



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYONİK LİKİT ORTAMINDA ELEKTROKİMYASAL OLARAK
ELDE EDİLEN POLİTİYOFEN KAPLAMALARIN KOROZYON
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Sıla Melahat YILMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülten ATUN

Haziran, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 7.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Fiziksel Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Prof. Dr. Gülten ATUN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Saadet Kevser
PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mehmet
MAHRAMANLIOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 20538 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Elektrokimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Çalışma konumu yüksek lisans tezi olarak öneren ve çalışmam süresince engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her şeyden önemlisi manevi desteği ve ilgiyle her zaman cesaretlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülten ATUN'a en içten saygı ve şükranlarımı sunmayı büyük bir borç bilirim.

Tez sürecim boyunca bilgi ve yardımlarını eksik etmeyen Arş. Gör. Dr. Elif TÜRKER ACAR' a ve Arş. Gör. Dr. Sinem ORTABOY' a teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve yardım paylaşımı ile yanımda olan arkadaşım Arş. Gör. Sibel Aydoğan' a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sabırlı, anlayışlı ve fedakar babam Mehmet Hakverdi ALP, annem Ülya ALP ve kardeşim Rasim Eyüp ALP'e teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Sevgili eşim İlyas YILMAZ'a sabır, sevgi ve anlayışından dolayı teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca desteğini ve sevgisini hissettiğim burada adını sayamadığım tüm öğretmenlerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran 2017

Sıla Melahat YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. KOROZYON İLE İLGİLİ BİLGİLER	4
2.1.1. Korozyonun Tanımı	4
2.1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri.....	6
2.1.2.1. Metalik kaplama	6
2.1.2.2. Metalik Olmayan Kaplama.....	7
2.1.2.3. Korozyonu Önleyici Maddeler Ekleme.....	7
2.1.2.4. Katodik Koruma.....	7
2.1.3. Metal Yüzeyinde Korozyon ile İlgili Bilgiler	7
2.2. İLETKEN POLİMERLER	10
2.2.1. İletken Polimer ile İlgili Bilgiler	10
2.2.2. Tiyofen Özellikleri ve Kullanım Alanları	14
2.2.2.1. Politiyofen Polimerizasyonu.....	15
2.2.2.2. Politiyofen Kaplamaların Kullanım Alanları.....	16
2.3. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	17
2.3.1. Elektroanalitik Yöntemler	17
2.3.1.1. Voltametik Yöntemler	17
2.3.2. Korozyon Hızını Belirlemek İçin Polarizasyon Teknikleri	18
2.3.2.1. Akım-Potansiyel (Tafel) Yöntemi.....	18

2.3.2.2.	<i>Elektrokimyasal Empedans Spokroskopisi Yöntemi (EIS)</i>	21
2.3.3.	Kızılötesi (IR) Spektroskopisi.....	23
2.4.	ELEKTROKİMYASAL POLİTİYOFEN KAPLAMALAR VE KOROZYON DAVRANIŞLARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	23
3.	MALZEME VE YÖNTEM	27
3.1.	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER	27
3.1.1.	Kimyasal Maddeler	27
3.1.1.1.	<i>Tiyofen (Merck)</i>	27
3.1.1.2.	<i>1-Butil-2,3-dimetilimidazolyom hekzaflorafosfat(1-B-2,3DEIM-6-FP)(oi-li-tec)</i>	27
3.1.1.3.	<i>Asetonitril (Merck)</i>	27
3.1.1.4.	<i>Sülfürik Asit (Merck)</i>	27
3.1.1.5.	<i>Etanol (Merck)</i>	27
3.1.1.6.	<i>Aseton(Merck)</i>	27
3.1.2.	Çözeltiler	28
3.1.2.1.	<i>İyonik Likid Çözeltisinin Hazırlanması</i>	28
3.1.3.	KULLANILAN CİHAZLAR.....	28
3.2.	YÖNTEM	28
3.2.1.	Elektrotların Hazırlanması	29
3.2.1.1.	<i>Çalışma Elektrodu</i>	29
3.2.1.2.	<i>Karşıtlı Elektrod</i>	29
3.2.1.3.	<i>Referans Elektrod</i>	29
3.3.	DENEYSEL KISIM	29
3.3.1.	Elektrokimyasal Deneyler.....	29
3.3.1.1.	<i>304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin Çevrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyonu</i>	29
3.3.1.2.	<i>304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin İyonik Likid Ortamında Elektrokimyasal Yöntemle Politiyofen ile Kaplanması</i>	31
3.3.1.3.	<i>Politiyofen Kaplamaların Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi</i>	32
3.3.1.4.	<i>Politiyofen Kaplamaların AC İmpedans Tekniği İle İncelenmesi</i>	32
4.	BULGULAR	33
4.1.	ELEKTROKİMYASAL DENEYLER.....	33
4.1.1.	304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin Çevrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyonu ile İlgili Bulgular	33
4.1.1.1.	<i>Konsantrasyon Optimizasyonu Bulguları</i>	33

4.1.1.2.	<i>Tarama Hızı Optimizasyonu ile İlgili Bulgular</i>	35
4.1.1.3.	<i>Çevrim Sayısı Optimizasyonu ile İlgili Bulgular</i>	40
4.1.1.4.	<i>Voltaj Aralığı Optimizasyonu ile İlgili Bulgular</i>	46
4.1.2.	304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin İyonik Likid Ortamında Elektrokimyasal Yöntemle Politiyofen ile Kaplanması ile İlgili Bulgular	49
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	52
5.1.	KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNİN AKIM-POTANSİYEL (TAFEL) YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ	52
5.1.1.	Optizasyon Çalışmalarına Ait Potansiy-Dinamik Çalışmalar	52
5.1.1.1.	<i>PTH kaplamaların koruyucu etkisine çevrim sayısı etkisi</i>	52
5.1.1.2.	<i>PTHKaplamaların Koruyucu Etkisine Tarama Hızı Etkisi</i>	53
5.1.1.3.	<i>PTH kaplamaların koruyucu etkisine voltaj aralığı etkisi</i>	54
5.2.	KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNİN EIS YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ	55
5.2.1.	Optizasyon Çalışmalarına Ait Potansiy-Dinamik Çalışmalar	55
5.2.1.1.	<i>PTH kaplamaların koruyucu etkisine çevrim sayısı etkisi</i>	57
5.2.1.2.	<i>PTH Kaplamaların Koruyucu Etkisine Tarama Hızı Etkisi</i>	60
5.2.1.3.	<i>PTH kaplamaların koruyucu etkisine voltaj aralığı etkisi</i>	62
5.3.	KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN AKIM-POTANSİYEL (TAFEL) YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ	64
5.3.1.	304-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine 1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi	64
5.3.2.	430-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine 1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi	65
5.3.3.	304-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine %3,5 NaCl Korozi Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi	67
5.3.4.	430-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine %3,5 NaCl Korozi Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi	69
5.4.	KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN EIS YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ	71
5.4.1.	304- CSBB Kaplamaların 1 M H ₂ SO ₄ Çözelti Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiy-Dinamik Çalışmalar	73
5.4.2.	430-CSBB Kaplamaların 1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiy-Dinamik Çalışmalar	75
5.4.3.	304-CSBB Kaplamaların %3,5 NaCl Korozi Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiy-Dinamik Çalışmalar	77

5.4.4. 430-CSBB Kaplamaların %3,5 NaCl Koroziif Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiyo-Dinamik Çalışmalar.....	79
5.5. POLİTİYOFEN FİMLERİN FTIR SONUÇLARI	81
5.6. SONUÇLAR.....	82
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	89



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Tiyofenin Kimyasal Yapısı	14
Şekil 2.2: Politiyofen Sentezinin Reaksiyon Mekanizması.....	15
Şekil 2.3: Metalin (M) Havasız Asit Çözeltisinde Polarizasyon Davranışı.....	19
Şekil 2.4: Tafel sabitlerinin tahmini için Tafel eğrisi.....	19
Şekil 2.5: Lineer Polarizasyon Eğrisi	20
Şekil 2.6: Örnek Eşdeğer Devre	21
Şekil 2.7: Şematik diyagram.....	22
Şekil 4.1: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 0,1 M konsantrasyonlu TY de 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	33
Şekil 4.2: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 1 M konsantrasyonlu TY de 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	34
Şekil 4.3: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 1,5 M konsantrasyonlu TY de 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	35
Şekil 4.4: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 1,5 M konsantrasyonlu TY de 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	36
Şekil 4.5: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 100mV/s tarama hızında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	37
Şekil 4.6: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 200mV/s tarama hızında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	38
Şekil 4.7: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 50mV/s tarama hızında 430- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	38
Şekil 4.8: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 100mV/s tarama hızında 430-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	39
Şekil 4.9: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 200mV/s tarama hızında 430-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri	40

Şekil 4.10: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 5 çevrim sayısı ile 304- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	41
Şekil 4.11: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 10 çevrim sayısı ile 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV	42
Şekil 4.12: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 15 çevrim sayısı ile 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV	43
Şekil 4.13: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 5 çevrim sayısı ile 430- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV	44
Şekil 4.14: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 10 çevrim sayısı ile 430-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	45
Şekil 4.15: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 10 çevrim sayısı ile 430-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	46
Şekil 4.16: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 0,3 V-+1,7 V voltaj aralığında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	47
Şekil 4.17: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	47
Şekil 4.18: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) -0,3 V-+1,7 V voltaj aralığında 430- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	48
Şekil 4.19: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b)-0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri.....	49
Şekil 4.20: a) 304-BSS Şartlandırma CV b) 304-CBSS elektropolimerizasyon CV	50
Şekil 4.21: a) 430-BSS Şartlandırma CV b) 430-CBSS elektropolimerizasyon CV	51
Şekil 5.1: a) 5,10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Tafel eğrileri b) 5,10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Tafel eğrileri	53
Şekil 5.2: a) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Tafel eğrileri b) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Tafel eğrileri	54
Şekil 5.3: a) -0,5 V- +1,8 V ve -0,3 V- +1,7 V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Tafel eğrileri b) -0,5 V- +1,8 V ve -0,3 V- +1,7 V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Tafel eğrileri	55
Şekil 5.4: a) Kaplamasız 304- paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquist eğrisi b) Kaplamasız 304- paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrisi	56

Şekil 5.5: a) Kaplamasız 430- paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquist eğrisi b) Kaplamasız 430- paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrisi	57
Şekil 5.6: a) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquit eğrileri b) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrileri	58
Şekil 5.7: a) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquit eğrileri b) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrileri	59
Şekil 5.8: a) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquist eğrileri b) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrileri.....	60
Şekil 5.9: a) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquist eğrileri b) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrileri.....	61
Şekil 5.10: a) -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquist eğrileri b) -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrileri	62
Şekil 5.11: a) -0,5V-+1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 430 paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Nyquist eğrileri b) -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ içindeki Bode eğrileri.....	63
Şekil 5.12: 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 304-SS çelik örneklerinin 1-1080 saat arasındaki Tafel eğrileri	65
Şekil 5.13: 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-168 saat arasındaki Tafel eğrileri	67
Şekil 5.14: %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 340-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Tafel eğrileri	69
Şekil 5.15: %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Tafel eğrileri	71
Şekil 5.16: 304-CBSS ve 430-CBSS için uyarlanan eşdeğer devre modeli.....	71
Şekil 5.17: Eşdeğer Devre Modeline Uyarlanan 1 M H ₂ SO ₄ İçindeki 304-CBSS Nyquist Eğrisi	72
Şekil 5.18: a) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 340-SS çelik örneklerinin 1-1080 saat arasındaki Nyquist	

eğrileri b) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 340-SS çelik örneklerinin 1-1080 saat arasındaki Bode eğrileri	75
Şekil 5.19: a) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-168saat arasındaki Nyquist eğrileri b) 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-168 saat arasındaki Bode eğrileri	77
Şekil 5.20: a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 340-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Nyquist eğrileri b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 340-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Bode eğrileri	78
Şekil 5.21: a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Nyquist eğrileri b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Bode eğrileri	80
Şekil 5.22: a) 304-SS üzerinde Politiyofen Kaplamanın FTIR b) 430-SS üzerinde Politiyofen Kaplamanın FTIR	81

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Tiyofenin Özellikleri.....	15
Tablo 5.1: 304-CBSS Kaplamalı çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 1-1080 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri	64
Tablo 5.2: 430-CBSS Kaplamalı çeliğin 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 1-168 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri	66
Tablo 5.3: 304-CBSS Kaplamalı çeliğin %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri	67
Tablo 5.4: 430-CBSS Kaplamalı çeliğin %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri	69
Tablo 5.5: 304-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 1-1080 saatleri arasındaki Empedans parametreleri.....	73
Tablo 5.6: 430-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan 1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içinde 1-168 saatleri arasındaki Empedans değerleri.....	75
Tablo 5.7: 304-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki Empedans değerleri	77
Tablo 5.8: 430-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki Empedans değerleri	79

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
M	: Molar Konsantrasyon
V	: Volt
mV	: Milivolt
A	: Amper
I	: Akım Yoğunluğu
E	: Potansiyel
s	: Saniye

Kısaltmalar	Açıklama
Th	: Tiyofen
PTh	: Politiyofen
PPy	: Polipirol
PANI	: Polianilin
EDOT	: 3,4- etilendioksitiyofen
ACN	: Asetonitril
ITO	: İndium Kalay Oksit
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
CV	: Çevrimsel Voltametri
LSV	: Lineer Taramalı Voltametri
İL	: İyonik Likid

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYONİK LİKİT ORTAMINDA ELEKTROKİMYASAL OLARAK ELDE EDİLEN POLİTİYOFEN KAPLAMALARIN KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Sıla Melahat YILMAZ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr.Gülten ATUN

İletken polimerler redoks kademelerine bağlı olarak çok farklı özellikler gösterebilen ilginç materyallerdir. Çevrimsel voltametri bu redoks kademelerinin incelenmesi için en uygun yöntemdir. Bu tezde tiyofenin oksidatif elektrokimyasal polimerizasyonu ardışık çevrimsel voltamogrametri yöntemi ile elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Ardışık çevrimlerle akım şiddetinde tedrici artışların olması elektrodun yüzeyinde polimer filmlerin oluştuğunun göstergesidir. Ardışık çevrimlerle oksidasyon pik potansiyelinin tedricen arttığı, redüksiyon pik potansiyelinin ise azaldığı gözlenmiştir. Ardışık CV lerdeki daha yüksek pik akımları 304 çeliği üzerinde 430 unkinden daha iyi PTh kaplamalar elde edildiğini göstermiştir.

Politiyofen (PTh) paslanmaz çelik yüzeyinde destek elektrolit olarak iyonik likit varlığında asetonitril çözücü ortamında sentezlenmiştir. Çalışma elektrodu olarak 304 ve 430 kodlu paslanmaz çeliklerin kullanıldığı geleneksel üç elektrot sisteminde devre Ag/AgCl referans ve platin tel yardımcı elektrot ile tamamlanmıştır. Tiyofen elektropolimerizasyonunda iyonik likit olarak 1- butil-2,3-dimetil imidazolyum hekzaflorofosfat [BDMIM]PF₆ kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon koşulları

monomer konsantrasyonu, potansiyel aralığı, tarama hızı ve çevrim sayısı yönünden optimize edilmiştir.

Korozyona karşı korunmada en iyi polimer kaplama 1 M H₂SO₄ ortamında elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile akım-potansiyel (Tafel) yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Politiyofen kaplamalı paslanmaz çeliklerin korozyon dayanıklılığı 1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamında süreye bağlı olarak Nyquist ve Bode grafikleri ve Tafel polarizasyon eğrileri kaydedilerek incelenmiştir.

304 ve 430 paslanmaz çelikler üzerinde elde edilmiş olan kaplamalar farklı korozyondan koruma etkinliği göstermiştir. 304 çeliğinin daha yüksek koruma gücü 304 çeliği yüzeyinde elektropolimerizasyonla daha iyi PTh kaplamaların oluşumu ile ilişkilendirilmiştir.

Haziran 2017, 107 sayfa.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Paslanmaz Çelik, Politiyofen, Çevrimsel Voltametri, EIS.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIORS OF ELECTROCHEMICALLY OBTAINED POLYTHIOPHENE COATINGS IN IONIC LIQUID MEDIUM

Sıla Melahat YILMAZ

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr.Gülten ATUN

Conducting polymers are an interesting class of materials that are able to exhibit very different properties depending on their redox states. Cyclic voltametry is the most appropriate method for examining redox grades. In this thesis, oxidative electrochemical polymerization of thiophene was carried out electrochemically by sequential cyclic voltametry. Upon sequential cycles, there are gradual increases in the current intensity, which indicate that the films are formed on the surface of the electrode. It has been observed that the oxidation peak potential gradually increases with consecutive cycles and also the reduction peak potential decreases. The higher peak currents on the consecutive CVs indicated that better PTh coatings were obtained on 304 steel than that of 430 steel.

Polythiophen (PTh) was synthesized on the stainless steel surface in the presence of ionic liquid as supporting electrolyte in the acetonitrile solvent medium. The circuit was completed with a Ag/AgCl reference and Pt wire an auxiliary electrode in a conventional three electrode system containing 304 or 430 stainless steel as working electrode.

1-butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate [BDMIM]PF₆ was used as the ionic liquid in the thiophen electropolymerization. Electropolymerization conditions were optimized for monomer concentration, potential range, scan rate and number of cycles.

The best polymer coating to protect against corrosion was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique and potentiodynamic (Tafel) method in 1 M H₂SO₄ medium. Corrosion resistance of polythiophene coated stainless steels was investigated by recording Nyquist and Bode plots and Tafel polarization curves in 1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl medium depending on time.

The coatings obtained on the 304 and 430 stainless steel showed different corrosion protection efficiencies. The higher protection efficiency of the 304 steel was correlated to formation of the better PTh coatings on the 304 surface with electro-polymerization.

June 2017, 107 pages.

Keywords: Corrosion, Stainless Steel, Polythiophen, Cyclic Voltametry, EIS Method.

1. GİRİŞ

1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ

Polimerler hafif oluşları ve kolay işlenebilirlikleri dolayısı günlük kullanımdaki malzemelerden roketlere kadar birçok uygulama alanında metallerin yerini almıştır. Geleneksel olarak polimerler elektriksel açıdan yalıtkandır ve uygulamaların çoğu bu özelliklerine dayanır.

Bununla birlikte son yıllarda araştırmacılar polimer iskeletine uzanan bir konjugasyona sahip olan bazı tür polimerlerin yarı iletken davranışına sahip olduğunu göstermişlerdir. Doping keşfi bu tür konjuge polimerlerin iletkenliğinde (bakırın 10^6 S/cm lik iletkenliği ile kıyaslanabilecek) 10^5 S/cm e kadar muazzam bir artışa neden olmuştur (Ramakrishnan, 1997). Polietilen, polipropilen gibi geleneksel polimerler σ bağlarından oluşur ve belli bir atomun etrafında lokalize olmuş olan yük hareketli değildir. Polimerlerde π konjugasyonunun uzantısının varlığı polimer iskeleti üzerinde yükün hareketine yol açarak elektriksel iletkenliğe neden olur. En basit moleküler örgüye sahip iletken polimer poliasetilendir. Fakat kolay işlenemeyişi yüzünden teknolojiye en çok kullanılanlar: polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve polivinilen (PPV) ler olmak üzere 4 sınıfa ayrılır.

İletken polimerler ister kimyasal ister elektrokimyasal yolla elde edilsin koruyucu birincil kaplamalar olarak kullanılabilir. İletken polimeri sentezlemek için her bir metal için özel koşullar gereklidir. Oksidasyon derecesine bağlı olarak bu polimerler iletken ya da yalıtkan olabilir. Yalıtkan polimerler bir difüzyon bariyeri oluştururken iletken polimerler metalik substratla değiş-tokuş olan elektronlar tarafından aktif koruma sağlar. Koruma metalin oksidasyon veya pasivasyonu tarafından korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırarak ve oksijenin redüksiyon reaksiyonunu modifiye ederek güçlendirilir (Herasti ve diğ. 2003).

Bu maddelerin buhar basınçları önemsenmeyecek kadar olduğu için reaksiyon esnasında uçucu organik bileşen yaymazlar. Bu özelliklerinden dolayı organik çözücüler yerine tercih edilirler. İyonik likitlerin kullanıldığı her reaksiyon “yeşil kimya” olarak adlandırılmaktadır.

Pang ve diğ. (2006), (2007a), Lu ve diğ. (2013) politiyofen türevlerini [BMIM]PF₆ iyonik likiti içinde Pt elektrot yüzeyinde çevrimsel voltametri (ÇV) yöntemi ile kaplamışlardır. Lai ve diğ. 2014 Pt ve ITO elektrotlar yüzeyinde 0.1M Bu₄NClO₄ destek elektroliti içinde kaplama yapmışlardır.

Pang ve diğ. (2008), Poröz TiO₂ film yüzeyinde, Pang ve diğ. (2007b), ITO üzerinde [BMIM]PF₆ ortamında, Kaya ve Aydın, (2012), Aydın ve diğ. (2013) ve Wu ve diğ. (2014) organik çözücülerde 0.1M LiClO₄ destek elektrolitinde İTO yüzeyinde politiyofen kaplamalar yapmışlardır.

Naudin ve diğ. (2002) DEMITFSI ve EDMITFSI, Ahmad ve diğ. 2007 (EMIPFSI) Dong, ve diğ. 2008 [BMIM]PF₆ iyonik likitleri, Lee ve diğ. 2009, Bushueva, ve diğ. 2009, tetraalkil amonyum destek elektrolitleri içinde elektrokimyasal kaplamalar hazırlamışlardır.

Çeşitli elektrokimyasal politiyofen kaplama elde edilmiş olmasına rağmen Tüken ve diğ., (2005) ACN-LiClO₄ içinde Ni kaplı yumuşak çelik üzerinde elde ettiği elektrokimyasal kaplamanın % 3 NaCl çözeltisi içindeki korozyon davranışını incelemişlerdir.

Kimyasal yolla oluşturulmuş politiyofen kaplamaların da korozyonu önleyici özelliği üzerinde çok az durulmuştur. Ai ve diğ., (2014) Q235 çeliği üzerinde kimyasal yöntemle elde etmiş olduğu politiyofen-epoksi reçinesi kaplamasının % 3 NaCl içindeki korozyon davranışını incelemişlerdir.

Medrano-Vaca ve diğ. (2008) 1018 C çeliğini Poly(3-octyl thiophene) (P3OT) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ile kimyasal yolla kaplayarak 0.5 M sülfürik asit içindeki korozyonunu araştırmışlardır.

Ghazoui ve diğ., (2017) C38 yumuşak çelik üzerinde pirizadin türevli organik bileşik olan etil (6-metil-3-oxopyridazin-2-yl) asetat (GK2) kaplamışlar ve 1 M HCl içindeki korozyon dayanıklılığını araştırmışlardır.

Bu tezin amacı 304 ve 430 kodlu paslanmaz çelikler yüzeyinde iyonik likitin destek elektrolit olarak kullanıldığı ortamda paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal yolla politiyofen kaplamaktır. En uygun monomer konsantrasyonu, voltaj aralığı, tarama hızı, ve çevrim sayısı gibi parametreler belirlenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra paslanmaz çeliklerin politiyofen kaplamaları Çevrimsel Voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, politiyofen ile kaplanmış paslanmaz çeliklerin 1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamlarındaki korozyon davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi (EIS) ve akım-potansiyel (Tafel) yöntemi ile incelenmiştir. Politiyofen kaplamaların süreye bağlı olarak korozyon davranışları araştırılmıştır. İmpedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile Nyquist ve Bode grafiklerini kaydederek aynı zamanda Tafel polarizasyon eğrileri çizilerek belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçların teorik eşitliklerle uyumu karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KOROZYON İLE İLGİLİ BİLGİLER

2.1.1. Korozyonun Tanımı

Metallerin çevresi ile yaptığı kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metalik özelliklerini kaybetmesi olayı korozyon olarak tanımlanır. Metaller doğada genellikle oksit ve sülfür bileşikleri halinde bulunurlar ve bu bileşiklerin en stabil halidir. Metallerin serbest enerjileri en düşük olduğu durum bu bileşikler halinde bulunduğu zaman olur. Minerallerin metal haline dönüştürülmesi için metalürjik fırınlarda enerji harcanır. Ancak metaller üretilirken almış oldukları bu enerjiyi geri vererek kendiliğinden doğada buldukları hale dönmek eğilimindedir.

Reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji, yani serbest entalpi azalışı korozyon reaksiyonlarının yürütücü kuvvetidir. Termodinamik yasalarına göre, reaksiyon serbest entalpi değişimi negatif olduğu zaman reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşir. Ancak termodinamik olarak mümkün olabilen reaksiyonların bazı kinetik engeller nedeniyle gerçekleşmeyebilir. Bu nedenle söz “serbest entalpi değişimi pozitif olan reaksiyonlar kendiliğinden yürüyemez” kuralı daha kesin ve anlamlı bir ifadedir.

Bir metalin iyon haline geçme isteği ne derece yüksek yani ne derece aktif ise, o metalin korozyona uğraması da o derece kolaydır. Standart elektrot potansiyellerine bakılarak metallerin aktiflik durumu hakkında fikir yürütülebilir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metaller daha aktiftir. Ancak metal yüzeyinin pasifleşmesi nedeniyle bu kuraldan sapmalar görülebilir. (Üneri., 1981)

Metaller bir seri kimyasal işlemde geçirilerek elde edilirler ve doğada bileşikler halinde bulunurlar. Kimyasal yollarla elde edilen metaller, doğada buldukları bileşik hallerine göre daha yüksek enerjiye sahiptirler. Metaller ve alaşımlar korozif ortama bırakıldığında, çevresel etkilerle kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyona uğrarlar.

Düşük enerjili yapılarına dönme eğilimi nedeniyle korozyona uğrarlar. Korozyon olaylarının büyük bir bölümü sulu ortamda oksitlerin ve hidroksitlerin oluşması sonucu metalik yüzeyin oksitlenmesi ile gerçekleşir. Korozyona uğrayan metal çözünmeye başlar, yüzey alanlarında çukur oluşumları görülür ve ayrışma hızı artar.

Demir kolay işlenebilen ve farklı üretim yöntemleri bulunan bir elementtir. Bu özellikleri demiri pek çok çelik ve alaşımın temel elementi haline getirmiştir. Bu nedenle demir korozyon olayının gösteriminde iyi bir örnek kabul edilmektedir. Korozyon reaksiyonları elektrokimyasal reaksiyonlardır ve gerçekleşmesi için genellikle bir elektrolit ortamına ihtiyacı vardır. Korozyon, metal elektrolit ara yüzeyindeki yüklü iyonların aktarımı sonucunda oluşur. Metal yüzeyinde anodik ve katodik olmak üzere iki tür elektrot reaksiyonu gerçekleşir. Anodik reaksiyonda yükseltgenme meydana gelir:



Bazı pH'adaki bir çözeltide, anodik reaksiyon sonucunda yüzeyde demir oksit tabakası oluşur:



Katodik reaksiyonlar elektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarıdır. Korozyon süreçlerinde en sık görülen katodik reaksiyon, çözülmüş oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesidir:



Bu nedenle bir elektrotta oksijenin indirgenmesi, hidroksit iyonunun oluşumunu sağlar ve pH' da bir artış gözlenir (Roberge., 2000).

Metallerin çevresi ile yaptığı kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metalik özelliklerini kaybetmesi olayı korozyon olarak tanımlanır. Metaller doğada genellikle oksit ve sülfür bileşikleri halinde bulunurlar ve bu bileşiklerin en stabil halidir.

Metallerin serbest enerjileri en düşük olduğu durum bu bileşikler halinde bulunduğu zaman olur. Minerallerin metal haline dönüştürülmesi için metalürjik fırınlarda enerji harcanır. Ancak metaller üretilirken almış oldukları bu enerjiyi geri vererek kendiliğinden doğada buldukları hale dönmek eğilimindedir.

Reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji, yani serbest entalpi azalışı korozyon reaksiyonlarının yürütücü kuvvetidir. Termodinamik yasalarına göre, reaksiyon serbest entalpi değişimi negatif olduğu zaman reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşir. Ancak termodinamik olarak mümkün olabilen reaksiyonların bazı kinetik engeller nedeniyle gerçekleşmeyebilir. Bu nedenle söz “serbest entalpi değişimi pozitif olan reaksiyonlar kendiliğinden yürüyemez” kuralı daha kesin ve anlamlı bir ifadedir.

Bir metalin iyon haline geçme isteği ne derece yüksek yani ne derece aktif ise, o metalin korozyona uğraması da o derece kolaydır. Standart elektrot potansiyellerine bakılarak metallerin aktiflik durumu hakkında fikir yürütülebilir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metaller daha aktiftir. Ancak metal yüzeyinin pasifleşmesi nedeniyle bu kuraldan sapmalar görülebilir (Üneri., 1981).

2.1.2. Korozyonu Önleme Yöntemleri

2.1.2.1. Metalik kaplama

Metalik bir kaplama çeşitli belirgin özelliklere sahip olmalıdır. Koruyucu tabaka koruyacağı metal üzerine iyi tutunmalı, gözenekli olmamalı, belirli bir mekanik sağlamlık göstermeli ve asil metale oranla korozyona karşı daha dayanıklı olmalıdır.

Metalik kaplamanın korozyona karşı koruma mekanizması, örten metalin metale göre elektropozitif veya elektronegatif olmasına göre farklılık gösterir. Eğer örten tabaka asil metale oranla daha soy (örneğin demir üzerinde kalay yani teneke) bir metal ise, yani katodik bir kaplama söz konusudur. Koruma etkisi örten tabakanın sıkı olmasına (yani gözenekli olmamasına) bağlıdır. Her hangi bir nedenle örten tabaka bir yerinden ayrılır, yani sadece asil metal kalırsa, bir elektrolitin bulunması halinde arada yerel bir pil oluşur. Asıl metal bu pilin eksi kutbu olur ve üzerinde bir koruyucu tabaka olmadığı hale oranla çok daha şiddetli korozyona uğrar. Buna karşın örten metal asıl metale kıyasla daha az soy (örneğin demir üzerinde çinko diğer bir deyimle galvanize çelik)

ise, yani anodik kaplama söz konusu ise, üst tabakanın ayrılması halinde de alt tabaka korozyona uğramaz. Çünkü yerel pilde üst tabaka eksi kutbu oluşturur, anodik korozyona uğrar, alt tabaka ise değişmez. Katodik koruyucu tabaka olarak en uygun metaller sertliği yüksek, kolay aşınmayan ve kolayca pasif hale geçen (Cr, Ni v.b.) metallerdir. Bu halde asıl metalin üzerinin açılma olasılığı azalır.

2.1.2.2. Metalik Olmayan Kaplama

Bir metalin yüzeyini korozyona karşı korumak için en yaygın kullanılan yöntem, metalin üzerinde iyi tutunan ve metali aşırı korozyona karşı koruyan bir korozyon tabakası ile kaplamaktır. Havada metallerin üzeri görünmeyen bir oksit tabakası ile kaplanır. Bu oksit tabakası uygun bir elektrolit içinde anodik veya kimyasal bir oksidasyonla kalınlaştırılarak metali korozyona karşı korumaya olanak sağlar.

2.1.2.3. Korozyonu Önleyici Maddeler Ekleme

Korozyona engel olan veya azaltan maddelere *inhibitör* denir. İnhibitörler ya katodik korozyonu, ya da anodik korozyonu veya her ikisini de önler veya geciktirirler, azaltırlar.

2.1.2.4. Katodik Koruma

Korozyona karşı katodik korumanın dayandığı ilke, yukarıda sözü edilen, asıl metalin daha az soy bir metalle kaplanmasıdaki ilkenin aynıdır. Burada asıl metalin üzeri kaplanmaz, korunması istenilen metale karşı aynı elektrolit içinde anot olarak bir iletkenle bağlanır. Böylece katodu, korunması istenen metal olan kısa devreli pil oluşur (Üneri., 1988).

2.1.3. Metal Yüzeyinde Korozyon ile İlgili Bilgiler

Günümüzde çelik uygulamaları düşük maliyeti, geri dönüşüme sahip olması, mükemmel mekanik özellikleri sayesinde büyük ilgi görmektedir. Ancak düşük korozyon direncine sahip olması problemlere sebep olmaktadır. Bu problemleri ortadan kaldırılmak ve kullanım ömrünü uzatmak amacıyla koruyucu kaplama uygulamaları geliştirilmiştir (Fayomi ve diğ., 2015).

Metal korozyonunu önlemede birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar yöntemler arasında en yaygın kullanılan polimer ile kaplama yöntemidir. İletken polimerler veya

konjuge polimerler, çelik üzerinde korozyona karşı koruyucu etkiye sahip olup çelik gibi metalleri kaplamada kullanılmaktadır (Medrano-Vaca ve diğ., 2008).

Korozyona karşı iletken polimer kullanmanın başlıca avantajı, toksik olmamaları nispeten düşük maliyetleri ve elektrokimyasal yöntemler kullanılırken okside metaller üzerinde kaplama kolaylığına sahip olmalarıdır (Düdükçü ve Avcı, 2016).

Elektroaktif polimer filmler, aktif türlere (örneğin O_2 , H^+ ve OH^-) karşı fiziksel bariyer görevi görürler ve metale anodik koruma sağlarlar. Fakat çeşitlilik ve korozyon ortamlarının değişkenliği yüzünden pratik uygulamalarda bazı problemler görülebilir. Korozyona karşı koruma uygulamalarına yönelik daha kaliteli kaplamalar yapmayı amaçlar çalışmalar yapılmaktadır (Tüken ve diğ., 2004).

Kullanılan polimerlerin elektrosentezi konusunda temel sorun kullanılan metalin yapısıyla ilgilidir. İneret metallerin (altın, platin gibi) kullanımı oksitlenebilir metallere (demir, yumuşak çelik, çinko, alüminyum gibi) oranla daha iyi sonuçlar vermektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonunun başarılı olabilmesi için elektrolitik tuz seçimi önem arz etmektedir. Birçok elektropolimerizasyon reaksiyonu asidik ortam içerisinde gerçekleştirilmektedir (Grari ve diğ., 2014).

Geçiş metalleri ve alaşımları yüksek mukavemete sahiptir ve bu özellikleriyle geniş endüstriyel uygulama alanı vardır. Paslanmaz çeliğin korozyon direnci, belirli türdeki alaşımlarının yüzeyinde oluşan pasif film ile sağlanır. Bu ince oksit tabakası kuvvetlice bağlanır ve kimyasal olarak stabildir. Bazı kuvvetli ortamlarda, film dağılmaya başlar ve lokal korozyonun ilerlemesine neden olur. Polimerler fiziksel bariyer oluştururlar ve yüzeyde pasif oksit tabakasının stabilize olmasını sağlarlar. Polimer kaplamanın etkili olabilmesi polimerin redoks durumu ve korozyon ortamının koşullarına bağlıdır (Düdükçü ve Avcı, 2016)

Asitli ortamın korozyon etkisini önlemek amacıyla organik inhibitörler kullanmak sıklıkla karşımıza çıkan bir yöntemdir. Bu yöntem metali korozyona karşı korumada pratik kullanıma sahip ve düşük maliyetli olduğundan tercih edilmektedir. Organik

inhibitörler metal yüzeyinde, kovalent bağ oluşturma yoluyla (kimyasal adsorbsiyon) veya metal ve inhibitör arasında oluşan elektrostatik etkileşim (fiziksel adsorpsiyon) yolu ile adsorbe edilirler. Bu adsorbsiyon ile metal yüzeyini korozif ortamdan izole eden ve korozyon etkisini azaltan koruyucu film tabakası oluşturulur. Genellikle adsorpsiyon metal yüzeyinin yapısı ve niteliğine, korozif ortamın çeşidine ve inhibitörün kimyasal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Organik bileşikler, N, O, S, P gibi elektron çifti bulunduran atomlardan oluşan hetero atamları, p sistemleri, konjuge bağları veya aromatik halkaları içeren etkili korozyon inhibitörleridir. N ve S atomları üzerindeki elektron çiftleri ve molekülün düzlemselliği metal yüzeyindeki adsorpsiyonu açısından önemlidir. Toksik olmamaları ve biyobozunur özelliğe sahip oldukları için, düşük çevresel etkiye sahip inhibitörler sentezlenirken antikorozyon özellikleri gözönünde bulundurulur (Aouniti ve diğ., 2016).

Korozyon inhibitörleri istenmeyen metal çözünmelerinin süreçleri ile ilişkili soğutma suyu devir-daimi, asit uygulamaları, yağ asidine maruz kalma gibi endüstriyel uygulamalara yönelik olarak sıklıkla kullanılır. Korozyon inhibitörleri kullanmak metalleri korozyona karşı korumada kullanılan en pratik ve en ekonomik yöntemdir. Korozyon önleme sürecinde, sürece herhangi bir korozyon inhibitör ajanı eklenerek metal yüzeyine adsorbe edilmesi sağlanır. Korozyon inhibitörleri genellikle karbonil bileşikleri aminleri, alkoller gibi kolaylıkla temin edilebilen ve ucuz materyallerden sentezlenir. Bu bileşiklerin pek çoğu π -elektronları, $-C = C-$, $-OR$, $-OH$, $-NR_2$, $-NH_2$ ve $-SR$ gibi fonksiyonel grupları ve S, O ve N gibi heteroatomları ihtiva eder (Yesudass ve diğ., 2016).

Bilindiği gibi bağ oluşturma için sadece Schiff bazlarının p elektronlarının geçiş metallere boş orbitallerine girmesi değil, orbitalin de geçiş metalinin d orbitalindeki elektronu kabul edebileceği ve böylece metal ile inhibitör arasında bağ oluşacağı öne sürülmektedir. Buna ek olarak Schiff bazlarının çelik, alüminyum ve bakır için asidik ortamda etkili korozyon önleyici olduğu öne sürülmektedir. Schiff bazlarının en önemli avantajları, ucuz hammaddelerden kolaylıkla sentezlenebilmeleri, aromatik halkalarda elektron bulutu içermeleri ve azot, sülfür gibi elektronegatif atomlardan uzun zincirli

bileşik oluşturabilmeleri, çevre açısından zararsız olmaları sayılabilir (Aouniti ve diğ., 2016).

Genel olarak, kullanılan yöntemlerde ortamı karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklere karşı korozyon hale getirmek için ağırlıkça %5 ile %28 arasında değişen yüksek konsantrasyonlu asitler kullanılır. Hidroklorik asit, hidroflorik asit, asetik asit veya formik asit ortamı asitleştirme işlemi sırasında kullanılan ve ciddi korozyon sorunlarına neden olan asit çeşitleridir. Ortamda korozyon inhibitörleri bulunmadığı zaman, genel korozyon hızı aşırı derecede hızlı olur ve artan sıcaklık ve asit konsantrasyonuyla beraber katlanarak artma eğilimi göstermektedir (Finsgar ve diğ., 2014).

2.2. İLETKEN POLİMERLER

2.2.1. İletken Polimer ile İlgili Bilgiler

İletken Polimerler araştırma tarihleri 1960'lara dayanan yeni malzemelerdir. Bu kısa zaman içerisinde iletken polimerler hakkında yapılan çalışmalarda yeni bilgilere ulaşılmıştır. 1977'de Alan Mac Diarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger tarafından ilk defa özünde iletken polimer olan iyodür katkılı poliasetilen geliştirilmiştir.

İletken polimerlerin keşfinden önce polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olması nedeniyle polimerlerin yalıtkan olduğu düşüncesi hakimdir. Metallerin, elektron bulutu ile çevrili oluşları, değerlik elektronlarının delokalize olabilmesi ve metalik bağlar yapabilme özellikleri ile iletkenlik gösterirler. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronları delokalizasyon göstermezler. Dolayısıyla yük taşıyıcı türlerin hareketi de mümkün değildir. Bir karbon atomlu konjuge molekülde π bağı elektronları etkileşir elektron delokalizasyonu sağlanabilir. Böylece uzun konjuge molekül iletkenlik özelliği kazanır (Sukumar ve diğ., 1994).

Elektroaktif polimer filmler agresif türlere karşı (O_2 , H^+ , Cl^- gibi) etkili fiziksel bariyer özelliği sergiler ve çeşitli koşullar altında metale anodik koruma sağlamaktadır. Tiyofen elektropolimerizasyonu ve türevlerinin homojen polimer filmleri diğer iletken

polimerlere kıyasla eşsiz elektriksel özellikleri ve stabilitesi ile soy metaller üzerine kaplanabilme özelliğine sahiptir (Tüken ve diğ., 2005).

Organik polimerler elektriksel iletkenliğine sahiptir. Organik polimer bazlı malzemeler bilimsel ve teknolojik özellikleri ile çeşitli cihaz uygulamalarında büyük ilgi görmektedir. Politiyofen çok sayıda iletken polimerler arasında organik elektronikler ve sensör uygulamaları ile en dikkat çeken polimerdir. Katkılı ve katkısız durumlarda yüksek çevresel kararlılığı ile potansiyel uygulamalara elverişlidir. Momomerlerin fotofiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları bu alanda yapılan çalışmaların ilk zorunlu basamağıdır (Abd-El-Aziz ve diğ., 2013).

Organik iletken polimerler pek çok kullanım alanına sahip olacak şekilde geliştirilmiştir. Metallere iletken polimer katkısı eklemek yapılarına yapısal sağlamlık katar. Bu yapılardan sensör, katalizör, fotokimyasal ve fotoelektronik malzemelerin türetilmesine olanak sağlar. Metal yapı, polimerin bağlarına saldırarak izole edilmiş kovalent zincirler oluşturur. Daha az sayıda ki örnekte aromatik temel yapının metalik redoks aktivitesinin stabilitesinden dolayı, konjuge polimerler ile etkileşimini maksimum hale getirmek için metal ile direkt bağ yaptığı görünür (Voituriez ve diğ., 2004).

Elektronik iletken polimerler ve özellikle de pirol, tiyofen, anilin, ve bu monomerlerin subsütüye bileşikleri pek çok potansiyel uygulamaya sahiptir. Pil elektrodları, gaz sensörleri, kimyasal sensörler, biyosensörler, iyon eleme ve korozyona karşı koruma bu uygulamalara örnek olarak gösterilebilir (Alakhras ve diğ., 2007).

İletken polimerlerin farklı uygulamalar için geliştirilmesi üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. İyi iletkenlik gösteren, stabilitesi yüksek ve kolay sentezlenebilen Polipirol (PPy), Politiyofen (PTh), polianilin (PANI) ve poli (3,4- etilendioksitiyofen) (PEDOT) 1980'lerde geliştirilmiştir (Guimard ve diğ., (2007); Wallace ve diğ., (2003); Giri ve diğ.,(1996)).

Kükürt akımından zengin p-konjuge moleküller, güncel moleküler elektronik araştırmalarında önemli yer tutmaktadır. Bu moleküllerden özellikle tiyofen olağanüstü elektronik özelliği ve geniş uygulama potansiyeli gösterir. Tiyofen, iletken polimer

sınıfındadır. Tiyofen ve türevleri şaj-tranfer kompleksleri, lineer olmayan optik malzemeler, organik transisitörler ve sensörler gibi çeşitli alanlarda mükemmel elektron vericilerdir. Tiyofen içerikli organik mazlemelerin optoelektronik performansları 1990'ların başında bulunmuştur (Shao ve diğ., 2009).

İlk kez 1989 yılında Smyrl ve arkadaşları politiyofenin zorlu çevre koşullarında korozyona karşı koruyucu etkisini öne sürmüşlerdir. Poli(3-alkil tiyofen) hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Son yıllarda tiyofen ve türevlerinin elektro polimerizasyonu yoğun ilgi görmektedir. Homojen polimer film kaplamalar, soy metal yüzeylerinde elektriksel özellikleri ve kimyasal stailitesi ile diğer polimerlere oranla daha çok tercih edilmektedir. Tiyofen yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olup, oksitlenebilir metaller üzerinde politiyofen film sentezi zor ve dezavantajlıdır. Yumuşak çelik için +0.90V ve daha yüksek potansiyel bölgesi aktif çözünme bölgesi olarak kabul edilmektedir. Sadece politiyofen ve poli(3-metil tiyofen)'in metallerin korozyonuna karşı koruyucu etkisi araştırılmıştır (Medrano-Vaca ve diğ., 2008)

Tiyofen ve türevlerinin elektrokimyasal oksidasyonu ile hazırlanan elektrokaplama iletken politiyofen filmler yaygın çalışma alanına sahiptir. Tiyofen ve türevlerinin elektropolimerizasyonu genellikle organik ortamda destek elektrolit varlığında gerçekleştirilmektedir. Çalışma elektrotu olarak platin, çelik, grafit, indium kalay oksit (İTO) gibi elektrotlar kullanılmaktadır. Monomer konsantrasyonu, çözücüler, uygulanana potansiyel, çalışma ortamı, çözeltideki tuz konsantrasyonu gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal parametreler, çalışma elektrodu olarak kullanılan metal politiyofen film kaplamalarının özelliklerini etkileyen faktörlerdir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan metalin oksitlenebilir olması film kaplamaların özelliklerini doğrudan etkilemektedir. İkincil reaksiyonlar elektrod yüzeyinde polimerleşmenin yavaşlamasına veya monomer oksidasyonunun inhibe olmasına neden olabileceği gibi elektrokimyasal olarak polimerleşmeyi engelleyebilir. Oksitlenebilir metaller üzerine kaplanan iletken polimer filmler korozyona karşı bariyer görevi görmektedir (Aeiych ve diğ.,1997).

Aeiych ve diğ, yaptıkları çalışmada tiyofen ve türevlerinin özellikle pirol bileşiklerine kolay işlevsel hale getirilebildiği üzerine çalışmışlardır. Çeşitli özelliklere ve geniş ürün yelpazesine sahip politiyofen filmler büyük avantaj sağlamadığını öne sürmüşlerdir.

Oksitlenebilir metallere üzerinde politiyofen film kaplamalar yapmışlardır. Asetonitril ortamında Poli-3-metil tiyofen filmleri Ti/TiO₂ çalışma elektrodu üzerine elektrokimyasal olarak kaplamışlardır. Ti/TiO₂ çalışma elektrodu üzerine yapılan bu kaplamaların korozyon önleme özellikleri akımından yetersiz ve açık hava koşullarında kararsız olduğunu bulmuşlardır. Aynı Poli-3-metil tiyofen monomerini kullanarak paslanmaz çelik çalışma elektrodu üzerine aynı koşullarda film kaplamışlar ve filmlerin gerek açık hava koşullarında gerekse 0,5 M sülfürik asit çözeltisinde daha iyi korozyon korumasına sahip olduğunu görmüşlerdir (Aeiyaç ve diğ., 1997).

Politiyofen yüksek iletkenlik, iyi stabilite, kimyasal oksidatif polimerizasyon hazırlama ve moleküler halka yapısı sentezleme kolaylığı gibi birçok özelliğe sahiptir. Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca politiyofen ve türevlerinin sentezi konusunda başarılı çalışmalar yapılmıştır (Ai ve diğ., 2014).

Çeşitli enantiyomer politiyofen ve polipirol bileşikleri, enantiyomer seçici özelliğine sahip enantiyomer elektrot sentezi için analiz veya elektrosentez amacıyla kullanılmaktadır. Papillon ve diğ., (1998) tiyofen monomerlerini elektrokimyasal oksidasyon ve bipiridin ligandlarını doğrudan iletken çözelti içinde, polimer ve metal arasında maksimum etkileşim sağlamak amacıyla polimer sentezi için kullanmışlardır (Papillon ve diğ., 1998).

Asimetrik yapıdaki tiyofen ve 3,4- etilendioksitiyofen (EDOT) donör grupları ihtiva eden monomerler alternatif olarak kopolimer çalışmalarında kullanılmıştır. Bu polimerlerin özellikleri benzer kopolimerlerin polimerleşme zamanı ve kontrast bakımından daha iyi sonuçlara sahip olduğunu göstermiştir (Sendur ve diğ., 2010).

Elektrokimyasal sentez, elektriksel olarak iletken polimerlerin sentezinde kolaylığı ve tekrarlanabilirlik özellikleri ile en çok tercih edilen yöntemdir. Elektrokimyasal polimerizasyonun en önemli avantajı oda sıcaklığında gerçekleşebilmesidir. Kaplanan filmlerin inceliği, potansiyelin ve akımın zamanla değişimi ile kontrol edilebilmektedir (Gerard ve diğ., 2002).

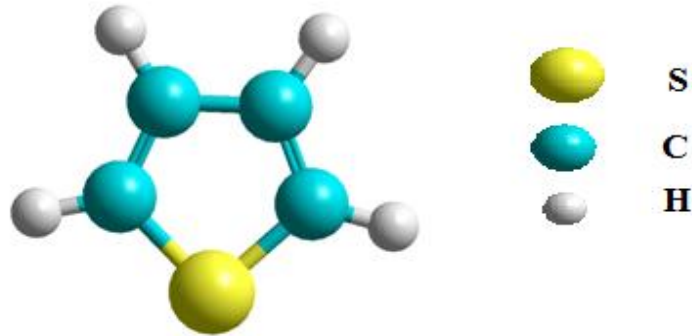
Standart elektrokimyasal teknik, çalışma elektrodu, referans elektrod ve karşıt elektrod olarak üçlü elektrod sistemi içermektedir. Analit çalışma elektrodu üzerinde oksidasyona uğrar ve elektronlar elektroda transfer olur. Karşıt elektrod olarak genellikle platin

altın, nikel gibi elementler çubuk, tel, levha formları ile kullanılmaktadır. Referans elektrod olarak gümüş elektrod yaygın kullanıma sahiptir (Ahuja ve diğ., 2007).

Son yıllarda, üretilen polimer filmlerin soy metal yüzeyinde gösterdikleri elektriksel özellikler ve stabilite diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında tiyofen ve türevlerinin elektropolimerizasyonu yoğun ilgi görmektedir. Fakat tiyofen ve türevlerinin yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması, oksitlenebilir metal yüzeyine politiyofen film sentezinde önemli dezavantaj teşkil etmektedir. Bununla birlikte, korozyon önleyici uygulamalarda tiyofen ve türevlerinin kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Polipirol ile modifiye edilmiş yumuşak çelik (MS) üzerine PTh' nin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmiş ve %3,5 NaCl çözeltisi içindeki korozyon performansını araştırmıştır (Tüken ve diğ., 2004).

Geçtiğimiz yirmi yıl içinde, optik olarak şeffaf ve elektrikçe iletken malzemeler dikkat çekici hale gelmiştir. (Friend ve diğ., 1999; Xia ve diğ., 2006). Bu malzemeler kullanılabilirliği bakımından cihazlarda ve uygulamalarda önemli yer tutmaktadır (Jin ve diğ., 1992). İletken polimerler oldukça stabil, korozyon direnci yüksek ve metal yüzeyine kolayca tutunabilme özelliklerine sahiptir.

2.2.2. Tiyofen Özellikleri ve Kullanım Alanları



Şekil 2.1: Tiyofenin Kimyasal Yapısı

Tiyofen C_4H_4S kimyasal formülüne sahiptir. Renksiz, yağlı bir bileşik olup, benzen türevidir. Tiyofen özellikleri Tablo 2.1' de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Tiyofenin Özellikleri

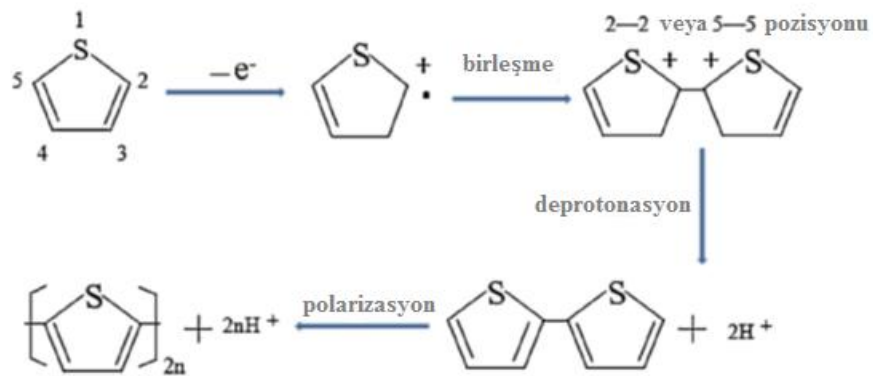
Formül	C₄H₄S
Molar Kütle	84,14 g/mol
Kaynama Noktası	84°C
Yoğunluk	1,06 g/ml

Son yıllarda tiyofen ile yapılan çalışmalarda biyolojik aktivitelerinin yanısıra optik, elektriksel ve kompleksleşme özelliklerinde de yeni bilgiler elde edilmiş ve günümüz teknolojisinde de kullanılabilirliği sağlanmıştır (Litvinov ve diğ., 2005).

2.2.2.1. Politiyofen Polimerizasyonu

Elektrokimyasal olarak tiyofen ve türevlerinin çeşitli elektrotlar üzerinde İL içinde polimerizasyonu yaygın bir biçimde araştırılmıştır (Pang ve diğ., 2006, Ahmad ve diğ., 2007, Liu ve diğ., 2008, Zhang ve diğ., 2014). Bizim çalışmamızda İL içinde polimerizasyon yerine, İL nin destek elektrolit olarak kullanıldığı sulu çözeltilerde elektrokimyasal tiyofen polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir.

**Şekil 2.2:** Politiyofen Sentezinin Reaksiyon Mekanizması

PTh polimerizasyonunun oluşumu için reaksiyon mekanizması Şekil 2.2 de verilmiştir (Li ve Li, 2003, Geetha ve Trivedi, 2005, Zhang ve diğ., 2014). 1. elektrokimyasal adım tiyofen halkasının 2,5 –substitue pozisyonunda monomerin katyon radikal formuna oksidasyonudur. Elektron transferi monomerin difüzyonundan çok daha hızlı olduğu için, elektrot yüzeyi civarında yüksek bir radikal konsantrasyonu devamlı olarak sürdürülür (Li ve Li, 2003). Dimerik di-katyon oluşturmak üzere iki radikalın birleşmesini içeren sonraki adım deprotonasyonla dimerin oluşumunu içerir. (Polimerizasyon prosesi elektrolitte çözünmeyen oligomerlerin oluşumuna kadar devam eder ve sonuç olarak elektrot yüzeyinde α - α PTh film elde edilir.

2.2.2.2. *Politiyofen Kaplamaların Kullanım Alanları*

a) Bataryalar

Pek çok konjuge polimer gibi politiyofen bataryalarda katot olarak lityum –alüminyum alaşımları ise anot olarak kullanılır. Polimerin kısmen iyonik kısmen de elektrolitik iletkenlik göstermesi bataryanın şaj-deşarj ömrünü uzatır.

b) Elektrokimyasal Kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler kendisine yüklenen elektrik yükünün ve enerjisinin depolanması ve dağıtımı için kullanılan sistemlerdir. Elektrik yükünü elektriksel çift tabakada depolayıp dağıtırlar.

c) Elektrokromik görüntüler

Elektrokromik görüntüler elektrokimyasal olarak doplanmış ve doplanmamış iletken polimerlerin kullanıldığı ilginç bir uygulamadır.

Bu tip sistemlerde temel fikir bir elektriksel potansiyel uygulanması ile rengin absorpsiyon dalga boyu ve şiddetindeki keskin değişmedir. Genelde doplanmış türün rengi uzun dalga boylarına kayar. Görünür bölgede absorpsiyon katsayısı çok yüksek yaklaşık 10^5 cm^{-1} dir. Çevrim ömrü $> 10^7$ olmalıdır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak renk geçişleri olur.

d) Işık yayan diyotlar

Bu tip polimerlerin en önemli özelliklerinden biri de elektrolüminesanstır. Yani voltaj uygulandığında ışık yayarlar.

e) Korozyondan koruma

Polyaniline, polipirol ve polythiophene gibi iletken polimerlerin pratik uygulamaları çeşitli alanlarda araştırılmıştır. Oksitlenebilen metallerin korozyona karşı korunması geniş ölçüde araştırılan uygulama alanlarından biridir. Kaplama kullanan bazı korozyon kontrol yöntemleri ve dönüşen filmler önerilmiştir fakat hepsi de çevreye zararlı materyallerdir. Sonuç olarak toksik olmayan bir yer değiştirici gerekmektedir.

İletken polimerler ister kimyasal ister elektrokimyasal yolla elde edilsin koruyucu birincil kaplamalar olarak kullanılabilir. İletken polimeri sentezlemek için her bir metal için özel koşullar gereklidir. Oksidasyon derecesine bağlı olarak bu polimerler iletken ya da yalıtkan olabilir. Yalıtkan polimerler bir difüzyon bariyeri oluştururken iletken polimerler metalik substratla değiş tokuş olan elektronlar tarafından aktif koruma sağlar. Koruma metalin oksidasyon veya pasivasyonu tarafından korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırarak ve oksijenin redüksiyon reaksiyonunu modifiye ederek güçlendirilir (Herasti ve diğ. 2003).

2.3. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

2.3.1. Elektroanalitik Yöntemler

Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine akım uygulanarak sistemin verdiği cevabın ölçülmesi prensibine dayanır.

2.3.1.1. Voltametik Yöntemler

Voltametri bir referans elektroda karşı (Ag/AgCl, kalomel, HgO vs.) çalışma elektrodunun polarizasyon (akım-gerilim) eğrisini çizmek esasına dayanır. Çalışma elektrodu olarak, camısı karbon, karbon pasta, altın, Pt gibi mikro elektrotlar kullanılır. Genellikle kullanılan 3 elektrotlu sistemde bir Pt tel yardımcı elektrot görevi yapar. Voltametik analizde akımın difüzyonla elektroda ulaşması istendiği için konsantrasyonu incelenen iyonunkinden 10-100 kat fazla olan bir destek elektrolit kullanılır. Çevrimsel (döngülü), doğrusal taramalı, diferansiyel puls ve kare dalga gibi tipleri vardır.

Ardışık çevrimsel voltametri yöntemi kullanılarak organik maddelerin istenilen bir çalışma elektrodu üzerinde polimerleştirilmesi de mümkündür.

2.3.2. Korozyon Hızını Belirlemek İçin Polarizasyon Teknikleri

2.3.2.1. Akım-Potansiyel (Tafel) Yöntemi

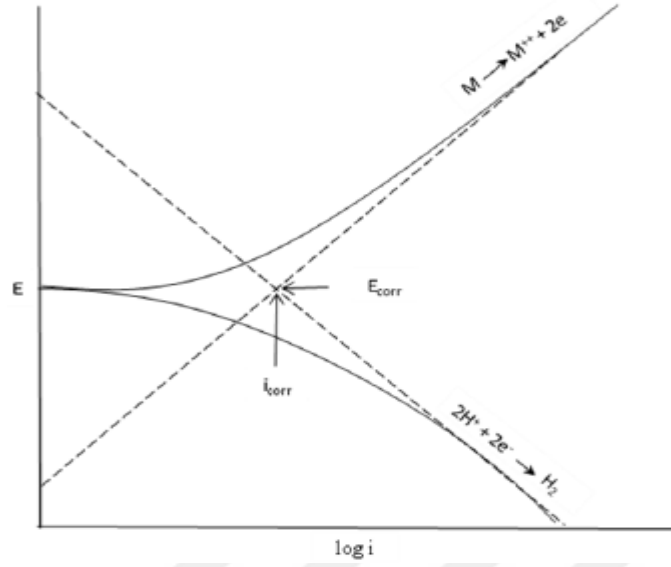
Tafel ekstrapolasyon ve polarizasyon direnci, korozyon hızını ölçmek için kullanılan yöntemlerdir. Polarizasyon yöntemleri, klasik ağırlık kaybı tahminine kıyasla daha hızlı deneysel yöntemlerdir. Aktivasyon kontrolü altındaki elektrokimyasal reaksiyonlar için polarizasyon eğrileri, Tafel davranışı olarak adlandırılan E (Vs) $\log(I)$ çizimlerinde lineer davranış sergiler. Oksijen varlığında ve yokluğunda asit çözeltisi içindeki metallerin tipik polarizasyon davranışı aşağıda gösterilmiştir. Katodik ve anodik Tafel eğimlerinin geriye doğru ekstrapolasyonlarının korozyon potansiyelinde (E_{corr}) keşiştiği görülür. Keşişme noktası, korozyon akım yoğunluğuna (I_{corr}) veya korozyon oranına karşılık gelir.

$$I_a = I_c = I_{\text{corr}} \text{ (Karma Potansiyel Teorisi)} \quad (2.13)$$

Metalin Havasız Asit Çözeltisindeki Polarizasyonu

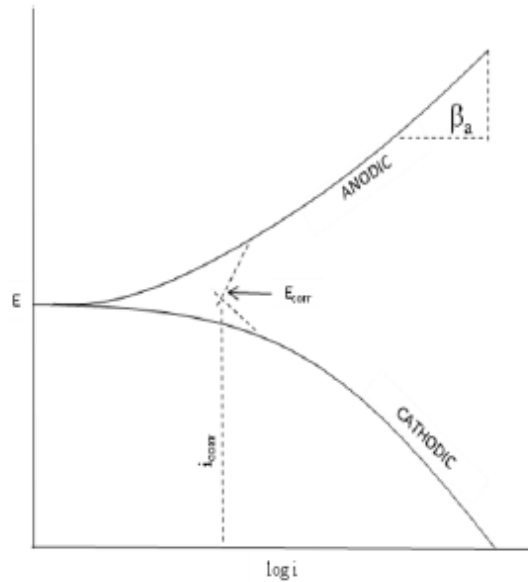
E_{corr} ve I_{corr} değerlerini belirlemek için, Şekil 2.9' da gösterilen anodik ve katodikeğrilerden elde edilen ekstrapolasyonlu lineer doğrusal kesitler kullanılır.





Şekil 2.3: Metalin (M) Havasız Asit Çözeltisinde Polarizasyon Davranışı

E_{corr} ve I_{corr} değerleri çapraz nokta üzerinden doğrudan belirlenebilir (Şekil 2.10). Korozyon potansiyelinde (E_{corr}) katodik indirgenme oranı, anodik reaksiyon (metal korozyonu) oranına eşittir. Tafel sabitleri (β_a and β_c) anodik ve katodik eğimlerden hesaplanır.



Şekil 2.4: Tafel sabitlerinin tahmini için Tafel eğrisi

Lineer Polarizasyon Direnci

E_{corr} 'dan yaklaşık 10-20 mV potansiyel değiştirilir ve ilgili akım (I) ölçülür.

1. $(E_{app} - E_{corr})$ V_s I için doğrusal bir grafik çizilir.
2. I_{app} (katodik) negatif iken I_{app} (anodik) pozitifdir.

E_{corr} yanındaki potansiyel-akım yoğunluğu grafiğinin eğimi “polarizasyon direnci” (R_p) olarak tanımlanır.

$$R_p = \Delta E / \Delta I (\Delta E \rightarrow 0) \quad (2.16)$$

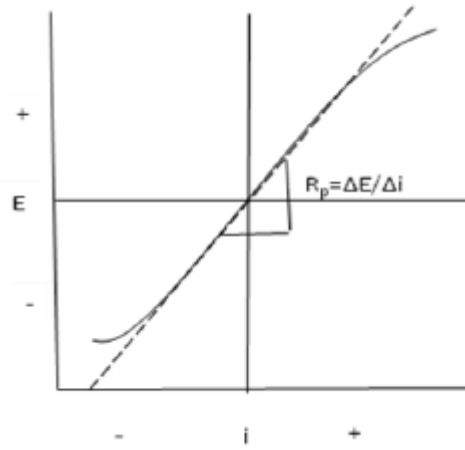
Aktivasyon sırasındaki reaksiyon R_p , I_{corr} ile ilgili olabilir.

$$-I_{corr} = B / R_p \quad (2.17)$$

$$\text{Log} R_p = \log B - \log I_{corr} \quad (2.18)$$

$$B = \beta_a \beta_c / 2.3(\beta_a + \beta_c) \quad (2.19)$$

Olduğunda Şekil 2.5 ‘te gösterilmiştir.



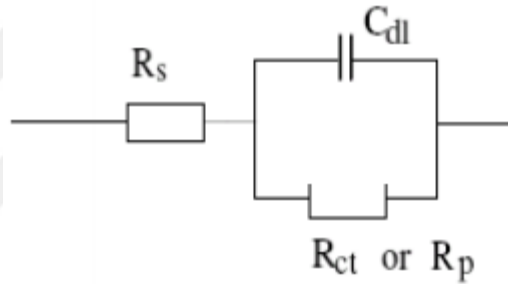
Şekil 2.5: Lineer Polarizasyon Eğrisi

Potansiyel-akım çizgiselliği derecesi β_a ve β_c değerlerine bağlıdır. Laboratuvarda polarizasyon direncinin ölçümü için üç-elektrodlü bir hücre sistemi kullanılır. Lineer

polarizasyon korozyon problemleri kimyasal proseslerde ve su arıtma endüstrisinde üç-elektrod veya iki-elektrodlü olarak kullanılır. Bu teknikler, çok düşük korozyon oranlarını (<0.1mpy) bile doğru ölçmeyi sağlar.

2.3.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spokroskopisi Yöntemi (EIS)

EIS yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım uygulanır. Bu yöntem yüzey yapısını fazla değiştirmedeği için daha doğru sonuç verdiği düşünülmektedir. Metal/çözelti ara yüzeyinde çift tabaka oluşur. Çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözelti derinliklerinde meydana gelen dirençlerin oluşturduğu “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenebilmesini sağlar. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabaka eşdeğer devreleri Şekil 2.6’ de verilmektedir.

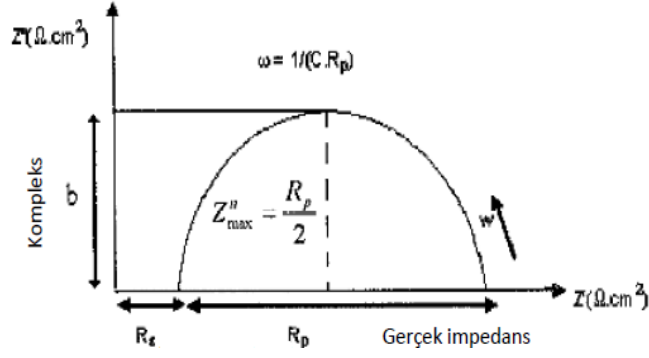


Şekil 2.6: Örnek Eşdeğer Devre

Metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu düşünülerek Şekil 2.6’ da görülen eşdeğer devre için toplam impedans (Z) hesabı aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1+j\omega CR_p} \quad (2.20)$$

Bu bağıntıda R_s çözelti direncini ω alternatif akım frekansını ($\omega=2\pi f$), $j=\sqrt{-1}$ ve R_p polarizasyon direncini ifade eder.



Şekil 2.7: Şematik diyagram

Metal/çözelti ara yüzeyinde bir direnç oluşur. Bu direnç Korozyon hızını hesaplarken yük transfer direncine eşit kabul edilir. Yük transfer direnci sadece EIS yöntemi ile elde edilen polarizasyon direnci ile açıklanamaz. Şekil 2.7’de ki eşdeğer devrede R_p direnci, yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift tabaka içinde yük transferi olmadığı halde zeta potansiyeli etkisi ile iyon hareketlerine karşı oluşan difüz tabaka direncinin (R_d) toplamıdır.

$$R_p = R_{ct} + R_d \quad (2.21)$$

R_{ct} aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir:

$$R_{ct} = R_p - 2 \left[\left(\frac{R_p}{2} \right)^2 - (Z''_{\max})^2 \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

Çift tabaka ara yüzeyinin temsil ettiği kondansatör gerçek bir kondansatörden farklı davranış sergiler. Gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenir. Çift tabaka ara yüzeyinde metal tarafı elektronlar, çözelti tarafı ise iyonlar tarafından denetlenmektedir. Teoriden beklenen değerlerin sapması elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıklarından kaynaklanmaktadır.

EIS yöntemi ile korozyon hızının belirlenmesinde aşağıdaki bağıntıdan yararlanır.

$$i_{kor} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \left[R_p - 2 \left[\left(\frac{R_p}{2} \right)^2 - (Z'')_{\max}^2 \right]^{1/2} \right]^{-1} \quad (2.23)$$

2.3.3. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi

IR spektroskopisi, moleküllerin, elektromanyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölge arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır. Moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarının ölçülmesi ile moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Bir malzemedeki fonksiyonel gruplar belirli frekanslardaki infrared enerjiyi absorpladıklarında spektrum üzerinde pik oluşur. Bu pikler bilinen piklerle karşılaştırılır ve malzemenin moleküler yapısı aydınlatılabilir. Bir IR spektrumu, dalga sayısına karşı geçirgenliğin grafiklenmesi ile oluşur. Dalga sayısı frekansla doğru orantılıdır. Bu yüzden IR de frekans, yaygın bir şekilde dalga sayısı ile eş anlamlı kullanılır.

2.4. ELEKTROKİMYASAL POLİTİYOFEN KAPLAMALAR VE KOROZYON DAVRANIŞLARI İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Tüken ve diğ., (2005) ACN-LiClO₄ içinde Ni kaplı yumuşak çelik üzerinde elde ettiği elektrokimyasal kaplamanın % 3 tuzlu su içindeki korozyon davranışını incelemişlerdir.

Medrano-Vaca ve diğ., (2008) 1018 C çeliğini Poli(3-oktil tiyofen) (P3OT) and poli(3-heksiltiyofen) (P3HT) ile kimyasal yolla kaplayarak 0.5 M sülfürik asit içindeki korozyonunu araştırmışlardır.

Pang ve diğ., (2006) Paslanmaz çelik üzerinde CV yöntemi kullanarak 1-butil-3-metilimidazoliyum hezaflüorofosfat [BMIM]PF₆ iyonik likit ortamında 3-klorotiyofen (CIT) ile homopolirizasyon ve 3-metiltiyofenil (MeT) kopolimerizasyon gerçekleştirmişlerdir. Polimerizasyonu gerçekleştirilen kaplamaların karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir.

Naudin ve diğ., (2002) Platin disk üzerinde 3-(4-florofenil) tiyofen (FPT) CV yöntemiyle kaplamışlardır. PFPT ile kaplanan platin diskler EIS yöntemiyle korozyon davranışlarını incelemişlerdir.

Tüken ve diğ., (2013) yapmış oldukları çalışmada iyonik likit içinde (1-etil-3-metilimidazolium bis(triflorometilsülfonil) imid (EMITFSI)) yumuşak çelik yüzeyinde polipirol kaplamaların elektrosentezini araştırmışlardır. MS,PPy-OA-IL, çift katmanlı kaplama örnekleri ile ileri ve geri tarama yapılarak elde edilen polarizasyon eğrilerini kaydetmişlerdir. Kaplanmış ve kaplanmamış örneklerin korozyon dayanıklılığını Akım-Potansiyel (Tafel) yöntemi ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile araştırmışlardır.

Ai ve diğ., (2014) Q235 çeliği üzerinde kimyasal yöntemle politiyofen-epoksi reçinesi kaplamışlardır. % 3 tuzlu su içindeki korozyon davranışını incelemişlerdir. Elde ettikleri politiyofen-epoksi reçinesi örneklerinin korozyona dayanıklılığını Akım-Potansiyel (Tafel) yöntemi ile araştırmışlardır. Örneklerin Tafel polarizasyon eğrilerini kaydetmişlerdir.

Grari ve diğ., (2014) 304 kodlu paslanmaz çeliği CV yöntemini kullanarak Polipirol (PPy) film ile kaplamışlardır. PPy kaplamalar ve kaplanmamış çelik örneklerinin %3 NaCl çözeltisindeki korozyon dayanıklılığını karşılaştırmışlardır. Tafel ve EIS Yöntemi ile korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Tafel polarizasyon, Nyquist ve Bode grafiklerini kaydetmişlerdir.

Düdükçü ve Avcı, (2016) 304 kodlu paslanmaz çelik örnekleri CV yöntemini kullanarak Poly-5-aminoindol (P5AIn) ile kaplamışlardır. %3,5 NaCl çözeltisi içinde örneklerin korozyon dayanıklılıklarını araştırmışlardır. Korozyon testleri için Tafel ve EIS Yöntemini kullanmışlardır. 24 ve 96 saatlik korozyon dayanıklılığını kaplanmış ve kaplanmamış çelikler için incelemişlerdir. Tafel polarizasyon grafikleri ve eşdeğer devre çizerek Nyquist ve Bode grafiklerini kaydetmişlerdir.

Fayomi ve diğ., (2015) Yumuşak çelik üzerine SnO₂ nanopartiküllerleri içeren Zn-Al nanokompozit kaplamışlardır. 25°C de %3,65 NaCl çözeltisinde kompozit kaplama örneklerinin Tafel polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir. Farklı SnO₂ konsantrasyonuna sahip kompozit örneklerin korozyon dayanıklılığını karşılaştırmışlardır.

Turhan ve diğ., (2011) Sodyum silikat elektrolit ortamında Mg-Al alaşım (AZ91D) elektrodu üzerine CV yöntemi kullanarak PPy kaplamalar yapmışlardır. 10 gün süresince Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde korozyon dayanıklılığını araştırmışlardır. Farklı

konsantrasyonlarda ve farklı tarama hızı ile kaplanan örneklerin EIS sonuçları değerlendirilmiştir. Nyquist grafiklerini kaydetmişlerdir.

Duran ve diğ., (2013) 304 kodlu paslanmaz çelik üzerine CV yöntemi ile Polikarbazol (PCz) film kaplamışlardır. Destek elektrolit olarak Tetrabutylamonyum, Sodyum and Lityum Perklorat tuzlarını kullanmışlardır. Farklı destek elektrolit kullanılarak PCz kaplanan örneklerin, 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde kaplanan örneklerin Tafel ve EIS yöntemi ile korozyon dayanıklılığını araştırmışlardır. Tafel polarizasyon sonuçlarına göre en iyi kaplama olan PCz(TBAP) kaplamanın 10 gün süreyle Nyquist grafiklerini kaydetmişlerdir.

Yesudass ve diğ., (2016) 1 M HCl ortamında Yumuşak çeliğin bazı alkil imidazolyum bazlı iyonik likidler ortamında (1-etil-3-metilimidazolyum etilsülfat [EMIM]⁺ [EtSO₄]⁻, 1-etil-3-metilimidazolyum asetat [EMIM]⁺ [Ac]⁻, 1-butil-3-metilimidazolyum tiyosiyonat [BMIM]⁺ [SCN]⁻, 1-butil-3-metilimidazolyum asetat [BMIM]⁺ [Ac]⁻ ve 1-butil-3-metilimidazolyum disiyanamid [BMIM]⁺ [DCA]⁻) korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Tafel ve EIS yöntemi ile korozyon dayanıklılığını araştırmışlardır.

Aouniti ve diğ., (2016) (*E*)-2-metil-N-(tiyofen-2-ylmetilidin)anilin ile yumuşak çeliği kaplamışlardır. EIS yöntemi ve Tafel polarizasyon yöntemi ile 1 M HCl içerisinde korozyon davranışlarını incelemişlerdir.

Ghazoui ve diğ., (2017) C38 kodlu yumuşak çelik üzerine ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate (GK2) kaplamışlardır. 1 M HCl çözeltisi içinde korozyon davranışlarını incelemişlerdir. EIS yöntemi ve Tafel polarizasyon yöntemi ile Tafel, Nyquist eğrilerini kaydetmişlerdir.

Gonzalez-Rodriguez ve diğ., (2007) 304 kodlu paslanmaz çelik üzerine elektrokimyasal olarak CV yöntemiyle Polipirol (PPy) and Polianilin (PANI) film kaplamışlardır. 60 °C'de 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içinde korozyon dayanıklılığını incelemişlerdir. Tafel polarizasyon yöntemini ve EIS yöntemini kullanmışlardır. Eşdeğer devre çizerek Nyquist grafiklerini eşdeğer devreye uyarlamışlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır.

Ortaboy (2016) yumuşak elik (MS) zerine farklı fosfonyum bazlı iyonik likidler (tetra butil fosfonyum bromür, tetra oktil fosfonyum bromür ve etil tributil fosfonyum dietilfosfat) ortamında CV yöntemi ile Polianilin (PANI) film kaplamıştır. %3,5 NaCl zltisi içerisinde potansiyodinamik polarizasyon, açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal empedans speksroskopisi yöntemi ile korozyon testleri yapmıştır. Kaplamaların korozyon dayanıklılıklarını Tafel polarizasyon ve Nyquist eğrilerini kaydetmiştir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER

3.1.1. Kimyasal Maddeler

3.1.1.1. Tiyofen (Merck)

C_4H_4S kimyasal formülüne sahiptir. Molekül ağırlığı 84,14 g/mol'dür. 1L=1.06 kg'a eşdeğerdir. Safsızlığı $\% \geq 99$ oranındadır. $20^\circ C - 4^\circ C$ aralığında yoğunluğu $d=1.062-1.065$ g/ml dir.

3.1.1.2. 1-Butil-2,3-dimetilimidazolyom hekzaflorofosfat(1-B-2,3DEIM-6-FP)(oi-littec)

$C_9H_{17}F_6N_2P$ kimyasal formülünde 298,21 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Saflığı $\% \geq 97$ 'dir. $20^\circ C$ sıcaklıkta $d=1.345$ g/mL yoğunluktadır.

3.1.1.3. Asetonitril (Merck)

CH_3CN kimyasal formülü ile gösterilir. Molekül ağırlığı 41.05g/mol' dür. 1L= 0.786 kg eşdeğerdir. Safsızlığı $\% \geq 99.9$ oranındadır. Maksimum $\% 0.005$ oranında H_2O ihtiva eder.

3.1.1.4. Sülfürik Asit (Merck)

Kimyasal formülü H_2SO_4 'tür. Molekül ağırlığı 98 g/mol' dür. $\%95.0-98.0$ saflığa sahiptir. $25^\circ C$ ' de $d=1.840$ g/mL yoğunluktadır.

3.1.1.5. Etanol (Merck)

46.07 g/mol molekül ağırlığındadır. C_2H_5OH kimyasal formülüne sahiptir. Analitik saflıktadır.

3.1.1.6. Aseton(Merck)

CH_3COCH_3 kimyasal formülüne sahiptir. Molekül ağırlığı 58.08 g/mol' dür. Analitik saflıktadır.

3.1.2. Çözeltiler

3.1.2.1. İyonik Likid Çözeltisinin Hazırlanması

1-Butil-2,3-dimetilimidazolyom hekzaflorofosfat (1-B-2,3DEIM-6-FP) iyonik likitten 0.745 gr tartılarak asetonitril ile 25ml balon jodede çözülmüştür. Hazırlanan çözelti 25 ml ye tamamlanarak 0.1 M çözelti elde edilmiştir.

3.1.3. KULLANILAN CİHAZLAR

Potansiyostat (Ivium Vertex)

Terazi (Radwag)

DRIFT Spektrofotometre (Bruker Alpha T)

Ultra Saf Su Cihazı (Millipore Direct Q3)

Ultrasonik Banyo

Etüv

3.2. YÖNTEM

Çalışma elektrodu olarak kullanılan paslanmaz çelik malzemeler Ivium Vertex isimli elektrokimyasal ölçüm cihazında ardışık çevrimsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak politiyofen ile kaplanmıştır. Voltamogramlar geleneksel üç elektrot sistemi kullanılarak kaydedilmiş karşıt olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Optimum koşulları belirleyebilmek amacıyla çözelti konsantrasyonu, tarama hızı, çevrim sayısı ve voltaj aralığı gibi parametreler optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları ve hazırlanan malzemelerin korozif özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve potansiyodinamik yöntemlerden yararlanılarak gerçekleştirilmiştir.

Alternatif Akım İmpedansı Yöntemi (EIS): Alternatif akım impedans tekniğinde, deneyler açık devre potansiyelinde, $10^5 - 10^{-2}$ Hz frekans aralığında 10 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. Elde edilen verilen Nyquist eğrileri şeklinde gösterilmiştir.

Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi: Her elektrod kaplamalı ve kaplamasız olarak 1 M H₂SO₄ ve %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisine daldırılarak 10 mV/s tarama

hızıyla 1 V'dan -1 V'a kadar polarize edilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Politiyofen kaplamalı çelikler için farklı zaman dilimleri süresince (0.saat,2.saat, 1.gün, 2.gün, 3.gün, 1.hafta ve 2.hafta) çözeltilere daldırılan elektrodlar için akım-potansiyel eğrileri kaydedilmiştir.

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

3.2.1.1. Çalışma Elektrodu

Çalışma elektrodu olarak 304 ve 430 kodlu paslanmaz çelik kullanılmıştır. Paslanmaz çelik malzemeler 1 cm genişliğinde kesilmiştir. Yüzeyinin temizlenmesi, pürüzsüzleşmesi ve parlaması iki farklı numaralı (sırayla 240 ve 1200) zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Çalışma yüzeyi pürüzsüzleştikten sonra 1:1 oranında hazırlanan etil alkol:aseton çözeltisi ile yıkanmıştır. Oda sıcaklığında (25⁰C) 25 dk boyunca etil alkol:aseton çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Etil alkol:aseton çözeltisinden çıkarılan 304 kodlu paslanmaz çelik asetonitril (ACN) çözeltisi ile son kez yıkanmış ve çalışma öncesinde azot gazı ile kurutulmuştur.

3.2.1.2. Karşıt Elektrod

Platin Tel elektrod olarak kullanılmadan önce saf su ile iyice yıkanır. Asetonitril (ACN) çözeltisinden geçirilerek üzerindeki su uzaklaştırılır. Azot gazı (N_{2(g)}) ile kurutulur.

3.2.1.3. Referans Elektrod

Referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl %3'lük potasyum klorür çözeltisi içerisinde bekletilir. KCl çözeltisinden çıkarılan Ag/AgCl elektrod saf su ile iyice yıkanır. Asetonitril çözeltisinden geçirilerek üzerindeki su uzaklaştırılır. Azot (N_{2(g)}) gazı ile kurutulur.

3.3. DENEYSEL KISIM

3.3.1. Elektrokimyasal Deneyler

3.3.1.1. 304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin Çevrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyonu

Optimum koşulları belirleyebilmek amacıyla paslanmaz çeliklerin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. 304 ve 430 kodlu paslanmaz çelikler çalışma elektrodu,

platin tel karşıit elektrod, Ag/AgCl elektrod referans elektrod olarak kullanılmıştır. Elektrodlar 200 ml'lik 5 boyunlu balon içerisine birbirine temaz etmeden ve birbirlerine göre aynı açıya sahip olacak şekilde yerleştirilmiştir. Son olarak ortama Azot gazı (N_2 (g)) verebilmek için balonun bir boynuna da elektrodlaa temas etmeyecek ve tüm elektrodlaa aynı açıda duracak şekilde azot gazı bağlantı ucu yerleştirilmiştir.

Voltametri cihazında çevrimsel voltametri parametreleri hazır hale getirilmiştir. 120 sn Açık Devre Potansiyeli (OCP) ile çalışılmıştır.

Bütün optimizasyon denemeleri öncesinde tüm elektrodlaa yerleştirildikten sonra balona 9ml asetonitril zltisi (ACN) ile hazırlanmış 0,1 M iyonik likit (1-Butil-2,3-dimetilimidazolyom hekzaflorafosfat (1-B-2,3DEIM-6-FP)) eklenmiştir. Ortamdan 10 dk boyunca N_2 (g) geçirilerek oksijenin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Her deneme öncesinde çalışma elektrodu şartlandırılma işlemi gerçekleştirilmiş ve sonra optimizasyon denemelerine başlanmıştır.

- Konsantrasyon Optimizasyonu

Tiyofen kaplamanın çalışma elektrodu üzerinde en uygun hangi konsantrasyonda gerçekleşeceğini belirlemek amacıyla 3 farklı konsantrasyon seçilmiştir. 0,1 M, 1 M ve 1,5 M konsantrasyonda tiyofen zlteleri hazırlanmış ve şartlandırılma işlemi tamamlanmıştır. 9 ml iyonik likid içeren balona 3 farklı konsantrasyonda 1 ml tiyofen zltisi eklenmiştir. Çevrimsel voltametri kullanılarak 10 çevrim, 100mV/s tarama hızında, -0,5 V-+1,8 V potansiyel aralığında katodik yönde kaplamalar yapılmıştır. Kaplanan eliklerin voltagramlaa incelenmiştir. Pik akımının en yüksek 1M tiyofen konsantrasyonunda elde edildiği görülmüştür. Sonraki deneyler bu konsantrasyon ile gerçekleştirilmiştir.

- Tarama Hızı Optimizasyonu

Çalışmada en uygun tarama hızını belirlemek amacıyla 3 farklı tarama hızında tiyofen kaplamalar yapılmıştır. Çalışma elektrodu şartlandırılmıştır. Çevrimsel voltametri yöntemi kullanılarak 50mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s tarama hızlarında çalışılmıştır. 1 M tiyofen konsantrasyonunda, 10 çevrim sayısı ve -0,5 V-+1,8 V potansiyel aralığında katodik yönde taramalar yapılmıştır. Elde edilen voltagramlaa kaydedilmiştir. Pik

akımının en yüksek 100 mV/s tarama hızı olduğu belirlenmiştir. Sonraki denemeler için bu tarama hızı kullanılmıştır.

▪ Çevrim Sayısı Optimizasyonu

Optimum çevrim sayısını belirlemek için 3 farklı çevrim sayısı ile çalışılmıştır. Çalışma elektrodu şartlandırıldıktan sonra çevrimsel voltametri yöntemi kullanılmıştır. 5, 10 ve 15 çevrim için 100mV/s tarama hızında, 1 ml 1M tiyofen konsantrasyonunda -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında katodik yönde taramalar yapılmıştır. Elde edilen voltagramlar kaydedilmiştir. İncelenen voltagramlar sonucunda pik akımının en yüksek 10 çevrim tarama ile elde edildiği belirlenmiştir. Sonraki çalışmalar için bu çevrim sayısı kullanılmıştır.

▪ Voltaj Aralığı Optimizasyonu

Optimum voltaj aralığını belirlemek için 2 ayrı voltaj aralığında çalışmalar yapılmıştır. Çalışma elektrodunu şartlandırılma işlemi uygulanmıştır. Taramalar çevrimsel voltametri yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. 1 ml 1M tiyofen konsantrasyonunda, 100mV/s tarama hızında ve 10 çevrim kullanılarak, -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığı ile -0,3 V-+1,7 V voltaj aralığında katodik yönde taramalar yapılmıştır. Elde edilen voltagramlar kaydedilmiştir. Pik akımının en yüksek -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında olduğu belirlenmiştir. Sonraki çalışmalar için bu voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.2. 304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin İyonik Likid Ortamında Elektrokimyasal Yöntemle Politiyofen ile Kaplanması

Çalışma elektrodu 304 ve 430 kodlu paslanmaz çelikler ile çalışılmıştır. Karşit elektrod olarak platin tel, referans elektrod olarak Ag/AgCl elektrod kullanılmıştır. Elektrodlar yıkama işlemi sonrası kurutulmuş, deneye hazır hale getirilmiştir. 200 ml'lik 5 boyunlu balon içerisine birbirine temas etmeden ve birbirlerine göre aynı açığa sahip olacak şekilde çalışma elektrodu, referans elektrod ve karşit elektrod yerleştirilmiştir. Son olarak ortama $N_{2(g)}$ verebilmek için balonun bir boynuna da elektrodla temas etmeyecek ve tüm elektrodla aynı açıda duracak şekilde $N_{2(g)}$ bağlantı ucu yerleştirilmiştir.

Deney düzeneği hazır duruma getirildikten sonra balona 9 ml ACN çözeltisi ile hazırlanmış 0,1 M IL (1-Butil-2,3-dimetilimidazolyom hekzaflorofosfat) eklenmiştir.

Ortamdan 10 dk boyunca $N_{2(g)}$ geçirilerek oksijenin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Şartlandırma işlemi için CV yöntemi kullanılarak, 100 mV/s tarama hızında, 10 çevrim, -0,5 V-+1,8 V çalışma aralığında katodik yönde taramalar yapılmıştır.

Sistem şartlanması tamamlandıktan sonra ortama 1 ml 1 M Tiyofen çözeltisi eklenmiştir. Sistemden yine 10 dk boyunca N_2 geçirilmiş ve ortamdan O_2 uzaklaştırılmıştır. Çalışma elektrodunun politiyofen ile kaplanması için CV yöntemi ile 100 mV/s çevrim hızında 10 çevrim -0.5 V ile +1.8 V çalışma aralığında katodik yönde taramalar yapılmıştır. Çeliklerin politiyofen ile kaplanmaları sağlanmıştır.

3.3.1.3. Politiyofen Kaplamaların Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Politiyofen kaplamalı çelik elektrodlar 1 M H_2SO_4 ve %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisine daldırılmıştır. 10 mV/s tarama hızıyla 1 V'dan -1 V'a kadar polarize edilmiş ve akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

3.3.1.4. Politiyofen Kaplamaların AC İmpedans Tekniği İle İncelenmesi

Politiyofen ile kaplanan çeliklerin impedans deneyleri açık devre potansiyelinde, $10^5 - 10^{-1}$ Hz frekans aralığında 10 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. Nyquist eğrileri kaydedilmiştir.

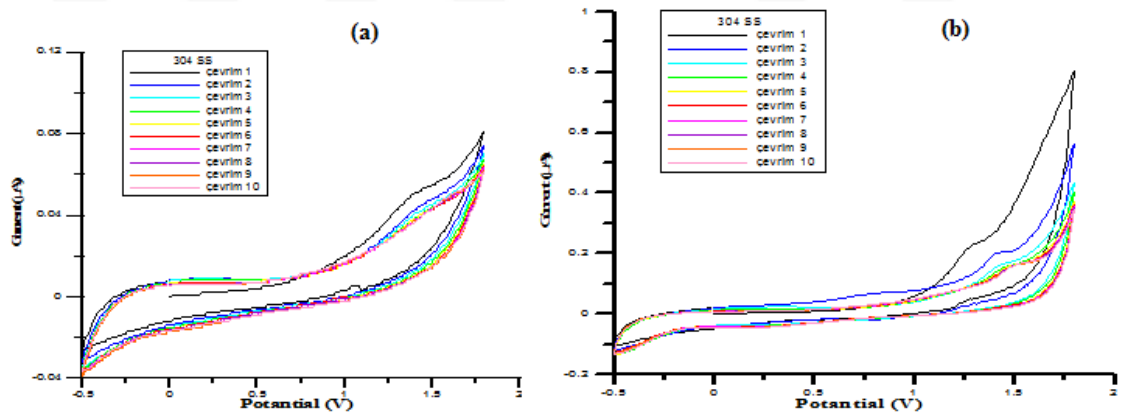
4. BULGULAR

4.1. ELEKTROKİMYASAL DENEYLER

4.1.1. 304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin Çevrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyonu ile İlgili Bulgular

4.1.1.1. Konsantrasyon Optimizasyonu Bulguları

Politiyofen kaplamaların 3 farklı tiyofen konsantrasyonunda elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında anodik yönde taramalar yapılmıştır. Şekil 4.1: a’da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.1: b’ de 0,1 M Th konsantrasyonlarında politiyofen ile kaplamanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.

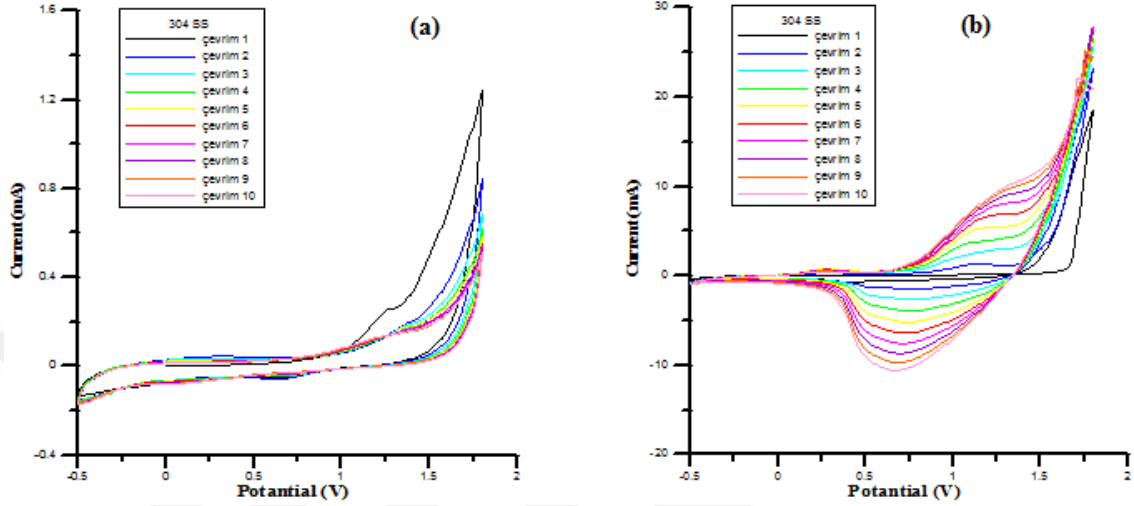


Şekil 4.1: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 0,1 M konsantrasyonlu TY de 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.1:b) elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce artış, sonra azalma görülmektedir. 304-SS çelik yüzeyinde PTh film kaplamalar oluşmamıştır.

Şekil 4.2: a’ da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.2: b’ de 1 M Th

konsantrasyonlarında politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.

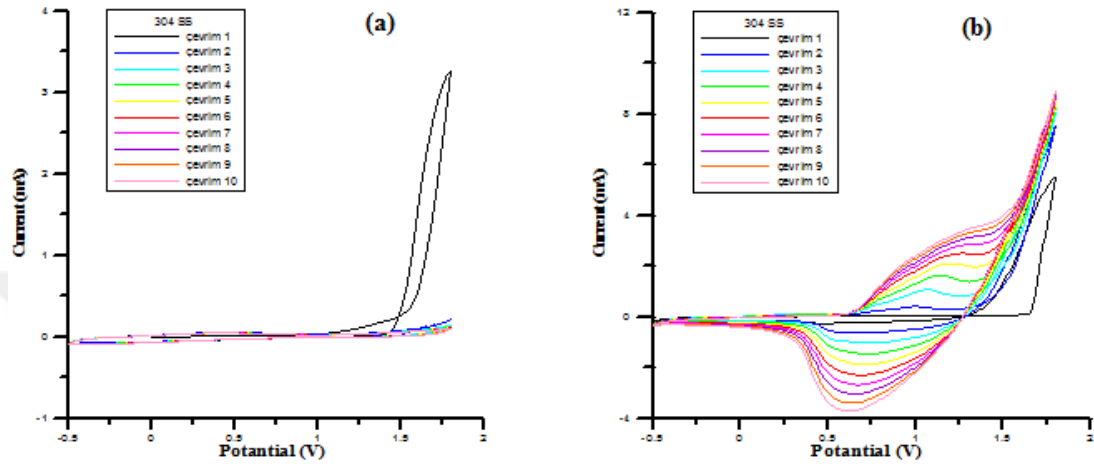


Şekil 4.2: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 1 M konsantrasyonlu TY de 304- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.2:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökmeyi göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüşür. 304-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Yüksek akım değerine (10 mA) sahip olan 1 M Th konsantrasyonu kaplamalar için optimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir. 1. anodik taramada pik gözlenmezken katodik taramada $i_{pk1} = -7,47 \times 10^{-4}$ A, potansiyeli $E_{pk1} = -0,42$ V olan bir pik gözlenmiştir. 2. Taramada 1.15 V ta 1.40×10^{-3}

A olan bir anodik pik gözlenmiştir. Tiyojen katyon radikalının oluşumuna atfedilen bu pikin potansiyeli çevrim sayısı arttıkça hafifçe daha pozitif potansiyellere doğru kaymış 10. çevrimde anodik pik akımı $i_{pa} = 1,089 \times 10^{-2}$ A, potansiyeli $E_{pa} = 1,41$ V, olarak ölçülmüştür. Tiyojen polimerlerinin oluşumuna atfedilen katodik pik akımı ise 10. çevrimde $i_{pk} = -1,057 \times 10^{-2}$ A, potansiyeli $E_{pk} = 0,67$ V değerlerine ulaşmıştır (Li ve Li, 2003, Geetha ve Trivedi, 2005, Zhang ve diğ., 2014).

Şekil 4.3:a' da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.3:b' de 1,5 M Th konsantrasyonlarında politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



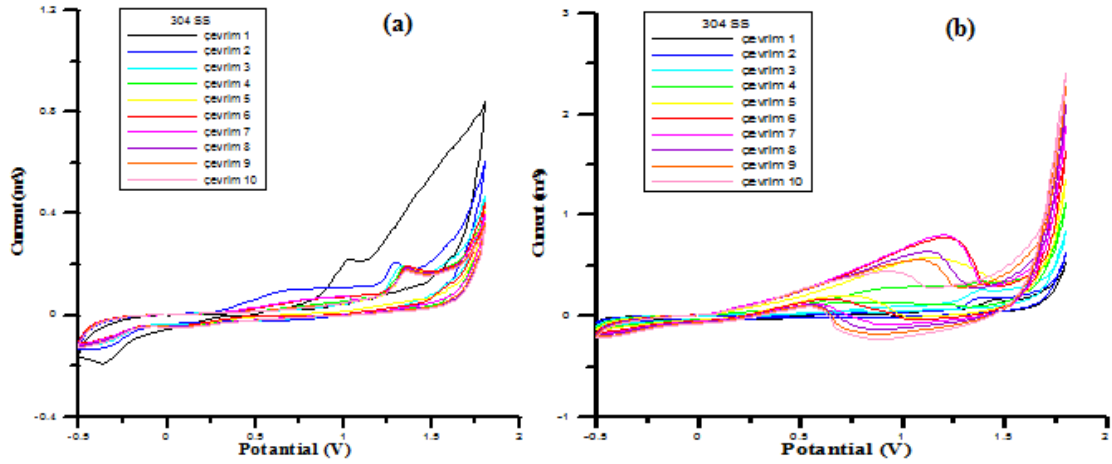
Şekil 4.3: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 1,5 M konsantrasyonlu TY de 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.3:a' da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.3:b'de elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 304-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Akım değeri yaklaşık 4 mA düzeyinde kalarak yeterli kaplama sağlanamamıştır.

4.1.1.2. Tarama Hızı Optimizasyonu ile İlgili Bulgular

Politiyofen kaplamaların 3 farklı tarama hızında elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında anodik yönde taramalar yapılmıştır.

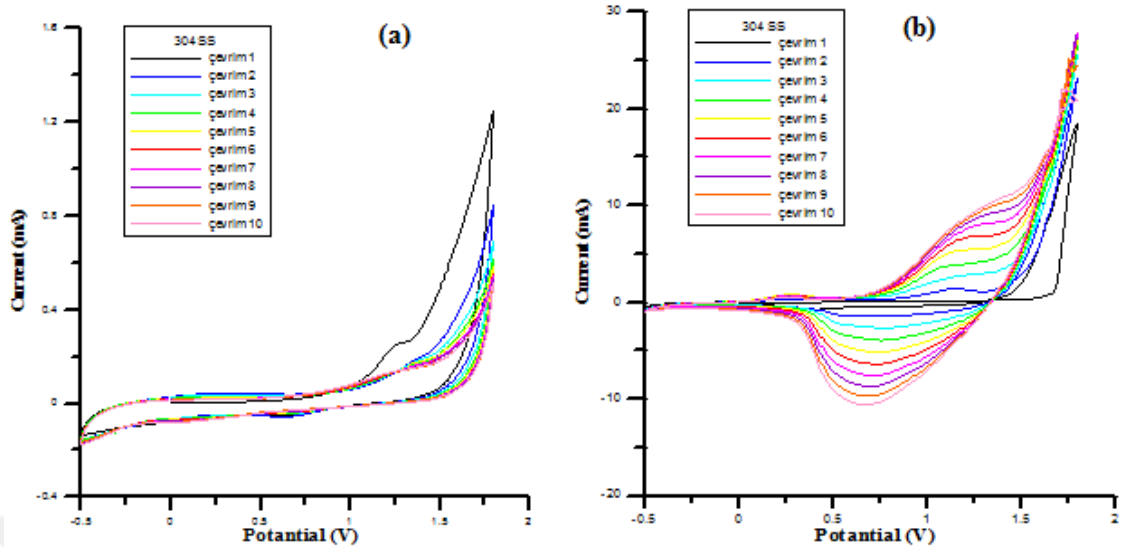
Şekil 4.4:a' da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.4:b' de 50 mV/s tarama hızında politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.4: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 1,5 M konsantrasyonlu TY de 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.4:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 304-SS çelik yüzeyinde az da olsa siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Akım değeri 1 mA düzeyinde kalmış olup yeterli kaplama sağlanamamıştır.

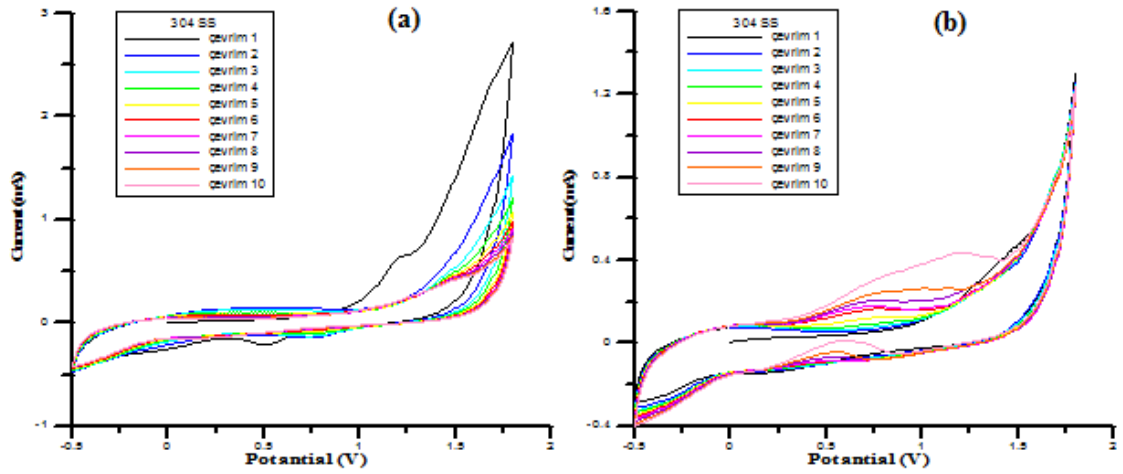
Şekil 4.5:a' da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.5:b' de 100 mV/s tarama hızında politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.5: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 100mV/s tarama hızında 304- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.5:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 304-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Yüksek akım değerine (10 mA) sahip kaplamalar için optimum tarama hızı olan 100 mV/s olarak belirlenmiştir.

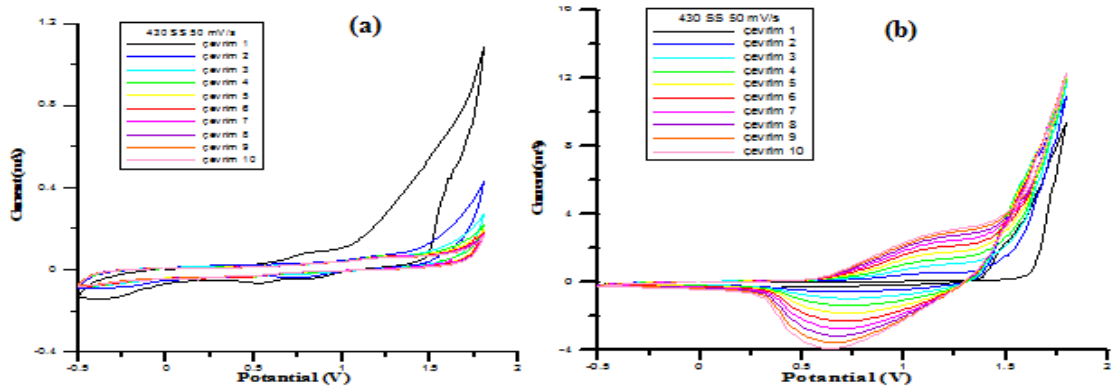
Şekil 4.6:a' da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.6:b' de 200 mV/s tarama hızında politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.6: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 200mV/s tarama hızında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.6.b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken 304-SS çelik yüzeyinde PTh film kaplamalar oluşmamıştır.

Şekil 4.7:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.7:b' de 50 mV/s tarama hızında politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.

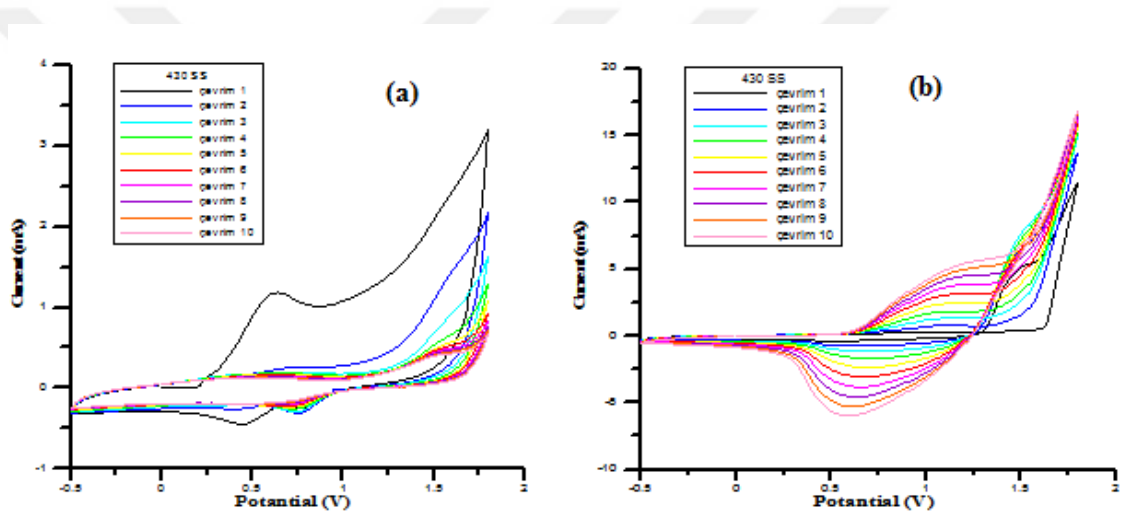


Şekil 4.7: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 50mV/s tarama hızında 430- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.7.b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında

yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 430-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 430-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. PTh film kaplamalar oluşmuştur. Akım değeri 4 mA düzeyinde kalmış olup yeterli kaplama sağlanamamıştır.

Şekil 4.8:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.8:b' de 100 mV/s tarama hızında politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.

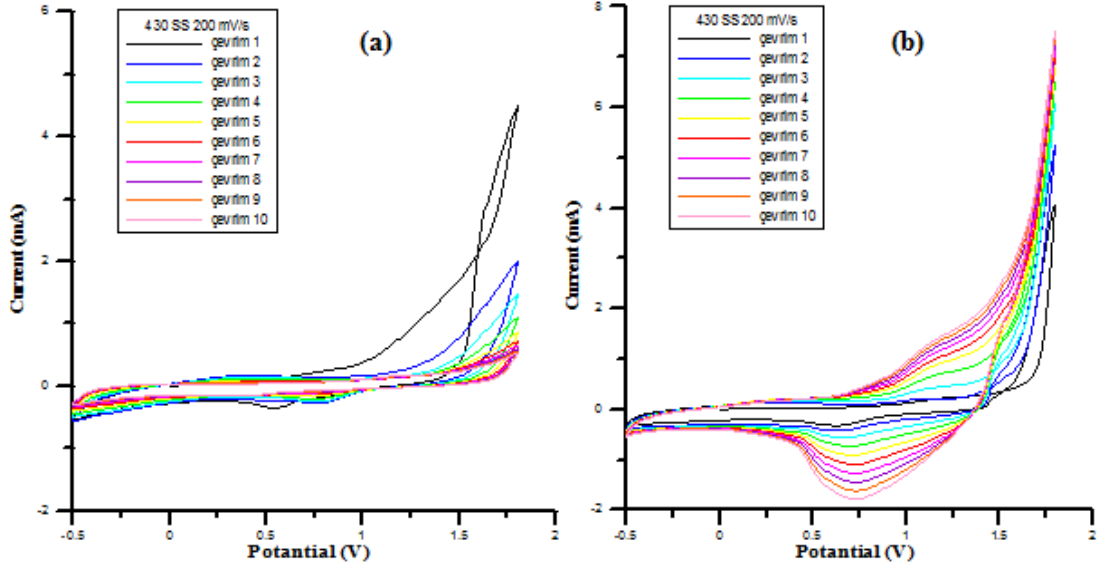


Şekil 4.8: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 100mV/s tarama hızında 430- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.8:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 430-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 430-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Yüksek akım değerine (6 mA) sahip kaplamalar için optimum tarama hızı olan 100 mV/s olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.9:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.9:b' de 200 mV/s tarama

hızında politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



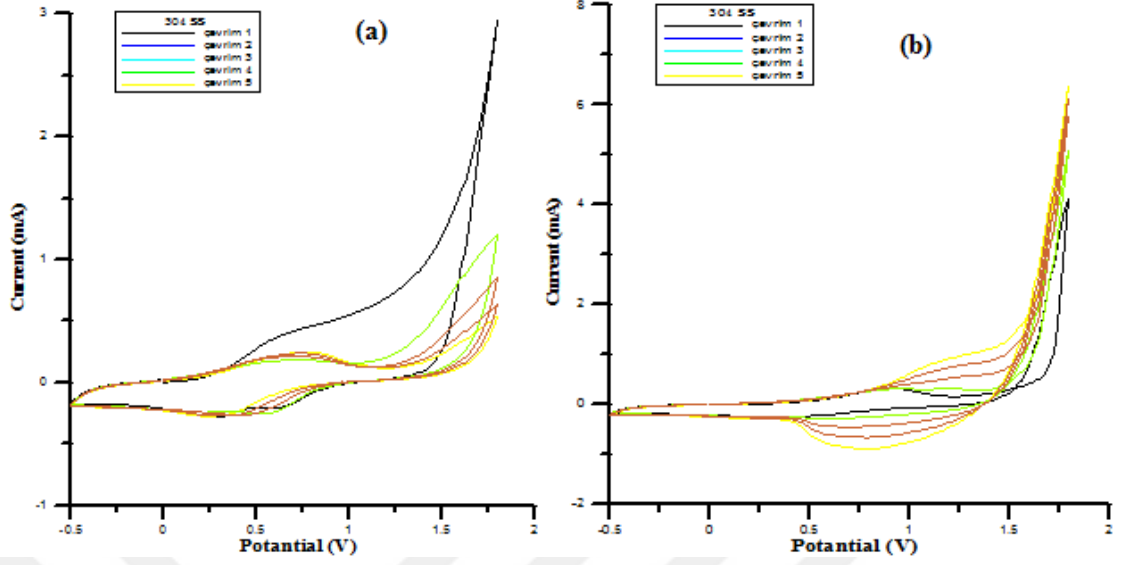
Şekil 4.9: a) 430-SS Şartlandırma CV leri b) 200mV/s tarama hızında 430-SS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.9:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 304-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. PTh film kaplamalar oluşmuştur. Akım değeri 3 mA düzeyinde kalmış olup yeterli kaplama sağlanamamıştır.

4.1.1.3. Çevrim Sayısı Optimizasyonu ile İlgili Bulgular

3 farklı çevrim sayısı ile gerçekleştirilen politiyofen kaplamaların elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. -0,5 V- +1,8 V voltaj aralığında anodik yönde taramalar yapılmıştır.

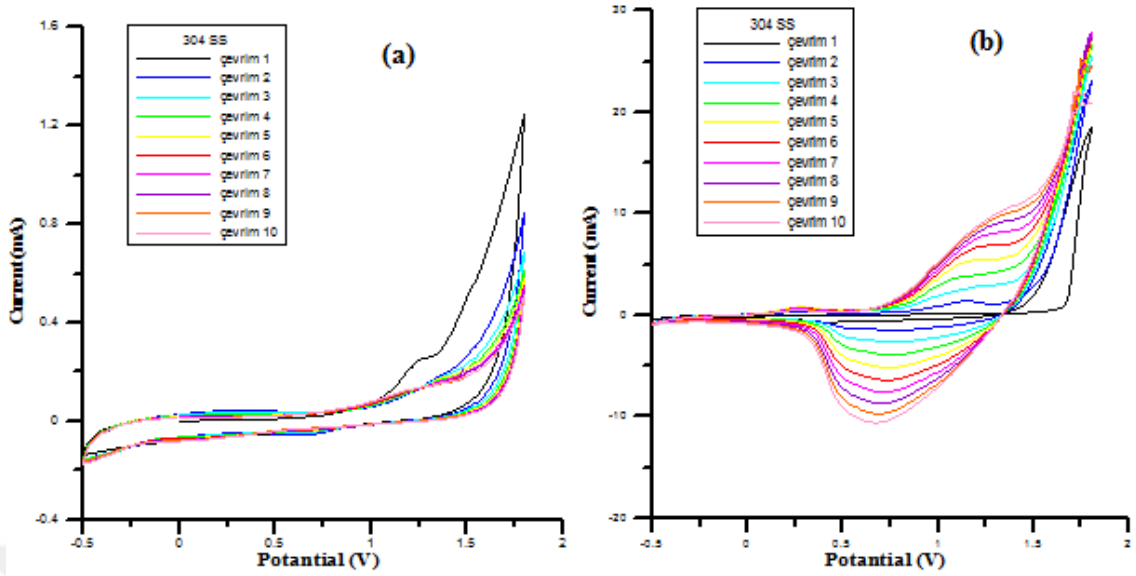
Şekil 4.10:a' da 340-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.10:b' de 5 çevrim döngüde politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.10: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 5 çevrim sayısı ile 304- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.10:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. 304-SS çelik yüzeyinde PTh film kaplamalar oluşmamıştır.

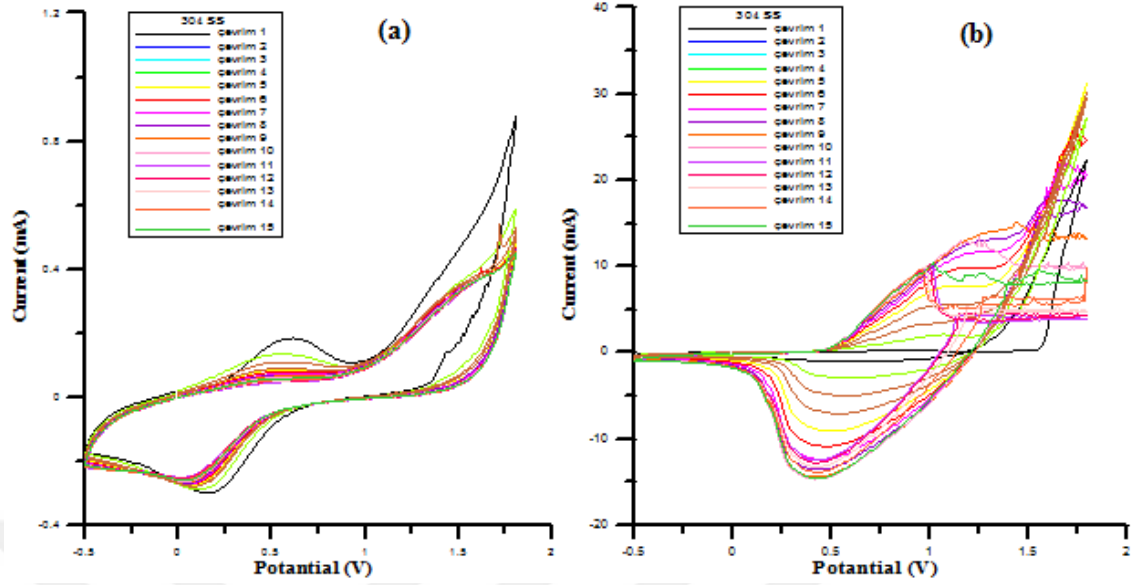
Şekil 4.11:a' da 340-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.11:b' de 10 çevrim döngüde politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.11: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 10 çevrim sayısı ile 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV

Şekil 4.11:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 304-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Yüksek akım değerine (10 mA) sahip kaplamalar için optimum çevrim 10 döngü olarak belirlenmiştir.

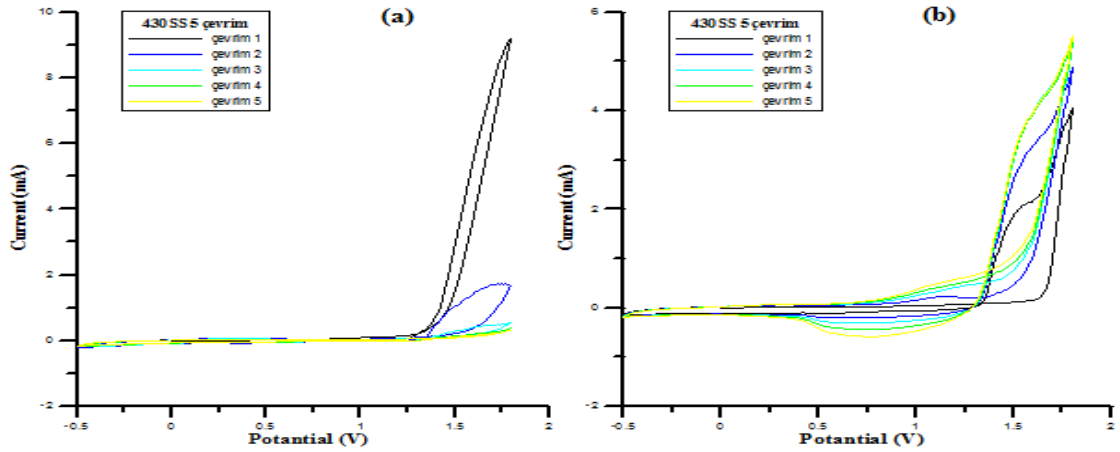
Şekil 4.12:a' da 340-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.12:b' de 15 çevrim döngüde politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.12: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 15 çevrim sayısı ile 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV

Şekil 4.12:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 10 çevrim sonrasında pik akımında bozulmalar olmuş, kaplama yeterince gerçekleşmemiştir.

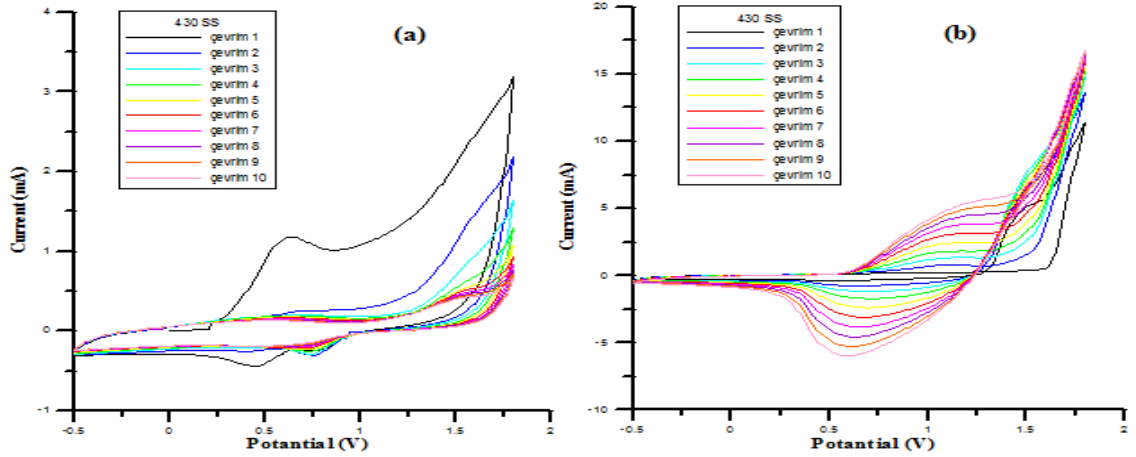
Şekil 4.13:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.13:b' de 5 çevrim döngüde politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.13: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 5 çevrim sayısı ile 430- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV

Şekil 4.13:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. 430-SS çelik yüzeyinde PTh film kaplamalar oluşmamıştır.

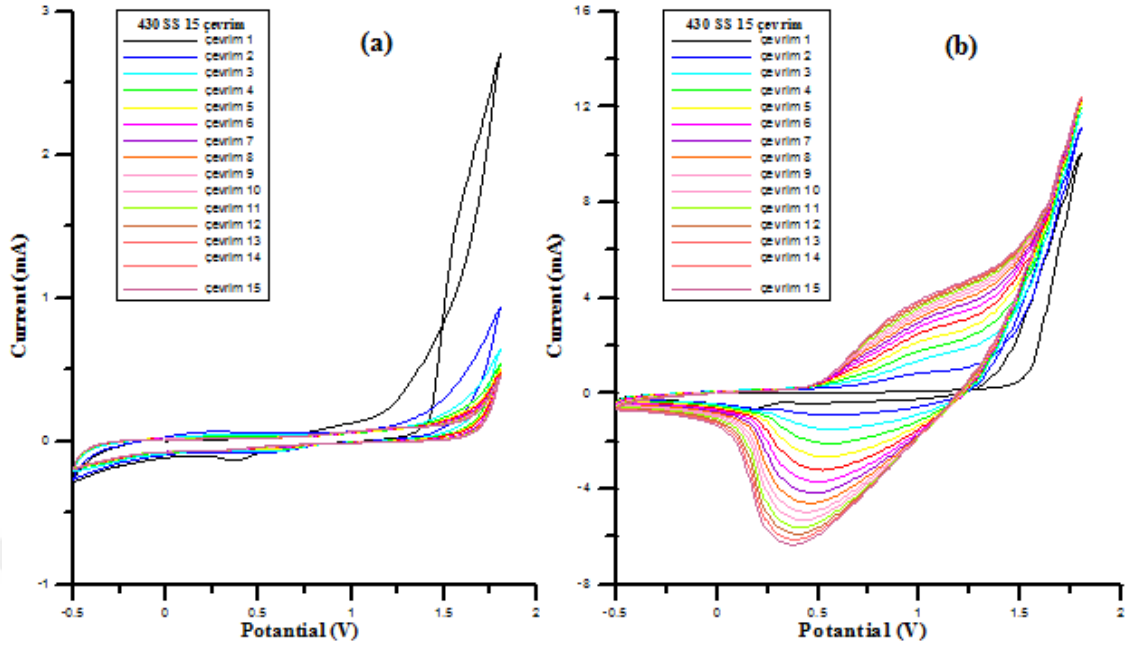
Şekil 4.14:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.14:b' de 10 çevrim döngüde politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.14: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 10 çevrim sayısı ile 430-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.14:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 430-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 430-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Yüksek akım değerine (6 mA) sahip kaplamalar için optimum çevrim 10 döngü olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.15:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.15:b' de 15 çevrim döngüde politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



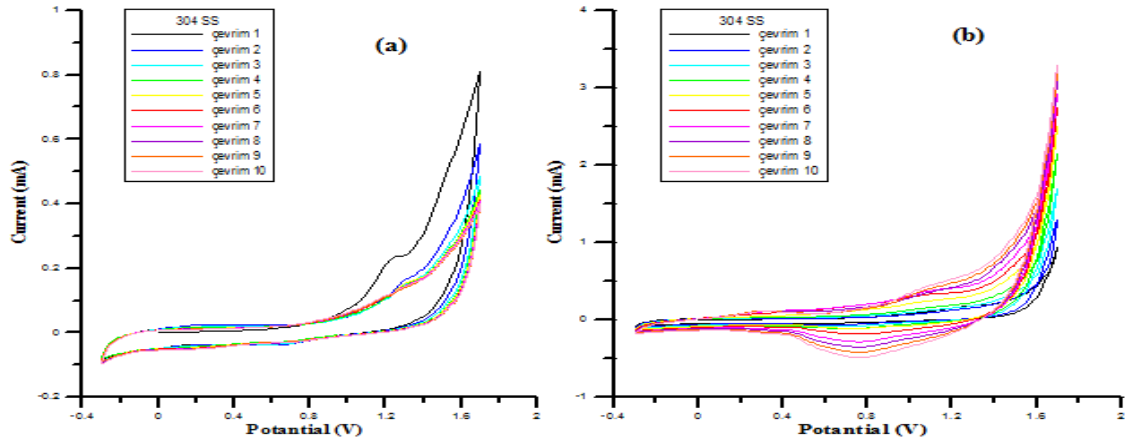
Şekil 4.15: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) 10 çevrim sayısı ile 430-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.15:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 430-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüşür. 430-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Akım değeri yaklaşık 4,5 mA düzeyinde olup istenilen kaplama gerçekleşmemiştir.

4.1.1.4. Voltaj Aralığı Optimizasyonu ile İlgili Bulgular

Politiyofen kaplamaların 2 farklı voltaj aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. -0,5 V-+1,8 V ve -0,3 V-+1,7 V voltaj aralığında anodik yönde taramalar yapılmıştır.

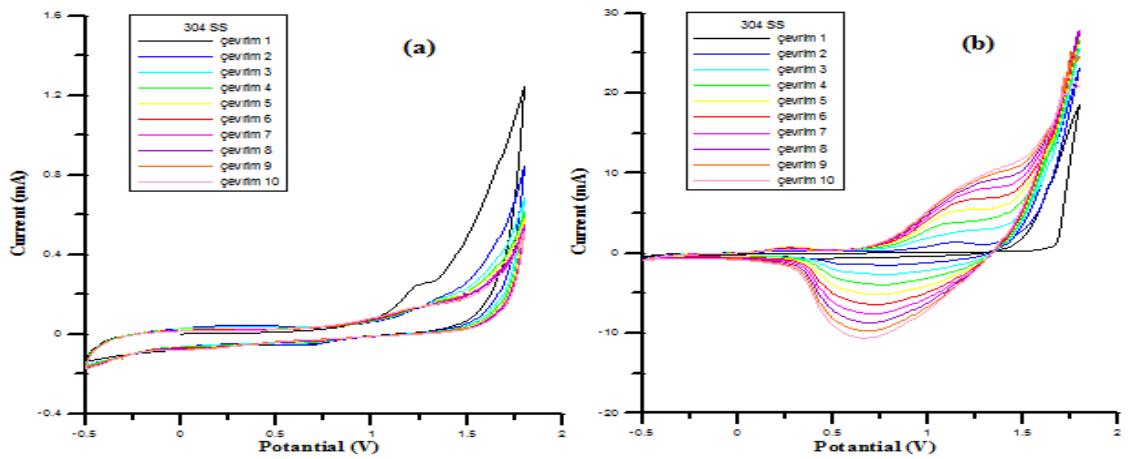
Şekil 4.16:a' da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.16:b' de -0,3 V-+1,7 V voltaj aralığında politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.16: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) 0,3 V-+1,7 V voltaj aralığında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.16:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. 304-SS çelik yüzeyinde PTh film kaplamalar oluşmamıştır.

Şekil 4.17:a' da 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.17:b'de -0,5 V-+1,8 V V voltaj aralığında politiyofen ile kaplanan 304-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.

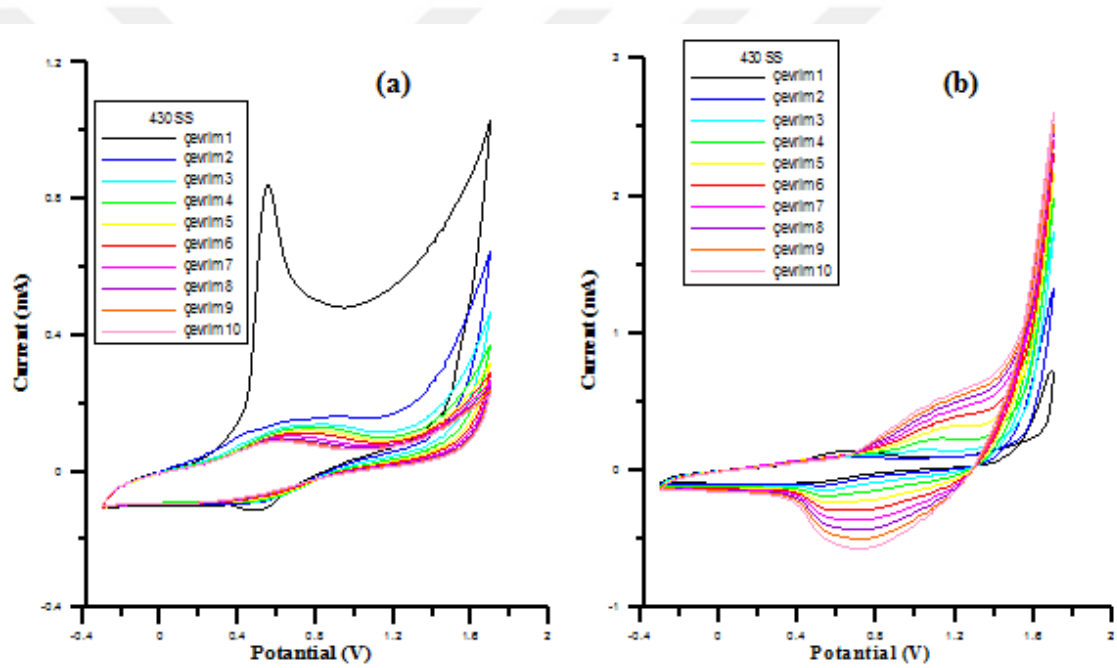


Şekil 4.17: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b) -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.17:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında

yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 304-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Yüksek akım değerine (10 mA) sahip kaplamalar için optimum voltaj aralığı -0,5 V-+1,8 V olarak belirlenmiştir.

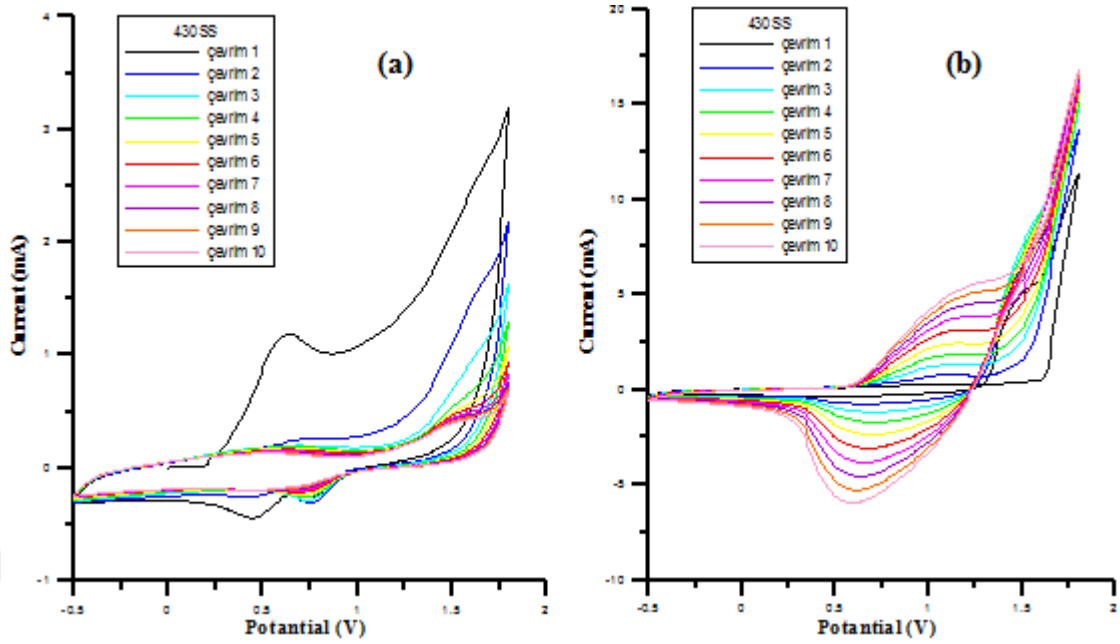
Şekil 4.18:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.18:b' de -0,3 V-+1,7 V V voltaj aralığında politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.18: a) 430-BSS Şartlandırma CV leri b) -0,3 V-+1,7 V voltaj aralığında 430- CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.18:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. 430-SS çelik yüzeyinde PTh film kaplamalar oluşmamıştır.

Şekil 4.19:a' da 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.19:b' de -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında politiyofen ile kaplanan 430-SS paslanmaz çeliklerin voltamogramları görülmektedir.

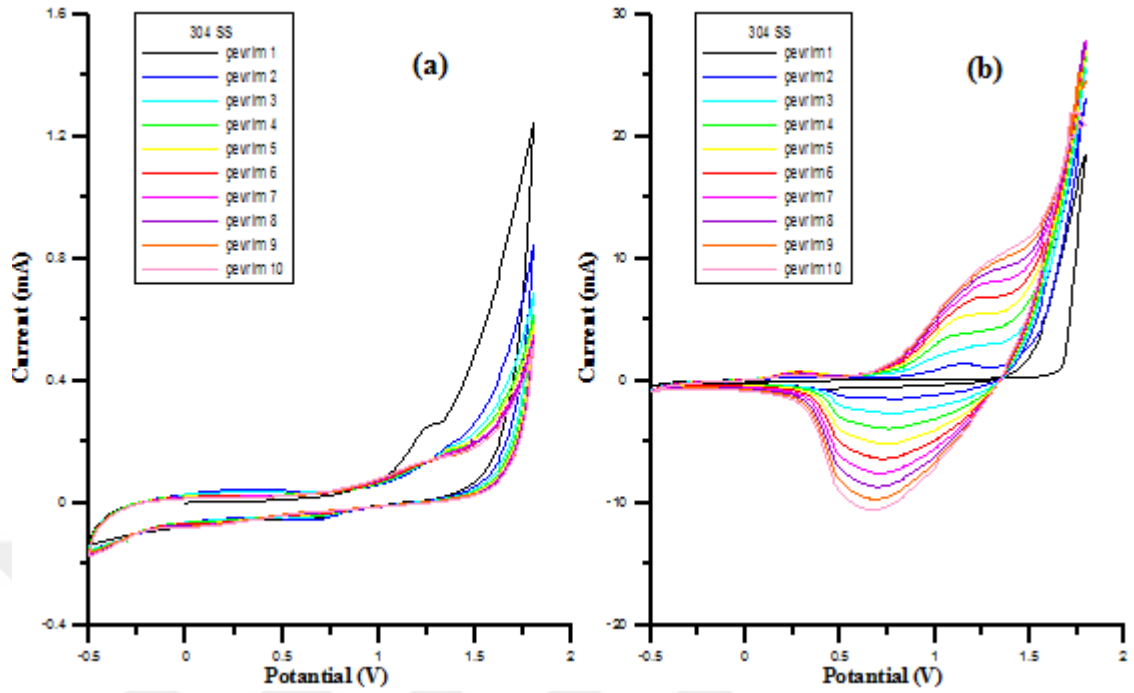


Şekil 4.19: a) 304-BSS Şartlandırma CV leri b)-0,5 V+1,8 V voltaj aralığında 304-CBSS üzerinde elektropolimerizasyon CV leri

Şekil 4.19:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce azalma, sonra artış görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektrodunda çökme göstermektedir. Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Bu pikler 430-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 430-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur. Yüksek akım değerine (6 mA) sahip kaplamalar için optimum voltaj aralığı -0,5 V+1,8 V olarak belirlenmiştir.

4.1.2. 304 ve 430 Kodlu Paslanmaz Çeliklerin İyonik Likid Ortamında Elektrokimyasal Yöntemle Politiyofen ile Kaplanması ile İlgili Bulgular

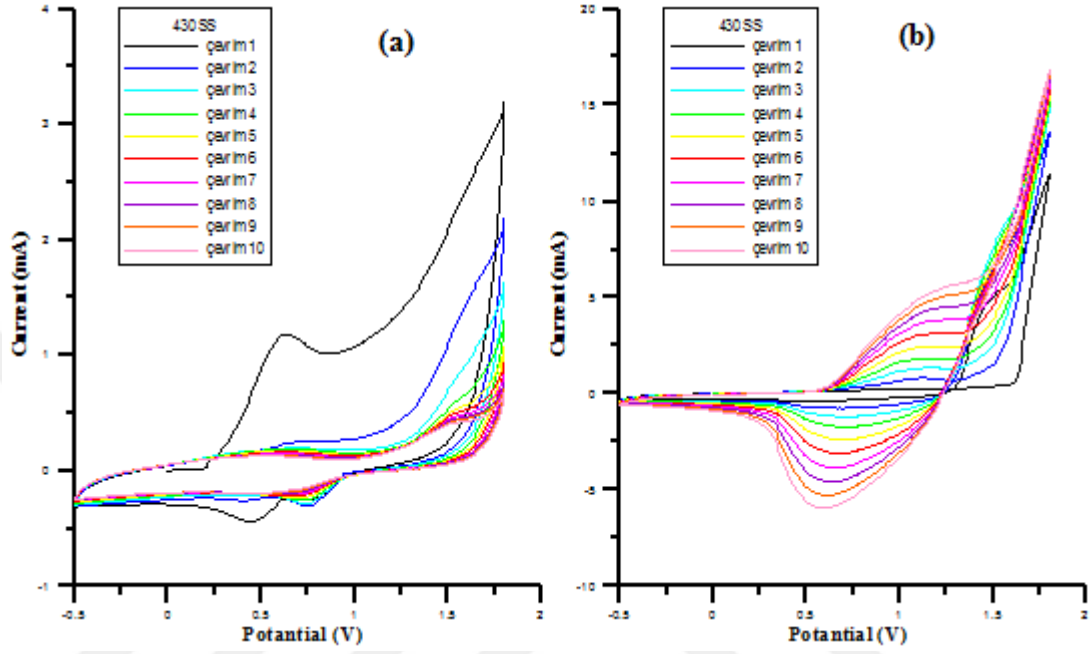
Politiyofen ile kaplanan 304-SS çelik örneğinin elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. Deneyler iki tekrar yapılmıştır. 100 mV/s tarama hızında, 10 çevrim ve -0,5 V+1,8 V voltaj aralığında anodik yönde taramalar yapılmıştır.



Şekil 4.20: a) 304-BSS Şartlandırma CV b) 304-CBSS elektropolimerizasyon CV

Şekil 4.20:a 304-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.20:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce artış, sonra azalma görülmektedir. Akımdaki artış PTh tabakasının SS elektroduna çöktüğünü göstermektedir (Düdükçü ve Avcı, 2016). Monomer oksidasyon işlemi, birinci anodik taramada 1,2 V civarında akım artışı görülmektedir. Sonraki döngüler için yükseltgenme akımı değerinde artış olmuştur. Bu oksidasyon işlemi, ilk çevrimin anodik taramasında 304-SS yüzeyinde dengeli ve homojen PTh filminin oluşmasını sağlamıştır (Duran ve diğ., 2013). Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. PTh filmlerin redüksiyon pikleri +0,3 V potansiyelerde görülmektedir. Bu pikler 304-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 304-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur.

Politiyofen ile kaplanan 430-SS çelik örneğinin elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. Deneyler iki tekrar yapılmıştır. 100 mV/s tarama hızında, 10 çevrim ve -0,5 V-+1,8 V voltaj aralığında anodik yönde taramalar yapılmıştır.



Şekil 4.21: a) 430-BSS Şartlandırma CV b) 430-CBSS elektropolimerizasyon CV

Şekil 4.21:a 430-SS elektrodun polimerizasyon işlemi öncesi elektrodun şartlandırılmasının voltamogramı görülmektedir. Şekil 4.21:b elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, CV taraması devam ederken tepe akımı ilk önce artış, sonra azalma görülmektedir. Akımdaki artış PTH tabakasının SS elektroduna çökelttiğini göstermektedir (Düdükçü ve Avcı, 2016). Monomer oksidasyon işlemi, birinci anodik taramada 1,1 V civarında akım artışı görülmektedir. Sonraki döngüler için yükseltgenme akımı değerinde artış olmuştur. Bu oksidasyon işlemi, ilk çevrimin anodik taramasında 430-SS yüzeyinde dengeli ve homojen PTh filminin oluşmasını sağlamıştır (Duran ve diğ., 2013). Tekrarlanan döngüler sırasında yeni kaplanan PTh filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pikleri düşük potansiyelerde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. PTh filmlerin redüksiyon pikleri +0,4 V potansiyelerde görülmektedir. Bu pikler 430-SS yüzeyinde PTh polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. 430-SS çelik yüzeyinde siyah renkli ve homojen PTh film kaplamalar oluşmuştur.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Ardışık CV yöntemi ile değişik koşullarda çizilmiş olan voltamogramların pik yüksekliklerinden yararlanılarak en iyi kaplamanın elde edilmesi için koşullar optimize edilmiştir. Her bir koşul için potansiyο-dinamik yöntemlerle kaplamaların asidik ve nötral ortamdaki koruyucu özellikleri belirlenmiştir. Optimum koşullarda hazırlanan kaplamaların korozif ortamla temas süresinin kaplamaların korozyon koruyucu özelliklerine etkilerinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

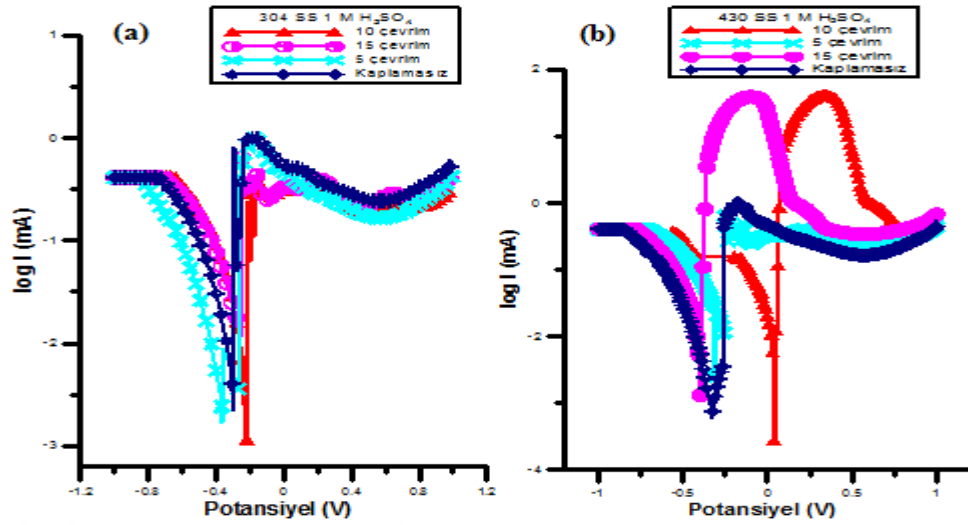
5.1. KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNİN AKIM-POTANSİYEL (TAFEL) YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

5.1.1. Optizasyon Çalışmalarına Ait Potansiyο-Dinamik Çalışmalar

5.1.1.1. PTH kaplamaların koruyucu etkisine çevrim sayısı etkisi

Metal çözünme oranı kaplanmış örneklerde kaplanmamış çeliğe oranla belirgin şekilde düşüktür. Bu nedenle kaplamalar paslanmaz çelik yüzeyinde çukurlarda agresif koşulların gelişimini geciktirmiştir veya çukur oluşumunu önemli derecede azaltmıştır. Polimer film varlığında korozyon akım yoğunluğunda (I_{corr}) azalma gözlenmiştir (Santos ve diğ.,1998). Bu değişimin polimer kaplama oksidasyonu yüzünden olduğunu öne sürmüştür.

CV ile 5, 10, 15 çevrimde PTh ile kaplanan 304 ve 430 kodlu çelikler 1 M H_2SO_4 içerisine daldırılmış ve optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerindeki değişim $\log I = f(E)$ Tafel Eğrileri çizilerek Şekil 5.1 'de gösterilmiştir.

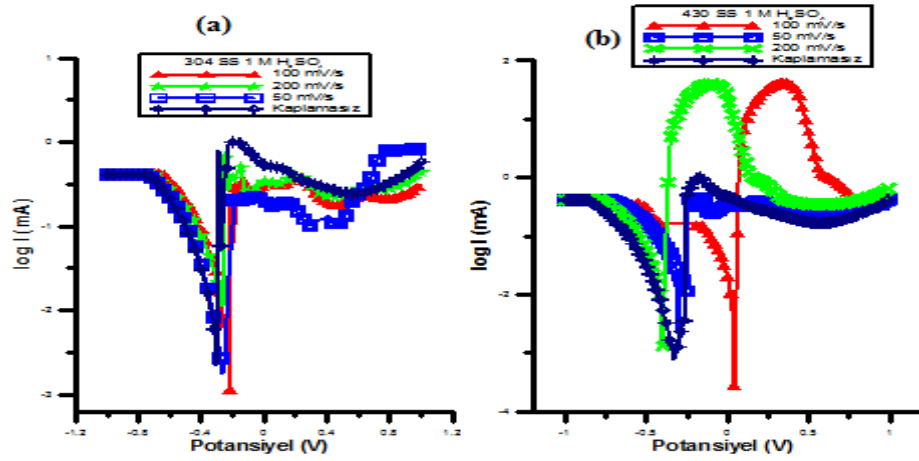


Şekil 5.1: a) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplanmaz 304-paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 içindeki Tafel eğrileri b) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplanmaz 430-paslanmaz çeliğin 1 M H_2SO_4 içindeki Tafel eğrileri

Anodik ve katodik prosesler için elde edilen 304-CBSS kompozit tabakalar ile kaplanmamış 304-SS ve 430-CBSS kompozit tabakalar ile kaplanmamış 430-SS karşılaştırıldığında yüksek korozyon potansiyeli ve düşük akım yoğunluğu görülmektedir. Ayrıca polimer kaplamalar kaplanmamış çelik ile karşılaştırıldığında her iki çelik örneği için de pitting potansiyelinde pozitif kayma gözlemlenmiştir. En yüksek potansiyel ve en düşük akım yoğunluğu değeri 304-CBSS ve 430-CBSS için 10 çevrim ile kaplaması gerçekleşen örnekler için elde edilmiştir.

5.1.1.2. PTHKaplamaların Koruyucu Etkisine Tarama Hızı Etkisi

1 M H_2SO_4 içerisine daldırılan 304 ve 430 kodlu çeliklerin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerindeki değişim $\log I = f(E)$ Tafel Eğrileri çizilerek Şekil 5.2 'de gösterilmiştir.

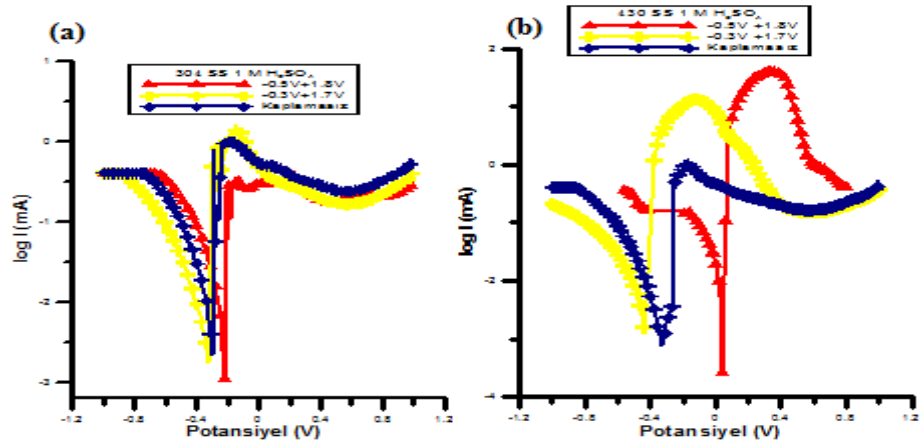


Şekil 5.2: a) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri b) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

50, 100 ve 200 mV/s tarama hızı kaplanan 304-CBSS ile 304-SS ve 430-CBSS ile 430-SS örnekleri karşılaştırılmıştır. Şekil 5.2:a'da görüldüğü gibi 304-SS için Şekil 5.2:b'de 430-SS için 100mV/s tarama hızında PTh kaplama daha soy değerlere kaydırarak korozyon oluşumunu azaltmıştır. En yüksek potansiyel ve en düşük akım yoğunluğu değeri 304-CBSS ve 430-CBSS için 100 mV/s tarama hızı ile kaplaması gerçekleşen örnekler için elde edilmiştir.

5.1.1.3. PTH kaplamaların koruyucu etkisine voltaj aralığı etkisi

1 M H₂SO₄ içerisine daldırılan 304 ve 430 kodlu çeliklerin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerindeki değişim $\log I = f(E)$ Tafel Eğrileri çizilerek Şekil: 5.3 'te gösterilmiştir.



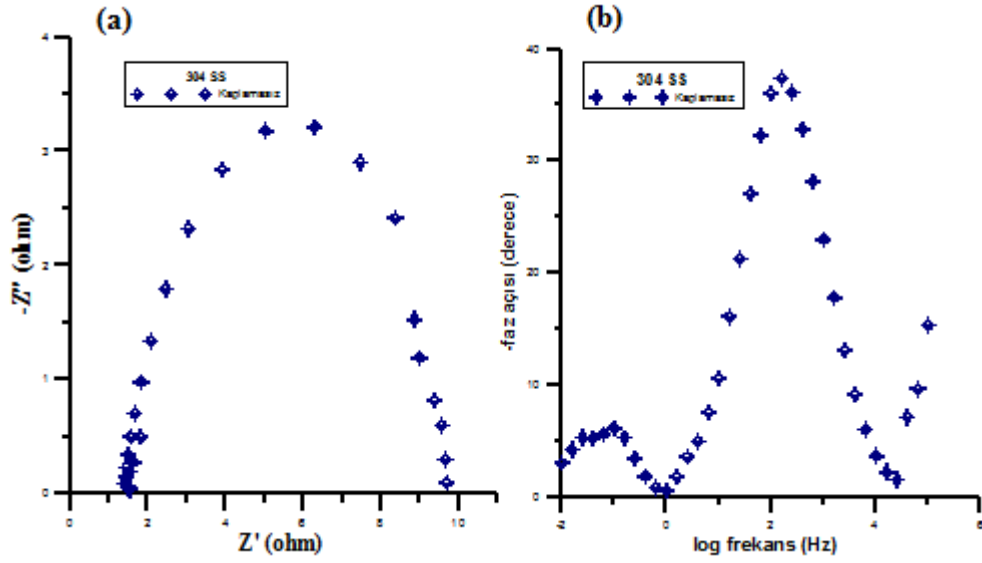
Şekil 5.3: a) -0,5 V- +1,8 V ve -0,3 V- +1,7 V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri b) -0,5 V- +1,8 V ve -0,3 V- +1,7 V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Tafel eğrileri

PTh ile -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan 304-CBSS ile 304-SS ve 430-CBSS ile 430-SS örnekleri karşılaştırılmıştır. -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan örnekler ile kaplanmamış örneklerin korozyon potansiyelinde büyük farklılıklar görülmemiştir. Polimer kaplamalar kaplanmamış çelik ile karşılaştırıldığında -0,5V- +1,8V voltaj aralığında kaplanan her iki çelik örneği için de pitting potansiyelinde pozitif kayma gözlemlenmiştir. En yüksek potansiyel ve en düşük akım yoğunluğu değeri 304-CBSS ve 430-CBSS için -0,5V- +1,8V voltaj aralığında kaplaması gerçekleşen örnekler için elde edilmiştir.

5.2. KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNİN EIS YÖNTEMİ İLE BELİRLENMESİ

5.2.1. Optizasyon Çalışmalarına Ait Potansiyo-Dinamik Çalışmalar

1 M H₂SO₄ içerisine daldırılan kaplamasız 304 kodlu çeliğin optimizasyon sürecinde EIS Yöntemi kullanılarak Nyquist grafiği Şekil 5.4:a 'da ve ve Bode grafiği Şekil 5.4:b' de gösterilmiştir.

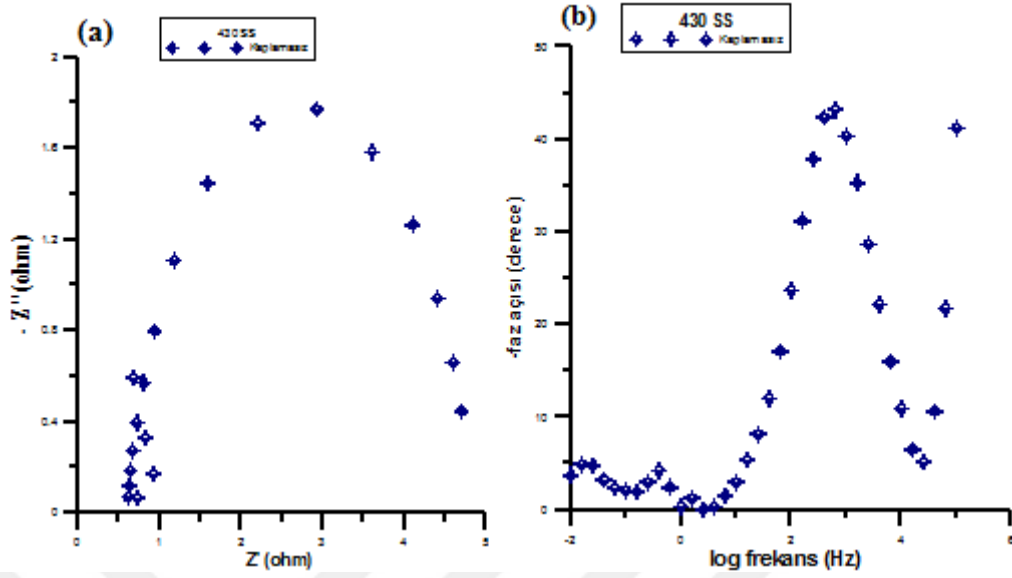


Şekil 5.4: a) Kaplamasız 304- paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrisi b) Kaplamasız 304- paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrisi

Şekil 5.4:a' da kaplamasız 304-SS örneğinin Nyquist eğrisi verilmektedir. Direnç değeri 9,76 Ω bulunmuştur.

Şekil 5.4:b'de 304-SS Bode eğrisi verilmektedir. Bu egride kaplamasız çeliğin 1 M H₂SO₄' deki faz açısı olan θ° değeri 37,3° bulunmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisine daldırılan kaplamasız 430 kodlu çeliğin optimizasyon sürecinde EIS Yöntemi kullanılarak Nyquist grafiği Şekil 5.5:a' da ve ve Bode grafiği Şekil 5.5:b' 'de gösterilmiştir.



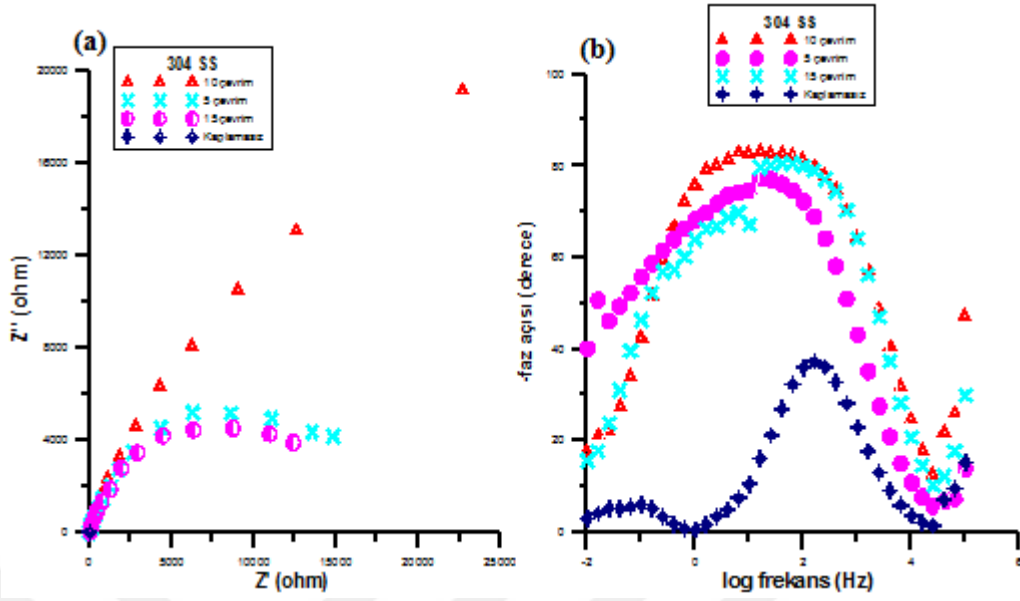
Şekil 5.5: a) Kaplamasız 430- paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrisi b) Kaplamasız 430- paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrisi

Şekil 5:5:a' da kaplamasız 430-SS örneğinin Nyquist eğrisi verilmektedir. Direnç değeri 4,69 Ω bulunmuştur.

Şekil 5:5:b' de 304-SS Bode eğrisi verilmektedir. Bu eğride kaplamasız çeliğin 1 M H₂SO₄' deki faz açısı olan θ° değeri 42,5° bulunmuştur.

5.2.1.1. PTH kaplamaların koruyucu etkisine çevrim sayısı etkisi

1 M H₂SO₄ içerisine daldırılan 304 kodlu çelik örneğinin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist Eğrileri çizilerek Şekil 5.6:a' da, Bode eğrileri Şekil 5.6:b' de çizilerek gösterilmiştir.

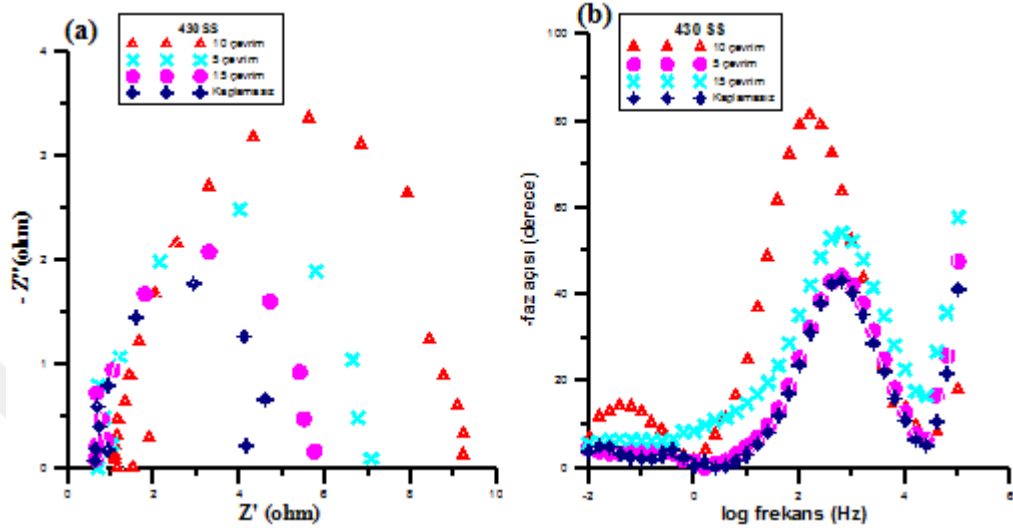


Şekil 5.6: a) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrileri b) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrileri

Nyquist grafikleri düşük frekanslı bölgelerde uzamıştır. Bu davranış yüzeye yakın bölgelerde zayıf şekilde absorbe edilmiş korozyon ürünleri ile açıklanır (Sığırcık ve diğ., 2013). Şekil 5.6:a incelendiğinde kaplamasız 304-SS örneğinin direnç değerlerinin farklı çevrim sayısında kaplanan 304-CBSS örneklerinin direnç değeri yanında oldukça küçük olduğu görülmektedir. Kaplamalı örnekler 10^3 kat daha fazla koruma sağlamaktadır. Kaplamaların direnç değeri (R_f) 5, 10 ve 15 çevrim sayısı ile kaplanan 304-CBSS için sırasıyla 14,82, 22,71 ve 12,38 k Ω olarak bulunmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek koruma direncine sahip kaplama 10 çevrim ile kaplanan örnek olmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde farklı çevrim sayısı ile kaplanan örneklerin Bode grafiklerinde incelendiğinde (Şekil 5.6:b); korozyon davranışı ve kaplama dirençleri orta ve düşük frekans bölgelerinde açıkça görülmektedir. Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın kaplanan örneklerde kaplanmamış çeliğe oranla artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. 304-SS örneğinin faz açısı olan θ° değeri 37,3 bulunmuş iken, farklı çevrim sayısı ile kaplanan 304-CBSS için θ° değerleri 5, 10 ve 15 çevrim için sırasıyla 74,73°, 82,94° ve 80,55° bulunmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde daldırılan 430 kodlu çelik örneğinin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist Eğrileri çizilerek Şekil 5.7:a' da, Bode eğrileri Şekil 5.7:b' de çizilerek gösterilmiştir.



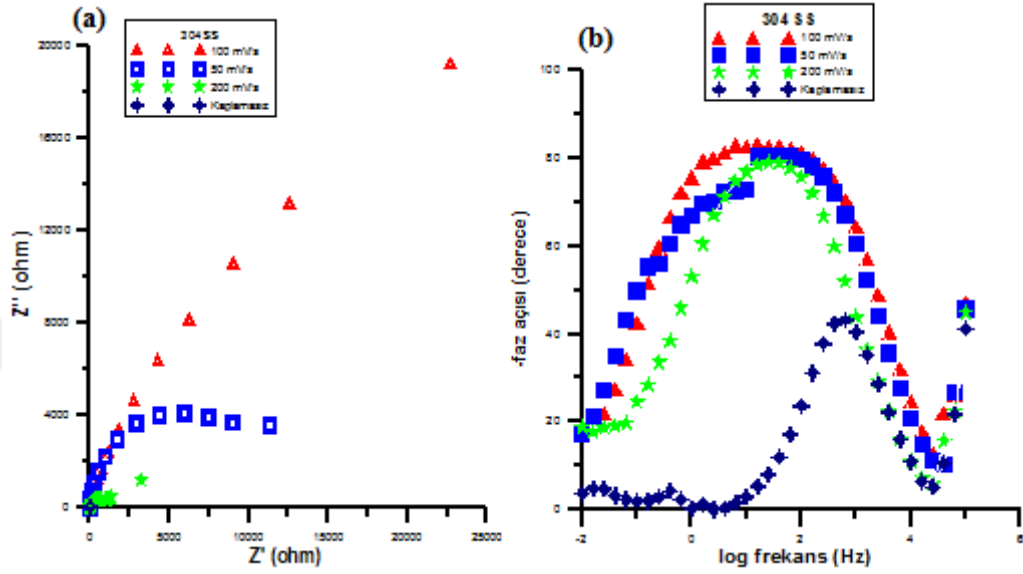
Şekil 5.7: a) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplansız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrileri b) 5, 10 ve 15 çevrim kaplanan ve kaplansız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrileri

Şekil 5.7:a incelendiğinde farklı çevrim sayısında kaplanan 430-CBSS örneklerinin direnç değerinde kaplansız 430-SS örneğine kıyasla artış gözlemlenmiştir. Kaplamaların direnç değeri (R_f) 5, 10 ve 15 çevrim sayısı ile kaplanan 430-CBSS için sırasıyla 7,06, 9,23 ve 5,77 Ω olarak bulunmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek koruma direncine sahip kaplama 10 çevrim ile kaplanan örnek olmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde farklı çevrim sayısı ile kaplanan örneklerin Bode grafiklerinde incelendiğinde (Şekil 5.7:b); korozyon davranışı ve kaplama dirençleri orta ve düşük frekans bölgelerinde görülmektedir. Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın kaplanan örneklerde kaplanmamış çeliğe oranla artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. 430-SS örneğinin faz açısı olan θ° değeri 42,5 bulunmuş iken, farklı çevrim sayısı ile kaplanan 430-CBSS için θ° değerleri 5, 10 ve 15 çevrim için sırasıyla 44,19°, 81,32° ve 54,19° bulunmuştur.

5.2.1.2. PTH Kaplamaların Koruyucu Etkisine Tarama Hızı Etkisi

1 M H₂SO₄ içerisinde daldırılan 304 kodlu çelik örneğinin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist Eğrileri çizilerek Şekil 5.8:a' da, Bode eğrileri Şekil 5.8:b' de çizilerek gösterilmiştir.



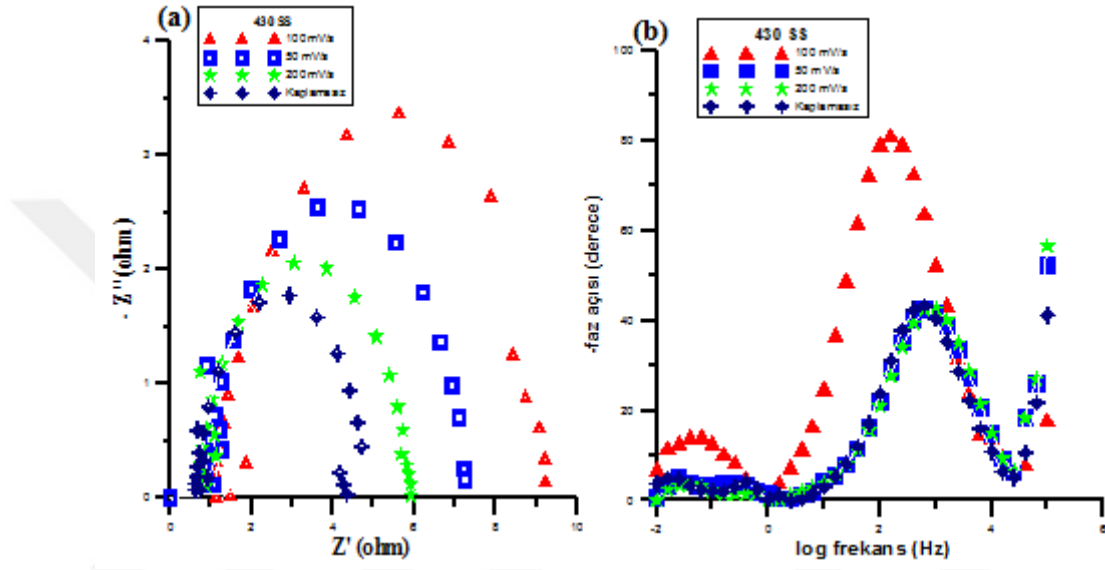
Şekil 5.8: a) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 304- paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrileri b) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrileri

Şekil 5.8:a incelendiğinde kaplamasız 304-SS örneğinin direnç değerlerinin farklı tarama hızlarında kaplanan 304-CBSS örneklerinin direnç değeri yanında oldukça küçük olduğu görülmektedir. Kaplamalı örnekler 10³ kat daha fazla koruma sağlamaktadır. Kaplamaların direnç değeri 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızıyla kaplanan 304-CBSS için sırasıyla 11,31, 22,71 ve 13,27 kΩ olarak bulunmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek koruma direncine sahip kaplama 100mV/s hızla kaplanan örnek olmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde farklı tarama hızları ile kaplanan örneklerin Bode grafiklerinde incelendiğinde (Şekil 5.8:b); korozyon davranışı ve kaplama dirençleri orta ve düşük frekans bölgelerinde açıkça görülmektedir. Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın kaplanan örneklerde kaplanmamış çeliğe oranla artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. 304-SS örneğinin faz açısı olan θ° değeri 37,3 bulunmuş iken, farklı

tarama hızlarında kaplanan 304-CBSS için θ° değerleri 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızı için sırasıyla 80,74°, 82,94° ve 79,03° bulunmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde daldırılan 430 kodlu çelik örneğinin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist Eğrileri çizilerek Şekil 5.9:a' da, Bode eğrileri Şekil 5.9:b' de çizilerek gösterilmiştir.



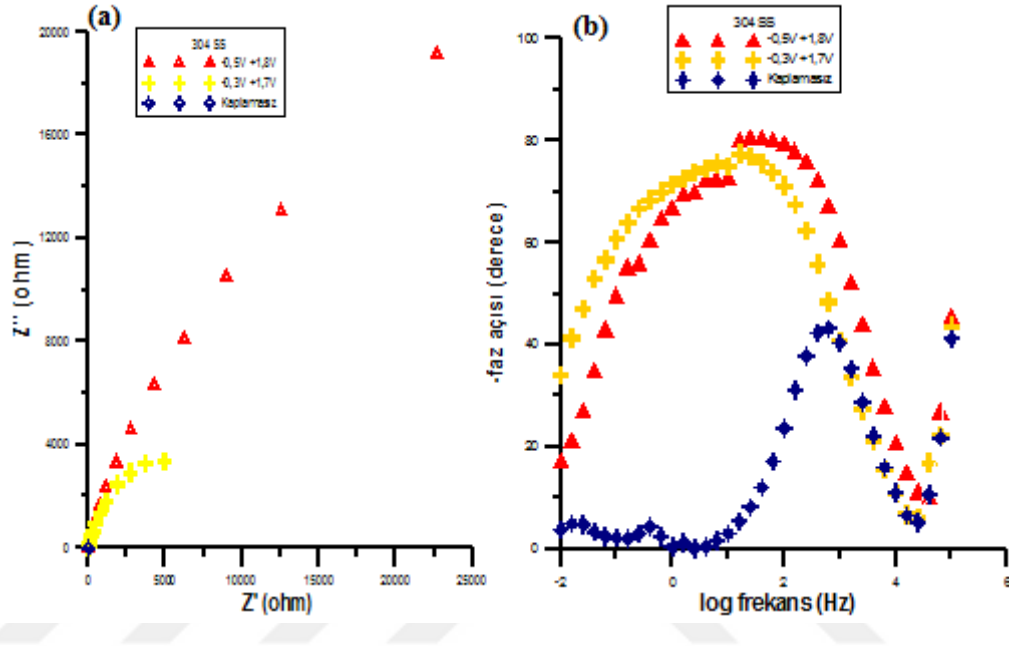
Şekil 5.9: a) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrileri b) 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrileri

Şekil 5.9:a incelendiğinde farklı tarama hızlarında kaplanan 430-CBSS örneklerinin direnç değerinde kaplamasız 430-SS örneğine kıyasla artış gözlemlenmiştir. Kaplamaların direnç değeri 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızıyla kaplanan 430-CBSS için sırasıyla 7,24, 9,23 ve 5,92 Ω olarak bulunmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek koruma direncine sahip kaplama 100 mV/s tarama hızı ile kaplanan örnek olmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde farklı tarama hızları ile kaplanan örneklerin Bode grafiklerinde incelendiğinde (Şekil 5.9:b) korozyon davranışı ve kaplama dirençleri orta ve düşük frekans bölgelerinde görülmektedir. Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın kaplanan örneklerde kaplanmamış çeliğe oranla artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. 430-SS örneğinin faz açısı olan θ° değeri 42,5 bulunmuş iken, farklı çevrim sayısı ile kaplanan 430-CBSS için θ° değerleri 50, 100 ve 200 mV/s tarama hızı için sırasıyla 43,79°, 81,32° ve 43,51° bulunmuştur.

5.2.1.3. PTH kaplamaların koruyucu etkisine voltaj aralığı etkisi

1 M H₂SO₄ içerisinde daldırılan 304 kodlu çelik örneğinin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist Eğrileri çizilerek Şekil 5.10:a' da, Bode eğrileri Şekil 5.10:b' de çizilerek gösterilmiştir.



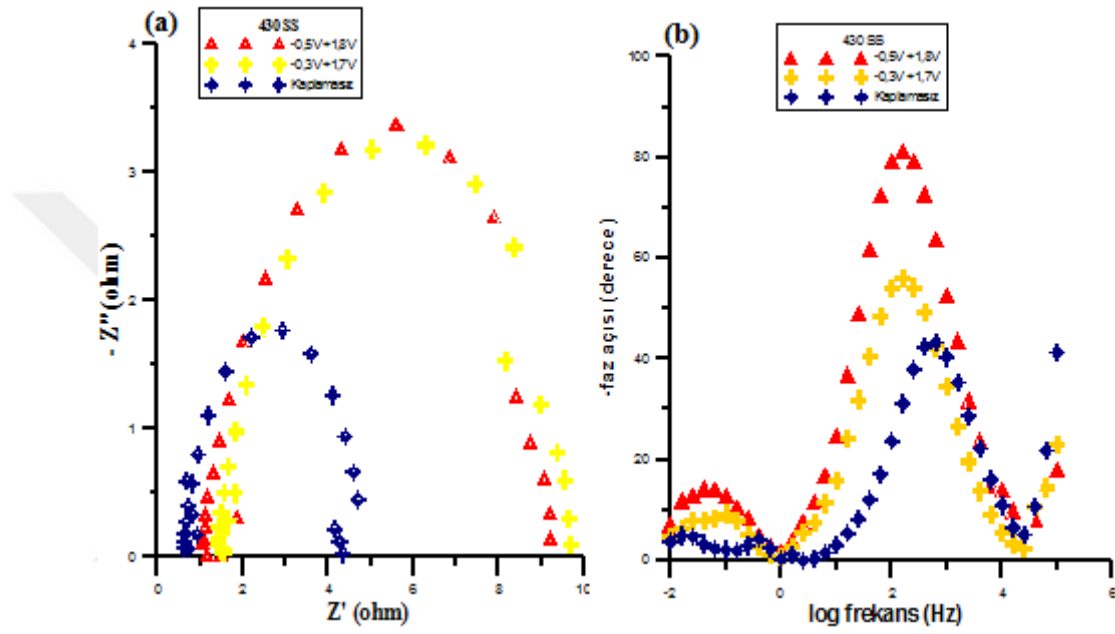
Şekil 5.10: a) -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrileri b) -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 304-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrileri

Şekil 5.10:a incelendiğinde kaplamasız 304-SS örneğinin direnç değerlerinin farklı voltaj aralığında kaplanan 304-CBSS örneklerinin direnç değeri yanında oldukça küçük olduğu görülmektedir. Kaplamalı örnekler 10^3 kat daha fazla koruma sağlamaktadır. Kaplamaların -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan 304-CBSS için direnç değeri sırasıyla 11,31, 22,71 ve 13,27 k Ω olarak bulunmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek koruma direncine sahip kaplama -0,5V- +1,8V voltaj aralığında kaplanan örnek olmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde farklı voltaj aralığında kaplanan örneklerin Bode grafiklerinde incelendiğinde (Şekil 5.10:b); korozyon davranışı ve kaplama dirençleri orta ve düşük frekans bölgelerinde açıkça görülmektedir. Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın kaplanan örneklerde kaplanmamış çeliğe oranla artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. 304-SS örneğinin faz açısı olan θ° değeri 37,3 bulunmuş iken, -0,5V-

+1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan 304-CBSS için θ° değerleri sırasıyla 82,94° ve 78,63° bulunmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde daldırılan 430 kodlu çelik örneğinin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist Eğrileri çizilerek Şekil 5.11:a' da, Bode eğrileri Şekil 5.11:b' de çizilerek gösterilmiştir.



Şekil 5.11: a) -0,5V-+1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 430 paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Nyquist eğrileri b) -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralığında kaplanan ve kaplamasız 430-paslanmaz çeliğin 1 M H₂SO₄ içindeki Bode eğrileri

Şekil 5.11:a incelendiğinde farklı voltaj aralığında kaplanan 430-CBSS örneklerinin -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7V voltaj aralıklarında ki direnç değerinde kaplamasız 430-SS örneğine kıyasla artış gözlemlenmiştir. Kaplamaların direnç değeri kaplanan 430-CBSS için sırasıyla 9,23 ve 9,12 Ω olarak bulunmuştur. Sonuçlar karşılaştırıldığında en yüksek koruma direncine sahip kaplama -0,5V- +1,8V voltaj aralığında kaplanan örnek olmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisinde farklı voltaj aralığında kaplanan örneklerin Bode grafiklerinde incelendiğinde (Şekil 5.11:b); korozyon davranışı ve kaplama dirençleri orta ve düşük frekans bölgelerinde görülmektedir. Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın kaplanan örneklerde kaplanmamış çeliğe oranla artma eğiliminde olduğunu

göstermektedir. 430-SS örneğinin faz açısı olan θ° değeri 42,5 bulunmuş iken, farklı voltaj aralıklarında kaplanan 430-CBSS için θ° değerleri -0,5V- +1,8V ve -0,3V- +1,7 V voltaj aralıkları için sırasıyla 81,32° ve 59,05° bulunmuştur.

5.3. KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN AKIM-POTANSİYEL (TAFEL) YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

5.3.1.304-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine 1 M H₂SO₄ Korozi Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi

304-SS, 304-CSBB, çift katmanlı kaplama örnekleri 1 M H₂SO₄ içinde sırayla 1, 2, 24, 72, 144, 168 ve 1080 saat daldırılmış, ileri ve geri tarama yapılarak elde edilen polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 2' de gösterilmiştir.

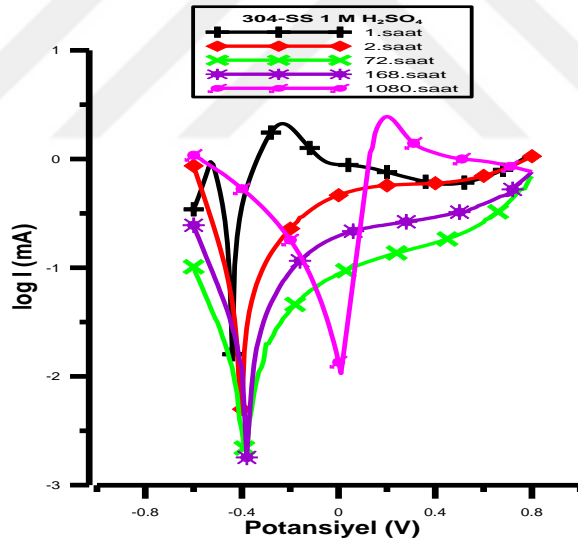
Tablo 5.1: 304-CBSS Kaplamalı çeliğin 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 1-1080 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri

t (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	R _{po} (ohm)
Kaplanmamış	-0,40	6,40×10 ⁻⁵	-
1	-0,44	1,60×10 ⁻⁵	2,37 ×10 ²
2	-0,40	5,35×10 ⁻⁶	3,25 ×10 ²
72	-0,43	2,95×10 ⁻⁷	2,18×10 ³
168	-0,38	4,74×10 ⁻⁷	8,42×10 ³
1080	-0,34	3,20×10 ⁻⁵	1,81×10 ²

1080 saat ile kaplanmamış çelik örneği karşılaştırıldığında Politiyofen içeren kaplamaların daha yüksek korozyon potansiyeline (E_{corr} = -0.34 V) sahip olduğu bulunmuştur. 304-CSBB kaplamalar kaplanmamış metalle karşılaştırıldığında E_{corr} değeri (sırayla -0,44 V, -0,40 V, -0,42 V, -0,43 V, -0,39 V, -0,38 V ve -0,34 V) değerlere gelmiştir. Akım değerlerinin zamana bağlı olarak düşüş gösterdiği bulunmuştur. Bu durum korozi ortam ile altta ki substrat arasındaki polimer kaplamanın fiziksel bariyer davranışı ile ilişkilidir (Sığircık G., ve diğ.,). Çift katmanlı kaplama soy E_{corr} değeri vermiştir ve bu değer çift katmanlı kaplamanın incelenen örnekler arasında en iyi fiziksel bariyer olduğunu göstermiştir.

Polarizasyon ölçümlerinin geri yönlü taramasında potansiyeller sıfır akım değeri için gözlemlenmiştir. Bu değer çift katmanlı kaplama örneği için -0,38 V olup diğer örneklerin sonuçlarına oranla pozitifdir. Pozitif potansiyelerde ileri yönlü tarama sırasında metal oksit formları oluşmalıdır. Ardından toplam bariyer özelliği geliştirmiştir. Korozyon akımları anti-korozyon performansını karakterize etmek için önemli bir faktördür (A_i L., ve diğ.). Politiyofen kaplamalarda temas süresi arttıkça korozyon akımında düşüş olmuştur. 168 saat sonunda korozyon potansiyeli (E_{corr} = -0,38V) ve korozyon akımı (I_{corr} = 4,74×10⁻⁷⁷ A/cm²) en fazla koruyuculuk özelliği sağlayan düzeye gelmiştir. 1080 saat sonundaki korozyon akımı 3,197×10⁻⁵A olarak bulunmuştur.

1 M H₂SO₄ içerisine daldırılan 304 kodlu çeliklerin 1-1080 saat arasındaki açık devre potansiyellerindeki değişim log I= f (E) Tafel Eğrileri çizilerek Şekil 5.12' de gösterilmiştir.



Şekil 5.12: 1 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 304-SS çelik örneklerinin 1-1080 saat arasındaki Tafel eğrileri

5.3.2.430-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine 1 M H₂SO₄ Koroziyon Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi

430-SS, 430-CSBB, çift katmanlı kaplama örnekleri 1 M H₂SO₄ içinde sırayla 1, 2, 24, 72, 144 ve 168 saat daldırılmış, ileri ve geri tarama yapılarak elde edilen polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

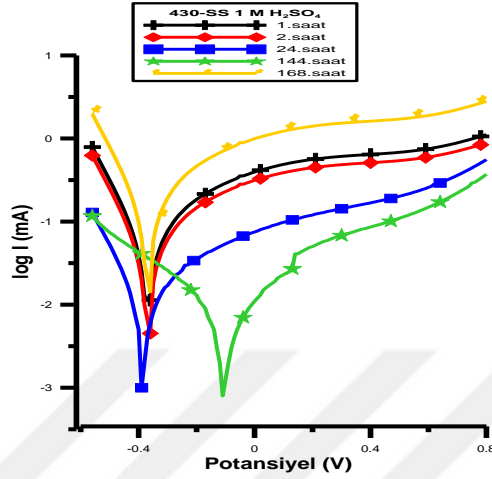
Tablo 5.2: 430-CBSS Kaplamalı çeliğin 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 1-168 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri

t (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	R _p (ohm)
Kaplanmamış	-0,38	7,97×10 ⁻⁵	2,10×10 ⁻²
1	-0,42	4,64×10 ⁻⁵	7,04×10 ¹
2	-0,37	2,12×10 ⁻⁷	4,36×10 ²
24	-0,38	1,11×10 ⁻⁶	4,05×10 ³
144	-0,11	1,51×10 ⁻⁷	1,706×10 ³
168	-0,35	1,56×10 ⁻⁷	4,85×10 ³

Zamana bağlı 430-CBSS çelik örnekleri 430-SS ile karşılaştırıldığında Politiyofen içeren kaplamaların korozyon potansiyelinde ($E_{corr} = -0.34$ V) artış olduğu bulunmuştur. 430-CSBB kaplamalar kaplanmamış 430-SS ile karşılaştırıldığında E_{corr} değeri (sırayla -0,38 V, -0,42 V, -0,37 V, -0,38 V, -0,32 V, -0,11 V ve -0,35 V) değerlere gelmiştir. Çift katmanlı kaplama E_{corr} soy değerlere doğru kaymıştır ve bu değer çift katmanlı kaplamanın incelenen örnekler arasında en iyi fiziksel bariyer özellikte olduğunu göstermiştir. 144. saat sonunda -0,11 V olan E_{corr} değeri 168. saat sonunda -0,35 V olması kaplamanın soyulduğu ve bariyer özelliğini kaybaldığını gösterir.

Polarizasyon ölçümlerinin geri yönlü taramasında akım değerlerinin (I_{corr}) zamana bağlı olarak düşüş gösterdiği bulunmuştur. Bu değer çift katmanlı kaplama örneği için $1,51 \times 10^{-7}$ A/cm² olup diğer örneklerin sonuçlarına oranla negatiftir. Tablo 3' te görülmektedir ki Politiyofen kaplamalarda temas süresi arttıkça korozyon akımında düşüş olmuştur. 144 saat sonunda korozyon potansiyeli ($E_{corr} = -0,11$ V) ve korozyon akımı ($I_{corr} = 1,51 \times 10^{-7}$ A/cm²) korozyondan koroyucu özelliği en yüksek düzeye gelmiştir.

1 M H₂SO₄ içerisine daldırılan 430 kodlu çeliklerin 1-168 saat arasındaki açık devre potansiyellerindeki değişim log I = f (E) Tafel Eğrileri çizilerek Şekil 5.13' te gösterilmiştir.



Şekil 5.13: 1 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-168 saat arasındaki Tafel eğrileri

5.3.3.304-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine %3,5 NaCl Koroziyon Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi

304-SS ve 304-CSBB, çift katmanlı kaplama örnekleri %3,5 NaCl içinde sırayla 1, 2, 24, 72, 144,168 ve 360 saat daldırılmış, ileri ve geri tarama yapılarak elde edilen polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.3' te gösterilmiştir.

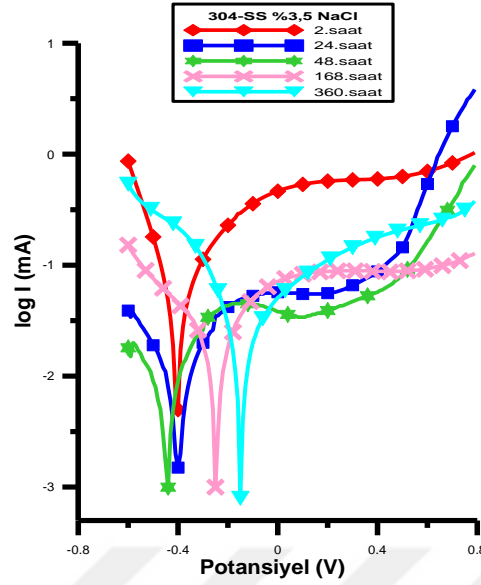
Tablo 5.3: 304-CSBB Kaplamalı çeliğin %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri

t (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	R _p (ohm)
Kaplanmamış	-0,90	9,415×10 ⁻⁷	5,61×10 ²
2	-0,61	4,59×10 ⁻⁷	5,79×10 ⁷
24	-0,64	3,37×10 ⁻⁸	5,56×10 ⁴
48	-0,68	1,08×10 ⁻⁶	4,91×10 ⁷
168	-0,49	9,97×10 ⁻⁷	5,61×10 ²
360	-0,39	1,06×10 ⁻⁷	6,29×10 ⁷

Zamana bağı 304-CBSS ile 304-SS çelik örnekleri karşılaştırıldığında Politiyofen içeren kaplamaların korozyon potansiyelinde ($E_{\text{corr}} = -0.39 \text{ V}$) artış olduğu bulunmuştur. 304-CSBB kaplamalar kaplanmamış 304-SS ile karşılaştırıldığında E_{corr} değeri (sırayla -0,61 V, -0,61 V, -0,64 V, -0,68 V, -0,74 V, -0,49 ve -0,39 V) değerlere gelmiştir. Çift katmanlı kaplama E_{corr} soy değerlere doğru kaymıştır ve bu değer çift katmanlı kaplamanın incelenen örnekler arasında en iyi fiziksel bariyer özellikte olduğunu göstermiştir. E_{corr} değeri 360.saat sonunda -0,39 V ile daha soy değerlere kaymıştır.

Polarizasyon ölçümlerinin geri yönlü taramasında akım değerlerinin (I_{corr}) zamana bağı olarak düşüş gösterdiği bulunmuştur. Bu değer çift katmanlı kaplama örneği için $1,06 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ olup diğer örneklerin sonuçlarına oranla negatiftir. Tablo 5' te görülmektedir ki Politiyofen kaplamalarda temas süresi arttıkça korozyon akımında düşüş olmuştur. 360 saat sonunda korozyon potansiyeli ($E_{\text{corr}} = -0,39 \text{ V}$) ve korozyon akımı ($I_{\text{corr}} = 1,06 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) en fazla korozyondan koruyuculuk özelliğine sahip düzeye gelmiştir.

%3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan 304 kodlu çeliklerin 1-360 saat arasındaki açık devre potansiyellerindeki değişim $\log I = f(E)$ Tafel Eğrileri çizilerek Şekil 5.14' te gösterilmiştir.



Şekil 5.14: %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 304-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Tafel eğrileri

5.3.4.430-CSBB Kaplamaların Korozyondan Koruyucu Özelliklerine %3,5 NaCl Korozyon Ortamı İle Temas Süresinin Etkisi

430-SS ve 430-CSBB, çift katmanlı kaplama örnekleri %3,5 NaCl içinde sırayla 1, 2, 24,72, 144,168 ve 360 saat daldırılmış, ileri ve geri tarama yapılarak elde edilen polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.4' te gösterilmiştir.

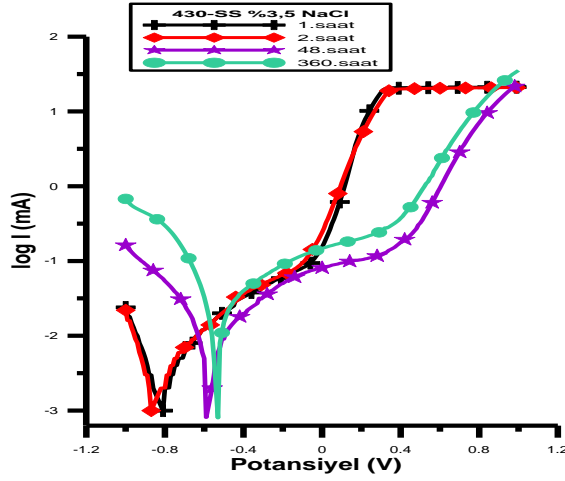
Tablo 5.4: 430-CSBB Kaplamalı çeliğin %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki polarizasyon değerleri

t (saat)	E_{kor} (V)	I_{kor} (A/cm^2)	R_p (ohm)
Kaplanmamış	-0,90	$4,32 \times 10^{-7}$	$8,98 \times 10^2$
1	-0,83	$6,03 \times 10^{-8}$	$1,64 \times 10^5$
2	-0,85	$9,20 \times 10^{-8}$	$1,46 \times 10^5$
168	-0,59	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,23 \times 10^3$
360	-0,54	$1,82 \times 10^{-7}$	$4,50 \times 10^3$

Zamana bağılı 430-CBSS ile 430-SS çelik örnekleri karşılaştırıldığında Politiyofen içeren kaplamaların korozyon potansiyelinde ($E_{\text{corr}}=-0.54$ V) artış olduğu bulunmuştur. 430-CSBB kaplamalar kaplanmamış 430-SS ile karşılaştırıldığında E_{corr} değeri (sırayla -0,83 V, -0,85 V, -0,78 V, -0,89 V, -0,90 V, -0,59 ve -0,54 V) değerlere gelmiştir. Çift katmanlı kaplama E_{corr} soy değerlere doğru kaymıştır ve bu değer çift katmanlı kaplamanın incelenen örnekler arasında en iyi fiziksel bariyer özelliğe olduğunu göstermiştir. E_{corr} değeri 360.saat sonunda -0,54 V ile daha soy değerlere kaymıştır.

Polarizasyon ölçümlerinin geri yönlü taramasında akım değerlerinin (I_{corr}) zamana bağılı olarak düşüş gösterdiği bulunmuştur. Bu değer çift katmanlı kaplama örneği için $1,82 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ olup diğer örneklerin sonuçlarına oranla negatiftir. Tablo 6' da görülmektedir ki Politiyofen kaplamalarda temas süresi arttıkça korozyon akımında düşüş olmuştur. 360 saat sonunda korozyon potansiyeli ($E_{\text{corr}} = -0,54$ V) ve korozyon akımı ($I_{\text{corr}} = 1,82 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$) korozyondan koruyucu özelliği en uygun düzeye gelmiştir.

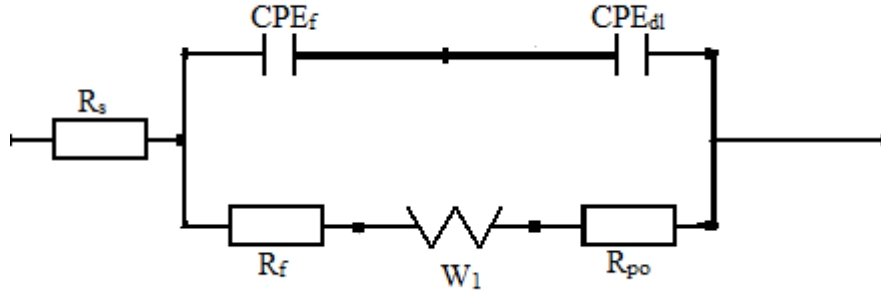
%3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan 430 kodlu çeliklerin 1-360 saat arasındaki açık devre potansiyellerindeki değişim $\log I = f(E)$ Tafel Eğrileri çizilerek Şekil 5.15' te gösterilmiştir.



Şekil 5.15: %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Tafel eğrileri

5.4. KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUYUCU ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN EIS YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

PTh ile kaplanman 304 ve 430 kodlu paslanmaz çelik örneklerine uyarlanan eşdeğer devre modeli Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



Şekil 5.16: 304-CBSS ve 430-CBSS için uyarlanan eşdeğer devre modeli

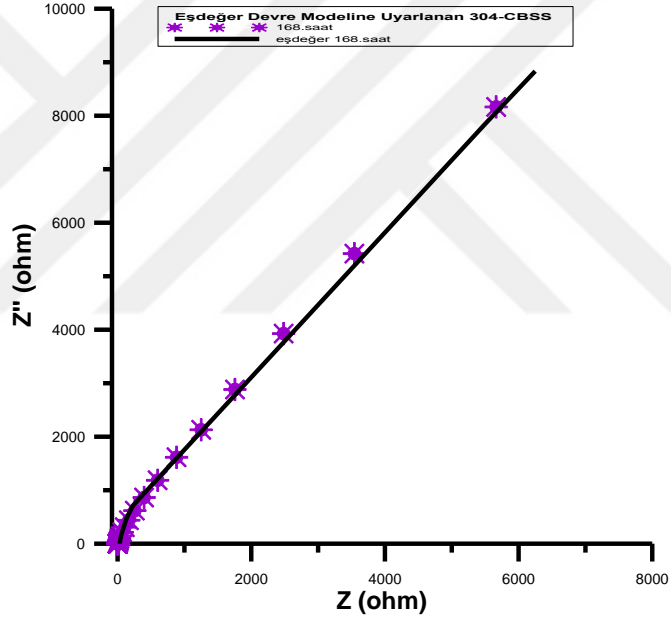
Eşdeğer devre modeli Nyquist deneysel verilerine uyarlanmıştır. Eşdeğer devre modeli Çözelti (R_s) Direnci, Film Direnci (R_f), Gözenek Direnci (R_p), Warburg Empedansı (W_1), Filmin Sabit Faz Elemanı (CPE_f), Çift tabakanın Sabit Faz Elemanı (CPE_{dl}) içermektedir.

Sistemdeki homojenliği tanımlamak için kapasidans (C) yerine sabit faz elemanı (CPE) kullanılır. CPE için empedans aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$Z_{CPE} = C^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (5.1)$$

Burada C gerçek kapasidans, ω açısal frekans, i imajiner birim ve n 0-1 aralığındaki değerlerde faz kaymasını temsil etmektedir. (MacDonald R., ve diğ.)

Eşdeğer devre modeline uyarlanan Nyquist Eğrileri için örnek grafik 1 M H₂SO₄ içindeki 304-CBSS için çizilmiştir. Şekil 5.17' de gösterilmiştir.



Şekil 5.17: Eşdeğer Devre Modeline Uyarlanan 1 M H₂SO₄ İçindeki 304-CBSS Nyquist Eğrisi

Düşük frekans bölgesinde eksene göre düz çizgi difüzyon kontrollü bir prosesin varlığını temsil eder. Bode diyagramlarında yüksek frekans bölgesi gözenek direncinden (R_p) ve kaplanan film direncinden (R_f) oluşmaktadır. R_p yük transfer direncini (R_{ct}) ve biriken korozyon ürünleri türleri ile biriken herhangi mevcut molekül veya iyon türleri direncini (R_a) içerir. R_p metal ile korozif çözelti arasındaki kinetik olarak kontrol edilebilen bir elektrokimyasal tepkimeden kaynaklanmaktadır (Mansfeld ve diğ.,1995). R_{ct} gerçek eksende yüksek ve düşük empedans farkından hesaplanır. CPE_{dl} çift katman

kapasidansı imajineri empedansın max olduğu ($-Z_{\max}$) olduğu aşağıdaki formülle hesaplanır (Ghazoui ve diğ., 2017).

$$f(-Z_{\max}) = \frac{1}{2\pi \times CPE_{dl} \times R_{ct}} \quad (5.2)$$

Korozif çözelti önce polimer filmin içinden geçmeli ve sonra metal yüzeyine erişerek korozyona neden olmak için oksit tabakası boyunca dağılmalıdır (Düdükcü ve Avcı, 2016). Düşük frekans bölgesinde 45° lik düz çizgiler Warburg difüzyon parametreleri ile ilgilidir.

5.4.1.304- CSBB Kaplamaların 1 M H₂SO₄ Çözelti Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiy-Dinamik Çalışmalar

Tablo 5.5: 304-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 1-1080 saatleri arasındaki Empedans parametreleri

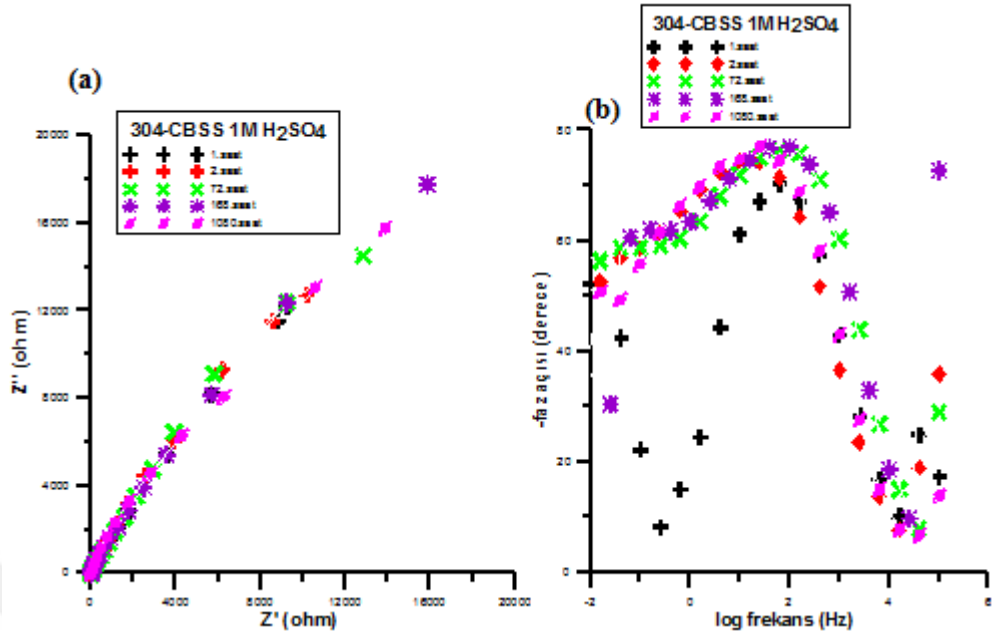
t (saat)	R _s (Ω)	R _p (Ω)	R _f (Ω)	CPE _{dl} (F)	CPE _f (F)	W ₁ (Ω)
1	3,83×10 ⁰	2,15×10 ³	2,14×10 ⁵	2,56×10 ⁻⁴	2,72×10 ⁻⁴	6,72×10 ⁻¹
2	9,30×10 ³	3,81×10 ³	3,81×10 ⁴	4,23×10 ⁻⁴	4,06×10 ⁻⁴	4,03×10 ⁵
72	1,28×10 ⁴	4,04×10 ³	4,04×10 ⁴	4,53×10 ⁻⁴	4,60×10 ⁻⁴	4,30×10 ⁵
168	7,86×10 ³	3,67×10 ⁴	1,66×10 ⁴	2,37×10 ⁻⁴	2,94×10 ⁻⁷	7,56×10 ⁵
1080	6,36×10 ³	3,11×10 ⁴	3,67×10 ⁴	3,86×10 ⁻⁴	6,02×10 ⁻⁵	5,37×10 ⁵

1 M H₂SO₄ çözeltisine maruz kalan PTh kaplamalı 304 kodlu paslanmaz çeliklerin zamana bağlı Nyquist ve Bode diyagramları incelenmiştir. Daldırmanın başlangıcında PTh kaplamalı elektrodların Nyquist eğrileri yüksek frekanstaki bir kapasitif devre ve düşük frekanslarda ki lineer bir kısımdan oluşur. Bu düşük frekanslardaki lineer bölüm ortamdaki iyonik türlerin difüzyonu ile açıklanabilir (Duran ve diğ., 2013). 304-CBSS çelik örneklerinin Nyquist eğrilerinde daldırma süresine bağlı olarak artan (R_f) sergiler. Maruz kalma süresi ile R_f deki artış metal-polimer ara yüzünde giderek artan bir oksit tabakasının oluşumunu kolaylaştırması nedeniyle iletken polimer filmin redoks kimyası ile tutarlılık gösterir (Düdükcü ve diğ., 2016). Daldırma süresiyle kaplamanın

kusurlarında korozyon ürünlerinin çökmesine neden olur. Yeni kaplanan örnekler için başlangıç R_p değerleri açıkça zayıf bariyer özelliklerini göstermektedir. Korozyon ürünlerinin çökmesi zayıf da olsa ilave korozyon koruması sağlar (Turhan M.C., ve diğ.). Kaplanmış 304-CBSS örneğinin çift tabaka kapasitasında azalma (CPE_{dl}), yerel dielektrik sabitinin azalması veya çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu su moleküllerinin daha düşük bir dielektrik sabiti olan PTh molekülleri ile yer değiştirmesi anlamına gelir ve çelik yüzeyinde koruyucu film oluşmasına neden olur. (Düdükçü ve diğ., 2016). PTh kaplamalı 304-CBSS için Warburg direncinin arttığı görülmektedir.

304-CBSS örneklerinde düşük frekans bölgesinde faz açısı değerleri zamana bağlı olarak artış göstermiştir. R_p değerleri ilk 1 saat ile karşılaştırıldığında artış göstermektedir.

Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın zamanla artma eğiliminde olduğunu gösterir. EIS sonuçları PTh' nin SS için etkili bir korozyon önleyici kaplama olduğunu göstermektedir. 304-CBSS örneğinin 1 M H_2SO_4 çözeltine daldırıldığında elde edilen EIS sonuçları Tafel polarizasyon sonuçları ile örtüşmekte ve korozyon dayanıklılığının 168 saat olduğu görülmektedir.



Şekil 5.18: a) 1 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 340-SS çelik örneklerinin 1-1080 saat arasındaki Nyquist eğrileri b) 1 M H₂SO₄ çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 340-SS çelik örneklerinin 1-1080 saat arasındaki Bode eğrileri

5.4.2.430-CSBB Kaplamaların 1 M H₂SO₄ Korozyon Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiyon-Dinamik Çalışmalar

Tablo 5.6: 430-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 1-168 saatleri arasındaki Empedans değerleri

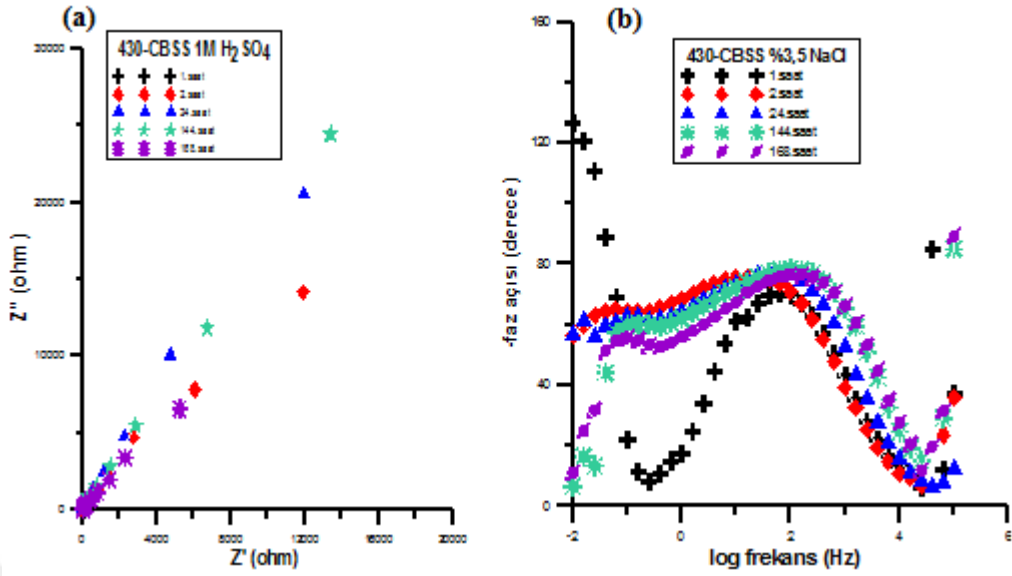
t(saatt)	R _s (Ω)	R _p (Ω)	R _f (Ω)	CPE _{dl} (F)	CPE _r (F)	W ₁ (Ω)
1	8,00×10 ⁻²	1,15×10 ⁺²	2,91×10 ⁺⁴	5,98×10 ⁺⁶	4,00×10 ⁻²	1,79×10 ⁰
2	3,72×10 ⁺⁴	8,85×10 ⁺³	8,85×10 ⁺³	1,58×10 ⁻¹	1,58×10 ⁻⁴	9,31×10 ⁺⁵
24	3,87×10 ⁺³	9,05×10 ⁺³	9,05×10 ⁺³	1,88×10 ⁻²	5,50×10 ⁻⁵	6,98×10 ⁺⁵
144	5,94×10 ⁺³	8,50×10 ⁺³	1,01×10 ⁺⁶	1,57×10 ⁻⁴	1,19×10 ⁻³	7,45×10 ⁺⁵
168	1,75×10 ⁺³	5,34×10 ⁺³	1,14×10 ⁺⁶	3,55×10 ⁻⁴	1,96×10 ⁻⁴	9,71×10 ⁻¹

1 M H₂SO₄ çözeltisine maruz kalan PTh kaplamalı 430 kodlu paslanmaz çeliklerin zamana bağlı Nyquist (Şekil 5.19:a) ve Bode (Şekil 5.19:b) diyagramları incelenmiştir. Daldırmanın başlangıcında PTh kaplamalı elektrodun Nyquist eğrileri yüksek

frekanstaki bir kapasitif devre ve düşük frekanslarda ki lineer bir kısımdan oluşur. 430-CBSS çelik örneklerinin Nyquist eğrilerinde daldırma süresine bağlı olarak artan (R_f) sergiler. Maruz kalma süresi ile R_f deki artış metal-polimer ara yüzünde giderek artan bir oksit tabakasının oluşumunu kolaylaştırması nedeniyle iletken polimer filmin redoks kimyası ile tutarlılık gösterir. 144 saat sonrasında azalan R_f değeri kaplama tabakasının soyulduğu şekilde yorumlanabilir.

Daldırma süresiyle kaplamanın kusurlarında korozyon ürünlerinin çökmesine neden olur. Yeni kaplanan örnekler için başlangıç R_p değerleri açıkça zayıf bariyer özelliklerini göstermektedir. Korozyon ürünlerinin çökmesi zayıf da olsa ilave korozyon koruması sağlar. Kaplanmış 430-CBSS örneğinin çift tabaka kapasitasında azalma (CPE_{dl}), yerel dielektrik sabitinin azalması veya çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. 430-CBSS örneklerinde düşük frekans bölgesinde faz açısı değerleri zamana bağlı olarak artış göstermiştir. R_p değerleri ilk 1 saat ile karşılaştırıldığında artış göstermektedir.

Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın zamanla artma eğiliminde olduğunu gösterir. EIS sonuçları PTh' nin SS için etkili bir korozyon önleyici kaplama olduğunu göstermektedir. 430-CBSS örneğinin 1 M H_2SO_4 çözeltine daldırıldığında elde edilen EIS sonuçları Tafel polarizasyon sonuçları ile örtüşmekte ve korozyon dayanıklılığının 144 saat olduğu görülmektedir.



Şekil 5.19: a) 1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-168saat arasındaki Nyquist eğrileri b) 1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-168 saat arasındaki Bode eğrileri

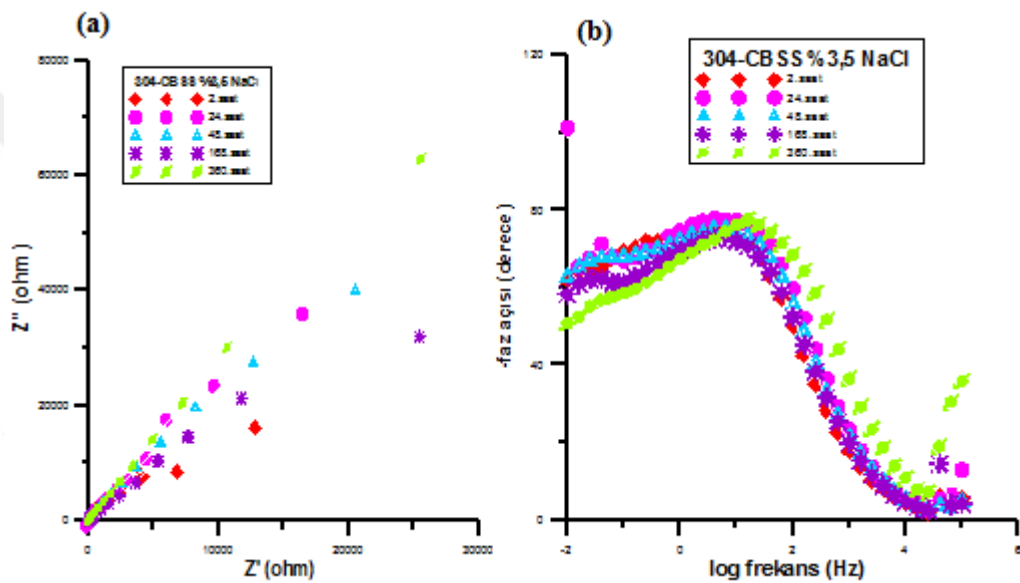
5.4.3.304-CSBB Kaplamaların %3,5 NaCl Korozyon Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiyon-Dinamik Çalışmalar

Tablo 5.7: 304-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki Empedans değerleri

t (saat)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	R_f (Ω)	CPE_{dl} (F)	CPE_f (F)	W_1 (Ω)
2	$9,30 \times 10^3$	$3,81 \times 10^3$	$3,81 \times 10^3$	$4,23 \times 10^{-2}$	$4,06 \times 10^{-4}$	$4,03 \times 10^4$
24	$1,92 \times 10^4$	$1,21 \times 10^3$	$6,60 \times 10^3$	$6,69 \times 10^{-2}$	$6,69 \times 10^{-4}$	$8,29 \times 10^4$
48	$6,05 \times 10^3$	$6,60 \times 10^3$	$1,21 \times 10^3$	$2,73 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-4}$	$3,48 \times 10^5$
168	$3,28 \times 10^4$	$8,32 \times 10^3$	$8,32 \times 10^3$	$1,38 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-4}$	$5,29 \times 10^5$
360	$3,03 \times 10^3$	$8,84 \times 10^3$	$3,34 \times 10^5$	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-4}$	$5,68 \times 10^5$

%3,5 NaCl çözeltisine maruz kalan PTh kaplamalı 304 kodlu paslanmaz çeliklerin zamana bağlı Nyquist (Şekil 5.20.a) ve Bode (Şekil 5.20.b) diyagramları incelenmiştir. Daldırmanın başlangıcında PTh kaplamalı elektrodların Nyquist eğrileri yüksek

frekanstaki bir kapasitif devre ve düşük frekanslarda ki linear bir kısımdan oluşur. 304-CBSS çelik örneklerinin Nyquist eğrilerinde daldırma süresine bağlı olarak artan (R_f) sergiler. Maruz kalma süresi ile R_f deki artış metal-polimer ara yüzünde giderek artan bir oksit tabakasının oluşumunu kolaylaştırması nedeniyle iletken polimer filmin redoks kimyası ile tutarlılık gösterir. Daldırma süresiyle kaplamanın kusurlarında korozyon ürünlerinin çökmesine neden olur. Yeni kaplanan örnekler için başlangıç R_p değerleri açıkça zayıf bariyer özelliklerini göstermektedir. Korozyon ürünlerinin çökmesi zayıf da olsa ilave korozyon koruması sağlar.



Şekil 5.20: a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 304-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Nyquist eğrileri b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 304-CBSS ve kaplamasız 304-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Bode eğrileri

Kaplanmış 304-CBSS örneğinin çift tabaka kapasitansında azalma (CPE_{dl}), yerel dielektrik sabitinin azalması veya çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. 304-CBSS örneklerinde düşük frekans bölgesinde faz açısı değerleri zamana bağlı olarak artış göstermiştir. R_p değerleri ilk 1 saat ile karşılaştırıldığında artış göstermektedir.

Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın zamanla artma eğiliminde olduğunu gösterir. EIS sonuçları PTh' nin SS için etkili bir korozyon önleyici kaplama olduğunu göstermektedir. 430-CBSS örneğinin %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldığında elde edilen

EIS sonuçları Tafel polarizasyon sonuçları ile örtüşmekte ve korozyon dayanıklılığının 360 saat olduğu görülmektedir.

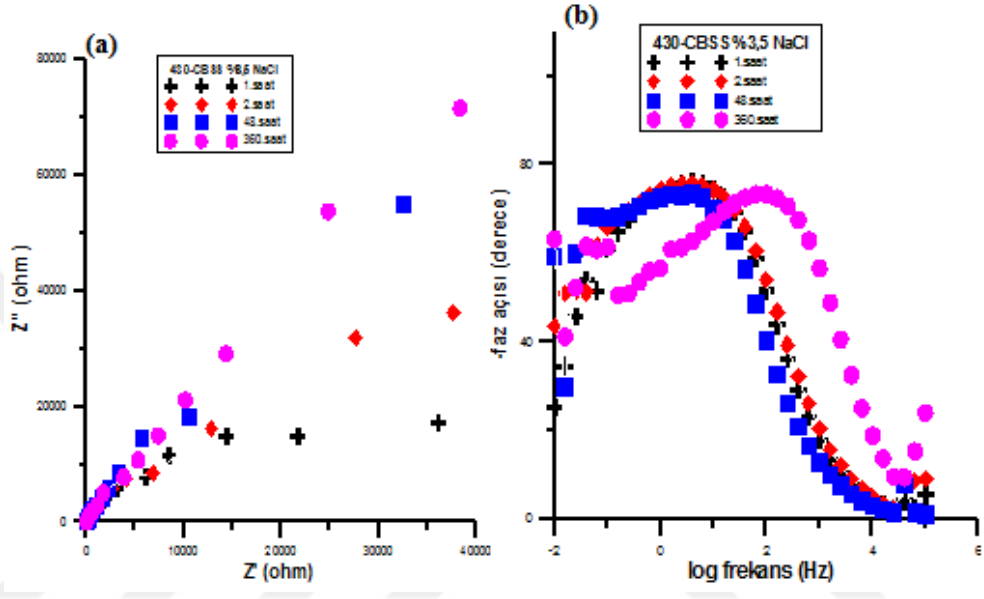
5.4.4. 430-CSBB Kaplamaların %3,5 NaCl Koroziyon Ortamında Korozyondan Koruyucu Özelliklerine Ait Potansiyon-Dinamik Çalışmalar

Tablo 5.8: 430-CBSS Kaplamalı çeliğin Eşdeğer devre parametrelerine uyarlanan %3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki Empedans değerleri

t (saat)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	R_f (Ω)	CPE_{dl} (F)	CPE_f (F)	W_1 (Ω)
1	$5,58 \times 10^0$	$2,15 \times 10^{+3}$	$4,08 \times 10^{+4}$	$4,76 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$6,72 \times 10^{-1}$
2	$9,30 \times 10^3$	$3,81 \times 10^{+4}$	$3,81 \times 10^{+4}$	$4,23 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-4}$	$4,03 \times 10^{+5}$
48	$6,04 \times 10^0$	$1,21 \times 10^{+4}$	$3,90 \times 10^{+4}$	$2,73 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{+6}$
360	$1,38 \times 10^{+4}$	$2,90 \times 10^{+6}$	$1,21 \times 10^{+5}$	$2,16 \times 10^{-4}$	$9,15 \times 10^{-3}$	$6,20 \times 10^{+6}$

%3,5 NaCl çözeltisine maruz kalan PTh kaplamalı 430 kodlu paslanmaz çeliklerin zamana bağlı Nyquist (Şekil 5.21 a) ve Bode (Şekil 5.21.b) diyagramları incelenmiştir. Daldırmanın başlangıcında PTh kaplamalı elektrodların Nyquist eğrileri yüksek frekanstaki bir kapasitif devre ve düşük frekanslarda ki lineer bir kısımdan oluşur. 430-CBSS çelik örneklerinin Nyquist eğrilerinde daldırma süresine bağlı olarak artan (R_f) sergiler. Maruz kalma süresi ile R_f deki artış metal-polimer ara yüzünde giderek artan bir oksit tabakasının oluşumunu kolaylaştırması nedeniyle iletken polimer filmin redoks kimyası ile tutarlılık gösterir. Daldırma süresiyle kaplamanın kusurlarında korozyon ürünlerinin çökmesine neden olur. Yeni kaplanan örnekler için başlangıç R_p değerleri açıkça zayıf bariyer özelliklerini göstermektedir. Korozyon ürünlerinin çökmesi zayıf da olsa ilave korozyon koruması sağlar. Kaplanmış 430-CBSS örneğinin çift tabaka kapasitansında azalma (CPE_{dl}), yerel dielektrik sabitinin azalması veya çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır. 430-CBSS örneklerinde düşük frekans bölgesinde faz açısı değerleri zamana bağlı olarak artış göstermiştir. R_p değerleri ilk 1 saat ile karşılaştırıldığında artış göstermektedir.

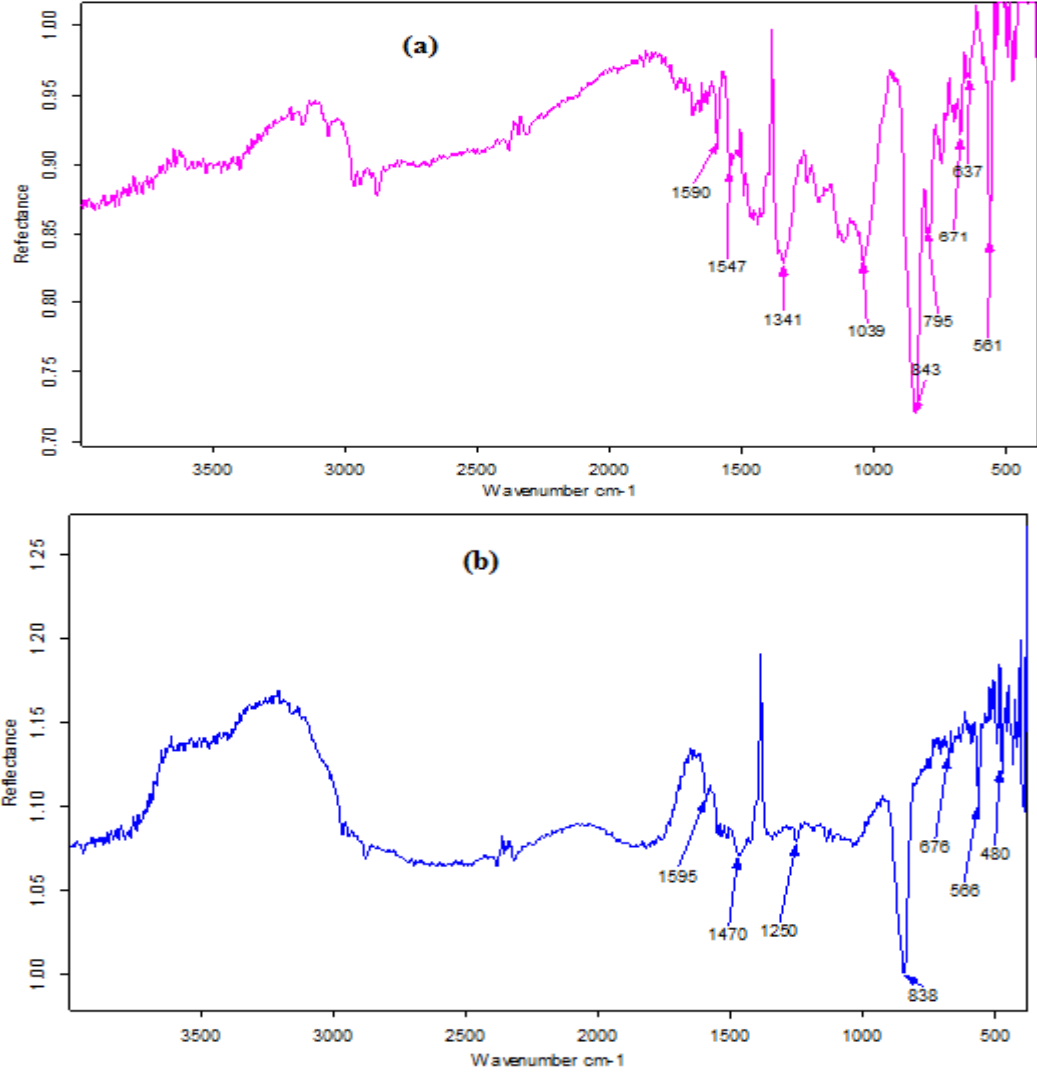
Bode grafikleri faz açısının ve toplam empedansın zamanla artma eğiliminde olduğunu gösterir. EIS sonuçları PTh' nin SS için etkili bir korozyon önleyici kaplama olduğunu göstermektedir. 430-CBSS örneğinin %3,5 çözeltine daldırıldığında elde edilen EIS sonuçları Tafel polarizasyon sonuçları ile örtüşmekte ve korozyon dayanıklılığının 360 saat olduğu görülmektedir.



Şekil 5.21: a) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Nyquist eğrileri b) %3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı 430-CBSS ve kaplamasız 430-SS çelik örneklerinin 1-360 saat arasındaki Bode eğrileri

5.5. POLİTİYOFEN FİLMLEİN FTIR SONUÇLARI

Şekil 5.22:a 304-SS Şekil 5.22:b 430-SS üzerine kaplanan politiyofen filmlerin IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.22: a) 304-SS üzerinde Politiyofen Kaplamanın FTIR b) 430-SS üzerinde Politiyofen Kaplamanın FTIR

304-SS ve 430-SS üzerine kaplanan politiyofen filmlerin yapısını aydınlatmak amacıyla IR spektroskopisi yöntemi kullanıldı. Politiyofen spektrumunda 2800–3100 cm⁻¹ aralığında C-H bağlarının titreşimiyle oluşan düşük yoğunluklu pikler görülmektedir. 500–1600 cm⁻¹ aralığı politiyofenin parmak izi bölgesidir. 1676 and 1391 cm⁻¹ aralığında politiyofen halkasının C=C asimetrik ve simetrik titreşim bağlarına ait absorpsiyon pikleri görülür. 1341 cm⁻¹ bandı CH₂ pikine işaret eder. Hareketli C–H

pikinin titreşimine bağlı 1039 cm^{-1} bandı görülür. 843 ve 838 muhtemel C–S titreşim bağı ve 671 cm^{-1} politiyofen halkasının bozulmasına bağlı C=S=C pikini temsil etmektedir. Bu karakteristik absorpsiyon pikleri politiyofen yapısını doğrulamaktadır (Ai ve diğ., 2014).

5.6. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuç ve önerilere ulaşılmıştır.

1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 1-1080 saatleri arasındaki 304-CBSS örneğinin atmosfere açık ortamda elde edilen etkisizlik-potansiyel (Tafel) yöntemi ile polarizasyon değerleri ve AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen sonuçlar;

1080 saatlik daldırma sonunda alınan impedans ölçümleri 168 saat daldırma sonunda elde edilen değerlerin en fazla korozyon koruması sağladığını ve elektrot yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının arttığını göstermektedir. Korozyon potansiyeli de daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Akım yoğunluğu azalmakta ve korozyon potansiyeli pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Korozyon akımları anti-korozyon performansını karakterize etmek için önemli bir faktördür (Ai ve diğ., 2014). Polimer film oksidasyonu ve/veya altta kaplanan substratın oksidasyonu nedeniyle akım yoğunluğunda artış görülür (Mazeikiene ve Malinauskas, 2002). Akım yoğunluğunun 168 saate göre artması, 1080 saat sonucu film kaplamanın soyularak korozyon korumasında azalamayı gösterir. Metal çözünme oranı 1080 saat daldırma sonunda ki örneklerde 168 saat daldırma sonucuna oranla belirgin şekilde düşüktür. Bu nedenle kaplamalar paslanmaz çelik yüzeyinde çukurlarda agresif koşulların gelişimini geciktirmiştir veya çukur oluşumunu önemli derecede azaltmıştır (Graria ve diğ., 2014). Empedans değerleri incelendiğinde 1080 saatte Warburg direncinde azalma, CPE_{dl} değerinde artış ve R_p değerinde azalma görülmektedir. R_p metal ile korozif çözelti arasındaki kinetik olarak kontrol edilebilen bir elektrokimyasal tepkimeden kaynaklanmaktadır (Düdükcü ve Avcı, 2016). Akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli gözönüne alınacak olursa 168 saat sonucu film kaplamanın soyularak korozyon korumasında azalamayı gösterir. 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 304-CBSS örneğinin

korozyon koruması 168 saat süresince zamanla artmış, sonra koruyuculuk özelliğinde azalma görülmüştür.

1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 1-168 saatleri arasındaki 430-CBSS örneğinin atmosfere açık ortamda elde edilen etkisinin akım-potansiyel (Tafel) yöntemi ile polarizasyon değerleri ve AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist eğrilerinden elde edilen sonuçlar;

168 saatlik daldırma sonunda alınan impedans ölçümleri 144 saat daldırma sonunda elde edilen değerlerin en fazla korozyon koruması sağladığını ve elektrot yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının arttığını göstermektedir. Korozyon potansiyeli de daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Akım yoğunluğu azalmakta ve korozyon potansiyeli pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Polimer film varlığında korozyon akım yoğunluğunda (I_{corr}) artış gözlenmiştir. Bu artışın polimer kaplama oksidasyonu yüzünden olduğunu öne sürülmüştür (Santos ve diğ., 1998). Empedans değerleri incelendiğinde 430-CBSS örneğinin çift tabaka kapasitansında azalma, yerel dielektrik sabitinin azalması veya çift tabaka kalınlığının artmasından kaynaklanmaktadır (Düdükçü ve Avcı, 2016).168 saatte Warburg direncinde azalma, CPE_{dl} değerinde artış ve R_p değerinde azalma görülmektedir. Akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli gözönüne alınacak olursa 168 saat sonucu film kaplamanın soyularak korozyon korumasında azalamayı gösterir. 144 saat korozyon korumasının en iyi olduğu değerdir. 1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde 430-CBSS örneğinin korozyon koruması 144 saat süresince zamanla artmış, sonra koruyuculuk özelliğinde azalma görülmüştür.

%3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki 304-CBSS örneğinin atmosfere açık ortamda elde edilen etkisinin akım-potansiyel (Tafel) yöntemi ile polarizasyon değerleri ve AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist eğrilerinden elde edilen sonuçlar;

360 saatlik daldırma sonunda alınan impedans ölçümleri 360 saat daldırma sonunda elde edilen değerlerin en fazla korozyon koruması sağladığını ve elektrot yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının arttığını göstermektedir. Akım yoğunluğu

azalmakta ve korozyon potansiyeli pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Empedans değerleri incelendiğinde 360 saatte Warburg direncinde artış, CPE_{dl} değerinde azalma ve R_p değerinde artma görülmektedir. Daldırma süresiyle Artan R_p değerleri kaplamanın kusurlarında korozyon ürünlerinin çökmesine neden olur çünkü yeni kaplanan örnekler için başlangıç R_p değerleri açıkça zayıf bariyer özelliklerini göstermektedir. Korozyon ürünlerinin çökmesi zayıfta olsa ilave korozyon koruması sağlar (Turhan ve diğ., 2011). Akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli gözönüne alınacak olursa 360 saat korozyon korumasının en iyi olduğu değerdir. %3,5 NaCl çözeltisi içinde 304-CBSS kaplamalı örneğin korozyon koruması zamanla artış göstermektedir.

%3,5 NaCl çözeltisi içinde 1-360 saatleri arasındaki 430-CBSS örneğinin atmosfere açık ortamda elde edilen etkisinin akım-potansiyel (Tafel) yöntemi ile polarizasyon değerleri ve AC impedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist eğrilerinden elde edilen sonuçlar;

360 saatlik daldırma sonunda alınan impedans ölçümleri 360 saat daldırma sonunda elde edilen değerlerin en fazla korozyon koruması sağladığını ve elektrot yüzeyinde oluşturduğu film tabakasının dayanıklılığının arttığını göstermektedir. Akım yoğunluğu azalmakta ve korozyon potansiyeli pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Empedans değerleri incelendiğinde 360 saatte Warburg direncinde artış, CPE_{dl} değerinde azalma ve R_p değerinde artma görülmektedir. kaplamaların Nyquist eğrileri kaplanmamış çelikten daha yüksek empedans sergiler. Bu durum PTh kaplamaların daldırma süresince daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu gösterir (Duran ve diğ., 2013). Akım yoğunluğu ve korozyon potansiyeli gözönüne alınacak olursa 360 saat korozyon korumasının en iyi olduğu değerdir. %3,5 NaCl çözeltisi içinde 430-CBSS kaplamalı örneğin korozyon koruması zamanla artış göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Abd-El-Aziz A.S, Dalgakiran S., Kucukkaya I., Wagner B.D., 2013, Synthesis, electro chemistry and fluorescence behavior of thiophene derivatives decorated with coumarin, pyrene and naphthalenemoieties, *Electrochimica Acta*, 89, 445– 453.
- Aeiyaç S.,Bazzaoui E.A. , Lacaze P., 1997, Electropolymerization of thiophene on oxidizablemetals in organicmedia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 434, 153-162.
- Ahmad S., Deepa M., Singh S., 2007, Electrochemical Synthesis and Surface Characterization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Grown in an Ionic Liquid, *Langmuir*, 23, 11430-11433.
- Ahuja T., Mir I.A., Kumar D., Rajesh, 2007, Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications, *Biomaterials*, 28, 791-805.
- AiL., LiuY., ZhangX.Y., OuyangX.H., Ge Z.Y., 2014, A facileandtemplate-free method for preparation of polythiophene microspheres and their dispersion for waterborne corrosion protection coatings, *Synthetic Metals*, 191, 41–46.
- Alakhras F., Holze R., 2007, Insitu UV–vis- and FT-IR-spectroscopy of electrochemically synthesized furan–thiophene copolymers, *Synthetic Metals*, 157, 109–119.
- Altundaş A., Sarı N., Çolak N., Öğütücü, H., 2010, Synthesis and biologicalactivity of new cycloalkylthiophene- Schiff bases and their Cr(II) and Zn(II) complexes, *Medicine Chemistry Research*, 19(6), 576-588.
- Aouniti A.,Elmsellem H., Tighadouini S., Elazzouz M., Radi S., Chetouani A., Hammouti B., Zarrouk A., 2015, Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidicmedium, *Journal of Taibah University forScience*, 10, 774–785
- Bilgiç S., 2008, Korozyon Eğitimi ve Öğretimi, *Korozyon*, 16 (1-2), 3-4.
- Dai, L., 2004, *Intelligent Macromolecules for Smart Devices: From Materials Synthesis, to Device Applications 1st ed.*, Springer, London, 41-45.
- Duran B, Cakmakçı 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.

- Düdükçü M., Avcı G., 2016, Electrochemical Synthesis and corrosion inhibition performance of poly-5-aminoindole on stainless steel, *Progress in Organic Coatings*, 97, 110–114 .
- Eger K., Grieb, G., Spätling, S., 1990, Synthesis of pyrrolo[2,3-d] pyrimidineribosides and their potential in chemotherapeutics, *Journal Heterocycle Chemistry*, 27, 2069-2075.
- Fayomi O.S.I., Popoola A.P.I., Aigbodion V.S., 2014, Investigation on microstructural, anti-corrosion and mechanical properties of doped Zn–Al–SnO₂ metal matrix composite coating on mild steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 623, 328–334.
- Finsgar M., Jackson J., 2014, Application of Corrosion Inhibitors for Steels in Acidic Media for the Oil and Gas Industry: A review, *Corrosion Science*, 86, 17–41
- Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., DosSantos D. A., BreÅdas J. L., LoÈgdlund M., Salaneck W. R., 1999, Electroluminescence in Conjugated Polymers, *Nature*, 397, 121-128.
- Geetha S., Trivedi D.C., 2005, A new route to Synthesize High Degree Polythiophene in a Room Temperature Melt Medium, *Synthetic Metals*, 155, 232.
- Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D., 2002, Application of conducting polymer stobio sensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 345-359.
- Ghazoui A., Benchat N., El-Hajjaji F., Taleb M., Rais Z., Saddik R., Elaattiaoui A., Hammouti B., 2017, The Study of The Effect of Ethyl (6-Methyl-3-Oxopyridazin-2-Yl) Acetate on Mild Steel Corrosion in 1M HCl, *Journal of Alloys and Compounds*, 693, 510e517
- Giri D., Kundu K., 1996, *Evolution of the electronic structure of cyclic polythiophene upon bipolaron doping*, *AmInst Physics*, 105, 11075–80.
- Gonzalez-Rodriguez J.G., Lucio-Garcia M.A., Nicho M.E. , Cruz-Silva R., Casales M., Valenzuela E., 2007, Improvement on the Corrosion Protection of Conductive Polymers in Pemfc Environmets by Adhesives, *Journal of Power Sources*, 168, 184–190.
- Grari, O., Dhouibi, L., Lallemand, F., Lallemand, S., Triki, E., 2014, Effects of nitrate ions on the electro chemical synthesis and behavior of polypyrrole films, *Progress in Organic Coatings*, 77, 1867–1873.
- Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E., 2007, Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress in Polymer Science*, 32, 876-921.
- Herrasti P., Ocon P., Ibanez A., Fatas E., 2003, Electroactive Polymer Films for Stainless Steel Corrosion Protection, *J. Appl. Electrochem*, (33): 533–540.
- Li X.H., Li Y.F., 2003, Electropolymerization of Thiophene in Acetonitrile with Borontrifluoride-Ethyl ether as Supporting Electrolyte, *Synthetic Metals*, 135, 215.

- Liu K., Hu Z., Xue R., Zhang J., Zhu J., 2008, Electropolymerization of High Stable poly (3,4-ethylenedioxythiophene) in Ionic Liquids and Its Potential Applications in Electrochemical Capacitor, *Journal of Power Sources*, 179, 858-862.
- Litvinov, V.P., 2005, The latest achievements in thieno thiophene chemistry, *Russian Chemical Reviews*, 74(3), 217.
- MacDonald R., Johnson W.B., 1987, *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems*, Wiley-VCH, New York.
- Mansfeld F., Appl J., 1995, *Electrochem*, 25 (1995) 187.
- Medrano-Vaca, M.G., Gonzalez-Rodriguez, J.G., Nicho, M.E., Casales, M., Salinas-Bravo, V.M., 2008, Corrosion protection of carbon steel by thin films of poly (3-alkyl thiophenes) in 0.5M H₂SO₄, *Electrochimica Acta*, 53, 3500–3507.
- Naudin E., Ho H. A., Branchaud, S., Breau, L., Be' langer D., 2002, Electrochemical polymerization and characterization of poly(3-(4 fluorophenyl)thiophene) in pure ionic liquids, *J. Phys. Chem., B* 106: 10585-10593.
- Ortaboy S., 2016, Electropolymerization of Aniline in Phosphonium-Based Ionic Liquids and Their Application as Protective Films Against Corrosion, *Journal of Applied Polymer Science*, 43923, 133, 38, 1-12.
- Pang Y., Xu, H., Li, X., Ding, H., Cheng, Y., Shi, G., Jin L., 2006, Electrochemical synthesis, characterization, and electrochromic properties of poly(3-chlorothiophene) and its copolymer with 3-methylthiophene in a room temperature ionic liquid, *Electrochemistry Commun*, (8): 1757–1763.
- Papillon J., Schulz E., Gelinas S., Lessard J., Lemaire M., 1998, Towards the preparation of modified chiral electrodes for heterogeneous asymmetric catalysis: synthesis and electrochemical properties of (S,S) -5,5'-bis- [3-(3-methyl-pentyl) -thiophen-2-yl] - [2,2'] -bipyridine, *Synthetic Metals*, 96, 155-160.
- Roberge, P. R., 2000, *Handbook of Corrosion Engineering 1st ed.*, McGraw-Hill, New York, 10-16
- Sainsbury, M., Abel, E. W., Phillips, D., Woollins, J.D. ve Davies, A.G., 2001, *Heterocyclic Chemistry*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Santos J.R., Mattoso L.H.C., Motheo A.J., 1998, *Electrochim Acta*, 43, 309–313
- Sendur M., Balan A., Baran D., Karabay B., Toppare L., 2010, Combination of donor characters in a donor–acceptor–donor (DAD) type polymer containing benzothiadiazole as the acceptor unit, *Organic Electronics*, 11, 1877-1885.
- Shao, M., Zhao, Y., 2009, Synthesis and properties of thiophene-functionalized p-extended tetrathiafulvalenes, *Tetrahedron Letters*, 50, 6897–6900.

- Sığırcık G., Tüken T., Erbil M., 2013, A Comparative Study of Polymer Films on Steel from Ionic Liquid and Aqueous Solution, *Materials Chemistry and Physics*, 138, 823-832.
- Sukumar, M., 1994, Recent trends in conducting polymers: problems and promises, *Indian Journal of Chemistry*, 33A: 524-539.
- Temple, D.L., Yevich, J.P., Covington, R.R., Hanning, C.A., Seidehamel, R.J., Mackey, H.K., Bartek, M.J., 1979, Synthesis of 3,4-dihydro-4-oxothieno[2,3-d]pyrimidine-2-carboxylates, a new series of orally active anti-allergy agents, *Journal of Medicinal Chemistry*, 22 (5): 505–510.
- Turhan M.C., Weiser M., Jha H., Virtanen S., 2011, Optimization of electrochemical polymerization parameters of polypyrrole on Mg–Al alloy (AZ91D) electrodes and corrosion performance, *Electrochimica Acta*, 56, 5347–5354.
- Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., 2004, Use of Polythiophene for Mild Steel Protection, *Progress in Organic Coatings*, 5, 205–212.
- Üneri S., 1998, *Fizikokimya I*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Üneri, S., 1981, *Korozyon Mühendisliği*, SEGEM Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Yayınları, Ankara
- Voituriez A., Mellah M., Schulz E., 2005, Design and electropolymerization of new chiral thiophene–salen complexes, *Synthetic Metals*, 156, 166–175
- Voituriez A., Gref A., Schulz E., 2004, Synthesis and Electropolymerization of new Sulfur-Containing Monomers, *Synthetic Metals* 146, 139–143.
- Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R., 2003, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, 2nd ed., CRC, London, 2003, p.8-10
- Xia Y., Luo J., Deng X., Li X., Li D., Zhu X., Yang W., Cao Y., 2006, Novel Random Low-Band-Gap Fluorene-Based Copolymers for Deep Red/Near Infrared Light-Emitting Diodes and Bulk Hetero junction Photovoltaic Cells, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207, 511-520.
- Yesudass S., Olasunkanmi L.O., Bahadur I., Kabanda M. M., Obot I.B., Ebenso E.E., 2016, Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquid with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64, 252–268.
- Zhang H., Hu L., Tu J., Jiao S., 2014, Electrochemically assembling of Polythiophene Film in Ionic Liquids (ILs) Microemulsions and Its Application in an Electrochemical capacitor, *Electrochimica Acta*, 120, 122–127.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sıla Melahat YILMAZ
Doğum Yeri	Elazığ
Doğum Tarihi	01.01.1983
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	0 (532) 420 55 66
E-Posta Adresi	sil.aalp@gmail.com

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Yıldız Teknik Üniversitesi
Fakülte	Fen-Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya
Programı	Fiziksel Kimya
Mezuniyet Tarihi	2017