

Metal Oksit Katkılı Poli(*N*-vinil karbazol)lerin Çelik Üzerinde Elektrokimyasal
Sentezi ve Antikoroziyon Özelliklerinin Araştırılması

Eda Şimşek

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz 2023

Electrochemical Synthesis of Metal Oxide Doped Poly(*N*-vinyl carbazole)s on Steel
and Investigation of Anticorrosive Properties

Eda Şimşek

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July 2023

Metal Oksit Katkılı Poli(*N*-vinil karbazol)lerin Çelik Üzerinde Elektrokimyasal
Sentezi ve Antikorozyon Özelliklerinin Araştırılması

Eda Şimşek

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Berrin Duran

Temmuz 2023

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı Yüksek Lisans /Doktora öğrencisi **Eda Şimşek**'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Metal Oksit Katkılı Poli(*N*-vinil karbazol)lerin Çelik Üzerinde Elektrokimyasal Sentezi ve Antikorozyon Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Berrin Duran

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Doç. Dr. Berrin DURAN

Üye: Prof. Dr. Evrim HÜR

Üye: Doç. Dr. Özer GÖK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Berrin Duran danışmanlığında hazırlamış olduğum “Metal Oksit Katkılı Poli(*N*-vinil karbazol)lerin Çelik Üzerinde Elektrokimyasal Sentezi ve Antikorozyon Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

24/07/2023

Eda Şimşek

ÖZET

Bu çalışmada, üç farklı metal oksit (MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2) varlığında tetrabütilamonyum perklorat içeren susuz asetonitril ortamında *N*-vinil karbazol monomerin 304 paslanmaz çelik yüzeyinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyonu ile MnO_2 katkılı poli(*N*-vinil karbazol) (PNVnKz@MnO_2), TiO_2 katkılı poli(*N*-vinil karbazol) (PNVnKz@TiO_2) ve ZrO_2 katkılı poli(*N*-vinil karbazol) (PNVnKz@ZrO_2) filmleri sentezlenmiştir. Poli(*N*-vinil karbazol) filmlerinin elektrokimyasal sentezi üç farklı derişimde (%0,05, %0,10, %0,15) metal oksit varlığında gerçekleştirilmiştir. Optimum metal oksit miktarını belirlemek amacıyla farklı metal oksit derişimlerinde sentezlenen PNVnKz@MnO_2 , PNVnKz@TiO_2 , PNVnKz@ZrO_2 filmleri ile kaplı paslanmaz çelik elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırılmış ve %0,10 metal oksit (MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2) varlığında sentezlenen PNVnKz filmlerinin en iyi koruma sağladığı tespit edilmiştir. Sentezlenen metal oksit katkılı PNVnKz kaplamalar ATR-FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. PNVnKz@MnO_2 , PNVnKz@TiO_2 ve PNVnKz@ZrO_2 kaplamalarının korozyon performansları E_{ocp} -zaman eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon (PP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar katkılanmamış PNVnKz 'nin verileri ile karşılaştırılmış ve metal oksitler ile katkılanan PNVnKz filmlerinin, paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 ortamındaki korozyonuna karşı daha iyi koruma sağladıkları gözlenmiştir. Metal oksit katkılı PNVnKz filmlerinin korozyon performansları kendi aralarında karşılaştırıldığında, koruma etkinliklerinin PP ve EIS sonuçlarına göre $\text{PNVnKz@TiO}_2 > \text{PNVnKz@ZrO}_2 > \text{PNVnKz@MnO}_2$ sıralamasını izledikleri saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çelik, korozyon, *N*-vinil karbazol, elektropolimerizasyon, metal oksit, iletken polimer kaplamalar

SUMMARY

In this study, in the presence of three different metal oxides (MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2), MnO_2 doped poly(*N*-vinyl carbazole) (PNVnCz@MnO_2), TiO_2 doped poly(*N*-vinyl carbazole) (PNVnCz@TiO_2) and ZrO_2 doped poly(*N*-vinyl carbazole) (PNVnCz@ZrO_2) films were synthesized by electropolymerization of *N*-vinyl carbazole monomer on the surface of 304 stainless steel by cyclic voltammetry method in tetrabutylammonium perchlorate containing anhydrous acetonitrile solution. Electrochemical synthesis of poly(*N*-vinyl carbazole) films was carried out in three different concentrations (0.05%, 0.10%, 0.15%) of each metal oxide. In order to determine the optimum amount of metal oxide, the recorded potentiodynamic polarization curves in 1 M H_2SO_4 solution of stainless steel electrodes covered with PNVnCz@MnO_2 , PNVnCz@TiO_2 , PNVnCz@ZrO_2 films synthesized at different metal oxide concentrations were compared and it was determined that PNVnCz films synthesized at 0.10% metal oxide (MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2) concentration provided the best protection. The synthesized metal oxide doped PNVnCz coatings were characterized by ATR-FTIR and SEM. The corrosion performances of PNVnCz@MnO_2 , PNVnCz@TiO_2 and PNVnCz@ZrO_2 coatings were investigated by E_{ocp} -time curves, potentiodynamic polarization (PP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The results were compared with the data of undoped PNVnCz and it was observed that PNVnCz films doped with metal oxides provided better protection against corrosion of stainless steel in 1 M H_2SO_4 environment. When the corrosion performances of metal oxide doped PNVnCz films were compared, it was determined that protection efficiencies followed the order of $\text{PNVnCz@TiO}_2 > \text{PNVnCz@ZrO}_2 > \text{PNVnCz@MnO}_2$ according to both of the PP and EIS results.

Keywords: Steel, corrosion, *N*-vinyl carbazole, electropolymerization, metal oxide, conducting polymer coatings

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım süresince derslerimde ve tez çalışmalarımda her türlü bilgi birikimi ile desteğini, yardımlarını esirgemeyen, tecrübeleri ile yol gösteren, çalışmalarım ışıltı tutan değerli danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Berrin DURAN'a teşekkürü bir borç bilir, şükranlarımı sunarım.

Derslerim ve çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Evrim HÜR'e içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında araştırma olanakları sağladığı için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Çalışmam süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Eda ŞİMŞEK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. PASLANMAZ ÇELİKLER VE KOROZYON	4
2.1. Paslanmaz Çelikler, Özellikleri ve Kullanım Alanları	4
2.2. Paslanmaz Çelikler ve Korozyon.....	5
2.3. Korozyon Tanımı.....	6
2.4. Korozyon Hızı.....	7
2.5. Pasiflik	8
2.6. Korozyonun Önlenmesi	10
2.6.1. Kaplamalar	11
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	12
3.1. Poli(karbazol)ler ve Korozyon Hakkında Literatür Özeti	12
3.2. Metal Oksit Katkılı İletken Polimerler ve Korozyon Hakkında Literatür Özeti	15
4. MATERYAL VE YÖNTEM	19
4.1. Kullanılan Kimyasallar	19
4.2. Kullanılan Cihazlar	19
4.3. Kullanılan Hücreler ve Elektrotlar	20
4.4. Dönüşümlü Voltametri	20
4.5. Potansiyodinamik Polarizasyon (PP) Yöntemi.....	22
4.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	24
4.7. ATR-FTIR Spektroskopisi.....	29

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.8. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	30
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
5.1. Poli(<i>N</i> -vinil karbazol) Kaplamaların Sentezi.....	31
5.2. Poli(<i>N</i> -vinil karbazol) Kaplamaların Sentezinde Kullanılacak Optimum Metal Oksit Miktarının Belirlenmesi.....	34
5.3. Metal Oksit Katkılı Poli(<i>N</i> -vinil karbazol) Kaplamaların Karakterizasyonu	37
5.4. Poli(<i>N</i> -vinil karbazol) Kaplamaların Antikorozyf Özellikleri.....	40
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR DİZİNİ	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Aktif-pasif geçişli bir metal için şematik E-log i eğrisi	9
4.1. <i>N</i> -vinil karbazol monomerin molekül yapısı	19
4.2. Elektrokimyasal deney düzeneği	20
4.3. a) Dönüşümlü voltametrde uygulanan gerilim programı, b) elde edilen dönüşümlü voltamogram	21
4.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımı (i_{kor}) ve korozyon potansiyelinin (E_{kor}) bulunuşu	22
4.5. Uygulanan sinüzoidal potansiyele, sistemin sinüzoidal akım yanıtı	25
4.6. $\dot{I}_{real}$ (gerçek) ve $\dot{I}_{img}$ (sanal) akım değerlerinin bulunması	25
4.7. Empedans değerinin $ Z $ bulunması	26
4.8. Empedans verilerinin Bode diyagramları ile gösterilmesi	27
4.9. Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi	28
4.10. ATR-FTIR spektroskopisinde örnek ile ışın etkileşiminin şematik gösterimi	29
5.1. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz sentezi	31
5.2. PNVnKz filmi ile kaplanan 304 PÇ elektrotun görünümü	32
5.3. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz ve 0,10 MnO ₂ içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz@MnO ₂ sentezi	33
5.4. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz ve %0,10 TiO ₂ içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz@TiO ₂ sentezi	33
5.5. 7.5. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz ve %0,10 ZrO ₂ içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz@ZrO ₂ sentezi	34

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.6. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde MnO ₂ varlığında PNVnKz ile kaplanan PÇ elektrotların (PÇ/PNVnKz@MnO ₂) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	35
5.7. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde MnO ₂ varlığında PNVnKz ile kaplanan PÇ elektrotların (PÇ/PNVnKz@TiO ₂) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	36
5.8. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde ZrO ₂ varlığında PNVnKz ile kaplanan PÇ elektrotların (PÇ/PNVnKz@ZrO ₂) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	37
5.9. Çelik yüzeyinde sentezlenen PNVnKz kaplamaların ve NVnKz monomerin ATR-FTIR spektrumları	38
5.10. Metal oksit katkılı ve katkısız poli(N-vinil karbazol) kaplamaların SEM görüntüleri ile EDS spektrumları	39
5.11. Metal oksit katkılı ve katkısız poli(N-vinil karbazol) kaplamaların SEM görüntüleri ile EDS spektrumları	41
5.12. PÇ, PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@MnO ₂ , PÇ/PNVnKz@TiO ₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO ₂ elektrotların 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri	42
5.13. PÇ ve PÇ/PNVnKz elektrotların 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen Nyquist ve Bode diyagramları	44
5.14. PÇ/PNVnKz@MnO ₂ , PÇ/PNVnKz@TiO ₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO ₂ elektrotların 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen Nyquist ve Bode diyagramları.....	47
5.15. PÇ/PNVnKz@MnO ₂ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının analizinde kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli	48
5.16. PÇ/PNVnKz@TiO ₂ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının analizinde kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli	49
5.17. PÇ/PNVnKz@ZrO ₂ elektrotun kimyasal empedans spektrumlarının analizinde kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. %0,05, %0,10 ve %0,15 derişimlerde MnO_2 varlığında $PNVnKz$ ile kaplı PÇ elektrotların ($PÇ/PNVnKz@MnO_2$) 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	35
5.2. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde TiO_2 varlığında $PNVnKz$ ile kaplı PÇ elektrotların ($PÇ/PNVnKz@TiO_2$) 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	36
5.3. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde ZrO_2 varlığında $PNVnKz$ ile kaplı PÇ elektrotların ($PÇ/PNVnKz@ZrO_2$) 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	37
5.4. PÇ, $PÇ/PNVnKz$, $PÇ/PNVnKz@MnO_2$, $PÇ/PNVnKz@TiO_2$, $PÇ/PNVnKz@ZrO_2$, elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri	43
5.5. $PÇ/PNVnKz@MnO_2$ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının $R(C(R(Q(R(CR)))))$ eşdeğer devresine simülasyonundan elde edilen empedans parametreleri	48
5.6. $PÇ/PNVnKz@TiO_2$ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının $R(QR)(QR)(QR)$ eşdeğer devresine simülasyonundan elde edilen empedans parametreleri	49
5.7. $PÇ/PNVnKz@ZrO_2$ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının $R(C(R(Q(R(QR)))))$ eşdeğer devresine simülasyonundan elde edilen empedans parametreleri	50
5.8. PÇ, $PÇ/PNVnKz$, $PÇ/PNVnKz@MnO_2$, $PÇ/PNVnKz@TiO_2$ ve $PÇ/PNVnKz@ZrO_2$ elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen elektrokimyasal empedans spektrumlarından belirlenen yük transfer dirençleri	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

β_a	Anodik Tafel sabiti
β_c	Katodik Tafel sabiti
C	Derişim, Kapasitör
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
E_{ocp}	Açık devre potansiyeli
E_p	Çukurcuk (pitting) potansiyeli
E_{p_a}	Anodik pik potansiyeli
E_{p_k}	Katodik pik potansiyeli
E_{pp}	Primer (birincil) pasifleşme potansiyeli
E_t	Pasiflik bozulma (transpasif) potansiyeli
E_{tp}	Tam pasifleşme potansiyeli
f	Frekans
F	Faraday
i	Akım yoğunluğu
i_{img}	Sanal akım
i_{kor}	Korozyon akımı
i_p	Pasifleşme kritik akım yoğunluğu
i_{p_a}	Anodik pik akım yoğunluğu
i_{p_k}	Katodik pik akım yoğunluğu
i_{reel}	Gerçek akım
i_{tp}	Tam pasiflik akım yoğunluğu
ϕ	Faz kayması, faz açısı
η	Aşırı gerilim
KH	Korozyon hızı (mile per year)
M	Metal, metalin atom kütlesi
n	Elektron sayısı, Pürüzlülük faktörü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
P	Porozite, İndirgenmiş haldeki polimer
ΔP	Kütle azalması
P^{n+}	Yükseltgenmiş haldeki polimer
R	Rezistör
Q	Elektrik yükü, Sabit faz elemanı
R_{ϕ}	Yük transfer dirençleri
R_p	Polarizasyon direnci
t	Süre
V	Tarama hızı
Z	Empedans
Z_{Re}	Gerçek empedans, ohm
Z_{im}	Sanal empedans, ohm
$ Z $	Mutlak empedans
Z'	Gerçek empedans
Z''	Sanal empedans
ω	Açısal frekans

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
Ag	Gümüş
Ag/AgCl	Gümüş-gümüş klorür elektrot
ATR	Attenuated total reflectance
CV	Dönüşümlü voltametri
EDS	Enerji dağılımı spektrumu
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
IHP	İç Helmholtz düzlemi
ITO	İndiyum kalay oksit
KCl	Potasyum klorür
MnO ₂	Mangan dioksit
NVnKz	<i>N</i> -vinil karbazol
OCP	Açık devre potansiyeli (open circuit potential)
OHP	Dış Helmholtz düzlemi
PANi	Poli(anilin)
PÇ	Paslanmaz çelik
PÇ/PNVnKz@MnO ₂	MnO ₂ katkılı poli(<i>N</i> -vinil karbazol) kaplı paslanmaz çelik
PÇ/PNVnKz@TiO ₂	TiO ₂ katkılı poli(<i>N</i> -vinil karbazol) kaplı paslanmaz çelik
PÇ/PNVnKz@ZrO ₂	ZrO ₂ katkılı poli(<i>N</i> -vinil karbazol) kaplı paslanmaz çelik
PNVnKz	Poli(<i>N</i> -vinil karbazol)
PNVnKz@MnO ₂	MnO ₂ katkılı poli(<i>N</i> -vinil karbazol)
PNVnKz@TiO ₂	TiO ₂ katkılı poli(<i>N</i> -vinil karbazol)
PNVnKz@ZrO ₂	ZrO ₂ katkılı poli(<i>N</i> -vinil karbazol)
PP	Potansiyodinamik polarizasyon
PPy	Poli(piról)
Pt	Platin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TBAP	Tetrabütilamonyum perklorat
TiO ₂	Titanyum dioksit
ZrO ₂	Zirkonyum dioksit

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Metaller ve alaşımlar enerji harcanarak elde edildiklerinden termodinamikçe kararsızdırlar. Çevreleriyle etkileşerek fazla enerji vermeleri, entropilerini arttırmaları ve doğadaki kararlı bileşiklerine dönme eğilimindedirler. Oksijenli ve nemli ortamlarda korozyona uğrarlar. Metal ve alaşımların korozyonu ekonomik kayıplara sebep olur (Çolak, 2006).

Bir malzemenin korozyonu, çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyon sonucu bozulmasıyla metalik özelliklerini kaybetmesi olayıdır. Korozyon olayı, havacılık, otomotiv, petrol endüstrisi gibi önemli birçok sektörde ekonomik açıdan büyük kayıplara yol açmaktadır. Korozyon kontrol stratejileri ise basitçe, korozyon hızını yavaşlatmaya odaklanır (Frau vd., 2010).

Paslanmaz çelikler, kolay erişilebilir, şekillendirilebilir ve üretimlerinin kolay olması nedeniyle dünyada en çok kullanılan malzemeler arasındadır. Gıda endüstrisinden petrol endüstrisine, mutfak araç gereçlerine kadar birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Döşlü vd., 2018). Paslanmaz çeliklerin diğer çeliklerden farkı, krom miktarının yüksek olmasıdır; ancak paslanmaz çeliklerin de diğer metaller gibi korozyona uğradıkları bilinmektedir (Kahraman vd., 2002).

Son yıllarda çevresel kararlılıkları ve kolay sentezlenebilmeleri gibi özellikleri nedeniyle korozyon önleyici kaplamaların geliştirilmesinde, iletken polimerler kullanılmaktadır. Polipirrol, polianilin, politiyofen, polikarbazol ve türevlerine ait iletken polimerlerin, bakır, alüminyum, demir gibi saf metallerin yanı sıra farklı çelik alaşımların korozyondan korunması amacıyla da yoğun bir şekilde çalışıldıkları bilinmektedir (Duran ve Şimşek, 2022a).

İletken polimer kaplamalar, koroziyon türlerine karşı etkili bir fiziksel bariyer oluşturarak veya korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırmak suretiyle anodik koruma sağlayarak korozyon hızını azaltabilmektedirler (Ateş ve Özyılmaz, 2015; Aravindan ve Sangaranarayanan, 2016; Pekmez vd., 2014). Polipirol, yüksek iletkenliği, kararlılığı, sentez kolaylığı gibi nedenlerle metallerin korozyondan korunması amacıyla en yoğun çalışılan iletken polimerlerin başında gelmektedir (Ocon vd., 2005; Gonzalez ve Saidman, 2011; Turhan vd., 2011; Carragher ve Breslin, 2018).

Polikarbazoller ise pirol içeren bir polimer sınıfı olup, elektriksel iletkenlikleri, iyi elektroaktiviteleri, elektrokromik ve fototermal özellikleriyle bilinmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle ışık saçan diyotlar, sensörler, kapasitörler ve şarj edilebilir piller gibi çok sayıda uygulamada kullanılabilmektedirler (Gupta vd, 2010; Saraç vd., 2006; Koyuncu vd., 2009; Zhang vd., 2012).

İletken polimerlerin sentezinde, kimyasal ya da elektrokimyasal yöntem kullanılabilmektedir. Kimyasal yöntem ile sentezlenen iletken polimerler, dispersiyon, döndürerek kaplama veya püskürtme gibi teknikler kullanılarak metal yüzeyine kaplanabilmektedir. Elektrokimyasal sentezde ise iletken polimerler direkt metal yüzeyinde kontrollü bir şekilde sentezlenebilmektedir. Dolayısıyla daha kolay ve kullanışlı olması nedeniyle iletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemler ile sentezinin tercih edildiği çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Ateş, 2010).

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimer kaplamaların korozyon performanslarını arttırmak üzere, kopolimerlerinin ya da metal nanopartiküllerin eklenmesi ile kompozitlerinin hazırlandığı ve bu yöntemlerle elde edilen kompozit malzemelerin daha iyi koruma sağladıkları literatürde rapor edilmiştir (Uzun vd., 2022; Ünver vd., 2018; Gopi vd., 2011; Zeybek vd., 2015; Ren ve Zeng, 2008; Mathew ve Predeep, 2012; Ateş ve Özyılmaz, 2015; Pekmez vd., 2014; Govindaraju ve Prakash, 2015; Sabouri vd., 2009). Metal oksit partiküllerinin polimer içerisine dahil edilmesi, yüzey alanını, mekanik özelliklerini ve korozyon direncini arttırması nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu bağlamda, iletken polimer kaplamaların korozyon direncini arttırmak amacıyla TiO_2 , ZnO , SiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 vb. metal oksitlerin kullanıldığı bilinmektedir (Mahmoudian vd., 2011; Demirel ve Bozkurt, 2022; Elangovan vd., 2018). Ancak, metal oksit katkılı polikarbazol

türevleri ile kaplanan çeliğin korozyondan korunması üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır (Şimşek ve Duran, 2022).

Bu çalışmanın amacı, MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 metal oksitleri ile katkılanan poli(*N*-vinil karbazol) (PNVnKz) kaplamaların, 304 paslanmaz çeliğin korozyonunun önlenmesinde katkısız poli(*N*-vinil karbazol) kaplamalara alternatif olabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda, öncelikle en iyi korozyon performansı veren metal oksit (MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2) miktarını belirlemek üzere, *N*-vinil karbazol monomerin 304 paslanmaz çelik yüzeyinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyonu sırasında farklı miktarlarda MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 eklenerek, MnO_2 katkılı PNVnKz (PNVnKz@ MnO_2), TiO_2 katkılı PNVnKz (PNVnKz@ TiO_2) ve ZrO_2 katkılı PNVnKz (PNVnKz@ ZrO_2) filmleri sentezlenmiş ve PNVnKz@ MnO_2 , PNVnKz@ TiO_2 , PNVnKz@ ZrO_2 kaplı çelik elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri karşılaştırılarak optimum MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 miktarları belirlenmiştir. Optimum miktarda metal oksitler kullanılarak poli(*N*-vinil karbazol) ile kaplanan çelik elektrotlar ATR-FTIR ve SEM aracılığıyla karakterize edilmiştir. Bu filmler ile kaplı paslanmaz çelik elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisindeki korozyon performansları, açık devre potansiyelinin zamanla değişiminin izlenmesi ($E_{\text{ocp-t}}$ eğrileri), potansiyodinamik polarizasyon (PP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelenmiştir. Paslanmaz çeliğin korozyondan korunmasında metal oksit katkılı poli(*N*-vinil karbazol) kaplamaların katkısız poli(*N*-vinil karbazol) kaplamaya alternatif olabilirliğini ortaya koyabilmek amacıyla, bu kaplamaların korozyon test sonuçları katkısız poli(*N*-vinil karbazol) kaplamanın sonuçları ile karşılaştırılarak sunulmuştur.

2. PASLANMAZ ÇELİKLER VE KOROZYON

2.1. Paslanmaz Çelikler, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Paslanmaz çelikler, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-C ikili ya da üçlü faz denge sistemlerine sahiptirler. Kimyasal bileşimleri ve barındırdıkları elementler değiştirilerek, farklı özelliklerde alaşımları üretilebilmektedir. Krom (Cr), molibden (Mo), mangan (Mn) ve nikel (Ni) elementleri paslanmaz çeliklerin yapısını belirlemektedir (Akgül, 2022).

Paslanmaz çelikler, korozyon dayanımına sahip olmaları, farklı sıcaklıklarda kullanılabilmeleri, iyi şekil verilebilirlikleri, diğer malzemelere kıyasla daha dayanımlı ve mekanik özelliklerinin iyi olması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler. Ayrıca bakımlarının kolay olması ve uzun ömürleri ile ön plana çıkmaktadırlar (Şenyüz, 2008). Paslanmaz çelikler, uçakların dış yüzeyinde, deniz taşıtlarında, tanklarda vs. yaygın bir kullanıma sahiptirler. Bu tip endüstrilerde en çok kullanılan paslanmaz çelikler, 300 serisi olan östenitik paslanmaz çeliklerdir ve bu seride en çok tercih edilen 304 ve 306 tipleridir (Aksun, 2014).

Östenitik paslanmaz çelikler, günümüzde paslanmaz çeliklerin yaklaşık %80-90'ını oluşturur (Kaya, 2010). Bu tip paslanmaz çelikler %12–25 Cr ve %8–25 Ni içerir. Diğer paslanmaz çelik türlerine göre korozyon dirençleri fazladır (Kaya, 2014).

Paslanmaz çeliklerin özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

Korozyon direnci; paslanmaz çelikler korozyona karşı dirençlidir. Düşük alaşımlı paslanmaz çelik türleri atmosferik korozyona karşı dirençliyken, yüksek alaşımlı türleri asit, alkali çözeltiler ve klorür içeren ortamlara dirençlidir.

Düşük ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilme; bazı türlerinde, yüksek sıcaklıklarda çeliklerin mekanik mukavemetinde ciddi bir azalma olmaz.

Mekanik dayanım; paslanmaz çeliklerin hemen hepsi soğuk şekillendirmeyele sertleştirilerek dayanımları arttırılmakta, bu sayede de tasarımda malzemenin kalınlığı azaltılıp, ağırlık ve fiyatta ciddi bir düşüş sağlanabilmektedir. Bazı paslanmaz çelik türlerinde, ısıl işlemlerle yüksek mukavemet kazandırılabilir.

İmalat kolaylığı; birçok paslanmaz çelik türü kesme, kaynak, sıcak, soğuk şekillendirme ve imalat işlemleriyle kolayca şekillendirilebilmektedirler.

Görünüm; yüzeylerinin kalitesi, görünümü ve bakım kolaylığı sayesinde uzun süre kullanılabilirler.

Hijyenik özellik; kolaylıkla temizlenebilmeleri sağlık, gıda ve mutfak sanayilerinde geniş çapta kullanılmalarını sağlar.

Uzun ömür; dayanıklı ve bakımlarının kolay olması nedeniyle üretilen parçanın ömrü düşünüldüğünde ekonomiktirler (Aran ve Temel, 2003).

Paslanmaz çelikler bu avantajlarından dolayı günlük hayatımızı kolaylaştıran ürünlerde geniş ölçüde yer almaktadırlar. Bunlara ek olarak, kimya sektöründe, petrol, gübre, kağıt, otomotiv, gıda ve ilaç sanayilerinde, gemi ve yat yapımında, baraj ve su türbinlerinde, yüksek sıcaklığa dayanabilen malzemelerde kullanım alanı bulduğu bilinmektedir (Sürmelioglu vd., 2018; Narin, 2008).

2.2. Paslanmaz Çelikler ve Korozyon

Paslanmaz çeliklerin korozyon direncinin, krom miktarı ile arttığı, yüzeyinde sıkı ve ince bir krom oksit tabakasının oluştuğu ve bu tabakanın korozyonun ilerlemesini engellediği bilinmektedir. Çelik içerisinde yer alan krom yüzeyleri bir krom oksit tabakası ile kaplanmadıkça korozyona karşı çok duyarlıdır ve bu duruma “aktif hal” denir. Buna karşın oksit tabakası bulunduğu, metali korozyon ortamlara karşı korur ve çelikler “pasifleşmiş” olur (Balcı, 2008). Ancak paslanmaz çeliklerin atmosfer koşullarında yüzeylerinde yoğunlaşmaya bağlı gelişen nem filmi içerisinde korozyona uğramasıyla

yüzeylerinde pas olarak adlandırılan bir oksit tabakası oluşur. Atmosferde bulunan ve safsızlık olarak nitelenen tuz, asit yağmurları, partikül maddelerin varlığı da bu süreci etkileyebilmektedir. Ayrıca, sulu ortamlarda, toprak altında ya da yüksek sıcaklıklarda paslanmaz çelikler korozyona uğramaktadırlar.

2.3. Korozyonun Tanımı

Metaller doğada bileşikler halinde bulunur. Bu bileşikler kullanılarak metal veya alaşımlar elde edilir ve elde edilen metal ve alaşımlar kararlı halleri olan bileşik hallerine geri dönme eğilimindedirler. Bundan dolayı metaller içinde bulundukları çevre ile reaksiyona girerek bileşik oluşturmaya çalışırlar.

Metalik malzemenin bulunduğu ortam ile veya başka bir metalle, elektrokimyasal veya kimyasal reaksiyon göstermesine korozyon denir. Metalin çevresindeki ortam ile arasında meydana gelen elektron alışverişi sonrasında metal yüzeyinde oluşan oksit tabakasına kimyasal korozyon, potansiyel fark olan aynı yüzeyin iki tarafı ya da iki farklı yüzey arasında oluşan korozyona ise elektrokimyasal korozyon denir. Paslanmaz çeliklerde genel olarak elektrokimyasal korozyon görülmektedir (Akgül, 2022).

Görünüş, yan faktörler ve oluşum şartlarına bağlı olarak literatürde farklı korozyon tiplerinden bahsedilmektedir.

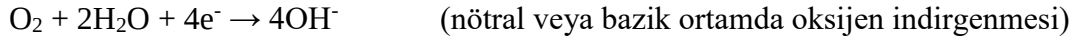
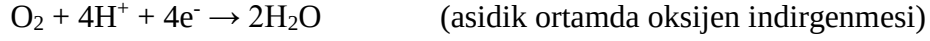
Korozyon, katot ve anotta meydana gelen reaksiyonlar sonucu gerçekleşir. Anotta yükseltgenme sonucu metal, iyon haline geçer. Bu açığa çıkan elektronlar metal üzerinde kalır, korozyonun devam etmesi için ise açığa çıkan elektronların katota taşınması gerekir. Anotta toplanan elektronlar taşınmazsa, anot reaksiyonu kısa bir süre sonra dengeye erişir ve durur. Korozyon, metal yüzeyinde indirgenme (katodik) ve yükseltgenme (anodik) reaksiyonu içeren iki yarı reaksiyondan oluşur (Doğruyol, 2019).

Korozyon mekanizması, bir elektrokimyasal pilin mekanizmasıyla aynıdır. Sulu ortamlarda meydana gelen bu tür reaksiyonlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Anodik reaksiyon:



Katodik reaksiyon ise aşağıdakilerden örnek verilebilir:



Termodinamik incelemeler ile metalin aktif koşullarda olduğu belirlenirse metal yeterli hızda korozyona uğrar; metal pasif koşullarda ise, termodinamikçe korozyon olanaklıdır ama korozyon hızı o kadar küçüktür ki korozyona uğramadığı varsayılabilir; bağışıklık koşullarda olduğu belirlenirse metal korozyonundan bahsedilemez. (Sofuoğlu, 2001).

2.4. Korozyon Hızı

Metal ve alaşımların korozyon dirençlerini birbirleri ile kıyaslayabilmek için, her birinin korozyon hızı nicel olarak ifade edilmelidir. Korozyon hızı, birim zamanda çözünen metal miktarını belirtir ve metal yüzeyinin tüm bölgelerinde aynı hızda çözünme koşulları altında, kütle azalması olarak ifade edilebilir. Birim zaman ve birim alan başına düşen kütledeki azalma, korozyon hızını verir; bu durumda kütle azalması yüzey alanı ile ilişkilidir.

$$\text{Korozyon Hızı} = \frac{\text{Kütle azalması}}{\text{Metalin yüzey alanı} \times \text{Zaman}} \quad (2.1)$$

Yüzey alanı, kütle ve zaman birimleri keyfi olarak seçilebilir. Bununla birlikte en sık kullanılan uluslararası birimler, yüzey alanı için m^2 veya dm^2 , kütle için gram ya da miligram ve zaman için yıl veya gündür.

Korozyon hızını ifade etmenin bir başka yolu da, akım yoğunluğu olarak vermektir. Bilindiği üzere Faraday yasalarına göre akım yoğunluğu ile kütle kaybı arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızını çok hızlı bir şekilde ölçmek mümkündür. Bu teknikler ile hız, doğrudan akım yoğunluğu olarak verilmektedir.

Bir başka korozyon hızı ifadesi ise, metalin incelme hızını ondalıksız veren, yılda mil (mpy) cinsindendir ve şu şekilde verilir:

$$\text{mpy} = 543W/DAT \quad (2.2)$$

W: kütle azalması (mg),

A: örnek yüzeyini (in²),

D: örneğin yoğunluğu (g/cm³),

T: süre (saat).

2.5. Pasiflik

Pasiflik, bir metalin veya alaşımın termodinamik olarak çözünmesi gereken bir ortamda yüzeyinin oksit filmi ile kaplanarak korozyona karşı dirençli hale gelmesine denir. Yani; bir metalin belirli çevre koşullarında tepkimeye girme yeteneğinin kaybı olarak tanımlanır (Palmanak, 2009).

Pasiflik, mühendislik açısından büyük bir öneme sahiptir, çünkü birçok metal ve alaşım bu özelliği sergiler. Titan, nikel, silisyum, krom, demir ve alaşımları bunların arasında yer alır ve aktif-pasif geçiş metalleri olarak adlandırılırlar. Pasiflik faktörü, bir metalin anodik çözünme durumu üzerinden kolayca açıklanabilir (Duran, 2010).

Aktif-pasif geçişli metaller anodik yükseltgenme ile Şekil 2.1'deki gibi bir polarizasyon eğrisi (E-log i) verir. Bu eğri “*Evans diyagramı*” olarak adlandırılır. Başlangıçta pasifleşmeyen bir metale benzeyen durum gösteren metal, elektrot potansiyeli arttıkça çözünmeye başlar (genel korozyon), bu durum AB aralığında bir eğri şeklinde görülür. Bu bölgeye aktif bölge denir (Duran, 2010).

Korozyona dayanıklı alaşımlar geliştirmek ya da mevcut alaşımlardan seçim yapmak, pasifleşme eğrilerinin elde edilmesi ve bunların karşılaştırılması ile mümkündür. Aktif-pasif geçiş, korozyona karşı korumada ya da korozyonu azaltmada çok faydalıdır ve pasifleşen metaller ve alaşımlar, bazı sektörlerde tercih edilmektedir (Duran, 2010; Üneri, 1998).

2.6. Korozyonun Önlenmesi

Korozyon kayıplarını minimuma düşürmek için farklı yöntemler geliştirilebilmiştir. Bu yöntemleri kısaca şu şekilde sıralayabiliriz:

- ❖ Metallerin özelliklerinin değiştirilmesi
 - Isıl işlemler ile metalin yapısının değiştirilmesi,
 - Asit ya da parlatma ile temizlenerek, yüzey koşullarının değiştirilmesi
- ❖ Koroziyon ortamının değiştirilmesi
 - Sıcaklığın değiştirilmesi,
 - Derişimin değiştirilmesi,
 - Sudaki asidin nötralizasyonu,
 - Sudaki tuzların uzaklaştırılması,
 - Oksitleyici veya yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması,
 - Akış hızının azaltılması,
 - Suyun azot gazıyla doyurulmasıyla oksijenin uzaklaştırılması
- ❖ İnhibitör kullanılması
 - Organik inhibitörler (adsorpsiyon inhibitörleri),
 - Ohmik inhibitörler,
 - Anodik inhibitörler,
 - Katodik inhibitörler,
 - Buhar fazı inhibitörleri
 - Çökelek oluşturan inhibitörler,

❖ Korozyif ortamdaki elektrot gerilimini deęiřtirmek

- Anodik koruma,
- Katodik koruma

❖ Kaplamalar

- Metalik kaplamalar,
- Anorganik kaplamalar,
- Organik maddelerle kaplama,
 - Plastik gibi polimerik materyallerle kaplama,
 - Cila ya da boya ile yüzeyi kapatma,
 - İletken polimer ile kaplamalar

2.6.1. Kaplamalar

Korozyona uğrayan malzemeler üzerinde aşınmayı önleyici kaplamaların yapılması ile dünya ekonomisinin korozyon nedeniyle verdiği kayıpları azaltılabilmek mümkündür. Korozyon önleyici kaplamalar, korozyon hızını azaltarak çoğu malzemenin ömrünü büyük ölçüde arttırmaktadır.

Metal ve alaşımlarının yüzeyinde oluşan kaplamalar korozyon hızını yavaşlatan malzemelerdir. Koruyucu kaplamalar olarak kullanılan iletken polimerler metal yüzeyinde biriktirilerek kimyasal ve mekanik özelliklerini iyileştirir, bununla birlikte iletkenlik özelliklerinin artmasını sağlar (Sarıaslan, 2016).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Poli(karbazol)ler ve Korozyon Hakkında Literatür Özeti

Duran B. ve grubu, 304 paslanmaz çelik üzerinde sentezlenen poli(karbazol) (PCz) filmlerinin korozyon performansına lityum perklorat (LP), sodyum perklorat (SP) ve tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) destek elektrolitlerin etkisini araştırmıştır. Poli(karbazol) filmler, monomer ve destek elektrolit içeren asetonitril ortamında dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenmiştir. Korozyon performansları, E_{ocp} -zaman eğrileri, Tafel polarizasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak 1 M H_2SO_4 çözeltisinde incelenmiştir. Korozyon test sonuçları, sentezlenen tüm PCz filmlerin korozyona karşı koruma sergilediğini ve anodik koruma sağlayarak çeliğin korozyon hızını azalttığını ortaya koymuştur. Kaplamaların korozyon performansının, sentezde kullanılan destek elektrolitin türüne bağlı olduğu ve TBAP ile sentezlenen PCz filminin sırasıyla SP ve LP varlığında sentezlenen PCz filmlerine göre daha iyi koruma performansı gösterdiği bulunmuştur (Duran vd., 2013).

Çakmakçı İ. ve grup arkadaşları, TiO_2 sol jel önkaplama 304 paslanmaz çelik üzerinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle poli(karbazol-ko-pirol) $[P(Cz-co-Py)]$ kopolimerini sentezlemiş ve bu kompozit filmin 0,1 M HCl çözeltisinde paslanmaz çeliği korozyondan koruma etkisini araştırmışlardır. Sentezlenen filmler, ATR-FTIR, SEM ve katı hal iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Kaplanan paslanmaz çelik elektrotların 0,1 M HCl çözeltisindeki korozyon performansları, açık devre potansiyelinin zamanla değişiminin izlenmesi (E_{ocp} -t eğrileri), potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Korozyon test sonuçları, TiO_2 /poli(karbazol-ko-pirol) kompozit filminin, paslanmaz çeliğin 0,1 M HCl ortamında 50 güne kadar korozyon direncini artırdığını göstermiştir (Çakmakçı vd., 2017).

Duran B. ve grubu, poli(N-metil karbazol) polimerin potansiyodinamik sentezi ile çeliğin korozyon inhibisyonunu araştırmıştır. Poli(N-metil karbazol) filmleri, tetrabütilamonyum perklorat içeren asetonitril çözeltisi içerisinde N-metil karbazol

monomerin elektropolimerizasyonu ile 304 tip paslanmaz çelik üzerinde, dönüşümlü voltametri yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen kaplamalar, ATR-FTIR, SEM, kalınlık, iletkenlik ve temas açısı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Polimer kaplı çelik elektrotların korozyon performansları, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ($E_{ocp}-t$ eğrileri), potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak 1 M H_2SO_4 çözeltisinde incelenmiştir. PNMeCz kaplamaların, paslanmaz çeliğe anodik koruma sağladığı ve asidik ortamda paslanmaz çeliğin korozyon oranını önemli ölçüde azalttığı rapor edilmiştir (Duran vd., 2017).

Duran B., *N*-vinil karbazol ve tetrabütülamonyum perklorat içeren susuz asetonitril çözeltisinden dönüşümlü voltametri yöntemi ile 304 paslanmaz çelik üzerinde poli(*N*-vinil karbazol) (PNVnCz) filmlerinin sentezini gerçekleştirmiştir. Elde edilen PNVnCz filmleri, ATR-FTIR ve SEM ile karakterize edilmiş ve korozyon performansları 1 M H_2SO_4 çözeltisinde E_{ocp} -zaman eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri ile değerlendirilmiştir. Korozyon test sonuçları, PNVnCz filmlerin beş günlük daldırma süresinin sonunda anodik koruma sağladığını ve paslanmaz çeliğin korozyon oranını altı kat azalttığını ortaya koymuştur (Duran, 2022).

Düdükçü M. ve grubu, çeliğin korozyondan korunmasında poli(4-metil karbazol-3-karboksilik asit)'in rolünü araştırmıştır. 4-metil karbazol-3-karboksilik asitin elektropolimerizasyonu lityum perklorat/asetonitril çözeltisinde, paslanmaz çelik (316L) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen poli(4-metil karbazol-3-karboksilik asit) kaplamanın korozyon performansı, potansiyodinamik polarizasyon, açık devre potansiyelinin zamanla değişimi eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile %3,5 NaCl ortamında gerçekleştirilmiş ve kaplamanın %3,5 NaCl çözeltisinde, iyi bir anodik koruma gösterdiği saptanmıştır (Düdükçü vd., 2008).

Ateş M., poli(vinil karbazol) (PVCz), PVCz/nanokil ve PVCz/Zn filmlerini 304 paslanmaz çelik üzerinde 0,3 M okzalik asit/bütanol çözeltisi içerisinde kronoamperometrik yöntemle elektrokimyasal olarak sentezlemiştir. Elde edilen filmlerin korozyon performansları, açık devre potansiyeli ölçümleri, PP ve EIS yöntemleri kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Korozyon testleri, PVCz, PVCz/nanokil ve PVCz/Zn kaplamaların etkili anodik koruma sağladıklarını; ayrıca, kimyasal olarak

sentezlenen PVCz, PVCz/nanokil ve PVCz/Zn filmlerinin koruma etkinliklerinin (%99,56, %98,10 ve %98,97) elektrokimyasal olarak sentezlenen (PVCz), P(VCz)/nanokil ve P(VCz)/Zn filmlerinin koruma etkinliklerinden (%94,87, %96,75 ve %96,13) daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur (Ateş, 2015).

Ateş M., poli(metil karbazol)ün (PMCz) montmorillonit nanokili ve Zn nanopartikülleri ile kompozitlerini kimyasal olarak sentezleyerek modifiye 304 paslanmaz çelik elektrotlar hazırlamıştır. Bu modifiye elektrotlar optik mikroskop, SEM-EDX, ATR-FTIR, katı hal iletkenlik ölçümleri ve EIS kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen modifiye PÇ/PMCz, PÇ/PMCz/nanokil ve PÇ/PMCz/nanoZn elektrotların korozyon performansları %3,5 NaCl çözeltisinde Tafel polarizasyon ve EIS yöntemleriyle incelenmiş, kimyasal olarak sentezlenmiş nanokompozit film kaplamaların yüksek korozyon koruma etkinliğine (sırasıyla; %99,56, %99,89 ve %99,67) sahip olduğu ortaya konulmuştur. Eklenen nanokil ve Zn nanoparçacıklarının bariyer etkisini arttırarak PMCz kaplamaların koruma performansını arttırdığı rapor edilmiştir (Ateş, 2017).

Frau F.A. ve çalışma grubu, çelik kuponlar ve indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyler üzerinde poli(vinil karbazol) kaplamaların sentez ve karakterizasyonunu rapor etmişlerdir. Poli(vinil karbazol) kaplamalar, destek elektrolit olarak 0,1 M TBAP içeren diklorometan çözeltisinde potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemler ile ITO ve çelik yüzeyler üzerinde kaplanmıştır. Kaplamalar ATR-FTIR, XPS ve AFM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Korozyon performansları ise 0,05 M NaCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiştir. Poli(vinil karbazol) polimer ile kaplanan çeliklerin korozyon hızının azaldığı ve bu tür kaplamaların iyi bir korozyon önleyici olarak kullanılabilirliği rapor edilmiştir (Frau vd., 2010).

Elangovan N. ve grup arkadaşları, kronoamperometri yöntemi ile poli(*N*-vinil karbazol) (PVK) ve zirkonya (ZrO₂) nanoparçacıkları içeren nanokompozit kaplamayı 316L çelik üzerinde sentezlemişlerdir. Zr nanopartiküllerin polimer yapısına dahil olduğu, ATR-IR ve EDAX analizleri ile kanıtlanmıştır. Küresel morfoloji ve çekirdek-kabuk yapısı, SEM ve TEM teknikleri ile aydınlatılmıştır. Termal çalışmalar ile kaplamanın kararlılığı gösterilmiştir. PVK-ZrO₂ nanokompozit kaplamaların korozyon performansları, %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal

empedans spektroskopisi yöntemleri ile araştırılmıştır. PVK-ZrO₂ nanokompozit kaplı 316L paslanmaz çeliğin korozyon hızı, kaplanmamış 316L paslanmaz çeliğe göre 0,58 kat daha düşük bulunmuş ve korozyon potansiyelinin -0,211 V'dan, 0,112 V'a kaydığı görülmüştür. Bu çalışmanın sonuçları, PVK-ZrO₂ kaplamanın %3,5 NaCl ortamında 316L paslanmaz çeliği korozyona karşı korumada oldukça iyi bir potansiyele sahip olduğunu açıkça ortaya koymuştur (Elangovan vd., 2018).

Metakrilat bazlı kopolimerler, korozyon uygulamaları için iyi organik kaplama malzemelerinden biri olarak kabul edilirler. Poli(*N*-vinil karbazol-*ko*-glisidil metakrilat) kopolimeri *N*-vinil karbazol (N-Vc) ve glisidil metakrilat (GMA) monomerlerin farklı mol oranlarından serbest radikal polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiş; nükleer manyetik rezonans (¹H NMR ve ¹³C NMR) ve FTIR spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kopolimerin termal analizleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile gerçekleştirilmiştir. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Farklı kopolimer bileşimleri ile kaplanmış düşük nikel bileşimli paslanmaz çelik numunelerin korozyon performansları 1M H₂SO₄ içerisinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX) yöntemleri ile incelenmiştir. Elektrokimyasal korozyon testleri ve yüzey analiz sonuçları poli(N-Vc-co-GMA) kaplamaların düşük nikel bileşimli paslanmaz çelik üzerinde kararlı bir ana matris görevi gördüğünü net bir şekilde göstermiştir. Ayrıca, N-Vc ve GMA'nın eşit mol oranına sahip olduğu poli(N-Vc-co-GMA) kaplamaların tüm kombinasyonlar arasında korozyona karşı en iyi korozyon direncini sergilediği gösterilmiştir (Gopi vd., 2011).

3.2. Metal Oksit Katkılı İletken Polimerler ve Korozyon Hakkında Literatür Özeti

Mahmoudian M.R. ve grubu, okzalik asit ile dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) içerisinde katkısız ve TiO₂ katkılı poli(*N*-metil pirol) filmlerini çelik üzerinde elektrokimyasal yöntem ile sentezlemişlerdir. Elde edilen kaplamaların yüzey morfolojisi ve bileşimleri, FESEM, FTIR, EDX ile karakterize edilmiş olup; nanoparçacıkların boyutunun belirlenmesinde XRD ve TEM kullanılmıştır. Elektrot/polimer/elektrolit sistemi

EIS ile incelenmiştir. FESEM görüntüleri, TiO_2 nanoparçacıklarının, filmin morfolojisini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Kaplamaların korozyon performansı, %3,5 NaCl içerisinde araştırılmış ve TiO_2 varlığının PMPy kaplamanın direncini arttırdığını göstermiştir. Metal oksit varlığında sentezlenen PMPy filminin, çeliğin NaCl çözeltisindeki korozyon reaksiyonu sırasında açığa çıkan iyonlarla etkileşme yeteneğini arttırdığı rapor edilmiştir (Mahmoudian vd., 2010).

Ateş ve Dolapdere, poli(tiyofen) (PTh), poli(3-heksiltiyofen) (P3HTh) ve bunların TiO_2 içeren nanokompozitlerini kronoamperometri yöntemi ile Al1050 elektrot üzerinde sentezlemiştir. Homopolimerler ve bunların TiO_2 (toplamda %2) içeren nanokompozitleri, ATR-FTIR, SEM, EDX ve EIS yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Homopolimerler ve nanokompozit filmlerin korozyon testleri, %3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar PTh için %95, PTh/ TiO_2 için %93, P(3HTh) için %93 ve P(3HTh)/ TiO_2 için %98 koruma etkinliği elde edildiğini göstermiştir. Sentezlenen homopolimer ve nanokompozit filmlerin Al1050 alaşımını %3,5 NaCl çözeltisinde korozyona karşı korumada son derece etkili olduğu gösterilmiştir (Ateş ve Dolapdere, 2015).

Ateş ve Topkaya'nın yaptığı bir başka çalışmada ise, TiO_2 , Ag ve Zn içeren polianilin nanokompozit kaplamalar 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde Al1050 elektrot üzerinde dönüşümlü voltametri ile elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen kaplamalar, UV-gör, ATR-FTIR, SEM ve EDX kullanılarak karakterize edilmiştir. Kaplamaların korozyon performansları, %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri ile araştırılmış ve koruma etkinlikleri PANi/Ag için %97,54, PANi/Zn için %92,52, PANi/ TiO_2 için %91,91 ve PANi için %91,41 olduğu belirtilmiştir. Sonuçlar, polianilin matrisine metal oksit (TiO_2 , Ag ve Zn) eklenmesinin, polianilin filminin elektrik iletkenliğini ve korozyon direncini arttırdığını ortaya koymuştur (Ateş ve Topkaya, 2015).

Ateş ve Kalender, Al1050 elektrot yüzeyinde polianilin (PANi), TiO_2 katkılı polianilin (PANi/ TiO_2), poli(3,4-metilendioksianilin) P(MDAN) ve TiO_2 katkılı poli(3,4-metilendioksianilin) (P(MDAN)/ TiO_2) filmlerini 0,5 M okzalik asit çözeltisinde kronoamperometri ile sentezlemiştir. Elde edilen filmler ATR-FTIR ve SEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Korozyon performansları, %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde

potansiyodinamik polarizasyon ve EIS teknikleri ile test edilmiştir. Sentezlenen filmler kaplanmamış Al1050 elektrotun sonuçları ile karşılaştırılmıştır. PANİ, PANİ/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplamalarının, Al1050 elektrotun korozyon direncini arttırdığı görülmüştür. Metal oksit katkılı polimer filmlerin ise katkısız PANİ ve P(MDAN) filmlerinden daha iyi koruma gösterdiği, PANİ/TiO₂ filminin ise en iyi koruma gösterdiği belirtilmiştir (Ateş ve Kalender, 2015).

Zor ve Ilmieva, farklı miktarlarda (0,1, 0,25, 0,5 ve 1,0) SnO₂ içeren ortamlarda kimyasal polarizasyon yöntemi ile polianilin sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimer kompozit filmler, termal analiz (TGA-DSC), XRD, FTIR ve SEM ile analiz edilmiştir. Ayrıca, polianilinin mekanik ve bariyer etkisini arttırmak amacıyla poli(vinil bütiral) gibi bir epoksi reçine ile karıştırılmıştır. PANi/epoksi/SnO₂ polimerik nanokompozit ince bir tabaka halinde AISI 304 paslanmaz çelik yüzeyine uygulanarak %3,5 NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon performansları, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle test edilmiştir. Korozyon test sonuçları, 1,0 g SnO₂ ile sentezlenen kompozit polimerin en iyi koruma performansına sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışma, sentezlenen PANi/epoksi/SnO₂ kompozit polimerin AISI 304 paslanmaz çeliğin %3,5 NaCl ortamındaki korozyonuna karşı önemli ölçüde koruma sağladığını ortaya koymuştur (Zor ve Ilmieva, 2018).

Demirel ve Bozkurt, 304 L paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde polianilin ve polianilin/metal oksit (SnO₂ ve ZnO) (%0,1, %0,3 ve %0,5) filmlerini galvanostatik yöntem ile sentezlemişlerdir. Kaplamaların karakterizasyonu, FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamaların korozyon davranışları %3 NaCl çözeltisi içerisinde, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiş ve metal oksit miktarı arttıkça çeliğin korozyon hızının azaldığı bulunmuştur (Demirel ve Bozkurt, 2022).

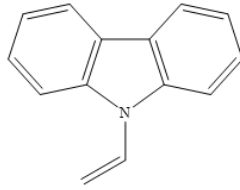
Demirel ve Savcak, TiO₂ ve ZnO (%0,1 ve %1,0) nanoparçacıkları içeren polianilini kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Polimerik nanokompozitler, TGA, FTIR, XRD, SEM ve TEM teknikleri ile analiz edilmiştir. PVB/PAn-ZnO ve PVB/PAn-TiO₂ nanokompozitlerini hazırlamak için PAn-ZnO ve PAn-TiO₂ toz polimerleri metanolde çözülerek poli(vinil bütiral) (PVB) ile karıştırılmış ve temizlenmiş paslanmaz çelik elektrot

yüzeyine uygulanmıştır. PVB/PAn-ZnO ve PVB/PAn-TiO₂ ile kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyon performansları %3,5 NaCl içerisinde EIS yöntemi ile incelenmiştir. İnorganik nanopartiküllerin varlığının polimerik kompozit ve PVB kaplamaların korozyon performansını önemli ölçüde arttırdığı bulunmuştur (Demirel ve Savcak, 2022).

4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan *N*-vinil karbazol monomer, mangan dioksit (MnO_2), titanyum dioksit (TiO_2), zirkonyum dioksit (ZrO_2) yüksek saflıkta (>%98) olup Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Destek elektrolit olarak kullanılan tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) %99 saflıkta olup Fluka'dan temin edilmiştir. Elektropolimerizasyon işlemlerinde çözücü olarak, Sigma-Aldrich'den sağlanan susuz asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, %99,8) kullanılmıştır. Korozyon testleri için, Sigma-Aldrich'den temin edilen sülfürik asidin (H_2SO_4 , %95-98) 1 M'lık sulu çözeltisi kullanılmıştır. Elektrotların temizlenmesinde %99 saflıkta (Riedel-de Haën) etanol ve aseton kullanılmıştır.



Şekil 4.1. *N*-vinil karbazol monomerin molekül yapısı

4.2. Kullanılan Cihazlar

Korozyon testleri ve elektrokimyasal sentez işlemleri üç elektrotlu düzenleme ile Şekil 4.2'de verilen Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal sentez öncesinde, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinin hazırlanmasında Gripo 1V taşlama-parlatma cihazı kullanılmıştır. Polimer kaplı levhaların FTIR spektrumları $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ aralığında Perkin Elmer/Spectrum 100 ATR-FTIR spektrometrede kaydedilmiş olup, yüzey analizleri için polimer ile kaplı ITO malzemeler, Hitachi Regulus 8230 model FE-SEM cihazında incelenmiştir.



Şekil 4.2. Elektrokimyasal deney düzeneği

4.3. Kullanılan Hücreler ve Elektrotlar

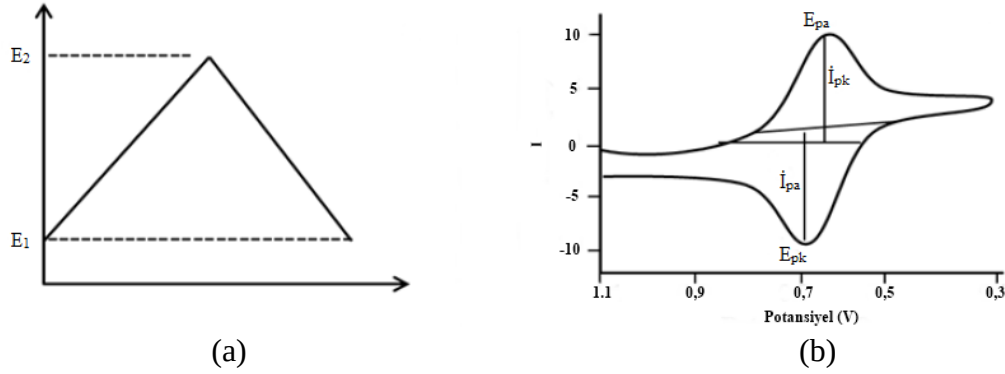
Elektrokimyasal sentez ve korozyon testleri, Şekil 4.2’de görüldüğü biçimde sırasıyla 10 mL ve 100 mL hacimli beş boyunlu cam hücrelerde gerçekleştirilmiştir.

Silindir şeklinde ve 6 mm çapında olan paslanmaz çelik çubuk, çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal sentez sırasında referans elektrot olarak 1 mm kalınlığında, 5 cm uzunluğunda Ag tel kullanılırken, karşıt elektrot olarak 0,5 mm kalınlıkta 2 cm² yüzey alanında Pt levha kullanılmıştır. Korozyon testlerinde referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (3 M KCl, Gamry), karşıt elektrot olarak Pt tel (CH Instruments) kullanılmıştır. İnert elektrotlar ultrasonik banyoda, ilk olarak alkol-aseton karışımı ile sonrasında ise kullanılacağı ortamın çözücüsüyle temizlendikten sonra hücreye alınmıştır.

4.4. Dönüşümlü Voltametri

Bu yöntemde karşılaştırma elektrodu ile sabit bir çalışma elektrodu arasına doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki akım ölçülür. Potansiyel programı E₁ başlangıç potansiyelinden başlar. Daha sonra zamanla doğrusal olarak değişen, ileri yöndeki potansiyel taraması E₂ potansiyel değerine ulaştıktan sonra tarama yönü tersine çevrilerek ilk tarama potansiyel değerine ulaşıldığında sona erer.

Şekil 4.3’de dönüşümlü voltametrizde çalışma elektrotuna uygulanan bir gerilim programı ve elde edilen voltamogram verilmiştir.



Şekil 4.3. a) Dönüşümlü voltametrizde uygulanan gerilim programı, b) elde edilen dönüşümlü voltamogram

Gerilimin çalışma elektrotuna uygulanmasıyla, elektroaktif maddenin indirgenme (ya da yükseltgenme) gerilimine ulaşıldığında akımın hızlı bir şekilde artması; elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki malzemenin çok hızlı tüketilmesine sebep olur. Kütle aktarımı çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonla olur. Elektron aktarım hızıyla difüzyonla kütle aktarım hızı yarışmadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir azalma başlar ve bununla birlikte Şekil 4.3 (b)’de ki gibi bir pik elde edilir. Potansiyel taraması tersine çevrildiğinde, ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürünün tekrardan indirgenmesi ya da yükseltgenmesi nedeni ile bir geri pik oluşur.

Bu teknikte geri ve ileri yöndeki tarama hızları aynı tutulabileceği gibi diğer tarama hızları da kullanılabilir. Dönüşümlü voltamogramları detaylı olarak inceleyerek, bir sistemin kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceği ve hangi gerilimlerde oluşacağı, oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığı, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesine giren herhangi bir maddenin veya ürünün elektrot yüzeyine tutunup tutunmadığını kolayca anlamak mümkündür (Cınkıllı, 2010; Duran, 2010; Hür, 2005).

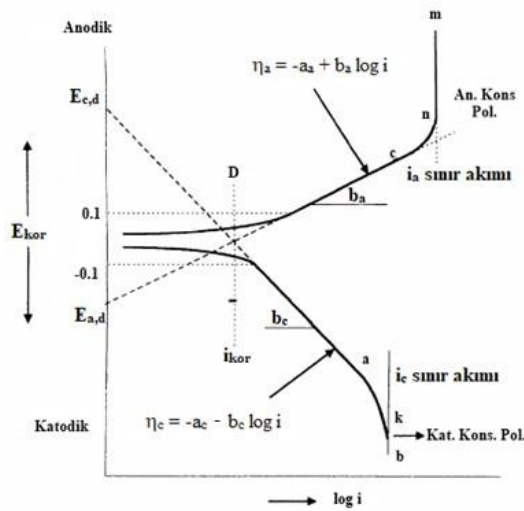
Tersinir bir elektrot tepkimesinde anodik pik potansiyeli (E_{pa}) ile katodik pik potansiyeli (E_{pk}) arasında $0,059/n$ V’luk bir potansiyel farkı vardır. Tersinir sistemlerde pik potansiyeli tarama hızına bağlı değildir, artan tarama hızı ile pik potansiyeli değişmez ancak pik akımı artar (Kılıç, 2015).

4.5. Potansiyodinamik Polarizasyon (PP) Yöntemi

Potansiyodinamik polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarının incelenmesinde kullanılır. Korozyon potansiyeli ve korozyon akımı hakkında bilgi edinilebilir. Elektrokimyasal olarak elde edilen potansiyodinamik polarizasyon diyagramı Şekil 4.4’de verilmiştir. Korozyon akımı, yani korozyon hızı, korozyon potansiyelinden başlayarak galvanostatik ve potansiyostatik yöntem ile katodik ve anodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu (Tafel ekstrapolasyonu) belirlenir. Bu Tafel eğrileri, diğer yöntemlere göre daha kısa sürede ve kolay elde edilebildiği için çok küçük korozyon hızlarını belirlemek ya da sürekli olarak kontrol etmek mümkündür. Bundan dolayı sanayide kullanılan en yaygın yöntemdir.

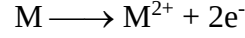
Anodik ve katodik Tafel bölgeleri birlikte elde edilemediğinde, korozyon hızı bölgelerden birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yapılarak bulunabilir (Gerengi, 2008).

Asitli ortamda M metalinin korozyona uğradığı ve bu süre zarfında metal yüzeyine hidrojen salındığı varsayılarak korozyon olayı, Şekil 4.4’de gösterildiği gibi Tafel doğruları kullanılarak açıklanabilir.

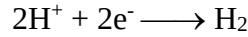


Şekil 4.4. Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımı (i_{kor}) ve korozyon potansiyelinin (E_{kor}) bulunuşu

Anodik akım, denge potansiyelinden başlayarak verildiğinde; metal,



tepkimesi ile yükseltgenir. Metalin bu korozyon durumu, pozitif eğimli doğru ile verilmiştir. Eğrinin üst kısmında, metal yüzeyindeki hidrojen çıkışı gösterilmektedir. Katodik yönde, hidrojen denge potansiyelinden başlayıp bir akım verildiğinde, H^{+} iyonları,



tepkimesine göre indirgenir. Hidrojen çıkışını gösteren eğri negatif eğimli olarak gösterilmiştir. Bahsedilen doğruların kesiştiği noktada, metal yüzey üzerindeki hidrojen iyonlarının indirgenme hızı (i_{H^{+}/H_2}) M metalinin yükseltgenme hızına ($i_{M/M^{+2}}$) eşit olmalıdır:

$$i_{H^{+}/H_2} = i_{M/M^{+2}} = i_{kor} \quad (4.1)$$

i_{kor} , metalin korozyon hızını gösterir. M metalinin korozyon potansiyeli (E_{kor}) doğruların kesiştiği noktanın potansiyelini verir. E_{kor} değeri, asitli bir ortamda korozyona uğrayan, M metalinin karşılaştırma elektrotuna karşı potansiyelinin ölçülmesiyle bulunur. Korozyon potansiyeli, buradan da görüleceği gibi, ne metalin denge potansiyeli ne de hidrojenin denge potansiyeli olup, ikisinin arasındadır.

Korozyon akımı, metalin korozyon hızına eşittir. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin lineer bölümlerinin ekstrapolasyonundan, korozyon hızı (i_{kor}) ve korozyon potansiyeli (E_{kor}) deneysel olarak belirlenebilir (Şekil 4.4). Anodik β_a ve katodik β_c Tafel sabitleri, Tafel doğrularının eğimlerinden yani deneysel olarak elde edilen E-log i eğrilerinin lineer bölgelerinin eğimlerinden hesaplanmaktadır (Duran, 2010).

Korozyon hızı, genellikle metal ile elektrolit çözeltisi arasındaki elektrokimyasal reaksiyonla belirlenir. Katodik ve anodik Tafel denklemleri, bir korozyon sisteminde Eşitlik 4.2 ile verilebilir.

$$i = i_{kor} (e^{(2,303(E - E_{kor})/\beta a)} - e^{-(2,303(E - E_{kor})/\beta c)}) \quad (4.2)$$

4.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrolit ve metal arasındaki ara yüzeyi karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu tekniğin en büyük avantajı, dışarıdan uygulanan gerilimin etkisini azaltarak gerilim uygulamasıyla yüzey yapısını bozmadan ve doğru akım yerine alternatif akım uygulanarak, daha hızlı sonuç alınmasına olanak sağlamasıdır. EIS verileri ile Nyquist ve Bode diyagramları elde edilir.

Metal yüzeyine düşük genlikli alternatif akım uygulanması, yüzey yapısını çok fazla değiştirmedeği için, empedans yönteminin daha doğru sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

Elektriksel direnç, bir iletkenin elektrik akımına karşı koyma yeteneğidir. Ohm yasası direnç, akım ve voltaj arasındaki ilişkiyi belirtir.

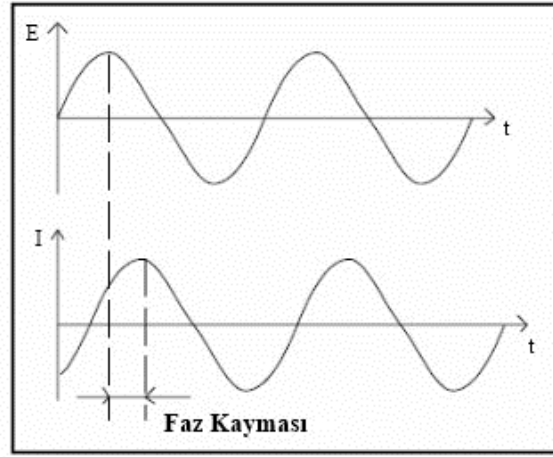
$$E = i R \quad (4.3)$$

Ancak bu ideal koşullar için geçerlidir. Alternatif akım kullanıldığında empedans kavramı ortaya çıkar (Gerengi, 2008).

$$E = i Z \quad (4.4)$$

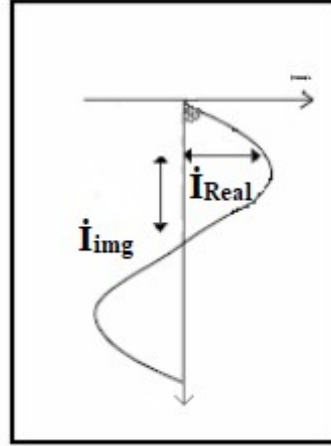
Elektrokimyasal empedans, hücreye genelde 100 kHz ile 1 mHz frekans aralığında 5-50 mV voltaj aralığında küçük genlikli bir sinüzoidal sinyal gönderilmesiyle ölçülür. Alternatif gerilimin açısal frekansı ω (rad/s) ve frekans değeri f (Hertz) ile gösterilir (Gerengi, 2008).

$$\omega = 2\pi f \quad (4.5)$$



Şekil 4.5. Uygulanan sinüzoidal potansiyele, sistemin sinüzoidal akım yanıtı

Şekil 4.5 incelendiğinde, frekansa bağlı olarak elde edilen sinüzoidal ordinat ve apsis eksenlerinin karşılık geldiği noktaları bulmak çok basittir. Bunun nasıl hesaplanacağı ise Şekil 4.6’da gösterilmektedir (Silverman, 1984).



Şekil 4.6. $\dot{I}_{real}$ (gerçek) ve $\dot{I}_{img}$ (sanal) akım değerlerinin bulunması

$$\dot{i}_{Real} \text{ (gerçek akım)} = i_x = |i|\sin(\omega t) \quad (4.6)$$

$$\dot{i}_{img} \text{ (sanal akım)} = i_y = |i|\cos(\omega t) \quad (4.7)$$

(4.6) ve (4.7) eşitlikleri kullanılarak;

$$|i|^2 = |i_x|^2 + |i_y|^2 \quad (4.8)$$

Akım için yazılan bu eşitlikler tam olarak gerilim için de yazılabilmektedir. Akımın “ θ ” açısı kadar gerilimin gerisinde kaldığı varsayılırsa, (4.6) ve (4.7)’ye benzer bir eşitlik olan;

$$E_y = |E|\sin(\omega t) \quad (4.9)$$

$$E_x = |E|\cos(\omega t) \quad (4.10)$$

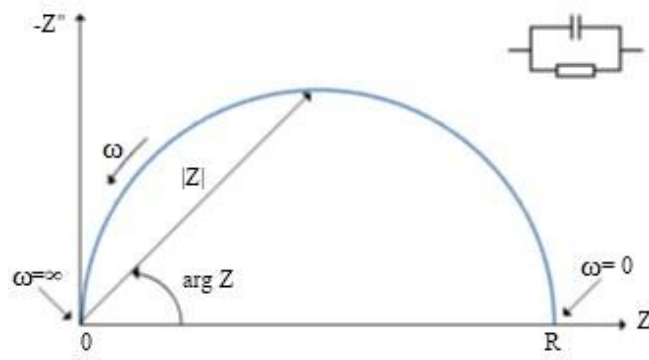
Veriler Eşitlik (4.4) de yerine konulursa;

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E|\sin(\omega t)}{|I|\sin(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{\text{img}} \quad (4.11)$$

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E|\cos(\omega t)}{|I|\cos(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{\text{re}} \quad (4.12)$$

Şekil 4.5’de gösterilen akım ve gerilim arasındaki faz kayması farkı burada ϕ ile gösterilir. Z_{Re} ; gercek empedans, Z_{im} ; sanal empedans olarak tanımlanır. Şekil 4.6’da Z_{Re} ve Z_{im} arasındaki ilişki gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde, bu iki gerilim türü arasındaki empedans kavramının matematiksel mantığını Eşitlik (4.13) açıklar (Gerengi, 2008; Gamry, 2005).

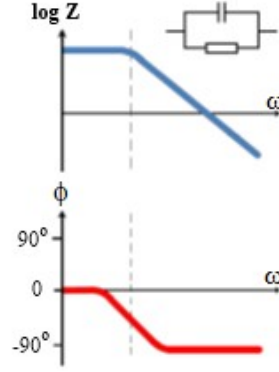
$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{im}}^2 + Z_{\text{Re}}^2} \quad (4.13)$$



Şekil 4.7. Empedans $|Z|$ değerinin bulunması

Nyquist diyagramında x ekseni gercek (reel) kısım ve y ekseni sanal (imaginary) kısım olacak şekilde grafiğe geçirilerek elde edilmekte ve sağ tarafta düşük frekanslı veri, sol tarafta ise yüksek frekanslı veriler verilmektedir. Şekil 4.7’de, Z'' sanal, Z' gercek

empedansı temsil etmektedir. Nyquist diyagramında empedans, $|Z|$ 'nin uzunluğunun, bir vektörünü temsil etmektedir. Faz açısı, x eksenini vektör arasındaki açıdır, $\phi = \arg(Z)$. Tek zaman sabitli empedans verilerine ait Bode diyagramları Şekil 4.8'deki gibidir.



Şekil 4.8. Empedans verilerinin Bode diyagramları ile gösterilmesi

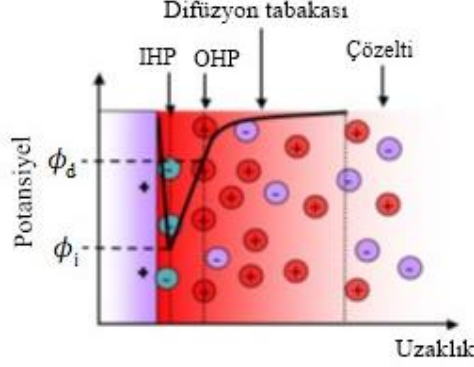
Bode diyagramı, faz açısı ϕ ve mutlak empedansı $|Z|$ gösterir. Düşük ve yüksek frekansta $\log |Z| - \log \omega$ (açısal frekans) eğrisindeki plato bölgeleri sırasıyla yük transfer (R_{ct}) ve çözelti direncini (R_c) gösterir (Çakmakçı, 2010).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi verileri, bir elektriksel eşdeğer devre modeline uyarlanarak değerlendirilir. Modelin anlamlı olabilmesi için, devre elemanlarının sistemin elektrokimyasal ilkelerini karşılaması gerekir.

Çözelti direnci: Elektrokimyasal bir hücredeki empedansta, önemli bir faktördür. Üç elektrotlu modern bir potansiyostat, karşıt ve referans elektrotlar arasındaki çözelti direncini telafi eder; fakat çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki çözelti direncinin dikkate alınması gerekir (Duran, 2010).

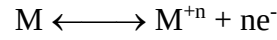
Çift tabaka kapasitansı: Elektriksel çift tabaka, bir elektrot ve elektrodu çevreleyen elektrolit arasındaki ara yüzeyde bulunur. Şekil 4.9'da elektriksel çift tabakanın yapısı basitçe özetlenmiştir. İlk sırada metal yüzeyinde hidratlaşmamış bazı spesifik iyonlar ya da su dipolleri bulunur. Buradaki iyonların merkezlerinden geçen düzlem “iç Helmholtz düzlemi” (IHP) olarak tanımlanır. Hidratlaşmış iyonlar çoğunlukla ikinci sırada bulunur.

Bu merkezlerinin bulunduğu düzlem ise “*dış Helmholtz düzlemi*” (OHP) olarak tanımlanır (Duran, 2010; Üneri, 1979).



Şekil 4.9. Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi

Yük transfer direnci: Bir metal, elektrolit ile temas halinde ise, elektrolitik olarak çözünebilir; bu reaksiyon ise aşağıdaki gibidir:



Elektronlar metale geldikten sonra, metal iyonları elektrolit çözeltisine difüzlenir ve yük transferi gerçekleşir. Yük transfer reaksiyonun hızı, ürünlerin derişimine, potansiyele, ve sıcaklığa bağlıdır.

Kapasitör: İletken iki levha bir yalıtkan ortam ile ayrıldığında kapasitör oluşur ve kapasitans değeri, levhalar arası mesafeye, levha boyutuna ve ortamın dielektrik sabitine göre değişir.

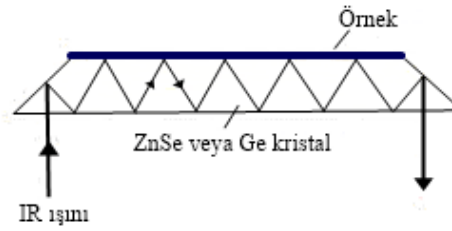
Sabit faz elemanı (constant phase element, CPE): İdeal olmayan kapasitörler için sabit faz elemanı kavramı kullanılır ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilirler:

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (4.14)$$

Q sabit faz elemanını ve C_{dl} çift tabaka kapasitörü gösterir. Çift tabaka kapasitör, gerçek hücrede sabit faz elemanı gibi davranır. Bu sabit faz elemanında, üs (n) birden küçüktür ve çoğu zaman 0,5 ve 1 arasında değişiklik gösterir. Yüzeyin heterojenliği veya pürüzlülüğü ile ilişkili bir faktör olup, 1'e ne kadar yakınsa, pürüzlülüğün o kadar az olduğunu belirtir (Duran, 2010).

4.7. ATR-FTIR Spektroskopisi (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

İnternal yansıma spektroskopisi olarak da bilinen ATR-FTIR spektroskopisi, bir maddenin ya da yüzeyin IR spektrumunu elde etmek için kullanılan ve aynı zamanda numuneyi bozmayan bir yöntemdir. Karakterize edilecek malzemeyi bulunduğu yüzeyden ayırmaya gerek kalmadan, substrat ile birlikte numune olarak kullanılabilir, bu sayede numune hazırlama ihtiyacını ortadan kaldırır.



Şekil 4.10. ATR-FTIR spektroskopisinde örnek ile ışın etkileşiminin şematik gösterimi

ATR-FTIR yönteminde numune yansıtma elemanı ile temas edecek biçimde yerleştirilir ve kızılötesi ışınlar kristale gelir. Bu gelen ışın numuneye tamamen yansır ve tarama birkaç kez tekrar edilir. Numune, ışınla etkileşime girer ve numunenin her noktasından geri yansıdığı anda ışının bir kısmı numune tarafından adsorplanır. Yansıtma elemanı olarak, kırılma indisi yüksek materyaller tercih edilirken, çoğu zaman germanyum (Ge) ve çinko selenür (ZnSe) seçilir (Duran, 2010).

4.8. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

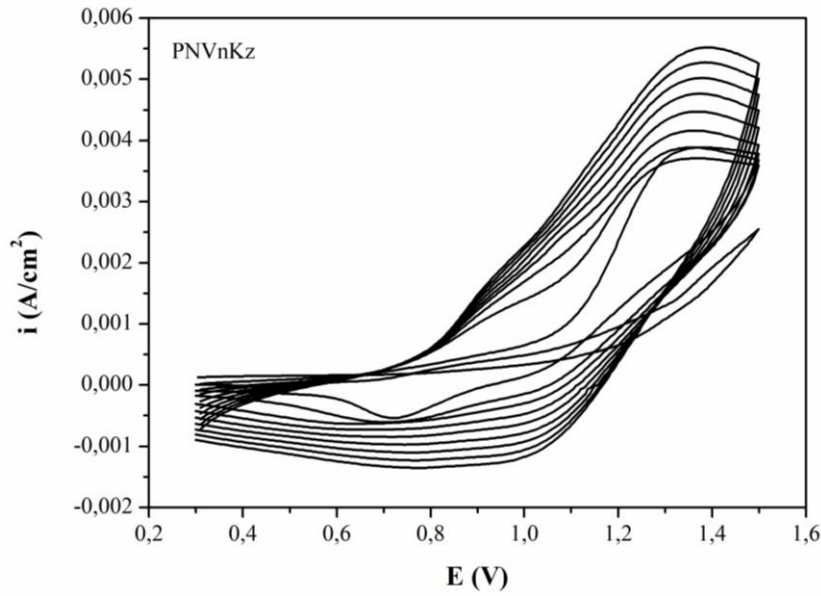
Taramalı elektron mikroskobu, incelenmek istenen yüzeyin yüksek çözünürlüklü fotoğrafını verebilen bir elektron mikroskobu türüdür. Mikro veya nano ölçekte elde edilen görüntülerle yüzey incelenmektedir. SEM tekniğinde örnek yüzey üzerine ışık yerine elektron demeti gönderilir. Bu yöntemde, elektriksel iletken malzemeler kullanmak, iletken olmayan malzemelerin kullanılmasına göre daha avantajlı ve kolaydır.

Taramalı elektron mikroskopunda, örnek yüzeyi yüksek enerjili elektronlarla taranarak görüntü alınabilir. Bu tarama esnasında, geri saçılan elektron, Auger elektron, ikinci elektron, X-ışını floresans fotonları gibi sinyaller üretir, dedektör yardımı ile bu sinyaller elektrik sinyallerine dönüşür, yüzeyin fotoğrafı elde edilir. SEM sistemi; numune hücresi, optik kolon ve görüntü sisteminden oluşmaktadır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Poli(*N*-vinil karbazol) Kaplamaların Sentezi

Poli(*N*-vinil karbazol) (PNVnKz) kaplamalar 304 paslanmaz çelik (304 PÇ) üzerinde 0,02 M *N*-vinil karbazol ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinden daha önce *N*-vinil karbazol için belirlenen (Duran, 2022) dönüşümlü voltametrik elektropolimerizasyon parametreleri (+0,3 V +1,5 V potansiyel aralığı, 50 mV/s tarama hızı, 10 döngü sayısı) kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez sırasında kaydedilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz sentezi

İlk döngüde anodik tarama sırasında +1,03 V potansiyelde ortaya çıkan akım artışı NVnKz monomerin paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde yükseltgenmesine aittir. Polimerin oluşumu bu sırada başladığından elektrot yüzeyinin koyu yeşil renkli PNVnKz polimer ile kaplandığı görülmektedir. İlk döngüde katodik tarama sırasında oluşan polimerin indirgenmesi +0,7 V potansiyelde gözlenmektedir. Oluşan polimerin yükseltgenmesi ise

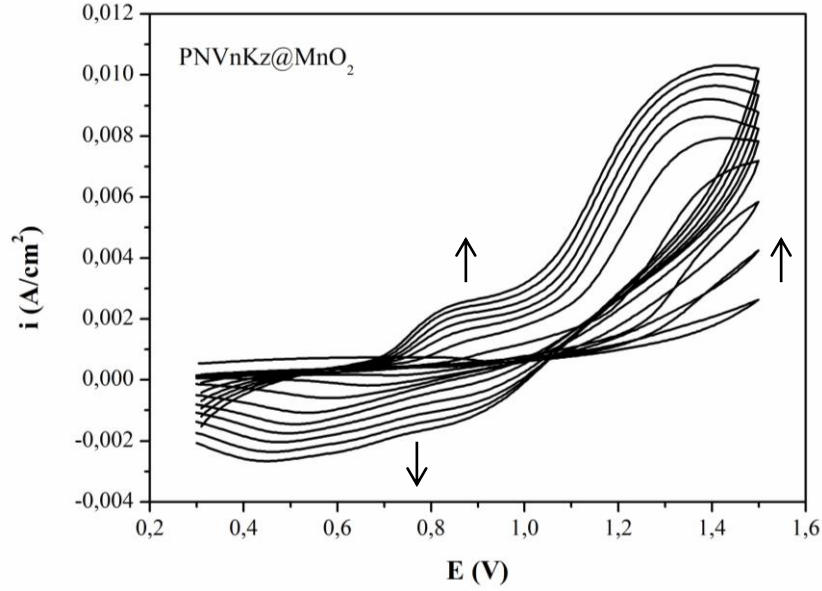
ikinci döngüden itibaren anodik tarama sırasında +0,85 V potansiyelde görülmektedir. İlerleyen döngülerde hem monomerin yükseltgenmesi hem de polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait pik akımlarının giderek artması, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde iletken polimer biriktiğinin kanıtı olarak kabul edilmektedir (Tüken vd., 2006a). 10 döngünün sonunda çelik yüzeyinin homojen ve koyu yeşil renkli PNVnKz filmi ile tamamen kaplandığı görülmektedir.



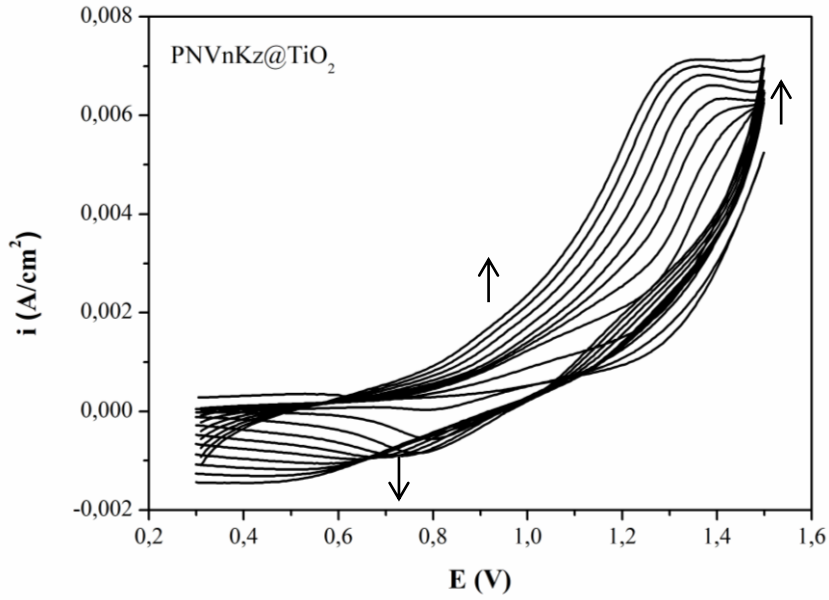
Şekil 5.2. PNVnKz filmi ile kaplanan 304 PÇ elektrotun görünümü

MnO₂, TiO₂, ZrO₂ metal oksitleri varlığında 304 paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde PNVnKz sentezine ait dönüşümlü voltamogramlar sırası ile Şekil 5.3, Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de verilmiştir. Her üç metal oksit varlığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramların birbirine benzer oldukları görülmektedir. Bu dönüşümlü voltamogramlarda NVnKz monomerin yükseltgenmesi MnO₂ ve TiO₂ varlığında ilk döngülerde anodik tarama sırasında +1,1 V, ZrO₂ varlığında +1,15 V potansiyelde başlamaktadır. Oluşan PNVnKz polimerin indirgenmesi yine ilk döngülerin katodik taramasında MnO₂ ve TiO₂ varlığında +0,7 V, ZrO₂ varlığında +0,8 V potansiyelde izlenmektedir. PNVnKz polimerin yükseltgenmesi ise ikinci döngünün anodik taraması sırasında her üç metal oksit için +1,0 V civarında görülmektedir. Metal oksitlerin varlığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda da monomerin yükseltgenmesi ile polimerin yükseltgenme ve indirgenmesine ait piklerde düzenli olarak akım artışı görülmektedir. Bu durum metal oksitler varlığında sentezlenen PNVnKz polimerin iletken doğasına işaret etmektedir (Tüken vd., 2006a). Metal oksit varlığında yapılan sentez işlemlerinin sonunda, paslanmaz çelik elektrotların yüzeyinde koyu yeşil renkli ve homojen PNVnKz kaplamalar elde edilmiştir. Polimer kaplı elektrotlar sentez

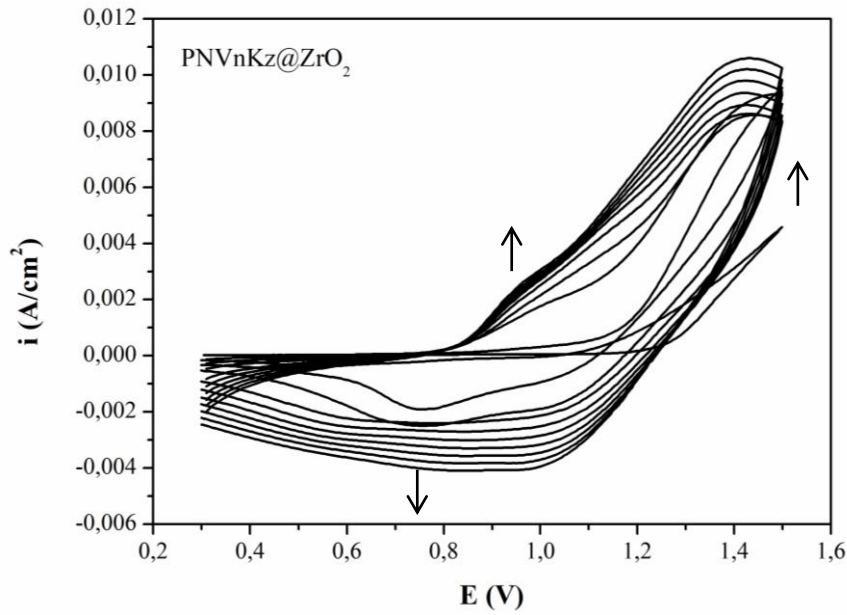
çözeltilisinden çıkarıldıktan sonra susuz asetonitril içerisine daldırılarak yıkanmış, havada kurutulduktan sonra karakterizasyon ve korozyon testleri yapılmıştır.



Şekil 5.3. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz ve 0,10 MnO₂ içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz@MnO₂ sentezi



Şekil 5.4. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz ve %0,10 TiO₂ içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz@TiO₂ sentezi

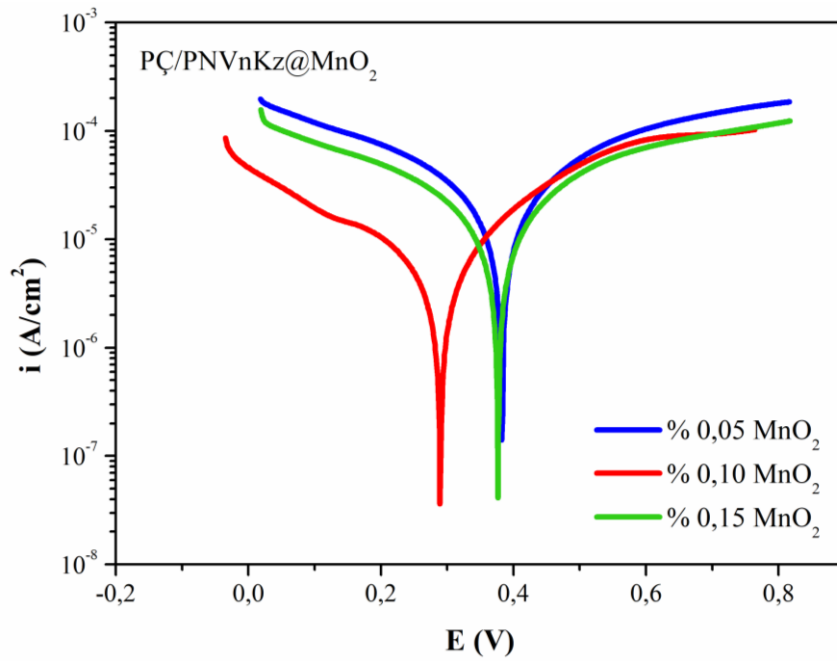


Şekil 5.5. 304 PÇ elektrot yüzeyinde 0,1 M TBAP, 0,02 M NVnKz ve %0,10 ZrO₂ içeren asetonitril ortamında 50 mV/s tarama hızında 10 döngüde PNVnKz@ZrO₂ sentezi

5.2. Poli(N-vinil karbazol) Kaplamaların Sentezinde Kullanılacak Optimum Metal Oksit Miktarlarının Belirlenmesi

Poli(N-vinil karbazol) kaplamaların korozyon dayanımını arttırmak üzere kullanılan metal oksitlerin (MnO₂, TiO₂ ve ZrO₂) optimum miktarlarını belirlemek üzere, farklı yüzdelerde (% w/v) (%0,05, %0,10, %0,15) MnO₂, TiO₂ ve ZrO₂ sentez ortamına eklenerek farklı oranlarda metal oksitler ile katkılanmış PNVnKz kaplamalar (PNVnKz@MnO₂, PNVnKz@TiO₂ ve PNVnKz@ZrO₂) dönüşümlü voltametri yöntemiyle paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir. Kaplanmış çelik elektrotların 1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansları potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile test edilmiş ve elde edilen eğriler sırasıyla MnO₂ için Şekil 5.6, TiO₂ için Şekil 5.7 ve ZrO₂ için Şekil 5.8’de verilmiştir. Bu şekillerde verilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerine Tafel ekstrapolasyonunun uygulanması ile elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akımı (i_{kor}), anodik ve katodik Tafel sabitleri (β_a ve β_c) ile mpy (yılda mm) cinsinden korozyon hızı (KH) gibi korozyon parametreleri sırasıyla MnO₂ için Çizelge 5.1, TiO₂ için Çizelge 5.2 ve ZrO₂ için Çizelge 5.3’de listelenmiştir. Bu tablolarda verilen korozyon akımları (i_{kor}) incelendiğinde en düşük korozyon akımına sahip kaplamaların her bir metal oksit için %0,10 derişimde elde edilmiş olduğu, bu değerin üzerinde ve altındaki

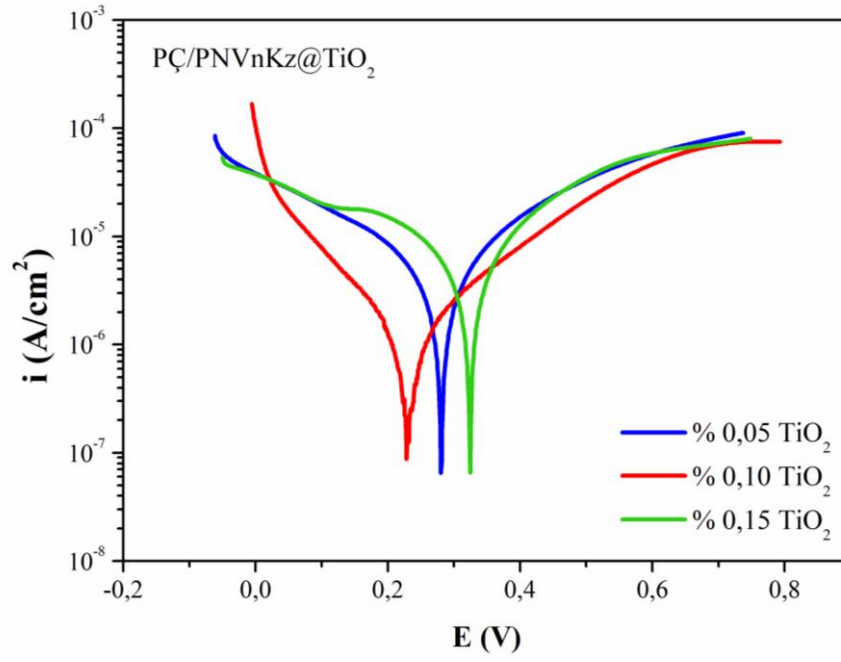
metal oksit miktarında katkılama yapıldığında daha büyük korozyon akımı gözlenmesi nedeniyle en iyi koruyan PNVnKz kaplamanın %0,10 metal oksit derişimi kullanılarak elde edildiği açıkça görülebilmektedir; dolayısıyla optimum metal oksit miktarı tüm metal oksitler için %0,10 olarak belirlenmiş olduğundan, karakterizasyonu ve korozyon testleri yapılan metal oksit katkılı PNVnKz kaplamalar %0,10 MnO₂, %0,10 TiO₂ ve %0,10 ZrO₂ varlığında sentezlenmiştir. Bu nedenle, daha önce Bölüm 5.1’de verilen dönüşümlü voltamogramlar, %0,10 metal oksit varlığında gerçekleştirilen sentezleri göstermektedir.



Şekil 5.6. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde MnO₂ varlığında PNVnKz ile kaplanan PÇ elektrotların (PÇ/PNVnKz@MnO₂) 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.1. %0,05, %0,10 ve %0,15 derişimlerde MnO₂ varlığında PNVnKz ile kaplı PÇ elektrotların (PÇ/PNVnKz@MnO₂) 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

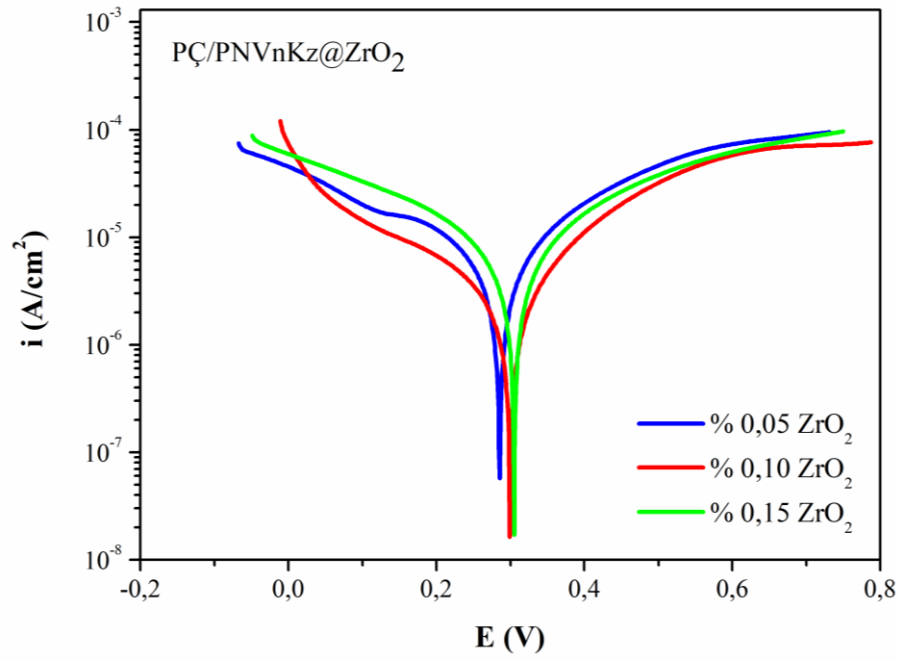
Elektrot	E _{kor} (V)	i _{kor} (A/cm ²)	β _a (V)	β _c (V)	KH (mpy)
PÇ/PNVnKz@MnO ₂ (%0,05)	0,382	55,7×10 ⁻⁶	0,521	0,700	25,5
PÇ/PNVnKz@MnO ₂ (%0,10)	0,289	8,63×10 ⁻⁶	0,255	0,373	3,95
PÇ/PNVnKz@MnO ₂ (%0,15)	0,377	48,2×10 ⁻⁶	0,614	0,929	22,03



Şekil 5.7. %0,05, %0,10, %0,15 TiO_2 varlığında PNVnKz ile kaplanan PÇ elektrotların (PÇ/PNVnKz@TiO_2) 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.2. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde TiO_2 varlığında PNVnKz ile kaplı PÇ elektrotların (PÇ/PNVnKz@TiO_2) 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Elektrot	E_{kor} (V)	i_{kor} (A/cm^2)	β_a (V)	β_c (V)	KH (mpy)
$\text{PÇ/PNVnKz@TiO}_2(\%0,05)$	0,281	$11,4 \times 10^{-6}$	0,419	0,552	5,19
$\text{PÇ/PNVnKz@TiO}_2(\%0,10)$	0,229	$1,73 \times 10^{-6}$	0,252	0,180	0,79
$\text{PÇ/PNVnKz@TiO}_2(\%0,15)$	0,324	$21,5 \times 10^{-6}$	0,469	1,221	9,82



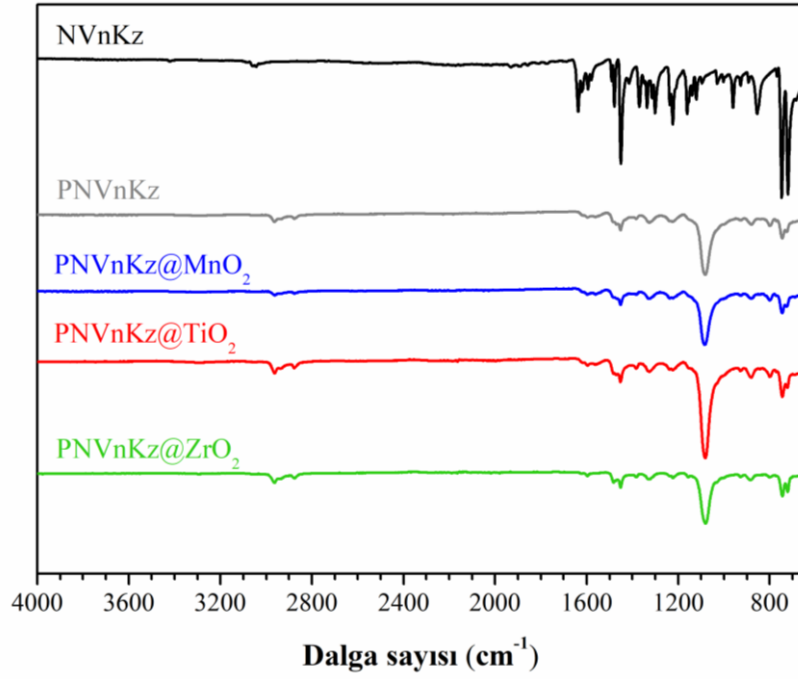
Şekil 5.8. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde ZrO_2 varlığında PNVnKz ile kaplanan PÇ elektrotların ($PC/PNVnKz@ZrO_2$) 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.3. %0,05, %0,10, %0,15 derişimlerde ZrO_2 varlığında PNVnKz ile kaplı PÇ elektrotların ($PC/PNVnKz@ZrO_2$) 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Elektrot	E_{kor} (V)	i_{kor} (A/cm ²)	β_a (V)	β_c (V)	KH (mpy)
$PC/PNVnKz@ZrO_2$ (%0,05)	0,285	$14,62 \times 10^{-6}$	0,378	0,530	6,68
$PC/PNVnKz@ZrO_2$ (%0,10)	0,299	$4,76 \times 10^{-6}$	0,224	0,386	2,18
$PC/PNVnKz@ZrO_2$ (%0,15)	0,305	$18,30 \times 10^{-6}$	0,475	0,581	8,35

5.3. Metal Oksit Katkılı Poli(N-vinil karbazol) Kaplamaların Karakterizasyonu

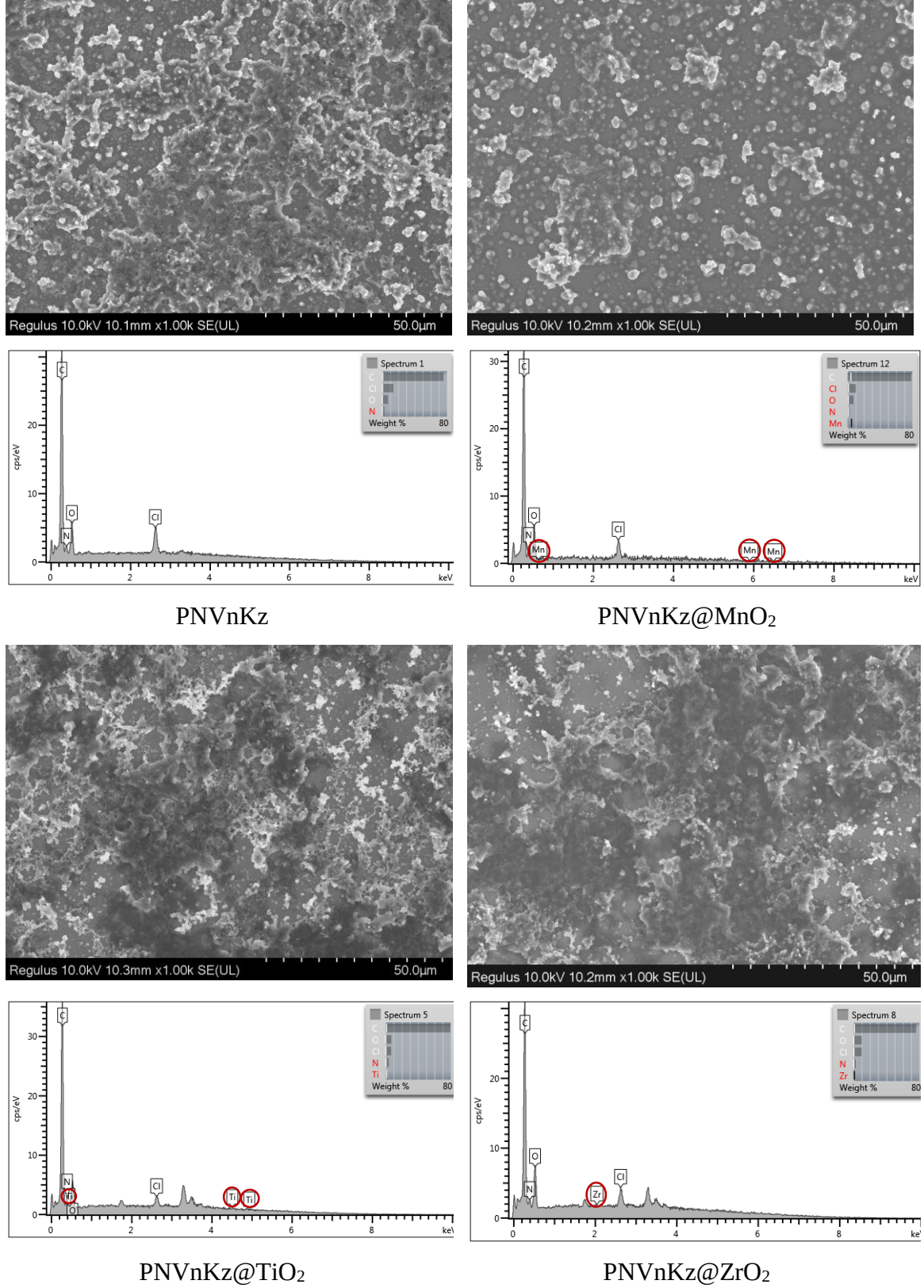
MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 metal oksitleri ile katkılanan PNVnKz kaplamaların yapıları ATR-FTIR ve SEM yöntemleri ile spektroskopik ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Şekil 5.9’da, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen PNVnKz@ MnO_2 , PNVnKz@ TiO_2 ve PNVnKz@ ZrO_2 kaplamaların ATR-FTIR spektrumları, katkılanmamış PNVnKz kaplamanın ve NVnKz monomerin spektrumları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.9. Çelik yüzeyinde sentezlenen PNVnKz kaplamaların ve NVnKz monomerin ATR-FTIR spektrumları

Metal oksit katkılı ve katkısız PNVnKz kaplamaların spektrumlarının aynı olması, katkılanma durumunda da polimerin kimyasal yapısının değişmediğini ortaya koymaktadır. Bu spektrumlarda, 3000 cm^{-1} ve $2800\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen zayıf pikler sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmelerine aittir. $1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen karakteristik üç bant, benzen halkalarının aromatik C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1250 ve 1350 cm^{-1} 'deki orta şiddetli iki pik, *N*-vinil pirol birimlerinin C-N gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. 1100 cm^{-1} 'deki şiddetli pik polimer yapısına katılan perklorat anyonlarının Cl-O gerilme titreşimlerini göstermektedir. $700\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki orta şiddetli sinyal ise benzen halkalarının 1,2-disüstitüsyonunu belirtmektedir. Bu pikler, poli(*N*-vinil) karbazol için karakteristik olup (Frau vd., 2010) paslanmaz çelik üzerinde MnO₂, TiO₂ ve ZrO₂ varlığında *N*-vinil karbazolün polimerleştiğinin kanıtıdır.

Şekil 5.10'da metal oksit katkılı (PNVnKz@MnO₂, PNVnKz@TiO₂ ve PNVnKz@ZrO₂) ve katkısız PNVnKz kaplı ITO numunelerin SEM görüntüleri ile EDS spektrumları verilmektedir.



Şekil 5.10. Metal oksit katkılı ve katkısız poli(*N*-vinil karbazol) kaplamaların SEM görüntüleri ile EDS spektrumları

Bu kaplamaların SEM mikrofotograflarının karşılaştırılmasından MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 katkılı PNVnKz kaplamalarının yüzeyde daha homojen bir dağılım gösterdikleri, tanecik boyutlarının daha küçük olduğu ve elektrot yüzeyini daha iyi kapladıkları görülmektedir. MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 katkılı PNVnKz kaplamaları karşılaştırdığımızda ise; TiO_2 katkılı PNVnKz filminin daha sıkı istiflendiği ve yüzeyde daha az boşluk kaldığı, ZrO_2 katkılı PNVnKz filminin ise MnO_2 katkılı PNVnKz kaplamaya göre daha sıkı istiflendiği görülmektedir. EDS spektrumlarının karşılaştırılmasından da katkılanmış polimerlerin yapısına sırasıyla, Mn, Ti ve Zr metallerinin katıldığı açıkça görülebilmektedir.

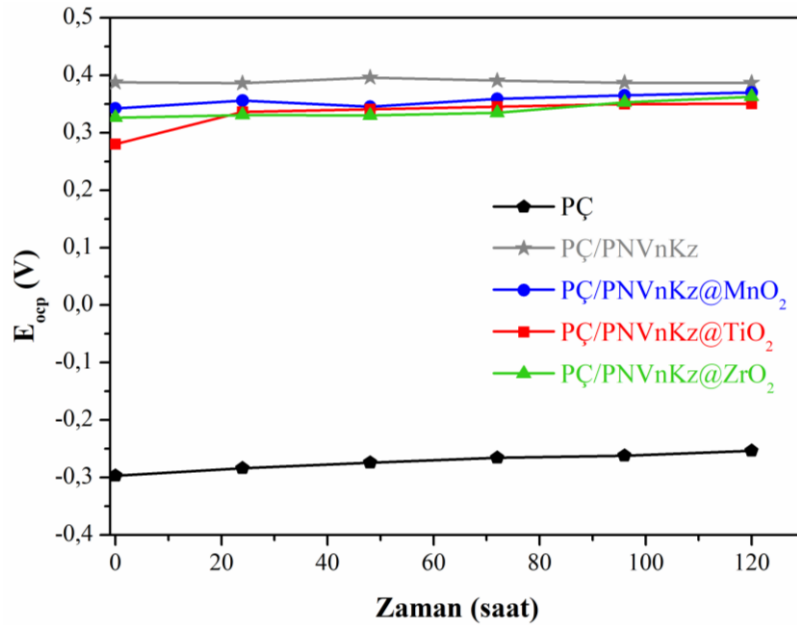
5.4. Poli(N-vinil karbazol) Kaplamaların Antikorozyf Özellikleri

Paslanmaz çelik yüzeyinde sentezlenen PNVnKz, PNVnKz@ MnO_2 , PNVnKz@ TiO_2 ve PNVnKz@ ZrO_2 kaplamaların korozyon performansları, 1 M H_2SO_4 çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E_{ocp} -zaman) eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiş ve kaplanmamış çelik elektrotun sonuçları ile karşılaştırılarak verilmiştir.

PÇ, PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@ MnO_2 , PÇ/PNVnKz@ TiO_2 ve PÇ/PNVnKz@ ZrO_2 elektrotların 120 saat (beş gün) için ölçülen açık devre potansiyelleri zamana karşı grafiğe geçirilerek Şekil 5.11’de gösterilmiştir.

Bir metal korozyf bir çözelti ile temas ettiğinde çözelti ile etkileşimi, açık devre potansiyelinin zamanla izlenmesiyle değerlendirilebilmektedir (Ateş, 2017). E_{ocp} -zaman eğrileri, bir kaplamanın korozyf çözelti içerisindeki kimyasal kararlılığının değerlendirilmesinde de kullanılmaktadır. Bu bağlamda, PNVnKz kaplı PÇ elektrotların E_{ocp} değerleri zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve kaplanmamış PÇ’nin verileri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 5.11’den görülebileceği gibi, kaplanmamış PÇ elektrotun E_{ocp} değerleri beş gün boyunca -0,30 V’dan -0,25 V’a hafif bir artış göstermiştir. Bu durum H_2SO_4 çözeltisi içerisinde PÇ yüzeyinde oluşan kararlı pasif oksit tabakasının çeliğe bir miktar koruma sağlaması ile ilişkilendirilmiştir (Duran vd., 2017). Beş günlük daldırma süresi içerisinde PÇ/PNVnKz elektrotun E_{ocp} değeri +0,39 V ile +0,40 V potansiyelde sabit

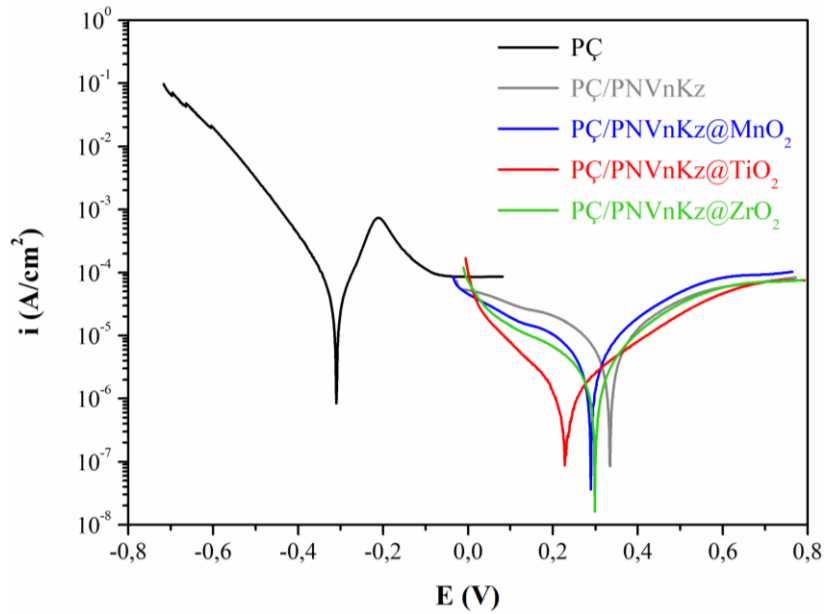
kalırken, PÇ/PNVnKz@MnO₂ elektrotun E_{ocp} değerleri +0,34 V ile +0,37 V arasında, PÇ/PNVnKz@TiO₂ elektrotun E_{ocp} değerleri +0,28 V ile +0,35 V arasında, PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotun E_{ocp} değerleri +0,33 V ile +0,36 V arasında değişiklik göstermektedir. PNVnKz ile kaplanmış PÇ elektrotların E_{ocp} değerlerinin daldırma süresinin tamamı boyunca, kaplanmamış PÇ elektrota göre 650-700 mV kadar daha pozitif olduğu görülmektedir. Bu durum, PNVnKz iletken polimer kaplamaların çeliği pasif durumda tutarak korozyona karşı koruma sağlayabilme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir (Mollahosseini, 2009; Yano vd., 2007). Metal oksit katkılı ve katkısız PNVnKz kaplı PÇ elektrotların daha soy potansiyelde ve kararlı E_{ocp} değerleri, yükseltgenmiş formdaki PNVnKz kaplamaların 1 M H₂SO₄ korozif ortamında beş gün boyunca 304 PÇ elektrota iyi anodik koruma sağladığını göstermektedir. Bu durum iletken polimerlerin anodik koruma etkisi ile ilişkilidir (Yano, 2007; Duran vd., 2017). Ayrıca metal oksit katkılı PNVnKz kaplı PÇ elektrotların E_{ocp} değerlerinin, katkılanmamış PNVnKz kaplı PÇ elektrotun E_{ocp} değerlerine göre tüm daldırma süresi boyunca daha düşük (katodik potansiyelde) olması, metalik partiküllerin organik polimer yapısına dahil edilmesinin sonucu metalik karakterin artması ile ilişkilendirilebilmektedir.



Şekil 5.11. PÇ, PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen E_{ocp} -zaman grafikleri

PÇ, PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların 1 M H₂SO₄ çözeltisinde daldırma süresinin başlangıcında

(0 sa) kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 5.12’de gösterilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, polarize koşullar altında bir kaplamanın kararlılığının ve etkinliğinin değerlendirilmesine olanak tanır. Şekil 5.12 incelendiğinde, PNVnKz kaplı çelik elektrotların korozyon akımlarının, kaplanmamış PÇ elektrota göre daha düşük akım yoğunluğu bölgesinde bulundukları, ayrıca polimer ile kaplanan çelik elektrotların korozyon potansiyelinin kaplanmamış PÇ elektrota göre daha anodik potansiyelde (>500 mV) yer aldığı açıkça görülebilmektedir. PNVnKz filmleri ile kaplı çelik elektrotların korozyon akım yoğunluklarının daha düşük olması bu kaplamaların paslanmaz çeliği 1 M H_2SO_4 ortamında korozyona karşı koruduklarını gösterirken, korozyon potansiyellerinin anodik potansiyele kayması bu kaplamaların korozyon inhibisyonunun, çeliğin anodik çözünme reaksiyonunun baskılanması ile gerçekleştiğini belirtmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin kantitatif değerlendirilebilmesi için Tafel ekstrapolasyon yönteminin uygulanması ile elde edilen korozyon potansiyeli (E_{kor}), korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), korozyon hızı (KH), anodik ve katodik Tafel sabitleri (β_a ve β_c) ile yüzde koruma etkinliği (η) gibi korozyon parametreleri Çizelge 5.4’de toplu olarak listelenmiştir.



Şekil 5.12. PÇ, PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri

Çizelge 5.4’de verilen i_{kor} değerleri incelendiğinde, polimer ile kaplanan çelik elektrotların i_{kor} (veya KH) değerlerinin kaplanmamış PÇ elektrota göre çok daha düşük oldukları görülebilmektedir. KH ve i_{kor} değerleri karşılaştırıldığında çeliğin korozyon hızının, katkılanmamış PNVnKz kaplamanın varlığında 1,7 kat, metal oksit katkılı PNVnKz kaplamaların varlığında ise en az 7,6 kat azalmış olması, PNVnKz kaplamaların paslanmaz çeliği korozyona karşı koruduklarını; ayrıca, PNVnKz filmleri metal oksitler ile katkılı olduklarında korozyon performanslarının arttığını açıkça doğrulamaktadır. Metal oksit katkılı PNVnKz kaplamaların korozyon performansları kendi aralarında karşılaştırıldığında i_{kor} (aynı zamanda KH) değerlerinin, $PNVnKz@MnO_2 > PNVnKz@ZrO_2 > PNVnKz@TiO_2$ sıralamasını izlediği görülmektedir. PNVnKz kaplamaların yüzde koruma etkinlikleri potansiyodinamik polarizasyon verilerine göre Eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanmış olup, bu eşitlikte verilen i_{kor} ve i_{kor}^0 değerleri, sırasıyla polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış PÇ elektrotların korozyon akım yoğunluklarını belirtmektedir.

$$\eta_{PP}(\%) = [i_{kor}^0 - i_{kor} / i_{kor}^0] \times 100 \quad (5.1)$$

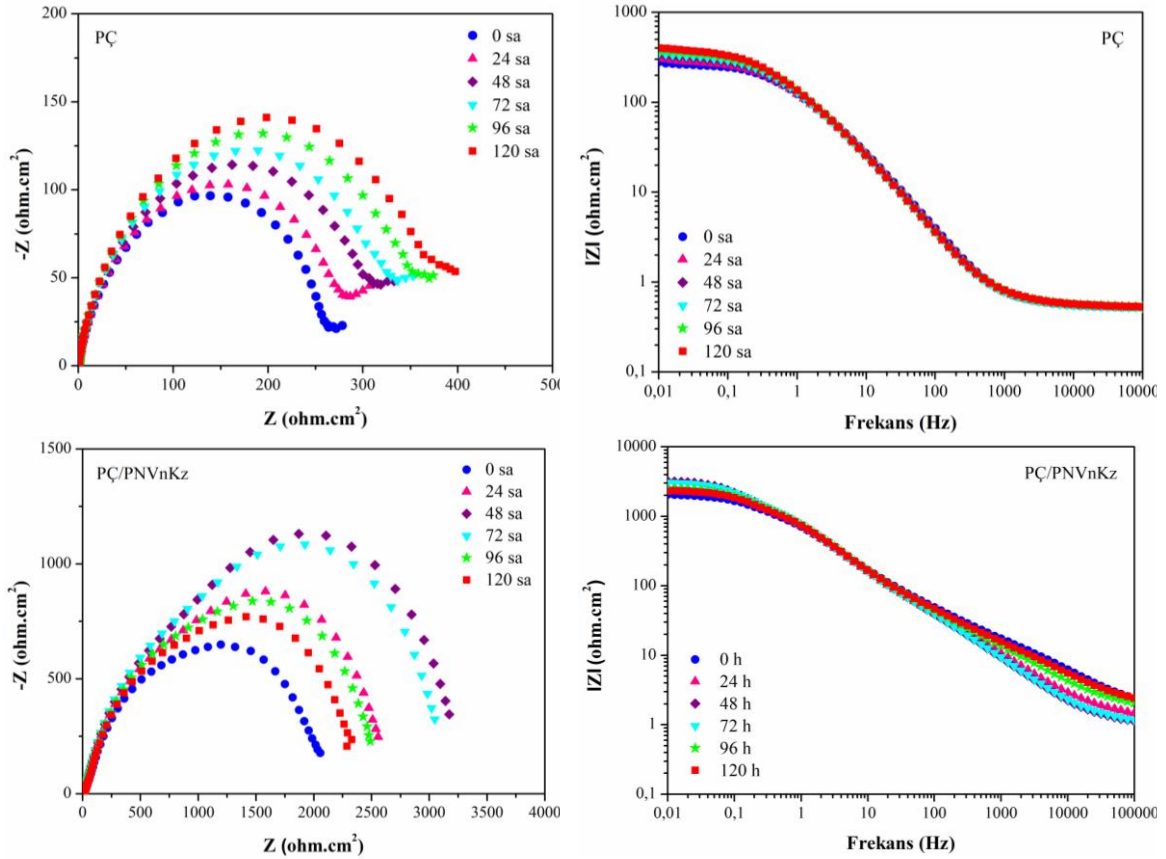
Çizelge 5.4. PÇ, PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂, PÇ/PNVnKz@ZrO₂, elektrotların 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden elde edilen korozyon parametreleri

Elektrot	E_{kor} (V)	i_{kor} (A/cm ²)	β_a (V)	β_c (V)	KH (mpy)	η %
PÇ	-0,310	$66,00 \times 10^{-6}$	0,134	0,113	30,17	–
PÇ/PNVnKz	0,334	$38,60 \times 10^{-6}$	0,760	1,459	17,63	41,56
PÇ/PNVnKz@MnO ₂ (%0,10)	0,289	$8,63 \times 10^{-6}$	0,255	0,373	3,95	86,90
PÇ/PNVnKz@TiO ₂ (%0,10)	0,229	$1,73 \times 10^{-6}$	0,252	0,180	0,79	97,38
PÇ/PNVnKz@ZrO ₂ (%0,10)	0,299	$4,76 \times 10^{-6}$	0,224	0,386	2,18	92,77

Çizelge 5.4’de sunulan yüzde koruma etkinliği değerleri incelendiğinde, PNVnKz filmlerinin paslanmaz çeliği korozyondan koruma performanslarının, PP sonuçlarına göre $PNVnKz@TiO_2 > PNVnKz@ZrO_2 > PNVnKz@MnO_2$ sıralamasını izledikleri saptanmış olup; polimer kaplı elektrotların korozyon potansiyellerinin (E_{kor}), kaplanmamış çeliğe

göre daha pozitif olması ise bu kaplamaların anodik koruma mekanizması ile koruma sağladıklarını göstermektedir.

İletken polimer kaplamaların korozyon performansları, EIS yöntemi ile zamana bağlı olarak izlenebilmektedir (Frau vd., 2010; Gopi vd., 2011; Turhan vd., 2011). Şekil 5.13 kaplanmamış PÇ ile katkılanmamış PNVnKz kaplı PÇ elektrotların, Şekil 5.14 ise farklı metal oksitler ile katkılanmış PNVnKz filmleri ile kaplı PÇ elektrotların farklı daldırma sürelerinde, Nyquist ve Bode formatlarında, zamana bağlı kaydedilen elektrokimyasal empedans spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 5.13. PÇ ve PÇ/PNVnKz elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Nyquist ve Bode diyagramları

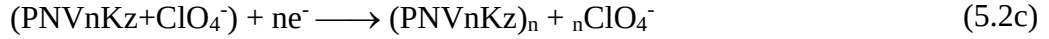
Şekil 5.13’de verilen Nyquist eğrilerinin basık yarım daire görünümünde oldukları görülebilmektedir. Bu durum, elektron transfer kontrollü korozyon süreci ile ilişkili olup (Chaudhari ve Patil, 2010) yük transfer direnci (R_{ct}) yarım dairelerin çaplarından belirlenebilmektedir. Bu R_{ct} değeri aynı zamanda Bode diyagramlarının düşük frekanstaki

plato bölgesinden hesaplanabilmektedir. Bode diyagramlarının yüksek frekanstaki plato bölgesi ise çözelti direncini (R_c) göstermektedir (Tüken vd., 2006b). Şekil 5.13’de sunulan Nyquist ve Bode diyagramlarından PNVnKz kaplı çeliğin, aynı daldırma süreleri için kaplanmamış PÇ elektrotta göre daha büyük yük transfer direncine sahip olduğu açıkça görülebilmektedir. Bu durum, PNVnKz kaplamanın korozyondan koruyucu özelliğini göstermektedir. Kaplanmamış PÇ elektrot için verilen Nyquist diyagramlarından, yarım dairelerin çaplarının 120 saatlik (5 günlük) daldırma süresi içerisinde düzenli olarak hafif artış gösterdiği; PNVnKz kaplı PÇ elektrotta ait yarım dairelerin çaplarının ise ilk 48 saat içerisinde arttığı, sonrasında giderek azaldığı görülmektedir. Kaplanmamış PÇ elektrotun Nyquist diyagramlarında 5 günlük daldırma süresinin sonunda izlenen artış, paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde pasifleşmesinden kaynaklanmaktadır (Duran, 2022). Diğer taraftan, PÇ/PNVnKz elektrotun Nyquist diyagramlarında ilk 48 saat içerisinde izlenen artış, PNVnKz filmlerinin pasifleşmeyi artırması; 48 saat sonrasında başlayan azalma ise bu filmin koruma etkisinin azalmaya başlaması ile ilişkilendirilmektedir (Ren ve Zeng, 2008).

Şekil 5.14’de sunulan MnO_2 , TiO_2 ve ZrO_2 katkılı PNVnKz ile kaplanan PÇ elektrotların Nyquist diyagramlarından, yarım dairelerin çaplarının ilk 48 saat içerisinde arttıkları, sonrasında ise giderek azaldıkları görülmektedir. Metal yüzeyinde sentezlenen iletken polimer kaplamaların yükseltgenmiş formda oldukları ve kullanılan destek elektrolitin anyonları ile doplanmış halde bulundukları kabul edilmektedir (Frau vd., 2010). İletken polimer kaplı bir metal, koroziv çözeltiye daldırıldığında polimer ile çözelti arasında redoks reaksiyonu gerçekleşir ve polimer yapısındaki eşlenik anyonların polimerden ayrılmaya başlamasıyla polimer indirgenir. İndirgenmiş haldeki polimer ise daha sonra çözeltideki oksijenin varlığı ile tekrar yükseltgenebilmektedir (Zeybek vd., 2015; Mathew ve Predeep, 2012). İletken polimer kaplı metallerin korozyonu kompleks bir süreç olarak bilinmesine rağmen, PNVnKz kaplı çeliğin oksijenden arındırılmamış H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki korozyonu için literatüre dayanarak aşağıdaki reaksiyonlar yazılabilmektedir (Zeybek vd., 2015; Ocon vd., 2005; Mathew ve Predeep, 2012):

Katodik reaksiyonlar:





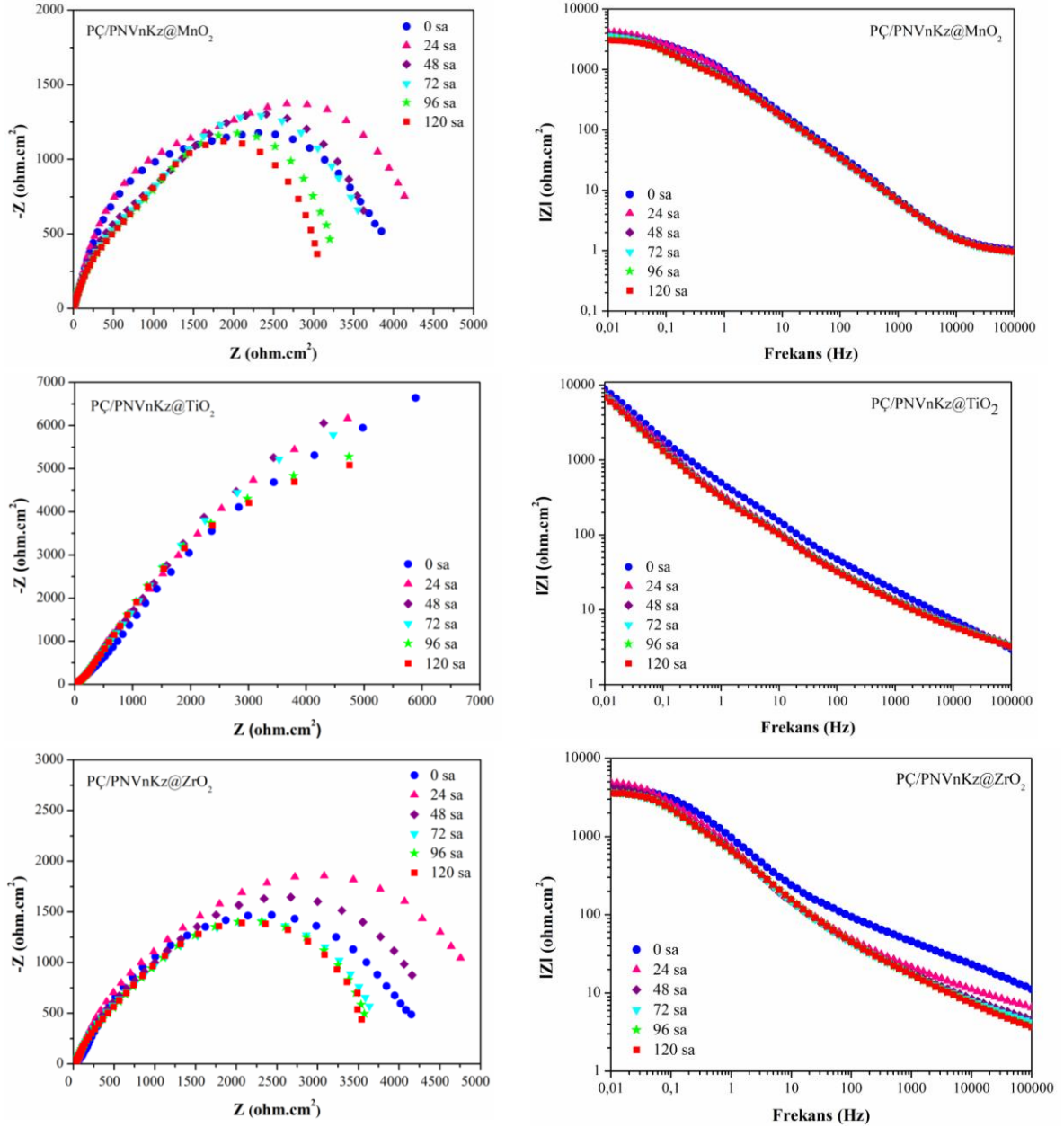
Anodik reaksiyonlar:



Perklorat iyonlarının yapıdan ayrılması ve olası tekrar girişi sırasında polimer yapısında kolaylıkla gözenekler oluşabilmekte ve bu durum polimer filminin sıkı yapısının bozulmasına neden olabilmektedir. Polimer filminin bozulması, geçirgenliğinin artmasına neden olur ve kaplama giderek daha az koruyucu hale gelir. İyon değişimi sırasında çözeltideki koroziyon türleri, kaplamada oluşan gözenekler yoluyla metale doğru taşınır ve kaplamanın altındaki polimer/metal ara yüzeyinde metalin çözünmesiyle korozyon gerçekleşir.

İletken polimerlerin anodik koruma ve bariyer etkisi ile metale koruma sağlayabildikleri bilinmektedir. İletken polimer kaplamanın redoks özelliğini (elektroaktif ömrünü) yitirmesi ile iletkenlik zamanla azalır ve kaplamanın anodik koruma etkisi yerine bariyer özelliği artar (Ren ve Zeng, 2008; Mathew ve Predeep, 2012). Dolayısıyla R_{ct} 'nin azalması, polimerin redoks ömrünün yüksek oranda tamamlandığını ve bariyer etkisinin 48 saat daldırma süresinden sonra ortaya çıktığını gösterir. Kaplamadaki gözeneklerin içerisine çözeltinin dolması ile birlikte korozyonun ilerlemesine bağlı olarak, her üç metal oksit katkılı PNVnKz kaplama için Şekil 5.14'de görülen Nyquist diyagramlarının çaplarında 48 saatten sonra giderek azalma izlenmektedir.

PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂, PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların elektrokimyasal empedans spektrumlarının kantitatif değerlendirilebilmesi için, eşdeğer devre simülasyon programı ile analiz edilmiş ve bu spektrumların sırasıyla Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilen elektriksel eşdeğer devre modelleri ile uyum gösterdikleri saptanmıştır. Bu şekillerde verilen eşdeğer devre analizlerinden elde edilen sonuçlar ise sırasıyla Çizelge 5.5, Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'de listelenmiştir.

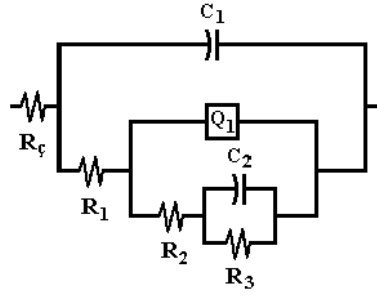


Şekil 5.14. PC/PNVnKz@MnO₂, PC/PNVnKz@TiO₂ ve PC/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen Nyquist ve Bode diyagramları

PNVnKz@MnO₂ filmi ile kaplı çelik elektrotun 1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen empedans spektrumlarının analizi için önerilen $R(C(R(Q(R(CR))))))$ eşdeğer devre modelinde, R_{ϕ} çözelti direncini, R_1 polimer filmin direncini, R_2 pasif oksit filmin direncini, R_3 metalin yük transfer direncini, C_1 film/çözelti arasındaki kapasitörü, Q_1 pasif film/çözelti arasındaki sabit faz elemanını, C_2 metal/çözelti arasındaki kapasitörü göstermektedir. Çizelgede 5.5’de görülen n değerleri, pürüzlülük faktörü olup çizelgedeki Q değerleri ile ilişkilidir. Eşitlik 5.3’de gösterilen Q sabit faz elemanının büyüklüğünü, j

sanal birimi, ω açısal frekansı, n yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bilgi veren faz kaymasını belirtir (Duran ve Şimşek, 2022b).

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (5.3)$$



Şekil 5.15. PC/PNVnKz@MnO₂ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının analizinde kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli

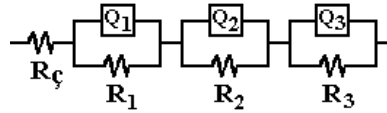
Çizelge 5.5. PC/PNVnKz@MnO₂ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının R(C(R(Q(R(CR)))) eşdeğer devresine simülasyonundan elde edilen empedans parametreleri

t (sa)	R _f (ohm.cm ²)	C ₁ (F/cm ²)	R ₁ (ohm.cm ²)	Q ₁ (SS ⁻ⁿ /cm ²)	n	R ₂ (ohm.cm ²)	C ₂ (SS ⁻ⁿ /cm ²)	R ₃ (ohm.cm ²)	χ^2
0	1,00	9,02×10 ⁻⁶	0,67	2,38×10 ⁻⁴	0,69	667	1,25×10 ⁻⁵	3342	8,37×10 ⁻⁴
24	0,98	9,40×10 ⁻⁶	0,71	2,68×10 ⁻⁴	0,69	332	1,07×10 ⁻⁵	4136	1,62×10 ⁻³
48	0,90	5,98×10 ⁻⁶	0,14	3,14×10 ⁻⁴	0,69	1567	1,35×10 ⁻³	2610	3,46×10 ⁻⁴
72	0,90	6,51×10 ⁻⁶	0,17	3,15×10 ⁻⁴	0,69	1728	1,02×10 ⁻³	2324	1,96×10 ⁻⁴
96	0,90	6,47×10 ⁻⁶	0,16	3,12×10 ⁻⁴	0,69	1587	8,58×10 ⁻⁴	2028	2,44×10 ⁻⁴
120	0,89	6,35×10 ⁻⁶	0,15	3,06×10 ⁻⁴	0,69	1466	7,09×10 ⁻⁴	1946	3,40×10 ⁻⁴

Çizelge 5.5 incelendiğinde, çözelti direncinin (R_f) 1 ila 0,9 ohm.cm² arasında bir değere sahip olduğu ve beş günlük daldırma süresi boyunca hemen hemen değişmediği görülmektedir. İlk anda 0,67 ohm.cm² olan film direncinin (R₁) 24 saat içerisinde 0,71 ohm.cm² değerine ulaştığı ve 48 saatten itibaren azalarak 120 saate kadar neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Pasif filmin direnci olan (R₂) ilk 24 saat içerisinde 667 ohm.cm² den 332 ohm.cm² değerine düşmektedir; ancak 48 saatten sonra pasif filmin direncinin hızla artarak sonrasında çok fazla değişmediği izlenmektedir. Metalin yük transfer direncinin (R₃) ise yarım dairelerin çaplarıyla paralel olarak ilk 24 saat içerisinde arttığı, 48 saatten itibaren ise beş gün boyunca düzenli olarak azaldığı görülmektedir. Buna

göre ilk 24 saat içerisinde filmin kendiliğinden iyileşme gösterdiği ancak 48 saatten itibaren PNVnKz@MnO₂ filminin redoks özelliğinin tamamlanması nedeniyle bariyer etkisi ile koruma sağladığı düşünülmektedir.

PNVnKz@TiO₂ filmi ile kaplı çelik elektrotun 1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen empedans spektrumlarının analizi için önerilen R(QR)(QR)(QR) eşdeğer devre modelinde, R_ç çözelti direncini, R₁ polimer filmin direncini, R₂ pasif oksit filmin direncini, R₃ metalin yük transfer direncini, Q₁ film/çözelti arasındaki sabit faz elemanını, Q₂ pasif film/çözelti arasındaki sabit faz elemanını, Q₃ metal/çözelti arasındaki sabit faz elemanını göstermektedir. Çizelge 5.6'da çözelti direnci R_ç değerinin 120 saat boyunca çok fazla değişmediği, buna karşılık filmin R₁ direncinin ise zamanla azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Q₁ değeri ise bu süre içerisinde artma eğilimindedir. Beş günün sonunda R₂ değeri artmış ve R₃ azalmıştır. R₃'ün azalmasıyla, Q₃ değeri korozif türlerin metal yüzeyine ulaşması sebebiyle zamanla artmaktadır. Pasif oksit filmin (R₂) direncinin büyük değerlere sahip olduğu görülmektedir; bu durum pasif oksit filminin TiO₂ varlığında daha iyi oluşması ile ilişkilendirilebilir.

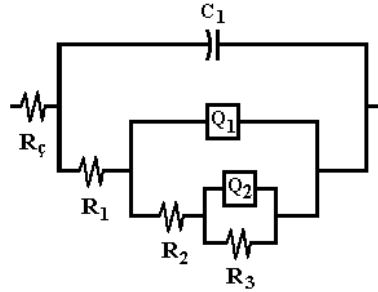


Şekil 5.16. PC/PNVnKz@TiO₂ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının analizinde kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli

Çizelge 5.6. PC/PNVnKz@TiO₂ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının R(QR)(QR)(QR) eşdeğer devresine simülasyonundan elde edilen empedans parametreleri

t	R _ç	Q ₁	n	R ₁	Q ₂	n	R ₂	Q ₃	n	R ₃	χ ²
(h)	(ohm.cm ²)	(Ss ⁻ⁿ /cm ²)		(ohm.cm ²)	(Ss ⁻ⁿ /cm ²)		(ohm.cm ²)	(Ss ⁻ⁿ /cm ²)		(ohm.cm ²)	
0	1,00	7,16×10 ⁻⁴	0,66	309	1,73×10 ⁻³	0,39	43	7,88×10 ⁻⁴	0,76	24960	1,94×10 ⁻⁴
24	0,84	8,91×10 ⁻⁴	0,82	71	4,17×10 ⁻³	0,34	1278	9,45×10 ⁻⁴	0,77	26560	2,59×10 ⁻⁴
48	0,95	9,30×10 ⁻⁴	0,90	39	4,31×10 ⁻³	0,34	9338	1,19×10 ⁻³	0,78	27490	2,72×10 ⁻⁴
72	1,10	1,05×10 ⁻³	0,88	45	3,95×10 ⁻³	0,35	10120	1,25×10 ⁻³	0,80	23020	2,84×10 ⁻⁴
96	1,09	1,34×10 ⁻³	0,77	76	4,31×10 ⁻³	0,35	9218	1,30×10 ⁻³	0,83	15840	3,28×10 ⁻⁴
120	1,16	1,32×10 ⁻³	0,80	65	4,01×10 ⁻³	0,36	7866	1,34×10 ⁻³	0,84	14580	3,02×10 ⁻⁴

PNVnKz@ZrO₂ filmi ile kaplı çelik elektrotun 1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen empedans spektrumlarının analizi için önerilen $R(C(R(Q(R(QR)))))$ eşdeğer devre modelinde, R_c çözelti direncini, R_1 filmin direncini, R_2 pasif oksit filmin direncini, R_3 metalin yük transfer direncini, C_1 film/çözelti arasındaki kapasitörü, Q_1 pasif film/çözelti arasındaki sabit faz elemanını, Q_2 metal/çözelti arasındaki sabit faz elemanını göstermektedir. Çizelge 5.7 incelendiğinde R_c değerinin zamanla azaldığı görülmektedir. Buna karşılık filmin R_1 film direnci ile R_2 pasif filmin direncinin zamanla azaldıkları, metalin yük transfer direnci R_3 'ün ise Nyquist diyagramları ile paralel olarak 48 saatten itibaren giderek azaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 5.17. PC/PNVnKz@ZrO₂ elektrotun kimyasal empedans spektrumlarının analizinde kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli

Çizelge 5.7. PC/PNVnKz@ZrO₂ elektrotun elektrokimyasal empedans spektrumlarının $R(C(R(Q(R(QR))))$ eşdeğer devresine simülasyonundan elde edilen empedans parametreleri

t	R_c	C	R_1	Q_1	n	R_2	Q_2	n	R_3	χ^2
(h)	(ohm.cm ²)	(F/cm ²)	(ohm.cm ²)	(SS ⁻ⁿ /cm ²)		(ohm.cm ²)	(SS ⁻ⁿ /cm ²)		(ohm.cm ²)	
0	6,65	$2,38 \times 10^{-7}$	13,44	$9,87 \times 10^{-5}$	0,64	103,4	$1,59 \times 10^{-4}$	0,75	4528	$1,60 \times 10^{-3}$
24	5,10	$6,45 \times 10^{-7}$	4,98	$1,67 \times 10^{-4}$	0,66	47,05	$1,96 \times 10^{-4}$	0,74	5759	$9,90 \times 10^{-4}$
48	3,45	$7,70 \times 10^{-7}$	3,46	$1,98 \times 10^{-4}$	0,65	38,81	$2,22 \times 10^{-4}$	0,70	5227	$1,03 \times 10^{-3}$
72	3,22	$8,52 \times 10^{-7}$	3,49	$1,71 \times 10^{-4}$	0,66	35,80	$2,41 \times 10^{-4}$	0,69	4389	$1,07 \times 10^{-3}$
96	2,77	$9,04 \times 10^{-7}$	3,27	$1,69 \times 10^{-4}$	0,66	34,96	$2,50 \times 10^{-4}$	0,68	4403	$1,56 \times 10^{-3}$
120	2,74	$9,31 \times 10^{-7}$	3,34	$1,62 \times 10^{-4}$	0,67	35,54	$2,49 \times 10^{-4}$	0,68	4335	$1,53 \times 10^{-3}$

Çizelge 5.5 – Çizelge 5.7’de görülen χ^2 değerleri, deneysel ve teorik noktalar arasındaki farkların kareleri toplamını göstermekte olup, her üç çizelgede çok küçük değerlere sahip olması önerilen eşdeğer devrelerin PC/PNVnKz@MnO₂, PC/PNVnKz@TiO₂, PC/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların 1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki

korozyonları sürecinde metal/çözelti arayüzeylerinin aydınlatılmasında kullanılabilir olduklarını belirtmektedir.

Kaplanmamış, katkısız PNVnKz kaplı ve metal oksitler ile katkılanmış PNVnKz kaplı çelik elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen elektrokimyasal empedans spektrumlarından hesaplanan yük transfer dirençleri (R_{ct} değerleri) Çizelge 5.8'de verilmektedir. PÇ ve PÇ/PNVnKz elektrotlar için R_{ct} değerleri, bu elektrotlar için kaydedilen Bode diyagramlarından (Şekil 5.13) literatürde belirtildiği şekilde (Tüken vd., 2006b) hesaplanmış olup, PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotlar için R_{ct} değerleri eşdeğer devre analizlerinden (Çizelge 5.5, Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7) elde edilmiştir. Aynı daldırma süresi için polimer ile kaplanan paslanmaz çelik elektrotların yük transfer dirençleri, kaplanmamış paslanmaz çeliğin yük transfer direncinden çok daha yüksektir. Bu durum tüm PNVnKz kaplamaların çeliği korozyondan koruduğunu EIS verilerine göre açıkça ortaya koymaktadır.

PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların empedans değerlerindeki artış, iletken polimerlerin yükseltgeyici özelliğinden dolayı zamanla metal yüzeyinde pasif tabakanın oluşumunu hızlandırması ile açıklanabilir. İletken polimerin elektroaktif ömrü tamamlandığında, empedans değerlerinde azalma izlendiği ve polimer içerisindeki gözeneklerin korozyon ürünleri ile dolmaya başlaması nedeniyle polimerin bariyer etkisinin ön plana çıktığı bilinmektedir. Polimerin redoks özeliğinin değişimine bağlı olarak kaplama altında pasif tabakanın oluşması-bozulması sürecinde R_{ct} değerlerinde düzensiz değişiklikler de izlenebilmektedir.

MnO₂, TiO₂ ve ZrO₂ katılı PNVnKz kaplı çelik elektrotların R_{ct} değerlerinin katkısız PNVnKz kaplı çelik elektrotunkinden daha büyük olması ise metal oksitler ile katkılanmış PNVnKz kaplamaların daha iyi koruma sağladıklarını belirtmektedir. Ayrıca 120 saat boyunca zamana bağlı izlenen PÇ/PNVnKz@MnO₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların R_{ct} değerlerinin ilk 24 saat içerisinde arttığı, daha sonra zamanla polimer filmin bozulması nedeniyle azaldığı; ancak PÇ/PNVnKz@TiO₂ elektrotun R_{ct} değerinin ise ilk 48 saat içerisinde arttığı, daha sonra azalmaya başladığı görülmektedir.

PNVnKz filmlerinin elektrokimyasal empedans verilerine göre yüzde koruma etkinlikleri, Eşitlik 5.4 kullanılarak hesaplanmış olup, bu eşitlikte verilen R_{ct} ve R_{ct}^0 değerleri, sırasıyla polimer ile kaplanmış ve kaplanmamış PÇ elektrotların yük transfer dirençlerini belirtmektedir. Buna durumda EIS verilerine göre metal oksit katkılı PNVnKz kaplamaların koruma etkinlikleri kendi aralarında karşılaştırıldıklarında, $PNVnKz@TiO_2 > PNVnKz@ZrO_2 > PNVnKz@MnO_2$ sıralamasını izledikleri görülmektedir. Bu sıralama metal oksit katkılı PNVnKz filmlerinin paslanmaz çeliği korozyondan koruma performanslarının her iki yönteme göre uyum içerisinde olduğunu ortaya koymaktadır.

$$\eta_{EIS}(\%) = [R_{ct} - R_{ct}^0 / R_{ct}] \times 100 \quad (5.4)$$

Çizelge 5.8. PÇ, PÇ/PNVnKz, PÇ/PNVnKz@MnO₂, PÇ/PNVnKz@TiO₂ ve PÇ/PNVnKz@ZrO₂ elektrotların 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen elektrokimyasal empedans spektrumlarından belirlenen yük transfer dirençleri

Elektrot	R _{ct} (ohm.cm ²)						η (%)
	0 sa	24 sa	48 sa	72 sa	96 sa	120 sa	0 sa
PÇ	279	310	339	358	378	406	—
PÇ/PNVnKz	2077	2582	3209	3067	2490	2358	86,56
PÇ/PNVnKz@MnO ₂	3342	4136	2610	2324	2028	1946	91,65
PÇ/PNVnKz@TiO ₂	24960	26560	27490	23020	15840	14580	98,88
PÇ/PNVnKz@ZrO ₂	4528	5759	5227	4389	4403	4335	93,84

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

N-vinil karbazol monomerin MnO₂, TiO₂ ve ZrO₂ metal oksitlerinin varlığında, tetrabütil amonyum perklorat destek elektroliti içeren susuz asetonitril çözeltisinde 304 paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde potansiyodinamik yöntem ile elektropolimerizasyonuyla PNVnKz@MnO₂, PNVnKz@TiO₂ ve PNVnKz@ZrO₂ kaplamaları elde edilmiştir.

ATR-FTIR ve SEM analizleri ile MnO₂, TiO₂ ve ZrO₂ metalik partiküllerinin polimer yapısına katıldıkları kanıtlanmıştır.

Katkılanmamış ve metal oksit katkılı PNVnKz kaplamaların 1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansları, açık devre potansiyelinin zamanla değişim eğrileri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. E_{ocp}-zaman eğrileri PNVnKz ile kaplanmış paslanmaz çelik elektrotların E_{ocp} değerlerinin daldırma süresinin tamamı boyunca, kaplanmamış paslanmaz çelik elektrotta göre çok daha pozitif olması nedeniyle PNVnKz iletken polimer kaplamaların yükseltgenmiş formda olduklarını ve çeliği pasif durumda tutarak anodik koruma etkisiyle korozyona karşı koruma sağlayabilme yeteneğine sahip olduklarını ortaya koymuştur. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçları, PNVnKz filmleri ile kaplı çelik elektrotların korozyon akım yoğunluklarının kaplanmamış çelik elektrotta göre daha düşük olduğunu ve PNVnKz filmlerinin çeliğin korozyon potansiyelini anodik potansiyele kaydırması nedeniyle bu kaplamaların paslanmaz çeliği 1 M H₂SO₄ ortamında korozyona karşı koruduklarını ve koruma etkisinin çeliğin anodik çözünme reaksiyonunun baskılanması ile gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarına göre hesaplanan metal oksit katkılı PNVnKz kaplı filmlerinin yüzde koruma etkinliklerinin PNVnKz@TiO₂ (%97,38) > PNVnKz@ZrO₂ (%92,77) > PNVnKz@MnO₂ (%86,90) sıralamasını izlediği saptanmıştır. Her üç metal oksit katkılı PNVnKz filminin elektrokimyasal empedans spektrumlarında daldırma süresinin başlangıcında artış gösterdiği, bu artışın MnO₂ ve ZrO₂ katkılı PNVnKz kaplı filmleri için ilk 24 saat içerisinde olduğu ancak TiO₂ katkılı PNVnKz kaplı filmi için ilk 48 saat içerisinde artış

gözlemlendiği, daha sonrasında ise tüm kaplamaların empedanslarının zamanla azalma eğilimine geçtikleri görülmüştür. Kaydedilen empedans spektrumları elektriksel eşdeğer devre modelleriyle analiz edilmiş olup, metal/çözelti ara yüzeyi önerilen eşdeğer devreler ile aydınlatılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektrumlarının analizinden elde edilen R_{ct} değerlerinden hesaplanan yüzde koruma etkinliklerinin $PNVnKz@TiO_2$ (%98,88) > $PNVnKz@ZrO_2$ (%93,84) > $PNVnKz@MnO_2$ (%91,65) sıralamasını izlediği saptanmıştır. Bu sıralama, metal oksit katkılı $PNVnKz$ filmlerinin potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarından elde edilen sıralama ile aynı olup, yüzde koruma etkinliği değerlerindeki küçük sapmalar uygulanan yöntemlerin farklı doğasından (polarize ve non-polarize) kaynaklanmaktadır.

$PNVnKz$ filmler MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 metal oksitleri ile katkılıandıklarında, korozyon performanslarının literatürde rapor edilene göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum paslanmaz çeliğin asidik ortamdaki korozyonunun önlenmesinde katkılanmamış $PNVnKz$ kaplamalara alternatif olabileceklerini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abaci, S., Nessark, B., Boukherroub, R., Lmimouni, K., 2011, Electrosynthesis and analysis of the electrochemical properties of a composite material: Polyaniline + titanium oxide, *Thin Solid Films*, 519, 3596-3602.
- Akgül, O., 2022, Ağır silah mühimmatlarına sıvı patlayıcı doldurma sisteminin 304L paslanmaz çelik alaşımı ile kaynaklı tasarımının yapılarak bağlantının mekanik ve korozyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 90 s.
- Aksun, E., 2014, Poli(*N*-metilpirol)’ün sodyum dodesilsülfat varlığında paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve korozyon korunma performansının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s.
- Aran, A., Temel, M.A., 2003 Paslanmaz çelik yassı mamuller, Sarıtaş Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul, 165.
- Aravindan, N., Sangaranarayanan, M.V., 2016, Influence of solvent composition on the anti-corrosion performance of copper-polypyrrole (Cu-PPy) coated 304 stainless steel. *Prog. Org. Coat.*, 95, 38–45. doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.02.008.
- Ateş, M., 2010, A comparative study of redox parameters and electrochemical impedance spectroscopy of polycarbazole derivatives on carbon fiber microelectrode. *Fiber. Polym.*, 11, 1094-1100, doi: 10.1007/s12221-010-1094-5.
- Ateş, M., 2015, Comparison of corrosion protection of chemically and electrochemically synthesized poly(*N*-vinylcarbazole) and its nanocomposites on stainless steel, *J Solid Electrochem*, 19, 533-541, doi: 10.1007/s1008-014-2631-8.
- Ateş, M., 2017, Synthesis of poly(methylcarbazole) and its nanoclay and nanozinc composites and corrosion protection performances on stainless steel type 304. *Sci. Eng. Compos. Mater.*, 24, 825–832. doi: 10.1515/secm-2015-0022.
- Ateş, M., Dolapdere, A., 2015, Electrochemical polymerization of thiophene and Poly(3-hexyl)thiophene, nanocomposites with TiO₂, and corrosion protection behaviors, *polymer-plastics Technology and Engineering*, 54:17, 1780-1786, doi: 10.1080/03602559.2015.1036450.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ateş, A., Kalender, O., 2015, Comparison of anticorrosion behavior of polyaniline and poly(3,4-methylenedioxyaniline) and their titanium dioxide nanocomposites, *High Performance Polymers*, 27(6) 685–693, doi: 10.1177/0954008314557050.
- Ateş, M., Özyılmaz, A.T., 2015, The application of polycarbazole, polycarbazole/nanoclay and polycarbazole/Zn-nanoparticles as a corrosion inhibition for SS304 in saltwater, *Prog. Org. Coat.*, 84, 50-58.
- Ateş, M., Topkaya, E., 2014, Nanocomposite film formations of polyaniline via TiO₂, Ag and Zn, and their corrosion protection properties, *Progress in Organic Coatings*, 82, 33-40.
- Balcı, B., 2008, AISI 304 östenitik paslanmaz çelik malzemenin işlenmesinde yüzey pürüzlülüğünün incelenmesi, *Bilim Uzmanlığı Tezi*, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 67 s.
- Bazzaoui, M., Martins, J. I., Bazzaoui, E.A., Albourine, A., Martins, L., 2014, Corrosion protection of stainless steel plates in fuel cells environment by conducting polymers, *Mater. Corros. Werkst. Korros.*, 65, 67-75, doi: 10.1002/maco.201206502.
- Carragher, U., Breslin, C.B., 2018, Polypyrrole doped with dodecylbenzene sulfonate as a protective coating for copper, *Electrochim. Acta.*, 291, 362–372. doi: 10.1016/j.electacta.2018.08.155.
- Chaudhari, S., Patil, P.P., 2010, Inhibition of steel corrosion by electrosynthesized poly(o-anisidine)-dodecylbenzenesulfonate coatings, *Electrochim. Acta.*, 55, 6715–6723. doi: 10.1016/j.electacta.2010.05.099.
- Cınıklı, K., 2010, Paslanmaz çelik üzerine pirol-bitiyofen kopolimer ve polipirol, polibitiyofen homopolimerlerinin sulu ortamda elektrosentezi, korozyon performansı ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 90 s.
- Çakmakçı, İ., 2010, Bakır üzerinde pirol ve N-metil pirolün kopolimeri ile çift kaplamalarının sentezi ve korozyon performanslarının araştırılması, *Yüksek Lisans tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Çolak, F., 2016, Çinko, çinko-demir ve çinko-demir-kobalt kaplanmış karbon çeliğin korozyon direncinin iki farklı ortamda sentezlenen poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer filmler ile geliştirilmesi, Yüksek Lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s.
- Demirel, S., Bozkurt, B., 2022, Coating of PANI/SnO₂, PANI/ZnO polymeric nanocomposite on 304 L stainless steel by galvanostatic method and investigation of corrosion behavior, Prot. Met, Phys. Chem. Surf., 58, 53-64.
- Demirel, S., Savcak, N., 2022, Corrosion Behavior of 304 L Steel Coated with PVB/PAN-Nano Metal Oxide (TiO₂, ZnO), Prot. Met, Phys. Chem. Surf., 58, 592-602.
- Duran, B., 2010, *N*-süstitüe anilin ve *N*-süstitüe pirollerin bakır üzerinde elektropolimerizasyonları ve antikorozyon özelliklerinin araştırılması, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 271 s.
- Duran, B., 2022, Potentiodynamic synthesis of poly(-vinyl carbazole) films on stainless steel to enhance corrosion resistance in sulfuric acid solution, Polymer-Plastics Technology and Materials, doi: 10.1080/25740881.2022.2084413.
- Duran, B., Çakmakçı, İ., Bereket, G., 2013, Role of supporting electrolyte on the corrosion performance of poly(carbazole) films deposited on stainless steel, Corrosion Science 77, 194–201.
- Duran, B., Ünver, Ç.İ., Bereket, G., 2017, Inhibition of steel corrosion by potentiodynamic deposition of poly(*N*-methyl carbazole), J Adhes Sci Technol., 31(13), 1467–1479.
- Duran, B., Şimşek, E., 2022a, Effect of zirconia reinforcement on the corrosion performance of poly(*N*-vinyl carbazole) films, 5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2022), s. 1024.
- Duran, B., Şimşek, E., 2022b, Poly(*N*-vinyl carbazole)-TiO₂ composite coating for protection of steel, Journal of Adhesion Science and Technology, In press.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Düdükcü, M., Udum, Y.A., Ergün, Y., Köleli, F., 2008, Electrodeposition of poly(4-methyl carbazole-3-carboxylic acid) on steel surfaces and corrosion protection of steel, J. Appl. Polym. Sci., 111, 1496–1500.
- Doğruyol, Z., 2019, Poli(*N*-metilanilin)’in sülfürik asit içeren monomer çözeltisinden paslanmaz çelik yüzeyine elektro sentezi, karakterizasyonu ve korozyon davranışının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 57 s.
- Döşlü, S.T., Yıldız, R., Dehri, İ., 2018, Poli(indole-ko-metil akrilat) kaplanmış paslanmaz çeliğin elektrokimyasal davranışı, 15. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Korozyon Derneği, s. 99.
- Elangovan, N., Pugalmani, S., Srinivasan, A., Rajendiran, N., Rajendran, N., 2018, Synthesis and anticorrosive properties of novel PVK-ZrO₂ nano composite coatings on steel-substrate, E-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 16, 5-13.
- Frau, A.F., Pernites, R. B., Advincula, R.C., 2010, A conjugated polymer network approach to anticorrosion coatings: Poly(vinylcarbazole) electrodeposition, Ind. Eng. Chem. Res. 49, 9789-9797, doi: 10.1021/ie100813t.
- Gamry, 2005, Application Notes, Electrochemical impedance spectroscopy primer, 30p.
- Gerengi, H., 2008, Tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinç-MM55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotriazol’un inhibitör etkisinin araştırılması, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 176 s.
- Gonzalez, M.B., Saidman, S.B., 2011, Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention, Corros. Sci., 53, 276–282. doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.021.
- Gopi, D., Govindaraju, K. M., Kavitha, L., Basha, K. A., 2011, Synthesis characterization and corrosion protection properties of poly(*N*-vinyl carbazole-co-glycidyl methacrylate) coatings on low nickel stainless steel, Prog. Org. Coat., 71, 11-18.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Govindaraju, K.M., Prakash, V.C.A., 2015, Synthesis of zinc modified poly(aniline-co-pyrrole) coatings and its anti-corrosive performance on low nickel stainless steel, Colloid Surface A., 465, 11-19.
- Gupta, B., Singh, A. K., Prakash, R., 2010, Electrolyte effects on various properties of polycarbazole, Thin Solid Films, 519, 1016-1019, doi: 10.1016/j.tsf.2010.08.034.
- Hür, E., 2005, Polianilin ile türevlerinin paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve anti-korozif özellikleri, Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 133 s.
- Kahraman, N., Gülenç, B., Akça, H., 2002, Ark kaynak yönetimi ile birleştirilen östenitik paslanmaz çelik ile düşük karbonlu çeliğin mekanik özelliklerinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Derneği, 17,2, 75-82.
- Kalaoğlu, F., Karataş, H., Ünlü, B., Soybilge, P., Demir, E., 2007, Elektriksel iletken malzemeler, İstanbul Teknik Üniversitesi Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, İstanbul.
- Karaönder, A., 2013, Karbazol içeren kinoksalin köprülü yeni bir işlenebilir elektrokromik polimer sentezi, Yüksek Lisans tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Kaya, N., 2010, AISI 304 paslanmaz çelik ile genel yapı çeliğinin sürtünme kaynak kabiliyetinin araştırılması, Yüksek Lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 139 s.
- Kaya, Y., 2014, Patlamalı kaynak yöntemi ile üretilen grade a gemi sacı-paslanmaz çelik kompozitlerinin mikroyapı, mekanik ve korozyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 215 s.
- Kılıç, G., 2015, Diklorometan çözelti ortamında polianilin/polikarbazol kopolimerinin elektrokimyasal sentezi ve elektroanaliz için kullanılması, Yüksek Lisans tezi, Recep Tayyip Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 109 s.
- Koyuncu, S., Gültekin, B., Zafer, C., Bilgili, H., Can, M., Demic, S., Kaya, I., İçli, S., 2009, Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism, Electrochim. Acta., 54, 5694–5702. doi: 10.1016/j.electacta.2009.05.014.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Kuo, T. H., Weng, C.J., Chen, C.L., Chen, Y.L., Chang, C.H., Yeh, J.M., 2012, Electrochemical investigations on the corrosion protection effect of poly(vinyl carbazole)-silica hybrid sol-gel, *Materials. Polym. Compos.*, 33, 275–281. doi: 10.1002/pc.21257.
- Macit, H., Şen, S., Saçak, M., 2004, Electrochemical synthesis and characterization of polycarbazole, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 894-898, doi: 10.1002/app.21532.
- Mahmoudian, M.R., Basirun, W.J., Alias, Y., 2011, Synthesis and characterization of poly(*N*-methylpyrrole)/TiO₂ composites on steel, *Applied Surface Science*, 257, 3702-3708.
- Mollahosseini, A., Noroozian, E., 2009, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution, *Synth. Met.*, 159, 1247–1254. doi: 10.1016/j.synthmet.2009.02.015.
- Mathew, A.M., Predeep, P., 2012, Styrene butadiene co-polymer based conducting polymer composite as an effective corrosion protective coating, *Prog. Org. Coat.*, 74, 14-18.
- Narin, A.M., 2008, Türkiye’de AOD konverteri ile paslanmaz çelik üretiminde proses parametrelerinin malzeme özelliklerine etkisi, Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.
- Ocon, P., Cristobal, A.B., Herrasti, P., Fatas, E., 2005, Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel, *Corros. Sci.*, 47, 649–662, doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.005.
- Palmanak, E., 2009, 6-amino-m-kresol polimerinin bakır ve paslanmaz çelik üzerine sentezi ve korozyon performanslarının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 79 s.
- Özyilmaz, A.T., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004, Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance, *Appl. Surf. Sci.*, 236, 292–305, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.05.001.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Pekmez, N.O., Cinkilli, K., Zeybek, B., 2014, The electrochemical copolymerization of pyrrole and bithiophene on stainless steel in the presence of SDS in aqueous medium and its anti corrosive performance, *Prog Org Coat.*, 77(8), 1277–1287.
- Ren, Y.J., Zeng, C.L., 2008, Effect of conducting composite polypyrrole/polyaniline coatings on the corrosion resistance of type 304 stainless steel for bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 182(2), 524-530, doi: 10.1016/j.jpowsour. 2008.04.056.
- Sabouri, M., Shahrabi, T., Farid, H.R., 2009, Polypyrrole and polypyrrole-tungstate electropoly merization coatings on carbon steel and evaluating their corrosion protection performance via electrochemical impedance spectroscopy, *Prog Org Coat.*, 64(4), 429–434.
- Saraç, A.S., Ateş, M., Parlak, E.A., 2006, Electrolyte and solvent effects of electrocoated polycarbazole thin films on carbon fiber microelectrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 36, 889–898, doi: 10.1007/s10800-006-9145-8.
- Sarıaslan, H., 2016, Yumuşak çelik üzerine 3-aminofenilboronik asit ve pirol'ün elektrokimyasal kopolimerizasyonu ve onun korozyon performansı, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Silverman, D.C., 1984, Rotating cylinder electrode for velocity sensitivity testing, corrosion, Volume 40, p. 220-225.
- Sofuoğlu, E., 2001, Azot içeren bazı heterosiklik maddelerin demirin asitli ortamda korozyonuna inhibitör etkilerinin kuantum kimyasal incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimlerinin Enstitüsü, 71 s.
- Stoye, D. and Freitag, W., 1998, *Paints, Coatings and Solvents*, Wiley-VCH.
- Sürmelioğlu, Ç., Özyılmaz, T.A., Filazi, İ., Çelik, C., 2018, Organik madde varlığında sentezlenen poli(*N*-etil anilin) kaplamanın korozyon performansı, 15. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Korozyon Derneği, s. 237.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Şimşek ve Duran, 2022, Electrochemical synthesis, characterization and anticorrosive properties of MnO₂ doped poly(*N*-vinyl carbazole) films on steel, International Congress of Engineering and Natural Sciences (ICENSS ANKARA), s. 140.
- Şenyüz, G., 2008, 304 kalite paslanmaz çelik ve galvaniz sacların biçimlendirme kabiliyetlerinin çeşitli yönleri ile incelenerek karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 281 s.
- Thomas, N.L., 1991, The barrier properties of paint coatings, Progress in Organic Coatings, 19, 101-121.
- Turhan, M.C., Weiser, M., Killian, M.S., Leitner, B., Virtanen, S., 2011, Electrochemical polymerization and characterization of polypyrrole on Mg-Al alloy (AZ91D), Synth. Met., 161, 360–364, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.11.048.
- Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004, Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance, Applied Surface Science, 239, 398-409.
- Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M. 2006a, The use of polyindole for prevention of copper corrosion, Surf. Coat. Technol., 200, 4802-4809.
- Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2006b, The corrosion behaviour of polypyrrole coating synthesized in phenylphosphonic acid solution, Appl. Surf. Sci., 252, 2311–2318, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.04.004.
- Uzun, G., Duran, B., Hür, E., 2022, Polikarbazol ve ZnO katkılı polikarbazolün paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve korozyon performanslarının araştırılması, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 34, 446-452, doi: 10.31590/ejosat.1082731.
- Üneri, S., 1979, Elektrokimya, Cilt 2, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 170 s.
- Üneri, S., 1998, Korozyon ve önlenmesi, Korozyon Derneği Yayınları, 413 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ünver, Ç.İ., Bereket, G., Duran, B., 2018, Corrosion protection of stainless steel by poly(carbazole-co-pyrrole) films deposited on TiO₂ sol-gel film, Polym-Plast Technol Eng., 57,3 242-250.
- Yano, J., Nakatani, K., Harima, Y., 2007, Bilayer polymer coating containing a polyaniline for corrosion protection of iron, Mater Lett., 61(7):1500–1503.
- Zeybek, B., Aksun, E., Üğge, A., 2015, Investigation of corrosion protection performance of poly(*N*-methylpyrrole)-dodecylsulfate/multi-walled carbon nanotubes composite coatings on the stainless steel, Mater Chem Phys., 163, 11-23.
- Zhang, B., Hu, X.W., Wang, M.Q., Xiao, H.P., Gong, X., Yang, W., Cao, Y., 2012, Highly efficient polymer solar cells based on poly(carbazole-alt-thiophene- benzofurazan), New J. Chem, 36, 2042–2047. doi: 10.1039/c2nj40309a.
- Zor, S., Ilmieva, N., 2018, Corrosion Behavior of PANI/Epoxy/Nano SnO₂ Polymeric Nanocomposite Coated Stainless Steel in 3.5 wt% NaCl, Society of Plastics Engineers, Polymer Composites, doi: 10.1002/pc.24729.