



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YUMUŞAK VE PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROT
YÜZEYLERİNİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK
O-TOLUIDİN POLİMERİ İLE KAPLANMASI VE
KOROZYON PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

SEHİL AZAZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANTAKYA

TEMMUZ-2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
ÖNSÖZ.....	III
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	1
1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Oluşumu.....	1
1.1.2. Korozyonun Önemi.....	2
1.1.3. Korozyonun Kimyası.....	4
1.1.4. Korozyon Çeşitleri.....	5
1.1.5. Demirin Korozyonu.....	9
1.1.5.1. Demirin Sülfatlı Çözeltilerdeki Korozyonu.....	11
1.1.5.2. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu.....	13
1.1.6. Korozyonu Önleme Teknikleri.....	14
1.1.6.1. Malzeme Seçimi.....	15
1.1.6.2. Ortamın Değiştirilmesi.....	15
1.1.6.3. Tasarım.....	15
1.1.6.4. İnhibitör Kullanımı.....	16
1.1.6.5. Kaplamalar.....	16
1.1.6.5.1. Metalik Kaplamalar.....	16
1.1.6.5.2. İnorganik Kaplamalar.....	16
1.1.6.5.3. Kimyasal Dönüşüm İle Kaplama.....	16
1.1.6.5.4. Organik Kaplamalar.....	17
1.1.6.6. Anodik Koruma.....	17
1.1.6.7. Katodik Koruma.....	17
1.2. Polimer Kimyası.....	18
1.2.1. Genel Bilgiler.....	18

1.2.2. Tarihsel Gelişim.....	19
1.2.3. İletken Polimerler.....	22
1.2.4. Elektronik İletken Polimerler.....	23
1.2.4.1. Elektronik İletken Polimerlerin Sentezi ve Yapısı.....	23
1.2.4.2. Elektronik İletken Polimerlerin Kinetik Davranışı ve Termodinamik Gözlemler.....	26
1.2.4.2.1. Karakterizasyon.....	27
1.2.4.2.2. Yükleme Prosesinin Doğası.....	27
1.2.4.3. İletken Polimer Kaplı Elektrotlarda Gerçekleşen Reaksiyonlar: Elektrokataliz.....	28
1.2.4.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları.....	30
1.2.4.4.1. İletken Polimerlerin Materyal Olarak Kullanılmaları...30	
1.2.4.4.2. İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları.....	30
1.2.4.4.3. Enerji Teknolojisinde Materyal Olarak Kullanılmaları...31	
1.2.4.4.4. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar.....	31
1.2.4.4.5. Membran ve İyon Değiştirici Olarak Kullanılmaları.....	32
1.2.4.4.6. Korozyondan Korunmaya Yönelik Kullanılmaları.....	32
1.2.4.4.7. Sensörler.....	32
1.2.4.4.8. Yapay Kaslar.....	33
1.2.5. Polianilin.....	33
1.2.5.1. Polianilin'in Tarihçesi.....	33
1.2.5.2. Polianilin'in Yapısı ve Adlandırılması.....	35
1.2.5.3. Polianilin'in Sentezi.....	36
1.2.5.3.1. Kimyasal Sentez.....	37
1.2.5.3.2. Elektrokimyasal Sentez.....	38
1.2.5.4. Polianilin'in Oluşum Mekanizması.....	39
1.2.5.5. Polianilin'in Kullanım Alanları.....	41
1.2.5.5.1. Şarj Olabilen Pillerde.....	41
1.2.5.5.2. Elektrokromik Cihazlarda.....	41
1.2.5.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde.....	41
1.2.5.5.4. Elektronik Cihazlarda.....	42

1.2.5.5.5. Katalizör Olarak.....	42
1.2.5.5.6. İndikatör Olarak.....	42
1.2.5.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde.....	43
1.2.5.6. Polianilin Türevlerinin Yapısı.....	43
1.2.5.6.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler.....	43
1.2.5.6.2. N-Yan Gruplu Polianilinler.....	44
1.2.6. Poli (o-toluidin).....	45
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	57
3.1. Materyal.....	57
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	57
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	57
3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar.....	57
3.2. Yöntem.....	58
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	58
3.2.2. Elektrokimyasal Sentez.....	58
3.2.3. Korozyon Testleri.....	59
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	60
4.1. Sıklık Voltametri Tekniği ile Elektrokimyasal Sentez.....	60
4.1.1. Paslanmaz Çelik.....	60
4.1.2. Yumuşak Çelik.....	64
4.2. Korozyon Testleri.....	68
4.2.1. Korozyon Potansiyellerinin Zamanla Değişim Eğrileri.....	68
4.2.1.1. Paslanmaz Çelik.....	68
4.2.1.2. Yumuşak Çelik.....	70
4.2.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	72
4.2.2.1. Paslanmaz Çelik.....	72
4.2.2.2. Yumuşak Çelik.....	74
4.2.3. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Elde Edilen Eğriler.....	76
4.2.3.1. Paslanmaz Çelik.....	76
4.2.3.2. Yumuşak Çelik.....	89
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	99

KAYNAKLAR.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	106

ÖZET**YUMUŞAK VE PASLANMAZ ÇELİK ELEKTROT YÜZEYLERİNİN
ELEKTROKİMYASAL OLARAK O-TOLUIDİN POLİMERİ İLE
KAPLANMASI VE KOROZYON PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ**

Bu çalışmada, o-toluidin kaplamalar yumuşak ve paslanmaz çelik elektrot yüzeylerine iki farklı tarama hızı (20 ve 50 mV/s) uygulanarak sentezlenmişlerdir. Elektrokimyasal sentezler paslanmaz çelik yüzeyine 0,1 M o-toluidin içeren 0,3 M okzalik asit ve yumuşak çelik yüzeyine 0,1 M o-toluidin içeren 0,2 M sodyum okzalat çözeltileri içerisinde siklik voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Çıplak ve polimer ile kaplı elektrotların korozyon performansları, 0,05 M H₂SO₄ ve 0,1 M HCl çözeltileri içerisinde AC impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve zaman-korozyon potansiyeli (t-E_{kor}) eğrileri kullanılarak araştırılmıştır. Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen poli(o-toluidin) (POT) kaplama başlangıçta korozyon ürünlerinin saldırılarına karşı önemli bir bariyer özellik göstermiştir. Uzun süreler sonunda, paslanmaz çelik elektrot yüzeyine yüksek tarama hızında sentezlenen POT filmin düşük tarama hızında sentezlenen POT filminden daha iyi bir bariyer özellik sergilediği gözlenmiştir. Yumuşak çelik elektrot yüzeyine her iki tarama hızında sentezlenen POT filmlerin başlangıçta daha iyi bir koruyucu etkiye sahip oldukları görülmüştür. Fakat daha uzun periyotlarda elektrolit çözeltisi ile doygunluklarından dolayı bu etkilerini kaybetmişlerdir.

2007, 106 sayfa

Anahtar Kelimeler: Poli(o-toluidin), polianilin, okzalik asit, sodyum okzalat, korozyon, siklik voltametri, AC impedans spektroskopisi, yumuşak ve paslanmaz çelik

ABSTRACT

**THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF O-TOLUIDINE
ON MILD AND STAINLESS STEEL AND INVESTIGATION OF THEIR
CORROSION PERFORMANCES**

In this study, o-toluidine coatings were synthesized on mild and stainless steel electrodes, by applying two different scan rates (20 and 50 mV/s). Electrochemical syntheses were achieved on stainless steel from 0,1 M o-toluidine containing 0,3 M oxalic acid and on mild steel from 0,1 M o-toluidine containing 0,2 M sodium oxalate solutions, by using cyclic voltammetry technique. The corrosion performances of bare and polymer coated electrodes were investigated in 0,05 M H₂SO₄ and 0,1 M HCl solutions, by using AC impedance spectroscopy (EIS), anodic polarization plots and time-corrosion potential ($t-E_{\text{cor}}$) curves. Poly(o-toluidine) (POT) coating on stainless steel electrode could provide a significant barrier property against the attack of corrosive agents, initially. It was shown that the POT film coated on stainless steel electrode at high scan rate exhibited a better barrier property than the POT film coated at low scan rate for long times. It was seen that the POT films synthesized on mild steel electrode at both scan rates appeared to have better protective effect initially, but in longer periods, they lost this properties because of very close to saturation with electrolyte solution.

2007, 106 pages

Keywords: Poly(o-toluidine), polyaniline, oxalic acid, sodium oxalate, corrosion, cyclic voltammetry, AC impedance spectroscopy, mild and stainless steel

ÖNSÖZ

Polimerler ve polimer esaslı malzemeler günlük hayatımıza ve hemen her türden teknolojiye girmiş ve kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır. Öte yandan potansiyel kullanım alanları içerisinde en başta enerji üretimi ve korozyonun önlenmesi gelmektedir. Korozyonun önlenmesine yönelik geçmişte kullanılan ve halen kullanılmakta olan yöntemlerin hemen hepsi ile pratikte, maliyet, yetersiz koruma, farklı sistemlere uygulanabilirliğin mümkün olmaması gibi birçok sorunla karşılaşmaktadır. Bu sebepler, daha ekonomik ve uygulanması kolay, daha uzun koruma sağlayabilecek yöntemler üzerinde araştırma yapmayı zorunlu hale getirmektedir.

Teknikte en çok kullanılan demir ve demir esaslı malzemelerin yüzeyinde uygun bir polimer film oluşturulduğunda korozyon dayanımının önemli ölçüde arttığı bilinmektedir. Ancak oluşturulan polimer filmlerin yüzeye tutunma mekanizması halen tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle mekanizmayı aydınlatmaya yönelik çalışmalar oldukça revaçtadır. Korozyonu önlemeye yönelik çalışmalarda elektrokimyasal olarak en çok kullanılan polimerler polianilin, polipirool ve politiyofendir.

Bu çalışmada da polianilinin bir türevi olan poli(o-toluidin) kullanılmıştır. Elektrokimyasal yolla sentezlenen poli(o-toluidin) kaplamaların korozyonu önleme özellikleri araştırılmıştır.

Yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK'a (M.K.Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Anabilim Dalı), tez konumun belirlenmesinde ve laboratuvar çalışmalarım sırasında her konuda değerli fikir ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a (M.K.Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirme imkanı veren değerli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Kemal SANGÜN'e (M.K.Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Anabilim Dalı) ve M.K.Ü. Fen Bil. Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

POT	Poli(o-toluidin)
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
EM	Emeraldin
LE	Leucomeraldin
PE	Pernigranilin
PEDT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPP	Prolidonpropiyofen
PSS	Poli(stirensülfonat)
p-TSA	p-Toluen Sülfonik Asit
ITO	İndiyum tin oksit
E_{kor}	Korozyon Potansiyeli (Denge Potansiyeli)
R_p	Polarizasyon Direnci
R_{ct}	Yük Transfer Direnci
R_d	Difüz Tabaka Direnci
R_f	Polimer Film Direnci
R_o	Oksit Tabaka Direnci
Z'	Gerçek İmpedans
Z''	Sanal İmpedans
ω	Alternatif Akım Frekansı
f	Frekans
σ	Warburg Sabiti
ICP	Intrinsically Conducting Polymers
LCS	Düşük Karbon Çeliği
SCE	Doymuş Kalomel Elektrotu
LED	Light Emitting Diode
MIC	Mikrobiyolojik Korozyon
CV	Siklik Voltametri
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EKP	Elektrokimyasal Polimerizasyon
EQCM	Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikrobalans
ESR	Elektron Spin Rezonans
FTIR	Fourier Dönüşümlü Infrared
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HPLC	Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi
MALDI-MS	Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon/İyonlaşmalı Kütle Spektrometresi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Ray Difraksiyonu

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Ortama göre malzemenin kullanımı.....	15
Çizelge 1.2. Polimerlerin kronolojik gelişimi.....	20
Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan çeliklerin elementel bileşimleri (%w/w) ve simgeleri.....	57
Çizelge 3.2. Çalışma elektrotları ve simgeleri.....	58
Çizelge 4.1. Çıplak (Fe1), Fe1/POT-Y ve Fe1/POT-D elektrotlarının 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E _{kor} , R _p ve σ değerleri.....	79
Çizelge 4.2. Çıplak (Fe1), Fe1/POT-Y ve Fe1/POT-D elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E _{kor} , R _p ve σ değerleri.....	85
Çizelge 4.3. Çıplak (Fe2), Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotlarının 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E _{kor} ve R _p değerleri.....	91
Çizelge 4.4. Çıplak (Fe2), Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E _{kor} ve R _p değerleri.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Su ve havayla temas eden demir bir levhanın korozyonu.....	10
Şekil 1.2. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik olarak gösterilişi.....	11
Şekil 1.3. Bazı metallerin ve iletken polimerlerin iletkenliklerinin sıra ile gösterimi....	28
Şekil 1.4. Leucomeraldinin dört yükseltgen hali.....	34
Şekil 1.5. Polianilinin kimyasal yapıları.....	36
Şekil 1.6. Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları.....	37
Şekil 1.7. İletken polianilinin oluşum mekanizması.....	40
Şekil 1.8. Halka-yan gruplu polimerler.....	43
Şekil 1.9. N-yan gruplu polimerler.....	44
Şekil 1.10. Poli(o-toluidin)'in homopolimerizasyonu.....	45
Şekil 1.11. POT'un baz ve tuz yapıları. N-N ekseninde halkanın bükülme hareketinden dolayı her benzen üzerinde metil grubunun farklı yerleşim olasılıkları.....	46
Şekil 4.1 Paslanmaz çelik elektrot için 0,3 M okzalik asit (Fe1) ve 0,3 M okzalik asit + 0,1 M o-toluidin (Tarama hızı: Fe1/POT-Y için 50 mV/s, Fe1/POT-D için 20 mV/s) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar.....	61
Şekil 4.2. Fe1 elektrot için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M o-toluidin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltammogramlar. a) Fe1/POT-Y ve b) Fe1/POT-D. Tarama hızı: 50 mV/s.....	63
Şekil 4.3. POT filmin indirgen leucomeraldin ve yükseltgen emeraldin formları.....	64
Şekil 4.4. Yumuşak çelik elektrot için 0,2 M sodyum okzalat (Fe2) ve 0,2 M sodyum okzalat + 0,1 M o-toluidin (Tarama hızı: Fe2/POT-Y için 50 mV/s, Fe2/POT-D için 20 mV/s) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar.....	65
Şekil 4.5. Fe2 elektrotu için 0,2 M sodyum okzalat + 0,1 M o-toluidin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltammogramlar. a) Fe2/POT-Y, 50 mV/s (26 döngü) b) Fe2/POT-D, 20 mV/s (10 döngü).....	67

Şekil 4.6. Fe1 (□), Fe1/POT-Y (◇) ve Fe1/POT-D (Δ) elektrotların a) 0,05 M H ₂ SO ₄ ve b) 0,1 M HCl çözeltilerinde korozyon potansiyellerinin zamanla değişimi.....	69
Şekil 4.7. Fe2 (□), Fe2/POT-Y (◇) ve Fe2/POT-D (Δ) elektrotların a) 0,05 M H ₂ SO ₄ ve b) 0,1 M HCl çözeltilerinde korozyon potansiyellerinin zamanla değişimi.....	71
Şekil 4.8. Fe1 (2s), Fe1/POT-Y (240s) ve Fe1/POT-D (240s) elektrotlarının 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s.....	73
Şekil 4.9. Fe1 (2s), Fe1/POT-Y (240s) ve Fe1/POT-D (240s) elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltilisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s.....	74
Şekil 4.10. Fe2, Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotlarının 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s.....	75
Şekil 4.11. Fe2 (2s), Fe2/POT-Y (96s) ve Fe2/POT-D (96s) elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltilisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s.....	76
Şekil 4.12. Kaplamasız Fe1 elektrotu için 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde 2 saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	77
Şekil 4.13. Fe1/POT-Y elektrotu için 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	81
Şekil 4.14. Fe1/POT-D elektrotu için 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	82
Şekil 4.15. Kaplamasız Fe1 elektrotu için 0,1 M HCl çözeltilisinde 2 saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	83
Şekil 4.16. Fe1/POT-Y elektrotu için 0,1 M HCl çözeltilisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	87
Şekil 4.17. Fe1/POT-D elektrotu için 0,1 M HCl çözeltilisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	88

Şekil 4.18. Kaplamasız Fe ₂ elektrotu için 24 saat sonunda 0,05 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	89
Şekil 4.19. Fe ₂ /POT-Y elektrotu için 0,05 H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	92
Şekil 4.20. Fe ₂ /POT-D elektrotu için 0,05 H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	93
Şekil 4.21. Kaplamasız Fe ₂ elektrotu için 24 saat sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	94
Şekil 4.22. Fe ₂ /POT-Y elektrotu için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	97
Şekil 4.23. Fe ₂ /POT-D elektrotu için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	98

1. GİRİŞ

1.1. Korozyon

1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Oluşumu

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 eğilimindedirler. Doğada mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği yani en kararlı halinde bulunurlar. Bu mineraller özel metalurjik 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 dönüşmek isterler. Bu sebeple korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Örneğin; demir, yağmur sularının etkisi ile pas haline dönüşür. Eğer pas analiz edilecek olursa onun demirin değişik değerlikli oksitleri olduğu görülür. Paslanma ile demir yeniden asıl kendi doğal haline dönüşmüştür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir. Tunç, pirinç, paslanmaz çelik, çinko ve alüminyum koruma olmaksızın uzun süre dayanacakları umulan kullanım koşulları altında çok yavaş bir korozyona uğrarlar.

Korozyon reaksiyonunun yürütücü kuvveti, reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji yani serbest entalpi azalışıdır. Termodinamik olarak, bir reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için, reaksiyonun serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gerekir ($\Delta G < 0$).

Buna göre herhangi bir metalin belli bir ortamda korozyona uğrayıp uğramayacağı, serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir. Eğer serbest entalpi değişiminin işareti pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Bunun tersi, yani serbest entalpi değişiminin negatif olması, korozyon olayının olabileceğini gösterir. Ancak bazı hallerde metalin termodinamik açıdan korozyona uğraması beklendiği halde, pratikte reaksiyonun

yürümediği veya önemsiz derecede yavaş yürümekte olduğu görülür. Bu durum kabuk oluşumu ve pasifleşme gibi sebeplerle reaksiyon hızının azalmasından kaynaklanır. Birçok metalin korozyon hızı, pasifleşme sebebiyle, pratikte önemsenebilecek 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.

1.1.2. Korozyonun Önemi

Korozyon, metalik malzeme kullanılan her alanda beklenen doğal bir olaydır. Sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok 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.

Günümüzde korozyon kontrolü çok önemli bir konu olduğu halde pratikte yeteri kadar üzerinde durulmamaktadır. Bununla birlikte korozyon endüstriyel yatırım ve üretim maliyetlerini etkileyen en önemli faktördür. Korozyon nedeni ile ülkeler malzeme, enerji, emek ve bilgi kaybına uğramaktadırlar. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gerekir. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar beş maddede toplanabilir:

- **Tesisin servis dışı kalması**

Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim durabilir. 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 varılmaya 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.

1.1.3. Korozyonun Kimyası

Ortamın metaller üzerine etkisi kimyasal ve elektrokimyasal yollardan biri veya her ikisi ile olur. Kimyasal korozyon, metallerin yüksek sıcaklıkta çeşitli maddelerin etkisi altında kalmasıyla meydana gelir. Kimyasal korozyonun insanoğlunun etkinlik gösterdiği bütün alanlara uzanan bir önemi vardır. Örneğin, bir demircinin yüksek sıcaklıkta döverek işlediği demirin pul pul dökülmesi havadaki oksijenin etkisiyle oluşan bir korozyondur. Elektrokimyasal korozyon ise düşük sıcaklıklarda da olabildiği için çok daha yaygın olarak görülmektedir. Bir metal veya metal alaşımı elektriksel iletkenliğe sahip bir sıvı (bir elektrolit) ile temasa girerse elektrokimyasal korozyon kendini gösterir. Demir atomlarının oksidasyonu sonucu çeliğin zayıflaması elektrokimyasal korozyonun iyi bilinen bir örneğidir. Elektrokimyasal korozyonun başlayabilmesi için metalin yüzeyinde ince bir sıvı katmanının bulunması yeterlidir. Metalin yapısı her noktada aynı olmadığı, içinde az da olsa yabancı maddeler bulunduğu ve bunların dağılımı düzgün olmadığı için, yüzeyin farklı noktalarının sıvı katmanıyla oluşturduğu ara yüzlerdeki elektriklenmeler de farklı olur. Bu farklılık, sıvı katmanının özelliğinin katman boyunca aynı olmamasından da doğabilir. Sonuç olarak, metal yüzeyinde yan yana, farklı potansiyellere sahip minicik elektrotlar meydana gelir. Metal üzerinden elektriksel olarak bağlanan bu elektrotların ara yüzlerinde elektrokimyasal olaylar oluşur. Bu olaylarda elektrot metali çözeltiliye geçebilir veya yeniden oluşabilir. Bu durum, metalin yüzeyindeki elektrotların birbirine bağlanarak birçok pil oluşturduğunu gösterir. Bu pillerdeki elektrotlar farklı türden olabileceği gibi aynı türden ama derişimleri farklı elektrotlar da olabilir. Bu son durumda derişim pillerinin söz konusu olacağı açıktır. (ZEREN, 1997).

Metallerin asitte çözünmesi olayı bir kimyasal korozyon gibi görünür ama, bunu elektrokimyasal korozyon olarak düşünmek daha doğrudur. Örnek olarak çinkonun asitte çözünmesi olayı incelenirse tepkime denklemi,



şeklinde olur. Olay toplam olarak bu şekilde sonuçlanmaktadır ama, olayın yürüyüşü değişiktir. Metalik çinko asit çözeltilisine daldırılınca bir kısım çinko atomları elektronlarını metalin üzerinde bırakarak Zn^{+2} halinde çözeltiliye geçer. Geçiş bir denge kuruluncaya kadar sürer. Böylece metal eksi olarak yüklenir ve ara yüzde bir elektrikli

çift katman oluşur. Eksi katman, çözeltildeki Zn^{+2} iyonlarını da H^+ iyonlarını da kendine çeker. Elektrot potansiyeli yeterince yüksek ise hidrojen iyonları ara yüzden elektron alarak yüksüzleşir. Hidrojen iyonlarının eksilmesiyle bozulan denge potansiyelini yeniden sağlamak için yeni çinko iyonları metal fazından çözeltiliye geçer. Buradan anlaşılacağı üzere, asit çözeltilisine çinko daldırıldığı zaman birbirine bağlı farklı iki olay aynı zamanda olmaktadır:



Bu nedenle, çinkonun asit çözeltilisinde kendiliğinden çözünme olayını hidrojenle ile çinkonun yer değiştirmesiyle sonuçlanan bir kimyasal tepkime gibi görmek doğru değildir. (ZEREN, 1997).

Korozyon metal yüzeyindeki elektron alışverişiyle oluşmaktadır. Ama bunun için ille de, yukarıdaki gibi hidrojen iyonlarının varlığı olması gerekmez. Elektron alabilen herhangi bir yükseltgen aynı olayı meydana getirebilir. Örneğin, metale değen çözeltilde hava oksijeninin bulunması metalin çözünme hızını, hidrojen iyonları olmasa da, çok artırır. Bu durumda, metalin yüzeyinde,



tepkimesi olur. Bu tepkimenin indirgenme potansiyeli hidrojen iyonlarının indirgenme potansiyelinden de büyüktür. Metallerin böylece yükseltgenerek çözünmeleri olayı (anodik çözünme) özel bir korozyon çeşididir. Metalin yüzeyinde biriken elektronların katoda doğru hareketi tersine bir akım oluşturarak (metali katot haline getirerek) engellenirse, bu korozyonun durdurulabileceği açıktır. (ZEREN, 1997).

1.1.4. Korozyon Çeşitleri

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

- **Genel korozyon**

Metal yüzeyinin her noktasında aynı hızla yürüyen korozyon çeşididir. Normal olarak korozyon olayının bu şekilde yürümesi beklenir. Genel korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı derecede incelir.

- **Çukur korozyonu**

Metal yüzeyinin bazı noktalarında çukur oluşturarak meydana gelen korozyon türüdür. Bu tip korozyon olayında 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.

- **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.

- **Çatlak (Aralık) korozyonu**

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltilinin 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.

- **Filiform (İplik) korozyonu**

Metal yüzeyinde bulunan boya veya kaplama tabakası altında yürüyen bir korozyon olayıdır. Filiform korozyonu, çatlak korozyonunun bir türü olarak kabul edilebilir. İplik biçimindeki korozyon metallerin metalik özelliklerini değiştirmez. Onları parçalamaz ya da zayıflatmaz ama yüzeyin görünüşüne etkir. İplik biçimindeki korozyonlar kalay, gümüş, altın, fosfat, emaye ve lakla kaplanmış çelik, magnezyum ve alüminyum yüzeylerinde gözlenir.

- **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.

- **Seçimli korozyon**

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

- **Taneler arası korozyon**

Bir metalin kristal yapısında tanelerin sınır çizgisi boyunca meydana gelen korozyona taneler arası korozyon denir. Taneler arası korozyonun en tipik örneği paslanmaz çeliklerde görülür.

- **Erozyonlu korozyon**

Metallerin çarpma, sürtünme, gerilme gibi fiziki nedenlerle bozunmalarına erozyon denir. 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 değiştiriciler 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**

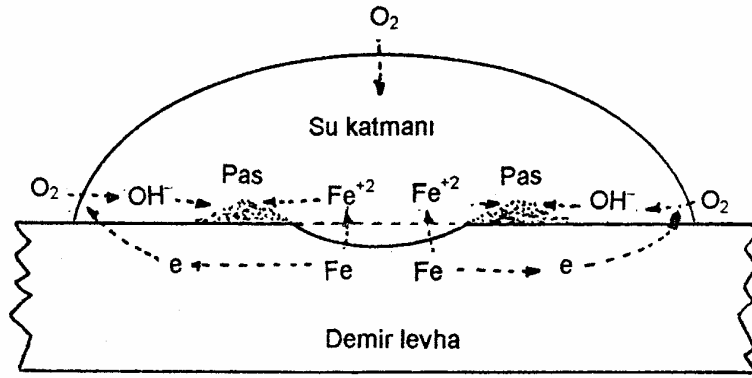
Doğru akım ile çalışan raylı taşıt araçları, doğru akım taşıyan yüksek voltajlı elektrik hatları ve kaynak makineleri zemin içine kaçak akım yayarlar. Bu kaçak akımlar çevrede bulunan metalik yapılara girerek korozyona neden olurlar. Örneğin bir yeraltı tren hattına paralel giden boru hattında kaçak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

- **Mikrobiyolojik korozyon**

MIC (mikrobiyolojik etkiden kaynaklanan korozyon veya mikrobiyolojik korozyon), mikroplar, bakteriler ve mantarlar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyondur. Yüz yılı aşkın bir süre önce ortaya çıkarılan MIC'in, modern endüstriyel sistemler için ciddi bir problem olduğunun farkına son otuz yılda varılmıştır. 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.

1.1.5. Demirin Korozyonu

Şekil 1.1'de üzerinde su damlacığı bulunan demir bir levha görülmektedir. Damlacık havaya değmekte ve dolayısıyla havadaki oksijen suyun içinde çözünebilmektedir. Damlacığın havayla doğrudan temas eden üst kısımlarında oksijen derişiminin daha büyük olacağı açıktır. Yani damlacığın kenarlarına rastlayan metal, daha derişik bir oksijen çözeltilisiyle kaplanmıştır. Damlacığın iç kısımlarında ise daha az oksijen vardır. Çünkü bu bölgenin havayla doğrudan teması yoktur. Böylece, damlacığın bulunduğu bölgede küçük bir derişim pili oluşur. Damlacığın kenarları katot bölgesidir (O_2 derişimi büyük). Merkezi ise anot bölgesidir. Bu derişim pilinde iki elektrot da demir ile oksijen çözeltilisinden oluşmuştur.



Şekil 1.1. Su ve havayla temas eden demir bir levhanın korozyonu (ZEREN, 1997)

Oksijenin standart indirgenme potansiyeli demirinkinden büyüktür. Öyleyse, oksijen indirgenecek, demir yükseltgenecektir. Fakat indirgenmenin hangi elektrotta olacağı oksijenin derişimine bağlıdır. 1.4 nolu oksijenin indirgenme tepkimesine göre, oksijen elektrotun indirgenme potansiyeli,

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{a_{\text{OH}^-}^4}{P_{\text{O}_2}} \quad (1.5)$$

bağıntısına göre değişir. Bu bağıntıya göre, oksijen miktarı (P_{O_2}) büyük ise elektrot potansiyeli daha büyük olur. Yani, damlacığın kenarlarındaki oksijenin indirgenme eğilimi daha fazladır. Damlacığın kenarları bu yüzden katot görevi yapmaktadır. Damlacığın merkezi ise anottur ve burada Fe yükseltgenerek Fe^{+2} halinde çözeltilmeye geçer. Serbest kalan elektronlar ise metalin üzerinden katot bölgesine giderek oksijeni indirger ve OH^- iyonları oluşur. Çözeltideki Fe^{+2} iyonları katoda doğru hareket ederken OH^- iyonları anoda doğru gelir. Bu iki iyon arada bir yerde rastlaşıp birleşerek, önce $\text{Fe}(\text{OH})_2$ çökeleğini, sonra onun da yükseltgenmesiyle pas denilen bileşiği oluşturur:

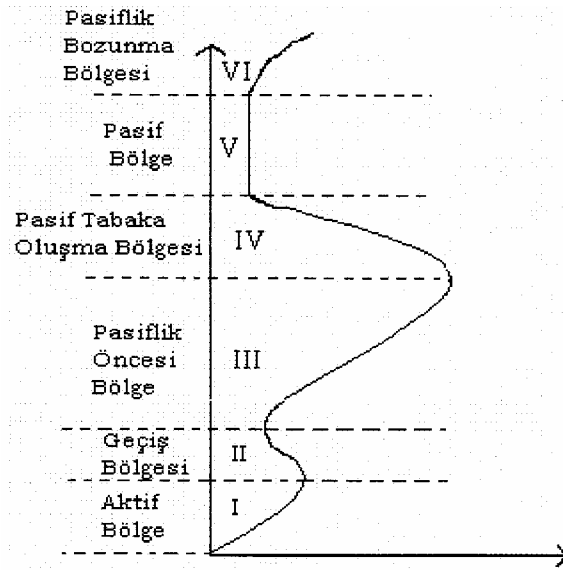


Buna göre, demirin paslanması için suyun ve oksijenin birlikte bulunması gereklidir. Kuru tutulan bir demir parçası oksijenle temas etmekle paslanmaz. Tersine, içinde oksijen bulunmayan suyla temas eden demir de paslanmaz. Bu nedenle, sanayide,

kazanlardaki korozyonu önlemek için, sudaki havanın uzaklaştırılması yöntemine başvurulur. (ZEREN, 1997).

1.1.5.1. Demirin Sülfatlı Çözeltilerdeki Korozyonu

Saf demirin zayıf asidik ortamda ($4 < \text{pH} < 6$) sülfatlı çözelti içindeki anodik çözünme eğrisi şematik olarak Şekil 1.2’de gösterilmiştir (ERBİL ve LORENZ, 1978).



Şekil 1.2. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik olarak gösterilişi

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeler içermeyen çözeltiler içinde demirin akım-potansiyel eğrisi altı bölgeden oluşmaktadır. Bunlar şöyle sıralanabilir.

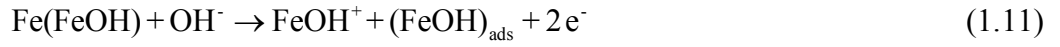
1) Aktif Çözünme Bölgesi: Korozyon potansiyelinden başlayıp I. akım maksimumuna kadar sürmektedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler;



Bu aşamadan sonra tepkime katalizlenmemiş bir mekanizma üzerinden yürürse;



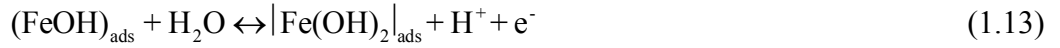
(1.8) tepkimesinden sonra olay katalizlenmiş mekanizma üzerinden yürürse;



(1.9) ve (1.11) tepkimeleri yavaşlatır ve hızı bunlar belirler. FeOH^+ iyonu oluştuktan sonra asitli bir ortamda aşağıdaki tepkimeye göre Fe^{+2} iyonları oluşur ve demir çözeltiye geçer.



2. Geçiş Bölgesi: I. akım maksimumundan akımın tekrar artmaya başlamasına kadar olan bölgedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler;



(1.13) ve (1.14) tepkimelerine göre oluşan FeOH^+ yine asitli ortamda Fe^{+2} iyonlarına dönüşebilir. (1.14) tepkimesi yavaş olup hız belirleyen basamaktır. Bu tepkimede yer alan A^- elektrolit içinde mevcut bir anyonu temsil etmektedir ve tüm potansiyel boyunca mekanizmayı değiştirmeksizin adsorplanmaktadır.

3. Pasiflik Öncesi Bölge: Geçiş bölgesi bitiminden metalin pasifleşmeye başladığı II. akım maksimumuna kadar olan bölgedir. Tepkimeleri:



Geçiş bölgesinde yüzeyde adsorplanan Fe(OH)_2 pasiflik öncesi bölgede yavaş bir hızla FeOH^+ 'ya dönüşürken daha hızlı bir tepkime ile Fe(OH)_3 halinde metale bitişik bir oksit fazı oluşturmaktadır. Oksit fazını oluşturan $\text{Fe}_k |\text{Fe(OH)}_3|$ 'ün de Langmuir adsorpsiyon koşullarında adsorplandığı ve yüzeyi kapatma kesrinin $\theta_{\text{Fe}_k |\text{Fe(OH)}_3|} \rightarrow 1$ dolayında olduğu varsayılmaktadır. Metal yüzeyinde Fe(OH)_3 'ün oksit fazını oluşturması yüzeyin pasifleşmeye başladığını gösterir. $\theta_{\text{Fe}_k |\text{Fe(OH)}_3|}$ 1'e yaklaştıkça akım küçülmeye başlar.

4. Pasif Tabaka Oluşma Bölgesi: II. akım maksimumundan metalin tamamen pasifleşmesine kadar olan bölgedir. (1.16) tepkimesiyle oluşan oksit fazı yüzeyi kapatıcı bir yapı kazanır. Düzgün bir örgü oluşturmamış oksitler bozularak yeniden bir örgü

oluşturmaya çalışır. Oksitlerin böyle bozulup yeniden oluşması sırasında akım büyüklüğünde değişimler gözlenir. Aynı bir potansiyelde akım salınımları olabilir.

5. Pasif Bölge: Akımın en düşük düzeyde olduğu ve metal yüzeyinin tamamen oksitle kaplı bulunduğu bölgedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler:



Kaplanma kesri 1'e eşit olan metal yüzeyinde oksit fazındaki $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1.17) ve (1.18) tepkimeleriyle suyunu vererek, pasif bölgede bilinen $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ve Fe_3O_4 oluşmaktadır.

6. Pasiflik Bozulma Bölgesi: Yüzeydeki oksit tabakasının bozulmaya başladığı ve oksijen çıkışının gözleendiği bölgedir. Yüzeydeki pasif tabaka bozulmaya başlar ve oksijen çıkışı gözlenir. Pasif tabakanın bozulmaya başladığı potansiyelde, oksit katmanının tüm yüzeyde birden parçalanması düşünülemez. Bozulmalar belirli noktalardan başlayacaktır. Bozulmaların başladığı noktalarda çukur oluşması gözlenir. Bu nedenle, bozulmaların başladığı potansiyele çukur oluşma potansiyeli de denmektedir.

1.1.5.2. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu

Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar olduğunda tepkime kinetiği çoğunlukla değişmektedir. Özellikle Cl^- ve F^- gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır. Cl^- iyonları çoğu metal/ortam koşullarında korozyonu artırıcıdır. Asitli ortamlarda ve yüksek Cl^- derişimlerinde ($C_{\text{Cl}^-} = 5\text{M}$) demirin çözünmesinin aşağıda verilen iki ayrı mekanizmaya göre olabileceği ileri sürülmektedir.

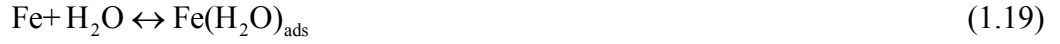
1. Ara ürünlerin Langmuir koşullarında adsorplandığı ve adsorpsiyon enerjisine gerek olmadığı varsayımına dayanan çözünme mekanizması:





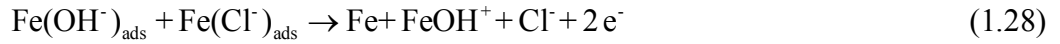
(1.21) denkleminde oluşan $\text{FeCl}^+ \cdot \text{H}^+$ ara ürünün Langmuir izotermine göre adsorplandığı kabul edilmektedir.

2. Ara ürünlerin Temkin koşullarında adsorplandığı, yani adsorpsiyon enerjisine gereksinim olduğu varsayımına dayanan çözünme mekanizması:



Burada 1.24 denkleminde oluşan FeCl_{ads} ara ürünün Temkin izotermine uyarak adsorplandığı kabul edilmektedir.

3. Cl^- derişiminin yeterince yüksek olmadığı ortamlarda demirin çözünme mekanizmasının biraz daha farklı olarak aşağıdaki gibi olacağı öngörülmektedir.



Görüldüğü gibi Şekil 1.2'nin bölgelerini açıklarken, pasif bölgede olduğu kabul edilen Fe_2O_3 , Fe_3O_4 gibi ürünlere klorürlü ortamlarda rastlanmamaktadır. Klorürlü ortamlarda demirin pasifleşmesi çok zordur. Özellikle yüksek klorür derişimlerinde pasifleşme olanaksız olduğu için mekanizma verilirken daha çok aktif çözünme bölgesi dikkate alınmaktadır.

1.1.6. Korozyonu Önleme Teknikleri

Korozyon kayıplarını mümkün olduğunca azaltmak amacıyla aşağıda verilen çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

1.1.6.1. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge 1.1’de hangi koroziv ortamlarda hangi malzemenin kullanılabileceği özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. Ortama göre malzemenin kullanımı

Metal	Koroziv Ortam
Paslanmaz Çelik	Nitrik Asit
Nikel ve Nikel Alaşımları	Kostik
Monel	Tuz Asidi
Hastelloylar	Sıcak Tuz Asidi
Kurşun	Sulu Sülfürik Asit
Alüminyum	Hava
Kalay	Damıtık Su
Titan	Sıcak Kuvvetli Oksitleyici Çözeltiler
Tantal	En Dayanımlı
Çelik	Derişik Sülfürik Asit

1.1.6.2. Ortamın Değiştirilmesi

Ortamın değiştirilmesi kapsamında; sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi sayılabilir.

1.1.6.3. Tasarım

Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı dayanım da düşünölmelidir. Bütün durumlarda bir bileşenin dizaynı malzemenin yapısına dayanmalıdır.

1.1.6.4. İnhibitör Kullanımı

Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

1.1.6.5. Kaplamalar

1.1.6.5.1. Metalik Kaplamalar

- Elektrolizle kaplama
- Kaplanacak metalden daha soy bir metal ile kaplama (nikel, krom ve akımsız krom kaplama gibi)
 - Katodik koruma sağlayan koruyucu kaplama (çinko kaplama, çinko bakımından zengin boyalar, alüminyum kaplama)
 - Bazı metal kaplama yöntemleri (püskürtme, giydirme, buhar çöktürülmesi ve difüzyon)

1.1.6.5.2. İnorganik Kaplamalar

- Emaye

1.1.6.5.3. Kimyasal Dönüşüm İle Kaplama

- Anodik işlem
- Fosfatlaştırma
- Kromatlaştırma

1.1.6.5.4. Organik Kaplamalar

Bu tip kaplama metal ve çevresi arasında oldukça ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak ve benzer kaplamalar kuşkusuz büyük yapılardaki birçok metali korozyona karşı savaşta diğer yöntemlerden daha iyi korur.

1.1.6.6. Anodik Koruma

Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif-pasif geçişi gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metal pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak olanaklıdır.

1.1.6.7. Katodik Koruma

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır. Bundan da öteye zemin, su ve deniz suyu gibi değiştirilmesi veya korozyonunu sınırlama işlemine genellikle olanak bulunamayan ortamlarda, geniş yüzeyli çelik yapılar (zemine ve suya terk edilen çelik boru hatları, depolar, deniz taşıma araçları, su veya zemine gömülü köprü ayakları vb.) korozyona karşı korumak için alternatifsiz bir yöntemdir. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Katodik koruma, bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması

gerekmaz. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır.

Galvanik anotlu, katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur.

Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb-Ag, Ti bazlı anotlar kullanılır.

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. birçok metalik yapı katodik olarak korunmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı petrol ve doğal gaz boru hatlarının emniyetle işletilebilmesi ancak katodik koruma yapılarak mümkün olabilmektedir.

1.2. Polimer Kimyası

1.2.1. Genel Bilgiler

Polimerler, monomer denilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları iri moleküllerdir. Polimerlere bazen “yüksek moleküllü bileşikler” ya da “makromoleküller” de denir. Bu polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olması ile ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüz binlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir (BASAN, 2001).

Polimerler, çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve aliminyum oksitten ibarettir. Kuvars ve dağ kristali olarak bilinen Ametist silisyum-4-oksitten meydana gelmiş doğal inorganik polimerlerdir. Elmas ve grafit de saf karbondan oluşmuş olan diğer inorganik polimerlere birer örnektir. (BASAN, 2001).

Polimerlerin fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromolekülün dönme yeteneği vb. diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek molekül kütleli uzun zincirlerden oluşan polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük moleküllü bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahiptirler. Çözücülerde zor çözünmeleri ve küçük molekül kütleli bileşikler için temel saflaştırma yöntemleri olarak kullanılan damıtma ve kristalleştirme

yöntemlerinin polimerlerin saflaştırılmasında kullanılmaması da polimerlerin büyük molekül kütlelerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

1.2.2. Tarihsel Gelişim

Çok sayıda doğal ve yapay polimerin farklı özelliklerinin ve onların verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur. İlk zamanlar, organik kimyanın bir parçası olarak şekillenen polimer kimyası XX. yüzyılın yirmili otuzlu yıllarında bağımsız bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Bu zamana kadar var olan denel sonuçların klasik kimya düşüncesine göre yorumlanması bir kargaşaya yol açmıştır. Bu kargaşayı ortadan kaldırmak amacıyla yapılan tartışmalar, kolloid kavramını ortaya çıkarmıştır. Bu kurama dayanarak bilim adamları, çözeltileri büyük viskozitelere sahip olduğu için, polimerleri kolloidal tanecikler ile karıştırmışlar ve büyük bir hataya düşmüşlerdir. O zamanlar, aslında polimer olan ancak yanlışlıkla kolloidal tanecikler olarak değerlendirilen bu tür maddelerin yapısı hakkında iki farklı fikir çarpışıyordu. K. Mayer ve G. Mark bu maddelerin sert molekül destelerinden meydana gelmiş miseller olduğunu iddia ediyorlardı. G. Staudinger ise bu maddelerin hiç bir moleküler birleşmeye (assosyasyona) girmeyen çok büyük moleküllerden meydana geldiği savını ileri sürüyordu. Ancak bu zincirlerin nasıl sonlandığı konusu, dolayısıyla uç grupların niteliği o an için açıklanamıyordu. Nihayet, 1920'lerde G. Staudinger büyük çabalar sonucu polimerin dev moleküllerden meydana geldiğini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. Bazı kusurlarının olmasına rağmen o zaman ileri sürülen bu kuramsal görüşler polimer kimyasının gelişmesinde çok önemli rol oynamışlardır. Flory 1937'de uzun zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Böylece, uzun zincirli molekül uçlarının normal doymuş valans yapılarından meydana geldiği de açığa çıkmıştır. Bu çalışmalar sayesinde, makromolekül kuramının gelişmesini uzun süre engelleyen uç grup sorunu da çözülmüştür. Aslında makromolekül kavramının kabul edilmesinde çekilen zorlukların diğer bir kaynağı da uzun zincirli moleküllerin uç gruplarını belirlemede kullanılan kimyasal yöntemlerin başarısız olmasıdır. Daha sonra Price, Joyce ve Bevington tarafından uç grupların varlığı ve doğası daha geliştirilmiş kimyasal yöntemler ile incelenmiştir (BASAN, 2001).

Polimerlerin çağdaş oluşum kuramının meydana gelmesinde yeni polimer sentez yöntemlerinin geliştirilmesinin de önemli rolü olmuştur. 1930'larda ilk kez S. L. Lebedev Rusya'da sentetik kauçuğu; W. Carothers ise ABD'de poliamidin ilk örneklerini sentezlemişlerdir. N. Semyonev, G. Shultz polimerlerin temel sentez yöntemlerinden biri olan zincir polimerleşmesinin kuramsal yasalarını ortaya çıkarmışlardır. Polimerlerin diğer bir sentez yöntemi olan basamaklı polimerleşme tepkimelerinin incelenmesinde ise W. Carothers'ın V. V. Korshak'ın ve Marvel'in büyük hizmetleri olmuştur. Staudinger, polimerlerin molekül kütlelerinin belirlenmesinde çözelti viskozitesi gibi bir fiziksel özelliğin kullanılabileceğini ve sentetik polimerlerin polidispers olduğunu ilk kez göstermiştir. Bundan sonra 1935 yılında, Lansing denel olarak elde edilebilen değişik ortalama molekül kütlelerini birbirinden ayırarak onlara bugünkü anlamını vermiştir. Alman bilim adamı K. Zeigler ve İtalyan bilim adamı J. Natta 1953-1954 yıllarında fiziko-mekanik özellikleri daha yüksek olan uzaysal-düzenli (stereoregular) polimerlerin sentez yöntemlerini geliştirmişlerdir. Fisher, Todd, Watson ve Kreak tarafından proteinlerin ve nükleik asitlerin yapılarının incelenmesi ve onlardan bazılarının sentezlenmesi polimer kimyasına yeni ufuklar açmıştır (BASAN, 2001).

Bu gelişmeler sayesinde, çok kısa bir süre içinde polimer kimyası çok büyük bir gelişme göstererek XX. yüzyılın en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bir bilim alanına dönüşmüştür. Polimer kimyasında sağlanan bu hızlı gelişme kronolojik olarak şu şekilde özetlenebilir.

Çizelge 1.2. Polimerlerin kronolojik gelişimi

1828	Kauçuğun tekrarlanan birim formülünün belirlenmesi
1838	Nitro selülozun keşfi
1839	Goodyear'ın vulkanizasyonu bulması. Stirenin polimerleştirilmesi
1846	Schönbein tarafından Selülozun nitrolanması
1850	Sert bir kauçuk olan ebonitin keşfi
1860	Bozunma ürünlerinden izoprenin ayrılması, poli (etilen glikol)'ün keşfi
1865	Selüloz asetatın keşfi
1870	Hyatt tarafından Nitro selülozun ilk ticari üretimine başlanması
1879	İzoprenin polimerleştirilmesi

Çizelge 1.2. (Devam) Polimerlerin kronolojik gelişimi

1880	Rault ve Van't Hoff yasalarının bulunması, Metakrilik asitin polimerleştirilmesi
1889	Chardonnet tarafından selülozik liflerin rejenerasyonu
1900	Selüloz asetatın ve polistirenin ilk ticari kullanımı
1907	Fenolik reçinelerin ilk üretimi
1920	Staudinger'in makromoleküllerin varlığını kanıtlaması Vinil asetat vinil klorür reçinesinin ilk üretimi
1921	Charoters'in makromoleküllerin varlığını destekleyici ilk nicel sonuçları elde etmesi
1928	Staudinger'in sentetik polimerlerdeki polidispersiteyi keşfi
1930	Staudinger tarafından polimerlerin molekül kütlelerinin belirlenmesinde bir fiziksel özellik olan çözelti viskozitesinin ilk kez kullanılması
1935	Lansing'in ilk kez farklı ortalama molekül kütlelerini tanımlaması
1937	Flory tarafından uzun zincir polimerleşmesinin tepkime mekanizmasının ve doğrusal polimerlerde dallanma mekanizmasının açıklanması
1939- 1945	Debye tarafından polimer çözeltilerindeki ışık saçılmasının keşfi Flory'nin polimer çözeltilerinin viskozitesi üzerine çalışmaları Harkins tarafından emülsiyon polimerleşme kuramının önerilmesi
1950'ler	Ziegler tarafından koordinasyon kompleks polimerleşmesi Natta tarafından polimerlerdeki taktisitenin tanımlanması Swarc tarafından canlı polimerlerin sentezi Keller ve Till tarafından polietilende tek kristalin ilk kez belirlenmesi
1960'lar	NMR'ın polimer yapı analizinde kullanımı Moore tarafından GPC ile polimerlerin molekül kütle dağılımının belirlenmesi DSC'nin polimer analizinde ilk kez kullanımı Marvel tarafından Polibenzimidazolların sentezi
1970'ler	Polimerlerde ağ yapıların keşfi HPLC'nin polimer analizinde ilk kez kullanımı

1.2.3. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu nedenle yalıtım maddeleri olarak kullanılırlardı. Az miktarda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlerdeki bu durum, matrikste zayıfça bağlı olan protonlarla açıklanmaktadır. Son yıllarda polimerik sistemlerin iyonik iletkenlik özelliklerinden yararlanmaya yönelik çalışmalar çoğalmıştır. İyonik iletkenliğe sahip polimerlerin termodinamik ve kinetik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, polimer elektrolitlerin ve polielektrotların, yakıt pilleri, sensörler gibi elektrokimyasal sistemlerde ve katı fazlar elektrokimyasal cihazların gelişimine yol açmıştır.

1970'li yıllarda, şaşırtıcı bir gelişme olarak, kısmen oksitlenmiş (okside olmuş), yüksek iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türü keşfedildi. Bu yeni materyallerin hazırlanmasında ve karakterize edilmelerinde elektrokimyanın ve elektrokimyacıların önemli bir rolü vardır. Bu materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif ve elektronik iletkenliğe sahip polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama araştırmaları halen elektrokimyada en çok çalışılan konulardandır. Bu yoğun ilgi için en az iki temel nedenden söz edilebilir. Birincisi, bu sistemlerin davranışları üzerine odaklanan bilim adamlarının; iletken polimerik materyallerin redoks reaksiyonları sırasında meydana gelen yük taşınmasının ve yük transfer mekanizmasını anlamaya yönelik merakları idi. İkincisi ise enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensörler, elektrokromik ekranlar, mikro sistem teknolojileri, elektronik cihazlar, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi gibi alanlarda çok geniş bir uygulama potansiyelinin fark edilmiş olmasıdır. Son yıllarda polimer matriksin içerisinde yük taşınmasının temel esasları anlaşılmıştır. Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşirken iletken polimerler olarak adlandırılan yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film

ve levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketlenme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar (SAÇAK, 2004).

1.2.4. Elektronik İletken Polimerler

1.2.4.1. Elektronik İletken Polimerlerin Sentezi ve Yapısı

Polimerler kimyasal veya elektrokimyasal tekniklerden birisi ile sentezlenebilirler. Redoks polimerlerinin büyük çoğunluğu kimyasal yöntemle sentezlenirler. Polimer film elektrotlar hazırlanırken, elektrokimyasal yönden aktif gruplar, polimer yapı zincirinin içinde oluşturulabilirler ya da zincire dışarıdan bağlanırlar ya da polimerizasyon işlemi yapılırken polimer fazının içine yerleştirilebilir veya kaplama işlemi yapıldıktan sonra polimer ağı içerisine yerleştirilebilirler. Bu son uygulama iyon-değişim polimerler için tipik bir yöntemdir. Pek çok değişik sentez yaklaşımı vardır. Aslında sentetik polimer kimyasının hemen hemen tüm olanakları amaca uygun olarak değiştirilip kullanılabilir. Araştırmacıların ilgisini en çok ucuz, basit aromatik benzoid ya da nonbenzoid (anilin ve o-fenildiamin gibi aminler) ve heterosiklik bileşiklerin (pirol, tiyofen, indol, azinler) elektrokimyasal polimerizasyonu çekmiştir. Tepkime genellikle yükseltgenme polimerizasyonlarıdır. Pirolün $Fe(ClO_4)_3$ ile kimyasal olarak yükseltgenmesi ile iletken polipirolün eldesinde olduğu gibi kimyasal yükseltgenmeden de yararlanılabilir. Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabaka bir sensör, mikroteknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Çünkü yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasının takip edilebilmesini sağlar ve bu durum kaliteli bir film elde etmek için birinci şarttır. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden ürün de aynı bölgede birikir

ve bu sayede ürünün istenen noktada oluşması sağlanabilmektedir. Çok fazla miktarda polimer üretimine ihtiyaç varsa, kimyasal sentezin kullanımı daha uygundur. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler okside durumda yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştiği çözültiden bazı iyonları içerir. Polimerin oksidasyon basamağı elektrokimyasal olarak kolayca değiştirilebilir. Öte yandan polimerle etkileşen çözültinin ya da temas halindeki gazın bileşiminin değişmesi iletkenliğin değişmesine yol açabilir. Örneğin, çözültinin pH'nın yükselmesi ya da gaz fazında NH_3 gibi bir elektron verici molekülün bulunması polianilin (PANI) ya da polipirol (PPy) filmlerinin iletkenliğinin değişmesine yol açar. Diğer bazı kimyasal reaksiyonlarla da yapının ve iletkenliğinin değişmesi sağlanabilir (INZELT ve ark., 2000).

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Görülmüştür ki, film oluşumunun kimyasal mekanizması ve kinetiği iletken bir yüzeyde gerçekleşmektedir. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte, hemen hepsi için ilk basamağın bir katyon radikalinin oluşumu olduğu kanıtlanmıştır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları da denel koşullara, sıcaklık, potansiyel değişim hızı, akım yoğunluğu, elektrotun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişir. Radikal oluşumundan sonra istenen dimerizasyon reaksiyon basamağının gerçekleşmesi ve ardından radikal iyonlarının birleşmesi ya da katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden zincir oluşmasıdır. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da oluşur. Çözültideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynarlar. Potansiyel tarama (siklik voltametri) genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkilidir. Eğer monomer net bir yüke sahipse (protonlanmış anilin molekülü gibi) potansiyel tarama tercih edilir. Polianilin (PANI) asidik ve nötr koşullarda sentezlenebilirken, p-aminofenol, azobenzen, 4-aminodifenilamin gibi diğer bileşikler yüksek pH'larda polimerleştirilebilirler. Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilirler. Genellikle şiddetli karıştırma yapmak, polimer üretim verimini düşürür. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğin düşmesine yol açabilirler.

Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif potansiyelerde meydana gelir. Öte yandan 1-hidroksi-fenazin, metilen mavisi, nötral kırmızı gibi azinler söz konusu olduğunda monomerin tersinir redoks reaksiyonları daha negatif potansiyelerde meydana gelir ve bu redoks aktivitesi polimer yapısının içinde iken muhafaza edilir. Diğer bir deyişle, daha yüksek potansiyelerde gerçekleşen polimerizasyon monomerin redoks davranışını etkilemez. Örneğin metilen mavisinin, biyolojik moleküllerin (hemoglobin) oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesi polimer halinde dahi korunur (INZELT ve ark., 2000).

Elektrokimyasal olarak polimer film gelişiminin kinetiğinin anlaşılması en önemli konu olma özelliği taşır. Yukarıda listelenen faktörlerin tamamı bu olay için de etkilidir, ancak elektrot materyal ve elektrot yüzeyinin özellikleri daha etkili olmaktadır. Örneğin, anilinın platin üzerindeki oksidasyonu otokatalitik bir prosestir. Spesifik etkileşmeler, çekirdeklenmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişiminin) gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonun genellikle iki ya da daha çok aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. PANI için ilk olarak potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu PANI odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200 nm kalınlığında sıkı bir katman oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. İleri aşamada ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincirde tek boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinden polimer/çözelti ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanının yoğunluğu azalır, diğer deyişle film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken) gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi (sıklığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözültide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilişkilidir. 1 mol anilin polimerizasyonu için yaklaşık 2 mol elektron harcanması gereklidir ve film oluşum hızı anilin konsantrasyonuna göre birinci derecedendir (INZELT ve ark., 2000). Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst pozitif potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş PANI (pernigranilin form)'ın hidrolizi sonucunda polimerin bozunması önlenemez. Bozunma prosesi benzer şekilde tüm polimerler için düşünülebilir, ancak elektrokimyasal olarak kontrol edilebilir ve önlenemez. Eğer koşullar dikkatlice optimize edilmezse genellikle,

iletken ve elektrokimyasal aktifliğe sahip bir kısım ve aktif olmayan ve iletken olmayan bir kısım içeren karma bir materyal elde edilir. Genellikle galvanostatik olarak sentezlendiği bilinen polipirrolün (PPy)'nin sentezi sırasında akım yoğunluğunun çok önemli bir parametre olduğu bilinmekle beraber, düşük akım yoğunluklarında iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin yapısı iletkenliğine etki eder, iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksek olup sıcaklık değişiminden pek etkilenmez. İletkenliğin sıcaklıktan etkilenmemesi özellikle pratik amaçlı uygulamalarda istenilen bir özelliktir. Bu yapı üzerine yapılan ayrıntılı çalışmalar göstermiştir ki, iletken iki boyutlu yapının odacıkları bir tünelleme engel gibi davranan kısa tek boyutlu zincir kısımları ile birbirlerine bağlantılıdır (INZELT ve ark., 2000).

Elinizde polimer kaplı bir elektrot sistemi varsa elektrotun yüzeyi çevresinde aşağı yukarı düzgün bir katı yapısı sergilenir, ancak genellikle polimer tabakası amorf bir materyal olarak düşünülür. Öte yandan kristal yapıda polimerlere ilişkin ender birkaç yayın mevcuttur. Örnek olarak poli(p-fenilen) filmi benzenin konsantrasyonunda sülfürik asit içerisindeki emülsiyonundan elektrooksidasyonu ile elde edildiğinde oldukça yüksek kristal yapıya sahip polimer filmi elde edilir (INZELT ve ark., 2000).

Politiyofen ve poliditiyofen filmlerinin polimerizasyonu için de denel koşullar önemlidir. Oksidasyon için yüksek potansiyellerin gerekli olması birçok metal arayüzünün kullanımını önler. Dallenmiş tiyofen ve tiyofen oligomerlerin elektrokimyasal oksidasyonu daha düşük potansiyellerde gerçekleştirilmektedir ve iletken polimerler elde edilebilmektedir. Bu yüzden tiyofenin ya türevleri kullanılır ya da metalin üzeri ince bir polipirrol film ile kaplandıktan sonra politiyofen ile kaplanır (Ti, Au gibi). Diğer ilginç polimerler, örneğin, poli(tiyonaftalin-indol), poliazulen, poli(o-fenildiamin), poli(5-karboksi-indol) kopolimerleri ya da kompozitleri şeklinde sentezlenebilir (INZELT ve ark., 2000).

1.2.4.2. Elektronik İletken Polimerlerin Kinetik Davranışı ve Termodinamik Gözlemler

Elektronik iletken polimerler elektrokimyasal (ya da kimyasal) yükseltgenme ve indirgenme ile kolaylıkla yalıtkan hali ile iletken hali arasındaki formlardan birisine getirilebilir. Polimer ile etkileşim halinde bulunan sıvı ortamın bileşimi, örneğin; H^+

iyon aktivitesinin değişmesi ya da NH_3 , NO konsantrasyonu gaz fazındaki değişimi benzer etkiyi yaparak polimerin iletkenliğini değiştirebilir. Bu özellik elektron ileten materyaller arasında sadece polimerlere özgüdür. Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştirildiğinde yalnızca iletkenliği değil aynı zamanda renk gibi başka özellikleri de değişir. Rengin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi birçok pratik uygulamada yararlanılabilecek bir özelliktir. Bu değişimin hangi durumda (redoks prosesinin mekanizması, doğasının açıklanması) gerçekteşiği hemen her durumda en önemli konudur (INZELT ve ark., 2000).

1.2.4.2.1. Karakterizasyon

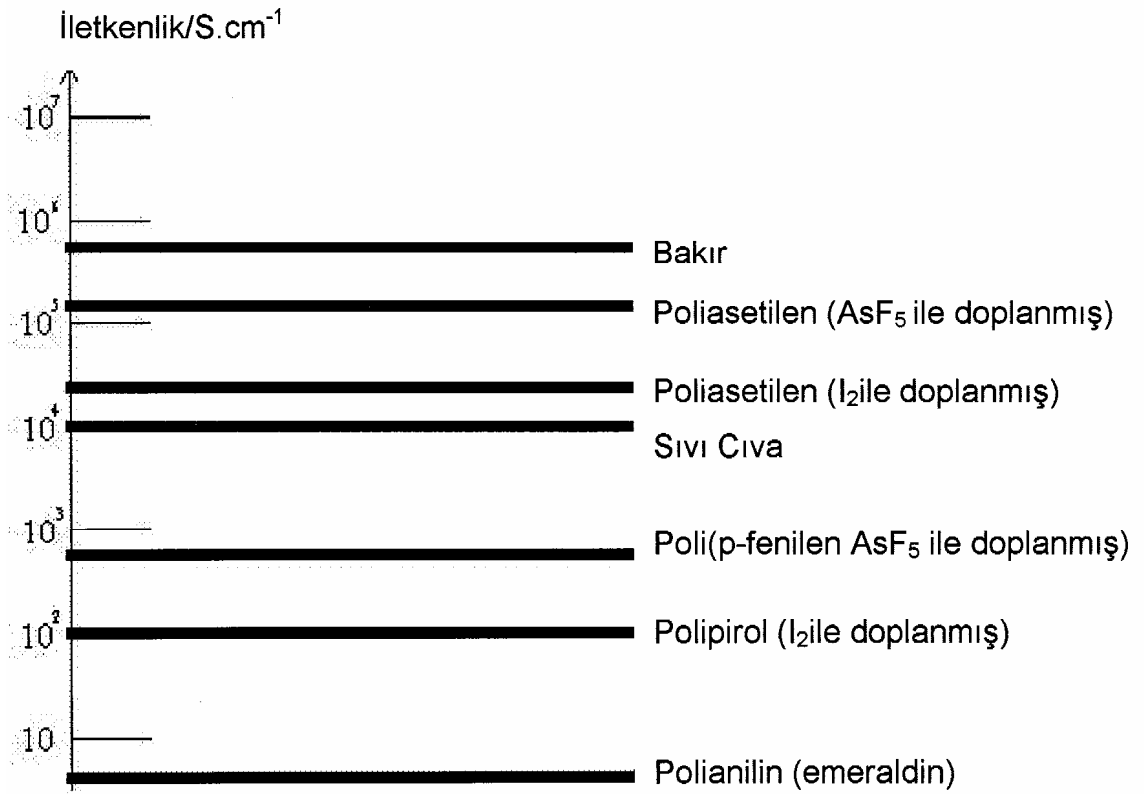
Yük transfer hızının ve yükleme-boşalma (şarj-deşaj) prosesinin elektrokimyasal aktif polimer filmlerinde belirlenmesi amacıyla kullanılan teknikler arasında EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi) en güvenilir ve uygulaması kolay olan teknik olarak bilinir. Öte yandan siklik voltametri, EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) teknikleri de kullanılmaktadır.

1.2.4.2.2. Yükleme Prosesinin Doğası

Konjuge polimerler pozitif ya da negatif olarak yüklenebilmelerine rağmen yapılan çalışmalar daha çok p-doping durumunun gerçekteşiğini göstermiştir. Yükleme (şarj) işlemi uygun bir elektrolit ortamında elektrokimyasal ya da kimyasal yolla gerçekteşirilebilir. Bir takım kimyasal işlemlerle elektron fazlası bulunan katkıların polimer matrikse dahil edilmesi ile n-doping olayı gerçekteşirilmiş olur ve sonuçta polimer negatif yüklenmiş olur. Bir izolatör ya da yarı iletken olarak adlandırılabilcek kadar düşük iletkenliğe sahip olan bir polimerin iletkenliği 10^{10} - 10^{12} katına kadar artırılabilmektedir (INZELT ve ark., 2000). Bazı durumlarda bir yalıtkan polimerin iletkenliğinin 1 - 10^3 S.cm^{-1} aralığına kadar artırılması mümkündür. Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek değerdedir. şekil 1.3'te bazı metallerle farklı işlemler uygulanmış polimerlerin iletkenlikleri kıyaslanmıştır.

Polimer matriksin yüklenmesi sırasında başlangıçta katılan yüklerin hareketliliği oldukça düşük olduğundan iletkenliğin artışı yavaş seyreder. Matriksin yükü arttıka hareketlilik artar ve iletkenlik daha hızla artmaya başlar. Bu durum genellikle kompleks

elektron-elektron etkileşimleri ile açıklanmaya çalışılırken, polimerin yükü yeterince fazla iken, sıcaklık ile iletkenlik arasındaki beklenenin aksine metallerdeki gibi değildir. Kuantum kimyasal beklentilerle uyumlu olarak elektron rezonans (ESR) ölçümleri de polimer film içerisinde eşleşmemiş spinlerin varlığını göstermiştir. Bununla birlikte, bu spinlerin konsantrasyonu iletkenliğin başlamasından önce bir maksimum değere ulaşır, ardından düşer ve en sonunda yok olur (INZELT ve ark., 2000).



Şekil 1.3. Bazı metallerin ve iletken polimerlerin iletkenliklerinin sıra ile gösterimi

1.2.4.3. İletken Polimer Kaplı Elektrotlarda Gerçekleşen Reaksiyonlar: Elektrokataliz

İlk önceleri polimer filmle kaplı elektrotlarda, eğer polimer yalıtkan halinde ise, polimer/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların bu polimerler tarafından inhibe edilecekleri ve bu tip kinetik veriler polimerlerin iletkenliği hakkında bir ipucu olduğu düşünülürdü. Bu düşünceye uygun olarak, polimerin yalıtkanlık potansiyel aralığında bir redoks potansiyeline sahip olan türlerin oksidasyonu genellikle film iletkenliğinin başladığı aralığa koyarken indirgenme reaksiyonu durdurulur. Örneğin,

Fe^{+2} reaksiyonu birkaç polimerde, ara bölgede meydana gelirken, ne negatif (yalıtkan film) ne de yüksek pozitif (aşırı yükseltgenme) potansiyelerde gerçekleşmez. Küçük polar olmayan gaz molekülleri (H_2 , O_2) için yalıtkan bir polimer filmin elektrot yüzeyinde birikmesi daha büyük bir aşırı gerilim meydana getirir. Reaksiyon kinetiği, metal ara yüzeyinin doğasına doğrudan doğruya bağlıdır, dolayısıyla bu aşırı gerilim reaksiyonunun metal/polimer ara yüzeyinde mi yoksa polimerin gözenekli yapısı nedeniyle direkt olarak çıplak yüzeyde mi gerçekleştiği konusunda bir ipucu olarak alınabilir (INZELT ve ark., 2000).

Polimer filmin elektronik iletkenliğe sahip olduğu potansiyel aralığında, polimer filmin çıplak metale göre bir tepkimeyi katalizlemesine birçok örnek vermek mümkündür. Örneğin, oksijenin indirgenmesi, Fe^{+2} , I^- , Br^- , ferrosiyanür, hidrazin ve hidrokinonun PANI üzerinde yükseltgenmeleri, oksijen ve bromun prolidonpropiyofen (PPP) üzerinde indirgenmeleri. Öte yandan, diğer bazı reaksiyonların hızları, film iletken formda bile olsa azalmaktadır. Buna, ferrosinin politiyofen üzerindeki oksidasyonu örnek olarak verilebilir.

Yukarıda sözü edilen polimer iletkenliği ve reaksiyon kinetiği üzerine etkisi arasındaki basit ilişki genel olarak her zaman geçerli değildir. I_2 'nin politiyofen üzerinde indirgenmesi bu polimerin yalıtkan olduğu potansiyel aralığında gerçekleşir. Oksijenin ve naftokinon-sülfonatın PANI üzerinde indirgenmesi PANI'nın iletken olduğu potansiyel aralığında başlar, ancak daha negatif potansiyelerde devam eder. Bu incelemeler, polimer matrikste bu reaktifler tarafından pozitif yüklü elektronik yapıların meydana geldiği görüşüne yol açmıştır.

Bu kinetik verilerin irdelenmesinde çoğunlukla reaksiyonların film/çözelti ara yüzeyinde yer aldığı varsayılır. Kalitatif bir yaklaşımla yüksek elektriksel iletkenliğe sahip filmler metal bir elektrot gibi düşünülürler ve böyle bir elektrot için ölçülen potansiyel, diğer deyişle potansiyel değişimin tamamının film/çözelti ara yüzeyinde olduğuna inanılır. Bu görüşe karşı bir görüş olarak, bir polimer filmin yüklenme prosesinin termodinamik analizinde hem polimerin metal ile yaptığı elektron alışverişi hem de çözelti ile yaptığı iyon alışverişi dikkate alınır, her iki yüzeyde polarize edilebilir. Bu durumda tepkime sabitleri için türetilen bağıntıların daha karmaşık bir formda olması beklenir ve yüksek yükleme düzeylerinde modifiye edilmiş bir Tafel eşitliğinden yararlanılması öngörülürken daha düşük potansiyelerde ise inorganik yarı

iletkenlere benzer bir yapı şeklinde ele alınmaları öngörülmektedir (INZELT ve ark., 2000).

Yapılan deneysel çalışmalar ve bilgiler bu hipotezlerin doğruluğuna kesinlik getirmiş değildir ve özellikle yükleme prosesi için yeterli bir açıklama hala mevcut değildir. Bazı durumlarda reaktiflerin film/çözelti ara yüzeyinden geçerek polimer fazında ve hatta metal/polimer ara yüzeyinde tepkimeye girdiği bilindiğinden reaksiyon bölgesinin saptanabilmesi için daha çok sayıda çalışma yapılması gereklidir. Bunun yanında, bir tepkime gerçekleştiriliyorsa tepkimenin polimer/çözelti sınırının içinde (makro gözenekli yapılar) ya da dışında mı gerçekleştiğinin ayırt edilmesi zorunludur.

Bu alanda gözde olan diğer bir konu da katalitik merkezler ile modifiye edilen iletken polimerlerdir. Bu merkezler polimer matrikse birkaç teknikte dahil edilebilirler:

1. Elektrosentezden önce çözeltiliye bir tuzu halinde eklenebilir. Bu elektrostatik ekleme her zaman için yeterli bir kararlılıkta değildir ve bu merkezler daha sonra özellikle, indirgenmeleri boyunca polimer filminden ayrılabilirler.
2. Film içerisinde ya da üzerinde kimyasal ya da elektrokimyasal olarak, sentezden sonra oluşturulabilirler.
3. Sentezden önce monomere kimyasal olarak bağlanabilirler.
4. Doğrudan konjuge zincire katılabilirler.

1.2.4.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları

1.2.4.4.1. İletken Polimerlerin Materyal Olarak Kullanılmaları

İlk bakışta, özü itibariyle doğal iletken polimerlerin (ICP) en ilginç özelliği, metaller kadar iyi iletkenliğe sahip olmaları ve korozyona karşı güçlü bir kararlılığa sahip olmalarıdır. Bu özellik kuru hali için önemlidir. İkinci özellik ise ICP'nin sıvı fazdan hatta kompleks topografılardan bile sentezlenebilmeleridir.

1.2.4.4.2. İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları

İnce film teknolojilerinde, ICP iletken tabaka olarak kullanılabilirler. Geniş teknik öneme sahip bir alan olan antistatik koruma ve elektromanyetik girişimi perdeleme etkisi ile önleme amacıyla kullanılırlar. PANI, PPy ve politiyofen (PT)

türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Polivinilchlorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyallerde, karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılmaları üzerinde düşünülmektedir. Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDT), fotoğraf filmleri için koruyucu bir tabaka olarak kullanılır.

ICP, mikroelektronikte, sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için yük dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. IBM tarafından PANI'nin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir.

1.2.4.4.3. Enerji Teknolojisinde Materyal Olarak Kullanımları

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarla ilgili tartışmaların artmasına neden olmuştur. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler, Li/polipirol (Varta-BASF) ya da Li/polianilin şeklinde idi. Asıl gelişme ise lityum bataryalar için yeni bir katot materyali üzerine odaklanmıştır, Sübstütiye politiyofenler ve poly [1,2-di(2-tienil)etilen] bu konuda iyi sonuçlar vermişlerdir. Bu alanda hala aşılamamış olan sorunlar, tekrar doldurulabilirlik sayısının inorganik sistemlere göre daha düşük olması ve deşarj hızının yüksek olmasıdır.

Bir diğer uygulama alanı ise yüksek deşarj hızlarına olanak sağlayan, mükemmel iyonik iletkenliklerinden yararlanılmasıdır. Süper kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaları buna iyi bir örnektir. Süper kapasitörde yüksek şarj/deşarj hızı ve yüksek kapasitans değerine sahip olması istenir. Klasik karbon materyali kullanımı ile karşılaştırıldığında iletken polimerler umut verici özellikler göstermiştir. Dahası, ICP günümüzde, kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaktadır.

Organik yarı iletkenlerin kullanılmaları özel bir ilgiye sahiptir çünkü düşük maliyetlerle geniş yüzeyleri kaplamak ve özel amaçlara yönelik olarak polimerik materyalin yapısında değişiklikler yaratmak sentez aşamasında yapılacak küçük müdahalelerle mümkün olabilmektedir. Politiyofenlerin fotovoltaiik hücrelerde oldukça iyi sayılabilecek bir verimle çalıştıkları bilinmektedir (INZELT ve ark., 2000).

1.2.4.4.4. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar

Günümüzde, elektrokromik cihazlar büyük oranda dışarıdan yapılan bir etkiye cevap verme süresi yeteri kadar hızlı (100 ms) ve şarj/deşarj çevrimi 10^5 kez ve daha

üzeri olanlar ICP'lerle yapılmaktadır. Akıllı pencereler, ITO/ PEDT-PSS/ITO sandviç yapısının camlar arasına doldurulması ile geliştirilmiştir. Organik elektroluminisans cihazlar (LED) muhtemelen yakın gelecekte sıvı kristal ekranların ve katodik tüplerin yerini alacaktır. İnce bir ITO, elektrot camın üzerinde ya da şeffaf bir polimerik yapı üzerinde anot görevi görürken, Al, Ca veya Mg gibi metaller katot olarak kullanılırlar. Bir elektrik alanı uygulandıktan sonra polimer içerisinde e^-/h^+ (elektron/holes) meydana gelir ve bu oluşumlar foton emisyonuna neden olur (INZELT ve ark., 2000).

1.2.4.4.5. Membran ve İyon Değiştirici Olarak Kullanımları

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak düşünülebilirler. Gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANI filmleri gazlar için membran görevi görürler. Genel olarak daha büyük gaz molekülleri polimer film boyunca daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir (INZELT ve ark., 2000).

1.2.4.4.6. Korozyondan Korunmaya Yönelik Kullanımları

İletken polimerler korozyon önleyici tabaka olarak yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANI, PPy, PT ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar. En çok kullanılan malzeme olduğundan yumuşak çelik üzerine kaplamalar en çok çalışılmış olsa da, dış hekimliği materyalleri için de denemeler yapılmıştır. İletken materyal uygulaması doğrudan aktif materyalin yüzeyinde elektrosentez şeklinde ya da bu polimerlerin çözeltilerinden çözücüyü uçurmak suretiyle yapılmaktadır. Korozyondan korunma mekanizması ve etkinliği henüz yeterince açık değildir. Demirin yüzeyinde anodik bir koruma sağladığı düşünülmektedir. Gerçekleşen redoks prosesleri sırasında daha kalın demir oksit tabakaların oluştuğu ve çözünmeye ve indirgenmeye karşı kararlı hale geldiği ve aynı zamanda bir bariyer etkisi ile aktif yüzey alanını küçülterek bir inhibisyon sağladığı da düşünülmektedir (INZELT ve ark., 2000).

1.2.4.4.7. Sensörler

İletken polimerler, sensör teknolojilerinde seçiciliği artırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensör molekülleri için destek matriks olarak

kullanılmaktadırlar. Tüm elektrokimyasal dönüşüm ilkeleri iletken polimerler ile modifiye edilmiş elektrotlar için geçerlidir. İletken polimerler yerine göre aktif (örneğin; bir katalitik tabaka, bir indirgenme/yükseltgenme yardımcısı, bir bağlayıcı veya kimyasal olarak modüle edilmiş resistör) yerine göre ise pasif (örneğin, matriks olarak) olabilirler. Birçok farklı madde için iletken polimerli sensörler vardır. Örneğin; glikoz, üre, hemoglobin, xanthin ya da nem ve gaz olarak SO₂ ve NO₂ vs. (INZELT ve ark., 2000).

1.2.4.4.8. Yapay Kaslar

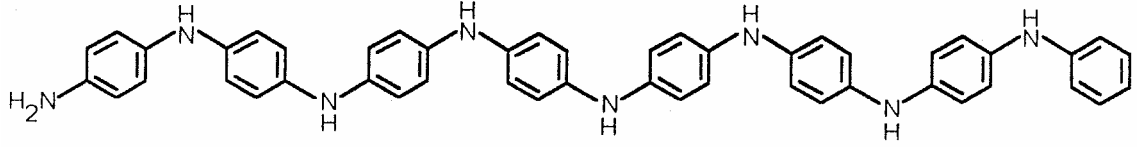
İletken polimerler oksidasyon (doping) sırasında şişme özelliği gösterirler. Karşı iyonların polimerin yapısına katılması ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve hacmi %30'lara kadar artabilir. Bu elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlar. PPy esaslı bir yapay kas üretilmiştir (INZELT ve ark., 2000).

1.2.5. Polianilin

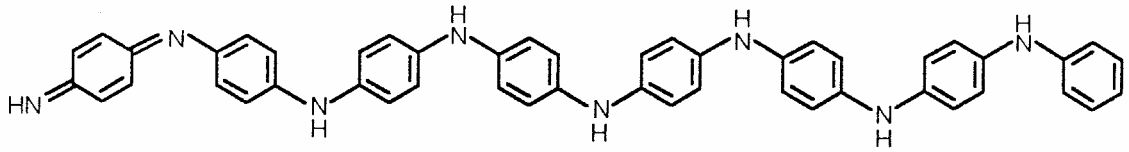
1.2.5.1. Polianilin'in Tarihçesi

SYED ve DINESAN (1991)'in bildirdiğine göre, polianilin ilk olarak 1835 yılında, anilinin yükseltgenmesiyle elde edilen, her ürün için kullanılan bir terim olan "anilin siyahı" olarak bilinirdi. Daha sonra FRITZCHE (1840), bu aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürünlerin deneme niteliğinde olan analizini yapmıştır. Bundan sonra LETHEBY (1862), sulu seyreltik asit çözeltisinde bir platin elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi sonucu koyu kahverengi bir çökelek olan son ürünü elde ettiğini açıklamıştır. Sonraki araştırmacılar (ROSSENTIEHL, 1875; GOPPELSROEDER, 1876), benzer şekilde gözlemler yaparak, anilinin sulu hidroklorik asit çözeltisinde yükseltgenmesi sırasında da elde edildiği sonucunu doğruladılar. BUCHERER (1907), günümüz anlayışına aykırı ve çok kompleks olan fenazin tipi bir yapı önermiştir. GREEN ve ark. (1913), anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal oktamerik bir yapı olduğunu ileri sürmüştür (SYED ve DINESAN, 1991). İleri sürülen oktamerik yapıdaki baz, yükseltgenmenin dört açık halini gösteren

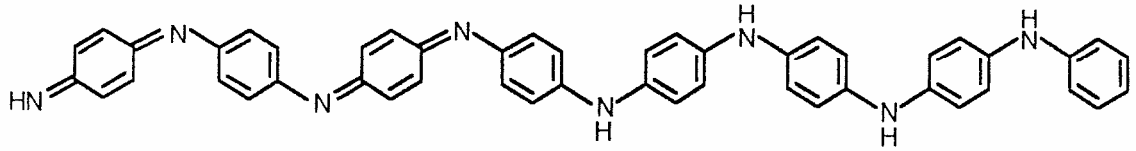
leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 1.4).



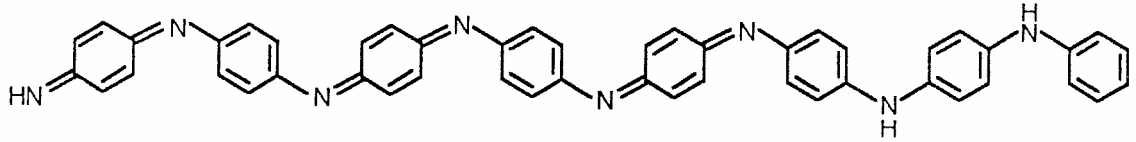
a) LEUCOEMERALDİN



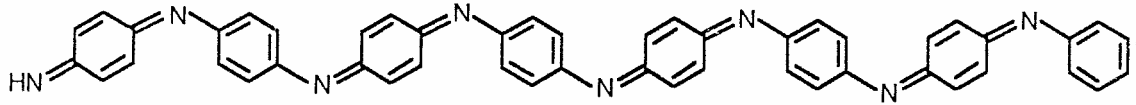
b) PROTOEMERALDİN



c) EMERALDİN



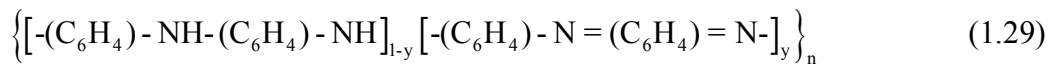
d) NİGRANİLİN



e) PERNİGRANİLİN

Şekil 1.4. Leucoemeraldinin dört yükseltgen hali (GREEN ve ark., 1913)

PORTER ve ark. (1991)'nın bildirdiğine göre, PANI'nın yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.



Bu genel formülde, $y = 0$ için leucoemeraldin, $y = 0,25$ için protoemeraldin, $y = 0,5$ için emeraldin, $y = 0,75$ için nigranilin ve $y = 1$ için pernigranilin yapıları oluşmaktadır. n ise polimerleşme derecesini göstermektedir.

SYED ve DINESAN (1991)'in bildirdiğine göre, YAUSUI (1935), bir karbon elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi için bir reaksiyon düzeneği önermiştir.

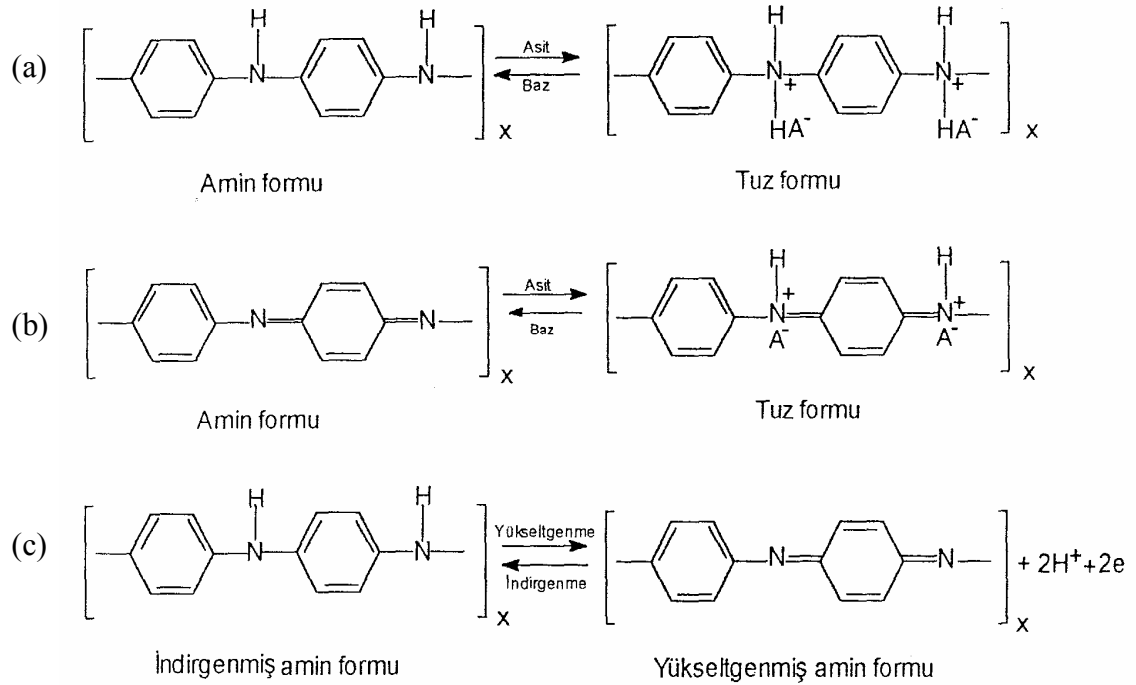
KHUMUTOV ve GORBACHEW (1950), kısa bir süre sonra bu yüzyılın ortalarına doğru LETHEBY (1862)'in yeşil çökeleği hakkındaki önceki gözlemlerini kanıtlayarak, YAUSUI (1935)'nin sonuçlarını yeniden gözden geçirmişlerdir (SYED ve DINESAN, 1991). Ek olarak, akım-zaman eğrileri temelinde, elektrot reaksiyonu için iki farklı mekanizma ileri sürdüler. Anilinin yükseltgenme kondensasyonu üzerindeki araştırmanın ilk yollarının takibinin anlaşılır olması, genellikle ilgi duyulan polianilinin yapısının ve anilin polimerizasyonunun çok iyi anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

1.2.5.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması

Polianilin yeniden gündeme geldiği için, yapısı hakkında epey karışıklık olmuştur. O zamandan bu yana yapılan çalışmalar, çok eski görüşlere dayandırılan adlandırmanın bir modifikasyonu olmakla beraber, polianilin için önerilen bir yapının formüle edilmesi ile sonuçlanmıştır. Daha önce de bahsedildiği üzere, SYED ve DINESAN (1991)'in bildirdiğine göre, GREEN ve WOODHEAD (1910), polianilin için çeşitli anlamsız adlar vermişlerdir. Fakat onlar, o zamanlar polimerin yapısını bilmiyor, oktamerin bir molekül olduğunu sanıyorlardı. Daha sonraki yıllarda polianilinin yapısı aydınlatılmaya başlanınca, literatürde başka adlar önerildi.

PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül aralığında sentezlenebilir. PANI, başlıca iki birim içerir. Birincisi; benzenoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.4a) ve ikincisi; bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.4e). Şekilden de görüldüğü gibi PANI tamamen indirgenmiş, yarı indirgenmiş ya da tamamen yükseltgenmiş hali farklı şekilde adlandırılmaktadır. Bunlar sırasıyla leucoemeraldin, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir.

Eski adlandırma hala kullanımdadır; fakat tek fark, şimdi, önceki adlandırmanın önüne “poli” önekinin konmasıdır. Örneğin, eski terim emeraldin yerine şimdi poliemeraldin kullanılmaktadır. GREEN ve ark. (1910), PANI için önerilen yapının önceden gördüğümüz sekizli yapı ile uyum içinde olduğunu açıklamışlardır (SYED ve DINESAN, 1991). PANI’da, polimer çözeltisinin pH’sına bağlı olarak bir birimde ardışık azot atomlarından biri ya da ikisi protonlanabilir. HUANG ve ark. (1986), baz formunu, amin; protonlanmış formu ise tuz formu olarak adlandırmıştır (Şekil 1.5a ve 5b). Şekil 1.5’te görüldüğü gibi, amin ve tuz formu, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiş halde bulunabilir. Şekilde görüldüğü gibi, bu dönüşüm sırasında hem elektron hem de proton aktarımı vardır (Şekil 1.5c).



Şekil 1.5. Polianilin kimyasal yapıları (GREEN ve ark. 1913)

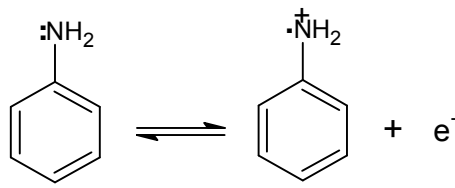
1.2.5.3. Polianilin Sentezi

PANI, başlıca iki yöntemle sentezlenir:

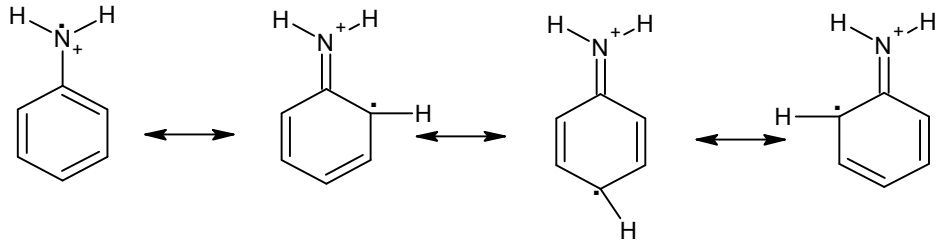
1. Kimyasal yükseltgenlerle anilin doğrudan yükseltgenmesi
2. İnert bir elektrot üzerinde anilin anodik olarak yükseltgenmesi

1.2.5.3.1. Kimyasal Sentez

PANI, başta amonyum persülfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ olmak üzere potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), seryum sülfat $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]$, sodyum vanadat (NaVO_3), potasyum ferrisiyanür $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi [hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), perklorik asit (HClO_4), gibi] ile anilinın seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür. SYED ve ark. (1988), bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilediğini belirtmektedirler (SYED ve DINESAN, 1991). Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p- pozisyonundan kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Şekil 1.6'da her ne kadar p- ve o- pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, p- pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p-pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken; çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenmenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.



Anilin radikal katyonunun oluşumu



Anilin radikal katyonunun rezonans formları

Şekil 1.6. Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları (MOHILNER ve ark., 1962)

1.2.5.3.2. Elektrokimyasal Sentez

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Birincisi; EKP tepkimeleri, sonlanma ve başlama adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlar. İkincisi; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal stokiyometri ile uyuşan iletken polimerlerin EKP tepkimelerinde önemli bir özellik bulunmuştur. Bunun nedeni, kimyasal tepkimelerde olası kirliliklerle ilgili olarak elektrokimyasal tepkimelerin çok daha temiz olmasıdır. Bunun ötesinde, elektronlar dışında elektrokimyasal polimerizasyonda hiçbir kirlilik yoktur.

Anilinin EKP'sinde genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler

1. Sabit akım
2. Sabit voltaj
3. Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma metodlarıdır.

Sabit akım, esas olarak, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırılmalı iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için, $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (DIAZ ve LOGAN, 1980). Öte yandan, GENIES ve ark. (1985), belirli potansiyeller arasına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde edildiğini açıklamışlardır. Bu ince film, indirgen ve yükseltgen haller arasında iletkenliği sağlar. Elektriksel iletkenliği olan ve elektrota üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler elde edilebilir. Eğer bu filmler yükseltgenmiş halde ise, bunlar polianilin filmi gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yüklü anyonlar ile bu katyonların birleşmesi ile sağlanır. Literatürde rapor edilen zıt yüklü anyonlar; F^- (GENIES ve ark., 1985), Cl^- (HUANG ve ark., 1986), ClO_4^- (KITANI ve ark., 1984), SO_4^{2-} (MERMILLIOD, 1987) ve BF_4^- (MACDIARMID ve ark., 1985a)'dır.

Anilinin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En alışılmış anot maddesi olarak platin ya da iletken cam yanında; Fe, Cu ve Au (PAUL ve ark., 1985) gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camsı karbon, paslanmaz çelik ve n- tipi silikon da kullanılmıştır (NOUFI ve ark., 1982). Al

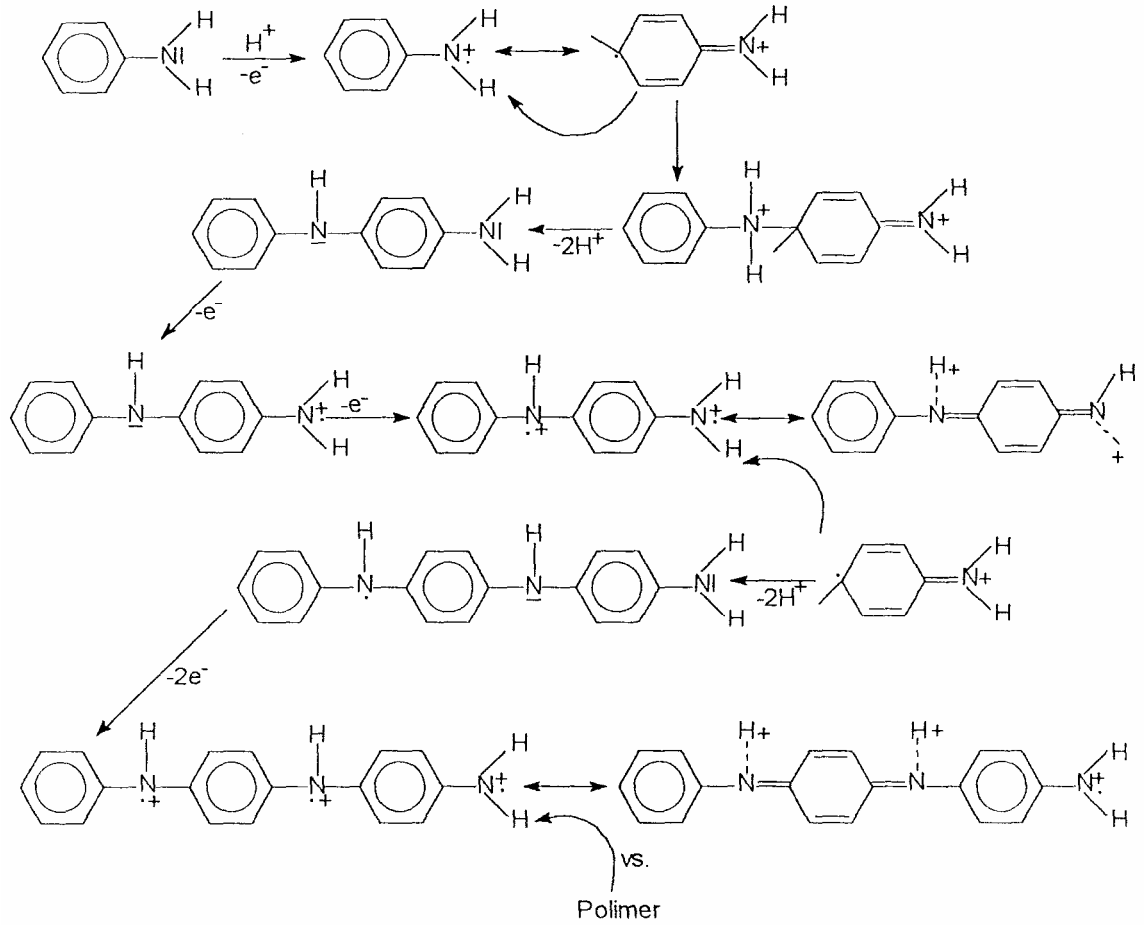
ve Ag gibi metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için bunların kullanılması tercih edilmez. Yakın geçmişe kadar, polianilin CH_3CN gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilinin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilinin, lityum perklorat (LiClO_4) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti (CF_3COOH) içeren ve aprotik çözücü olan propilen karbonat çözeltisinden de sentezlenebileceği gösterildi (OSAKA ve NAOI, 1988).

Anilinin EKP'sinin, bir radikal katyon ara ürünü olan bimoleküler tepkime olduğu açıklandı. SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre MOHILNER ve ark. (1962), tepkimede, $n = 2$ için α_n , 1,2-1,3'e eşit olduğu durumda tepkime entalpisinin, $\Delta H = 121 \text{ kJ/mol}$ olduğunu açıklamıştır. Burada α , taşıma katsayısı ve n , elektrokimyasal polimerizasyon sırasında tüketilen elektronların sayısıdır. n için literatürde rapor edilen değerler, 2,60-2,70 (GENIES ve ark. 1985); 2,16 (DIAZ ve LOGAN, 1980) ve 2,25-2,29 (KITANI ve ark., 1984)'dur. Özet olarak; polianilinin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemin güvenilirliğidir. Ayrıca, sonuçlar göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar.

1.2.5.4. Polianilin Oluşum Mekanizması

Polianilinin sentezinde kullanılan birçok yöntem, farklı özellik ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerizasyon işleminde monomerin radikal bir katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan potansiyelde, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunlar, anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonuyla reaksiyona girerler. GENIES ve ark. (1985) ve SYED ve DINESAN (1991)'ın bildirdiğine göre MOHILNER ve ark. (1962); BRETENBACH ve HECKNER (1971); HAND ve NELSON (1974), anilinin elektropolimerizasyonu için mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil

1.6'da görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir. BRETIENBACH ve HECKNER (1971), tarafından asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi için iki mekanizma rapor edilmiştir (SYED ve DINESAN, 1991). MOHILNER ve ark. (1962), asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin infrared çalışmalarındaki özellikleriyle direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır (SYED ve DINESAN, 1991). Elde ettikleri deneysel bulgular ışığında, anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluştuğunu söylemişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Asetonitril-piridin gibi bazik bir ortamda anilinin polimerizasyon mekanizması, daha önce asidik ortamda önerilen mekanizmaya oldukça benzemektedir. Genelde polianilinin oluşumu için uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 1.7'de verilmektedir.



Şekil 1.7. İletken polianilinin oluşum mekanizması (GENIES ve ark., 1985)

1.2.5.5. Polianilin Kullanım Alanları

1.2.5.5.1. Şarj Olabilen Pillerde

Son yıllarda, polianilin-metal pilleri konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bunun nedeni, diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında polianilin kimyasal ve elektrokimyasal yolla kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltmesine karşı dayanıklı (dirençli) olmasıdır. Polianilin pillerinin diğer bir özelliği, sulu (MENGOLI ve ark., 1987; MACDIARMID ve ark., 1985b) ve kuru (GENIES ve ark., 1985; GENIES ve ark., 1987; TAGUCHI ve TANAKA, 1987) pillere göre daha uzun ömürlü olmasıdır.

1.2.5.5.2. Elektrokromik Cihazlarda

Polianilin filmlerinin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir (KOBAYASHI ve ark., 1984; AKHTAR ve ark., 1988; HABIB, 1988; GOTTFELD ve REDONDO, 1987). Polianilin filmleri, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup iletkenliği düşük olduğu halde; yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkenlidir. Aslında renklenme ve iletkenlik, filmlerin dopingi ile birlikte oluşmaktadır.

KOBAYASHI ve ark. (1984), ilk kez polianilin filmlerinin elektrokromik reaksiyon mekanizmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir.

1.2.5.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde

SYED ve DINESAN (1991)'in bildirdiğine göre CANDRA ve PANDEY (1982), güneş enerjisinin, kimyasal veya elektrik enerjisine fotoelektrokimyasal hücreler aracılığı ile dönüştürülmesinin son yıllarda oldukça ilgi uyandırdığını açıklamışlardır. Bunun nedeni, üretiminin basit ve maliyetinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte, ışığa karşı dar bir duyarlılık bölgesine (band gap) sahip olan yarı iletkenler sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Şimdiye kadar polianilin filmlerinin fotoelektrokimyasal hücrelerde iki ayrı uygulaması incelenmiştir (NOUFI ve ark., 1982). Bu

uygulamalardan ilki; anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyonuna karşı korunması, ikincisi ise; polianilin filmlerinin birleşme noktalarında ışığa cevap vermesidir (KANEKO ve NAKAMURA, 1985).

1.2.5.5.4. Elektronik Cihazlarda

Elektrokimyasal potansiyeldeki bir değişim ile polianilinin elektronik iletkenliğinde büyük bir değişikliğin olması, polianiline dayalı elektronik cihazların gelişmesi için bir temel oluşturmuştur. Pratikte, polianilin ile kaplanmış bir mikroelektrot, diod ve transistördeki gibi davranışlar göstermektedir (PAUL ve ark., 1985). Bu transistöre benzeyen polimere dayalı cihaz, polimerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile oluşan bir kimyasal ya da elektriksel bir sinyal ile açılıp kapanabilir. Örneğin, FeCN_6^{3-} ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ gibi redoks maddeleri, polianiline dayalı bir transistörün açılıp kapatılmasında kullanılabilir (PAUL ve ark., 1985).

1.2.5.5.5. Katalizör Olarak

Polianilin ve modifiye edilmiş polianilin, üstün katalitik aktivite göstermektedir. Formik asitin yükseltgenmesinde, platinlenmiş platin elektrodu ile polianilin kaplanmış elektrot kullanıldığında (GHOLAMIAN ve ark., 1987), ikincisinin düşük potansiyelde formik asidi daha hızlı yükselttiği bulunmuştur. Bu davranış, modifiye polianilinin bir yakıt hücre elektrotu olarak değerlendirilmesi için temel oluşturmaktadır (GHOLAMIAN ve ark., 1987). Modifiye polianilin filmleri ile oksijen ve protonların elektrolitik indirgenmesi literatürde rapor edilmiştir (BIDAN ve ark., 1988). İlginç bir çalışmada ise, polianilin filmi üzerine elektrokimyasal yolla platin çöktürülebileceği gösterilmiştir (KOST ve ark., 1988). Bu film, metanolün yükseltgenmesinde ve hidrojen elde edilmesinde katalitik aktivite göstermiştir.

1.2.5.5.6. İndikatör Olarak

Değişik pH aralıklarında ister elektrotlar üzerindeki ister polianilin çözeltilerindeki polianilin filmlerinin renk değiştirmesi (JIANG ve DONG, 1989a;

JIANG ve DONG, 1989b), polianilin bir indikatör olarak kullanılmasına neden olmuştur. Yakın geçmişte; JIANG ve DONG (1989b), seryum (IV) çözeltisi ile demir (II)'nin titrasyonunda redoks renk indikatörü olarak bir polianilin-platin elektrotu geliştirmişlerdir. 0,05-0,5 M NaOH'in H_2SO_4 , HCl, $HClO_4$ veya HNO_3 ile titrasyonunda çözünür polianilin indikatör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (SYED ve DINESAN, 1990). Redoks indikatörü olarak polianilin kullanımı da araştırılmaktadır.

1.2.5.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde

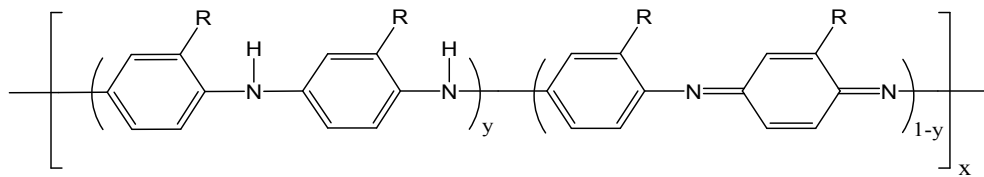
Polipirol ve politiyofen gibi diğer iletken polimerlerden farklı olan polianilin biricik özelliği, polimerdeki anyonları bir asit çözeltisi ile dengelenmeye zorlamasıdır. Bu özellik, polimerin anyon iyon değiştirici olarak kullanılmasına neden olmaktadır. SYED ve DINESAN (1990), halojen iyonları karışımının polianilin üzerinde ayrılabilirdiğini gösterdiler.

1.2.5.6. Polianilin Türevlerinin Yapısı

PANI iskeletinde, halkaya ya da N atomuna bir yan grubun ($R = CH_3, OCH_3, C_2H_5, OC_2H_5$ ve SCH_3 gibi elektron veren ya da Cl, Br, I, $NO_2, COCH_3$ ve SO_3H gibi elektron alan gruplar) bağlanması, PANI'nın kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Polianilinler halka-yan gruplu ve N-yan gruplu olmak üzere iki farklı türev oluştururlar.

1.2.5.6.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler

Halka-yan gruplu polianilinlerin genel formülü Şekil 1.8'de verilmiştir.

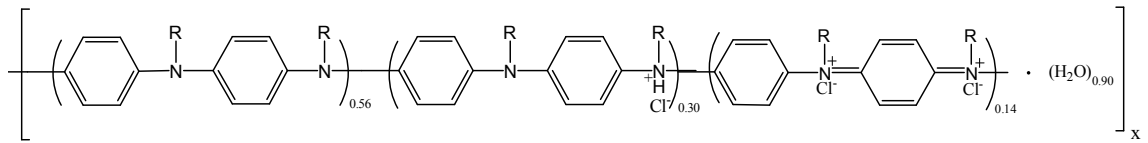


Şekil 1.8. Halka-yan gruplu polimerler

Polianilin ve türevlerinin (R-PANI) aynı kimyasal ya da elektrokimyasal yolla elde edilebilecekleri MACDIARMID ve EPSTEIN (1989) tarafından bildirilmiştir. MACDIARMID ve EPSTEIN (1989)'e göre, sentez sırasında PANI ve R-PANI'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun bir bazla (NH_3 , NaOH gibi) muamele edilerek, baz yapısına dönüştürülebilir (Şekil 1.5). Bir asitle de yeniden protonlanabilir. MACDIARMID ve EPSTEIN (1989) tarafından protonlanmış PANI'nın tuz yapısının yeşil, baz yapısının ise ışık geçirgenliğinden dolayı mavi olduğu ve R-PANI'ların renklerinin ise PANI'ya benzediği belirtilmiştir. MACDIARMID ve EPSTEIN (1989), R-PANI'ların iletkenliklerinin ($10^{-1} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), protonlanmış PANI'nın iletkenliğinden ($1 - 5 \text{ S.cm}^{-1}$), yaklaşık 100 kat daha küçük olduğunu belirterek, bu iletkenlik düşüşünün nedenini R-PANI'lardaki sterik engelle ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine bağlamışlardır.

1.2.5.6.2. N-Yan Gruplu Polianilinler

Polianilinler, heteroatom içeren ve iletken olan diğer polimerlerden (polipirol gibi) farklıdır. Bunun nedeni polianilindeki ilgili N atom orbitallerinin iletim mekanizmasından direkt sorumlu olmasıdır; örneğin polipirolde iletkenlik, karbon ana zincirinin dışında gerçekleşmektedir. Polianilinlerde ise N üzerindeki hidrojen atomu kısmen ya da tamamen organik ya da anorganik gruplarla değiştirilebilir. Buna bağlı olarak polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri büyük oranda değişmektedir.

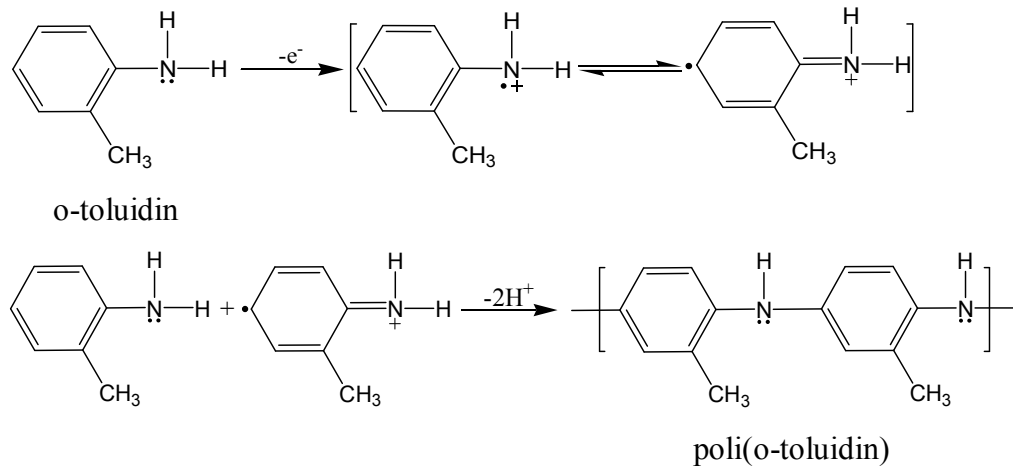


Şekil 1.9. N-yan gruplu polimerler

MACDIARMID ve EPSTEIN (1989) tarafından bildirildiğine göre, N-yan gruplu polianilinler, PANI ve halka-yan gruplu PANI'lara benzer yöntemlerle elde edilebilirler. N-yan gruplu polianilinlerin genel yapısı Şekil 1.9'da verilmiştir. Bu yapı, protonu alınmış polimerdeki amin azot (-NH-) atomlarının protonlanmış halini gösterir ve yapı ısıtıldığında su ve HCl uzaklaşır.

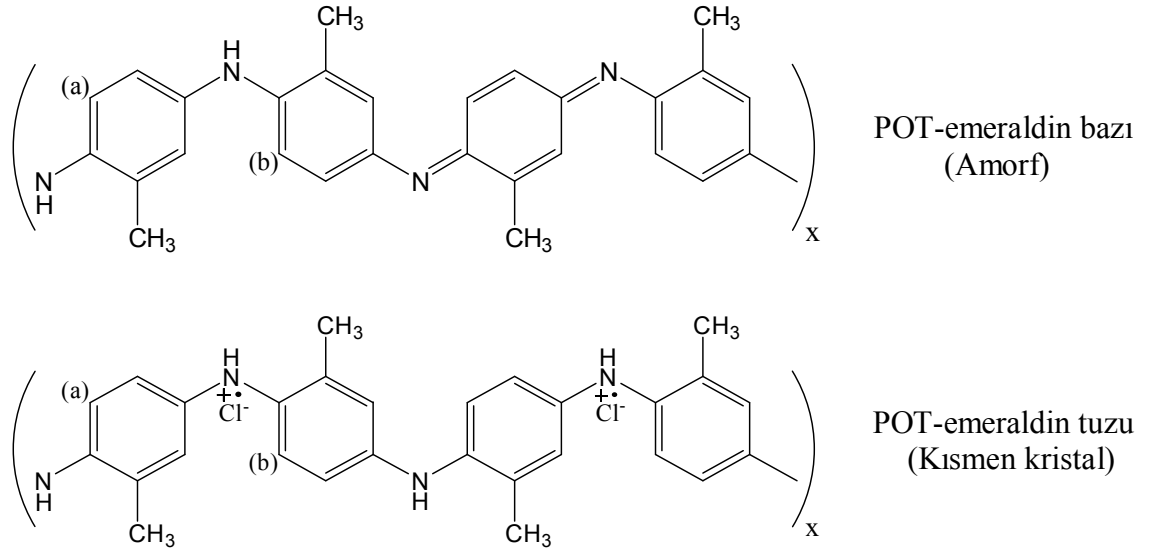
1.2.6. Poli (o-toluidin)

Anilinin benzen halkasına amin ($-NH_2$) grubu ile orto konumda bir yan grubun (metil, $-CH_3$) yerleşmesi sonucu oluşan yapıya o-toluidin (C_7H_9N), bu yapının polimerleştirilmesi ile meydana gelen polimere poli(o-toluidin) (POT) denmektedir. POT da polianilin ve diğer polianilin türevleri gibi kimyasal veya elektrokimyasal yollarla elde edilebilir. POT'un homopolimerizasyonu Şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.10. Poli(o-toluidin)'in homopolimerizasyonu

JÓZEFOWICZ ve ark. (1991)'nin bildirdiğine göre, POT'un baz yapısı amorf, hidroklorür tuz yapısı ise kısmen kristaldir (Şekil 1.11). JÓZEFOWICZ ve ark. (1991), POT'un kristal kısmının, polimer zincirinin zikzak açısını artırdığını, zincirler arası aralığı büyüttüğünü ve düzensizlik artışına rağmen $-CH_3$ gruplarının varlığının, polimer zincirindeki yığılmayı azalttığını belirtmişlerdir. POT'un birçok özelliği PANI'ya benzer fakat tek büyük farklılık POT'un emeraldin hidroklorür yapısının iletkenliğinin, PANI'nın iletkenliğinden 1000 kat daha az olmasıdır (JÓZEFOWICZ ve ark., 1991). Bunun nedeni, KULKARNI ve ark. (2004) tarafından POT yapısında bulunan metil grubunun sterik engel meydana getirmesi ile açıklanmıştır.



Şekil 1.11. POT'un baz ve tuz yapıları. N-N ekseninde halkanın bükülme hareketinden dolayı her benzen üzerinde metil grubunun farklı yerleşim olasılıkları (a ve b)

Bu çalışmada; anilinin türevlerinden olan ve aniline benzer özelliklere sahip o-toluidin kullanılacaktır. Bu çalışma ile birlikte, yumuşak ve paslanmaz çelik elektrotların yüzeylerinde elektrokimyasal yolla sentezlenen poli(o-toluidin) filmlerin antikoroziyon özellikleri incelenecektir. Yüzeyleri poli(o-toluidin) ile kaplı elektrotların koroziyon ortamına maruz bırakılarak sentezlenen polimer filmlerin davranışı belirlenecek ve polimer kaplı elektrotların korozyon performansları belirlenecektir. Korozyon performanslarının belirlenmesi için sülfatlı ve klorürlü ortamlar kullanılacaktır. Çünkü çalışan hemen her sistem için su ihtiyacı doğadan karşılanır ve bilindiği gibi deniz suyu önemli oranda klorür iyonları içerirken, tatlı su kaynakları dediğimiz göl ve nehirler önemli miktarda sülfat iyonları içermektedirler.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

MACDIARMID ve ark. (1985b), polianilini (PANI) sulu ortamda hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir. Elde ettikleri bu yapının, yalıtkan olduğunu bulmuşlar, fakat protonik asit dopingi yapıldığında iletken hale geldiğini ve $\sigma = 5 \text{ S/cm}$ olduğunu belirlemişlerdir. Polimerin doping sırasında yükseltgenmediğini ve iletken polimerin yeni bir p-dopingi verdiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca polimerin doping edilmiş ve edilmemiş halinin su ve hava ortamında kararlı olduğunu bildirmişlerdir.

RAM ve ark. (1997), iletken poli (o-toluidin) filmleri, elektrokimyasal olarak cam ile kaplanmış indiyum-tin-oksit (ITO) üzerinde dip-coating ve Langmuir-Blodgett (LB) teknikleri ile hazırlamışlardır. Farklı metotlarla hazırlanmış poli (o-toluidin) filmlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerini, siklik voltametri, UV-visible ve Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometri tekniklerini kullanarak karşılaştırmışlardır.

CAMALET ve ark. (2000), anilini nötral ortamda platin üzerine elektrokimyasal olarak elde etmişlerdir. Nötral ortamda elde edilen polianilin filmlerin asidik ortamda elde edilen filmlerle benzer özelliklere sahip olduğu kanısına varmışlardır. PANI filmleri siklik voltametri veya galvanostatik yöntemlerle elde etmişlerdir. Filmlerin moleküler yapısının dönüşüm potansiyeline bağlı olduğunu ve 0,80 V'ta filmlerin bir yapıya sahip olmadığını, 1,0 V'ta ise kısa PANI zincir polimerizasyonunu Matrix-assisted UV-laser desorption ionization (MALDI-MS) tekniği ile tespit etmişlerdir. Galvanostatik yöntemle ise, filmlerin moleküler yapısının uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğunu ve bu durumun asidik ve nötral ortamların her ikisi için de aynı olduğunu deney sonuçlarında görmüşlerdir. Ayrıca asidik ve nötral ortamlar yumuşak çelik için de yapılmış ve nötral ortamda metalin elektroliz sırasında asidik ortama göre daha az çözündüğü ve her iki filmin antikorozyon özelliklerinin benzer olduğunu görmüşlerdir.

KUMAR (2000), poli (anilin-co-o-toluidin) kopolimeri, iki teknikle (o-toluidinli anilin monomerlerinin hem kimyasal hem de elektrokimyasal kopolimerizasyonu yoluyla) sentezlemiştir. Bu kopolimerin; N-metil pirolidinon (NMP), kloroform, tetrahidrofuran (THF), dimetil formamid (DMF) ve dimetil sülfoksit (DMSO) vs. gibi organik çözücülerde çözündüğünü belirtmiştir. 1,0 M HCl ile dop edilen bu kopolimerin

iletkenliğinin anilin homopolimerinin iletkenliğinden, (10 S/cm) o-toluidin homopolimerinin iletkenliğine (0,1 S/cm) uzanan bir aralıkta olduğunu bulmuştur. Kopolimeri siklik voltametri, FTIR ve UV-vis spektroskopisi tekniklerini kullanarak karakterize etmiştir.

KUMAR (2001), poli (o-toluidin) (POT) filmleri elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile sentezlemiştir. Bu polimerik filmlerin yükseltgenme ve indirgenme bölgeleri arasındaki potansiyel değişimi sırasında çok yönlü optik geçişler gösterdiğini belirlemiştir. Ayrıca, metil grubunun varlığının sadece polimerizasyon reaksiyonunu değil aynı zaman da elektrokromik bir aygıtın dizaynı için önerilen potansiyel süresini de etkilediğini belirtmiştir. POT filmlerin; farklı protonik asitlerde, farklı pH'larda ve uygulanan çeşitli potansiyellerdeki elektrokromik etkilerini incelemiştir.

SAZOU (2001), anilin, o-toluidin, m-toluidin, o-anisidin ve o-kloroanilin elektrokimyasal polimerizasyonlarını pasifleştirilmiş yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleştirmiştir. İnce polimer filmleri, okzalik asit çözeltisinde demir disk elektrot yüzeyine siklik voltametri, potansiyostatik ve galvanostatik teknikleri kullanarak sentezlemiştir. Bu tekniklerden siklik voltametri tekniğinin polimer film gelişimi ve elektroaktifliği açısından en uygun teknik olduğunu tespit etmiştir. Kaplanan polimer filmlerin yüzey morfolojilerini incelemiş ve anilin ile anilin türevlerini karşılaştırmıştır. Ayrıca sülfürik asit çözeltisinde polimer film kaplı elektrotların korozyon dayanımını incelemiş ve korozyon dayanımının çok az kararlı ve en az iletkenliğe sahip olan o-kloroanilin için en düşük olduğunu bulmuştur.

BOROLE ve ark. (2002), organik ve anorganik çözeltilerde siklik voltametri tekniği ile sentezlenen polianilin, poli (o-toluidin) ve poli (anilin-co-o-toluidin) homo ve kopolimerinin elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini incelemiştir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen filmleri siklik voltametri ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize etmişler ve iletkenlik ölçümü için four-probe tekniğini kullanmışlardır. Ölçüm sonuçlarından akım yoğunluğunun anyonun türüne ve büyüklüğüne bağlı olduğunu bulmuşlardır. Organik asitlerden sadece okzalik asit ortamında siklik voltametri tekniği ile elde edilen polimer filmde iletken form olan emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemiştir. Bu yüzden bu ince filmin iletkenliğinin elektrolit çözeltideki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

CHEN ve ark. (2002), siklik voltametri tekniğini kullanarak HCl ortamında platin yüzeyine iki farklı potansiyel aralığında kaplanan PANI filmlerin indüktif davranışlarını araştırmışlardır. Sentezlenen polianilin filmlerin indüktif davranışlara sahip olduklarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile belirlemişler ve bu indüktif davranışın elektropolimerizasyon esnasında üst sınır potansiyellerde oluşan PANI'nın bozunma ürünleri olan benzokinon/hidrokinon oluşumundan kaynaklandığını X-ray fotoelektron spektroskopisi ile göstermişlerdir.

MARTYAK ve ark. (2002), çelik yüzeyinde anilinin polimerizasyonuna okzalik asidin etkilerini siklik voltametri tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Kullanılan potansiyel aralığında anilinin polimerizasyonundan daha önceki potansiyellerde çelik yüzeyinin pasifleşmesi için Fe(II)-Fe(III) okzalat tabakalarının oluşması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu pasif tabakanın tarama hızına bağlı olduğunu ve bunun da sadece < 25 mV/s tarama hızında gerçekleşeceğini belirlemişler ve bundan dolayı çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmemesi durumunda polianilin kaplamanın iyi olmayacağını belirtmişlerdir.

BOROLE ve ark. (2003), organik ve anorganik çözeltilerde poli(o-anisidin), poli(o-toluidin) homopolimerlerinin ve poli(o-anisidin-co-o-toluidin) kopolimerinin elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Homopolimer ve kopolimer filmleri, oda sıcaklığında, siklik voltametri tekniği ile inorganik asit (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , H_3PO_4 , ve $HClO_4$) ve organik asit (benzoik asit, sinamik asit, okzalik asit, malonik asit, süksinik asit ve adipik asit) çözeltilerinde elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir. Bu filmleri siklik voltametri, ultraviyole-visible spektroskopisi ve iletkenlik ölçümleri için four probe tekniğini kullanarak karakterize etmişlerdir. Organik asitlerden sadece okzalik asit ortamında elde edilen polimer filmde iletken form olan emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemişlerdir. Bu yüzden bu ince filmin iletkenliğinin ve akım yoğunluğunun elektrolit çözeltisindeki anyonun büyüklüğü ve doğası ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Kopolimer oluşumunu diferansiyel taramalı kolorimetri tekniğiyle saptamışlardır.

HERRASTI ve ark. (2003), anilin ve o-toluidinin kopolimerini ve homopolimerlerini paslanmaz çelik yüzeyine elektrokimyasal yolla sentezlemişler ve bu polimerlerin korozyona karşı performanslarını araştırmışlardır. Açık devre potansiyeli ve potansiyodinamik ölçüm sonuçlarına göre, polimer ile kaplı paslanmaz çeliğin %

3'lük NaCl ve 1 M H₂SO₄ korozif ortamlarında korozyon potansiyellerinin pozitif değerlere doğru gittiğini gözlemlemişlerdir. Polimer filmlerin mekaniksel özelliklerini mikrosertlik ölçümleri ile araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre, esnek olmayan polimer filmlerin düşük sertlik değerlerinin polianilin < poli(o-toluidin) < poli(anilin-co-o-toluidin) sırasına göre arttığını bulmuşlardır. Üç polimer filmi karşılaştırdıklarında, poli(anilin-co-o-toluidin) kopolimerinin mekaniksel özelliklerinin daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.

KRALJIC ve ark. (2003), PANI kaplamaları sülfürik ve fosforik asit çözeltilerinde yumuşak ve paslanmaz çelik yüzeylerine sentezleyerek, aynı çözeltileri korozyon çözeltisi gibi kullanarak polimer filmin korozyon dayanımlarını, zamana karşı açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelemişlerdir. Fosforik asit çözeltisi içerisinde kaplanan elektrotun korozyon dayanımının sülfürik asit çözeltisi içerisinde kaplanan elektrota göre daha iyi olduğunu bulmuşlardır. Ancak fosforik asitte kaplanan polimer filmin 0,1 M HCl çözeltisinde korozyona karşı dayanım süresinin kısa olduğunu belirtmişlerdir.

SHINDE ve ark. (2003), poli(o-toluidin) (POT) kaplamaları okzalik asit ortamında düşük karbon çeliği (LCS) yüzeyine galvanostatik yolla sentezlemişlerdir. LCS yüzeylerinde homojen ve güçlü koyu yeşil POT kaplamaların meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Bu kaplamaları; potansiyel-zaman (E-t) eğrileri, ultraviyole (UV) visible absorpsiyon spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Okzalik asidin o-toluidinin LCS yüzeyine elektropolimerizasyonu için uygun bir ortam olduğunu belirtmişlerdir. Elektrokimyasal gelişim sürecini üç aşamada tanımlamışlardır. Bu aşamalar, LCS elektrot yüzeyinin çözünmesi ve demir okzalatın oluşumu, LCS elektrot yüzeyinin tamamıyla pasifleşmesi ve son olarak o-toluidinin elektropolimerizasyonu. FTIR spektroskopisi ile bir POT kaplamanın oluşumunu gözlemişlerdir. POT kaplamanın yüzey morfolojisinin uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğunu ve akım yoğunluğunun artması ile POT filmin geliştiğini gözlemlemişlerdir. Bir optik absorpsiyon spektroskopisi ile düşük bir akım yoğunluğunda POT'un sadece pernigranilin baz (PB) formunun oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Daha yüksek bir akım yoğunluğunda ise POT kaplamanın iletken emeraldin tuzu (ES) ve PB formlarından oluştuğunu bulmuşlardır.

KULKARNI ve ark. (2004), p-toluen sülfonik asit (p-TSA) ile doplanmış polianilin ve poli (o-toluidin)'i oksitleyici olarak amonyum persülfat kullanarak uygun bir kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Bu kimyasal yöntem, polimerin emeraldin tuz formunun direkt olarak sentezi için yeni bir polimerizasyon tekniğidir. Polimerleri, UV-Vis ve FTIR spektroskopisi, SEM, elementel analizör, TGA/DSC ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Polianilin ile poli (o-toluidin)'i karşılaştırarak polianilinin, poli (o-toluidin)'den termal olarak daha kararlı olduğunu tespit etmişlerdir. o-toluidin'de, benzen halkasında bulunan büyük metil grubunun elektronik etkisi sonucu sterik etkinin artmasından dolayı poli (o-toluidin)'in iletkenliğinin polianiline göre daha az olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek sıcaklık iletkenlik ölçümlerinin “thermal activated behaviour” gösterdiğini saptamışlardır.

ÖZYILMAZ ve ark. (2004), polianilinin (PANI) elektrokimyasal sentezini, siklik voltametri tekniğini kullanarak monomer içeren okzalik asit çözeltisi içerisinde paslanmaz çelik (316L) elektrot yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. Değişik kalınlıklardaki homojen ve güçlü yapışkan filmleri, iki farklı potansiyel aralığında sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon performanslarını AC impedans spektroskopisi ile araştırmışlardır. Polianilin filmlerin 0,1 M HCl çözeltisinde uzun bir süre tutulması sonucunda daha iyi bir koruma sağladığını belirlemişler ve bu polimer filmlerin korozif ortama karşı önemli bir bariyer özelliği olduğunu gözlemlemişlerdir. 0,25/1,00 V potansiyel aralığı ile -0,20/+1,65 V potansiyel aralığı karşılaştırıldığında, 0,25/1,00 V potansiyel aralığının iyi koruyucu kaplamalar elde etmek için daha uygun bir potansiyel aralığı olduğunu bulmuşlardır.

KULKARNI ve ark. (2005), poli(o-toluidin)'i yükseltgeyerek kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir. Polimerizasyon işlemi sırasında dopant olarak asetik, formik ve okzalik asitleri kullanmışlardır. Sentezledikleri polimerleri spektroskopik ve termal analizlere tabi tutarak polimerlerin spektroskopik ve termal özelliklerinin doping işlemi için kullanılan dopant iyonunun türü ile ilişkili olduğunu bulmuşlardır. UV-vis ve FT-IR spektroskopi yöntemleriyle analiz ettikleri polimerlerin farklı yükseltgen hallerinin oluştuğunu kanıtlamışlardır. Formik asit ile doplanmış polimerin iletkenliğinin yanında yüzde veriminin de asetik ve okzalik asit ile doplanmış polimerlerden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Tüm sentezledikleri polimerlerde sıcaklıkla birlikte iletkenliğin de arttığını gözlemlemişlerdir.

OCÓN ve ark. (2005), iletken polipirolü galvanostatik elektropolimerizasyon yöntemiyle yumuşak çelik elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir. Elektropolimerizasyonu tek bir hücrede üç elektrot sistemi ile gerçekleştirmişlerdir. Karşı elektrot olarak grafit, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 mol.dm⁻³ KCl) ve çalışma elektrotu olarak yumuşak çelik elektrotları kullanmışlardır. Polipirol sentezini pirol içeren sodyum sülfat çözeltisinde yapmışlardır. Doplanmış ve doplanmamış polipirol kaplı elektrotların elektrokimyasal özelliklerini çıplak elektrotlar ile karşılaştırmışlardır. Doplanmamış polipirol kaplı elektrotun korozyona karşı korumada göze çarpan bir artış gösterdiğini belirlemişlerdir.

ÖZYILMAZ ve ark. (2005), polianilini (PANI) bakır elektrot yüzeyine monomer içeren 0,2 M sodyum okzalot ortamında sentezlemişlerdir. Sentezledikleri filmin çok yapışkan ve homojen olduğunu gözlemlemişlerdir. PANI kaplı elektrotların korozyon performanslarını % 3,5'lük NaCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman ($E_{ocp}-t$) eğrileri ile araştırmışlardır. PANI kaplamanın korozif ortamda bakıra korozyona karşı önemli bir koruma sağladığını gözlemlemişlerdir. Polimer filmin korozyon ürünlerinin saldırılarına karşı bir bariyer gibi davrandığını saptamışlardır. Ayrıca polimer filmin katalitik etkisini ve yüzeyde koruyucu bakır oksit tabakalarının oluşumunu gözlemişlerdir.

ÖZYILMAZ ve ark. (2005), poli(anilin-co-o-anisidin) (PANI-co-POA) kopolimer filmleri bakır (Cu) elektrot yüzeyinde iki farklı tarama hızı (20 ve 50 mV/s) uygulayarak ve yüksek tarama hızında iki farklı kalınlıkta elde etmişlerdir. Sentezleri sodyum okzalot içeren 0,075 M anilin ve 0,075 M o-anisidin çözeltisinde sıklık voltametri tekniği ile yapmışlardır. Her iki durumda da güçlü ve homojen kopolimer filmler sentezlemişlerdir. Kopolimer kaplanmış ve kaplanmamış elektrotların korozyon performanslarını % 3,5'lük NaCl çözeltisi içerisinde AC impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrilerini kullanarak değerlendirmişlerdir. Düşük tarama hızında elde ettikleri kopolimer kaplamanın başlangıçta daha iyi antikorozyon özellik sergilediğini gözlemişlerdir. Fakat daha sonra bu kaplamanın uzun süreler sonunda korozyon ürünlerinin saldırılarına karşı direnç gösteremediğini ve bariyer özelliğinin ciddi bir şekilde azaldığını tespit etmişlerdir. Yüksek tarama hızında elde ettikleri ince kopolimer filmin göstermiş olduğu katalitik

etki ve elektrot yüzeyinde yüksek derecede koruyucu bakır oksitlerin oluşumu sayesinde korozyon ortamına maruz kalma süresi arttıkça daha iyi bir koruma sağladığını bulmuşlardır. Ayrıca yüksek ve düşük tarama hızlarında elde ettikleri kopolimer filmler ile kaplı bakır elektrotların korozyon dirençlerinin hemen hemen aynı her iki kaplı elektrotun ise çıplak bakır elektrotun korozyon direncinden oldukça yüksek olduklarını belirtmişlerdir.

SHINDE ve ark. (2005a), bakırın % 3'lük NaCl çözeltisinde korozyona karşı korunmasında poli (o-toluidin) (POT) kaplamaların kullanımını incelemiştir. POT kaplamaları bakır yüzeyine siklik voltametrik koşullar altında ve sulu sodyum oksalat ortamında sentezlemiştir. Sonuç olarak, POT kaplamaların bakır yüzeyine homojen, parlak ve güçlü bir şekilde yapıştığını belirterek bu kaplamaları; siklik voltametri (CV), UV-visible adsorbsiyon spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ve (CV) ile incelenen bakır için POT'un korozyon önleyici bir kaplama olarak işe yarar nitelikte olduğunu belirtmişler ve POT kaplamasının bakırın korozyon oranını hemen hemen 40 kat azalttığını göstermişlerdir.

SHINDE ve ark. (2005b), homojen ve güçlü poli (o-toluidin) (POT) kaplamaları sulu sodyum tartarat ortamında ve siklik voltametrik koşullar altında o-toluidinin elektrokimyasal polimerizasyonu (ECP) ile düşük karbon çeliği (LCS) yüzeyinde sentezlemiştir. Siklik voltametri (CV), UV-visible adsorbsiyon spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), X-ray difraksiyon (XRD) ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniklerini kullanarak POT kaplamaları karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu yöntemler ile sentezledikleri POT kaplamaların (LCS'nin yüzeyi önemli ölçüde dağılmaksızın) gerçekleşen o-toluidinin elektropolimerizasyonu (ECP) için sodyum tartaratın uygun bir ortam olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. POT kaplamaların korozyon önleme özelliklerini, % 3'lük NaCl çözeltisinde siklik voltametri ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ile değerlendirmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri sonucu, POT kaplamasının LCS'yi korozyona karşı korumada kabiliyetli olduğunu belirlemişlerdir. % 3'lük NaCl ortamında POT kaplı LCS'nin korozyon potansiyelinin çıplak LCS'ninkinden yaklaşık olarak 334 mV daha pozitif olduğunu gözlemleyerek LCS'nin korozyon oranının hemen hemen 50 kat azaldığını bulmuşlardır.

BOROLE ve ark. (2006), o-anisidin ve o-toluidinin kopolimerizasyonunu sülfürik asitli ortamda elektrokimyasal yolla gerçekleştirmişlerdir. Kopolimer filmleri farklı monomer oranlarını kullanarak elde etmişlerdir. Kopolimer filmleri, farklı oranlarda (0,025-0,1 M) monomerler ve 1 M sülfürik asit içeren çözelti içerisinde elektropolimerizasyon tekniğiyle -0,20/1,0 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı kullanarak 1,5 cm²'lik alana sahip platin yüzeyinde elde etmişlerdir. Elektropolimerizasyon için karşı elektrot olarak karbon ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotları kullanmışlardır. Sentezledikleri kopolimerleri siklik voltametri, iletkenlik ölçümleri, UV-visible ve FT-IR spektroskopileri, diferansiyel taramalı kolorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle karakterize etmişlerdir.

ÖZYILMAZ ve ark. (2006a), polianilin (PANI) kaplamaları iki farklı tarama hızı uygulayarak (10 ve 50 mV/s) 0,1 M anilin içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde paslanmaz çelik yüzeylerine sentezlemişlerdir. Her iki durumda da sentezledikleri polimer filmlerin homojen ve yapışkan bir yapıda olduklarını belirtmişlerdir. PANI kaplamaların korozyon performanslarını 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ve açık devre potansiyel-zaman ($E_{ocp} - t$) diyagramları ile araştırmışlardır. Düşük tarama hızında sentezledikleri polimer filmin, yüksek tarama hızında sentezlediklerinden daha iyi bir bariyer özellik gösterdiğini bulmuşlardır. Düşük tarama hızında kapladıkları PANI filmin paslanmaz çeliğe korozif ortamda uzun süre önemli bir koruma sağladığını ve aynı zamanda elektrot yüzeyinde demir ve krom oksit tabakalarının oluşmasına katkıda bulunan polimer filmin katalitik davranışının korozyon hızını azalttığını gözlemlemişlerdir.

ÖZYILMAZ ve ark. (2006b), polianilin (PANI) kaplamaları paslanmaz çelik (SS) yüzeyine, okzalik asit ortamında, siklik voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. PANI kaplı elektrotların (SS/PANI) korozyon performanslarını 0,05 M sülfürik asit ve 0,1 M hidroklorik asit çözeltilerinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğini ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, PANI'nın paslanmaz çeliği korozyona karşı korumada sülfürik asit ortamında daha etkili olduğunu bulmuşlardır. PANI kaplamanın 0,05 M sülfürik asit ortamında uzun daldırma süreleri sonunda kararlı ve koruyucu olduğunu belirtmişlerdir.

SHINDE ve ark. (2006), poli(o-toluidin) (POT) kaplamaları, siklik voltametri tekniğini kullanarak sodyum okzalat ortamında bakır (Cu) yüzeyinde sentezlemişlerdir. Sentez sırasında karşı elektrot olarak platin, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanmışlardır. Elde ettikleri POT kaplamaların Cu yüzeyine düzenli, yoğun ve güçlü bir şekilde yapıştığını gözlemlemişlerdir. POT kaplamaları; siklik voltametri, UV-visible adsorbsiyon spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraksiyon (XRD) ölçümleri ve X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Çalışma sonuçlarına göre sodyum okzalatın, o-toluidinin Cu yüzeyinde elektropolimerizasyonu için uygun bir elektrolit olduğunu belirtmişlerdir. O-toluidinin elektropolimerizasyonunun Cu yüzeyinde bakır okzalat (Cu_2O_4 , H_2O) tabakası ile pasifleşmesinden sonra gerçekleştiğini XRD ve XPS yöntemleriyle belirlemişlerdir. Ayrıca optik absorpsiyon spektroskopisi yöntemleriyle POT'un yalnızca pernigranilin baz (PB) formunun oluştuğunu bulmuşlardır.

CHAUDHARI ve ark. (2007), poli(o-toluidin) (POT)/ ZrO_2 nanokompozit kaplamaların klorürlü ortamda yumuşak çelik elektrotlara sağladığı korozyon dayanımını araştırmışlardır. POT/ ZrO_2 nanokompozit kaplamaları çelik yüzeyine elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir. Bu kaplamaları; siklik voltametri, ultraviyole-visible absorpsiyon spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve X-ray fotoelektron spektroskopisi yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. POT/ ZrO_2 nanokompozitlerin korozyon performanslarını potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile % 3'lük NaCl çözeltisi içerisinde incelemişlerdir. POT/ ZrO_2 nanokompozit kaplamaların yumuşak çeliği korozyona karşı saf POT kaplamalardan daha iyi koruduğunu bulmuşlardır. Nanokompozit kaplı çeliğin doymuş kalomel elektrota karşı ölçülen korozyon potansiyel değerini yaklaşık olarak 0,312 V olarak bulmuşlardır. Bu değer kaplanmamış çeliğin korozyon potansiyel değerinden daha pozitif olduğunu belirtmişler ve çeliğin korozyon hızının hemen hemen 51 kat azaldığını gözlemlemişlerdir.

PAWAR ve ark. (2007), poli(anilin-co-o-toluidin) kaplamaları elektrokimyasal yolla anilin ve o-toluidin içeren sodyum tartarat çözeltisinde düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaları; siklik voltametri, ultraviyole-visible spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans

spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Kopolimerin optik absorpsiyon spektrumunun ayrı ayrı polianilin ve poli(o-toluidin)'in spektrumlarından oldukça farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Poli(anilin-co-o-toluidin) kaplamaların korozyon performanslarını % 3'lük NaCl çözeltisi içerisinde açık devre potansiyeli ölçümleri ve bir potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçlarından poli(anilin-co-o-toluidin) kaplamaların düşük karbon çeliğine ayrı ayrı homopolimerlerden daha etkili bir koruma sağladığını bulmuşlardır. Korozyon hızının kopolimer sentezi için kullanılan o-toluidin monomer oranına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

PAWAR ve ark. (2007), poli(o-anisidin-co-o-toluidin) kaplamaları o-toluidin ve o-anisidinin bulunduğu sodyum salisilat ortamında elektrokimyasal yolla bakır yüzeyinde sentezlemişlerdir. Bu kaplamaları siklik voltametri, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişlerdir. Poli(o-anisidin-co-o-toluidin) kaplamanın bakırı korozyona karşı koruma performansını % 3'lük NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle incelemişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS sonuçlarından, poli(o-anisidin-co-o-toluidin) kaplamanın bakırı korozyona karşı korumada o-anisidin ve o-toluidinin homopolimerlerinden daha etkili olduğu kanısına varmışlardır. Kopolimerin antikorozif özelliğinin kopolimer kaplamanın sentezi için kullanılan o-toluidinin monomer oranına bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Sentez İçin:** O-Toluidin (Merck), Okzalik Asit (Merck), Sodyum Okzalat (Merck)
- **Korozyon Testleri İçin:** Hidroklorik Asit (Merck), Sülfürik Asit (Merck)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- **Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi (EIS):** Siklik voltametri tekniği ile poli(o-toluidin) sentezi, anodik polarizasyon eğrileri ve AC impedans ölçümleri CHI 660b Electrochemical Workstation cihazı ile gerçekleştirilmiştir.
- **Parlatma Cihazı:** Elektrotların yüzeylerini parlatmak için kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar

- **Çalışma Elektrotları:** Düşük karbon içerikli yumuşak çelik ve paslanmaz çelik (316L). Bu çalışmada kullanılan çeliklerin kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1’de, çalışma elektrotları ve simgeleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan çeliklerin elementel bileşimleri (% w/w) ve simgeleri

Elektrot	Simge	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	N ₂
Paslanmaz Çelik	Fe1	0,025	1,880	0,530	0,010	0,039	10,400	16,590	2,100	0,040
Yumuşak Çelik	Fe2	0,098	0,350	0,170	0,031	0,017	-	-	-	-

- **Karşı Elektrot:** 1 cm² yüzey alanına sahip platin levha elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.
- **Referans elektrot:** Potansiyelin kontrolü amacıyla Ag/AgCl (3 mol.dm⁻³, KCl) elektrotu referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.2. Çalışma elektrotları ve simgeleri

Elektrotlar	Simge
Çıplak paslanmaz çelik	Fe1
Çıplak yumuşak çelik	Fe2
POT ile kaplı paslanmaz çelik (tarama hızı: 20 mV/s)	Fe1/POT-D
POT ile kaplı paslanmaz çelik (tarama hızı: 50 mV/s)	Fe1/POT-Y
POT ile kaplı yumuşak çelik (tarama hızı: 20 mV/s)	Fe2/POT-D
POT ile kaplı yumuşak çelik (tarama hızı: 50 mV/s)	Fe2/POT-Y

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Silindirik çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polyester bloğu ile kaplanarak yüzey alanı 0,69 cm² olan elektrotlar elde edilmiştir. Sentezden hemen önce çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda değişik tanecik boyutlu (600-1200) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar saf su ile temizlenerek kurutulmuş ve kullanılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Sentez

Poli(o-toluidin) film sentezi yumuşak ve paslanmaz çelik yüzeylerine oda koşullarında siklik voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem tek hücreli üç elektrot sistemidir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı 1 cm²) referans elektrot olarak bir Ag/AgCl (3 mol.dm⁻³, KCl) elektrot kullanılmıştır. Bu amaçla o-toluidin içeren okzalik asit ve sodyum okzalat çözeltileri kullanılmıştır. Poli(o-toluidin) ile kaplanan yumuşak ve paslanmaz çelik elektrotlar 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 0,1 M HCl ve 0,05 M H₂SO₄ çözeltilerine daldırılarak korozyon dayanımları belirlenmiştir.

3.2.3. Korozyon Testleri

- **AC İmpedans Ölçümleri:** Poli(o-toluidin) kaplı elektrotların korozyon ortamına maruz bırakıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (paslanmaz çelik için 2, 24, 96, 168, 192, 240 saat ve yumuşak çelik için 2, 24, 48, 72, 96 saat) sonrasında AC impedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak, ölçülen açık devre potansiyelinde (denge potansiyeli) gerçekleştirilmiştir.

- **Anodik Polarizasyon Eğrileri:** Korozyon ortamına bırakıldıkları andan itibaren çıplak elektrotlar için 2, POT ile kaplı paslanmaz çelik elektrot için 240 ve POT ile kaplı yumuşak çelik elektrot için 96 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ölçülen denge potansiyelinden (E_{kor}) başlanarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızı ile taranarak elde edilmiştir.

- **Korozyon Potansiyellerinin Zamanla Değişim Eğrileri:** Korozyon ortamına bırakıldıkları andan itibaren çıplak ve POT ile kaplı elektrotlar için farklı süreler sonunda korozyon potansiyelleri ölçülerek zaman-korozyon potansiyeli ($t-E_{kor}$) eğrileri elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Siklik Voltametri Tekniği ile Elektrokimyasal Sentez

4.1.1. Paslanmaz Çelik

Paslanmaz çelik elektrot için monomersiz ve monomerli ortamlarda elde edilen siklik voltammogramlar Şekil 4.1'de verilmiştir. Monomersiz (FeI) ortamda alınan siklik voltammograma bakıldığında, yaklaşık 0,075 V dolaylarında görülen pik oksidasyon/pasivasyon piki olup, elektrotun yüzeyinin pasifleşmesi hakkında bilgi verir. 0,075 V potansiyelde akım şiddetinin artması, demirin çözünmesini (oksidasyon) gösterir. Diğer taraftan, akım şiddetinin düşmesi ise elektrotun çözünen bölgelerinde Fe⁺² iyonları ve elektrolit çözelti içerisinde bulunan okzalit iyonlarının birleşmesi ile çözünürlüğü düşük ($K_{çç} = 2,1 \times 10^{-7}$) Fe (II) okzalit tabakasının oluşması sonucu elektrot yüzeyinin pasifleşmesini (pasivasyon) göstermektedir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme ve okzalit çökmesi tepkimeleri aşağıdaki gibidir:



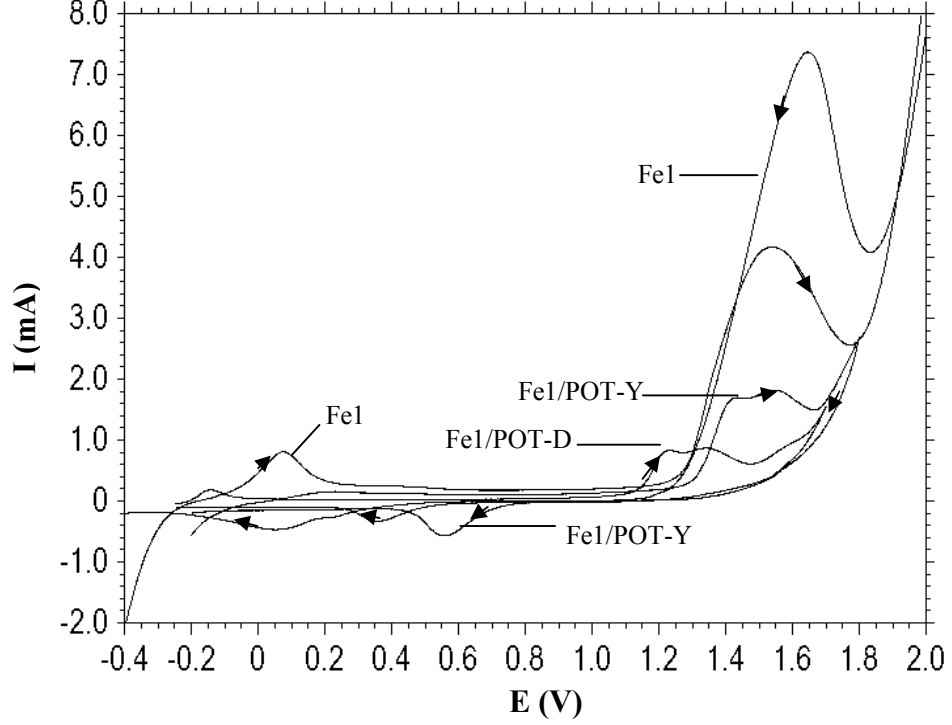
Bu tepkimelerin tek pik üzerinde oksidasyon/pasivasyon pikine karşılık geldiği düşünülerek tepkime düzenlenirse aşağıdaki toplam tepkime meydana gelir.



Daha ileri potansiyelerde (0,30-1,20 V aralığında) akım şiddetinin çok az arttığı görülmüştür. Bu bize metalin bu potansiyel aralığında anodik olarak hiçbir değişime uğramadığını göstermektedir. Daha pozitif anodik potansiyelerde akım şiddetinin hızla arttığı gözlenmiştir. 1,55 V dolaylarında gözlenen bu pik bize elektrot yüzeyinde bulunan krom oksit tabakalarının bozunmaya başladığını, geri tarama esnasında 1,65 V potansiyelde gözlenen anodik pik ise bu oksit tabakalarının tekrar oluştuğunu göstermektedir. Anodik yönde yaklaşık 1,80 V dolaylarında gözlenen hızlı akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir. Ortamın asidik koşullarda olduğu düşünülürse, aşağıdaki tepkime gerçekleşiyor olmalıdır:



Geri tarama esnasında 0,06 V dolaylarında görülen yayvan pik ise elektrot yüzeyinde oluşmuş olan nikel oksitlerin bozunması olarak düşünülmüştür (POURBAIX, 1966).



Şekil 4.1. Paslanmaz çelik elektrot için 0,3 M okzalik asit (FeI) ve 0,3 M okzalik asit + 0,1 M o-toluidin (Tarama hızı: FeI/POT-Y için 50 mV/s, FeI/POT-D için 20 mV/s) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar

Paslanmaz çelik elektrotun monomerli ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen siklik voltammogramlarına bakıldığında ise, oksidasyon/pasivasyon pik akım şiddetinin her iki tarama hızında da monomersiz ortama göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum özellikle azot grubu içeren bileşiklerin inhibitör özelliğinden kaynaklanmaktadır (SAZOU, 1997). Elektropolimerizasyon için kullanılan o-toluidinin de azot içermesinden dolayı, o-toluidin metal ile etkileşime girerek metal yüzeyini kapatmış ve metalin çözünmesini engellemiştir.

Daha sonraki potansiyelerde her iki taramada da elektrotun akım şiddetinin çok az arttığı görülmüştür. Bu durum bu potansiyel aralığında elektrotun anodik olarak çözünmediğini ortaya koymaktadır.

Daha ileri anodik taramalarda çıplak metalin aksine, anodik tarama sırasında bir pik yerine iki pik gözlenmiştir. Ayrıca çıplak metaldeki gibi geri tarama sırasında krom

oksit tabakasının tekrar oluşum pikine de rastlanmamıştır. Bu durum, POT'un ince bir tabaka halinde elektrot yüzeyini kapattığını göstermektedir. Anodik tarama sırasında gözlenen birinci pik Fe1/POT-Y için 1,40 V ve Fe1/POT-D için 1,20 V dolaylarında olup, bu pik o-toluidinin radikal oluşumu ve monomer oksidasyonuna karşılık gelen pik olarak değerlendirilmiştir.

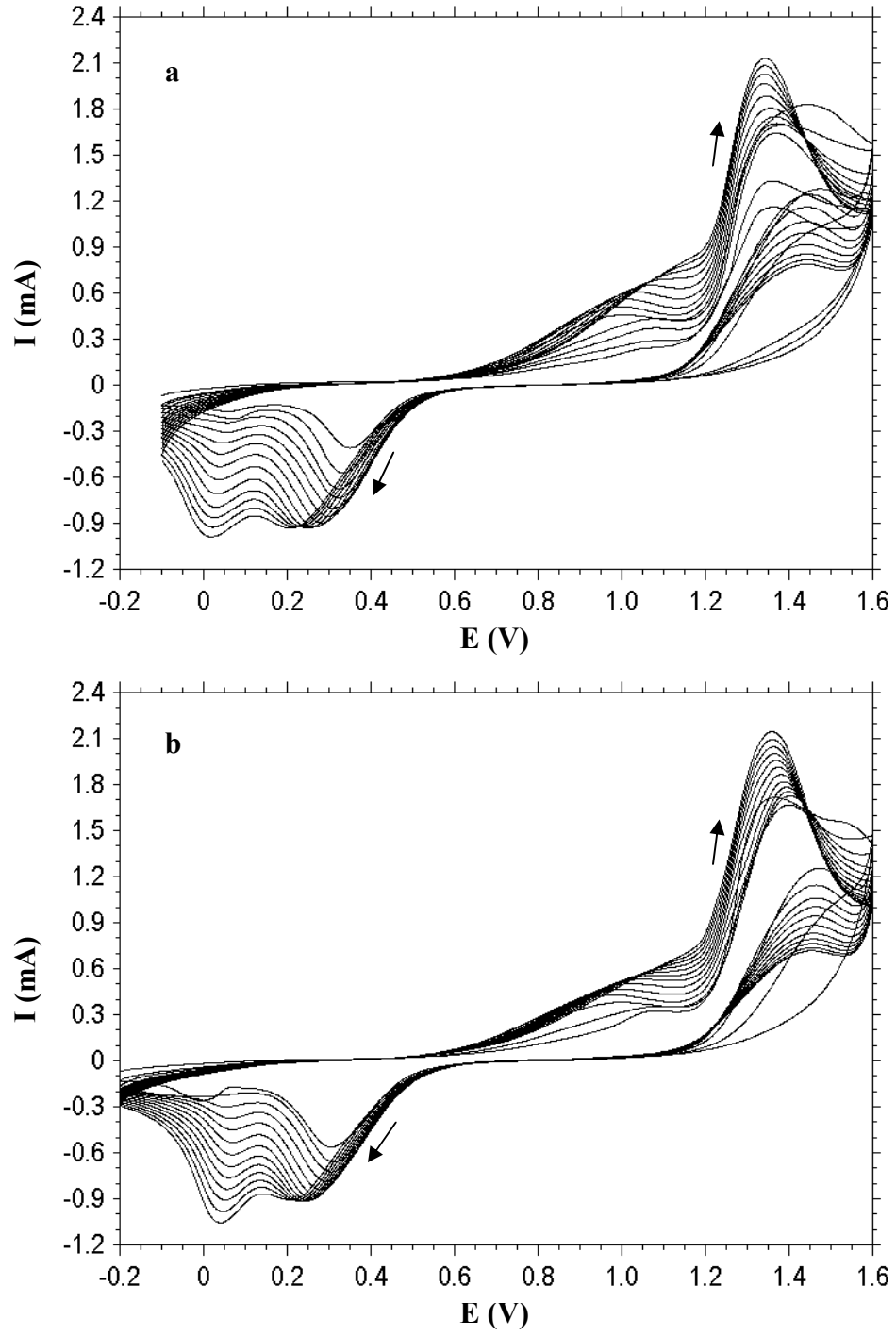
Krom oksit bozunmasını karşılayan Fe1/POT-Y için yaklaşık 1,55 V ve Fe1/POT-D için yaklaşık 1,35 V dolaylarındaki pik çıplak metale göre daha negatif potansiyel değerlere kaymış ve akım şiddetlerinde ise azalma gözlenmiştir. Bu durum, polimerizasyonun daha önceki potansiyellerde başlaması sonucu, elektrot yüzeyinde oluşan POT'un krom oksit tabakasının bozunmasını engellemesi ile açıklanabilir.

Geri tarama sırasında Fe1/POT-Y için 0,55 V ve Fe1/POT-D için 0,35 V'ta görülen pik elektrot yüzeyinde oluşan polimer filmin indirgenmesine karşılık gelmektedir.

Geri taramada çıplak metal için 0,06 V dolaylarındaki pik elektrot yüzeyinde oluşmuş olan nikel oksitlerin bozunması olarak değerlendirilmiştir. Monomerli ortamda ise bu pik tam olarak gözlenememiştir. Bu durum, elektrot yüzeyinde oluşan ince POT filmin nikel oksit tabakasının bozunmasını engelleyici bir bariyer gibi davranmasına bağlanmıştır.

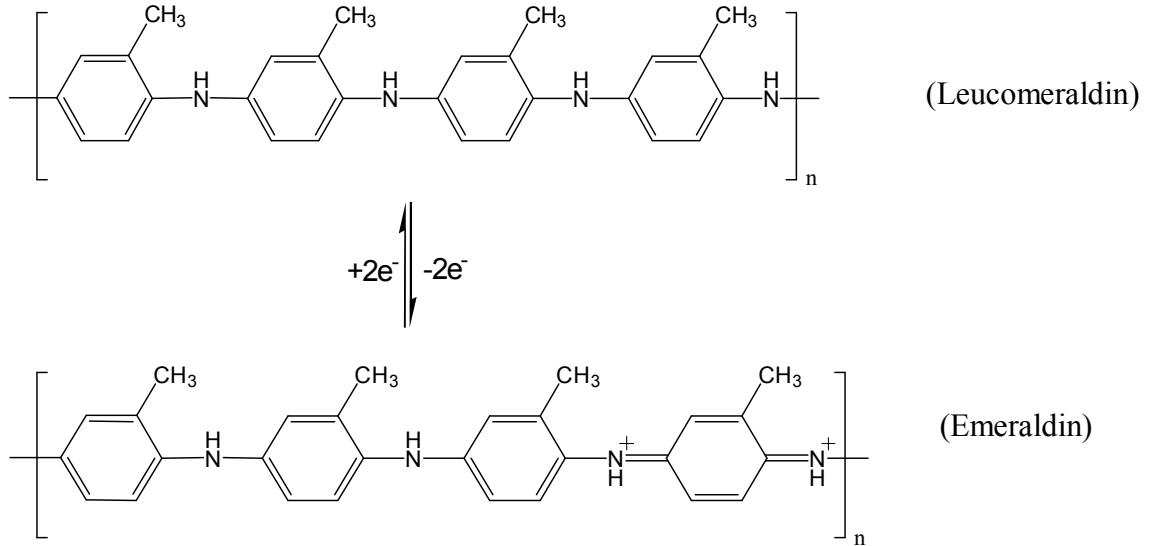
Birinci taramadan sonra elektrotlar çıkartılmadan sadece potansiyel aralığı değiştirilerek, 50 mV/s tarama hızı ile film gelişimi için elde edilen siklik voltammogramlar Şekil 4.2'de verilmiştir. Her iki eğride de anodik tarama sırasında akım artışı sonunda yaklaşık olarak 1,35 V dolaylarında gözlenen pik ortamdaki o-toluidin monomerlerinin oksidasyonu ile aynı zaman da krom oksitlerin bozunmasını, 1,60 V potansiyelden sonraki akım artışı ise oksijen çıkışını göstermektedir.

1,35 V dolaylarında meydana gelen monomer oksidasyonu, indirgenmiş yapıdaki leucomeraldin (LE) formun POT'un yükseltgen formu olan emeraldine (EM) dönüşüm pikidir (MARTYAK ve ark., 2002). Bu dönüşümüne ait elektrokimyasal reaksiyon Şekil 4.3'te verilmiştir. Daha sonra, her iki eğri için de katodik tarama sırasında ilk birkaç taramada gözlenmeyen fakat tarama sayısına bağlı olarak akım şiddetinde artış gözlenen 1,45 V dolaylarındaki pik POT'un farklı oksidasyon yapılarına dönüşmesi olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.2. Fe1 elektrotu için 0,3 M okzalik asit + 0,1 M o-toluidin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltammogramlar. a) Fe1/POT-Y ve b) Fe1/POT-D. Tarama hızı: 50 mV/s

Geri tarama sırasında son olarak gözlenen iki pik elektrot yüzeyinde sentezlenen POT'un indirgenme yapılarını göstermektedir. Son olarak gözlenen pik, ilk birkaç taramada pek fazla belirgin olmamasına karşılık sonraki taramalarda tarama sayısının artması ile birlikte akım şiddetinin azalması elektrot yüzeyindeki POT'un indirgenme yapıları ile alakalı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. POT filmin indirgen leucomeraldin ve yükseltgen emeraldin formları

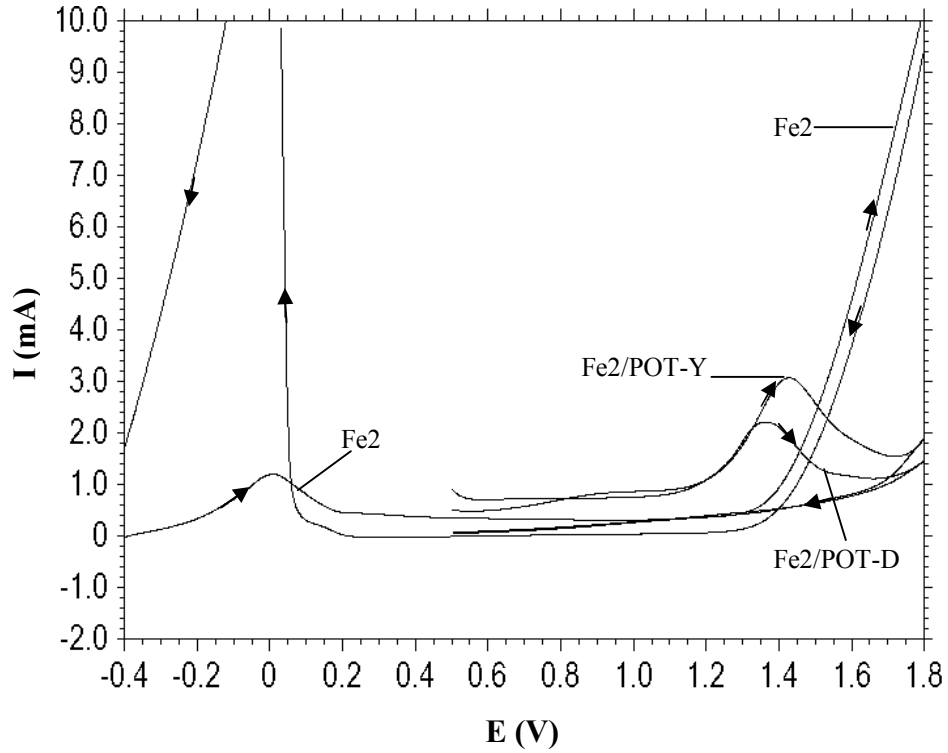
4.1.2. Yumuşak Çelik

Yumuşak çelik elektrot için monomersiz ve monomerli ortamlarda elde edilen siklik voltammogramlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Monomersiz (Fe²⁺) ortamda alınan siklik voltammograma bakıldığında, yaklaşık olarak 0,01 V dolaylarında gözlenen pik, metalin çözünmesine karşılık gelen oksidasyon/pasivasyon pikidir. Metalin çözünmesi sonucunda oluşan Fe⁺² iyonları elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan okzalit iyonları ile etkileşerek Fe (II) okzalit (FeC₂O₄) tabakasını meydana getirirler ve metal yüzeyi bu sayede pasifleşmiş olur. 0,20 ile 1,30 V potansiyel aralığında akım şiddetinde herhangi bir artış gözlenmemesi, metal yüzeyinde oluşan Fe (II) okzalit tabakasının metalin bu potansiyel aralığı boyunca anodik olarak çözünmesini engellemesi ile açıklanabilir. 1,30 V potansiyelden sonra gözlenen şiddetli akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir. Geri tarama esnasında 0,20 V potansiyelden sonra akım artışı ile gözlenen pik, repasivasyon pikidir. Oksidasyon/pasivasyon sırasında metal yüzeyinde

oluşmuş olan Fe (II) okzalata tabakasının bir kısmı Fe (III) okzalata ve Fe_2O_3 'e dönüşmüştür. Repasivasyon sırasında metal yüzeyinde oluşmuş olan Fe (III) okzalata, Fe (II) okzalata indirgenmesi ile yüzey tekrar pasifleşmiştir.

Yumuşak çelik elektrotların monomerli ortamda siklik voltammogramları alınmadan önce yüzeyleri, 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde daldırılarak 4 mV/s tarama hızında pasifleştirilmiş olup, pasifleştirme olayı sadece oksidasyon/pasivasyon pikinin oluşması suretiyle gerçekleştirilmiştir.

Yumuşak çelik elektrotun monomerli ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen siklik voltammogramlarına bakıldığında, Fe2/POT-D için 1,36 V, Fe2/POT-Y için ise 1,43 V potansiyellerde gözlenen pik, monomer oksidasyonunun gerçekleştiğini belirtmektedir. Fe2/POT-Y'nin monomer oksidasyon piki akım şiddetinin Fe2/POT-D'ninkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Yaklaşık olarak 1,70 V potansiyelden sonra gözlenen akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir.

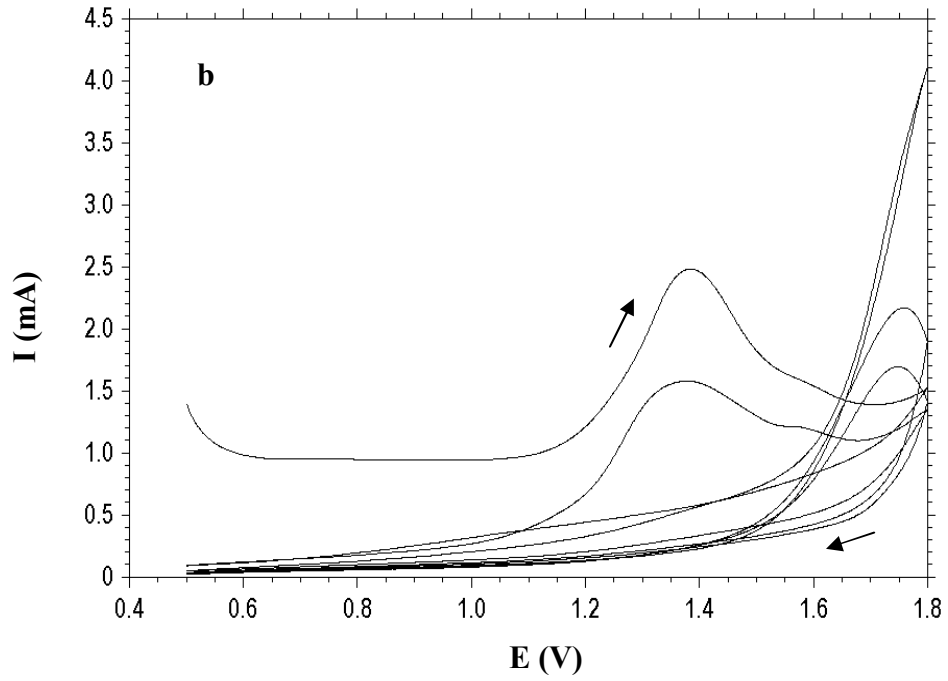
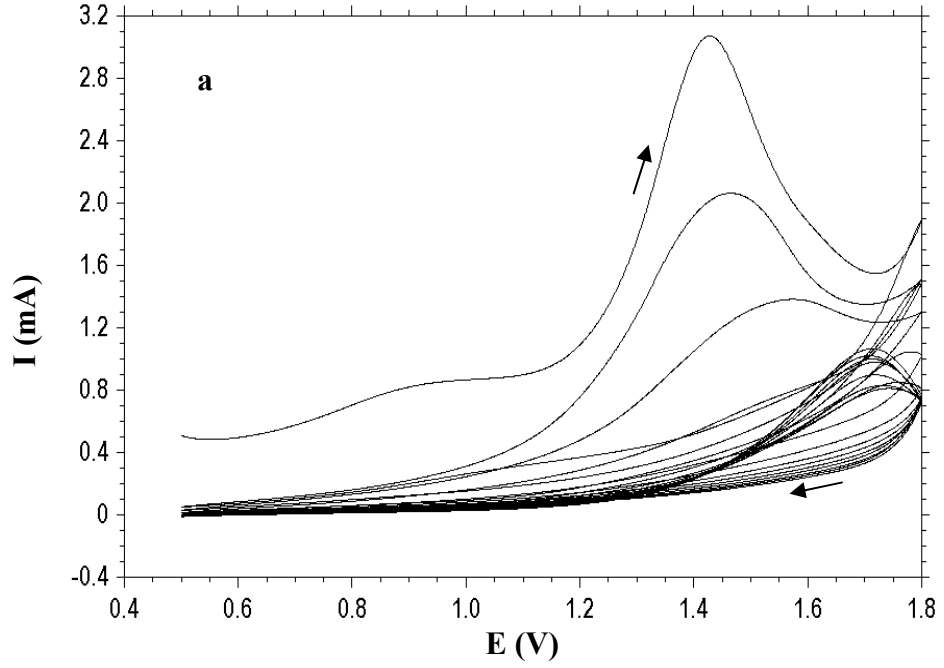


Şekil 4.4. Yumuşak çelik elektrot için 0,2 M sodyum okzalata (Fe2) ve 0,2 M sodyum okzalata + 0,1 M o-toluidin (Tarama hızı: Fe2/POT-Y için 50 mV/s, Fe2/POT-D için 20 mV/s) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar

Yumuşak çelik elektrotun film gelişimi için 0,50V/1,80V potansiyel aralığında 0,2 M sodyum okzalata + 0,1 M o-toluidin çözeltisinde, a) 50 mV/s (26 döngü) ve b) 20

mV/s (10 döngü) tarama hızları ile alınan siklik voltammogramlar Şekil 4.5'te verilmektedir. Bu eğrilere bakıldığında, benzer özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Her iki eğri için de yaklaşık olarak 1,20 V'tan sonraki akım artışı ile oluşan pik monomer oksidasyonunu göstermektedir. Monomer oksidasyonu sırasında oluşan bu pik ileri taramalarda daha pozitif potansiyelerde meydana gelmektedir. Bu durum, film gelişiminin farklı iletken bir yüzeyde geliştiğini, yani tarama sayısının artması ile yumuşak çelik yüzeyinde oluşan POT film yüzeyinde geliştiğini göstermektedir. Monomer oksidasyonundan sonraki akım artışı ise oksijen çıkışını göstermektedir. Oksijen çıkışı, elektrot yüzeyinde oluşan polimer filmin gözenekli bir yapıya sahip olmasına ve metal/polimer arayüzeyine adsorblandığı zaman bir süre sonra polimer filmin kabarak elektrot yüzeyinden kalkmasına sebep olacaktır. Bu yüzden film gelişimi için gerçekleştirilen tarama üst potansiyel aralığı, oksijen çıkışının başladığı andaki potansiyel değerinde sınırlandırılmıştır.

Geri tarama sırasında her iki eğri için de herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu durum, yumuşak çelik elektrot yüzeyinde POT'un sadece iletken (emeraldin) formunun meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.5. Fe² elektrotu için 0,2 M sodyum okzalate + 0,1 M o-toluidin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltammogramlar. a) Fe²/POT-Y, 50 mV/s (26 döngü) b) Fe²/POT-D, 20 mV/s (10 döngü)

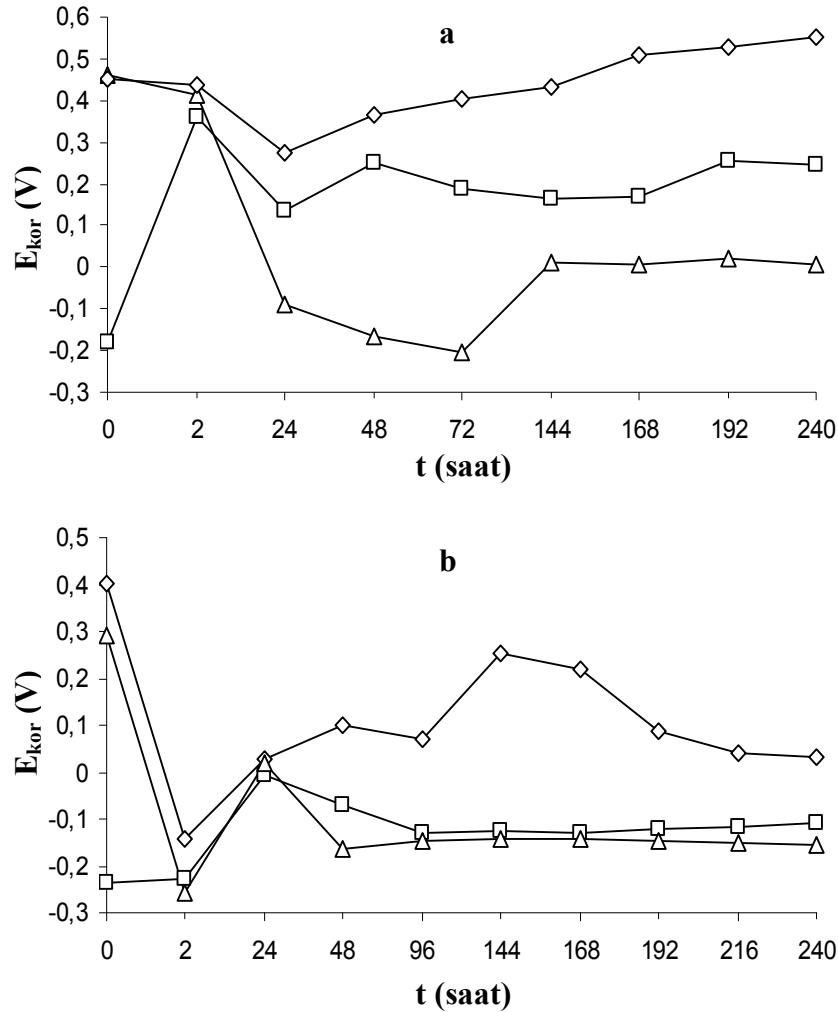
4.2. Korozyon Testleri

4.2.1. Korozyon Potansiyellerinin Zamanla Değişim Eğrileri

4.2.1.1. Paslanmaz Çelik

Çıplak (Fe1) ile yüksek (Fe1/POT-Y) ve düşük (Fe1/POT-D) tarama hızlarında POT kaplanmış paslanmaz çelik elektrotlar için 0,05 M H_2SO_4 ve 0,1 M HCl çözeltilerinde farklı süreler sonunda korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ölçülerek elde edilen ($t-E_{kor}$) eğrileri Şekil 4.6'da verilmektedir. Sülfatlı ortamda (a) elektrotların başlangıçtaki E_{kor} değerleri; Fe1 için -179, Fe1/POT-Y için +450 ve Fe1/POT-D için +462 mV olarak ölçülmüştür. Fe1 elektrotun eğrisine bakıldığında, ilk 2 saat içerisinde E_{kor} değerinin +362 mV'a arttığı gözlenmiştir. Bu durum, metal yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının etkisi ile yüzeyin kapanarak pasifleşmesinden kaynaklanmaktadır. Fe1'in daha sonraki sürelerde ölçülen E_{kor} değerlerinde ise birbirine yakın değerler elde edilmiştir. POT ile kaplı elektrotlara bakıldığında ise E_{kor} değerlerinin 24 saat sonunda Fe1/POT-Y için +274, Fe1/POT-D elektrotu içinse -91 mV değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Fe1/POT-D'nin E_{kor} değerlerinin daha büyük bir düşüş göstermesi ve Fe1/POT-Y'nin E_{kor} değerlerinden daha düşük değerlerde olması bize bu elektrot yüzeyindeki polimer filmin daha gözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca çıplak metale göre E_{kor} değerlerinin daha düşük çıkması Fe1/POT-D yüzeyinde sentezlenen POT filmin iletken bir yapıda olduğunu destekler niteliktedir (ÖZYILMAZ ve ark., 2006a). Fe1/POT-D için 144. saatte E_{kor} değerinin +10 mV'a yükselmesi elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakasının yüzeyi kısmen de olsa tekrar pasifleştirdiğini göstermektedir. Fe1/POT-D elektrotun 144. saatten sonra E_{kor} değerlerinde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Fe1/POT-Y için ise 24. saatten sonra E_{kor} değerlerinin anodik yönde sürekli olarak arttığı gözlenmiştir. Bu durum, elektrotun yüzeyinde bulunan polimer filmin gözenekleri arasında bir oksit tabakasının oluşması suretiyle yüzeyin pasifleştiğini ve yüzeydeki POT filmin yükseltgen yapıdaki emeraldin

(EM) formdan indirgenmiş yapıdaki leucomeraldin (LE) formuna dönüştüğünü göstermektedir (ÖZYILMAZ ve ark., 2006a).



Şekil 4.6. Fe1 (□), Fe1/POT-Y (◇) ve Fe1/POT-D (Δ) elektrotların a) 0,05 M H_2SO_4 ve b) 0,1 M HCl çözeltilerinde korozyon potansiyellerinin zamanla değişimi

Klorürlü ortamda (b) elektrotların başlangıçtaki E_{kor} değerleri; çıplak metal için -235, Fe1/POT-Y için +403 ve Fe1/POT-D için +292 mV olarak ölçülmüştür. Çıplak metalin ilk 24 saatte E_{kor} değeri artmış, daha sonra 96. saate kadar düşmüş ve diğer sürelerde pek fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. İlk başta gözlenen artış daha önce de bahsedildiği üzere elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının yüzeyi pasifleştirmesinden kaynaklanmaktadır. Daha sonra bu pasiflik bozunmuştur. Genel olarak eğrilere bakıldığında, POT ile kaplı elektrotların 24. saate kadar benzerlik gösterdiği fakat daha sonraki sürelerde bu benzerliğin ortadan kalktığı gözlenmiştir. İlk

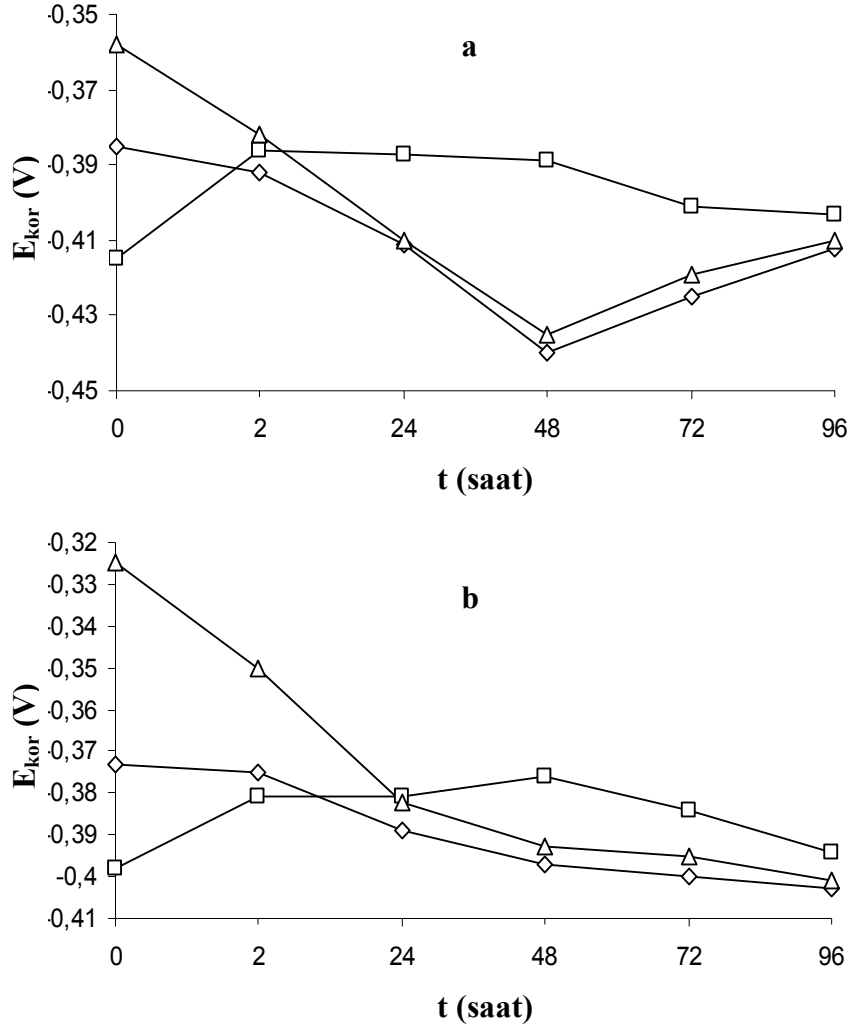
2 saat içerisinde Fe1/POT-Y ile Fe1/POT-D'nin E_{kor} değerleri sırayla -144 ve -259 mV değerlerine düşmüştür. Bu durum, elektrolit çözeltisinin polimer gözeneklerinden elektrot yüzeyine difüzyonu ile açıklanabilir. 2. saatten sonra her iki elektrotun E_{kor} değerinin arttığı gözlenmiş olup 24. saatten sonra, Fe1/POT-Y'nin E_{kor} değerinin artmaya devam ettiği Fe1/POT-D'nin ise E_{kor} değerinin düştüğü görülmüştür. Fe1/POT-Y'nin E_{kor} değerleri 144. saate kadar artış göstermiştir. Bu durumun elektrot yüzeyinde bulunan POT filmin yalıtkan forma dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. 144. saatten sonra Fe1/POT-Y'nin E_{kor} değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Fe1/POT-D'nin eğrisine bakıldığında, 2. saatten sonra çıplak metalin eğrisiyle benzer özellik taşıdığı görülmüştür. Ayrıca Fe1/POT-Y ile karşılaştırıldığında, E_{kor} değerlerinin negatif değerlerde olduğu gözlenmiştir. Bu durumda Fe1/POT-D yüzeyinde sentezlenmiş olan POT filmin iletken ve oldukça gözenekli bir yapıda olduğu düşünülmektedir.

Sülfatlı ve klorürlü ortamlar karşılaştırıldığında, elektrotların sülfatlı ortamda klorürlü ortama göre genel olarak E_{kor} değerlerinin daha pozitif değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni, sülfat iyonlarına göre çapı daha küçük olan klorür iyonlarının metal yüzeyine daha kolay bir şekilde difüzyon yaparak korozyon hızını artırmasıdır (ÖZYILMAZ, 2004). Ayrıca her iki korozif ortamda Fe1/POT-D elektrotun, Fe1/POT-Y elektrota göre daha negatif E_{kor} değerlerine sahip olması, birinci tarama hızının sentezlenen POT film yapıları üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir.

4.2.1.2. Yumuşak Çelik

Çıplak (Fe2) ile yüksek (Fe2/POT-Y) ve düşük (Fe2/POT-D) tarama hızlarında POT ile kaplanmış elektrotlar için 0,05 M H_2SO_4 ve 0,1 M HCl çözeltilerinde farklı süreler sonunda korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ölçülerek elde edilen ($t-E_{kor}$) eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir. Sülfatlı ortamda (a) elde edilen eğrilere bakıldığında, başlangıçtaki E_{kor} değerleri Fe2 için -415, Fe2/POT-Y için -385 ve Fe2/POT-D için -358 mV olarak ölçülmüştür. İlk 2 saat içerisinde Fe2'nin E_{kor} değerinin arttığı, POT ile

kaplı elektrotların E_{kor} değerlerinin ise azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma her iki elektrotta da 48. saate kadar sürmüştür. E_{kor} değerlerindeki bu azalma elektrotların yüzeylerine geçen elektrolit çözeltinin metalleri anodik çözünmeye uğratarak pasifliklerini bozduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. Fe2 (□), Fe2/POT-Y (◇) ve Fe2/POT-D (△) elektrotların a) 0,05 M H_2SO_4 ve b) 0,1 M HCl çözeltilerinde korozyon potansiyellerinin zamanla değişimi

POT ile kaplı elektrotların 48. saatten sonra E_{kor} değerlerinde gözlenen artış, metal yüzeylerindeki Fe^{+2} bileşiklerinden ziyade koruyucu Fe^{+3} bileşiklerinin oluşumu neticesinde metal yüzeyini tekrar pasifleştirmesinden ve polimerin göstermiş olduğu katalitik etkiden ileri gelmektedir. Fakat bu süre içerisinde yine de kaplı elektrotların ölçülen E_{kor} değerleri aynı koşullar altında çıplak elektrotun E_{kor} değerlerinden daha

negatif yöndedir. Buna göre, Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D yüzeylerindeki POT filmler için uzun süre iyi bir koruyucu bariyer özellik sergilemediklerini göstermektedir.

Klorürlü ortamda (b) elde edilen eğrilere bakıldığında, başlangıçta ölçülen E_{kor} değerleri; Fe2, Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotları için sırayla -398, -373 ve -325 mV olarak ölçülmüştür. 24 saat sonunda ölçülen E_{kor} değerlerine bakıldığında, çıplak metalin E_{kor} değerinin -381 mV'a arttığı, POT ile kaplı elektrotlardan Fe2/POT-Y elektrotun E_{kor} değerinin -389, Fe2/POT-D elektrotun ise -382 mV potansiyel değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Gözlenen bu düşüş, elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan korozyon ürünlerin metal yüzeyine ulaşarak metali anodik olarak çözmesinden ileri gelmektedir. Bu durumda elektrot yüzeylerindeki POT kaplamalar için oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduklarını ve bu gözenekler boyunca korozif ürünlere karşı geçirgenliklerinin çok yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Polimer kaplamanın gözenekli bir yapıya sahip olup olmaması korozyon açısından çok önemli bir olaydır. Çünkü polimer kaplama altındaki metalin korozyona uğramaya başlaması ve korozyonun devamlılığı, korozif ürünlerin metal/polimer arayüzeyi boyunca difüzyon kabiliyetleri ile son derece ilişkilidir. Her iki elektrotun E_{kor} değerlerinin Fe2 elektrotunkinden düşük çıkması elektrot yüzeylerinde elde edilmiş olan POT kaplamaların iletken yapıda olduğunu göstermektedir.

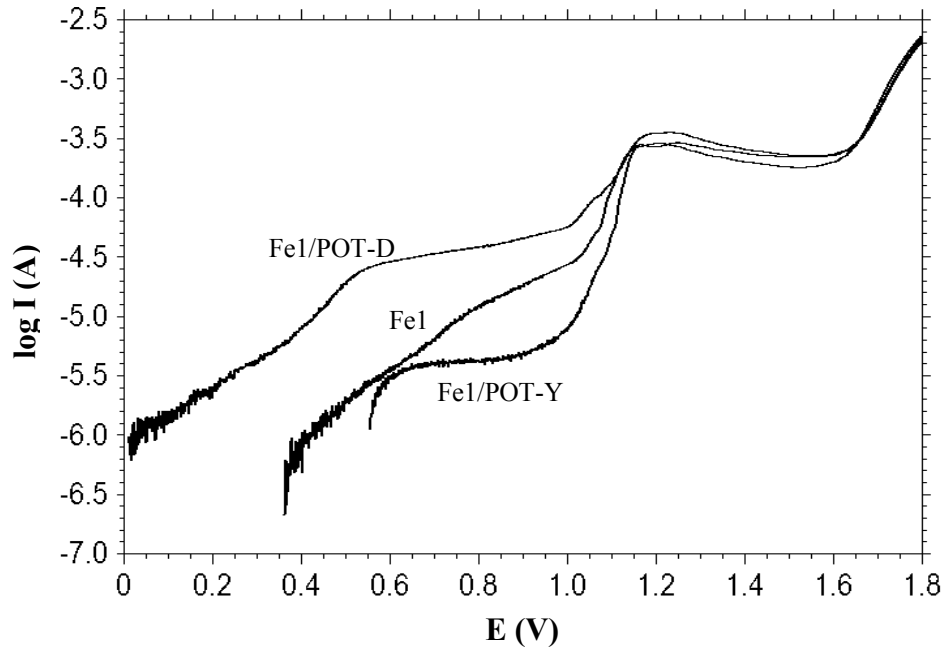
Sonuç olarak, yumuşak çelik yüzeylerinde sentezlenen POT kaplamalar için hem sülfatlı hem de klorürlü ortamda metali korozyona karşı uzun süre korumada iyi bir bariyer etkisi göstermedikleri belirlenmiştir.

4.2.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri

4.2.2.1. Paslanmaz Çelik

Çıplak metalin (Fe1) 2 saat, Fe1/POT-Y ve Fe1/POT-D elektrotlarının 240 saat sonunda 0,05 M H_2SO_4 ve 0,1 M HCl çözeltilerinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmiştir. Sülfatlı ortam için çıplak ve POT kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyon potansiyelleri (E_{kor}) karşılaştırıldığında, Fe1/POT-Y elektrotunun korozyon potansiyelinin (+0,554 V) hem Fe1/POT-D elektrotunun

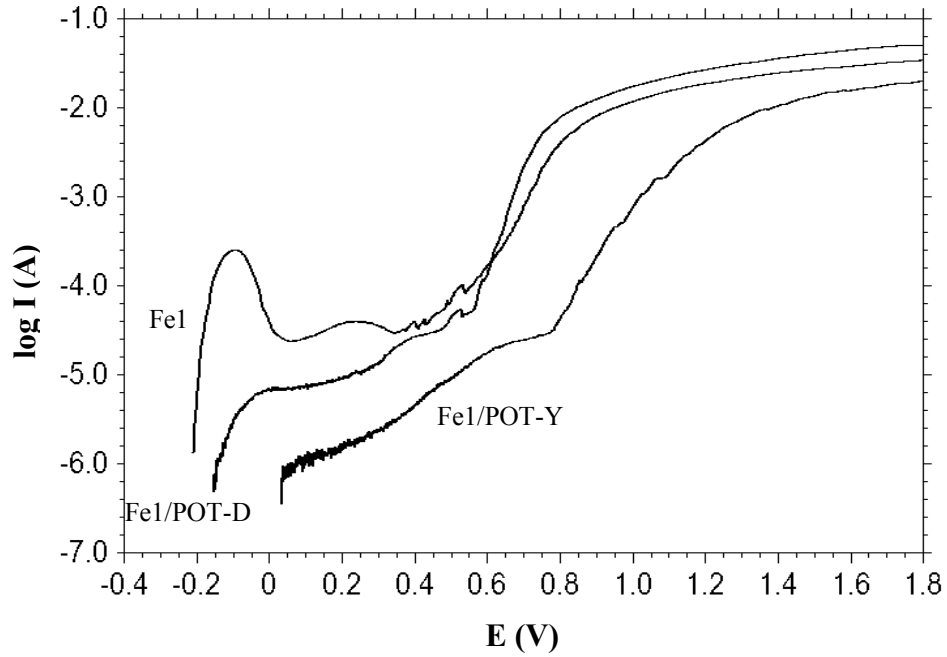
korozyon potansiyelinden (+0,009 V) hem de çıplak metalin korozyon potansiyelinden (+0,362 V) daha anodik tarafta olduğu gözlenmiştir. Korozyon potansiyeli, elektrot yüzeyinde bulunan polimer film, çeşitli oksit tabakaları ve genel olarak elektrot yüzeyinin bir karma potansiyelidir. Bu nedenle, Fe1/POT-Y elektrotu için 240 saat sonunda ölçülen E_{kor} değeri bize POT filmin elektrot yüzeyini kapatarak bir bariyer görevi gördüğünü göstermektedir. Fe1/POT-D'nin E_{kor} değeri çıplak metalin E_{kor} değerinden daha düşük çıkmıştır. Bu durumu Fe1/POT-D yüzeyinde sentezlenmiş olan POT filmin zamanla su adsorbilayarak şişmesi ve elektrot yüzeyinden koparak metalin korozyon potansiyelinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.8. Fe1 (2s), Fe1/POT-Y (240s) ve Fe1/POT-D (240s) elektrotlarının 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s

Klorürlü ortamda elde edilen eğrilere bakıldığında, elektrot yüzeyleri için tam bir pasifleşme gözlenmemiştir. Çıplak ve POT kaplı elektrotların E_{kor} değerleri karşılaştırıldığında, Fe1/POT-Y'nin E_{kor} değerinin (+0,033 V) hem Fe1/POT-D (-0,155 V) hem de çıplak metalin (-0,210 V) E_{kor} değerlerinden daha anodik tarafa kaydığı ve ayrıca Fe1/POT-D elektrotunun korozyon potansiyelinin de çıplak metalinkinden daha pozitif yönde olduğu gözlenmiştir. Bu durum, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde her iki tarama hızında elde edilen POT filmlerin elektrot yüzeyini

kapattıklarını ve bir bariyer özelliği taşıdıklarını göstermektedir. Fakat Fe1/POT-Y ile Fe1/POT-D elektrotlarının E_{kor} değerlerine bakıldığında, Fe1/POT-Y'nin bariyer özelliğinin daha etkin olduğu görülmüştür. Genel olarak elektrotların sülfatlı ortamdaki E_{kor} değerlerinin klorürlü ortamdaki E_{kor} değerlerinden daha pozitif yöne kayması ise bize daha önce de bahsedildiği gibi iyon yarıçapı sülfat iyonlarına göre küçük olan klorür iyonlarının metal yüzeyine daha rahat difüzyonlanması ve metallerin anodik çözülmeye daha fazla uğramaları ile açıklanabilir.

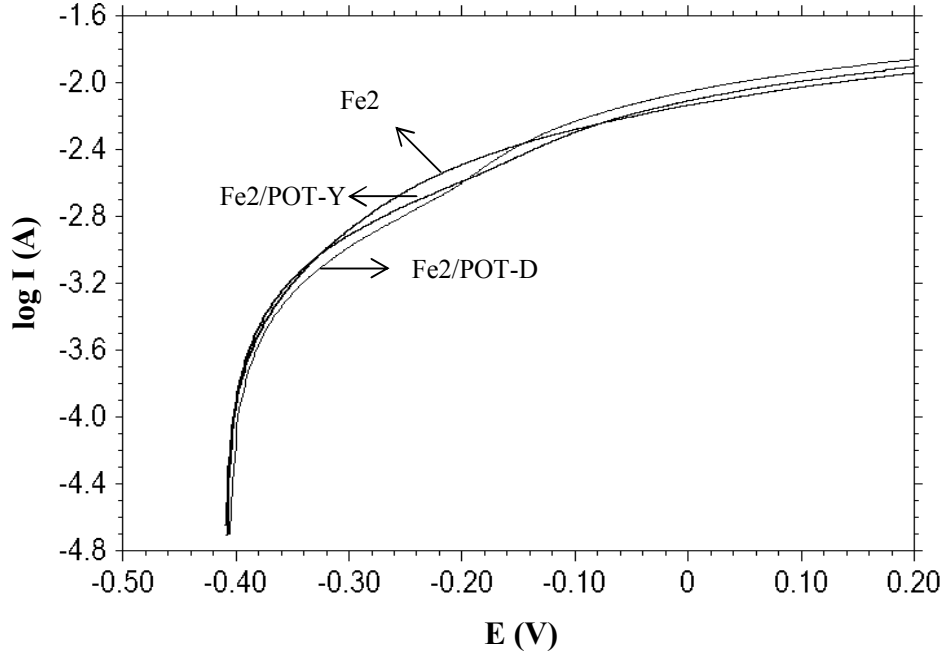


Şekil 4.9. Fe1 (2s), Fe1/POT-Y (240s) ve Fe1/POT-D (240s) elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s

4.2.2.2. Yumuşak Çelik

Çıplak metalin 2 saat, Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotlarının 96 saat sonunda 0,05 M H_2SO_4 ve 0,1 M HCl çözeltilerinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmektedir. Sülfatlı ortamda elde edilen eğrilere bakıldığında, tüm elektrotların pasifleşmediği ve pozitif potansiyellere doğru akımın arttığı gözlenmiştir. POT ile kaplı yumuşak çelik elektrotların akım değerleri ve korozyon potansiyel değerlerinin çıplak metalin değerleriyle birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Bu durumda, yumuşak çelik yüzeylerinde elde edilen POT filmlerin korozyon ürünlerine karşı güçlü bir bariyer özellik göstermemelerinden

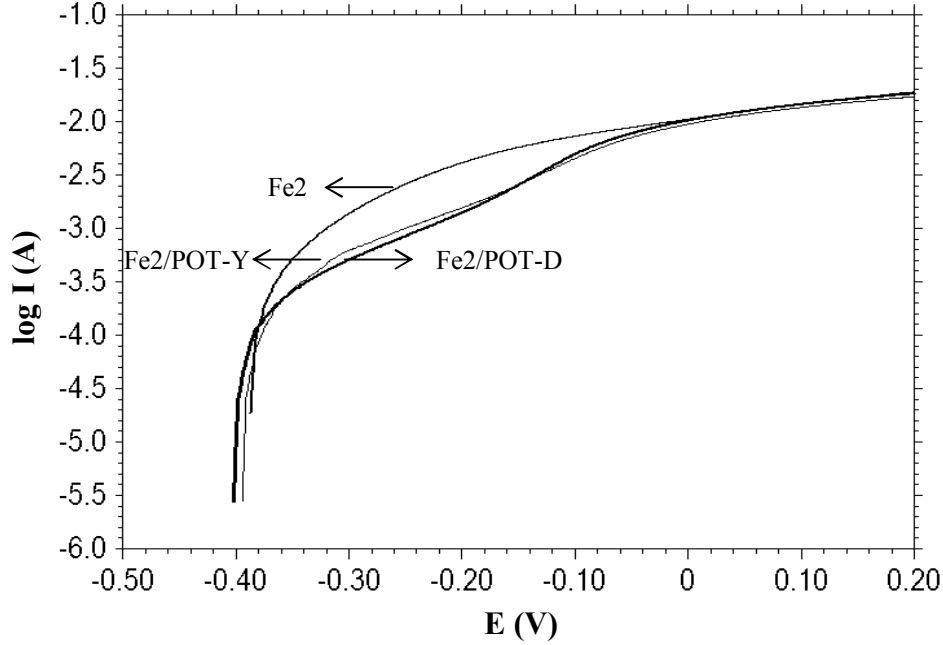
kaynaklanmaktadır. POT ile kaplı elektrotlarda -0,200 V dolaylarında gözlenen akım değerlerinin artışı, elektrot yüzeyindeki POT filmlerin yükseltgenerek yapı değişimine uğraması olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.10. Fe2 (2s), Fe2/POT-Y (96s) ve Fe2/POT-D (96s) elektrotlarının 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s

Klorürlü ortamda elde edilen anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında, çıplak metalin E_{kor} değerinin (-0,388 V), POT ile kaplı elektrotlardan Fe2/POT-Y'nin (-0,404 V) ve Fe2/POT-D'nin (-0,399 V) E_{kor} değerlerinden daha anodik tarafta olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotların yüzeylerindeki POT kaplamaların elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan çözünmüş oksijen ve klorür iyonları gibi korozif ürünlerin metal yüzeyine saldırılarına karşı koruyucu bir bariyer görevi gösteremedikleri düşüncesini desteklemektedir. POT ile kaplı elektrotların başlangıçtaki akım değerlerinin, çıplak metalin akım değerlerinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Fakat daha sonra sülfatlı ortamda elde edilen eğrilerde olduğu gibi klorürlü ortamda alınan eğrilerde de yaklaşık -0,150 V dolaylarında gözlenen akım değerlerinin artışı, POT filmlerin iletken yapısı olan emeraldin forma dönüşmesi olarak değerlendirilmiştir. Bu form dönüşümü sonrası POT ile kaplı elektrotların akım değerlerinin yaklaşık olarak -0,020 V potansiyelden sonra çıplak metalin akım değerlerine yakın değerler olduğu

gözlenmiştir. Daha sonraki potansiyellerde POT kaplı elektrotlar ile çıplak metalin eğrilerinin benzer davranışlar göstermeleri elektrotların yüzeyindeki POT filmlerin bozunması olarak değerlendirilmiştir.

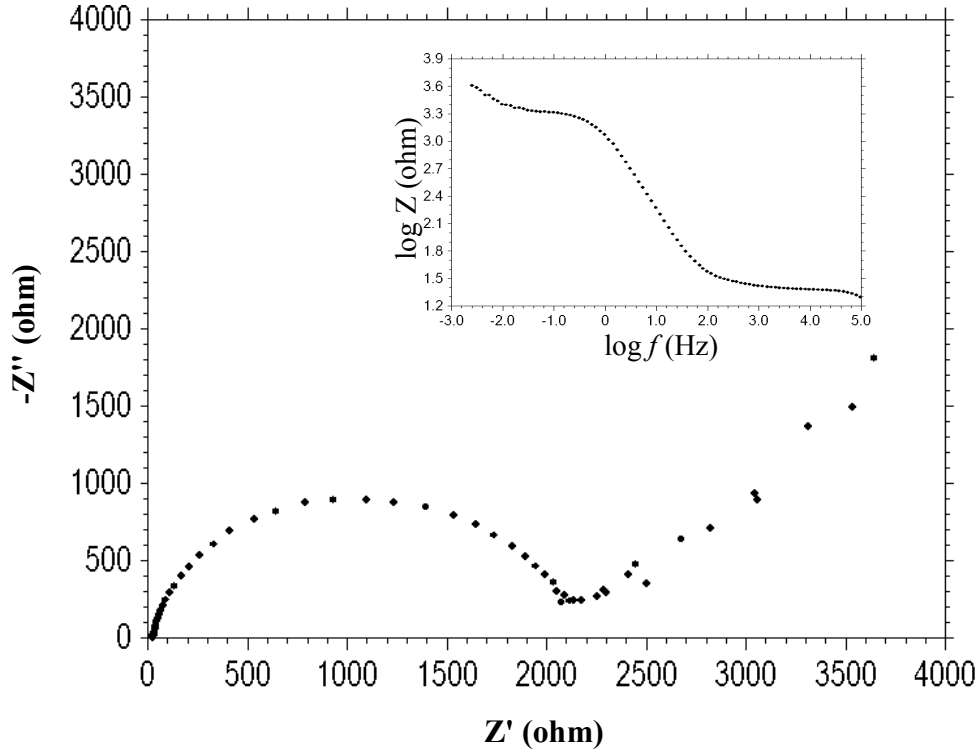


Şekil 4.11. Fe2 (2s), Fe2/POT-Y (96s) ve Fe2/POT-D (96s) elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri. Tarama hızı: 4 mV/s

4.2.3. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Elde Edilen Eğriler

4.2.3.1. Paslanmaz Çelik

Kaplamasız paslanmaz çelik elektrotun (Fe1) 2 saat sonra ve POT ile kaplı elektrotların farklı süreler sonunda 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde 7 mV genlik uygulanarak 10^5 - 10^{-3} Hz frekans aralığında Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiştir. Çıplak metalin Şekil 4.12’de verilen Nyquist eğrisine bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde yarım daireye benzer bir lup, orta ve düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen lup polarizasyon direncini (R_p), düşük frekans bölgesinde gözlenen doğrusal kısım ise Warburg impedansını belirtmektedir. Warburg impedansı, elektrot yüzeyindeki oksit tabakalarının çözeltiden metal yüzeyine doğru iyonların difüzyonuna engel teşkil etmesi sonucu oluşan difüz tabaka direncidir (R_d). Bunu şu şekilde açıklayabiliriz:



Şekil 4.12. Kaplamasız Fe1 elektrotu için 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde 2 saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Metalin çözünmesi sonucunda oluşacak olan korozyon ürünlerinin çözeltiye doğru difüzyonuna beklenir. Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde kararlı nikel ve krom oksit tabakaları olduğu için bu korozyon ürünleri metal/çözelti arayüzeyi boyunca gözeneklerden çözeltiye doğru difüzyonuna uğruşur. Bu difüzyon sırasında korozyon ürünleri oksit tabakalarının gözeneklerini de tıkayacağından, metal yüzeyine doğru çözeltiden iyonların difüzyonuna bir engel teşkil eder. Korozyon üzerinde etkin olacak iyonların difüzyonuna karşı oluşacak bu direnç, şekildeki Nyquist eğrilerindeki orta ve düşük frekans bölgelerindeki gözlenen doğrusal kısım difüz tabaka direncidir. Bu doğrusal kısmın absise (Z') 45° açı yapacak şekilde uzanması durumunda Warburg impedansı (Z) olarak bilinir. Warburg impedansını belirleyici nitelikte olan Warburg katsayısı (σ) aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\sigma = b\omega^{1/2} \quad (4.1)$$

Denklemdaki b , doğrusal kısmın absise (Z') 45° açığa karşılık gelen hayali impedans direncini (Z'') göstermektedir. Eşitlikte, $\omega = 2\pi f$ olup f , (Z'') değerindeki frekansı göstermektedir [$(\sigma = \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2})$ ve $(\omega = \text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$] (WALTER, 1986). Warburg

katsayısının değeri korozyon ürünlerinin difüzyonu hakkında bize bilgi verir ve bu değerin artması, metal/çözelti arayüzeyinde metal yüzeyine doğru iyon difüzyonunun daha zor olacağını bir göstergesidir (ÖZYILMAZ, 2004). Bu bilgiler ışığında, çıplak metalin sülfatlı ortamda, polarizasyon direnci 2200 ohm ve Warburg sabiti $915 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ olarak bulunmuştur.

POT ile kaplı Fe1/POT-Y ve Fe1/POT-D elektrotlarının 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri sırasıyla Şekil 4.13 ve 4.14'te ve bu eğrilerden elde edilen E_{kor} , R_p ve σ değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Fe1/POT-Y elektrotunun Şekil 4.13'teki Nyquist eğrilerine bakıldığında, 2. saat sonunda yüksek frekans bölgesinde bir lup daha sonra ise orta ve düşük frekans bölgesinde doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarım daire metalin çözünmesine karşılık oluşan yük transfer direnci (R_{ct}), polimer film ve elektrot yüzeyindeki oksit tabakalarının oluşturduğu dirençlerin (R_f) toplamını belirten polarizasyon direncini (R_p) göstermektedir ($R_p = R_{\text{ct}} + R_f$). 2. saat sonunda ölçülen R_p değeri 2200 ohm'dur. Orta ve düşük frekans bölgesinde gözlenen doğrusal kısım ise elektrot yüzeyinde bulunan polimer tabakanın korozyon ürünlerinin metal yüzeyine doğru difüzyonuna engel teşkil etmesi sonucunda meydana gelen direnci (Warburg impedansı) göstermektedir. Warburg impedansının difüzyon denetimli sistemlerde olduğu dikkate alınır, polimer filmin yüzeyde bir bariyer etkisi gösterdiği anlaşılmaktadır. Warburg impedansının bir ölçüsü olarak bilinen Warburg katsayısı 2 saat sonunda $2500 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ olarak bulunmuştur. Bu değerin aynı süre sonunda çıplak metale ($915 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$) göre yüksek olması elektrot yüzeyinde sentezlenmiş olan POT kaplamanın korozif ürünlere karşı gösterdiği bariyer etkisinin çok iyi olduğunu göstermektedir. POT ile kaplı elektrotların gözeneklerinde metalin çözünmesi sonucunda oluşan elektronları alarak indirgen LE forma dönüşen polimer filmin toplam film direncine (R_f) katkısı daha da artmıştır. Polimer gözeneklerinde oluşan bu anodik ve katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



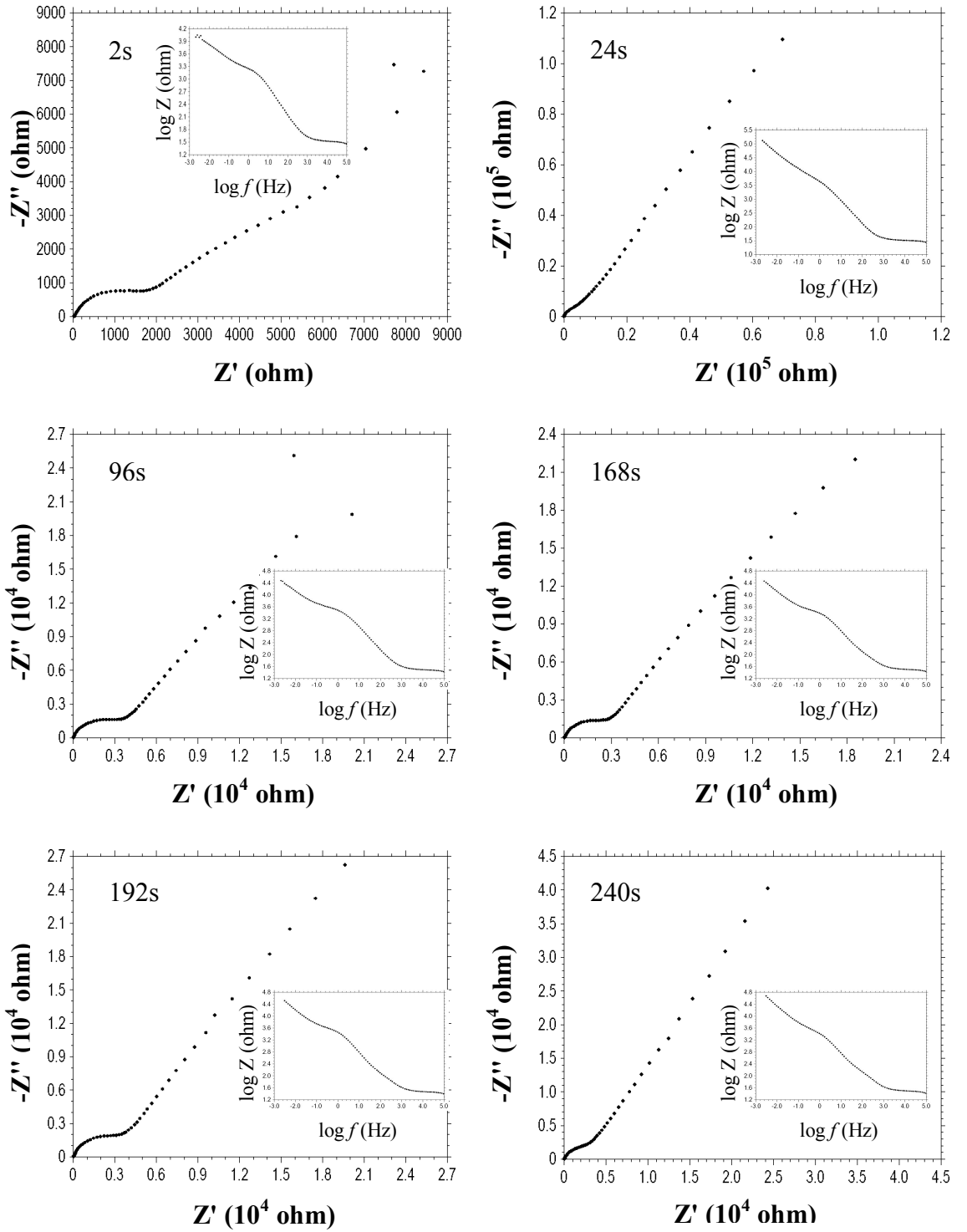
24. saat sonunda metalin çözünmesi ile elektrot yüzeyinde daha kararlı bir oksit tabakasının oluşması neticesinde yüksek frekans bölgesindeki polarizasyon direncinin arttığı gözlenmiştir. 24. saat sonunda E_{kor} değerinin +0,274 V'a düştüğü gözlenmiştir. Bu durum metal yüzeyine bir miktar iyon difüzyonunun olduğunu göstermektedir. Warburg sabiti değerinin 24. saat sonunda artması ise metalin çözünmesi ile oluşan korozyon ürünlerinin gözenekleri tıkanması ve iyon yarıçapı büyük sülfat iyonlarının da polimer film gözeneklerini doldurması ile açıklanabilir. İlerleyen sürelerde R_p ve Warburg sabiti değerlerinde genel olarak bir azalma gözlenmiştir. Bu durum POT filmin zamanla bariyer etkisinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. Çıplak (Fe1), Fe1/POT-Y ve Fe1/POT-D elektrotlarının 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E_{kor} , R_p ve σ değerleri

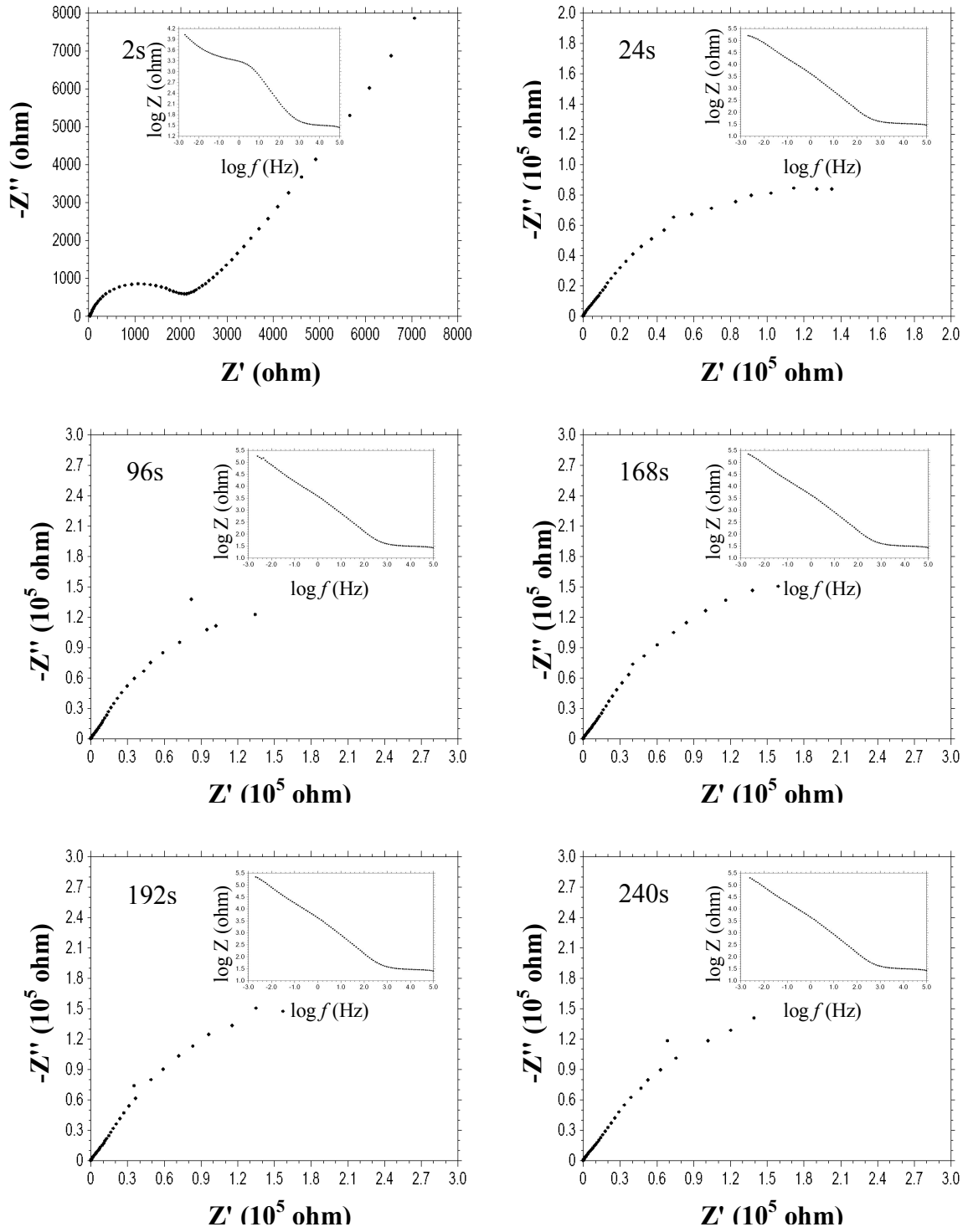
Elektrotlar	Zaman (saat)	E_{kor}/V	R_p/Ω	$\sigma (\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2})$
Fe1	2	+0,362	2200	915
Fe1/POT-Y	2	+0,437	2200	2500
	24	+0,274	10000	2800
	96	+0,432	4800	2380
	168	+0,511	3600	1900
	192	+0,530	5600	2070
	240	+0,552	4800	1655
Fe1/POT-D	2	+0,412	2200	875
	24	-0,091	250000	-
	96	+0,010	280000	-
	168	+0,007	320000	-
	192	+0,020	320000	-
	240	+0,007	320000	-

Fe1/POT-D elektrotunun 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde belirli zaman aralıklarındaki Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.14'te verilmektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerine bakıldığında, Fe1/POT-Y elektrotunun eğrisine benzer 2. saat sonunda yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire, orta ve düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım elde edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, düşük frekans bölgesinde gözlenen doğrusal kısım Warburg impedansıdır. 2 saat sonra Fe1/POT-D elektrotunun eğrisinde Warburg impedansı gözlenmesi elektrot yüzeyinde sentezlenmiş olan POT filmin bu süre içerisinde korozyon ürünlerine karşı bir bariyer görevi gördüğünü göstermektedir. Ancak Fe1/POT-Y ile karşılaştırıldığında, 2. saatten daha ileri sürelerde elde edilen Nyquist eğrilerinde Warburg impedansı gözlenmemiş olması Fe1/POT-Y elektrot

yüzeyindeki polimer filmin bariyer etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Daha sonraki sürelerde Nyquist eğrilerinin yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan sadece birer yarım daire sergiledikleri gözlenmiştir. Bu yarım dairelerin çapı, yük transfer direnci, polimer film direnci ve oksit tabaka dirençlerinin toplamına eşittir. R_p değerine eşit olan bu yarım dairelerin çapının zamanla arttığı gözlenmiştir. POT kaplı elektrotun bu davranışı, daha önce bahsedildiği gibi polimer filmin katalitik özelliği ile alakalıdır. Fe1/POT-D elektrotun 10. gün sonunda R_p değeri 320000 ohm değerindedir.

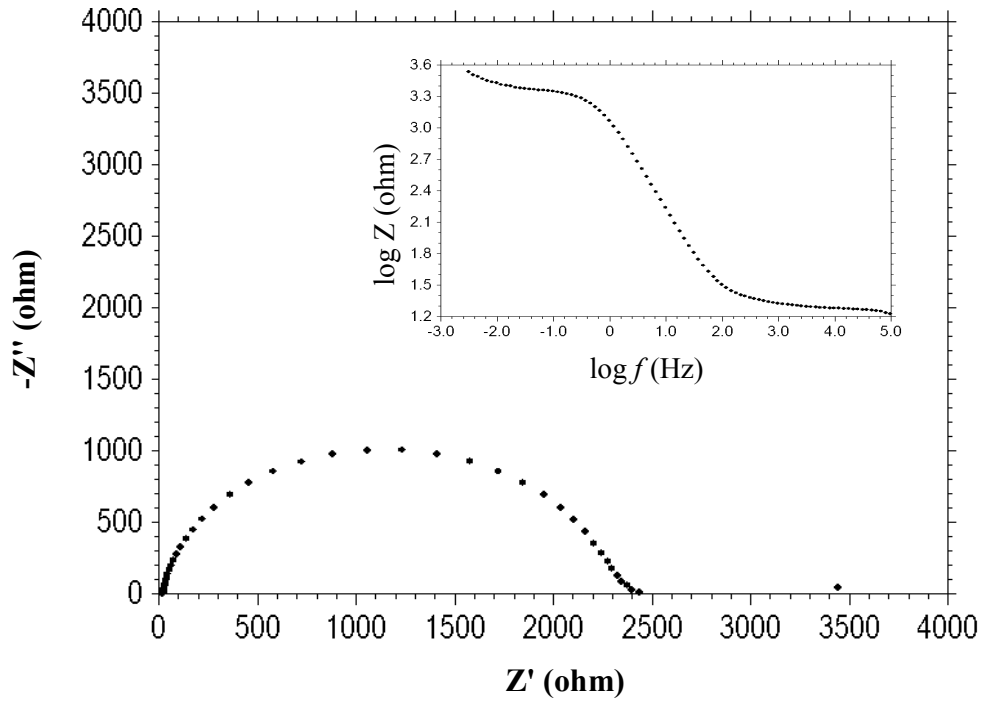


Şekil 4.13. Fe1/POT-Y elektrotu için 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.14. Fe1/POT-D elektrotu için 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Kaplamasız paslanmaz çelik elektrotun (Fe1) 2 saat sonra ve POT ile kaplı elektrotların farklı süreler sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde 7 mV genlik uygulanan 10^5 - 10^{-3} Hz frekans aralığında Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiştir. Çıplak metalin Şekil 4.15'te verilen Nyquist eğrisine bakıldığında, yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan bir yarım daire gözlenmiştir. Gözlenen bu yarım daire metalin anodik olarak çözünmesine karşılık gelen yük transfer direncini (R_{ct}) ve elektrot yüzeyindeki gözenekli oksit tabakalarının direncini (R_o) göstermektedir. Her iki direncin toplamını veren yarım dairenin çapı polarizasyon direncine (R_p) eşittir ($R_p=R_{ct}+R_o$).



Şekil 4.15. Kaplamasız Fe1 elektrotu için 0,1 M HCl çözeltisinde 2 saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Sülfatlı ortam ile karşılaştırıldığında, yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarım dairenin çapının klorürlü ortamda daha büyük olduğu yani klorürlü ortamda elde edilen eğrinin R_p değerinin daha büyük olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.12 ve 4.15'in kıyaslanması). Fakat sülfatlı ortamda kaplamasız paslanmaz çelik elektrotun Warburg impedansı verdiği gözlenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi, Warburg impedansının varlığı korozyon ürünlerine karşı metalin daha dirençli olduğunu belirtmektedir. Bu durumda, kaplamasız paslanmaz çeliğin sülfatlı ortamda korozyona karşı daha dirençli olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum, klorür iyonlarının sülfat iyonlarına göre metal yüzeyine daha hızlı ulaşması ve ayrıca klorür iyonlarının küçük iyon yarıçapına sahip

olmalarından dolayı metal yüzeyine rahat bir şekilde difüzlennmeleri sonucunda korozyon hızını artırmaları ile açıklanabilir. Ayrıca ÖZYILMAZ ve ark. (2006b), sülfatlı ortamda, sülfat iyonlarının metal yüzeyine kolayca difüzlennmemelerinden dolayı elektrot yüzeyinde bulunan oksit tabakalarının gözeneklerinde birikerek bir bariyer gibi davrandıklarını ve bu sayede korozyona karşı ek bir direnç oluşturduklarını bildirmişlerdir.

Fe1/POT-Y ve Fe1/POT-D elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri sırasıyla Şekil 4.16 ve 4.17’de ve bu eğrilerden elde edilen E_{kor} , R_p ve σ değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

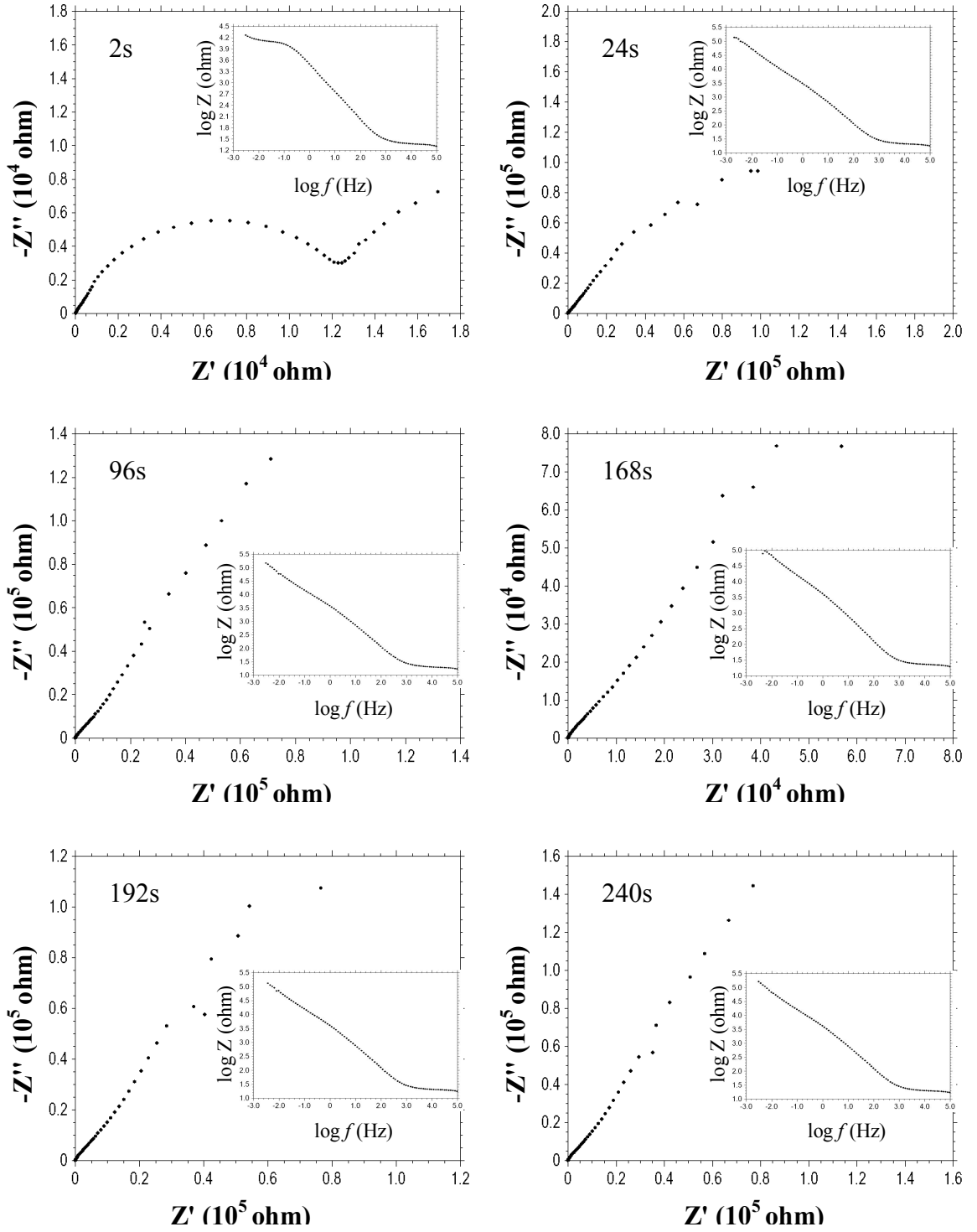
Fe1/POT-Y elektrotunun 0,1 M HCl çözeltisinde belirli zamanlarda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.16’da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, 2. saat sonunda yüksek ve orta frekans bölgesinde polarizasyon direncine karşılık gelen bir kapasitif lup ve düşük frekans bölgesinde korozyon ürünlerinden kaynaklanan doğrusal bir kısım gözlenmiştir. 2. saat sonunda ölçülen R_p değeri (13500 ohm), çıplak metalin R_p değerinden (2400 ohm) daha büyüktür. İlk 2 saat sonunda klorürlü ortamda, sülfatlı ortamdaki gibi Warburg impedansı gözlenmemesi metal/çözelti arayüzeyinde çok fazla iyon difüzyonunun olduğunu göstermektedir. Aynı durum 24. saat sonunda elde edilen eğride de geçerlidir. 24. saat sonunda ölçülen polarizasyon direnci 292000 ohm’dur. R_p değerinde gözlenen bu artış, sadece Fe1/POT-Y elektrotunun gözeneklerinden difüzlenn iyonların etkisi ile metalin çözünmesi sonucu metal/polimer arayüzeyinde POT filmin yalıtkan LE formuna dönüşerek POT filmin direncini arttırması ile ilgilidir. R_p direncinin artmasında oluşan oksit tabakalarının pek fazla bir katkısı yoktur. Warburg impedansının gözlenmemesi bu fikri desteklemektedir. 96. saatten itibaren ise daha farklı eğriler elde edilmiştir. Daha önce agresif klorür ortamlarında Warburg impedansının gözlenmesinin zor olduğundan bahsedilmişti. Fakat Fe1/POT-Y elektrotun 96. saatten itibaren elde edilen eğrilerinde Warburg impedansı gözlenmiştir. Bu durumun, polimer filmin bariyer görevinde çok etkili olması ve metal/polimer arayüzeyine iyon difüzyonunu engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 96. saatten sonra σ değerlerinde gözlenen artış bu düşüncüyü desteklemektedir. Çünkü σ değerlerinde gözlenen bu artış polimer gözeneklerini dolduran korozyon ürünleri tarafından iyon difüzyonunun engellenmesi ile açıklanabilir.

Çizelge 4.2. Çıplak (Fe1), Fe1/POT-Y ve Fe1/POT-D elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E_{kor} , R_p ve σ değerleri

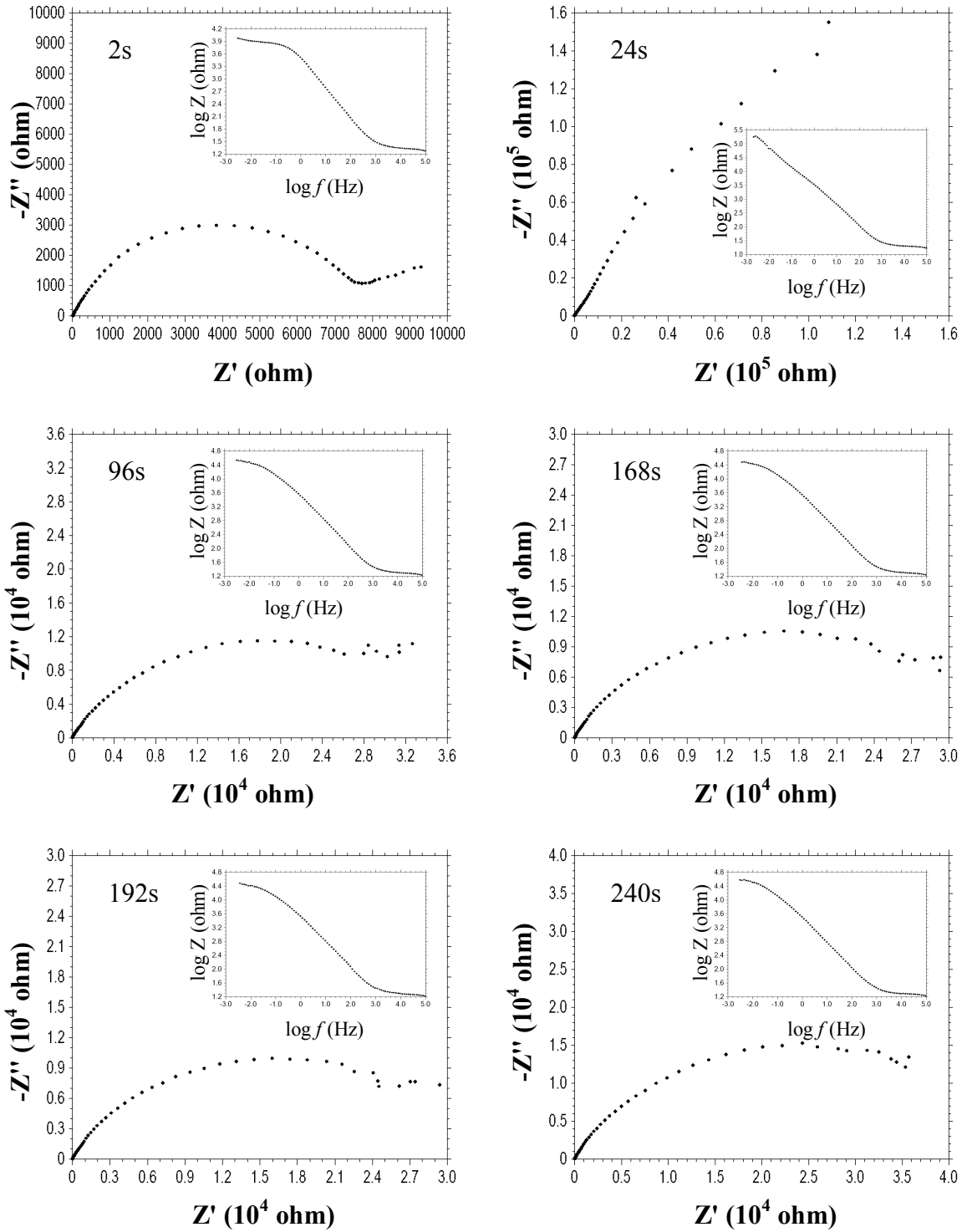
Elektrotlar	Zaman (saat)	E_{kor}/V	R_p/Ω	$\sigma (\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2})$
Fe1	2	-0,228	2400	-
Fe1/POT-Y	2	-0,144	13500	-
	24	+0,027	292000	
	96	+0,070	25070	3150
	168	+0,220	20010	4995
	192	+0,087	17335	5600
	240	+0,034	15870	3540
Fe1/POT-D	2	-0,259	8000	-
	24	+0,018	345700	-
	96	-0,145	36000	-
	168	-0,144	32000	-
	192	-0,145	32000	-
	240	-0,155	48000	-

Fe1/POT-D elektrotunun 0,1 M HCl çözeltisindeki davranışları incelendiğinde, sülfatlı ortama göre E_{kor} değerlerinin genel olarak çok daha negatif değerlerde olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1 ve 4.2'nin kıyaslanması). Bu durum, saldırgan klorür iyonlarının sülfat iyonlarına göre metal yüzeyine daha hızlı bir şekilde difüzenerek metali anodik olarak çözmesinden kaynaklanmaktadır. Fe1/POT-D elektrotunun 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları belirli zamanlarda elde edilen Şekil 4.17'deki Nyquist eğrilerinden incelenmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, 2. saat sonunda yüksek ve orta frekans bölgesinde polarizasyon direncine karşılık gelen tek bir lup, düşük frekans bölgesinde ise korozyon ürünlerinin metal yüzeyine difüzyonundan kaynaklanan, difüzyon direncini (R_d) gösteren doğrusal bir kısım gözlenmiştir. 2. saat sonunda ölçülen R_p değeri 8000 ohm'dur. 24. saat sonunda çok şiddetli bir şekilde artan polarizasyon direnci daha sonra tekrar düşmüştür. POT filmin katalitik etkisinden ve elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının katkılarından dolayı polarizasyon direncinin zamanla arttığı gözlenmiştir. 10. gün sonunda polarizasyon direnci 48000 ohm olarak ölçülmüştür. Bu değer çıplak metal ($R_p=2400$ ohm) ile karşılaştırıldığında, çok yüksek bir değer olduğu tespit edilmiştir. Korozyon ürünlerinden kaynaklanan doğrusal kısım ise bu ürünlerin çözeltiliye difüzenmesi sonucu ilerleyen zamanlarda yok olmuştur. Bu eğrilerde Warburg impedansı gözlenmemiştir. Bu durumda, Fe1/POT-D

yüzeyinde sentezlenmiş olan POT film için çok gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve bu gözenekler boyunca iyon difüzyonuna engel olmadığını söyleyebiliriz.



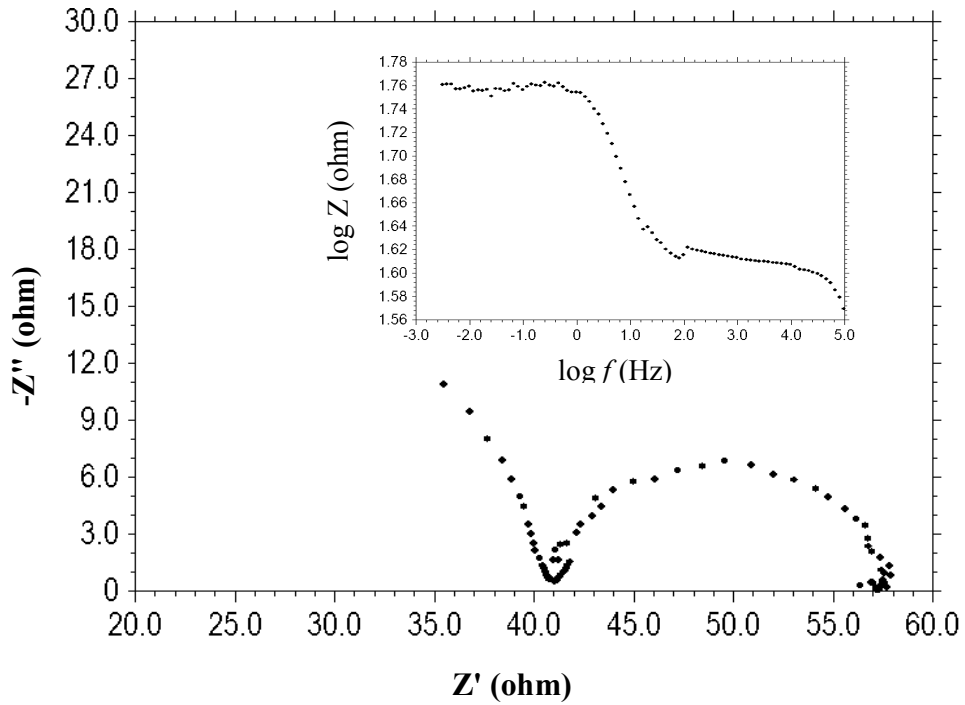
Şekil 4.16. Fe1/POT-Y elektrotu için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.17. Fe1/POT-D elektrotu için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

4.2.3.2. Yumuşak Çelik

Kaplamasız yumuşak çelik elektrotun (Fe2) 2 saat sonra ve POT ile kaplı elektrotların farklı süreler sonunda 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde 7 mV genlik uygulanarak 10^5 - 10^{-3} Hz frekans aralığında Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiştir. Çıplak metalin Şekil 4.18’de verilen Nyquist eğrisine bakıldığında, yüksek ve düşük frekans bölgesinde birer lup olmak üzere iki lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki lup metalin çözünmesine karşılık gelen yük transfer direncidir (R_{ct}). Düşük frekans bölgesindeki yarım daire ise elektrot yüzeyindeki gözenekli oksit tabakası (R_o) ve elektrot yüzeyinde tutunmuş maddelerin dirençlerini (R_d) göstermektedir. Bu dirençlerin toplam değeri polarizasyon direncini (R_p) vermektedir. Bu bilgilere göre, çıplak metal için sülfatlı ortamda ölçülen polarizasyon direnci değeri 36Ω ’dur.



Şekil 4.18. Kaplamasız Fe2 elektrotu için 24 saat sonunda 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotların 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri sırasıyla Şekil 4.19 ve 4.20’de ve bu eğrilerden elde edilen E_{kor} ve R_p değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

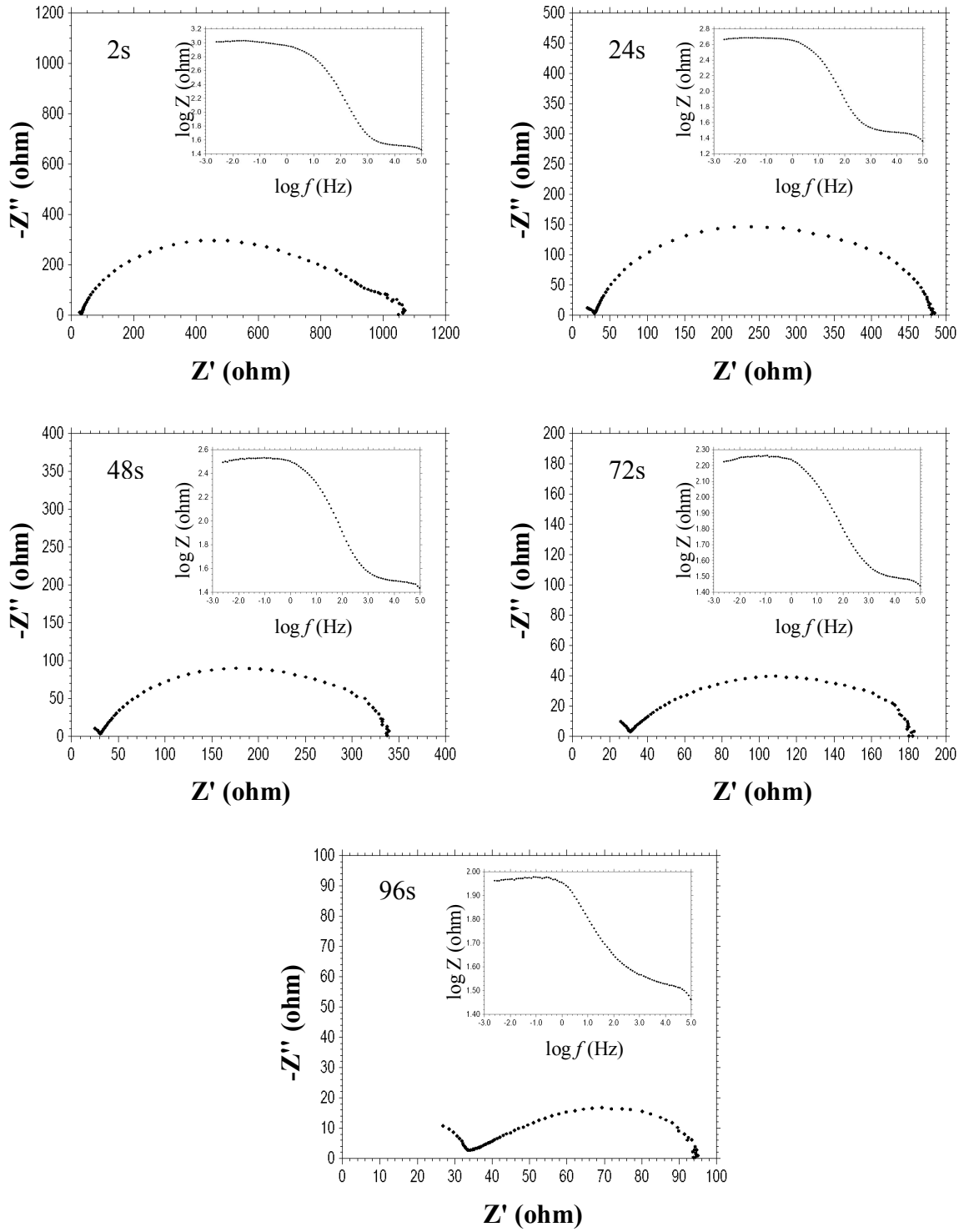
Fe2/POT-Y elektrotun 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde belirli zaman aralıklarındaki Nyquist eğrileri Şekil 4.19'da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde yük transfer direncine (R_{ct}) ait bir lup, orta ve düşük frekans bölgesinde elektrot yüzeyindeki polimer film (R_{pf}) ile oksit tabakalardan (R_o) kaynaklanan dirençlerin toplamını ifade eden bir lup olmak üzere iki lup gözlenmiştir. Toplam film direnci, R_f=R_{pf}+ R_o şeklinde verilebilir. Bu durumda polarizasyon direnci (R_p) bütün bu dirençlerin toplamına eşittir (R_p= R_{ct} + R_f). Fe2/POT-Y elektrotun bütün sürelerde ölçülen R_p değerlerinin çıplak metalin R_p değerinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Bu durum POT ile kaplı elektrotun daha kararlı Fe(III) oksit tabakasının oluşması ve polimer filmin indirgenmesi sonucu 2. saatten sonra R_p değerinin yüksek çıkması ile açıklanabilir. Daha sonraki sürelerde, R_p değerlerini veren yarım dairelerin çapı zamanla azalmıştır. Bu durum elektrot yüzeyinde sentezlenmiş olan gözenekli polimer filmin su adsorplayarak kabarması sonucu bozunmasından kaynaklanmaktadır. Yumuşak çelik elektrotların bu şekilde bir davranış sergilemesi yüzeylerinin tam olarak pasifleşmemesine bağlanabilir. Çünkü iyi pasifleşmeyen elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer film büyük olasılıkla gözenekli bir yapıda olacaktır. Polimer filmin gözenekli yapıda olması elektrolit çözeltisi içerisindeki iyon veya moleküllerin metal yüzeyine polimer film gözeneklerinden difüzyonunu artıracaktır. Metal yüzeyine difüzlener bu iyonlar korozyon hızını artıracaktır. Yumuşak çelik elektrotlarda Warburg impedansının gözlenmemesi de bu durumu desteklemektedir. Fe1/POT-Y elektrot yüzeyinde elde edilmiş POT filmin etkinliğini kaybettiği zamanla R_p değerlerinin azalmasından gözlenmektedir.

Fe2/POT-D elektrotunun 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde belirli zaman aralıklarındaki Nyquist eğrileri Şekil 4.20'de verilmektedir. Bu eğrilere bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde metalin anodik olarak çözünmesine karşılık gelen yük transfer direncini belirten kısmen yarım bir daire, orta ve düşük frekans bölgelerinde polimer film ve film gözeneklerinin tabanında oluşmuş olan oksit tabakaları sonucu meydana gelen dirençlerin toplamını gösteren yarım bir daire gözlenmiştir. Bu iki yarım dairenin çaplarının toplamı polarizasyon direncini verir. Bu eğriler ile belirlenen dirençler sayısal değerlerde farklılıklar göstermelerine karşın bütün zaman dilimlerinde mevcuttur ve bu sürelerde elde edilen eğrilere bakıldığında, R_p değerlerinin çıplak metale (36 ohm) göre oldukça büyük oldukları gözlenmiştir. 2 saat sonunda elde edilen

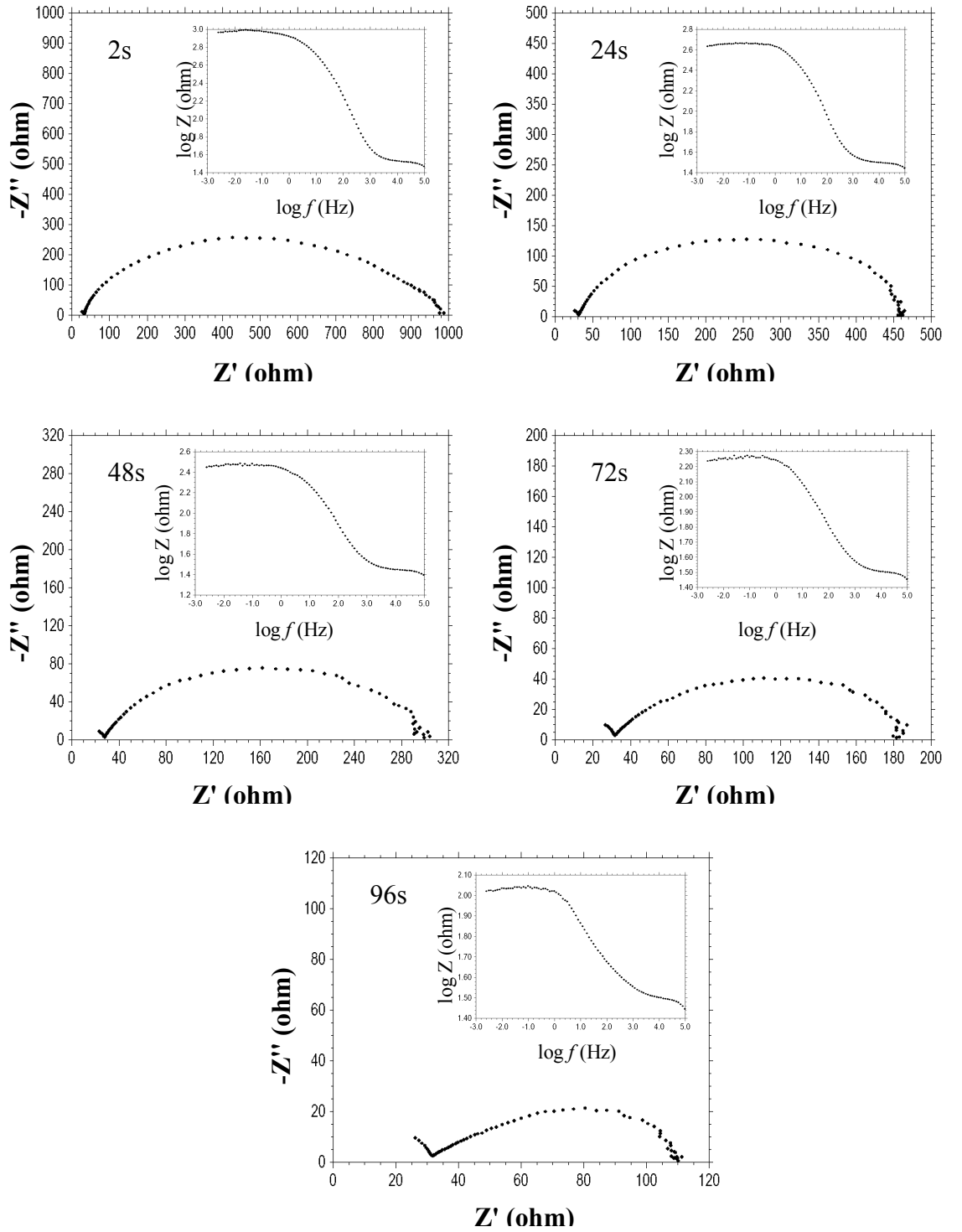
R_p değerinin yüksek olması polimer filmin elektrot yüzeyinde bariyer özelliği ile alakalıdır. 2. saatten sonra R_p değerlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durum elektrot yüzeyinde sentezlenmiş olan gözenekli polimer filmin Fe2/POT-Y'deki gibi su alarak şişmesinden kaynaklanmaktadır. Buna göre sentezlenen bu polimer film için metali korozif ortamlarda uzun süre koruyamadığı gözlenmektedir.

Çizelge 4.3. Çıplak (Fe2), Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotlarının 0,05 M H_2SO_4 zeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E_{kor} ve R_p değerleri

Elektrotlar	Zaman (saat)	E_{kor}/V	R_p/Ω
Fe2	24	-0,397	36
Fe2/POT-Y	2	-0,392	1070
	24	-0,411	480
	48	-0,440	340
	72	-0,425	180
	96	-0,412	95
Fe2/POT-D	2	-0,382	980
	24	-0,410	460
	48	-0,435	305
	72	-0,419	190
	96	-0,410	110

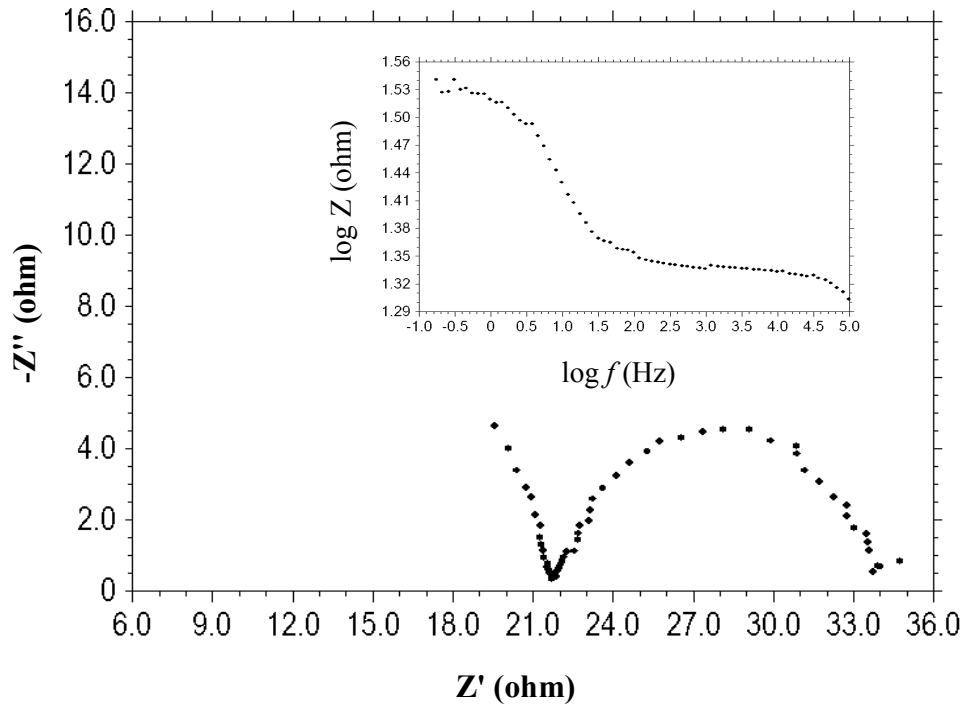


Şekil 4.19. Fe₂/POT-Y elektrotu için 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.20. Fe₂/POT-D elektrotu için 0,05 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Kaplamasız yumuşak çelik elektrotun (Fe₂) 24 saat sonra ve POT ile kaplı elektrotların farklı süreler sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde 7 mV genlik uygulanarak 10^5 - 10^{-3} Hz frekans aralığında Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiştir. Çıplak metalin Şekil 4.21'de verilen Nyquist eğrisine bakıldığında, sülfatlı ortamda elde edilen Nyquist eğrisine benzer özellikler taşıdığı görülmektedir (Şekil 4.18 ve 4.21'in kıyaslaması). Klorürlü ortamda elde edilen eğri için de yüksek ve düşük frekans bölgesinde birer lup olmak üzere iki lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen lup metalin anodik olarak çözünmesine karşılık gelen yük transfer direncini, düşük frekans bölgesindeki lup ise oksit tabakaları ve elektrot yüzeyine tutunmuş çeşitli maddelerin toplam direncini vermektedir. Çıplak metalin bu iki lupun toplam direncine karşılık gelen polarizasyon direnci 25 Ω olarak ölçülmüştür. Bu değer sülfatlı ortamda ölçülen polarizasyon direncinden (36 Ω) daha düşüktür. Buna göre, her iki ortamda da Fe₂ elektrotun korozyon direncinin oldukça düşük olduğu gözlenmekle beraber, sülfatlı ortamda klorürlü ortama göre korozyona karşı daha dirençli olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni; klorür iyonlarının, sülfat iyonlarına göre metali çözünmeye daha fazla zorlaması ile açıklanabilir.



Şekil 4.21. Kaplamasız Fe₂ elektrotu için 24 saat sonunda 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri sırasıyla Şekil 4.22 ve 4.23'te ve bu eğrilerden elde edilen E_{kor} ve R_p değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

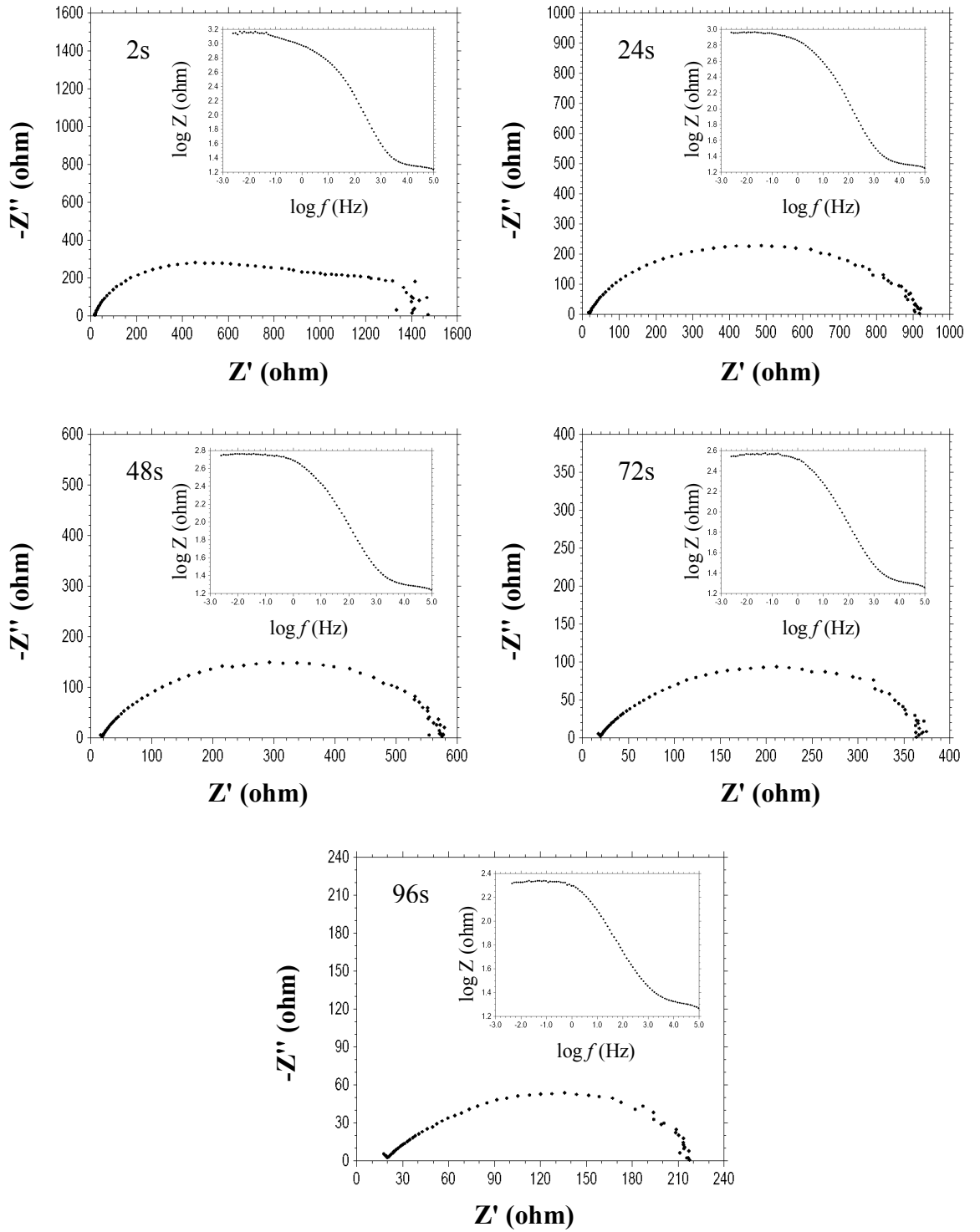
Fe2/POT-Y elektrotunun 0,1 M HCl çözeltisinde belirli zaman aralıklarında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.22'de verilmiştir. Eğrilere bakıldığında, 2. saat sonunda yüksek ve düşük frekans bölgelerinde R_p 'ye karşılık gelen birbirinden ayrılmamış iki lup gözlenmiştir. Bu iki lup, polarizasyon direncine karşılık gelmekte olup yük transfer direnci, oksit tabaka direnci, polimer film direnci ve elektrot yüzeyinde tutunan korozyon ürünlerinin direncini içermektedir. Polarizasyon dirençlerinin zamanla azalması POT filmin elektrolit çözeltiyi adsorplaması ile açıklanabilir. Fe2/POT-Y elektrotun polarizasyon dirençleri her ne kadar zamanla azalmış olsa da yine de çıplak metalin polarizasyon direnç değerinden oldukça büyük değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Polarizasyon dirençlerinin zamanla azalması, POT filmin gözenekli oluşuna ve katalitik bir etki gösterememesine bağlanabilir. Sonuç olarak, yumuşak çelik elektrot yüzeyinde kaplanan POT filmler başlangıçta iyi bir koruma sergilese de zamanla korozyon ürünlerinin difüzyonuna maruz kalarak bu etkilerini kaybetmişlerdir.

Çizelge 4.4. Çıplak (Fe2), Fe2/POT-Y ve Fe2/POT-D elektrotlarının 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist eğrilerinden elde edilen E_{kor} ve R_p değerleri

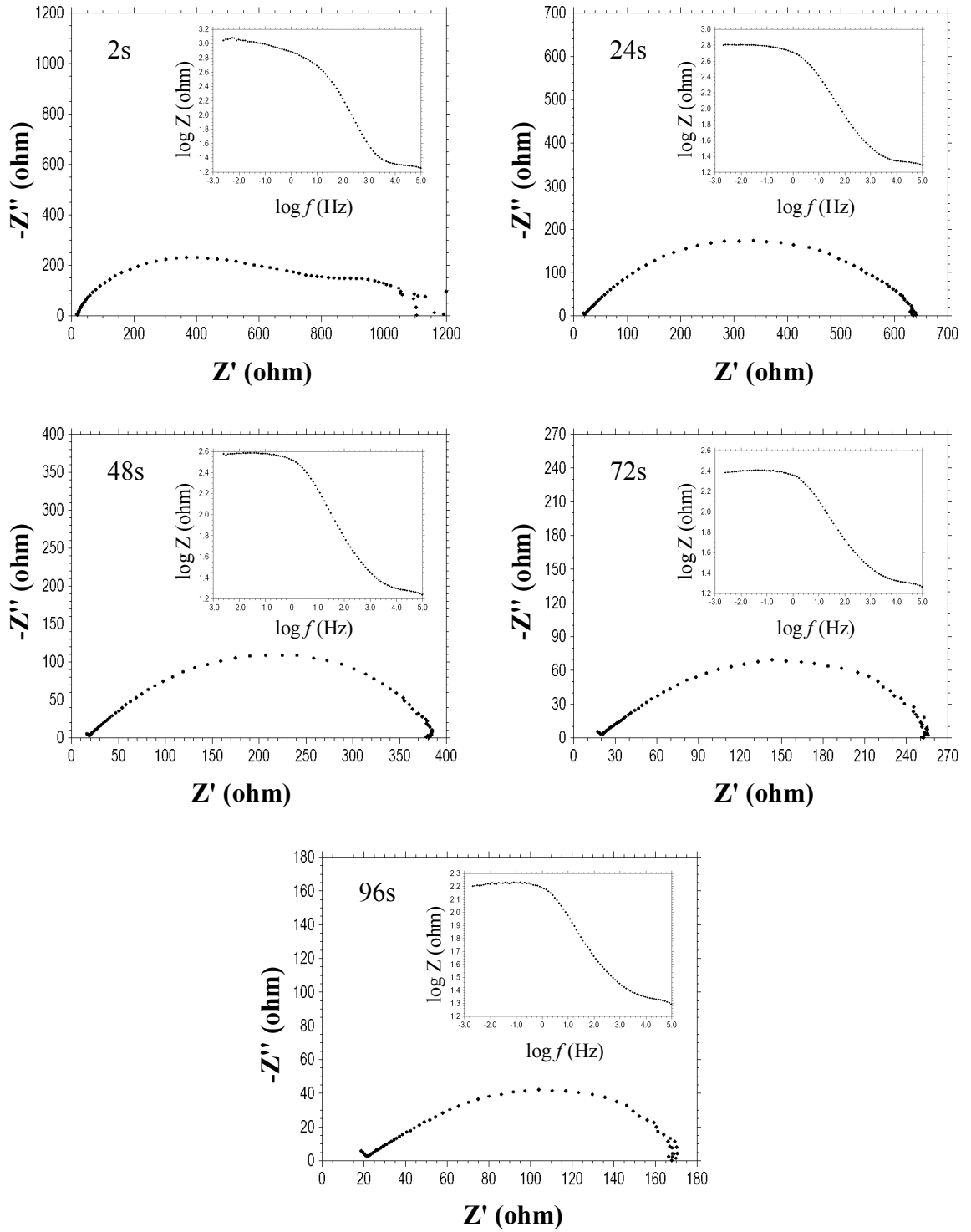
Elektrotlar	Zaman (saat)	E_{kor}/V	R_p/Ω
Fe2	24	-0,262	25
Fe2/POT-Y	2	-0,375	1000
	24	-0,389	920
	48	-0,397	580
	72	-0,400	370
	96	-0,403	220
Fe2/POT-D	2	-0,350	800
	24	-0,382	640
	48	-0,393	390
	72	-0,395	255
	96	-0,401	170

Fe2/POT-D elektrotunun 0,1 M HCl çözeltisinde belirli zaman aralıklarında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.23'te verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, Fe2/POT-Y elektrotuna benzer şekilde 2. saat sonunda elde edilen eğride yüksek ve düşük frekans bölgesinde birbirinden ayrılmamış iki lup gözlenmiştir. Fe2/POT-D elektrotun R_p değerleri çıplak metalinki ($R_p=25$ ohm) ile karşılaştırıldığında oldukça büyük oldukları

gözenmiştir. Bu da sentezlenen POT filmin başlangıçta bariyer özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Fakat 2. saatten sonra eğrilere bakıldığında, polarizasyon dirençlerinin zamanla azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, daha önce de bahsedildiği gibi elektrolit çözeltisi içerisinde bulunan korozyon ürünlerinin polimer film gözenekleri boyunca difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Bu durum, Fe²⁺/POT-D elektrot yüzeyinde sentezlenen POT filmin zamanla bariyer özelliğini kaybettiğini göstermektedir.



Şekil 4.22. Fe₂/POT-Y elektrotu için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri



Şekil 4.23. Fe₂/POT-D elektrotu için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı süreler sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

POT filmler siklik voltametri tekniği ile paslanmaz elik yüzeyine okzalik asit, yumuşak elik yüzeyine ise sodyum okzalat ortamında başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, her iki elektrolit ortamı da o-toluidinin elektrokimyasal polimerizasyonu için uygundur.

Güçlü ve homojen polimer filmler elde etmek için kullanılan elektrotların pasifliği son derece önemlidir. Bu pasifliğin sağlanması için uygun elektrolit ozelteleri kullanmak gereklidir. POT kaplamalar, Fe (II) okzalat tabakasının oluşması ile pasifleşen elektrot yüzeylerinde elde edilmişlerdir.

Siklik voltametri tekniği ile sentezlenen polimer film yapısı için birinci taramanın önemli olduğu literatürlerde belirtilmiştir. Bu çalışmada, birinci taramalar paslanmaz ve yumuşak elik elektrotlar için yüksek ve düşük hızlarda alınmış ve polimer film gelişimleri bu oluşturulan ince tabakaların yüzeylerine sentezlenmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre, uygulanan bu birinci tarama hızı farklılığının sentezlenen polimer filmi yapısal yönden etkilediği bulunmuştur.

Siklik voltametri tekniği ile paslanmaz ve yumuşak elik elektrot yüzeylerine homojen bir POT kaplama elde etmek için elektrotların pasifliğinin yanında, aynı zamanda o-toluidinin oksidasyon potansiyelinin de önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla birinci siklik voltammogramlar geniş potansiyel aralığında alınarak, elektrot yüzeylerinde çok ince bir polimer film oluşturulması polimer filmin gelişimi açısından oldukça önemlidir.

Çıplak ve POT ile kaplı elektrotların korozyon performansları sülfatlı ve klorürlü ortamlarda AC impedans spektroskopisi tekniği, anodik polarizasyon eğrileri ve zaman-korozyon potansiyeli eğrileri ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, paslanmaz elik yüzeyinde yüksek ve düşük tarama hızlarında sentezlenen POT filmlerin metal yüzeyinde hem sülfatlı hem de klorürlü ortamlarda korozyon ürünlerine karşı önemli bir bariyer özelliği sergiledikleri bulunmuştur. Uzun süreler için, yüksek tarama hızında elde edilen POT filmin geçirgenliğinin düşük tarama hızında sentezlenen POT filminden daha az olduğu belirlenmiştir. Bu durumda yüksek tarama hızında sentezlenen polimer filmin daha az gözenekli bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Yüksek tarama hızında POT ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrotun klorürlü ortamda zamanla daha iyi bir bariyer özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumun polimer filmin katalitik etkisi ile metal/polimer arayüzeyinde oluşan oksit tabakalarından ileri geldiği sonucuna varılmıştır.

Yumuşak çelik yüzeyinde yüksek ve düşük tarama hızlarında sentezlenen POT filmler için hem sülfatlı hem de klorürlü ortamlarda, başlangıçta iyi bir bariyer etki sergiledikleri fakat zamanla bu özelliklerini ciddi bir biçimde kaybettikleri belirlenmiştir. Bu durumda yumuşak çelik elektrot yüzeylerinin iyi pasifleşemedikleri ve dolayısıyla yüzeylerinde sentezlenen POT filmlerin gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- AKHTAR, M., WEAKLIEM, H.A., PAISTE, P.M. and GAUGHAN, K., 1988. Polyaniline Thin Film Electrochromic Devices. **Synthetic Metals**, 26 (3): 203-208.
- BASAN, S., 2001. **Polimer Kimyası**. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 367 s, Sivas.
- BIDAN, G., GENIES, E.M. and LAPKOWSKI, M., 1988. Modification of Polyaniline Films with Heteropolyanions Electrochemical Reduction of Oxygen and Protons. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, (8): 533-535.
- BOROLE, D.D., KAPADI, U.R., KUMBHAR, P.P. and HUNDIWALE, D.G., 2002. Influence of Inorganic and Organic Supporting Electrolytes on the Electrochemical Synthesis of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer Thin Films. **Materials Letters**, 56: 685-691.
- BOROLE, D.D., KAPADI, U.R., MAHULIKAR, P.P. and HUNDIWALE, D.G., 2003. Synthesis and Characterization of Conducting Homopolymers and Copolymers of o-anisidine and o-toluidine in Inorganic and Organic Supporting Electrolytes. **Journal of Applied Polymer Science**, 90: 2634-2642.
- , 2006. Electrochemical Synthesis and Characterization of Conducting Copolymer: Poly(o-aniline-co-o-toluidine). **Materials Letters**, 60 (20): 2447-2452.
- CAMALET, J.L., LACROIX, J.C., NGUYEN, T.D., AEIYACH, S., PHAM, M.C., PETITJEAN, J. and LACAZE, P.C., 2000. Aniline Electropolymerization on Platinum and Mild Steel from Neutral Aqueous Media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 485: 13-20.
- CHAUDHARI, S., PATIL, P.P., MANDALE, A.B., PATIL, K.R. and SAINKAR, S.R., 2007. Use of Poly(o-toluidine)/ZrO₂ Nanocomposite Coatings for the Corrosion Protection of Mild Steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 106 (1): 220-229.
- CHEN, W., WEN, T. and HU, C., 2002. Identification of Inductive Behaviour for Polyaniline via Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Electrochimica Acta**, 47: 1305-1315.
- DIAZ, A.F. and LOGAN, J.A., 1980. Electroactive Polyaniline Films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 111 (1): 111-114.
- ERBİL, M. and LORENZ, W.J., 1978. Inhibition of the Corrosion of Iron in Aqueous Solutions. **Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion**, 29 (8): 505-510.
- GENIES, E.M. and TSINTAVIS, C., 1985. Redox Mechanism and Electrochemical Behaviour of Polyaniline Deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 195: 109-128.
- GENIES, E.M., LAPKOWSKI, M., SANTIER, C. and VIEIL, E., 1987. Polyaniline, Spectroelectrochemistry, Display and Battery. **Synthetic Metals**, 18 (1-3): 631-636.
- GHOLAMIAN, M., CONTRACTOR, A.Q. and SUNDARAM, J., 1987. Oxidation of Formic Acid of Polyaniline Coated and Modified Polyaniline Coated Electrodes. **Langmuir**, 3 (5): 741-744.

- GOTTESFELD, S. and REDONDO, A., 1987. On the Mechanizm of Electrochemical Switching in Films of Polyaniline. **Journal of the Electrochemical Society**, 134 (1): 271-272.
- HABIB, M.A., 1988. Electrogravimetric Characterization of Electrochromic Polyaniline Film Surface. **Langmuir**, 4 (6): 1302-1304.
- HERRASTI, P., OCÓN, P., IBÁÑEZ, A. and FATÁS, E., 2003. Electroactive Polymer Films for Stainless Steel Corrosion Protection. **Journal of Applied Electrochemistry**, 33: 533-540.
- HUANG, W.S., HUMPREY, B.D. and MACDIARMID, A.G., 1986. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer: Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 82 (8): 2385-2400.
- INZELT, G., PINERI, M., SCHULTZE, J.W. and VOROTYNTSEV, M.A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. **Electrochimica Acta**, 45: 2403-2421.
- JIANG, R.Z. and DONG, S.J., 1989a. Spectroscopy and Electrochemistry of Polyaniline in Non Aqueous Solution. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 85 (JUL): 1575-1584.
- , 1989b. Choromatic Reaction of Polyaniline Film and Its Characterization. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 85 (JUL): 1585-1597.
- JÓZEFOWICZ M.E., EPSTEIN A.J., POUGET, J.P., MASTERS, J.G., RAY, A. and MACDIARMID, A.G., 1991. X-Ray Structure of the Polyaniline Derivative Poly(o-toluidine): The Structural Origin of Charge Localization. **Macromolecules**, 24 (21): 5863-5866.
- KANEKO, M. and NAKAMURA, H., 1985. Photoresponse of a Liquid Junction Polyaniline Film. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, (6): 346-347.
- KITANI, A., IZUMI, J., YANO, J., HIROMOTO, Y. and SASAKI, K., 1984. Basic Behaviours and Properties of the Electrodeposited Polyaniline. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 57 (8): 2254-2257.
- KOBAYASHI, T., TAMURA, H. and YONEHAMA, H., 1984. Polyaniline Film Coated Electrodes As Electrochromic Display Devices. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 161 (2): 419-423.
- KOST, K.M., BARTAK, D.E., KAZEE, B. and KUWANA, J., 1988. Electrodeposition of Platinum Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications. **Analytical Chemistry**, 80 (21): 2379-2384.
- KRALJIC, M., MANDIC, Z. and DUIC, L.J., 2003. Inhibition of Steel Corrosion by Polyaniline Coatings. **Corrosion Science**, 45: 181-198.
- KULKARNI, M.V. and VISWANATH, A.K., 2004. Comparative Studies of Chemically Synthesized Polyaniline and Poly(o-toluidine) Doped with p-toluene Sulphonic Acid. **European Polymer Journal**, 40: 379-384.
- KULKARNI, M.V., VISWANATH, A.K. and MULIK, U.P., 2005. Studies on Chemically Synthesized Organic Acid Doped Poly(o-toluidin). **Materials Chemistry and Physics**, 89: 1-5.

- KUMAR, D., 2000. Synthesis and Characterization of Poly(aniline-co-o-toluidine) Copolymer. **Synthetic Metals**, 114: 369-372.
- , 2001. Poly(o-toluidine) Polymer As Electrochromic Material. **European Polymer Journal**, 37: 1721-1725.
- MACDIARMID, A.G., MU, S.L., HALPERN, M., CHIANG, J.C., SOMASIRI, N.L.D., WU, W.Q., YANIGER, S.I. and HUANG, W.S., 1985a. Polyaniline: Inter Conversion of Metallic and Insulating Forms. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121 (1-4): 173-180.
- MACDIARMID, A.G., SOMASIRI, N.L.D., WU, W.Q. and MU, S.L., 1985b. Electrochemical Characteristics of Polyaniline Cathodes and Anodes in Aqueous Electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121 (1-4): 187-190.
- MACDIARMID, A.G. and EPSTEIN, A.J., 1989. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. **Faraday Discussions**, (88): 317-332.
- MARTYAK, N.M., McANDREW, P., McCASKIE, J.E. and DIJON, J., 2002. Electrochemical Polymerization of Aniline from an Oxalic Acid Medium. **Progress in Organic Coatings**, 45: 23-32.
- MENGOLI, G., MUSIANI, M.M., PLETCHER, D. and VALCHER, S., 1987. Studies of Zn/ZnCl₂, Zn/ZnBr₂ Polyaniline Batteries 1. **Journal of Applied Electrochemistry**, 17 (3): 515-524.
- MERMILLIOD, N., HOCLET, M., SYED, A.A. and TANGUY, J., 1987. Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polyanilines. **Synthetic Metals**, 18 (1-3): 359-364.
- NOUFI, R., NOZIK, A.J., WARREN, L.F. and WHITE, J., 1982. Enhanced Stability of Photo Electrodes with Electrogenenerated Polyaniline Films. **Journal of the Electrochemical Society**, 129 (10): 2261-2265.
- OCÓN, P., CRISTOBAL, A.B., HERRASTI, P. and FATÁS, E., 2005. Corrosion Performance of Conducting Polymer Coatings Applied on Mild Steel. **Corrosion Science**, 47: 649-662.
- OSAKA, T. and NAOI, K., 1988. Electroactive Polyaniline Deposit from a Nonaqueous Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, 135 (2): 539-540.
- ÖZYILMAZ, A.T., 2004. **Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin (PANI) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi**. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, 178 s, Adana.
- ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M. ve YAZICI, B., 2004. Investigation of Corrosion Behaviour of Stainless Steel Coated with Polyaniline via Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, 51: 47-54.
- , 2006a. The electrochemical Synthesis of Polyaniline on Stainless Steel and Its Corrosion Performance. **Current Applied Physics**, 6: 1-9.
- , 2006b. The Corrosion Behaviours of Polyaniline Coated Stainless Steel in Acidic Solutions. **Thin Solid Films**, 496: 431-437.
- ÖZYILMAZ, A.T., TÜKEN, T., YAZICI, B. and ERBİL, M., 2005. The Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Polyaniline on Copper. **Progress in Organic Coatings**, 52: 92-97.
- ÖZYILMAZ, A.T., ÇOLAK, N., SANGÜN, M.K., ERBİL, M. ve YAZICI, B., 2005. The Electrochemical Synthesis of Poly(aniline-co-o-anisidine) on Copper and Their Corrosion Performances. **Progress in Organic Coatings**, 54: 353-359.

- PAUL, E.W., RICCO, A.J. and WRIGHTON, M.S., 1985. Resistance of Polyaniline Films As a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline: Based Microelectronic Devices. **Journal of Physical Chemistry**, 89 (8): 1441-1447.
- PAWAR, P., SAINKAR, S.R. and PATIL, P.P., 2007. Synthesis of Poly(aniline-co-o-toluidine) Coatings and Their Corrosion-Protection Performance on Low-Carbon Steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 103: 1868-1878.
- PAWAR, P., GAIKWAD, A.B. and PATIL, P.P., 2007. Corrosion Protection Aspects of Electrochemically Synthesized Poly(o-anisidine-co-o-toluidine) Coatings on Copper. **Electrochimica Acta**, 52: 5958-5967.
- PORTER, T.L., LEE, C.Y., WHEELER, B.L. and CAPLE, G., 1991. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Substituted Polyaniline Thin Films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 9 (3): 1452-1456.
- POURBAIX, M., 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. **National Association of Corrosion Engineers**, Houston, Texas.
- RAM, M.K., JOSHI, M., MEHRATRA, R., DHAWAN, S.K. and CHANDRA, S., 1997. Electrochemical and Optical Characteristic of Conducting Poly(o-toluidine) Films. **Thin Solid Films**, 304: 65-69.
- SAÇAK, M., 2004. **Polimer Kimyası**. Gazi Kitabevi, 525 s, Ankara.
- SAZOU, D. and GEORGOLIOS, C., 1997. Formation of Conducting Polyaniline Coatings on Iron Surfaces by Electropolymerization of Aniline in Aqueous Solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 429: 81-93.
- SAZOU, D., 2001. Electrodeposition of Ring Substituted Polyanilines on Fe Surfaces from Aqueous Oxalic Acid Solutions and Corrosion Protection of Fe. **Synthetic Metals**, 118: 133-147.
- SHINDE, V. and PATIL, P.P., 2003. Poly(o-toluidine) Coatings on Low Carbon Steel: Synthesis and Characterization. **Materials Science and Technology**, 19 (11): 1603-1610.
- SHINDE, V., SAINKAR, S.R. and PATIL, P.P., 2005a. Corrosion Protective Poly(o-toluidine) Coatings on Copper. **Corrosion Science**, 47: 1352-1369.
- , 2005b. Electrochemical Synthesis and Corrosion Protection Properties of Poly(o-toluidine) Coatings on Low Carbon Steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 96: 685-695.
- SHINDE, V., MANDALE, A.B., PATIL, K.R., GAIKWAD, A.B. and PATIL, P.P., 2006. Poly(o-toluidine) Coatings on Copper: Electrochemical Synthesis from Aqueous Media. **Surface and Coatings Technology**, 200: 5094-5101.
- SYED, A.A., DINESAN, M.K. and SOMASEKHARAN, K.N., 1988. Structure of Conducting Polyaniline. **Indian Journal of Chemistry**, 27 (4): 279-280.
- SYED, A.A. and DINESAN, M.K., 1990. Polyaniline: Reaction Stoichiometry and Use As an Ions Exchange Polymer and Acid-Base Indicator. **Synthetic Metals**, 36 (2): 209-215.
- , 1991. Polyaniline: A Novel Polymeric Material: Review. **Talanta**, 38 (8): 815-837.
- TAGUCHI, S. and TANAKA, T., 1987. Fibrous Polyaniline As Positive Active Material in Lithium Secondary Batteries. **Journal of Power Sources**, 20 (3-4): 249-252.

- WALTER, G.W., 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. **Corrosion Science**, 26 (9): 681-703.
- ZEREN, A., 1997. **Elektrokimya**. Birsen Yayınevi, 311 s, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Antakya'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi aynı ilde tamamladım. 2000 yılında girdiğim Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2004 yılında, Kimyager ünvanı ile mezun oldum. Aynı yıl içerisinde, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım.