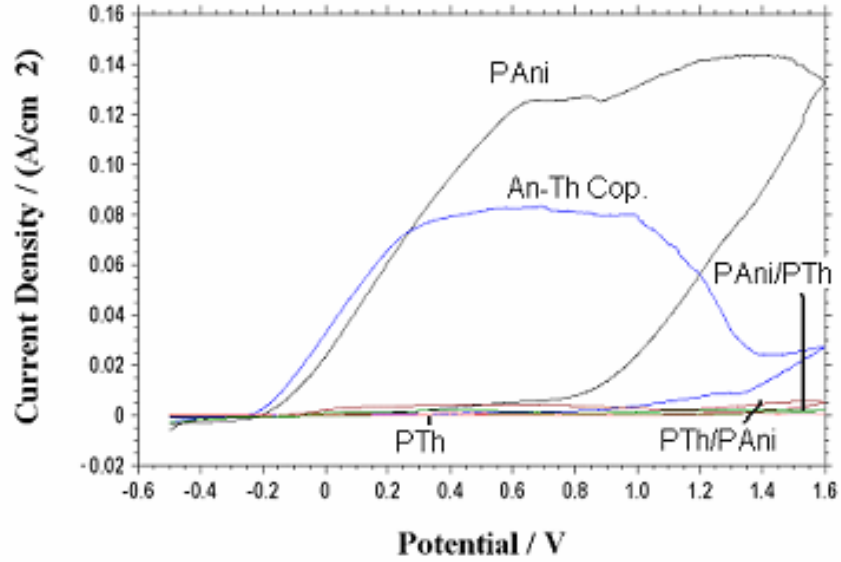
Paslanmaz çelik üzerine 0.075 M anilin ve 0.05 M bitiyofen içeren çözültiden -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında elde edilen kopolimer filmi NMP çözücüsünde çözüldükten sonra UV-gör spektrumu alınmıştır (Şekil 4.40). Bu spektrum incelendiğinde polianilin homopolimerinin UV-gör spektrumunda (Şekil 4.19) 430 nm ve 840 nm görülen polaron ve bipolaron geçişlerine ek olarak 650 nm de geniş bir pik daha gözlenmektedir (Şekil 40 a ve b). 650 nm deki bu pik susuz ortamda Pt ve Au elektrotta elde edilen anilin-tiyofen kopolimerinde de elde edilmiştir (Pekmez N. 2003). Bu pik polimer zincirinde oluşan değişik uzunluklarda polianilin zincirlerinin varlığını göstermektedir. Polianilin zincirleri arasında da değişik uzunlukta politiyofen birimleri bulunmaktadır. Bu bulgu sulu ortamda paslanmaz çelik üzerinde anilin-tiyofen kopolimeri elde edildiğinin bir göstergesidir.



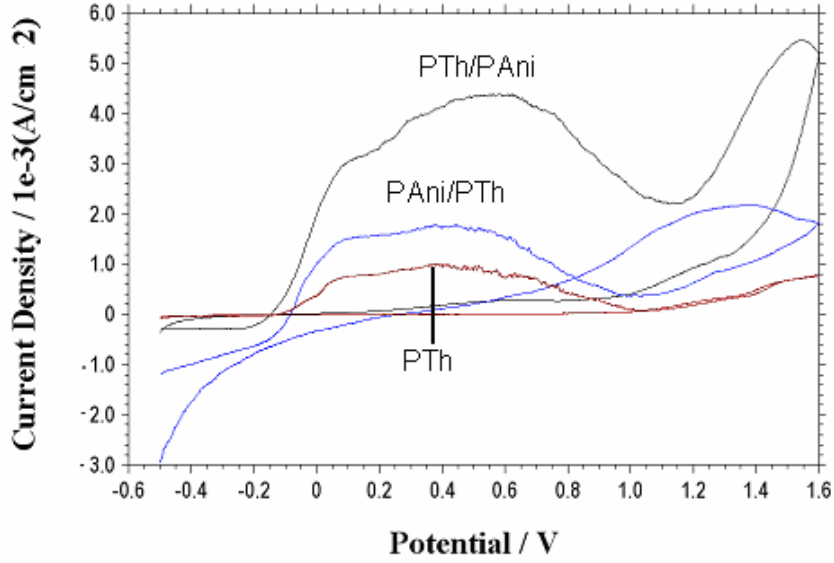
Şekil 4.41. -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında a) 0.075 M anilin içeren çözültiden elde edilen polianilin b) 0.075M anilin ve 0.05 M bitiyofen içeren çözültiden elde edilen kopolimerin c) 0.05 M bitiyofen içeren çözültiden elde edilen polytiyofenin UV-gör spektrumları.

4.5. Anilin ile Tiyofen Homopolimerlerinin, Kopolimerinin ve Polianilin ile Politiyofen Kompozitlerinin Korozyon Davranışlarının Karşılaştırılması

Anilin-tiyofen kopolimerinin, homopolimerlerinin, ve PAni ile PTh kompozitlerinin korozyon davranışlarını karşılaştırmak amacı ile en düşük I_{max} değerini veren koşullardaki kaplamaların potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.41 ve Şekil 4.42 de verilmiş ve I_{max} değerleri de Çizelge 4.6 da özetlenmiştir. Buna göre $H_2C_2O_4$ ve SDS içeren sulu ortamda anilin ve tiyofenle ilgili kompozit kaplamaların korozyon performansının kopolimer ve polianilin kaplamalarından daha iyi olduğu söylenebilir. I_{max} değeri en büyük olan PAni kaplamanın aynı zamanda E_{pit} değeri de en pozitif gerilime sahiptir. İlk kaplaması PAni olan PAni/PTh kompozitinin E_{pit} geriliminin PAni nin E_{pit} değeriyle aynı olması kompozit kaplamalarda ilk kaplamanın E_{pit} değeri üzerinde etkin olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte PAni/PTh kompozitinin I_{max} değerinin PTh e yakın olması I_{max} değerini etkileyen en önemli faktörün üst kaplama olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak PTh ve PAni/PTh ile PTh/PAni kompozit kaplamaların diğer kaplamalara göre korozyonu önleme ümidini veren kaplamalar olduğu söylenebilir.



Şekil 4.42. a) -0.2 V ile 1.1 V gerilim aralığında 0.075M anilin çözeltisinde elde edilen polianilin filminin b) -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 0.05 M bitiyofen çözeltisinde elde edilen politiyofen filminin c) -0.2 V ile 1.1 V gerilim aralığında politiyofen filminin üzerine polianilin kaplanarak oluşturulan PTh/PAni filminin d) -0.2 V – 1.3 V gerilim aralığında polianilin filminin üzerine politiyofen kaplanarak oluşturulan PAni/PTh filminin e) -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 0.075M anilin 0.05 M bitiyofen çözeltisinden elde edilen kopolimer filminin 0.5 M NaCl ortamındaki lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).



Şekil 4.43. a) -0.2 V ile 1.2 V gerilim aralığında 0.05 M bitiyofen çözeltisinde elde edilen politiyofen filminin b) -0.2 V ile 1.1 V gerilim aralığında politiyofen filminin üzerine polianilin kaplanarak oluşturulan PTh/PAni filminin c) -0.2 V – 1.3 V gerilim aralığında polianilin filminin üzerine politiyofen kaplanarak oluşturulan PAni/PTh filminin lineer polarizasyon eğrileri ($v=20 \text{ mV s}^{-1}$).

Çizelge 4.11. Sulu ortamda paslanmaz çelik üzerine sentezlenen kaplamaların 0.5 M NaCl ortamında lineer potansiyometrik polarizasyon eğrilerinden elde edilen E_{pit} ve I_{max} değerleri

<u>Kaplama</u>	<u>E_{pit} /V</u>	<u>I_{max} mA cm⁻²</u>
PTh	1.04	1.00
PAni	0.82	143
PTh/PAni kompoziti	1.05	4.37
PAni/PTh kompoziti	0.82	2.19
Anilin-tiyofen kopolimeri	0.97	82.4
Kaplanmamış elektrot	0.52	489

BÖLÜM 5

5. YORUM

Bu çalışmada sulu ortamda PAni ve PTh homopolimerleri, PTh/PAni ve PAni/PTh kompozitleri ve anilin-tiyofen kopolimeri paslanmaz çelik disk elektrot üzerine gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile kaplanmıştır. Literatürden farklı olarak bu kaplamalar $H_2C_2O_4$ ve SDS içeren sulu ortamda gerçekleştirilmiş ve PTh/PAni ve PAni/PTh kompozitleri, anilin-tiyofen kopolimeri paslanmaz çelik elektrot üzerine ilk kez sentezlenmiştir.

PTh sentezinde monomer olarak bitiyofen dimeri polimer başlatıcı olarak kullanılmış ve 0.05 M bitiyofen dimerini suda çözmek için 0.1 M SDS, 0.05 M bitiyofen 0.1 M $H_2C_2O_4$ içeren çözeltiye eklenmiştir. PTh paslanmaz çelik elektrot üzerine optimum koşullar olarak belirlenen 0.05 M bitiyofen ve 0.1 M $H_2C_2O_4$ içeren polimerizasyon çözeltisinde -0.2 ile 1.2 V değerleri arasında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu ortamda elde edilen PTh filmi boş çözelti ve NaCl ortamındaki davranışının tersine H_2SO_4 ortamında elektroaktif bir davranış sergilemiştir. Optimum koşulda kaplanan PTh filminin 0.5 M NaCl de paslanmaz çeliğin maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak %99.8 oranında azalttığı ve ayrıca PTh kaplamaların çelik yüzeyinde bariyer etkisi gösterdiği saptanmıştır. Sonuç olarak PTh kaplamanın korozyon performansının bütün kaplamalardan daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Paslanmaz çelik üzerine PAni sentezi için optimum koşullar olarak belirlenen 0.075 M anilin ve 0.2 M $H_2C_2O_4$ içeren polimerizasyon çözeltisinde -0.2 ile 1.1 V değerleri arasında gerilim taramalı elektroliz yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu sonuçlara göre optimum koşulda kaplanan polianilin filmi, 0.5 M NaCl de paslanmaz çeliğin maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 70.8 oranında azalttığı görülmüştür.

Paslanmaz çelik üzerine $H_2C_2O_4$ ve SDS içeren sulu ortamda PAni/PTh ile PTh/PAni kompozit kaplamaları yapmak için ilk kaplamalar homopolimerlerin optimum koşullarında gerçekleştirildikten sonra ikinci kaplamaların optimum üst gerilimleri

PAni/PTh kompoziti için 1.3 V ve PTh/PAni kompoziti için 1.1 V olarak belirlendi. I_{max} değeri en büyük olan PAni kaplamanın aynı zamanda E_{pit} değeri de en pozitif gerilime sahiptir. İlk kaplaması PAni olan PAni/PTh kompozitinin E_{pit} geriliminin PAni nin E_{pit} değeriyle aynı olması kompozit kaplamalarda ilk kaplamanın E_{pit} değeri üzerinde etkin olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte 0.5 M NaCl de PAni/PTh kompozitinin I_{max} değerinin PTh ne yakın olması I_{max} değerini etkileyen en önemli faktörün üst kaplama olduğunu göstermektedir. Bu kompozit filmlerinin 0.5 M NaCl de paslanmaz çeliğin maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak PAni/PTh için %99.6 ve PTh/PAni için %99.1 oranında azalttığı görülmüştür. Sonuç olarak PTh/PAni ve PAni/PTh kompozit kaplamaların korozyon performansı kopolimer ve polianilin kaplamalarından daha iyi olduğu belirlenmiştir.

SDS ve $H_2C_2O_4$ içeren sulu ortamda paslanmaz çelik disk elektrot üzerinde anilin-tiyofen kopolimerinin sentezi için bitiyofen derişimi 0.05 M olarak sabit tutulup 0.05 M ile 0.3 M aralığında artan derişimlerde anilin içeren çözeltilerde -0.2 V ile 1.2 V arasında gerilim taramalı elektroliz yapılmıştır. Buna göre 0.075 M ve daha büyük anilin derişimine sahip polimerizasyon çözeltilerinde anilin-tiyofen kopolimeri elde edilemiştir. Anilin-tiyofen kopolimerlerinin NaCl korozif ortamındaki davranışları politiyofen homopolimerinin davranışına benzemektedir, hatta anilin derişimi 0.3 M olsa dahi zincirde bulunan az miktardaki tiyofen birimlerinin anilin-tiyofen kopolimerinin davranışını önemli miktarda etkilediği öngörülebilir. Bununla birlikte 0.10 M ve 0.30 M anilin içeren çözeltiden elde edilen kopolimer filminin NaCl ortamında 1.1 V daki yükseltgenmesine ait pik akımının diğerlerine göre daha şiddetli çıkması artık kopolimer zincirinde polianilin zincirlerinin oranının daha fazla olduğunu göstermektedir (Şekil 4.37). Sonuç olarak 0.5 M NaCl de en az çözünme, 0.05 M bitiyofen, 0.075 M anilin içeren boş çözeltiden kaplanan kopolimer filmde gerçekleşmektedir. Anililin-tiyofen kopolimerleri arasında en iyi korozyon performansını veren bu kaplama ile kaplanmamış elektrodun paslanmaz çeliğin maksimum anodik çözünme akımını yaklaşık olarak % 83.1 oranında azaldığı görülmüştür.

REFERANSLAR

- Ahmad, N., Macdiarmid, A. G., 1987, Bull. Am. Phys. Soc. 32 (3) 548
- Bazzaoui, E. A., Aeiyaç, S., Lacaze, P.C., 1994, J. Electroanal. Chem., 364,63-69
- Bereket G., Hür E., Şahin Y., Applied Surface Science 252 (2005) 1233-1244
- Breslin, C. C., Fenelon, A. M., Conroy, K.G., Mater. Design 26 (2005) 233
- Can M., Özçiçek Pekmez N., Pekmez K., Yıldız A., Synthetic Metals 104, (1999) 9-17.
- Can M., Özçiçek Pekmez N., Pekmez K., Yıldız A., Synthetic Metals 104, (1999) 9-17.
- Can M., Pekmez K., Pekmez N., Yıldız A., Synthetic Metals, 104(1999) 9-17
- Can Muzaffer 1997 Doktora tezi, H.Ü. Kimya Fak. Kimya Böl., Beytepe/Ankara
- Chandrasekhar, P., Conducting Polymers, Fundamentals and Applications, 1996, 115
- Chiang, C. K., Fincher, C.R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., Macdiarmid, A. G., 1977, Phys. Rev. Lett., 39, 1098
- Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., Macdiarmid, A. G., 1977, Phys. Rev. Lett., 39,1098
- DeBerry, D. W., 1985, J. Electrochem. Soc. (132),1022
- Deflorian, F. Rossi, S., 2006 Electrochim. Acta, in press
- Diaz, A. F., Kanazawa, K. K. Gardini, G.P., 1997, J. Chem. Soc.. Chem. Commiun., 635
- Dong S.,Zhang, W., 1989, synthetic Metals, 30,359-369
- Geneies, e. m., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., 1990, Synthetic Metals, 36,139

- Huang, W. S., Humphery, B. D. Macdiarmid, A. G., 1986, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82,2365
- Ilevbare, G. O., Burstein, G. T., 2003, Corr. Sci., (45) 1545
- Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R., Aoki, S., 1989, J. Electroanal. Chem., 260,469-473
- Iroh, J. O., Rajagopalan, R. R., 2000, J. Appl. Surf. Polym. Sci. 85, 334-338
- Iroh, J. O., Y. R. Zhu, K. Shah, K. Levine, R. Rajagopalan, T. Uyar, M. Donley, R. Mantz, J. Jonson, N. N. Voevodin, V. N. Balbyhsev, A. N. Khramov, Prog. Org. Coat., 47 (2003) 365
- Ito. T. Shirakawa, H., Ikeda, S., 1974, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Ivaska, A., 1991, Elektroanalysis, 3,247-254
- Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Shacklette, L. W. Chance, R. R., Baughman, R. H., 1979, J. Chem. Phys., 71,1506
- Kaneto, K., Yashino, K., Inusishi, Y., 1982, JAP. J. Appl. Phys., 21,1567
- Karacif K., "Doktora Tezi" Gazi Üniv. Fen Fak. Fen Bil. Enst. Metal Eğitimi (yayınlanmamış)
- Lagrots C., Jouini M., Tanguy J., Aeiyaç S., Lacroix J. C., Chane K. I., -Ching, Lacaze P. C., Electrochimica Acta 46 (2001) 3985-3992.
- Lankinen, E.; Pohjakallio, M.; Sundholm, G.; Talonen, P.; Laitinen, T.; Saario, T.J. Electroanal. Chem. 437 (1997) 167.
- Mccollough, R. D., Ewbank, P. C., 1998, In: Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynold, J. R., (Eds.), Handbook of Conducting Polymers. Marcel Dekker, New York pp. 225
- Meyer, V., 1883, Chem. Ber., 16,1465
- Molihner, d. m. Adams, R. N. Argersinger, W. J. 1962, J. American Chem. Soc., 84,3618
- Ocon P., Cristopal A. B., Herast P. i, Fatas E., Corrosion Science, 47 (2005) 649-662.
- Olsson, C. O. A., Landolt, D., 2003, Electrochim. Acta (48) 1093
- Özçiçek Pekmez N., Pekmez K., Holze R., Yıldız A., Journal of Applied polymer Science 90 (2003) 3417-3423.

- Özçiçek Pekmez, N., Pekmez K., Holze R., Yıldız A., Journal of Applied polymer Science 90 (2003) 3417-3423.
- Pekmez N., Pekmez K., Arca M., Yıldız A., J. Electroanal. Chem. 353 (1993) 237-246
- Pekmez K., Pekmez N., Yıldız A., Tr. J. of Chemistry 22(1998), 47-53
- Pekmez, N., 1992, "Doktora tezi", H.Ü. Kimya Fak. Kimya Böl., Beytepe/Ankara
- Ren, S., Barkey, D., 1992, J. Electrochem. Soc. 139 (4), 1021-1026
- Sarıçiftçi, N. S., Kuzmany, H., 1987, Synthetic Metals, 21,157
- Sato, M., -A., Tanaka, S., Kaeriyama, K., 1986, Synthetic Metals, 14,279
- Sazou, D., Georgolios, C. Journal of Electroanalitacal Chemistry, 429 (1197) 81-93
- Sazou, D., Georgolios, C., J. of Electroanal. Chem. 429; 81-93(1997
- ShirakaWa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. Chiang., C.K., Heeger, A. J., 1977, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578
- Tan, C. K., Blackwood D. J., Corrosion Science, 45 (2003) 545-557
- Taveria, L.V., Frank, G., Strunk, H.p., Dick, L.F.P., 2005, Corr. Sci. (47) 757
- Tourillion, G., Garnier, F., 1982, J. Electroanal. Chem., 135,173
- Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., Progress in Organic Coatings 51 (2004), 205-212
- Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., Applied Surface Science, 239 (2005) 398-409
- Varis S., Ak M., Tanyeli C., Mecidoglu I., Toppare L., European Polymer Journal, 42 (2006) 2352-2360
- Visy, C.; Lukkari, J.; Kankare, J.Synth Met. 69 (1995) 319.
- Yağan A., Özçiçek Pekmez N., A. Yıldız, Synthetic Metal, 156 (2006) 664-670.
- Yağan A., Özçiçek Pekmez N., Yıldız, A., Electrochem. Acta, (2006) 2946-2955
- Yağan, A., Özçiçek Pekmez, N., Yıldız, A., Submitted to Appl. Surf. Sci.

Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S., “ *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*” Hacettepe Üniversitesi yayınları A-64 (1197)

Zarras P., Anderson N., Webber C., Irvin D. J., Irvin J. A., Guenther, J.D. Stenger-Smith 68 (2003) 387-394

Zhang T., Zeng C. L., *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4721-4727.