

**TİP-304 PASLANMAZ ÇELİĞİN İLETKEN POLİMER
KAPLAMALAR İLE KOROZYONA KARŞI KORUNMASI**

Bahar PALA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2013
ANKARA**

Bahar PALA tarafından hazırlanan "TİP-304 PASLANMAZ ÇELİĞİN İLETKEN POLİMER KAPLAMALAR İLE KOROZYONA KARŞI KORUNMASI" adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

.....

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Abbas AKSÜT

Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Prof.Dr. Mübeccel ERGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Tez Savunma Tarihi: 05/09/2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Bahar PALA



**TİP-304 PASLANMAZ ÇELİĞİN İLETKEN POLİMER
KAPLAMALAR İLE KOROZYONA KARŞI KORUNMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Bahar PALA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2013**

ÖZET

Günümüzde korozyonu önlemek amacıyla pek çok geleneksel yöntem kullanılmaktadır. Özellikle son yıllarda, yaygın olarak kullanılan çoğu endüstriyel metalle uyum sağlamaları, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolay elde edilebilmeleri, özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi ve çevreye zarar vermemeleri nedeniyle, iletken polimer kaplamalar ile yapılan korozyona karşı koruma çalışmaları önem kazanmıştır. Bu amaçla kullanılan iletken polimerlerden biri olan polianilin (PANI), yüksek koruma verimi, kolay sentezlenebilmesi ve diğer iletken polimerlerden farklı olarak değişik oksidasyon formlarına sahip olması nedeniyle korozyondan korumada en çok tercih edilen iletken polimerlerden biridir. Bu çalışmada, PANI ve türevleri poli N-etilanilin (PNEA) ile poli N-metilanilin (PNMA) kaplamalı, tip-304 paslanmaz çeliğin asidik ortamda korozyon davranışının incelenmesi amaçlanmıştır.

Yapılan çalışmada, iletken polimerlerin çelik yüzeyine sentezlenmesi için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Farklı tekniklerle hazırlanmış elektrot yüzeylerinde yapılan PANI kaplamalarda; tarama hızı ve kaplama sayısının metalin 1 M HCl içindeki korozyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sabit tarama hızı ve farklı kaplama sayılarında

gerçekleştirilen kaplamalarda ise PANI, poli N-etilanilin (PNEA) ve poli N-metilanilin (PNMA) kullanılmıştır. İletken polimer kaplanan tip-304 paslanmaz çeliğin, 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ içindeki korozyon hızları belirlenmiştir. Korozyon hızları, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemiyle hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar tarama hızı, döngü sayısı ve polimer türü parametrelerinin koruma verimine karşı etkisini incelemek amacıyla bir deneysel tasarım çalışmasında kullanılmıştır. İletken polimer kaplamaların karakterizasyonu kızılötesi (IR) spektroskopisiyle, yüzey morfolojileri de taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) incelenmiştir.

Sonuçlar, model eşitlikleriyle ifade edilmiş, PANI, PNMA ve PNEA kaplamaların asidik ortamdaki çeliğin korozyonunu büyük ölçüde önlediğini göstermiştir. Elektrot yüzeyi hazırlama tekniğinin, belirgin şekilde koruma verimini arttırdığı görülmüştür. Genel olarak, 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ içinde en yüksek koruma verimleri, sırasıyla % 96,2 (20 mV/s tarama hızı, 15 döngü) ve % 98,1 (20 mV/s tarama hızı, 5 döngü) olarak PANI ile yapılan kaplamalardan elde edilmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.092
Anahtar Kelimeler : Paslanmaz çelik, korozyon, iletken polimer, voltametri, polarizasyon
Sayfa Adedi : 141
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

**PROTECTION OF TYPE-304 STAINLESS STEEL AGAINST TO
CORROSION BY CONDUCTING POLYMER COATINGS**

(M. Sc. Thesis)

Bahar PALA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2013

ABSTRACT

Nowadays, many traditional methods have been used to prevent of corrosion. Especially in recent years, corrosion protection studies by using conducting polymers become important because of the properties that adapt to most of the widely used industrial metal, can be easily synthesis as chemical or electrochemical, properties can be changed easily and environmentally safe. One of the conductive polymer which is used for this purpose, polyaniline (PANI), is one of the most preferred conductive polymer due to high protection yield, easy synthesis and have a different oxidation states unlike other conductive polymers. In this study, corrosion behavior of Type-304 stainless steel coated PANI and its derivatives of poly N-ethylaniline (PNEA) and poly N-methylaniline (PNMA), were investigated in acidic medium.

In this study, cyclic voltammetry (CV) technique was used to synthesize conducting polymers onto the steel surface. PANI coatings on the electrode surfaces that prepared by using different techniques; effect of scan rate and number of coating on the corrosion behavior of metal were investigated in 1 M HCl. For the coatings formed at constant scan rate and number of different coatings, PANI, poly N-ethylaniline (PNEA) and poly N-methylaniline were used. Corrosion rate of conducting polymer coated Type-304 stainless steel were

determined in 1 M HCl and 1 M H₂SO₄. Corrosion rates were calculated by the method of extrapolation of cathodic polarization curve to the corrosion potential. Experimental results were used in the study of experimental design in order to examine the effects of scan rate, cycle number and polymer type on the corrosion protection efficiency. Conductive polymer coatings were characterized by infrared (IR) spectroscopy and surface morphology were examined by using scanning electron microscopy (SEM).

The results were expressed in the model equations and these equations showed that PANI, PNEA and PNMA coatings substantially prevent the corrosion of steel in acidic medium. Preparation technique of electrode surface, has been significantly increases the efficiency of protection. In general, the highest yield of protection in 1 M HCl and 1 M H₂SO₄ was obtained 96,2 % (20 mV/s scan rate, 15 cycle) and %98,1 (20 mV/s scan rate, 5 cycle), respectively.

Science Code : 912.1.092

Key Words : Stainless steel, corrosion, conducting polymer, voltammetry, polarization

Page Number: 141

Adviser : Assoc. Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım, bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç.Dr.Muzaffer BALBAŞI' ya, hayatımın her aşamasında bana destek olan canım annem Hülya PALA ve babam Göksel PALA başta olmak üzere tüm aileme, her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarım Cansu MUSAOĞLU ve Barış ULUÇAY' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xix
1. GİRİŞ	1
2. KOROZYON	3
2.1. Korozyonun Tanımı ve Korozyon Reaksiyonları	3
2.2. Korozyon Çeşitleri	4
2.3. Korozyonun Neden Olduğu Kayıplar.....	4
2.4. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri	6
2.4.1. Potansiyelin düşürülmesi	6
2.4.2. Yükseltgenme potansiyelini arttırma	7
2.4.3. pH' ı arttırma	7
2.4.4. Metalin çevre ile ilişkisini kesmek	8
2.4.5. Alaşımların kullanılması	9
2.5. Korozyon Hızını Ölçme Yöntemleri	9
2.5.1. Kütle kaybı yöntemi.....	9
2.5.2. Elektrokimyasal yöntemler.....	10

Sayfa

2.6. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri.....	12
3. İLETKEN POLİMERLER	14
3.1. İletken Polimerlerin Genel Özellikleri	14
3.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	16
3.3. Polimerlerde İletkenlik	17
3.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	19
3.4.1. Sensörler ve elektromekanik aygıtlar	20
3.4.2. Piller.....	21
3.4.3. Elektrokromik hücreler	21
3.4.4. Radarlar	22
3.4.5. LED.....	22
3.4.6. Korozyona karşı koruma	23
3.5. PANI.....	24
3.5.1. PANI' nin iletkenlik mekanizması	26
3.5.2. PANI' nin sentez yöntemleri	29
4. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER.....	32
4.1. CV	32
4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon	33
4.3. Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu	34
4.4. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi.....	35
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	35
4.6. Deneysel Tasarım.....	36

	Sayfa
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	39
6. DENEYSEL YÖNTEM	49
6.1. Kullanılan Malzemeler	49
6.2. Kullanılan Cihazlar	51
6.3. Deneylerin Yapılışı	51
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	54
7.1. İletken Polimer Kaplama Deneyleri	54
7.1.1. PANI ile yapılan kaplamalar	54
7.1.2. PNEA ile yapılan kaplamalar	57
7.1.3. PNMA ile yapılan kaplamalar	58
7.2. Korozyon Hızı Ölçümleri	60
7.2.1. 1 M HCl içindeki sonuçlar	60
7.2.2. 1 M H ₂ SO ₄ içindeki sonuçlar	67
7.3. İletken Polimerlerin ATR Sonuçları	71
7.4. İletken Polimerlerin SEM sonuçları	74
7.5. Deneysel Tasarım Sonuçları	77
7.5.1. Dağlama işlemi yapılmadan farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon performansı	79
7.5.2. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon performansı	84
7.5.3. Sabit tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon performansı	88

Sayfa

7.5.4. Sabit tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki korozyon performansı.....	92
8. SONUÇ ve YORUM	96
KAYNAKLAR.....	99
EKLER.....	104
EK-1 Kullanılan Cihazlar.....	105
EK-2 PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin Dönüşümlü Voltamogramları	111
EK-3 PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H ₂ SO ₄ İçindeki Tafel Eğrileri	123
ÖZGEÇMİŞ.....	141

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Çalışma elektrodu olarak kullanılan çeliğin elementel bileşimi (% w/w)	49
Çizelge 7.1. Dağlama işlemi yapılmadan farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon parametreleri.....	61
Çizelge 7.2. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon parametreleri.....	63
Çizelge 7.3. 20 mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA kaplanan çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon parametreleri.....	66
Çizelge 7.4. 20 mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki korozyon verileri	70
Çizelge 7.5. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki deneysel tasarım matrisi.....	80
Çizelge 7.6. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki birinci aşama varyans analizi	81
Çizelge 7.7. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki ikinci aşama varyans analizi	82
Çizelge 7.8. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki deneysel tasarım matrisi	84
Çizelge 7.9. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki birinci aşama varyans analizi	85
Çizelge 7.10. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki ikinci aşama varyans analizi	86

Çizelge	Sayfa
Çizelge 7.11. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki deneysel tasarım matrisi.....	89
Çizelge 7.12. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki varyans analizi	90
Çizelge 7.13. Modellemede kullanılan iletken polimerlere ait katsayılar.....	90
Çizelge 7.14. Modellemede kullanılan kaplama sayılarına ait katsayılar	91
Çizelge 7.15. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki deneysel tasarım matrisi	93
Çizelge 7.16. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki varyans analizi	94

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kuramsal lineer polarizasyon direnci eğrisi	10
Şekil 2.2. Kuramsal anodik ve katodik Tafel polarizasyonu diyagramı	12
Şekil 3.1. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların iletkenlikleri ile karşılaştırılması.....	15
Şekil 3.2. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	16
Şekil 3.3. İletken, yalıtkan ve yarı iletken maddelerde bant aralıklarının şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.4. PANI' nin yapısı	25
Şekil 3.5. N-metil anilinin yapısı.....	26
Şekil 3.6. N-etil anilinin yapısı.....	26
Şekil 3.7. PANI' nin farklı formları	27
Şekil 3.8. PANI' nin iletkenliğinin şematik gösterimi	28
Şekil 4.1. PANI' nin dönüşümlü voltamogramı	33
Şekil 4.2. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.....	34
Şekil 4.3. Katodik Tafel eğrisi.....	35
Şekil 6.1. Deney düzeneği.....	50
Şekil 7.1. 0,07 M H ₂ SO ₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramları	55
Şekil 7.2. 0,07 M H ₂ SO ₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10, 20 ve 30 mV/s tarama hızlarında kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 5.döngülerine ait dönüşümlü voltamogramları	56
Şekil 7.3. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramları	57

Şekil	Sayfa
Şekil 7.4. 1 M HClO_4 + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramları	59
Şekil 7.5. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri	60
Şekil 7.6. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri.....	62
Şekil 7.7. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri.....	64
Şekil 7.8. 1 M HClO_4 + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri.....	65
Şekil 7.9. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 içindeki Tafel eğrileri.....	67
Şekil 7.10. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 içindeki Tafel eğrileri	68
Şekil 7.11. 1 M HClO_4 + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 içindeki Tafel eğrileri.....	69
Şekil 7.12. 304 paslanmaz çelik üzerine 20 mV/s tarama hızıyla 15 döngü sentezlenen PANI kaplamanın ATR grafiği.....	71
Şekil 7.13. 304 paslanmaz çelik üzerine 20mV/s tarama hızında 15 döngü sentezlenen PNEA kaplamanın ATR grafiği	72
Şekil 7.14. 304 paslanmaz çelik üzerine 20 mV/s tarama hızında 15 döngü sentezlenen PNMA kaplamanın ATR grafiği	73
Şekil 7.15. Dağlama işlemi gerçekleştirilmeden yapılan PANI kaplamanın döngü sayısı ve tarama hızının 1M HCl içindeki korozyondan koruma verimine etkisinin grafiksel gösterimi	83

Şekil	Sayfa
Şekil 7.16. PANI kaplamanın döngü sayısı ve tarama hızının 1M HCl içindeki korozyondan koruma verimine etkisinin grafiksel gösterimi.....	87
Şekil 7.17. 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü ile PANI, PNEA ve PNMA kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyondan koruma veriminin polimer türü ve kaplama sayısı ile değişiminin üç boyutlu gösterimi.....	91
Şekil 7.18. 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü ile PANI, PNEA ve PNMA kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki korozyondan koruma veriminin polimer türü ve kaplama sayısı ile değişiminin üç boyutlu gösterimi.....	95

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 7.1. 304 Paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü.....	74
Resim 7.2. Dağlama işlemi yapılan 304 paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü.....	75
Resim 7.3. PANI kaplı 304 paslanmaz çelik yüzeyin SEM görüntüsü	76
Resim 7.4. PNEA kaplı ve çıplak 304 paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü	76
Resim 7.5. PNMA kaplı 304 paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

A

Amper

E_{corr}

Korozyon potansiyeli

I_{corr}

Korozyon akım yoğunluğu

mA

Mili amper

mV

Milivolt

V

Volt

Kısaltmalar

Açıklama

ACN

Asetonitril

AFM

Atomik güç mikroskobu

APS

Amonyum perkosidisülfat

CNT

Karbon nano tüp

co-PT

Poli (anilin-co-2-toluidin)

CPS

Dönüşümlü potansiyel taraması

CV

Dönüşümlü voltametri

EIS

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

FTIR

Fourier transform kızılötesi spektroskopisi

IR

Kızılötesi

Kısaltmalar	Açıklama
LOF	Lack of fit
NBA	N-bütilanilin
NEA	N-etilanilin
NMA	N-metilanilin
P(An-co-OAP)	Poli (anilin-ko-o-aminofenol)
PA	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PC	Propilen karbonat
PEM	Proton değişimli membran
PNEA	Poli N-etilanilin
PNBA	Poli N-bütilanilin
PNMA	Poli N-metil anilin
PoPD	Poli o-fenildiamin
PPy	Polipirrol
PT	Poli (2-toluidin)
PTh	Polityofen
RAIR	Kızılötesi yansıma absorpsiyon
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
THF	Tetrahidrofuran
UV	Görünür bölge
XRD	X – ışınımı kırınımı

1.GİRİŞ

Korozyon, materyallerin çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal ara yüzeysel reaksiyonları sonucu, materyalde meydana gelen işlevsel bozulmalardır. Yavaş ilerleyen bir reaksiyon olmasına rağmen, zamana bağlı değişim gösteren korozyon hızı, işletme ve üretim maliyetlerini olumsuz etkileyebilir. Bu nedenle korozyonu önlemek amacı ile pek çok yöntem geliştirilmiş ve hala geliştirilmektedir.

Son yıllarda toksik özellik gösteren kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemlerin getirdiği çevresel sorunlar ile birlikte bu işlemlerin kullanımına kısıtlamalar getirilmesi düşünülmektedir. Bu nedenle yeni, ucuz, uzun süre dayanabilen ve çevreye dost alternatif koruma sistemleri aranmaya başlanmıştır. İletken polimer kaplamalar da bunlardan biridir. İletken polimerler elektronik özellikleri bakımından metallere, elektronik ve optik özellikler bakımından yarı iletkenlere, mekanik özellikleri bakımından da polimerlere benzemektedir. Doldurulabilir piller, elektronik devre elemanları (diot, transistör), fotovoltaiik devreler gibi pek çok uygulama alanı bulunan iletken polimerler, sulu çözeltilerinden kolayca elde edilmeleri ve ucuz olmaları gibi avantajlarıyla metallerin korozyonunu önlemede alternatif bir çözüm oluşturmaktadır. İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak metal yüzeyine kaplanmasında; monomerin ve elektrolitin türü, derişimi, çözücünün türü, çözeltinin pH' ı, ortam sıcaklığı kaplama özelliklerini belirleyen önemli deney parametreleridir. Elektrokimyasal yöntemle kaplamanın iletkenliği, morfolojisi, kalınlığı denetlenebilir.

Bu çalışmanın amacı, endüstriyel alanda oldukça fazla kullanım alanı bulunan tip 304 paslanmaz çeliği iletken polimer ile kaplayarak asidik ortamdaki korozyon davranışını incelemektir. Yapılan çalışmalarda polianilin (PANI), poli N-metilanilin (PNMA), poli N-etilanilin (PNEA) gibi anilin türevi polimerler kullanılmıştır. Söz konusu polimerler, tip-304 paslanmaz çelik çalışma elektrotları üzerinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniğiyle elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentez çalışmalarında, farklı tarama hızları ve kaplama sayıları parametre olarak

kullanılmıştır. Çıplak metalin HCl ve H₂SO₄ ortamlarındaki korozyon davranışları esas alınarak elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer tabakanın korozyondan koruma etkinliğı, genel faktöriyel tasarım tekniğı ile incelenmiştir.

2. KOROZYON

2.1. Korozyonun Tanımı ve Korozyon Reaksiyonları

Tabiatta bileşikler halinde bulunan metaller, bir seri kimyasal işleminden geçirilerek elde edilirler. Bu yolla elde edilen metaller, doğada bulundukları bileşik hallerine göre daha yüksek enerjilidir. Koroziif ortama bırakılan metal ve alaşımlar, çevresel etkilerin neden olduğu kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlarla yeniden düşük enerjili yapılarına dönme eğilimi göstererek korozyona uğrarlar. Pek çok korozyon olayı sulu ortamda oksitlerin ve hidroksitlerin oluşması sonucu metalik yüzeyin oksitlenmesi ile gerçekleşir. Bunun sonucunda metal çözünmeye başlar, yüzey alanlarında çukur oluşumları ve ayrışma hızı artar.

Kolay işlenebilmesi ve farklı üretim yöntemleri, demiri pek çok çelik ve alaşımın temel elementi haline getirmiştir. Bu nedenle demir korozyon olayının gösteriminde iyi bir örnektir. Korozyon reaksiyonları elektrokimyasal reaksiyonlardır ve genellikle bir elektrolit ortamında gerçekleşirler. Metal elektrolit ara yüzeyindeki yüklü iyonların aktarımı sonucunda korozyon olayı meydana gelir. Metal yüzeyinde anodik ve katodik olmak üzere iki tür elektrot reaksiyonu gerçekleşir. Anodik reaksiyonda yükseltgenme meydana gelir:



Yüksek pH' daki bir çözeltide, anodik reaksiyon aşağıdaki reaksiyona göre yüzeyde demir oksit tabakası oluşturur:



Katodik reaksiyonlarda elektrokimyasal indirgenme gerçekleşir. Korozyon süreçlerinde en yaygın katodik reaksiyon çözünmüş oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesidir:



Bu nedenle bir elektrotta oksijenin indirgenmesi, hidroksit iyonunun oluşumu ile pH' da bir artışa neden olur [33].

2.2. Korozyon Çeşitleri

Farklı metaller, bulundukları ortamın özelliğine göre farklı şekillerde korozyona uğrarlar. Genel korozyon, çukur korozyonu, galvanik korozyon, çatlak korozyonu, kabuk altı korozyonu, filiform korozyonu, seçimli korozyon taneler arası korozyon, erozyonlu korozyon, stres korozyonu, yorulmalı korozyon, kaçak akım korozyonu ve mikrobiyolojik korozyon olmak üzere genel olarak 14 çeşit korozyon vardır. Bunlardan en sık görülen çukur korozyonudur. Madde yüzeyinde noktalar ve çukurlar oluşturarak meydana gelir. Yüzeyden metalin iç kısmına doğru genişleyen boşlukların oluşmasıyla oldukça hızlı ilerleyen bir korozyon çeşididir. Malzeme kısa sürede mekanik dayanımını kaybederek kullanılmaz hale gelebilir [25].

2.3. Korozyonun Neden Olduğu Kayıplar

Korozyon süreci dünya çapında büyük sorunlar doğurabilecek önemli bir olaydır. Tesislerin durması, ürün kayıplarının yaşanması, ürün kirlenmesi, verim düşüşü, pahalı ve masraflı bakımlar gibi pek çok sorun yaratır. Ayrıca güvenlik bakımından tehlike yaratır ve teknolojik süreçlerin ilerlemesini durdurur. Aşağıda korozyonun neden olduğu temel kayıplar örneklerle açıklanmıştır.

Tesisin durması

Bir tesiste görev yapan ana ekipmanların korozyon nedeniyle zarar görmesi üretimi de durdurur. Örneğin, güç üretim fabrikalarında kazan borularında meydana gelecek bir korozyon, elektronik sistemleri arasındaki iletimi engelleyeceğinden sistemin durmasına neden olur.

Ürün kaybı

Ekipmanların uğradığı korozyon, üretimin durmasına bağlı olarak ürün kaybına yol açar. Yağ, gaz ya da su taşıyan borularda meydana gelecek korozyon, onarım yapılana kadar ürün kaybı meydana gelir.

Verim kaybı

Ekipmanların, oluşan korozyon sonucu bazı özelliklerini kaybetmesi sistemin verimliliğini de etkiler. Örneğin, araçlarda bulunan piston halkaları ve silindir duvarları, yanma gazları ve buharlaşma ile korozyona uğrarlar. Bu durumun sonucunda, aşırı benzin ve yağ kaybı meydana gelir.

Ürün kirlenmesi

Korozyon sadece ekipmanlara değil, bu ekipmanlar tarafından üretilen maddelere de zarar verir. Örneğin, sabun üretimi yapan bir tesisin, bakır borusundaki ya da pirinç ekipmanındaki az miktardaki bir bakırın korozyona uğraması, tüm üretilen sabunların kirlenmesine yol açar.

Korozyon için alınan aşırı önlemler

Bu durum genellikle reaksiyon kapları, kazanlar, su tankları gibi ekipmanların tasarımında yaygındır. Korozyon hızlarının net olarak tespit edilememesi ve

korozyon kontrolü yöntemlerinin belirsizliği nedenleriyle, ekipmanlar genellikle normal çalışma basınçlarından ya da dayanıklılıklarından daha yüksek şartlara göre tasarlanırlar. Örneğin petrol çekmede kullanılan borular, kullanım ömürlerini arttırmak ve korozyonda karşı korumak için, korozyondan koruma için 6,35 mm' lik bir kalınlık yeterli olurken, duvar kalınlıkları 8,18 mm yapılır [33, 47].

2.4. Korozyona Karşı Koruma Yöntemleri

Korozyona karşı korumada temel olarak beş yöntem kullanılmaktadır. Aşağıda bu yöntemler hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

2.4.1. Potansiyelin düşürülmesi

Katodik koruma

Bu yöntemde korunacak olan yapı katottur. Potansiyel, korozif ortama daldırılan yardımcı anota göre düşürülür. Yapı ve anot arasındaki polarizasyon, genellikle doğru akım güç kaynağıyla üretilir. Bu yöntem akımlı katodik koruma olarak adlandırılır. Bir diğer yöntem ise galvanik anotlu katodik korumadır. Bu yöntemde anot, korozyona karşı korunacak olan yapının metalinden daha aktif bir metaldir. Bu elektrot (kurbanlık anot adı ile de anılır) iletken bir yatak içine konarak metalik bir iletken ile korunacak ortamdaki metalik yapıya bağlanır. Bu sistem galvanik anotlu katodik koruma sistemi olarak adlandırılır. Aktif metalden yapılan anot korozyona uğradığında yapı korunur, böylece sisteme galvanik yolla anodik bir akım sağlanmış olur. İki yöntem arasındaki seçim, ekonomik koşullara, doğru akım kaynaklarının durumu ve yapının geometrisine bağlıdır. Katodik koruma genellikle gemi gövdelerinde, açık deniz araçlarında, yer altı sularında ve yakıt tanklarında, boru hatlarında kullanılır.

Oksitleyici derişimini azaltma

Yükseltgeyici kaynağının tükenmesi ile bir yapının yükseltgenme potansiyeli bağışıklık bölgesine getirilebilir. En önemli kullanım yerleri buhar kazanlarıdır. Bu yöntem kaynayan su içindeki çözünmemiş oksijenin fiziksel havalandırma ya da kimyasal oksijen temizleme ile indirgenmesini kapsar.

2.4.2. Yükseltgenme potansiyelini arttırma

Anodik koruma

Bu yöntemde metal daha yüksek bir potansiyele getirilir. Metali belirlenen potansiyelde sabit tutmak için tasarlanan bir potansiyostat ile koruyucu tabakanın oluşmasıyla metal pasif bölgeye gelir. Genellikle pasif tabakaları sağlam olan paslanmaz çelik gibi metallerde kullanılır.

Yükseltgen katkı maddelerinin ilavesi

Yükseltgen inhibitörler, pek çok soğutma suyu sisteminde kullanılırlar. Kromatlar, bu amaçla kullanılan en yaygın ve etkili katkı maddesidir. Yükseltgen katkı maddeleri, anti korozyon boyamalarda genellikle ilk tabaka olarak kullanılır. Ancak kromatın neden olduğu zehirlilik nedeniyle sorun yaratmaktadır.

2.4.3. pH' ı arttırma

pH' ın arttırılması metali pasif bölgeye kaydırır. Bir çelik için güvenilir pH değeri 9,2' nin üstü değerlerdir. En sık kullanım alanları endüstriyel soğutma suları ve buhar kazanlarıdır.

2.4.4. Metalin çevre ile ilişkisini kesmek

Boyalar

Metallerin yalıtkan tabakalarla kaplanmasıyla bulunduğu koroziif ortamla teması önlenbilirse, oldukça iyi bir koruma sağlanabilir. Genellikle çok katlı kaplamalar yapılır. Çoğu boyamada çinko kromat gibi bir yükseltgen içeren bir kaplama yapıldıktan sonra üzerine polimer bazlı yalıtkan tabaka kaplanır. Bu boyalar korozyonu azaltır ancak tamamen yok etmez.

Metalik kaplamalar

Genellikle yapısal metalleri koroziif ortamdan ayırmada kullanılırlar. Metal kaplamalar genel olarak iki sınıfa ayrılır: ana metalden daha aktif olanlar ve ana metalden daha soy olanlar. İlk grup çinko, aküminyum, kadmiyum gibi kaplamaları içerir. Bu kaplamalar galvanik anot gibi davranırlar ve katodik koruma sağlarlar. Daha soy kaplamalar krom, nikel, bakır gibi metallerdir.

Korozyon inhibitörleri

Koroziif ortama eklendiğinde, korozyon hızını azaltan maddelere korozyon inhibitörü denir. Koroziif ortamın türüne göre hazırlanan kimyasal karışımlardır. Etkisi genel olarak metale, karışım içindeki etkin maddenin derişimine ve türüne bağlıdır [46].

Pasifleştirme

Pasifleştirme, metalin nitrik asit ya da kromat gibi yükseltgen maddelere daldırılması suretiyle yapılan bir ön işlemdir. Sadece hafif koroziif ortamlarda etkilidir. Ürünlerin raf ömrünü uzatan bir uygulamadır.

Anodik oksidasyon

Genellikle alüminyum ve alaşımları için uygulanır. Bu yöntemde metal, korozif ortama bırakılmadan önce sülfürik asit, kromik asit ya da fosforik asit gibi bir elektrolit banyosunda elektrokimyasal olarak yükseltgenir ve oksit filmler oluşur.

2.4.5. Alaşımların kullanılması

Genel olarak korozyona duyarlı bir metal yerine, korozif ortamlara karşı daha dayanıklı bir alaşım kullanmaktır. Alaşımlar, normal metallere göre pH değerlerini ve potansiyelleri daha pasif bölgelere kaydırırlar [45, 54].

2.5. Korozyon Hızını Ölçme Yöntemleri

Korozyon hızı genel anlamıyla metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Önceleri korozyon hızını belirlemede yalnızca kütle kaybı yöntemi kullanılırken, günümüzde elektrokimyasal tekniklerin geliştirilmesiyle daha kolay bir şekilde korozyon hızları tespit edilmektedir. Aşağıda temel korozyon hızı ölçme tekniklerinden kısaca bahsedilmiştir.

2.5.1. Kütle kaybı yöntemi

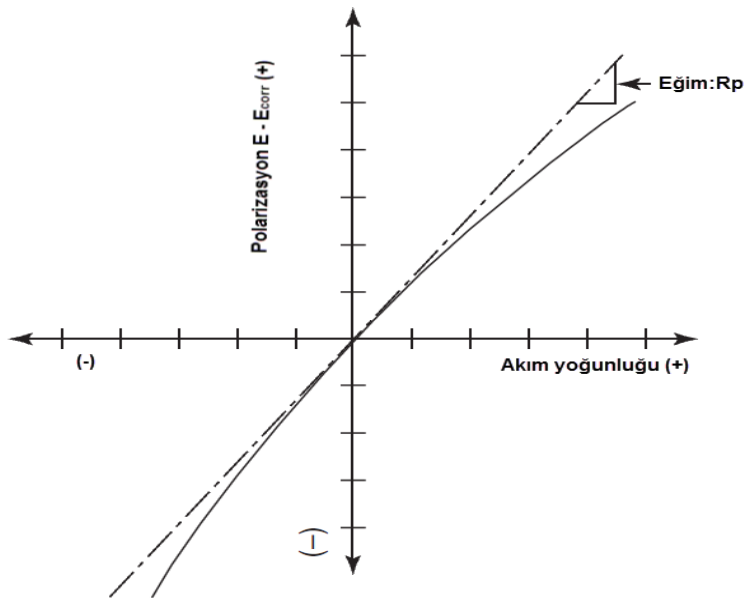
Korozyon hızını ölçmede kullanılan en basit yöntemdir. Ölçüm yapılacak ortama koyulan metaldeki ağırlık kaybı zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Kolay ölçüm alınabilen bir sistem olmasına rağmen, yöntem ortalama bir korozyon hızı verir. Ayrıca bazı korozyon süreçlerinde önemli miktarda bir kütle kaybı yaşanmaz, bu da gravimetrik yöntemlerle korozyon hızının tespit edilmesini zorlaştırır [8].

2.5.2. Elektrokimyasal yöntemler

Pek çok korozyon olayı elektrokimyasal ortamda meydana gelir ve reaksiyonlar materyal elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle elektrokimyasal yöntemler korozyon mekanizması ve korozyon hızlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. Genel korozyon hızını tanımlayan ve en çok kullanılan elektrokimyasal yöntemler polarizasyon direnci ve Tafel ekstrapolasyonu yöntemleridir.

Polarizasyon direnci yöntemi

Bu yöntemde metalin açık devre ya da korozyon potansiyeli değerinden ± 10 mV daha uzak değerlerde, uygulanan akım yoğunluğu elektrot potansiyelinin doğrusal bir fonksiyonu olarak elde edilir.



Şekil 2.1. Kuramsal lineer polarizasyon direnci eğrisi

Elektrodun polarizasyonu, elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu elektrot yüzeyinde bir akış meydana getirir. Polarizasyon direnci aşağıdaki eşitlikle tanımlanır:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (2.4)$$

Eş. 2.4' de ΔE , korozyon potansiyeli çevresinde uygulanan potansiyeldeki değişim; Δi elde edilen polarizasyon akımıdır. Polarizasyon direnci, R_p , akım potansiyel eğrisinin, açık devre ya da korozyon potansiyelindeki eğiminin tersi alınarak hesaplanır.

Bir elektrodun polarizasyonu boyunca, akım miktarı reaksiyon kinetiği ve reaktiflerin elektrot boyunca ve elektrot uzağındaki difüzyonu ile kontrol edilir. Bu bağlantıyı veren Butler Vomer eşitliği şu şekildedir:

$$i = i_{\text{corr}} \left(e^{2,303 \frac{\eta}{b_a}} - e^{2,303 \frac{\eta}{b_c}} \right) \quad (2.5)$$

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (2.6)$$

E uygulanan potansiyel, i ölçülen akım yoğunluğudur. η aşırı gerilim, uygulanan potansiyel ile korozyon potansiyeli E_{corr} arasındaki farktır. E_{corr} korozyon potansiyeli metalin açık devre potansiyelidir. Korozyon akımı i_{corr} , ve Tafel sabitleri b_a ve b_c deneysel verilerden ölçülebilir.

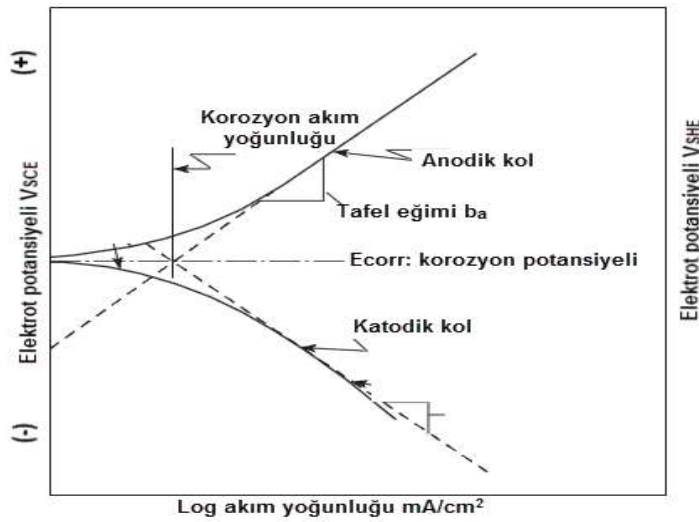
Küçük η değerleri için, potansiyeller korozyon potansiyeline eşittir:

$$i_{\text{corr}} = 2,303 \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (2.7)$$

Eğer Tafel eğimleri biliniyorsa, yukarıdaki eşitlikle korozyon akımları polarizasyon direncinden hesaplanabilir. Eğer Tafel eğimleri bilinmiyorsa, R_p yine de farklı koşullar altındaki metallerin korozyon dirençlerini karşılaştırmada sayısal bir parametre olarak kullanılabilir [1, 32].

Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Bu teknikte metalin kendi açık devre ya da korozyon potansiyelinden pozitif ve negatif potansiyel aralığında elde edilen anodik ve katodik veriler kullanılır. Genellikle, deneysel olarak daha kolay elde edilebildiği için katodik polarizasyon eğrisi tercih edilir. Tafel bölgesinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu, korozyon akım yoğunluğunu verir ve korozyon hızı buradan hesaplanır [32, 46].



Şekil 2.2. Kuramsal anodik ve katodik Tafel polarizasyonu diyagramı

2.6. Akım Potansiyel Eğrilerini Elde Etme Yöntemleri

Akım potansiyel ilişkisini elde etmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar elektrokimyasal uyarı ile uyarılan elektrodun tepkisini ölçen uygulamalardır. Bir uyarı verildiğinde, elektrot korozyon potansiyelinden uzak bir değere hareket eder, yani polarize olur. Ölçümler genellikle potansiyostat adı verilen cihazlarla yapılır. Bu cihazlar, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasında istenen potansiyeli, çalışma elektrodu ve karşı elektrot arasına uyguladığı akım ile sağlar. Aşağıda polarizasyon eğrilerini elde etmede kullanılan yöntemler kısaca açıklanmıştır.

Potansiyostatik yöntem

Elektrot potansiyelinin kontrol edildiği ve akım tepkisinin ölçüldüğü yöntemdir.

Potansiyodinamik yöntem

Elektrot potansiyeli sabit bir hızla değiştiği ve akım tepkisinin sürekli olarak izlendiği yöntemdir.

Galvanostatik yöntem

Elektrot akımının kontrol edildiği ve potansiyel tepkisinin gözlemlendiği yöntemdir.

Galvanodinamik yöntem

Elektrot akımının sabit hızda değiştiği ve potansiyel tepkisinin sürekli kaydedildiği yöntemdir.

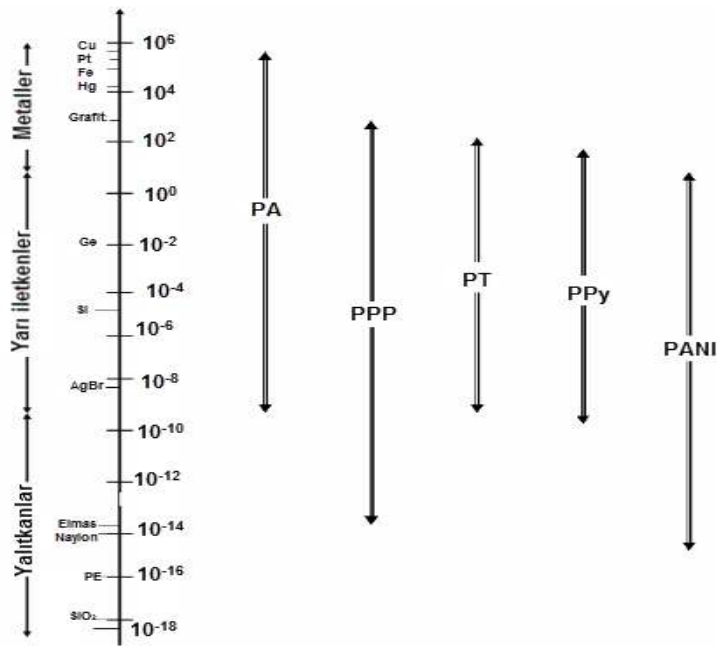
Genellikle elektrokimyasal ölçümler, potansiyel ve enerji arasındaki ilişki nedeniyle, akım yerine potansiyel değişiminin kontrolüyle, potansiyostatik ya da potansiyodinamik yöntemlerle yürütülmektedir [32, 46].

3. İLETKEN POLİMERLER

3.1. İletken Polimerlerin Genel Özellikleri

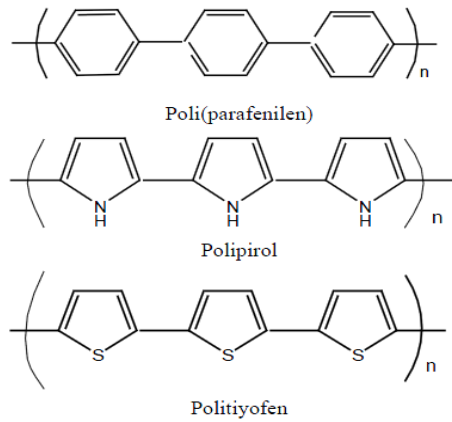
İletken polimer araştırmaları 1970' li yılların sonunda, poliasetilen (PA) filmlerinin halojen buharına maruz kaldığında elektriksel iletkenliklerinde oldukça yüksek bir artışın olduğunun gözlemlenmesi ile başlamıştır. Heeger, Shirakawa ve MacDiarmid, asetilen monomerini brom ve iyot buharı ile katkılayarak konjuge iletken poliasetilen üretmişler, katkılanmamış monomere göre iletkenliğinin 10 kat arttığını tespit etmişlerdir [11].

İletken polimerlerin ucuz, kolay işlenebilme, inorganik yarı-iletken maddelere göre daha hafif, elektrokimyasal davranışlarının farklı (elektrokimyasal olarak tersinir) olması gibi özellikleri, iletken polimerlere yönelik çalışmaların özellikle son 15 yılda önemli ölçüde artmasını sağlamıştır. İletken polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin yarı iletkenler ve metaller arasında olduğu kabul edilir, iletkenlikleri 1- 1000 S/cm aralığındadır. Bu özellikleri şarj cihazları, elektronik cihazlar, şarj edilebilir piller, sensörler ve korozyondan koruma uygulamalarında ideal bir aday olmalarını sağlamıştır [49, 55].



Şekil 3.1. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların iletkenlikleri ile karşılaştırılması

Bu maddeler, herhangi bir inorganik iletken madde eklenmeden elektrik akımını iletebilen polimerler olarak tanımlanmıştır. PANI, polipirol (PPy) gibi iletken polimerler yapılarında bulunan konjuge çift bağlar sayesinde elektronları iletebilme özelliğine sahiptirler. İletken polimerlerdeki elektronların konjuge sistemlerinin sonucu olan yüksek elektron hareketliliği polimer zinciri boyunca elektronların gelişi güzel dağılımına bağlıdır. Bazı iletken polimerlerin yapıları Şekil 3.2’ de gösterilmiştir [40, 55].



Şekil 3.2. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

İletken polimerler diğer pek çok polimer gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilebilirler. Bunlardan bazıları, CV, optik karakterizasyon, raman analizi, elektro ışımaya, nükleer manyetik rezonans, jel geçirgenlik kromatografisi, sıcaklık, elektrik alanı ve manyetik duyarlılığa bağlı iletkenlik, X-ışını kırınımı (XRD) olarak sıralanabilir [11].

3.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin sentezi kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon olmak üzere iki farklı şekilde olabilir. Kimyasal polimerizasyonda konjuge monomerler, asit gibi uygun bir çözücü içindeki fazla miktardaki oksitleyici madde ile tepkimeye girerler. Polimerizasyon kendiliğinden gerçekleşir ve sürekli karıştırma gerektirir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda, karşı elektrot ve platin gibi bir referans elektrot, seyreltilmiş monomer ve katkı maddesi içeren elektrolit bulunan çözücü ortamında gerçekleşir. Uygun gerilim uygulandığında polimer filmi çalışma elektrodunun üstünde oluşmaya başlar. Yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

Potansiyostatik yöntem

Polimerizasyonun gerçekleşebileceği, aynı zamanda yan reaksiyonların oluşumun engelleneceği düşük bir potansiyel sisteme uygulanarak polimerizasyon gerçekleştirilir. Ancak sistemin direncinin değişmesiyle, potansiyel polimerizasyonun gerçekleşemeyeceği bir değere düşebilir.

Galvanostatik yöntem

Sisteme sabit akım uygulanarak polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Oluşan film kalınlığı polimerizasyon süresi ile kontrol edilebilir. Zamanla film direncinin artması sistemde potansiyel farkın da giderek artmasına neden olur. Potansiyelin artması istenilmeyen yan reaksiyonların olmasına ve polimerin bozunmasına yol açabilir. Ancak yine de monomer derişiminin yeterli düzeyde olması sağlanırsa, ihtiyaç oranında potansiyel artışı olacağından daha düşük oranda bir bozunma gerçekleşecektir.

CV tekniği

Bu teknikte belirli bir potansiyel aralığı uygun bir tarama hızı ile taranır. Bu esnada potansiyel zamana karşı taranırken akım da potansiyele karşı kaydedilir.

Genel olarak bakıldığında, kimyasal polimerizasyonun avantajı uygun maliyetle seri üretime geçilebilmesidir. Diğer yandan elektrokimyasal yöntemde yüksek iletkenlikte polimerin doğrudan ve kolay bir şekilde oluşumu, özellikle elektronik cihazlarda kullanımı için daha uygundur [10, 38].

3.3. Polimerlerde İletkenlik

Değişken tek ve çift bağların bir arada olduğu ya da p orbitallerinin oluşmasını sağlayacak atomların konjuge kısımlar ile birleşik halde bulunduğu yapılar

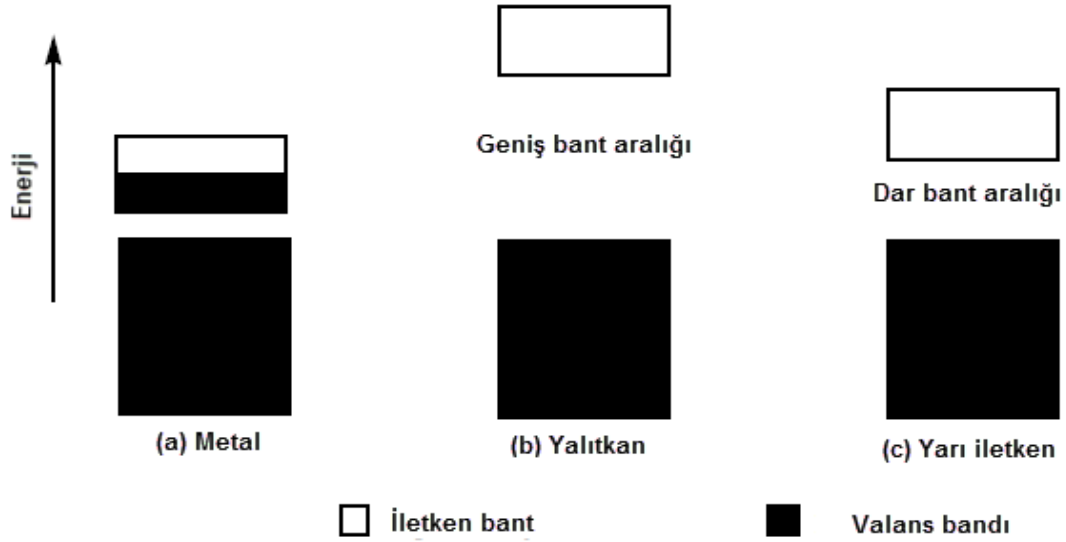
polimerlerin iletkenliği açısından oldukça önemlidir. Bunun nedeni, metallerin yapısında da bulunan ve yüksek iletkenliğe sahip olmalarını sağlayan serbest haldeki elektronların varlığıdır. Polimerlerin de elektriksel olarak iletken özellikte olabilmeleri için, yk taşınımasını sağlamasının yanı sıra, bu yüklerin hareket etmelerini de sağlayan bir yörüngeye sahip olmaları gereklidir. Ancak bu durumu sağlamak, polimerlerin düzlemsel zikzak yapılarının dağılıma sebep olması nedeniyle zordur. Düşük iletkenliğe sahip olmanın asıl nedeni bağ uzunlukları arasındaki farktır, polimerdeki C-C ve C=C bağları eşit değildir [5, 49].

Pek çok organik polimerin yük taşıyıcı özelliği olmadığı için, bu özellik elektron alıcıları ile kısmi yükseltgenme yöntemiyle ya da elektron vericileri ile kısmi indirgenme yöntemi ile polimer zincirine kazandırılır. Polaron, bipolaron ve solitonlar yük taşıyıcıları olarak kullanılır.

Konjuge polimerlerde yalıtkanlıktan iletkenliğe geçiş karmaşık bir süreçtir. Band teorisi katkılama işleminin elektronik yapıdaki değişime etkisinin açıklanması ile ilgili pek çok bilgi vermektedir. Band teorisine göre inorganik yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri onların elektronik yapıları ile açıklanır ve elektronlar band adı verilen farklı enerji seviyelerinde hareket ederler. En yüksek doluluğa sahip band valans bandı, en boş band iletim bandı, bunlar arasındaki enerji farklılığı da band aralığı olarak adlandırılır. Elektronların bantta kalabilmeleri için bir miktar enerjiye ve valans banttan iletim bandına hareket etmeleri için de ekstra bir enerjiye ihtiyaçları vardır. Bunun yanı sıra bandlar, elektriksel olarak iletken olmaları ve elektriği taşıyabilmeleri için ne tamamen boş ne de tamamen dolu olmamalı, kısmen dolu olmalıdırlar.

Yalıtkanların ve yarı iletkenlerin enerji bandları, tamamen dolu ya da tamamen boştur. Örneğin, çoğu polimerin geniş enerji boşlukları ile birbirinden ayrılan valans bandları tamamen doludur ve iletken bandları boştur. Buna karşın, konjuge polimerlerin dar band boşlukları vardır ve katkılama işlemi ile valans bandlarındaki

elektronların verilmesi (p doping işlemi) ya da iletken bandlara elektronların eklenmesiyle (n doping işlemi) band yapıları değişir.



Şekil 3.3. İletken, yalıtkan ve yarı iletken maddelerde bant aralıklarının şematik gösterimi

Bir elektron, konjuge polimerin iletken bandının altına eklenirse, iletken (valans) band kısmen dolar ve genellikle polaron olarak adlandırılan radikal anyon (katyon) oluşur. Polaronların oluşumu, iletken bandın altından ve valans bandının üstünden band boşluğuna doğru bir enjeksiyona neden olur. Polaronlar spin ve yükleri taşırlar. Bozunmuş haldeki bir konjuge polimerde, bipolaronlar, boşluk enerjisinin yarısından az enerjide iki spinsiz soliton içine ayrılarak enerjilerinin düşürebilirler. Solitonlar bozunmamış ortamda konjuge polimerde oluşmazlar. Polaron, bipolaron ve/ veya solitonların miktarı katkılama seviyesi ile birlikte artar [5].

3.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerlerdeki konjuge π sistemleri, kimyasal ya da elektrokimyasal indirgenme ya da yükseltgenmeye karşı oldukça duyarlıdır. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları genellikle tersinirdir. Bu reaksiyonların kontrol

edilmesiyle elektriksel ve optik özellikleri değiştirilebilmektedir. Bu özellikleriyle de pek çok farklı kullanım alanı doğmuştur.

Genel olarak bakıldığında iletken polimerlerin kullanım alanları iki ana gruba ayrılır. Bunlardan ilkinde kullanılan temel özellik iletkenlikleridir. İletken yapışkanlar, elektrostatik maddeler, elektromanyetik ekranlar, baskılı devre kartları, yapay sinirler, antistatik giysiler, termal sensörler, uçaklarda kullanılan parçalar gibi farklı pek çok uygulama alanı bulunmaktadır. Diğer grupta ise elektro aktiviteleri kullanılır. Moleküler elektronikler, elektriksel ekranlar, kimyasal ve biyokimyasal sensörler, şarj edilebilen piller, iyon değişim membranları, elektromekanik aktüatörler, optik bilgisayarlar gibi farklı uygulama alanları vardır. Örneğin, PANI elektronik devrelerde iletken ve elektromanyetik ekran olarak kullanılmasının yanı sıra korozyon önleme çalışmalarında da kullanılmaktadır. Bir başka iletken polimer olan politiyofen (PTh) ve türevleri alan etkili transistörlerde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal olarak katkılanmış polietilen fotoğraf emülsiyonlarında elektriksel boşalmayı önleyici antistatik kaplama maddesi olarak üretilmektedir.

Bu ve bunlar gibi uygulamaların gerçekleşebilmesi, pazarda yer alabilmesi ve yaygın bir şekilde günlük hayatta kullanılabilmeleri için maliyetlerinin düşmesi, kararlılık ve işlenebilirlik özelliklerinin bir arada bulunması ve arttırılmasına yönelik yapılan çalışmalar devam etmektedir. Aşağıda iletken polimerlerin bazı temel uygulama alanları hakkında bilgi kısaca bilgi verilmiştir.

3.4.1. Sensörler ve elektromekanik aygıtlar

İletken polimerlerin, iyon ve çözücülere eklenmesi ve bu şekilde özelliklerinin kolayca değiştirilmesi, iletken polimer bazlı iyon sensörlerinin gelişimi ve pazarlanmasına olanak sağlamıştır. Üretilen sensörlerin giysilere yerleştirilmesi bu konuda yapılan çalışmalar arasındadır. Ancak suyun emilmesi, seçicilik ve geçirgenlik gibi bazı özelliklerin yarattığı sorunların giderilmesi gerekmektedir.

İletken polimerler aynı zamanda yükseltgenme basamaklarına bağlı olarak ses seviyesini de değiştirebilmektedir. Bu durum iletken polimerlerin elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmesini sağlamaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda özellikle PANI ve PPy kullanılmaktadır.

3.4.2. Piller

Piller iletken polimerlerin büyük bir ticari etki yaratabileceğinin düşünülmesine neden olan ilk uygulamalarıdır. Normal bir pilin birkaç önemli bileşeni vardır. Bunlar akım toplanması ve güç iletimini sağlayan elektrotlar ve anot malzemesi yükseltgendiğinde katot maddesindeki azalmayı (ya da bunun tam tersi), anot ve katot arasındaki fiziksel bir ayırım ile anyon ve katyonlar arasındaki denge reaksiyonunu sağlayan elektrolittir.

İletken polimerlerin düşük yoğunlukları sayesinde, sıradan kurşun pillere göre, güç yoğunluğunun çok daha yüksek seviyelere çıkarılabileceği düşünülmektedir. Polimer zinciri üzerine dağılmış üçlü ya da dörtlü yük birimleri, metallere göre daha yüksek yük kapasitesi göstermektedir.

İletken polimerler günümüzde, lityum ve polimer arasındaki yüksek potansiyel farkını kullanarak lityum bazlı yüksek güç yoğunluklu pillerin üretimi açısından önemli bir potansiyel teşkil etmektedir. Bu pillerin üretimi bazı büyük firmalara tarafından yapılmaktadır. Ancak bu pillerin kararlılıkları ve raf ömürleri hala bir sorun teşkil etmektedir.

3.4.3. Elektrokromik hücreler

Bu hücreler elektromanyetik spektrumun seçili bölgelerinde, opak bölgeden geçirgen bölgeye geçmek için kullanılmaktadır. Şarj ve deşarjın elektrokimyasal işlemi esnasında tersinir renk değiştiren maddelerdir.

PANI gibi bazı iletken polimerler, protonlanma ve yükseltgenme formlarının sonucu, renk aralığında dağılım gösterirler. PANI filmlerinin yükseltgenmiş yapıları renklidir ve iletkenlikleri yüksektir. Buna karşılık indirgenmiş yapıları optikçe saydamdır ve düşük iletkenlik gösterirler. Bunların elektrokromik özellikleri yaz aylarında güneş ışığının emilmesini sağlayan akıllı ekranlarda kullanılabilir.

3.4.4. Radarlar

Radarlar bir alıcı tarafından toplanan elektromanyetik dalgaları kullanarak sinyalleri analiz edip, hangi aralıkta olduklarını, yönlerini ve söz konusu nesnenin hızını belirleyen cihazlardır. Ortam ve nesne arasında keskin bir empedans farkının olduğunu tespit ettiğinde yansımalar oluşur. Empedans farklılıkları en çok metaller ve hava arasında önemlidir. Metal gelen sinyali tekrar yayma eğilimindedir. İletken polimerler biraz daha farklı çalışır, sinyali sürekli değişen empedansa göre yansıtır.

İletken polimerlerin mikrodalga özellikleri üzerine yapılan çalışmalar hala devam etmektedir. Özellikle PPy' in mikrodalga soğurucu olarak radarların gizli ekran kaplamalarında ve çeşitli algı cihazlarının aktif ince tabakalarında kullanımı için pek çok çalışma yapılmaktadır. PPy kaplı elyafların 24 mm dalga ve 40 GHz frekansa sahip oldukları belirlenmiştir. İletken polimerler ile yapılan radar emici antenler, ekranlar ve kamuflaj ile ilgili yapılan çalışmalar devam etmektedir.

3.4.5. LED

İletken polimerlerin kullanım alanlarından bir diğeri de LED (ışık yayan diyot) ' lardır. LED' lerde, yüksek ışık yayma kapasiteleri ve kolay işlenebilirlik özellikleri nedeniyle iletken polimerler kullanılmaktadır. Tipik bir LED hücresi, genel olarak bir enjekte elektrot ve iletken polimerden oluşan delik- enjekte elektrottan oluşur. Polimer filminin bir tarafında oksitlenmiş polimer oluşurken diğer tarafında da indirgenmiş polimer bulunur. Delik ve elektron arasındaki geçiş filmin merkezinde gerçekleşir ve bir araya geldiklerinde tekrardan birleşerek ışık yayarlar. Işığın

frekansı polimerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki farka, yani elektrokimyasal band boşluğuna eşittir, bu yüzden de elektronik band boşluğuna bağlıdır. Farklı band boşluklarına sahip polimerlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki mesafeler farklıdır, bu sebeple de farklı dalga boylarında ışık yayarlar. Polimerik LED' ler düşük maliyetleri ve hızlı üretimleriyle endüstriyel olarak avantaj sağlamaktadır. Düşük seviyeli aydınlatmalar ve ekranlar için potansiyel bir pazar oluşturacağı düşünülmektedir [11, 23, 40].

3.4.6. Korozyona karşı koruma

İlk olarak Mac Diarmid 1985 yılında iletken polimerlerin korozyondan koruma amaçlı kullanılabileceği fikrini ortaya atmıştır ve aynı yıl bu konuda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Yapılan diğer kaplamaların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı tehlikeler, son yıllarda iletken polimer kaplamaların önemi arttırmıştır. Denge potansiyellerinin demir ve alüminyum gibi yaygın olarak kullanılan metallere uygun olmaları, kolaylıkla özelliklerinin değiştirilmesi ve kolay bir şekilde kaplama yapılabilmesi iletken polimerlerin kullanılmasının ana sebeplerindendir. Monomerler, elektro polimerizasyon ya da kimyasal yükseltgenme ile kaplama olarak kullanılmaktadır. Genellikle önceden çözünür hale getirilmiş monomerlerle hazırlanan polimerler kullanılmaktadır. PANI, PPy ve PTh gibi ucuz ve etkili polimerler, kaplama işlemlerinde en yaygın kullanılan polimerlerdir. Bu kaplamalarda genellikle yumuşak çelik, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır, titanyum gibi maddelerin korunmasında kullanılır. İletken polimerler doğrudan ya da bu polimerin karışımları ile aktif madde üzerine elektrokimyasal yöntem ile uygulanır. Metaller gibi yarı iletken elektrotlarda da boşlukları dolduracak şekilde iletken polimer kaplama yapmak, yükseltgenmeyi önleyerek korozyon hızını azaltır. İletken polimerlerin korozyondan korumasında, iki temel mekanizma vardır. Bunlardan biri fiziksel bariyer etkisi, diğeri de anodik korumadır. Bariyer etkisinde, polimer kaplamalar oksidantların ve saldırgan anyonların metal yüzeyine girmesine engel olurlar. Bu durum boya ile yapılan kaplamalarla benzer bir etki gösterir. Anodik korumada da güçlü oksidatif özelliğe sahip iletken polimerler metal

yüzeyinde oksidant olarak görev yaparlar ve metalin potansiyeli pasif bölgeye kayar. Nötr pH' daki çözelti içinde çıplak metalin korozyon potansiyeli aktif potansiyel bölgesinde yer almaktadır ve korozyon hızı yüksektir. Metal iletken polimer ile kaplandığında, aktif bölge ve pasif bölge arasındaki geçiş bölgesindeki maksimum akım, bariyer etkisi ile sınırlanır ve potansiyel iletken polimerin güçlü oksidatif etkisi ile kolaylıkla pasif haldeki daha yüksek bölgeye kayar. Pasif halde metalin korozyon hızı daha düşüktür. Bariyer etkisinin ve oksidatif özelliğin her ikisinin de anodik korumayı sağladığı kabul edilir.

Farklı polimer tabakaları, farklı koruma etkileri göstermektedir. Ayrıca iletken polimer kaplamaların içine farklı anyonlar eklenerek, etkilerinin arttırılmasına yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. İletken polimerlerin, iyonik ve elektronik iletkenlik, katkı olarak kullanılan anyon çeşidi gibi polimer özellikleri polimerizasyon işlemi boyunca değiştirilebilmektedir. Bu durum da kaplama özelliklerinin istenen şekilde değiştirebilmesine olanak verir. Ancak bu özelliklerin istendiği bir mekanizma diğer bir mekanizma için istenmeyen bir durum yaratabilir. Bu yüzden iletken polimerlerin korozyona karşı kullanılabilirliğinin incelenmesinde sahip olduğu tüm elektrokimyasal davranışları dikkate alınmalıdır [17, 18, 27, 40, 41].

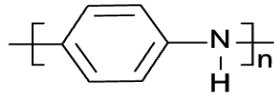
3.5. PANI

PANI bilinen en eski sentetik organik iletken polimerdir. İlk olarak H. Letheby tarafından 1862 yılında Kimya Derneği Dergisi' nde yayınlanmıştır. 1970' e kadar PANI ile ilgili çok az çalışma yapılmıştır. Emeraldin tuzu formunun ve farklı oksidasyon formlarının iletken özellik gösterdiğinin belirlenmesi, PANI ile yapılan araştırmaların artmasına neden olmuştur. İletken polimerlerin kaplama olarak kullanıldığı pek çok çalışma vardır. Özellikle PANI, metalleri sulu ortam korozyonundan koruyabilme özelliği nedeniyle sıkça kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kolay sentezlenebilme, çevresel kararlılık ve protonik asitle ya da elektrokimyasal olarak, basit ve redoks olmayan katkılama girmesi gibi özellikleri

de PANI kullanımının yaygınlaşmasının önemli nedenlerindendir. Burada bahsedilen redoks olmayan katkılamada, polimer zinciriyle etkileşim halinde olan elektronların sayısında bir değişim gerçekleşmez. Katkılama sırasında enerji seviyeleri yeniden düzenlenir.

PANI, anilinin kimyasal ya elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucu elde edilebilir. Kimyasal yöntemde, bir yükseltgeyici madde kullanılır ve elde edilen ürün toz halindedir. Elektrokimyasal yöntemde ise, PANI elektrot yüzeyinde ince bir film şeklinde elde edilir [20, 51].

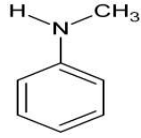
PANI yapısal olarak polimer zincirindeki fenil halkasının her iki yanında kimyasal olarak esnek NH gruplarına sahip tipik bir fenil bazlı polimerdir. Aşağıda PANI' nin temel yapısı gösterilmektedir [18].



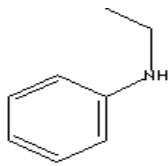
Şekil 3.4. PANI' nin yapısı

Polimer iskeletine ilave grupların eklenmesi ile yüksek çözünürlükte ve geçirgen yapıda yeni polimerler oluşur. Bu teknik PANI için de kullanılabilir çünkü PANI' ye eklenen gruplarla aromatik halkalar arasındaki açılar değişebilir. Böylelikle PANI' nin alkilasyon ve N- alkilasyonunda, benzen halkası ya da nitrojen atomlarına bağlı eklenmiş alkil grupları ile çözünürlük, işlenebilirlik ve gaz geçirgenliği özellikleri artar. N-etilanilin (NEA) ve N-metilanilin (NMA) de PANI' nin N alkilasyonu sonucu elde edilen polimerlerdendir [24].

Aşağıda NEA ve NMA' nın yapıları gösterilmektedir:



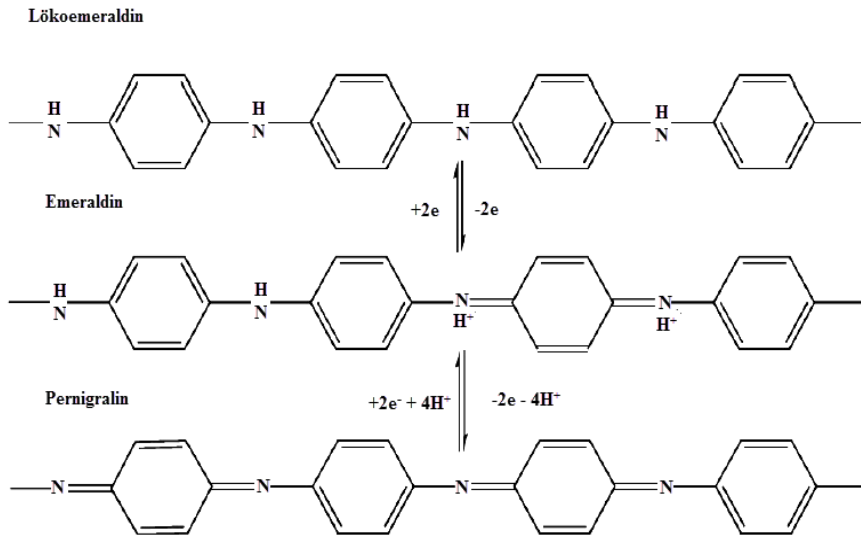
Şekil 3.5. NMA' nın yapısı



Şekil 3.6. NEA' nın yapısı

3.5.1. PANI' nin iletkenlik mekanizması

Diğer iletken polimerlerden farklı olarak, PANI' nin yükseltgenme derecesine bağlı olan lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin olmak üzere üç farklı formu bulunur. Lökoemeraldin PANI' nin tamamen indirgenmiş formu, emeraldin bazı yarı yükseltgen formu ve pernigralin de tamamen yükseltgenmiş formudur. PANI'nin tek iletken formu emeraldin bazın katkılanması ya da protonasyonu ile elde edilen emeraldin tuzudur. Bu PANI formları Şekil 3.7' de gösterilmektedir [35].

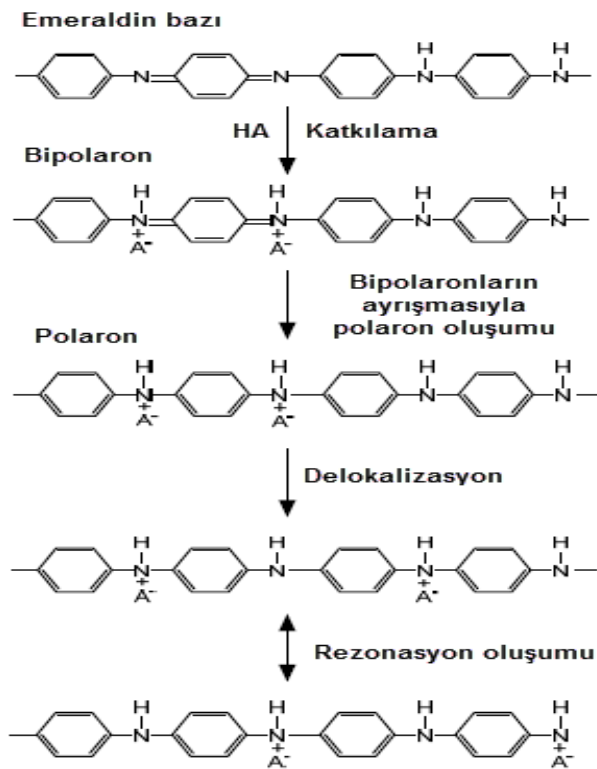


Şekil 3.7. PANI' nin farklı formları

Ayrı oksidasyon seviyelerindeki değişimler, PANI formları arasındaki tüm geçişler renk ve iletkenlik değişimleri ile kendilerini gösterir. Anilinin asidik elektrolitler içindeki elektrokimyasal polimerizasyonunun ürünü olan, yeşil emeraldin tuzu formundaki iletken protonlanmış emeraldin, kolaylıkla daha fazla oksitlenerek tamamen yükseltgen koyu mavi pernigralin tuzuna dönüşebilir, alkali ile menekşe rengi pernigralin oluşturmak için işleme sokulabilir. Emeraldin tuzu aynı zamanda şeffaf lökoemeraldin oluşturmak için indirgenebilir, ya da alkali ile işleme sokularak mavi iletken olmayan emeraldin oluşturabilir. PANI' nin iki mavi formu, pernigralin tuzu ve emeraldinin farklı tonları vardır. Emeraldin tuzunun indirgenmesi ve pernigralinin yükseltgenmesinin ikisi de iletkenlikte meydana gelen azalma ile takip edilir.

PANI iletkenliği, diğer iletken polimerlerden farklıdır. İletken polimerlerin çoğunda radikal katyon karbonda oluşurken, PANI' nin nitrojen atomu radikal katyon oluşumunda yer almaktadır. Diğer bir yandan, nitrojen aynı zamanda konjuge çift bağ sisteminde de yer alır. Bu yüzden PANI' nin elektriksel iletkenliği yükseltgenme ve protonlama derecelerinin her ikisine de bağlıdır.

Daha önce de belirtildiği gibi PANI farklı yükseltgen formları ile karakterize edilir. Emeraldin bazı formundaki PANI protonlanarak yani katkılanarak, iletken emeraldin tuzu formuna dönüşür. Yarı yükseltgen formdaki emeraldin bazı, eşit miktarda amin (-NH-) ve imin (=NH-) kısımları içerir. İmin kısımları bipolaron ve ya emeraldin tuzu oluşturmak için protonlama işlemine tabi tutulurlar. Bipolaron imin nitrojen çiftlerinin her ikisinden de iki elektronun püskürtülmesiyle ayrışır ve benzen halkasının üçüncü çift bağı oluşur. Nitrojen atomundaki eşleşmemiş elektronlar kation radikalleridir, ama aslında polaronları temsil ederler. Polaron kafesi, polimer zinciri boyunca polaronların yeniden dağılmasıyla oluşan emeraldin tuzu formundaki PANI' nin iletkenliğini sağlar [10].



Şekil 3.8. PANI' nin iletkenliğinin şematik gösterimi

PANI' nin iletkenliği katkılama yani protonlama seviyesine bağlıdır. PANI' nin emeraldin tuzuna dönüşümünü sağlayan ve en iyi iletkenliği sağlayan % 50 katkılama seviyesidir. Daha yüksek seviyelerde bazı amin kısımlar protonlanır, daha

düşük seviyelerde de bazı imin kısımları protonlanmamış halde kalır. Bunun nedeni emeraldin tuzunun lökoemeraldine indirgenmesi ve pernigralin formuna yükseltgenmesiyle iletkenliğin azalmasıdır.

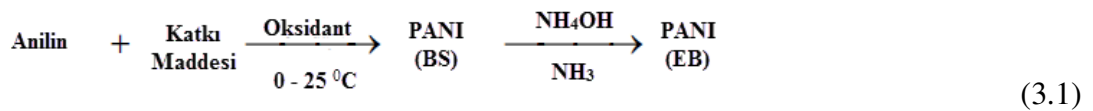
Katkılama derecesinin belirgin bir etkisinin olmasının yanında, nem miktarı, sıcaklık gibi çeşitli faktörlerin de iletkenlik üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

3.5.2. PANI' nin sentez yöntemleri

Diğer pek çok iletken polimerlerde olduğu gibi, PANI de kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir.

Kimyasal polimerizasyon

Genel olarak PANI' nine emeraldin tuzu formu, anilinin kuvvetli asidik ortamdaki oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenir. Kimyasal polimerizasyon tepkimesi şu şekildedir:



Eş 3.1' de; BS emeraldin tuzunu; EB, emeraldin bazını ifade etmektedir. Tipik bir kimyasal sentez yönteminde oda sıcaklığında ya da buz/ su banyosunda amonyum perkosidisülfat (APS) gibi bir oksidant, anilin monomeri ve HCl gibi bir asit içeren çözeltiye eklenerek polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen numune süzülür, düşük miktardaki asit çözeltisinde, daha sonra renksiz olana kadar metanolde ve son olarak da dietil eterde yıkanır. Daha sonra da kurutulur. Elde edilen ürün emeraldin tuzu formundaki anilindir. Oluşan emeraldin tuzu NH_4OH ve ya NH_3 ile emeraldin bazı formuna dönüştürülebilir. Anilinin polimerizasyon reaksiyonu oldukça basittir. Monomer, katkı maddesi, yükseltgen madde ve su reaksiyon için yeterlidir. Bu reaktifler içinde, PANI' nin elektriksel özelliklerini etkilediği için en

önemli olan katkı maddesidir. Genellikle PANI' nin katkılanmasında HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ve HF gibi inorganik asitler ve organik asitler kullanılmaktadır. Katkı maddesinin molekül yapısı ve asitliği PANI' nin özelliklerini etkilemektedir. Katkı maddesinin yanı sıra, oksidant da PANI' nin kimyasal polimerizasyonunda önemli bir reaktiftir. Tetrabütil amonyum perfsülfat, hidrojen peroksit, ferrik klorür gibi kimyasallar PANI sentezinde oksidant olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar oksidant seçiminin polimerizasyon veriminde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ve yüksek veriminden dolayı PANI için en iyi oksidantın APS olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda reaksiyon sıcaklığı, polimerizasyon süresi, karıştırma şekli ve hızı da oluşacak PANI' nin yapısal ve fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Reaksiyon sıcaklığı bunların en önemlisidir çünkü PANI' nin kristalinitesini etkiler. Reaksiyon banyosunun dondurulması ile elde edilen düşük sıcaklıkta ya da reaksiyon çözeltisine inorganik tuzlar eklendiğinde, polimerizasyon katı halde gerçekleşir.

Elektrokimyasal polimerizasyon

Bu yöntemde PANI filmi ya da tabakası yüksek derişimde anilin monomeri bulunan bir asit ortamında bulunan çalışma elektrodunun üzerinde sentezlenir. Elektrokimyasal yöntemin kimyasal yöntemle göre bazı avantajları vardır. Elektrokimyasal yöntemde çalışma elektrodu ve karşı elektrot arasından geçen akım miktarının kontrolü uygulanan gerilim ve polimerizasyon süresini değiştirerek kolaylıkla kontrol edilebilir. Kimyasal yöntemde PANI' nin hazırlama ortamını aynı şekilde hazırlayabilmek zordur. Elektrokimyasal yöntemde az miktarda reaktif yeterli olmasına karşın, kimyasal yöntemde fazla miktarda kimyasal reaktife ihtiyaç duyulur ve bu da çevre kirliliğine yol açar. Elektrokimyasal yöntemle hazırlanan ürün miktarı çalışma elektrodunun boyutu tarafından sınırlanır, ancak kimyasal yöntemde kolaylıkla fazla miktarda ürün sentezlenebilir. Anilinın elektrokimyasal polimerizasyonu bir radikal kation ara maddesi içeren ve her polimerizasyon adımında iki elektron aktarımının olduğu bir bimoleküler reaksiyon gibidir. PANI' nin yükseltgenmesi anilinın, PANI' nin çalışma elektrodu üzerine birikmesi ile takip edilebilir. HCl ve H₂SO₄ gibi bazı güçlü asitlerde, yük birikiminin kaplama sayısı

ikinci dereceden orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonunda potansiyostatik teknikler kullanıldığında, PANI' nin elektrot yüzeyindeki ilk oluşumu yavaş olur, ama ilk oluşan PANI ve otomatik ivme olarak adlandırılan akımdaki artış ile polimer büyümesini hızlandırır. CV tekniği tersinmez yan reaksiyona karşı daha duyarlıdır. Bu yöntemde, anilin polimerizasyonunun dönüşümlü voltomogramları üç yükseltgenme formuna ait üç pik gösterir. Ayrıca bu yöntemle farklı katkı maddelerinin polimerizasyon oranına etkileri de belirlenebilir [26, 27, 51].

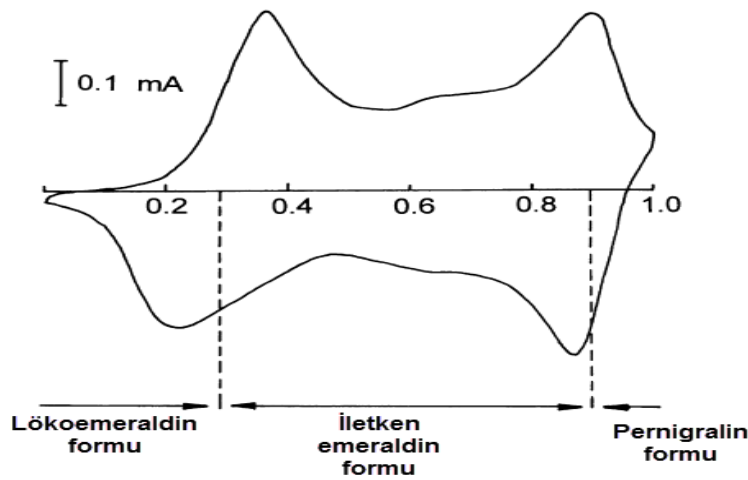
4. KULLANILAN DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. CV

Yapılan çalışmalarda çeliğin iletken polimer ile kaplanmasında CV tekniği kullanılmıştır. CV, kimyanın pek çok alanında yaygın olarak kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. Genel olarak, reaksiyon ara ürünlerinin ve reaksiyonun kararlılığının belirlenmesiyle redoks süreçlerinin açıklanmasında kullanılır.

Bu yöntem, çalışma elektrodunun ileri ve geri yönlerde değişen potansiyellere karşılık akımdaki değişimin gözlenmesine dayanır. Başlangıç taraması metalin potansiyelinden daha negatif yönde olmalıdır. Bu noktada, tarama geri döner ve pozitif yöne doğru hareket etmeye başlar. Yapılacak analize göre, bir tam döngü, kısmi döngü ya da seri döngüler gerçekleştirilebilir. CV yönteminde, çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılır [20].

Pek çok iletken polimer farklı redoks formlarında bulunabilir, ancak genellikle elektriksel iletkenlikleri bunlardan birindedir. Örneğin PANI' nin yarı yükseltgen, protonlanmış ve anyon katkılı emeraldin formu yüksek iletkenlik gösterir, bunun yanı sıra diğer redoks formları iletkenlik göstermez. Elektrokimyasal potansiyel ölçeğinde, farklı redoks formlarının bölgeleri büyük ölçüde iletken polimerin, çözeltinin asitliğinin ve diğer değişkenlerin özelliğine bağlıdır. Örneğin, Şekil 4.1' de asidik ortamdaki PANI' nin dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. 0,3 ve 0,9 V aralığında anodik ve katodik akım pikleri net olarak görülmektedir.

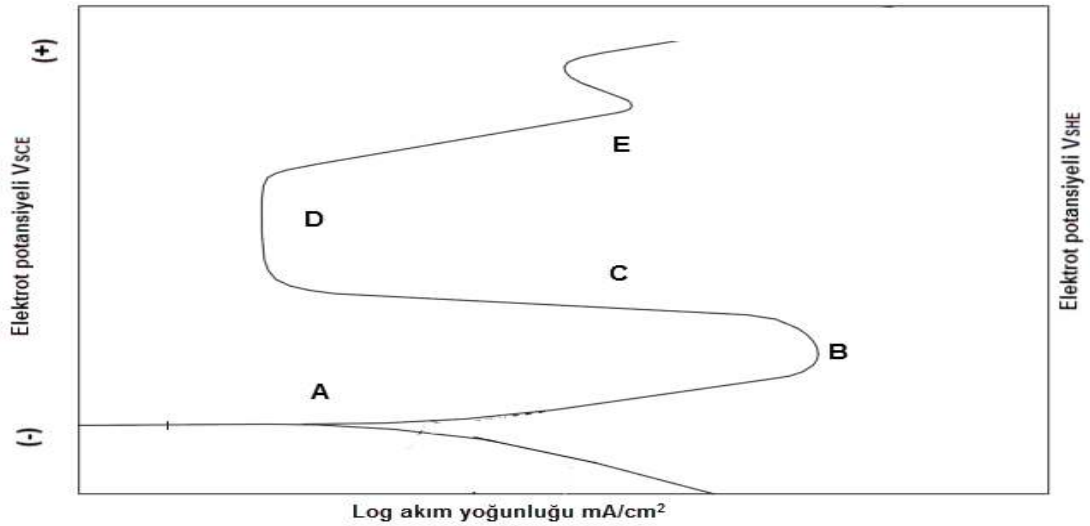


Şekil 4.1. PANI' nin dönüşümlü voltamogramı

Daha düşük elektrot potansiyellerinde, indirgenmiş lökoemeraldin formu, daha yüksek potansiyellerde de tamamen yükseltgenmiş pernigralin formu etkindir. 0,3 ile 0,9 V aralığındaki geniş potansiyel aralığında da iletken emeraldin formun kararlılığı görülmektedir. Bu formlar arasında, sadece potansiyel değişimleri ile değil uygun yükseltgenme ya da indirgenme maddelerinin kullanılmasıyla da redoks geçişleri olabilir [14, 26].

4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon

Korozyon hızlarının belirlenmesinde akım potansiyel eğrilerinin elde edilmesi için potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem genellikle çözelti içinde bulunan maddenin niteliksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Maddelerin pasif kaldıkları bölgenin, pasif bölgedeki korozyon hızının ve belirli bir ortam içinde maddenin kendiliğinden pasifleşme özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Şekil 4.2' de genel bir potansiyodinamik polarizasyon ile elde edilmiş akım potansiyel eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

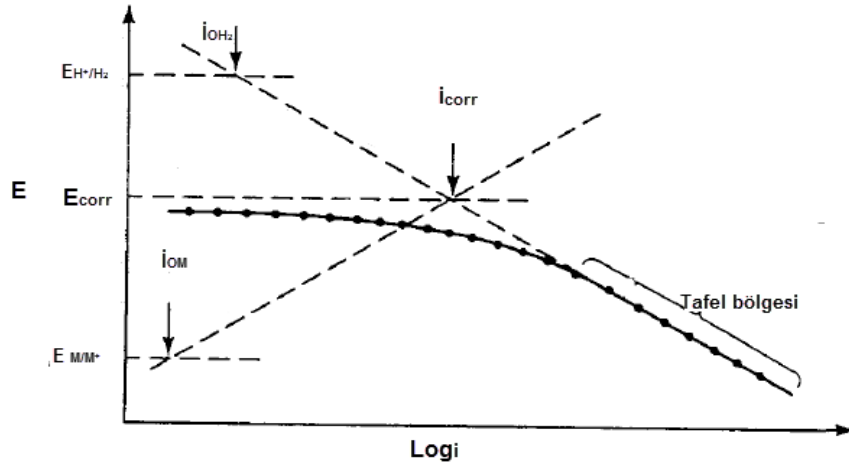
A bölgesinde metal korozyona uğramaktadır, uygulanan potansiyel daha pozitifdir. B bölgesi pasifleşmenin başlangıcını göstermektedir. Bu nokta temel pasif potansiyel ve kritik akım yoğunluğu olmak üzere iki değer ile karakterize edilir. C bölgesinde akım, maddenin üzerinde pasif filmin oluşmasıyla hızlı bir şekilde düşme gösterir. D bölgesi pasifleşme bölgesidir. Pasif film E bölgesinde kaybolmaya başlar. Oksijen oluşumunun arttığı, yani korozyonun tekrar başladığı bu bölge trans pasif bölge olarak adlandırılır [32].

4.3. Katodik Polarizasyon Eğrisinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile elde edilen akım potansiyel eğrilerine, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi uygulanarak korozyon akım yoğunluğu değerleri ölçülmüştür.

Bu yöntemde E_{corr} , korozyon potansiyelinden başlanarak daha negatif değerlere doğru çizilen katodik Tafel eğrisinin potansiyel değerlerine karşı ölçülen akım yoğunluklarının logaritmaları grafiğe geçirilir. Grafiğin doğrusallaştığı bölge Tafel bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgedeki doğru korozyon potansiyeline ekstrapole

edildiğinde kesim noktası, korozyon akımını verir. Bu teknik ile çok küçük korozyon hızlarını dahi belirlemek mümkündür ve ölçüm süresi de oldukça kısadır [30].



Şekil 4.3. Katodik Tafel eğrisi

4.4. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

IR spektroskopisi, moleküllerin, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölge arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Bir malzemedeki fonksiyonel gruplar belirli frekanslardaki infrared enerjii absorpladıklarında spektrum üzerinde pik vermektedirler. Bu pikler bilinen piklerle karşılaştırılarak malzemenin moleküler yapısı belirlenebilir. Bir IR spektrumu, dalga sayısına karşı geçirgenliğin grafiğe alınmasıyla elde edilir. Dalga sayısı frekansla doğru orantılıdır. Bundan dolayı IR de frekans yaygın bir şekilde dalga sayısı ile eş anlamlı kullanılmaktadır [42].

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Yüzeylerin, yüksek çözünürlüklü görüntülerle morfolojisinin incelenmesinde kullanılan bir yöntemdir. SEM görüntüleme işleminde “düşen elektronlar” veya

“gelen elektronlar” şeklinde belirtilen elektronlar kullanılır. Genel olarak, elektron kolonu, elektron kaynağı ve elektron detektörü olmak üzere üç bölümden oluşur.

Işın, SEM numune kabının üstünde bulunan elektron kolonuna düşen elektronlardan oluşturulur. Elektronlar termal bir emisyon kaynağında üretilir. Yüzeye düşürülen elektronların enerjisi malzemeye bağlı olarak 100 e V ile 30 keV olarak değişir. Elektronlar çeşitli merceklerle SEM kolonunda ışın olacak şekilde odaklandırılır. Tarama işlemi doğrudan veya çeşitli pozisyonlarla yapılır. Işın gönderme işlemi tek bir noktaya veya hatta uygulanabilir. Bir SEM fotoğrafı gelen ışınların numune yüzeyini taramasıyla elde edilir. Taramada kullanılan bu elektronlar yüzeydeki saçılmalardan dolayı çeşitli elektronlar yayar. Elektron detektörü her pozisyon için tespitlerde bulunur. Yayılan elektronların sinyal şiddeti numunenin morfolojisi hakkında bilgi verir [22].

4.6. Deneysel Tasarım

Deneysel tasarım, yeni süreçler hakkında bilgi sahibi olma, mevcut süreçlerin geliştirilmesi ve bu süreçlerin optimizasyonu ile performanslarını arttırmak için kullanılan bir tekniktir. İlk olarak 1920’ li yıllarda Ronald Fisher tarafından farklı arazilerde farklı gübre çeşitlerinin etkilerini incelenmesiyle geliştirilmiştir. Günümüzde mühendislik, yönetim sistemleri, istatistik gibi pek çok alanda da kullanılmaktadır.

Ürün ya da süreç kalitesini geliştirmek için, ilk olarak süreç davranışını, değişkenlerini ve bu değişkenlerin sürece etkisini anlamak gerekmektedir. Bu amaçla keşfetmek, tahmin etmek ya da onaylamak için bir takım deneyler yapılır. Keşfetmek verileri anlamak, tahmin etmek süreç değişkenlerinin ürün performansına etkisini belirlemek, onaylamak da tahmini sonuçları doğrulamak amacıyla yapılmaktadır.

İstatistiksel düşünce ve yöntemler, planlama, yürütme ve elde edilen verileri yorumlamada önemli bir rol oynamaktadır. Bir ürünün karakteristik özellikleri pek çok farklı değişkene bağlı olduğundan, izlenecek en doğru yol deneysel tasarım yapmaktır. Deneysel tasarım, deneyin planlanması, tasarımı ve analizi sürecini ifade eder ve sonucunda geçerli, tarafsız, etkin ve verimli sonuçlar elde edilir. Deneylerden istatistiksel sonuçlar çıkarmak için, istatistiksel yöntemleri deneysel tasarım metoduyla birleştirmek gereklidir. Bir deneysel tasarımın başarısı, sağlıklı bir planlama, uygun tasarım seçimi ve verilerin istatistiksel analizine bağlıdır.

Tasarlanmış bir deneyde, bir süreçte ait giriş değişkenleri değiştirilerek, ürün performansının bu durumdan nasıl etkilendiğini belirlenir. Burada tüm değişkenlerin ürün performansını aynı şekilde etkilemeyeceğine dikkat edilmelidir. Bazı değişkenlerin ürün performansına önemli etkileri olurken, bazılarının etkisi ihmal edilecek kadar azdır. Bu nedenle, dikkatle planlanmış bir deneyin amacı, hangi değişkenlerin ürün performansına en fazla etkisinin olduğunu ve bu değişkenlerin en iyi verimi sağlayan en uygun seviyelerini belirlemedir.

Günümüzde pek çok alanda kullanılan deneysel tasarımın asıl amaçları şunlardır:

- Süreç verimliliğini ve kararlılığını geliştirmek
- Kar ve yatırım geri dönüşünü arttırmak
- Süreç değişkenliğini azaltarak daha kararlı ürün performansları elde etmek
- Üretim maliyetini düşürmek
- Süreç tasarım ve geliştirme zamanını azaltmak
- Süreç girdileri ve çıktıları arasındaki ilişkilerin anlaşılabilirliğini arttırmak
- Tekrarlanan testleri ve hata oranlarını azaltarak karlılığı arttırmak

Deneysel tasarımda, genel olarak nitel ve nicel olmak üzere iki tür değişken vardır. Nicel değişkenler, deney süresince miktarları ölçülen ve kontrol edilen değişkenlerdir. Nitel değişkenler ham madde türü, katalizör tipi gibi ayrık değişkenlerdir. Bir faktörün (değişkenin) yapısına bağlı olarak nitel ya da nicel

olması, farklı etkiler gösterir. Genellikle nitel bir faktör, nicel faktöre göre daha fazla seviye gerektirir. Buradaki seviye terimi, deneyde incelenen faktörün belirli bir değeri ya da etkenidir. Örneğin üç farklı hammadde kullanılan bir deneyde, hammadde türleri “üç seviyelidir” denir. Deneysel tasarımda programın çalıştırılması terimi, faktör seviyelerinin kombinasyonlarının ürüne etkisinin incelenmesidir.

Rassallaştırma, tekrarlama ve bloklama, deneysel verimi arttırmak için kullanılan deneysel tasarımın üç temel ilkesidir. Bu ilkeler, deneysel yanlılık değerlerini azaltmak için kullanılmaktadır. Rassallaştırma, deneysel verilerin atanması ve uygulanmasının rastgele belirlenmesidir. Tekrarlama tüm deneyin ya da deneyin bir kısmının birden çok yapılması anlamına gelir. Tekrar ilkesiyle, deneysel hata oranı hesaplanabilir. Bloklama, kontrol edilemeyen değişkenlerin etkisi yok edilip homojenlik sağlayarak deneysel tasarımın verimi arttıran bir ilkedir.

Sonuç olarak, deneysel tasarımla gereksiz deneylerin yapılması engellenir, sonuçlar istenen hassasiyette hesaplanıp, deneyler daha kolay ilerler, çalışılan sisteme ait bir model geliştirilerek sisteme ait optimum koşullar ve değerler belirlenebilir [2, 9].

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Korozyon, maddenin çevresi ile girdiği reaksiyonlar sonucu, ürün kaybından tesis durmasına kadar pek çok olumsuz sonuç doğuran bir olaydır. Korozyonu önlemede farklı yöntemler kullanılmaktadır. İletken polimerler ile metalin yüzeyini kaplama da bunlardan birisidir. Özellikle son yıllarda, çevreye zarar vermemeleri, kolay elde edilebilmeleri, kaplama özelliklerinin istenen şekilde değiştirilebilmesi gibi özellikleri, iletken polimerlerin korozyonu önleme çalışmalarında kullanımı ile ilgili yapılan çalışmaların hız kazanmasını sağlamıştır. Literatürde bu konu ile yapılan çalışmaların bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Kilmartin ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada; PANI ve poli(o-metoksianilin) filmlerini elektrokimyasal olarak 316 ve 304 paslanmaz çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Sentezleme işlemini CV tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Kaplamaların korozyon performanslarını, 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ içinde ölçmüşlerdir. Korozyon hızı ölçümlerinde, açık devre potansiyelinin ölçülmesi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemlerini kullanmışlardır. Elde ettikleri kaplamalar, korozyona karşı korumada benzer davranışlar göstermiştir. 316 paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan pasif tabakanın, sülfürik asit içinde birkaç hafta kalıcı olduğunu bulmuşlardır. Ancak kaplamalar daha kalın olmasına rağmen HCl içindeki kaplamaların korozyondan koruma verimlerinin düşük olduğunu görmüşlerdir. HCl içindeki kaplamaların, açık devre potansiyelinde dalgalanmalar meydana getirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu dalgalanmaları çözünmüş oksijenler tarafından oluşan oksitlenmiş PANI bölgeleriyle açıklamışlardır. Bu bölgelerin metal yüzeyinde potansiyeli arttırdığını belirtmişlerdir. Yüksek potansiyelerde oluşan çukurların, zaten okside olan filmleri azaltarak potansiyelde düşüş yarattığını, böylece potansiyelde genel dalgalanmalar meydana geldiği sonucunu bulmuşlardır [19].

Tan ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada; PANI ve PPy ile hazırlanmış çok tabakalı iletken polimer filmleri karbon çeliği ve paslanmaz çelik üzerine

galvanostatik olarak sentezlemişlerdir. Bu kopolimerlerin klorür ortamında korozyonu engellemede etkin olup olmadığını belirlemek için potansiyodinamik polarizasyon yöntemini kullanmışlardır. Karbon çeliği üzerine yapılan çok tabakalı kaplamaların performansının tekli PANI kaplamalardan daha iyi koruma sağladığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, paslanmaz çelik üzerine yapılan çok tabakalı kaplamalar tekli PANI kaplamaya göre özellikle çukur korozyonuna karşı daha iyi koruma sağladığını belirlemişlerdir. Koruma derecesinin kopolimerin kaplanma düzeninin bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Buna göre de en iyi koruma PANI'nin üst tabakada, PPy'nin de alt tabakada olduğu kaplamada gerçekleştiğini belirtmişlerdir. SEM sonuçları ve adezyon ölçümleri ile elde edilen elektrokimyasal verilere göre iletken polimer filmin elektronik ve kimyasal bir bariyer gibi davranmasının, korozyonu önlemede fiziksel bir bariyer oluşumundan çok daha etkin olduğu sonucunu bulmuşlardır [44].

Herrasti ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada; PANI, poli-o-toluidin ve bu polimerlerin kompozitlerini paslanmaz çelik yüzeye kaplayarak korozyondan koruma verimlerini incelemişlerdir. Kaplama işlemini CV tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Açık devre potansiyelinin ölçülmesi ve potansiyodinamik yöntemle, korozif ortamdaki iletken polimer kaplanmış paslanmaz çeliğin korozyon potansiyelini daha soy değerlere kaydırıldığını gözlemlenmiştir. Kaplamaların karakterizasyonunu SEM ile yapmışlardır. Korozyon hızı ölçümlerini, 1 M H_2SO_4 ve % 3 NaCl içinde gerçekleştirmişlerdir. En yüksek verimi polianilin-o-toluidin kompoziti ile yaptıkları kaplama ile elde etmişlerdir. Bu kompozit kaplamanın korozif ortamda minimum 30 gün etkili olduğunu bulmuşlardır [12].

Kraljic ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada; PANI kaplamaları, CV tekniği ile sülfürik asit ve fosforik asidin destek madde olarak kullanıldığı elektrolitlerle, çelik yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. PANI kaplamaların 1 M H_2SO_4 içindeki koruyucu etkilerini, açık devre potansiyelinin ölçülmesi ve EIS teknikleriyle incelemişlerdir. Daha kalın PANI tabakaların, düşük frekanslarda saf kapasitif davranış sergilediğini, yüksek frekanslarda düşük dirence sahip olduklarını

bulmuşlardır. Fosfat çözeltisiyle sentezlenen kaplamaların sülfat çözeltisiyle sentezlenen kaplamalardan, korozyona karşı korumada daha etkin kaplamalar meydana getirdiğini gözlemlemişlerdir. Bu nedenle fosfat çözeltisi ile yapılan kaplamanın 0,1 M HCl içindeki korozyondan koruma verimini de incelemişler, ancak koruma süresinin H_2SO_4 ortamındakine göre belirgin oranda daha kısa olduğu sonucuna varmışlardır [21].

Moraes ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada; PANI' yi, anilin içeren fosfat tampon çözeltisinden elektrokimyasal olarak paslanmaz çelik üzerine sentezlemişlerdir. Elektropolimerizasyon, CV tekniği ile farklı pH' lardaki (1,7-2,2) fosfat tampon çözeltisi ile yapılmıştır. Fosfat tampon çözeltisinin kullanılmasının nedenini polimer/elektrolit ara yüzeyindeki pH kontrolünü sağlaması ve homojen bir tabaka oluşumuna yardım etmesi olarak açıklamışlardır. Kaplamaların karakterizasyonunu SEM ile yapmışlardır. En homojen ince filmi, 0,1 M anilin içeren 1,0 M fosfat tampon çözeltisi ile elde etmişlerdir. Bu filmlerle kaplanan paslanmaz çeliklerin korozyon davranışlarını %3 NaCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile incelemişlerdir. Potansiyelin soy değerlere kayması, katkısız PANI kaplamaların çıplak paslanmaz çelik ile karşılaştırılabilmesini sağlamıştır. PANI kaplı paslanmaz çeliğin, kaplamasız paslanmaz çeliğe göre korozyon direncinin daha iyi olduğu gözlemlemişlerdir. Bu koruma etkisi metalik yüzeyde oluşan pasif tabaka ve polimerin oksidasyon basamağı ile açıklanmıştır [28].

Vilca ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada; PANI ve poli-o-metoksianilin ile bu polimerlerin kopolimerlerini kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezleyerek, paslanmaz çelik ve alüminyumun korozyonunu engellemeyi amaçlamışlardır. Elektrolit olarak 1 M HCl içinde 0,1 M anilin ve 0,1 M o-metoksianilin kullanmışlardır. Yapılan kaplamaların morfolojisini XRD ile incelemişlerdir. Korozyon ölçümleri %3' lük ve 0,1 M NaCl içinde, potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Yapılan kaplamalar içerisinde korozyona karşı

korumada elde edilen maksimum verim, PANI-poli-o-metoksianilin kopolimeri ile yapılan kaplama ile elde edilmiştir [48].

Joseph ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada; 304 paslanmaz çeliği elektrokimyasal olarak PANI ve PPy kaplamışlardır. Polimerizasyon ve kaplama için CV tekniğini kullanmışlardır. Korozyon hızı ölçümlerini potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle gerçekleştirmişlerdir. Polimer kaplı çeliğin korozyon ve temas direnci ölçümlerini proton değişimli membran (PEM) yakıt hücresi çalışma koşullarında yapmışlardır. PANI kaplama için elektroliti 0,1M H₂SO₄ içindeki 0,1M anilin olarak hazırlamışlardır. PPy kaplama için de 0,1M pirol içeren 0,1M H₂SO₄ çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. 3 ile 15 arasında farklı sayıda kaplamalar yapmışlardır. Korozyon testlerini PEM yakıt hücresi çalışma koşulları altında 0,1 M H₂SO₄ içinde yapmışlardır. Kaplamaları Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve CV tekniği ile karakterize etmişlerdir. Polimer kaplı yüzeylerin korozyon direncini arttırdığını gözlemlemişlerdir. PANI ve PPy kaplamaların her ikisinin de, özellikle 6 döngü kaplamadan sonra, artan kaplama sayısı ile korozyon akım yoğunluklarının azaldığını görmüşlerdir. PANI ve PPy kaplamaların ikisinin de 3 döngü kaplanan hallerinin en iyi korozyon korumasını sağladığını bulmuşlardır [16].

Bereket ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada; PANI ve poli (2- anisidin)' in kararlı ve bağlılığı yüksek polimer filmlerini CV tekniği kullanarak HClO₄ içeren tetrabütülamonyum perklorat/ asetonitril çözeltisinde 304 paslanmaz çeliğin üzerine sentezlemişlerdir. İletken yapıdaki poli(anilin-ko-2- anisidin) kopolimerini de aynı koşullar altında 304 paslanmaz çelik üzerine sentezlemişlerdir ancak film kararsız yapıda olduğu için korozif çözeltide 3 saat bekledikten sonra soyulmuştur. Polimer filmlerinin yapı ve özelliklerini belirlemede FTIR, görünür bölge (UV) spektroskopisi ve elektrokimyasal yöntemleri kullanılmışlardır. Polimerlerin anti korozif özelliklerini 0,5 M HCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon tekniği, açık devre potansiyelinin zamanla değişiminin gözlenmesi ve EIS yöntemleri ile incelemişlerdir. Poli(2-anisidin) filminin 0,5 M HCl içindeki 304 paslanmaz çeliği, pasif çelik yüzeyi oluşturarak korozyona karşı korumada PANI ile benzer bir

davranış sergilediğini, ancak korozyona karşı koruma etkisinin PANI' ye göre daha düşük olduğunu bulmuşlardır [3].

Özyılmaz ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada; farklı tarama hızlarında 0,1 M anilin ve 0, 3 M okzalik asit içeren elektroliti kullanarak, paslanmaz çelik yüzeye PANI sentezlemişlerdir. Bu işlem CV tekniği ile yapılmıştır. Kaplamanın korozyon performansını, 0,1 M HCl çözeltisinde EIS ve açık devre potansiyelinin ölçülmesiyle belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, düşük tarama hızı ile yapılan kaplama daha iyi bariyer özelliği göstermiştir. Bu kaplama korozyon ortamındaki çeliği uzun süre korumuştur. Düşük tarama hızı ile yapılan PANI kaplamanın korozyon hızını düşürdüğünü ve oluşan yapının gözenekliliğinin daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir [31].

Sazou ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada; PANI filmlerini 0,1 M anilin içeren 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinin içinde potansiyodinamik ve potansiyostatik tekniklerle 304 paslanmaz çeliğin üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. PANI filmlerini, dönüşümlü potansiyel taraması (CPS) ve potansiyostatik yöntemle hazırlanmışlardır. Potansiyelin tarama hızını CPS ile yapılan kaplamaların birinde değiştirmişlerdir. Üst potansiyel sınırı, tarama hızı ve uygulanan potansiyeldeki değişimler PANI kaplamaların farklı elektrokimyasal ve yapısal özelliklerinin oluşumuna neden olmuştur. PANI' nin elektrokimyasal özelliklerini CV tekniğini kullanarak incelemişlerdir. PANI filmlerinin yapı ve morfolojisini incelemeye SEM kullanılmışlardır. Açık devre potansiyelinin izlenmesi ile 0,5 M H_2SO_4 içinde PANI kaplı paslanmaz çeliğin pasif halde kaldığını gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda PANI filmi kaplı paslanmaz çeliğin klorür içeren 0,5 M H_2SO_4 içinde de çalışılan süre boyunca koruma sağladığı bulmuşlardır. Koruma veriminin elektro polimerizasyon boyunca üst potansiyel sınırı, tarama hızı ve uygulanan potansiyel ile ilişkili olduğu görmüşlerdir [35].

Fang ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada; 0,2 M H_2SO_4 ve 0,1 M anilin çözeltisini CV tekniği ile paslanmaz çelik ve platin üzerine farklı kalınlıklarda

elektrokimyasal olarak kaplamışlar ve PANI kaplamanın 0,2 M H_2SO_4 çözeltisi içindeki korozyon davranışını açık devre potansiyelinin ölçülmesiyle incelemişlerdir. Çelik üzerindeki kaplama kalınlığının artması ile kaplamanın korozyondan koruma özelliğinin arttığı belirlemişlerdir. Bu korumayı, PANI 'nin emeraldin formundaki oksitleyici özelliğinin oluşturduğu pasifleştirme etkisi ile açıklamışlardır. Deneyler sırasında emeraldin formundaki PANI kaplama korozyona karşı koruma eğilimini yavaş yavaş kaybettiğini gözlemlemişlerdir. PANI kaplamanın bu özelliğini, emeraldin formundaki PANI' nin kademeli olarak indirgenmesi ve PANI kaplama ve paslanmaz çelik yüzeyi arasındaki direncin artması ile ilişkilendirilmişlerdir. Pt yüzeye kaplanan PANI filminin paslanmaz çelik yüzeye kaplanan filminden daha iyi koruma sağladığı gözlemlemişlerdir [7].

Sathiyarayanan ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada; H_2SO_4 ortamında CV, galvanostatik ve potansiyostatik teknikleri kullanarak paslanmaz çelik üzerine PANI' yi elektrokimyasal olarak kaplamışlardır. Metallerin korozyon davranışlarını 1 M H_2SO_4 , 1M HCl ve 1M NaCl çözeltilerinde EIS ve polarizasyon yöntemleri ile incelemişlerdir. Kaplamaların karakterizasyonlarını FTIR ile gerçekleştirmişlerdir. PANI kaplamaların asit ortamında % 90' ın üstünde koruma sağladığını gözlemlemişlerdir. Ancak, yaptıkları PANI kaplamalar NaCl ortamında koruma sağlamamıştır. Kaplamaların H_2SO_4 içinde HCl' ye göre daha kararlı olduğunu gözlemlemişleridir [34].

Blomquist ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada; NMA ile N-Bütülanilin (NBA) ' i, sulu ve organik çözücü karışımları ile camsı karbon ve optik saydam kalay oksidi üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Dimetil formamid, dimetil sülfoksit, tetrahidrofuran (THF), propilen karbonat (PC) ve asetonitril (ACN) olmak üzere 5 farklı organik çözücüyü sulu 1 M $HClO_4$ çözeltisi ile karıştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre NMA ve NBA sırasıyla maksimum %30 ve % 50 (v/v) oranındaki sulu – organik çözücü karışımında sentezlenmiştir. Organik çözücü seçiminin film oluşumunu önemli ölçüde etkilediği belirtmişleridir. Sulu polimerizasyon çözeltisine % 10-20 oranında THF, ACN ve PC eklenmesiyle, film

oluşumunun gelişim gösterdiğini gözlemlemişlerdir. PNMA ve poli N-bütülanilin (PNBA) filmlerini CV ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir [4].

Hermas (2007) yaptığı çalışmada; poli o – fenildiamin (PoPD) monomeri içeren H_2SO_4 çözeltisini CV tekniği ile 430 paslanmaz çelik üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemiştir. Bu polimer filminin oluşumunun PANI filminin oluşumundan daha yavaş gerçekleştiğini belirtmiştir. 100 döngü sonucunda PoPD’ nin şeffaf ve kompakt tabakaları oluşurken, 50 döngü sonucunda PANI’ nin tanecikli ve gözenekli tabakası oluşmuştur. Çalışmada kaplamaların morfolojisi ve kalınlıkları SEM ile incelenmiştir. Korozyon hızı ölçümleri açık devre potansiyelinin ölçülmesiyle gerçekleştirilmiştir. PoPD tabakasının %3 NaCl içinde çelik yüzeyini çukur korozyonundan koruduğunu, ancak PANI tabakasının çeliği korumada başarısız olduğunu, çelik yüzeyinde çukur ve çatlak korozyonu gözlemlediğini belirtmiştir. Her iki polimerin de 0,1 M H_2SO_4 içinde çelik yüzeyinin pasif halde kalmasını sağladığını gözlemlemiştir. Kaplamaları asit çözeltisinde bekleterek zamanla kaplamaların özellikleri incelemiştir ve kaplamaların oldukça iyi bir pasif film özelliği gösterdiği belirlemiştir. PoPD kaplamanın klorürlü ortamda 1 hafta boyunca çukur korozyonuna karşı koruma sağladığını belirtmiştir [13].

Hür ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada; PANI, poli (2-toluidin) (PT) ve poli (anilin-co-2-toluidin) (co-PT) kullanarak 304 paslanmaz çeliğin 0,5 M HCl içindeki korozyonunu önlemeyi amaçlamışlardır. PANI, PT ve co-PT kaplamaları CV tekniği ile sentezlemişlerdir. Elektrolit olarak, destek maddesi tetrabütülamonyum perklorat içeren ve perklorik asit bulunduran asetonitril çözeltisini kullanmışlardır. Yapılan kaplamaların karakterizasyonunda CV, FTIR ve UV spektroskopisini kullanmışlardır. Elde edilen kaplamaların korozyondan koruma verimlerini; açık devre potansiyelinin zamanla değişiminin gözlenmesi, potansiyodinamik polarizasyon ve EIS yöntemleriyle incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar yapılan tüm kaplamaların korozyonu önlediğini göstermiştir. FTIR ve UV analizleri, PANI kaplamanın PT ve co-PT kaplamadan farklı olduğunu sonucunu vermiştir. Elde ettikleri

korozyon ölçümlerinde; PANI' nin pasifleştirme ve bariyer etkisiyle, PT ve co-PT kaplamalardan daha iyi koruma sağladığını bulmuşlardır. EIS sonuçları, tüm kaplamaların 48 saatlik daldırma süresi sonucu % 80' in üstünde verim sağladığını göstermiştir [15].

Yağan ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada; PNEA kaplamaları potansiyodinamik sentez yöntemi ile 0,1 M NEA ve 0,3 M okzalik asit içeren çözelti ile 304 paslanmaz çeliğin üzerinde sentezlemişlerdir. Yapışkan ve elektroaktif PNEA kaplamaların karakterizasyonunu CV, FTIR spektroskopisi ve SEM teknikleri ile yapmışlardır. Paslanmaz çelik üzerindeki PNEA kaplamaların koruyucu özelliklerini lineer anodik potansiyodinamik polarizasyon, Tafel ve EIS test teknikleriyle, 0,5 M HCl ve 0,5 M NaCl çözeltilerinde incelenmişlerdir. Lineer anodik potansiyodinamik polarizasyon test sonuçlarına göre PNEA kaplamanın HCl ve NaCl ortamında çukur korozyonuna karşı koruma sağladığını bulmuşlardır. Tafel testi sonuçları da PNEA kaplamanın 0,5 M NaCl ve 0,5 M HCl çözeltilerinde korumayı arttırdığını göstermiştir. Uzun süreli EIS sonuçlarına göre uzun daldırma süresinde NaCl ortamında HCl ortamından daha iyi koruma etkinliği sağlandığını belirlemişlerdir [52].

Sazou ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada; Nafion, poli (anilin-ko-o-aminofenol) (P(An-co-OAP)) ve PANI filmlerinin elektrokimyasal davranışlarını ve korozyona karşı koruyabilme özelliklerinin olup olmadığını araştırmışlardır. Polimer filmlerinin elektrokimyasal sentezlerini AISI 304 paslanmaz çelik yüzeyinde CPS ile yapmışlardır. Sentezlenen filmlerin yapısı ve morfolojisini belirlemek için SEM tekniğini kullanmışlardır. Klorürlü ve klorürsüz 0. 5 M H₂SO₄ içinde kaplanmış paslanmaz çelik elektrotların açık devre potansiyellerini referans elektroda göre ölçerek anodik akım – potansiyel grafiklerini elde etmişler ve filmlerin antikoroziyel yapıda olup olmadıklarını incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar, polimer kaplanmış paslanmaz çeliğin pasif halde kaldığını göstermiştir. Kompozit Nafion, P(An-co - OAP) ve PANI filmleri klorür içeren asit ortamında kendi redoks aktivitelerini korumuşlardır ve paslanmaz çelik yüzeyindeki çukur korozyonuna karşı neredeyse

tam bir koruma sağlamışlardır. Bu filmler nafion membranının katyona karşı seçici geçirgenliği sayesinde çözeltideki klorür değişimini önlemiştir. Nafion, P(An-co - OAP)) ve Nafion –PANI filmlerinin klorür taşınımını ve böylelikle çukur korozyonunu önlediğini belirtmişlerdir [36].

Narayanasamya ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada; okzalik asit içinde PANI ve PNMA' yı CV tekniği ile yumuşak çelik üzerinde eletrokimyasal olarak kaplamışlardır. Pasifleştirme ve astar polimer kaplama gibi ön işlemler yapmışlardır. Üst üste farkı polimer kaplamalar yaparak kompozit polimerlerin özelliklerini karşılaştırmışlardır. Elektro aktif polimer bileşiklerinin çelik üzerindeki oluşumunu incelemek için kızılötesi bölge (IR) spektroskopisini kullanmışlardır. % 3,5 NaCl çözeltisinde elde ettikleri potansiyodinamik polarizasyon ve EIS sonuçları, yapılan kaplamaların korozyona karşı dayanıklılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Kopolimer kaplamalar ve kompozit çift tabaka kaplamaların tekli polimer kaplamalara göre nispeten daha iyi koruma sağladığını belirlemişlerdir. Kompozit metal- PANI- PNMA tabakasının, metal – PNMA- PANI tabakasından daha yüksek karalılık ve koruma etkinliği gösterdiğini belirlemişlerdir [29].

Subathira ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada; sabit potansiyel tekniği ile paslanmaz çelik üzerine eletrokimyasal olarak PANI kaplamışlardır. Kaplamanın yapısını Kızılötesi yansıma absorpsiyon (RAIR) spektroskopisi ile incelemişleridir. Korozyon akımının süreç değişkenleri ile değişimini, polimerin oksidasyon derecesi ile ilişkilendirmişlerdir. Ortalama pürüzlülük ve kaplamanın üç boyutlu yapısını atomik güç mikroskobu (AFM) ile yüzeydeki enerji değişimlerini ölçerek incelemişlerdir. Monomer derişiminin arttıkça, oksidasyon miktarında azalma gösterdiğini belirlemişlerdir. Yaptıkları kaplamanın süresini arttırdıkça, oksidasyon miktarı artış göstermiştir. Oksitlenmiş formun bu polimerlerin iletken formu olduğu kabul edildiğinde, oksidasyon miktarının kaplamanın korozyon akımını etkilediğini gözlemlemişlerdir. AFM sonuçlarına göre de PANI kaplamaların pürüzlülüğünün monomer derişimindeki artış ile azaldığını görmüşlerdir [43].

Sharma ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada; PANI ve çok duvarlı karbon nano tüp (CNT) kompozitini anilin monomeri ile 1 M HCl ve % 20 etanol içeren 1 M HCl' nin çözücü olarak kullanıldığı çözeltilerden kimyasal oksidatif polimerizasyon ile hazırlamışlardır. PANI–CNT kompozitini IR spektroskopisi ve XRD ile karakterize etmişleridir. Kompozit yapının yüzey analizini SEM analizi ile yapmışlardır. Hazırlanan PANI–CNT kompozitinin elektrokimyasal davranışı CV ile incelenmiştir. Kompozitlerden % 20 etanol içeren 1 M HCl çözeltisi ile hazırlananın, 1 M HCl ile hazırlanana göre daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu görmüşlerdir. Bunun nedenini CNT demetlerinin etanollü ortamda daha iyi dağılımı ve iletken PANI tabakasının daha homojen halde olması ile açıklamışlardır. Ayrıca bu kompozit tabakanın daha yüksek tarama hızı ile iyi tersinir özellik gösterdiğini belirtmişlerdir [39].

6. DENEYSEL YÖNTEM

6.1. Kullanılan Malzemeler

Tip 304 paslanmaz çelik

Çalışma elektrodu olarak 304 paslanmaz çelik elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun hazırlanmasında ilk olarak bakır tel $0,5 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip paslanmaz çelik numuneye silindirik taban alanından nokta kaynağı ile elektriksel olarak bağlanmıştır. Daha sonra paslanmaz çelik dairesel bir kap içerisine yerleştirilerek üzerine polyester reçine dökülmüş ve bunun donması için beklenmiştir. Daha sonra kalıptan çıkarılan silindirik elektrot sadece bir dairesel taban alanı çözelti ile temas edecek şekilde tornada işlemiş ve 240, 800, 1000 ve 1200 grit zımparalar kullanılmak suretiyle cam zemin üzerinde zımparalanmıştır. Son olarak elektrot üzerindeki yağ ve kir tabakası aseton ile yıkanarak giderilmiştir.

Çizelge 6.1. Çalışma elektrodu olarak kullanılan çeliğin elementel bileşimi (% w/w)

Element	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo
% Bileşim	0,04	1,32	0,39	0,024	0,035	8,00	23,03	0,076

Platin levha

Karşı elektrot olarak, çözelti ile teması engellemek için cam boru içinden geçirilmiş platin tele bağlı 1 cm^2 yüzey alanına sahip platin levha kullanılmıştır.

Doygun kalomel elektrot

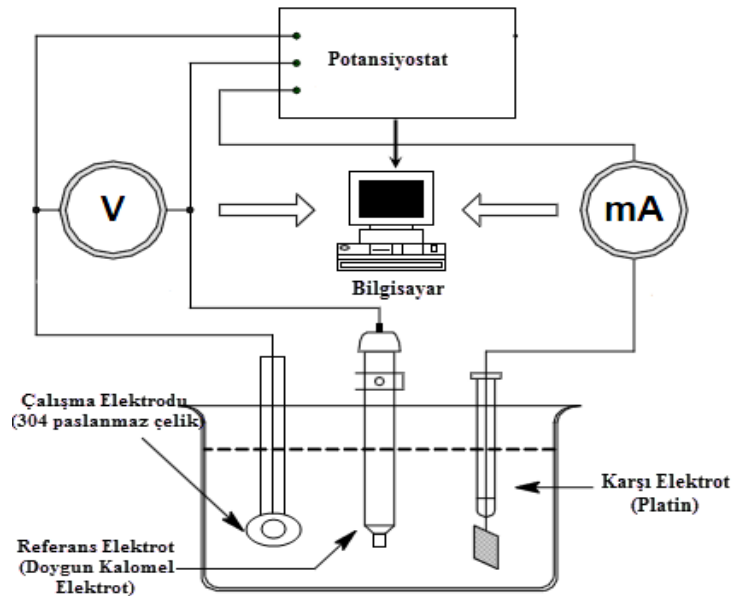
Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır.

Kimyasal maddeler

Dağlama işleminde Merck firmasından temin edilen HNO_3 (%65), kaplama çalışmalarında Merck firması tarafından temin edilen anilin (%99), NEA (%98), NMA (%98), Carlo Erba firması tarafından temin edilen okzalik asit (%99,8); korozyon testlerinde de Merck firmasından temin edilen H_2SO_4 (%95-98) ve HCl (%37) kullanılmıştır.

Kaplama ve korozyon hücresi

Korozyon testleri ve iletken polimer kaplama çalışmalarında 200 ml' lik beher kullanılmıştır. Beherin üzerine çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrodun hepsini en uygun konumda bir arada tutan teflon bir kapak imal edilmiştir. Elektrodların bu yerleşimi referans elektrot ve çalışma elektrodu arasında teknik olarak mümkün olan minimum direnç düşüşünü verecek bir konfigürasyondur. Potansiyostat/ galvanostat cihazı ile hücre bağlantıları Şekil 6.1 de gösterildiği gibidir.



Şekil 6.1. Deney düzeneği

6.2. Kullanılan Cihazlar

Potansiyostat

Kaplama ve korozyon testi çalışmalarında Solartron 1287 cihazı kullanılmıştır. Bilgisayar kontrollü olan bu cihaz deneysel çalışma esnasında veri akışını CorrWare, inceleme ve veri analizini de CorrView yazılımlarıyla sağlamaktadır.

IR Spektrometresi

PANI, PNEA ve PNMA kaplamaların IR analizleri PIKE MIRacle Single Reflection ATR cihazı ile yapılmıştır.

SEM Mikroskobu

PANI, PNEA ve PNMA kaplamaların SEM analizleri Jeol JSM-6060 LV cihazı ile yapılmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan cihazlarla ilgili detaylı bilgiler EK-1' de verilmiştir.

6.3. Deneylerin Yapılışı

Dağlama işlemi

304 paslanmaz çelik elektrot, kaplamanın yüzeye daha iyi tutunmasını sağlamak amacıyla kaplamalardan önce % 60 HNO₃ çözeltisi içerisinde 1 dakika boyunca 0, 7 V gerilim ve 0, 05 A akım uygulanarak elektrokimyasal olarak dağlama işlemine tabi tutulmuştur [50].

PANI ile, farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında yapılan ilk kaplamalarda elektrot zımparalama ve temizleme işleminin ardından direkt kaplama işlemine tabi

tutulmuştur ve 1 M HCl içindeki korozyondan koruma verimleri hesaplanmıştır. Daha sonra aynı deneyler dağlama işleminin ardından kaplanarak, aynı koşullardaki korozyondan koruma verimleri hesaplanmıştır. Dağlama işleminin ardından PANI kaplanan çeliğin, tüm tarama hızı ve kaplama sayılarında dağlama işlemi yapılmadan gerçekleştirilen kaplamalara göre, korozyondan koruma verimlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu nedenle daha sonra yapılan PANI, PNEA ve PNMA kaplamaların hepsinden önce elektroda dağlama işlemi uygulanmıştır.

İletken polimer kaplama işlemi

304 paslanmaz çeliği iletken polimer ile kaplama deneylerinde, kaplama çözeltisi bulunan deney hücresine çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrot yerleştirildikten sonra Solartron 1287 potansiyostat cihazına bağlantıları yapılmış ve CorrWare yazılımında istenen deney parametreleri (potansiyel aralığı, tarama hızı, tarama sayısı) girilerek deneyler yapılmıştır. Kaplamalar yapılırken PANI için üç farklı tarama hızı (10mV/s, 20 mV/s, 30 mV/s), üç farklı kaplama sayısı (5, 15, 25 döngü), PNEA ve PNMA için de tek bir tarama hızı (20 mV/s) ve üç farklı kaplama sayısı kullanılmıştır. Kaplamaların hepsinde CV tekniği kullanılmıştır.

Sırasıyla 240, 800, 1000 ve 1200 grit zımpara kağıtlarıyla zımparalanan ve yukarıdaki bölümde anlatıldığı şekilde elektrokimyasal olarak dağlanan paslanmaz çelik elektrot saf su ve aseton ile yıkanıp kurutulduktan sonra istenen kaplama çözeltisine daldırılarak, -0,2 ile 1,6 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir.

Korozyon deneyleri

PANI, PNMA ve PNEA ile kaplanmış paslanmaz çeliklerin korozyona karşı etkinliklerinin belirlenmesi için çıplak çalışma elektrotları ve iletken polimer kaplanmış çalışma elektrotlarının korozyon hızları ölçülmüştür.

Korozyon testlerinde Solartron 1287 potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Korozyon testleri, 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ çözeltileri olmak üzere 2 farklı asit ortamında gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış paslanmaz çeliğin korozyon hızı ölçümlerinde elektrot sırasıyla 240, 800, 1000 ve 1200 grit zımparalar ile parlatılmış, saf su ve aseton ile yıkanıp kurutulduktan sonra korozyon hızı ölçümleri yapılmıştır. Korozif ortamda 15 dakika bekletilen numunelerin açık devre potansiyelleri belirlenmiş ve bu potansiyele göre ± 200 mV aralığında 1 mV/s tarama hızı ile potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri alınmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrilerinden, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile elektrokimyasal parametreler belirlenmiştir.

Elektrokimyasal parametrelerden kaplama etkinliği aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

$$\% \text{ Kplama Etkinliği} = \frac{I_{(\text{corrkaplanmayan})} - I_{(\text{corrkaplanan})}}{I_{(\text{corrkaplanmayan})}} \times 100 \quad (6.1)$$

$I_{\text{corr(kaplanmayan)}}$ = Çıplak çeliğın akım yoğunluğu

$I_{\text{corr(kaplanan)}}$ = İletken polimer kaplanmış çeliğın korozyon akım yoğunluğu

Yapılan tüm iletken polimer kaplama ve korozyon hızını ölçme deneyleri iki defa tekrarlanmıştır.

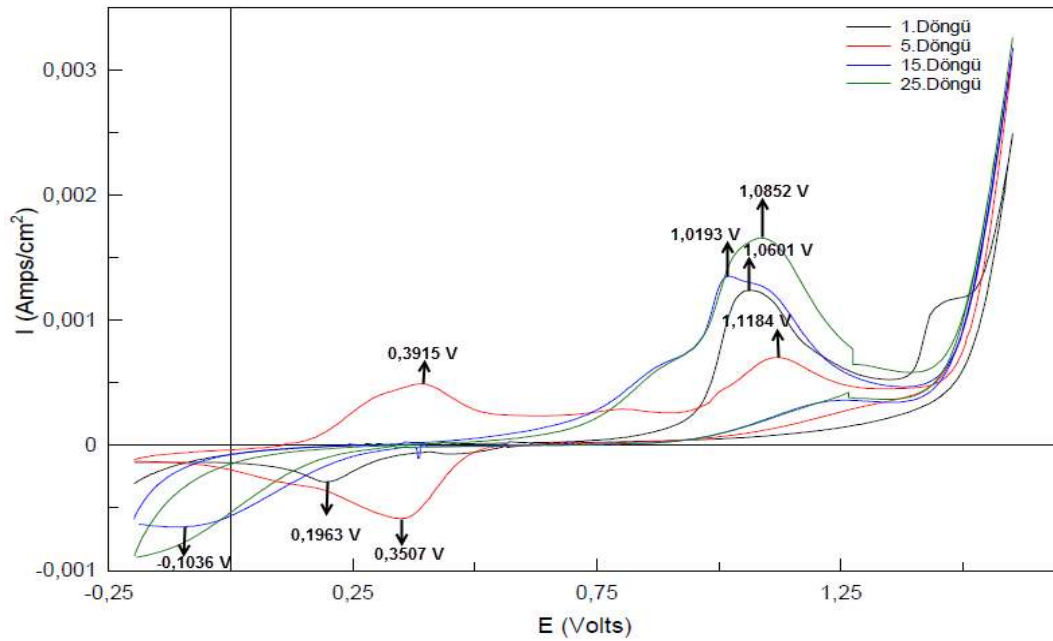
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1.İletken Polimer Kaplama Deneyleri

7.1.1. PANI ile yapılan kaplamalar

PANI kaplama işleminde farklı tarama hızları, kaplama sayıları ve dağlama işlemi olmak üzere 3 farklı parametre üzerinde çalışılmıştır. İlk olarak paslanmaz çelik elektrot zımparalama ve döner disk polisaj sistemiyle hazırlandıktan sonra saf su ve asetonla yıkanıp, iletken polimer kaplama işlemi gerçekleştirilmiş, daha sonra 1 M HCl içinde korozyon hızı tayin edilerek, korozyona karşı koruma verimi hesaplanmıştır. Daha sonra paslanmaz çelik elektrot zımparalama ve polisaj işleminin ardından dağlama işlemine tabi tutulduktan sonra aynı şartlar altında kaplama yapılmıştır. Dağlama işlemi yapılan ve yapılmayan elektrotlar üzerinde biriktirilen PANI kaplamaların dönüşümlü voltamogramlarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Ancak 1 M HCl içindeki korozyona karşı koruma verimi dağlama işlemi yapıldıktan sonra PANI kaplanan çelikte daha yüksek çıkmıştır. Bu nedenle, daha sonra yapılan tüm kaplamalardan önce elektrotlara elektrokimyasal dağlama işlemi uygulanmıştır.

Şekil 7.1’ de farklı kaplama sayılarında yapılan PANI kaplamanın dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Paslanmaz çelik elektrot, dağlama işleminin ardından saf su ve asetonla yıkandıktan sonra 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti içerisinde 20 mV/ s tarama hızıyla -0,2 ile 1,6 V potansiyel aralığında CV tekniği ile kaplanmıştır. 5, 15 ve 25 olmak üzere 3 farklı döngü sayısında kaplama yapılmıştır.

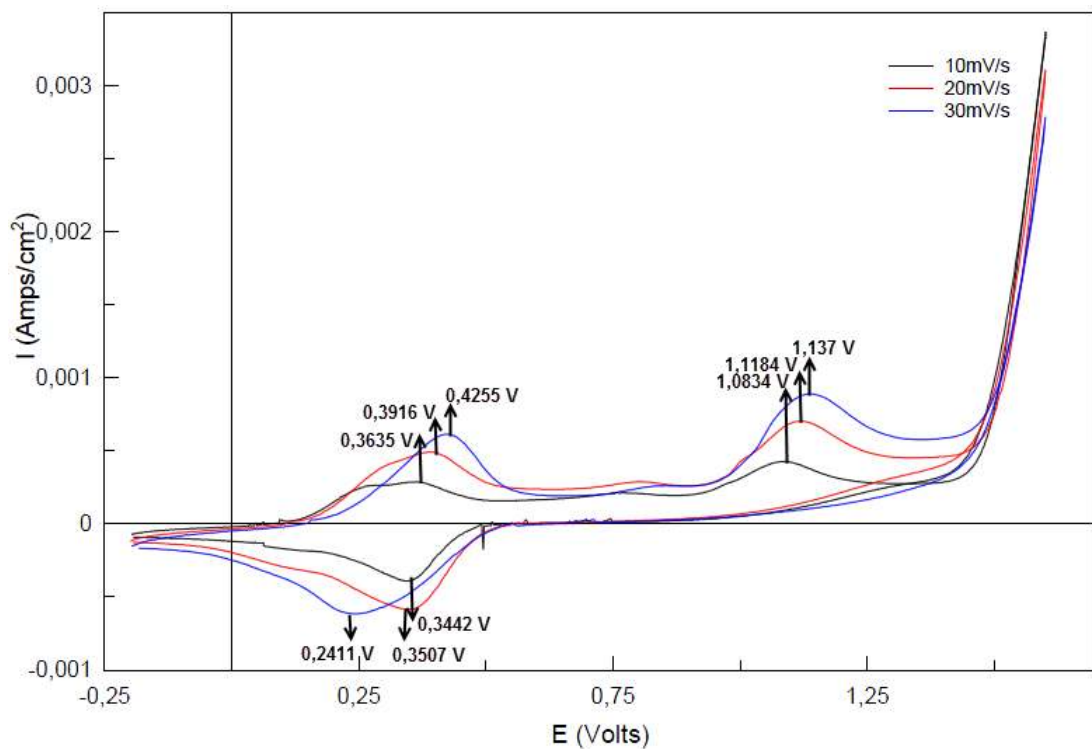


Şekil 7.1. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramları

PANI' nin ilk döngüsünde, sırasıyla 1,0601 V ve 0,1963 V' da oksidasyon ve redüksiyon pikleri oluşmuştur. Oksidasyon piki emeraldin formundaki anilinin pernigralin formuna dönüşümüne aittir. Redüksiyon piki de PANI' nin emeraldin formundan lökoemeraldin formuna dönüştüğünü göstermektedir. 5. döngüde 0,3915 V' da yeni bir oksidasyon piki oluşmuştur. Bu pik PANI' nin lökoemeraldin formundan kısmi yükseltgen haldeki emeraldin formuna dönüşümünü gösterir. 1,1020 V' daki diğer oksidasyon piki emeraldinin tamamen yükseltgen pernigralin formuna dönüştüğünün göstergesidir. 0,3507 V' daki redüksiyon piki PANI' nin emeraldin formundan lökoemeraldin formuna dönüştüğünü gösterir. 15. döngüde, 5. döngüde oluşan 0,3915 V' daki oksidasyon piki kaybolmuştur. 1,0193 V' da oluşan oksidasyon piki ile emeraldin pernigralin formuna dönüşmüştür. -0,1036 V' daki redüksiyon piki PANI' nin emeraldin formundan lökoemeraldin formuna dönüştüğünü gösterir. 25. Döngüde, 1,0852 V' daki oksidasyon piki emeraldinin tamamen yükseltgen pernigralin formuna dönüştüğünün göstergesidir. Şekil 7.1' e genel olarak bakıldığında, oksidasyon ve redüksiyon piklerinde kaplama sayısının

artmasıyla akım yoğunluğu miktarlarındaki artış, kaplamanın kalınlığının arttığını göstermektedir. Redüksiyon pikleri de giderek daha negatif bölgeye kaymıştır.

PANI kaplamalarda farklı döngü sayılarının yanı sıra, farklı tarama hızlarında da kaplamalar yapılmıştır. Şekil 7.2’ de 10, 20 ve 30 mV/s tarama hızlarında 15 döngü kaplanan PANI’ ye ait dönüşümlü voltamogram grafiği görülmektedir.



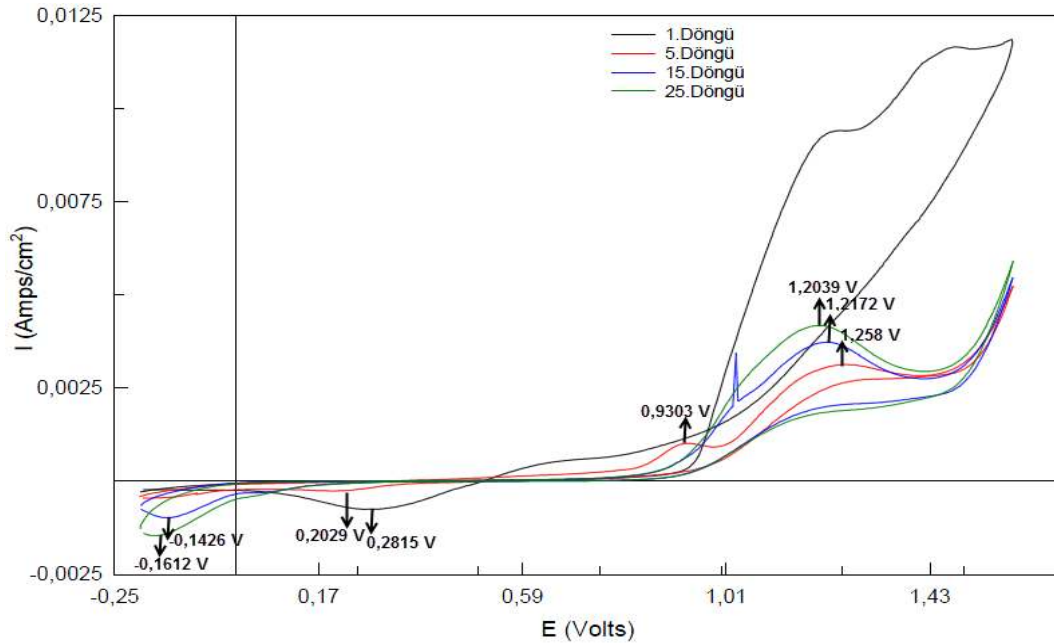
Şekil 7.2. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10, 20 ve 30 mV/s tarama hızlarında kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 5.döngülerine ait dönüşümlü voltamogramları

10 mV/s tarama hızı ile yapılan kaplamada 0,3635 V ‘ da oluşan oksidasyon piki PANI’ nin lökoemeraldin formundan kısmi yükseltgen haldeki emeraldin formuna dönüşümüne aittir. 1,0834 V’ daki diğer oksidasyon pikine de emeraldin pernigralin formuna dönüşmüştür. 0,3442 V’ daki redüksiyon pikiyle PANI emeraldin formundan lökoemeraldin formuna dönüşmüştür. Bu oksidasyon ve redüksiyon pikleri tarama hızındaki artışla daha yüksek akım yoğunluklarında oluşmaktadır. Ayrıca tarama hızı arttıkça oksidasyon pikleri daha pozitif potansiyellere doğru

kayarken, redüksiyon pikleri de daha negatif değerlere kaymaktadır. Daha yüksek tarama hızlarında, yük ve kütle transferi baskın hale gelmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi oluşan piklerin akım yoğunlukları ile tarama hızı arasında doğrusal bir artış gözlenir.

7.1.2. PNEA ile yapılan kaplamalar

Paslanmaz çelik elektrot, zımparalama ve dağlama işleminin ardından saf su ve asetonla yıkandıktan sonra 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti içerisinde 20 mV/ s tarama hızıyla -0,2 ile 1,6 V potansiyel aralığında CV tekniği ile kaplanmıştır. Kaplamalar, 5, 15 ve 25 olmak üzere 3 farklı kaplama sayısında gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çeliğin PNEA kaplamasına ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 7.3’ de görülmektedir.



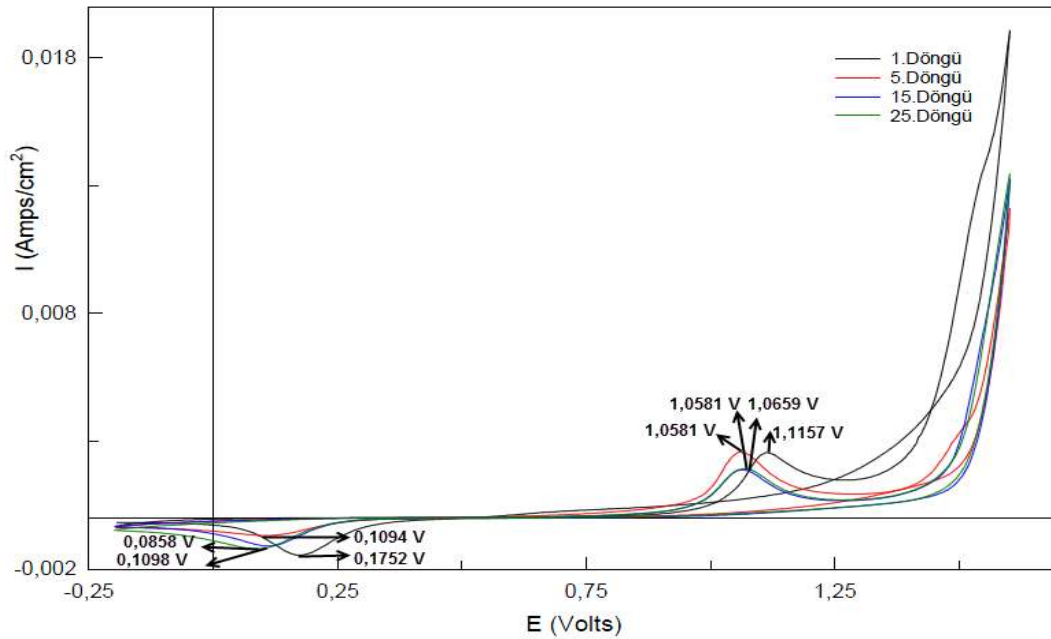
Şekil 7.3. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramları

İlk döngüde, çeliğin yüzeyi -0,2 ile 0,9 V aralığında pasif haldedir. 0,9 V civarında başlayan oksidasyon dalgası monomerlerin oksidasyonuna bağlıdır. Bu dalgaının

şiddeti kaplama sayısındaki artışla azalmaktadır. İlk döngünün geri yöndeki taramasında 0,2815V’ da geniş bir redüksiyon piki oluşmuştur. Bu pik, çeliğin yüzeyinde oligomerlerin ve polimerin oluştuğunu gösterir. 5.döngüde 0,9303 V ve 1,2172 V’ da iki oksidasyon piki görülmektedir. Bu pikler yüzeyin PNEA kaplandığının göstergesidir. Geri yöndeki taramada ilk döngüdeki redüksiyon piki daha negatif değerlere kayarak 0,2029 V’ da oluşmuştur. Bu pik 304 paslanmaz çeliğin üzerinde oligomer ve polimer oluşumunu gösterir. 15. döngüde 5. döngüde oluşan oksidasyon piklerinden ilki kaybolmuş diğeri de 1,2172 V’ a kaymıştır. Redüksiyon piki de 5. döngüye oranla daha negatif bir potansiyel değerinde, -0,1426 V’ da oluşmuştur. 25. döngüde 1,2039 V’ da oksidasyon ve -0,1612 V’ da redüksiyon piki oluşmuştur.. Şekil 7.3’ e genel olarak bakıldığında, kaplama sayısındaki artış ile oksidasyon ve redüksiyon piklerinin akım yoğunluğu değerlerinde de artış olmuştur. Bu durum PNEA’ nın 304 paslanmaz çelik yüzeyine kaplandığının ve kaplama sayısı ile kaplama tabakasının kalınlığının arttığını göstermektedir. Oksidasyon ve redüksiyon pikleri kaplama sayısındaki artış ile daha negatif değerlere kaymıştır.

7.1.3. PNMA ile yapılan kaplamalar

Paslanmaz çelik elektrot, dağlama işleminin ardından saf su ve astonla yıkandıktan sonra 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti içerisinde 20 mV/ s tarama hızıyla -0,2 ile 1,6 V potansiyel aralığında CV tekniği ile kaplanmıştır. Kaplamalar 5, 15 ve 25 olmak üzere 3 farklı kaplama sayısında gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çeliğin PNMA kaplamasına ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 7.4’ de görülmektedir.



Şekil 7.4. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramları

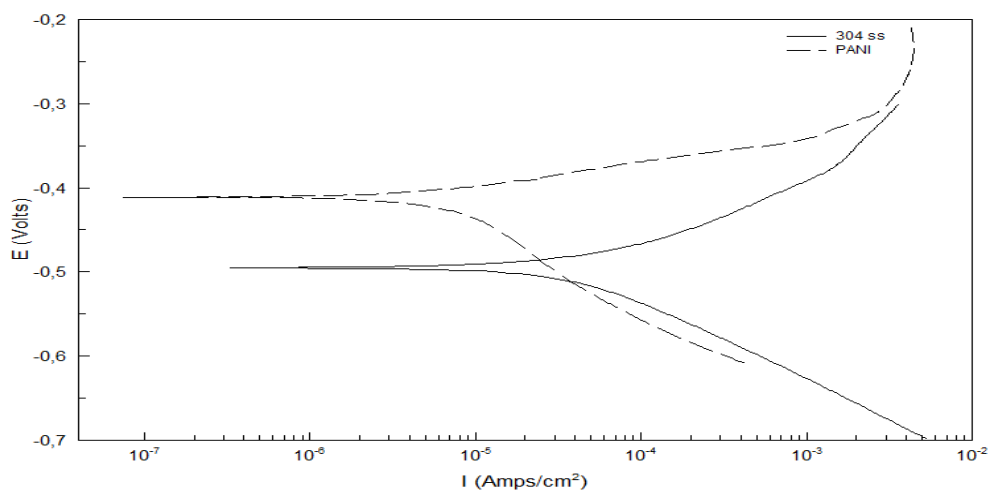
Paslanmaz çeliğin yüzeyi -0,2 0,9 V aralığında pasif haldedir. 0,9 V civarında başlayan oksidasyon dalgası monomerlerin oksidasyonuna bağlıdır. Bu dalganın şiddeti kaplama sayısındaki artışla azalmaktadır. İlk döngünün geri yöndeki taramasında 0,1752 V’ da geniş bir redüksiyon piki oluşmuştur. Bu pik, çeliğin yüzeyinde oluşan oligomer ve polimere aittir. 5.döngüde 1,0581 V’ da oluşan oksidasyon piki, yüzeyin PNMA kaplandığını gösterir. Geri yöndeki taramada ilk döngüdeki redüksiyon piki daha negatif değerlere kayarak 0,1331 V’ da oluşmuştur. Bu pik 304 paslanmaz çeliğin üzerinde oligomer ve polimer oluşumunu gösterir. 15. döngüde oluşan oksidasyon piki 1,0659 V’ a, redüksiyon piki de 0,1098 V’ da oluşmuştur. 25. döngüde 1,0714 V’ da oksidasyon ve 0,0858 V’ da redüksiyon piki gözlenmiştir. Şekil 7.4’ e genel olarak bakıldığında, kaplama sayısındaki artış ile redüksiyon piklerinin akım yoğunluğu değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum PNMA’ nın 304 paslanmaz çelik yüzeyine kaplandığının ve kaplama sayısı ile kaplamanın kalınlığının arttığını göstermektedir. Oksidasyon pikleri kaplama sayısındaki artışla daha pozitif değerlere kayarken, redüksiyon pikleri daha negatif değerlere kaymıştır.

Genel olarak yapılan kaplamaların dönüşümlü voltamogramlarına bakıldığında, kaplamaların benzer davranış sergilediği görülmektedir. PNMA ve PNEA' nın PANI ' nin türevleri olduğu düşünüldüğünde bu, beklenen bir durumdur. Yapılan diğer kaplamalara ait dönüşümlü voltamogramlar EK-2' de verilmiştir.

7.2. Korozyon Hızı Ölçümleri

7.2.1. 1 M HCl içindeki sonuçlar

Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmadan 10, 20 ve 30 mV/s olmak üzere 3 farklı tarama hızında ve 5, 15 ve 25 döngü olmak üzere 3 farklı kaplama sayısında yapılan PANI kaplamaların 1 M HCl içindeki korozyon hızı ölçümlerinde en yüksek verim 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplamadan elde edilmiştir. Bu kaplamanın Tafel eğrisi Şekil 7.5' de kaplamasız çeliğinki ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 25 döngü PANI kaplama korozyon potansiyelini -0,49466 V' dan -0,41106' ya arttırmış, yani daha soy bölgeye kaydırarak korozyon oluşumunu azaltmıştır. Bu kaplama ile korozyona karşı korumada elde edilen verim % 82,6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.5. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

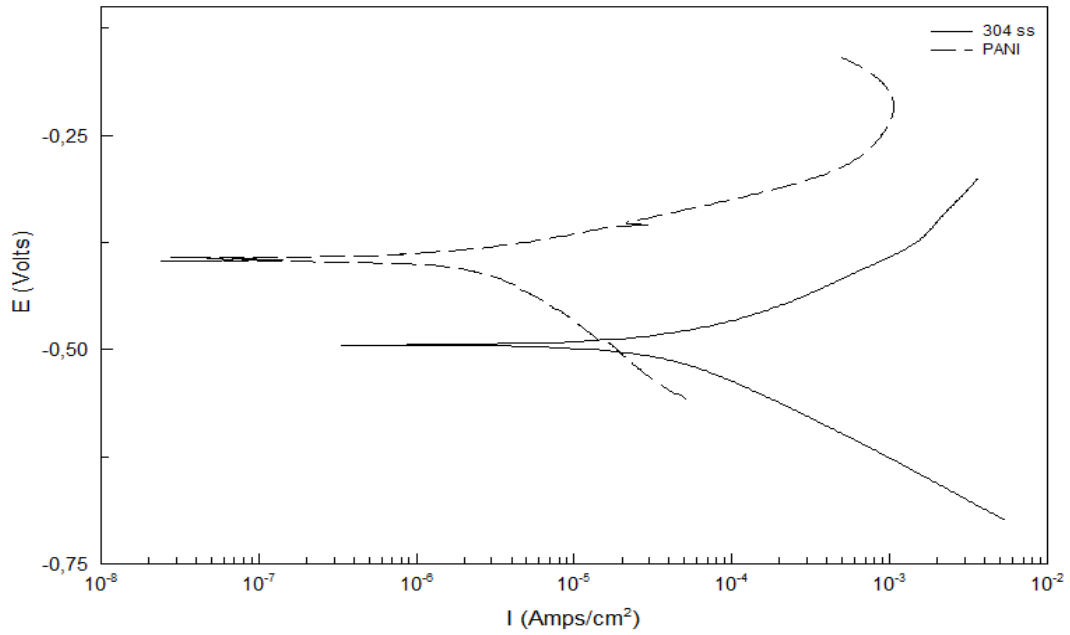
Çıplak metalin, 1 M HCl içindeki akım yoğunluğu değeri alınan iki ölçümün ortalaması olarak $1,93\text{E-}05 \text{ Acm}^{-2}$ olarak bulunmuştur.

Dağlama işlemi yapılmadan PANI kaplanan çeliğin 1 M HCl içindeki tüm korozyon parametreleri Çizelge 7.1' de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Dağlama işlemi yapılmadan farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon parametreleri

TARAMA HIZI (mV/s)	DÖNGÜ SAYISI								
	5			15			25		
	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)
10 (ilk ölçüm)	5,59E-06	-0,4174	71,00	5,57E-06	-0,4056	71,08	3,73E-06	-0,3929	80,62
10 (ikinci ölçüm)	4,24E-06	-0,4190	77,99	3,66E-06	-0,4083	80,98	4,40E-06	-0,3917	77,14
	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)
20 (ilk ölçüm)	5,72E-06	-0,4212	70,31	4,45E-06	-0,4121	76,88	3,34E-06	-0,4110	82,64
20 (ikinci ölçüm)	5,08E-06	-0,4240	73,61	4,49E-06	-0,4114	76,72	3,71E-06	-0,4086	80,72
	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)
30 (ilk ölçüm)	7,75E-06	-0,4279	59,75	5,50E-06	-0,4194	71,46	5,00E-06	-0,4084	74,06
30 (ikinci ölçüm)	6,61E-06	-0,4177	65,69	6,66E-06	-0,4176	65,44	4,28E-06	-0,4096	77,78

304 paslanmaz çeliğin, dağlama işleminin ardından yapılan PANI kaplamalarında 1 M HCl içinde korozyona karşı en yüksek koruma verimi 15 döngü ile yapılan kaplamadan elde edilmiştir. Bu kaplamanın Tafel eğrisi Şekil 7.6' da kaplamasız çeliğinki ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 15 döngü PANI kaplama korozyon potansiyelini -0,49466 V' dan -0,39604 V' a arttırmış, yani daha soy değerlere kaydırarak korozyon oluşumunu azaltmıştır. Bu kaplama ile korozyona karşı korumada elde edilen verim % 96,2 olarak hesaplanmıştır. PANI için 10 ve 30 mV/s tarama hızlarında da 5, 15 ve 25 döngü kaplamalar yapılmış, yine korozyona karşı korumada en yüksek verim 20 mV/s tarama hızı ile yapılan 15 döngü kaplamada elde edilmiştir.



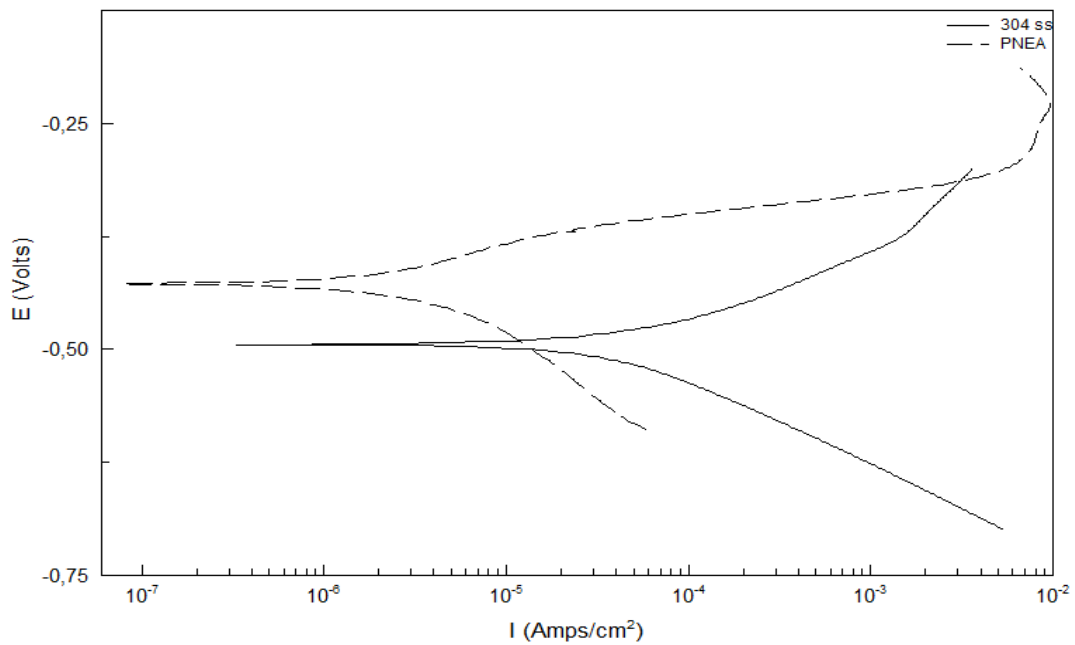
Şekil 7.6. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

PANI kaplanan çeliğin 1 M HCl içindeki tüm korozyon parametreleri Çizelge 7.2' de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon parametreleri

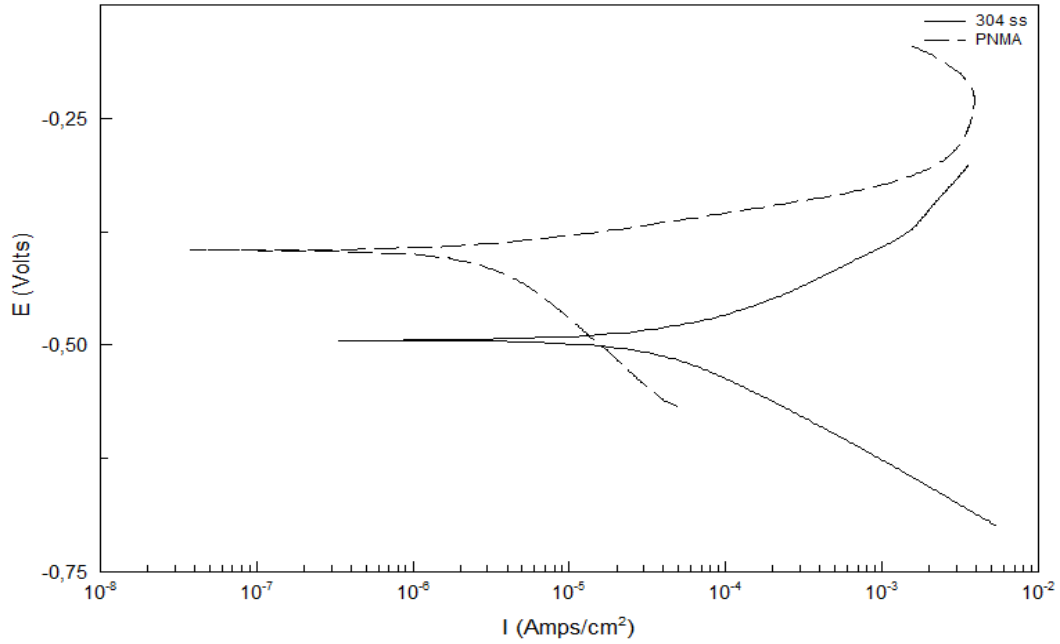
TARAMA HIZI (mV/s)	DÖNGÜ SAYISI								
	5			15			25		
	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)
10 (ilk ölçüm)	1,02E-06	-0,4167	94,69	1,01E-06	-0,3726	94,73	2,33E-06	-0,3828	87,91
10 (ikinci ölçüm)	7,94E-07	-0,4279	95,88	1,10E-06	-0,387	94,28	1,71E-06	-0,3676	91,14
	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)
20 (ilk ölçüm)	2,17E-06	-0,4256	88,73	7,30E-07	-0,3960	96,2	1,09E-06	-0,3782	94,3
20 (ikinci ölçüm)	2,07E-06	-0,4225	89,25	1,10E-06	-0,4067	94,31	1,76E-06	-0,3918	90,87
	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm^{-2})	E_{corr} (V)	Verim (%)
30 (ilk ölçüm)	1,42E-06	-0,4319	92,6	9,58E-07	-0,4258	95,03	2,11E-06	-0,4137	89,00

304 paslanmaz çeliğin, dağlama işleminin ardından yapılan PNEA kaplamalarında 1 M HCl içinde korozyona karşı korumda en yüksek verim 25 döngü ile yapılan kaplamadan elde edilmiştir. Bu kaplamanın Tafel eğrisi Şekil 7.7’ de kaplamasız çeliğinki ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 25 döngü PNEA kaplama korozyon potansiyelini -0,49466 V’ dan -0,42807 V’ a arttırmış, yani daha soy bir potansiyele kaydırarak korozyon oluşumunu azaltmıştır. Bu kaplama ile korozyona karşı korumada elde edilen verim % 93,5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.7. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

304 paslanmaz çeliğin, pasifleştirme işleminin ardından yapılan PNMA kaplamalarında 1 M HCl içinde korozyona karşı korumada en yüksek verim 5 döngü ile yapılan kaplamadan elde edilmiştir. Bu kaplamanın Tafel eğrisi Şekil 7.8’ de kaplamasız çeliğinki ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 5 döngü PNMA kaplama korozyon potansiyelini -0,49466 V’ dan -0,39681 V’ a arttırmış, bu davranış da korozyon oluşumunun azalmasıyla sonuçlanmıştır. Kaplama ile korozyona karşı korumada elde edilen verim % 92,7 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.8. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

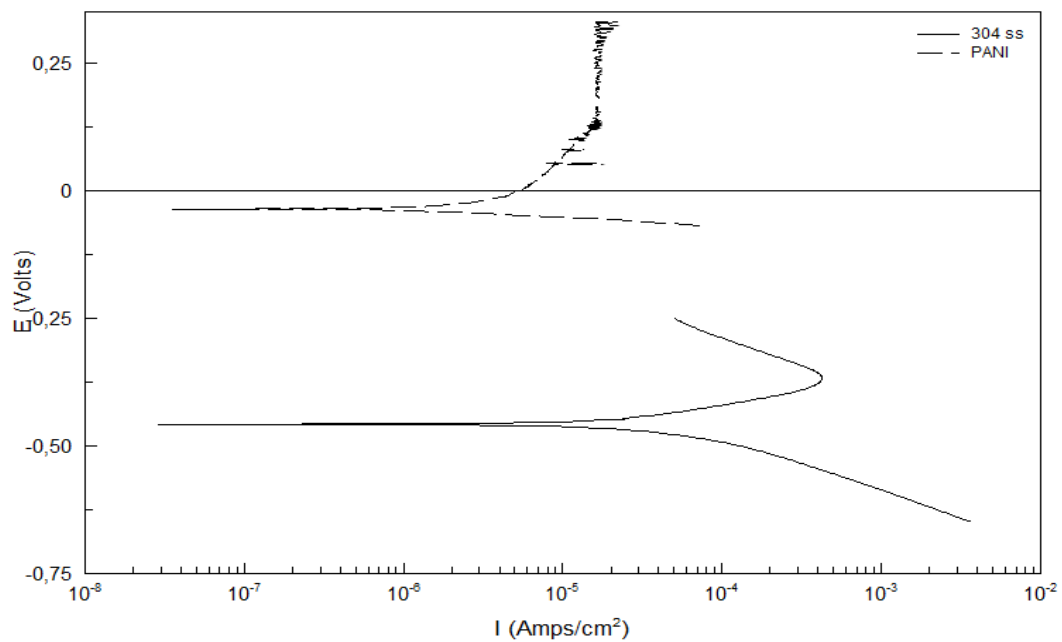
20mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü PANI, PNEA ve PNMA kaplanan çeliğin 1M HCl içindeki korozyon parametreleri Çizelge 7.3’ de verilmiştir.

Çizelge 7.3. 20 mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon verileri

İLETKEN POLİMER	DÖNGÜ SAYISI								
	5			15			25		
	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)
PANI (ilk ölçüm)	2,17E-06	-0,4256	88,73	7,30E-07	-0,3960	96,2	1,09E-06	-0,3782	94,3
PANI (ikinci ölçüm)	2,07E-06	-0,4226	89,25	1,10E-06	-0,4068	94,31	1,76E-06	-0,3918	90,87
	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)
PNEA (ilk ölçüm)	4,92E-06	-0,4426	74,46	1,73E-06	-0,4277	91,04	1,26E-06	-0,4293	93,45
PNEA (ikinci ölçüm)	4,84E-06	-0,4550	74,86	1,84E-06	-0,4316	90,44	1,25E-06	-0,4281	93,52
	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)	I_{corr} (Acm ⁻²)	E_{corr} (V)	Verim (%)
PNMA (ilk ölçüm)	1,40E-06	-0,3968	92,73	1,84E-06	-0,3759	90,46	3,01E-06	-0,3711	84,39
PNMA (ikinci ölçüm)	1,52E-06	-0,3981	92,12	2,78E-06	-0,3934	85,59	3,05E-06	-0,7106	84,17

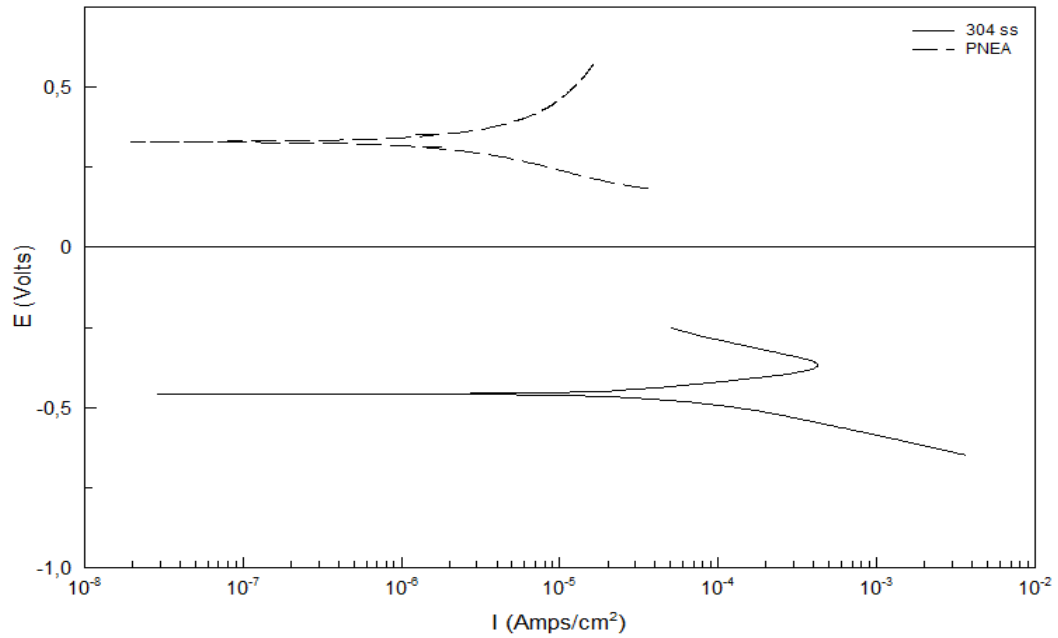
7.2.2. 1 M H₂SO₄ içindeki sonuçlar

304 paslanmaz çeliğin, dağlama işleminin ardından yapılan PANI kaplamalarında 1 M H₂SO₄ içinde korozyona karşı korumada en yüksek verim 5 döngü ile yapılan kaplamadan elde edilmiştir. Bu kaplamanın Tafel eğrisi Şekil 7.9' da kaplamasız çeliğinki ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 5 döngü PANI kaplama korozyon potansiyelini -0,4611 V' dan -0,036136 V' a düşürmüştür, bunun sonucu olarak metalin saldırgan ortam içindeki yeni korozyon potansiyeli, korozyon hızında ve dolayısıyla korozyon akımında bir azalmayla sonuçlanmıştır. Bu kaplama ile korozyona karşı korumada elde edilen verim % 98,1 olarak hesaplanmıştır.



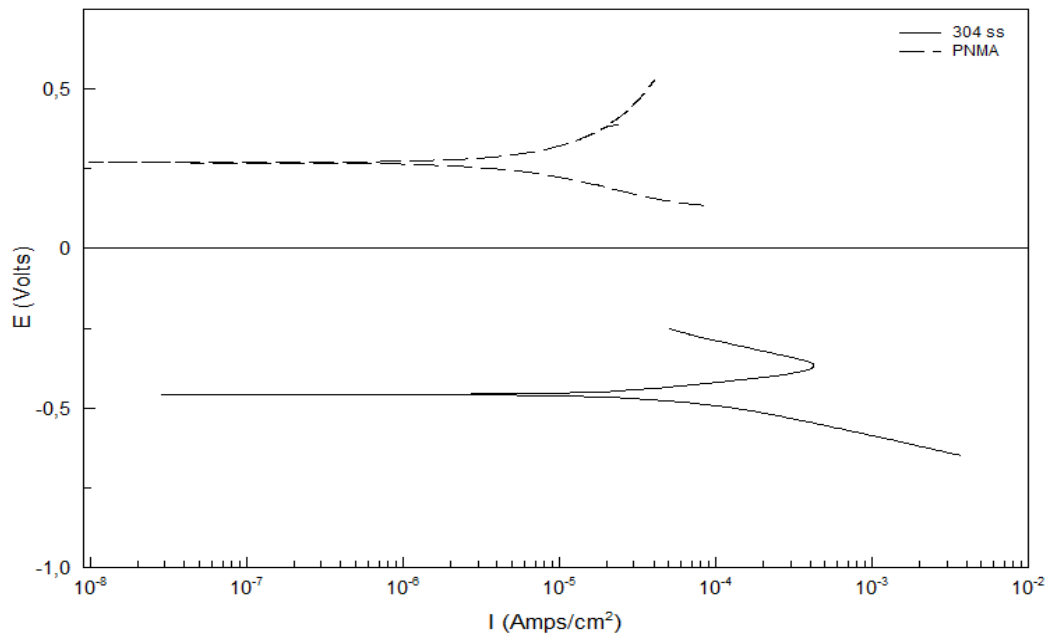
Şekil 7.9. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

304 paslanmaz çeliğin, dağlama işleminin ardından yapılan PNEA kaplamalarında 1 M H_2SO_4 içinde korozyona karşı korumda en yüksek verim 15 döngü ile yapılan kaplamadan elde edilmiştir. Bu kaplamanın Tafel eğrisi Şekil 7.10' da kaplamasız çeliğinki ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 15 döngü PNEA kaplama korozyon potansiyelini -0,4611 V' dan 0,3289V' a arttırmış, korozyon potansiyelini daha soy değerlere taşımıştır. Bu kaplama ile korozyona karşı korumada elde edilen verim ise % 97,1 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.10. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 içindeki Tafel eğrileri

304 paslanmaz çeliğin, pasifleştirme işleminin ardından yapılan PNMA kaplamalarında 1 M H_2SO_4 içinde korozyona karşı korumada en yüksek verim 5 döngü ile yapılan kaplamadan elde edilmiştir. Bu kaplamanın Tafel eğrisi Şekil 7.11' de çıplak metalinki ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi 5 döngü PNMA kaplama korozyon potansiyelini -0,4611 V' dan 0,26806 V' a arttırmış, yani daha pasif bölgeye kaydırarak korozyon oluşumunu azaltmıştır. Bu kaplama ile korozyona karşı korumada elde edilen verim % 93,4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.11. 1 M $HClO_4$ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan ve kaplamasız 304 paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 içindeki Tafel eğrileri

Çıplak metalin, 1 M H₂SO₄ içindeki akım yoğunluğu değeri alınan iki ölçümün ortalaması olarak 1,56E-05 Acm⁻² olarak bulunmuştur.

20mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü PANI, PNEA ve PNMA kaplanan çeliğin 1M H₂SO₄ içindeki korozyon parametreleri Çizelge 7.4' de verilmiştir.

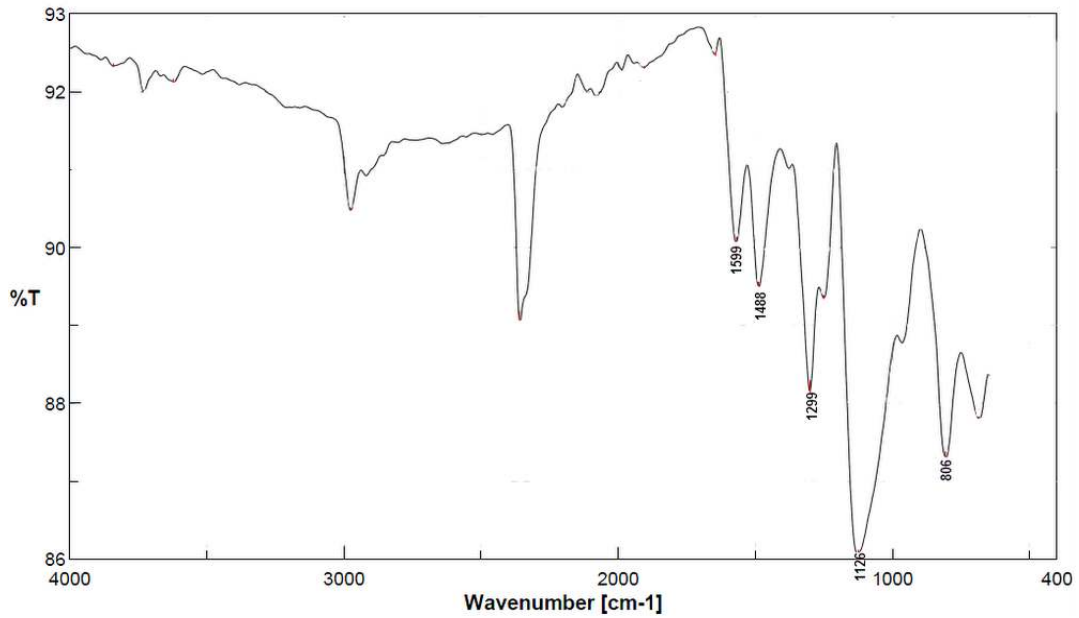
Çizelge 7.4. 20 mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki korozyon verileri

İLETKEN POLİMER	DÖNGÜ SAYISI								
	5			15			25		
	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)
PANI (ilk ölçüm)	3,16E-07	-0,0260	97,98	3,30E-07	0,0853	97,89	8,83E-07	0,3258	94,35
PANI (ikinci ölçüm)	3,05E-07	-0,0361	98,05	7,24E-07	0,1129	95,37	1,02E-06	0,3212	93,51
	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)
PNEA (ilk ölçüm)	8,33E-07	0,3395	94,67	5,27E-07	0,3266	96,63	5,52E-07	0,3049	96,47
PNEA (ikinci ölçüm)	1,12E-06	0,3200	92,82	4,61E-07	0,3289	97,05	4,96E-07	0,3130	96,83
	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)	I _{corr} (Acm ⁻²)	E _{corr} (V)	Verim (%)
PNMA (ilk ölçüm)	1,88E-06	0,2688	87,96	2,27E-06	0,2876	85,47	4,70E-06	0,2829	69,97
PNMA (ikinci ölçüm)	1,04E-06	0,2681	93,36	2,30E-06	0,2747	85,31	4,85E-06	0,3048	68,98

Yapılan diğer deneylere ait Tafel eğrileri EK-3' te verilmiştir.

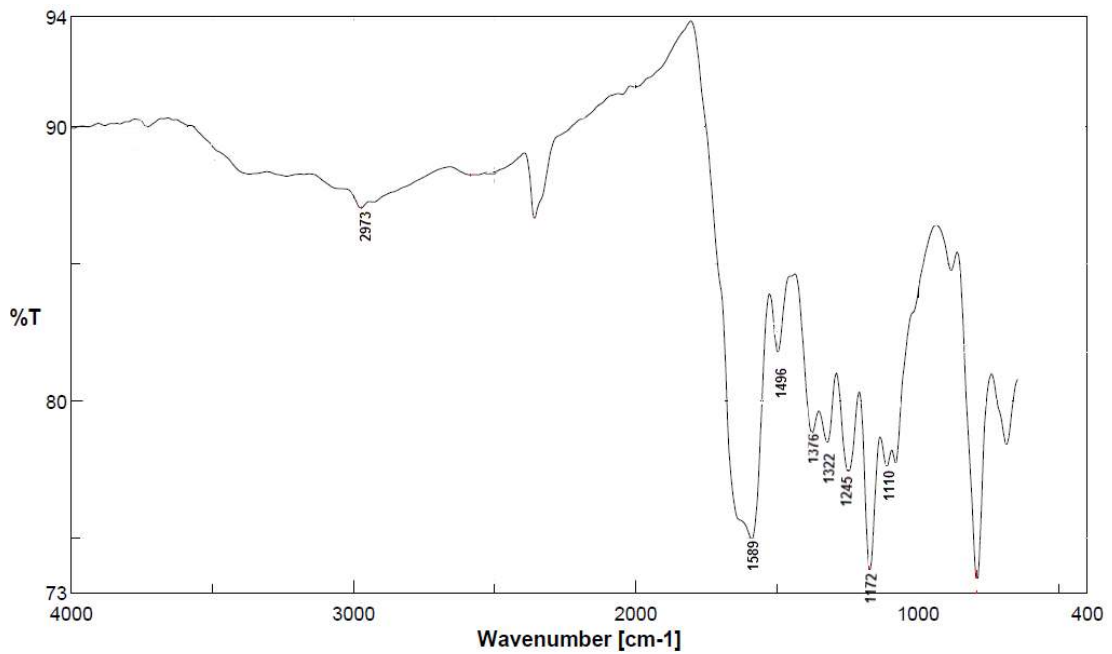
7.3. İletken Polimerlerin ATR Sonuçları

Şekil 7.12’ de 304 paslanmaz çelik üzerine 20 mV/s tarama hızında 15 döngü sentezlenen PANI kaplamanın elmas ATR aksesuarından alınan IR spektrumu verilmiştir. 1569 ile 1488 cm^{-1} deki pikler PANI’ nin kinoid ve benzenoid halkalarına aittir. 1299 cm^{-1} ‘daki güçlü pik protonlanmış PANI’ nin iletken C-N⁺ yapısına aittir. 1126 cm^{-1} ‘deki pik C-H’ ın düzlemsel eğilme titreşimini göstermektedir. 806 cm^{-1} ‘deki pik para disüstitüe aromatik halkaların karakteristik pikidir [34, 56].



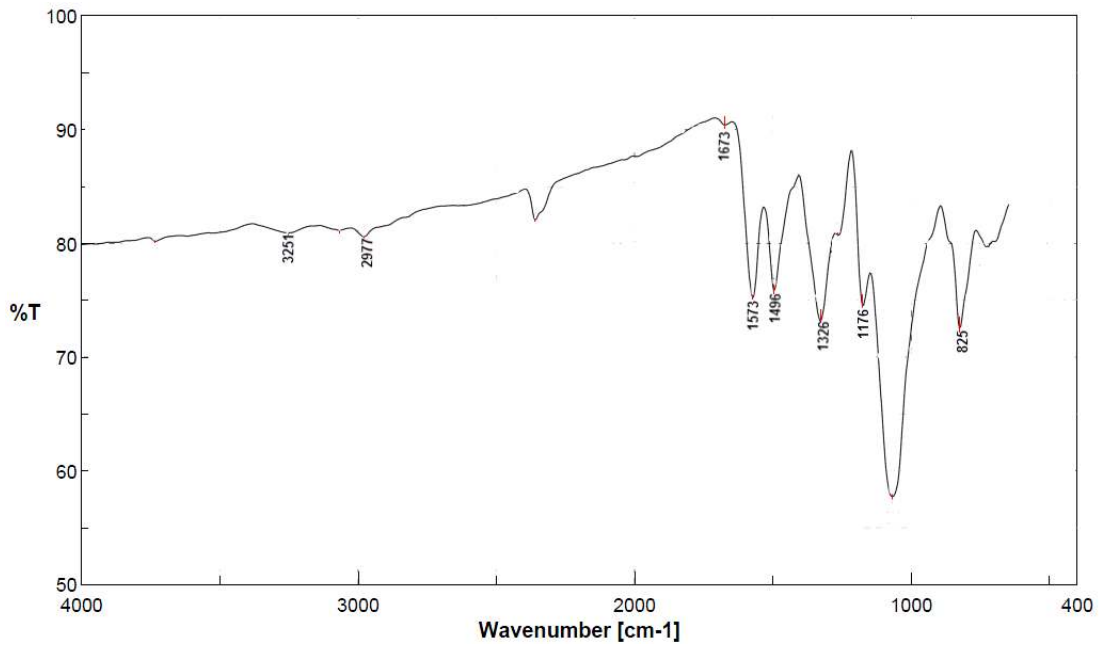
Şekil 7.12. 304 paslanmaz çelik üzerine 20 mV/s tarama hızıyla 15 döngü sentezlenen PANI kaplamanın ATR grafiği

Şekil 7.13’ de 304 paslanmaz çelik üzerine 20mV/s tarama hızında 15 döngü sentezlenen PNEA kaplamanın elmas ATR aksesuarından alınan IR spektrumu verilmiştir. 790 cm^{-1} de oluşan pik, polimer oluşumunu gösteren para- disüstitüe aromatik halkanın karakteristik pikidir. 1110 cm^{-1} deki bant aromatik halkanın düzlem içindeki C-H esneme hareketlerini belirtir. Aromatik aminin karakteristik C-N esnek bantları 1172 ve 1376 cm^{-1} görülmüştür. 1322 cm^{-1} dalga boyu, aromatik C-N⁺ gerilmesini, 1172 cm^{-1} dalga boyundaki pik de ikincil aminin C-N gerilmesini göstermektedir. 1376 cm^{-1} bandı C= N gerilme titreşimini gösterir. 1589 cm^{-1} deki bant kinoid halka birimlerini temsil eder. Benzenoid halkalarının varlığı 1496 cm^{-1} deki pikte görülmektedir. Etilanilin birimleri üzerindeki etil gruplarına bağlı simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilmesi 2973 cm^{-1} deki pik ile tanımlanır [6, 37, 52].



Şekil 7.13. 304 paslanmaz çelik üzerine 20mV/s tarama hızında 15 döngü sentezlenen PNEA kaplamanın ATR grafiği

Şekil 7.14’ de 304 paslanmaz çelik üzerine 20 mV/s tarama hızında 15 döngü sentezlenen PNMA kaplamanın elmas ATR aksesuarıyla alınan IR spektrumu verilmiştir. 825 cm^{-1} ’deki pik, polimer oluşumunu gösteren para disüstitüe aromatik halkaların karakteristik pikidir. 1176 cm^{-1} deki bant, aromatik halkanın düzlem içindeki C-H eğilme hareketini belirtir. 1326 cm^{-1} deki bant C=N gerilme titreşimini gösterir. 1673 ve 1573 cm^{-1} civarındaki bantlar kinoid halka birimlerinin sonucudur. 1496 cm^{-1} ‘ de bulunan bant benzenoid halkalarının varlığını gösterir. NMA üzerindeki metil grupları ile ilişkilendirilebilen, simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilmesi 2977 cm^{-1} ’de görülmektedir. 3251 cm^{-1} ’ de bulunan bant N-H gerilme titreşimine karşılık gelir [29, 53].

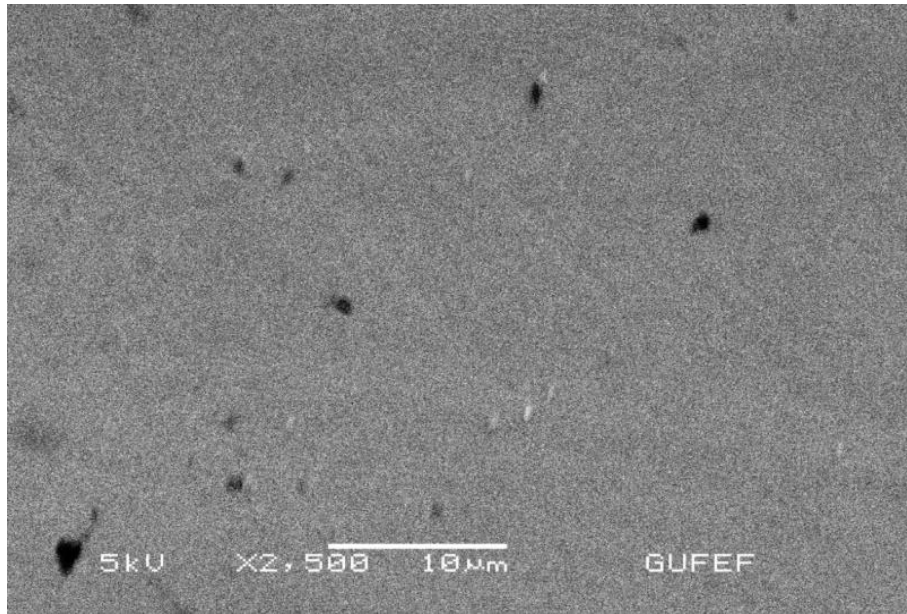


Şekil 7.14. 304 paslanmaz çelik üzerine 20 mV/s tarama hızında 15 döngü sentezlenen PNMA kaplamanın ATR grafiği

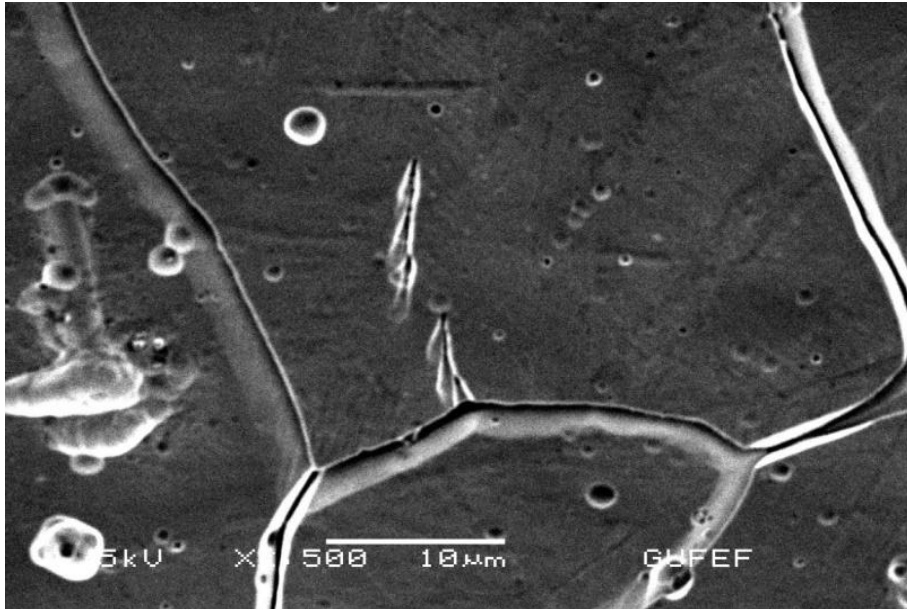
7.4. İletken Polimerlerin SEM Analizi Sonuçları

Paslanmaz çeliğin, elektrokimyasal dağlama işlemine tutulmuş paslanmaz çeliğin ve iletken polimer kaplanan paslanmaz çeliğin yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Resim 7.1 ve Resim 7.2’ de 2500 büyütmede sırasıyla paslanmaz çeliğin ve dağlama işlemi uygulanan paslanmaz çeliğin SEM görüntüleri görülmektedir. Çelik yüzeyi normal şartlar altında pürüzsüz bir yapıya sahipken, dağlama işlemi ile beraber yüzeyin damarlı bir yapıya dönüştüğü, metal tanecik sınırlarının belirginleştiği görülmüştür.



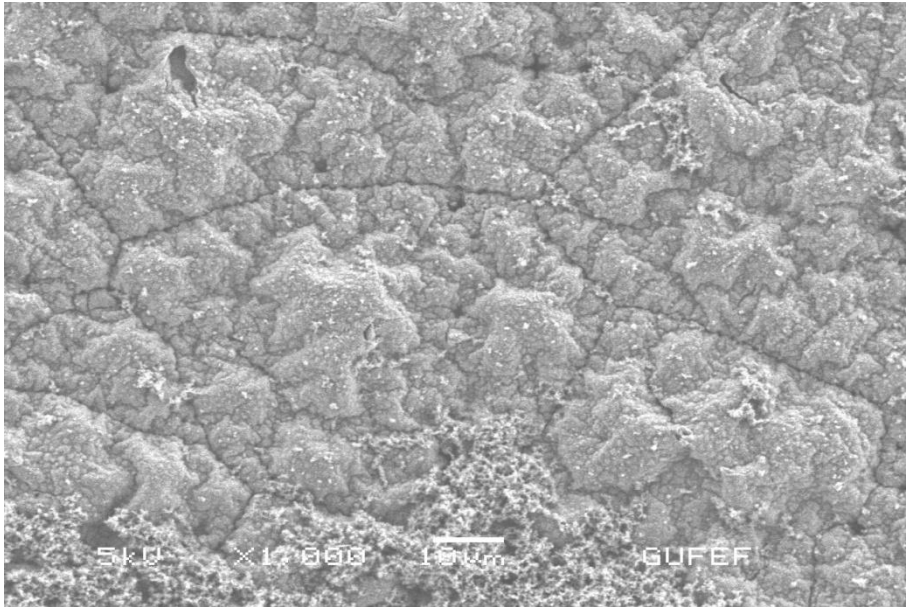
Resim 7.1. 304 Paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü



Resim 7.2. Dağlama işlemi yapılan 304 paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü

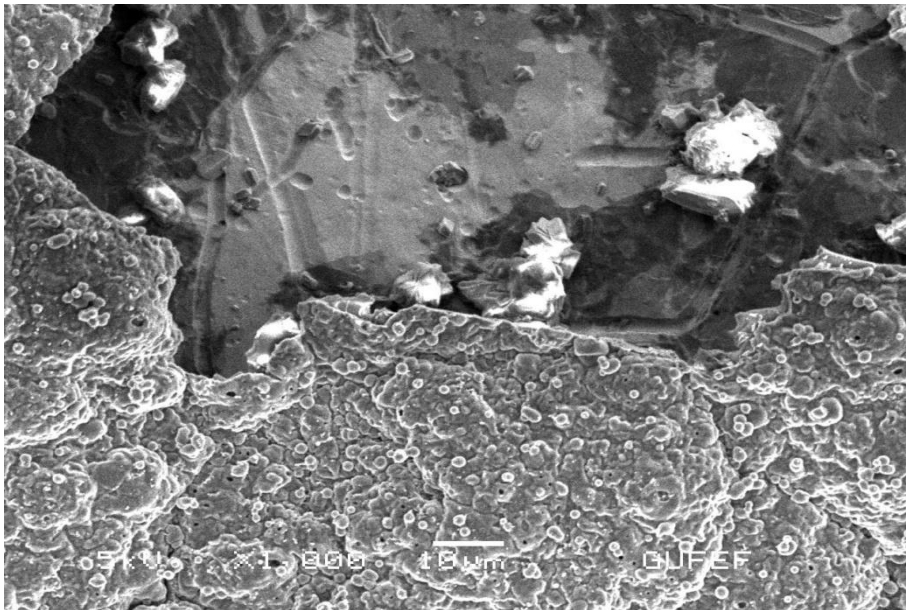
PANI, PNEA ve PNMA kaplamaların SEM görüntüleri, numunelerin yüzeylerinde bir ön işlem yapılmasına gerek kalmadan elde edilmiştir. Bu durum da yapılan kaplamaların iletken olduğunu göstermiştir.

Resim 7.3’ de 1000 büyütmede 20mV/s tarama hızında 15 döngü PANI kaplı çeliğin yüzeyi görülmektedir. Bu görüntüden PANI kaplamanın yüzeyi tamamen kapladığı anlaşılmaktadır. Kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün düşük olduğu görülmektedir.



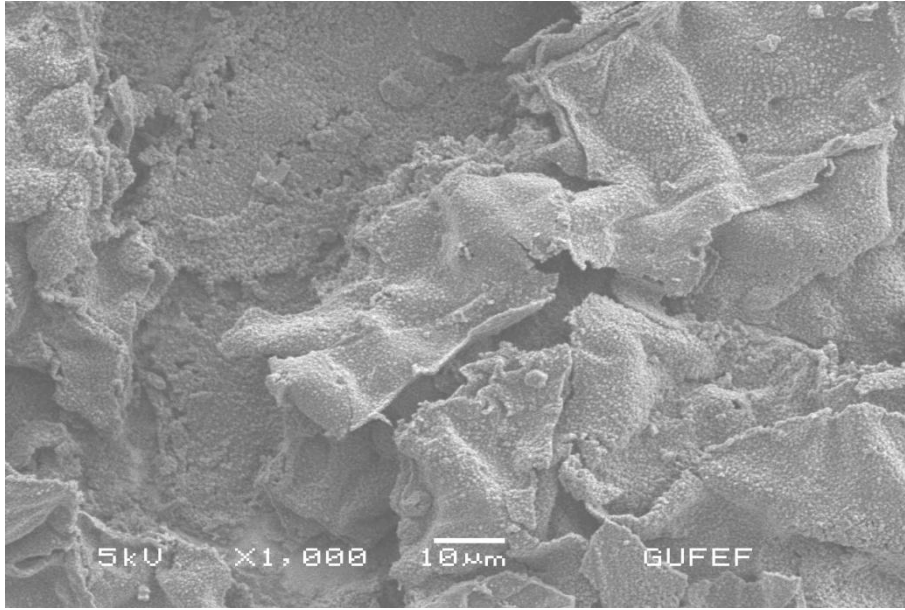
Resim 7.3. PANI kaplı 304 paslanmaz çelik yüzeyin SEM görüntüsü

Resim 7.4’ de 1000 büyütmede 20mV/s tarama hızında 15 döngü PNEA kaplı yüzey ile kaplamanın sıyrıldığı çıplak çeliğin yüzeyi görülmektedir. PNEA’ nın yüzeyi tamamen kapladığı görülmektedir. Görüntüdeki renk farklılıklarından yüzey pürüzlülüğünün fazla olduğu anlaşılmaktadır.



Resim 7.4. PNEA kaplı ve çıplak 304 paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü

Resim 7.5’ de 1000 büyütmede 20mV/s tarama hızında 15 döngü PNMA kaplı çeliğin yüzeyi görülmektedir. Bu görüntüden PNMA’ nın yüzeyi tamamen kapladığı anlaşılmaktadır. Kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün düşük olduğu görülmektedir.



Resim 7.5. PNMA kaplı 304 paslanmaz çeliğin SEM görüntüsü

7.5. Deneysel Tasarım Sonuçları

Deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular, iletken polimer kaplanmış metallerin korozyon davranışı üzerinde; elektrot yüzeyindeki farklılıklar, iletken polimer türü, korozif ortam, polimer türü, kaplama sayısı ve tarama hızı gibi pek çok parametrenin etkili olabileceğini göstermiştir. Ancak bu parametrelerin ana etkilerini ve parametreler arası etkileşimlerin korozyon davranışı üzerindeki etkilerini klasik deneysel yöntemlerle incelemek ve her zaman gerçekçi sonuçlar elde etmek mümkün değildir. Bunun yerine sistem tepkisi üzerinde, anahtar olabilecek parametrelerin seçilerek bunların deneysel tasarım teknikleriyle birlikte kullanılması, fiziksel sistem hakkında maksimum düzeyde bilgi edinilmesi bakımından oldukça önemlidir. Bu sistematik düzene göre öncelikle seçilen deneysel tasarım tekniği en basit şekliyle iki seviyeli faktöriyel tasarım tekniği olarak seçilmiş ve bu çalışmada kullanılmıştır.

Deneysel tasarımın aşamaları sırasıyla, deneysel tasarım matrisinin oluşturulması, sistem tepkisinin hiyerarşik bir düzene göre incelenerek varyans analizinin (anova) yapılması, anlamlı bir modelin önerilmesi, tasarım küpü içinde modelin kullanılması ve optimizasyon basamaklarından oluşmaktadır. Ancak söz konusu temel aşamalar çok sayıda karmaşık matematiksel ve istatistiksel hesaplamaların kullanımını gerektirmektedir. Bu nedenle deneysel çalışmadan elde edilen verinin işlenmesi ve analizinde uzun ve karmaşık istatistiksel hesaplamalar yanında yanlış anlamalara da sebep olabilecek hatalardan kaçınmak için, bu amaçla hazırlanmış ticari bir yazılım olan StatEase-Design Expert V.7.0 kullanılmıştır.

Deneysel tasarım matrisinin başarıyla oluşturulması, ilk aşamada öncelikle deneysel tasarım yönteminin seçimi ve incelenecek sistemde hangi sayıda ve türde (sayısal, kategorik) bağımsız parametrenin yani faktörün yer aldığı ve bunların tekrarlı deneylerden oluşup oluşmadığı ile yakından ilişkilidir. Bu bilginin yanı sıra, parametrelerin kaç seviyeli olduklarının da bilinmesi gereklidir. Kaplama süreci esnasında sonradan metalin korozyon davranışı üzerinde etkisi olduğu düşünülen sayısal parametreler sırasıyla tarama hızı ve kaplama sayısıdır. Bu parametreler deneysel tasarım matrisinde yüksek ve düşük seviyelerde kodlanmış olarak gösterilebilmekle birlikte, burada parametreler gerçek değerleriyle gösterilmiştir. Kodlanmış değişkenler ve gerçek değişkenler arasındaki matematiksel ilişki Eş. 7.1' de gösterilmiştir.

$$X_{\text{kodlanmış}} = (X_{\text{gerçek}} - X_{\text{ortalama}}) / ((X_{\text{yüksek}} - X_{\text{düşük}}) / 2) \quad (7.1)$$

Deneylerde korozyon davranışı, çıplak metal ve iletken polimer kaplanmış metalin aynı saldırgan ortamdaki korozyon hızlarının basitçe karşılaştırmasına dayanmaktadır ve bu değer sistemin sayısal tepki değeri olarak kullanılmıştır. Çalışmada elektrot yüzey hazırlama tekniklerinin polimer kaplama üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, birinci seri deneylerde dağlama yapılmadan paslanmaz çelik elektrotlarla çalışılmış ve ölçümler iki defa alınmıştır. İkinci seride

ise elektrokimyasal olarak dağlama yapılan elektrotlarla aynı koşullar altında çalışılmıştır.

Verinin istatistiksel analiz aşaması deneysel tasarım matrisi oluşturulduktan sonra yapılmaktadır. İkinci aşamadaki istatistiksel veri analizi sonuçları, basitçe anova tablosu ve regresyon analizinden oluşmaktadır. Veri, kullanılan modele göre hiyerarşik bir düzene göre işlenip model içinde yer alan parametrelerin anlamlılık seviyeleri standart istatistiksel kriterlere göre belirlenmiş ve buna göre modelde yer alan parametreler indirgenmiş modele göre yeniden işlenmiştir. Bu süreçte yapılan varyans analizi, artık indirgenmiş model parametrelerinin sayısal değerlerini içermektedir. Bu çalışmada genel polinom modeli kullanılarak parametreler %95 güvenilirlik aralıklarıyla belirlenmiş ve belirlenen tasarım küpü içinde model kodlanmış veya gerçek parametreler cinsinden tahmine izin verecek şekile dönüştürülmüştür. Son basamak, tasarım uzayı içinde tahmin yapmaya elverişli indirgenmiş modelde, raporlama ve optimizasyon işlemidir.

7.5.1. Dağlama işlemi yapılmadan farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon performansları

Dağlama işlemi yapılmadan 10, 20 ve 30 mV/s olmak üzere 3 farklı tarama hızı ve 5, 15 ve 25 olmak üzere 3 farklı kaplama sayısında yapılan PANI kaplamaların 1 M HCl içindeki korozyon hızları ölçülerek korozyona karşı koruma verimleri hesaplandıktan sonra, elde edilen verilerle Çizelge 7.5' de görülen tasarım matrisi oluşturulmuştur.

Çizelge 7.5. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki deneysel tasarım matrisi

1. Faktör	2. Faktör	Tepki
A: Tarama hızı (mV/s)	B: Döngü sayısı	Korozyondan koruma verimi (%)
20	5	70,31
10	25	80,62
20	25	82,64
30	15	71,46
10	5	71
10	15	71,08
10	5	77,99
20	15	76,88
10	25	77,14
20	15	76,72
30	25	74,06
30	25	77,78
30	5	59,75
10	15	80,98
20	25	80,72
30	15	65,44
20	5	73,61
30	5	65,69

Yapılan varyans analizi, genel ifadesi Eş. 7.2' deki gibi olan hiyerarşik bir düzene göre sıralanmış polinomsu bir modele aittir.

$$Y = \beta_0 + (\beta_1 \times A) + (\beta_2 \times B) + (\beta_3 \times C) + (\beta_{12} \times A \times B) + (\beta_{13} \times A \times C) + \dots \quad (7.2)$$

Bu eşitlikteki β_n değerleri, n faktör ile ilişkili katsayıları; A, B, C.. harfleri de modeldeki faktörleri temsil etmektedir.

Birinci aşamadaki varyans analizi aşağıda Çizelge 7.6' da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki birinci aşama varyans analizi

Kaynak	Küçük kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F Değeri	p-değeri (olasılık> F)	
Model	520,4937	5	104,0987	9,56733	0,0007	Anlamlı
A: Tarama hızı	165,9864	1	165,9864	15,2552	0,0021	
B: Döngü sayısı	248,521	1	248,521	22,84065	0,0004	
AxB	38,85211	1	38,85211	3,570754	0,0832	
A²	66,0698	1	66,0698	6,072231	0,0298	
B²	1,064336	1	1,064336	0,097819	0,7598	
Artık değer	130,5678	12	10,88065			Anlamsız
LOF	1,09531	3	0,365103	0,025379	0,9941	
Hata	129,4725	9	14,38583			

Bu tabloda model, faktör etkilerini; df, modelin serbestlik derecesini; küçük kareler toplamı, modeldeki faktörlerin kareleri toplamını; F değeri model varyansının hata varyansıyla karşılaştırılması için bulunan değeri; ortalama kareler, küçük kareler toplamının serbestlik derecesine bölünmesiyle elde edilen verileri, LOF (lack of fit) değeri, fit edilen model etrafında verinin değişimini açıklayan terimlerdir. Model verileri tam anlamıyla uyumlu olduğunda LOF değeri anlamsızdır.

Anova testine göre modelde, p değeri 0,1' den büyük olan parametrelerin modelde yer almasının anlamsız olacağı ve bu kritere göre modelden hangi parametrelerin çıkarılacağı belirlenmiştir. Bu durumun tersi ise modelde yer alan parametrelerin anlamlı olduğunu göstermektedir. Çizelge 7.6' ya göre, indirgenmiş modelde kalması gereken parametreler sırasıyla A, B, AxB, ve A² şeklindedir. Bu aşamada Çizelge 7.6' da sadece p değeri 0,1' den küçük olan parametreler dikkate alınarak yapılan ikinci varyans analizi sonuçları Çizelge 7.7' de verilmektedir.

Çizelge 7.7. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki ikinci aşama varyans analizi

Kaynak	Küçük kareler Toplamı	df	Ortalama kareler	F Değeri	p değeri (olasılık> F)	
Model	519,4293	4	129,8573	12,82472	0,0002	anlamlı
A: Tarama hızı	165,9864	1	165,9864	16,39284	0,0014	
B:Döngü sayısı	248,521	1	248,521	24,54396	0,0003	
AB	38,85211	1	38,85211	3,837039	0,0719	
A²	66,0698	1	66,0698	6,525061	0,0240	
Artık değer	131,6321	13	10,12555			
LOF	2,159646	4	0,539911	0,037531	0,9968	
Hata	129,4725	9	14,38583			anlamsız

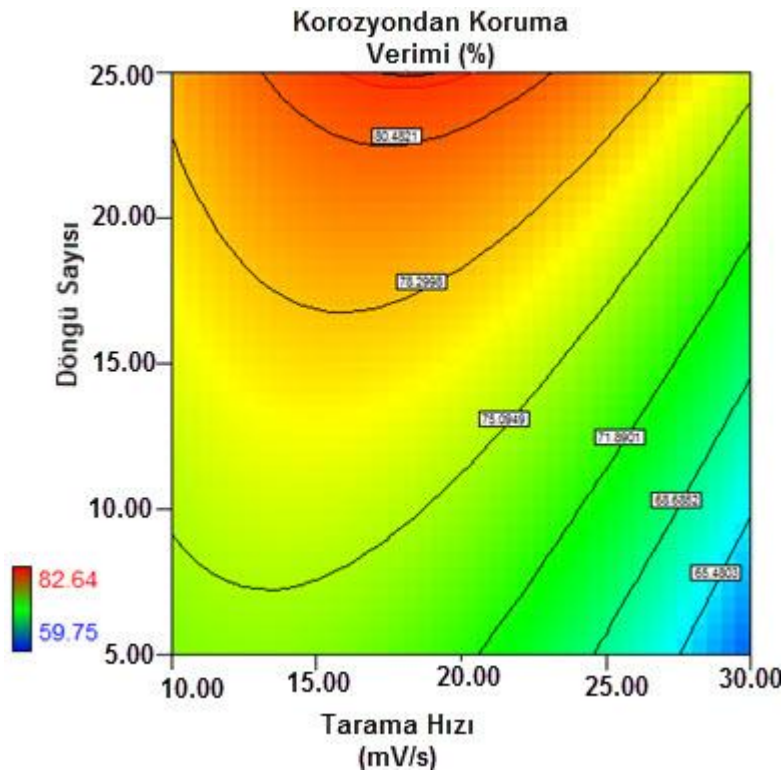
Burada, Çizelge 7.6' da elenerek gelen parametrelerle yapılan analizin artık tüm bileşenleriyle anlamlı bir indirgenmiş modelle sonuçlandığı görülmektedir. Bu ise artık tasarım uzayı içinde modelin tahmin yapabileceğinin bir göstergesidir. Bu durumda model grafiksel olarak kontur veya üç boyutu yüzey grafikleriyle metalin korozyon davranışını kolayca anlaşılabilir şekilde ifade etmek amacıyla kullanılabilir. Aşağıda Eş. 7.3 ile verilen matematiksel ilişki PANI ile kaplanmış olan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl ortamı içindeki korozyon davranışını parametrelere bağlı olarak tahmin etmek için kullanılabilir.

$$\text{Korozyondan Koruma Verimi} = 76,81 - (3,72 \times A) + (4,55 \times B) + (2,20 \times A \times B) - (4,06417 \times A^2) \quad (7.3)$$

Buradaki A ve B değerleri sırasıyla bağıntıda tarama hızı ve kaplama sayısını ifade etmek için kullanılmıştır. Ax B ise bu parametreler arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Kodlanmış değişkenler ve gerçek değişkenler arasında ise Eş.7.1' deki bağıntı kullanılmıştır.

İndirgenmiş modelin davranışını grafiksel olarak göstermek amacıyla, parametreler ve tepki değeri arasındaki fonksiyonel ilişkiden faydalanılmış ve bu gösterim kontur

tipi bir grafikte Şekil 7.15'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, tasarım sınırları içinde metalin korozyon davranışını ifade eden sabit kontur eğrileri ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki görsel olarak kolayca anlaşılabilir.



7.5.2. Dağlama işlemi yapıldıktan sonra farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyon performansı

Deneysel çalışmanın bu aşamasında, bölüm 7.5.1’ de anlatıldığı şekilde, bu kez elektrokimyasal dağlama yapılarak yüzeyleri hazırlanan 304 tip çelik elektrotlar üzerinde çalışılmıştır. Farklı hazırlanmış elektrot yüzeylerinin etkisini gözlemlemek amacıyla, tamamıyla aynı deneysel parametreler kullanılarak oluşturulan tasarım matrisi Çizelge 7.8’ de görülmektedir.

Çizelge 7.8. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki deneysel tasarım matrisi

1. Faktör A: Tarama Hızı (mV/s)	2. Faktör B:Döngü Sayısı	Tepki Korozyondan Koruma Verimi
20	5	88,73
10	25	87,91
20	25	94,3
30	15	89,68
10	5	94,69
10	15	94,73
10	5	95,88
20	15	96,2
10	25	91,14
20	15	94,31
30	25	95,03
30	25	90,83
30	5	92,6
10	15	94,28
20	25	90,87
30	15	89
20	5	89,25
30	5	93,26

Deneysel tasarım matrisindeki veri işlendiğinde elde edilen varyans analizi değerleri Çizelge 7.9’ da verilmektedir. Çizelge yine, 7.5.1 alt bölümünde anlatıldığı gibi, Eş.

7.2' de gösterilen ve hiyerarşik bir düzene göre sıralanmış polinomsu bir modelin parametre değerlerinin anlamlılık seviyelerini göstermektedir.

Çizelge 7.9. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANI ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki birinci aşama varyans analizi

Kaynak	Küçük kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F Değeri	p değeri (olasılık> F)	
Model	77,35155	7	11,05022	2,338686	0,1080	anlamsız
A: Tarama hızı	26,67723	1	26,67723	5,646009	0,0389	
B: Döngü sayısı	12,92403	1	12,92403	2,735261	0,1292	
AB	16,5888	1	16,5888	3,510879	0,0905	
A²	0,081225	1	0,081225	0,017191	0,8983	
B²	3,940225	1	3,940225	0,833915	0,3826	
A²Xb	27,95042	1	27,95042	5,91547	0,0353	
AxB²	21,58407	1	21,58407	4,568085	0,0583	
A³	0	0				
B³	0	0				
Artık değer	47,2497	10	4,72497			
LOF	24,15125	1	24,15125	9,410209	0,0134	anlamlı
Hata	23,09845	9	2,566494			

Anova testine göre modelde yer alması gereken parametreler Çizelge 7.9' da görüldüğü gibi p değeri 0,1 'den küçük olan A, AxB, A²xB ve AxB² parametreleridir. Bu aşamada Çizelge 7.9 'da sadece p değeri 0,1 den küçük olan parametreler dikkate alınarak yapılan ikinci analizin varyansı Çizelge 7.10' da verilmektedir.

Çizelge 7.10. Farklı tarama hızları ve kaplama sayılarında PANİ ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki ikinci aşama varyans analizi

Kaynak	Küçük kareler toplamı	df	Ortalama kareler	F Değeri	p değeri (olasılık> F)	
Model	60,40608	4	15,10152	3,05817	0,0557	anlamlı
A:Tarama hızı	26,67723	1	26,67723	5,402336	0,0370	
AxB	16,5888	1	16,5888	3,359355	0,0898	
A²xB	16,5888	1	16,5888	3,359355	0,0898	
AxB²	21,58407	1	21,58407	4,370934	0,0568	
Artık değer	64,19518	13	4,93809			
LOF	41,09673	4	10,27418	4,003196	0,0390	anlamlı
Hata	23,09845	9	2,566494			

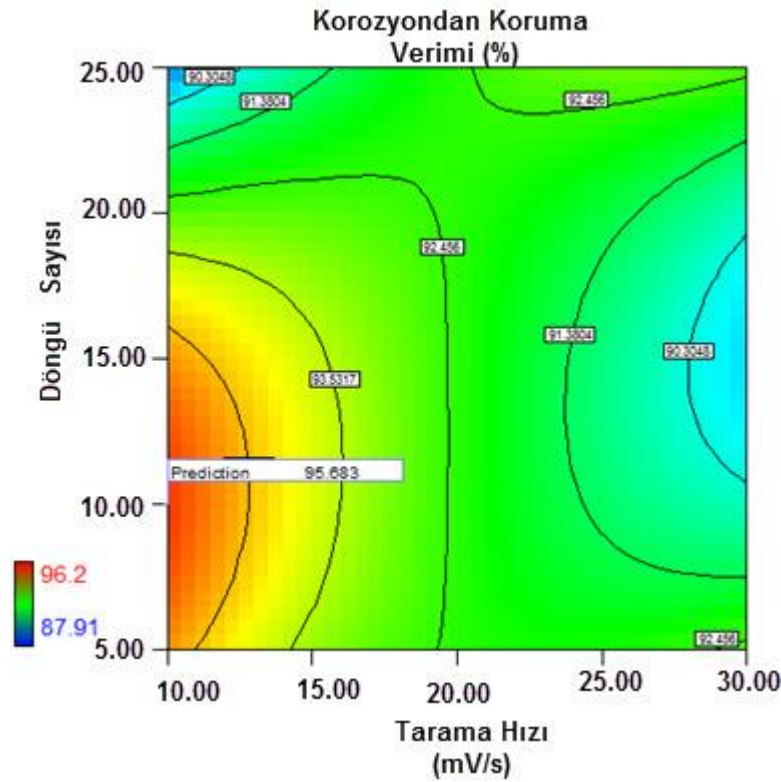
Bu çizelgede, Çizelge 7.9' da elenerek gelen parametrelerle yapılan analizin artık tüm bileşenleriyle anlamlı bir indirgenmiş modelle sonuçlandığı görülmektedir. Bu ise artık tasarım uzayı içinde modelin tahmin yapabileceğinin bir göstergesidir. Bu durumda model grafiksel olarak kontur veya üç boyutu yüzey grafikleriyle metalin korozyon davranışını kolayca anlaşılabilir şekilde ifade etmek amacıyla kullanılabilir.

Anlamlı parametrelerin Eş. 7.2' de verilen hiyerarşik düzene uymayan bir model üretmesi, indirgenmiş modelin gerçek değişkenler cinsinden yazılmasını zorlaştırmaktadır. Ancak kodlanmış değişkenler ve gerçek değişkenler arasındaki sayısal ilişkiyi gösteren Eş. 7.1, modelin gerçek değişkenler cinsinden de kullanılabilmesine olanak vermektedir. Buna göre korozyondan koruma verimi aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir.

$$\text{Korozyondan koruma verimi} = 92,37 - (2,58xA) + (1,44xAxB) - (1,44xA^2 \times B) + (2,84xAxB^2) \quad (7.4)$$

Eş. 7.4' deki A ve B değerleri, program tarafından Eş. 7.1' e göre hesaplanan, sırasıyla tarama hızı ve döngü sayısına ait elde edilen kodlanmış değişkenlerdir.

Şekil 7.16 da ki kontur diyagramı, indirgenmiş modelde yer alan parametre değerleri kullanılarak çizilmiştir ve tasarım küpü sınırları içinde bağımlı değişken (Korozyondan koruma verimi) ve bağımsız değişkenler (tarama hızı ve döngü sayısı) arasındaki ilişki grafiksel olarak ifade edilmiştir. Grafik incelendiğinde tasarım küpü üzerinde birden fazla maksimum koruma verimini gösteren birden fazla tepecik bulunduğu kolayca görülebilir. Bu durum bağımsız değişkenler açısından maksimum koruma verimi elde etmek üzere çok sayıda kombinasyon olduğunu göstermektedir.



7.5.3. Sabit tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 MHCİ içindeki korozyon performansı

Çalışmanın bu bölümünde farklı polimerler kullanılmış ve belirli bir koroziv ortam içinde hangi polimerin daha etkin bir koruma sağladığını araştırmak amaçlanmıştır. Buna göre, önceki deneylerde elde edilen tecrübelerle dayanarak ortalama bir tarama hızında bu kez üç farklı polimer için genel faktöriyel tasarım tarzı bir deneysel planlama yapılmıştır. Bu planlamaya göre korozyon koruma verimi üzerinde etkili olabilecek parametreler sayısal değişkenler olmadığından, 3 seviyeli nominal ve ordinal kategorik değişkenler olarak düşünülmüştür. Nominal kategorik değişkenler seviyelerine göre PANI, PNMA ve PNEA olarak, ordinal kategorik değişkenler ise sırasıyla rakamlardan oluşan kaplama sayıları olarak belirlenmiştir. Bu ordinal değişkenler, daha önce numerik olarak kullanılan ve sırasıyla, 5, 15 ve 25 olarak belirlenen kaplama sayısı değerleridir. Kategorik değişkenler söz konusu olduğunda sayısal değişkenlerdeki gibi değişkenler arasında bir süreklilik yoktur. Belirlenen üç seviyeli faktörler kullanılarak oluşturulan genel faktöriyel tasarım matrisi Çizelge 7.11’ de verildiği gibidir.

Çizelge 7.11. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki deneysel tasarım matrisi

1. Faktör A: Polimer Türü	2. Faktör B: Döngü Sayısı	Tepki: Korozyondan Koruma Verimi (%)
PNMA	15	90,46
PANI	25	94,3
PNEA	15	91,04
PNEA	5	74,46
PNEA	5	74,86
PANI	25	90,87
PNMA	25	84,39
PNMA	25	84,17
PANI	15	96,2
PNEA	15	90,44
PANI	5	88,73
PNMA	15	85,59
PNMA	5	92,73
PNMA	5	92,13
PNEA	25	93,45
PANI	15	94,31
PANI	5	89,25
PNEA	25	93,52

Deneysel tasarım matrisi 3 seviyeli ve 2 faktörlü genel faktöriyel tasarım modeline göre incelenmiş ve anova değerleri Çizelge 7.12’ de verilmiştir. Bu analize göre bütün faktörleri olasılık>F değerleri 0,1 anlamlılık seviyesinden küçük olduğu için model ve kullanılan parametreler anlamlı çıkmıştır.

Çizelge 7.12. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki varyans analizi

Kaynak	Küçük kareler toplamı	Df	Ortalama kareler	F Değeri	p değeri (olasılık> F)	
Model	631,4322	8	78,92902	35,29079	< 0,0001	anlamlı
A: Polimer türü	111,6743	2	55,83717	24,96595	0,0002	
B: Döngü sayısı	119,7656	2	59,88282	26,77484	0,0002	
AxB	399,9922	4	99,99805	44,71118	< 0,0001	
Hata	20,1288	9	2,236533			

Anova tablosuna göre parametreler arasında etkileşim söz konusudur. Faktöriyel model aşağıda Eş. 7.5' de verilmiştir.

$$\text{Korozyondan koruma verimi} = 88,94 + (3,34 \times A1) - (0,69 \times A2) + (2,38 \times B1) - (1,20 \times B2) - (0,58 \times A1 \times B1) - (6,45 \times A2 \times B1) - (0,29 \times A1 \times B2) + (1,31 \times A2 \times B2) \quad (7.5)$$

Bu denklemde A1 ve A2 değerleri PANI, PNEA ve PNMA iletken polimerlerine, B1 ve B2 de 5, 15 ve 25 döngü sayılarına ait katsayı değerleridir. Program tarafından atanan bu değerler sırasıyla Çizelge 7.13 ve Çizelge 7.14' de verilmiştir. Ortogonal özellikteki katsayılar modelde faktörler arası doğrusal, karesel, kübik gibi etkileri ifade etmektedir ve bu kategorik modelin matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılmaktadır.

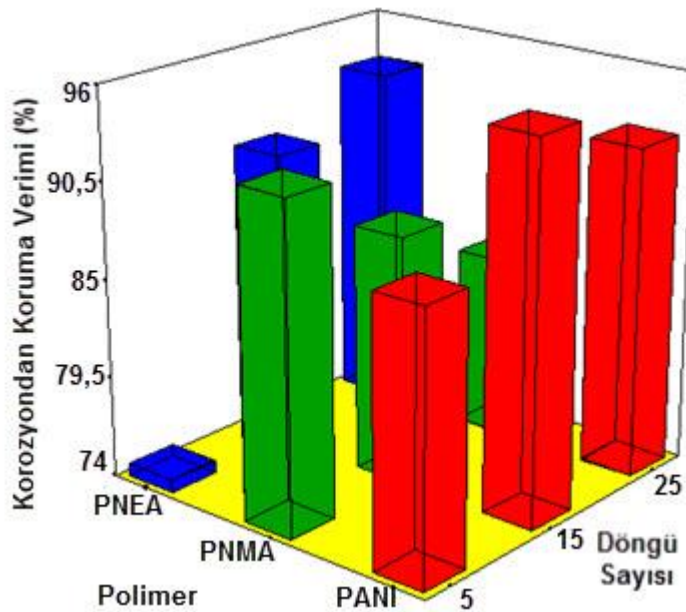
Çizelge 7.13. Modellemede kullanılan iletken polimerlere ait katsayılar

Polimer Türü	A1	A2
PANI	1	0
PNMA	0	1
PNEA	-1	-1

Çizelge 7.14. Modellemede kullanılan kaplama sayılarına ait katsayılar

Döngü Sayısı	B1	B2
5	-1	1
15	0	-2
25	1	1

Elde edilen sonuçlardan, iletken polimerlerin kaplama sayıları ile korozyondan koruma verimi arasındaki bağıntı üç boyutlu grafik olarak Şekil 7.17 de verilmiştir.



Şekil 7.17. 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü ile PANI, PNEA ve PNMA kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki korozyondan koruma veriminin polimer türü ve kaplama sayısı ile değişiminin üç boyutlu gösterimi

Buna göre, PANI ile yapılan kaplamalarda, kaplamanın korozyondan koruma veriminin 15 döngüye kadar arttığı, daha sonra tekrardan azalma gösterdiği görülmektedir. PNMA ile yapılan kaplamalarda, kaplama sayısındaki artışla korozyondan koruma veriminde düşüş olduğu gözlenmiştir. PNEA kaplamalarında ise PNMA kaplamaların aksine, kaplama sayısındaki artışla korozyondan koruma veriminin arttığı belirlenmiştir.

5 döngü yapılan kaplamalarda en yüksek verim PNMA, 15 döngü yapılan kaplamalarda en yüksek verim PANI' de, 25 döngü kaplamalarda da en yüksek verim PNEA polimeri ile yapılan kaplama ile elde edilmiştir.

20 mV/s tarama hızında üç farklı kaplama sayısı ve üç farklı iletken polimer ile yapılan kaplamalara genel olarak bakıldığında, 1 M HCl içindeki en yüksek koruma veriminin 15 döngü ile kaplanan PANI' ye ait olduğu görülmektedir.

7.5.4. Sabit tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki korozyon performansı

20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki korozyon hızları belirlendikten sonra korozyondan koruma verimleri hesaplanmış, daha sonra kaplama sayısı ve polimer türünün korozyondan koruma verimine etkisini tespit etmek amacıyla Çizelge 7.15' de görülen deneysel tasarım matrisi oluşturulmuştur.

Çizelge 7.15. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki deneysel tasarım matrisi

1.Faktör A: Polimer Türü	2. Faktör B: Döngü Sayısı	Korozyondan Koruma Verimi (%)
PNMA	15	85,47
PANI	25	94,35
PNEA	15	96,63
PNEA	5	94,67
PNEA	5	92,82
PANI	25	93,51
PNMA	25	69,97
PNMA	25	68,98
PANI	15	97,89
PNEA	15	97,05
PANI	5	97,98
PNMA	15	85,31
PNMA	5	87,96
PNMA	5	93,36
PNEA	25	96,47
PANI	15	95,37
PANI	5	98,05
PNEA	25	96,8

Deneysel tasarım matrisi yine 3 seviyeli ve 2 faktörlü genel faktöriyel tasarım modeline göre incelendiğinde Çizelge 7.16’ da verilen anova değerleri elde edilmiştir. Bu analiz de faktöriyel modele göre 0,1 anlamlılık seviyesinde anlamlı parametreler üretmiştir. Anova tablosu incelendiğinde polimer tipi ve kaplama sayısı arasında bir etkileşim söz konusudur.

Çizelge 7.16. 20mV/s tarama hızında farklı kaplama sayılarında PANI, PNEA ve PNMA ile kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki varyans analizi

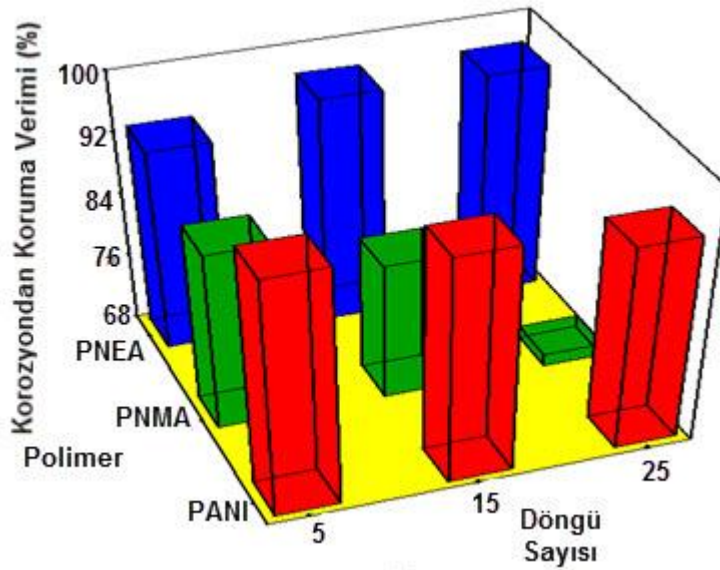
Kaynak	Küçük kareler toplamı	Df	Ortalama kareler	F Değeri	p değeri (olasılık> F)	
Model	1314,402	8	164,3003	72,24743	< 0,0001	Anlamlı
A: Polimer türü	798,5803	2	399,2902	175,5791	< 0,0001	
B: Döngü sayısı	192,829	2	96,41449	42,39615	< 0,0001	
AxB	322,993	4	80,74825	35,50726	< 0,0001	
Hata	20,4672	9	2,274133			

Faktöriyel model ise aşağıda Eş. 7.6 ile verilmiştir.

$$\text{Korozyondan koruma verimi} = 91,26 + (4,93 \times A_1) - (9,42 \times A_2) - (3,73 \times B_1) - (0,85 \times B_2) + (1,69 \times A_1 \times B_1) - (6,86 \times A_2 \times B_1) + (0,63 \times A_1 \times B_2) - (0,93 \times A_2 \times B_2) \quad (7.6)$$

Bu denklemde A1 ve A2 değerleri PANI, PNEA ve PNMA iletken polimerlerine, B1 ve B2 de 5, 15 ve 25 döngü kaplamalara ait katsayı değerleridir. Program tarafından atanan bu değerler daha önceki bölümdeki Çizelge 7.13 ve Çizelge 7.14' de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan, iletken polimerler türü ve kaplama sayılarının korozyondan koruma verimine etkisinin üç boyutlu gösterimi Şekil 7.18' de görülmektedir.



Şekil 7.18. 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü ile PANI, PNEA ve PNMA kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki korozyondan koruma veriminin polimer türü ve kaplama sayısı ile değişiminin üç boyutlu gösterimi

Buna göre, PANI ile yapılan kaplamalarda 20 mV/s tarama hızı ile kaplama yapıldığında, kaplamanın korozyondan koruma veriminin 5 döngüden sonra artan kaplama sayısı ile azalma gösterdiği görülmektedir. PNMA ile yapılan kaplamalarda da kaplama sayısındaki artışla korozyondan koruma veriminde düşüş olduğu gözlenmiştir. Özellikle 15 döngüden sonra bu düşüş daha belirgin hale gelmiştir. PNEA kaplamalarda ise 15. döngüye kadar korozyondan koruma veriminde bir artış gözlenirken, 15. döngüden sonra korozyondan koruma veriminde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

5 ve 15 döngü yapılan kaplamalarda en yüksek verim PANI, 25 döngü kaplamalarda da en yüksek verim PNEA polimeri ile yapılan kaplama ile elde edilmiştir.

20 mV/s tarama hızında üç farklı kaplama sayısı ve üç farklı iletken polimer ile yapılan kaplamalara genel olarak bakıldığında, 1 M H₂SO₄ içindeki en yüksek koruma veriminin 5 döngü ile kaplanan PANI'ye ait olduğu görülmektedir.

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada PANI, PNEA ve PNMA iletken polimerleri, CV tekniği kullanılarak 304 paslanmaz çelik yüzeyinde sentezlenmiştir. 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ içinde potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilmiş, katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon hızları belirlenerek, çıplak metalinkiyle karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapılan tüm deneyler iki defa tekrarlanmış, elde edilen deneysel verilerle, deneysel tasarım çalışması yapılmıştır. Bu çalışmayla beraber her bir deney seti için anlamlı model denklikleri elde edilmiş, elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak grafikler halinde verilmiştir.

İlk olarak çıplak metal PANI ile 10, 20 ve 30 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü kaplanmış ve 1 M HCl içindeki korozyon hızları hesaplanmıştır. Bu deney sonuçlarına göre en yüksek verim % 82,6 ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan PANI ile elde edilmiştir. Genel olarak tarama hızının 20 mV/s ' den düşük ve kaplama sayısının 15 döngüden büyük olduğu PANI kaplamaların, 1 M HCl içindeki korozyondan koruma verimini arttırdığı belirlenmiştir. Daha sonra çıplak metal, kaplanmadan önce dağlama işlemine tabi tutularak, yüzeyi değiştirildikten sonra aynı koşullar altında deneyler tekrarlanmıştır. Dağlama işleminin ardından yapılan PANI kaplamaların 1 M HCl içindeki korozyondan koruma verimleri aynı şekilde hesaplanmış ve en yüksek verim % 96,2 ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü yapılan PANI kaplamadan elde edilmiştir. Genel olarak tarama hızının 10 mV/s olduğu ve döngü sayısının 5 ile 15 arasında değiştiği PANI kaplamaların en yüksek korozyondan koruma verimine sahip oldukları gözlenmiştir. Dağlama işleminin ardından PANI kaplanan çeliğin, tüm tarama hızı ve kaplama sayılarında dağlama işlemi yapılmadan gerçekleştirilen kaplamalara göre, korozyondan koruma verimlerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Korozyondan koruma verimindeki bu artışın, dağlama işlemi ile metal tanecik sınırlarının belirginleşmesi ve iletken polimerin daha pürüzlü bir hal alan elektrot yüzeyine daha iyi tutunmasının sonucu olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle daha sonra yapılan PNEA ve PNMA

kaplamalarda çıplak metal dağlama işlemine tabi tutulduktan sonra kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. PNEA ve PNMA polimerleriyle, 20 mV/s tarama hızında 5, 15 ve 25 döngü olmak üzere üç farklı kaplama sayısında kaplamalar yapılarak, 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ içinde kaplamaların korozyondan koruma verimleri hesaplanmıştır. PNEA ile yapılan kaplamalarda 1 M HCl içindeki korozyondan koruma verimleri kaplama sayısındaki artışla beraber artış göstermiştir. En yüksek verim 25 döngü kaplanan PNEA' da, % 93,5 olarak elde edilmiştir. 1 M H₂SO₄ içindeki PNEA kaplamaların korozyondan koruma verimleri 15. döngüye kadar artmış, daha sonra da az miktarda bir düşüş gözlenmiştir. En yüksek verim 15 döngü kaplama ile % 97,1 olarak hesaplanmıştır. PNMA kaplamaların 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ içinde artan kaplama sayısı ile korozyondan koruma verimlerinde düşüş gözlenmiştir. 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ içindeki en yüksek verimlerin ikisi de 5 döngü kaplama ile sırasıyla % 92, 7 ve % 93,4 olarak elde edilmiştir. 1 M H₂SO₄ içindeki PANI kaplamaların en yüksek korozyondan koruma verimi % 98,1 ile 5 döngü kaplama ile elde edilmiş, artan kaplama sayısı ile de korozyondan koruma verimi düşüş göstermiştir.

Sonuçlar, bu çalışmada kullanılan iletken polimerlerin, genel olarak H₂SO₄ ortamında daha iyi bir koruma sağladığını göstermiştir. Bu durumun, HCl ortamı içinde bulunan Cl⁻ iyonlarının oldukça saldırgan iyonlar olması ve çukur korozyonuna yol açmasının sonucu olduğu düşünülmektedir.

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerler, IR spektroskopisiyle incelenmiş, elde edilen spektrumlardaki karakteristik piklerin literatürdeki verilerle örtüştüğü görülmüştür. Bu analiz, iletken polimerler sentezleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermiştir.

SEM analiziyle, dağlama işleminin etkisi net bir şekilde görülmüş ve yapılan kaplamaların yüzeye tanecik sınırlarını izleyerek tutunduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, PANI ve PANI türevleri olan PNEA ile PNMA kaplamalar, endüstride yaygın kullanım alanına sahip 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ asit

ortamlarındaki korozyonunu önlemiştir. İki asit ortamında da en iyi koruma PANI ile elde edilmiştir.

İleriki çalışmalarda, elektropolimerizasyon işlemi sırasında yüzeyde oluşan polimerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri ve oluşan polimer formlarını göstermesi bakımından CV tekniğinin kullanılması önerilmektedir. Ancak elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimer kaplamaların miktarı, çalışma elektrodunun boyutlarıyla sınırlıdır. Bu nedenle büyük sistemlerde bu şekilde korozyonu önlemek oldukça zor ve maliyetli olacaktır. Bu nedenle, büyük ölçekli sistemlerde, iletken polimerlerle koruma sağlamak için, elektrokimyasal polimerizasyon yerine oksidatif kimyasal polimerizasyon yönteminin kullanılması, elde edilecek polimer miktarı bakımından önemlidir.

Deneyisel tasarım çalışması ile, farklı parametre kombinasyonlarında optimum koruma veriminin elde edilebileceği görülmüştür. Özellikle korozyonla ilgili yapılan çalışmalarda, kontrol edilemeyen pek çok parametre, deneyisel tasarım çalışmasından elde edilen modelin hassasiyetini büyük ölçüde etkileyebilir. Buna engel olmak için deney tekrar sayılarının artırılması modelden elde edilen sonuçların daha güvenilir olmasına yardımcı olacaktır.

Elektrot yüzeyinde oluşan polimerin gözenek yapısını aydınlatacak daha detaylı analizlerle, yüzey özellikleri ve korozyon davranışı arasındaki ilişkiler daha net bir şekilde açıklanabilir.

KAYNAKLAR

1. Andrade, C., Alonso, C., “Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site”, *Construction and Building Materials*, 10 (5): 315-328 (1996).
2. Antony, J., “Design of Experiments for Engineers and Scientists 1st ed.”, *Elsevier Science & Technology Books*, Oxford, 1-10 (2003).
3. Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., “Electrochemical synthesis and anti-corrosive properties of polyaniline, poly(2-anisidine), and poly(aniline-co-2-anisidine) films on stainless steel”, *Progress in Organic Coatings*, 54: 63-72 (2005).
4. Blomquist, M., Lindfors, T., Vahasalo, L., Pivrikas, A., Ivaska, A., “Electropolymerization and characterization of poly(N-methylaniline) and poly(N-butylaniline) in mixtures of aqueous and organic solvents”, *Synthetic Metals*, 156: 549-557 (2006).
5. Dai, L., “Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis to Device Applications 1st ed.”, *Springer*, London, 41-45 (2004).
6. Duran, B., Turhan, C. M., Bereket, G., Saraç, A. S., “Bakır üzerinde poli(N-etilanilin)in elektrokimyasal sentezi ve korozyon performansı”, *11. Korozyon Sempozyumu*, İzmir, (2008).
7. Fang, J., Xu, K., Zhu, L., Zhou, Z., Tang, H., “A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure”, *Corrosion Science*, 49: 4232-4242 (2007).
8. Frankel, G., “Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations, and Needs”, *Journal of ASTM International*, 5 (2): 2-4 (2008).
9. Goupy, J. L., “Methods for Experimental Design Principles and Applications for Physicists and Chemists 1st ed.”, *Elsevier Science Publishers B. V.*, Amsterdam, 2-6 (1993).
10. Gvozdenović, M. M., Jugović, B. Z., Stevanović, J. S., Trišović, T. L., Grgur, B. N., “Electrochemical polymerization of aniline”, Electropolymerization, Ewa Schab-Balcerzak, *InTech.*, 78-81 (2011).
11. Harun, M.H., Saion, E., Kassim, A., Yahya, N., Mahmud, E., “Conjugated conducting polymers: a brief overview”, *Jasa*, 2: 63-67 (2007).
12. Herrasti, P., Ocon, P., Ibanez, A., Fatas, E., “Electroactive polymer films for stainless steel corrosion protection”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33: 533-540 (2003).

13. Hermas, A., "Protection of type 430 stainless steel against pitting corrosion by ladder conductive polymer" , *Progress in Organic Coatings*, 61: 95-102 (2008).
14. Holze, R., "Experimental Electrochemistry" , *Wiley-VCH*, Weinheim, 113-116 (2009).
15. Hür, E., Bereket, G., Şahin, Y., "Anti-corrosive properties of polyaniline, poly (2-toluidine), and poly (aniline-co-2-toluidine) coatings on stainless steel" , *Current Applied Physics*, 7: 597-604 (2007).
16. Joseph, S., McClure, J. C., Chianelli, R., Pich, P., Sebastian, P. J., "Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)" , *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 1339-1344 (2005).
17. Khan, M. I., Chaudhry, A. U., Hashim, S., Zahoor, M. K., Iqbal, M. Z., "Recent developments in intrinsically conductive polymer coatings for corrosion protection" , *Chemical Engineering Research Bulletin*, 14: 73-86 (2010).
18. Khan, T. C., "Electrochemical properties and applications of conducting polymers in corrosion science" , PhD Thesis, *Philosophy Department of Materials Science National University of Singapore*, Singapore, 17-23 (2003).
19. Kilmartin, P. A., Tries, L., Wright, G. A., "Corrosion inhibition of polyaniline and poly(o-methoxyaniline) on stainless steels" , *Synthetic Metals*, 131: 99-109 (2002).
20. Kounaves, S. P., "Voltammetric techniques" , Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry 1st ed. , Frank Settle, *Prentice-Hall*, New Jersey, 717-719 (1997).
21. Kraljic, M., Mandic, Z., Duic, L., "Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings" , *Corrosion Science*, 45 : 181-198 (2003).
22. Larry, D., Hanke, P. E., "Handbook of Analytical Methods for Materials 1st ed." , *Materials Evaluation and Engineering Inc.*, Plymouth, 36-37 (2001).
23. Leon, C. P., Campbell, S. A., Smith, J. R., Walsh, F. C., "Conducting polymer coatings in electrochemical technology part-2 application areas" , *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 86 (1): 34-40 (2008).
24. Li, X. G., Zhou, H. J., Huang, M. R., "Synthesis and properties of processable conducting copolymers from N-ethylaniline with aniline" , *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42: 6109-6124 (2004).

25. Maaß, P., Peißker, P., "Handbook of Hot- Dip Galvanization 1st ed." , Christine Ahner, **Wiley- VCH**, Weinheim, 2-3 (2011).
26. Malinauskas, A., "Chemical deposition of conducting polymers" , **Polymer**, 42: 3957-3972 (2001).
27. Michalik, A., "Conductive polymers for corrosion protection: a critical investigation" , PhD Thesis, **Faculty of Chemistry and Biochemistry in Ruhr Bochum University**, Duesseldorf, 1-17 (2009).
28. Moraes, S. R., Huerta- Vilca, D., Motheo, A. J., "Corrosion protection of stainless steel by polianiline electrosynthesized from phosphate buffer solutions" , **Progress in Organic Coatings**, 48: 28-33 (2003).
29. Narayanasamy, B., Rajendran, S., "Electropolymerized bilayer coatings of polyaniline and poly(N-methylaniline) on mild steel and their corrosion protection performance" , **Progress in Organic Coatings**, 67: 246-254 (2010).
30. Özdemir, D., "Polianilin ve poli(2-iyodoanilin) çift kaplaması ile polianilin ve poli(2-toluidin) çift kaplamasının korozyon performansları" , Yüksek Lisans Tezi, **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, 39-41 (2008).
31. Özyılmaz, A. T., Erbil, M., Yazıcı, B., "The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance" , **Current Applied Physics**, 6: 1-9 (2006).
32. Papavinasam, S., "Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring" , Techniques for Corrosion Monitoring 1st ed. , Yang L, **Woodhead Publishing**, Philadelphia, 57-68 (2008).
33. Roberge, P. R., "Handbook of Corrosion Engineering 1st ed." , **McGraw-Hill**, New York, 10-16 (2000).
34. Sathiyarayanan, S., Devi, S., Venkatachari, G., "Corrosion protection of stainless steel by electropolymerised pani coating" , **Progress in Organic Coatings**, 56: 114-119 (2006).
35. Sazou, D., Kourouzidou, M., Pavlidou, E., "Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control" , **Electrochimica Acta**, 52: 4385-4397 (2007).
36. Sazou, D., Kourouzidou, M., "Electrochemical synthesis and anticorrosive properties of Nafion®–poly(aniline-co-o-aminophenol) coatings on stainless steel" , **Electrochimica Acta**, 54: 2525-2433 (2009).

37. Sha, K., Iroh, J., “Electrochemical synthesis and corrosion behavior of poly (n-ethyl aniline) coatings on Al-2024 alloy” , *Synthetic Metals*, 132: 34-41 (2002).
38. Sığircık, G., “İyonik sıvıda poliselenofen, politiyofen sentezi ve karakterizasyonu” , Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 15-16 (2011).
39. Sharma, A. K., Sharma, Y., Malhotra, R., Sharma, J. K., “Solvent tuned PANI-CNT composites as advanced electrode materials for supercapacitor application” , *Advanced Material Letters*, 3(2): 82-86 (2012).
40. Sitaram, S. P., Stoffer, J. O., O’ Keefe, T. J., “Application of conducting polymers in corrosion protection” , *Journal of Coatings Technology*, 69 (866): 65-69 (1997).
41. Spinks, G. M., Dominis, A. J., Wallace G. G., Tallman, D. E., “Electroactive conducting polymers for corrosion control” , *J Solid State Electrochemistry*, 6: 85-100 (2002).
42. Stuart, B., “Infrared Spectorcopy: Fundamentals and Applications 1st ed.” , *Wiley& Sons*, Chisester, 1-3 (2004).
43. Subathira, A., Meyyappan, R. M., “Electrodeposition of polyaniline on stainless steel and its role on corrosion prevention” , *National Journal on ChemBiosis*, 1 (2): 16- 21 (2010).
44. Tan, C. K., Blackwood, D. J., “Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings” , *Corrosion Science*, 45: 545-557 (2003).
45. Taylor, R. S., “Coatings for corrosion protection: an overwiev” , Enclopedia of Materials: Science and Technology 1st ed. , *Elsevier*, Oxford, 1259-1263 (2001).
46. Topal, E., “Bazı aminoasitlerin sulu çözeltilerde paslanmaz çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkilerinin incelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 11-12 (2007).
47. Uhlig, H. H., Revie, R. W., “Corrosion and Corrosion Control 4th ed.” , *Wiley*, New Jersey, 3-5 (2008).
48. Vilca, D. H., Siefert, B., “PANI as prospective replacement of chromium conversion coating in the protection of steels and aluminum alloys” , *Taylor& Francis*, 415: 229-238 (2004).

49. Vilkmann, M., "Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers", PhD Thesis, **Faculty of Information and Natural Sciences, The Aalto University School of Science and Technology**, Espoo, 19-24 (2010).
50. Voort, G. F. V., "Metallography Principles and Practice 1st ed.", **ASM International**, New York, 238 (1999).
51. Wan, M., "Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure 1st ed.", **Springer**, Berlin, 21-23 (2008).
52. Yağın, A., Pekmez, N. Ö., Yıldız, A., "Poly(N-ethylaniline) coatings on 304 stainless steel for corrosion protection in aqueous HCl and NaCl solutions", **Electrochimica Acta**, 53: 2474-2482 (2008).
53. Yağın, A., Pekmez, N. Ö., Yıldız, A., "Poly(N-methylaniline) coatings on stainless steel by electropolymerization", **Corrosion Science**, 49: 2905-2919 (2007).
54. Yahalom, J., "Encyclopedia of Materials: Science and Technology 2nd ed.", **Elsevier**, Oxford, 1710-1713 (2001).
55. Yılmaz, M., "Çözünür polianilin, poli(N-etilanilin), poli(N-metilanilin) sentezi, karakterizasyonu ve membran uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, **Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir, 5-7 (2008).
56. Zhang, Y., Shao, Y., Zhang, T., Meng, G., Wang, F., "The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy", **Corrosion Science**, 53: 4747-3755 (2011).

EKLER

EK-1. Kullanılan Cihazlar

1.1.Potansiyostat

The Solartron Analytical 1287 adlı cihaz yüksek doğruluk, frekans analizörü ile birleşerek AC / DC testlerini tam kapasitede gerçekleştirebilen, geniş aralıklarda çalışabilen potansiyostat/ galvanostattır. Şekil 1.1.' de cihazın resmi, Çizelge 1.1' de cihazın teknik özellikleri görülmektedir.



Şekil 1.1. The Solartron Analytical 1287

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar

Çizelge 2.1. The Solartron Analytical 1287 cihazının teknik özellikleri

Ölçüm Biçimi	
Hücre bağlantıları	2,3 ya da 4 uçlu, değişken
Çalışma elektrodu	Akım ölçüm rezistörü (Rs) aralığı: 0,1Ω ile 1MΩ
Tam ölçekli akım aralığı	2 A - 200 nA
Hata oranı	% 0,10 ± % 0,05 aralığı
Karşı elektrot çıkış gerilimi	> ± 30V
Akım, ısı koruma sınırına bağlı	2A
Referans elektrotlar	
Giriş empedansı	10 GΩ
Giriş kapasidansı	50 pF
Giriş akımı	1 nA
Hata oranı	% 0,1 ± 100 µV
Red	f <10 kHz: 75dB, f <1 MHz: 40 dB
Ölçüm Biçimi	
Doğru akım polarizasyonu	Potansiyel aralığı: ±14.5V Hata oranı: V<3,2 V: %0,2 ± 200uV V >3,2V: % 0,2 ± 2mV Maksimum çözünürlük: 100µV Akım aralığı: ±2A Hata oranı: % 0,2 ± % 0,1 Maksimum çözünürlük: 100pA
Doğru akım taraması: analog	Yayılım oranı (gerilim): 6mV/dk - 6000V/dk Bölüm süresi: 10 ms - 10 ⁵ s
Doğru akım: kademeli	Kademe yüksekliği: 5µV/5pA - 29V/4A Kademe süresi: 10 ms to 10 ⁵ s
AC girişi	Potansiyel aralığı: ±10V Kazanç: x1. x0.01 Empedans: 10kΩ
Kontrol döngü bandı	100Ω direnç yükü, birim kazancı Potansiyostatik mod, tip C kararlılığı: > MHz Galvanostatik mod, tip B kararlılığı: > 100kHz
Gerilim	Aralık: ± 14,5 V Hata sınırı: % 0,2 ± 10 mV Çözüm: 5mV
Akım	Aralık: 200nA - 2A Hata sınırı: % 0,2 ± % 1 Çözüm: Aralığın %1' i
Güç kaynağı	90 - 110V, 108 - 132v, 198 - 242V, 216 - 264V, 48Hz - 65Hz
Enerji tüketimi	150 VA
Boyut	432mm x 108mm x 472mm
Ağırlık	11 kg
Çalışma sıcaklık aralığı	0-50°C

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar

1.2. IR Spektrometresi

PIKE MIRacle, katı, sıvı ya da polimer numunelerin FTIR analizlerinde kullanılan yüksek performansa sahip bir cihazdır. Yüksek IR hacmi ile numunelerin analizini kolaylıkla yapabilir. 3 yansıtma plakası seçeneğiyle daha düşük konsantrasyondaki bileşenleri optimize etmede kullanılır. Kolaylıkla değiştirilebilen kristal plakaların tasarımı numune türlerinin geniş spektrumlarının analizini sağlar. Tekli ve 3 yansıtmalı ATR kristalleri ile az miktardaki bileşenlerin kaliteli ve kantitatif analizlerini optimize etmek mümkündür. Bu çalışmada yapılan analizlerde, elmas/ZnSe plaka kullanılmıştır. Bu plakanın dayanıklılığı 5700 kg/mm^2 , spektral aralığı 525 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} deki kırılma indeksi 2,4, 45° deki penetrasyon derinliği 2.00μ , numunenin pH' ı 1-14 aralığındadır. Cihazın resmi Şekil 1.2' de, teknik özellikleri de Çizelge 1.2' de verilmiştir.



Şekil 1.2. PIKE MIRacle ATR

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar

Çizelge 1.3. PIKE MIRacle ATR cihazının teknik özellikleri

ATR Kristal seçenekleri	Elmas/ZnSe, Ge, ZnSe, Si
Kristal plaka bağlantısı	Kullanıcı tarafından değiştirilebilir
Kristal plaka montajı	Paslanmaz çelik
Geliş açısı	45 ⁰ , nominal
Kristal boyutları, yüzey	1,8 mm
Basınç cihazının dönmesi	Sürekli değişen basınç, maksimumda durdurmak için tuşa basın
Dijital güç adaptörü seçeneği	Hassas ve tekrarlanabilir basınç kontrolü için hücre sensörü yüklenir. Doğrudan MIRacle kelepçesine takılır. Dijital okuma
Maksimum basınç	10,000 psi
Numune girişi	55 mm, basınç ölçümü için ATR kristali
Isıtma seçenekleri	60 ⁰ C ya da 130 ⁰ C
Hassasiyet	+/- 0.5%
Sensör tipi	3 kablolu Pt RTD(düşük sapma , yüksek kararlılık)
Sıcaklık kontrolü	Dijital ya da bilgisayar kontrolü ile dijital
Giriş gerilimi	90- 264 VAC, otomatik ayarlama, dış güç kaynağı
Uygulanan gerilim	2.5 A/24 VDC/50 W
Speküler yansıtma seçeneği	İsteğe bağlı,
Temizleme	Tüpler ve boşaltma bağlantı hattı
Aksesuar boyutları	104 x 103 x 210 mm (B x E x Y) FTIR taban plakası ve montajı hariç
FTIR uyumluluğu	Model ve türünü belirtin

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar

1.3. SEM Mikroskobu

Jeol JSM-6060 LV, yüksek performansa sahip bir taramalı elektron mikroskobudur. Basit bilgisayar arabirimi cihazın kolaylıkla çalıştırılmasını sağlar. Otomatik odaklama, atış yapma, tespit, doygunluk, kontrast ve parlaklık ayarı özelliklerine sahiptir. Tamamen otomatik düşük vakum modu, yüksek vakum altında aşırı su içeriği ya da iletken olmayan yüzeye sahip oldukları için görüntülenemeyen numunelerin gözlemlenmesine olanak sağlar. Adli tıp, kirlilik ve arıza analizi, kalite kontrol, mühendislik ve ürün geliştirme gibi pek çok alanda kullanılabilen bir cihazdır.



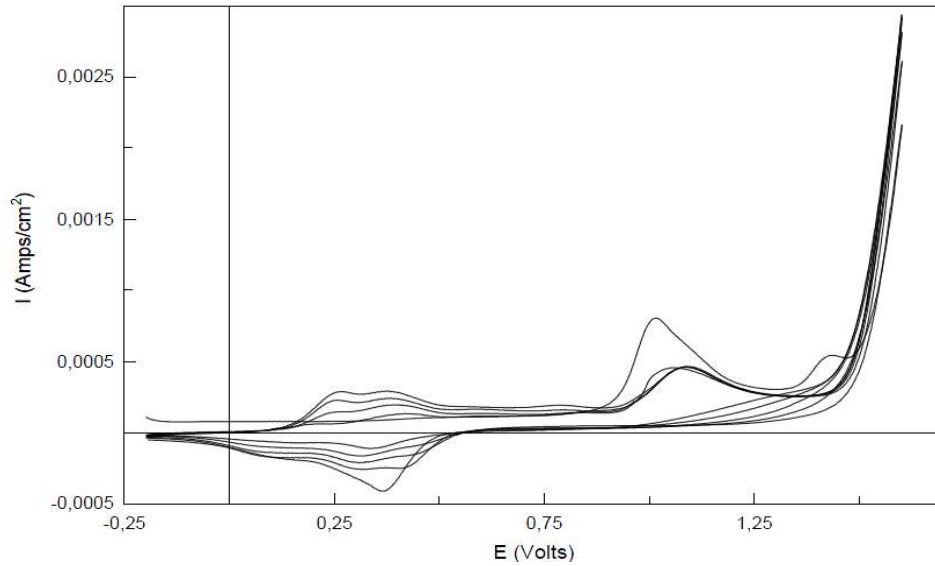
Şekil 1.3. Jeol JSM-6060 LV SEM mikroskobu

EK-1. (Devam) Kullanılan Cihazlar

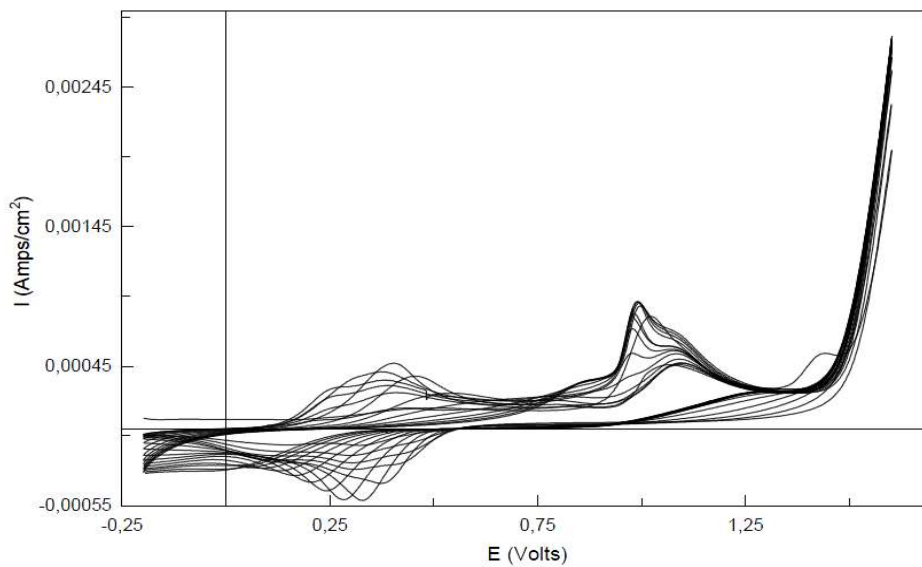
Çizelge 1.3. Jeol JSM-6060 LV SEM cihazının teknik özellikleri

Kararlılık	Yüksek vakum modu: 3,5 nm(30 kV,6 mm WD) Düşük vakum modu: 4,0 nm (30 kV, 6 mm WD)
Gerilim artışı	0,5 – 30 kV(53 adım)
Elektron kaynağı	Ön merkezli W elyaf
Prob akımı	1 pA – 1000nA
Büyültme	x5(48 mm WD) – 300,000 (149 adım)
Objektif lensi	Konik lens, WD 6 – 48 mm
Objektif aralığı	30 mikron
Numune ortamı	X= 80 mm, Y= 40 mm, Z= 5 – 48 mm, R=360 ⁰ , T= -10-90 ⁰
Resim	1280x960 piksel
Analitik çalışma mesafesi	10 mm
Vakum modu değişimi	Otomatik (bilgisayar kontrollü)
Enerji yayılımı	10 mm ² ATW Si(Li) X-ray dedektörü 130 eV çözünürlük (Mn K- alfa) Hafif element algısı (Be-U) Seçicilik (%0,1-%1) Nitel analiz Nicel analiz Dijital X-ray haritalama ve resimleme

EK-2. PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin Dönüşümlü Voltamogramları

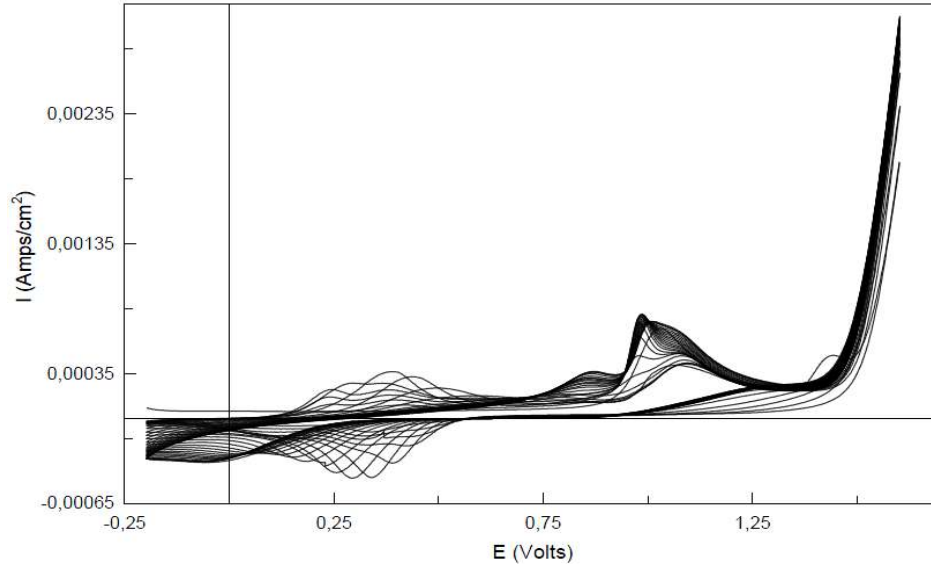


Şekil 2.1. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

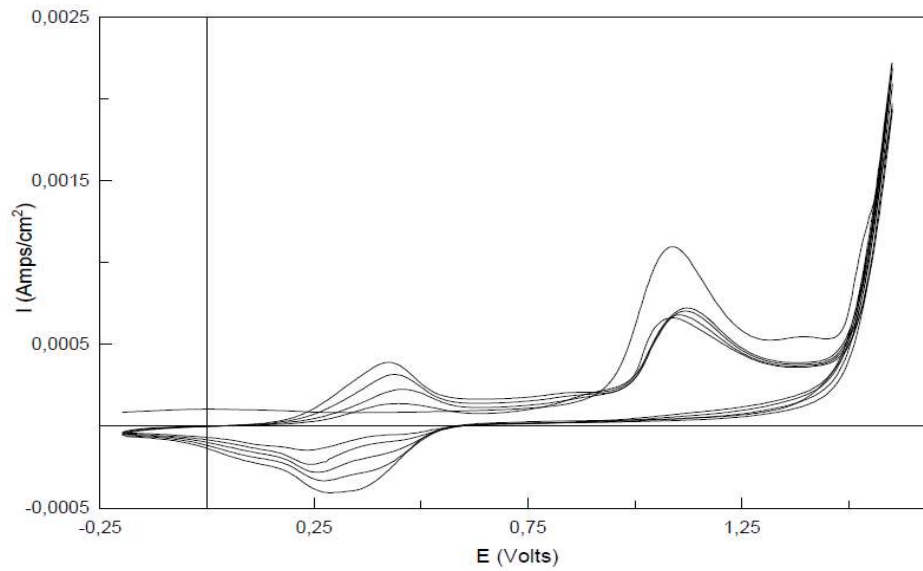


Şekil 2.2. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

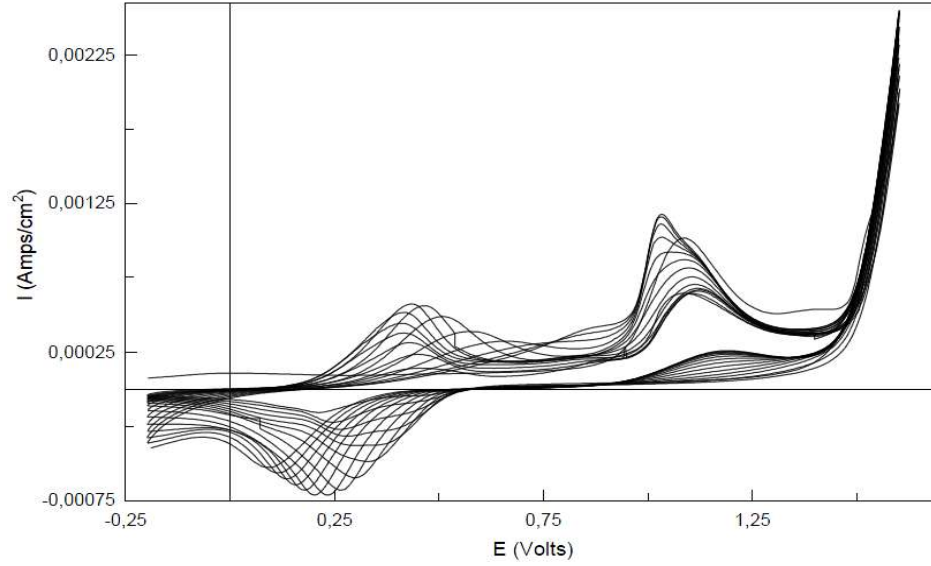


Şekil 2.3. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

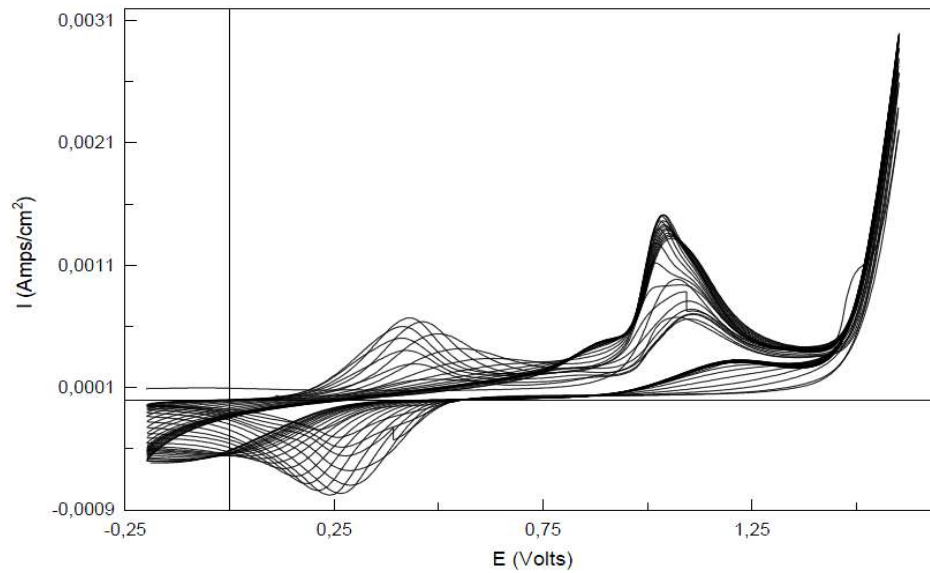


Şekil 2.4. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

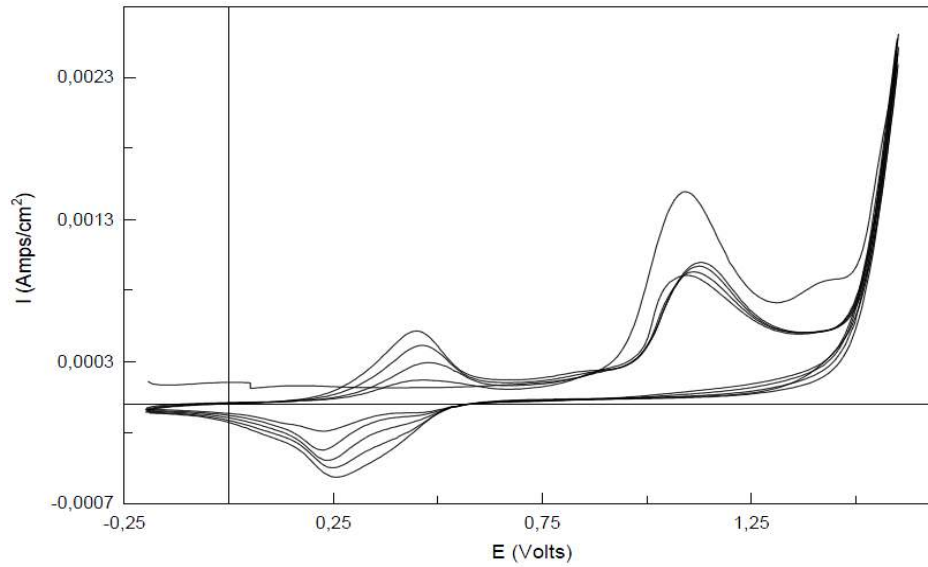


Şekil 2.5. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

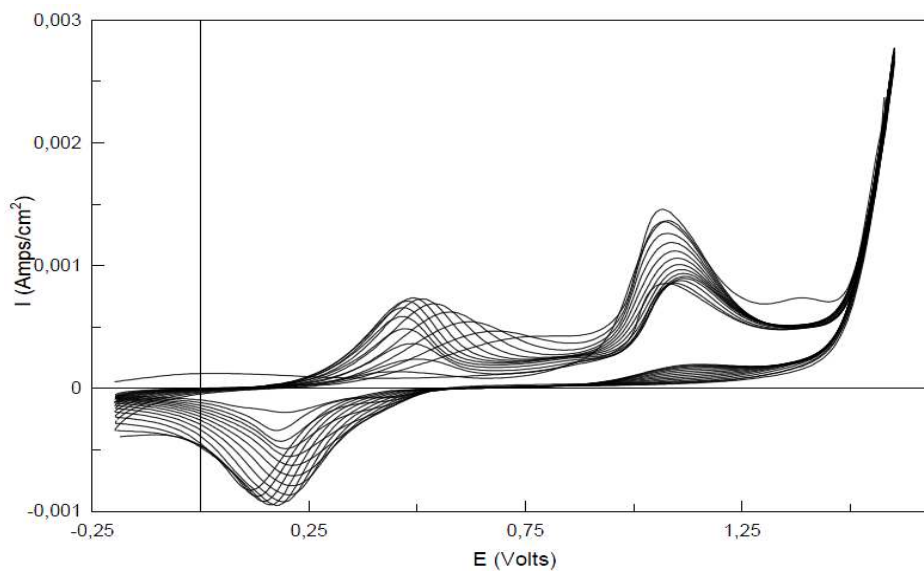


Şekil 2.6. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

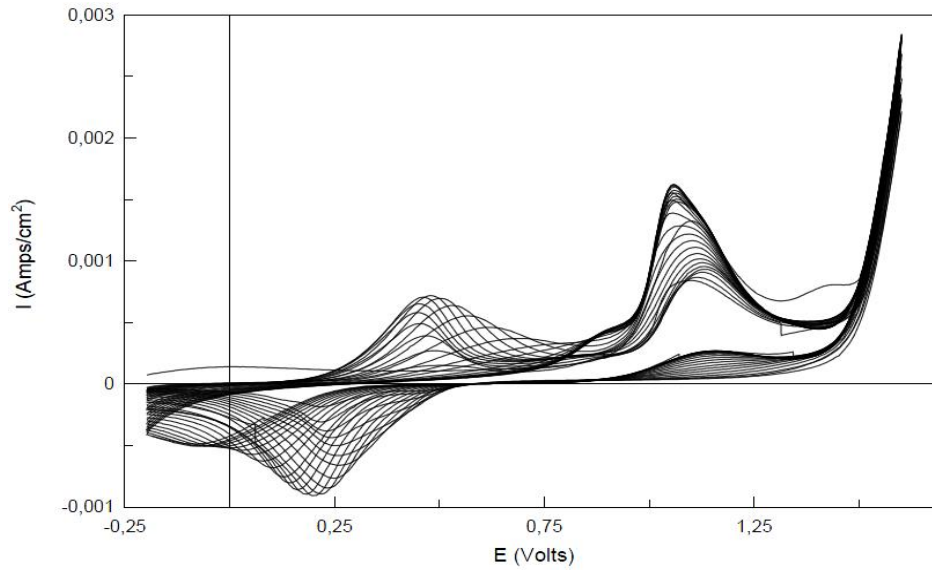


Şekil 2.7. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

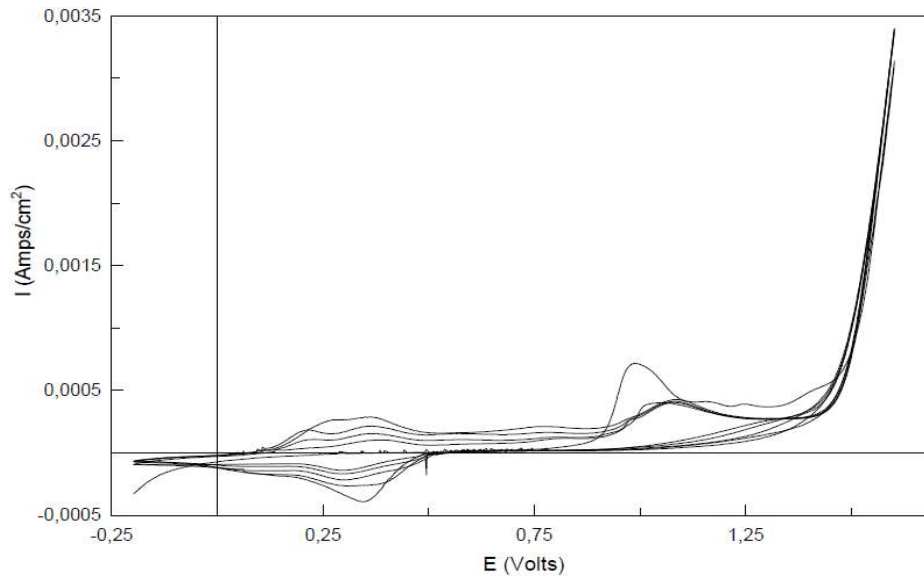


Şekil 2.8. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin Dönüşümlü Voltamogramları

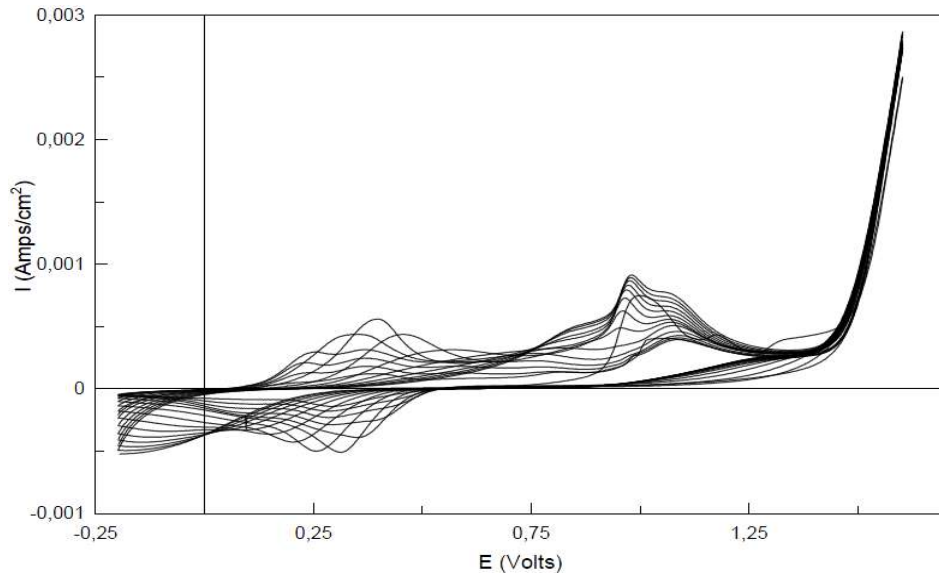


Şekil 2.9. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

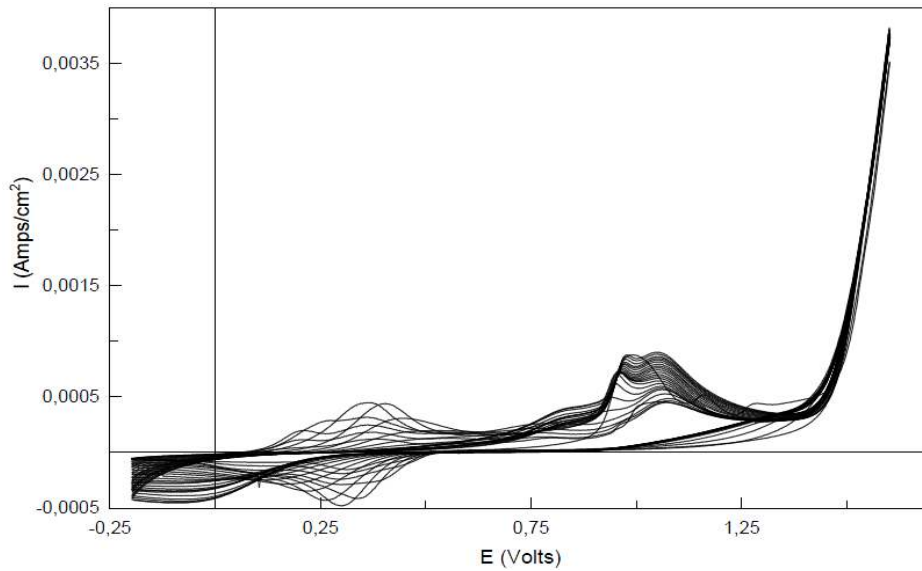


Şekil 2.10. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

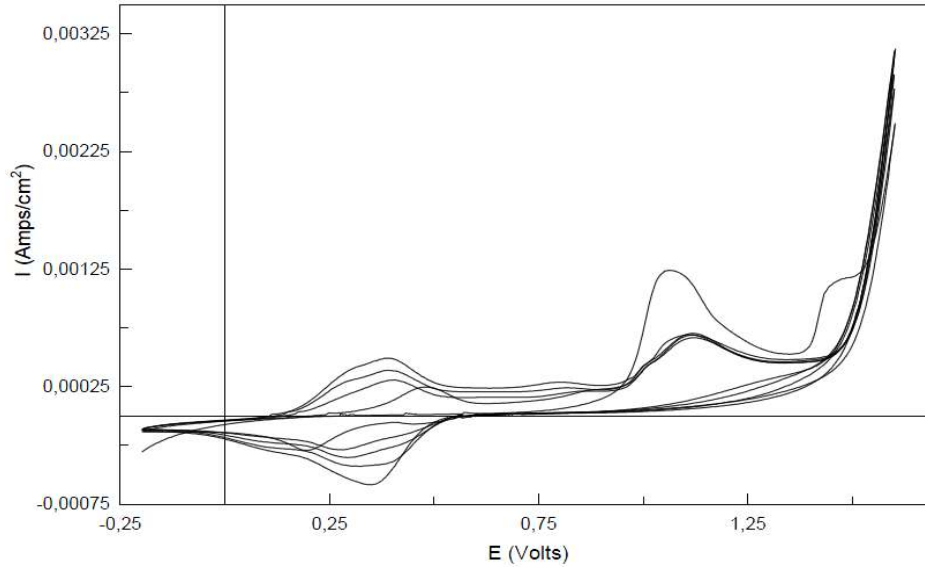


Şekil 2.11. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

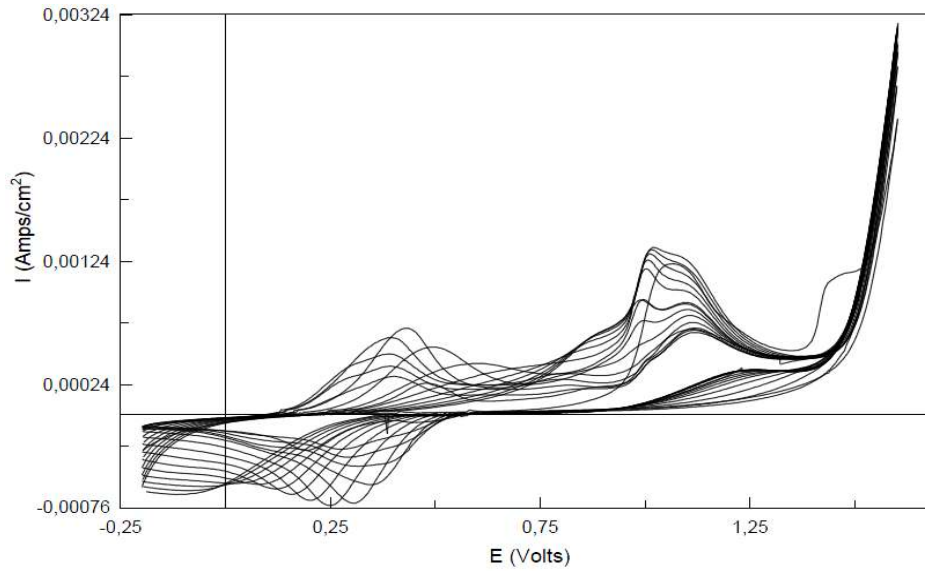


Şekil 2.12. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

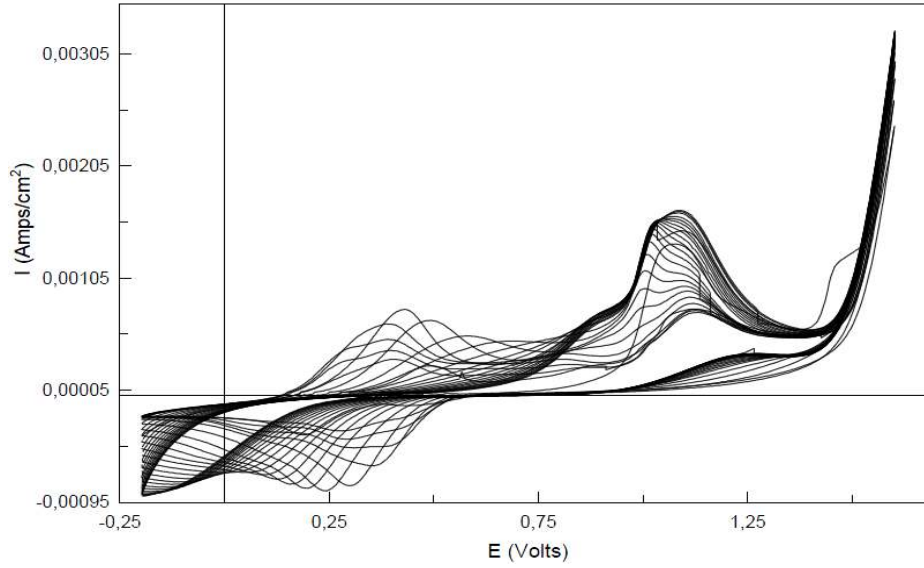


Şekil 2.13. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

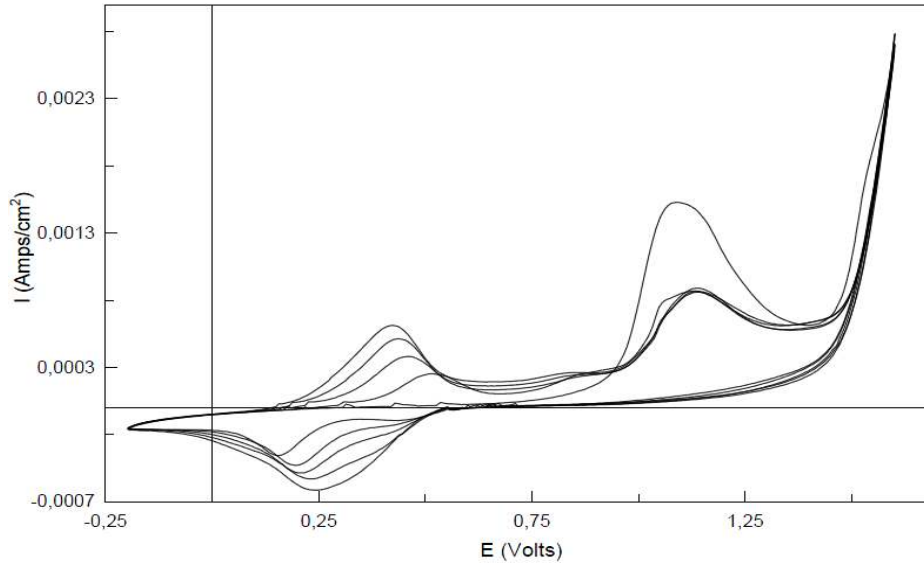


Şekil 2.14. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

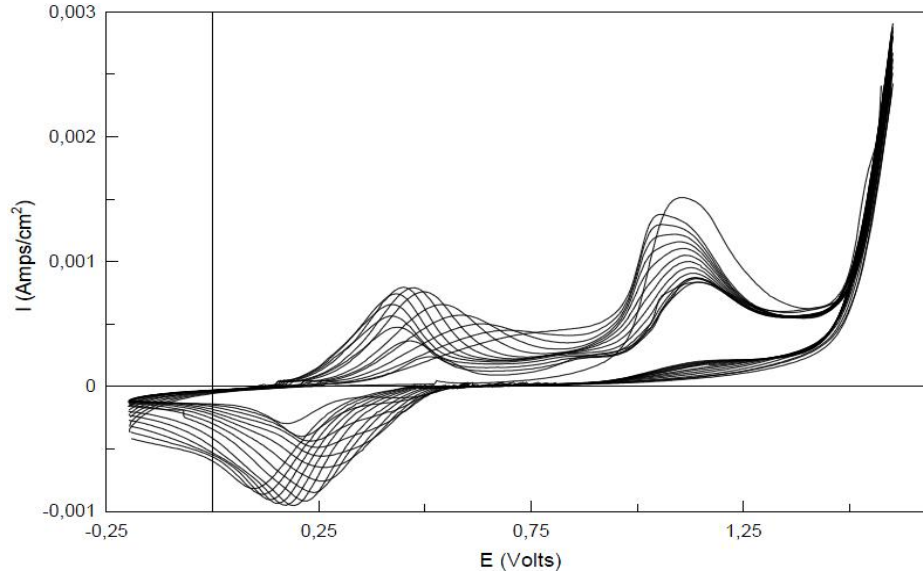


Şekil 2.15. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

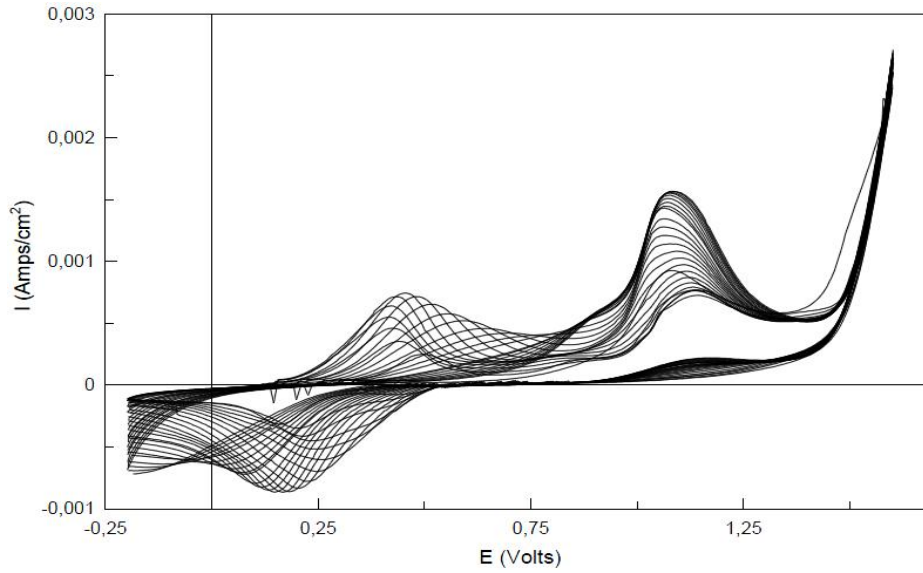


Şekil 2.16. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

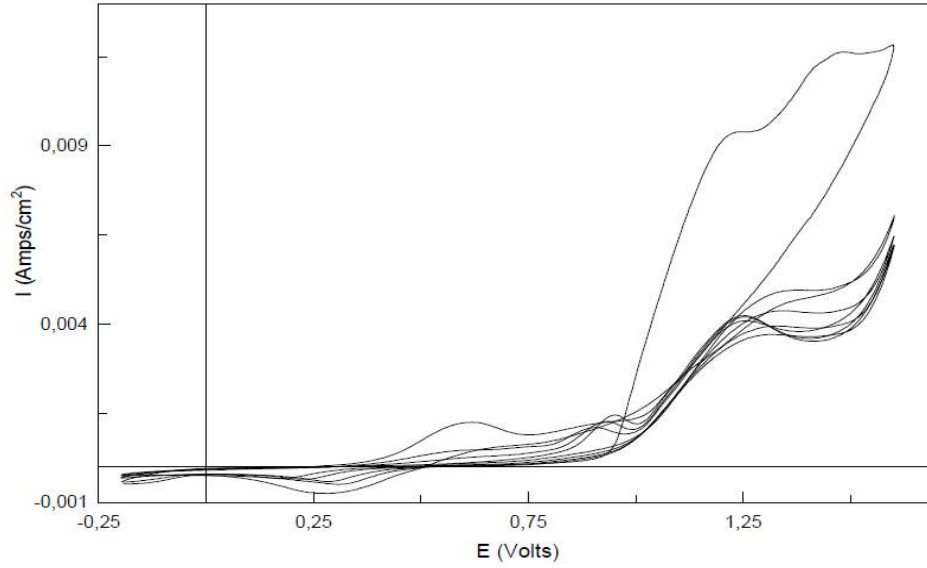


Şekil 2.17. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M Anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

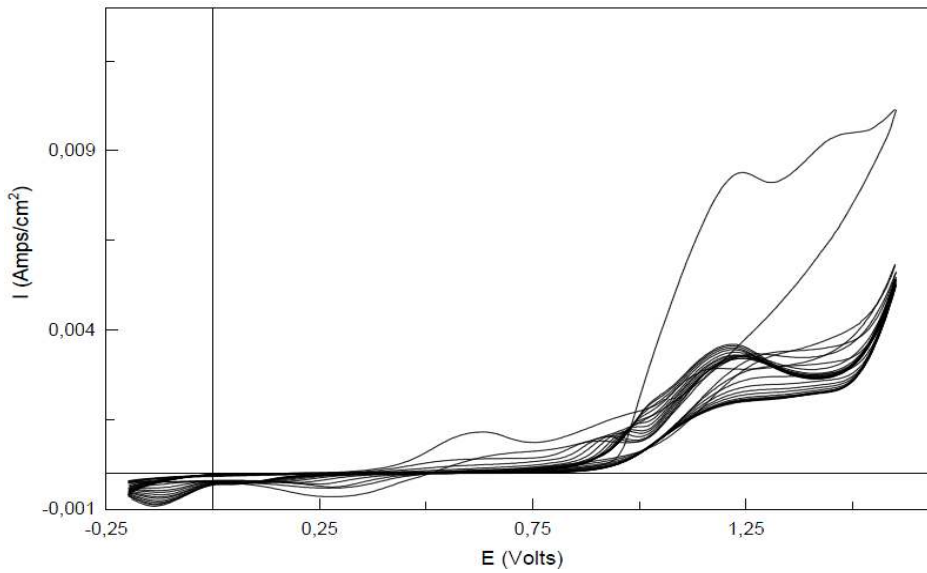


Şekil 2.18. 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

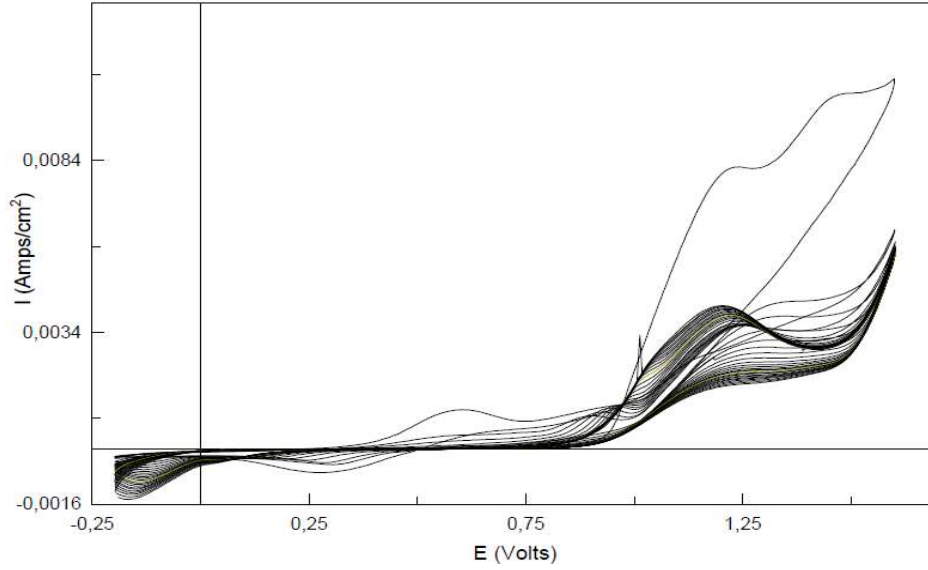


Şekil 2.19. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

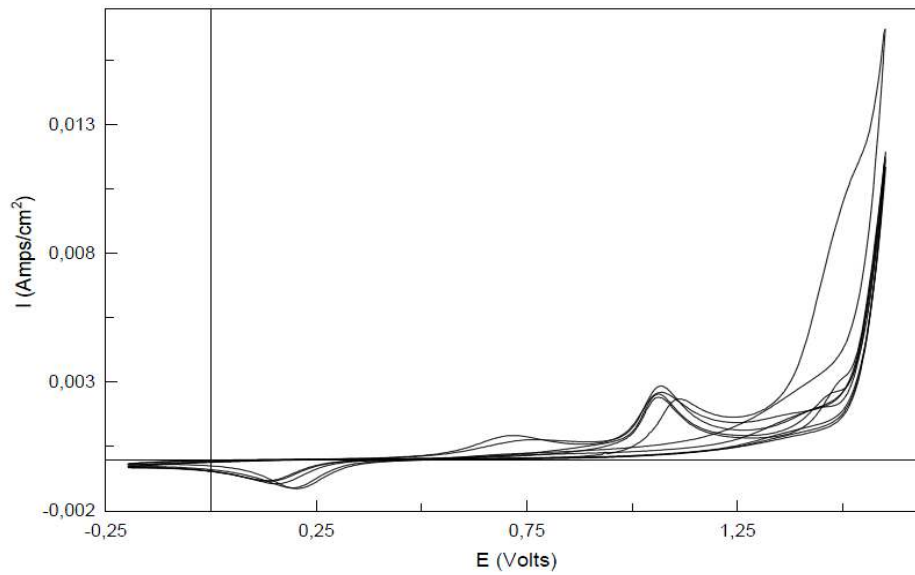


Şekil 2.20. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

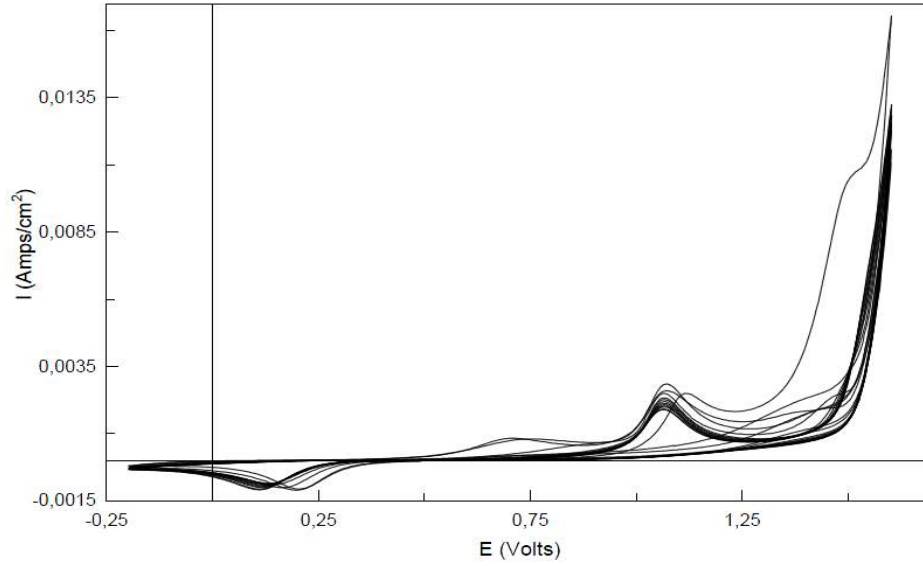


Şekil 2.21. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

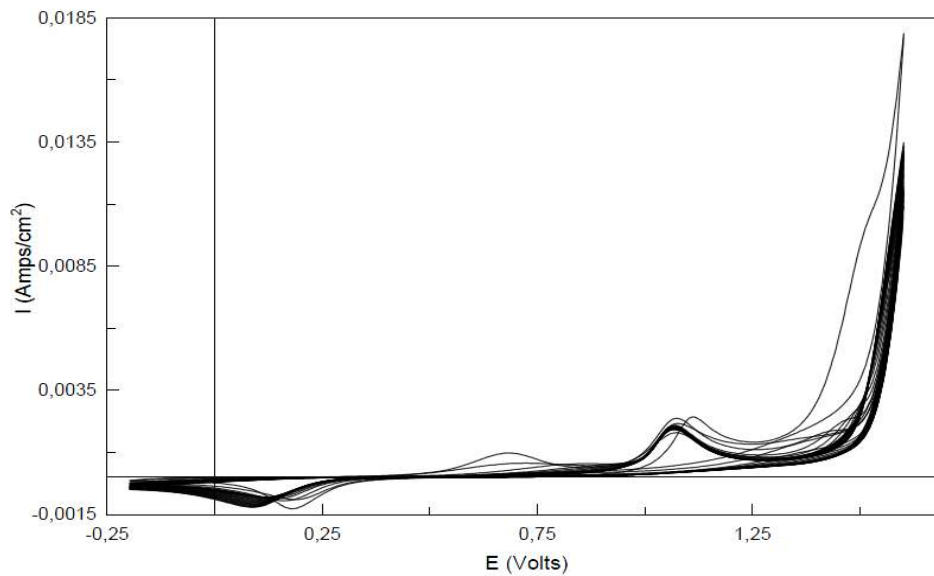


Şekil 2.22. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-2. (Devam) PANI, PNEA ve PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin
Dönüşümlü Voltamogramları

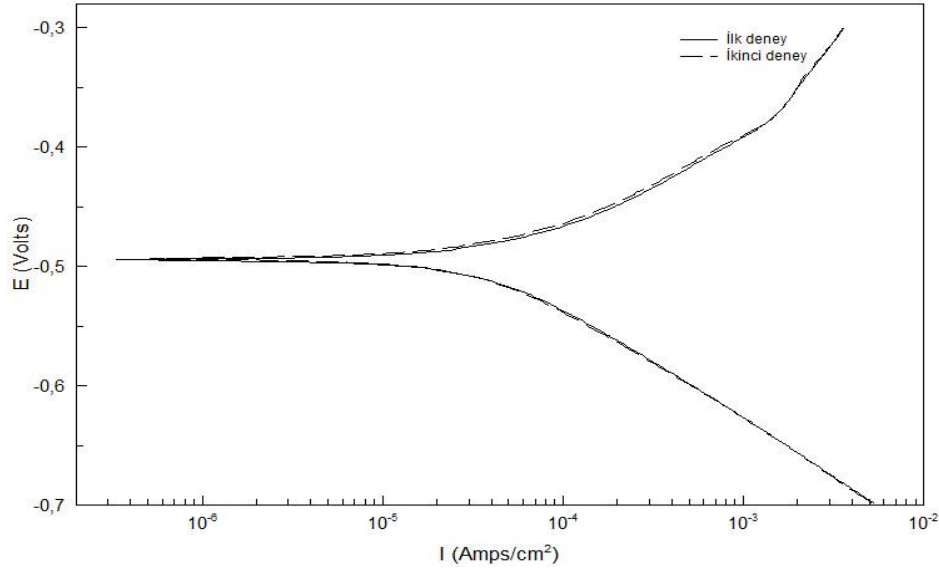


Şekil 2.23. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

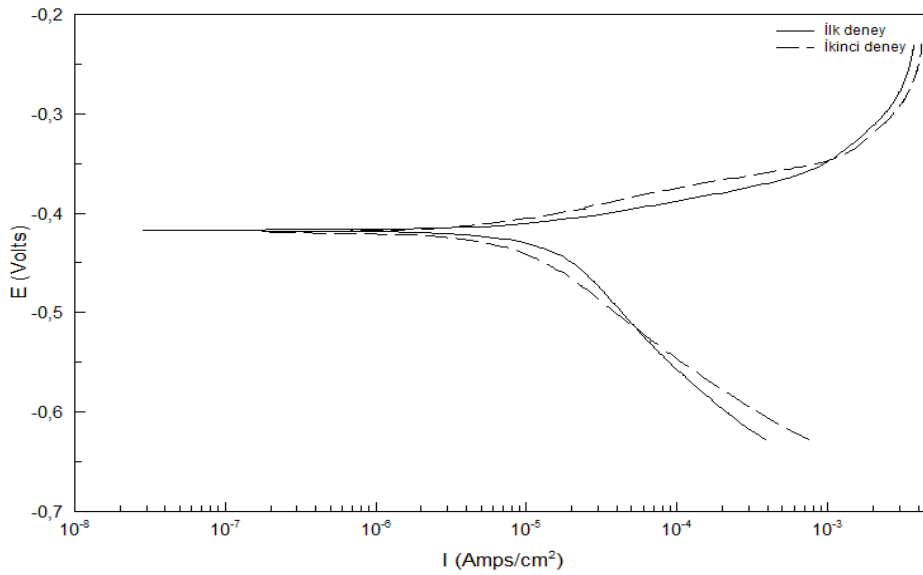


Şekil 2.24. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin dönüşümlü voltamogramı

EK-3. PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H_2SO_4 İçindeki Tafel Eğrileri

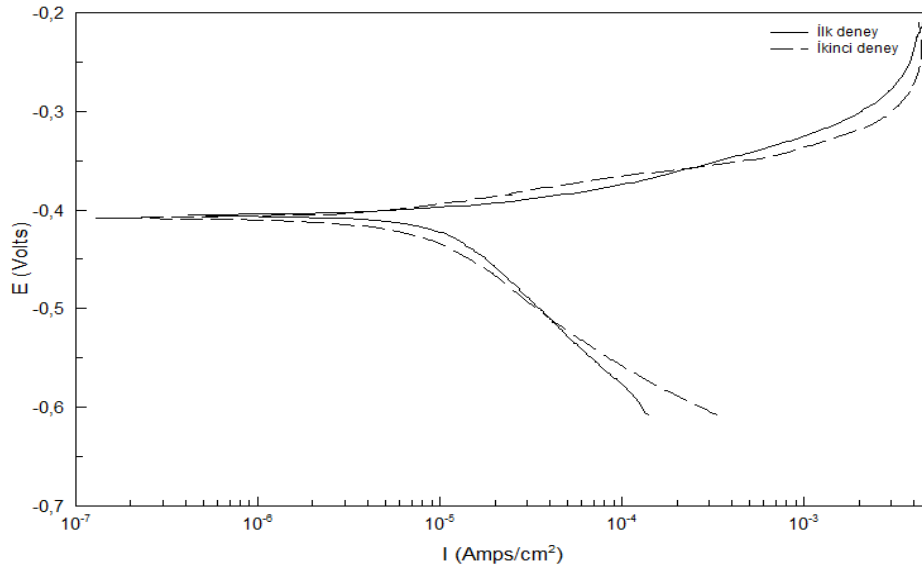


Şekil 3.1. 304 Paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

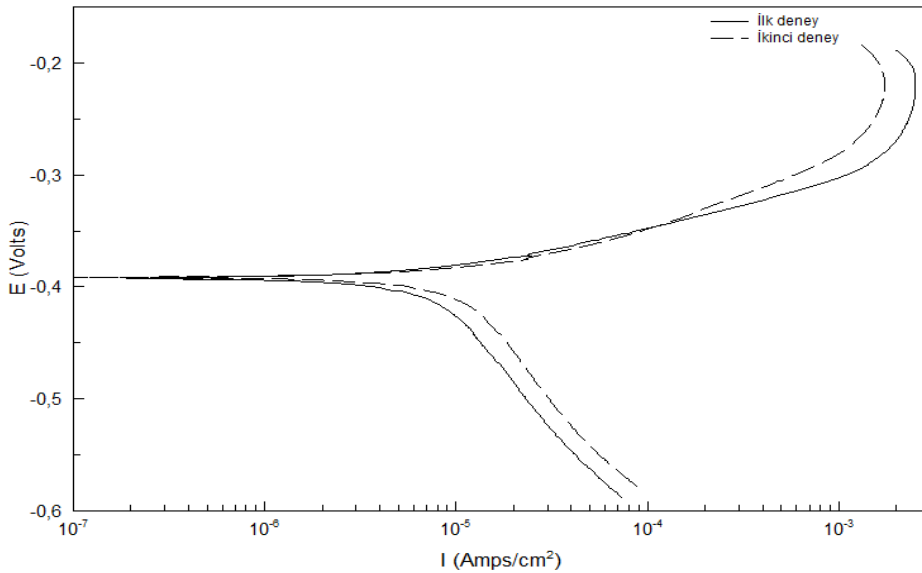


Şekil 3.2. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H_2SO_4 + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

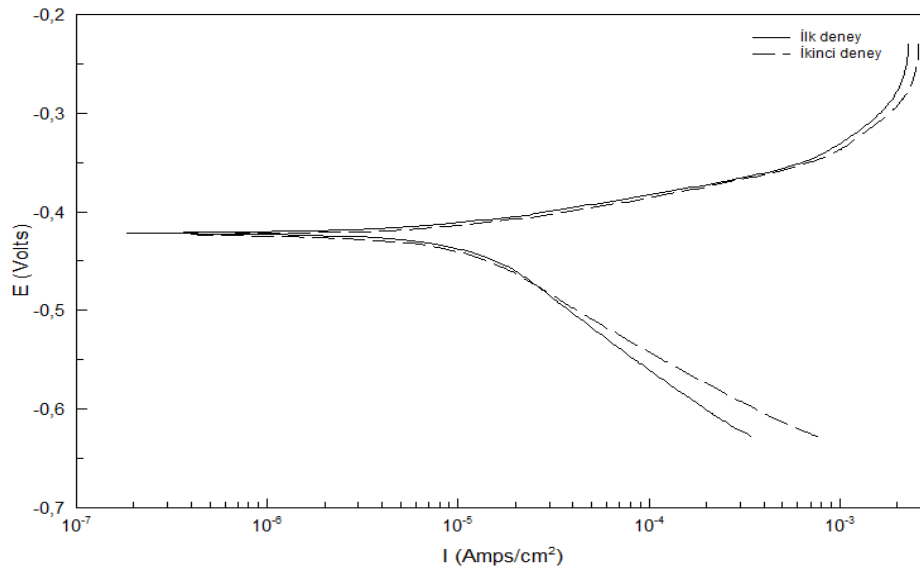


Şekil 3.3. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

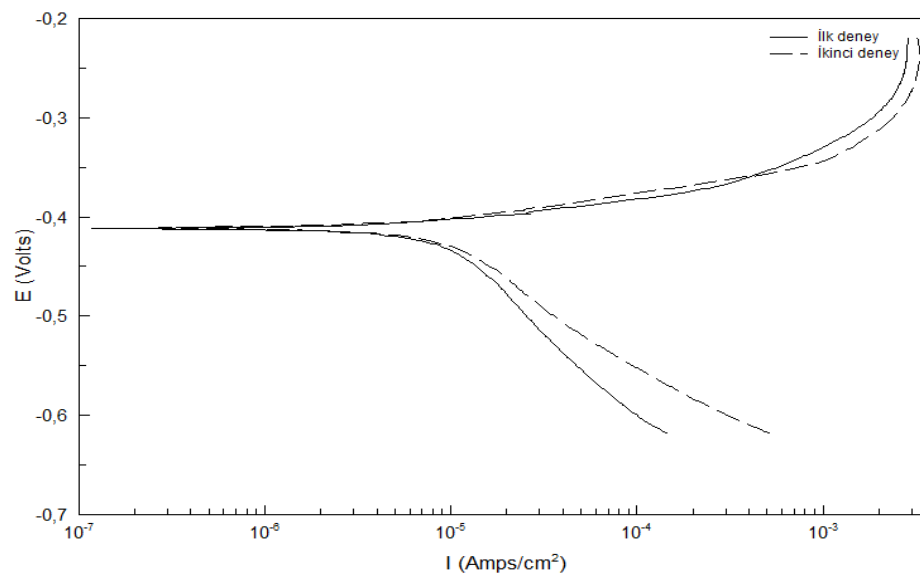


Şekil 3.4. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

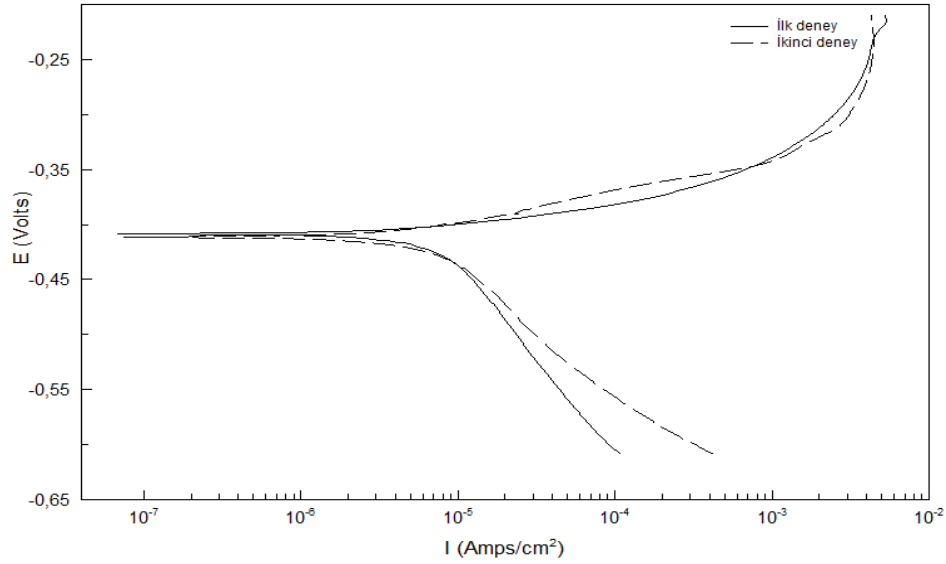


Şekil 3.5. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

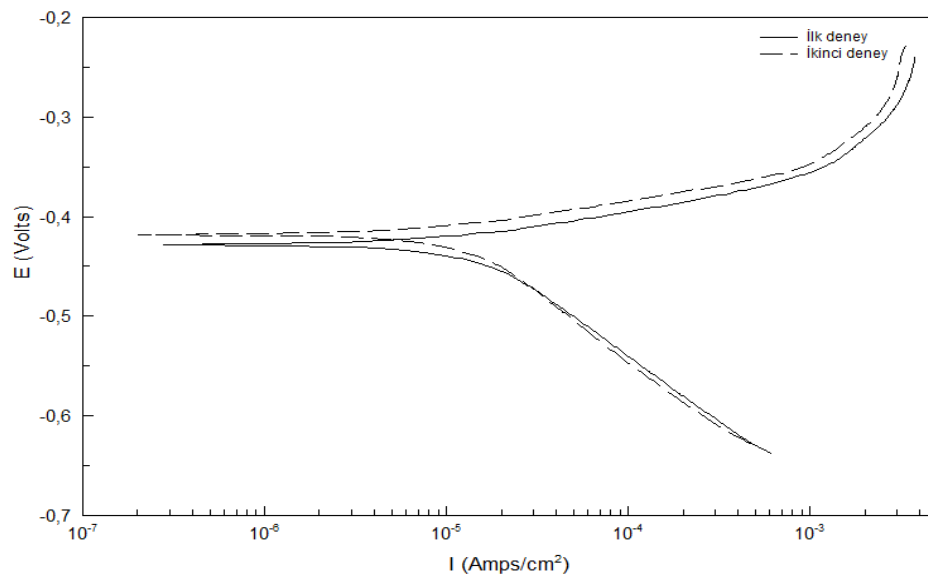


Şekil 3.6. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

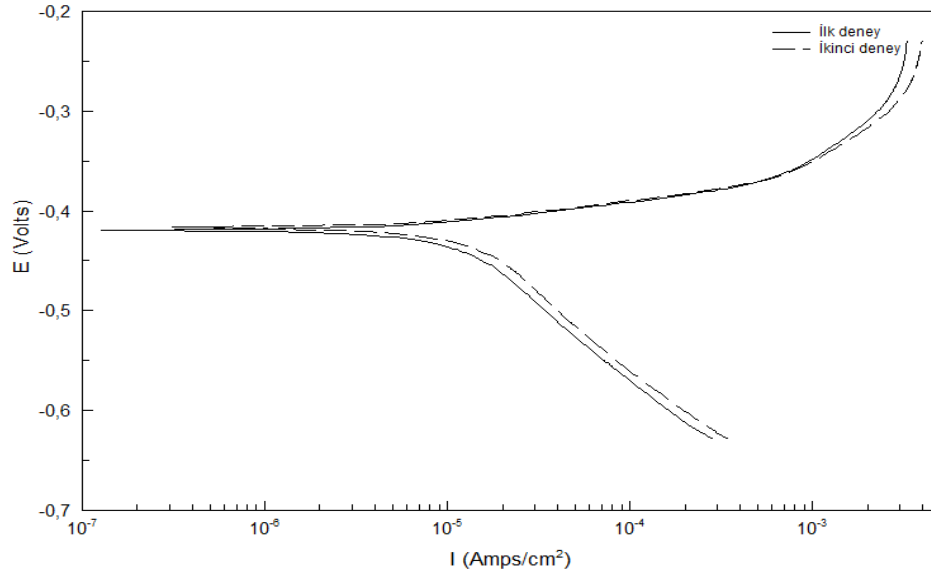


Şekil 2 Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

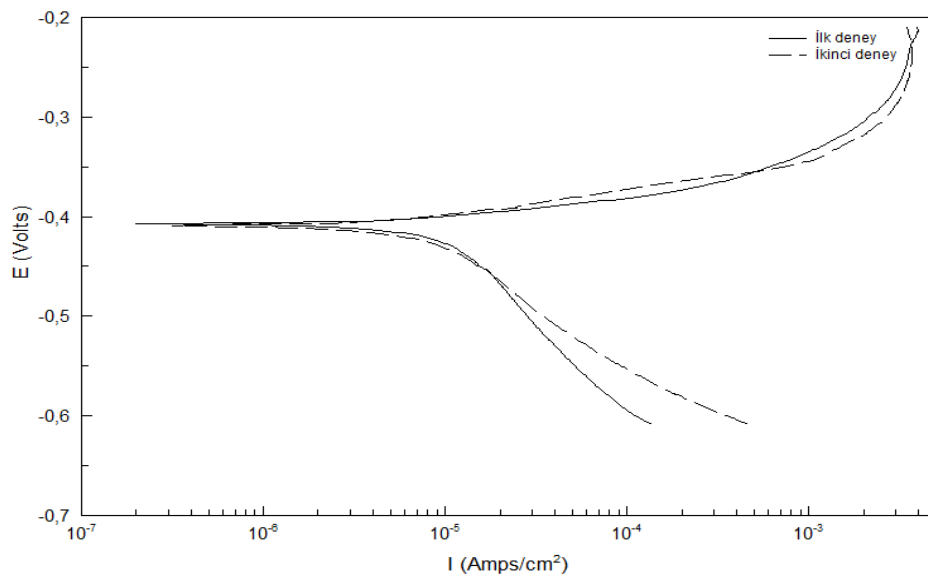


Şekil 3.8. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

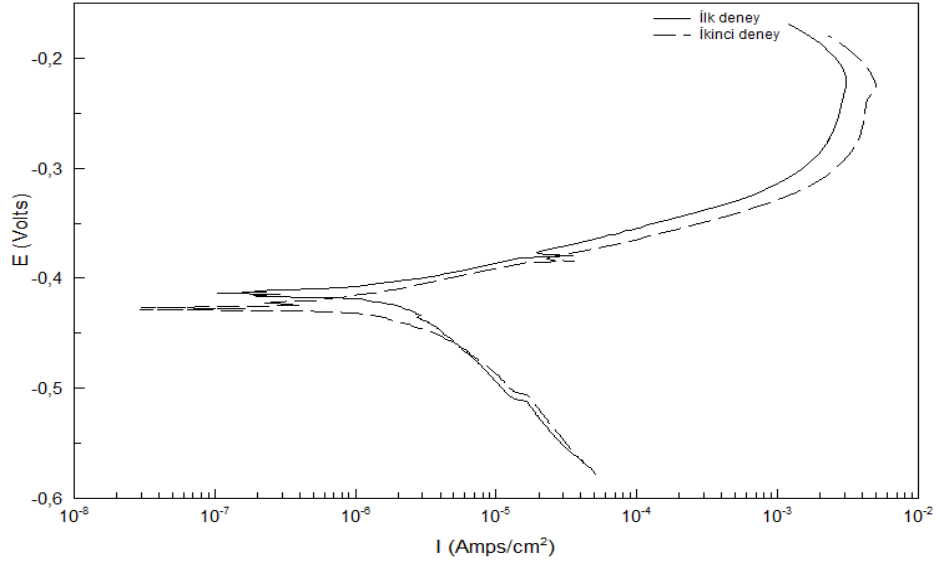


Şekil 3.9. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

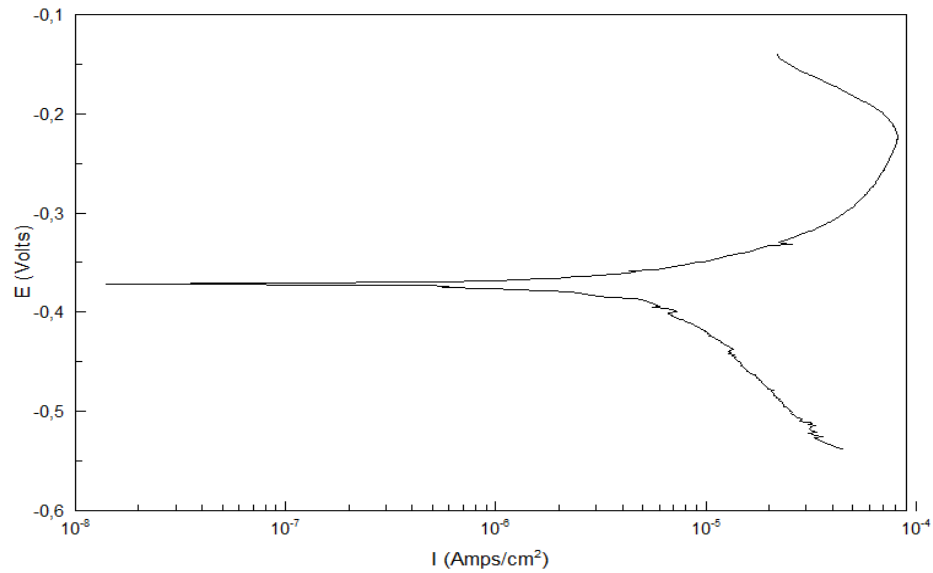


Şekil 3.10. Kaplamadan önce dağlama işlemi yapılmayan, 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

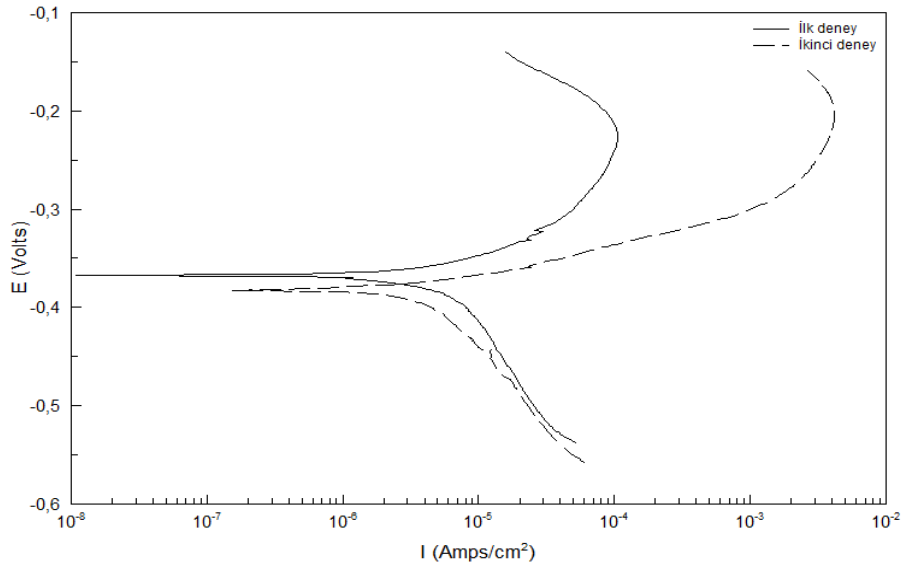


Şekil 3.11. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

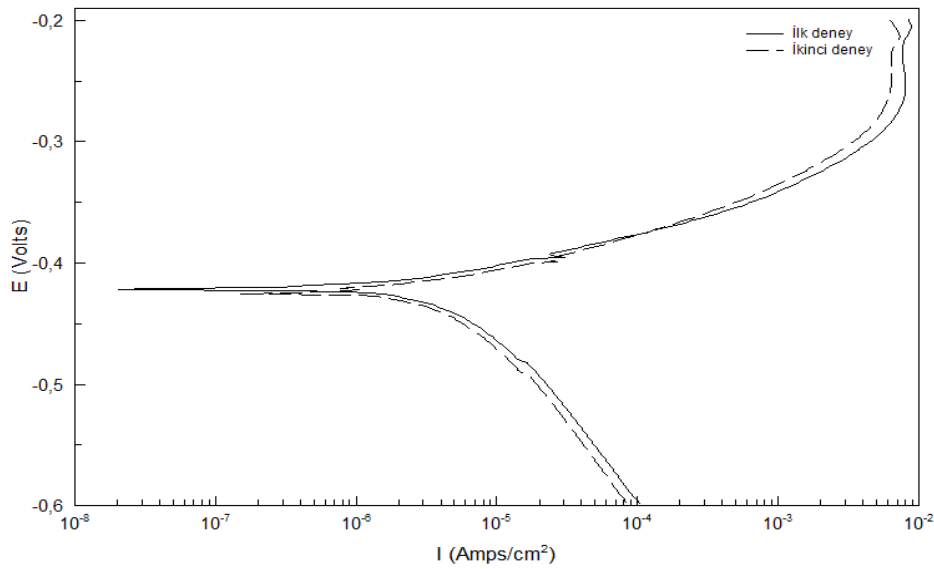


Şekil 3.12. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrisi

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

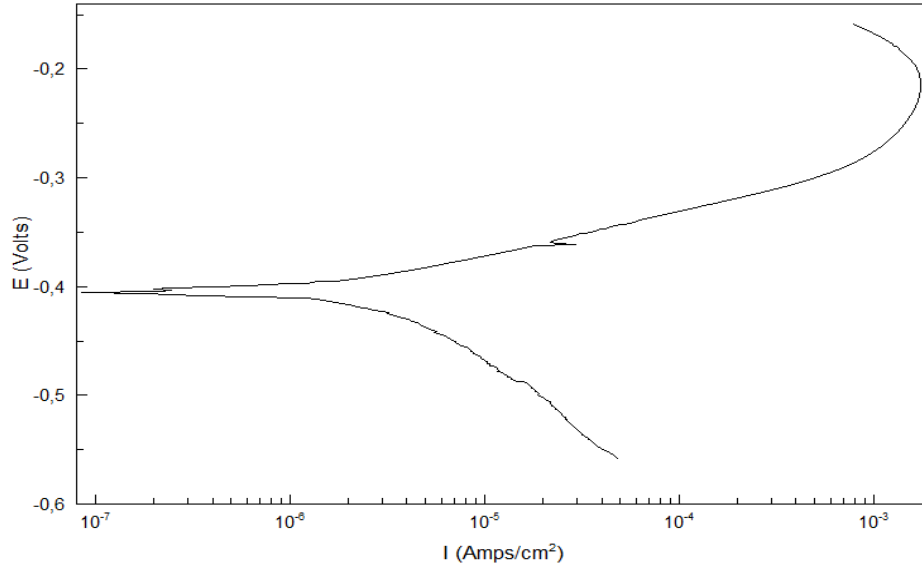


Şekil 3.13. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 10 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

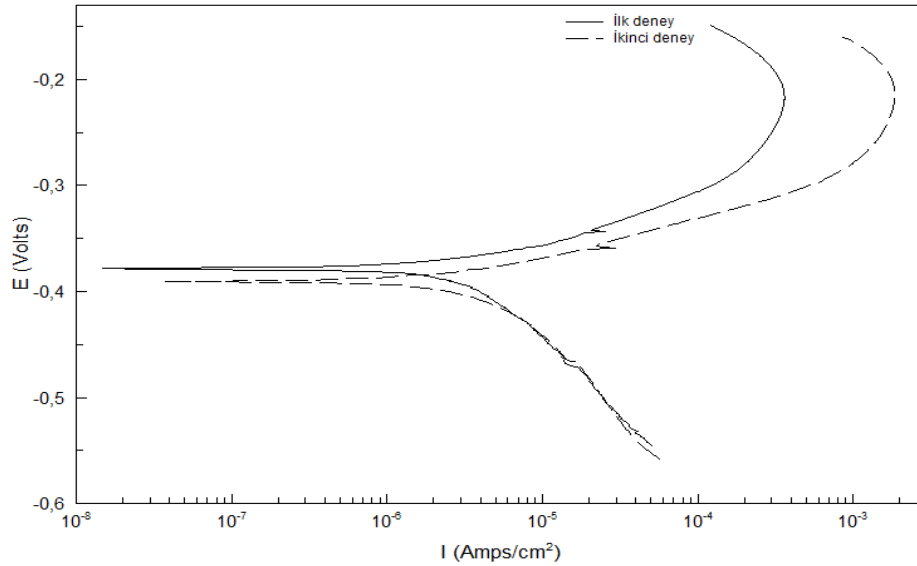


Şekil 3 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

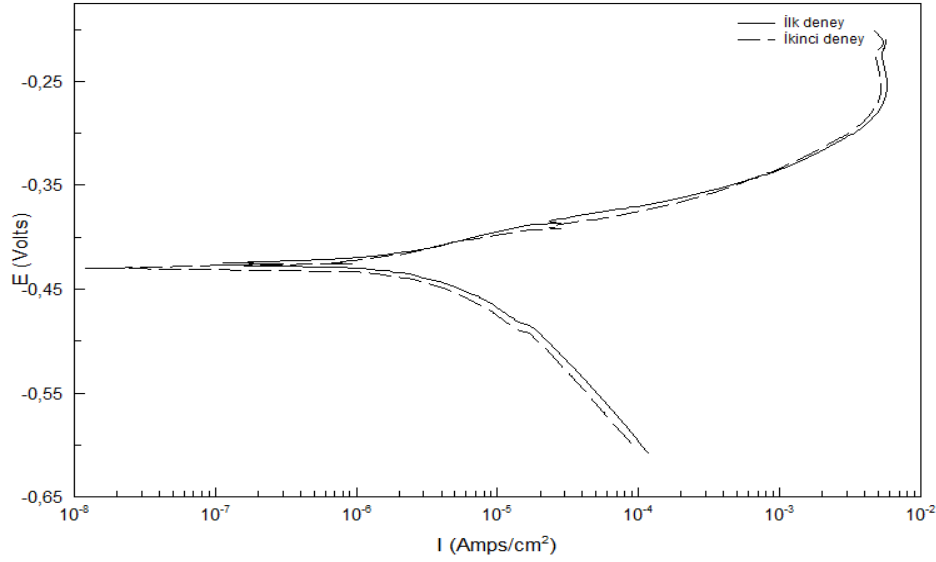


Şekil 4 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrisi

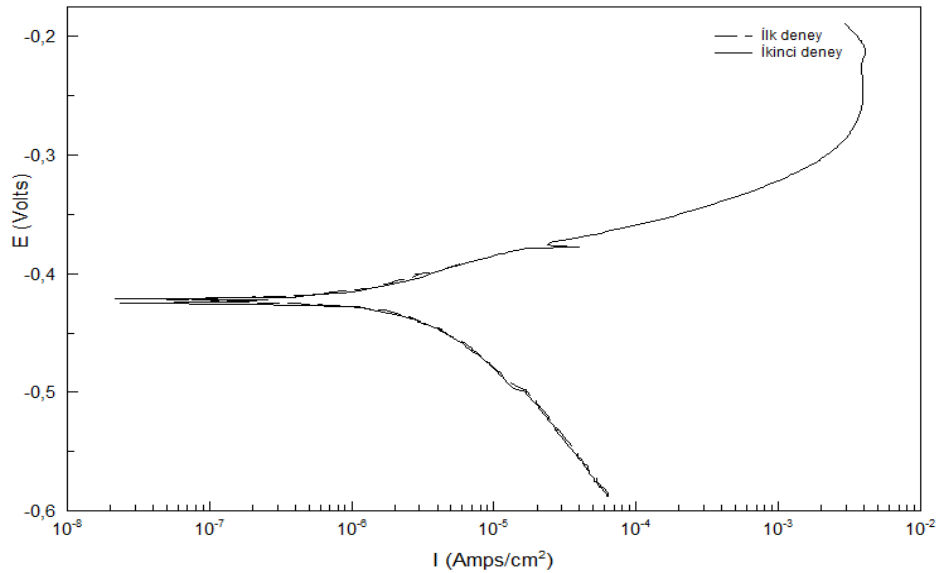


Şekil 3.16. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

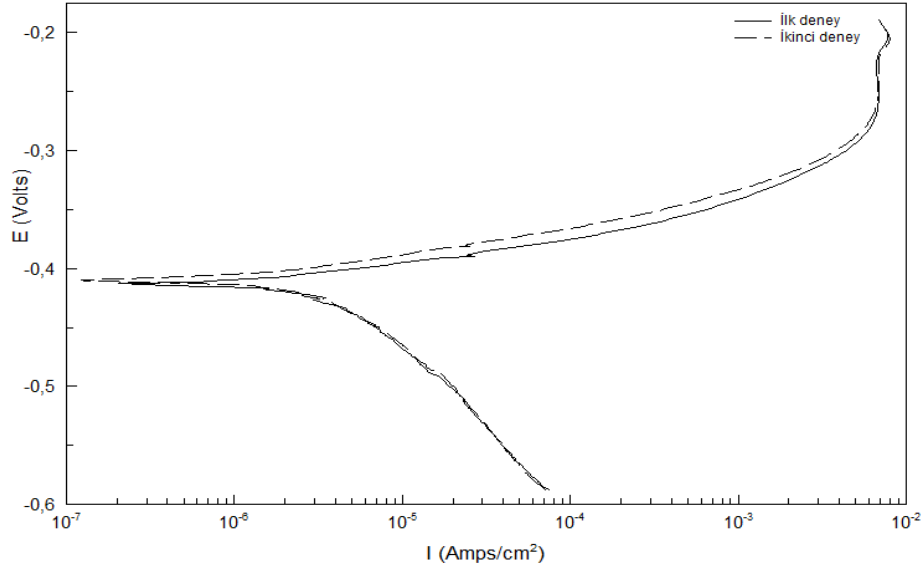


Şekil 3.17. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

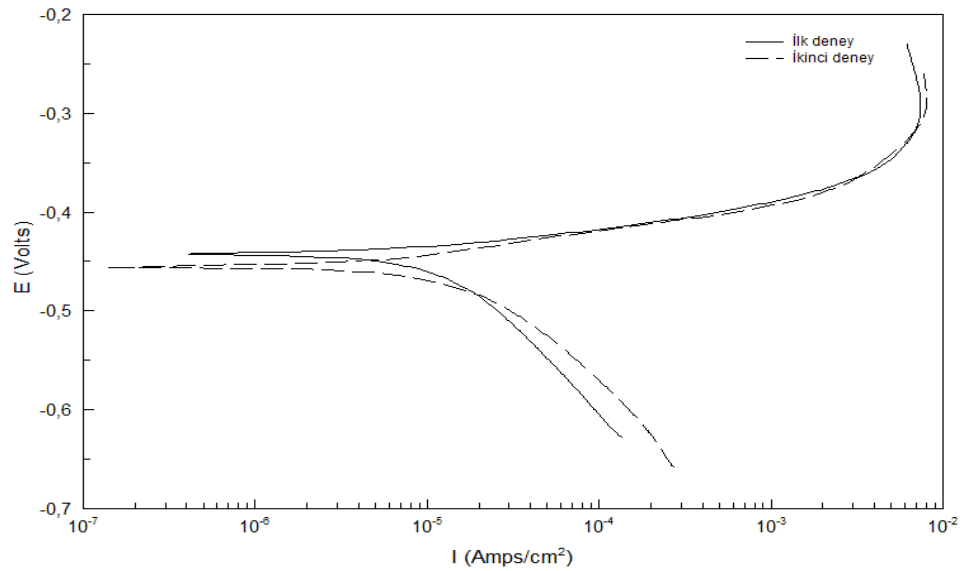


Şekil 3.18. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

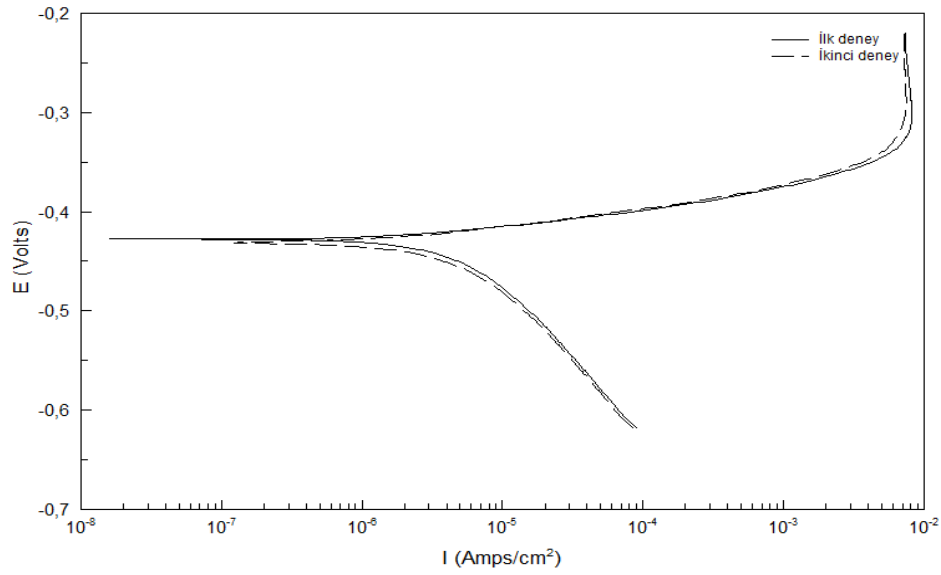


Şekil 3.19. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 30 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

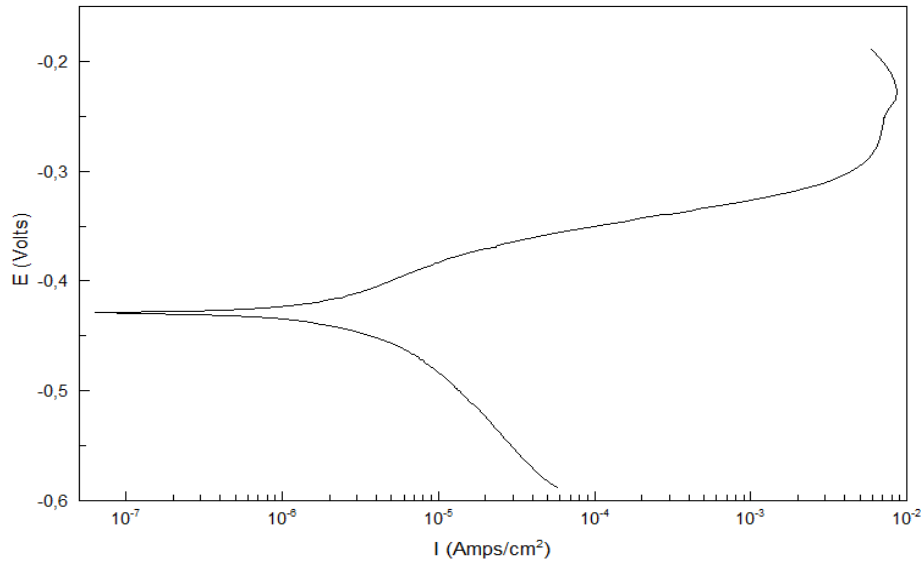


Şekil 3.20. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

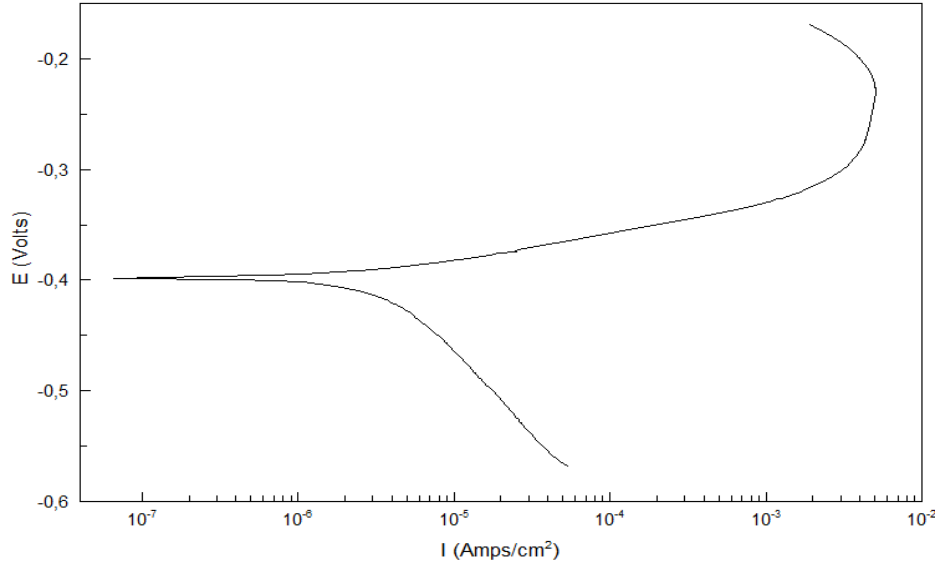


Şekil 3.21. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

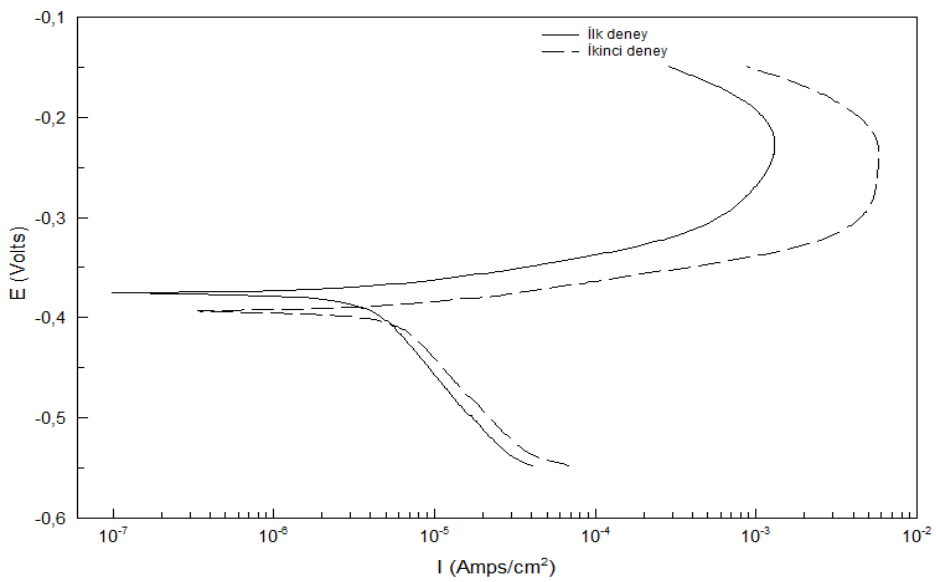


Şekil 3.22. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrisi

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

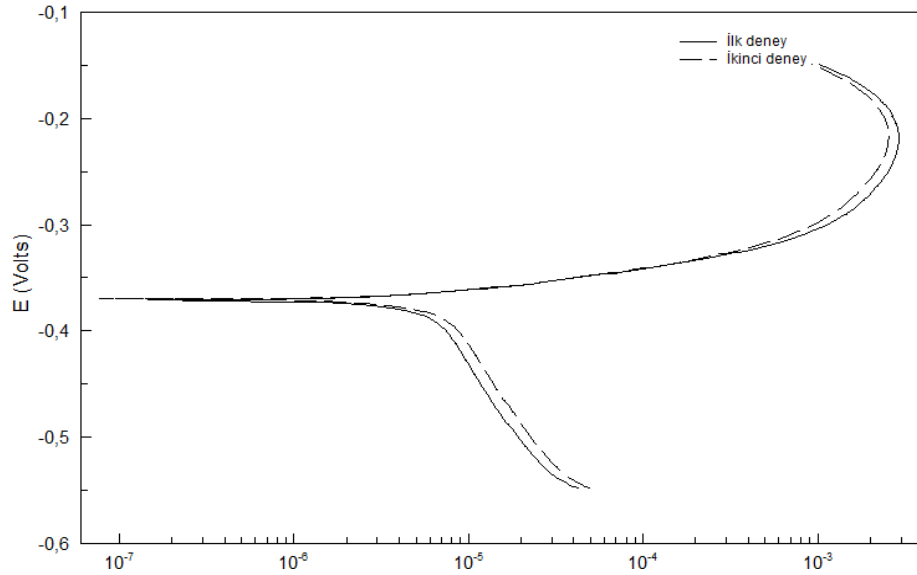


Şekil 3.23. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrisi

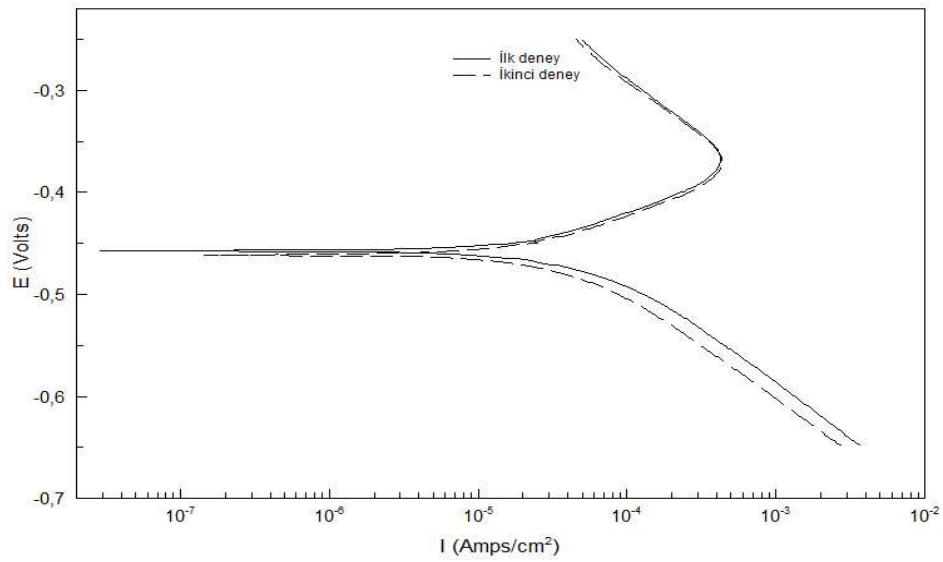


Şekil 3.24. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

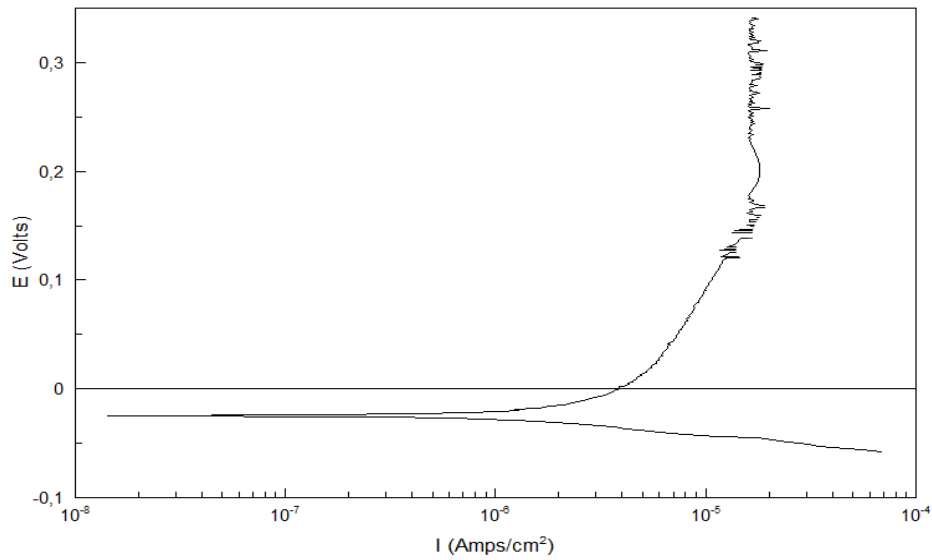


Şekil 3.25. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M HCl içindeki Tafel eğrileri

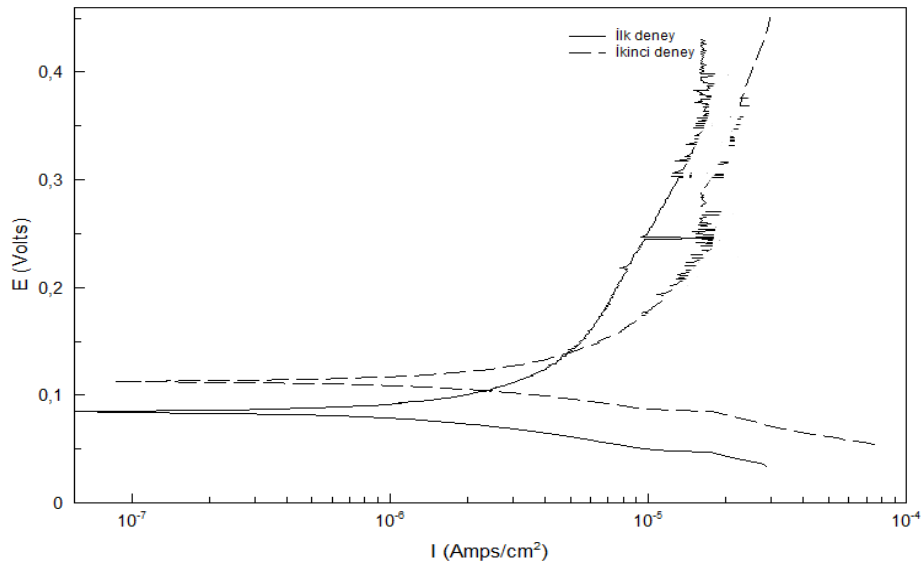


Şekil 3.26. 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

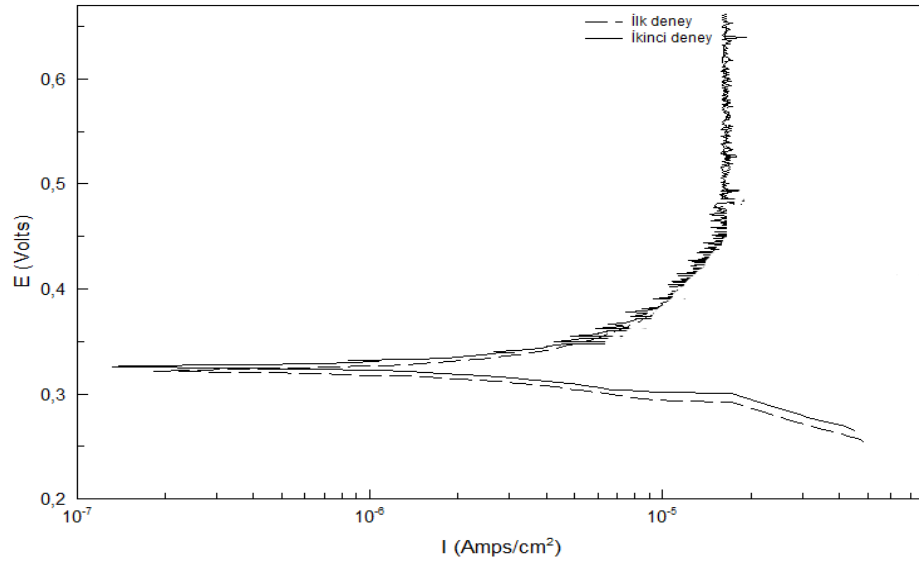


Şekil 3.27. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrisi

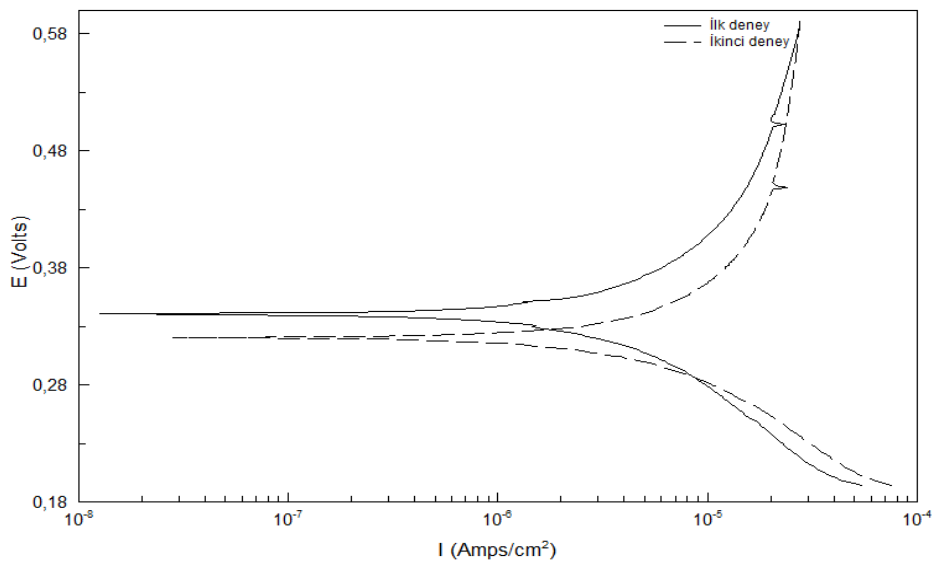


Şekil 5 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

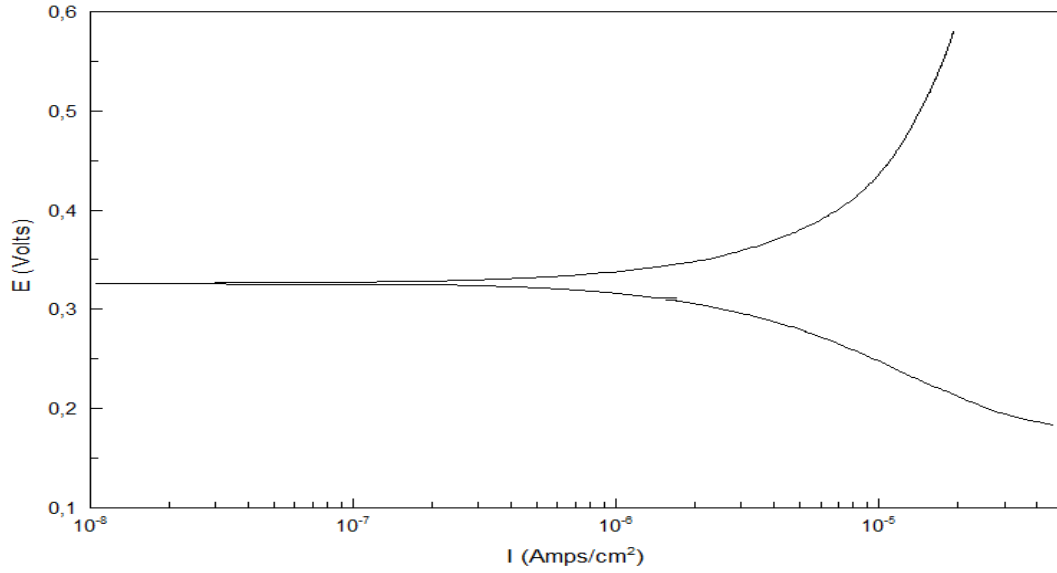


Şekil 3.29. 0,07 M H₂SO₄ + 0,07 M anilin içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

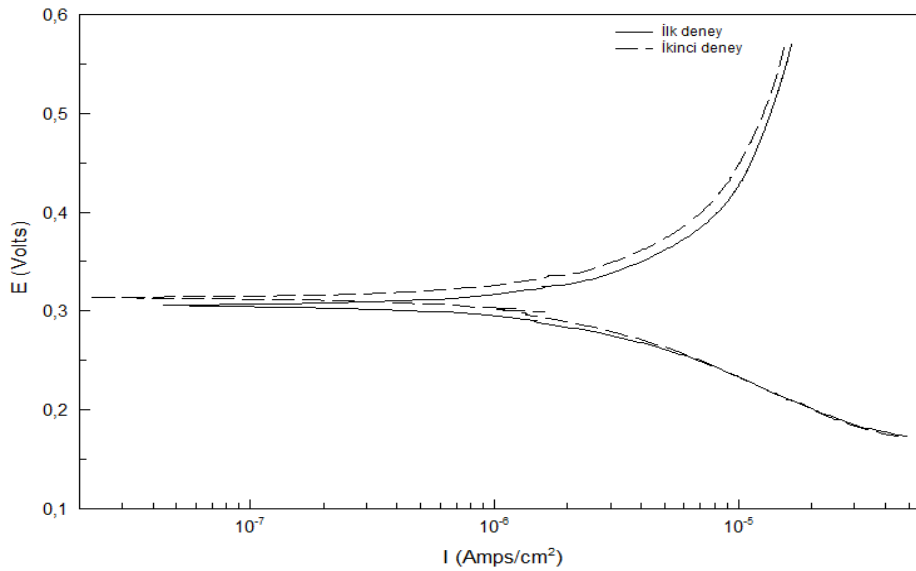


Şekil 3.30. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

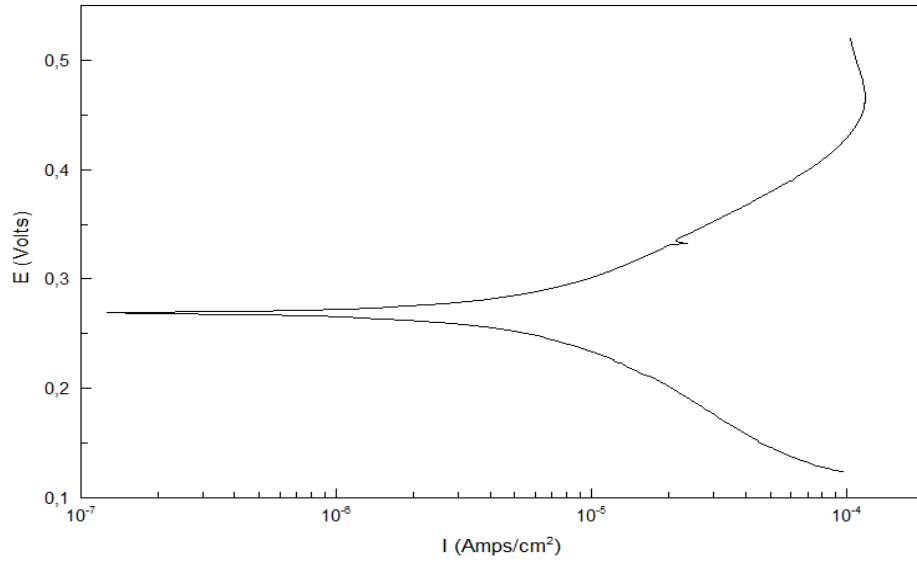


Şekil 3.31. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrisi

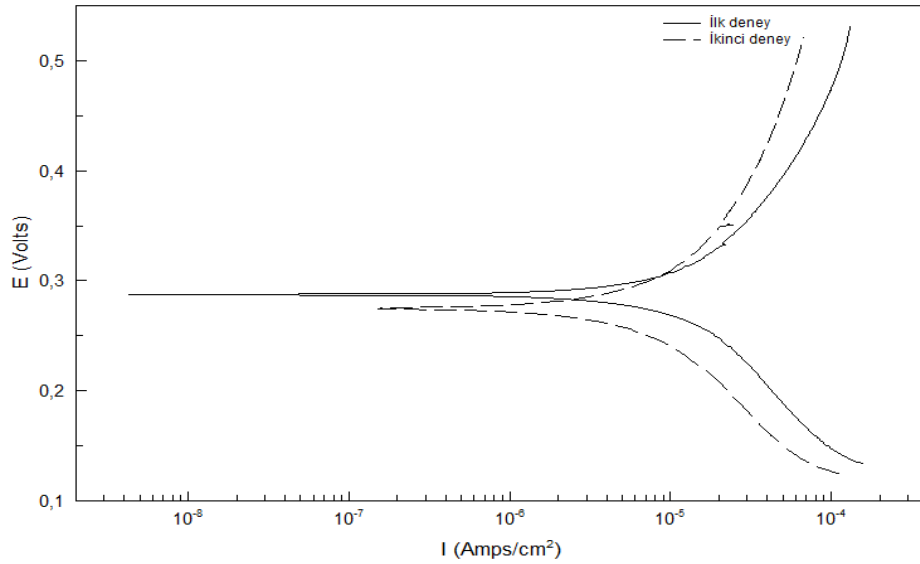


Şekil 3.32. 0,3 M okzalik asit + 0,1 M NEA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri

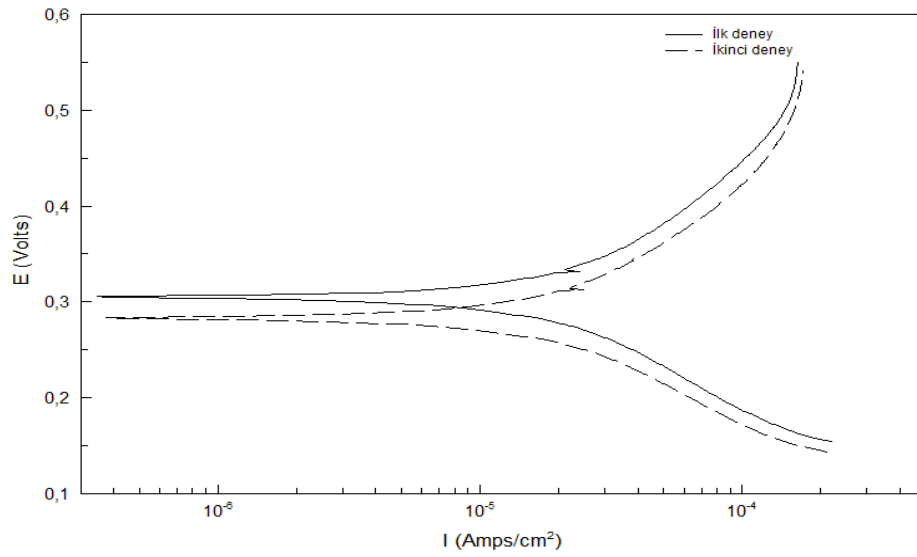


Şekil 3.33. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 5 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrisi



Şekil 3.34. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 15 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrisi

EK-3. (Devam) PANI, PNEA VE PNMA Kaplanan 304 Paslanmaz Çeliğin 1 M HCl ve 1 M H₂SO₄ İçindeki Tafel Eğrileri



Şekil 3.35. 1 M HClO₄ + 0,1 M NMA içeren çözelti ile 20 mV/s tarama hızında 25 döngü kaplanan 304 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : PALA, Bahar
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.07.1989 Seyhan
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (536) 734 91 02
e-mail : baharpala_@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2011
Lise	Adana Anadolu Öğretmen Lisesi	2007

Yabancı Dil

İngilizce