KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PANI/NANOMETAL OKSİT KOMPOZİTLERİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK 304 L ÇELİK YÜZEYİNE KAPLANMASI VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

BUKET BOZKURT

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PANI/NANOMETAL OKSİT KOMPOZİTLERİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK 304 L ÇELİK YÜZEYİNE KAPLANMASI VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

BUKET BOZKURT

Prof. Dr. Sibel ZOR
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Hüsnü GERENGİ
Jüri Üyesi, Düzce Üniv. .....

Doç.Dr. Hakan ATAPEK
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 05.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince beni yönlendiren, görüş ve bilgisinden büyük ölçüde yararlandığım değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Sibel ZOR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda laboratuvarlarında bulunan SEM cihazından yararlanma imkânı sağlayan KOÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Muzaffer ZEREN'e ve Doç. Dr. Erdem KARAKULAK teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan canım babam Abbas BOZKURT'a, annem Fadik BOZKURT'a, ablam İpek BOZKURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yardımlarını ve desteğini benden esirgemeyen sevgili laboratuvar arkadaşım Adem ÜLKER'e teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca moral ve motivasyonları ile her zaman yanımda olan güzel arkadaşlarım Caner ÖZDEMİR, Damla AYDEMİR, Yasemen DENİZ, Burcu AYKAÇ'a, Ozan ENGİN'e, Yağmur YILMAZ'a, Tuğba DİKİLİTAŞ'a teşekkür ederim.

Arş. Gör Sait SARI'ya ve Aslı USTALAR İNAL'a desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Bu süreç içerisinde sabrımdan dolayı kendime de teşekkür ederim.

Şubat- 2019 Buket BOZKURT

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1.GENEL BİLGİLER 4
1.1. Korozyon Nedir? 4
1.2. Korozyon Türleri 5
1.2.1. Genel korozyon 6
1.2.2. Çukurcuk korozyonu 7
1.2.3 Aralık korozyonu 8
1.2.4. Taneler arası korozyon 9
1.2.5. Erozyon korozyonu 10
1.2.6. Galvanik ve metal çifti korozyonu 11
1.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi 12
1.3.1. Kütle kaybı yöntemi 13
1.3.2. Elektrokimyasal yöntemler 13
1.4. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri 18
1.4.1. Kaplama 18
1.5. Polimerler 19
1.5.1. İletken polimerin tarihsel gelişimi 20
1.5.2. İletken polimerlerin sentez yöntemleri 21
1.5.3. İletken polimerin yapı ve özellikleri 22
1.5.4. Polianilin 26
1.6. Dönüşümlü Voltametre (CV) 30
2.İLETKEN POLİMERLERİN KOROZYON ÜZERİNDEKİ ÇALIŞMALARI 31
3.MATERYAL VE METOT 35
3.1. Kullanılan Kimyasallar 35
3.2. 304 L Paslanmaz Çelik Elektrodu 35
3.3. Referans Elektrot ve Karşı Elektrot 37
3.4. Metot 39
3.4.1. Saf PANI ve PANI-Nano metal oksit polimerik kompozitin elektrokimyasal sentezi 39
3.5. Karakterizasyon Yöntemleri 40
3.5.1. FT-IR spekturumu 40
3.5.2. SEM analizi 40
3.5.3. DSC (Difreansiyel Tarama Kalorimetri) 41
3.6. Korozyon Ölçümleri 41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
4.1. Elektrokimyasal Ölçümler 43
4.1.1 Dönüşümlü voltametri (CV) 43
4.1.2. Empedans spektroskopisi 47

4.1.3. Tafel polarizasyonu 54
4.2. Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri 60
4.2.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi 60
4.2.2. FT-IR (Fourer Dönüşümlü Kızılötesi) analizi 72
4.2.3 Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) 79
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 85
KAYNAKLAR 87
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 94
ÖZGEÇMİŞ 95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çukurcuk korozyonu. 8
Şekil 1.2. Aralık korozyonu. 9
Şekil 1.3. Taneler arası korozyonu. 10
Şekil 1.4. a. Evlerdeki sıcak su borularında gözlenen erozyon korozyonu, b. Boru içindeki erozyon korozyonu. 11
Şekil 1.5. Kalay ve çinko ile kaplanmış çelik yüzeyinde galvanik korozyon. 12
Şekil 1.6 Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{kor}) bulunuşu. 14
Şekil 1.7. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilenbir akım potansiyel eğrisi. 16
Şekil 1.8. Metal/ çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları; kabul edilen genel şema (b), önerilen yeni şema. 18
Şekil 1. 9. İletken polimerler. 20
Şekil 1.10. Konjuge çift bağ gösterimi. 23
Şekil 1.11. Dop edilen polimerlerin iletkenlik değerleri. 24
Şekil 1.12. Band teorisi bakımından iletkenlik gösterimi. 25
Şekil.1.13. Poliasetilende polaron ve bipolaron oluşumu. 25
Şekil 1.14. Polianilin yapısı ve redoks yapısı. 26
Şekil 1.15. Polianilin redoks dönüşüm mekanizması. 27
Şekil 1.16. Elektrokimyasal oksidasyonmetodu. 28
Şekil 1.17. Polianilin polimerizasyon mekanizması. 29
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan a) (304 L) çalışma elektrodu b) plaka çalışma elektrodu. 36
Şekil 3.2. çalışma elektrodu (304 L) üzerine yapılan yapılan kaplama. 37
Şekil 3.3. Elektrotları zımparalama a) Grıpo 2V/ Metkon cihazı b) kullanılan zımparalar. 37
Şekil 3.4. Korozyon testleri(tafel polarizasyonu, empedans spektroskopisi) için kullanılan elektrot düzeneği. 38
Şekil 3.5. Elektrokimyasal elektrot sistemi. 39
Şekil 4.1. PANI kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri. 44
Şekil 4.2. PANI/0, 5 g nano NiO kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri. 44
Şekil 4.3. PANI/0,5 g nano TiO_2 kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri. 45
Şekil 4.4. PANI/0,5 g nano Fe_2O_3 kaplama kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri. 45
Şekil 4.5. PANI/0,5 g nano Sb_2O_3 kaplama 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri. 46
Şekil 4.6. PANI/0,5 g nano WO_3 kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri. 46

Şekil 4.7. PANI, PANI/TiO_2 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri. 47
Şekil 4.8. PANI, PANI/NiO (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri. 48
Şekil 4.9. PANI, PANI/Fe_2O_3 (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri. 49
Şekil 4.10. PANI, PANI/Sb_2O_3 (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri. 50
Şekil 4.11. PANI, PANI/WO_3 (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri. 51
Şekil 4.12. R (QR) elektrik devre şeması. 53
Şekil 4.13. PANI ve PANI/TiO_2 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin Tafel polarizasyon eğrileri. 54
Şekil 4.14. PANI ve PANI/NiO (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri. 55
Şekil 4. 15. PANI ve PANI/Fe_2O_3 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin Tafel polarizasyon eğrileri. 55
Şekil 4. 16. PANI ve PANI/Sb_2O_3 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri. 56
Şekil 4. 17. PANI ve PANI/WO_3 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri. 56
Şekil 4.18. L 304 çelik yüzeyine dönüşümlü voltametri metodu ile kaplanan saf PANI' nin SEM görüntüsü. 60
Şekil 4.19. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metottu ile PANI /0,5 g nano TiO_2 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü. 61
Şekil 4.20. Saf PANI ile kaplanan 304 L çeliğin 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri. 62
Şekil 4.21. 304 L çeliğin PANI/0,5 g nano TiO_2 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde beklentildikten sonraki SEM görüntüsü 62
Şekil 4.22. 304 L yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano NiO polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü. 63
Şekil 4.23. 304 L çeliğin PANI/0,5 g nano NiO polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde beklentildikten sonraki SEM görüntüsü. 64
Şekil 4.24. 304 L yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Fe_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü 65
Şekil 4.25. 304 L yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Fe_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan 7 gün 2,0 M çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü. 65

Şekil 4.26. 304 L yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Fe_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü. 66
Şekil 4.27. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Sb_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü. 67
Şekil 4.28. PANI/0,5 g nano Sb_2O_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü. 67
Şekil 4.29. PANI/0,5 g nano Sb_2O_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü. 68
Şekil 4.30. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü. 69
Şekil 4.31. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü 70
Şekil 4.32. PANI/0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü 71
Şekil 4.33. PANI/0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü 71
Şekil 4.34. Saf PANI ve 0,5 g TiO_2 içeren PANI/ TiO_2'in FTIR görüntüsü. 72
Şekil 4.35. Saf PANI ve 0,5 g NiO içeren PANI/ NiO'in FTIR görüntüsü. 74
Şekil 4.36. Saf PANI ve 0,5 g Fe_2O_3 içeren PANI/ Fe_2O_3'in FTIR görüntüsü. 75
Şekil 4.37. Saf PANI ve 0,5 g Sb_2O_3 içeren PANI/Sb_2O_3'in FTIR görüntüsü. 77
Şekil 4.38. Saf PANI ve 0,5 g WO_3 içeren PANI/ WO_3'in FTIR görüntüsü. 79
Şekil 4.39. Saf PANI ve nano TiO_2 içeren PANI / 0,5 g TiO_2 polimerik kompozitinin DSC eğrileri. 81
Şekil 4.40. Saf PANI ve nano NiO içeren PANI/ 0,5 g NiO polimerik kompozitinin DSC eğrileri. 82
Şekil 4.41. Saf PANI ve nano Fe_2O_3 içeren PANI/ 0,5 g Fe_2O_3 polimerik kompozitinin DSC eğrileri. 83
Şekil 4.42. Saf PANI ve nano WO_3 içeren PANI/ 0,5 g Sb_2O_3 polimerikkompozitinin DSC eğrileri. 84
Şekil 4.43. Saf PANI ve nano WO_3 içeren PANI / 0,5 g WO_3 polimerik kompozitin DSC eğrileri. 85

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Çalışma elektodunun kimyasal bileşimi. 36
Tablo 4.1. Devre şemasına göre elde edilen empedans parametreleri. 52
Tablo 4.2: Tafel Polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler. 57
Tablo 4.3. Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş saf PANI ve PANI/0,5 g TiO_2 polimerik nanokompozitlerinin FT-IR spekturum verileri..... 73
Tablo 4.4 Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş saf PANI ve PANI/0,5 g NiO polimerik nanokompozitlerinin FT-IR spekturum verileri..... 75
Tablo 4.5. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik verileri. 76
Tablo 4.6. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik verileri. 78
Tablo 4.7. Saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik verileri. 79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
L 304	: Paslanmaz Çelik
PANI	: Polianilin
Ox	: Okzalit Asit
DSC	: Differansiyel Tarama Kalorimetresi
NaCl	: Sodyum Klorür
$İ_{corr}$	: Korozyon Hızı
R_p	: Polarizasyon Direnci
Z	: Empedans
PVC	: Polivinilklorür
PPy	: Polipirol
PT	: Politiyofen
PPV	: Polifenilenvinilen
$K_2Cr_2O_7$	: Potasyumdikromat
$Ce(SO_4)_2$	: Seryumsülfat
$K_3[Fe(CN)_{6]}$	: Potasyumferrisiyanür
KIO_3	: Potasyumiyodat
EIS	: Empedans .Spektroskopisi
Δ_m	: Kütle Kaybı
b_a	: Anodik Tafel Eğimi
b_c	: Katodik Tafel Eğimi
F	: Faraday Sabiti
M	: Metalin Atomik Kütlesi
S	: Yüzey Alanı
ξ	: Alternatif Akım Frekansı

PANI/ NANOMETAL OKSİT KOMPOZİTLERİN ELEKTROKİMYASAL OLARAK 304 L ÇELİK YÜZEYİNDE KAPLANMASI VE KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

İletken polimerler endüstriyel olarak dikkati çekmekte olup, çok yönlü ve kullanışlı karakteristik özelikleri içermesinden dolayı geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir. Ancak iletken polimerlerin antikorozif kaplamaları sırasındaki temel sorun, gözenekli yapıda su tutulmasından dolayı korozif ortam dayanıklılığının azalmasıdır. Bu amaçla, polimerik kaplamaların uzun süre dayanımını arttırmak için, yarı iletken karakterli TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3 metal nano oksit katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Bu amaç ile çalışmamızda,0,5 M okzalik asit ve 0,2 M anilin içeren elektrolit çözeltisi içerisine farklı miktarlardaki (0,1, 0,3 ve 0,5 g) TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3 ve WO_3 inorganik nano metal oksit içeren ve içermeyen ortamlarda dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal olarak 304 L çelik elektrot yüzeyine polimerik kompozitkaplamalar yapılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle kaplanmış olan 304 L çeliğin klorür içeren çözeltilerdeki korozyona karşı dayanıklılığı, Tafel polarizasyon ve empedans spektroskopi yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Metal yüzeyine kaplanan polimerik kompozitlerin yapı karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ile termal davranışları ise diferensiyel tarama kalorimetrisi (DSC) analizleriyle karakterize edilmiştir. Kaplamanın zamana bağlı etkisi, kaplanmış çelik plakaların 7 gün içerisinde 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletilerek SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Çalışma sonunda sanayide tercih edilen 304 L Çeliğin korozyonunu önlemede metal oksit içermeyen PANI'nin nanometal oksit içeren PANI' ye göre fazla etkili olmadığı belirlenmiştir. Polimerik nanometal oksit kompozitlerindende 0,5 g nano metaloksit içeren polimerik kompozitin metal yüzeyi üzerinde diğerlerine kıyasla daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dönüşümlü Voltametri, Elektrokimyasal Polimerizasyon, İletken Polimer, Korozyon, PANI/Nanometal Oksit.

INVESTIGATION OF PANI/NANOMETAL OXIDE COMPOSITES ON 304 L STEEL SURFACE ELECTROCHEMICAL COATING OF AND CORROSION BEHAVIOUR

ABSTRACT

Conductive polymers are industrial and have a wide application potential as they contain versatile and useful characteristic properties. However, the main problem during the antibody coating of conductive polymers is the decrease in durability due to water retention in porous structures. For this purpose, to increase the resistance of polymeric coatings for a long time, semi conductor character TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3 metal Nano oxide additive is used as.

In this study, polymeric composite (PANI, PANI/Nanometal oxide) coating was applied in different quantities (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) to the electrolyte solution containing 0, 5 M oxalic acid and 0,2 M aniline in the environment containing TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3 inorganic nano metal oxide and non-electrochemical 304 L steel electrode surface with the reversible voltammetry method. Resistance of 304 L steel coated with electrochemical polymerization method against corrosion in chloride-containing solutions was investigated using tephel polarization and impedance spectroscopy methods. Structure characterization of polymeric composites coated on metal surface scanning electron microscopy (SEM), Fourier alternating infrared (FTIR) and thermal behavior by differential scanning calorimetry (DSC) Analyses. The time-dependent effect of coating was examined by SEM images of coated steel plates in 2,0 M NaCl solution in 7 days. At the end of the study, it was determined that the metal oxide-free PANI is not effective in preventing the corrosion of the 304 L steel preferred in industry compared to the nanometal oxide-containing PANI. Polymeric composites containing 0,5 g nano metal oxide composites were determined to be more effective than others on metal surface.

Keywords: Cyclic Voltammetry, Electrochemical Polymerization, Conductive Polymer, Corrosion, PANI/Nanometal Oxide.

GİRİŞ

Korozyon en genel anlamda malzemelerin çevre etkisiyle bozularak kullanılamaz hale gelmesidir. Ancak bu terim daha çok metal veya alaşımlarının bulundukları ortam ile kimyasal reaksiyonlara girerek metalik özelliklerinin kaybetmesi olayı için kullanılır [1]. Korozyon yaşamımızı birçok açıdan oldukça etkilemektedir. Metalden yapılmış her şey korozyondan etkilenir ve bunun sonucunda da önemli ölçüde ekonomik kayıplara neden olur. Metali korozyondan korumanın veya korozyonu yavaşlatmanın en genel yolu, metal üzerinde bir film oluşturma veya metali kaplamaktır [2]. Metal üzerinde, metali korozif çevreden koruyan mükemmel bir film oluşturulduğu takdirde metal yüzeyine oksijen veya su giremeyeceğinden metal korozyondan korunmuş olur. Metali korozyondan korumak için değişik yöntemler uygulanmaktadır, bu yöntemler arasında inhibitörlerle koruma, kaplama, anodik ve katodik koroma gibi. Kaplama yöntemi (boya, organik kaplama... gibi) ile yapılan korumalarda bazenmükemmel bir koruma sağlanamayabilir. Kaplama kalitesine göre koruma etkinliği değişir, öyleki, kaplama sırasında metal yüzeyinde, iğne ucu kadar bir boşluk olsa dahi oradan oksijen difüzlenmesi ya da su girmesi ile korozyon başlar. Bu amaçla, varolan organik kaplamalara alternatif olarak polimerik kaplama son yıllarda önem kazanmıştır.

İlk olarak MacDiamid 1985 yılında iletken polimerlerin korozyondan koruma amaçlı kullanabileceği fikrini ortaya atmıştır. Aynı yıl bu konuda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Kolaylıkla özelliklerinin değiştirilmesi ve kolay bir şekilde kaplama yapılabilmeleri iletken polimerlerin korozyon çalışmalarında kullanılmasının ana sebeplerindendir. Yapılan diğer kaplamaların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı tehlikeler, son yıllarda iletken polimer kaplamaların önemi arttırılmıştır [3, 4]. İletken polimerler yumuşak çelik, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır, titanyum gibi maddelerin yüzeylerine kaplanarak korozif ortama karşı bir bariyer oluşturur ve metal yüzeylerini aşınmalara karşı korur.

Polimerler ilk elde edildiği yıllardan sonra uzun süre, plastik malzeme imalinde ve sadece yüzey kapatıcı kaplama (boyama gibi) amaçlı olarak

kullanılmışlardır. Polimerleşme aşamasında monomerlerin aktif merkezleri bloke olduğu için elektriği iletmeyen, sadece kimyasal yolla elde edilebilen, yalıtkan özelliği nedeniyle elektriksel iletime karşı yalıtıcı ve korozyondan korunma uygulamalarında metal yüzeyini sadece kapatarak dış ortama karşı yalıtım sağlayan bir kaplama olarak değerlendirilmişlerdir [5]. Bazı polimerlerin içinde hapsolmuş iyonlar yardımıyla bir miktar da elektriksel iletkenlik gösterdikleri zamanla anlaşılmıştır. Ancak, 1970 li yıllarda MacDiarmid, Shrikawa ve Heeger tarafından bazı polimerlerin yüksek elektronik iletkenliği saptandıktan sonra, bu malzemelerin elektrokimyasal olarak da üretilebileceği ve hatta metallerin yerine kullanılabileceği anlaşılmıştır. Bu yaklaşım iletken polimerler üzerinde yapılan geliştirme çalışmalarının artmasına neden olmuştur. İletken polimerlerin en önemli özelliği sadece elektrik iletmesi değil, aynı zamanda belirli merkezleri arasında yük alış verişi yaparak redoks dengesi kurabilmesidir [6, 7]. Bu özelliği ile bu tür polimerler birçok metalin redoks dengeleri arasına girmekte ve metal yüzeyine kaplandığı zaman aralarında bir galvanik eşleme oluşarak, sentetik bir metal ile doğal metal arasında yük alışverişi gerçekleşebilmektedir. Bunun dışında polimer dışarıdan uygulanacak potansiyelle redoks dengeleri dışında istenilen yöne kaydırabilmekte ve polimerin indirgenmiş ya da yükseltgenmiş formunun oluşturulması sağlanabilmektedir. Metal yüzeyinde iletken polimerin denetimli bir biçimde istenilen kalınlıkta oluşturulabilmesi de ayrı bir avantajdır [8].

Polimerlerin redoks dengesi kurabilmeleri bunların enerji teknolojilerinde kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Örneğin, poly(thiophene), poly(aniline), poly(pyrole) gibi polimerler doldurulabilen bataryalarda kullanılan polimerlere örnektir.

İletken polimerler korozyona karşı koruyucu kaplama malzemesi olarak yıllardır kullanılmaktadır. Bu çalışmada iletken polimer olarak polianilin kullanılmıştır. Polianilin elektrokimyasal ve kimyasal metotların her ikisinden de sentezlenebilen p-tipi yarı iletkendir. Bu iletken polimer önemli ölçüde endüstriyel olarak dikkati çekmek de olup çok yönlü ve kullanışlı karakteristik özelikleri içermesinden dolayı geniş bir uygulama potansiyeline sahiptir [9, 11].

Ancak kaplamalar sırasındaki temel sorun, gözenekli yapıda su tutulmasına bağlı olarak dayanıklılığın azalmasıdır. Bu amaçla, polimerik kaplamaların uzun süre dayanımını arttırmak için, polimerizasyon sırasında çözeltiye nanometal oksit ilave edilmiştir. Son yıllarda polimerlerin mekanik ve fiziksel dayanımını arttırmak için özellikle yarı iletken karakterli (TiO_2, ZnO gibi) metal nano oksit katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, okzalik asit içeren polianilin çözeltisine farklı miktarlardaki (0,1, 0,3 ve 0,5 g) Fe_2O_3, NiO, $T\dot{I}O_2$, WO_3 ve Sb_2O_3 gibi inorganik nano metal oksitlerin ilavesiyle elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle (-0,5) – (+1,8) V potansiyel aralığında 15 döngü ile 304 L çelik elektrot yüzeyi kaplanarak, çeliğin klorür içeren çözeltilerdeki korozyona karşı dayanıklılığı, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak araştırılmıştır. Kaplamaların karakterizasyonları SEM analizleri, FTIR spektrumları ve DSC analizleriyle yapılmıştır. Kaplama sonrası korozyon davranışları 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletilerek empedans ölçümleri ve korozyon testleri uygulanmıştır.

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Korozyon Nedir?

Korozyon, metalik malzemelerin bozunma reaksiyonuna aynı zaman da bu reaksiyonun sebep olduğu zarara verilen addır [12]. Korozyon ortamların etkileşiminden dolayı, malzemelerin niteliklerinin bozunması da diyebiliriz. Aynı zamanda çoğu metalin ve birçok malzemenin korozyonu kaçınılmazdır. Temel olarak metalik ile ilişkili olsada tüm malzeme tipleri bozunmaya eğilimlidir. Korozyonun birçok tanımı literatürler de yer almaktadır. Bir diğer korozyon tanımına bakılacak olursa; metalik malzemelerin çevreleriyle etkileşerek metalik karakterini yitirmesi olayıdır [13]. Burada en önemli faktör çevre koşullarının çok değişkenli olabileceğine dikkat etmektir. Çevre koşulları su, sulu ortam, atmosferik çevre, farklı kimyasal ortamları ve sıcaklık diyebiliriz.

Metaller doğada, filizleri halinde yani oksitleri ve sülfürleri şeklinde bulunurlar ve doğa da bulundukları halleri ile en düşük ve en yüksek düzensizliğe sahiptirler [13]. Bu durum metallerin en kararlı olduğu halidir. Metaller, bulundukları ortamda reaksiyona girerler. İlk olarak iyonik hale, daha sonradan bulundukları ortam ile başka bir elementle birleşerek hiçbir enerji vermeye gerek olmadan olağan düzene uygun olarak bileşik haline dönmeye çalışırlar [14]. Aslında bu duruma göre korozyonu tanımlayacak olursak; metallerin çevreleriyle etkileşerek, en kararlı hale dönmesidir, şeklinde ifade edebiliriz.

Tüm korozyonun ana nedeni veya destekleyici etkeni bir sistemin Gibbs enerjisinin düşürülmesidir. Yaklaşık olarak tüm metallerin üretiminde, metallere enerji vererek oksit formundan metalik forma dönüştürmeye çalışılmaktadır [15]. Sonuç olarak metallerin doğadaki en kararlı hallerine dönüşü, korozyon olarak tanımlayabiliriz. Bu durum kaçınılmaz bir hal alır ve termodinamik olarak denge durumuna doğru ilerlemesini önlemek için korozyon kontrol yöntemleri kullanılmalıdır. Aksi takdirde bu termodinamik dengeyi engellemediği ya da tam anlamıyla

yavaşlatılamadığı zamanda yapılan tüm malzeme, enerji, emek, bilgi boşa gitmesi olarak ifade edebiliriz [1].

Korozyonu genelde önlemek olası bir durum değildir. Çünkü endüstride kullanılan malzemelerin birçoğu doğada kararlı olan hallerine dönme eğilimindedir. Bu eğilimden dolayı korozyona engel olmak birçok durumda imkansız olabilmektedir. Korozyonu imkanolduğu durumlarda engellemek ise pahalı ve pratik olarak yetersizdir. Bu yetersizlikler korozyonun bu denli termodinamik eğiliminden kaynaklanmaktadır.

Korozyon doğrudan ve dolaylı olarak ekonomik kayıplara yol açar. Korozyon kayıpları; yatırım masrafları, kontrol masrafları, tasarım masrafları, üretimden kayıp, tesisin durması, ürün kirlenmesi, yedek malzeme stoklanma zorunluluğu olarak doğrudan ve dolaylı kayıplar olarak sıralayabiliriz. Bunlar bir yandan da korozyon maliyetini oluşturmaktadır. Korozyon kayıpları korozyonun maliyetini oluşturmaktadır. Son 30 yılda yapılan birçok çalışma, endüstriyel ekonomiye yönelik yıllık doğrudan korozyon maliyetinin ülkenin Gayri Safi Milli Hasıla'sının (GSMH) yaklaşık %3,1 olduğunu göstermiştir[15, 16].Korozyonun en yüksek maliyet yaratığı alanlar ulaşım, alt yapı ve kamu hizmetleridir. Örneğin: otomobil yakıt sistemlerinde korozyon maliyeti yaklaşık olarak 100 milyar dolar /yıl olarak tahmin edilmektedir.

Korozyonun ekonomiden başka çevre ve insan sağlığına da ciddi zarar içermektedir. Örnek olarak, günlük yaşantımızda kullandığımız gıda maddeleri ve ilaçların içeriğini etkilemesi tehlikeli sonuçlar meydana getirir. Diğer bir yandan doğal kaynaklarımızı da etkilemektedir.

Sonuç olarak korozyon görme bozukluğundan, büyük ekonomik hasarlara neden olan ve hatta insanlar için tehlike oluşturan teknik sistemlerin başarısızlığına kadar uzanabilir [17].

1.2. Korozyon Türleri

Korozyon metallik bir malzemenin metal özelliğini kaybetmesidir. Korozyon doğal bir olay olduğu için genel bir korozyon türü kullanmak anlamlı değildir. Korozyon denetim dışında gerçekleşir, ama burada denetim altına alınması gerekmektedir.

Çünkü denetim altına alınan bir korozyon gerçekleşen çözünme olayının neden ve nasıl olduğunu hakkında bilgi edinilerek korozyonu önleyebiliriz. Esas olarak da korozyonu sınıflandırmanın sebebide budur [18].

Korozyon genel olarak sulu ortamda gerçekleştiğinden, bir metalin bu tür koşullarda oluşan farklı bozulma türlerini sıralarsak;

1. Genel korozyon

2. Çukur korozyonu

3. Aralıkkorozyonu

4 Taneler arası korozyon

5. Erozyon korozyonu

6. Galvanik ya da metal çifti korozyonu

1.2.1. Genel korozyon

Genel korozyon ya da tek düze korozyon en yaygın görülen korozyon türüdür. Metal çözünmesi ve oksijen indirgenmesi gibi kısmı reaksiyonlarda, metalin az ya da çok çözünmesi ve korozyon olarak metalin yüzeyine eşit bir şekilde yayılım göstermektedir. Örnek olarak çelik üzerinde kırmızı pas diyebiliriz [19].

Genel korozyonda, korozif ortama maruz kalmadan tüm metal yüzeyi oksit formuna geri döndürülür. Bu, metalin herhangi bir lokalize saldırı olmadan tek düze bir şekilde inceltilmesidir, yani burada korozyon çok derinlere nüfuz etmez örnek olarak çeliğin havada paslanmasıdır [20].

Genel korozyon korozyonun en yaygın biçimi olarak kabul edilir ve özellikle malzeme kaybının çoğundan sorumludur. Bu korozyon biçimi teknik açıdan çok büyük bir endişe kaynağı değildir. Çünkü donanım ömrü nispeten basit testlerle tahmin edilebilir. Ayrıca genel korozyon uygun malzemeler, kaplamalar, inhibitörler, katodik koruma ile engellenebilir veya azaltılabilir [21].

1.2.2. Çukurcukkorozyonu

Çukurcuk korozyonu öngörmeyi, tespit etmeyi ve karakterize etmek zor olduğu için en çok tahrip edici korozyon türüdür. Korozif ortamda pasifize edilmiş filmi genel yüzeyin aksine yalnızca birkaç alanda gerçekleşmektedir. Çukurcuk korozyon başladığında çeşitli biçimlerden oyuk ya da delik haline gelir. Şekil 1.1 ‘de demirin çukurcuk korozyonu gösterilmiştir.

Çukurcuk tipik olarak yüzeyden dikey yönde aşağı doğru nüfuz ederler. Çukurcukların olabilmesi için uzun bir başlama süresi gerekmektedir. Başladıktan sonra hızla metal içine doğru hareket etmektedir [22, 23].Genellikle bakıldığında düşük hızlı veya durgun koşullar ve klorür ya da bromür barındıran nötr ortam varlığında oluşur. Yüksek oranda klorür iyonları içeren ve oksijen bakımında zengin olan deniz suyu çukur korozyonu oluşumunda en etkin yerdir [24]. Çukur korozyonu esasen pasif film oluşturan metallerde görülmektedir. Çukurcuk korozyonun başlayabilmesi için, metal yüzeyinde oluşan pasif filmin parçalanmasıyla ortaya çıkan çıplak metale klorür iyonlarının absorbe olması gereklidir [5, 21]. Buradan yola çıkarak çukurcuk korozyonun başlaması ve gelişmesini simgeleyen denklemler aşağıdaki gibi verilebilir;

$$M+C\rightarrow(M\text{-}Cl)ads + e\text{-} \qquad (1.1)$$

$$(MCI)_{ads}\leftrightarrow M^{+2} + Cl^{-} + e^{-} \qquad (1.2)$$

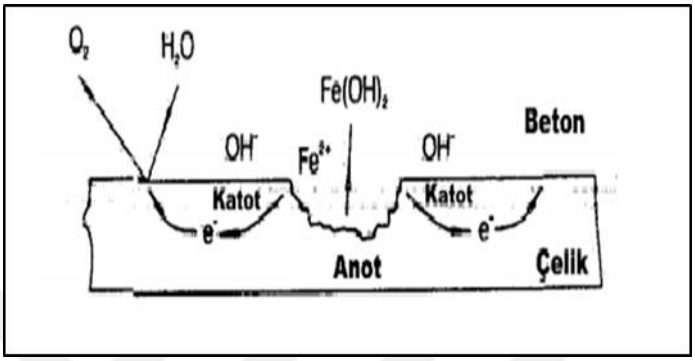
$$M^{+n} + H_2O \rightarrow M(OH)^{(n-1)} + H^{+} \qquad (1.3)$$

Metal üzerinde ki pasif film parçalanması ile metal üzerine klorür iyonlarının adsorpsiyonu (1.1) ‘de gösterilmektedir. Adsorplanan klor iyonları oranı ise (1.2)’de yer almaktadır.(1.3) ‘de ise H^{+} iyonları oluşarak pH düşer ve metal çözünmeye başlar.

Çukurcuk korozyonu içerisinde asitlik konsantrasyonun artması daha yüksek korozyon hızlarını da teşvik eder ve bu süreç kendi kendini devam ettirir [25].

Çukurcuk korozyonu en zararlı ve sinsi korozyon türlerindendir. Tüm yapının yalnızca yüzde küçük bir kilo kaybıyla delinme nedeniyle ekipmanın başarısız

olmasına neden olur. Küçük boyutlu çukurcukların oluştuğunda tespit etmek zorlaşır ve çukurların üzerlerinde korozyon ürünleri ile kaplanır. Buna ek olarak kantitatif olarak ölçmek ve özdeş çukurlar altında oluşabilecek derinlikler ve çukurların sayısından dolayı oyuk boyutunu karşılaştırmak zor olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı laboratuvar testlerinde ölçmek zordur. Ayrıca çukur korozyon lokalize ve yoğun bir korozyon şekli olduğundan arızalar genellikle aşırı ani durumlarda oluşur.



Şekil 1.1. Çukurcuk korozyonu.

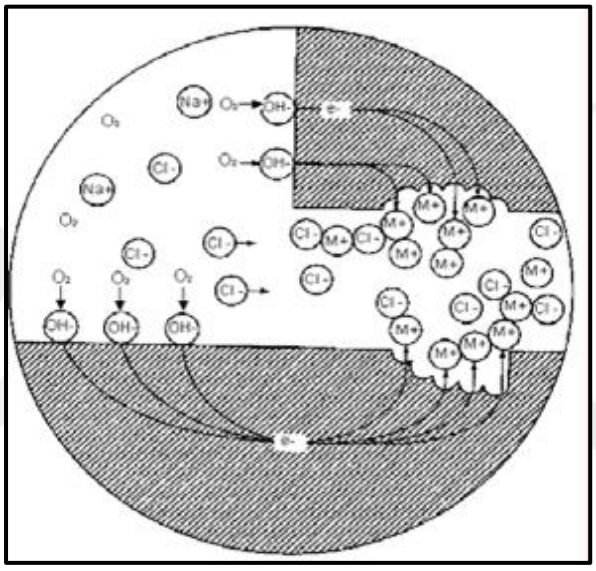
1.2.3. Aralık korozyonu

Aralık korozyonu ya da çatlak korozyonu lokalize bir korozyon şeklidir ve genellikle metalin iki alanı arasındaki iyon konsantrasyonunda bir farklılık olduğu durgun bir mikro ortamdan kaynaklanır [25].

Aralık korozyonu, çukur korozyonuna benzer bir biçimde yürüyen ve oksijen derişim pilinin oluşumuna bağlı olarak oluşmaktadır [26]. Bu tip korozyon türü genellikle delikler, conta yüzeyleri, kiriş derzleri, yüzey çökeltileri ve civata ve perçin başlıkları altındaki aralıklardan kaynaklanan yada birikintilerin altında görülmektedir. Bu tanımlaya çalışılan bölgeler nemin girebildiği ancak sıvı dolaşımının zor olduğu dar aralıklardır. Bu dar alan içerisinde nem içerisinde çözünmüş oksijen ile atmosfere açık yüzeyde bulunan oksijen korozyonun başlamasında birlikte indirgendiği görülür. Daha sonra zamanla bakıldığında indirgenen oksijen biter ve katodik tepkime metalin daha çok yüzeyinde sürer. Burada metalin çözünme tepkimesi oksijenin ulaşmakta zorlandığı ve pasifliğin bozulduğu dar aralıkta yoğunlaşır. Bu durumda ise korozyon metal/metal yada metal/yabancı cisim değme noktası dolayında yerel olarak devam eder [1]. Dar alan içerisinde elektriksel nötrlüğü sağlayabilmek için hikroksi iyonlarının taşınması kolay olmadığından aktif klorür iyonları tarafından sağlanır. Sonuç olarak bakıldığında aralık korozyonu olabilmesi için aktif

iyonların(Cl, Br) bulunması gerekmektedir. Şekil 1.2 ‘de metal yüzeyi üzerinde oluşan aralık korozyonu gösterilmektedir.

Aralık korozyonu aralık genişliği metalin türü paslanmaya maruz kalınan ortam ve ıslak/kuru çevrimler gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Burada korozyon oluşumuna engel olmak için, esnek, sızdırmak yalıtkan contalar kullanabiliriz. Ayrıca uzun süre bekletilen korozif çözeltilerin depolandığı tankların, dibindeki birikintilerin boşaltılması ve temizliğine de dikkat edilmesi ve uygun eklem tasarımı aralık korozyonunu en aza indirger.



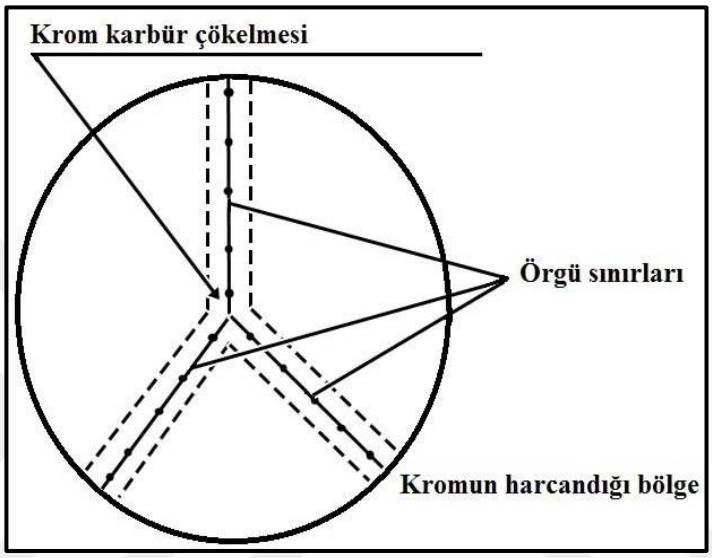
Şekil 1.2. Aralık korozyonu.

1.2.4. Taneler arası korozyon

Bir metalin mikro yapısı incelendiğinde alaşımın katılaşması sırasında oluşacak taneleri ve aralarındaki tane sınırları ortaya çıkarır [27]. Taneler arası korozyon ise bu tane sınırlarında bulunan yabancı maddelerden veya tane sınırlarındaki bir alaşım elementinin parçalanmasına neden olmasıdır. Taneler arası korozyon, bu tanelerin yanında veya bitişik olarak meydana gelir ve metalin bütünlüğü bozulmadan metalin mekanik özellikleri etkilenir.

Tanecikler arası korozyona karbür çökelmesini örnek verebiliriz. Östenitik paslanmaz çeliklerin tümünde (300 serisi) az miktarda karbon içermektedir. Karbon, çeliğin tane sınırlarına 565-870 ° C sıcaklık aralığında çökelir [28]. Metal çok yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında kimyasal bir reaksiyon oluşur. Paslanmaz

çeliklerde bu reaksiyon sırasında karbon, kromu tüketir ve karbür oluşturur [27]. Şekil 1.3 'de krom karbür çökelmesi gösterilmektedir. Karbür oluşumu ile korozyondan korunması için gerekli krom seviyesinde düşme görülür. Bazı güçlü korozif etkilerinde krom açısında zengin ya da zayıf olan bölge arasında krom alanı düşük olan bölgeler arasında bir elektrokimyasal eylem başlatılır. Bundan sonra tane sınırları çözülerek var olan hale gelir. Kristal sınır bölgelerinde kromun tükenmesi, paslanmaz çeliklerin taneler arası korozyona neden olduğu görülmektedir [28, 29].



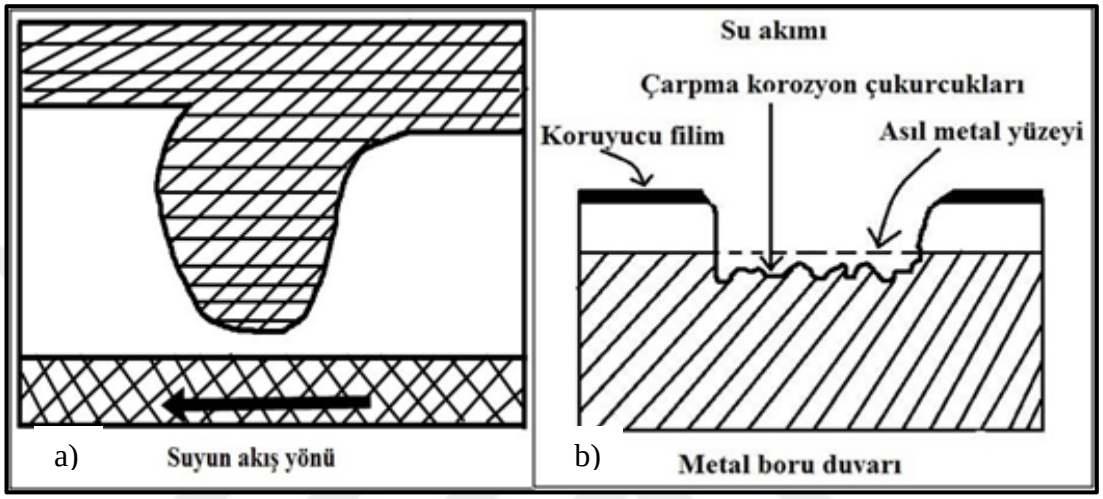
Şekil 1.3.Taneler arası korozyonu.

1.2.5. Erozyon korozyonu

Erozyon korozyonu, aşındırıcı sıvı ortamı ile metal yüzeyi arasında bağıl hareket nedeni ile metalin bozulma ya da aşınma hızının artmasına denir. Metal çözünmüş iyonlar olarak yüzeyden uzaklaştırılır veya metal yüzeyinde mekanik olarak uzaklaştırılır katı korozyon ürünleri oluşturur. Erozyon korozyonuna karşı metal ve alaşımların birçoğu yatkınlık göstermektedir. Bu yatkınlıkları yüzeyde oluşan bir tür filme bağlıdır. Örnek olarak alüminyum, kurşun ve paslanmaz çelikler verilebilir. Koruyucu film aşınma gösterdiğinde metal ve alaşımlar hızlıca erozyon korozyonuna uğrarlar [29, 30].

Erozyon korozyonu mekanik etki ile gelişimi hızlanırken daha sonrasında elektrokimyasal bir çözünme gerçekleşir [31]. Erozyon korozyonu birçok alanda mevcuttur. Bunlar gazlar, sulu çözeltiler, organik sistemler ve sıvı metaller olarak örneklendirebiliriz. Sıvıların taşındığı birçok ekipmanlarda erozyon korozyona

görülmektedir. Özellikle bağlantı, dirsek, T-boruları, vanalar, pompalar örnek olarak verilebilir. Dirseklerin keskin olmaması, su akışının düzensiz olmamasının sağlanması olabildiğince boru hatları içinde asılı parçacıkların olmaması ile erozyon korozyonu önlenebilir. Ya da keskin dönüşlerin ve düzensiz akış olana sistemlerde dirsek bölgelerinin kalınlığının artırılması ve iç yüzeyin esnek çarpma sağlayacak kaplamalar ile kaplanması ile önleyebiliriz [1, 29, 31].

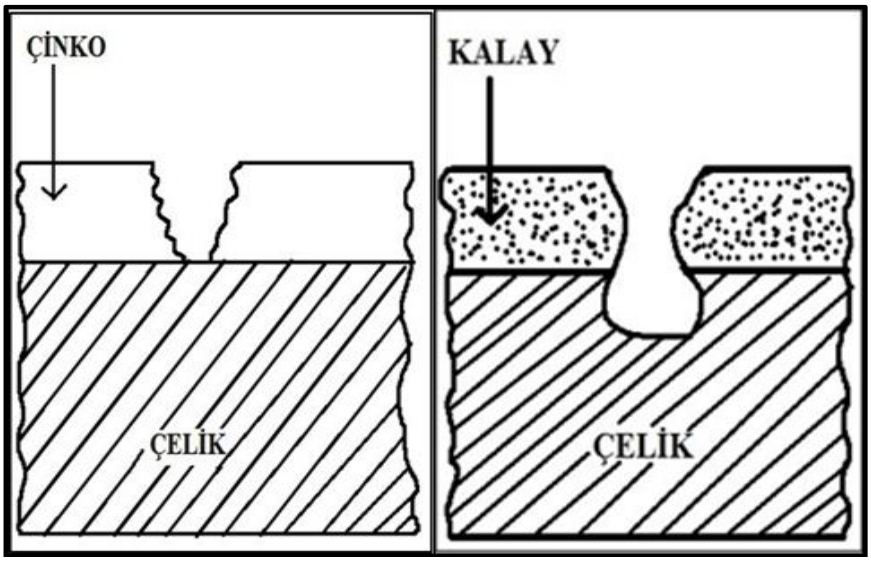


Şekil 1.4 a. Evlerdeki sıcak su borularında gözlenen erozyon korozyonu,b. Boru içindeki erozyon korozyonu.

1.2.6. Galvanik ve metal çifti korozyonu

Korozif elektrolit bir çözelti içerisinde iletken bir bağlantıya sahip iki farklı metal arasında potansiyel bir fark oluşmaktadır. Bu potansiyel fark oluşumu ile elektronlar birinden diğerine doğru akarlar.

Korozyonun elektrokimyasal modelinde, 2 kısmi reaksiyonlardan biri anodik metal çözünmesi, diğeri ise katodik oksijen indirgenmesi hemen hemen tek bir metal üzerinde gerçekleşir [17]. Genellikle soy metal daha az çözünür daha az soy olan kısım korozyona maruz kalmaz. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona ‘galvanik korozyon ya da metal çifti korozyonu’ denir [32]. Şekil 1.5’ de gösterilmektedir;



Şekil 1.5. Kalay ve çinko ile kaplanmış çelik yüzeyinde galvanik korozyon.

1.3. Korozyon Hızının Belirlenmesi

Ortamın iletken olması bir metalin korozyona uğramasına neden olabilir. Metal üzerinde korozyonun az ya da çok olması birçok faktöre bağlıdır. En temeli çevresel faktör diyebiliriz. Çevresel faktörler metalin korozyona olan eğiliminin bir ifadesidir. Bu eğilim, korozyon hızı adında farklı yöntem ve şekillerle saptanır. Korozyon hızını belirleme için kullanılan yöntemleri sıralarsak [33, 13];

Kimyasal yoldan korozyon hızı belirlenmesi;

Korozif ortamda bulunan metalin kütle kaybının ölçülmesi

Elektrokimyasal yoldan korozyonhızı belirlenmesi;

Gaz ölçümmetodu

Tafel ekstrapolasyonyöntemi

Katodik polarizasyon eğrilerinde tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu

Lineer polarizasyonyöntemi

Alternatif akım empedans ölçme yöntemi [1, 13, 33-35] ilebelirlenir.

1.3.1. Kütle kaybı yöntemi

Son zamanlarda, korozyon hızının ölçülmesi ağırlık azalmasına yani kütle kaybı yöntemine dayanıyordu. Bu yöntemin en önemli noktası çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür ya da uygun çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaşması gerekir. Korozyon akımı faraday yasalarından yararlanılarak (1.4) denklemine göre bulunabilir;

$$i_{korr} = \Delta m \cdot n \cdot F \div M.s.\Delta t \qquad (1.4)$$

Bu faraday eşitliği faradayın birinci ve ikinci yasalarının birleşiminin sonucu ortaya çıkmıştır. Burada I_{corr} korozyon hızını,Δ_m kütle kaybının, süreçte üretilen veya harcanan elektron miktarı, F faraday sabiti (96500 c/mol veya 96500 A.sn /mol), M metalin atomik kütlesi (g/mol) ve S yüzey alanı olarak verilmiştir. [34,36] Bu yöntem ile korozyon hızının duyarlı olarak belirlenmesi olanaksızdır. Bunun yanı sıra bu yöntem hem zaman alır hemde ortalama bir sonuç verir.

1.3.2. Elektrokimyasal yöntemler

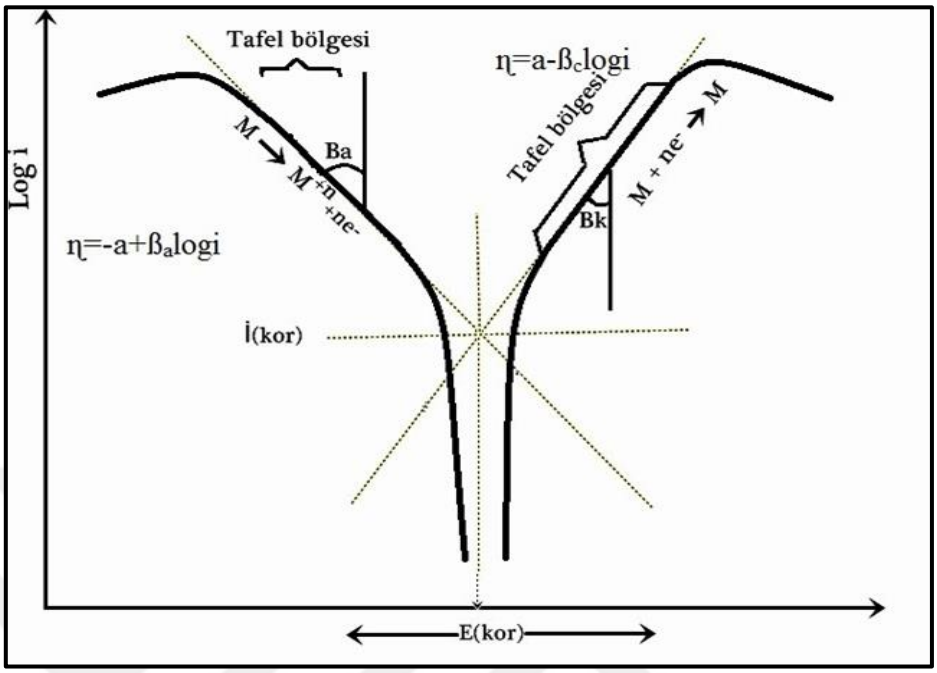
Günümüzde elektrokimyasal yöntemler gelişim göstermektedir, korozyon hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden birinin yada ikisinin kullanıma dayanır. Bu nedenle korozyon hızının ölçülmesi akım-potasiyel eğirilerinin yardımı ile gerçekleşmektedir. Genel olarak bir metal sulu çözeltide litrede 0,06 mg'dan daha az çözünüyorsa korozyona uğrayan kabul edilir [13, 34].

Korozyon hızının kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkündür. Bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir.

1.3.2.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon, metal çözelti ara yüzeyinde yürüyen karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesiyle oluşur. Reaksiyonlardan biri anodik reaksiyon diğeri ise katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon metalin çözünmesiyle oluşurken, katodik reaksiyon ise O_2 ya da H^+ indirgenmesiyle oluşmaktadır. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenme de kullanılmaktadır.

Metal yüzeyinde gerçekleşen korozyon üzerinde anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler [13].



Şekil 1. 6. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon akımının (i_{kor}) bulunuşu.

Burada korozyon olayını incelerken toplam sistemin tüm davranışını ifade eden karma potansiyeselden (Ecorr) yararlanılır. Karma potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı denir. Korozyon akımı ($İ_{corr}$) buradan bulunur. Şekil 1.6 'da tafel ekstrapolasyonundan akım yoğunun bulunması gösterilmektedir. Korozyon akımının da yüzey alanına bölümünden metalin korozyon hızına ulaşılır [1, 13, 36].

Akım –potansiyel eğrileri, yarı logaritmik sıkala ile çizilen eğrilerdir. Anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri tafel eğrileri olarak bilinir. Akım –potansiyel eğrileri bir birine paralel olarak kontrollü bir şekilde değiştirilmesiyle ve diğerinin aldığı değerler grafiğe geçilir. Korozyona uğrayan metal anodik ve katodik değerleri deneysel olarak belirlenir. Anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Bu kesişim noktasından akım korozyonu bulunur. Bu kesişim noktasının güvenilir olması gerekir. Korozyon potansiyelin en az 40-50 mV aralığında olacak şekilde başlamalı ve akım değeri on kat artacak şekilde devam etmelidir.

1.3.2.2. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyelineekstrapolasyonu yöntemi

1955'de ilk kez Stern tarafından korozyon hızı belirme yöntemi olarak katodik polarizasyon eğrisi önerilmiştir. Bu yöntemde sadece katodik polarizasyon eğri elde edilir. Bu yöntemin özelliği yüksek duyarlılık olması kısa bir zaman içerisinde küçük korozyon hızını belirlenmesi ve korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkün kılınmasıdır [37]. Bu yöntemin uygulanmasında birçok kısıtlamalar söz konusudur. Bu yöntemin doğruluğundan emin olunması için tafel bölgesinde en az on kat bir akım yoğunluğu bölgesinde yer almalıdır. Korozyon sistemi içerisinde bu konuma derişim polarizasyonu ve diğer farklı hususlar nedeni ile erişilemez. Ayrıca bu metot bir indirgenme olayı içeren sistem üzerinde uygulanır [36-37] .Çünkü tafel bölgesinde indirgenmenin olduğu alanda sapma gözlenir. Direnç polarizasyonundan kaynaklanan anodik tafel eğrisi elde edilemiyorsa bu yöntem özellikle korozyon hızının daha çabuk belirlenmesinde kullanılır.

1.3.2.3. Lineer polarizasyon

Korozyon hızının belirlenmesinde kolayca uygulanabilen elektrot yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir teknik olan polarizasyon direnci çizgisel polarizasyon ya da lineer polarizasyon olarak adlandırdığımız yöntem kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntem ile korozyon hız belirlemede bu polarizasyon direnci yöntemi çok küçük bir potansiyel çok küçük bir potansiyel aralığında ölçme yapmaktadır. Bu da geçen akım tesisin işleyişini engellenmeyeceğinden işletme alanlarında kolayca uygulanmaktadır [13].

1955' de Simmons,1957'de Skold ve Larson bu yöntemde ilk çalışma yapanlardır. Bu bilim adamları yapmış oldukları çalışmalarda potansiyel ile anodik ve katodik akım arasında doğrusal bir ilişki olduğunu bulmuşlardır [13, 38].

Korozyon potansiyelerinin ± 10 mV olduğunda polarizasyon eğrileri dış akım yoğunluğu ve aşırı gerilim arasında lineer bir değişim göstermektedir. Polarizasyon eğrilerinin lineer bölgedeki eğimine $Rp = (\Delta E / \Delta_i)$ polarizasyon direnci denir. Bu direnç korozyon hızının hesaplanmasında kullanılır [39, 41].Bu amaçla Stern ve Geary tarafındanbulunan eşitlik kullanılır. Bu eşitlik;

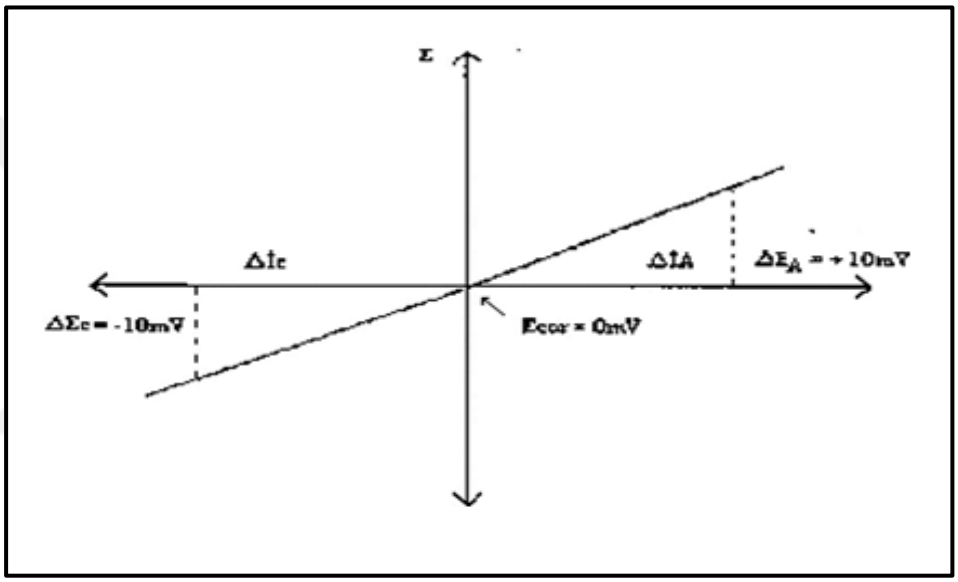
$$\Delta E/\Delta i = (1/i_{kor}) [(b_a . b_c) / 2,3 (b_a + b_c)] \quad (1.5)$$

$$B=(b_a b_C)/2,3(b_{a+} b_c) \quad (1.6)$$

$$R_p=(1/\dot{I}_{kor})B \quad (1.7)$$

$$\dot{I}_{kor}=B.Rp^{-1} \quad (1.8)$$

Bu bağıntıda Rp polarizasyon direnci, B ise anodik (ba) ve katodik (bc) tafel eğimlerine bağlı bir sabittir. Δi ya da ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım ve potansiyeldir [42].



Şekil1.7. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilenbir akım potansiyel eğrisi.

Bu yöntem korozyon hızını belirlemesi için kolay bir metottur. Güç kaynağından değişken bir direnç yardımı ile çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında belirli bir potansiyeller uygulanarak bunlara karşılık gelen akım değerleri ölçülür. Bu şekilde çizilen eğriler elde edilir [41]. Bu metotta uygulanan potansiyel değişme hızı yaklaşık olarak ±10 mV aralığında olmalıdır. Korozyon potansiyeli sıfır noktası kabul edilerek iki ya da üç nokta arasında hepsinden geçen ortalama bir doğru çizilir ve sonucun da bir eğim elde edilir. Bu işlem hem anodik hemde katodik yönde uygulanmalıdır. Bu eğim polarizasyon direnci verir. Bundan dolayı anodik ve katodik yönde aynı potansiyel aralıkta çalışma zorunluluğu yoktur [13, 40].

1.3.2.4. Alternatif akım empedans yöntemi

Korozyon hızının belirlerken metal yüzeyinde değişim olması istenilen bir durum değildir.Yüzeyin polarize edildiği durumlarda net bir faradik yük geçişi olmadığı varsayılan alternatif akım empedans yöntemi yöntemi son zamanlarda kullanılan bir yöntemdir.

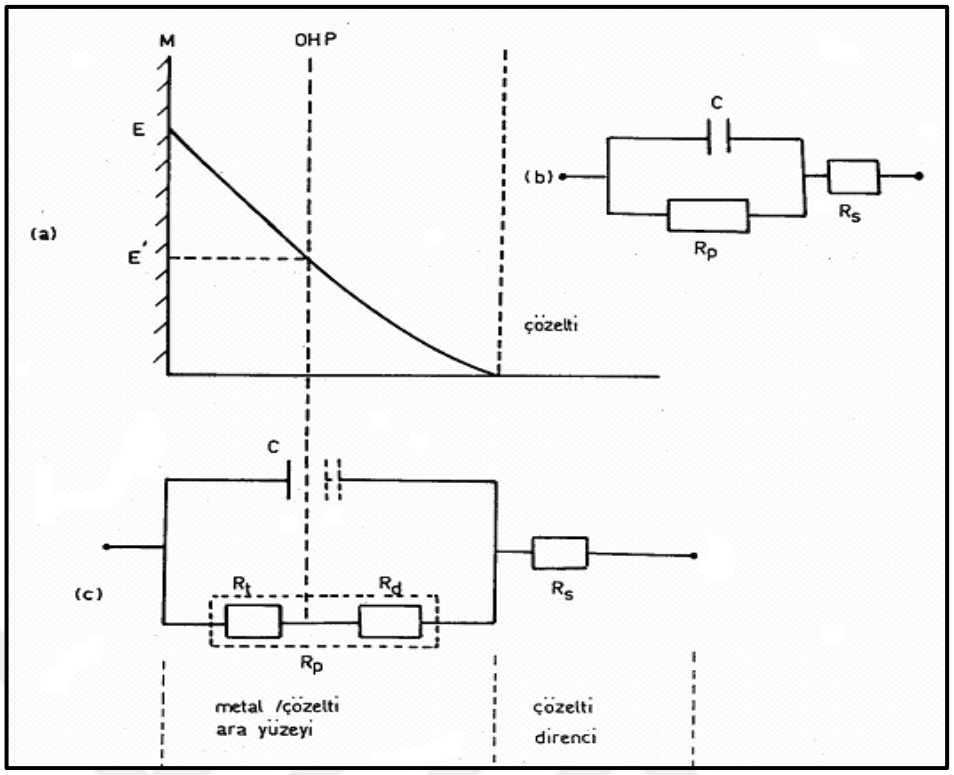
Alternatif akım empedans yöntemi korozyon direnci yanında kaplama yapılmış elektrokimyasal korozyon sistemlerinin kinetiğini aydınlatılmasında, dielektrik ölçümleri, elektroorganik sentezde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizmaları gibi parametrelerde bulunur [43]. Bu yöntemin en önemli noktası yüksek dirençli ortamlarda ölçüm yapılabilmesidir. EIS metal ile elektrolit ara fazının karakterizasyonun da kullanılır. Metot üzerinde en önemli nokta, metal çözelti arasındaki ara yüzeyinde yük birikimin olduğu bölgede yani çift tabaka bölgesine uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine farklı frekans aralığında alternatif akım küçük genlikli, düşük frekanslı olarak belli sürelerde uygulanmaktadır [12, 41].

Korozyon sistemlerinde, yük birikiminin olduğu çift tabaka bölgesi metal ile dış Helmholz tabakası arasında bir kapasitör gibi davranmaktadır. Burada çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi arasında iç kısmındaki çözelti dirençlerden (Rs) oluşan ‘elektronik eş değer devre‘ tasarlanarak polarizasyon direnci (R_p) bulunmaya çalışılmıştır. Burada polarizasyon direnci Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak korozyon akımı hesaplanır [44]. Alışılagelmiş bir korozyon sisteminde karşılıklı yük birikiminin olduğu metal /çözelti ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu varsayılarak şekil 1.8.bu ara yüzeyin temsil ettiği düşünülen eşdeğer devre şeması gösterilmektedir. Şekil 1.8 b deki devreye göre toplam alternatif akımın geçtiği direnç yani empedans (z) (1.9)denklemindeki gibi hesaplanır [1] .

$$Z = R_s + R_p / (1 + i\xi C R_p) \quad (1.9)$$

R_s, çözelti direnci

ξ, alternatif akım frekansını göstermektedir.



Şekil 1.8. Metal/ çözelti ara yüzeyindeki potansiyel dağılımı (a) ve ara yüzeyin elektronik eşdeğeri olan devre şemaları; kabul edilen genel şema (b), önerilen yeni şema.

1.4. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri

Korozyonun önlenmesinde en çok kullanılan yöntemler; Korozyona dayanıklı malzeme seçimi, inhibitörler, tasarım, kaplama (organik ve inorganik), anodik koruma ve katodik korumadır.

Bu yöntemler arasında kullandığımız yöntem kaplama olması nedeniyle kaplama üzerinde durulmuştur.

1.4.1. Kaplama

Metal yüzeyinin aşındırıcı ortam ile etkileşimini kesmek için bariyer görevi oluşturan, yüzeyin kaplanması en yaygın koruma yöntemlerindendir. Kaplamalar organik ve inorganik boyalarla yapılabilmektedir. Kaplamadan iyi bir sonuç alınabilmesi için metal yüzeyinin kuru ve temiz olması gerekmektedir [44, 46]. Kaplamanın homojen yapılması önemlidir. Çünkü yüzeyde kaplanmamış kısım yani iğne ucu kadar bile boşluk olması o kısımda korozyon başlar, hızlanır ve çok hızlı bir şekilde devam eder.

Metal yüzeyi üzerinde organik kaplama yapılması en çok kullanılan kaplama yöntemidir. Organik kaplamalar çeşitli boyalar, laklar, polimer maddeler kullanılarak yapılabilir. Organik boyalardan başka metalin yüzeyini kaplamada polivinilklorür (PVC),politetrafloretilen (teflon), epoksi reçineler gibi polimer malzemeler kullanılmaktadır [41, 45, 47].

Metalik kaplamalarda, kaplama metali kaplanacak malzemeden daha soy ise bu tür kaplama katodik kaplamadır [48].Yüzeydeki kaplamanın çok sıkı ve iyi kapanması gerekir. Katodik kaplamalar için çelik üzerine elektrolitik Ni kaplama çok iyi bir örnektir. Kaplama metali kaplanacak malzemeden daha az soy ise kaplama anodik kaplamadır [49]. Kaplama metali kurban anot gibi etki eder. Bu kaplama yüzeyinin kapatıcılığı şart değildir.

İnorganik metalik olmayan kaplamalarda yüzey camsı maddelerle kaplanabilir veya yüzey uygun bir oksitle kaplanarak korozyona karşı bir koruma sağlanabilir. Metalik kaplamalar (Zn ile), inorganik kaplamalar (emaye), kimyasal dönüşüm ile kaplama (kromatlar vb. kullanılarak), son yıllarda iletken polimer kaplamalar [41, 46, 47].

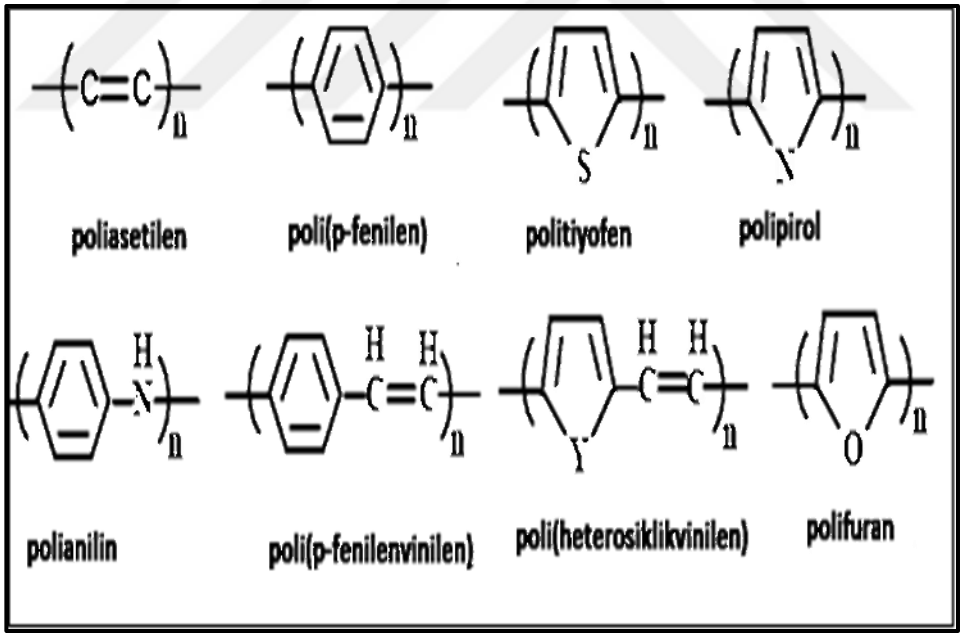
Son yıllarda elektrokimyasal yöntemle metal yüzeyine kaplanan iletken polimerlerin korozyonu önlemeye yönelik etkinlikleri konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Yapılan çalışmalarda iletken polimer kaplamanın bariyer etkisi yanında anodik koruma sağladığı belirlenmiştir [41, 50, 51]. Bu polimerlerin etkinliğinin arttırılması konusunda çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Aynı zamanda metal oksit tozlarda iletken polimerin içerisine ilave edilerek polimerin korozyon, fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileştirme yaptığı görülmüştür.

1.5. Polimerler

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri yeterli, kolay şekil alabilen, farklı amaçlar da kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal bakımından aktif olmayan ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı da birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Polimerler birçok kovalent bağlı monomerin bir araya gelmesiylede oluşur [52].

Polimerler, ilk kullanımından bu yana elektriksel yatkınlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Polimerler elektriksel iletken özellikleri bakımından iletken yarı iletken ve yalıtkan olarak üç bölüme ayrılır. Bu nedenden dolayı günlük yaşamda önem arz etmektedir. Gelişmekte olan teknoloji iletken ve yarı iletken malzemelerin geliştirilmesi gereksinimini ortaya çıkarmaktadır. Aynı zamanda yarı iletken malzemelerde önemlidir. Çünkü yarı iletkenlik gösterebilen organik maddeler transistör, sensör, elektrokromik ayna, radar kamuflaj, elektrostatik ambalaj malzemesi gibi bir çok teknolojik uygulama alanı açısından oldukçaönemlidir [53].

İletken polimerlerin başlıca şunlardır; polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PT), polifenilenvinilen (PPV) .Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Bu iletken polimerler arasında polipirol ve polianilinin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer sentetik metal olarak adlandırılır [54, 55].



Şekil 1.9.İletken polimerler.

1.5.1. İletken polimerin tarihsel gelişimi

Polianilin iletken polimerler arasında en eski bilinen polimerlerdir. Polianilin 1834 yılında ilk kez Runge tarafından anilin hidrat ve Cu(II) klorür ile hazırlanmıştır [56]. Daha sonra 1840-1843 Fritzche tarafından yapılan çalışmalar, aromatik aminlerin

asit varlığında kimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda oluşan ürünlerinin analizi yapılmıştır [56, 87]. 1862 yılında Letherby yaptığı çalışmalar, anilinin asit ortamında gerçekleştirilen yükseltgenme reaksiyonu sonucunda koyu mavi ürün elde etmiştir [58]. Runge, Fritche ve Letherby 19. yy da elektrokimyasal ve kimyasal oluşumu için araştırmalar başlatılmış olup özellikle tekstil boyasında ve baskı ürünlerinde anilinin yükseltgenmesiyle elde edilen tüm ürünlere "AnilinSiyahı"terimi kullanılmıştır [59]. Anilin siyahının molekül ağırlığı tam olarak bilinmeksizin, elementel bileşiminde çeşitli oligomerik yapılar bulundurduğu ve yükseltgenme reaksiyonu sonucunda"emeraldine","nigraniline"olarakikiformunoluşabildiğivebuformların birbirine dönüşebilirolduğu 19. Yyikinciyarısındaortayakonmuştur [60]. Willstatter ve Green detaylı çalışma sonucunda iki sınıf anilin siyahı belirlemiştir: Asidik çözeltilerde "yeşilimsi" ve "yeşilimsi-olmayan" olarak sınıflandırılmıştır [61]. 1862 yılında da polianilinin elektrokimyasal polimerizasyonu yapılmıştır. Seyreltik H_2SO_4çözeltisinde anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle, platin elektrot üzerinde koyu kahverengi bir çökelti şeklinde polianilin elde edilmiştir [62]. 20.yy başlarında diğer redoks formları olan "leucoemeraldine","protoemeraldine" ve "pernigraniline" bulunmuştur [63]. Jozefowicz ve ark.'ın 1970 'li yıllarda polianilinin yapısı hakkında daha ayrıntılı olarak bilgiler elde edilmiştir [64].Polianilinin mavi-yeşil renginin keşfinden 100 yıl sonra ise MacDiarmid ve Travers tarafından redoks formları arasındaki bu dönüşü açıklanmıştır [65, 67].

1977 yılında MacDiarmid, Heerger ve Shirakawa yapmış oldukları poliasetilen sentez çalışmaları 2000 yılında Nobel Kimya Ödülünü almaya hak kazanmışlardır ve bu çalışmalar ile iletken polimerlere olan farkındalığı arttırmışlardır.

1.5.2. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

İletken polimerler; kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon polimerizasyonu, gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörlü gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir [68]. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlar ise kimyasal ve elektrokimyasal metotlardır. İletken polimerlerde kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentez yapma kolaylığı onları elektrik iletkenliği ile birleştirerek anti korozif malzemeler kadar etkili hale getirir.

1.5.2.1. Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon uygun bir çözücü içerisinde yükseltgen bir madde yardımıyla monomerin yükseltgenmesiyle gerçekleşmektedir. Günümüzde birçok iletken polimer sentezinde yükseltgen maddeler kullanılmıştır. En çok kullanılan yükseltgen amonyum persulfat [$(NH4)_2S_2O_8$] 'dır. Çünkü yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olması metal içermemesi ve indirgen maddelerle etkileşim sağlaması nedeniyle, yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok yükseltgen madde vardır örneğin; potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), seryum sülfat [$Ce(SO_4)_2$], sodyum vandanat ($NaVO_3$), potasyum ferrisiyanür {$K_3[Fe(CN)_6]$}, potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) [53].

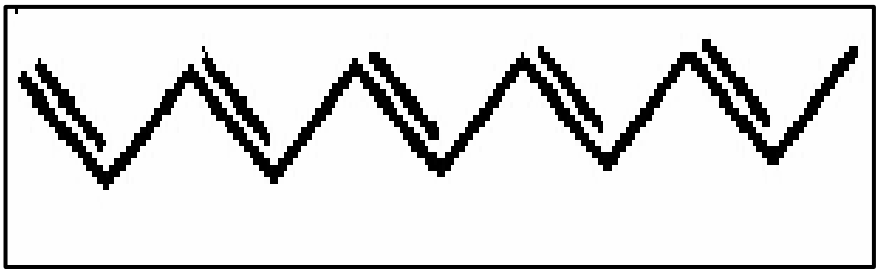
1.5.2.2. Elektrokimyasal polimerleşme

Elektrokimyasal polimerleşme; elektroliz hücre içerisinde çözücü ve yardımcı elektrolit ile monomer kimyasal ayrıştırma olmasıyla elektrot yüzeyinde veya çözelti de polimer oluşturmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyonun en önemli özelliği başlama ve sonlanma basamaklarının kontrol edilebilmesidir. Ayrıca elektrokimyasal stokiyometriyle iletken polimerin gelişmesini sağlamaktadır.

Elektropolimerizasyonun mekanizması ve kinetiği polianilin için birçok araştırmacı grup tarafından çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda yüzeyin iletken olması film oluşması için önemli olduğu sonuçlarına varılmıştır. Çok fazla bileşik olmasından dolayı genel bir tablo verilememektedir. Hepsi için ilk basamak katyon radikalini oluşumu olduğu görülmüştür. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları da, deneysel koşullara, sıcaklık, potansiyel değiştirme hızı, akım yoğunluğu, elektrodun cinsi ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişir [41].

1.5.3. İletken polimerin yapı ve özellikleri

Polimerlerin iletkenlik özelliğini gösterebilmesi için polimer örgü yapısının içinde, zincir boyunca elektronların konjugasyon etkisi ile taşınması gerekir. Bu da konjuge çift bağları bulunan polimerler de sağlanabilmektedir. Şekil 1.10 'da konguje çirft bağ gösterilmektedir.



Şekil 1.10 Konjuge çift bağ gösterimi.

İletken Polimerde elektron iletim mekanizması birçok basamaktan oluşmaktadır ve karmaşıklık göstermektedir. Polimer örgüsü içerisindeki iletkenlik davranışı soliton, polaron ve bipolaron formlarıyla açıklanmaktadır. Bu polimerler örgüsü içerisinde ki elektronik davranışı;

Polaronboyutu

Konjugasyonboyutu

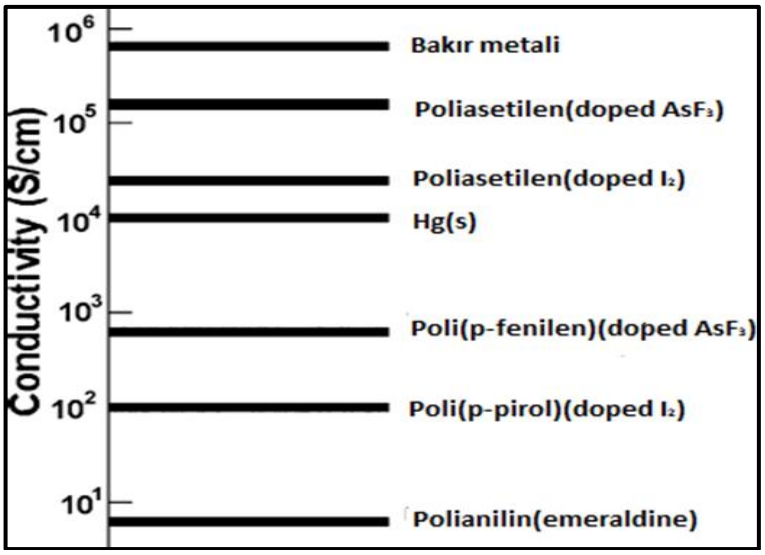
Zincirboyutu

Sıralı moleküller arası elektrontransferi

Dopant türüne bağlı olarakdeğişmektedir.

Konjuge polimerlerde C-C tekli bağı atomlar arasında lokalize durumda olduğunda, π bağının yapısı oluşturan elektronlar kısmen lokalize durum belirtirken bu tur yapıdaki π bağı yapısındaki elektronlar iletkenlik göstermektedir. Delokalize πelektronlarını büyük oranda içeren iletken polimerler, antibağ orbitalleri ve bağ orbitalleri arasında enerji boşluğu yer aldığından yarı iletken olarak da düşünülür. Bu polimerlerin iletkenlik dopant etkisiyle πelektron sayılarını değiştirerek arttırılabilir [69].

Polimerlerin oksidasyon veya redüksiyon yolu ile molekül ya da atom ile etkileşim işlemine ‘ dop etme’, molekül ya da atoma ‘dopant’,oluşan örgüye ise ‘dop edilmiş polimer’ denir.

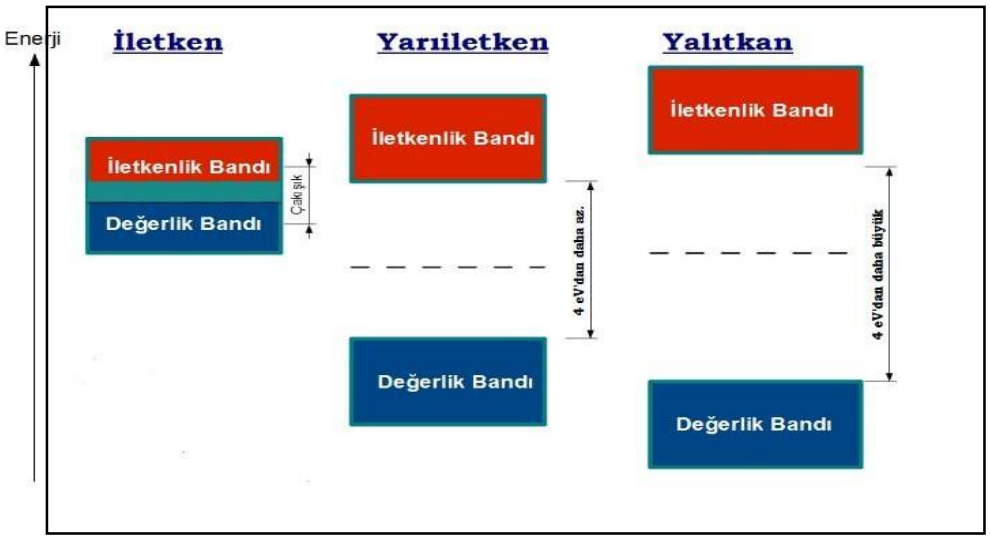


Şekil 1.11. Dop edilen polimerlerin iletkenlik değerleri.

İletken polimerlerin kararlı olabilmesinde dop edici maddeler önemli rol oynamaktadır. Dop edici maddeler güçlü indirgen ve yükseltgen özelliği göstermektedir. Şekil 1.11'de gösterilen türler, kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik ve polimerik dopantlar (dop edici maddeler) olabilirler [70].

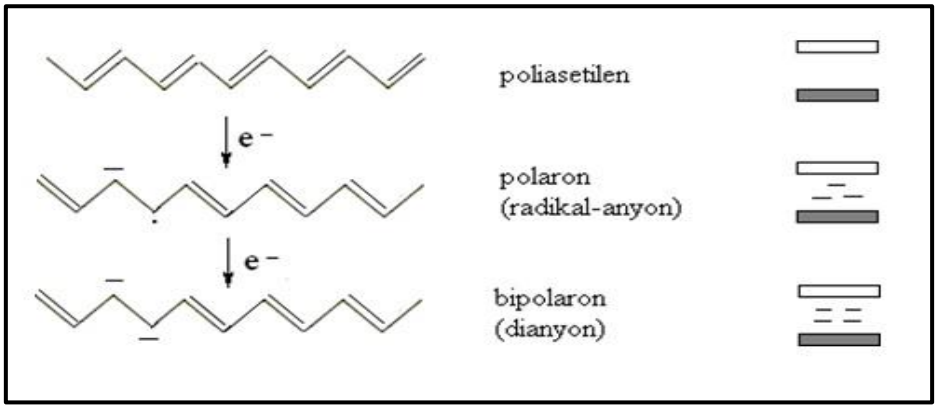
Band teorisi ile dop edilmiş polimerlerin iletkenlik özelliği açıklanabilmektedir. Band teorisinde yer alan yarı dolu iletkenlik bandı dekolize π sisteminden oluşmaktadır. Bu sistemde polimerler enerji boşluğu bulunduğundan dop edici maddelerden dolayı iletken hale gelebilir.

Polimerik örgü içerisinde iletkenlik oksidasyon (yükseltgenme) ya da redüksiyon (indirgenme) ile değişim gösterebilmektedir. Bu değişimde iletkenlik bantları n tipi ve p tipi olarak incelenir. Yükseltgenmenin olduğu alanda artı yükler oluşacağından p tipi dop olma görülürken, polimer zinciri indirgenirse negatif yükler oluşacağından n –tipi dop olma görülebilir.



Şekil 1.12. Band teorisi bakımından iletkenlik gösterimi.

Temel olarak polaron: konjuge π bağlarına sahip bir polimerin yükseltgenmesi çift bağın parçalanmasına ve polimer zinciri üzerinde kısmi delokalizasyon sonucu oluşan yük taşıyıcılarına polaron ya da radikal iyon adı verilir. Her bir polarondan bir tane gelmek üzere iki radikal formun birleşmesi yeni bir π bağını meydana getirir. Bu forma bipolaron denir. Oluşan formların poliasetilen üzerinden gösterimi şekil 1.13'deverilmiştir [66].



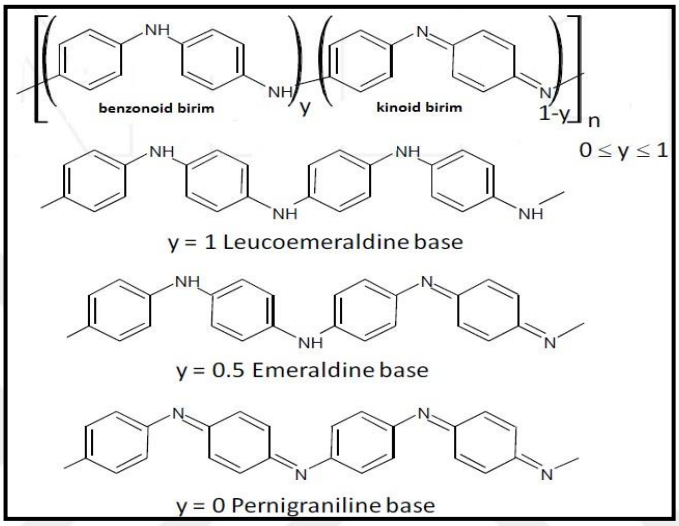
Şekil 1.13. Poliasetilende polaron ve bipolaron oluşumu.

Günümüzde iletken polimerler üstün elektriksel özelliklerinden dolayı ve kimyasal ya da elektrokimyasal sentezlenmesi mümkün olmasından dolayı çok geniş kullanım alanları içerisindedir. Ayrıca iletken polimerlerin üretim süreçlerinde daha kolaylık olduğu görülmüştür. Son zamanlarda tercih edilmektedir.

1.5.4. Polianilin

1.5.4.1 Yapı ve özellikleri

Polianilin farklı benzonoid ve kinoid yapıları bulunduran tekrar birimden oluşan ana zincir fenilen halkasından ve azot atomlarından oluşan polimerdir. Polianilin üç yükseltgenme basamağı bulunmaktadır. MacDiamid ve Travers polianilinin redoks yapıları arasında dönüşümü açıklamıştır [65, 67].



Şekil 1.14. Polianilin yapısı ve redoks yapısı.

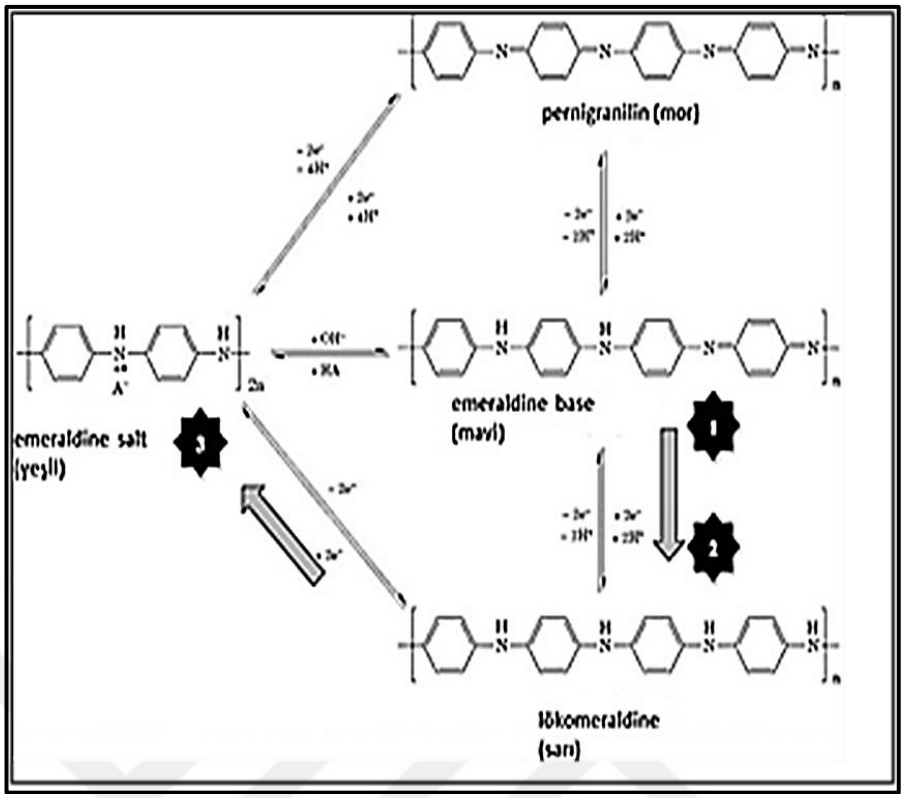
Şekil 1.14'de görüldüğü üzere polianilinin redoks yapıları yani indirgenme ve yükseltgenme durumları göre incelersek;

Tamamen yükseltgenmiş formuna "pernigranilin"

Tamamen indirgenmiş formuna"lökomeraldin"

Yarı yarıya yükseltgenmiş formu ise "emeraldin" olarakisimlendirilir.

Bu redoks yapılarına bakıldığında farklı özellikler görülmektedir. Bu farklılıklar iletkenlik, optik, manyetik özellikleri ve fiziksel özellikler olarak sıralayabiliriz. Polianilin lökomeraldin formunda 10^{-8}-10^{-10} S/cm arasında iletkenliği değişim göstermektedir. Emeraldin formunda ise 10^{0}-10^{-10} S/cm arasında değişim görülmüştür. Kıyaslandığında en yüksek iletkenlik emeraldin yapısında görülmektedir.



Şekil 1.15. Polianilin redoks dönüşüm mekanizması.

Polianilin yukarıdaki mekanizmada da görüldüğü üzere kolaylıkla biribirine dönüşümü sağlanabilir.

İletken polimerler arasında Polianilin (PANI);

1. Elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerini kontrol edilebilirolması

2. Ucuz olması

3. Hava ortamında kararlıolması

4. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahipolması

5. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıklasentezlenebilme

6. Protonik asitlerle kolaylıklakatkılanabilme

7. Oda sıcaklığında kimyasal olarak kararlı olmasından dolayı hem akademik çalışmalarda hemde teknolojik uygulamalarda tercihedilir.

1.5.4.2. Polianilin sentez yöntemleri

İletken polimerler farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Polianilin sentezinde en çok kullanılan yöntem ise oksidatif polimerizasyondur. Oksidatif polimerizasyon kimyasal ve elektrokimyasal olarak gerçekleştirilir. Bu yöntem asidik ortamda, kimyasal oksidant (yükseltgen) varlığında katyonik radikal oluşumu sağlanarak oksidatif monomer ile radikal formun bağlanması ve işlemin tekrar etmesi ile polimer elde edilmesidir [71].

Oksidatif polimerizasyon yönteminin avantajları:

1. Basityapılı

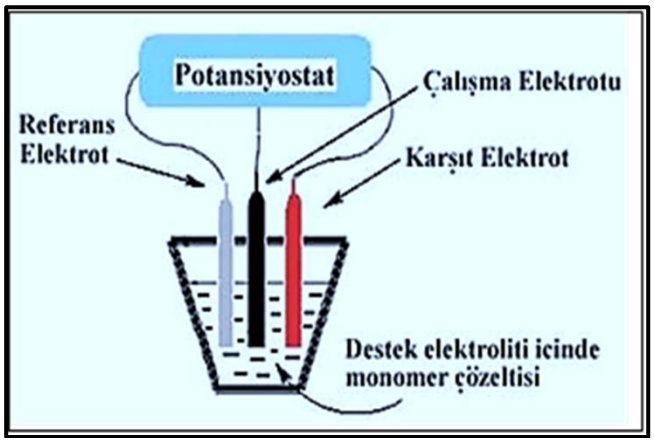
2. Ucuz oksidant kullanımı

3. Tekbasamaklı

4. Oda koşullarında gerçekleştirilebilirolması

5. Yüksek termal kararlılığa sahip ve çözünebilen polimer eldeedilebilmesidir.

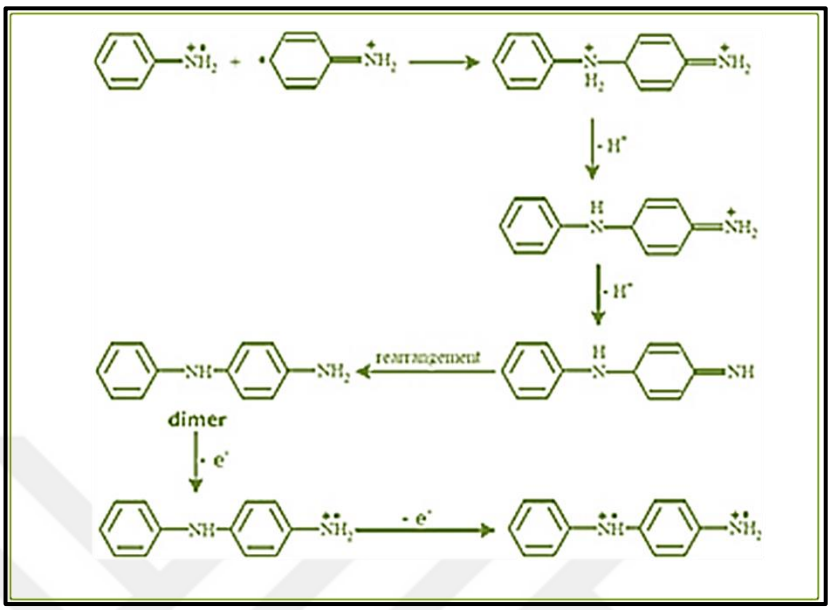
Bu çalışma içerisinde ise kullanılan yöntem elektrokimyasal yöntemdir. Elektrokimyasal yöntem şekil 1.16'da gösterilmektedir.



Şekil 1.16 Elektrokimyasal oksidasyonmetodu.

Bu yöntemde, elektrot yüzeyinde ilerleyen reaksiyonlardan oluşan ürünlerin başlattığı polimerizasyondur. Şekil 1.17'de polimerizasyon mekanizması

gösterilmektedir. Bu reaksiyon destek elektrolit çözeltisi içinde monomerin oksidasyonuyla meydana gelir.



Şekil 1. 17. Polianilin polimerizasyon mekanizması.

Elektrot yüzeyinde polimerleşme reaksiyonu gerçekleşmesi sonucunda ve elektrot üzerinde yalıtkan bir polimer tabakası oluşur. Bu durum reaksiyon sonlanıncaya kadar devam eder. Ancak, çözelti içinde meydana gelen polimerlerin, elektrot yüzeyi tamamen kaplanıncaya kadar çözelti içine dağılmadığı kabul edilir [53].

Elektrokimyasal sentezde üç farklı yöntem kullanılır bunlar;

1. Sabit akımlı elektroliz (Galvonostatik)

2. Sabit potansiyel elektrolizi(Potansiyostatik)

3. Dönüşümlü potansiyel tarama yöntemi (CV).

Elektrokimyasal yöntemin avantajları:

1. Film kalınlığıkontrolü

2. Homojen film hazırlayabilmeolanağı

3. Polimerizasyon basamaklarının kontrolü

4. Polimerizasyon hızınınbelirlenebilmesi

5. Kimyasal yöntem ile aktivasyonu mümkün olmayan monomerleri polimerleştirebilme

6. Oluşan ürünün monomer, oksidant veya çözücü karışımından ayrılmasınagerek olunmaması

7. Aşı kopolimer veya kopolimer sentezlenebilmesi olarak sayılabilir.

1.6. Dönüşümlü Voltametre (CV)

Elektrokimyasal sistemler içerisinde yaygın olarakkullanılan bir tekniktir. Dönüşümlü voltametrede (CV) voltaj zamanla doğrusal olarak değişim göstermektedir. Bu değişim ise taramam hızı olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametre tekniği, elektriksel olarak aktif bir madde bulunan durgun bir çözeltideki mikro elektroda doğrusal olarak belli bir gerilim değerine kadar artan, daha sonra ise doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilen bir gerilim taraması uygulaması ile elde edilen bir yöntemdir [72]. Bu teknikte ileri ve geri yöndeki geri tarama hızları aynı olabildiği gibi, farklı tarama hızlarında da olabilir. İleri ve geri yöndeki tarama birçok kez tekrarlandığında çok döngülü dönüşümlü voltamgram elde edilebilir [73].

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, indirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı, elektrokimyasal açıdan tersinir ya da tersinmez olduğu, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürümeyeceği, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeydeki tutunma durumu anlamak mümkündür [74, 76].

Dönüşümlü voltametri ölçümü yapılırken, elektron verme özelliğine sahip donor (organik bileşikler-polianlin) veya benzeri kimyasal maddelerin çözünmesi sağlandıktan sonra üçlü elektrot sırasıyla yerleştirilir. Daha sonra çalışma elektroduna (304 L) zamana dayalı akım potansiyel eğrisi alınır. Referans elektrodun (Hg_2Cl_2-kalomel) doğrultusunda meydana gelen akım, potansiyelin fonksiyonu olarak ölçülür.

2. İLETKEN POLİMERLERİN KOROZYON ÜZERİNDEKİ ÇALIŞMALARI

İletken polimerlerin metal korozyonu üzerindeki inhibisyon etkinliği konusunda çok sayıda çalışma mevcuttur. Buna göre;

M.M.Popovic ve ark.,(2004),Yumuşak çelik üzerinde sodyum benzoat çözeltisinde elektrokimyasal olarak sentezlenen polianilinin , korozyon davranışları 0,1 M H_2SO_4 ve 0,5 M NaCl içerinde spektrofotometrik ve impedans tekniği ile test edilmiştir aynı zamanda atmosferik korozyon davranışları da araştırılmıştır. Sonuçta benzoat çözeltisinde sentezlenen PANI kaplamanın yumuşak çeliğin korozyonunu önlediği görülmüştür.

G. Bereket ve ark., (2005) Polianilin, poliindol polimerleri ve poli(anilin-ko-2-indoanilin) kopolimeri tetrabutilamonyum perklorat ve perklorik asit içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenmiş polimer filmleri FTIR, UV-VIS spektroskopisi ve elektrokimyasal metod ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin korozyon performansları 0,5 M HCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon tekniği, korozyon potansiyeli Ekor-zaman grafikleri ve EIS spektroskopisi ile yapılmıştır. Sonuçlar polianilinin, poliindoalinine ve poli(anilin-ko-2-indoanilin)'e göre daha iyi bir koruma sağladığını göstermiştir.

Özyılmaz ve ark., (2005) Dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak, monomer içeren 0,2 M sodyum oksalat çözeltisinden, bakır elektrot yüzeyine polianilin filmlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.Sentezlenen filmlerin çok homojen ve yapışkan olduğu kanıtlanmıştır. Polianilin kaplı örneklerin % 3,5 luk NaCl içerisindeki korozyon dayanıklılığı elektrokimyasal impedans (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre akım/potansiyel-zaman (Eocp-t) eğrilerikullanılarak araştırılmıştır. Polianilin kaplamanın NaCl gibi korozif ortamlarda bakırın korozyonuna karşı koruyucu olduğu belirtilmiştir.

Ashassi-Sorkhabi ve ark., (2013) Dönüşümlü voltametri tekniği ile yumuşak çelik üzerine PANI/Nd nanokompozit kaplanmıştır.Bu çalışmada ultrasonik ışıma

polimerizasyon işleminden önce elektrokimyasal çözelti içinde parçacıkları dağıtmak için kullanılmıştır. Ayrıca nanokompozit kaplamaların yapı analizi ve yüzey morfolojisi için sırasıyla XRD, FT-IR ve SEM analizleri yapılmıştır. PANI kaplamaların korozyondan koruma davranışları üzerine ND parçacıkların etkisi kimyasal ölçümü gibi 0,5 M H_2SO_4 çözetlisi içerisinde araştırılmıştır. PANI/ND nanokollidal kaplama, hafif çelik gibi nispeten aktif metaller üzerinde kimyasal, elektronik ve fiziksel bariyerler anodik koruma sağlayabilir.

Ganash ve ark., (2014) Poli (o-fenilendiamin) ve poli (o-fenilendiamin) / ZnO (PoPd / ZnO) nanokompozit kaplamalar 304 tipi östenitik paslanmaz çelik (SS) üzerine, H_2S0_4 ortamında potansiyostatik metot kullanılarak hazırlanmıştır. Fourier dönüşüm, kızılötesi spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi teknikleri ile PoPd / ZnO nanokompozitlerinin bileşimini ve yapı karakterize edilmiştir. Polimer kaplama korozyon koruma kabiliyetini, % 3,5 NaCl'de çözeltisi içerisinde *E*ocp-time ölçümü, anodik ve katodik potansiyodinamik polarizasyon ve empedans spektroskopisi incelenmiştir. ZnO nanoparçacıklarının poli (o fenilendiaminin)'nin elektrokimyasal antikorozif özelliklerini geliştirdiği belirtilmiştir.

Murat ve ark., (2014) PANI ve TiO_2, Ag ve Zn içeren içeren nanokompozitler Al1050 elektrot üzerine dönüşümlü voltametri yöntemi ile kaplanmıştır. Modifiye edilmiş polimer ve nanokompozit filmler UV-VIS, FT-IR, SEM, X-RAY analizi, optik mikroskopu yöntemileri ile karakterize edilmiştir. Al1050 elektrot üzerinde PANI, PANI/TiO_2, PANI/Ag ve PANI/Zn nanokompozit filmlerin korozyon davranışı % 3,5 NaCl çözeltisinde incelendi. Karşılaştırma sonuçları tafel ekstrapolasyon ve EIS teknikleri kullanılarak elde edilmiştir. Sonuç PANI polimer matrisine nano TiO_2, Ag, ve Zn eklenmesiyle PANI/Zn filmin elektrik iletkenliği ve PANI polimerin korozyon direnci iyileştirilmiştir. Bu bulgular, PANI içerisinde TiO_2, Ag, Zn, nanomalzemelerinvarlığında oksijen ve su geçrigenliği azaltarak ve kaplamanın yapışmasını artırarak daha da doğrulandığını belirtilmiştir. EIS ölçümlerinde TiO_2, Ag ve Zn 'nun kaplamaya dahil edilmesinin hem yük tramsferini hemde gözenek direncini arttırdığını belirtmiştir.

Motheo ve ark., (2013) Poli(anilin-ko-o-metoksianilin) kopolimeri 1 M HCl çözeltisinde; toplam monomer derişimi 0.1 M olacak şekilde değişik monomer

oranlarında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve monomer oranlarının değişiminin kopolimerin özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Kopolimer örnekleri dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiş ve UV-vis, IR spektroskopisi ve elementel analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Yapılan iletkenlik ölçümlerinde farklı monomer oranlarındaki kopolimer örneklerinin iletkenliğinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Element analiz sonuçları, kopolimerin yapısının blok kopolimer olabileceğinin mümkün olduğunu göstermiştir.

Patil ve ark., (2003)Poli(o-anisidin)'i dönüşümlü voltametri tekniği ile sodyum okzalatlı ortamda Cu elektrot yüzeyinde sentezlemişler ve dönüşümlü voltametri, UV-Vis spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi, SEM ve X-ray (XRD) difraksiyonu teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Polimerin korozyon davranışlarını % 3'lük NaCl çözeltisinde, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri yardımıyla incelemişlerdir. Elde ettikleri verilere göre, polimer kaplamanın Cu elektrotun korozyon hızını önemli ölçüde düşürdüğünü bildirmişlerdir.

Herrasti ve ark., (2005) Polianlin ve polipirol ikili tabakaları okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri, teknikleri kullanılarak üç elektrot yöntemiyle, yumuşak çelik elektrot üzerine film şeklinde kaplanmıştır. Korozyon hızı ölçümleri Na_2SO_4 ve NaCl ortamında potansiyostat ile yapılmıştır. Ayrıca ikli tabaka oluşturulurken ortama ZnSO4 eklenerek ikili polimer tabakasının yapısına mikro düzeyde Zn kristalleri katılmıştır. Zn'nun katılması (Zn 'nun anodik inhibisyon etkisinden dolayı) polimer filminin korozyon performansını arttırmıştır.

Ashis ve ark., (2004) Farklı PANI konsantrasyonlarına sahip numunelerin dc ve ac iletkenlikleri, frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. DC iletkenliği, üç boyutlu değişken aralık atlaması izlenmiş. AC iletkenlik güç frekans yasası olarak yorumlanmıştır. Frekans üssünün sıcaklık değişimi, nanokompozitlerde korelasyonlu bir bariyer atlamalı iletim prosesi önerilmiştir. Oda sıcaklığında yaklaşık 3700'lük çok büyük bir dielektrik sabiti gözlenmiştir. Dielektrik spektrumları yorumlamak için bir elektrik modülü sunumu kullanılmış. Polianilin ve TiO_2 arasındakiarayüz nanokompozitte büyük bir dielektrik sabiti elde etmede önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir.

T.Özyılmaz ve ark., (2005) Dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak, monomer içeren 0,2 M sodyum oksalat çözeltisinden, bakır elektrot yüzeyine polianilin filmlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen filmlerin çok homojen ve yapışkan olduğu kanıtlanmıştır. Polianilin kaplı örneklerin % 3,5 luk NaCl içerisindeki korozyon dayanıklılığı elektrokimyasal impedans (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre akım/potansiyel-zaman (Eocp-t) eğrileri kullanılarak araştırılmıştır. Polianilin kaplamanın NaCl gibi korozif ortamlarda bakırın korozyonuna karşı koruyucu olduğu belirtilmiştir.

S.K. Dhoke ve ark., (2008) Özel olarak geliştirilmiş alkid esaslı su bazlı bir kaplama sistemine nano-Fe_20_3 eklenerek nano-kompozit bir kaplama oluşturulmuş. Nano parçacıkların polimer ile etkileşimi FT-IR kullanılarak doğrulanmıştır. Kaplamanın sertleşme davranışı DSC ile belirlendi. Polimer matrisinde nano partiküllerin kaplanması ve dispersiyonunun homojenliği SEM ve AFM kullanılarak incelenmiştir. Kaplama performansı korozyon direnci, UV direnci, mekanik özellikleri ve optik özellikleri açısından incelenmiştir. Bu şekilde oluşturulan kompozit kaplamalar, gelişmiş, korozyon direnci, aşınma ve çizilme sertliği gibi daha iyi mekanik özellikler ve gelişmiş UV engelleme özellikleri olduğu belirtilmiştir.

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Sentez için;

Polianilin ($C_6H_5NH_2$): Merck marka olup, sentezden önce damıtma işlemine tabi tutulmamıştır.

Okzalik Asit ($H_2C_2O_4$) **:** Analitik saflıkta olup platin ve yumuşak çelik yüzeyinde kopolimer sentezinde destek elektrolit çözeltisi hazırlamada kullanılmıştır.

NaCl**:** Analitik saflıkta olup korozyon ölçümlerinde destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Cetytrimetil amonyum bromür (CTAB): Nanometaloksit destek elektrolit çözeltisi içrtisinde dağılımı sağlayan surfanktan olarak kullanılmıştır.

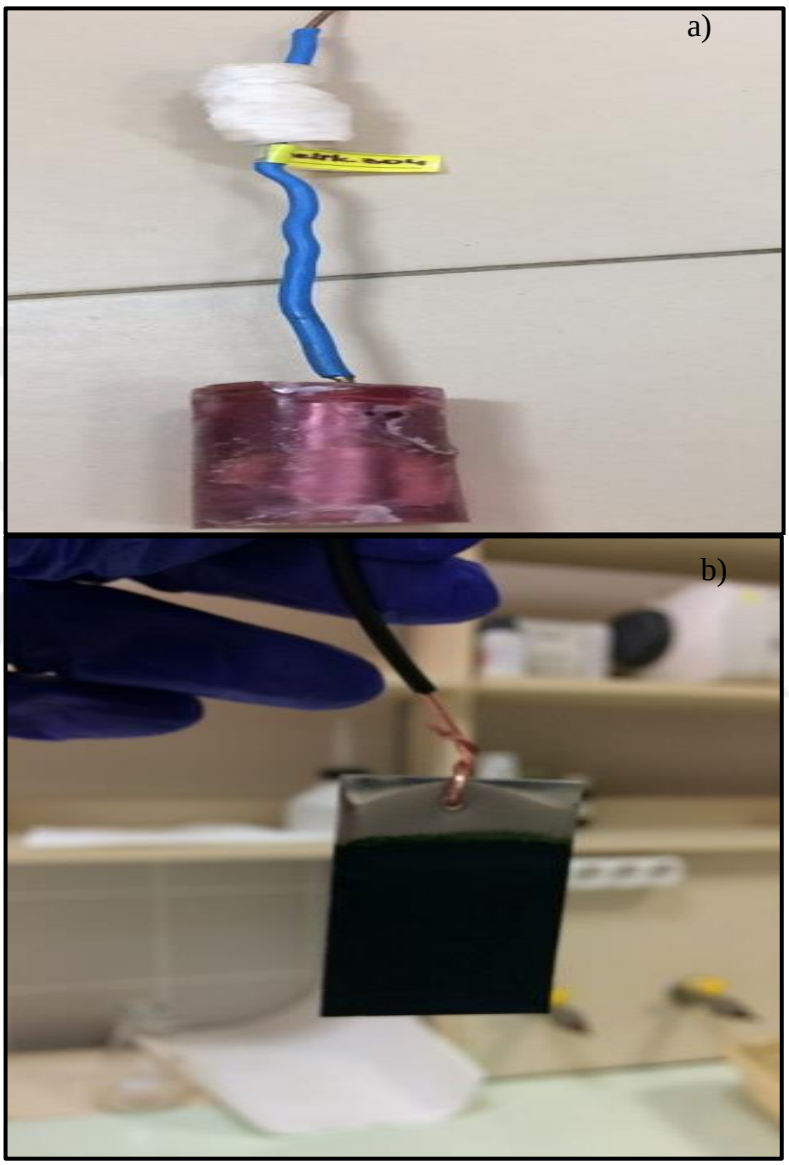
İnorganik nano metal oksit tozlar (NiO, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, Sb_2O_3<50 nm): İletken polimerlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini arttırmak için katkı malzemesi olarak kullanılmıştır.

3.2. 304 L Paslanmaz Çelik Elektrodu

Korozyon çalışmalarında kullanılan 304 L paslanmaz çelik 50 mm x 10 mm x 1 mm boyutlarında 0,785 cm^2 alanında çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Çalışma elektodu taban alanından delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Çalışma yüzeyi açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Çalışma elektodu yüzeyi bütün ölçümlerden önce farklı tane boyutları olan zımpara kağıtların da (C-400 C-800 C-1200 C-1600 mesh) zımparalanmıştır. Daha sonrada da parlatıcı kısmında elmas macunu ile (1 µm,Metkon) ile parlatılmıştır. Ardından saf su aseton ve tekrardan saf su ile yıkandıktan sonra oda koşullarında kurutulmuştur.

Tablo 3.1. Çalışma elektodunun kimyasal bileşimi.

Elementler	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	P	S
Ağırlık (%)	66,3-74	18-20	8-10,5	2,0	1,0	0,08	0,045	0,03



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan a) (304 L) çalışma elektrodu b) plaka çalışma elektrodu.



Şekil 3.2. çalışma elektrodu(304 L) üzerine yapılan yapılan kaplama.



Şekil 3.3. Elektrotları zımparalama a) Grıpo 2V/ Metkon cihazı b) kullanılan zımparalar.

3.3. Referans Elektrot ve Karşı Elektrot

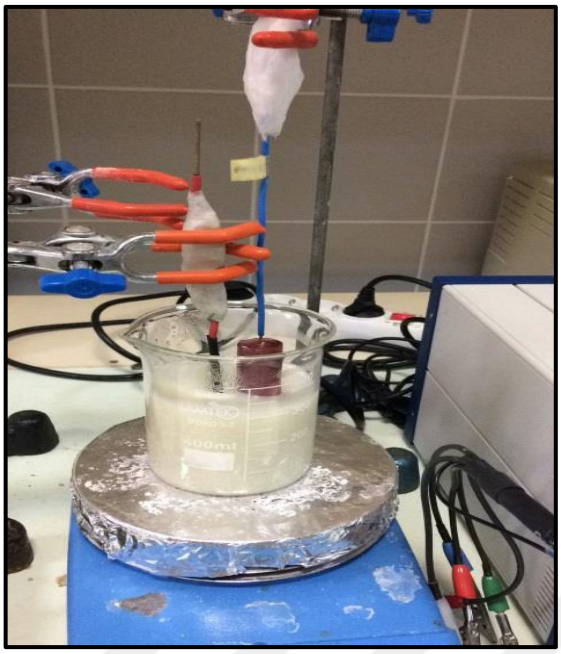
Elektrotların birinin yarı hücre potansiyelinin bilinmesi, sabit olması ve ortamdaki çözelti bileşiminden etkilenmemesi istenilir. Buna uygun eletrotda referans elektrot

denir [77]. Deneysel çalışmada referans elektrot olarak (kalomel) doygun Hg/Hg_2CI_2 kullanılmıştır.

Karşıt elektrot potansiyeli çözelti bileşimine bağlı olarak değişim göstermektedir ve referans elektrotla birlikte kullanılmaktadır. Esas olarak karşıt elektrot çözelti içerisinden elektrik akımını geçerek çalışma elektroduna aktarılmasını sağlar. Deneysel çalışmada karşıt elektrot (yardımcı elektrot) olarak Pt tel kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Korozyon testleri(tafel polarizasyonu, empedans spektroskopisi) için kullanılan elektrot düzeneği.



Şekil 3.5. Elektrokimyasal elektrot sistemi.

3.4. Metot

3.4.1. Saf PANI ve PANI-Nano metal oksit polimerik kompozitin elektrokimyasal sentezi

Farklı miktarlarda (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) $T\dot{I}O_2$, WO_3, Fe_2O_3, NiO, Sb_2O_3 inorganik metal nano oksitler oksalit asit ($H_2C_2O_4$) ortamında ve surfaktan olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB) varlığında PANI–nano metal oksit polimerik kompoziti elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile sentezlendi. Polimerik nano kompozitin hazırlanmasında, ilk olarak 250 ml balon joje içerisinde (15,76 g) CTAB 15 dk karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti içerisine inorganik metal nano oksit ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltinin homojen bir dağılım elde edilmesi için 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletildi. Homojen bir süspansiyon çözeltisi ilde etmek için 2 saat boyunca 300 rpm de magnetik karışıtırıcı ile karıştırıldı. Homojenik olan çözeltisi içerisine 0,2 M anilin monomeri ve 0,5 M oksalit asit ilave edildi. Daha önceden zımparalanmış ve parlatılmış olan çalışma elektrodu (304 L), karşıt elektrot olan Pt ve yardımcı elektrot Kalomel elektrotu destek elektrolit çözeltisi içerisine daldırılarak -0,5 - +1,8 V aralığında 15 döngüdönüşümlü voltametri yöntemi ile polimerik kompozit sentezlenmiştir. Saf PANI de aynı şekilde sentezlenmiş olup, sadece nano metal oksit ve CTAB ilavesi

yapılmamıştır. Dönüşümlü voltametri ölçümünde kullanılan cihaz Gamry Instrument Potentiosatat/Galvonastate /ZRA Reference 600 EchemAnalyst Software kullanılmıştır.

Burada FTIR ve DSC analizlerinde kullanmak üzere, metal yüzeyinde polimerik nanokompozit biriktirmek için, 10 mm x 20 mm boyutlarında 1 mm kalınlığında304 L plakalar kullanılmıştır. Saf PANI ve PANI- nano metal oksit polimerik kompozitin plaka yüzeyine kaplaması yine elektrokimyasal dönüşümlü voltametri yöntemiylesentezlenmiştir. Plakalar yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilen polimerik nano kompozitler 40 dk 30 °C etüv içerisinde kurutuldu. Daha sonra kurutulan kompozit 24 saat boyunca desikatörde içerisinde bekletildi. Plaka üzerinde oluşan polimerik nanokompozit maket bıçağı yardımıyla sıyrılarak elde edilen numuneler DSC ve FT-IR analizleri için kullanıldı. DSC ve FTIR analizlerinde PANI/nano metal oksit kompozitlerinde nanometal oksit miktarı olarak, korozyon ölçümlerinde en etkili sonuç veren 0,5 g dikkate alınmıştır.

Yüzey morfolojisi için 5 mm x 10 mm boyutlarında 1 mm kalınlığında plakalar kullanılmıştır. SEM görüntüleri için sentezlenen polimerik kompozit 40 dk 30° C etüv içerinse kurutulduktan sonrayüzey morfolojilerine yapılmıştır.

3.5. KarakterizasyonYöntemleri

3.5.1. FT-IR spekturumu

Elde edilen polimerlerin yapısal analizi için, elektrokimyasal olarak sentezlenen ve toz halinde elde edilen Saf PANI ve PANI-nano metal oksit polimerik kompozitlerin fonksiyonel grupları 30°C 40 dk boyunca kurutulmuştur. Daha sonra maket bıçağı yardımıyla ile yüzeyden kazınmıştır ve Fourier dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR, PERKIN ELMER, Bruker Equıonox 55 model cihaz) kullanılarak 4000-600 cm^{-1} dalga boyu aralığında karakterize edilmiştir. Polimerik kompozitler için Kbr disk kullanılmıştır.

3.5.2. SEM analizi

304 L plakaları üzerinde kaplanan polimerik nano kompozit kaplamların yüzey morfolojisi için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.7 gün boyunca 2,0 M

NaCl çözeltisi içerisinde klorür iyonlarına maruz bırakılan 304 L plaklarının yüzey değişiminin incelenmesi içinde SEManalizleri yapıldı. Yüzey morfolojisinde 10 kV JEOL JSM-6360 LV marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. PANI kaplamalar iletken olmasına rağmen genel de Au-Pd (altın –paladyum) tabakası (1-2 nm) püskürtülerek kaplandı daha sonra SEManalizi yapıldı.

3.5.3. DSC (Difreansiyel Tarama Kalorimetri)

Bu çalışmada polimerik nano kompozitlerin termal analizi için dsc tekniği kullanılmıştır. DSC analizi azot altında 20-230° C'de 20 dk süreyle belirlendi. Polimer nankompozit durumunda, DSC ölçümleri matriksteki nanoparçaçıkların interkalasyon/eksfoliyasyon derecesinin tanımlanmasını sağlar.

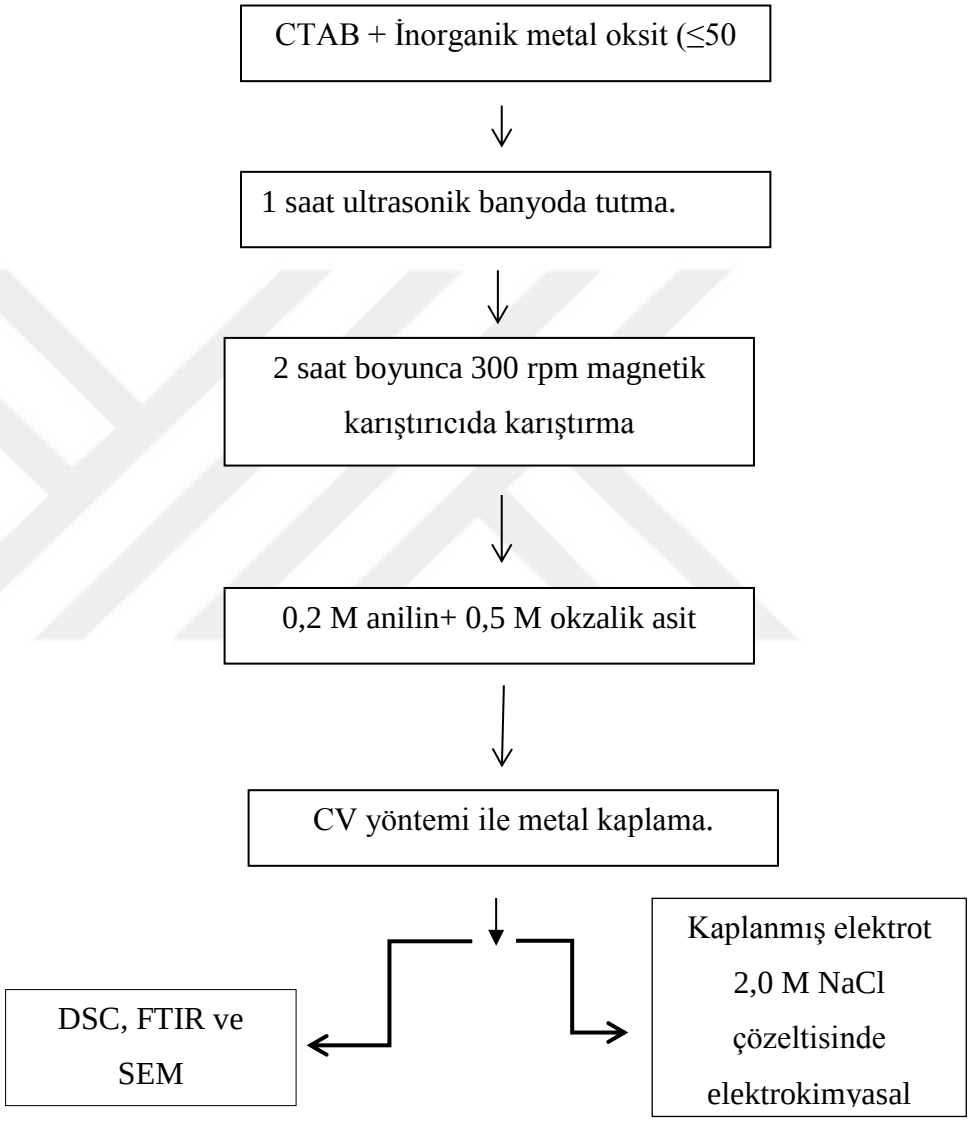
3.6. Korozyon Ölçümleri

Tafel polarizasyon ve empedans ölçümleri için klasik üç'lü elektrot sistemi kullanılarak Saf PANI ve PANI- nano metal oksit polimerik kompozitle kaplanmış 304 L paslanmaz çeliğin antikorozif özellikleri ölçüldü. Üç'lü elektrot sisteminde çalışma elektrodu olarak 304 L paslanmaz çelik, karşıt elektrot Pt tel ve referans elektort olarak lugin kapiler içerisine konulmuş doygun kalomel elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrotu (304 L) kaplama yapılmadan önce 600-800-1200-1600 meslih zımpara kâğıtlarında sırasıyla zımparalanmış, saf su aseton tekrardan saf su temizlenerek kullanım için uygun hale getirilmiştir. 2,0 M NaCI çözeltisi içerisinde tafel ve empedans ölçümleri alınmıştır.

Tafel Polarizasyon ölçümünden önce, sistemin dengeye gelinmesi için 60 dk boyunca 100 rpm hızla karıştırılmış daha sonra ölçüm alınmıştır. Tafel eğrileri 10 mV tarama hızında (-0,25 V) -(+0,25 V) potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Buna göre, polimerik kompozit ile kaplanmış304 L 2,0 M NaCl çözeltisi içerisinde polarizasyon eğrisi elde edilerek elektrokimyasal parametreleri İcorr, Ecorr, mpy belirlenmiştir. Empedans ölçümleri 10 mV AC genlikte 10^{5} -10^{-2} Hz frekans aralığında ölçülmüştür. Tafel polarizasyon ve Empedans ölçümlerinde her bir numune için ölçüm üç kez tekrarlanmıştır.

PANI ve PANI/nanometal oksit (0,5 g) polimerik kompozitleri ile kaplanmış L304 çelik plakaların başlangıçta ve 2,0 M NaCl çözeltisinde yedi gün bekletildikten sonraki yüzey karakterizasyonu SEM ile analiz edilmiştir.

Akış şeması ile ifade edilecek olursa;



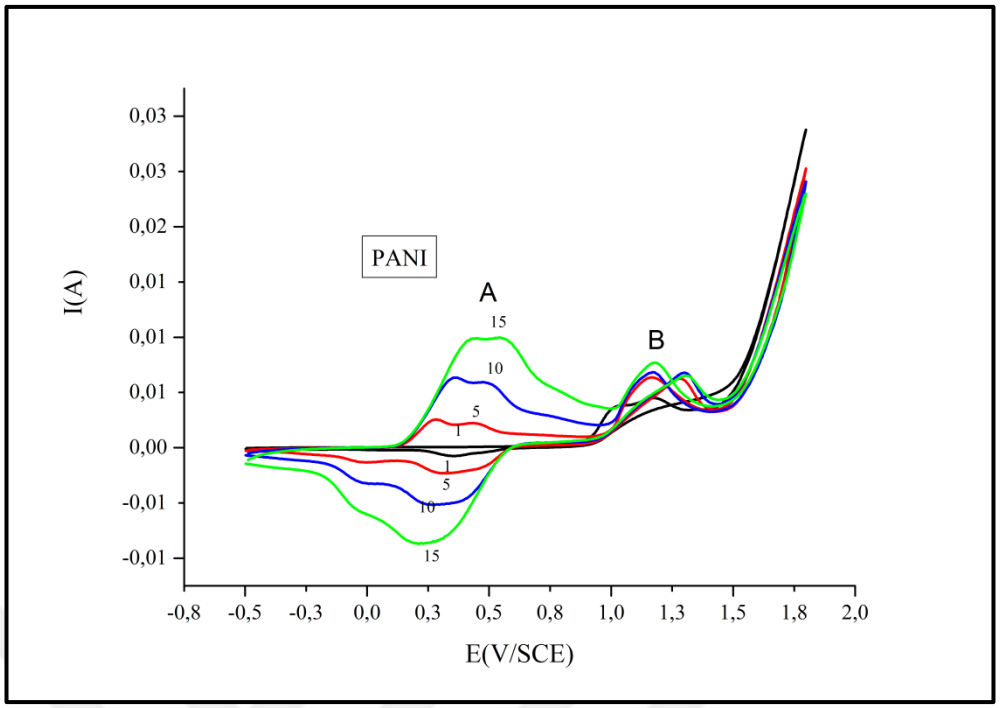
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokimyasal Ölçümler

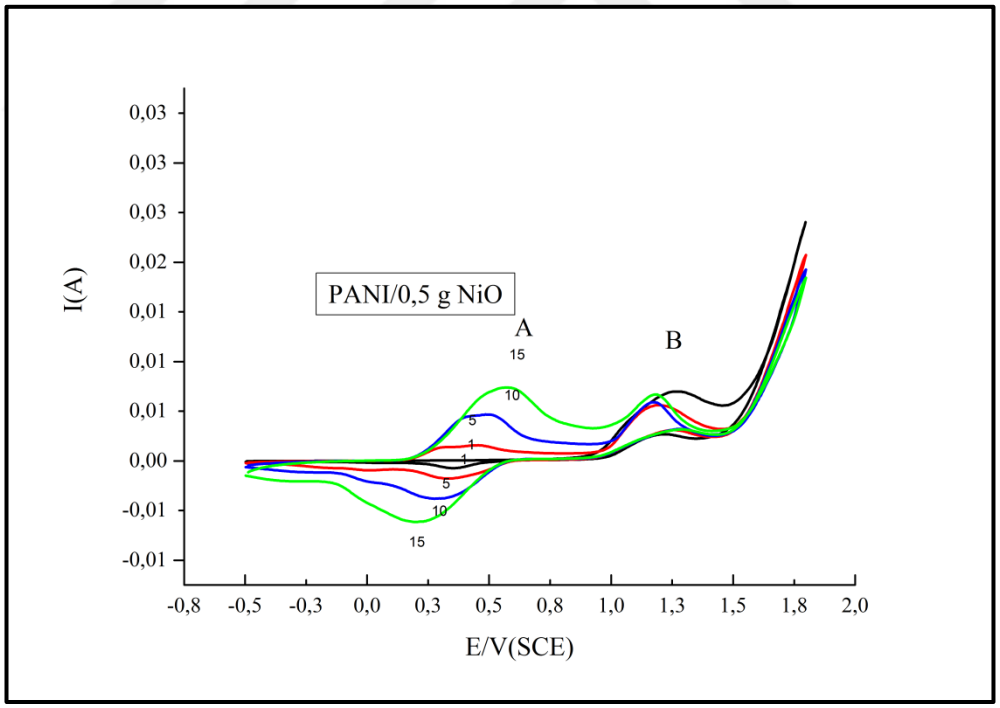
4.1.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Çelik elektrot yüzeyine polianilin ve farklı miktarlardaki (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) nanometal oksit (NiO,TiO_2, Fe_2O_3 Sb_2O_3,WO_3) katkılı polianilin polimerik kompozit kaplama karşıt elektrot olan Pt ve yardımcı elektrot Kalomel elektrotu destek elektrolit çözeltisi içerisine daldırılarak -0,5 - +1,8 V aralığında 15 döngü dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenmiştir. 0,5 g NiO, TiO_2, Fe_2O_3, Sb_2O_3 ve WO_3 nanopartikülü içeren ve içermeyen PANI kaplama sırasında elde edilen içindönüşümlü voltametri eğrileri Şekil 4. 1 -4.6'da sunulmuştur.

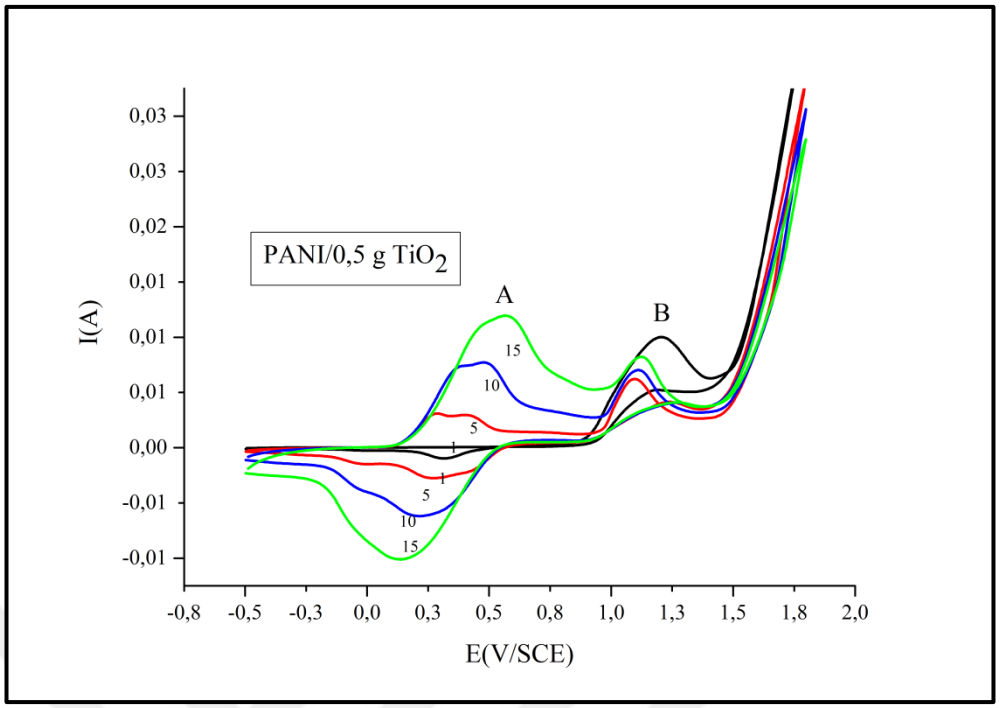
Tüm eğrilerde ilk pozitif döngü, 0,89V'daki bir oksidasyon dalgası ile başlayıp, ardından yaklaşık 1,3V'deki oksidasyon tepesi ile karakterize edilmiştir. Anodik akım çok keskin bir şekilde azalmış ve 0,5 V'a kadar önemsiz derecede küçük bir akım gözlemlenmiş ve negatif döngü, yaklaşık 0,4V'deki indirgeme piki ile sona ermiştir. Döngü sayısındaki artış ile indirgenme piki daha negatif değere doğru kaymıştır. Döngü sayısının artmasıyla beşinci döngüde, anodik yönde 0,5 V civarında yeni bir pik gözlenmiş ve bu pik döngü sayısındaki artış ile daha pozitif potansiyellere kaymıştır. Eğrilerde işaretlenen A ve B tepe noktalarındaki artış, çelik üzerine kaplama kalınlığının döngülerle arttığını gösterir. A tepe noktası, PANI'nin indirgenmiş lökemeraldin (LE) durumundan kısmen oksitlenmiş emeraldin (EM) durumuna dönüşümü ile ilişkilendirilirken, B tepe noktası ise, emeraldinin tamamen oksitlenmiş pernigranilin (PE) formuna dönüşümüyle açıklanabilir(Şekil 4.1- 4.6). + 0,4V değerindeki indirgeme piki ise, polyanilin'in emeraldinden (EM)'den lökemeraldin (LE) 'ye dönüşümü ile açıklanabilir. Kraljic ve diğ. /0,4V'de LE / EM geçiş pikini ve Andrade ve ark. LE'nin EM'e geçişinin yaklaşık 0,1 V'de gerçekleştiğini bildirmişlerdir [78].



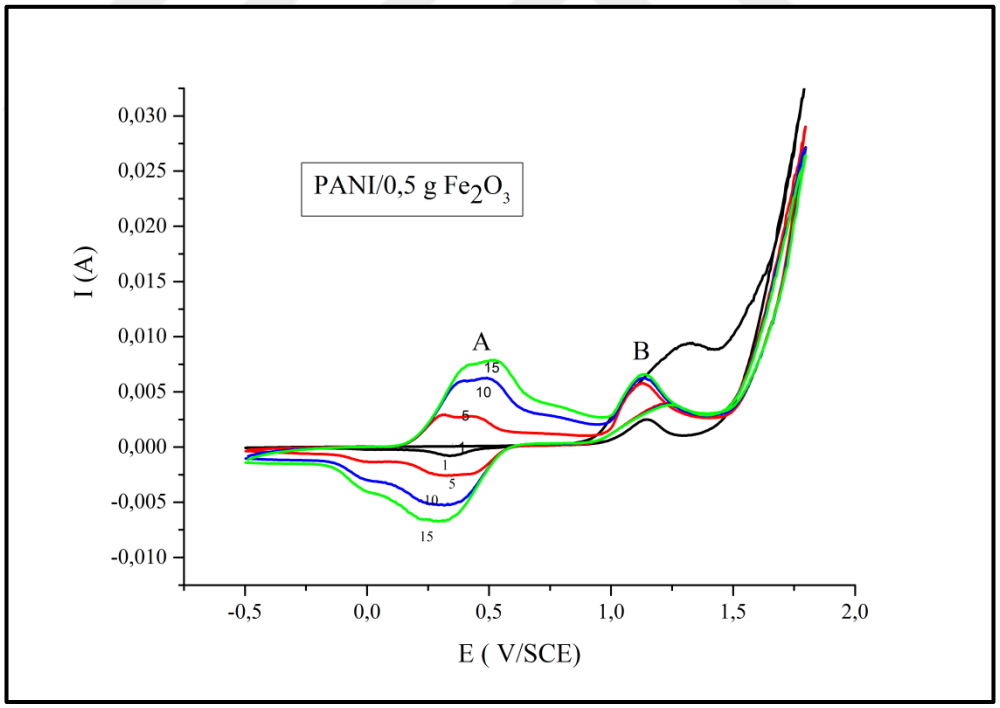
Şekil 4.1. PANI kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.



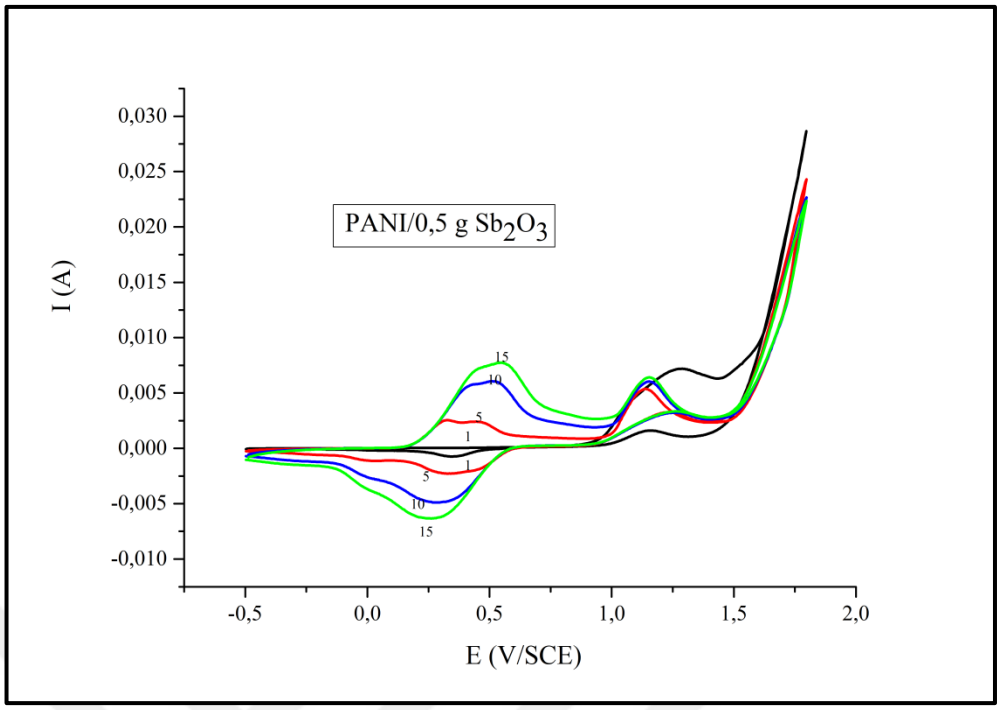
Şekil 4.2. PANI/0, 5 g nano NiO kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.



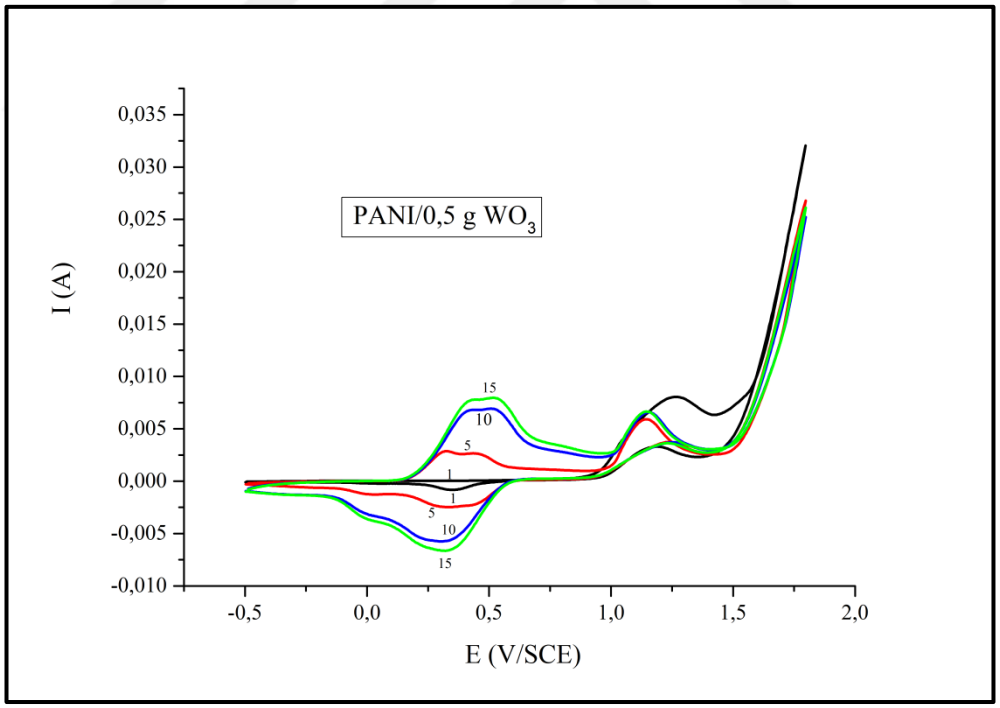
Şekil 4.3. PANI/0,5 g nano TiO_2 kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.



Şekil 4.4. PANI/0,5 g nano Fe_2O_3 kaplama kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.



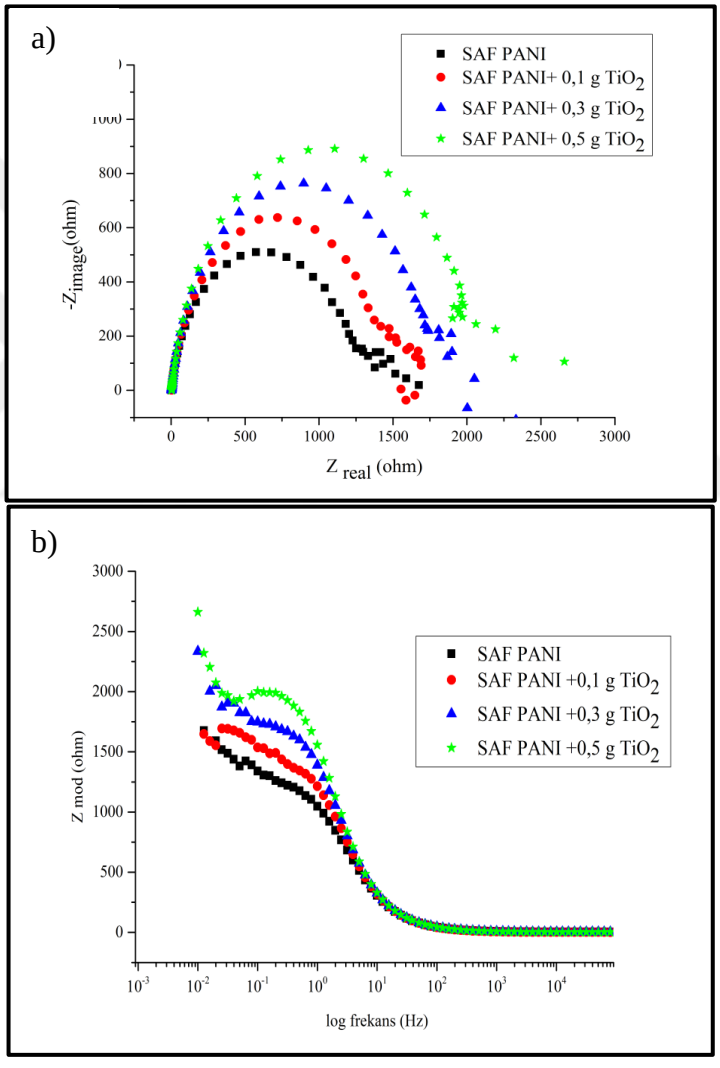
Şekil 4.5. PANI/0,5 g nano Sb_2O_3 kaplama 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.



Şekil 4.6. PANI/0,5 g nano WO_3 kaplama sırasında 304 L çelik yüzeyi üzerinde elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri.

4.1.2. Empedans spektroskopisi

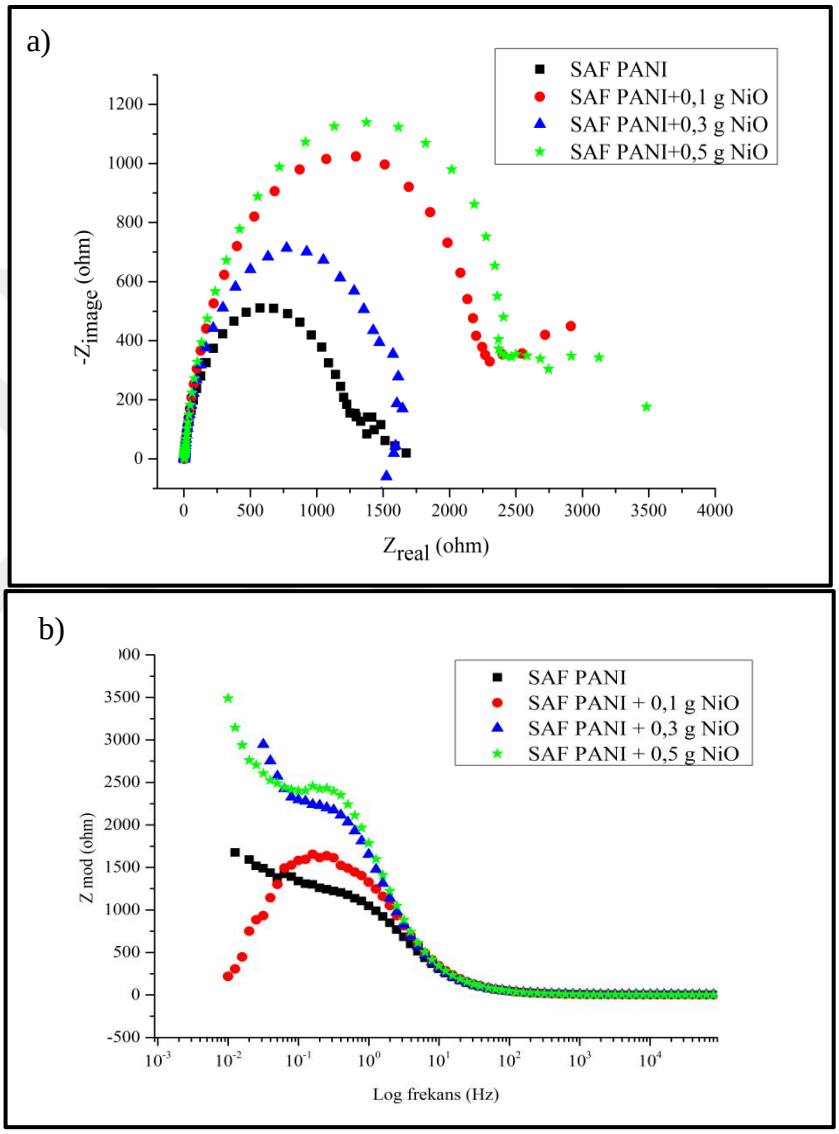
304 L paslanmaz çelik üzerinde dönüşümlü voltametri yöntemi ile kaplanan saf PANI, PANI-NiO, PANI-TiO_2, PANI-Fe_2O_3, PANI-Sb_2O_3,PANI-WO_3 polimerik kompozitlerin 2,0 M sodyum klorür ortamında 10 mV AC genlikte 10^5 -10^{-2} Hz frekans aralığında empedans ölçümleri incelenmiştir. Empedans ölçümleri ile elde edilen Nyquıst ve Bode diyagramları sırasıyla aşağıda şekil 4. 7- 4.11'de verilmiştir. Empedans ölçümleri üç kez tekrarlanmıştır.



Şekil 4. 7. PANI, PANI/TiO_2 (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.

Nyquist ve Bode eğrilerinden de görüldüğü gibi, PANI'nin polimerik ağ yapısındaki TiO_2 nanopartiküllerinin miktarı arttıkça polarizasyon direncinin de arttığı

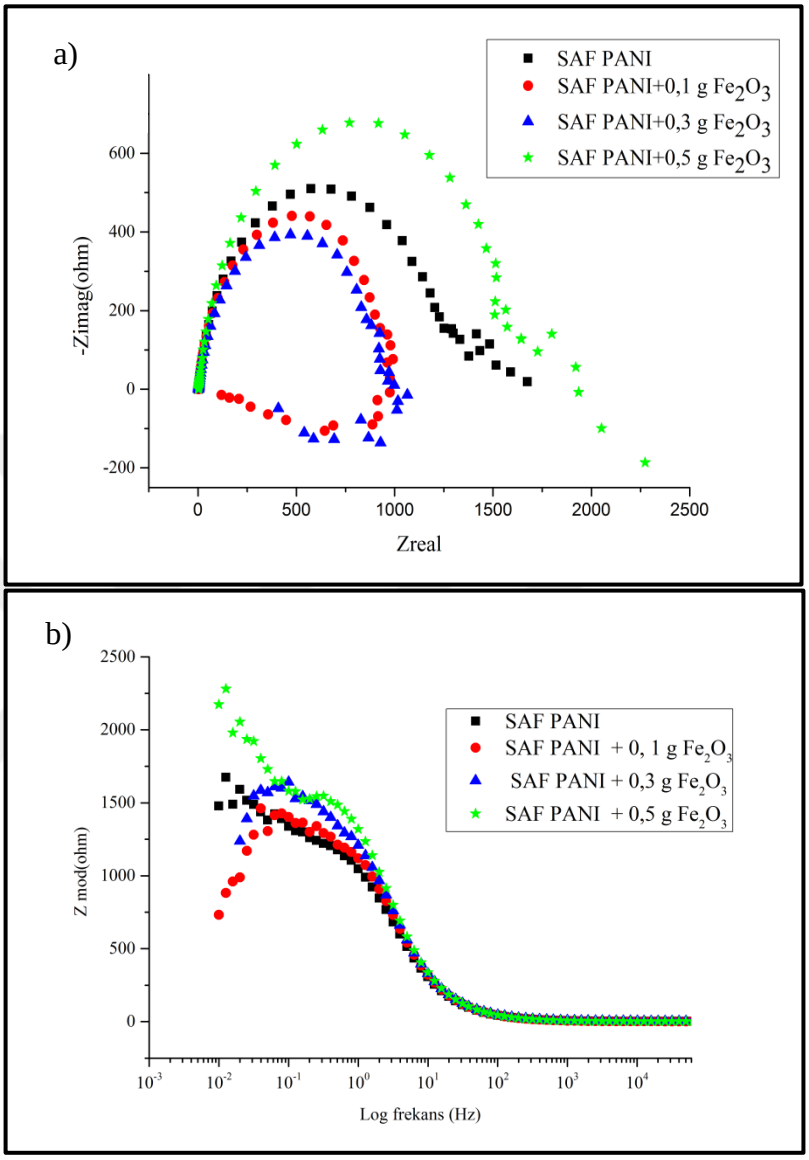
görülmektedir. Empedans değerinin frekansla değişiminde PANI'nin empedansı 1500 ohm.cm^2 iken bu değer PANI/0,1 g TiO_2 polimerik kompozitin de 1750 ohm.cm^2, PANI/0,3 g TiO_2 polimerik kompozitinde 2000 ohm.cm^2, PANI/0,5g TiO_2 de ise yaklaşık 2400 ohm.cm^2 olmuştur (Şekil 4.7 a, b). Elde edilen impedans sonuçları ile tafel polarizasyon sonuçları birbirini desteklenmektedir.



Şekil 4.8. PANI, PANI/NiO (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.

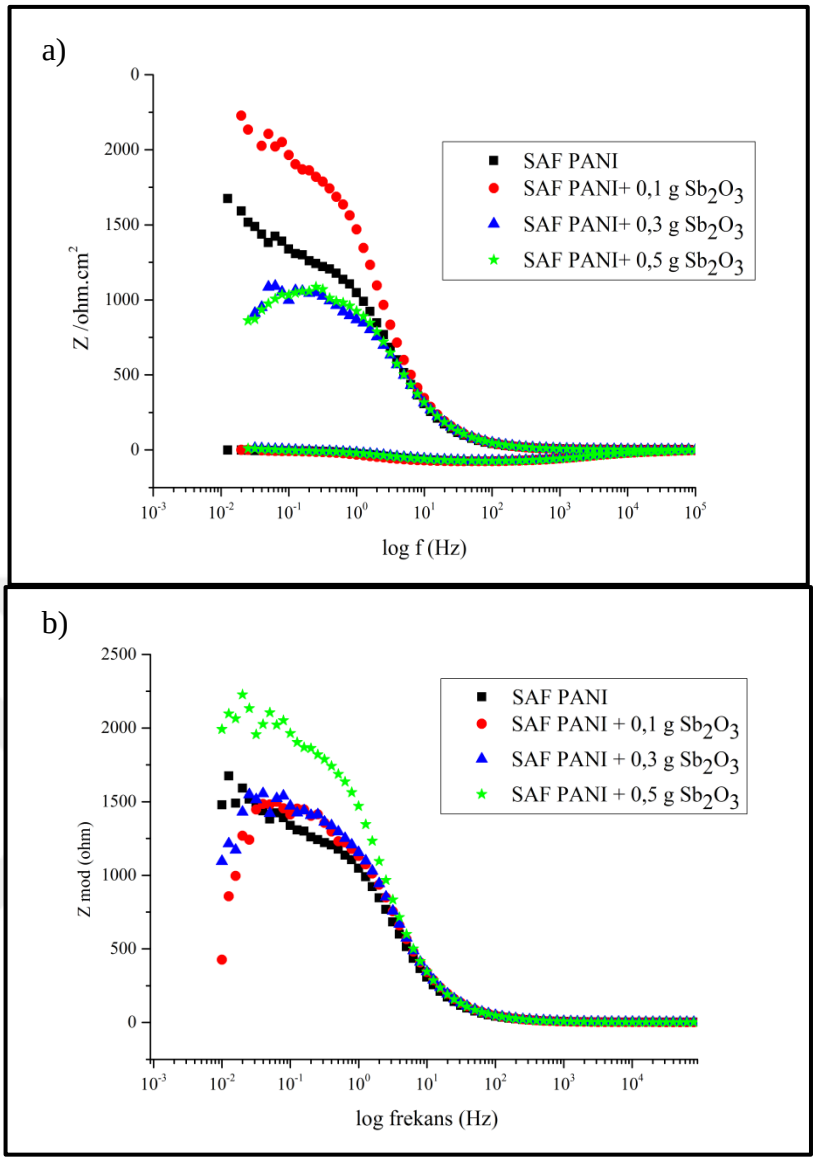
Şekil 4.8' de görüldüğü gibi PANI–NiO polimerik kompozitin Nyquist ve Bode eğrilerinde ise empedansın frekans ile değişimini incelediğimizde, saf PANI'nin empedansı 1500 ohm.cm^2 iken PANI/0,1g NiO 1700 ohm.cm^2 PANI/0,3 g NiO 2500 ohm.cm^2 PANI/0,5 g NiO ise yaklaşık 2750 ohm.cm^2 olarak görülmüştür. Buna göre

polianilinin matrix yapısının içerisinde NiO ‘in madde miktarı arttıkça polarizasyon direncininde arttığı görülmektedir.



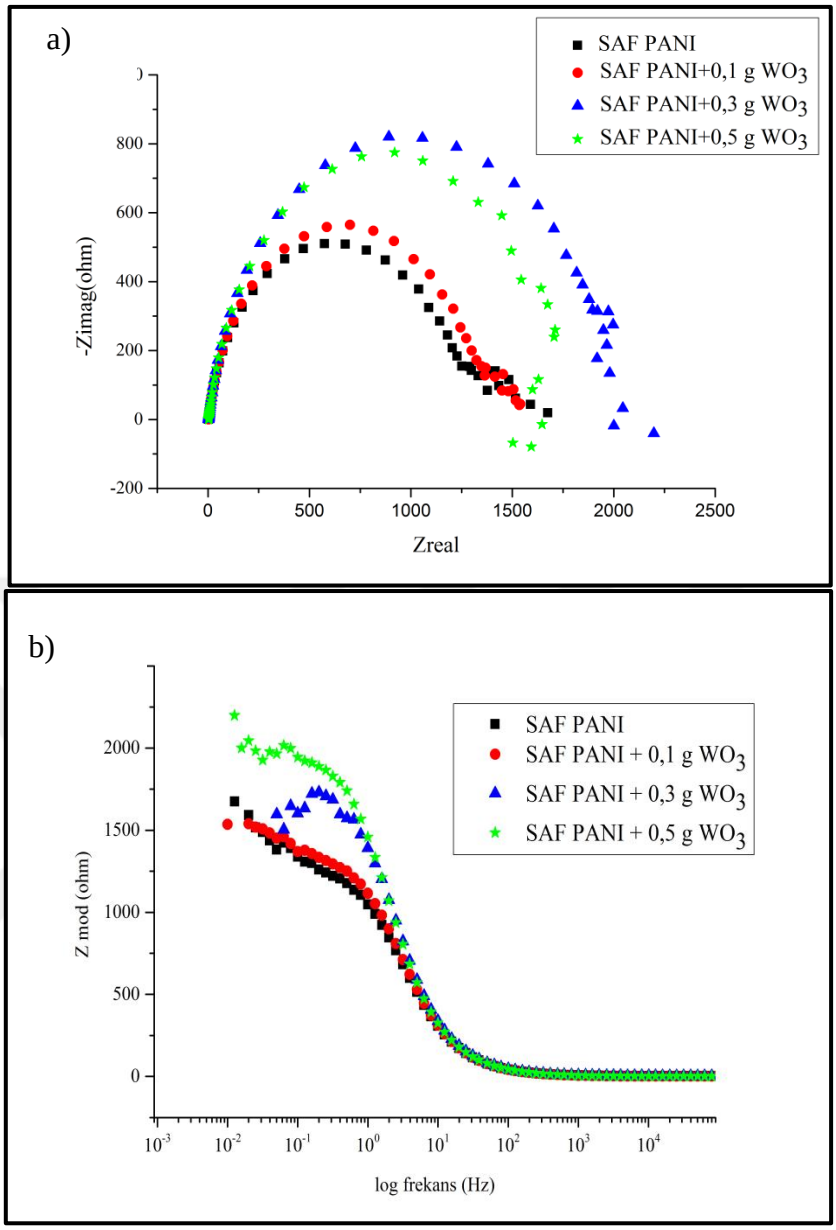
Şekil 4.9. PANI, PANI/Fe_2O_3 (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.

Fe_2O_3 nano partikülü içeren ve içermeyenpolimerik kompozitin Nyquist ve Bode diyagramları Şekil 4.9’de görülmektedir. Buna göre, Saf PANI’nin empedansı 1500 ohm.cm^2 iken PANI/0,1g Fe_2O_3 1700 ohm.cm^2 PANI/0,3 g Fe_2O_3 2500 ohm.cm^2 PANI/ 0,5 g Fe_2O_3 ise yaklaşık 2750 ohm.cm^2 olarak görülmüş buradan polianilinin matrix yapısının içerisinde Fe_2O_3 nano partikülünün madde miktarı arttıkça polarizasyon direncinde artma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. PANI, PANI/Sb_2O_3 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.

Şekil 4.10 'de görüldüğü gibi, empedans değerinin frekansla değişiminde PANI'nin empedansı 1500 ohm.cm^2 iken bu değer PANI/0,1 g Sb_2O_3 polimerik kompozitin de 1750 ohm.cm^2, PANI/0,3 g Sb_2O_3polimerik kompozitinde 2000ohm.cm^2, PANI/0,5 g Sb_2O_3 de ise yaklaşık 2400 ohm.cm^2 olmuştur. Nyquist ve Bode eğrilerinden, PANI'nin polimerik ağ yapısındaki Sb_2O_3 nanopartiküllerinin miktarı arttıkça polarizasyon direncinin de arttığı görülmektedir.



Şekil 4.11. PANI, PANI/WO_3 (0,1g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisinde elde edilen a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.

PANI'nin empedansı 1500 ohm.cm^2 iken bu değer PANI/0,1 g WO_3 polimerik kompozitin de 1600 ohm.cm^2, PANI/0,3 g WO_3 polimerik kompozitinde 1750 ohm.cm^2, PANI/0,5g WO_3 de ise yaklaşık 2100 ohm.cm^2 olmuştur (Şekil 4.11). PANI'nin polimerik ağ yapısındaki WO_3 nanopartiküllerinin miktarı arttıkça polarizasyon direncinin de arttığı Nyquist ve Bode eğrilerinden de görülmektedir.

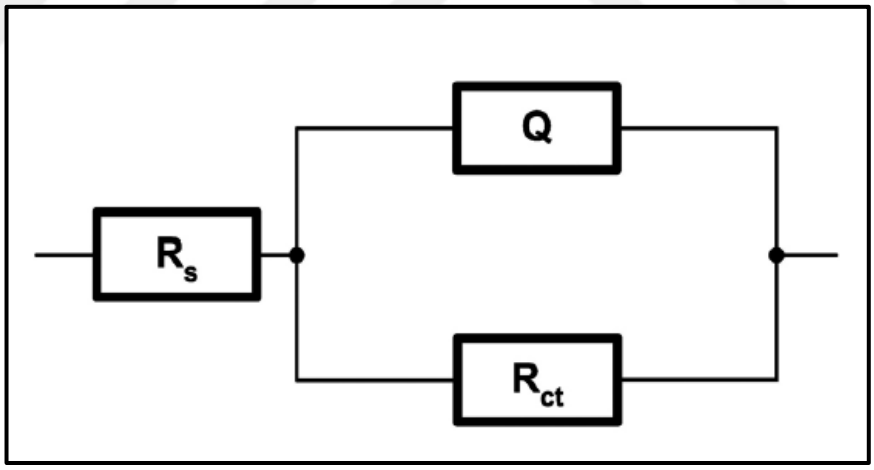
Tablo 4.1. Devre şemasına göre elde edilen empedans parametreleri.

	Rs	Q-Yo	Q-n	R	Devre Modeli
Saf PANI	1,745	0,0001084	0,8693	1047	R(QR)
Saf PANI + 0,1 g TiO_2	1,854	0,000101	0,8767	1162	R(QR)
Saf PANI + 0,3 g TiO_2	1,802	0,0001001	0,8762	1433	R(QR)
Saf PANI + 0,5 g TiO_2	2,133	$9,873\ E^{-5}$	0,8772	1655	R(QR)
Saf PANI + 0,1 g NiO	2,693	$9,224\ E^{-5}$	0,8794	1404	R(QR)
Saf PANI + 0,3 g NiO	2,245	$9,451E^{-5}$	0,8724	1436	R(QR)
Saf PANI + 0,5 g NiO	2,217	$9,913\ E^{-5}$	0,8761	2131	R(QR)
Saf PANI + 0,1 g Fe_2O_3	1,739	0,0001004	0,874	1082	R(QR)
Saf PANI + 0,1 g Fe_2O_3	1,739	0,0001004	0,874	1082	R(QR)
Saf PANI + 0,5 g Fe_2O_3	1,928	$9,621E^{-5}$	0,8783	1334	R(QR)
Saf PANI+ 0,1 g WO_3	2,072	0,0001075	0,8678	1123	R(QR)
Saf PANI+ 0,3 g WO_3	1,994	0,0001018	0,8706	1313	R(QR)
Saf PANI+ 0,5 g WO_3	1,863	0,0001031	0,8718	1587	R(QR)

Tablo 4.1. (Devam) Devre şemasına göre elde edilen empedans parametreleri

	Rs	Q-Yo	Q-n	R	Devre Modeli
Saf PANI+0,1 g Sb_2O_3	2,178	$9,695E^{-4}$	0,8665	1157	R(QR)
Saf PANI +0,3 g Sb_2O_3	2,103	$9,552E^{-5}$	0,8668	1363	R(QR)
Saf PANI +0,5 g Sb_2O_3	2,298	0,0001026	0,8606	1400	R(QR)

Empedans ölçümleri sonucunda, PANI içerisindeki nano partikül miktarı arttıkça, polarizasyon direnci artmıştır. Bu da nano partikülün polimerik matriks içerisinde kaplama direncini arttırdığını göstermektedir.



Şekil 4.12. R (QR) elektrik devre şeması.

R_s: Çözelti direnci

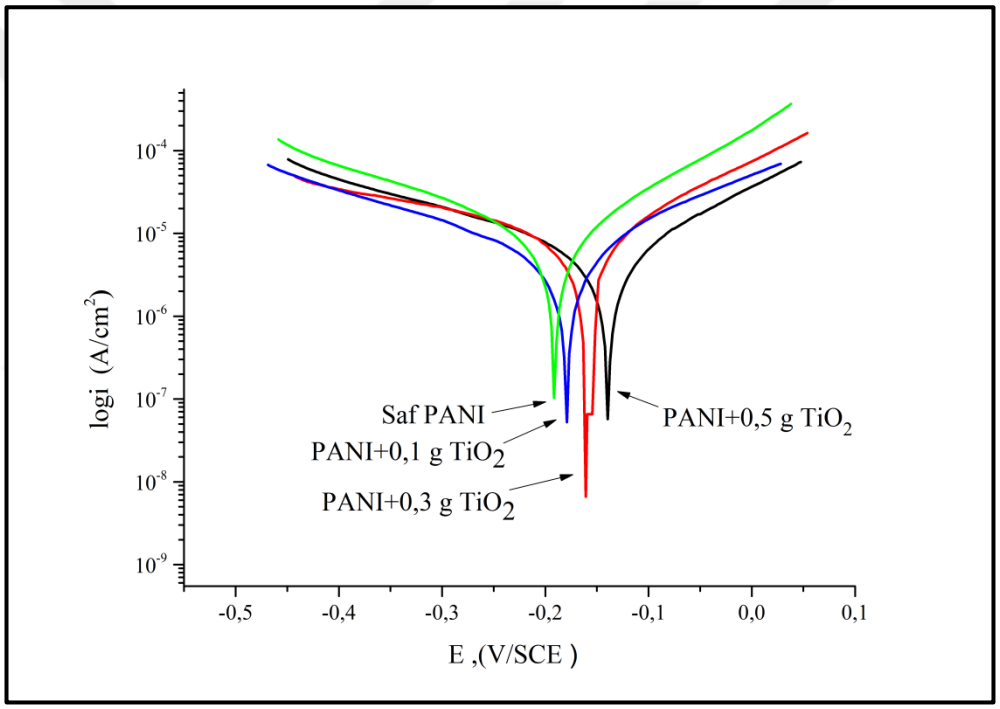
Rct: Yük transfer direnci

Q: Sabit faz elemanı (CPE)

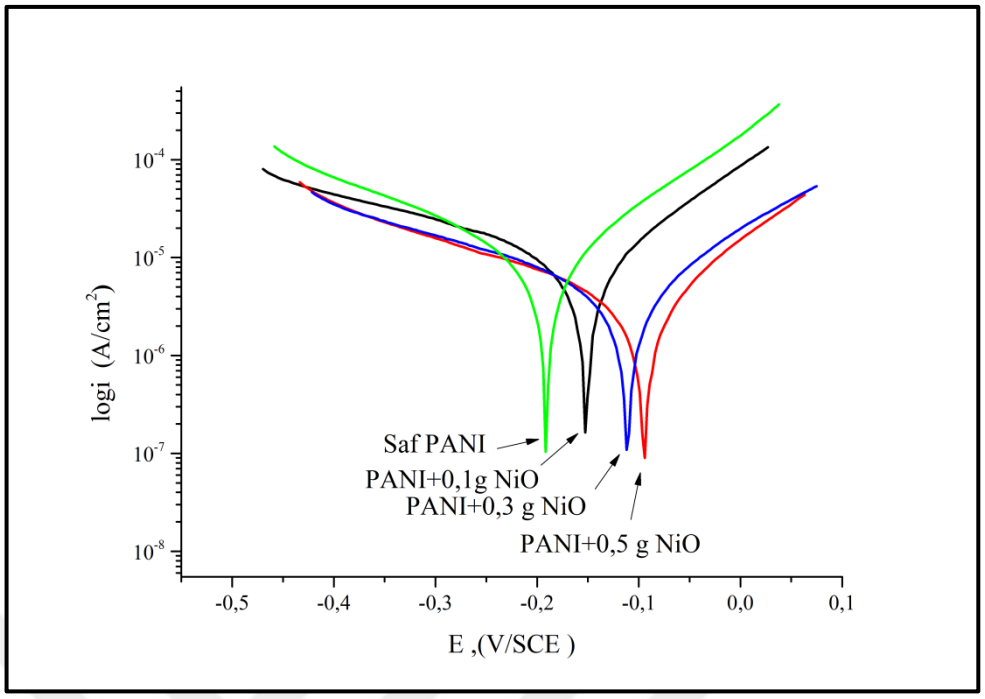
4.1.3. Tafel polarizasyonu

Nano metal oksit içeren ve içermeyen PANI kaplanmış304 L çeliğin 2,0 M NaCl çözeltisi içerisinde elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.13- 4.17'de görülmektedir. Tafel polarizasyon eğrilerinin geriye doğru ekstrapolasyonundan otomatik olarak İcorr, Ecorr, anodik ve katodik tafel sabitleri gibi elektrokimyasal parametreler belirlenerek Tablo 4.2' de sunulmuştur. Korozyon akım yoğunluğundan faydalanarak nanometal oksitin çeliğin korozyon hızı üzerindeki etkisi (4.1) 'deki eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

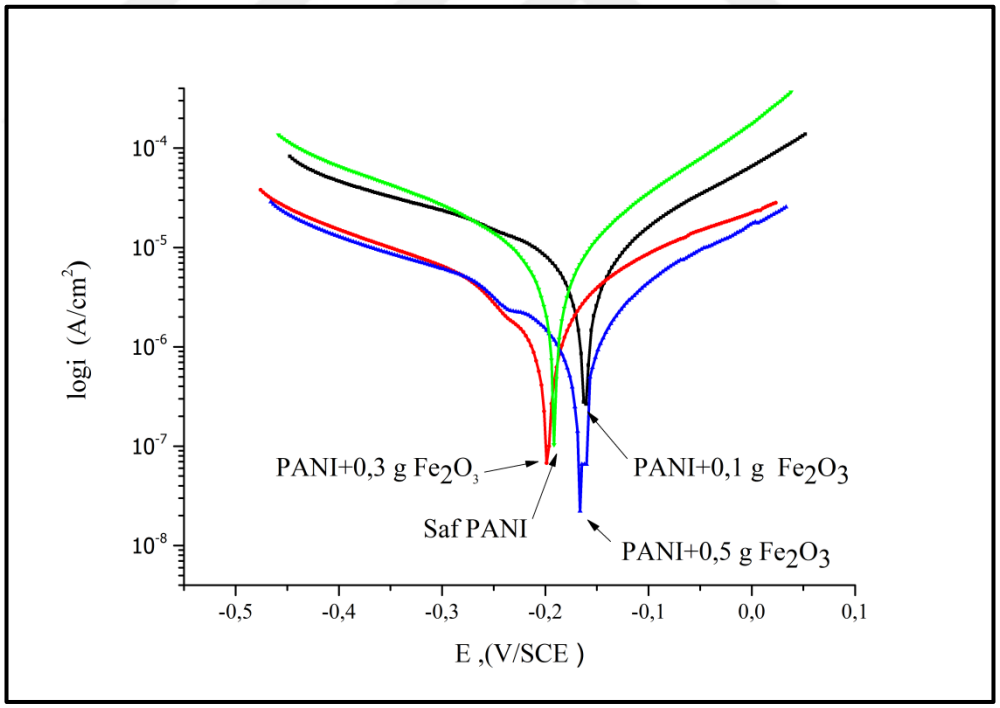
$$\%\text{Etkinlik} = (\text{Icorr})_{\text{PANI}} - (\text{Icorr})_{\text{PANI/nano metal oks.}} / (\text{Icorr})_{\text{PANI}} \quad (4.1)$$



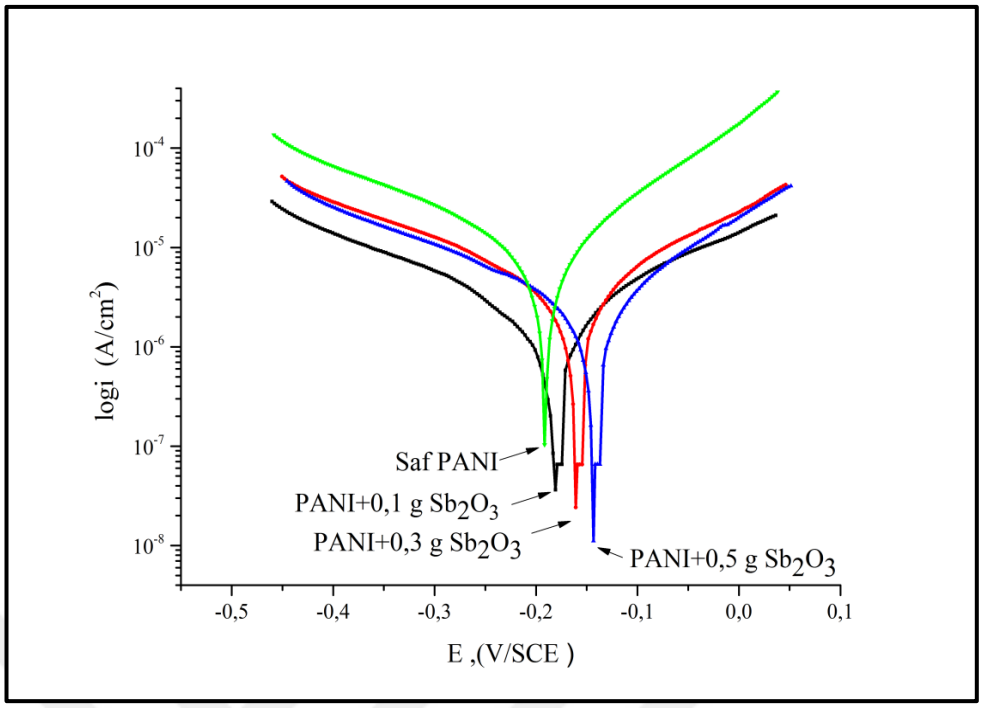
Şekil 4. 13. PANI ve PANI/TiO_2 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri.



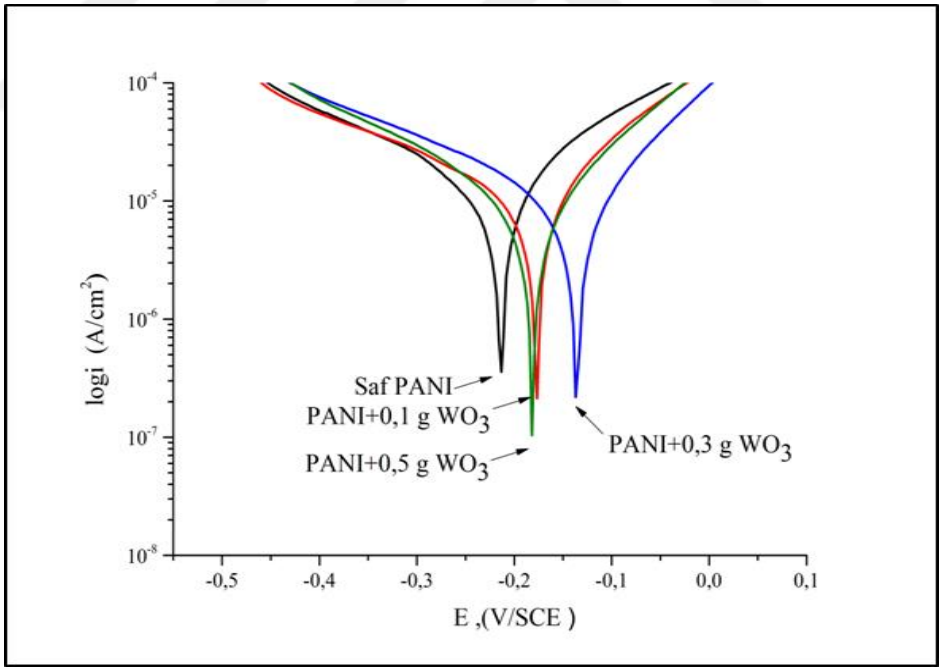
Şekil 4. 14. PANI ve PANI/NiO (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g)polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri.



Şekil 4. 15. PANI ve PANI/Fe_2O_3 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri.



Şekil 4. 16. PANI ve PANI/Sb_2O_3 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri.



Şekil 4. 17. PANI ve PANI/WO_3 (0,1 g, 0,3 g, 0,5 g) polimerik nanokompozit kaplanmış çeliğin tafel polarizasyon eğrileri.

Tablo 4.2: Tafel Polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

	İcorr ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	β_A (mV/Decade)	β_C (mV/Decade)	Korozyon hızı (mpy)	% Etkinlik
SAF PANI	11,50	-191	169,8	258,1	10,14	
PANI+ 0,1 g NiO	10,30	-152	158,9	307,1	9,039	10,4
PANI+ 0,3 g NiO	0,230	-152	40,90	43,50	0,129	98,0
PANI+ 0,5 g NiO	0,195	-214	35,70	37,00	0,109	98,3
PANI+0,1 g Fe_2O_3	4,260	-210	901,0	287,9	2,303	26,6
PANI+0,3 g Fe_2O_3	3,570	-160	158,2	215,9	2,005	68,95
PANI+0,5 g Fe_2O_3	0,163	-212	27,00	32,10	0,0916	98,6
PANI+0,1 g Sb_2O_3	0,252	-181	43,60	48,60	0,142	97,8
PANI+0,3 g Sb_2O_3	0,227	-160	32,70	35,40	0,127	98
PANI+0,5 g Sb_2O_3	0,119	-218	23,80	25,80	0,067	98,96

Tablo 4.2. (devam) Tafel Polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametrelerin

PANI+0,1 g WO_3	1,110	-171	101,4	113,6	0,615	90
PANI+0,3 g WO_3	0,317	-202	35,80	41,10	0,161	97,24
PANI+0,5 g WO_3	0,231	-189	38,60	41,00	0,129	98
PANI+0,1 g TiO_2	7,890	-139	195,7	353,3	6,899	31,4
PANI+0,3 g TiO_2	0, 440	-161	195,7 e^{15}	33,00	0,386	96
PANI+0,5 g TiO_2	0,142	-156	21,00	28,80	0,0798	98,76

Tafel polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü gibi TiO_2 nanometal oksiti içeren PANI kaplama anodik akım yoğunluğunu azaltarak, karakteristik kaplama etkisi göstermiştir. Yani yüzeyi kaplayarak metalin çözünürlüğünü azaltmış ve korozyon hızını düşürmüştür. Bu azalma sade PANI'ye göre metal oksit içeren PANI de daha yüksektir. Tablo 4. 2 'de de görüldüğü gibi nano metal oksit miktarı arttıkça korozyon akım yoğunluğunun azaldığı ve % etkinliğin arttığı görülmektedir. Bu artış özellikle 0,5 g. nano metal oksit içeren PANI kaplamalarda gerçekleşmiştir (Şekil 4. 13).

Şekil 4. 14'degörüldüğü gibi, nano NiO partikülleri içeren polimerik kompozit ile kaplanmış çeliğin sade PANI kaplamaya göre anodik akım yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu azalma nanometal oksit miktarı arttıkça artmıştır. Ayrıca, nanometal oksit içeren polimerik kompozit kaplanmış çeliğin korozyon akım yoğunluğunun saf PANI kaplamaya göre azaldığı ve kaplama etkinliğinin artan nano metal oksit miktarına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Buna göre, 0,5 g nano NiO partikülleri içeren PANI kaplamanın etkinliği % 98,3 olarak hesaplanmıştır.

0,1 g, 0,3 g, 0,5 g Fe_2O_3 nano partikülünü içeren ve içermeyen PANI kaplamanın çelik korozyonunu önlemede etkili olduğu şekil 4.15'da görülmektedir. Buna göre anodik akım yoğunluğunun azalarak metalin çözünürlüğünü azaltmada etkili olduğu görülmektedir. Tablo 4.2 'de görüldüğü gibi korozyon akım yoğunluğu, polimerik kompozitteki artan nano metal oksit miktarına bağlı olarak azalmıştır. Korozyon

koruma etkinliğini en fazla PANI/ 0,5 g Fe_2O_3 olduğu görülmüştür. Buna göre, metal nano oksit içeren polimerik kompozitin 304 L çelik yüzeyi üzerinde bariyer etkisi yaratarak, anodik metal çözünürlüğünü azaltarak, korozyon oluşumunu önlemiştir. PANI/ 0,5 g Fe_2O_3 kaplama etkinliğinin % 98,6 olduğu belirlenmiştir.

Sb_2O_3 nano metal oksiti içeren PANI polimerik kompozitinin paslanmaz çelik yüzeyi üzerine dönüşümlü voltametri methodu ile kaplanmasıyla anodik akım yoğunluğunu azalma ve karakteristik kaplama etkisi göstermiştir. Bu azalma sade PANI'ye göre metal oksit içeren PANI de daha yüksektir. Tablo 4. 2 de de görüldüğü gibi Sb_2O_3 metal oksit oranındaki artış korozyon hızında, korozyon akım yoğunluğunun azaldığı ve % etkinliğin arttığı görülmektedir. Bu artış özellikle 0,5 g. nano metal oksit içeren PANI kaplamalar da daha belirgindir.

Saf PANI'ye kıyasla PANI/0,5 g WO_3 polimerik nano kompozitin paslanmaz çelik yüzeyine kaplanmasıçeliğin korozyon potansiyelini biraz daha pozitif değerlere kaydırdığı görülmüştür (Şekil 4.17). Polimerik matris ağ örgüsü içerisine nano metal oksit parçacık ilavesiyle kompozit dirençin de artma gözlenmiştir. Polimerik nano metal oksit kaplanmasıyla anodik yöndeki akım yoğunluğunda azalma olmuştur. Bu durum özellikle 0,5 g WO_3 partikülün de anodik korumanın daha belirgindir. Ayrıca korozyondan koruma etkinlik % 98 olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak, polianiline ilave edilen nanometal oksitlerin TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3 ,WO_3 polimerin ağ yapısına girerek yüzeyde daha koruyucu bir tabaka oluşturduğu ve korozyon akım yoğunluğunu azalttığı belirlenmiştir., nanopartikül ilavesiyle PANI kaplanmanın çelik yüzeyindeki kaplamalarda nano metal oksit miktarı arttıkça çeliğin korozyondan korunma etkinliği de artmıştır. Tablo 4.2 'de göre etkinlik yüzdeleri; PANI-TiO_2 en fazla % 98,76, PANI-NiO en fazla % 98,3, PANI-Fe_2O_3 en fazla % 98,6, PANI-Sb_2O_3 en fazla % 98,96, PANI-WO_3 en fazla % 98olarak hesaplanmıştır. Kaplamanın çelik yüzeyindeki koruma etkisi anodik yönde gerçekleşmiştir. Yani metal yüzeyine uygulanan kaplama sonucu metalin yükseltgenmesi olarak gerçekleşen anodik reaksiyon önlenerek koruma sağlanmıştır.

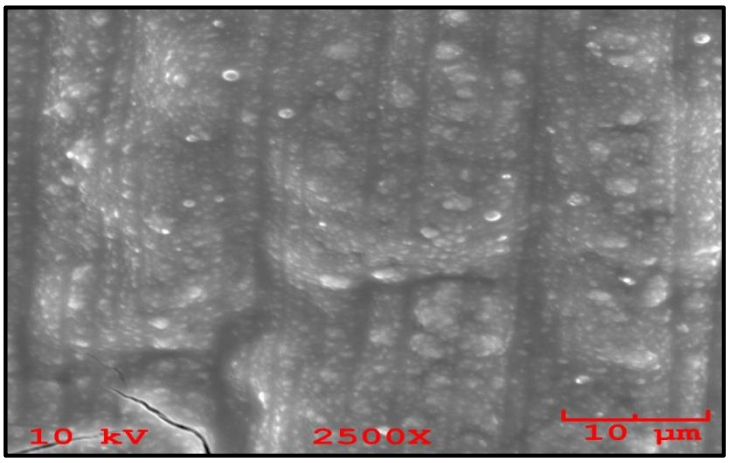
4.2 Yüzey Karakterizasyon Yöntemleri

4.2.1. SEM(Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

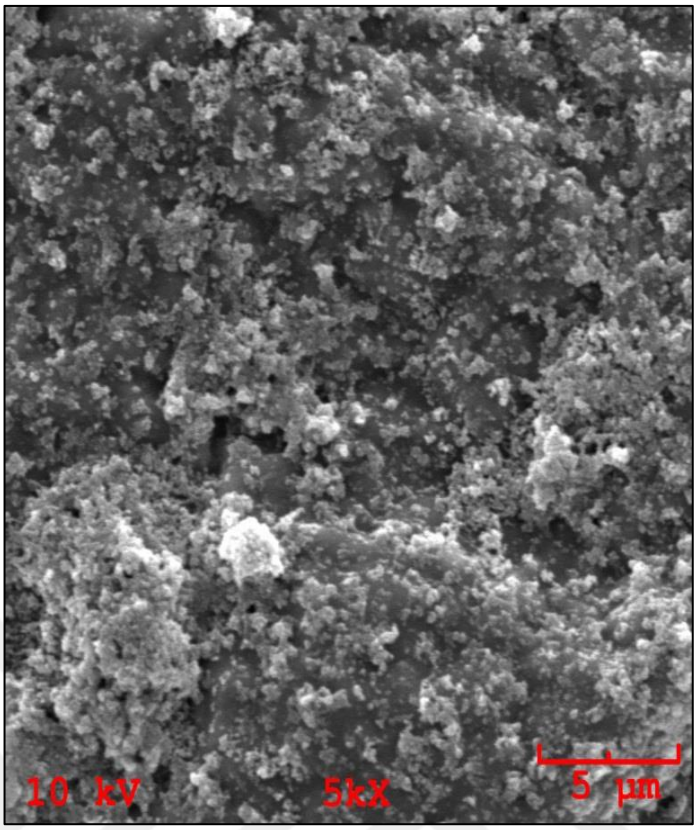
Elektrokimyasal olarak (CV) saf PANI ve 0,5 g nanopartikül içeren PANI/TiO_2, PANI/NiO, PANI/Fe_2O_3, PANI/Sb_2O_3, PANI/WO_3 polimerik kompozitler ile kaplanan çelik plakaların kaplandıktan sonra 2,0 M NaCl çözeltisinde 7 gün bekletildikten sonraki SEM görüntüleri şekil 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.28, 4.29' da verilmiştir. SEM analizlerinde en iyi sonucu 0,5 g nanopartikül içeren polimerik kompozit kaplamaların vermesi nedeniyle analiz sonuçlarında, bu değer dikkate alınmıştır.

4.2.1.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

Şekil 4.18 'de görüldüğü gibi, elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenen saf PANI'nin çelik üzerine düzgün bir kaplama elde edilmiş olduğunu, polianilinin yuvarlak yapısı kaplama yüzeyinde görülmektedir. Saf PANI için PANI/TiO_2 (0,5 g) için SEM görüntüleri incelendiğinde çelik yüzeyine 0,5 g TiO_2 içeren polianilin kaplamalarda nano TiO_2 ilavesi ile saf PANI kaplamada görülen PANI'nin karakteristik yuvarlak yapısı arasına metal oksitler yerleşerek düzgün bir kaplama elde edildiği sırasıyla Şekil 4.18 'de görülmektedir. Burada TiO_2 parçaçıklarının polimerik matrix içerisinde aglomere olmaksızın, düzgün bir şekilde yayılımı görmekteyiz. Sem görüntülerine bakacak olursak, nano yapılı TiO_2 'nin PANI polimerik matris içerisine yoğun ve düzgün bir şekilde dağılımı olduğunu görülmektedir.

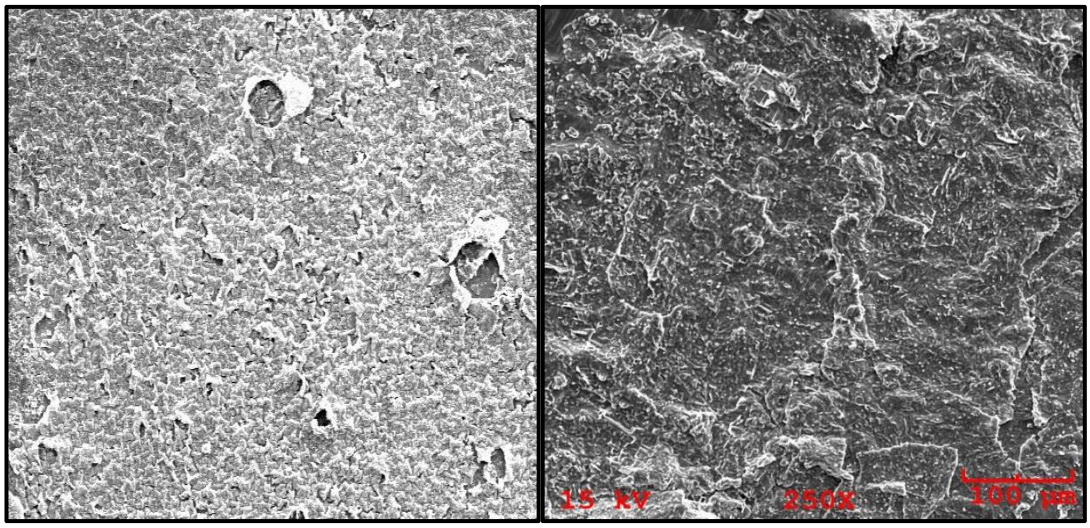


Şekil 4.18. L 304 çelik yüzeyine dönüşümlü voltametri metodu ile kaplanan saf PANI' nin SEM görüntüsü.

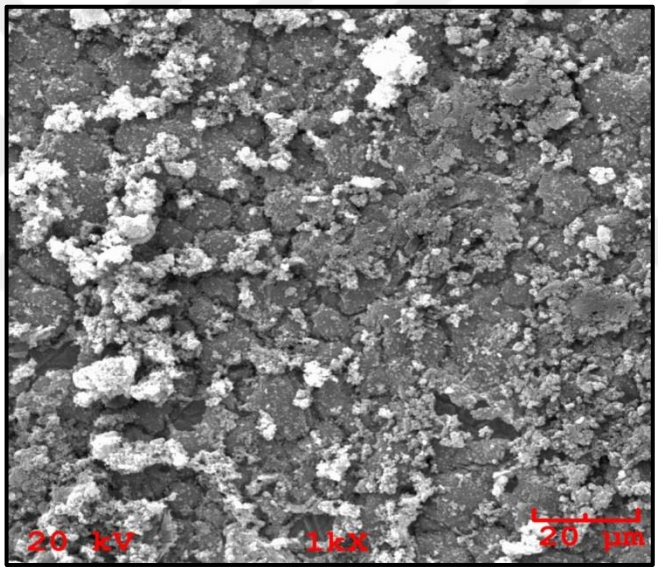


Şekil 4.19. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metottu ile PANI /0,5g nano TiO_2 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü.

Saf PANI ve PANI-TiO_2 ile kaplanan plakalar 7 gün boyunca 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletilmesi sonucu oluşan SEM görüntüleri şekil 4.20 de verilmiştir. PANI kaplamada klorür iyonlarının delici etkisi nedeniyle kabarma ve delinmeler görülmektedir. PANI/TiO_2 polimerik kompozit kaplamada ise TiO_2 nanopartiküllerinin polimerik ağ yapısına girmesi sonucu kaplamanın direncinin arttığı ve PANI kaplamada görülen kabarma ve delinmelerin PANI/TiO_2 polimerik kaplamada olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.19). Ayrıca her iki kaplamada da kaplama yüzeyinde yer yer NaCl kristallerinin çökeldiği görülmüştür.



Şekil 4.20. Saf PANI ile kaplanan 304 L çeliğin 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 4.21. 304 L çeliğin PANI/0,5 g nano TiO_2 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde beklentildikten sonraki SEM görüntüsü

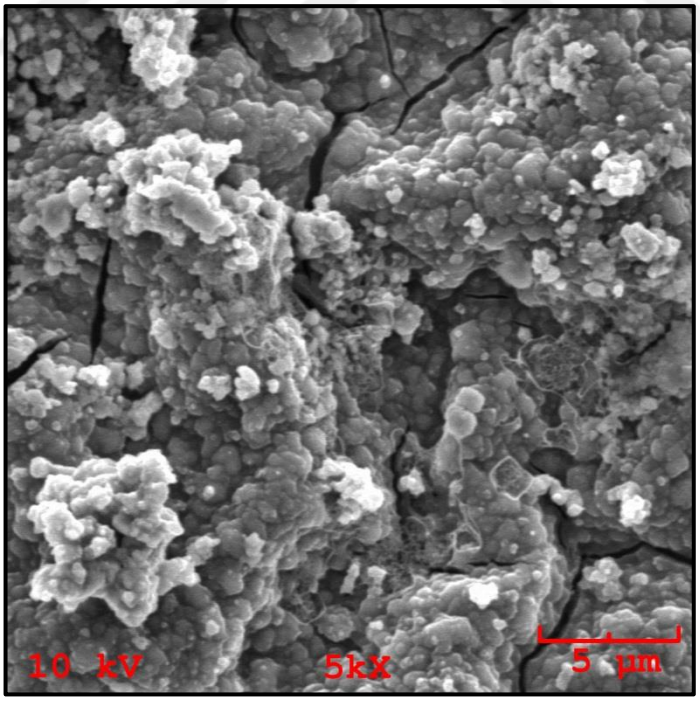
4.2.1.2. Saf PANI ve PANI-NiO

Dönüşümlü voltametri yöntemle çelik plaka yüzeyine kaplanan Saf PANI ve PANI-0,5 g NiO polimerik nanokompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.22 ve 4.23'de sırası ile verilmiştir.

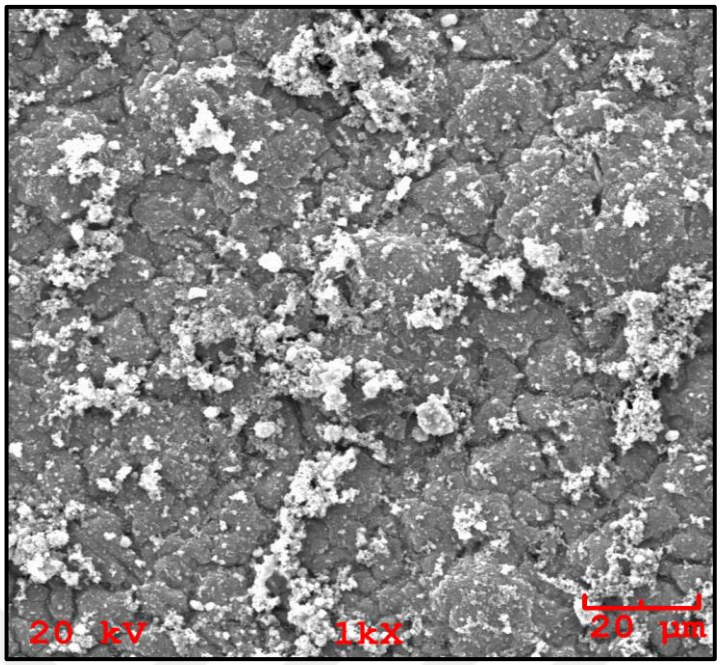
Elektrokimyasal ölçümlerine bakıldığında korozyon ölçümünlerin de en iyi sonucu 0,5 g NiO verdiğini görmekteyiz. PANI-NiO polimerik nanokompozitleri saf PANI

ile kıyasladığımız zaman üniform bir yapı görülmektedir. Saf PANI'nin Sem görüntüleri incelendiğinde çelik üzerine düzgün bir kaplama elde edilmiş olduğunu, polianilinin yuvarlak yapısı kaplama yüzeyin de görülmektedir. PANI-0,5 g NiO polimerik kompozit kaplamada NiO nano partiküllerinin polimerik matris yapısı içerisine dağıldığı ve yer yer nano partiküllerden kaynaklanan aglomerasyon görülmektedir. SEM filmini incelendiğinde PANI polimerik ağ yapısı içersine ilave ettiğimiz NiO nano partiküllerininde polimerik matris içerisinde yer aldığı görülmektedir.

Saf PANI ve PANI/NiO polimerik kompozit kaplı çelik plakaların 2,0 M NaCl çözeltisinde 7 gün bekletildikten sonraki SEM analiz sonuçları Şekil 4.21'de verilmiştir. Saf PANI kaplamada klorür iyonlarının korozif etkinliği nedeniyle yer yer çukur oluşumu ve kabarmalar görülmektedir. PANI kaplamada polianilin yapısında yer alan karbon ve oksijen piklerinin yanı sıra çeliğin klorür iyonlarından dolayı korozyona uğraması nedeniyle korozyon ürünü oluşan demir iyonlarınında yüzeyde var olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.22. 304 L yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano NiO polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü.



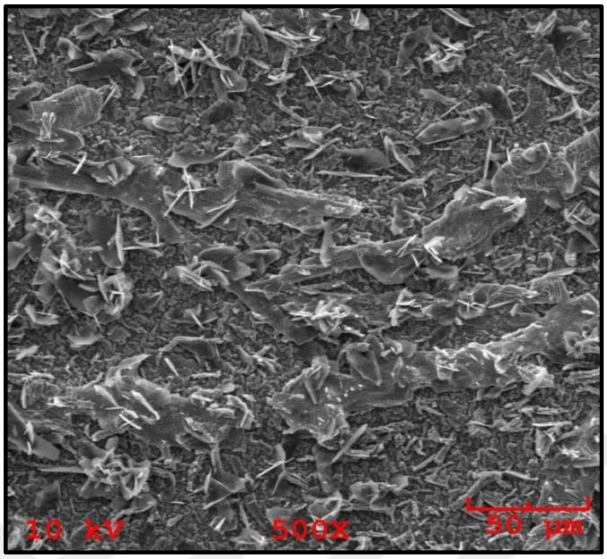
Şekil 4.23. 304 L çeliğin PANI/0,5 g nano NiO polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde beklentildikten sonraki SEM görüntüsü.

4.2.1.3. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

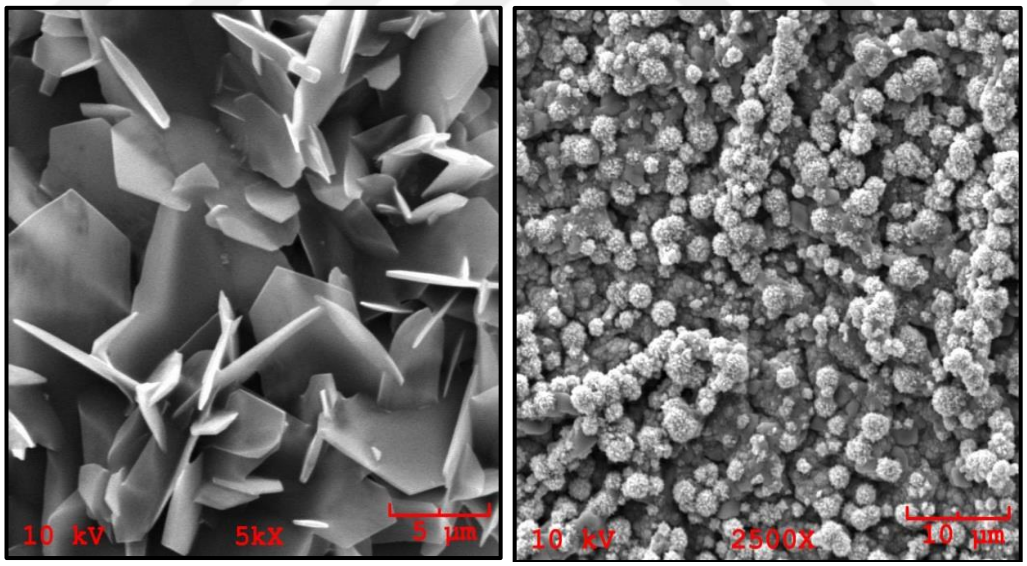
Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş sıvı haldeki saf PANI ve nano-Fe_2O_3partikülün 0,5 g içeren PANI-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitin yüzey morfolojileri yani SEM filmleri Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 verilmiştir. Saf PANI 'nin yuvarlak yapıda olduğu görülmektedir. PANI matrisinin içerisine ilave edilen Fe_2O_3 nano parçaçıklarının polimerik matsinin içerisinde kristal çubuk şekilinde yayıldığı SEM görütüsünden anlaşılmaktadır. (Şekil 4.24)

2,0 M NaCl çözeltisi içerisinde 7 gün boyunca daldırılmış saf PANI ve PANI-0,5 g Fe_2O_3 kaplı 304 L paslanmaz çelik plakanın SEM görüntüleri Şekil 4.24 – Şekil 4.26 'da gösterilmiştir. 2,0 M NaCl çözeltisinde 7 gün boyunca bekletilen plakanın Sem görüntülerine göre, saf PANI kaplı olan plaka üzerinde Cl^- iyonları nedeniyle kabarma ve delinmeler görülmektedir. Ayrıca PANI kaplama yüzeyinde yer yer çökelen NaCl kristallerinin olduğu görülmüştür. PANI/Fe_2O_3 polimerik kompozit kaplamada ise PANI de görülen klorür iyonlarının neden olduğu çukur korozyonu görülmemektedir. Ayrıca kompozit kaplama yüzeyinde NaCl kristallerinin yuvarlak kümeler halinde yer aldığı görülmektedir. Polimer matris içerisinde klorür iyonları

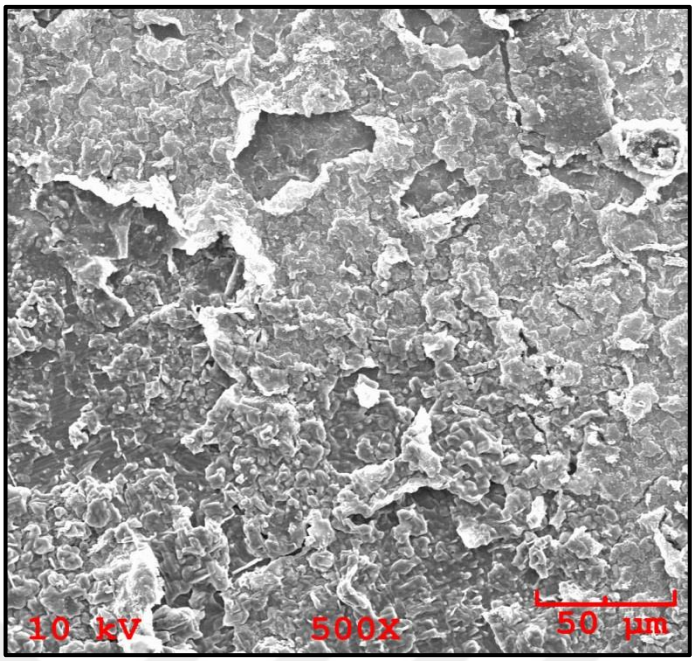
polimerik nano Fe_2O_3 kompozitinin yüzeyde saf PANI'ye göre daha iyi koruma sağladığı görülmüştür.



Şekil 4.24. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Fe_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü.



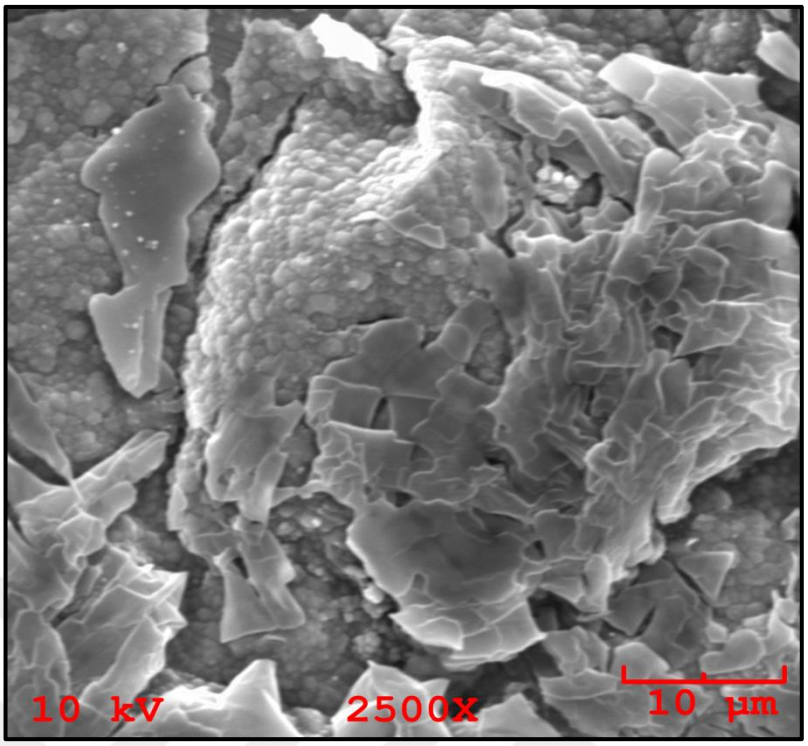
Şekil 4.25. 304 L yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Fe_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan 7 gün 2,0 M çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü.



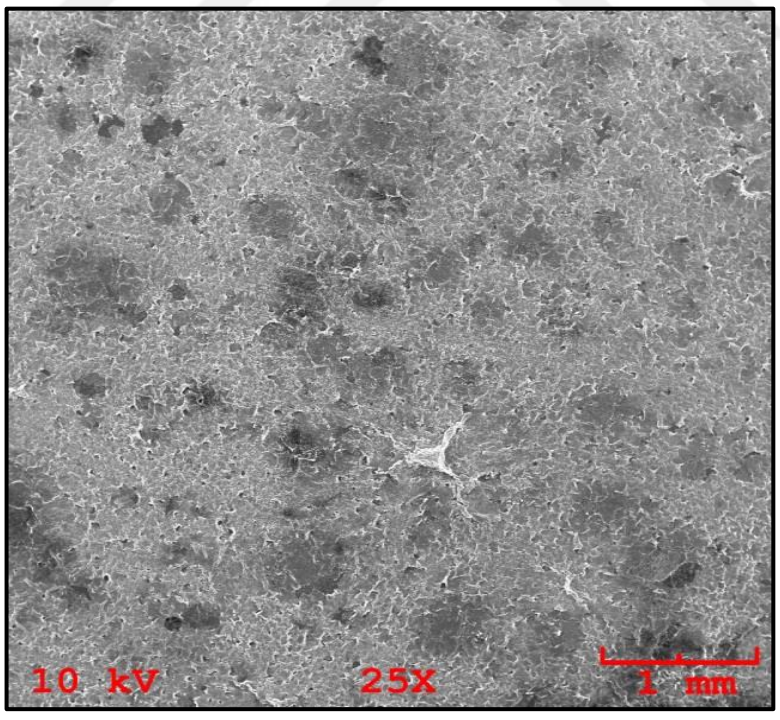
Şekil 4.26. 304 L yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Fe_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü.

4.2.1.4. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

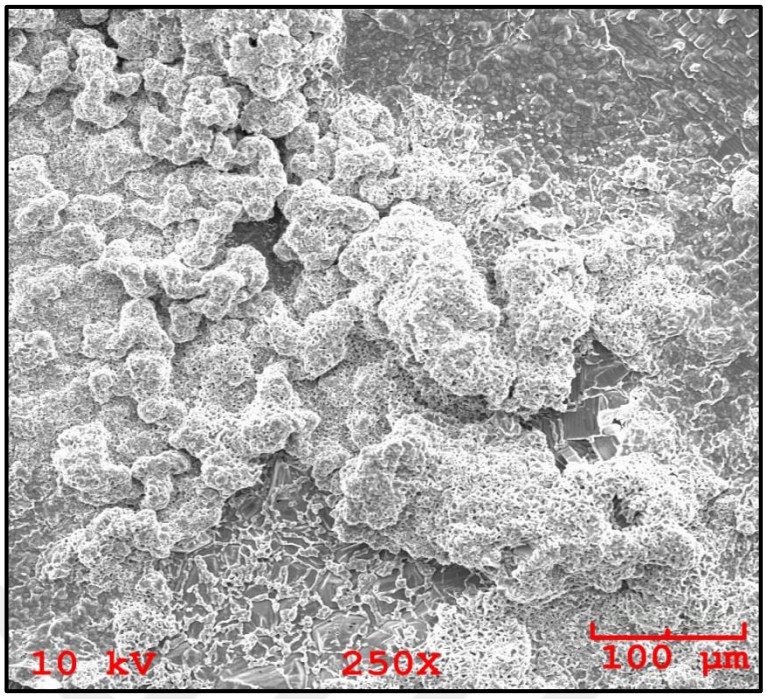
Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak saf PANI ve 0,5 g Sb_2O_3 parçaçıkları içeren PANI-Sb_2O_3 polimerik kompozitleri ile kaplanan çelik plakaların SEM görüntüleri şekil 4.27 ve şekil 4.29'da verilmiştir. Şekil 4.22 de saf PANI kaplamada çelik yüzeyinde polimerik kaplamanın küresel ve homojen bir şekilde dağılımını görmekteyiz. PANI-0,5 g Sb_2O_3 SEM görüntüsünde (Şekil 4.27), Sb_2O_3 inorganik nano metal oksit partiküllerininpolimer matrisinin içerisin de ince katman halinde dağılımı görülmektedir. Ayrıca yer yer nano partiküllerin film yüzeyinde aglomerasyonda yer almaktadır. PANI/Sb_2O_3 SEM filminde polimerik kompozit kaplamada, antimonun polimerik ağ yapısı içerisinde yer aldığını göstermektedir. Burada çok belirgin bir kaplama kalınlığı yoktur.



Şekil 4.27. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano Sb_2O_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü.



Şekil 4.28. PANI/0,5 g nano Sb_2O_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü.

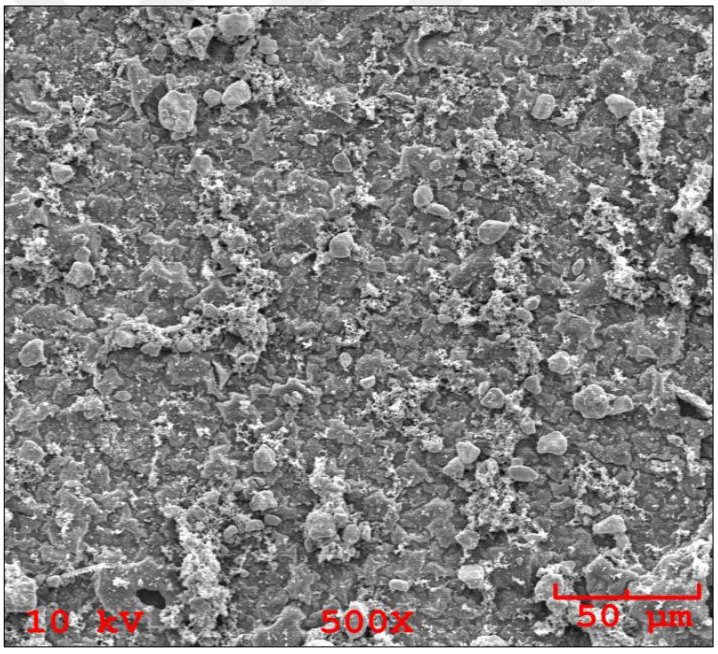


Şekil 4.29. PANI/0,5 g nano Sb_2O_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü.

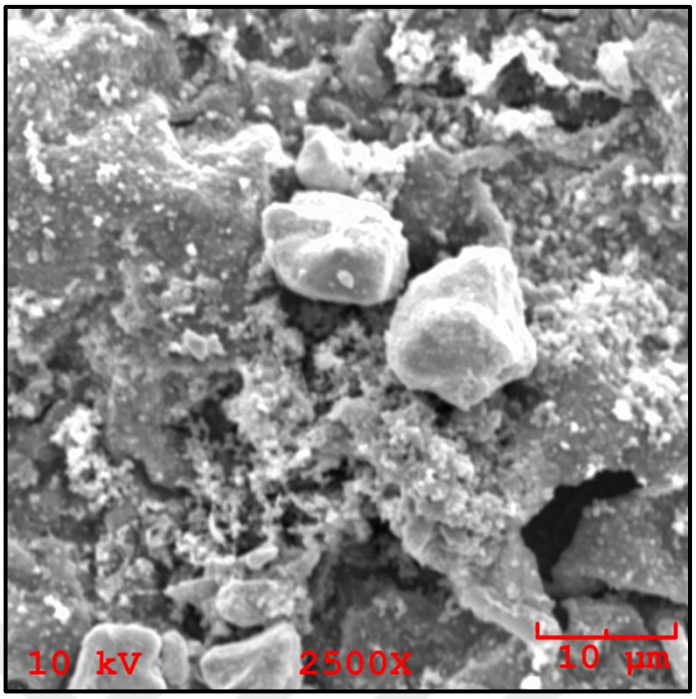
Saf PANI ve PANI-0,5 g Sb_2O_3 polimerik kompozit filmleri ile kaplanmış olan L 304 plakaları 2,0 M NaCl çözeltisi içerisinde 7 gün boyunca korozif etkiye maruz kaldıktan sonraki SEM görüntüleri şekil 4.27- Şekil 4.29' da gösterilmiştir. SEM mikrograflarına göre 7 gün boyunca korozif etkiye maruz tutulan saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 nano kompoziti incelendiğinde, yüzeyin yeterince yıkanmaması nedeniyle, yüzeyde beyaz sodyum klorür tabakasının oluştuğu görülmektedir. Saf PANI kaplama yüzeyinde ara ara klorür iyonlarının etkisiyle delinmeler ve kabarmalar oluşmuştur. Kabarmaların nedeni olarakta polimerik yapının zaman içerisinde suyu absorplayarak şişmesi gösterilebilir. PANI/Sb_2O_3 kaplamada ise PANI kadar olmasa da yüzeyde ince ince çok küçük delikcikler görülmektedir. Ancak PANI de görülen kabarmalar kompozit kaplamada görülmemektedir. Bu da nano metal oksitin polimerik ağ yapısına girerek yapının direncini arttırmasıyla açıklanabilir. Korozif etkiye 7 gün boyunca tabi tutulan PANI-0,5 g Sb_2O_3 kompoziti SEM görüntüsü incelendiğinde ise; Cl^- iyonlarının yüzeyde biriktiğini görülmektedir. Yüzey morfolojisine bakıldığında belli bölgelerde katman şekilde görülürken bazı bölgelerde ise daha yalın bir görünüm vardır.

4.2.1.5. Saf PANI PANI-WO_3

Şekil 4.22 ve şekil 4.32 ‘de Saf PANI ve PANI-WO_3 elektrokimyasal olarak 304 L plaka üzerine sentezlenen kompozitlerin SEM görüntüleri görülmektedir. Saf PANI ‘nin SEM filminden homojen bir dağılım görmekteyiz. Yüzeydeki hafif kabarmalar kurutma kaynaklı olduğu düşünülmektedir. 0,5 g WO_3 nanoparçaçığı içeren nanokompozitin sem görüntüsü ise; tungten oksitin eşkenar dörtgen yapısından kaynaklanan topaklanmalar şeklinde katmanlar görülmektedir. Ayrıca SEM analizinden önce yüzey kaplamasında uygulanan PANI/WO_3 (0,5 g) polimerik kompozitin SEM görüntüsünde ise metal yüzeyinde homojen bir kaplama görülmekle birlikte, yer yer nano metal oksitten kaynaklanan aglomerasyon görülmektedir.

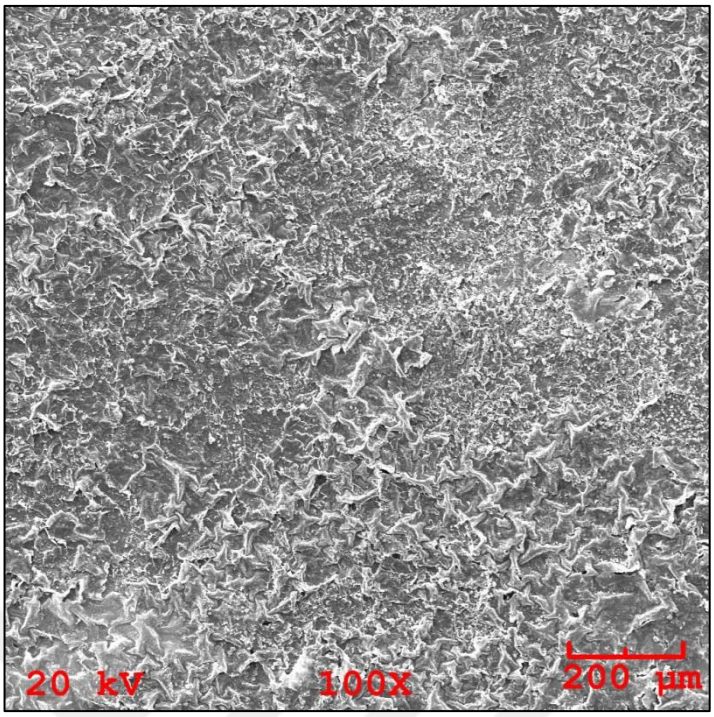


Şekil 4.30. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü.

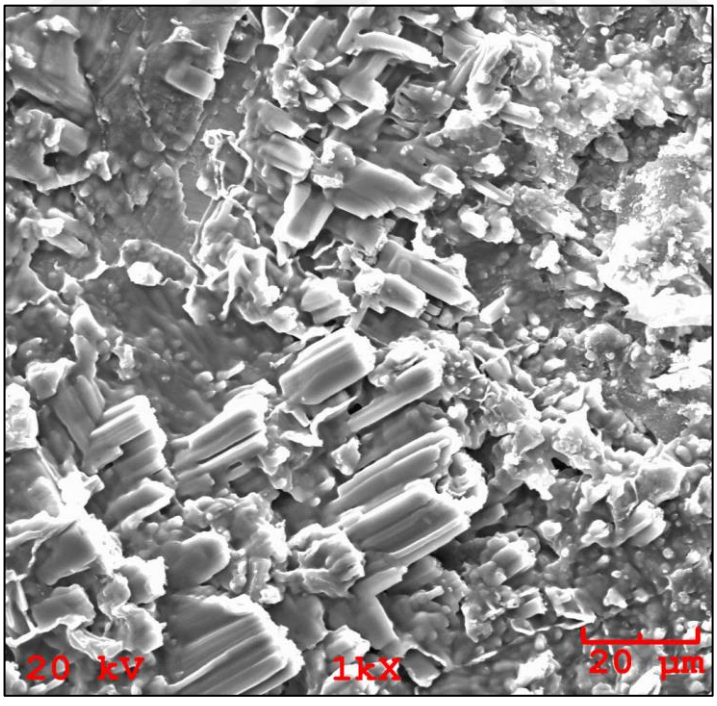


Şekil 4.31. L 304 yüzeyine üzerine dönüşümlü voltametri metotu ile PANI /0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit kaplandıktan sonraki SEM görüntüsü

2,0 M NaCl içerisinde 7 gün boyunca bekletilen Saf PANI ve PANI-0,5 g WO_3 kaplı L 304 plakaların SEM görüntüleri alınmadan önce yüzeyleri 10 nm kalınlığında Au-Pd ile kaplanmıştır. Kaplanan 304 L plakaların SEM tekniği ile yüzey morfojileri şekil 4.33'de verilmiştir. SEM ölçümün sonucunda,7 gün 2,0 M çözelti içerisine daldırmadan sonraki PANI-WO_3 filmleri üzerinde tuz birikintileri görülmekle birlikte yüzeyin tamamen kaplandığı ve saf PANI de görülen çukurların ve kabarmaların PANI/WO_3 kaplamada olmadığı görülmektedir. Bu da nano metal oksitin polimerik kompozit yapısının direncini arttırdığını göstermektedir. Aynı zamanda farklı WO_3 içeren nanoparçacıklı kaplamalarda ise bazı bölgelerde küre biçiminde küçük topaklanmalar görülmektedir. PANI/WO_3 SEM filminde, polimerik kompozit kaplamada, antimonun polimerik ağ yapısı içerisinde yer aldığını göstermektedir. Ayrıca yüzeydeki sodyum klorür kristalleri nedeniyle sodyum ve klorür iyonlarının piki de yer almaktadır.



Şekil 4. 32. PANI/0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü.



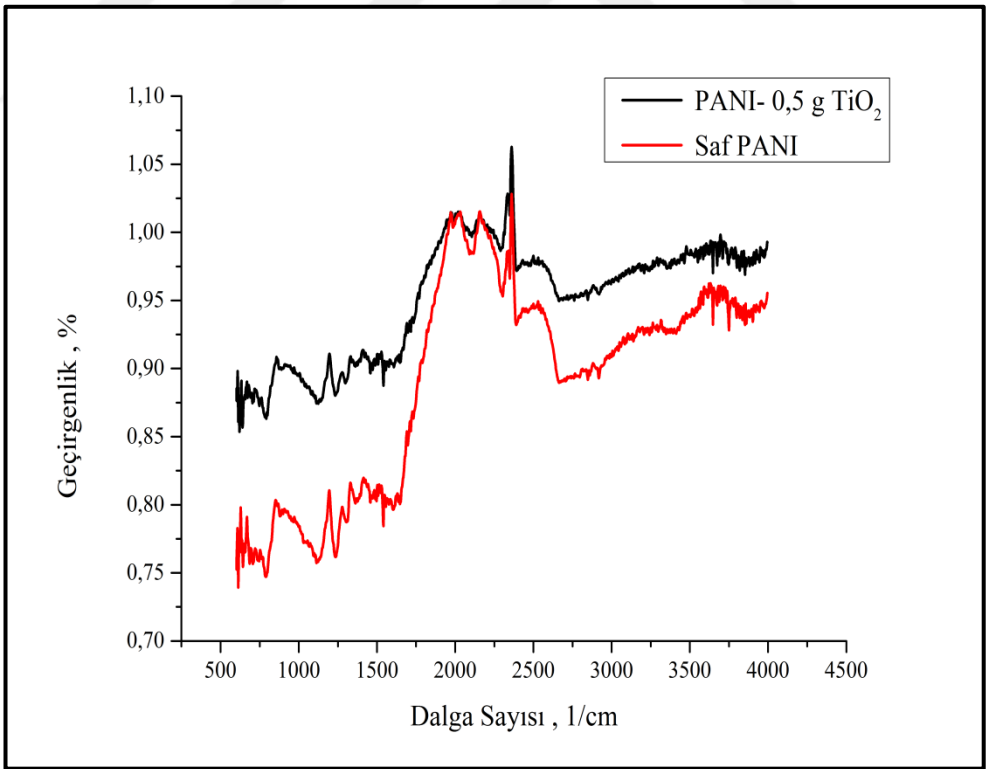
Şekil 4. 33. PANI/0,5 g nano WO_3 polimerik kompozit ile kaplandıktan 7 gün 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletildikten sonraki SEM görüntüsü

4.2.2. FT-IR (Fourer Dönüşümlü Kızılötesi) analizi

Elektrokimyasal olarak dönüşümlüvoltametri yöntemi ilesaf PANI, PANI/0,5 g TiO_2, PANI/0,5 g NiO, PANI/0,5 g Fe_2O_3, PANI/0,5 g Sb_2O_3, PANI/0,5 g WO_3 nanokompozitleri 304 L plaka üzerine sentezlenmiştir. Daha sonra etüv içerisinde 40 ^oC kurutulduktan ve oda koşullarında 1 gün bekletildikten sonra spatula ile sıyrılarak FTIR absorpsiyon spekturumuna toz halinde hazırlanmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerde (tafel polarizasyonu ve empedans ölçümleri) en fazla etkinlik göstermesi nedeniyle de 0,5 g metal oksit içeren kompozitler üzerinden karakterizasyonlar incelenmiştir.

4.2.2.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

304 L plaka üzerine elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen sentezlenen saf PANI ve PANI/ 0,5 g TiO_2 polimerik kompozitin FTIR absorpsiyon spekturumu şekil 4.36' da gösterilmiştir.



Şekil 4.34. Saf PANI ve 0,5 g TiO_2 içeren PANI/ TiO_2'in FTIR görüntüsü.

Polianilinin karakteristik absorpsiyon pikleri 3455,85; 3417,85; 3346,58; 3202,12; 2919,27; 2850,19; 2462,84; 2341,78; 2113,99; 2089,31; 1991,36; 1539,16; 1494,59;

1291,69; 1109,95; 797,06; 672,37 cm^{-1}. Buna göre PANI'nin karakteristik absorpsiyon bandlarını sıralarsak benzenoid halkalarının C=C gerilme bandı 1494 cm^{-1},N-H gerilme bandı 3455 cm^{-1}, C=N bandı 1583 cm^{-1}, C-N gerilmesi 1291 cm^{-1}, C-H bağının düzlem eğilme gerilme modu 1109 cm^{-1} C-H, C-C aromatik halka titreşimi ise 797 cm^{-1} dalga boyu belirlenmiştir [78, 79].Polimer matrisin içerisine TiO_2 ilave edilmesiyle piklerde kaymalar gözlenmiştir. Polimerik nano kompozitindeki dalga boyunda meydana gelen kaymalar Tablo 4. 3' de verilmiştir.

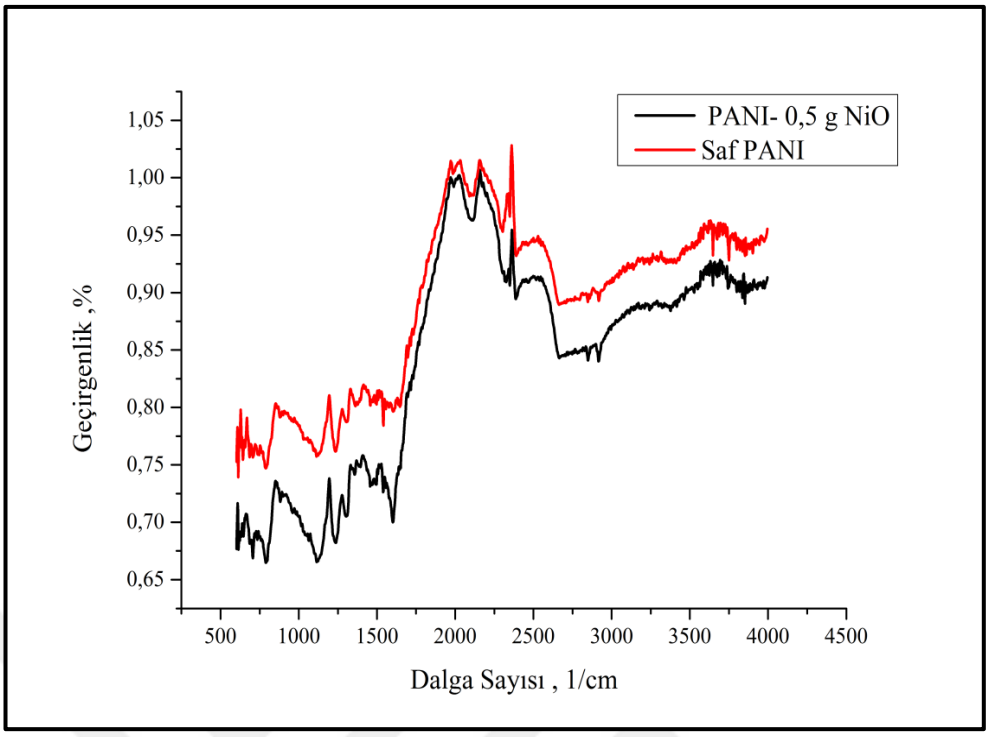
0,5 g TiO_2 içeren PANI polimerik kompozitin, benzenoidin C=C gerilme bandı 1509 $cm^{-1'}$den 1512 cm^{-1}'e, kinoid halkalarının C=N gerilme bandı 1557 $cm^{-1'}$den 1553 $cm^{-1'}$e, C-N gerilme bandı1306 $cm^{-1'}$ den 1301 cm^{-1}'e, C-C aromatik bağ 1483 cm^{-1} den 1472 cm^{-1}'e, C-H bağının düzlem içi eğilme titreşim bandı ise 1109 $cm^{-1'}$ den 1115 cm^{-1}'e kaymıştır. Buradan elde edilen sonuçlar ile polimerik matris içerisine nano TiO_2partiküllerinin yerleştiği belirlenmiştir. Saf TiO_2 için Ti – O – Ti ile ilişkili tipik bir banttır. 1000 cm^{-1}'nin altında gözlendi, yeni bir küçük bandın ortaya çıkması dikkat çekicidir, bu da TiO_2'nin katkısına atfedilebilir. [79]

Tablo 4.3. Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş saf PANI ve PANI/0,5 g TiO_2 polimerik nanokompozitlerinin FT-IR spekturum verileri.

	Benzenoidin C=C gerilme bandı (cm^{-1})	Kinoid halkalarının C=N gerilme bandı (cm^{-1})	C-N gerilme bandı (cm^{-1})	C-C Aromatik bağ (cm^{-1})	C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi	N-H gerilme modu cm-1
PANI	1509	1557	1306	1483	1109	3455
PANI 0,5 g TiO_2	1512	1553	1301	1472	1115	3495

4.2.2.2. Saf PANI ve PANI-NiO

Şekil 4.35' de 304 L plaka üzerine elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen sentezlenen saf PANI ve PANI/ 0,5 g NiO polimerik kompozitin FTIR absorpsiyon spekturumu gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Saf PANI ve 0,5 g NiO içeren PANI/ NiO'in FTIR görüntüsü.

Saf PANI spektrumunun ana PANI 'nin karakteristik absorpsiyon pikleri; benzenoid halkalarının C=C gerilme bandı 1494 cm^{-1}, kinoid halkalarının C=N gerilme bandı 1583 cm^{-1}, N-H gerilme bandı 3455 cm^{-1}, benzenoid halkaların C-N 1291 cm^{-1},C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 1109 cm^{-1} ve C-H, C-C aromatik halka modu 797 cm^{-1} dalga boylarında belirlenmiştir.[80] Bu çalışmada ise Saf PANI'ni için karakteristik pik benzenoid C=C gerilme bandı 1509 cm-1, kinoid halkalarının C=N gerilme bandı 1541 cm^{-1},C-N gerilme bandı 1306 cm^{-1} C-C bağ 1473, C-H düzlem içi eğilme bandı 1112 cm^{-1}.

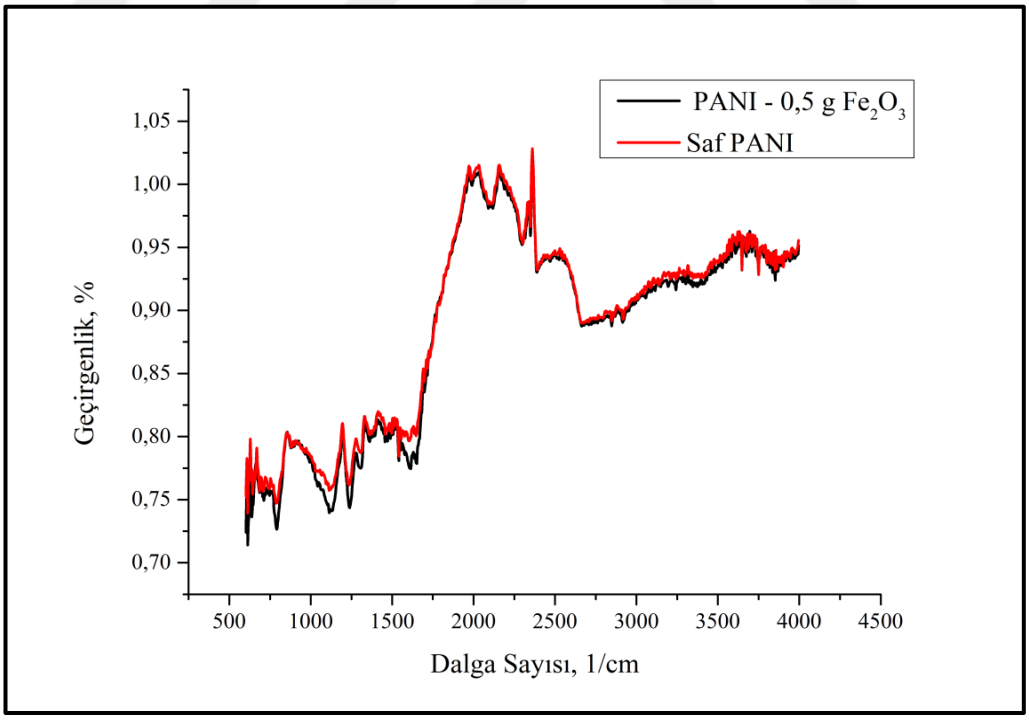
PANI/0,5 g NiO polimerik nanokompoziti de saf PANI ile neredeyse aynı karakteristik bantlar görülmektedir. PANI polimerinin ağ matrisini içerisine NiO ilave edilmesiyle etkileşimi nedeniyle hafif kaymalar görülmektedir. NiO kristal ağ yapısının eğilme titreşimine bağlı olan 780 cm^{-1} absorpsiyon piki polimerik kompozitte de görülmüştür.1000 cm^{-1}'in altındaki absorpsiyon pikleri Ni-O-H ve metal oksijen Ni-O titreşim bantlarına karşılık gelmektedir [81]. Sonuç olarak PANI polimerik ağ yapısı içerisine NiO partikülleri gözlenmiştir.

Tablo 4.4 Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş saf PANI ve PANI/0,5 g NiO polimerik nanokompozitlerinin FT-IR spekturum verileri.

	Benzenoidin C=C gerilme bandı (cm^{-1})	Kinoid halkalarının C=N gerilme bandı (cm^{-1})	C-N gerilme bandı (cm^{-1})	C-C Aromatik bağ (cm^{-1})	C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi	N-H gerilme modu cm^{-1}
PANI	1509	1541	1306	1473	1112	3455
PANI 0,5g NiO	1532	1562	1305	1490	1124	3435

4.2.2.3. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

Şekil 4.36'de elektrokimyasal metot kullanılarak elde edilen saf PANI ve PANI/ 0,5 g Fe_2O_3 polimerik nanokompozitinin FTIR spekturumundaki absorpsiyon pik bantlarını göstermektedir. Tablo 4.5' de ise polimerik nanokompozitlerin FTIR spektrum değerleri sunulmuştur.



Şekil 4.36. Saf PANI ve 0,5 g Fe_2O_3 içeren PANI/ Fe_2O_3'in FTIR görüntüsü.

Saf PANI spektrumunun ana karakteristik bantları 3544, ,2980, 1919, 1833, 1741, 1650, 1557, 1509, 1483,1386, 1306, 1115, 798, 583 ve 515 cm-1. PANI 'nin

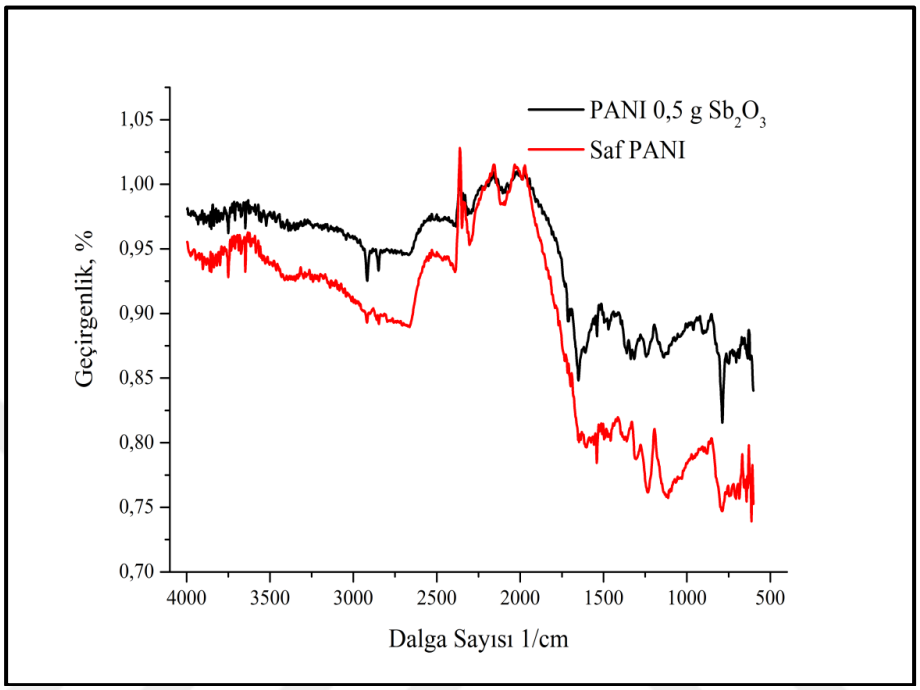
karakteristik absorpsiyon pikleri; benzenoid halkalarının C=C gerilme bandı 1494 cm^{-1}, kinoid halkalarının C=N gerilme bandı 1583 cm^{-1}, N-H gerilme bandı 3455 cm^{1}, benzenoid halkaların C-N 1291 cm^{-1},C-H bağının düzlem eğilme titreşimi 1109 cm^{-1} ve C-H, C-C aromatik halka modu 797 cm^{-1} dalga boylarında belirlenmiştir. Bu çalışmada ise Saf PANI'nı için karakteristik pik benzenoid C=C gerilme bandı 1509 cm^{-1}, kinoid halkalarının C=N gerilme bandı 1541 cm-1,C-N gerilme bandı 1306 cm^{-1} C-C aromatik bağ 1473, C-H düzlem içi eğilme bandı 1112 cm^{-1} ve C-C aromatik halka modu ise 767 cm^{-1} gözlenmiştir. Fe_2O_3 metal oksit ilavesi ile C=C, C=N, C-N, C-C için bantlar 1506 cm^{-1}, 1542 cm^{-1} 1310, 11471 cm^{-1} 1114 cm^{-1}olduğu görülmüştür.Fe_2O_3 ilave si ile pik kaymaları gözlenmiştir. Fe_2O_3 'ün FT-IR spekturumunda, 600-700 arasında gerilme bandı Fe-O gerilme moduna aittir.[82] Piklerde görülen kaymalar PANI ve Fe_2O_3 arasındaki etkileşimden kaynaklandığını, elektropolimerizasyon metot ile elde edilen PANI polimerik nano kompozitinin içerisine Fe_2O_3 matris içerisine dâhil edildiği söylenebilir.

Tablo 4.5. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik verileri.

	Benzenoidin C=C gerilme bandı (cm^{-1})	Kinoid halkalarının C=N gerilme bandı (cm^{-1})	C-N gerilme bandı (cm^{-1})	C-C Aromatik bağ (cm^{-1})	C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi	N-H gerilme modu cm^{-1}
PANI	1509	1541	1306	1473	1112	3455
PANI 0.5g Fe_2O_3	1506	1542	1310	1471	1114	3438

4.2.2.4. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

Şekil 4.37 ‘da FT-IR tekniği ile karakterize edilmiş saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin spektrum piklerin verilmiştir.



Şekil 4.37. Saf PANI ve 0,5 g Sb_2O_3 içeren PANI/Sb_2O_3’in FTIR görüntüsü.

Saf PANI spektrumundaki karakteristik bantlar; C=C gerilme modu 1509 cm^{-1}, kinoid halkalarının C=N gerilme modu 1541 cm^{-1}, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}, C-N gerilme bandı 1306 cm^{-1},C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi 1112 cm^{-1}, C-C aromatik halka modu 1473 cm^{-1} dalga boyları belirlenmiştir.Sb_2O_3 ilavesi ile pik aralıklarında kaymalar gözlenmiştir. Meydana gelen hafif kaymalar tablo 6 ‘da verilmiştir. PANI/0,5 gr Sb_2O_3 polimerik kompozitin pikleri; C=C gerilme modu 1509 cm^{-1} ‘den 1506 cm^{-1}, kinoid halkalarının C=N gerilme modu 1541 cm^{-1}’den 1535 cm^{-1}’e, N-H gerilme modu 3368 cm^{-1}’den 3368 cm^{-1}’e, C-N gerilme bandı 1306 cm^{-1} ‘den 1315 cm^{-1}’e,C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi 1112 cm^{-1}’den 1074 cm^{-1} ‘e, C-C aromatik halka modu 1473 cm^{-1}’den 1454 cm^{-1} ‘e kayma olduğu görülmüştür.Sb_2O_3 germe titreşimini gösteren 650 cm^{-1} bir pik daha mevcuttur bu metal oksit varlığı göstermektedir. Sonuçlardan yola çıkılarak polimer matris ağ yapısının içerine Sb_2O_3 nano partiküllerini yerleştiği görülmektedir.

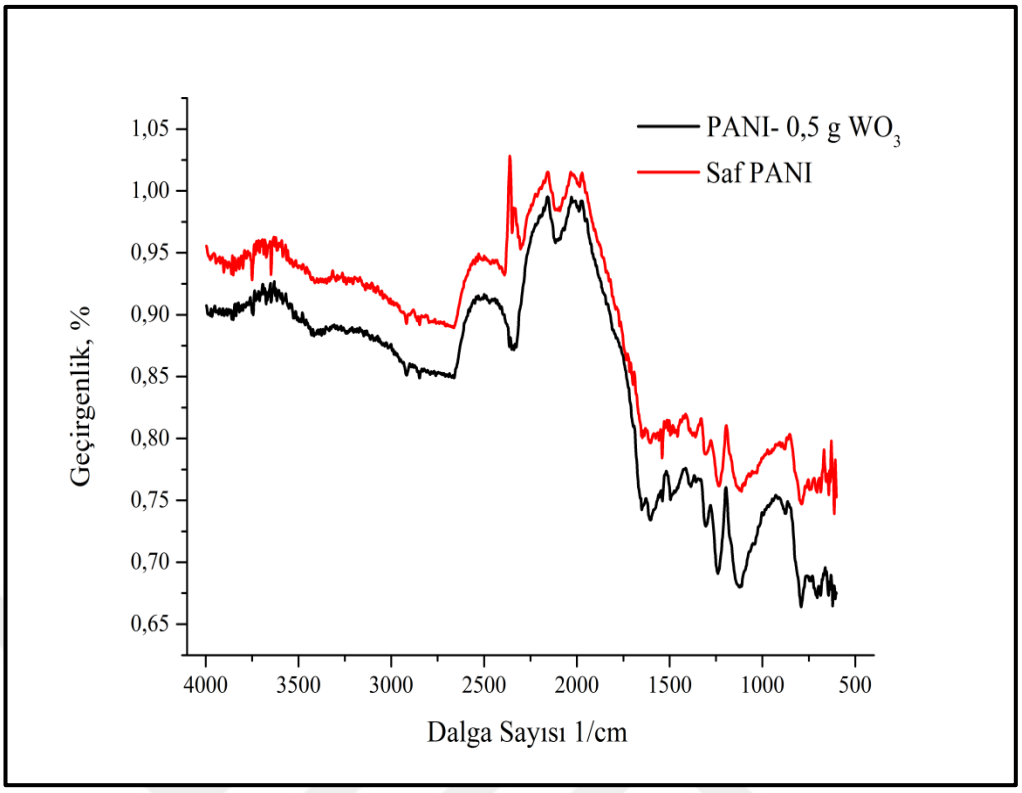
Tablo 4.6. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik verileri.

	Benzenoidin C=C gerilme bandı (cm^{-1})	Kinoid halkalarının C=N gerilme bandı (cm^{-1})	C-N gerilme bandı (cm^{-1})	C-C Aromatik bağ (cm^{-1})	C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi	N-H gerilme modu cm^{-1}
PANI	1509	1541	1306	1473	1112	3455
PANI 0.5g Sb_2O_3	1506	1535	1315	1454	1074	3368

4.2.2.5. Saf PANI ve PANI-WO_3

Şekil 4.38' de elektropolimerizasyon ile elde edilen toz halindeki saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerin FT-IR spektrumundaki absorpsiyon pik noktalarını göstermektedir. Tablo 4. 7' de ise saf PANI ve PANI/0,5 g WO_3 polimerik kompozit FTIR spektrumun değerleri sunulmuştur.

PANI polimerik ağ yapısının içerisine WO_3 metal oksit parçaçıklarının eklenmesine bağlı olarak, Saf PANI'nin C=C gerilme modu 1509 cm^{-1}, kinoid halkalarının C=N gerilme modu 1541 cm^{-1}, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}, C-N gerilme bandı 1306 cm^{-1},C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi 1112 cm^{-1}, C-C aromatik halka modu 1473 cm^{-1} belirlenen dalga boyları değişimler gözlenmiştir. Örneğin, WO_3 nanoparçaçık ilavesi ile polimerik kompozitin pikleri; C=C gerilme modu 1509 cm^{-1} 'den 1492 cm^{-1}, kinoid halkalarının C=N gerilme modu 1541 cm^{-1}'den 1537 cm^{-1}'e, N-H gerilme modu 3455 cm^{-1}'den 3468 cm^{-1}'e, C-N gerilme bandı 1306 cm^{-1} 'den 1340 cm^{-1}'e,C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi 1112 cm^{-1}'den 1093 cm^{-1} 'e, C-C aromatik halka modu 1473 cm^{-1}'den 1452 cm^{-1} 'e kayma olduğu görülmüştür. Ayrıca 800cm^{-2} görülen pik O-W-O bağına aittir [83, 84].Absorpsiyon bantları kıyaslandığı zaman piklerde görülen kaymalar polianilin ile metal oksit parçacığı arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklandığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.38. Saf PANI ve 0,5 g WO_3 içerenPANI/ WO_3'in FTIR görüntüsü.

Tablo 4.7. Saf PANI ve PANI-WO_3 polimerik nanokompozitlerinin FTIR spektrumundaki pik verileri.

	Benzenoidin C=C gerilme bandı (cm^{-1})	Kinoid halkalarının C=N gerilme bandı (cm^{-1})	C-N gerilme bandı (cm^{-1})	C-C Aromatik bağ (cm^{-1})	C-H bağının düzlem içi eğilme titreşimi	N-H gerilme modu
PANI	1509	1541	1306	1473	1112	3455
PANI 0.5g WO_3	1492	1537	1240	1452	1093	3458

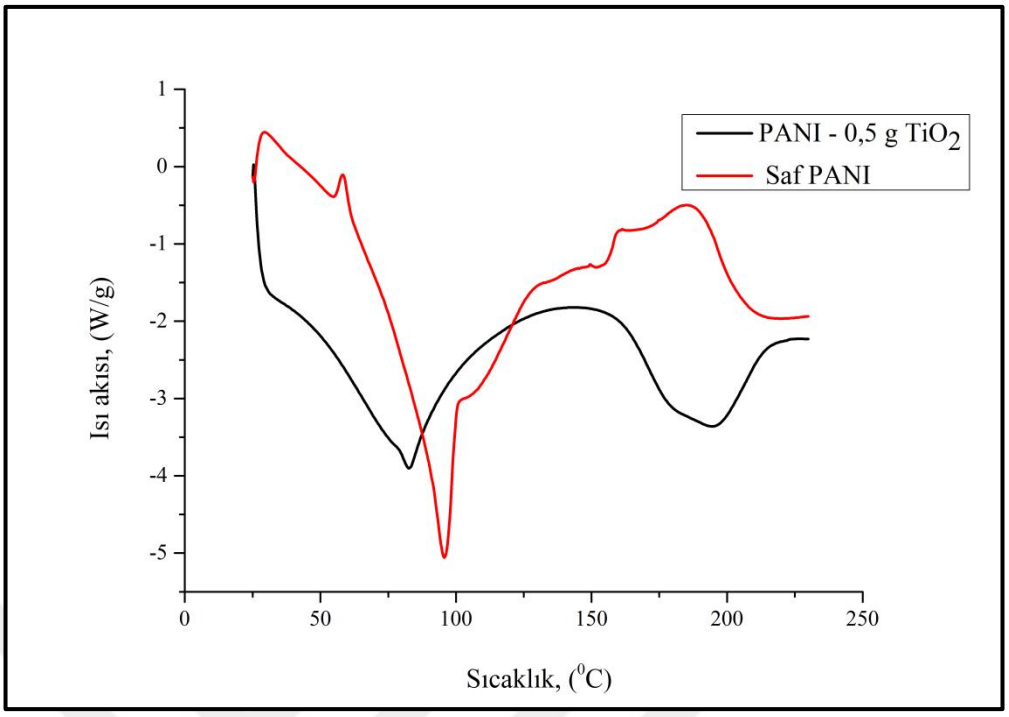
4.2.3. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC)

20-230° C aralığında 20 dk süreyle ısıtma hızları azot atmosferi altında diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) analizi saf PANI, PANI/0,5 g TiO_2, PANI/0,5 g NiO, PANI/0,5 g Fe_2O_3, PANI/0,5 g Sb_2O_3, PANI/0,5 g WO_3 nanokompozitleri için gerçekleştirilmiş şekil 4.39'dan şekil 4.43'e kadar gösterilmiştir.

4.2.3.1. Saf PANI ve PANI-TiO_2

20-230°C aralığın da 20 dk $N_{2(g)}$ (azot) atmosferinde diferansiyel tarama kalorimetresi analizi, saf PANI vePANI-0,5 g TiO_2 nanokompozitler şekil 4.39'da verilmiştir. Şekil 4.39'daki eğride saf PANI için iki aşamalı ısıl bozulma olduğu görülmektedir. PANI (saf emeraldin formu) örneği için bir endotermik pik, 158 °C'de gözlemlenmiştir). Bu sıcaklık, numunede bulunan su ve uçucu madde buharlaşması ile ilgilidir. Ekzotermik pik malzemenin bozunma başlangıcını temsil eder. Benzer sıcaklık değerleri literatür ile ilişkilendirilmiştir [85].

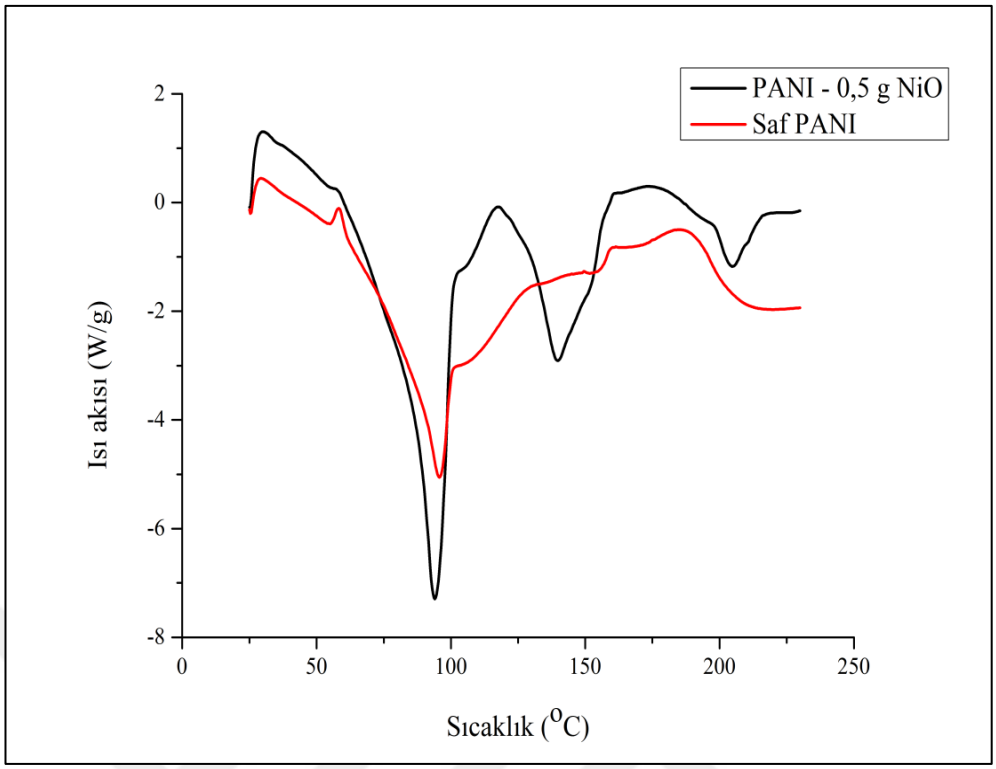
Saf PANI'nin 90-100°C endotermik pik 170-200°C ekzotermik pik görülmektedir. Yaklaşık olarak 95°C olan endotermik pik polimer yapısında bulunan suyun buharlaşarak yapıdan ayrılması ile ilgilidir [86]. Diğer endotermik pik ise, verilen ısı ile polianilin yapısında meydana gelen kısmi bir bozunma ile ilgilidir [87]. PANI/0,5 g TiO_2 kompozitinin DSC eğrisinde saf PANI 'nin DSC eğrisinde olduğu gibi 80-100^oC de polimerin yapısında yer alan suyun buharlaşması ile ilişkilendirilen bir endotermik pik görülmektedir. Ayrıca her iki eğride 150-210^oC arasında polimerik yapının bozulması nedeniyle oluştuğu düşünülen ikinci bir ekzotermik pik görülmektedir.TiO_2 ilavesi ile saf PANI de gözlenen endotermik pik zayıf tutunan suyun daha kolay buharlaştığını gösterir. Ekzotermik pik te ise (150-210^oC) kaymanın nedeni ise kristalleşme ile ilişkili olabilir veya çapraz bağlama reaksiyonundan kaynaklanmış olabilir. Polimerde nem çıkışının (zayıf bağlı su) 100^oC 'den düşük sıcaklıklara kayması, polimer ve metal oksit arasındaki zayıf hidrojen bağından kaynaklanır [88].



Şekil 4.39. Saf PANI ve nano TiO_2 içeren PANI / 0,5 g TiO_2 polimerikkompozitinin DSC eğrileri.

4.2.3.2. Saf PANI ve PANI-NiO

Elektrokimyasal olarak elde edilen toz haldeki saf PANI vePANI-0,5 g NiO polimerik nanokompozitlerin diferansiyel tarama kalorimetresi analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 4.40 'daki eğride saf PANI için iki aşamalı ısıl bozunma olduğu göstermektedir. Saf PANI'nın 90-100°C endotermik pik 170-200°C ekzotermik pik görülmektedir. Yaklaşık olarak 95°C olan endotermik pik polimer yapısında bulunan suyun buharlaşarak yapıdan ayrılması ile ilgilidir [86]. Ayrıca TiO_2 ile hazırlanan nano kompozitlere göre daha yüksek termal sıcaklıklar da gözlenmiştir. Bu sonuç, daha düşük nem çıkışını destekler. Diğer endotermik pik ise, verilen ısı ile polianilin yapısında meydana gelen kısmi bir bozulma ile ilgilidir. NiO metal nano oksit ilavesi ile 90-100°C endotermik pik görülmektedir.200-250°C görülen endotermik pik ise düşük kütleli organik kalıntıları göstermektedir [89].

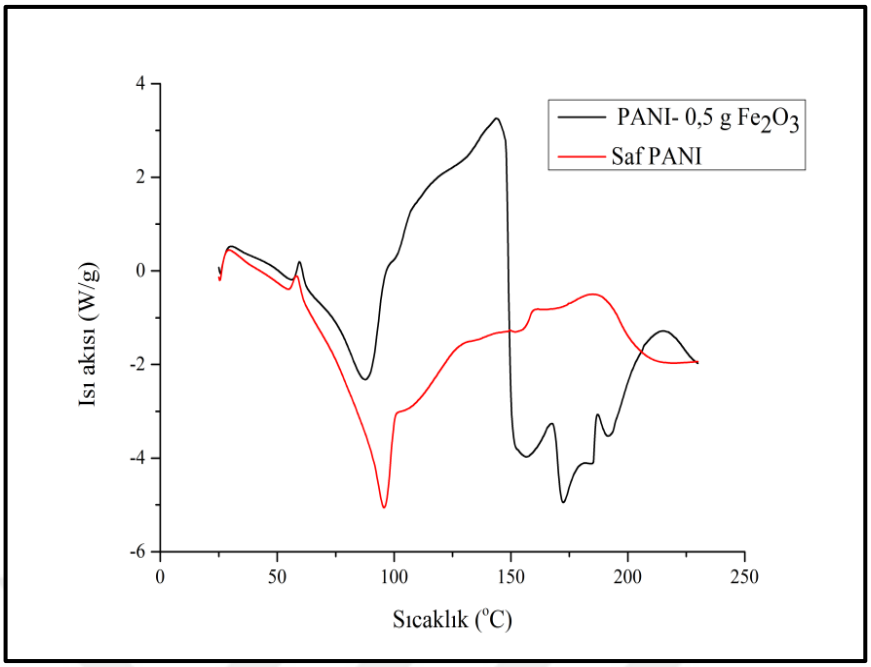


Şekil 4.40. Saf PANI ve nano NiO içeren PANI/ 0,5 g NiO polimerik kompozitinin DSC eğrileri.

4.2.3.3. Saf PANI ve PANI-Fe_2O_3

Şekil 4.41 'de verilen saf PANI ve 0,5 g Fe_2O_3 nanopartiküllü içeren polianilin nanokompozitinin DSC eğrilerini gösterilmektedir.

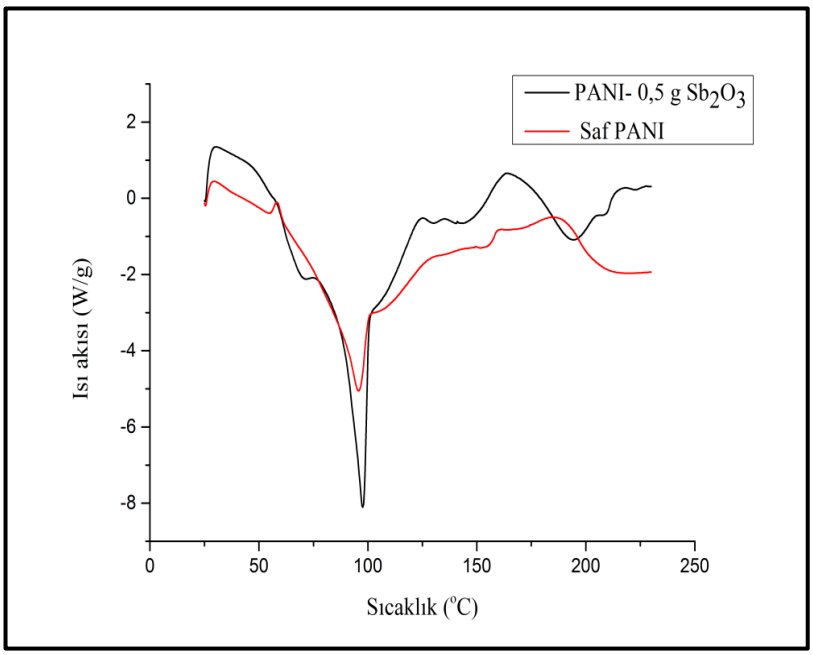
Saf PANI'nin 90-100°C endotermik pik 170-200°C ekzotermik pik görülmektedir. Yaklaşık olarak 95°C olan endotermik pik polimer yapısında bulunan suyun buharlaşarak yapıdan ayrılması ile ilgilidir [86].Diğer endotermik pik ise, verilen ısı ile polianilin yapısında meydana gelen kısmi bir bozunma ile ilgilidir[87].PANI/ 0,5 g Fe_2O_3 95-100 °C aralığında endotermik piki görülmüştür. 150-200 ^oC de geniş bir endotermik pik görülmektedir, bu pik organik moleküllerin bozunmasıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.41.Saf PANI ve nano Fe_2O_3 içeren PANI/ 0,5 g Fe_2O_3 polimerik kompozitinin DSC eğrileri.

4.2.3.4. Saf PANI ve PANI-Sb_2O_3

Saf PANI ve PANI-0,5 g Sb_2O_3 nanokompozit arasındaki termal özellik diferansiyel tarama kalorimetresi çalışması ile araştırılmış şekil 4.42'de sunulmuştur.

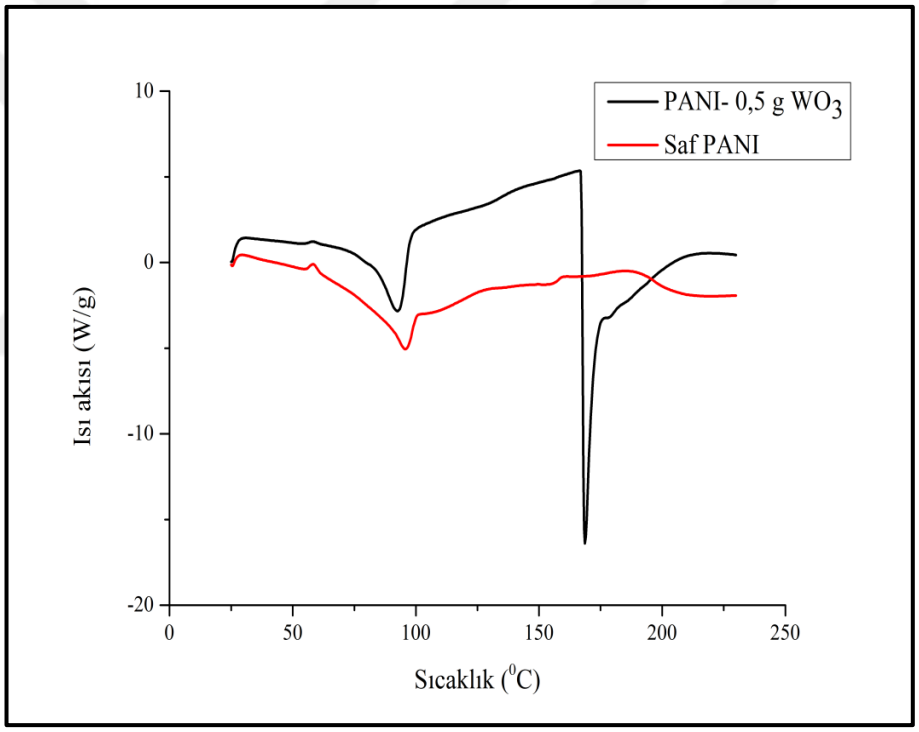


Şekil 4.42. Saf PANI ve nano Sb_2O_3 içeren PANI/ 0,5 g Sb_2O_3polimerik kompozitinin DSC eğrileri.

Saf PANI'nin 90-100°C endotermik pik 170-200°C ekzotermik pik görülmektedir. Yaklaşık olarak 95°C olan endotermik pik polimer yapısında bulunan suyun buharlaşarak yapıdan ayrılması ile ilgilidir [86]. Diğer endotermik pik ise, verilen ısı ile polianilin yapısında meydana gelen kısmi bir bozunma ile ilgilidir [87]. PANI/ 0,5 g Sb_2O_3 95-100 °C aralığında endotermik piki görülmüştür. 200 ^oC de görülen endotermik pik organik moleküllerin bozunmasıyla ilişkilendirilmiştir.

4.2.3.5. Saf PANI ve PANI-WO_3

Şekil 4.43'de saf PANI ve PANI- 0,5 g WO_3 polimerik kompozitin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.43. Saf PANI ve nano WO_3 içeren PANI/ 0,5 g WO_3 polimerikkompozitinin DSC eğrileri.

Saf PANI'nin 90-100°C endotermik pik 170-200°C ekzotermik pik görülmektedir. Yaklaşık olarak 95°C olan endotermik pik polimer yapısında bulunan suyun buharlaşarak yapıdan ayrılması ile ilgilidir [86]. Diğer endotermik pik ise, verilen ısı ile polianilin yapısında meydana gelen kısmi bir bozunma ile ilgilidir [87]. PANI/ 0,5 g WO_3 95-100 °C aralığında endotermik piki görülmüştür. 175 ^oC de görülen endotermik pik organik moleküllerin bozunmasıyla ilişkilendirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 0,5 M okzalik asit ve 0,2 M anilin içeren elektrolit çözeltisi içerisine farklı miktarlardaki (0,1 0,3 ve 0,5 g) TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3 inorganik nano metal oksit içeren ve içermeyen ortamlarda dönüşümlü voltametri yöntemi ile , -0,5 - + 1,8 V potansiyel aralığında 15 tarama sonucu 304 L çelik elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak polimerik kompozit(PANI, PANI/nanometal oksit) kaplama yapılmıştır. Elde edilen kaplamanın karakterizasyon analizlerinde nanometal oksitlerin polimerik ağ yapısına yerleştiği belirlenmiştir. Saf PANI ve PANI – nanometal oksit (TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3) kompozitlerin farklı miktardaki (0,1 0,3 ve 0,5 g) korozyon davranışları 2,0 M sodyum klorür çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanmış olan 304L çeliğin klorür içeren çözeltilerdeki korozyona karşı dayanıklılığı, tafel polarizasyon, empedans spektroskopi (EIS) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Polianilin iletken yapılı bir polimerdir. İletken polimerlerinde kaplamalarda korozyon inhibisyon özelliği artırdığı birçok çalışmada ortaya konulmuştur [6, 8]. İletken polimerler tek başına korozyon korunmasında etkili olmakla birlikte, yapılan çalışmalar iletken polimerlerin mekanik, ısısal, fiziksel ve elektriksel özelliğini geliştiren polimerik nanokompozit eldesi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu çalışma içerisinde ise PANI'nin elektrokimyasal korozyon davranışını geliştirmek için PANI'nin polimerik ağ yapısı içerisine farklı oranlarda metal nano oksit ilave edilmiştir. Polimerik nano kompozitlerin korozyon davranışları 2,0 M NaCl çözeltisi içinde304 L çeliğin elektrokimyasal empedans ölçümü Nyquist ve Bode eğrilerindeki empedansın frekans ile değişimi incelendiğinde PANI'nin polimerik ağ yapısındaki nanopartiküllerinin miktarı arttıkça polarizasyon direncinin de arttığı görülmektedir. Tafel polarizasyon ölçümlerinde saf PANI'nin nanometal oksit içeren polimerik kompozitlere kıyasla korozyon direncinin daha az olduğunu ve özellikle polianilin polimerik ağ tabakası içerisine farklı oranlarda ilave edilen nano metal oksitlerin madde miktarı artıkça anodik korumanın etkin olduğu bu durum ise polianilin metal nano oksit polimerik kompozitin 304 L çelik yüzeyi üzerinde bariyer

etkisi yaratarak, anodik metal çözünürlüğünü önlediği ve çeliğin yüzey direncinde iyileşme olduğu gözlenmiştir. Korozyon ölçümlerinde tafel polarizasyon ve empedans ölçümleri sonucunda da 0,5 g nano TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3 oksitlerin daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Daha sonra elektrokimyasal sonuçlar doğrultusunda metal yüzeyine kaplanan polimerik kompozitlerin yapı karakterizasyonları 0,5 g nanometal oksit içeren polimerik kompozitler üzerinden incelenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon ile sentezlenen nanokompozitlerin yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları ve termal davranışları ise diferensiyel tarama kalorimetrisi (DSC) analizleriyle karakterize edilmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumunda PANI matriksinde nano metal oksit partiküllerinvarlığı ve polianilin varlığını teyit ettiği gösterilmiştir. Ağ yapısı içerisine metal oksitlerin girmesi ile absorbans bantlarında değişimler olduğu görülmüştür. Ayrıca saf PANI ve PANI-nano metal oksit polimerik kompozit kaplamalardaki polianilin ağ yapısı içerisine TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3 nano partiküllerin aglomerasyon olmadan dağılımını için yüzey morfolojisini SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. Kaplamanın zamana bağlı etkisi için ise kaplanmış çelik plakaların 7 gün içerisinde 2,0 M NaCl çözeltisinde bekletilerek SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Burada korozyon inhibisyonun çoğunlukla metal oksit parçacıkları üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. DSC verilerinde ise polianilin matris örgüsü içerisine ilave edilen metal oksit parçacıkların saf PANI'ye göre termal kararlılığın da artış gözlenmiştir.

Çalışmasonunda sanayide tercih edilen 304 L çeliğin korozyonunu önlemede nanometal oksit içeren PANI'nin metal oksit içermeyen PANI ye göre daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir. Polimerik kaplamada nanometal oksit miktarı arttıkça 0,5 g nano metaloksit (TiO_2, NiO, Fe_2O_3, Sb_2O_3, WO_3) içeren polimerik kompozitin metal yüzeyi üzerinde diğerlerine kıyasla daha etkili olduğu belirlenmiştir. C Aynı zamanda, NiO, Fe_2O_3, TiO_2 gibi metal oksit nano-tanecikleri içeren kaplamalar metal alt-tabaka yüzeyi üzerinde düzgün pasif tabaka oluşturarak, PANI' nin metal yüzeyine daha düzgün dağılımını sağlayarak yüzeydeki tutunma dayanımını arttırmakta, böylece korozyon korumada etkili olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Erbil M., *Korozyon*, Korozyon Derneği, Ankara, 2012.

[2] Erbil M., Tüken T., Yalçınkaya S., Yazıcı B., İletken Polimerler Yardımıyla Korozyonun Önlenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010, 01130.

[3] Mostafaei A., Zolriasatein A., Synthesis and Characterization of Contucting Polyaniline Nanocomposites Containing ZnO Nanorods, Progress in Natural Science: Metarials International, **22**(4) , 273-280, 2012.

[4] Tiltil F., Düşük Kabonlu Çeliğin Çevresi ZnFe/Polianilin İletken Polimer ile Kaplanması ve Kaplamanın Çeliğin Korozyon Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2011, 301067.

[5] Altuntaş E., Polirodaninin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Davranışlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008, 178112.

[6] Topkaya E., Polianilinin Nanoparçacıklar (TiO_2, Ag, Zn) ile Nanokompozit Film Oluşumu ve Korozyon Önleme Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2014, 360735.

[7] Kumar D., Sharma R.C., Advances in Conducting Polymers, *European Polymer Journel*, 1998, 34,1053-1060.

[8] Geniès E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintavis C., Polyaniline: A Historical Survey, *Synthetic Metals*, 1990, **2**(36), 139-182.

[9] Popovic M.M. , Grgur B.N., Kovic,-Stankovic V.B., Corrosion Studies on Electrochemically Deposited Pani and PANI/Epoxy Coatings on Mild Steel ın Acid Sulfate Solution, *Progress in Organic Coatings*, 2005, 52, 359-365.

[10] Ashassi-Sorkhabi H., Es,haghi M. , Corrosion Protection of Mild Steel by Nano-Colloidal Polyaniline/Nanodiamond Composite Coating ın NaCl Solution, *J.Coat.Technol.Res*, **3**(11), 371-380, 2014.

[11] Wang J., Torardi C.C., Duch M., Polyaniline-Related Ion-Barrier Anticorrosion Coatings II. Protection Behavior Of Polyaniline, Cationic and Bipolar Films, *Synthetic Metals*, 2007, 157,851-858.

[12] Yanardağ T., Çinko ve Alaşımlarının Korozyonunun İnorganik ve Organik Maddelerle Önlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 300878.

[13] Hüneri. S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Ankara, 1998.

[14] Topkaya, E., Polianilinin Nanoparçacıklar (TiO_2, Ag, Zn) İle Nanokompozit Film Oluşumu ve Korozyon Önleme Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ, 2014, 3733989.

[15] Shaw, B. A., Kelly, G. R.,What is Corrosion?, The Electrochemical Society Interface, Spring, 2006.

[16] Çakır A.F., Türk Ekonomisinde Korozyon Kaybının Boyutları ve İrdelenmeler, VII.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Ankara, Türkiye,1993.

[17] Weast, R. C, Handbook of Chemistry and Physics, 53rd ed., Chemical Rubber, Cleveland 1972.

[18] Akkum V., Galvanik Anotla Yapılan Katodik Koruma Uygulamalarında Anot Verimliliğinin Belirlenmesi ve Ölçülmesi,Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana, 2006, 183733.

[19] Roberge, R. P., Corrosion Engineering, Principles and Practise, DOI: 10.1036/0071482431, 0-07-148243-1

[20] Doğan G., Atmosferik Korozyonun Metal Yapı Malzemelerine Etkisi Üzerine Deneysel Bir Çalışma ve Yapay Sinir Ağı ile Korozyon Hızı Tahmini, Yüksek Lisans Tezi,Anadolu Ünversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006, 181550.

[21] Doğru M.B., Alüminyum ve Alüminyum/Bakır'ın İletken Polimerler ile Kaplanması, Kaplamanın Etkisinin Belirlenmesi ve Önlenmesi,Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2012, 318476.

[22] Frankel, G. S., Pitting Corrosion of Metals : A Review of the Critical Factors, *J. Electrochem. Soc.* 1998, **6** (145), 2186-2198.

[23] Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Arrabal, R., Matykina, E., Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels – Combining Effects of Mn and Mo Additions, Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Química, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain, April 2008.

[24] Schwenk, W., Theory of Stainless Steel Pitting, Second International Congress on Metalic Corrosion, New York, March, 11-15, 1963.

[25] Erbil M., *Korozyon Ders Notları*, Çukurova Üniversitesi, Adana, 1984.

[26] Antonijevic, M., M., Petrovic, M. B., Copper Corrosion Inhibitors. A review, *International Journal of Electrochemical Science*, 3, 1-28,2008

[27] Corrosion Types and Prevention, https://www.gibsonstainless.com/index.html, (Ziyaret Tarihi: 30 Aralık 2016)

[28] Types of Corrosion, https://www.merinox.nl/en/technical/types_of_corrosion/, (Ziyaret Tarihi: 15 Ocak 2017) .

[29] Burstein G.T., Sasaki K., Effect of Impact Angle on the Slurry Erosion–Corrosion of L 304 stainless Steel, Wear, 2000, 240, 80–94.

[30] Neville A., Hodgkiess T., Dallas J.T., A Study of the Erosion-Corrosion Behaviour of Engineering Steels for Marine Pumping Applications, Wear, 1995, 186-187 497-507.

[31] MEB, (2000), Metal Meslek Bilgisi, 2. Basım, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, ISBN 975-11-1008-4.

[32] Baylan O., Endüstride Karşılaşılan Korozyon Türleri, Metal ve Kaynak Teknolojileri, http://www.metaluzmani.com/ (ziyaret tarihi: 14 Ocak 2017)

[33] Çiçek V., Al-Numan B., *Korozyon Kimyası*, SÜRAT Üniversite Yayınları, İstanbul, 2012

[34] Lorenz W.J., Mansfeld F., Determination of Corrosion Rates By Electrochemical Dc And Ac Methods, Corrosion Science,1981, **21** (9), 647-672.

[35] Broomfield, J. P., Corrosion of Steel in Concrete, 2nd Edition, ISBN10: 0–415–33404–7, New York , June, 1974.

[36] Prof.Dr. Üneri S., *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derneği, Ankara,1998

[37] Stern, M., Geary, A. L., Electro Chemical Polarization, Metals Research Laboratory, Electro Metallurgical Company, A Division of Union Carbide and Carbon Corporation, Niagara Falls, New York, January, 1957.

[38] Leroy, R. L., The Range of the Linear Polarization Method for Measurement of Corrosion Rates, (**7**) 29, 1973.

[39] Popov B. N., Basics of Corrosion Measurements, University of South Carolina, 301, Main Street, Department of Chemical Engineering, Swearingen Engineering Center, Columbia, 2015.

[40] Stern M., A Method For Determinig Corrosion Rates From Linear Polarization Data,Vol. 14, December, 1958.

[41] Yalçınkaya S., Poli(pirol-ko-o-toluidin)'in Elektrokimyasal Sentezi Karakterizasyonu ve Demirli Malzemeler Üzerinde Korozyon Performansının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008, 244109.

[42] Mansfeld F., Tafel Slopes and Corrosion Rates Obtained in the Pre-Tafel Region of Polarization Curves, *Corrosion Science*, 2005, **47**, 3178–3186.

[43] Akgül F.S., Alternatif Akım İmpedans Tekniğinde Uygulanan Farklı Genliklerin İmpedans Parametreleri Üzerinde Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011, 287148.

[44] Erbil M., Tüken T., Yalçınkaya S., Yazıcı B., İletken Polimerler Yardımıyla Korozyonun Önlenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana, 01130.

[45] Stratmann, M., Feser, R., Leng, A., Corrosıon Protection by Organic Films, Max- Planck- Instutit Für Eisenforschung, Dusseldorf, Germany, (S/9) 39, 1207-1214, 1994.

[46] Grundmeier G., Schmidt W., Stratmann M., Corrosion Protection by Organic Coatings: Electrochemical Mechanism and Novel Methods of Investigation, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, 2515–2533.

[47] Li P., Tan T.C., Lee J.Y., Corrosion Protection of Mild Steel by Electroactive Polyaniline Coatings, *Synthetic Metals*, 1997, 88, 237–242.

[48] T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, MEGEP (Meslek Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Korozyon ve Katodik Koruma, Ankara, 2009

[49] Arı N., Elektrokimyasal Polarizasyon yoluyla Yumuşak Çelik yüzeyinde Biriktirilen Polianilinin Korozyon Özelliklerinin Farkli Kaplama Parametrelerine Göre İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018, 233742.

[50] Shen G.X., Chen Y.C., Lin C.J., Corrosion Protection of 316 L Stainless Steel by a TiO2 Nanoparticle Coating Prepared by Sol–gel Method, Thin Solid Films, 2005, (**1-2**) 489.

[51] Trisimpis A., Kartsonakis I., Danilidis I., Liatsi P., Kordas G., Synthesis of Conductive Polymeric Composite Coatings for Corrosion Protection Applications , *Progree in Organic Coatings*, 2010, 97, 389-397

[52] Saçak M., *Polimer Kimyası,* 423-441, Gazi Kitabevi, 2004.

[53] Kılıç N., Polianilin-Polifosfazen İletken Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2015, 405418.

[55] Biallozor S., Kupniewska A., Wallace G.G., Condunting Polymers Electrodeposited on Active Metal, *Synthetic Metals*, 2005, 155, 443-449

[56] Runge F.F., Ueber Einige Produkte Der Steinkohlendestillation on Some Products of Coal Distillation, Annalen der Physik und Chemie, 1834,107, 65.

[57] Fritzsche J., Ueber das Anilin, Ein Neues Zersetzungsproduct Des Indigo, *Journal fur praktische Chemie*, 1840,20, 454.

[58] Fritzsche J., Vorläufige Notiz Über Einige Neue Körper Aus Der Indigoreihe, *Journal fur Praktische Chemie*, 1843, 28, 202.

[59] Letheby H., On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline, *Journal of the Chemical Society*, 1862, 15, 161-163.

[60] Noelting E., Scientific and Industrial History of Aniline Black, 1141002167, Matheson& Co,1889.

[61] Green A. G., Woodhead A. E., Aniline-black and allied compounds. Part I", *Journal of the Chemical Society Transactions*, 1910, 97, 2388-2403.

[62] Cowie J. M. G., Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd Edition, Chapman and Hall, 1991.

[63] Willstatter R., Moore C. W.,Über Anilinschwarz. I" Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1907 40, 2665-2689.

[64] Jozefowicz M., Yu L. T., Perichon J., Buvet R., Propriétés Nouvelles des Polymères Semiconducteurs, *Journal of Polymer Science Part C*, 1969, 22, 1187-1195.

[65] Mac Diarmid A. G., Chiang J. C., Halpern M., Huang W. S., Mu S. L., Somasiri N. L. D.,Wu W., Yaniger S. I., Polyaniline-interconversion of Metallic and Insulating Forms, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1985, 121, 173-180.

[66] MacDiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F., Epstein A. J., Polyaniline: Anew Concept in Conducting Polymers, *Synthetic Metals*, 1987, 18, 285-290.

[67] Travers J. P., Chroboczek J., Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Syed A., Genies E. M., Tsintavis C., Transport and Magnetic-Resonance Studies of Polyaniline, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985, 121, 195.

[68] Cao Y., Andreatta A., Heeger A. J., Smith P., Influence of Chemical Polymerization on the Properties of Polyaniline, *Polymer*, 1989, **30**, 2305-2311.

[69] Dağ Ü., Sodyumhipoklorit ile İletken Polianilinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 297540.

[70] Mazeikene R., Malinauskas A., Doping of Polyaniline by Some Redox Active Organic Anions, *European Polymer Journal*, 2000, **36,** 1347-1353.

[71] Çakıroğlu D., Electrochemical Synthesis and Characterization of Polyaniline Thin Films, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 252009.

[72] Özkazanç H. Polianilin ve Polipirol'ün Katyon Katkılama ile Farklı Meatller Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Antikorozif Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 313450.

[73] Kılıç R., Farklı Elektrokimyasal Yöntemlerle Sentezlenen Poli (1-5,Diaminonaftalin) Filmlerinin Süperkapasitör Özelliklerinin İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2014, 367572.

[74] Aydın, E. A., BEDT-TTF Temelli Yeni Organik Süper İletkenlerin Sentezleri ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2007.

[75] Forster, R. J., Cumba, L. R., Cyclic Voltammetry of Organic Compounds, In Encyclopaedia of Analytical Science, 2005, 217–226, Second Edition, ISBN 9780123693976 Oxford.

[76] Adrienko, D., *Cyclic Voltammetry*, January 22, 2008.

[77] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman, T.A Editörler: Esma Kılıç, Fitnat Köseoğlu,Hamza Yılmaz, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.

[78] Kraljic M., Mandic Z., Duic L.J., Inhıbıtıon of Steel Corrosıon by Polyaniline Coatings, *Corrosion Science*, 2003, **1**(45), 181.

[79] An L., Xu Y., Xu Z., Chen L., Yang Z., Wang G., Coral-Like Polyaniline/TiO_2 Porous Micro-Composite Material:Facile Preparation, Characterization, and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, **92**(11), 2265–2269.

[80] Mostafei A., Zolriasatein A., Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline Nanocomposites, *Materials International*, 2012, 22(4), 273-280

[81] Goyal S.L., Sharma S., Jain D., Kumar D., Kishore N., In Situ Synthesis and Characterization of Poliyaniline/Nickel Oxide Composites, *Advances in Applied Science Research*, 2015, **6**(1), 89-98.

[82] Sathiyanarayanan S., Syed Azim S., Venkatachari G., Preparation of Polyaniline-Fe_2O_3 Composite and its Anticorrosion Preformance, *Synthetic Metals*, 2007, 157, 751-757.

[83] Zou B., Gong Sh., Wang Y., Liu X., Tungsten Oxide and Polyaniline Composite Fabricated by Surfactant- Templated Electrodeposition and Its Use in Supercapacitors, *Journal of Nanomaterials*, 2014, 9.

[84] Che Ramli Z.A., Asim N., Emdadi Z., Preparation, Synthesis and Characterization of WO_3/AC from WO_3/Polyaniline (PANI) for Photocatalytic Application under UV and Visible Irradiation, *International Journal of Materials Science and Engineering*, 2014, **1**(2).

[85] Silva A.L.C., Ugucioni J.C., Correa S., Ardisson J.D., Macedo, W.A.A.,Silva J.P., Cotta A.A.C., Brito A.D.B., Synthesis and Characterization of Nanocomposites Consisting of Polyaniline, Chitosan and TiN Dioxide, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 216, 402–412.

[86] S.K. Dhoke, A.S. Khanna, T.J.M. Sınha, Effect of Nano-ZnO Particles on the Corrosion Behavior of Alkyd-based Waterborne Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2009, **54**, 371-382.

[87] S.K. Dhoke, A.S. Khanna, Effect of Nano-Fe_2O_3 Particles on the Corrosion Behavior of Alkyd Based Waterborne Coating, *Corrosion Science*, 2009, **51**, 6-20.

[88] Arora, R., Mandal, U. K., Sharma, P., Srivastav, A., Synthesis and Thermal Properties of Polyaniline-TiO_2 nanocomposites PVA Based Film, 4th International Conference on Materials Processing and Characterization, Department of Mechanical Engineering, Invertis University, Bareilly, India, 2015.

[89]. Hussin, L. H., Yaakop, M. H., Osman, N., Mazlan, N. A., Effect of Surfactants On The Thermal Decomposition of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramics Powder, Faculty of Applied Sciences, Universiti Teknologi MARA (Perlis), 02600, Arau, Perlis, Malaysia, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 2013 **6**(2), 49-52.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1]. Zor S., **Bozkurt B**., Investigation Of Corrosıon Behavior Of PANI/ZnO Nanocomposite Coated Steel, 28.Ulusal Kimya Kongresi, Mersin, Türkiye, 15 - 21 Ağustos, 2016.

[2]. **Bozkurt B.,** Zor S., Coating On L 304 Steel Of Panı/SnO_2 Polymeric Nanocomposite Electrochemical And Investigation Of Corrosion Behavior, 14.UluslarArası Korozyon Sempozyumu, Bayburt, Türkiye, 4-7 Ekim, 2016.

[3]. **Bozkurt B**., Sibel Zor ‘ PANI/ NiO ve PANI/TiO_2 Kompozitlerin Elektrokimyasal Olarak L 304 Çelik Yüzeyine Kaplanması ve Korozyon Davranışlarının İncelenmesi,’ 15.UluslarArası Korozyon Sempozyumu, Hatay, Türkiye, 24-26 Ekim, 2018.

[4]. **Bozkurt B**., Zor S., ‘PANI/ NiO ve PANI/TiO_2Kompozitlerin Elektrokimyasal Olarak L 304 Çelik Yüzeyine Kaplanması Ve Korozyon Davranışlarının İncelenmesi’, Corrosion Science and Enginering, **25**(1-2),2018.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretim, ortaöğretim ve liseyi İstanbul'a bağlı Üsküdar ilçesinde tamamladı. 2010 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne başladığı lisans eğitimini 2015 yılında tamamladı.2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.