



T.C.

HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON ÇELİĞİNİN ÇİNKO-DEMİR (ZnFe) ALAŞIM KAPLAMA
YÜZEYİNDE ÜST KATMAN OLARAK KOPOLİMER FİLMLEİN SENTEZİ**

Taşkın ÇAMURCU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

TEMMUZ-2018



T.C.

HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON ÇELİĞİNİN ÇİNKO-DEMİR (ZnFe) ALAŞIM KAPLAMA
YÜZEYİNDE ÜST KATMAN OLARAK KOPOLİMER FİLMLEİN SENTEZİ**

Taşkın ÇAMURCU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

TEMMUZ-2018

T.C.
HATAY MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON ÇELİĞİNİN ÇİNKO-DEMİR (ZnFe) ALAŞIM KAPLAMA
YÜZEYİNDE ÜST KATMAN OLARAK KOPOLİMER FİLMLEİN SENTEZİ**

TAŞKIN ÇAMURCU

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 17.07.2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan

Üye

Üye

Kod No: XXX

Prof. Dr. XXXXX
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK ve HMKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonu tarafından desteklenmiştir.

TÜBİTAK Proje No: 110T745

MKÜ BAP Proje No: XXXX

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

17/07/2018

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Taşkın ÇAMURCU

ÖZET

KARBON ÇELİĞİNİN ÇİNKO-DEMİR (ZnFe) ALAŞIM KAPLAMA YÜZEYİNDE ÜST KATMAN OLARAK KOPOLİMER FİMLERİN SENTEZİ

Bu çalışmada, çinko-demir (ZnFe) metal alaşımının karbon çelik elektrot yüzeyine kaplanıp poli(anilin-ko-N-metilpirol), poli(o-anisidin-ko-pirol), poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol) ve poli(N-metilpirol-ko-pirol) kopolimer filmleri bu elektrotların yüzeylerine dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile sodyum okzalit ve sodyum tartarat ortamlarında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu elektrotların karakterizasyonları doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman ($E_{ocp}-t$) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Kopolimer film kaplı elektrotların yüzey ve yapı morfolojileri ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri kullanılarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda kopolimer filmlerin karbon çelik yüzeyinde uzun bekleme sürelerinde bile korozif ürünlere karşı etkin bir bariyer özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca kopolimer filmlerin etkili korozyon performansları için, sentez yapılan elektrolit çözelti türünün de oldukça önemli olduğu gözlenmiştir.

2018, 124 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kopolimer, metal alaşım, korozyon, EIS, karbon çelik

ABSTRACT

SYNTHESIS OF COPOLYMER FILMS AS THE UPPER LAYER OF CARBON STEEL on ZINC-IRON (ZnFe) ALLOY COATED SURFACE

In this study, zinc-iron (ZnFe) metal alloys were first coated on the surface of carbon steel electrodes. Next, copolymer films, namely poly(aniline-co-N-Methylpyrrole), poly(o-anisidine-co-pyrrole), poly(o-anisidine-co-N-Methylpyrrole) and poly(N-Methylpyrrole-co-pyrrole) were electrochemically synthesized on the outer surface of the electrodes with Cyclic Voltammetry (CV) method in sodium oxalate and sodium tartrate mediums. Characteristics features of the electrodes were made with Linear Sweep Voltammetry (LSV) technique. Corrosion performances of the electrodes were monitored in 3.5% NaCl solution with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Anodic Polarization and Open Circuit Potential-Time (E_{ocp-t}) techniques. The surface and structural morphology of these copolymer coated electrodes were determined with Scanning Electron Microscope (SEM) as well as analyses by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). It was found out in the study that copolymer films exhibited an effective barrier feature on the carbon steel electrode surface against corrosive products even after longer time of application. It was also observed that the type of synthesized electrolyte solution was a determining factor for an effective corrosion performance by copolymer films.

2018, 124 pages

Key words: copolymer, metal alloy, corrosion, EIS, carbon steel

TEŞEKKÜR

Lisans, yüksek lisans eğitimim ve tez çalıŐmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli danıŐman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a en içten teŐekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve destek aldığım değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN ve Sayın Prof. Dr. Gül ÖZYILMAZ'a teşekkür ederim.

Tez çalıŐmalarım süresince bana her konuda destek olan ve tezimin hazırlanmasında fikirleriyle yol gösteren hocam Sayın Dr. Abdurrahman AKDAĞ'a çok teşekkür ederim.

Laboratuar çalıŐmalarımı birlikte yürüttüğüm arkadaşlarım BüŐra AVŐAR ve Fatma ÇOLAK' a destek ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım süresince beni maddi ve manevi olarak her zaman destekleyen başta babam olmak üzere anneme, eŐime ve kardeŐime sonsuz saygı ve teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyonun Tanımı.....	1
1.2. Korozyonun Önemi.....	2
1.3. Elektrokimyasal Teknikler Yardımı ile Korozyon Hızının Ölçülmesi.....	3
1.3.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	4
1.3.2. Lineer Polarizasyon Yöntemi.....	5
1.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi.....	7
1.3.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi.....	9
1.4. Korozyonu Önleme Teknikleri.....	10
1.4.1. Tasarım.....	10
1.4.2. Ortamın Değiştirilmesi.....	11
1.4.3. Malzeme Seçimi.....	11
1.4.4. İnhibitör.....	11
1.4.5. Anodik Koruma.....	12
1.4.6. Katodik Koruma.....	12
1.4.7. Metalik Kaplamalar.....	13
1.4.7.1. Çinko kaplama.....	15
1.4.7.2. Alaşım Kaplama.....	16
1.4.7.2.1. Düzenli Birlikte Çökme.....	16
1.4.7.2.2. Düzensiz Birlikte Çökme.....	16
1.4.7.2.3. Eşit Birlikte Çökme.....	17
1.4.7.2.4. Anormal Birlikte Çökme.....	17
1.4.7.2.5. Etkileyerek Birlikte Çökme.....	17
1.5. İletken Polimerler.....	19
1.5.1. İletken Polimerlerin Uygulamaları.....	20
1.5.1.1.....	20
1.5.1.2. Membran ve İyon Değiştirici Olarak Kullanımları.....	20
1.5.1.3. Enerji Teknolojisinde Materyal Olarak Kullanımları.....	21
1.5.1.4. İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları.....	21
1.5.1.5. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar.....	21

1.5.1.6.	Sensörler.....	22
1.5.1.7.	Yapay Kaslar.....	22
1.5.1.8.	Korozyondan Korunmaya Yönelik Kullanımları.....	22
1.5.2.	Polianilin.....	23
1.5.2.1.	Polianilin'in Yapısı.....	24
1.5.2.2.	Polianilin'in Elektrokimyasal Sentezi.....	25
1.5.2.3.	Polianilin'in Oluşum Mekanizması.....	25
1.5.2.4.	Polianilin Türevlerinin Yapısı.....	27
1.5.2.4.1.	Halka-Yan Gruplu Polianilinler.....	27
1.5.2.4.2.	N-Yan Gruplu Polianilinler.....	28
1.5.3.	Polipirol.....	28
1.5.3.1.	Polipirolün Sentezi, Özellikleri ve Uygulama alanları.....	28
1.5.3.2.	Pirolün Elektrokimyasal Yöntemle Sentezi.....	30
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
3.	MATERYAL ve YÖNTEM.....	45
3.1.	Materyal.....	45
3.1.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	45
3.1.2.	Kullanılan Cihazlar.....	45
3.1.3.	Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar.....	46
3.2.	Yöntem.....	46
3.2.1.	Elektrotların Hazırlanması.....	46
3.2.2.	Sentez Elektrolitik Kaplama.....	46
3.2.3.	Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri.....	48
3.2.4.	Korozyon Testleri.....	48
3.2.5.	Spektroskopik Analizler.....	49
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	50
4.1.	Sentez.....	50
4.1.1.	Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe).....	50
4.1.2.	MS/ZnFe, Elektrotların X-Işını Difraksiyon (XRD) Bulguları.....	50
4.1.3.	MS ve MS/ZnFe, Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltametri Bulguları.....	51
4.1.4.	MS/ZnFe elektrot üzerine koopolimer sentezi.....	52
4.1.4.1.	Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP).....	53
4.1.4.2.	Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP).....	55
4.1.4.3.	Sodyum Okzalat Ortamında Poli(pirol-ko-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA).....	58
4.1.4.4.	Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pirol-ko-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA).....	61

4.1.4.5. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP)	63
4.1.4.6. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP)	66
4.1.4.7. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(pirol-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP)	68
4.1.4.8. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pirol-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP)	71
4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları	73
4.2.1. MS, MS/Zn ve MS/ZnFe Elektrotların LSV Bulguları	73
4.2.2. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnFe Elektrotların LSV Bulguları	74
4.2.2.1. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	74
4.2.2.2. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	75
4.2.2.3. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	76
4.2.2.4. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	77
4.2.2.5. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	77
4.2.2.6. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	78
4.2.2.7. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	79
4.2.2.8. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP Elektrotların Linear Sweep Ölçümleri	80
4.3. Korozyon Testleri	80
4.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri	81
4.3.1.1. MS ve MS/ZnFe Elektrotların EIS Bulguları	81
4.3.1.2. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnFe Elektrotların EIS Bulguları	83
4.3.1.2.1. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları	83
4.3.1.2.2. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları	85
4.3.1.2.3. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA Elektrotların EIS Bulguları	87
4.3.1.2.4. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA Elektrotların EIS Bulguları	89
4.3.1.2.5. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları	91
4.3.1.2.6. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları	93
4.3.1.2.7. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları	94
4.3.1.2.8. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları	96
4.3.2. Anodik Polarizasyon Ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp-T}) Ölçümleri	98
4.3.2.1. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	100
4.3.2.2. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	101

4.3.2.3. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	102
4.3.2.4. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	103
4.3.2.5. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	104
4.3.2.6. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	105
4.3.2.7. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	106
4.3.2.8. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri	107
4.4. FTIR Bulguları	109
4.4.1. PANI-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri.....	109
4.4.2. PANI-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri.....	110
4.4.3. PPy-ko-POA-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri	111
4.4.4. PPy-ko-POA-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri	112
4.4.5. POA-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri.....	112
4.4.6. POA-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri.....	113
4.4.7. PPy-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri	114
4.4.8. PPy-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri.....	115
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	116
KAYNAKLAR.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	124

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	5
Şekil 1.2.	Lineer polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin bulunması...	6
Şekil 1.3.	Sinüzoid AC voltaj ve akım sinyali (Gamry.com, 2014).....	7
Şekil 1.4.	i_{Real} (gerçek) ve i_{img} (hayali) akım değerlerinin bulunması (Gerengi,2008).....	8
Şekil 1.5.	Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişkiden impedans bulunması (Gamry.com, 2014).....	9
Şekil 1.6.	Korozyon sistemini gösteren Evans Diyagramı (Yalçınkaya, 2008)...	13
Şekil 1.7.	Leucomeraldin ve yükseltgen formları (Green ve Woodhead, 1910)...	24
Şekil 1.8.	Polianilin kimyasal yapıları (Syed ve Dinesan, 1991).....	25
Şekil 1.9	Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları (Syed ve Dinesan, 1991).....	26
Şekil 1.10.	İletken polianilin oluşum mekanizması (Genies ve ark., 1985).....	27
Şekil 1.11.	Halka-yan gruplu polianilinler.....	27
Şekil 1.12.	N-yan gruplu polianilinler.....	28
Şekil 4.1.	3 mA sabit akım değeri ile ZnFe kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen galvanostatik eğrisi ve SEM görüntüsü.....	50
Şekil 4.2.	MS/ZnFe elektrotunun XRD grafikleri.....	51
Şekil 4.3.	MS (●), MS/ZnFe (■) elektrotların (a) 0,20 M NaOX ve (b) 0,20 M NaTart çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltametri eğrileri, tarama hızı: 100 mV/s.....	52
Şekil 4.4.	MS/ZnFe elektrodun 0,200 M NaOX + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltilinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	54
Şekil 4.5.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltilinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	55
Şekil 4.6.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltilinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	55
Şekil 4.7.	MS/ZnFe elektrodun 0,200 M NaTart + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltilinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	56
Şekil 4.8.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltilinde 50 mV/s tarama hızı ile 46 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	57
Şekil 4.9.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltilinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	58

Şekil 4.10.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 pirol:o-anisidin çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	59
Şekil 4.11.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	60
Şekil 4.12.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	60
Şekil 4.13.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	61
Şekil 4.14.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	62
Şekil 4.15	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	63
Şekil 4.16.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	64
Şekil 4.17.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	65
Şekil 4.18.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	66
Şekil 4.19.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	67
Şekil 4.20.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 46 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	68
Şekil 4.21.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	68

Şekil 4.22	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	69
Şekil 4.23.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı	70
Şekil 4.24.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	70
Şekil 4.25.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	71
Şekil 4.26.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	72
Şekil 4.27.	MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı.....	72
Şekil 4.28.	MS (■), MS/Zn (■) ve MS/ZnFe (●) elektrotların 0.50 M Na ₂ SO ₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.....	74
Şekil 4.29.	MS/ZnFeOX/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFeOX/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFeOX/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	75
Şekil 4.30.	MS/ZnFeTart/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFeTart/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFeTart/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	76
Şekil 4.31.	MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	76
Şekil 4.32.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	77

Şekil 4.33.	MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	78
Şekil 4.34.	MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	79
Şekil 4.35.	MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	79
Şekil 4.36.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen linear sweep ölçümleri.....	80
Şekil 4.37.	MS (▲) ve MS/ZnFe (■) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	83
Şekil 4.38.	MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	85
Şekil 4.39.	MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	87
Şekil 4.40.	MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri	88
Şekil 4.41.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	90
Şekil 4.42.	MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	92
Şekil 4.43.	MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	94
Şekil 4.44.	MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	96

Şekil 4.45.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....	98
Şekil 4.46.	MS (▲) ve MS/ZnFe (■) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{kor-t} ölçümleri.....	99
Şekil 4.47.	MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{kor-t} ölçümleri.....	100
Şekil 4.48.	MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{kor-t} ölçümleri.....	101
Şekil 4.49.	MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri.....	102
Şekil 4.50.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{kor-t} ölçümleri.....	103
Şekil 4.51.	MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri.....	104
Şekil 4.52.	MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri.....	106
Şekil 4.53.	MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri.....	107
Şekil 4.54.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri.....	108
Şekil 4.55.	PANI-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin Spektrumları.....	110
Şekil 4.56.	PANI-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin Spektrumları.....	110
Şekil 4.57.	PPy-ko-POA-OX Kopolimer Filmin Spektrumları.....	111
Şekil 4.58.	PPy-ko-POA-Tart Kopolimer Filmin Spektrumları.....	112
Şekil 4.59.	POA-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin Spektrumları.....	113
Şekil 4.60.	POA-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin Spektrumları.....	114
Şekil 4.61.	PPy-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin Spektrumları.....	115
Şekil 4.62.	PPy-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin Spektrumları.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Ortama göre malzemenin kullanımı.....	11
Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılan karbon çelik elektrotların elementel bileşimi (% w/w).....	46
Çizelge 3.2.	Metal alaşım kaplama banyolarının pH'ları ve kompozisyonları.....	47
Çizelge 3.3.	ZnFe kaplı karbon çelik yüzeyine sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmler.....	48
Çizelge 4.1.	MS ve MS/ZnFe elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	82
Çizelge 4.2.	MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 , MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	84
Çizelge 4.3.	MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	86
Çizelge 4.4.	MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	88
Çizelge 4.5.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	90
Çizelge 4.6.	MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	92
Çizelge 4.7.	MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	94
Çizelge 4.8.	MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	95
Çizelge 4.9.	MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.....	97

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

ω	: Açısal Frekans
α	: Yük Transfer Katsayısı
β_a	: Anodik Tafel Sabiti
β_c	: Katodik Tafel Sabiti
η	: Aşırı Gerilim
mpy	: Yılda mil

KISALTMALAR

PANI	: Polianilin
POA	: poli(o-anisidin)
PPy	: Polipirol
PNMP	: Poli(N-metilpirol)
NaOX	: Sodyum Okzalat
NaTart	: Sodyum Tartarat
SEM	: Scanning Electron Microscopy
XRD	: X Ray Diffraction
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopy
ATR	: Attenuated Total Reflectance
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
LSV	: Doğrusal Taramalı Voltametri
MS	: Karbon Çelik
DC	: Doğru Akım
AC	: Alternatif Akım
Z	: İmpedans
R _{re}	: Gerçek İmpedans
Z _{im}	: Hayali İmpedans
ikor	: Korozyon Akım Yoğunluğu

E_{kor} : Korozyon Potansiyeli
 E_{ocp} : Açık Devre Potansiyeli
 R_p : Polarizasyon Direnci
 R_{ct} : Yük Transfer Direnci
 R_f : Film Direnci
 R_o : Oksit Tabaka Direnci



1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı

Üneri (1998)'ye göre korozyon, genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımlarının, çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınmasıdır. Doruk (1982)'a göre geleneksel anlamda korozyon, metal ve alaşımlarının çevre ile kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler sonucu bozunma olarak ifade eder. Erbil (2012) ise korozyonu metalik malzemelerin çevresi ile etkileşerek doğadaki kararlı hallerine dönmesi sonucu metalik özelliklerini kaybetmesi şeklinde tanımlar.

Metaller korozyon olayları aracılığıyla, kendi doğal hallerine dönme eğilimi gösterirler. Mesela yağmur sularının etkisi ile demirin pasa dönüşmesi olayı incelenecek olunursa, pasın demirin değişik değerlikli oksitleri olduğu görülür. Yani paslanma ile demir yeniden asıl kendi doğal haline dönüşmüştür. Bilindiği gibi teknik metaller doğada, cevher olarak adlandırılan oksitleri ve sülfürleri halinde bulunurlar ve doğada buldukları halleri ile en düşük enerji ve en yüksek düzensizliğe sahiptirler. Yani doğada en kararlı hallerinde bulunurlar. Metal haline getirilmesi sırasında uygulanan metalurjik süreç ile doğalaları değiştirilmiştir. Enerji seviyeleri arttırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarf edilmiştir. Bir metal termodinamik bir sistem olarak düşünülürse, üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, genel olarak üretimleri sırasında harcanan enerji ile doğru orantılıdır (Erbil, 1984).

Üneri (1998)'ye göre bir korozyon olayının meydana gelebilmesi için bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir. Bunları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

1. Anot ve katot bölgeleri olmalı.
2. Anot ve katot arasında potansiyel bir fark bulunmalı.
3. Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken bir yol bulunmalı.
4. Anot ve katot elektriksel iletken olan yani iyonlarına ayrılmış bulunan bir elektrolit ile temas halinde olmalıdır.

Metallerin korozyonuna elektrokimyasal bir olay olarak bakılabilir. Ekonomik bakımdan önemli olan demir gibi metaller gerilim sırasındaki yerlerine göre aktif olduklarından, bu metallerin bir tuz ya da oksit oluşturmak üzere iyon haline geçişleri enerji vererek cereyan ettiğinden elverişli koşullarda anodik olarak çözeltilmeye geçerler. Metalik korozyon, başlıca yerel pil oluşumu ile açıklanır. Bir elektrot içerisinde bulunan iki ayrı metal bir iletken aracılığıyla birleştirilirse kısa devre yapılmış bir galvanik pil meydana gelir ve daha aktif olan metal çözeltilmeye geçer.

Bir elektrolit içinde iyon bulunduran sıvıdır. İyonlar artı ya da eksi yüklü atom ya da atom gruplarıdır. Elektrik akımı çözelti içinde iyonların göçleri ile taşınır. Asit, baz ve tuz çözeltileri çok daha fazla iyon bulundururlar ve bu nedenle iyi iletkenlerdir. Korozyon için gerekli elektrolit, tuz çözeltisi, asit çözeltisi ve bazen yoğunlaşan nem bile olabilir. Bir tek yağmur damlası içinde yaklaşık üç milyon eşit sayıda hidrojen ve hidroksil iyonu vardır. Böylece korozyon ortamı, yağmur suyundan en kuvvetli asit ve baz çözeltisine kadar herhangi bir nemlilikte olabilir. Ortamın doğasını göz önüne almaksızın korozyonun asıl mekanizması, aslında elektriksel bir kuru pilde olduğu gibi elektrokimyasal bir olaydır. O halde bir elektrolit ile bunun içinde anot ve katot dediğimiz iki elektrot bulunmalıdır. Bu elektrotlar aynı metal üzerindeki birbirinden farklı bölgeler olabildiği gibi iki farklı metal de olabilir. İki durumda da iki bölge ya da iki elektrot arasında bir potansiyel fark olmalıdır ki bunlar arasından elektrik akabilsin. Anot, iyonları meydana getirmek üzere çözünürse metal üzerinde kalan fazla elektronlar anodu çözeltilmeye karşı eksi yapmaktadır. Elektronlar bağlayıcı tel üzerinden katoda giderler ve oradaki artı yüklü iyonları indirgerler. Yani korozyon anot ve katotta birlikte oluşan olaylarla ilerler.

1.2. Korozyonun Önemi

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Günümüzde, aşağıda belirtilen nedenlerle metalik korozyonun önemi gittikçe artmaktadır;

- ✓ Teknolojinin bütün alanlarında metallerin kullanılması
- ✓ İnşaat sektörünün hızlı bir şekilde çelik konstrüksiyona yönelmesi
- ✓ Dünya nüfusundaki hızlı artışın metal üretimiyle paralellik göstermesi
- ✓ Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu endüstri

üretiminin azalması

- ✓ Korozyon ürünü malzemelerin insan sağlığı ve çevre açısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması
- ✓ Yeraltı maden yataklarının hızla tükenmesi (Gerengi, 2008).

Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıya kalmaktadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir. Metallerin korozyona uğramaları yani kendi doğal yapılarına dönmeleri termodinamik açıdan normal olduğu düşünülürse, yeryüzünde meydana gelen korozyonun ne kadar büyük boyutta olduğu anlaşılabilir. Örneğin 1970 yılında ABD’de korozyonun neden olduğu ekonomik kayıp 70 milyar dolar olarak hesaplanmıştır. 1982 yılında bu kayıp 126 milyar dolar seviyesine kadar yükselmiştir (Üneri, 1998). Son kırk yıl içinde değişik ülkelerde yapılan istatistiksel korozyon kaybı çalışmalarına göre, sanayisi gelişmiş ülkelerde korozyon sonucu oluşan ekonomik kayıplar ülkelerin gayri safi milli hasıllarının % 4-6’sı dolaylarında olduğunu göstermiştir (Erbil, 2012). Ülkemizde bu oran yaklaşık % 4,36 civarındadır (Çakır, 1994). Bu değer 2012 yılında eğitime ayrılan bütçenin yaklaşık iki katıdır. Ayrıca doğal kaynakların sonsuz olmadığı ve bir gün biteceği düşünülürse korozyonu önleme çalışmalarının ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

1.3. Elektrokimyasal Teknikler Yardımı ile Korozyon Hızının Ölçülmesi

Son yıllara kadar korozyon hızının ölçülmesi birim zamandaki kütle kaybının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızını belirleme hem uzun zaman alıyor hem de ortalama hızını veriyordu. Son yıllarda gelişen elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi gibi bazı yöntemlere dayanmaktadır.

1.3.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyona uğrayan bir elektroda uygulanan dış potansiyel dengeden sapmayı sağlayan aşırı gerilimdir. Korozyon tepkimelerinde sadece aktivasyon denetiminin söz konusu olduğu Buttler-Volmer yaklaşımına göre, elektrotlar arasından akım (i) ile aşırı gerilim arasında aşağıdaki ilişki vardır.

$$i=i_o [e^{aF\eta/RT} - e^{-(1-a)F\eta/RT}] \quad (1.1)$$

Burada i_o yük değişim akım yoğunluğu, η , tersinir elektrot potansiyelinden sapma (aşırı gerilim), α , yük transfer katsayısıdır. Korozyon potansiyelinden itibaren η aşırı gerilim altında devreden geçen i akımını da,

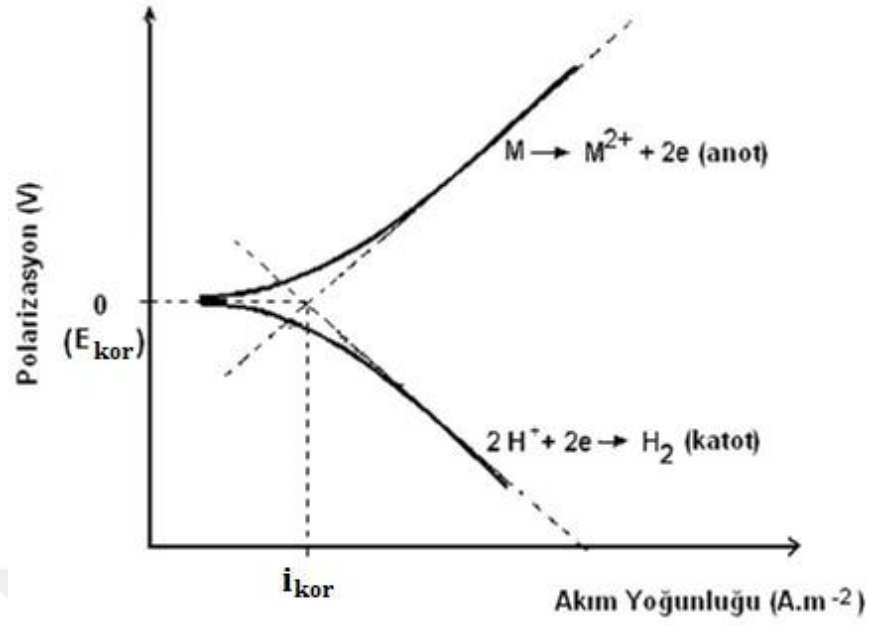
$$i=i_{kor} [e^{aF\eta/RT} - e^{-(1-a)F\eta/RT}] \quad (1.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada i_{kor} korozyon akım yoğunluğunu, η , potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan kısmını (aşırı gerilim) göstermektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ya da katodik aşırı gerilimlerde, Tafel denklemi olarak bilinen,

$$\eta = \pm a \pm b \log i \quad (1.3)$$

bağıntısı uygulanabilir. Bu bağıntıya göre $\eta = 0$ iken $i = i_{kor}$ dur. Tafel denklemine göre anodik potansiyel arttıkça akım yoğunluğunun sürekli artması gerekir. Ancak pasifleşen metallerde pasifleşme potansiyelinden sonra akım azalarak anodik akım pasiflik akımına ulaşır. Yani pasifleşme potansiyelinden sonra Tafel bağıntısı geçerliliğini yitirmektedir.

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

1.3.2. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Stern and Geary (1957), aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında çizgisel bir bağıntı olduğunu bulmuşlardır. Akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayında oluşan doğrusal kısmın eğimi polarizasyon direnci (R_p) değerini verir.

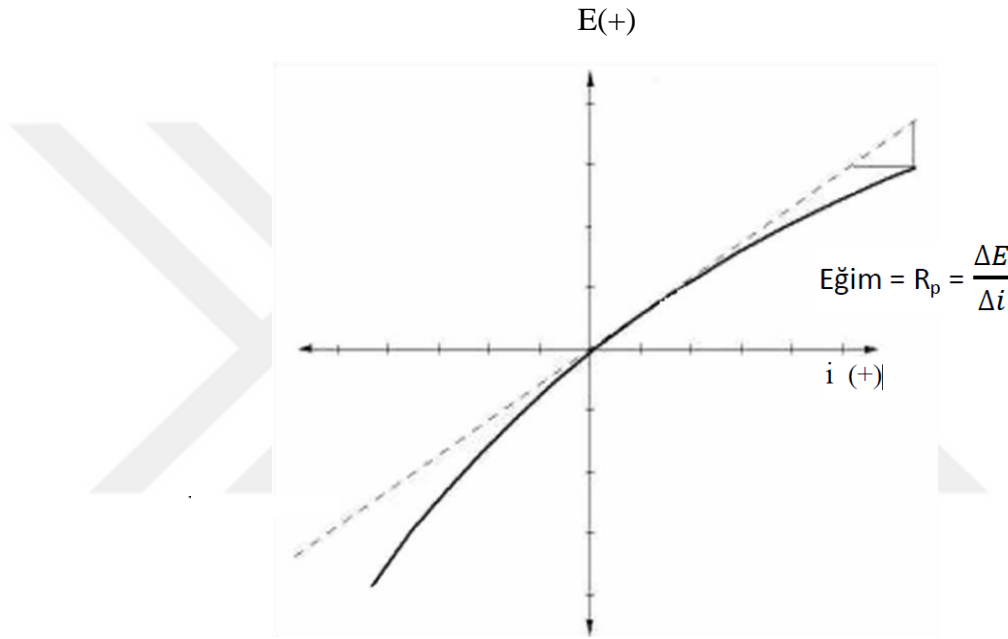
$$i_{kor} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha+\beta)} \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha+\beta)} \frac{1}{R_p} \quad (1.4)$$

Bu bağıntıda α ve β değerleri, β_a ve β_c olarak da ifade edilmektedir. Bu değerler sırasıyla anodik ve katodik tafel sabitleridir. i_{kor} korozyon akım yoğunluğudur. Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a değin uygulanabilmektedir (Üneri, 1998). Yukarıda belirtilen Stern - Geary denklemi yardımıyla polarizasyon direnci değeri bulunur.

$$i_{kor} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (1.5)$$

“B” değeri tafel sabitlerinden elde edilen, Stern- Geary sabitidir. Tafel sabitleri β_a ve β_c elde edilebilirse korozyon hızı formülden direk olarak hesaplanabilir. Bir sistemde β_a ve β_c değerleri bilinmiyorsa $\beta_a = \beta_c = 0.12$ V alınarak B katsayısı 0.026 V kabul edilebilir.

Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel E-log*i* polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Genellikle potansiyel değiştirilip akım değerleri okunarak veya akım değiştirilip potansiyel değerleri okunarak $\Delta E/\Delta i$ ölçülebilir. Elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta E/\Delta i$ belirlenerek korozyon akımı bulunabilir. Şekil 1.2’de bu gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Lineer polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin bulunması

Lineer polarizasyon yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- ✓ Kütle kaybı yöntemi gibi zaman alan yöntemlere göre daha çabuk sonuç verir. Bulunan değerlerle korozyon hızı kolayca belirlenir.
- ✓ Diğer yöntemlere nazaran, uygulanan potansiyel sisteme az zarar vermektedir. Bu özellik sayesinde hızlı ve fazla miktarda ölçüm yapılabilir.
- ✓ Düşük korozyon hızına sahip (0,10 mpy değerinden daha küçük) malzemelerin korozyon hızını daha doğru ölçmede kullanılabilir (Mansfeld, 1986).
- ✓ Kütle kaybı yöntemiyle ölçülemeyecek kadar küçük parçaların korozyon değerlerini başarılı bir şekilde hesaplar (Bu avantaj tüm elektrokimyasal yöntemler için ifade edilebilir).

1.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi

EIS, 30 yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde başarıyla kullanılan bir yöntemdir. Sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında geniş bilgi verdiği için hemen her sektörde kullanılmaktadır. Doğru akım (DC) kaynakları kullanılarak yapılan ölçümlere nazaran elektrot üzerinde çok az etkide bulunur. Dolayısıyla daha güvenilir bilgiler verir (Cogger ve Evans, 1999).

Bu yöntem, ohm yasası temeline bakılarak daha iyi anlaşılır. Ohm yasası, direnç değerinin, voltaj ile akım arasındaki oran olduğunu ifade etmektedir.

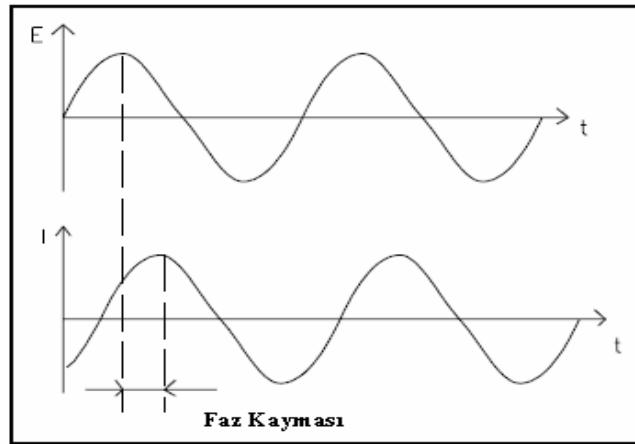
$$R = \frac{E}{I} \quad (1.6)$$

Fakat bu ideal koşullar için söz konusudur. Alternatif akım kullanımında, frekansın sıfır değerine eşit olmadığı durumlarda veya sistemde başka tür devre elemanlarının olması durumunda ortaya empedans (Z) kavramı çıkmaktadır.

$$Z = \frac{E}{I} \quad (1.7)$$

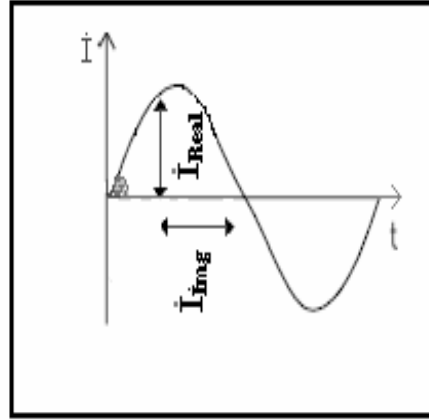
Elektrokimyasal impedans veya AC impedans yöntemi, genelde 0,001 Hz ile 100.000 Hz frekans, 5 ile 50 mV voltaj aralığında, hücreye ufak bir sinüzoidal sinyal gönderilmesiyle ölçülür. Sistem bu etkiye aynı frekansta fakat biraz geriden cevap verir. Bu etkileşim Şekil 1.3 üzerinde gösterilmektedir. Alternatif gerilimin frekans değeri f (hertz), açısal frekansı ω (rad.s^{-1}) ile gösterilir.

$$\omega = 2\pi f \quad (1.8)$$



Şekil 1.3. Sinüzoid AC voltaj ve akım sinyali (Gamry.com, 2014)

Frekansa bağılı olarak elde ettiğimiz sinüzoidal Şekil 1.3 incelendiğinde apsis ve ordinat eksenlerin karşılık geldiği noktaları bulmak son derece kolay olacaktır. Şekil 1.4’de bunun nasıl hesaplanacağı gösterilmiştir (Silverman, 1984).



Şekil 1.4. i_{Real} (gerçek) ve i_{img} (hayali) akım değerlerinin bulunması (Gerengi,2008)

$$i_{Real} \text{ (gerçek akım)} = i_x = |i| \sin(\omega t) \quad (1.9)$$

$$i_{img} \text{ (hayali akım)} = i_y = |i| \cos(\omega t) \quad (1.10)$$

(1.9) ve (1.10) eşitlikleri kullanılarak;

$$|i|^2 = |i_x|^2 + |i_y|^2 \quad (1.11)$$

Akım için yazılan bu eşitlikler gerilim içinde aynen yazılabilir. Akım, gerilimden “ θ ” açısı kadar geride olduğunu varsayarsak, eşitlik (1.9) ve (1.10) benzer şekli olan;

$$E_x = |E| \sin(\omega t) \quad (1.12)$$

$$E_y = |E| \cos(\omega t) \quad (1.13)$$

Eşitlik (1.7) de veriler yerine konursa;

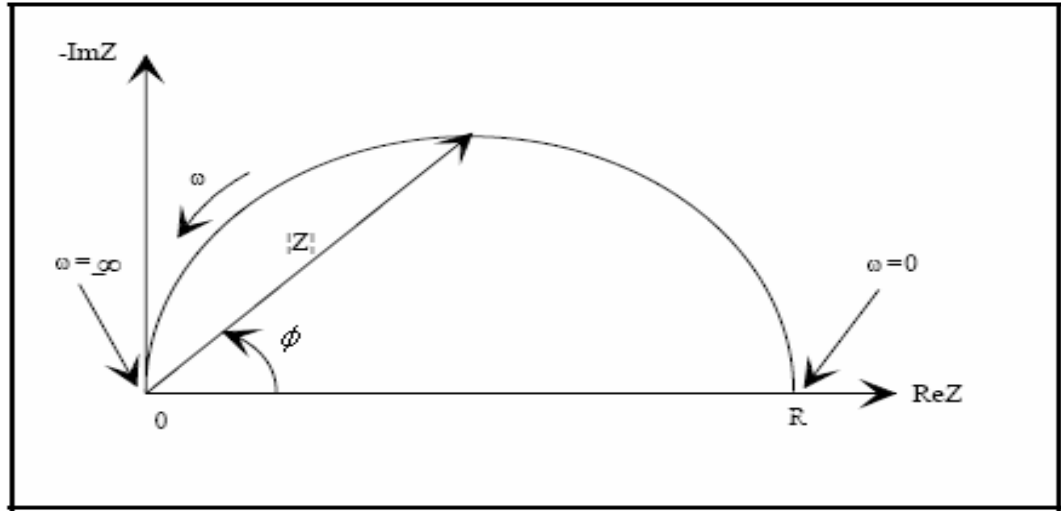
$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \cos(\omega t)}{|i| \cos(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{im} \quad (1.14)$$

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \sin(\omega t)}{|i| \sin(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{Re} \quad (1.15)$$

ϕ , burada Şekil 1.3.’de gösterilen, gerilim ve akım arasındaki faz kaymasıdır. Z_{im} ;

hayali empedans, Z_{Re} ; gerçek empedans olarak tanımlanmaktadır. Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişki Şekil 1.5’de gösterilmiştir. Şekle bakılarak, Z_{im} ve Z_{Re} arasında yazılacak aşağıdaki eşitlik (1.16), empedans kavramının matematiksel mantığını açıklamaktadır

$$|Z| = \sqrt{Z_{im}^2 + Z_{Re}^2} \quad (1.16)$$



Şekil 1.5. Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişkiden empedans bulunması (Gamry.com, 2014)

Elektrokimyasal empedans yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- ✓ Boya ve kaplamalar gibi yüksek dirence sahip numunelerin dirençlerini bulmada son derece etkindir.
- ✓ Zamana bağlı olarak veri elde edilebilmektedir.
- ✓ Deney esnasında, diğer DC metotlarına göre numuneye çok daha az zarar vermektedir.
- ✓ DC metotlarına göre, sistemin elektrokimyasal yapısı ve reaksiyon mekanizması hakkında daha detaylı bilgi vermektedir.
- ✓ Korozyon süreci esnasında, numune üzerinde oluşacak muhtemel film hakkında detaylı bilgi vermektedir (Gerengi, 2008).

1.3.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi

Gerengi (2008) tarafından bildirildiğine göre bu yöntem, günümüze kadar başta çukur korozyonun oluşum mekanizmasını açıklamak (Darowicki, ve ark., 2004), organik kaplamalarda zamanla oluşan hasarlardaki korozyon mekanizmasını incelemek (Darowicki ve ark., 2005), kavitasyon sonucu oluşan korozyonun tespiti (Darowicki ve Ray, 2008) olmak üzere bir çok çalışmada başarıyla kullanılmıştır. EIS yöntemiyle aynı çalışma prensibine sahiptir. Alternatif akım (AC) ile çalışan bu yöntemde, gönderilen sinuzoidal sinyale karşı okunan akım değeri, elektronik bir kart tarafından okunmaktadır. DEIS yönteminin en büyük özelliği, elektronik bir programda çizilen bir devre ile ölçümlerin son derece hızlı bir şekilde olmasına olanak sağlanmasıdır (Darowicki ve ark., 2005). Hızlı elde edilen verilerle, belirlenen zaman aralıkları kapsamında empedans eğrileri çizilir. Elektrokimyasal impedans yönteminde, yaklaşık 30 ila 45 dakika (belirlenen frekans aralığına göre değişir) arasında bir spektra elde edilirken, dinamik elektrokimyasal impedans yönteminde bu zaman aralığı içerisinde 100 adet spektra elde edilmektedir. Burada amaç, bir sinyalden daha fazla bilgi almaktır. Bunun için matematiksel dönüşüm işlemi uygulanır. Sinyallerin analiz edilmesi direk sinyalin kendisi veya sinyalin başka boyutlara (zaman, frekans vb) taşınarak gerçekleştirilmesiyle yapılmaktadır.

Dinamik elektrokimyasal empedans yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- ✓ EIS ile aynı zaman aralığında bir yerine, yüz adet spektrum veren bir yöntemdir.
- ✓ Zaman içerisinde sistemde nasıl ve daha önemlisi ne zaman bir değişiklik olduğu hakkında bilgi vermektedir.
- ✓ Korozyon ölçüm metotları uygulanmadan önce sistemin kararlı hale gelmesi için belli bir sürenin geçmesi beklenir. Bu sürenin belirlenmesi amacıyla her deney öncesi DEIS yöntemi kullanılabilir (Gerengi, 2008).

1.4. Korozyonu Önleme Teknikleri

1.4.1. Tasarım

Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli

olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı dayanım da düşünölmelidir. Bütün durumlarda bir bileşenin dizaynı malzemenin yapısına dayanmalıdır.(Akdağ, 2014)

1.4.2. Ortamın Değiştirilmesi

Bu teknikte; sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da yükseltgeycilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi gibi uygulamalar sayılabilir. (Akdağ, 2014)

1.4.3. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge 1.1'de hangi koroziif ortamlarda hangi malzemenin kullanılabileceği özetlenmiştir. (Akdağ, 2014)

Çizelge 1.1. Ortama göre malzemenin kullanımı

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

1.4.4. İnhibitör

İnhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, metal temizleme banyolarında, çeşitli rafineri birimlerinde, petrol boru hatlarında, kimyasal işlemlerde, buhar jeneratörlerinde, dengeleme tanklarında, yağ ve gaz üretme ve depolama yerlerinde inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır. (Akdağ, 2014)

1.4.5. Anodik Koruma

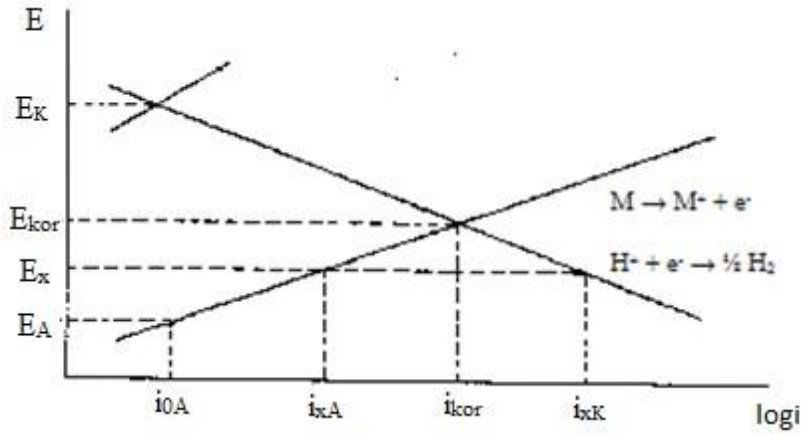
Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir.

Anodik yükseltgenme sonucu metal yüzeyine kazandırılan özellikten dolayı, pasiflik en önemli elektrokimyasal olaylardan biridir. İyon haline gelen metal yüzeyden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine, daha yüzeyde iken oksijenle birleşerek yüzeyde çökelse, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keseceğinden korozyonun daha fazla sürmesini önler. Bu olaya pasiflik denir. Metal oksitler halinde yüzeyde oluşan film tabakası çeşitli kalınlıklarda ve çeşitli gözeneklerde olabilir. Gözenek yapılı oksitlerin koruyuculuğu çok olmadığından, yüzeyinde gözenekli oksit oluşan metal pasifleşmiş sayılmaz. Porozitesi en az olan koruyucu ve oldukça kalın (görülebilir) oksit tabakaları ya da metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan ibaret olan çok ince oksit tabakaları metale büyük korozyon direnci kazandırır.

Pasifleşen her metal için, pasiflik her zaman kararlı olmaz. Bu nedenle pasifliği kararlı ya da kararlı olmayan pasiflik diye düşünmek gerekir. Örneğin alüminyumun pasifliğini sağlayan $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ kimyasal maddelerde kolay çözülmez ve anodik ya da katodik akım uygulamasıyla indirgenemez. Bu nedenle kararlı bir oksittir. Yüzeyi son derece sıkı kapatarak korozyonu önler. Alüminyumun pasifliği kararlı bir pasifliktir. Bunun yanında, kimyasal maddelerden ve uygulanan dış akımdan kolayca etkilenen oksitlerin oluşturduğu pasiflik kararlı olmaz.

1.4.6. Katodik Koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil 1.6'da verilen Evans diyagramını ele alalım. Şekil 1.6'daki diyagrama göre korozyona uğrayan M metali $M \rightarrow M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır. E_K , katodik tepkimenin, E_A 'da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{kor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı i_{kor} dur.



Şekil 1.6. Korozyon sistemini gösteren Evans Diyagramı (Yalçinkaya, 2008)

Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{kor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{kor} değeri E_x 'e getirildiğinde, metalin çözünme hızı da i_{xA} olup bu potansiyelde katodik tepkime hızı i_{xK} büyüklüğündedir.

1.4.7. Metalik Kaplamalar

Bir İtalyan asilzadesi olan Giovanni Galvani 18. yy da elektrik akımı ile iyonların hareket ettiğini bulmuş ve bu yolla metal iyonlarını iki elektrot arasında transfer etmiştir. Bu nedenle metal kaplamanın temelini bulduğu kabul edilmiş ve birçok yerde kullanılan galvaniz kelimesi bu bilim adamının soyadından gelmiştir. Daha sonra bu konuda birçok bilim adamı çalışmış ancak temel teorisini Faraday bulmuştur. Faraday uygulanan akım değeri ile transfer edilen iyonlar arasındaki bağıntıları formüle etmiştir. Kendi adıyla anılan bu kanunlar ile artık tüm kaplama işlemleri günümüzde teorik

olarak hesaplanabilmektedir.

Ancak metal kaplama işleminin kullanılmaya başlanması sanayi devriminden sonra 20. yy'da olmuştur. Fakat 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinde ve özellikle de son çeyreğinde çok hızlı bir gelişim sağlanmıştır ve hala üzerinde çok yoğun bir biçimde çalışılmaktadır. Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, birçok sayıda metal işleme yöntemlerinde kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni, elektrolitik kaplamadır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir (Saraç, 1995; Gezerman, 2007'den).

Metal kaplama genel olarak üç amaç için uygulanır:

- ✓ Korozyon ya da dış etkenlerden korumak
- ✓ Dekoratif görünüm kazandırmak
- ✓ Mühendislik (fonksiyonel)

Metal kaplama bu üç amaçtan birine ya da daha fazlasına hizmet etmek amacıyla uygulanır. Korozyondan koruma amacıyla uygulanan en yaygın kaplama çinkodur. Çinko kaplama parçalara aynı zamanda dekoratif görünüm de kazandırır. Dekoratif görünüm kazandırmak amacıyla en yaygın kaplama nikeldir, ancak korozyondan koruma amacıyla da uygulanmaktadır. Birçok sanayi kolunda kullanılmasına karşı, nikelin dermatolojik zararı nedeniyle Avrupa'da nikel kaplama yasaklanmıştır (Gezerman, 2007).

Elektrolitik metal kaplama, genel olarak bir elektrolit içinde metal iyonlarını elektrik akımı ile katot üzerine çöktürmektir. Çöktürülen metal iyonları, anot olarak kullanılan metal plakadan yükseltgenerek elektrolite geçebilir (çözünen anotlu), ya da elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu olarak ilave edilirler (çözünmez anot). Bir metal kaplama banyosunun (elektrolit) solventi sudur. Elektrolit içinde kaplanacak metal iyonları, iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlar bulunur. Bazen iletkenliği sağlayan tuzlar aynı zamanda metal ile kompleks yapabilirler. Ayrıca değişik amaçlara hizmet eden bazı organik kimyasallar bulunur. Bu organik katkıları, kaplanacak metalin kristal büyüklüğünü düzenler, yüzeyde akım yoğunluğu dağılımını düzenler, metalin örtücülüğünü artırır, kaplama sırasında çıkabilecek hidrojen gazını yüzeyden uzaklaştırarak yüzeyin elektrolit ile temasının kesilmesini önler. Bu organikler daha birçok özel amaca hizmet ederler (Koehler,

1944; San, 2012'den).

Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir. Kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adezyon (yapışma), süneklilik (işlenebilirlik), görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Kaplamanın kristal yapısı kaplama banyosunun özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi diğer akım yoğunluğudur. Banyonun fiziksel özellikleri de önemlidir. Özellikle sıcaklık, karıştırma, elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı büyük önem taşır. Anodun kimyasal özellikleri önem taşırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenlerin kontrolü, istenen standartta kaplama elde edilmesini sağlar (Saraç, 1995; Çetinkaya, 2006'dan).

1.4.7.1. Çinko kaplama

Demir esaslı parçaların çinko kaplanarak kullanılması, diğer kaplamalara göre (nikel, bakır, kalay, krom, vb) giderek önem kazanmaktadır. 1970'lerden önce elektrolitik kaplama yapılan ürünlerin % 20'si çinko iken, bu oran bugün için % 50'yi aşmıştır. Çinko kaplamanın giderek yaygınlaşmasının başlıca nedenleri şöyle sıralanabilir;

1. Çinko metalinin fiyatı diğerlerine göre (nikel, bakır, kalay vb) her zaman daha ucuzdur.
2. Yeni geliştirilen parlaticılar ile dekoratif amaçlı çinko kaplamaların parlaklıkları artırılarak nikel kaplamaya yaklaşmıştır.
3. Oluşturulan çinko tabakası, demir esaslı ana malzemeyi katodik koruma mekanizması ile korumaktadır. Böylece çinko kaplanmış ürünler, nemli ortamlarda çok daha iyi bir korozyon dayanımı sağlayabilmektedirler. Üstelik çinkonun bu elektrokimyasal avantajı, kaplama üzerine yapılan pasivasyon (kromat) tabakası ile arttırılmaktadır. Hatta pasivasyon üzerine pasivasyon koruma uygulanarak korozyon mukavemeti daha fazla arttırılabilir.
4. Ayrıca çinko-demir ve çinko-kobalt alaşım banyoları ile son yıllarda kullanılmaya başlayan çinko/nikel kaplamalar sayesinde yukarıda sözü edilen avantajların da üzerinde korozyon dayanımlarını sağlamak mümkün olabilmektedir (Çetinkaya, 2006).

1.4.7.2. Alaşım Kaplama

Alaşımlar, metallerin genel olarak metallerle bazen karbon gibi ametallerle oluşturdukları karışımlardır. Örneğin elik, demire karbon katılmasıyla oluşan bir alaşımdır. Asıl metalin yapısına bir takım elementlerin eklenmesiyle oluşan alaşımların özellikleri asıl metalin özelliklerinden çok farklı olabilmektedir. Örneğin demire karbon eklenmesiyle oluşan karbon çeliği demirden daha sert olmakta, Cr, Ni eklenmesiyle oluşan paslanmaz çelikler demirin korozyon direncini önemli ölçüde artırmaktadır. Boshkov ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada % 1-5 Co içeren Zn-Co alaşımının demirin korozyonuna karşı saf Zn metalinden daha iyi koruyucu etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Alaşımların saf metallere göre bu gibi üstün özelliklerinden dolayı endüstride yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Elektrot potansiyelleri birbirinden farklı iki veya daha fazla metal iyonunun, elektrot potansiyellerinden daha negatif bir potansiyelde birlikte indirgenmelerine alaşım kaplama denir. Aşağıda bazı elektrolitik alaşım kaplama prosesleri sunulmuştur.

1.4.7.2.1. Düzenli Birlikte ökelleme

Bu tür çökelleme yayınma kontrollü ökellemeyi karakterize eder. Katot difüzyon tabakasındaki metal konsantrasyonu değişimi kaplama bileşimini etkiler. İndirgenen metalin yüzdesi katot difüzyon tabakasındaki metal iyon miktarının artışı ile artar. Ayrıca banyodaki toplam metal miktarının artması, akım yoğunluğunun azalması ve sıcaklığın yükselmesi, indirgenen asal metal miktarının artmasına neden olur. Bu çökelleme kompleks iyon içeren banyolarda meydana gelir (Raub, 1967; etinkaya, 2006'dan).

1.4.7.2.2. Düzensiz Birlikte ökelleme

Farklı potansiyeldeki metallerden asıl olanın indirgenmesi olarak karakterize edilir. Düzensiz çökelleme, kompleks iyon özeltelerinde olur ve sistemdeki metallerin statik potansiyelleri kompleks yapıcıların miktarından belirli olarak etkilenir. Bu tür ökellemede difüzyon olayı fazla etkin değildir (etinkaya, 2006).

1.4.7.2.3. Eşit Birlikte Çökelme

Bu çökelme metallerin kimyasal eşitlik ile indirgenmesini karakterize eder. Eşit alaşım kaplama sisteminde, çöken metal iyonlarının oranı ile banyodaki oran birbirine eşittir (Brenner, 1963).

1.4.7.2.4. Anormal Birlikte Çökelme

Daha asal metalin tercihli olarak çökmesi durumudur. Bu tür çökelme nadirdir. Özellikle bir veya birden fazla demir grubu içeren alaşımlarda rastlanır. Örneğin demir grubu elementleri olan Ni, Fe ve Co arasında termodinamik olarak en soy olanı Ni, en az soy olanı ise Fe elementidir. Bu üç metal arasında ikili ya da üçlü olarak gerçekleşecek alaşım kaplama reaksiyonları kinetik olarak karşılaştırıldığında Ni'in hem Co hem de Fe'e göre öncelikli olarak kaplanması beklenebilir. Ancak anormal kaplama davranışı gereği Ni kaplama, Co ve/veya Fe kaplama tarafından yasaklanmaktadır ki benzer durum Co ile Fe arasında da mevcuttur. Normal alaşım kaplamaya göre ilginç olan bu kaplama davranışı sonucunda endüstriyel anlamda istenilen manyetik özelliklere sahip ikili ve üçlü demir grubu alaşımlar üretilebilmektedir. Anormal kaplama olarak ifade edilen bu sıradışı kaplama olayının mekanizmasına açıklık getirebilmek adına günümüze kadar süregelen çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda araştırmacıların hemfikir olduğu nokta termodinamik olarak soy olan metalin kaplanmasının daha az soy olan metal tarafından engellendiğidir (Yüksel ve Çakır, 2010).

1.4.7.2.5. Etkileyerek Birlikte Çökelme

Bu tür çökelme metallerin alaşımlarını içeren çökmelerde görülür. Buna karşın bu metaller demir grubu metallerle birlikte çok kolay indirgenirler. Çökelmeyi sağlayan metallere "etkileyen" metaller ismi verilir. Kendi başına çökmeyen metallere "nazlı" metaller ismi verilir (Brenner, 1963).

Yukarıda bahsedilen çökmelerden herhangi biri kompleks iyonu içeren banyolardan meydana gelir.

Genel olarak alaşım kaplamanın bileşimini kontrol eden beş etmen vardır. Bunlar; akım yoğunluğu, sıcaklık, karıştırma, kimyasal bileşim ve konsantrasyon. Bu etmenler aşağıdaki Şekilde işlev gormektedir.

✓ Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğundaki bir artış genellikle daha az asal olan metalin kaplamadaki miktarını arttıracaktır. Bu yuzden rneğin pirinçte, akım yoğunluğunu yukseltmek kaplamadaki çinko yoğunluğunu yukseltecektir. Bu řu Şekilde açıklanabilir. Daha asal bir metali kaplamak kolay olduğundan, az asal metallerin çok daha nnde kaplanmaya eğilimlidir. Akım yoğunluğunu yukseltmek daha asal metallerin katot çevresinden daha hızlı tukenmesine yol açar. Bu blgede daha az asal olan metal konsantrasyonu yukselir ve dolayısıyla daha çok miktarda az asal metal kaplanır. Esas olarak akım yoğunluğunu arttırarak asal metal kıtılığı oluşturulmuştur. Bu yuzden daha az miktarda asal metal kaplanır. Buna karşılık, akım yoğunluğunu dşrmeğk asal metal miktarını artırır (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Sıcaklık

Sıcaklık, alaşımın bileşimini řu Şekilde kontrol eder. Alaşım banyolarının sıcaklığını arttırmak kaplamadaki asal metal miktarını arttırır. Bunun nedeni sıcaklıktaki bir artışın genellikle asal metalin iyonlaşma oranını daha az asal olan metallere gore daha hızlı arttırmasıdır. Daha fazla sayıda asal metal iyonu mevcut ise daha hızlı kaplanacaktır (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Karıştırma

Bir alaşım kaplama banyosunda karıştırmayı arttırmak genellikle kaplamadaki daha asal olan metal miktarını arttırır. Bunun sebebi, daha fazla sayıda asal metal iyonunun katot ile temas etmesi ve bunları kaplaması kolay olduğu için daha fazla metalin kaplanmasıdır (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Kimyasal Bileşim

Kimyasal bileşim (kompozisyon) alaşım kaplama bileşimini çok açık şekilde kontrol eder, çünkü çeşitli kimyasal bileşikler kullanarak katottaki temel metal iyonlarının iyonlaşması veya üretimi artırılabilir ya da azaltılabilir. pH ya da banyonun göreceli olarak asidik veya bazik olması bu kategori dâhilinde bulunur. Burada kesin bir genelleme yapılamamakla birlikte genelde bu katkı kimyasalları ya da katot tabakasında daha yüksek bir polarizasyon üretme eğiliminde olan durumlar, kaplamadaki asal metal miktarının azalmasına yol açar (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Kimyasal Konsantrasyon

Kesin bir genelleme yapılamamakla birlikte çözeltideki bir metalin daha yüksek konsantrasyonda bulunması kaplamanın yapısında daha fazla miktarda bulunması ile sonuçlanacaktır. Ancak kontrol altında olan iyonlaşma oranı olduğundan bu her zaman doğru olmayabilir. Kolay iyonlaşmayan bir metal tuzunun çok yüksek konsantrasyonu, çok kolay iyonlaşan küçük miktarda bir metal tuzu kadar etkili olmayacaktır (galvanoteknik.org, 2013).

1.5. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu nedenle yalıtım maddeleri olarak kullanılırlardı. Az miktarda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlerdeki bu durum, matrikste zayıfça bağlı olan protonlarla açıklanmaktadır. Son yıllarda polimerik sistemlerin iyonik iletkenlik özelliklerinden yararlanmaya yönelik çalışmalar çoğalmıştır. İyonik iletkenliğe sahip polimerlerin termodinamik ve kinetik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, polimer elektrolitlerin ve polielektrotların, yakıt pilleri, sensörler gibi elektrokimyasal sistemlerde elektrokimyasal cihazların gelişimine yol açmıştır. 1970'li yıllarda, şaşırtıcı bir gelişme olarak, kısmen oksitlenmiş (okside olmuş), yüksek iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türü keşfedilmiştir. Bu materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif ve elektronik iletkenliğe sahip

polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama araştırmaları halen elektrokimyada en çok çalışılan konulardandır. Bu yoğun ilgi için en az iki temel nedenden söz edilebilir. Birincisi, bu sistemlerin davranışları üzerine odaklanan bilim adamlarının; iletken polimerik materyallerin redoks reaksiyonları sırasında meydana gelen yük taşınmasının ve yük transfer mekanizmasını anlamaya yönelik merakları idi. İkincisi ise enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensörler, elektrokromik displaylar, mikro sistem teknolojileri, elektronik cihazlar, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyonun önlenmesi gibi alanlarda çok geniş bir uygulama potansiyelinin fark edilmiş olmasıdır. Son yıllarda polimer matriksin içerisinde yk taşınmasının temel esasları anlaşılmıştır. Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerekleşiirken iletken polimerler olarak adlandırılan yapılar da konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film ve levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar (Saçak, 2004).

1.5.1. İletken Polimerlerin Uygulamaları

1.5.1.1. Membran ve İyon Değiştirici Olarak Kullanımları

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak düşünülebilirler. Gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabılırler. Kimyasal olarak hazırlanan PANI filmleri gazlar için membran görevi görürler. Genel olarak daha büyük

gaz molekülleri polimer film boyunca daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir (Inzelt ve ark., 2000).

1.5.1.2. Enerji Teknolojisinde Materyal Olarak Kullanımları

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarla ilgili tartışmaların artmasına neden olmuştur. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler, Li/polipirol (Varta-BASF) ya da Li/polianilin şeklinde idi. Asıl gelişme ise lityum bataryalar için yeni bir katot materyali üzerine odaklanmıştır. Sübstitüye politiyofenler ve poli[1,2-di(2-tienil)etilen] bu konuda iyi sonuçlar vermişlerdir. Bu alanda hala aşılamamış olan sorunlar, tekrar doldurulabilirlik sayısının inorganik sistemlere göre daha düşük olması ve deşarj hızının yüksek olmasıdır. Bir diğer uygulama alanı ise yüksek deşarj hızlarına olanak sağlayan, mükemmel iyonik iletkenliklerinden yararlanılmasıdır. Süper kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaları buna iyi bir örnektir. Süper kapasitörde yüksek şarj/deşarj hızı ve yüksek kapasitans değerine sahip olması istenir. Klasik karbon materyali kullanımı ile karşılaştırıldığında iletken polimerler umut verici özellikler göstermiştir. Dahası, doğal iletken polimerler (ICP) günümüzde, kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaktadır (Inzelt ve ark., 2000).

1.5.1.3. İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları

İnce film teknolojilerinde, ICP iletken tabaka olarak kullanılabilirler. Geniş teknik öneme sahip bir alan olan antistatik koruma ve elektromanyetik girişimi perdeleme etkisi ile önleme amacıyla kullanılırlar. PANI, PPy ve politiyofen (PT) türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Polivinilklorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyallerde, karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılmaları üzerinde düşünülmektedir (Inzelt ve ark., 2000).

1.5.1.4. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar

Günümüzde, elektrokromik cihazlar büyük oranda dışarıdan yapılan bir etkiye cevap verme süresi yeteri kadar hızlı (100 ms) ve şarj/deşarj çevrimi 10^5 kez ve daha üzeri olanlar ICP'lerle yapılmaktadır. Akıllı pencereler, ITO/PEDT-PSS/ITO sandviç yapısının camlar arasına doldurulması ile geliştirilmiştir. Organik elektroluminisans cihazlar (LED) muhtemelen yakın gelecekte sıvı kristal ekranların ve katodik tüplerin yerini alacaktır (Inzelt ve ark., 2000).

1.5.1.5. Sensörler

Tüm elektrokimyasal dönüşüm ilkeleri iletken polimerler ile modifiye edilmiş elektrotlar için geçerlidir. İletken polimerler yerine göre aktif (örneğin; bir katalitik tabaka, bir indirgenme/yükseltgenme yardımcısı, bir bağlayıcı veya kimyasal olarak modüle edilmiş resistör) yerine göre ise pasif (örneğin, matriks olarak) olabilirler. Birçok farklı madde için iletken polimerli sensörler vardır. Örneğin; glikoz, üre, hemoglobin, xanthin ya da nem ve gaz olarak SO_2 ve NO_2 vs. (Inzelt ve ark., 2000).

1.5.1.6. Yapay Kaslar

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

1.5.1.7. Korozyondan Korunmaya Yönelik Kullanımları

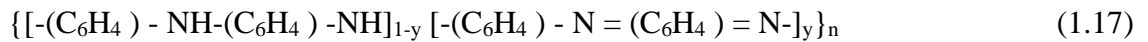
İletken polimerler korozyon önleyici tabaka olarak yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANI, PPy, PT ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar. En çok kullanılan malzeme olduğundan yumuşak çelik üzerine kaplamalar en çok çalışılmış olsa da, diş hekimliği materyalleri için de denemeler yapılmıştır. İletken materyal uygulaması doğrudan aktif materyalin yüzeyinde elektrosentez şeklinde ya da bu

polimerlerin çözeltilerinden çözücüyü uçurmak suretiyle yapılmaktadır. Korozyondan korunma mekanizması ve etkinliği henüz yeterince açık değildir (Inzelt ve ark., 2000).

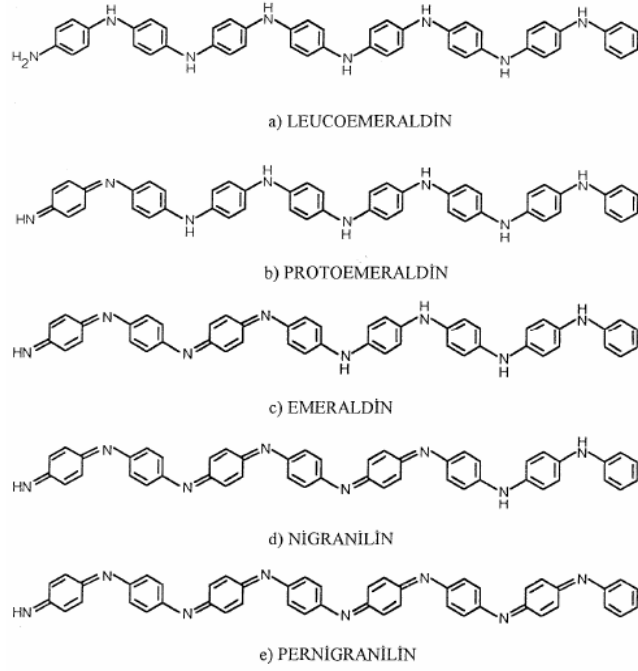
1.5.2. Polianilin

Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre; polianilin ilk olarak 1835 yılında, anilinin yükseltgenmesiyle elde edilen ürünler için kullanılan bir terim olan “anilin siyahı” olarak bilinirdi. Daha sonra Fritzche (1840), bu aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürünlerin deneme niteliğinde olan analizini yapmıştır. Bundan sonra Letheby (1862), sulu seyreltik asit çözeltisinde bir platin elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi sonucu koyu kahverengi bir çökelek olan son ürünü elde ettiğini açıklamıştır. Sonraki araştırmacılar (Rossentiehl, 1875; Goppelsroeder, 1876), benzer şekilde gözlemler yaparak, anilinin sulu hidroklorik asit çözeltisinde yükseltgenmesi sırasında da elde edildiği sonucunu doğruladılar. Bucherer (1907), günümüz anlayışına aykırı ve çok kompleks olan fenazin tipi bir yapı önermiştir. Green ve Woodhead (1910) anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal oktamerik bir yapı olduğunu ileri sürmüştür (Syed ve Dinesan, 1991). İleri sürülen oktamerik yapıdaki baz, yükseltgenmenin dört açık halini gösteren leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 1.7).

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



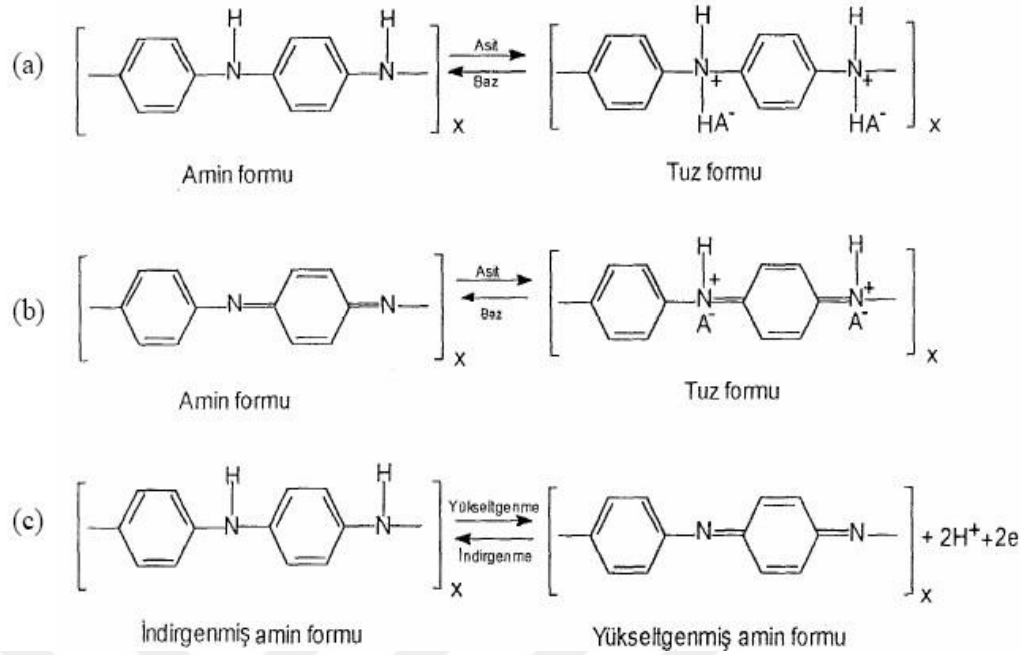
Bu genel formülde, $y = 0$ için leucomeraldin, $y = 0,25$ için protoemeraldin, $y = 0,5$ için emeraldin, $y = 0,75$ için nigranilin ve $y = 1$ için pernigranilin yapıları oluşmaktadır, n ise polimerleşme derecesini göstermektedir.



Şekil 1.7. Leucoemeraldin ve yükseltgen formları (Green ve Woodhead, 1910)

1.5.2.1. Polianilin Yapısı

PANI, başlıca iki birim içerir. Birincisi; benzenoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.7a) ve ikincisi; bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.7e). Şekilden de görüldüğü gibi PANI tamamen indirgenmiş, yarı indirgenmiş ya da tamamen yükseltgenmiş hali farklı şekilde adlandırılmaktadır. Bunlar sırasıyla leucoemeraldin, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. Eski adlandırma hala kullanımdadır; fakat tek fark, şimdi, önceki adlandırmanın önüne “poli” önekinin konmasıdır. Örneğin, eski terim emeraldin yerine şimdi poli-emeraldin kullanılmaktadır. Green ve Woodhead. (1910), PANI için önerilen yapının önceden gördüğümüz sekizli yapı ile uyum içinde olduğunu açıklamışlardır (Syed ve Dinesan, 1991). PANI’da, polimer çözeltisinin pH’sına bağlı olarak bir birimde ardışık azot atomlarından biri ya da ikisi protonlanabilir. Huang ve ark. (1986), baz formunu, amin; protonlanmış formu ise tuz formu olarak adlandırmıştır (Şekil 1.8a ve 1.8b). Şekil 1.8’de görüldüğü gibi, amin ve tuz formu, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiş halde bulunabilir. Şekilde görüldüğü gibi, bu dönüşüm sırasında hem elektron hem de proton aktarımı vardır (Şekil 1.8c).



Şekil 1.8. Polianilinin kimyasal yapıları (Syed ve Dinesan, 1991)

1.5.2.2. Polianilinin Elektrokimyasal Sentezi

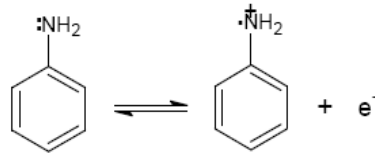
Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Birincisi; EKP tepkimeleri, sonlanma ve başlama adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlar. İkincisi; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal stokiyometri ile uyuşan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

- Sabit akım
- Sabit voltaj
- Voltaj taramalı.

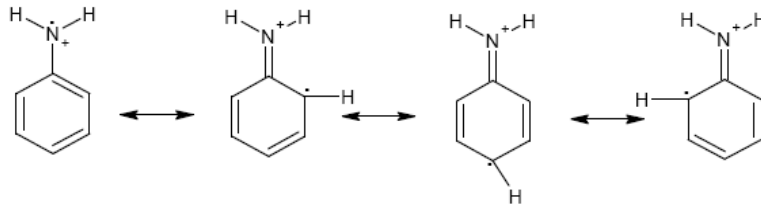
1.5.2.3. Polianilinin Oluşum Mekanizması

Polianilinin sentezinde kullanılan birçok yöntem, farklı özellik ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerizasyon işleminde monomerin bir radikal katyonu, bir

diğer radikal katyonu ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan potansiyelde, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunlar anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonuyla reaksiyona girerler. Genies ve ark. (1985) ve Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre Mohilner ve ark. (1962); Bretienbach ve Heckner (1971); Hand ve Nelson (1974), anilinin elektropolimerizasyonu için mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 1.9'da görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir. Bretienbach ve Heckner (1971) tarafından asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi için iki mekanizma rapor edilmiştir (Syed ve Dinesan, 1991). Mohilner ve ark. (1962), asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin infrared çalışmalarındaki özellikleriyle direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır (Syed ve Dinesan, 1991). Genelde polianilinin oluşumu için uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 1.10'da verilmektedir.

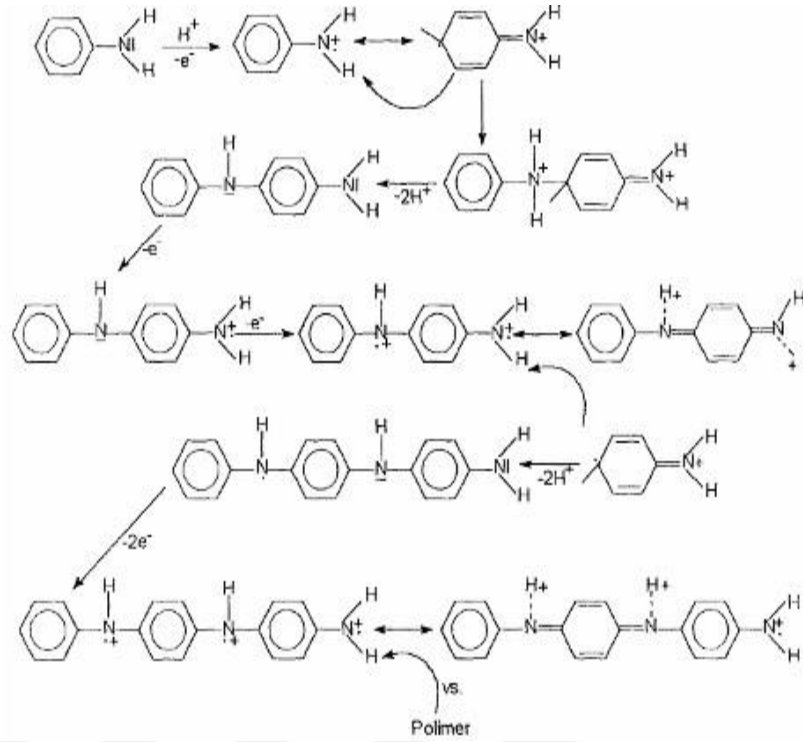


Anilin radikal katyonunun oluşumu



Anilin radikal katyonunun rezonans formları

Şekil 1.9. Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları (Syed ve Dinesan, 1991)



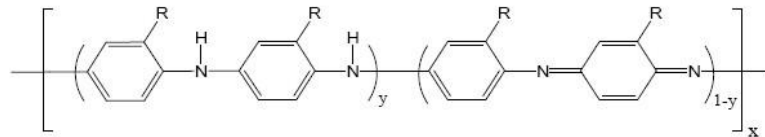
Şekil 1.10. İletken polianilin oluşum mekanizması (Genies ve ark., 1985)

1.5.2.4. Polianilin Türevlerinin Yapısı

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

1.5.2.4.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler

Halka-yan gruplu polianilinlerin genel formülü Şekil 1.11'te verilmiştir.



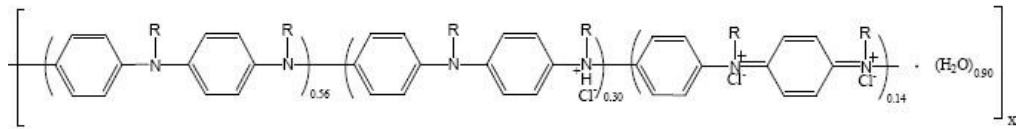
Şekil 1.11. Halka-yan gruplu polianilinler

Polianilin ve türevlerinin (R-PANI) aynı kimyasal ya da elektrokimyasal yolla elde edilebilecekleri Macdiarmid ve Epstein (1989) tarafından bildirilmiştir. Macdiarmid ve Epstein (1989)'e göre, sentez sırasında PANI ve R-PANI'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun bir bazla (NH₃, NaOH gibi) muamele edilerek, baz yapısına dönüştürülebilir. Bir asitle de yeniden protonlanabilir. Macdiarmid ve Epstein (1989) tarafından protonlanmış PANI'nın tuz yapısının yeşil, baz yapısının ise ışık geçirgenliğinden dolayı mavi olduğu ve R-PANI'ların renklerinin ise PANI'ya benzediği belirtilmiştir.

1.5.2.4.2. N-Yan Gruplu Polianilinler

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

Macdiarmid ve Epstein (1989) tarafından bildirildiğine göre, N-yan gruplu polianilinler, PANI ve halka-yan gruplu PANI'lara benzer yöntemlerle elde edilebilirler. N-yan gruplu polianilinlerin genel yapısı Şekil 1.12'de verilmiştir. Bu yapı, protonu alınmış polimerdeki amin azot (-NH-) atomlarının protonlanmış halini gösterir ve yapı ısıtıldığında su ve HCl uzaklaşır.



Şekil 1.12. N-yan gruplu polianilinler

1.5.3. Polipirol

1.5.3.1. Polipirolün Sentezi, Özellikleri ve Uygulama alanları

Polipirol filmler pirolün kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu ile

kolaylıkla sentezlenebilirler ancak kolaylıkla çözülerek ya da eritilerek biçimlendirilemiyor olmaları bir dezavantaj teşkil eder. Polipirolün ve kompozitlerinin nitrik asit ile muamele edilmiş çelik ve demir üzerine adezyonu oldukça kuvvetlidir ve korozyona karşı koruyabilecek niteliktedir (Nguyen ve ark., 2004). Polipirolün korozyonun önlenmesine yönelik kullanımının diğer polimerlere kıyasla avantajları;

- ✓ Bu polimerin heterosiklik monomer yapısı demir esaslı malzemelerin korozyonu üzerinde inhibitör etkisine sahiptir.
- ✓ Polipirol bilinen bir çok çözücüde çözünmez ve bir çok kimyasal etkiye karşı oldukça kararlıdır (Jang ve ark., 2004).
- ✓ Polipirolün iletken olması, polimer filmin üzerine koruyuculuğu artırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal yolla kaplanmasına olanak sağlar (Tan ve Blackwood, 2003).

Polipirol sentezi için elektrokimyasal ya da kimyasal yöntemlerden herhangi birisinden yararlanılabilir ancak elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır. Kimyasal sentez sırasında genellikle kullanılan yükseltgeyiciler; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 ve Fe^{+3} , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Ce^{+4} , Ru^{+3} ve Mn^{+2} gibi geçiş metallerini içeren çeşitli tuzlar kullanılmaktadır. Yine kimyasal sentez sırasında anyonik yüzey aktif maddelerin ortama eklenmesinin verimliliği artırdığı ancak aynı zamanda iletkenliğin düşmesine neden olduğu belirtilmektedir (Omastova ve ark., 2003). Kimyasal yolla elde edilen polipirolün kimyasal ve mekanik özelliklerinin sentez sırasındaki yükseltgen/monomer derişimleri oranına bağlı olduğu bilinmektedir. Elde edilen polipirolün porozitesi oldukça düşük olup katı bir plaka halinde elde edilebilmektedir. Polipirol için termal bozunma sıcaklığı $180\text{--}273^\circ\text{C}$ aralığında iken camsı geçiş sıcaklığı $160\text{--}170^\circ\text{C}$ arasındadır (Mazeikiene ve Malinauskas, 2002). Filmin kararlılığına doğrudan etki eden bir özellik yapıdaki dallanmalardır. Sentez sırasında zincir uzunluğunun dallanma üzerine etkisinin olmadığı ancak sıcaklığın etkili olduğu bilinmektedir. Polipirolün yüzeyi, filmin kalınlığına ve polimer matrikste yer alan dopantın yapısına ya da büyüklüğüne bağlı olmaksızın farklı büyüklüklerde küreciklerden meydana gelmiştir (Wencheng ve Iroh, 1999).

Polipirolün sulu ortamda gerçekleştirilen elektropolimerizasyonu ile metal yüzeylerinin kaplanması bazı avantajlara sahiptir.

- ✓ Sulu çözeltiler kullanılması hem maliyeti düşürür hem de çevre açısından tercih

edilir çünkü bu yolla birçok organik çözücülerin kullanımı elimine edilmiş olur.

- ✓ Bu teknik polimerin oluşumu ve yüzeye kaplanması işlemlerinin bir tek basamakta gerçekleşmesine olanak sağlar.
- ✓ Sentez oda sıcaklığı, düşük akım ve potansiyel değerlerinde gerçekleştirildiğinden ekonomiktir.
- ✓ Kaplamanın özellikleri elektrokimyasal sürecin parametrelerinde değişiklikler yaparak kolayca değiştirilebilir.

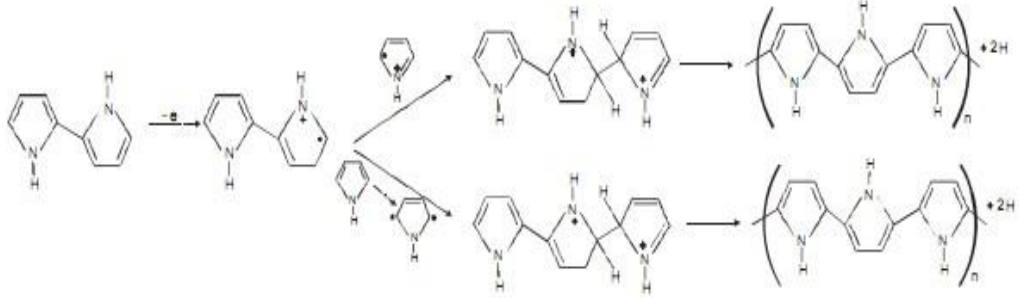
1.5.3.2. Pirolün Elektrokimyasal Yöntemle Sentezi

Polipirolün elektrokimyasal yolla sentezi ilk defa 1968 yılında Dall'Olio tarafından sülfirik asit ortamında yapılmıştır. Elde edilen filmlerin iletkenliği 8 S/cm olarak ölçülmüştür. 1979 yılında Diaz ve grubu tetraetil amonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren % 1'lik sulu asetonitrilde pirolün elektroyükseltgenmesi ile iletkenliği yüksek polipirol filmlerini elde etmişlerdir. Elektrot yüzeyinden sıyrılabilen bu polimer filmlerinin iletkenliği 10–100 S/cm olarak bulunmuştur.

Elektrokimyasal sentez sırasında hücreye belirli bir potansiyel uygulanmasıyla çalışma elektrodu yüzeyine yakın çözelti içerisinde bulunan pirol monomerinin karbon atomları arasındaki bir π bağı koparak bir tane elektronunu dışarı verir. Böylece monomerin yapısında fonksiyonlu bir grup yani bir radikal ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu radikaller çalışma elektrodu yüzeyine tutunurlar. Elektrot yüzeyine tutunan bu radikal artık polimerleşmenin başladığı ilk radikaldır ve kendisinden sonra gelen monomer veya radikaller hatta katkı anyonları ile bağ yapacaktır.

Eğer radikal monomer ile bağ yapacak ise, birinci basamakta monomerin karbon atomları arasındaki bir π bağı kopar ve monomerde bir fonksiyonlu grup ortaya çıkar. İkinci basamakta bu fonksiyonlu gruba sahip monomer ile elektrot yüzeyine tutunan pirol radikalinin fonksiyonlu grubu arasında bir bağ oluşur. Üçüncü basamakta meydana gelen dimer yapıdaki fonksiyonlu grup çiftlenmemiş elektronunu azot ile π bağı yapmakta kullanır. Böylece azot N^+ durumuna gelir. Dördüncü basamakta ise, meydana gelen dimerde hidrojen atomu atılarak yüksüz bir dimer meydana gelir. Hidrojen iyonları karşıt elektrota (katoda) giderek hidrojen gazı olarak hücre dışına atılır.

oluşum mekanizması gösterilmektedir.



Yukarıda iki farklı yolla gerçekleşen reaksiyonlarda, polimerleşme işlemi polimerlerin elektrota tutunmayan kısımlarında da devam eder. Burada oluşan polimerleşme elektrot yüzeyinde birikmeyip çözeltide kalmaktadır. Ancak bunun miktarı elektrot yüzeyinde birikene göre azdır. Bu nedenle çözeltinin rengi zamanla koyulaşmaktadır.

Bazı durumlarda polimerleşme reaksiyonu durabilir. Bunun iki sebebi olabilir. Birincisi, polimerleşme süresi yeterince uzun tutulduğunda ortamdaki monomerlerin tükenmesi ile ya da çözeltinin iletkenliği ve radikal oluşumu sağlayan destek elektrolitin tükenmesiyle, ikincisi ise herhangi bir zincirin reaktif ucuna destek elektrolit molekülünün bağlanmasıyla reaktif ucun sönmesi ile olur.

Zincirlerde polimerleşmenin durması her zincir için farklı zamanlarda olduğundan, polimerlerde standart bir zincir uzunluğundan bahsedilemez. Bu nedenle bu makro moleküllerin standart bir ağırlığından değil ortalama bir molekül ağırlığı dağılımından ya da ortalama zincir uzunluğundan bahsedilir.

Polipirol filmlerinin mekanik ve elektriksel özellikleri çözücüye, destek elektrolite ve polimerleşme ortamının sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir (Ansari ve Wallace, 1994; Singh ve ark., 1996). Aynı zamanda PPy filmlerinin iletkenlik özellikleri asidik veya bazik ortamda sentezlenmelerine göre değişiklik göstermektedir (Munstedt ve ark., 1985). Sulu çözeltide elektrokimyasal olarak biriktirilen anyon katkılı polipirol filmleri siyahtır ve yoğundur. Bunlar destek elektrolitten ayrıldıklarında elastiktir ve sıradan organik çözücülerde çözünmezler. Kimyasal olarak sadece hidrojen peroksit, sıcak kromik karışımı v.b. güçlü oksitleyici çözücülerde çözünürler. Polimerlerin sentezlenmeleri sonucunda çekilen mikroyapı fotoğraflarından, polimer

zincirleri arasında boşlukların olduğu ve polimer zincirlerinin farklı yönlerde polimerleştikleri görülmüştür (Yiğitoğlu, 2009).

Bu çalışmadaki amaç;

- ✓ PANI, poli(o-anisidin) (POA), PPy, poli(N-metilpirol) (PNMP) ile bunların farklı kombinasyonlarındaki kopolimer filmlerin ZnFe alaşımı kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine sentezlemek,
- ✓ Polimer filmleri, yapısı birbirine yakın olan iki farklı elektrolit çözeltide (sodyum okzalat ve sodyum tartarat) sentezleyip, elektrolit çözeltinin sentezlenen filmlerin yapısına etkilerini incelemek,
- ✓ Farklı monomer derişimlerinde sentezlenen kopolimer filmlerin yapısına monomer derişiminin etkisini incelemek,
- ✓ Sentezlenen filmlerin antikoroziif özelliklerini belirlemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Iroh ve Su (2000), elektrokimyasal yöntemle düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlenen polipirol ve poli(N-metilpirol)'ün korozyon performanslarını incelemişlerdir. Düşük karbon çeliği yüzeyine kaplanan polipirol ve poli(N-metilpirol)'ün korozyon performanslarını DC polarizasyon ve EIS ile değerlendirmişlerdir. Polipirol kaplamanın, düşük karbon çeliğinin korozyon potansiyelini önemli ölçüde artırdığı, korozyon akımı ve korozyon hızını önemli oranda düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Poli(N-metilpirol) kaplı çeliğin korozyon direncinin, polipirol kaplı çeliğin korozyon direncinden daha düşük olduğunu görmüşlerdir.

Kilmartin ve ark. (2002), polianilin ve poli(*o*-metoksianilin) filmleri 304 ve 316 paslanmaz çeliği üzerinde elektrokimyasal yöntemlerle oluşturmuş ve çeliğin asidik ortamdaki korozyonunu önlemek için kullanmışlardır. Polianilin ve poli(*o*-metoksianilin) filmlerinin sentezleri 0,50 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirerek korozyon performansları 0,50 M H₂SO₄ ve 0,50 M HCl çözeltilerinde test etmişlerdir. Potansiyel takibi yaparak kaplamaların performansı hakkında fikir sahibi olmuşlardır. Potansiyel salınımlarına göre HCl çözeltisi için iki farklı koruma mekanizması önermişlerdir. 0,15–0,25 V aralığında meydana gelen salınımların çözünmüş oksijenin indirgenmesiyle polimerin yükseltgenmesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Yükseltgenen polimerin daha sonra tekrar indirgenmiş forma dönüşmesiyle potansiyelin düştüğünü gözlemlemişlerdir. 0,40-0,50 V aralığında gözlenen potansiyel salınımlarının pasif filmin bozunmasından kaynaklandığını ve korozyona uğrayan bölgedeki elektronları, yükseltgenmiş formdaki polimerin kullanmasıyla polimerin indirgendiğini ve böylece pasif filmin kendini yenilediğini belirtmişlerdir.

Tan ve Blackwood (2003), polianilin-polipirol (PANI/PPy) ve polipirol-polianilin (PPy/PANI) kaplamaları galvanostatik olarak karbon çelik ve paslanmaz çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Karbon çelik için bu üst tabaka kaplamaların, tek polianilin kaplı elektrotlara göre daha iyi olmadığını, paslanmaz çelikte ise daha iyi olduğunu (özellikle çukurcuk korozyonuna karşı) belirtmişlerdir. Ayrıca üst tabaka kaplamalar içinde PANI/PPy kaplamanın korozyona karşı korumada en iyi sonuç veren kaplama olduğunu belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2004), çalışmalarında polianilin filmi (PANI) elektrokimyasal

olarak yumuşak elik (MS) ve nikel kaplanmış (1µm) yumuşak elik yüzeyine (MS/Ni) sentezlemişlerdir. Bu sentezi 0,10 M anilin içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yumuşak elik ve nikel kaplanmış yumuşak elik yüzeyinde PANI film kaplı elektrotların % 3,5 NaCl zeltisi içerisindeki korozyon performanslarını değerlendirmek için AC impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanmışlardır. Nikel kaplamanın yumuşak elik elektrot korozyonunu büyük lde azalttığını ve MS zerine etkin bir bariyer etkisi yaptığını gözlemişlerdir. Bu alışma sonucunda PANI ile kaplanmış MS ve MS/Ni elektrotlar ile çıplak elektrotların korozyon dirençlerini karşılaştırmışlar ve PANI kaplı Ni kaplanmış yumuşak elik elektrotların (MS/Ni/PANI) korozyon dirençlerinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Borole ve ark. (2004), Polianilin, poli(o-toluidin) homopolimerleri ve bunlardan oluşan poli(anilin-ko-o-toluidin) kopolimerini dönüşümlü voltametri tekniği ile sülfürik asit, sülfamik asit ve p-toluen sülfonik asit çözeltilerinde oda sıcaklığında sentezlemişlerdir. Sentezledikleri filmleri dönüşümlü voltametri, UV-Vis spektroskopisi ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Asit ortamlarının elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Elektriksel iletkenliğin monomer ve elektrolite göre değiştiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları spektroskopik çalışmaların sonucunda kopolimer rneği için bir mekanizma önermişlerdir.

Martins ve ark. (2004), çinko kaplı elik yüzeyine polipirolü sitrat, süksinat, okzalit, malat ve tartarat tuzlarının herbirinin çözeltilerinde potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik tekniklerle elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Homojen ve yapışkan polipirol kaplamaların yalnızca tartarat iyonlarının olduğu ortamda elde edildiğini tespit etmişlerdir. Yüzeyine polipirol sentelenmiş çinko kaplı elik elektrotların korozyon davranışını NaCl, HCl ve H₂SO₄ zeltilerinde açık devre potansiyeli ve DC polarizasyon teknikleriyle belirlemişlerdir. Sonuçta polipirol kaplamanın, korozyon potansiyelini artırdığı ve korozyon akımını düşürdüğünü görmüşlerdir. Salt sprey testlerinde, ultrasonik dalgalar altında hazırlanan polipirol kaplamanın normal koşullarda elde edilenden daha dirençli olduğunu tespit etmişlerdir.

Herrasti ve ark. (2005), PPy ve PANI polimerlerini ayrı ayrı ve birlikte karbon çeliği üzerine okzalik asitli ortamda sentezleyerek çeliğin korozyonuna karşı koruyucu tabaka olarak kullanmışlardır. Korozif ortam olarak NaCl ve Na₂SO₄ çözeltileri

kullanılarak yapılan testlerde; bilayer kaplamalarda en iyi sonucu PANI/PPy kaplanmış çelik yüzeyinde elde etmişlerdir. Bilayer polimer tabakaların performansının, tek başına PPy veya PANI tabakalarına göre daha iyi olduklarını gözlemişlerdir. Ayrıca oluşturulan polimer filmlerinin performansını artırmak için, polimer filmlerinin üzerine Zn partikülleri çöktürmüşlerdir. En iyi sonucun PANI/PPy bilayer tabaka üzerinde Zn çöktürülmesiyle elde edilen kaplı yüzeyde elde edildiği bildirilmiştir.

Özyılmaz ve ark. (2005a), polianilin elektrokimyasal sentezini Ni kaplı (1µm) yumuşak çelik (MS/Ni) ve kaplamasız yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. Sentez işlemini, 0,10 M anilin içeren oksalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle gerçekleştirmişlerdir. EIS ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde korozyon performanslarını belirlemişlerdir. Ni kaplamanın, yumuşak çeliğin korozyon hızını belirgin bir şekilde düşürdüğünü ve etkili bir bariyer özelliği sergilediğini, ancak uzun periyotlarda gözenek miktarının arttığını belirtmişlerdir. Ni kaplı MS elektrot üzerinde sentezlenen PANI filminin, Ni kaplamanın pasivasyonunu katalizleyerek gözeneklerini tıkadığını bulmuşlardır. Aynı zamanda PANI kaplanan yumuşak çeliğin de korozyon ürünlerine karşı koruyucu özellik gösterdiğini ama bu özelliğin uzun süreler için kısıtlı olduğunu belirtmişlerdir. Yüzeyine PANI sentezlenen nikel kaplı yumuşak çelik elektrodun korozyon direncinin uzun sürelerde oldukça yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

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

yüksek derecede koruyucu bakır oksitlerin oluşumu sayesinde korozif ortama maruz kalma süresi arttıkça daha iyi bir koruma sağladığını bulmuşlardır. Ayrıca yüksek tarama hızında ince kaplanmış kopolimer film ile düşük tarama hızında kaplanan kopolimer filmlerin korozyon dirençlerinin hemen hemen aynı olduğunu, her iki kopolimer kaplı elektrodun ise çıplak bakır elektrodun korozyon direncinden oldukça yüksek olduklarını belirtmişlerdir.

Özyılmaz (2005c), 1 µm kalınlığında nikel kaplanmış bakır yüzeyine dönüşümlü voltametri ile 0,15 M anilin içeren sodyum okzalat çözeltisinde PANI sentezlemiştir. PANI kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon performanslarını % 3,5'lik NaCl çözeltisinde AC impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelemiştir. Nikel kaplamanın bakırın korozyon direncini artırdığını, oksit tabakaların bakırın fiziksel korunmasında önemli rol oynadığını tespit etmiştir. Polimer filmin katalitik etkisinin nikel oksitlerin oluşumunu hızlandırdığını belirtmiştir. PANI kaplamanın bakırın korozyon direncine önemli oranda katkı yaptığını, nikel kaplamanın ömrünü ve koruma etkinliğini artırdığını gözlemlemiştir.

Wankhede ark. (2006), o-anisidinin elektropolimerizasyonunu dönüşümlü voltametri tekniği ile düşük karbon çeliği yüzeyine salisilat çözeltisinde sentezlemiştir. Elde ettikleri homojen kaplamaları UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, FTIR, X-ray difraksiyonu ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden poli(o-anisidin) kaplamanın düşük karbon çeliğinin korozyon potansiyelini artırdığı ve korozyon hızını düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Shirale ve ark. (2006), poli(N-metilpirol)'ün elektropolimerizasyonunda elektrolit türü, elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi elektrokimyasal parametrelerin etkilerini incelemiştir. Bunun için platin yüzeyine poli(N-metilpirol)'ü potasyum nitrat, sodyum nitrat, nitrik asit, okzalik asit, sodyum salisilat, hidroklorik asit, potasyum klorür ve sodyum klorürlü çözeltilerde galvanostatik yöntemle sentezlemiştir. Sentezlenen filmleri FTIR, SEM ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize etmişlerdir. Polimerizasyon potansiyelinin uygulanan akım yoğunluğu ve pH ile arttığını tespit etmişlerdir.

Pawar ve ark. (2007), Poli(anilin-ko-o-toluidin) kaplamaları elektrokimyasal yolla anilin ve o-toluidin içeren sodyum tartarat çözeltisinde düşük karbon çeliği

yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaları dönüşümlü voltametri, ultraviyole-visible spektroskopisi, FTIR, nükleer magnetik rezonans spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Kopolimerin optik absorpsiyon spektrumunu hem polianilin hem de poli(o-toluidin)'in spektrumlarından oldukça farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Poli(anilin-ko-o-toluidin) kaplamaların korozyon performanslarını % 3'lük NaCl çözeltisi içerisinde açık devre potansiyel ölçümleri ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemleriyle araştırmışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçlarından poli(anilin-ko-o-toluidin) kaplamaların düşük karbon çeliğine her iki homopolimerden de daha etkili bir koruma sağladığını bulmuşlardır. Korozyon hızının, kopolimer sentezi için kullanılan o-toluidininin monomer oranına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Yalçınkaya ve ark. (2008), Poli(o-anisidin) homopolimeri ve Poli(pirol-ko-anisidin) kopolimerini elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak yumuşak çelik elektrot yüzeyinde oksalik asitli ortamda sentezlemişlerdir. Farklı monomer mol oranlarındaki (pirol:o-anisidin; 9:1, 8:2, 6:4, 1:1,) çözeltiler kullanarak monomer oranlarının kopolimer filmin sentezine etkisini incelemişler. Sentez sırasında o-anisidin oranı arttıkça metal yüzeyinde polimerleşmenin ve film gelişiminin zorlaştığını belirlemişlerdir. Sentezledikleri kopolimer filmleri CV, FTIR, UV-Vis spektroskopik tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca bütün oranlardaki kopolimer kaplamaların % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki korozyon performanslarını, EIS ve anodik polarizasyon eğrileri yardımı ile belirlemişlerdir. 6:4 oranındaki kopolimer filminin en etkin koruma sağladığını bildirmişlerdir.

Karahan (2008), potansiyostatik polarizasyon tekniği kullanarak paslanmaz çelik yüzeyine kaplanan Zn-Co'nun kalitesine sülfat banyosu pH'nın etkisini incelemiştir. En iyi kaplama pH'ını belirlemek için % 3'lük NaCl çözeltisinde anodik polarizasyon testlerini kullanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve elektrokimyasal korozyon testlerinden, kaplama banyosu pH'nın kaplamaların homojenitesini ve korozyon direncini önemli ölçüde etkilediğini belirlemiştir. Kaplamaların homojenitesinin ve korozyon direncinin pH: 3'e kadar arttığı, ondan sonra artan pH değerleriyle azaldığını gözlemlemiştir.

Kumar ve ark. (2008), polianilin-çinko (PANI/Zn), çinko-polianilin (Zn/PANI), polianilin-nikel (PANI/Ni), nikel-polianilin (Ni-PANI) gibi polimer-metal, metal-

polimer çift katmanlı kaplamaları yumuşak çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Kaplamaların korozif özelliklerini potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ile, morfolojilerini ise SEM ile incelemişlerdir. Polianilin-çinko ve polianilin-nikel kaplamaların, çinko-polianilin ve nikel-polianilin kaplamalara göre korozyon dirençlerinin ve koruma performanslarının daha iyi olduğunu ayrıca polianilin-çinko kaplamasının maksimum koruma sağladığını belirtmişlerdir.

Karahan ve ark. (2009a), elektrokimyasal olarak sentezlenen Zn-Co alaşımlarının yapısal ve korozif özelliklerine nikel eklemenin etkisini incelemişlerdir. Bunun için düşük karbon çeliğine elektrokimyasal depolama tekniği ile Zn, Zn-Co ve Zn-Co-Ni filmleri sentezlemişlerdir. Alaşımların yapısal ve morfolojik özelliklerini XRD ve SEM teknikleriyle incelemişlerdir. Metal ve alaşımların elektrokaplama süreçlerini dönüşümlü voltametri ile incelemişlerdir. Antikorozif özellikte ve iyi yapışkan Zn-Co-Ni alaşımların elde edilebileceğini görmüşlerdir. Bütün filmlerin çinko gibi aynı yapıda fakat farklı kristalografik oryantasyonda olduklarını belirlemişlerdir. Bütün filmler arasında Zn-Co alaşımlarının düşük karbonlu çeliğin korozyonuna karşı en iyi korozyon direnci gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Zn-Co'nun nikel ile alaşımlandığında amorf yapıda alaşımlar elde edildiğini belirlemişlerdir.

Karahan ve ark. (2009b), çelik ve alüminyum yüzeylerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Zn-Co alaşımları sentezlemişler. Kaplamaların morfolojisi ve elementel kompozisyonunu SEM/EDX tekniğiyle, kristalografik oryantasyonlarını XRD tekniğiyle incelemişler. Kaplamaların morfolojisi, faz yapısı ve korozyon davranışlarına kaplama banyosunun etkilerini araştırmışlar. Zn-Co alaşımlarının korozyon stabilitesi ve yapısına kobalt içeriğinin önemli ölçüde etki ettiğini gözlemlemişler. Kobalt içeriği yüksek olan alaşımların amorf yapıda, çinko içeriği yüksek olan alaşımların ise kristal yapıda olduğunu belirlemişler.

Yalçinkaya ve ark. (2010), poli(pirol-ko-o-anisidin-ko-o-toluidin) terpolimerini elektrokimyasal olarak düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlemişler. Elektrokimyasal sentezi pirol, o-anisidin ve o-toluidin monomer oranları sırasıyla 2:1:1 oranlarında okzalik asit çözeltisinde gerçekleştirmişler. Terpolimer filmi FTIR, UV-Vis, SEM ve DSC teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Terpolimer filmin kararlılığını % 3,5'lik NaCl çözeltisinde incelemişler. Terpolimer filmin su geçirgenliğinin düşük olduğunu, 72 saat sonra bile çelik yüzeyinde koruyucu bir davranış sergilediğini

tespit etmişler. DSC sonuçlarından terpolimer filmin polipirol filme göre termal kararlılığının daha iyi olduğunu, morfolojisi ve diğer yapısal özelliklerinin de farklı olduğunu görmüşlerdir. Böyle yüksek kararlılıkta ve oldukça ince (0,80 µm) bir terpolimer filmin antikorozyonluk, elektrokataliz vb gibi farklı amaçlar için kullanılabilceğini belirtmişler.

Bajat ve ark. (2010), farklı kaplama koşullarında elektrokimyasal olarak ZnCo alaşımlarını kaplamışlar ve bu alaşımların kimyasal kompozisyonunu atomik absorpsiyon spektroskopisi ile, faz yapılarını X-ray difraksiyonu (XRD) ve anodik linear sweep voltametri (ALS) ile, yüzey morfolojilerini SEM ve AFM ile, korozyon performanslarını polarizasyon ölçümleri ile incelemişlerdir. ZnCo alaşımların faz yapısı, morfolojisi ve korozyona karşı etkinlikleri üzerine kaplama banyosunun bileşimi ve akım yoğunluğunun etkisini araştırmışlardır. Çinkoya göre düşük kobalt içerikli kaplama banyosunda yüksek akım yoğunluğunda elde edilen alaşımların ve çinkoya göre yüksek kobalt içerikli olan kaplama banyosunda orta şiddette bir akım yoğunluğunda elde edilen alaşımların korozyon hızlarının düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Mert ve ark. (2011), asidik bakır sülfatlı ortamda alüminyum yüzeyine bakır kaplamışlardır. Al ve Al/Cu elektrotların yüzeyine 0,10 M pirol içeren 0,40 M okzalik asit çözeltisinde polipirol sentezlemişlerdir. Al, Al/Cu, Al/PPy ve Al/Cu/PPy elektrotların korozyon davranışlarını % 3,5'lik NaCl çözeltisinde incelemişlerdir. Sentezlenen polimer filmlerin yapısını FTIR ile, yüzey morfolojilerini SEM ve AFM ile karakterize etmişlerdir. EIS ve anodik polarizasyon eğrileri ile elektrotların korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Yüzeyine polipirol sentezlenmiş bakır kaplamanın, alüminyumun korozyon direncini artırdığı ve korozif etmenlere karşı bariyer etkisi gösterdiğini belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve Akdağ (2011), polianilin, poli(N-metilanilin) ve poli(anilin-ko-N-metilanilin) filmleri okzalik asit çözeltisinde paslanmaz çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu filmlerin morfolojilerini SEM ile korozyon performanslarını EIS ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelemişlerdir. Homopolimer ve kopolimer filmlerin uzun daldırma sürelerinde bile anodik koruma sağladıklarını ve etkili bir bariyer özellik sergilediklerini belirtmişlerdir. Ayrıca poli(N-metilanilin)'in metal yüzeyinde oksit tabakaların oluşması ile katalitik etkiyi artırdığı ve çok etkili korozyon performansı

gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Chaudhari ve Patil (2011), nikel kaplı yumuşak çelik yüzeyine elektrokimyasal olarak PANI sentezleyip korozyondan koruma özelliklerini incelemişlerdir. Bunun için yumuşak çelik yüzeyine galvanostatik olarak 1 µm kalınlığında nikel kaplamışlardır. Sonra salisilat çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile nikel kaplı yumuşak çelik yüzeyine polianilin sentezlemişler ve bunları dönüşümlü voltametri, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ve FTIR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Nikel kaplı yumuşak çelik ve yüzeyine PANI kaplı olan nikel kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyondan koruma özelliklerini % 3'lük NaCl çözeltisinde açık devre potansiyeli ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve EIS ile incelemişler. Polianilin kaplamanın düşük poroziteli olduğunu, nikel kaplı yumuşak çeliğin korozyon hızını azalttığını ve nikel kaplamanın ömrünü uzattığını tespit etmişlerdir.

Mahmoudian ve ark. (2010), poli(N-metilpirol) ve poli(N-metilpirol-ko-o-toluidin) filmlerini dodesil benzen sülfonik asit ve okzalik asit karışımında dönüşümlü voltametri tekniği ile çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Kaplamaların morfoloji ve kompozisyonunu FESEM, FTIR, EDX ve EIS teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Kaplamaların morfolojilerinin benzer olduğu ancak kopolimerin karnıbahar görünümündeki yapısının daha küçük olduğunu gözlemlemişlerdir. Çeliğin korozyonuna karşı kopolimerin koruyucu özelliğinin iyi olduğunu ancak polarizasyon direncinin homopolimerden daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Mert ve Yazıcı (2011), pirol ve o-anisidin oranları sırasıyla 8:2 olan 0,10 M monomer içeren 0,40 M okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile poli(pirol-ko-o-anisidin) kopolimerini alüminyum yüzeyine sentezlemişler. Sentezlenen kopolimeri FTIR spektroskopisi ile karakterize etmişler. Kopolimer filmin termal kararlılığını termogravimetrik analiz (TGA) ile, yüzey morfolojisini SEM ile incelemişlerdir. Alüminyumun sıfır yük potansiyelini EIS ile belirlemişler. Örneklerin korozyon davranışlarını açık devre potansiyeli-zaman, EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle araştırmışlardır. Kopolimer kaplı alüminyumun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde korozyona karşı iyi bir bariyer özelliğinin olduğunu tespit etmişler.

Ghoreishi ve ark. (2012), alüminyum yüzeyine galvanostatik yöntemle poli(o-anisidin) sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimeri UV-vis, SEM ve optik absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Optik absorpsiyon spektroskopisi ile poli(o-

anisidin)'in emeraldin formunun oluştuğunu tespit etmişlerdir. Kaplamaların antikorozif özelliğini % 3,5'lik NaCl çözeltisinde tafel ve EIS teknikleriyle incelemişlerdir. Poli(o-anisidin) kaplı elektrodun kaplamasız elektroda göre korozyon hızının 330 kat daha düşük olduğunu ve korozyon potansiyelinin -0,85 V'dan -0,65 V'a yükseldiğini gözlemlemişlerdir.

Sheng ve Ohtsuka (2012), sodyum tartarat çözeltisinde polipirolü çinko kaplı magnezyum yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen filmin yüzey morfolojisi ve tabaka yapısını SEM, EDX, XPS ve Raman spektroskopisi ile incelemişlerdir. Polipirol kaplamanın çinko kaplı magnezyumun sodyum klorürlü ortamdaki korozyonuna karşı koruyucu özellik gösterdiğini ve açık devre potansiyelini artırdığını belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2013), galvanostatik yöntemle karbon çelik yüzeyine ZnCo alaşımını kaplamışlar, ZnCo kaplı karbon çelik yüzeyine de 0,20 M anilin içeren 0,20 M sodyum tartarat çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile PANI sentezlemişlerdir. Sentezledikleri PANI filmin yapısal analizini FTIR ile incelemişlerdir. Karbon çelik (CS), ZnCo kaplı karbon çelik (CS/ZnCo) ve yüzeyine PANI kaplanmış ZnCo kaplı karbon çelik (CS/ZnCo/PANI) elektrotların korozyon performanslarını anodik polarizasyon eğrileri, linear sweep voltametri ve EIS teknikleriyle incelemişlerdir. CS/ZnCo elektrodun korozyon performansının CS elektrottan daha iyi olduğunu, CS/ZnCo/PANI elektrodun korozyon performansının ise CS ve CS/ZnCo elektrotlardan daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. PANI filmin etkili bariyer özellik sergilediği ve anodik koruma sağladığını belirtmişlerdir.

Özkazanç ve Zor (2013), polipirolü elektrokimyasal olarak bakır yüzeyine sentezlemişlerdir. Sonra 0,01 M CuCl₂, ZnCl₂, FeCl₂ ve NiCl₂ çözeltilerinde polipirol kaplı elektrot yüzeyine metal katyonlarını elektrodepolamışlardır. Cu, Cu/PPy ve Cu/PPy/metal elektrotları 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri ve EIS ile incelemişlerdir. Ayrıca yüzey morfolojilerini SEM ile karakterize etmişlerdir. Cu/PPy/metal elektrotların yüksek korozyon direncine sahip olduklarını, Cu/PPy/Zn ve Cu/PPy/Ni elektrotların korozyon performanslarının diğerlerine göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. SEM görüntülerinden PPy/Zn ve PPy/Ni kaplamaların PPy/Cu ve PPy/Fe kaplamalara göre daha homojen olduğunu gözlemlemişlerdir.

Lehr ve Saidman (2013), çinko ile modifiye edilmiş polipirol filmleri farklı sıcaklıklarda çelik yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğiyle sentezlemişlerdir. Korozyona karşı koruyucu özelliklerini açık devre potansiyeli, lineer polarizasyon ve EIS ile incelemişlerdir. Polimer matrikste çinkonun bulunmasının polipirol filmlerin antikorozyon özelliklerini artırdığını gözlemlemişlerdir. Klorürlü ortamda uzun daldırma sürelerinde çeliğe anodik koruma sağlayan en antikorozyon özellikli kaplamaların 20 °C’de modifiye edilmiş kaplamalar olduğunu belirtmişlerdir. Elektrokimyasal sentez sıcaklığı artırıldığı zaman katodik korumanın olduğunu tespit etmişlerdir. 5 °C’de sentez yapıldığında antikorozyon özellikte keskin bir azalma olduğunu belirlemişlerdir.

Özyılmaz ve Akdağ (2013), 0,30 M okzalik asit ve 0,50 M sülfamik asitin farklı oranlardaki karışımlarının olduğu çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik yüzeyine polianilin, poli(N-metilanilin) ve poli(anilin-ko-N-metilanilin) filmlerini sentezlemişlerdir. Elektrolit çözeltilerin karışım oranlarının, sentezlenen filmlerin korozyona karşı korumada önemli olan yapısal ve redoks özelliklerine etki ettiğini belirtmişlerdir. En uygun kaplamaların elektrolit çözelti karışım oranlarının aynı olduğu çözeltilerde elde edildiğini belirtmişlerdir. Okzalik asit çözeltisine sülfamik asit eklenmesiyle elektropolimerizasyon hızının arttığını tespit etmişlerdir. Sentezledikleri homopolimer ve kopolimer filmlerin antikorozyon özelliklerini EIS ve anodik polarizasyon eğrileriyle incelemişlerdir. Polianilin kaplamaların uzun periyotlarda paslanmaz çeliğin korozyonuna karşı önemli bir fiziksel bariyer özellik sağlediğini gözlemlemişlerdir.

Kozum ve Kannan (2013), polianilini galvanostatik yöntemle karıştırıcılı ve karıştırıcısız çözeltilerde sentezlemişlerdir. Karıştırıcısız çözeltilerde sentezlenen kaplamanın büyük defektleri olduğunu oysa karıştırıcılı çözeltide sentezlenen kaplamanın birkaç küçük defekti olduğunu gözlemlemişlerdir. Kaplamaların performansını klorürlü ortamda EIS ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleriyle incelemişlerdir. EIS sonuçlarından karıştırıcılı çözeltide sentezlenen kaplamanın daha yüksek polarizasyon direncine sahip olduğunu, potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarının da bunu desteklediğini belirtmişlerdir.

Çakmakçı ve ark. (2013a), poli(pirol-ko-N-metilpirol) filmleri okzalik asit çözeltisinde değişik monomer oranlarında (PPy:NMP; 8:2, 6:4, 5:5, 4:6 ve 2:8) bakır yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu filmlerin korozyon davranışlarını açık devre

potansiyeli- zaman, anodik polarizasyon ve EIS teknikleriyle incelemiştir. Sentezlenen kopolimer filmlerin korozyona karşı önemli koruyucu etki gösterdiğini aktarmışlardır. En etkili kopolimer kaplamanın 8:2 PPy:NMP monomer oranlarında sentezlenen kopolimer olduğu saptanmıştır.

Özyılmaz ve ark. (2014), sodyum okzalat çözeltisinde ZnCo kaplanmış karbon çelik elektrotların yüzeyine 20, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında PANI sentezlemiştir. Alaşım kaplamayı X-Ray Difraksiyonu, kaplamalı ve kaplamasız elektrotları EIS, SEM, açık devre potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve linear sweep voltametri teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Alaşım kaplı elektrotların en iyi antikoroziyon özellik gösteren kaplamanın 100 mV/s tarama hızında sentezlenen PANI film olduğunu belirtmiştir.

Akdağ (2014), yaptığı çalışmada, ZnCo alaşım kaplanmış karbon çelik yüzeyine sodyum okzalat ve sodyum tartarat olmak üzere iki farklı çözelti ortamlarında homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanarak sentezlemiştir. Kaplamaların korozyon performanslarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp} -t) teknikleriyle saptanmıştır. Elde ettiği kaplamaların yüzey ve yapı analizlerini SEM ve FTIR tekniklerini kullanarak, karakterizasyonlarını ise doğrusal taramalı voltametri (LSV) ile belirlemiştir. Elde ettiği bulgulara göre, kopolimer filmlerin antikoroziyon özelliğinin monomer oranlarıyla doğrudan ilişkili olduğunu, homopolimer filmlerden yapısal ve antikoroziyon özellik bakımından farklı olduklarını tespit etmiştir. Elektrolit cinsinin sentezlenen filmlerin yapısını ve bariyer özelliğini önemli derecede etki ettiğini bulmuştur. Elde edilen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin bariyer ve katalitik özellikleri ile ZnCo kaplı karbon çelik elektrotların korozyona karşı etkili rol oynadıklarını ortaya çıkarmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çinko-demir alaşım kaplama için; çinko sülfat (Merck), demir (II) sülfat (Merck), borik asit (Merck), sodyum sülfat (Merck) ve glisin (Merck) kullanılmıştır.

Kopolimer filmlerin sentezi için; sodyum okzalat (Merck), sodyum tartarat (Merck), anilin (Merck), o-anisidin (Merck), pirol (Merck) ve N-metilpirol (Merck) kullanılmıştır.

Korozyon testleri ve karakterizasyon için; sodyum klorür (J. T. Baker), sodyum sülfat (Merck) ve EDTA (Bio-Optica) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin sentezi, dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, korozyon potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve EIS ölçümleri CHI 660b ve CHI 606c Electrochemical Workstation cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Fotoğraf makinası: Kaplamasız, metalik alaşım kaplı ve iletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı karbon çelik elektrotların fotoğraflarını çekmede kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Kaplamasız, metalik alaşım kaplı ve iletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı karbon çelik elektrotların yapı morfolojilerini belirlemek için JEOL JSM-5500 LV marka SEM cihazı kullanılmıştır.

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi: Kopolimer filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Perkin-Elmer spectrum 65 model FTIR cihazı kullanılmıştır.

X-Ray Diffraction (XRD) cihazı: Alaşım kaplamanın kristalografik yapısının

belirlenmesinde Panalytical X'pert Pro XRD cihazı kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar

Çalışma Elektrotları: Çizelge 3.1'de elementel bileşimleri verilen yüzey alanı 0,05 cm² olan karbon çelik elektrotlar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan karbon çelik elektrotların elementel bileşimi (% w/w)

C	Mn	Si	S	P	Fe
0,056	0,450	0,140	0,004	0,010	99,34

Karşı Elektrot: 0,09 cm² yüzey alanına sahip platin levha

Referans Elektrot: Ag/AgCl (3 M, KCl)

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Silindirik karbon çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak ve yüzey alanı belli olacak şekilde kalın bir poliesterle kaplanarak oluşturulmuştur. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda değişik boyutlu (600-1000-1200 grid) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlenmiştir.

3.2.2. Sentez Elektrolitik Kaplama

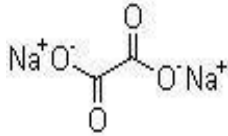
Karbon çelik elektrot yüzeyleri, tek hücreli üç elektrot sistemi kullanılarak galvanostatik teknik ile ZnFe alaşımı (3 mA) kaplanmıştır. ZnFe metal alaşım kaplama banyosu içeriği ve pH değeri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Metal alaşım kaplama banyolarının pH'ları ve kompozisyonları

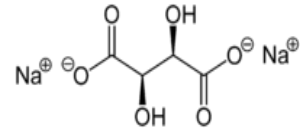
Elektrolit içeriği	Miktar
pH	4,0
ZnSO ₄ .7H ₂ O	41,25 g/L
FeSO ₄ .7H ₂ O	20 g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	25 g/L
H ₃ BO ₃	16 g/L
C ₂ H ₅ NO ₂	25 g/L

İletken Polimer Film Sentezi

Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine polimer film sentezi tek hücreli üç elektrot sistemiyle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı: 0,09 cm²) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3M, KCl) elektrot kullanılmıştır. Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine polimer film sentezleri için kullanılan elektrolit çözeltiler;

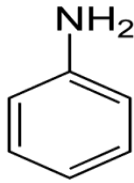


Sodyum okzalit (Na₂C₂O₄)

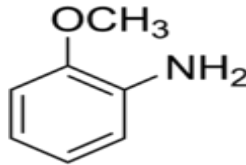


Sodyum tartarat (Na₂C₄H₄O₆)

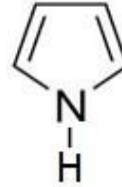
Sentezde kullanılan monomerler;



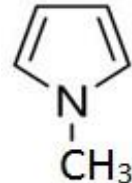
Anilin



o-anisidin



Pirol



N-metilpirol

Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine iki farklı elektrolit çözeltide sentezlenen kopolimer filmler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. ZnFe kaplı karbon çelik yüzeyine sentezlenen kopolimer filmler

Farklı Monomer Derişimli (1:9; 5:5; 9:1) Kopolimer Filmler

Poli(anilin-ko-N-metilpirol)

Poli(o-anisidin-ko-pirol)

Poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol)

Poli(pirol-ko-N-metilpirol)

3.2.3. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri

Sentezden sonra 5 mV/s tarama hızında 0,05 M EDTA içeren 0,50 M sodyum sülfat çözeltisinde -1,20 ile 1,80 V potansiyel aralığında LSV ölçümleri alınmıştır.

- Karbon çelik elektrot
- Alaşım kaplı elektrot
- İletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen LSV eğrilerinden, polimer filmlerin altındaki alaşım tabakanın varlığı ve kısmen de sentezlenen filmlerin bariyer etkileri belirlenmiştir.

3.2.4. Korozyon Testleri

Korozyon performansları % 3,5’lik NaCl çözeltisi içinde EIS, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) ölçümleri değerlendirilerek belirlenmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

Açık devre potansiyelinde EIS ölçümleri 2, 48, 96 ve 168 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Nyquist diyagramları şeklinde verilen ölçümler 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak elde edilmiştir. Karbon çelik elektrot ve metal

alaşım kaplı elektrot ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı elektrotlar için EIS ölçümleri karşılaştırılarak metal alaşım kaplamanın ve iletken polimer film kaplanmış metal alaşım kaplı elektrotların korozyon performansları belirlenmiştir.

Anodik Polarizasyon Ölçümleri

Anodik polarizasyon ölçümleri, elektrotların korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren 168 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden başlayarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızı ile +1800 mV potansiyele kadar taranarak elde edilmiştir. Karbon çelik elektrot, alaşım kaplı elektrot ve iletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve akım değerleri kullanılarak alaşım kaplamanın ve iletken polimer film kaplamaların korozyon performansları değerlendirilmiştir.

Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman Takibi

Açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) ölçümleri, elektrotların korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren ilk yarım saat içerisindeki takibi sonucu elde edilmiştir. Karbon çelik elektrot, alaşım kaplı elektrot ve iletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen açık devre potansiyeli- zaman (E_{ocp-t}) eğrilerinden elektrotların korozyon performansları hakkında bilgi edinilmiştir.

3.2.5. Spektroskopik Analizler

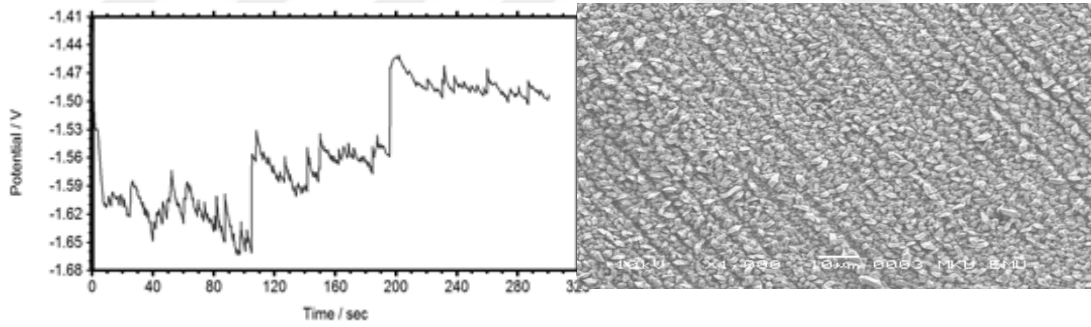
- Alaşım kaplamanın morfolojisi X-ışını difraksiyon metodu ile belirlenmiştir.
- Alaşım kaplamanın yüzey yapısı SEM ile incelenmiştir.
- Alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen kopolimer filmlerin yüzey yapıları SEM ile incelenmiştir.
- Sentezlenen kopolimer filmlerin yapısal analizi Fourier Transform Infrared Reflection Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) ile gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentez

4.1.1. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe)

Çalışmada kullanılacak karbon çelik elektrot galvanostatik teknik ile ZnFe alaşım kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine kaliteli ve homojen ZnFe kaplamalar için 1 mA, 2mA, 3mA, 4mA, 5 mA, 6 mA, 7 mA, 8 mA, 9 mA ve 10 mA gibi farklı akım değerlerinde kaplamalar depolanmıştır. Bu kaplamaların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra empedans ve 168 saat sonra tafel ölçümleri ile incelenmiştir. Bu ölçümlerden en iyi korozyon performansını 3 mA ZnFe kaplanmış elektrot sergilemiştir. Çinko-demir kaplama için uygulanan akım değerine karşılık gelen kaplama kalınlığı çinko için 4,45 µm ve demir için ise 3,45 µm olarak hesaplanmış ve ZnFe kaplamanın bu iki kalınlık arasında olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1. 3 mA sabit akım değeri ile ZnFe kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen galvanostatik eğrisi ve SEM görüntüsü

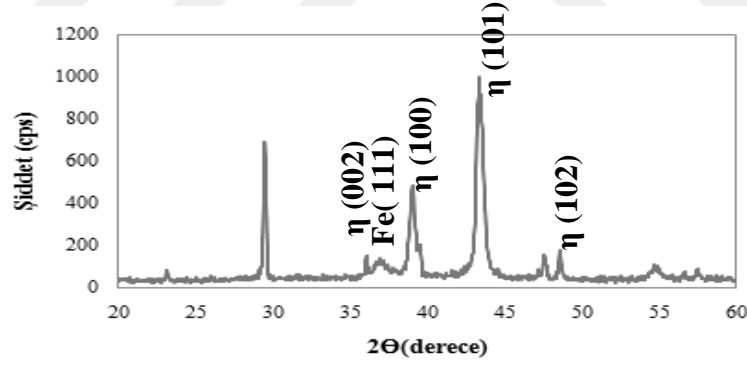
4.1.2. MS/ZnFe, Elektrotların X-Işını Difraksiyon (XRD) Bulguları

Şekil 4.2' de çinko-demir (ZnFe) metal alaşımının kristalografik yapısı, XRD yöntemi ile elde edilen grafiklerde gözlenmektedir. ZnFe alaşımı XRD grafiğinde, çinko-demir alaşımlarının fazları kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak çok karmaşık olarak gelişebilir. ZnFe alaşımları kararlı alaşımlar olup geniş bir yelpazede demir oranına bağlı olarak çeşitli fazlar barındırabilirler. Higashi ve ark. (1981) yaptıkları çalışmada elektrodepolama ile elde edilen ZnFe alaşımlarının içeriklerinin

değişimine göre farklı fazlar oluşturabileceklerini ve bunların: η faz (% 100-81 Zn), δ_1/γ faz (% 89-70 Zn), γ faz (% 87-48 Zn) ve α faz (% 62-0 Zn) olabileceklerini belirtmişlerdir.

Çinko içerisindeki demirin katı çözelti oluşturduğu ve sıkı paket oluşturduğu şekilden anlaşılmaktadır ve bu literatürle uyumluluk içindedir. Hem çinko hem de ZnFe alaşımlarının tercihli yönelimleri kaplamanın özelliklerini değiştirmektedir. (002) pikinin, demirin varlığında bir miktar yükselmesi beklenen bir sonuçtur ve yüzeyde alaşım olduğunun bir başka ispatıdır (Gomez ve ark., 1999).

ZnFe alaşımında Zn kristal yapısından ayrı olarak Fe (111) piki de gözlenmekte ve çinko kristaline demirin de girdiği ve saf metalden alaşım kristale geçildiğinin de ispatını oluşturmaktadır. Saf çinko içerisinde demirin varlığı ile birlikte çinko latisin yöneliminde sapma gözlenmektedir. ZnFe alaşımları katı çözelti yapısına sahiptir ve çok geniş bir kompozisyonda değişik fazlar sergileme kapasitesine sahiptir. Çinkonun baskın piki (100), yabancı atom sayısı arttıkça şiddet kaybetmiştir. Oluşturulan alaşımda manyetik bileşen % 30'dan düşük olduğu için ağırlıklı olarak çinko benzeri pikler çıkmış ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.



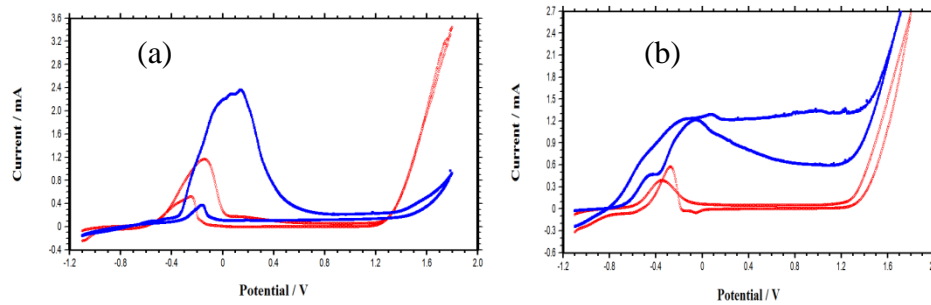
Şekil 4.2. MS/ZnFe elektrotunun XRD grafikleri

4.1.3. MS ve MS/ZnFe, Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltametri Bulguları

Karbon çelik elektrodun (MS) ve karbon çelik elektrot yüzeyine metal alaşım kaplanmış MS/ZnFe elektrotun 0,20 M sodyum okzalit (NaOX) çözeltisinde -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı uygulanarak elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.3(a)'da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında

her iki elektrot için anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pikleri gözlenmiştir. MS elektrot için 1,30 V potansiyelden sonra gözlenen akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir. Geri tarama esnasında ise sadece yumuşak çelik elektroda özgü olan repasivasyon piki çıplak MS ve MS/ZnFe elektrotlar için gözlenmiştir. MS/ZnFe elektrodun bu davranışı yüzeyinde bir demir tabakası olduğunu göstermektedir. Elektrot yüzeyindeki Fe (II) okzal ve Fe (III) iyonlarının Fe_2O_3 'e dönüştüğünü göstermektedir. Bu pikin 0,00 V'tan daha negatif potansiyellerde gözlenmesinin, Fe (II) okzal yapısının tekrar oluşması ile ilgili olduğu ileri sürülmüştür (Martyak ve ark., 2002). Oksidasyon/pasivasyon esnasında ise elektrot yüzeyinde ilgili metallerin çözünmeyen okzal tabakaları oluşmaktadır.

Karbon çelik elektrodun (MS) ve karbon çelik elektrot yüzeyine metal alaşım kaplanmış MS/ZnFe elektrotun 0,20 M sodyum tartarat (NaTart) çözeltisinde -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı uygulanarak elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.3(b)'da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında ise yine bütün elektrotlar için anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pikleri gözlenmiştir. Geri tarama esnasında ise repasivasyon piki çıplak MS ve MS/ZnFe elektrotlar için gözlenmiştir. Okzalathı ortamda olduğu gibi MS/ZnFe elektrodun bu davranışı yüzeyinde bir demir tabakası olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. MS (●), MS/ZnFe (■) elektrotların (a) 0,20 M NaOX ve (b) 0,20 M NaTart çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltametri eğrileri, tarama hızı: 100 mV/s

4.1.4. MS/ZnFe elektrot üzerine kopolimer film sentezi

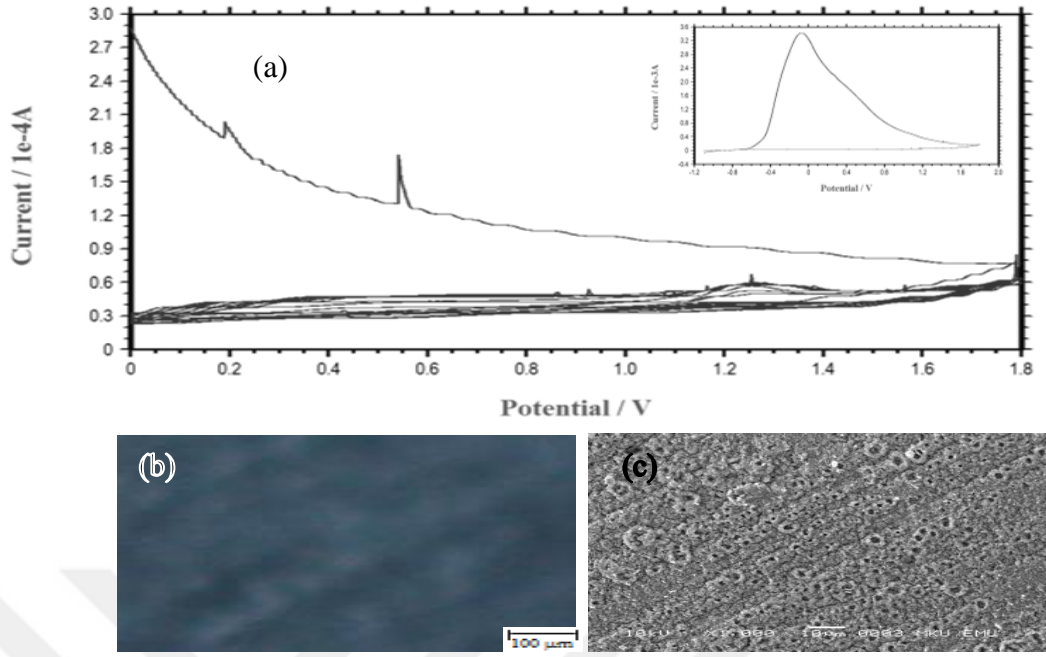
0,20 M NaOX veya 0,20 M NaTart elektrolit içerisinde monomer derişim oranları 1:9(1) ; 5:5(2) ; 9:1(3) gibi üç farklı derişimde kopolimer filmler sentezlenmiştir. Kopolimer filmler 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s gibi farklı tarama hızları, iki farklı

potansiyel aralığı ve tarama hızlarına bağlı olarak aynı süreye karşılık gelecek şekilde farklı tarama sayıları uygulanarak en yüksek korozyon direncini veren ve tekrarlanabilirliği olan en uygun elektrokimyasal parametreler belirlenmiştir. Deneyler en az üç defa tekrarlanmıştır.

4.1.4.1. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP)

0,20 M NaOX içerisinde 0,150 M anilin+N-metilpirol monomer karışımı içerisinde uygun potansiyodinamik ölçüm parametrelerinin belirlenmesi için çinko-demir kaplanmış karbon çelik (MS/ZnFe) elektrot yüzeyine iki farklı potansiyel aralığında kopolimer filmler sentezlenmiştir. Birincisi -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 2 segment, ikinci aşama olarak film gelişimi için ise 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında filmler sentezlenmiştir.

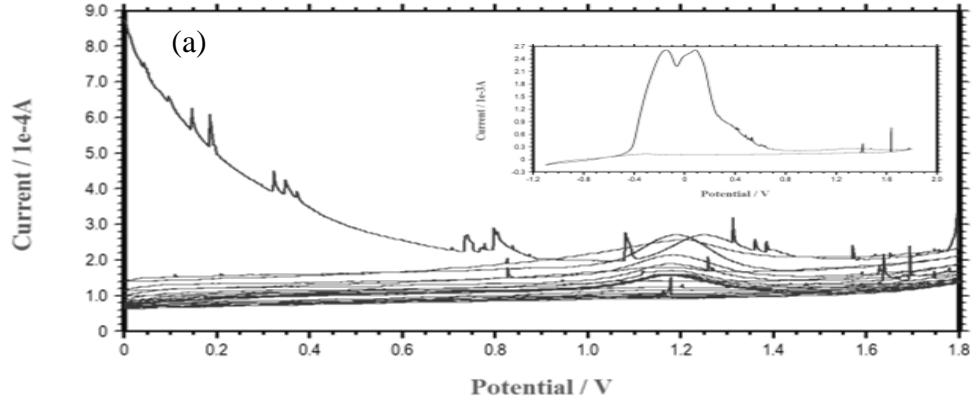
ZnFe kaplanmış karbon çelik yüzeyine NaOX ortamında farklı monomer derişiminde sentezlenen poli(anilin-ko-N-metilpirol) (PANI-ko-PNMP) kopolimer filmlerin, film gelişim eğrileri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmektedir. Şekil 4.4'de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile iki segment, film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, birinci segment esnasında oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmiştir. Bu pik ile akım değişimleri esnasında hem yüzeydeki çinko ve demir hem de bu alaşım kaplamanın gözeneklerinin tabanındaki demir ile oluşan okzalat tabakaları ile elektrodun yüzeyi pasifleşmiştir. Film gelişim eğrisinde tarama sayısının artmasına bağlı olarak 1,25 V dolaylarındaki monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım şiddetinin azalması, ZnFe kaplı elektrot yüzeyinde sentezlenen kopolimer filmin yalıtkan olduğunu göstermektedir. ZnFe kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen mavi renkli PANI-ko-PNMP-1 filmin gözenekli olduğu SEM fotoğrafından da gözlenmektedir.



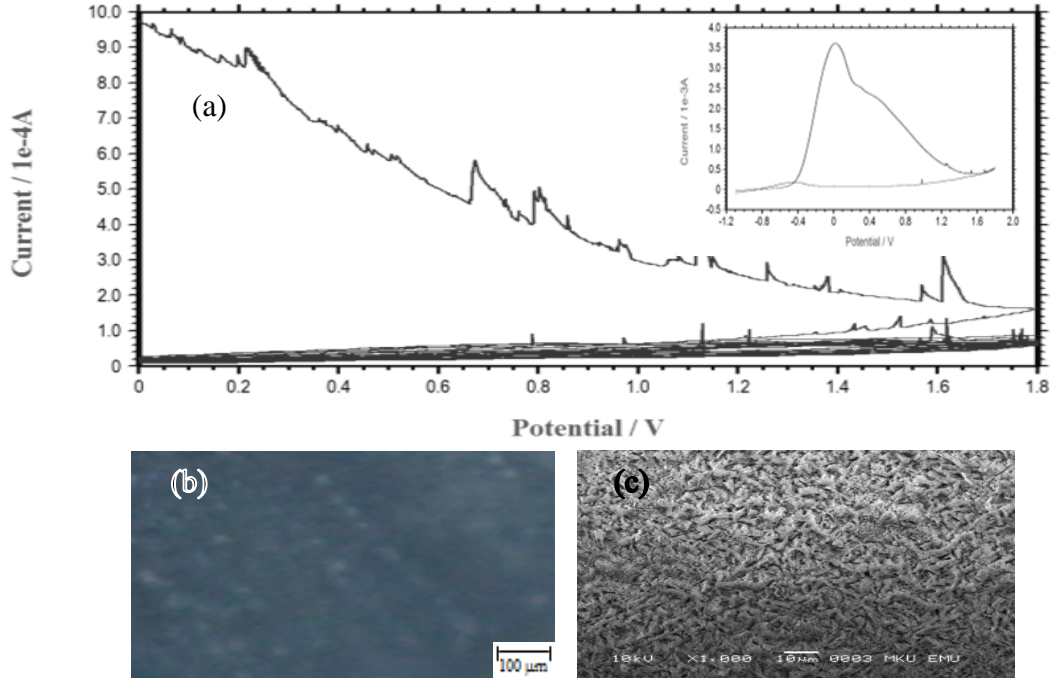
Şekil 4.4. MS/ZnFe elektrodun 0,200 M NaOX + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

Şekil 4.5' de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile iki segment, film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,180 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, yüksek akım artışlı oksidasyon/pasivasyon pikinin şiddeti 1:9 oranlı ortama göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. 5:5 oranlı ortamın monomer oksidasyon pik şiddetinde 1:9 ortama ve çinko kaplı elektrot yüzeyine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ZnFe alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen PANI-ko-PNMP kopolimer filmin açık mavi renkli ve gözenekli homojen bir yapıda olduğu SEM fotoğrafından görülmektedir.

Şekil 4.6' da -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile iki segment, film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,180 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, yüksek akım artışı oksidasyon/pasivasyon pikinin şiddeti 1:9 oranlı ortama göre daha yüksek, 5:5 ortama göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Monomer oksidasyon pik şiddeti ise diğer iki ortama göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. ZnFe alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen PANI-ko-PNMP-3 kopolimer film 5:5 ortamdaki ile aynı açık mavi renkli ve gözenekli homojen bir yapıda olduğu SEM fotoğrafından görülmektedir.



Şekil 4.5. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

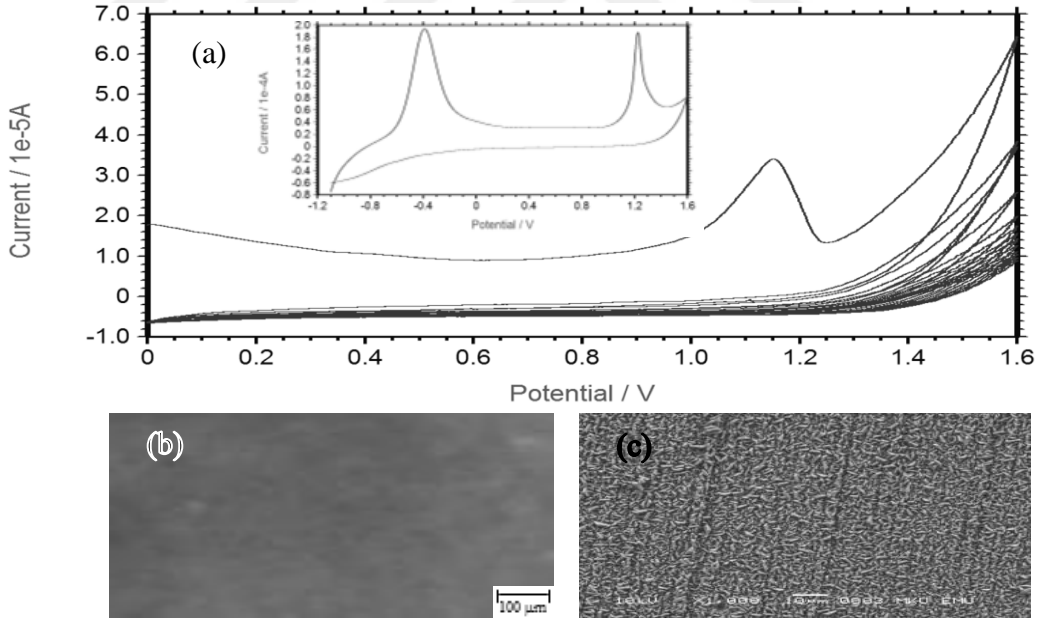


Şekil 4.6. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

4.1.4.2. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi

(MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 0,150 M anilin+N-metilpirol çözeltisi içinde elde edilen PANI-ko-PNMP kopolimer film kaplamaların grafikleri Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’ da verilmektedir. Her üç kopolimer film de iki aşamalı olarak sentezlenmiştir. Şekil 4.7’de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 2 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, birinci anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmiştir. Yaklaşık 1,23 V potansiyeldeki pik monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Film gelişim eğrisinde birinci tarama esnasında monomer oksidasyon pik şiddeti oldukça yüksek iken, daha sonraki taramalarda akım değerleri oldukça düşmüştür. Bu durum sentezlenen kopolimer filmin iletkenliğinin düşük olduğunu göstermektedir. SEM fotoğrafı ZnFe yüzeyinde kaplanan kopolimer filmin homojen ve kalınlığının ince olduğunu yansıtmaktadır.

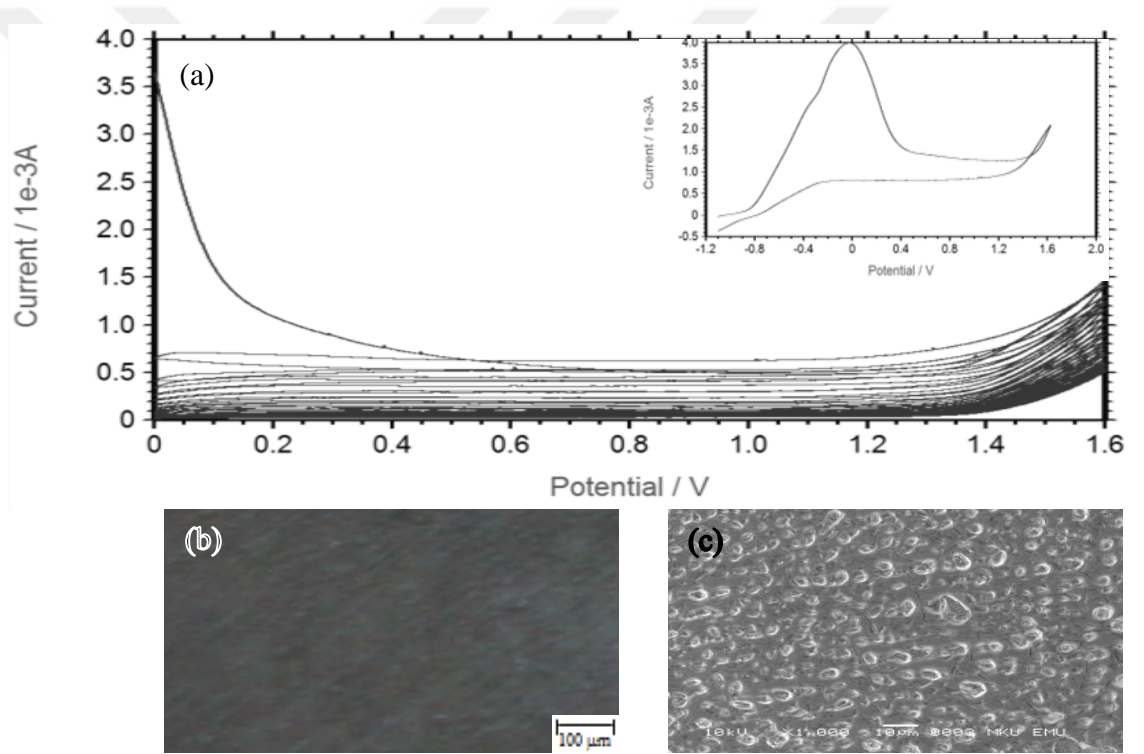


Şekil 4.7. MS/ZnFe elektrodun 0,200 M NaTart + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

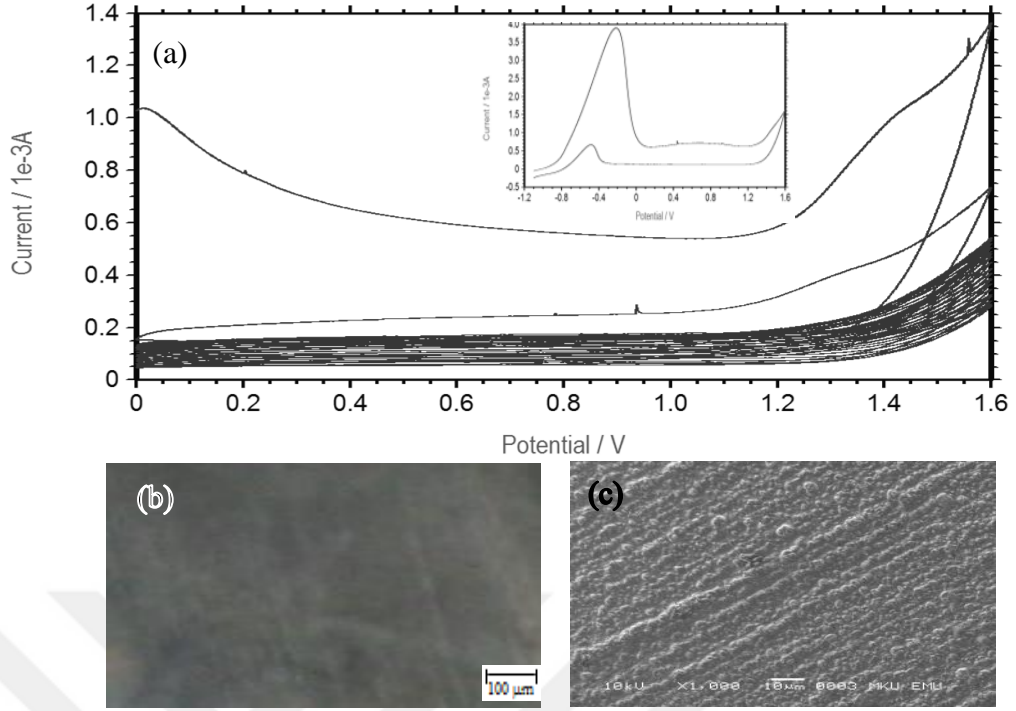
Şekil 4.8’ deki PANI-ko-PNMP-2 kopolimer filmin, film gelişim eğrisinde birinci tarama esnasında monomer oksidasyona karşılık gelen pikin şiddeti PANI-ko-PNMP-1’inkine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum NaTart ortamında anilin

katkısının artması ZnFe yüzeyinde elektropolimerizasyon hızını arttırmaktadır. PANI-ko-PNMP-2 kopolimer filmin renginde koyulaştığı görülmektedir. Ayrıca SEM fotoğraflarından PANI-ko-PNMP-2 kopolimer filmin, PANI-ko-PNMP-1'e göre daha taneli bir yapıda homojen görünüm sergilediği görülmektedir.

Şekil 4.9'daki PANI-ko-PNMP-3 kopolimer filmin, film gelişim eğrisinde monomer oksidasyonuna karşılık gelen piklerin akım değerlerinin aynı monomerleri içeren diğer iki ortama göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum fotoğraflara da yansımış olup kopolimer filmin rengi daha da koyulaşmıştır. Ayrıca SEM fotoğraflarından PANI-ko-PNMP-3 kopolimer filmin, PANI-ko-PNMP-1 ve PANI-ko-PNMP-2 kopolimer filmlere göre daha homojen ve kalın olduğu düşünülmektedir.



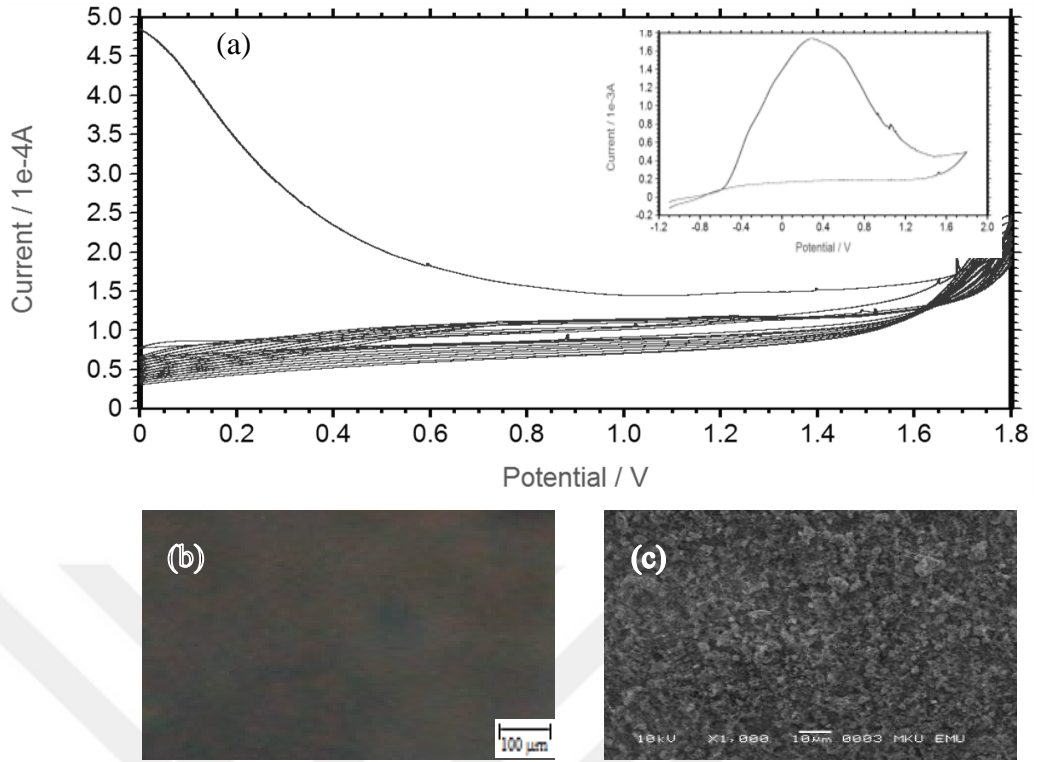
Şekil 4.8. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 46 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı



Şekil 4.9. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

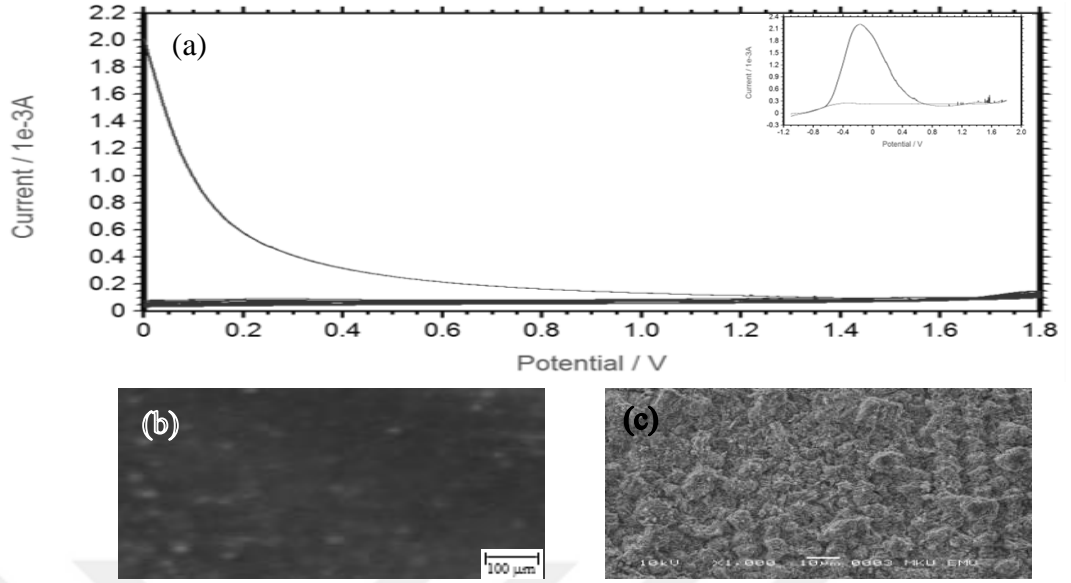
4.1.4.3. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(pirol-ko-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 0,075 M pirol+o-anisidin çözeltisi içinde elde edilen PPy-ko-POA kopolimer film kaplamaların grafikleri Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12' de verilmektedir. Şekil 4.10' da iki aşamada gerçekleştirilen PPy-ko-POA-1 kopolimer film sentezi için elde edilen monomer oksidasyon pik şiddetinin akım değerleri tarama sayısı ile azalmaktadır. Elektropolimerizasyon çözeltisinde sentezlenen kopolimer filmin renginin siyaha yakın bir tabakadan oluştuğu belirlenmiştir. SEM görüntüsüne bakıldığında gözenekli yapı görülmektedir



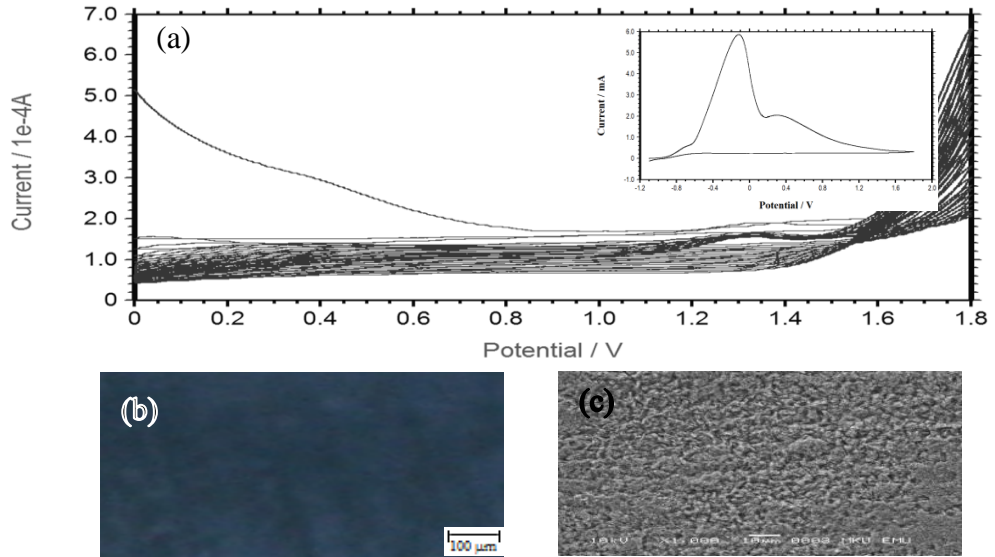
Şekil 4.10. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 pirol:o-anisidin çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

Şekil 4.11’de elde edilen dönüşümlü voltammogramlara bakıldığında, birinci segment esnasında yüksek akım artışı oksidasyon/pasivasyon pikine karşılık gelmektedir. Bu davranış ZnFe yüzeyinin bu ortamda daha fazla çözündüğünü göstermektedir. Monomer oksidasyon pik şiddetinin PPy-ko-POA-1’inkine göre düşmesi elektropolimerizasyon hızına pirolün olumsuz katkıda bulunduğunu göstermektedir. Monomer derişiminde pirol miktarı arttıkça kopolimer filmin rengi açılmaktadır. Sentezlenen PPy-ko-POA-2 kopolimer filmin ZnFe kaplama yüzeyini kapattığı, farklı örgü yapılı ve kalın bir yapıya sahip olduğu SEM fotoğrafından görülmektedir. Ancak PPy-ko-POA-1 ortamına göre daha büyük tanecikli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 pırol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

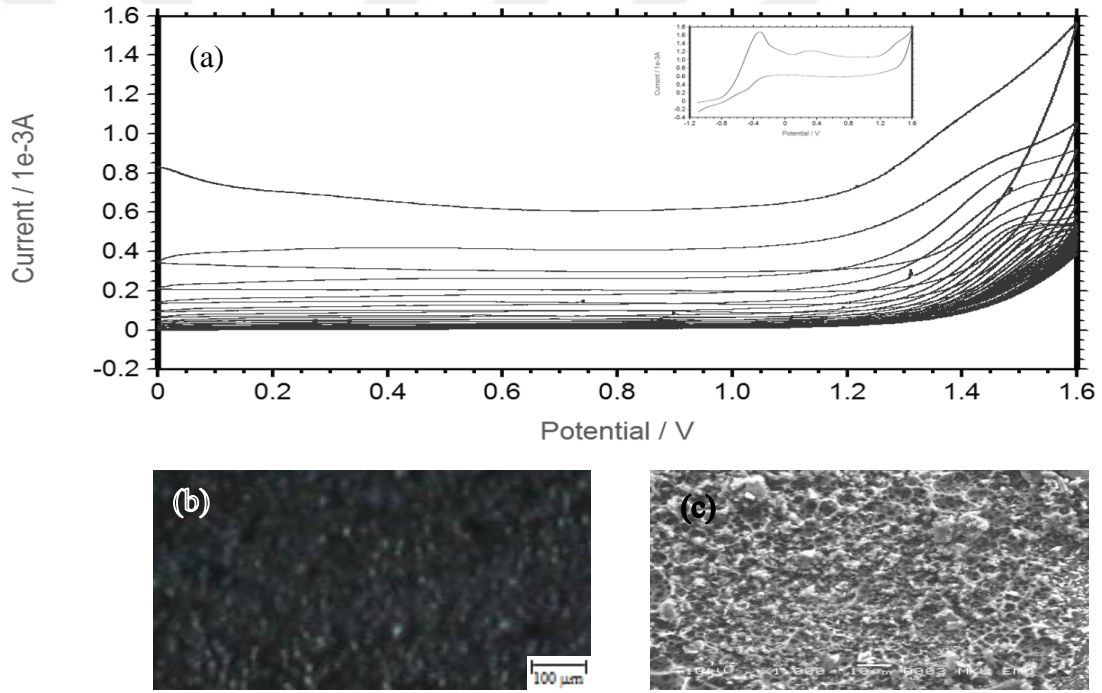
Şekil 4.12’de elde edilen dönüşümlü voltammogram eğrilerine bakıldığında, monomer oksidasyon piki yine her defasında üst potansiyellerde yüksek akım değerleri ile gözlenmiştir. PPy-ko-POA-3 kopolimer filmin fotoğrafından yüzeydeki kopolimer filmin mavi renkli, SEM fotoğrafından homojen ancak gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. MS/ZnFe elektrodun 0,200 M NaOX + 9:1 pırol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

4.1.4.4. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pirol-ko-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 0,075 M pirol+o-anisidin çözeltisi içinde elde edilen PPy-ko-POA kopolimer film kaplamaların grafikleri Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmektedir. Şekil 4.13’de iki aşamada gerçekleştirilen PPy-ko-POA-1 kopolimer film 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilmiştir. Monomer oksidasyon piki birinci tarama esnasında yaklaşık 1,37 V potansiyellerde gözlenmiştir. Bu pikin şiddeti tarama sayısı arttıkça tekrarlayarak azaldığı film gelişim eğrisinde gözlenmiştir. PPy-ko-POA-1 kopolimer film siyah renkli olup, SEM fotoğraflarından homojen olmayan gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.



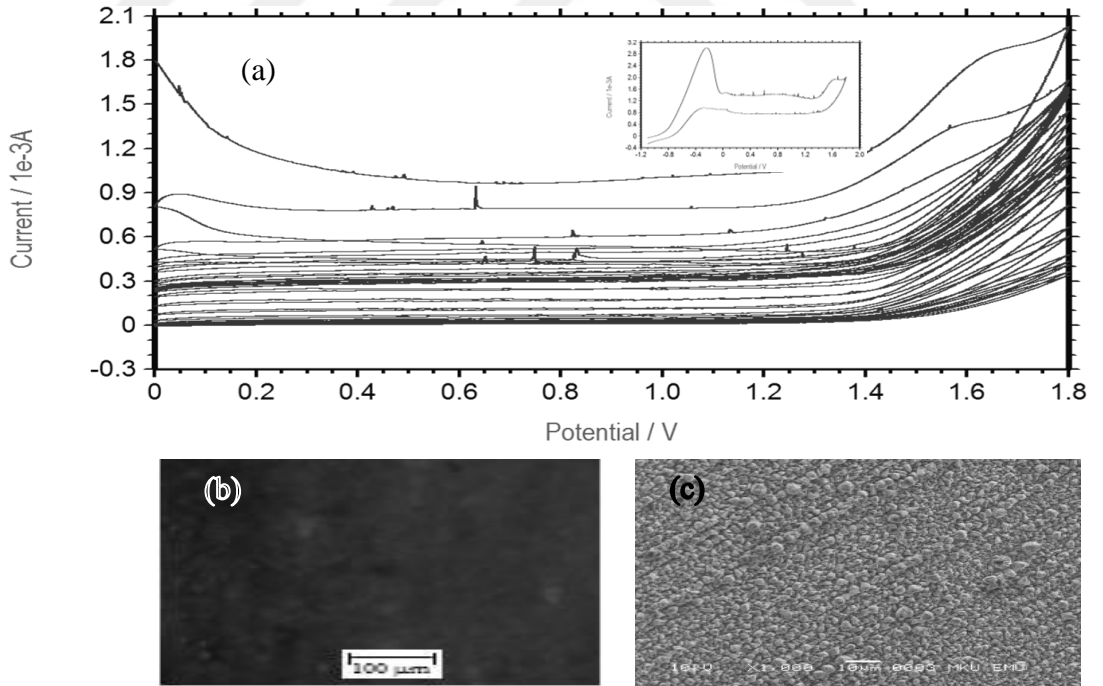
Şekil 4.13. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

Şekil 4.14’de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 0,20 M NaTart ile 0,075 M pirol+o-anisidin çözeltisi içinde geniş bir potansiyel aralığında oksidasyon/pasivasyon akım artışı gözlenmiştir. Film gelişim eğrisinden akım değerleri tarama sayısı arttıkça, şiddeti azalan pikler olarak görülmektedir. Sentezlenen PPy-ko-POA-2 kopolimer filmin homojen olduğu gözlenmiştir. Bu davranış monomer olarak ortama eklenen

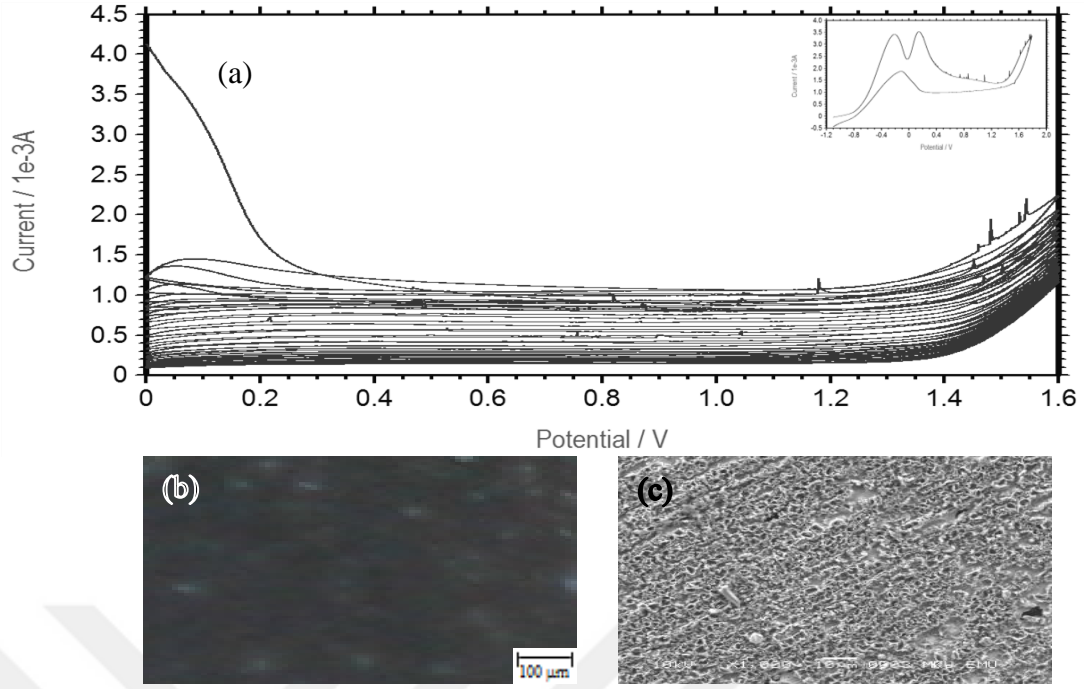
pirolün elektropolimerizasyona olumlu katkı yaptığını göstermektedir. PPy-ko-POA-2 kopolimer filmin rengi siyah-yeşil karışımı olup yapıda anilin türevlerine ait olan emeraldin yapısının varlığını yansıtmaktadır.

Şekil 4.15’de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 0,20 M NaTart ile 0,075 M pirol+o-anisidin çözeltisi içinde oksidasyon/pasivasyon piki çinko ve demirin çözünmesine karşılık gelen iki keskin pik ortaya çıkmıştır. Film gelişim eğrisinden akım değerleri tarama sayısı arttıkça azalmakla birlikte akım değerlerinin daha önceki ortamlara göre yüksek olduğu görülmektedir. Sentezlenen PPy-ko-POA-3 kopolimer film anilinin türevi olan o-anisidinin farklı oksidasyon yapılarını yansıtacak şekilde farklı renklere bürünmüştür. Bilindiği gibi anilin ve türevlerinin protoemeraldin, emeraldin, nigranilin, pernigranilin ve leucoemeraldin gibi farklı potansiyellerde sentez esnasında birbirine dönüşebilen yapılara sahiptir

. Kopolimer filmin farklı renkleri yansıması, bu renklere karşılık gelen o-anisidinin farklı yükseltgenme basamaklı yapısının ZnFe alaşım kaplama yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı



Şekil 4.15. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-POA-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

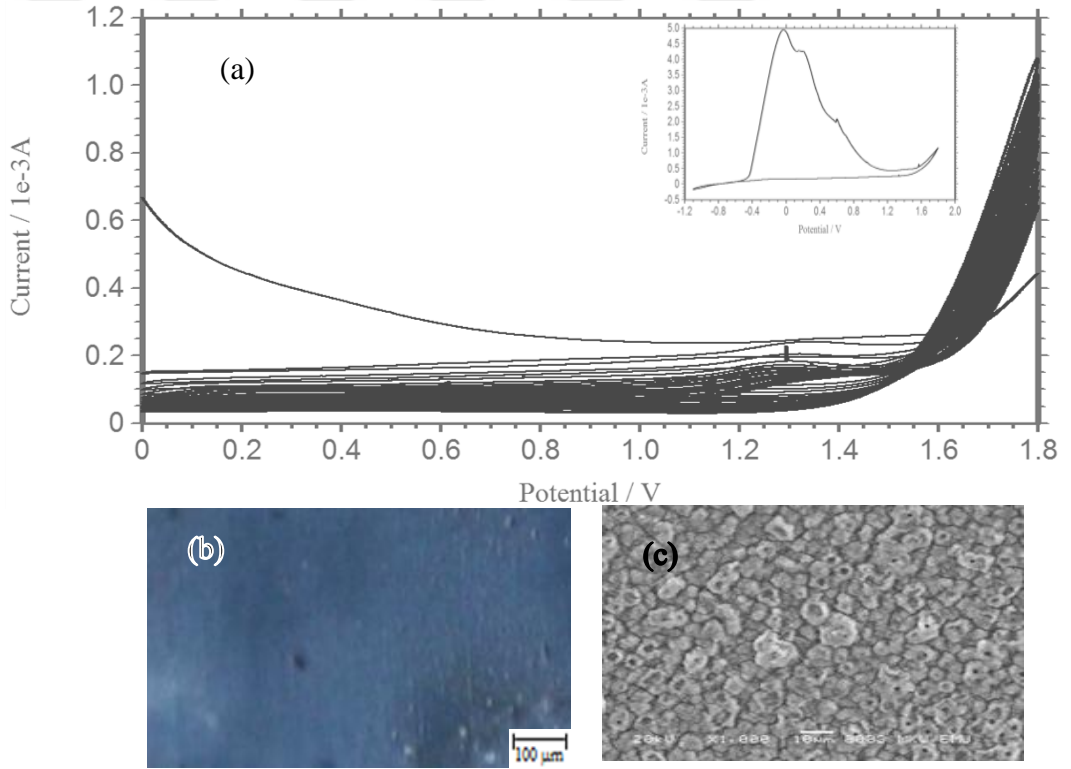
4.1.4.5. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP)

0,20 M NaOX içerisinde 0,075 M o-anisidin+N-metilpirol monomer karışımı içerisinde çinko-demir kaplanmış karbon çelik (MS/ZnFe) elektrot yüzeyine iki farklı potansiyel aralığında kopolimer filmler sentezlenmiştir. Birincisi -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 2 segment, ikinci aşama olarak film gelişimi için ise 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında kopolimer filmler sentezlenmiştir. Film gelişim eğrileri Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'de verilmektedir.

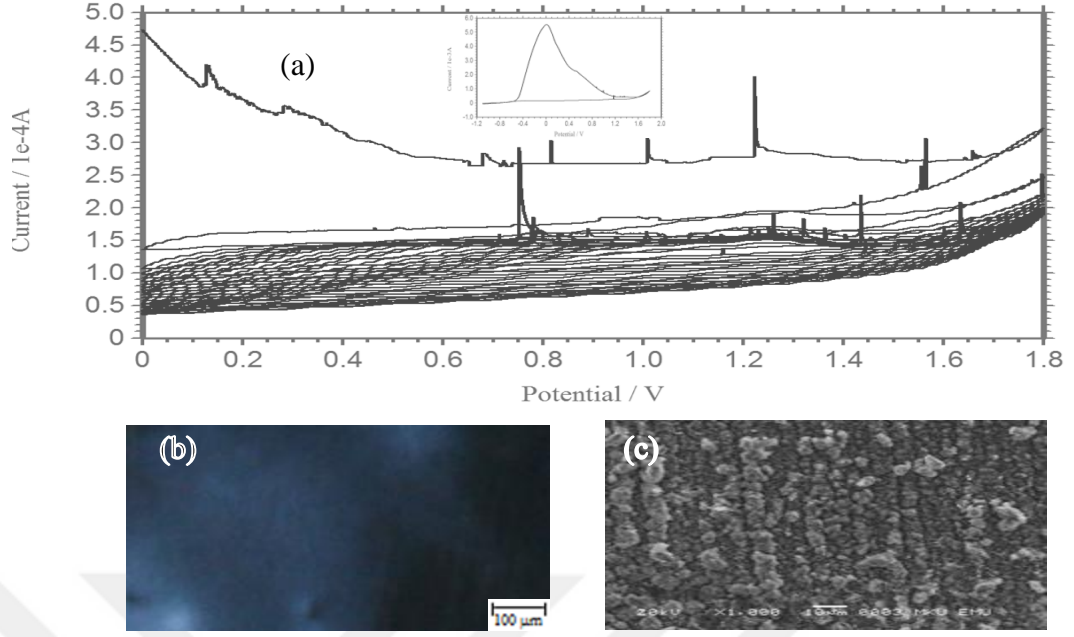
Şekil 4.16'da -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile iki segment, film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, birinci segment esnasında oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmiştir. Bu pik ile akım değişimleri esnasında hem yüzeydeki çinko ve demir hem de bu alaşım kaplamanın gözeneklerinin tabanındaki demir ile oluşan okzalat tabakaları ile elektrodun yüzeyi pasifleşmiştir. Film gelişim eğrisinde 1,30 V dolaylarındaki monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım şiddetinin tarama sayısının artmasına bağlı olarak azalması, ZnFe kaplı elektrot yüzeyinde sentezlenen kopolimer filmin yalıtkan

olduğunu göstermektedir. SEM görüntüsüne bakıldığında POA-ko-PNMP-1 kopolimer filmin tanecik boyutunun, POA-ko-PNMP-2 ve POA-ko-PNMP-3 kopolimer filmlerinden daha büyük ve gözenekli olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.17’de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile iki segment, film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,180 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, yüksek akım artışlı oksidasyon/pasivasyon pikinin şiddeti 1:9 oranlı ortama göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Monomer oksidasyon pik şiddetinde 1:9 ortamında kaplanmış elektrot yüzeyine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. ZnFe alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen POA-ko-PNMP-2 kopolimer filmin, POA-ko-PNMP-1 kopolimer filme göre daha koyu mavi renkli homojen bir yapıda olduğu görülmektedir.

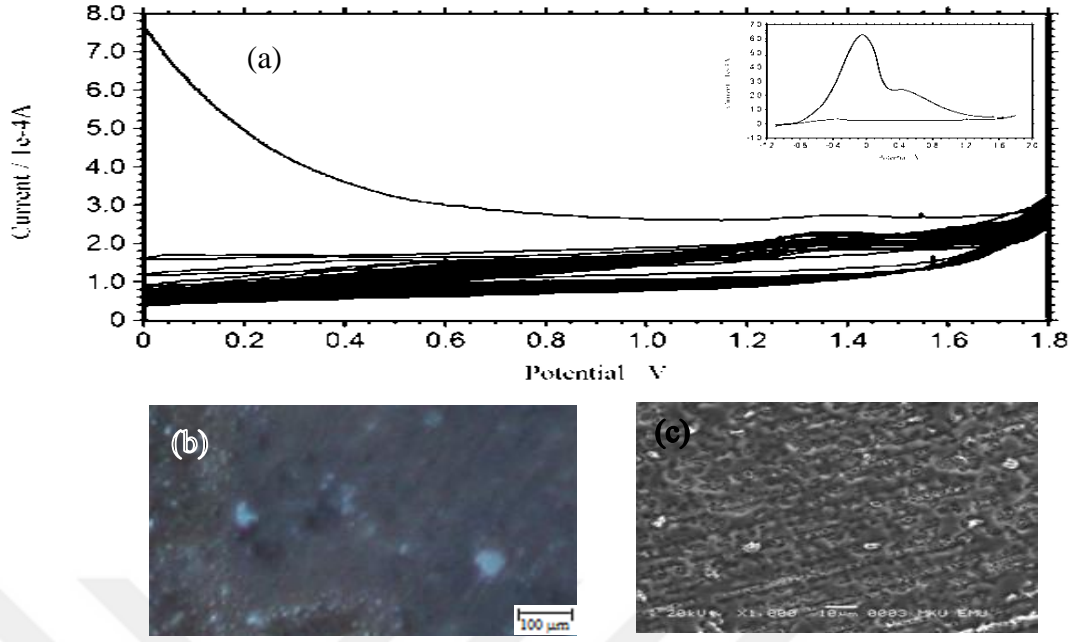


Şekil 4.16. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı



Şekil 4.17. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

Şekil 4.18’de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile iki segment, film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,180 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, yüksek akım artışı oksidasyon/pasivasyon pikinin şiddeti 1:9 ve 5:5 oranlı ortamlara göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Monomer oksidasyon pik şiddetinin ise diğer iki ortama göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. ZnFe alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen POA-ko-PNMP-3 kopolimer film fotoğrafı incelendiğinde koyu gri ve heterojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Ancak SEM görüntüsüne bakıldığı zaman POA-ko-PNMP-1 ve POA-ko-PNMP-2 ortamlarından daha homojen yapıda olduğu ve tanecik boyutu POA-ko-PNMP-1 > POA-ko-PNMP-2 > POA-ko-PNMP-3 olduğu tespit edilmiştir. Bu durum kopolimer çözeltisindeki N-metilpirol oranının artması ile alakalı olduğu düşünülmektedir.



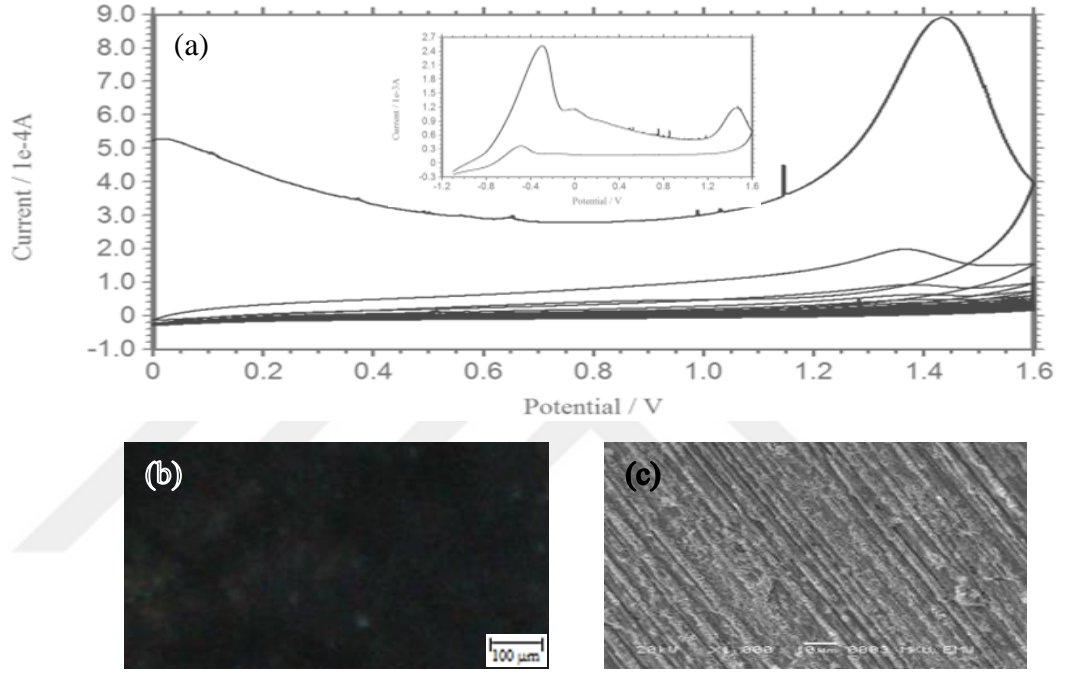
Şekil 4.18. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

4.1.4.6. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 0,075 M o-anisidin+N-metilpirol çözeltisi içinde elde edilen POA-ko-PNMP kopolimer film kaplamaların grafikleri Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21’de verilmektedir. Her üç kopolimer film de iki aşamalı olarak sentezlenmiştir. Şekil 4.19’da -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 2 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında, birinci anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmiştir. Yaklaşık 1,35 V potansiyeldeki pik monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Film gelişim eğrisinde birinci tarama esnasında monomer oksidasyon pik şiddeti oldukça yüksek iken, daha sonraki taramalarda akım değerleri oldukça düşmüştür. Bu durum sentezlenen kopolimer filmin iletkenliğinin düşük olduğunu göstermektedir. ZnFe yüzeyinde kaplanan kopolimer filmin homojen ve koyu renkli kalın bir filmde oluştuğu görülmüştür.

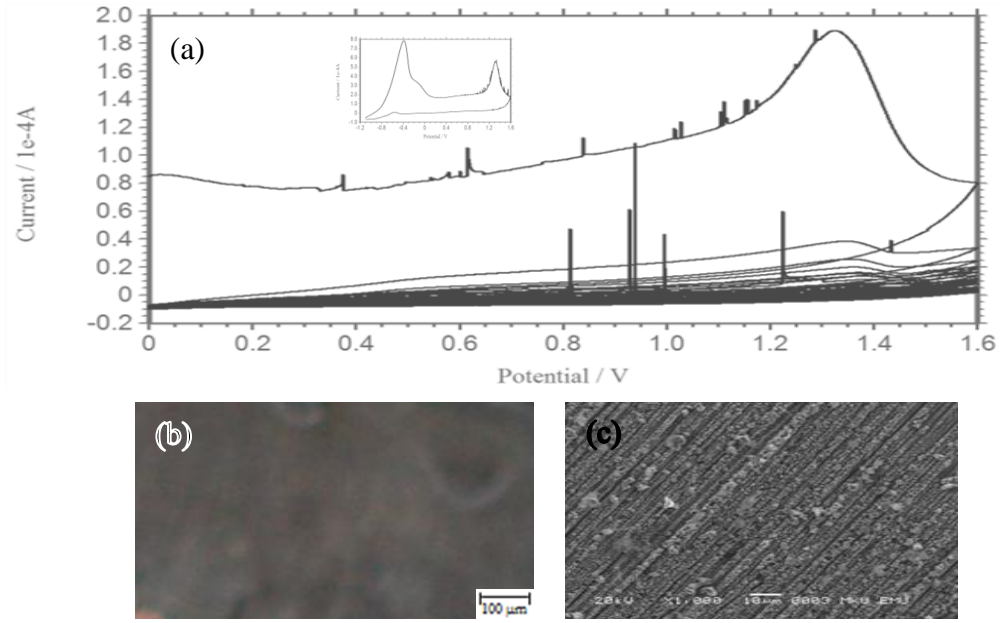
Şekil 4.20’deki POA-ko-PNMP-2 kopolimer filmin, film gelişim eğrisinde birinci tarama esnasında monomer oksidasyona karşılık gelen pikin şiddeti POA-ko-PNMP-

1'inkine göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum NaTart ortamında o-anisidin katkısının artması ZnFe yüzeyinde elektropolimerizasyon hızını düşürmektedir. POA-ko-PNMP-2 kopolimer film renginin farklı bir görünüm alması yüzeyde sentezlenen kopolimer filmin farklı bir yapıda olduğunu göstermektedir. SEM görüntüsüne bakıldığı zaman POA-ko-PNMP-1 benzer tanecik yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.

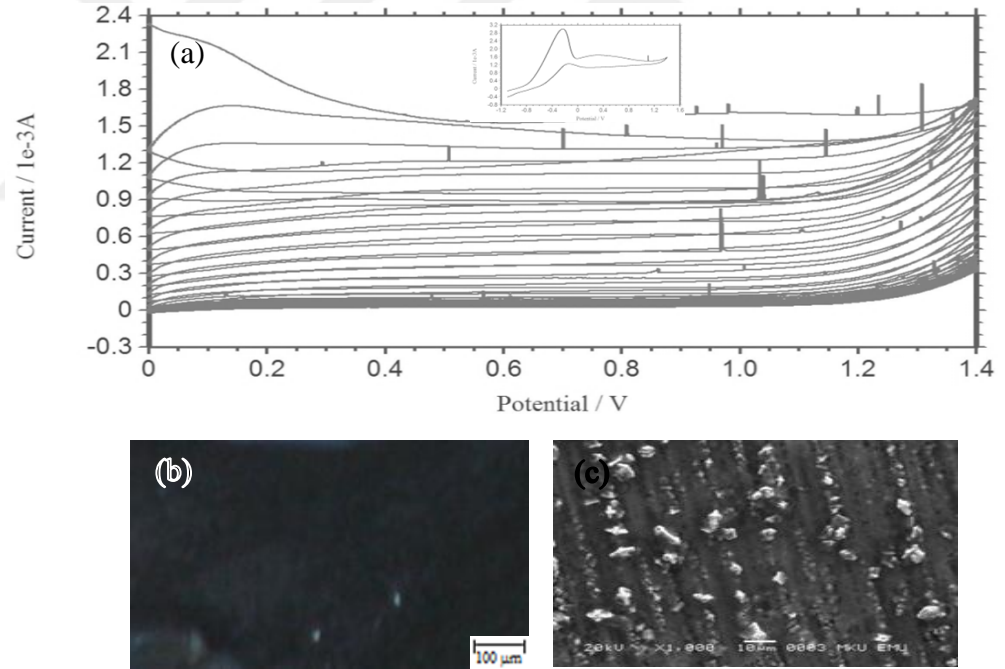


Şekil 4.19. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

Şekil 4.21'deki POA-ko-PNMP-3 kopolimer filmin, film gelişim eğrisinde monomer oksidasyonuna karşılık gelen piklerin akım değerlerinin aynı monomerleri içeren diğer iki ortama göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum fotoğraflara da yansımış olup kopolimer filmin rengi daha da koyulaşmıştır. Ayrıca SEM görüntüsünden POA-ko-PNMP-3 kopolimer filmin, POA-ko-PNMP-1 ve POA-ko-PNMP-2 kopolimer filmlere göre daha büyük taneli ve kalın olduğu düşünülmektedir.



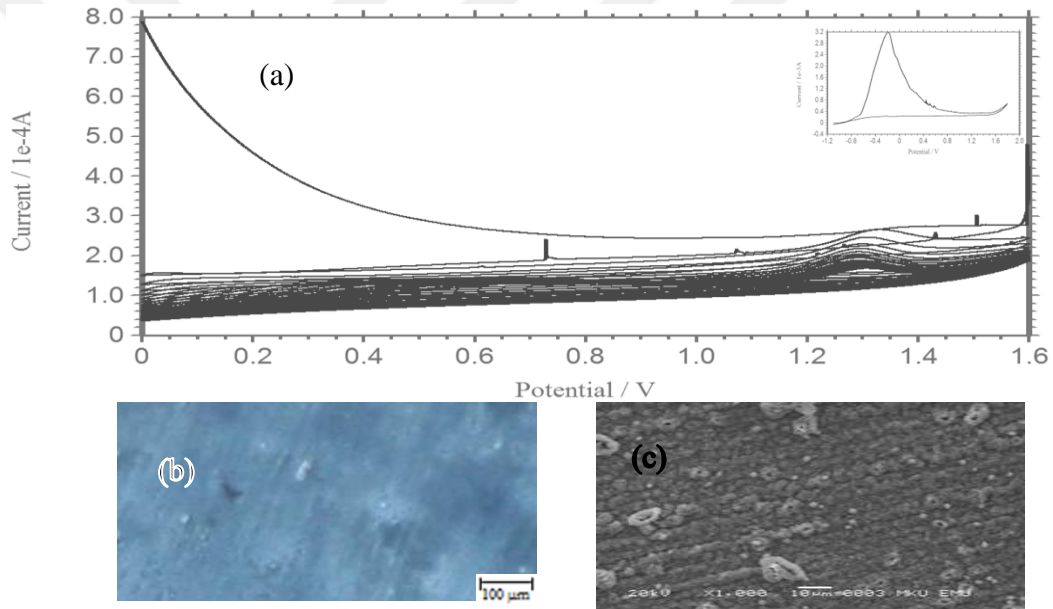
Şekil 4.20. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 46 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı



Şekil 4.21. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

4.1.4.7. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(pirol-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP)

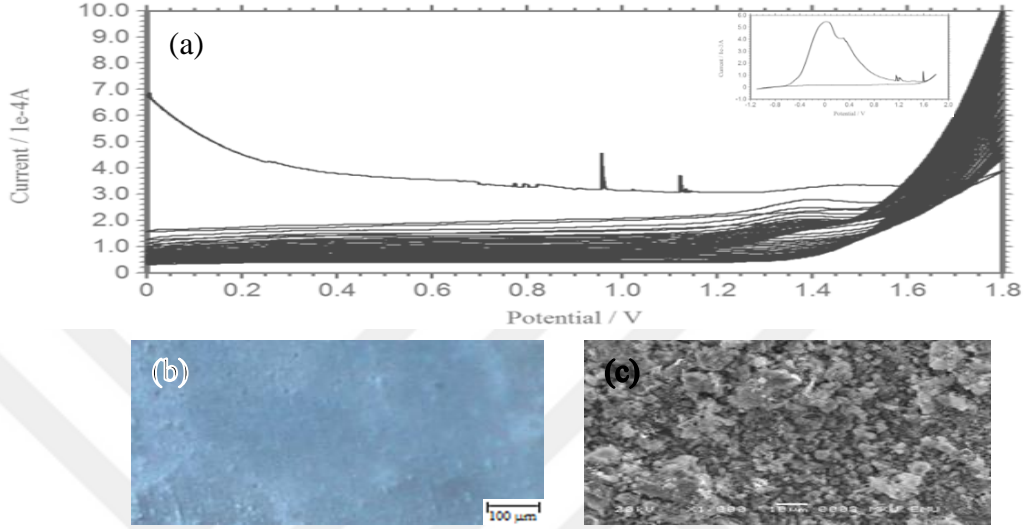
MS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 0,20 M pirol+N-metilpirol çözeltisi içinde elde edilen PPy-ko-PNMP kopolimer film kaplamaların grafikleri Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de verilmektedir. Şekil 4.22'de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile iki segment, film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,180 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammograma bakıldığında gerçekleştirilen PPy-ko-PNMP-1 kopolimer film için elde edilen monomer oksidasyon pik şiddetinin akım değerleri tarama sayısı arttıkça azalmaktadır. Bu durum yüzeyde sentezin gerçekleştiğini ve bu sentezin yalıtkan formda olduğunu göstermektedir Elektropolimerizasyon çözeltisinde sentezlenen kopolimer filmin renginin açık mavi olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüsüne bakıldığında PPy-ko-PNMP-1 kopolimer filmin daha homojen olduğu anlaşılmaktadır.



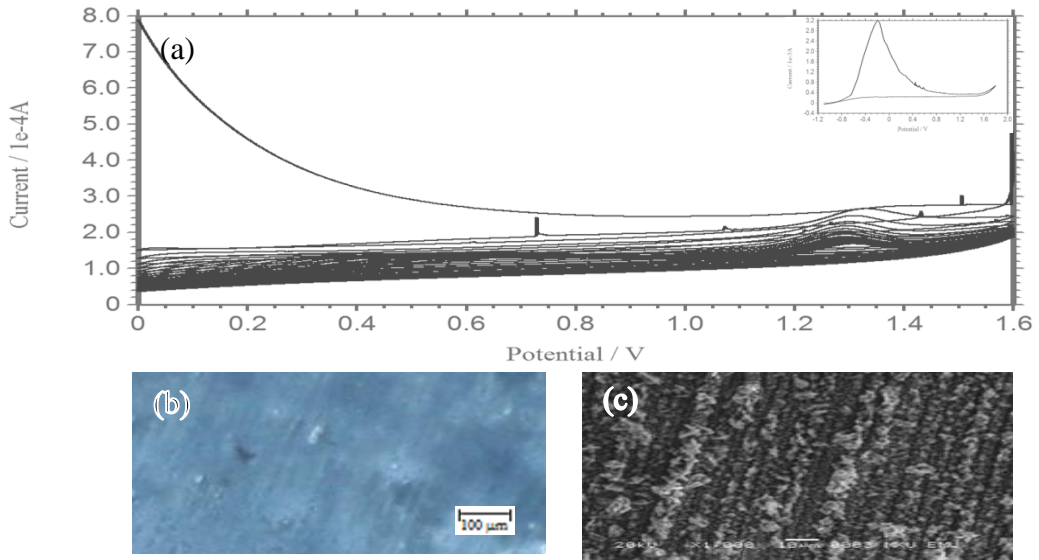
Şekil 4.22. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

Şekil 4.23'de elde edilen dönüşümlü voltammogramlara bakıldığında, birinci segment esnasında yüksek akım artışı oksidasyon/pasivasyon pikine karşılık gelmektedir. Monomer oksidasyon pik şiddetinin PPy-ko-PNMP-1'inkine göre düşmesi elektropolimerizasyon hızına pirolün olumsuz katkıda bulunduğunu göstermektedir. Monomer derişiminde pirol miktarı arttıkça kopolimer filmin rengi açılmaktadır. Sentezlenen PPy-ko-PNMP-2 kopolimer filmin ZnFe kaplama yüzeyini kapattığı ve homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir fakat sem görüntüsüne bakıldığında yüzeyde çok fazla gözenek olduğu görülmektedir.

Şekil 4.24’de elde edilen dönüşümlü voltammogram eğrilerine bakıldığında, monomer oksidasyon piki yine her defasında üst potansiyellerde yüksek akım değerleri ile gözlenmiştir. PPy-ko-PNM-3 kopolimer filmin fotoğrafından yüzeydeki kopolimer filmin mavi renkli homojen ancak SEM görüntüsüne bakıldığında hafif gözenekli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.23. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 piro: N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

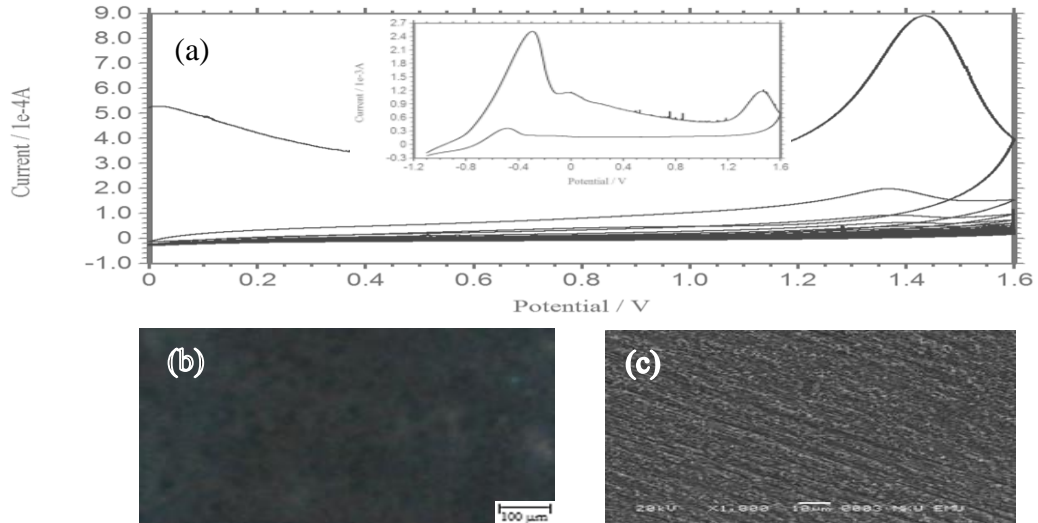


Şekil 4.24. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 piro: N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

4.1.4.8. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pirol-ko-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP)

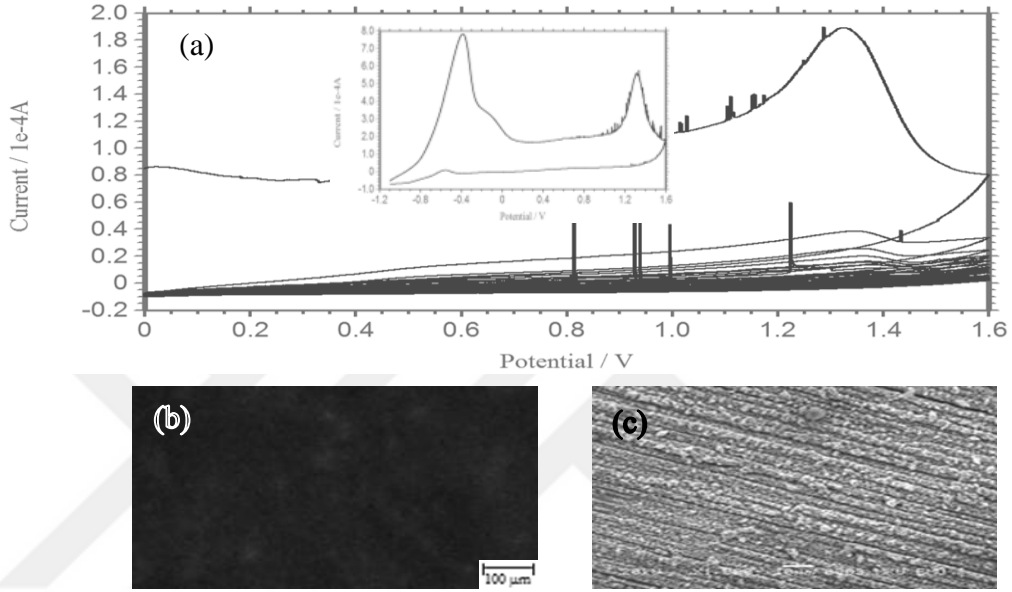
MS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 0,20 M pirol+N-metilpirol çözeltisi içinde elde edilen PPy-ko-PNMP kopolimer film kaplamaların grafikleri Şekil 4.25, 26 ve 27’de verilmektedir. Şekil 4.25’de iki aşamada gerçekleştirilen PPy-ko-PNMP-1 kopolimer film 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilmiştir. Monomer oksidasyon piki birinci tarama esnasında yaklaşık 1,37 V potansiyellerde gözlenmiştir. Bu pikin şiddetinin tarama sayısı arttıkça tekrarlayarak azaldığı görülmüştür. PPy-ko-PNMP-1 kopolimer film mavi-yeşil karışımı renkli olup, sem görüntüsünden homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.26’da -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 0,20 M NaTart ile 0,20 M pirol+N-metilpirol çözeltisi içinde geniş bir potansiyel aralığında oksidasyon/pasivasyon akım artışı gözlenmiştir. Film gelişim eğrisinden akım değerleri tarama sayısı arttıkça, şiddeti azalan pikler olarak görülmektedir. Sentezlenen PPy-ko-PNMP-2 kopolimer filmin homojen olduğu gözlenmiştir. Bu davranış monomer olarak ortama eklenen pirolün elektropolimerizasyona olumlu katkı yaptığını göstermektedir. PPy-ko-PNMP-2 kopolimer filmin renginin, PPy-ko-PNMP-1’e göre daha koyu renkli olduğu görülmüştür. SEM görüntüsüne bakıldığında ise PPy-ko-PNMP-1, PPy-ko-PNMP-2 kopolimer filminden daha gözeneksiz daha homojen olduğu anlaşılmaktadır.

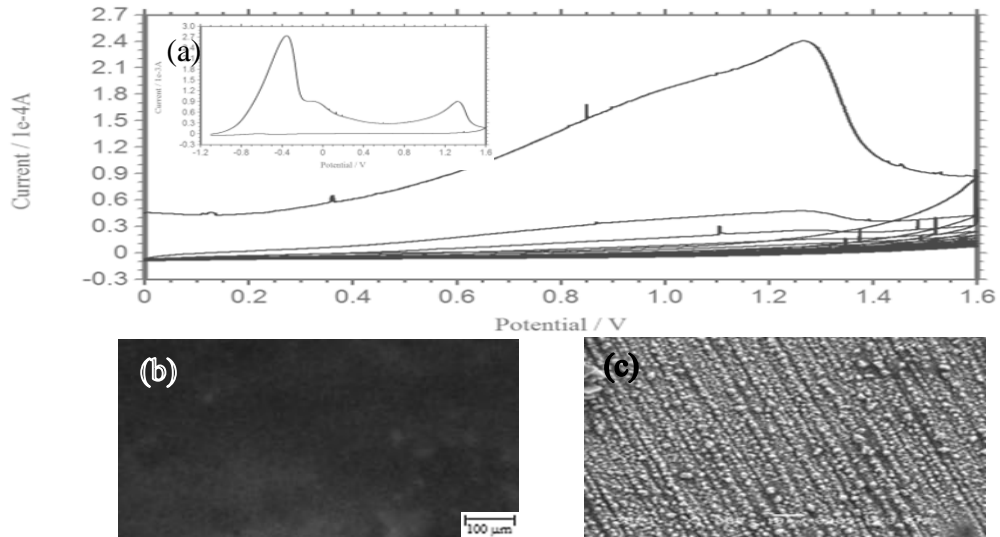


Şekil 4.25. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-1 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

Şekil 4.27’de -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında oksidasyon/pasivasyon pik şiddeti 1:9 ortamınki ile aynı, 5:5 ortamınkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Film gelişim eğrisinden akım değerleri tarama sayısı arttıkça azalmakla birlikte akım değerlerinin daha önceki ortamlara göre yüksek olduğu görülmektedir. PPy-ko-PNMP-3 kopolimer filmin farklı renkleri yansıtması, bu renklere karşılık gelen pirol ve N-metilpirolün farklı yükseltgenme basamaklı yapısının ZnFe alaşım kaplama yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.26. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-2 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı



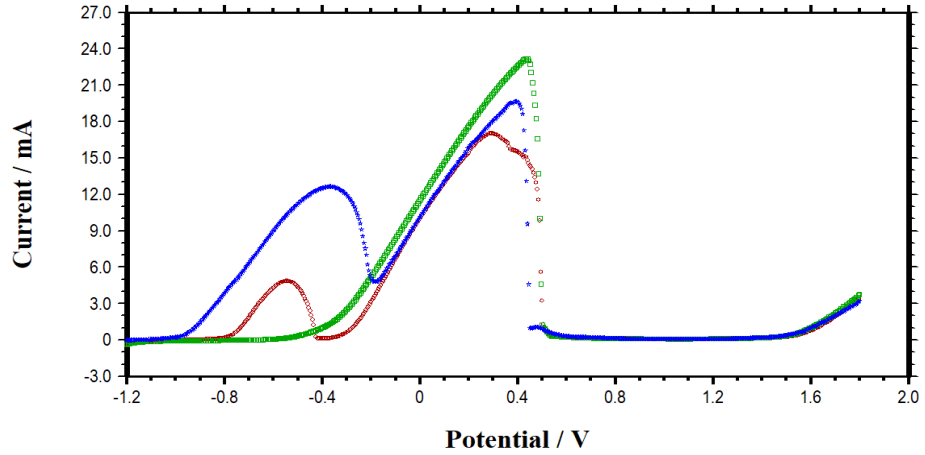
Şekil 4.27. MS/ZnFe elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-ko-PNMP-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM fotoğrafı

4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları

Yüzeyi kopolimer film kaplı ve kaplamasız MS, MS/Zn ve, MS/ZnFe elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrolit çözeltide EDTA, çözünen metal iyonları ile kompleks oluşturarak elektrot yüzeyinde gerekli pasivasyonu sağlaması amacıyla kullanılmıştır. Bu eğriler ile hem polimer film kaplı elektrotların yüzeyindeki alaşım tabakaların varlığını ispatlamak hem de sentezlenen kopolimer filmlerin kısmi olan bariyer özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

4.2.1. MS, MS/Zn ve MS/ZnFe Elektrotların LSV Bulguları

MS, MS/Zn ve MS/ZnFe elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.28'de verilmiştir. MS elektrot için -0,50 V'a kadar olan katodik bölgede herhangi bir akım değişimi gözlenmemiştir. MS/Zn elektrot için -0,95 V ile -0,20 V arasında pik gözlenmiştir. MS/ZnFe için ise -0.8 V ile -0.40 V arasında bir pik gözlenmiştir. Katodik bölgedeki bu akım artışı yüzeydeki çinkonun çözünmesi, akım azalması ise elektrot yüzeyinde oluşan çinko iyonları ile EDTA'nın kompleks oluşturmasına işaret etmektedir. Şekil 4.28'de bütün elektrotlar için görülen birinci pik, metal ve metal alaşım tabakalarının var olduğunu göstermektedir. Demirin çözünmesine karşılık gelen -0.40 V ile 0.50 V arasında ikinci piklerin farklı akım değerlerine sahip olması elektrot yüzeylerinin farklı olduğunu yansıtmaktadır. Bu ikinci anodik pik için elde edilen akım değerlerinin MS elektrotta en yüksek yoğunlukta olduğu görülmüştür. Bu davranış, metal ve metal alaşım kaplama tabakalarının MS elektrodun yüzeyinde bariyer etki yaratarak MS elektrodun çözünmesini önlediğini göstermektedir. Temel MS metalin çözünmesiyle alakalı olan ikinci anodik bölgedeki pik şiddetinin MS/ZnFe elektrot için en düşük akım değerlerine sahip olması ZnFe alaşım kaplamanın Zn kaplamaya göre daha etkin olduğunu göstermektedir.



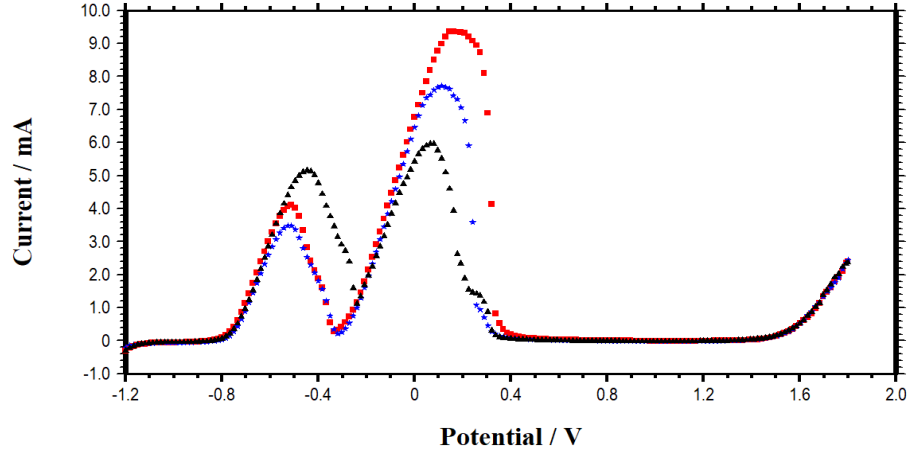
Şekil 4.28. MS (■), MS/Zn (■) ve MS/ZnFe (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.2. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnFe Elektrotların LSV Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-ko-N-metilpirol), poli(pirol-ko-o-anisidin), poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol) ve poli(pirol-ko-N-metilpirol) kopolimer film kaplı MS/ZnFe elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir.

4.2.2.1. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

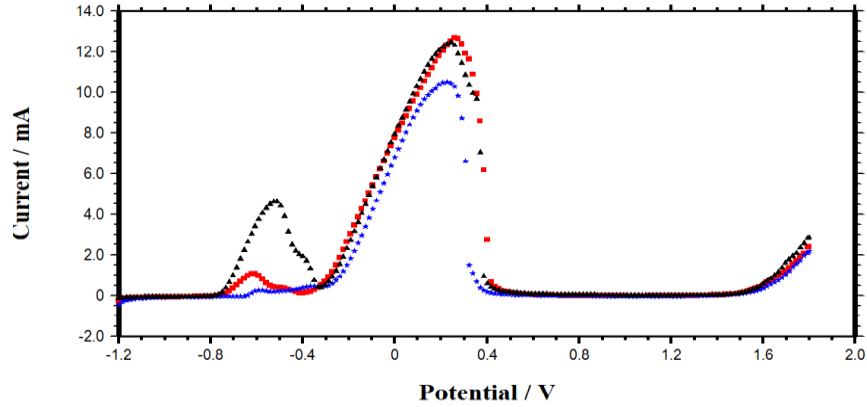
MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnF/OX/PANI-ko-PNMP-3 kaplı elektrotların doğrusal taramalı ölçümleri Şekil 4.29'da verilmiştir. Katodik bölgedeki pikler alaşım kaplamayı oluşturan Zn ve Fe metallerinin çözünmesine, sonraki potansiyellerdeki pik ise demir metalinin oksidasyonuna karşılık gelmektedir. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP elektrotların hepsi için düşük potansiyellerde iki farklı potansiyelde akım artışı gözlenmiştir. Temel metalin çözünmesine karşılık gelen yaklaşık 0,20 V potansiyeldeki akım değerleri MS/ZnFeOX/PANI-ko-PNMP-3 elektrot için en düşük olması etkin bir bariyer özelliği sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.29. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.2.2.2. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

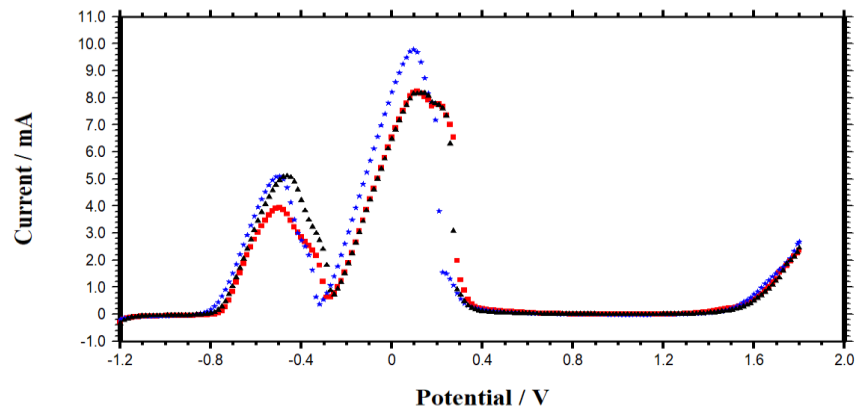
Şekil 4.30'da MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların doğrusal taramalı ölçümlerinde katodik potansiyelde her üç elektrot için pikler alایشım kaplamanın olduğunu gösterirken, MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 elektrodun hem birinci ve hem de ikinci piki en düşük akım değerine sahip olduğu görülmüştür. PANI-ko-PNMP polimer kaplamanın okzalit ve tartarat ortamı karşılaştırıldığında tartarat ortamı göreceli olarak daha düşük akım değerine ve daha etkili bir bariyer özelliğe sahip olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.30. MS/ZnFeTart/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.2.2.3. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

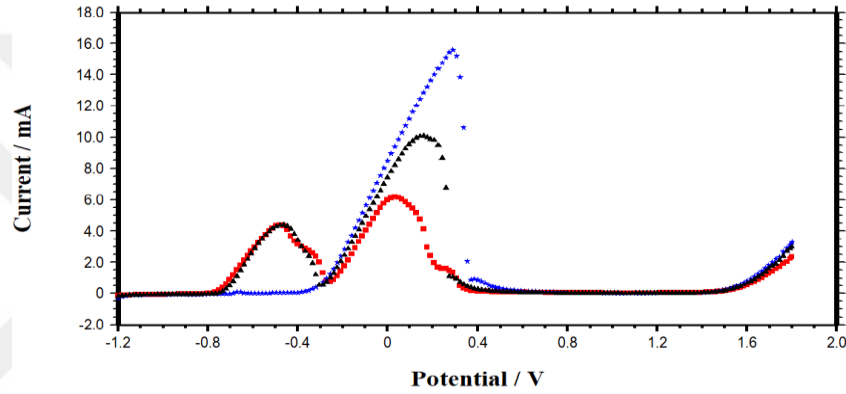
Şekil 4.31’de MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 elektrotların doğrusal taramalı ölçümlerinde katodik bölgedeki potansiyelde her üç elektrot için akım artışının varlığı kopolimer film altında alaşım kaplamanın olduğunu göstermektedir. Daha sonraki potansiyel de ise MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 elektrotlar için akım değerlerinin düşük olması yüzeylerinde temel metalin çözünmesini engeleyen tabakaların olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.31. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.2.2.4. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

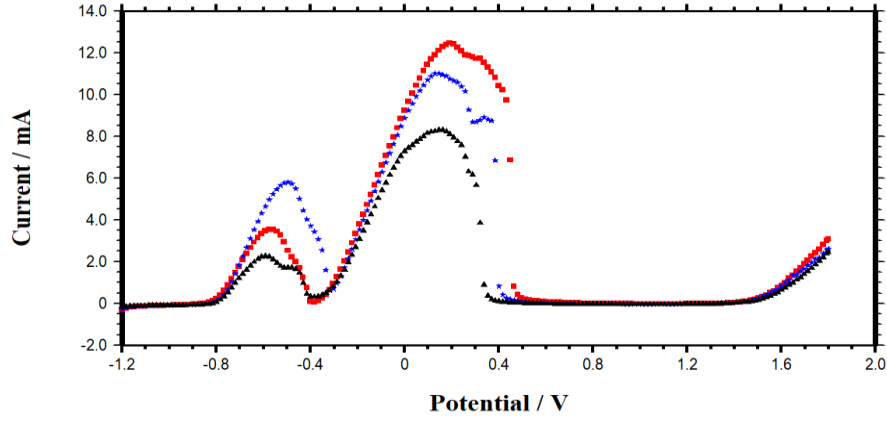
Şekil 4.32’de MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrotların doğrusal taramalı ölçümlerinde katodik bölgedeki potansiyelde MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 elektrot için akım artışının çok az olması kopolimer film sentezi esnasında alaşım kaplamanın büyük çoğunluğunun çözündüğünü göstermektedir. Daha sonraki potansiyel de ise MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 elektrodun akım değerlerinin oldukça düşük olması elektrot yüzeyinin oldukça pasif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.2.2.5. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

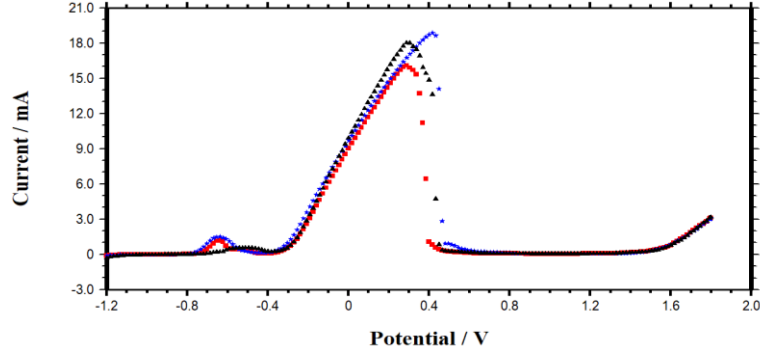
Şekil 4.33’de MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotların hepsi için katodik bölgede akım artışı gözlenmiştir. Bu durum yüzeyde alaşım kaplamanın varlığını göstermektedir. Anodik bölgeye bakıldığında MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrot için en düşük olması etkin bir bariyer özellik sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.33. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.2.2.6. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

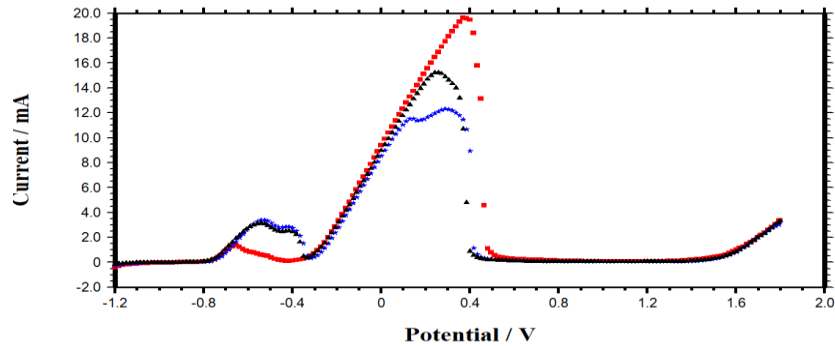
Şekil 4.34’de MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrotların doğrusal taramalı ölçümleri gösterilmektedir. Her üç elektrot için katodik potansiyelde piklerin akım değerleri okzalot ortamına göre daha düşük olduğu görülmüş ve bu durum tartarat ortamındaki sentez sırasında yüzeydeki alaşım kaplamanın çoğu miktarının çözündüğünü göstermektedir. Anodik bölgedeki pik incelendiğinde en etkili bariyerin en düşük akıma sahip MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 elektrot tarafından sergilendiği görülmüştür. Her iki ortamda da sentezlenen POA-ko-PNMP kopolimer filmlerin, okzalot ortamının tartarat ortamına göre daha düşük akım sergilediği için ZnFe alaşım kaplama yüzeyinde daha etkili bir bariyer olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.34. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.2.2.7. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

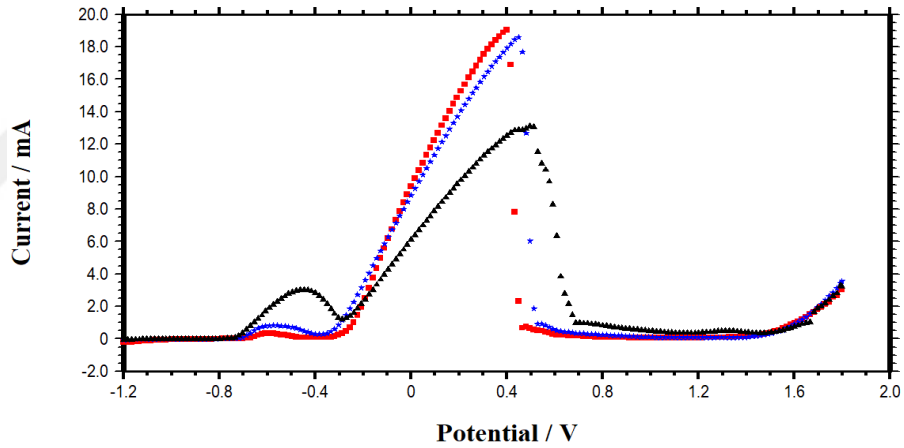
Şekil 4.35’de MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların doğrusal taramalı ölçümleri gösterilmektedir. Katodik bölgedeki potansiyelde her üç elektrot için akım artışının varlığı kopolimer film altında alaşım kaplamanın olduğunu göstermektedir. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 elektrotlarının bu bölgede benzer akım değerine sahip olduğu görülmektedir. Daha sonraki potansiyelde ise MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 elektrot için akım değerlerinin düşük olması yüzeyinde temel metalin çözünmesini engelleyen tabakaların olduğunu göstermektedir. Bu üç elektrot arasında en düşük yüzey bariyerini anodik bölgede en yüksek akım değerine sahip olan MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 elektrot sergilemiştir.



Şekil 4.35. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.2.2.8. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP Elektrotların Doğrusal Taramalı Ölçümleri

Şekil 4.36’de MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların doğrusal taramalı ölçümleri gösterilmektedir. Katodik bölgedeki potansiyelde MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 elektrotları için akım artışının MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrota göre çok az olması kopolimer film sentezi esnasında alaşım kaplamanın büyük çoğunluğunun çözüldüğünü göstermektedir. Daha sonraki potansiyelde ise MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrot için akım değerlerinin oldukça düşük olması, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 elektrot yüzeyine göre MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrot yüzeyinin oldukça pasif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.36. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ + 0,05 M EDTA çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen doğrusal taramalı ölçümleri

4.3. Korozyon Testleri

MS, MS/ZnFe ve yüzeyine kopolimer film kaplı MS/ZnFe elektrotların korozyon performansları; EIS ölçümleri, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli (E_{ocp})-zaman eğrileriyle belirlenmiştir.

4.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

MS, MS/ZnFe ve yüzeyine kopolimer film kaplı MS/ZnFe elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2, 48, 96 ve 168 saat sonra 10^5 - 10^{-3} frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak açık devre potansiyellerinde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve bu eğriler incelenerek kaplamaların korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.1.1. MS ve MS/ZnFe Elektrotların EIS Bulguları

MS ve MS/ZnFe elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.37'te, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu eğrilerde MS elektrot için 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kısmi tek yarım daire metalin anodik çözünmesine karşılık gelen yük transfer direnci (R_{ct}) olup polarizasyon direncine (R_p) eşittir. MS/Zn ve MS/ZnFe elektrotlar için elde edilen kısmi yarım dairelerden yüksek frekans bölgesinde görüleni yük transfer direncini (R_{ct}), düşük frekans bölgesinde görüleni ise oksit tabaka (R_o) ve metal veya metal alaşım kaplama direnci (R_M) toplamını oluşturan toplam film direnci (R_f) ($R_f = R_o + R_M$) göstermektedir. Bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncine eşittir ($R_p = R_{ct} + R_f$). Ayrıca yüksek frekans bölgesindeki R_{ct} 'ye karşılık gelen yarım daire elektrot yüzeyindeki her türlü tabakanın davranışı hakkında bilgi vermektedir. Yani iyonların temel metal yüzeyine difüzyonunda bir engelle karşılaşması durumunda iyonlar yüzeydeki tabakada birikecektir. Bu durumda metal/kaplama arayüzeyinde yüksüz bir bölgenin oluşumunun gerçekleşmesi sonucu yük transfer direnci olarak bilinen kapasitif yarım daire ortaya çıkacaktır. MS/Zn elektrot için 48, 96 ve 168 saat sonunda, MS/ZnFe elektrot için sadece 96 saat sonunda elde edilen eğrilerde tek yarım daire gözlenmiştir. Deneysel impedans verileri Zview Software programı kullanılarak çizelgelerdeki R_p , R_{ct} ve R_f değerleri elde edilmiştir. Eşitlik (4.1)'de görülen korozyon akım yoğunluğu yani korozyon hızı (i_{kor}), Stearn-Geary denklemi kullanılarak polarizasyon direnci değerlerinden hesaplanmıştır. B'nin değeri kaplanmamış elektrot için 0.026 V, kaplanmış elektrot için ise 0.052 V olarak alınmıştır. Nyquist diyagramlarında yarım dairenin çapına eşit olan polarizasyon direncinin (R_p) sayısal olarak büyüklüğü

korozyon hızının küçük olduğu anlamını taşımaktadır (Çatal, 2007).

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (4.1)$$

Kaplamaların etkinliği (E) eşitlik 4.2'ye göre hesaplanmıştır (Özyılmaz ve ark., 2006).

$$\%E = \left(\frac{R_p - R'}{R_p} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Kaplamaların porozite (P) değerleri ise eşitlik 4.3'e göre hesaplanmıştır (Patil ve ark., 2004; Özyılmaz ve ark., 2005; Chaudhari ve ark., 2009).

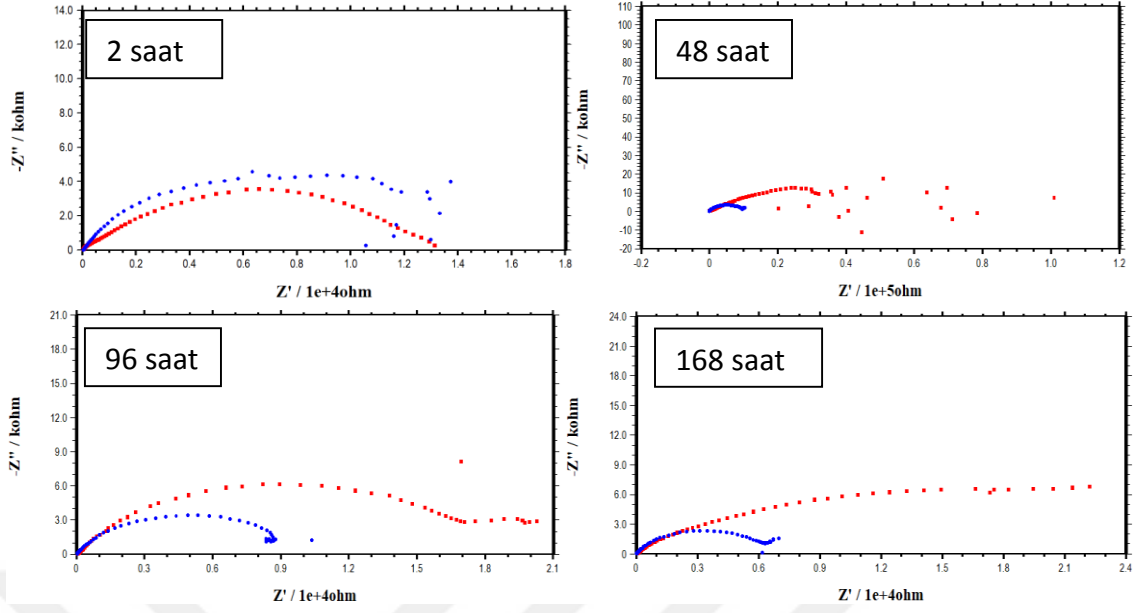
$$\%R = \left(\frac{R'}{R_p} \right) \times 10^{-|\Delta E_{kor}|/\beta_a} \quad (4.3)$$

P toplam gözenek değerini, ΔE_{kor} korozyon potansiyel farkını, β_a çıplak karbon çeliğin anodik tafel eğimini, R_p kaplamalı, R_p' ise kaplamasız elektrotların polarizasyon dirençlerini göstermektedir. ($\beta_a = 170$ mV/decade)

Çizelge 4.1'de görülen değerlere bakıldığında 2 saatlik daldırma süresi sonunda MS/ZnFe elektrotların polarizasyon dirençlerinin MS elektroda göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum MS elektrot yüzeyinde kaplanan ZnFe metal alaşım kaplamasının bariyer etkisini göstermektedir. MS/ZnFe elektrodun R_p değerlerinin MS elektroda göre bütün ölçüm zamanlarında büyük olması ZnFe alaşım kaplamasının çıplak metalin korozyonuna karşı iyi bir bariyer özellik taşıdığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. MS ve MS/ZnFe elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
MS	2	-0,585	7504	-	-	69,30	-	-
	48	-0,669	9997	-	-	52,02	-	-
	96	-0,665	9413	-	-	55,24	-	-
	168	-0,655	6776	-	-	76,74	-	-
MS/ZnFe	2	-0,832	11879	562	11317	4,38	36,83	2,23
	48	-0,776	54699	419	54280	0,95	81,72	4,29
	96	-0,641	19892	-	-	2,61	52,68	34,19
	168	-0,634	29230	1865	27365	1,78	76,82	17,44



Şekil 4.37. MS (▲) ve MS/ZnFe (■) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.3.1.2. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnFe Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-ko-N-metilpirol), poli(o-anisidin-ko-pirol), poli(o-anisidin-ko-N-metilpirol) ve poli(pirol-ko-N-metilpirol) kopolimer film kaplı MS/ZnFe elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra 10^5 - 10^{-3} frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak Nyquist eğrileri elde edilerek korozyon performansları belirlenmiştir.

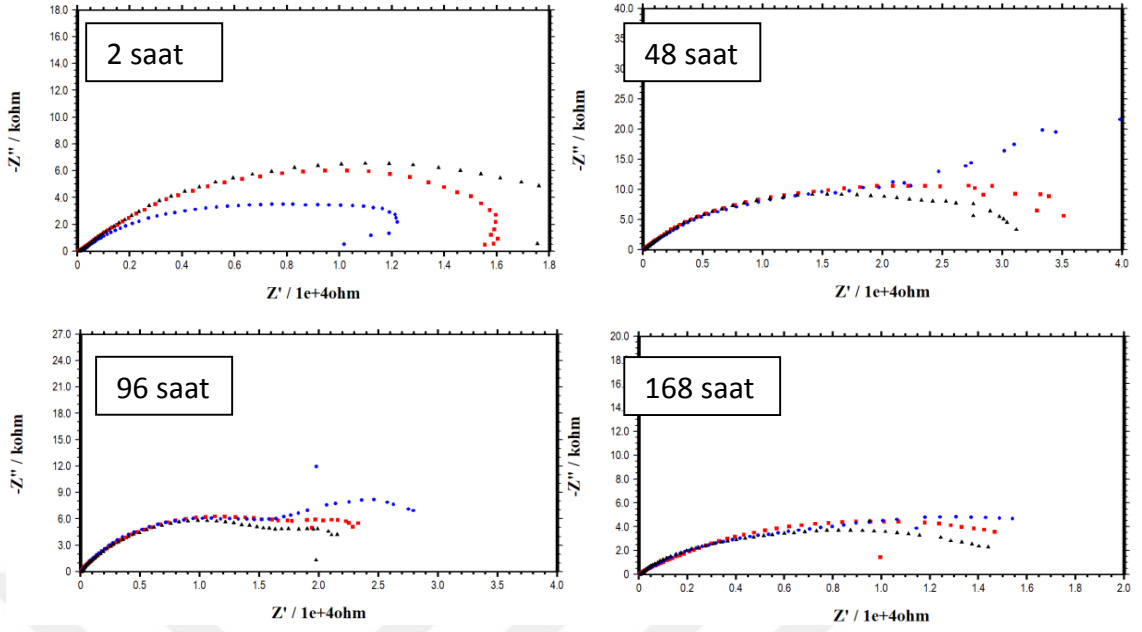
4.3.1.2.1. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaOX ortamında PANI-ko-PNMP kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.38'de, bu eğrilerden elde edilen verileri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir. 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinde bütün elektrotlar için birer lup gözlenmiştir. 2 saatlik ölçüm sonucunda verileri incelendiğinde en yüksek R_p ve % E değerine ve en düşük i_{kor} ve %

P değerine sahip olan MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 elektrot olduğu anlaşılmaktadır. Her üç elektrodun da R_p değerinde zamanla oksit tabakaların oluşmasına paralel olarak 48 saat sonunda artma, 96 saat sonra ise azalma gözlemlenmiştir. 168 saat sonunda her üç elektrodun da R_p değerinde düşme devam etmektedir. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 elektrotlarında benzer R_p değeri görülürken, MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 elektrotu en düşük R_p değerine sahip ve % E, i_{kor} ve % P değerleri bu durumu desteklemektedir.

Çizelge 4.2. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	$E_{ocp}(V)$	$R_p(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$i_{kor}(\mu A/cm^2)$	%E	%P
MS/ZnFe/OX/ PANI-ko-PNMP-1	2	-0,842	16676	-	-	3,12	55	1,3
	48	-0,570	41990	-	-	1,24	76.2	3,17
	96	-0,621	22480	-	-	2,31	58.1	7,35
	168	-0,631	19400	-	-	2,68	65	25,3
MS/ZnFe/OX/ PANI-ko-PNMP-2	2	-0,836	11835	-	-	4,39	36.5	2,1
	48	-0,615	39685	-	-	1,31	74.8	12,7
	96	-0,629	20599	-	-	2,52	54.3	28,2
	168	-0,622	20216	-	-	2,57	66.4	21,7
MS/ZnFe/OX/ PANI-ko-PNMP-3	2	-0,842	20284	-	-	2,56	63.0	1,15
	48	-0,599	31263	-	-	1,66	68.0	12,4
	96	-0,631	21078	-	-	2,47	55.3	28,4
	168	-0,631	15646	-	-	3,32	56.7	31,1



Şekil 4.38. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.

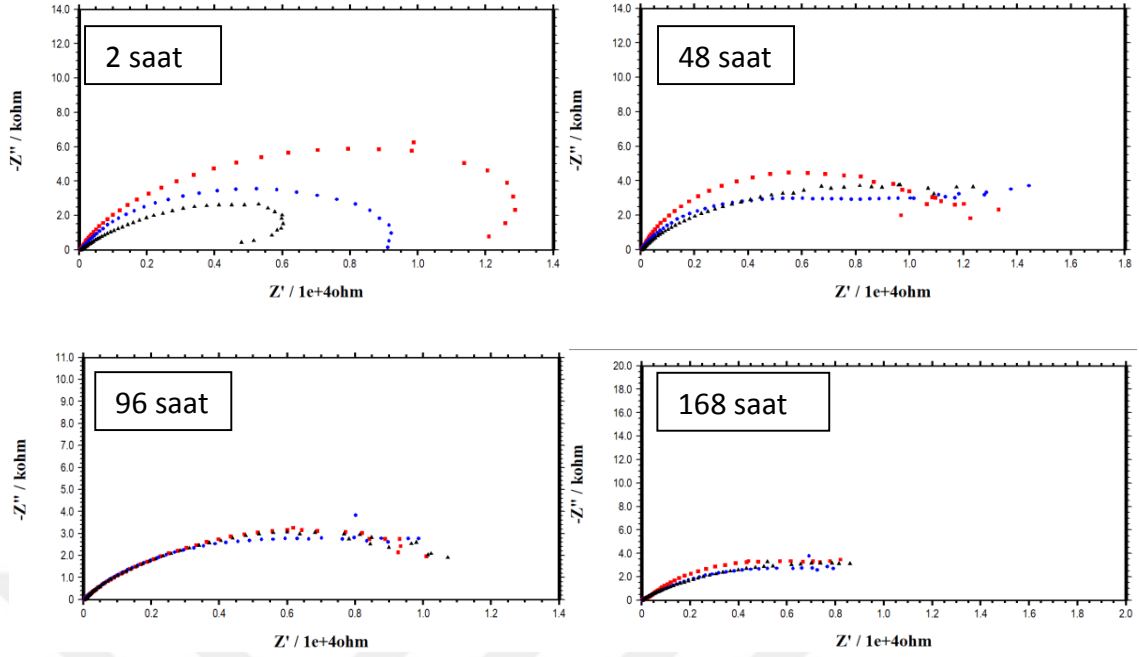
4.3.1.2.2. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaTart ortamında PANI-ko-PNMP kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.39'de, bu eğrilerden elde edilen verileri ise Çizelge 4.3'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında 2 saatin sonunda MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrodu en düşük polarizasyon direnci göstermiş olup elektrot yüzeyinin hala kararsız olduğu düşünülmektedir. En yüksek direnci MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1 elektrodu göstermiştir. 168 saat sonunda MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1 elektrodu yüksek frekans bölgesinde ve düşük frekans bölgesinde birer yarım daire gözükmemektedir. Yüksek frekans bölgesindeki birinci yarım daire R_{ct} , düşük frekans bölgesindeki yarım daire ise R_f göstermektedir. Bilindiği gibi yüksek frekans bölgesindeki R_{ct} 'ye karşılık gelen yarım daire elektrot yüzeyindeki her türlü tabakanın davranışı hakkında bilgi vermektedir. Yani iyonlar temel metal yüzeyine difüzyonunda bir engelle karşılaşması durumunda yüzeydeki

tabakada birikecektir. Bu durumda metal/kaplama arayüzeyinde yüksüz bir bölgenin oluşumunun gerçekleşmesi sonucu yük transfer direnci olarak bilinen kapasitif yarım daire ortaya çıkacaktır. Okzalatlı ortamda sentezlenen aynı kopolimere göre korozyon performansını belirleyen parametrelerin çok daha iyi olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.3'ün karşılaştırılması). Bu durum sentez ortamının sentezlenen kopolimer filmin yapısına etkisini çok bariz şekilde göstermektedir.

Çizelge 4.3. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
MS/ZnFe/Tart/ PANI-ko-PNMP-1	2	-0,602	13689	-	-	3,79	45,1	43,7
	48	-0,622	12831	-	-	4,05	22,0	41,3
	96	-0,643	12427	-	-	4,18	24,2	55,2
	168	-0,648	11899	1442	10457	4,37	43,0	51,8
MS/ZnFe/Tart/ PANI-ko-PNMP-2	2	-0,840	9596	-	-	5,42	21,8	2,50
	48	-0,666	9923	-	-	5,24	-	96,3
	96	-0,640	11194	-	-	4,64	15,9	81,7
	168	-0,648	12476	-	-	4,17	45,6	42,3
MS/ZnFe/Tart/ PANI-ko-PNMP-3	2	-0,828	4600	-	-	1,13	-	6,03
	48	-0,654	14055	-	-	3,70	28,8	57,9
	96	-0,645	12758	-	-	4,08	26,2	56,5
	168	-0,633	14570	-	-	3,57	53,5	34,9



Şekil 4.39. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

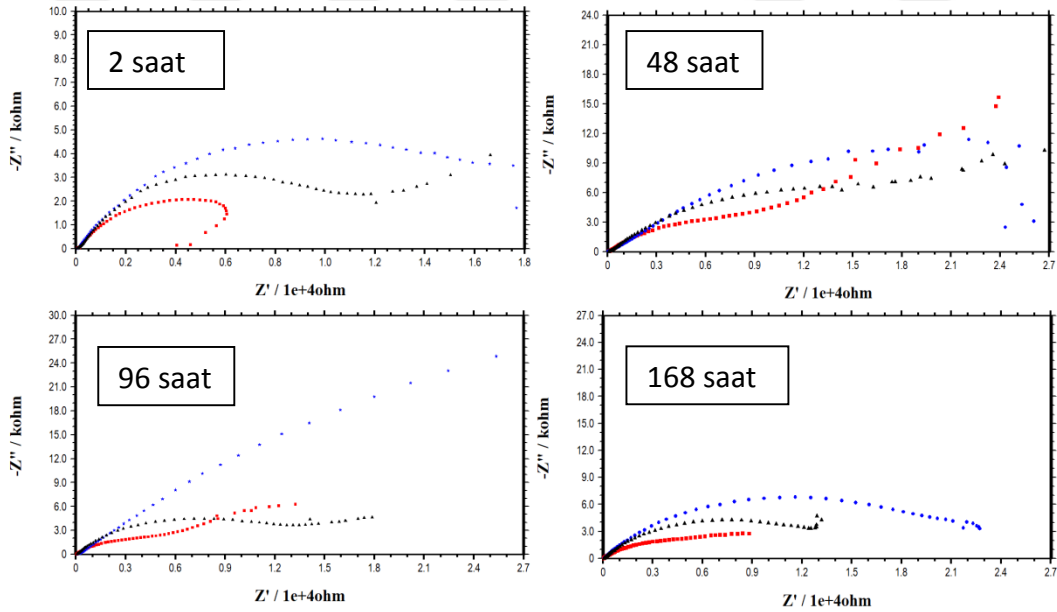
4.3.1.2.3. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaOX ortamında PPy-ko-POA kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.39'da, bu eğrilerden elde edilen verileri ise Çizelge 4.4'de verilmiştir. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1 elektrodun 2 saatlik ölçüm sonucu diğer elektrotlarla ve hatta MS elektrot karşılaştırıldığında çok düşük R_p değeri yüzeyin kaplama sonrasında kararsız olduğunu göstermektedir. MS /ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 elektrotun 48 saat sonra E_{ocp} değeri (-0,728) hala katodik bölgede olduğu görülmüş ve bu durum yüzeyde sentezlenen kopolimerin yüzeyde etkin bir şekilde alttaki metali koruduğu görülmektedir. Her üç elektrotun bütün değerleri karşılaştırıldığında MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 elektrotun en yüksek R_p ve % E değerlerine ve en düşük i_{kor} ve % P sahip olduğu görülmektedir. Bu durum ile monomer oranlarının kopolimer yapısına etkisinin ne kadar önemli olduğunu anlaşılmaktadır.

(Yalçinkaya ve ark., 2008).

Çizelge 4.4. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
MS/ZnFe/OX/ PPy-ko-POA-1	2	-0,808	3500	-	-	14,85	-	10,5
	48	-0,636	14874	-	-	3,50	32,8	42,8
	96	-0,629	26394	6900	19494	1,97	64,3	27,2
	168	-0,653	10656	-	-	4,87	36,4	62,4
MS/ZnFe/OX/ PPy-ko-POA-2	2	-0,841	21321	-	-	2,43	64,8	1,08
	48	-0,728	50837	-	-	1,02	80,3	8,84
	96	-0,577	155400	-	-	0,34	94,0	1,82
	168	-0,655	23952	-	-	2,17	71,0	28
MS/ZnFe/OX/ PPy-ko-POA-3	2	-0,812	12586	-	-	4,13	40,4	2,76
	48	-0,617	40571	-	-	1,28	75,36	12,18
	96	-0,635	16397	-	-	3,17	42,5	37,9
	168	-0,659	15373	-	-	3,38	55,9	42,6



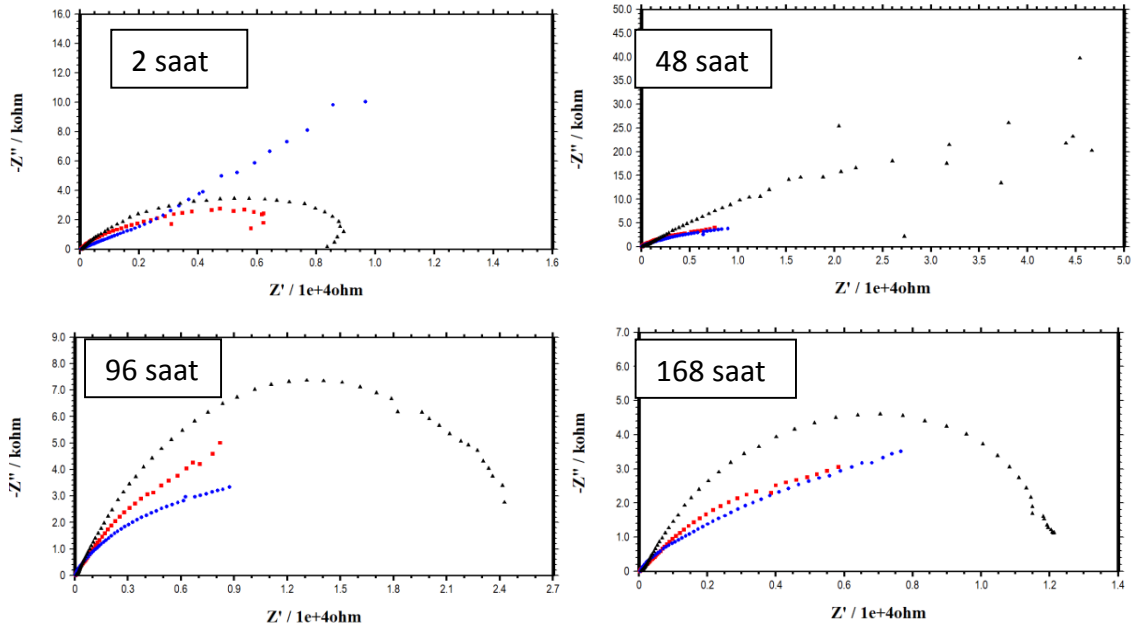
Şekil 4.40. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

4.3.1.2.4. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaTart ortamında PPy-ko-POA kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.40'da, bu eğrilerden elde edilen verileri ise Çizelge 4.5'de verilmiştir. 2 saatlik ölçüm sonuçlarına bakıldığında en etkili korozyon direncini MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 elektrodu vermiştir. 48 saat sonunda bütün elektrotlarda R_p değerinde bir artma söz konusudur. Bu durum elektrot yüzeyinde zamanla oksit tabakanın oluşması ve kopolimer filmlerin yalıtkan forma dönüşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu sürede MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrodun daha yüksek R_p değerine sahip olduğu ve diğer elektrotlara göre bu değerinde daha fazla arttığı görülmüştür. Hatta MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrodun 48 saatlik E_{ocp} değeri incelendiğinde daha katodik olduğu bu da yüzeyde hala ZnFe alaşım kaplamanın varlığından söz edilebilir. Bu durum PPy-ko-POA-1 ve PPy-ko-POA-2 kopolimerlerden daha etkili bariyer özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. 96 saat sonra MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 elektrodunun R_p değeri artmaktadır. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrotlarının R_p değerindeki azalmanın yüzeydeki oksit tabakaların zamanla bozulması ile ilgili olduğu düşünülmektedir. 168 saat sonunda MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrotların R_p değerinde azalma, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 elektrot için ise artma gözlenmektedir.

Çizelge 4.5. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
MS/ZnFe/Tart/ PPy-ko-POA-1	2	-0,565	8780	-	-	5,92	14,5	64,9
	48	-0,653	12209	-	-	4,26	18,0	66,0
	96	-0,647	18136	-	-	2,88	48,0	40,8
	168	-0,672	14934	1609	13325	3,48	54,6	35,7
MS/ZnFe/Tart/ PPy-ko-POA-2	2	-0,772	13200	-	-	3,93	43,2	50,0
	48	-0,628	13623	-	-	3,81	26,6	41,9
	96	-0,642	11768	-	-	4,42	20,0	58,6
	168	-0,653	19632	-	-	2,65	65,0	34,2
MS/ZnFe/Tart/ PPy-ko-POA-3	2	-0,812	7960	-	-	6,58	5,72	4,3
	48	-0,727	86788	788	86000	0,60	88,5	5,9
	96	-0,583	26619	-	-	1,95	64,6	11,6
	168	-0,623	12574	-	-	4,13	46,1	35,0



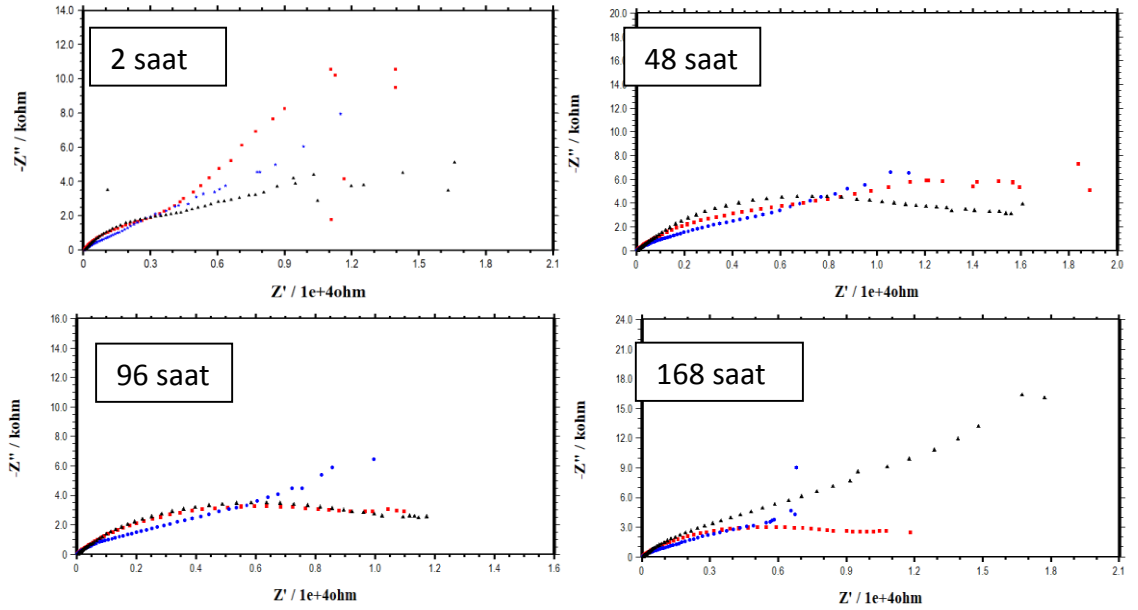
Şekil 4.41. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.

4.3.1.2.5. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaOX ortamında POA-ko-PNMP kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.41'da, bu eğrilerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.6'de verilmiştir. 2 saatlik ölçüm sonuçları incelendiğinde bütün elektrotların düşük dirençlere sahip olduğu ve kısmen MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotun daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. 48 saatlik ölçümlere bakıldığında MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 elektrodun orta frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan doğrusal kısım Warburg empedansını yansıtmaktadır. Düşük frekans bölgesine uzanan bu doğrusal kısım sistemin difüzyon denetimli olduğunu ve metal yüzeyine sınırlı derecede iyon transferi olduğunu göstermektedir. Bu elektrodun R_p değerinin oldukça düşük olması, kaplama direncinin büyük bir kısmının düşük frekans bölgesine yansıdığını göstermektedir. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotlarının yüzeyinde oluşan oksit tabakadan dolayı korozyon dirençlerinde artma ve i_{kor} değerlerinde düşme gözlenmiştir. 96 saat sonra en düşük R_p değerini MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 elektrot vermiş olup, MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotları benzer sonuçlar vermiştir. 168 saat sonunda diğer elektrotlara nispeten en iyi R_p değerini MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrodu vermiştir. Ayrıca okzalath ortamda kaplanan kopolimer PANİ-ko-PNMP ile aynı ortamda kaplanan POA-ko-PNMP karşılaştırıldığında tüm verilerde POA-ko-PNMP kopolimeri için daha düşük olduğu elde edilen verilerle tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
MS/ZnFe/OX/ POA-ko-PNMP-1	2	-0,770	7568	-	-	6,87	0,84	7,72
	48	-0,654	26091	-	-	1,99	74,02	25,62
	96	-0,656	11517	-	-	4,52	18,2	72,7
	168	-0,652	10893	-	-	4,77	37,79	59,73
MS/ZnFeOX /POA-ko-PNMP-2	2	-0,718	6336	-	-	8,2	-	19,5
	48	-0,648	1894	-	-	-	-	-
	96	-0,664	9247	-	-	5,62	-	73,1
MS/ZnFe/OX/ POA-ko-PNMP-3	168	-0,654	11341	-	-	4,59	40,25	58,94
	2	-0,786	9111	-	-	5,71	17,0	5,33
	48	-0,634	16156	-	-	3,22	58,06	31,56
	96	-0,650	11845	-	-	4,39	20,5	65,3
	168	-0,645	13784	-	-	3,77	50,84	42,93



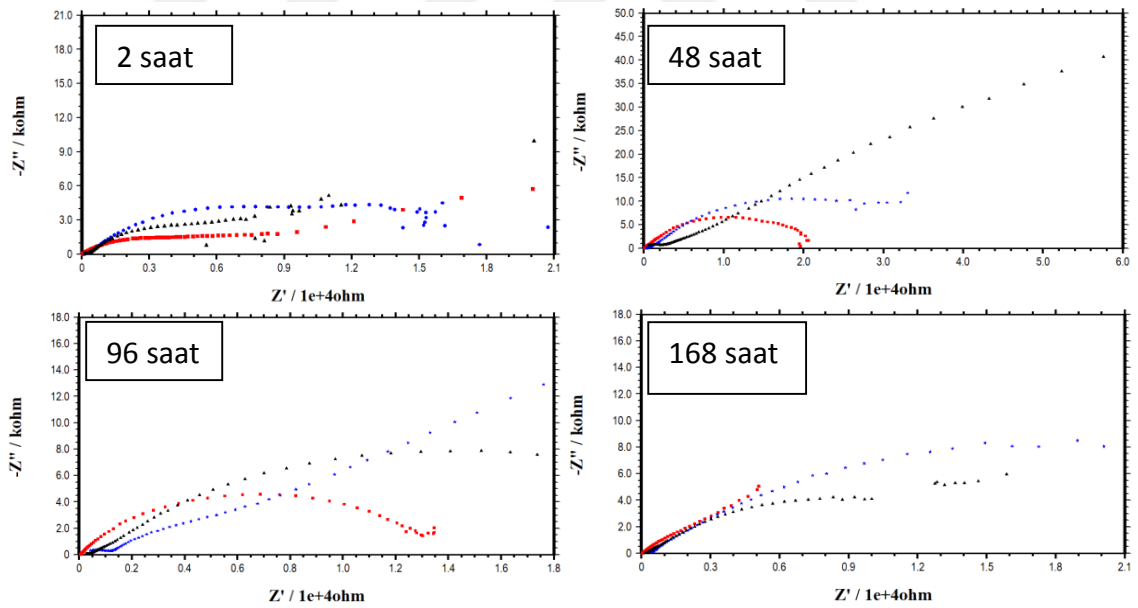
Şekil 4.42. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

4.3.1.2.6. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaTart ortamında POA-ko-PNMP kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.43'de, bu eğrilerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde 48 saat sonunda bütün elektrotlar için korozyon dirençlerinde büyük bir artış söz konusudur ve hatta MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrot için 685780 ohm gibi çok yüksek bir direnç, % 99,02 gibi çok yüksek etkinlik ve $0,08 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gibi çok düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. 96 saat sonunda alınan ölçümde MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrot yüzey direncini yitirmiş olup MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 elektrodun en yüksek korozyon direncinine sahip olduğu tespit edilmiştir. Her üç elektrotun tüm sonuçları incelendiğinde MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrotları 48 saat, MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 elektrodu 96 saate kadar R_p değerinde artış gözlenmiştir. Bu durum MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 elektrodunun diğer iki elektrota göre daha iyi yüzey koruması olduğu sonucu çıkarılmaktadır. 168 saat sonunda alınan ölçüm de bu durumu desteklemektedir. POA-ko-PNMP kopolimerinin tartarat ortamında elde edilen sonuçları ile okzalot ortamı sonuçları karşılaştırıldığında tartarat ortamının her üç elektrot içinde en iyi değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. MS/ZnFeTart/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFeTart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFeTart/POA-ko-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
MS/ZnFe/Tart/ POA-ko-PNMP-1	2	-0,829	6048	-	-	8,60	-	4,46
	48	-0,570	22113	-	-	2,35	69,36	9,69
	96	-0,628	13607	-	-	3,82	30,8	41,8
	168	-0,679	6900	-	-	7,54	-	-
MS/ZnFe/Tart/ POA-ko-PNMP-2	2	-0,810	11465	-	-	3,59	48,1	2,44
	48	-0,570	56547	-	-	0,92	88,02	3,79
	96	-0,571	119124	18694	100430	0,43	92,0	19,3
	168	-0,587	36302	-	-	1,43	81,33	7,43
MS/ZnFe/Tart/ POA-ko-PNMP-3	2	-0,778	8465	-	-	6,14	11,3	6,50
	48	-0,704	688220	2440	685780	0,08	99,02	0,51
	96	-0,587	28448	-	-	1,83	66,9	11,5
	168	-0,603	23498	-	-	2,21	71,16	14,26



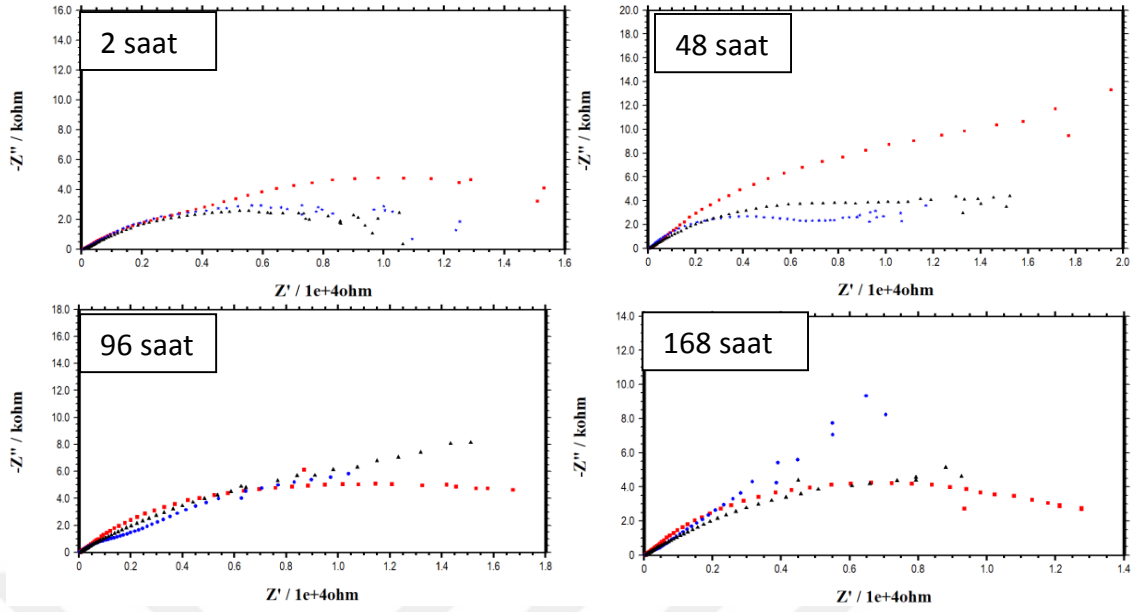
Şekil 4.43. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

4.3.1.2.7. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaOX ortamında PPy-ko-PNMP kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltilisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.44'de, bu eğrilerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.8'de verilmiştir. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 elektrodun 2 saat ve 48 saat sonunda yapılan ölçümde en iyi sonucu verdiği gözlenmiştir. 2 saatlik ölçüm sonunda MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 elektrodun toplamları polarizasyon direnci R_p 'ye eşit olan yüksek frekans bölgesinde bir lup, düşük frekans bölgesinde bir lup olmak üzere R_{ct} ve R_f 'ye eşit iki lup gözlenmektedir. Bu durumdan elektrot yüzeyinin kararlı ve küçük gözenekli olduğu sonucu çıkartılabilir. 96 saat sonra alınan veriler incelendiğinde MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 elektrodunun daha yüksek R_p değerine sahip olması ve iki adet lup gözlenmesi yüzeyde iki tabakanın varlığından söz edilebilir. 168 saat sonra MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 elektrodu için warburg impedansı görölürken MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 elektrodunda direnç kaybı meydana gelmiştir. Bu durum yüzeydeki koruyucu tabakanın zamanla bozulduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltilisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
	2	-0819	36617	16242	20375	1,42	79,5	0,90
MS/ZnFe/OX/ PPy-ko-PNMP-1	48	-0,647	52632	-	-	0,99	87,13	11,55
	96	-0,633	21766	-	-	2,38	56,7	2,75
	168	-0,631	14491	-	-	3,59	53,24	33,78
MS/ZnFe/OX/ PPy-ko-PNMP-2	2	-0,731	11979	-	-	4,34	37,3	51,6
	48	-0,654	10183	-	-	5,11	33,46	65,65
	96	-0,647	35117	5220	29897	1,48	73,1	21,2
	168	-0,687	1068	-	-	-	-	-
MS/ZnFe/OX/ PPy-ko-PNMP-3	2	-0,774	10674	-	-	4,87	29,6	8,12
	48	-0,617	16332	-	-	3,18	58,51	24,80
	96	-0,641	32499	-	-	1,60	71,0	21,0
	168	-0,643	18245	-	-	2,85	62,86	31,57



Şekil 4.44. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

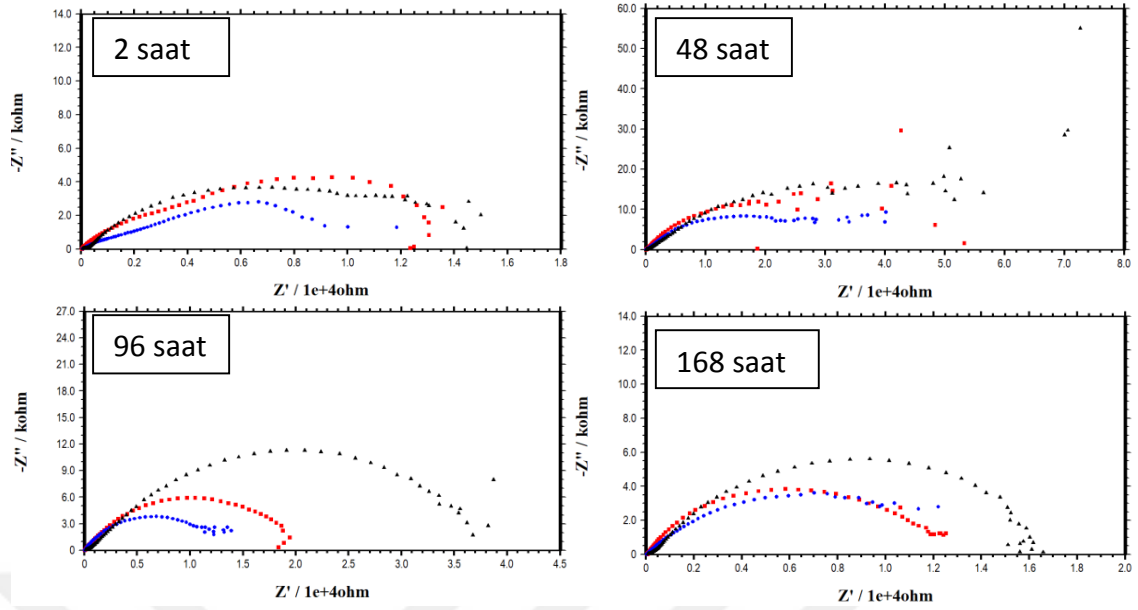
4.3.1.2.8. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

MS/ZnFe alaşım kaplanmış elektrotların yüzeyine NaTart ortamında PPy-ko-PNMP kopolimeri 3 farklı derişim ortamında sentezlenerek MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 kopolimer kaplı elektrotları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.45’de, bu eğrilerden elde edilen veriler ise Çizelge 4.9’de verilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrodun 2 saatlik ölçüm dışında 48, 96 ve 168 saat ölçümlerinde en iyi polarizasyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrotlarında 2 saat sonra önce artma 48 saat sonra azalarak devam eden polarizasyon direnci tespit edilmiş, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 elektrot için ise durum önce artma sonra ise 96 saat ve 168 saat kısmen sabit kalmıştır. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrotlarının bu davranışı yüzeydeki kopolimer filmin korozyon önlemede etkili olduğu ve elektrokatalitik etkisinin bir süreye kadar devrede olduğu daha sonra ise yüzeyin bozularak polarizasyon direncinde azalmalar görülmüştür. PPy-ko-PNMP kopolimerinin okzalatlı ortamında gerçekleştirilen senteze ait EIS bulguları Çizelge

4.8’de incelendiğinde MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 elektrotlarının benzer sürelerde benzer karakterler sergilediği anlaşılmıştır. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrodu için 96 saat ve 168 saat sonra alınan ölçümlerinde basık yarım daire görülmüştür. Pratikte elde edilen eğriler teorikte beklenen eğriler gibi tam bir yarım daire şeklinde değildir. Zira bilindiği gibi gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken, korozyon olayının gerçekleştiği metal/çözelti arayüzeyinde metal tarafını elektronlar, çözelti tarafını ise iyonlar kontrol etmektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları teoriden beklenen değerlerin farklılaşmasına neden olmaktadır (Özyılmaz, 2004).

Çizelge 4.9. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5’lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri.

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	%E	%P
MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1	2	-0,803	22612	9271	13341	2,30	66,8	1,72
	48	-0,680	39767	-	-	1,31	79,9	21,6
	96	-0,603	19674	-	-	2,64	52,1	20,5
	168	-0,652	12339	-	-	4,21	45,0	41,3
MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2	2	-0,832	15800	6167	9633	3,29	52,5	1,68
	48	-0,559	30421	-	-	1,71	67,1	7,16
	96	-0,628	12977	-	-	4,01	27,5	44,3
	168	-0,633	13517	-	-	3,85	49,9	37,3
MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3	2	-0,782	13935	329	13606	3,73	44,8	3,7
	48	-0,662	79326	471	78855	0,66	91,46	7,77
	96	-0,554	39893	-	-	1,30	76,4	5,33
	168	-0,599	16855	1434	15421	3,09	59,80	18,13



Şekil 4.45. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 (●) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

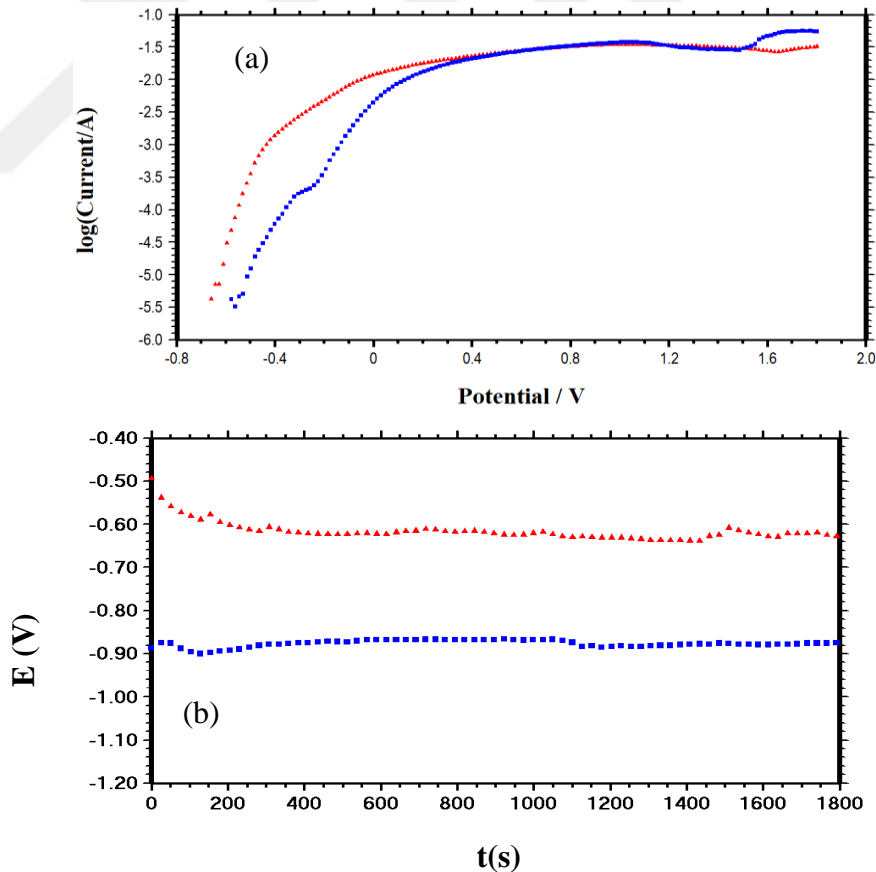
4.3.2. Anodik Polarizasyon Ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

Çıplak karbon çelik elektrot (MS) üzerine çinko-demir (ZnFe) kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyine NaOX ve NaTart ortamlarında üç farklı monomer derişiminde (1:9 ; 5:5 ; 9:1) elde edilen kopolimer film kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisine daldırıldıktan hemen sonra açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) ve 168 saat sonra 4 mV/s tarama hızı uygulanarak anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bütün ölçümleri aynı sürelerde aynı şartlarda elde edilmiştir.

4.3.2.1. MS ve MS/ZnFe Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

MS ve MS/ZnFe elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp-t} eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.46'da verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde MS elektrot için korozyon potansiyeli -0,651 V olurken, MS/ZnFe için -0,574 V olduğu görülmüştür. Korozyon potansiyeli elektrot yüzeyindeki aktif bölgeleri ifade ederken,

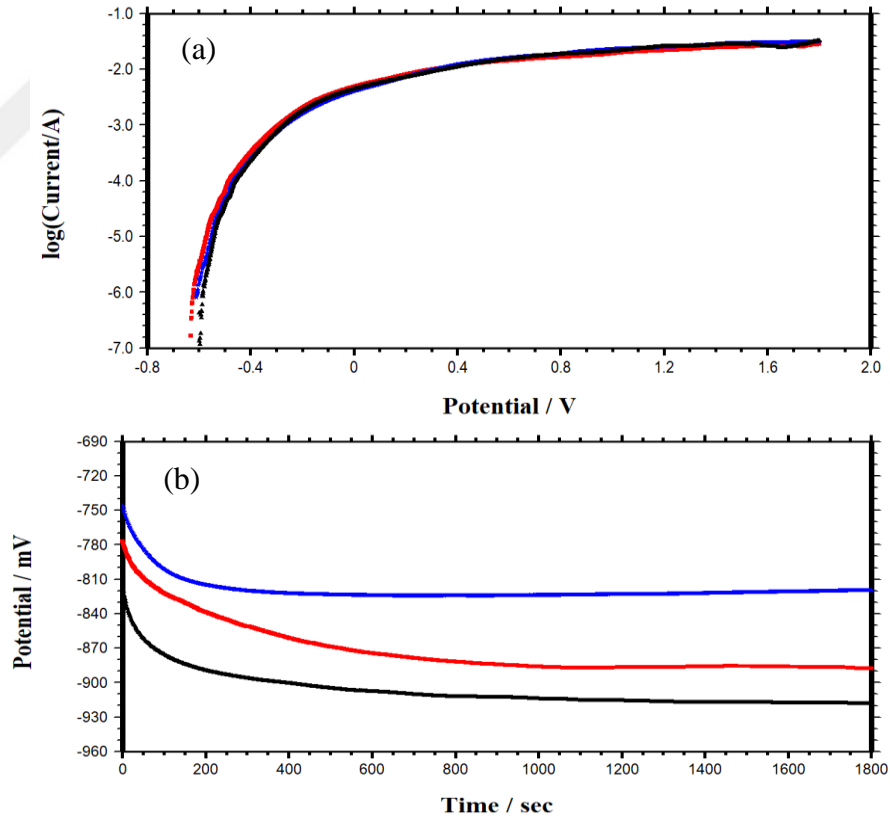
açık devre potansiyeli ise aktif ve pasif bölgeleri elektrot yüzeyindeki oksit tabaka ve birikintilerin oluşturduğu karma potansiyeli ifade etmektedir. Karbon çelik elektrot yüzeyine depolanan metal ve metal alaşımların hem korozyon potansiyel değeri (E_{kor}) hem de akım değerleri etkin bir bariyer özelliğini ve pasif tabakayı yansıtmaktadır. Bu durumda ZnFe metal alaşımı ile kaplı olan elektrotların bu değerinin MS elektroda göre yüksek olması alaşım kaplı elektrot yüzeyinde korozyona karşı pasif tabakaların varlığının daha fazla olduğunu göstermektedir. ZnFe alaşım kaplı elektrotun akım değerlerinin MS elektroda göre daha düşük olması metal alaşımın bariyer özelliğinin olduğunu desteklemektedir. E_{ocp} -t eğrilerinde MS elektrot için açık devre potansiyeli -0.620 V civarındayken, MS/ZnFe elektrot için -0.910 V civarında belirlenmiştir. MS/ZnFe metal alaşım kaplamanın zaman içerisinde potansiyel değerlerinde pek bir değişimin olmaması yüzeylerinin pasif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.46. MS (▲) ve MS/ZnFe (■) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp} -t ölçümleri

4.3.2.2. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

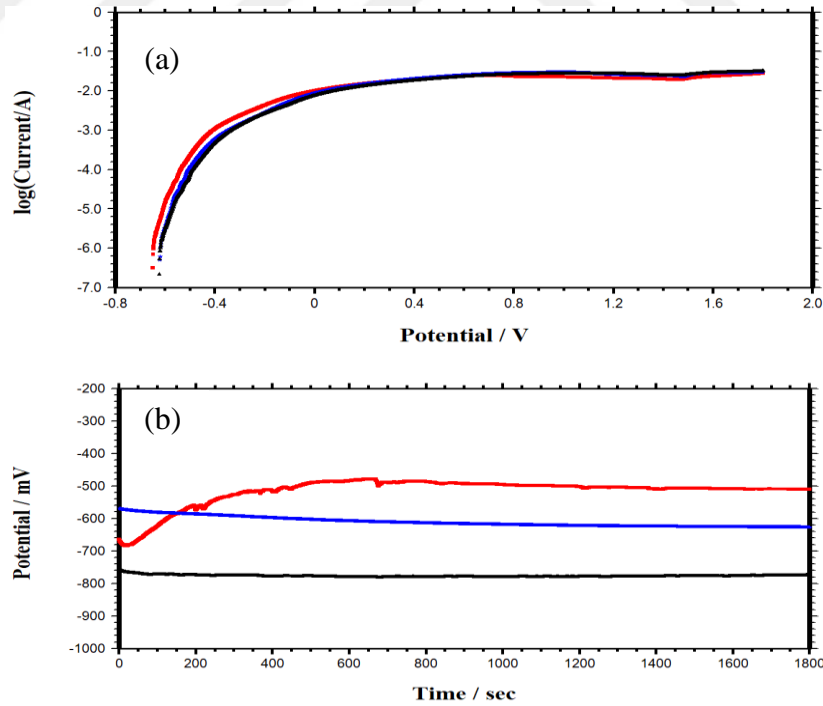
MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp-t} eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.47'de verilmiştir. E_{kor} değerleri MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 için -0,632 V, MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 için -0,612 V ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 için ise -0,601 olduğu gözlemlenmiştir. Bu değerlerde PANI-ko-PNMP-3 kaplanmış elektrodun en etkin bariyer özelliğinin olduğu söylenebilir. LSV bulguları bu sonuçla uyumlu olduğu görülmüştür. Yüzeyden geçen akım miktarına bakıldığında üç elektrot için çok yakın akım değerleri olduğu görülmektedir. Bu elektrotların yüzeylerinin korozif ortama konulduktan bir süre takip edilen E_{ocp} değerlerinin değişmemesi yüzeyinin pasifleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.47. MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri

4.3.2.3. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

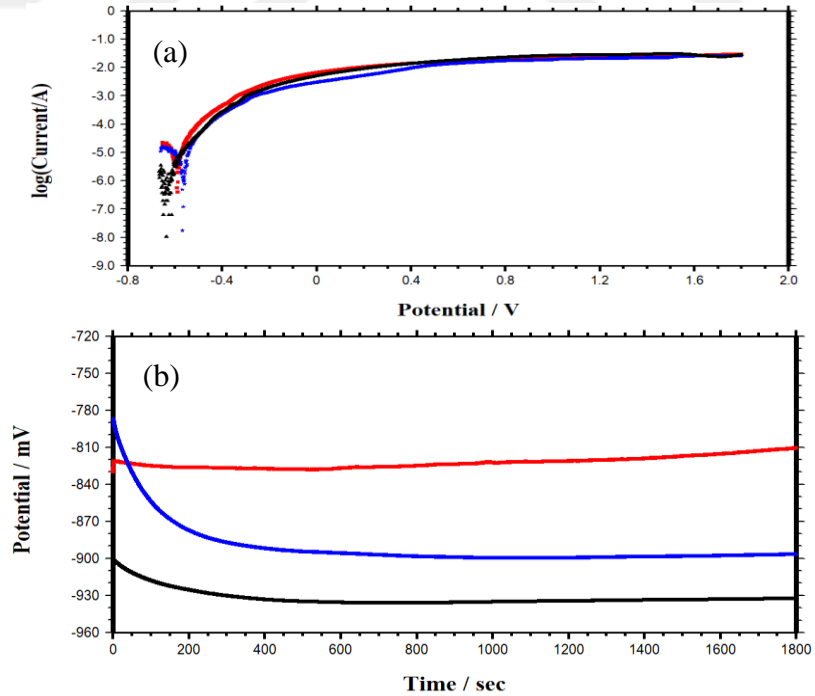
MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp-t} eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.48'de verilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların E_{kor} değerleri sırasıyla -0,650 V, -0,622 V ve -0,625 V olarak tespit edilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrotların E_{kor} değerleri neredeyse aynı değerde ve anodik polarizasyon eğrileri kısmen tek bir eğri gibi hareket ederek benzer özellikler sergilemişlerdir. E_{ocp-t} grafiği incelendiğinde MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PANI-ko-PNMP-3 elektrot ikilisinin korozif ortama daldırıldığı andan itibaren kararlı kaplamalara sahip olduklarını düşündüren düzenli bir seyir gözlenmiştir.



Şekil 4.48. MS/ZnFeTart/PANI-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFeTart/PANI-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFeTart/PANI-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri

4.3.2.4. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

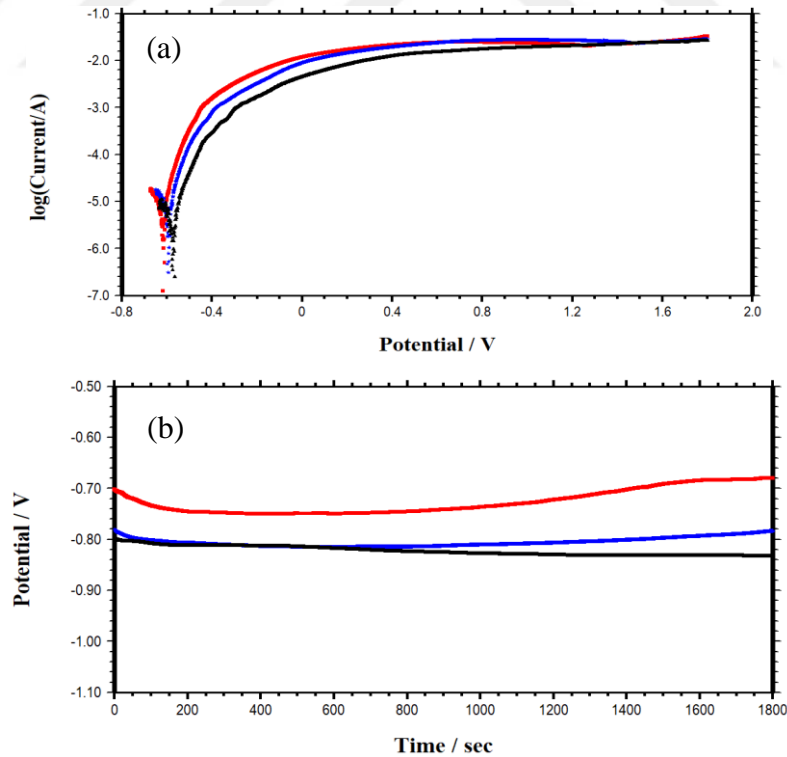
MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp-t} eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.49'da verilmiştir. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1 elektrodun E_{kor} değeri -0,587 V iken, bu değer MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 için -0,568 V, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-3 elektrot için ise -0,636 V olarak tespit edilmiştir. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 elektrotlarının tespit edilen E_{kor} değerleri MS ve MS/ZnFe elektrotlara göre yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca anodik polarizasyon eğrisi incelendiğinde geçen akım miktarının da MS ve MS/ZnFe elektrotlara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.4'deki EIS sonuçlarına bakıldığında bu bulguları desteklediği anlaşılmıştır. Her üç elektrodun E_{ocp} değerlerinin sabit bir şekilde ilerlemesi yüzeylerinde sentezlenen kopolimer film sentezinin kararlı olduğunu ve ortama konulduktan kısa bir süre sonra pasifleştiklerini göstermektedir.



Şekil 4.49. MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFeOX/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri

4.3.2.5. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

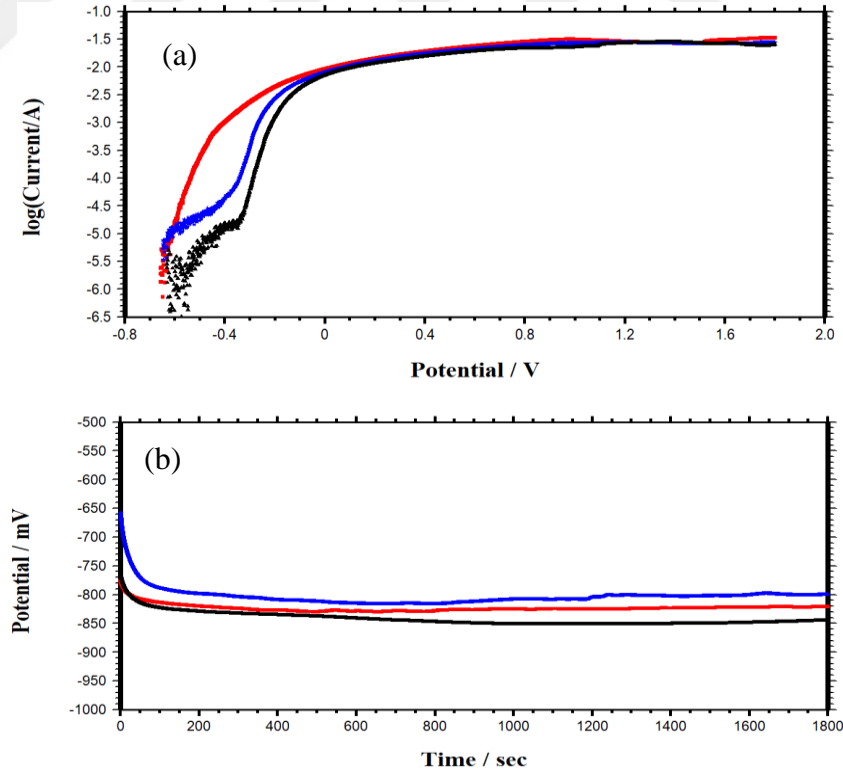
MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp-t} eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.50'de verilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrotların E_{kor} değerleri sırasıyla -0,611, -0,594 ve -0,581 V olarak tespit edilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 elektrodun, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 elektrotlarından daha düşük E_{kor} değerlerine sahip olduğu tespit edilmiş olup anodik polarizasyon eğrisi incelendiğinde en düşük akımın yine bu elektrotun olduğu tespit edilmiştir. Elektrotların E_{ocp-t} eğrilerinde kararlı ve düzenli bir ilerleme görülmüş olup bu seyirin sebebi yüzeyinde sentezlenen kopolimer film olarak düşünülmektedir ki EIS bulguları bu durumu desteklemektedir.



Şekil 4.50. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 (■), MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri

4.3.2.6. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

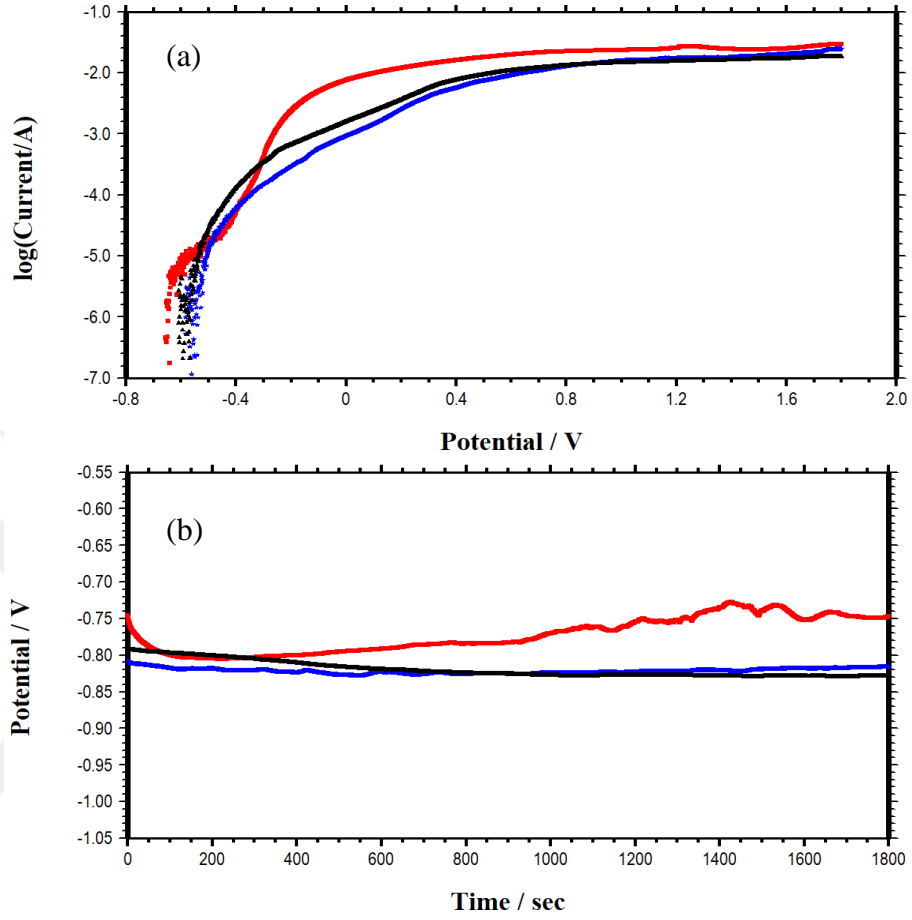
MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp-t} eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.51'de verilmiştir. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrotlarının E_{kor} değerleri sırasıyla -0,655, -0,649 ve -0,588 olarak ölçülmüştür. Bu kaplanmış elektrotlardan MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 elektrodun etkin bariyer özelliğinin olduğu E_{kor} değerlerinin en yüksek olduğu ve akım değerlerinin oldukça düşük olmasından anlaşılmaktadır. LSV bulgularıda bu durumu doğrulamaktadır. Bu elektrotlar için takip edilen E_{ocp} değerleri birbirlerine yakın ve düzenli bir seyir görülmektedir. Bu durumda elektrotların yüzeylerinin oldukça pasif olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.51. MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri

4.3.2.7. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp-t} eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.52'de verilmiştir. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrotların E_{kor} değerleri sırasıyla -0,638 V, -0,560 V ve -0,594 V olarak tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi kopolimer film kaplı elektrotlardan MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2'nin E_{kor} değeri daha büyük çıkması ve akım değerinin düşük çıkması yüzeyde etkili bir tabakanın varlığına işaret etmektedir. Çizelge 4.7'de verilen EIS değerleri bu bulguları desteklemektedir. E_{ocp-t} eğrileri incelendiğinde elektrotlarının korozif ortama konulmasının ardından MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrotlarında sabit bir seyir, MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 elektrodunda ise bir müddet sonra dalgalanmalar görülmektedir. Bu durum MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrotlarının korozif ortama girdiğinde yüzeyde pasif bir tabaka meydana getirerek sabit bir potansiyelde kalmıştır. Oysaki MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 elektrodu bir süre sonra yüzeydeki koruyucu tabakanın bozulduğu ve bundan dolayı da dalgalanmaların meydana geldiği düşünülmektedir.

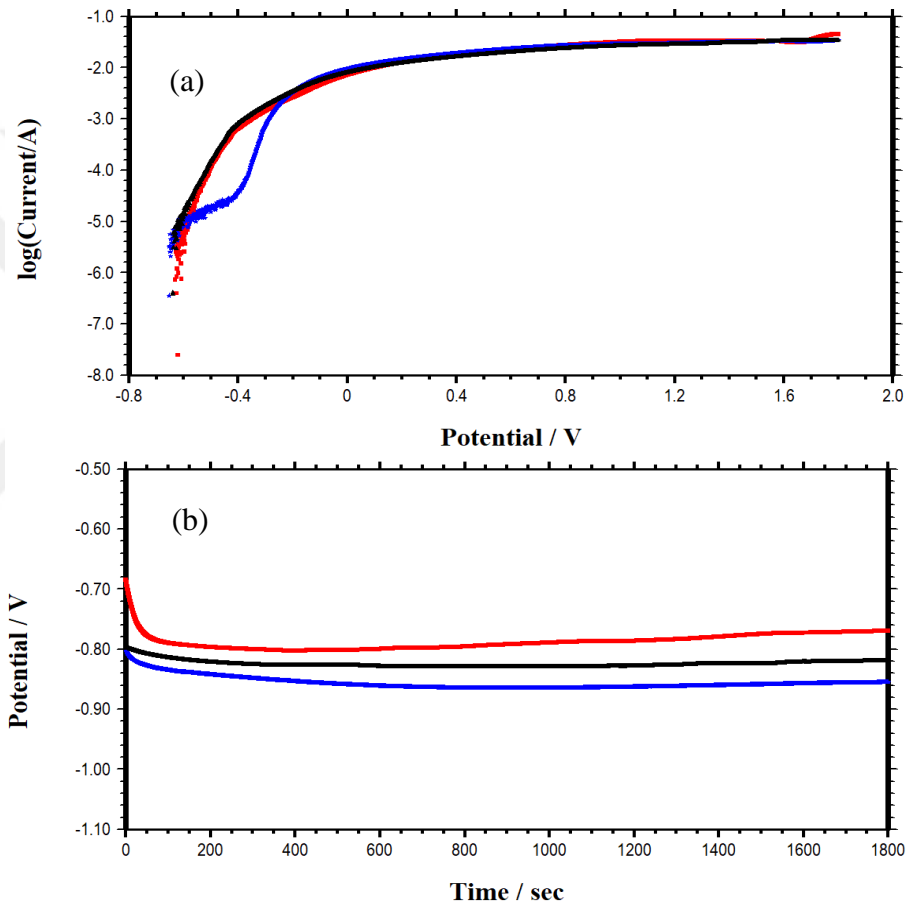


Şekil 4.52. MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp} -t ölçümleri

4.3.2.8. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp} -t) Ölçümleri

MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNM-2 ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNM-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.53'de verilmiştir. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 elektrodun E_{kor} değeri -0,621 V iken, bu değer MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNM-2 için -0,657 V, MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 elektrot için ise -0,637 V olarak tespit

edilmiştir. Görüldüğü gibi kopolimer film kaplı elektrotların E_{kor} değerlerinin birbirinden bir miktar farklı olduğu gözlenmektedir. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 elektrodun akım değerlerinin diğer elektrotlara göre daha düşük olması bariyer özelliğinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Ancak -0,20 V değerinden anodik bölgeye doğru gidildikçe elektrotların akım değerleri neredeyse eşitlenmektedir. Her üç elektrodun E_{ocp} değerlerinin sabit veya pozitif yönelmesi yüzeylerinin korozif ortama konuldukları andan itibaren hızlıca pasifleştiklerini göstermektedir.



Şekil 4.53. MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp-t} ölçümleri

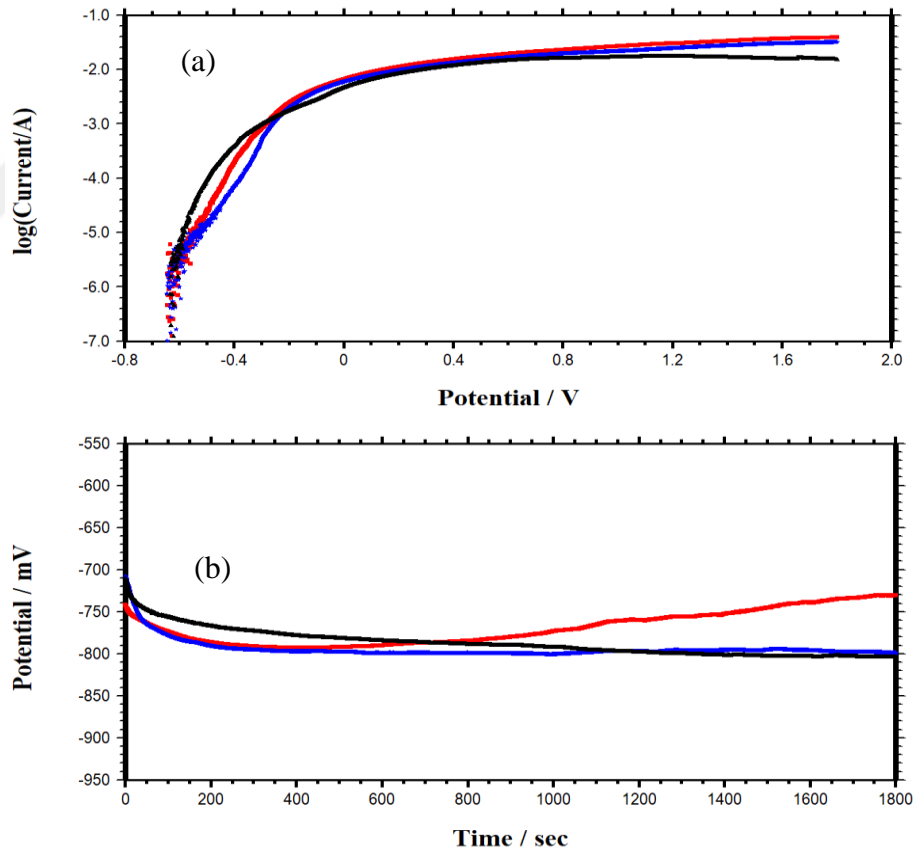
4.3.2.9. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) Ölçümleri

MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1,

MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2

ve

MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.54'de verilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1, MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 ve MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrotların E_{kor} değerleri sırasıyla -0,627, -0,646 ve -0,594 V olarak tespit edilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-2 elektrodun E_{kor} 'a yakın potansiyellerde diğer elektrotlara göre daha düşük akım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-3 elektrodun yaklaşık -0,330 V potansiyelden sonra en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmektedir. MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 elektrodun ise E_{ocp} değerinin hızlıca pozitif değerlere kayması yüzeyinin başlangıçta hem etkin bariyer özelliğe hem de zamanla etkin pasif tabakaların oluşumu olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.54. MS/ZnFeTart/PPy-ko-PNMP-1 (■), MS/ZnFeTart/PPy-ko-PNMP-2 (★) ve MS/ZnFeTart/PPy-ko-PNMP-3 (▲) kaplı elektrotların % 3,5 NaCl çözeltisi içinde 168 saat sonra elde edilen a) Anodik polarizasyon b) E_{ocp} -t ölçümleri

4.4. FTIR Bulguları

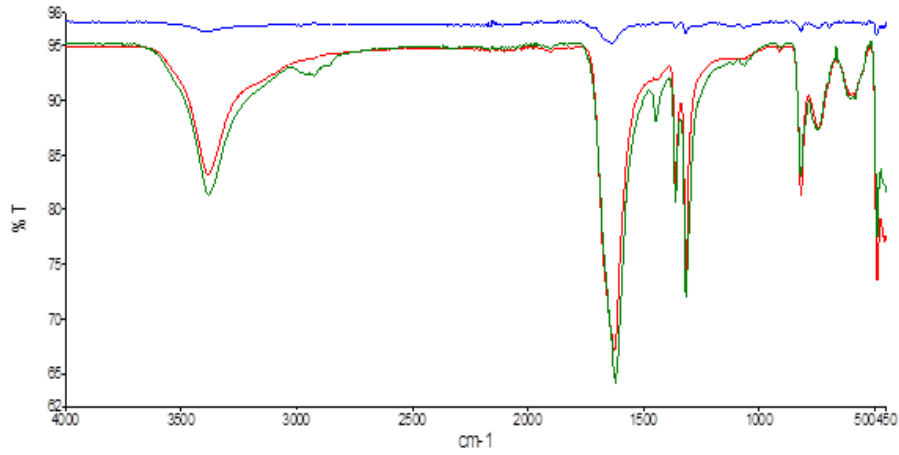
NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin yapısal analizi FTIR-ATR ile incelenmiştir.

4.4.1. PANI-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

Anilin için $3351,6 \text{ cm}^{-1}$ geniş band -N-H grubunun varlığını, $2994,2 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik yapıdaki metilen grubunun C-H gerilmesine, $1497,7 \text{ cm}^{-1}$ keskin pik ise benzoid yapısına ve $1173,7$ ve 1074 cm^{-1} bandları benzen halkasında 1,4 dallanmasına karşılık gelmektedir.

N-metilpirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, $3102,2 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilmesi, $2944,3$ ve $2902,7 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilmesi, 1509 cm^{-1} pikleri ise N-H esneme, $1287,3 \text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine ve $719,27 \text{ cm}^{-1}$ piki C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

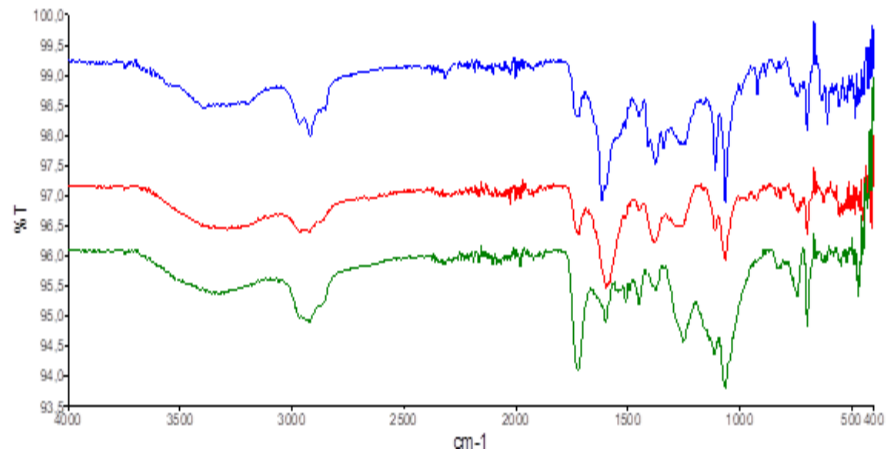
Şekil 4.55'de sodyum okzalot ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen PANI-ko-PNMP-OX kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında, eğrilerde farklı yapıların oluşumunu işaret eden farklı spektrumlar gözlenmektedir. PANI-ko-PNMP-OX-1 kopolimer filmin 3386 cm^{-1} 'deki piki anilinin varlığını, 1,4 dallanmasına karşılık gelen 1110 cm^{-1} ve 1028 cm^{-1} piklerin ve 724 cm^{-1} 'deki pikin yokluğu, homopolimer filmler polianilinin ve polipirol filmlerin değil, kopolimer filmin oluştuğunu göstermektedir. PANI-ko-PNMP-OX-2 kopolimer filmin pik şiddetlerinin yüksek olması her iki monomerin karışımından kopolimer film oluşumunun söz konusu olduğunu göstermektedir. PANI-ko-PNMP-OX-3 kopolimer film için 831 cm^{-1} ve 745 cm^{-1} gibi iki pikin varlığı ve düşük şiddeti kopolimer filmin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.55. NaOX ortamında sentezlenen PANI-co-PNMP-1 (●), PANI-co-PNMP-2 (●) ve PANI-co-PNMP-3 (●) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.2. PANI-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

Şekil 4.56’da NaTart ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen PANI-ko-PNMP-Tart kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında, eğrilerin görünümünün NaOX ortamında sentezlenen PANI-ko-PNMP-Tart kopolimer filmlerin yapılarının farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca NaTart ortamında sentezlenen kopolimer filmlerinin yapılarının birbirine yakın olduğu monomer derişiminin çok etkilemediği gözlenmiştir. 3000 cm⁻¹ üzerindeki dalga boyundaki pikin daha yayvan oluşu ve 699 cm⁻¹ keskin pikin varlığı kopolimer filmlerin oluştuğunu göstermektedir.



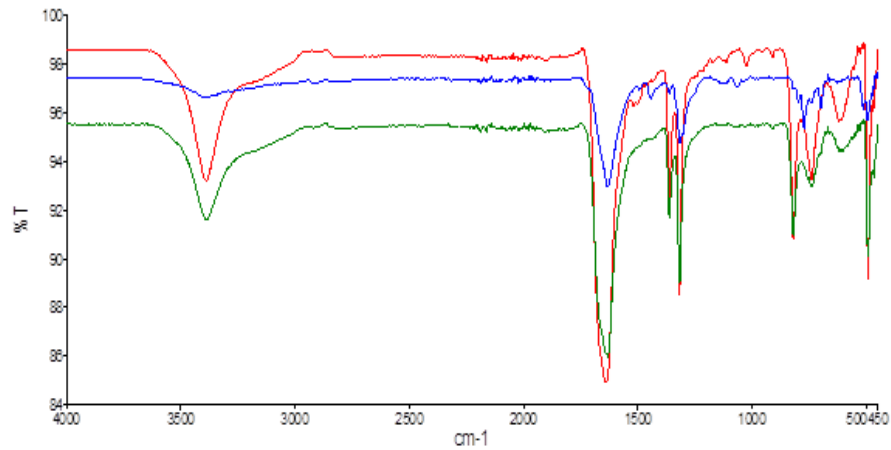
Şekil 4.56. NaTart ortamında sentezlenen PANI-ko-PNMP-1 (●), PANI-ko-PNMP-2 (●) ve PANI-ko-PNMP-3 (●)-Kopolimer Filmin Spektrumları

4.4.3. PPy-ko-POA-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

Pirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, $3398,7 \text{ cm}^{-1}$ pik sekonder aminlerin simetrik ve asimetrik $-N-H$ gerilmesine, $3132,7$ ve 3105 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesine, $724,8 \text{ cm}^{-1}$ piki C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

o-Anisidin için elde edilen spektrumlara bakıldığında, $3459,7$ ve 3371 cm^{-1} spektrumlar primer aminler için simetrik ve asimetrik $-NH_2$ gerilmesine, $3060,7$ ve 3033 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesine, $2944,3$ ve $2835,2 \text{ cm}^{-1}$ halkaya bağlı metoksideki metil grubuna, $1614,3$ ve $1503,4 \text{ cm}^{-1}$ pikleri ise N-H esneme, $1273,4$ ve $1220,8 \text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine karşılık gelmektedir.

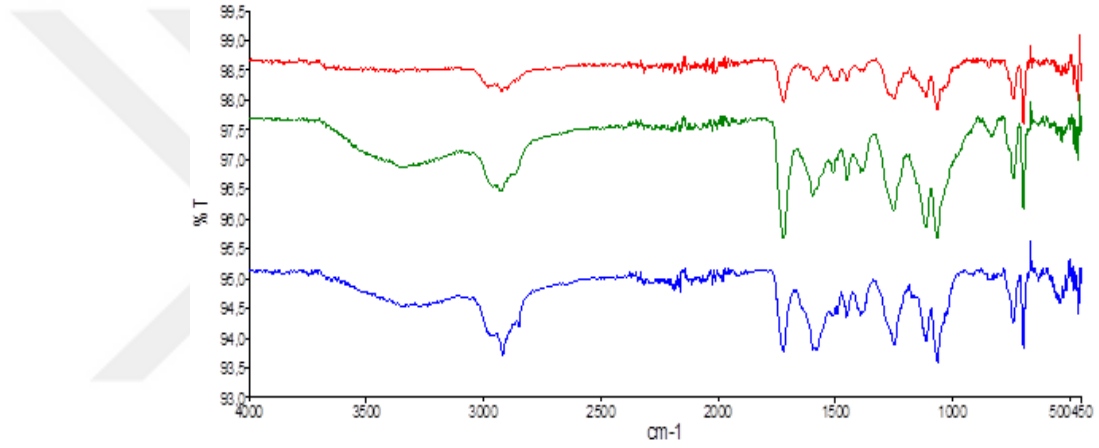
Şekil 4.57'de sodyum okzalat ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen PPy-ko-POA-OX kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında farklı yapıların oluştuğu gözlenmektedir. PPy-ko-POA-OX-1 kopolimer film için 2933 cm^{-1} pik zincir içerisinde o-anisidin monomerinin bulunduğunu, ancak düşük şiddette olması poli(o-anisidin) homopolimer filmden farklı bir kopolimer film zincirinin oluştuğunu göstermektedir. PPy-ko-POA-OX-2 kopolimer filmin pik şiddetinin, PPy-ko-POA-OX-1 ile birbirine yakın ve benzer olması kopolimer filmlerin birbirine benzer olduğunu göstermektedir. Oysa PANI-ko-POA-OX-3 kopolimer filmin pik şiddetinin düşük olması her iki monomerin karışımından kopolimer film oluşumunun söz konusu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.57. NaOX ortamında sentezlenen PPy-ko-POA-1 (●), PPy-ko-POA-2 (●) ve PPy-ko-POA-3 (●) Kopolimer Filmin Spektrumları

4.4.4. PPy-ko-POA-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

Şekil 4.58’de NaTart ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen PPy-ko-POA-Tart kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3000 cm^{-1} üzerindeki dalga boyunda yayvan piklerin varlığı NaOX ortama göre farklı yapıların oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca bu piklerin şiddetinin benzer olması kopolimer film zincirine monomerlerin farklı derişiminin etkisinin olmadığını göstermektedir. Aynı zamanda sentez çözeltisinde kullanılan elektrolitin cinsi kopolimer film zincirinde monomerlerin dağılımının değiştiiği elde edilen spektrumlardan gözlenmiştir.



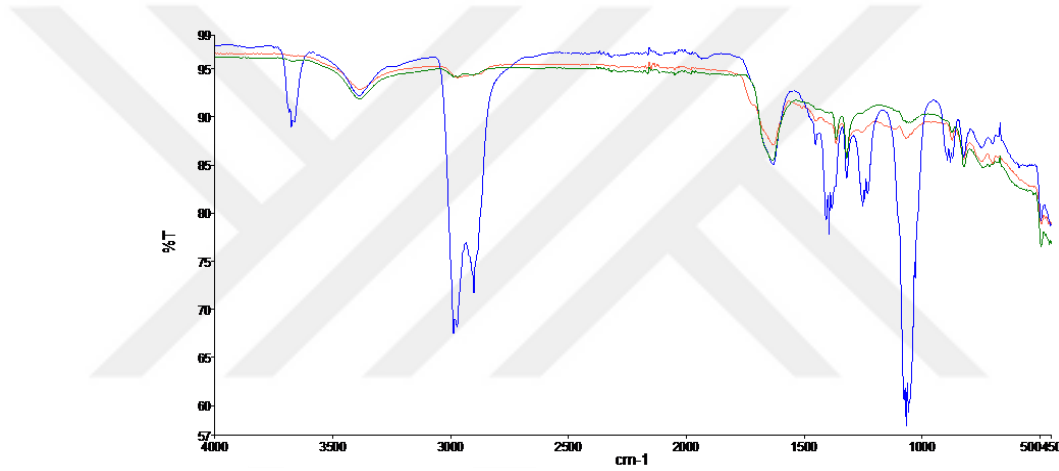
Şekil 4.58. NaTart ortamında sentezlenen PPy-ko-POA-1 (●), PPy-ko-POA-2 (●) ve PPy-ko-POA-3 (●) Kopolimer Filmin Spektrumları

4.4.5. POA-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

o-Anisidin için elde edilen spektrumlara bakıldığında, $3459,7$ ve 3371 cm^{-1} spektrumlar primer aminler için simetrik ve asimetrik $-\text{NH}_2$ gerilmesine, $3060,7$ ve 3033 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesine, $2944,3$ ve $2835,2\text{ cm}^{-1}$ halkaya bağlı metoksideki metil grubuna, $1614,3$ ve $1503,4\text{ cm}^{-1}$ pikleri ise N-H esneme, $1273,4$ ve $1220,8\text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine karşılık gelmektedir.

N-metilpirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, $3102,2\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilmesi, $2944,3$ ve $2902,7\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilmesi, 1509 cm^{-1} pikleri ise N-H esneme, $1287,3\text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine ve $719,27\text{ cm}^{-1}$ piki C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

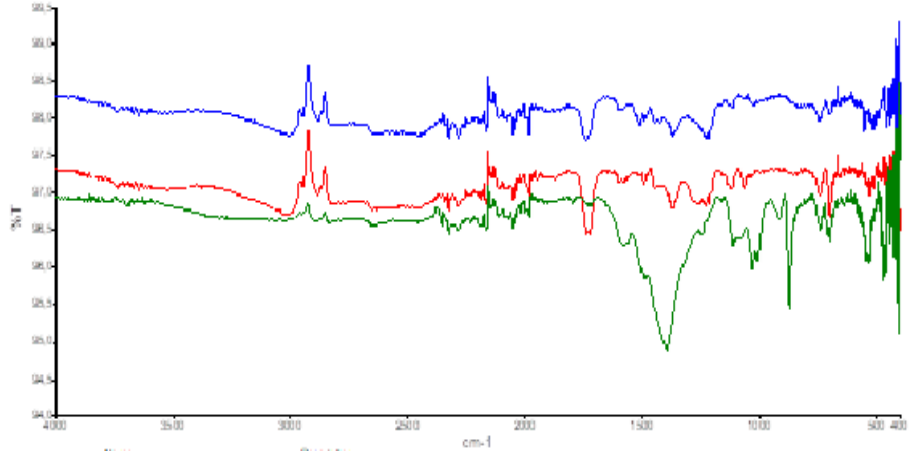
Şekil 4.59’da sodyum okzalat ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen POA-ko-PNMP-OX kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında, eğrilerde aynı yapıların bulunduğunu işaret eden benzer spektrumlar gözlenmektedir. POA-ko-PNMP-OX-1 kopolimer filmin 3383 cm^{-1} ’deki piki o-anisidinin varlığını, 1,4 dallanmasına karşılık gelen 1110 cm^{-1} ve 1028 cm^{-1} piklerin ve 724 cm^{-1} ’deki pikin yokluğu, homopolimer filmler poli(o-anisidin) ve polipirol filmlerin değil, kopolimer filmin oluştuğunu göstermektedir. POA-ko-PNMP-OX kopolimer filmler için 1629,9 cm^{-1} ’deki keskin pikin poli(o-anisidin) için olmayıp, poli(N-metilpirol) kopolimer film için var olması ve bu pikin dalga sayısının daha düşük değerlere kayması kopolimer film oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.59. NaOX ortamında sentezlenen POA-ko-PNMP-1 (●), POA-ko-PNMP-2 (●) ve POA-ko-PNMP-3 (●) Kopolimer Filmin Spektrumları

4.4.6. POA-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

Şekil 4.60’da NaTart ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen POA-ko-PNMP-Tart kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında, eğrilerin görünümünün NaOX ortamında sentezlenen POA-ko-PNMP-Tart kopolimer filmlerin yapılarının farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca NaTart ortamında sentezlenen kopolimer filmlerinin yapılarının birbirine yakın olduğu, sadece 5:5 monomer derişiminde elde edilen kopolimerin yapısının oldukça farklı olduğu gözlenmiştir.



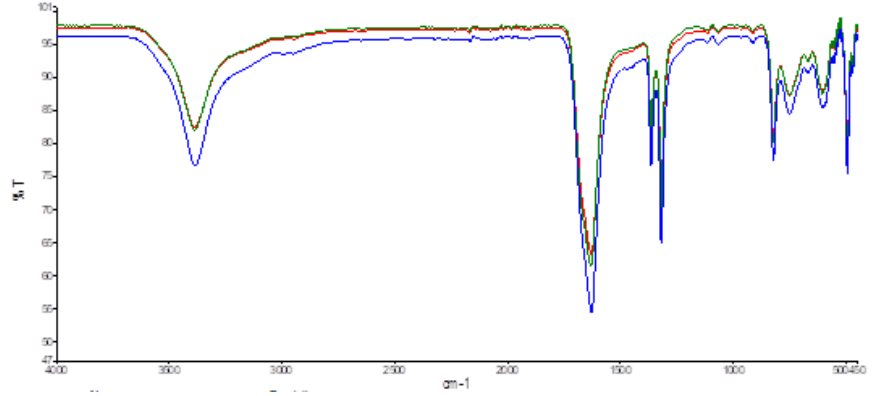
Şekil 4.60. NaTart ortamında sentezlenen POA-ko-PNMP-1 (●), POA-ko-PNMP-2 (●) ve POA-ko-PNMP-3 (●) Kopolimer Filmin Spektrumları

4.4.7. PPy-ko-PNMP-OX Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

Pirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, $3398,7 \text{ cm}^{-1}$ pik sekonder aminlerin simetrik ve asimetric $-N-H$ gerilmesine, $3132,7$ ve 3105 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesine, $724,8 \text{ cm}^{-1}$ piki C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

N-metilpirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, $3102,2 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilmesi, $2944,3$ ve $2902,7 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilmesi, 1509 cm^{-1} pikleri ise N-H esneme, $1287,3 \text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine ve $719,27 \text{ cm}^{-1}$ piki C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

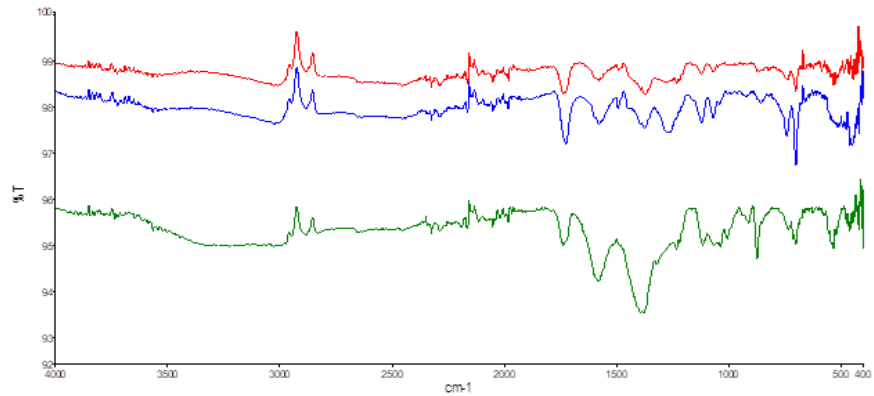
Şekil 4.61'de sodyum okzalat ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen PPy-ko-PNMP-OX kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında hemen hemen aynı yapıların oluştuğu gözlenmektedir. PPy-ko-PNMP-OX kopolimer filmlerin 3400 cm^{-1} 'de sahip olduğu pikin keskin olması kopolimer filmlerin oluşumunu göstermektedir. Oysa PPy-ko-PNMP-OX-3 kopolimer filmin pik şiddetinin yüksek olması her iki monomerin karışımından kopolimer film oluşumunun söz konusu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.61. NaOX ortamında sentezlenen PPy-ko-PNMP-1 (●) , PPy-ko-PNMP-2 (●) ve PPy-ko-PNMP-3 (●) Kopolimer Filmin Spektrumları

4.4.8. PPy-ko-PNMP-Tart Kopolimer Filmin FT-IR Ölçümleri

Şekil 4.62’de NaTart ortamında üç farklı monomer derişiminde sentezlenen PPy-ko-PNMP-Tart kopolimer filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3000 cm^{-1} üzerindeki dalga sayısında yayvan piklerin varlığı NaOX ortamında farklı yapıların oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir yandan PPy-ko-PNMP-Tart-1 ve PPy-ko-PNMP-Tart-3 kopolimer filmlerin yapısının benzer olduğu, PPy-ko-PNMP-Tart-2 kopolimer filmin ise farklı bir yapıya sahip olduğu spektrumlarından gözlenmektedir. Aynı zamanda sentez çözeltisinde kullanılan elektrolitin cinsi kopolimer film zincirinde monomerlerin dağılımının değiştiği elde edilen spektrumlarından gözlenmiştir.



Şekil 4.62. NaTart ortamında sentezlenen PPy-ko-PNMP-1 (●) , PPy-ko-PNMP-2 (●) ve PPy-ko-PNMP-3 (●) Kopolimer Filmin Spektrumları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- ✓ 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA'de sentezlenen ZnFe alaşımlarından en etkili kaplamanın 3 mA'deki kaplama olduğu görülmüştür.
- ✓ Sentezlenen kopolimer filmlerin farklı renklere sahip oldukları yüzey fotoğrafıyla, farklı yapıya sahip oldukları ise SEM görüntüleriyle anlaşılmıştır.
- ✓ Kopolimer filmleri sentezi için; -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında iki segment ve film gelişim eğrisi için 0,00 V/1,180 V potansiyel aralıkları uygulanarak dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak kopolimer filmler sentezlenmiştir.
- ✓ Doğrusal taramalı voltametri (LSV) sonuçlarından kopolimer filmlerin alaşım kaplamaların yüzeyine sentezlendiği anlaşılmıştır.
- ✓ Kopolimer film sentezi sonrası alınan LSV ölçümlerinde okzalatlı ortam için MS/ZnFe/OX/PANI-ko-PNMP-3 elektrodu, tartaratlı ortamda ise MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-POA-1 elektrodu en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür.
- ✓ Sentezlenen kopolimer filmlerin korozyon performanslarına monomer oranlarının önemli ölçüde etki ettiği belirlenmiştir.
- ✓ 2 saat sonra alınan Nyquist ölçüm sonuçlarından okzalot ortamında MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 elektrodu, tartaratlı ortamında ise MS/ZnFe/Tart/PPy-ko-PNMP-1 elektrodun en iyi polarizasyon direnç değerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ 48 saat sonra alınan Nyquist ölçüm sonuçlarından okzalot ortamında MS/ZnFe/OX/PPy-ko-PNMP-1 elektrodu, tartaratlı ortamında ise MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-3 elektrodun en iyi polarizasyon direnç değerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ 96 saat sonra alınan Nyquist ölçüm sonuçlarından okzalot ortamında MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 elektrodu, tartaratlı ortamında ise MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 elektrodun en iyi polarizasyon direnç değerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ 168 saat sonra alınan Nyquist ölçüm sonuçlarından okzalot ortamında MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 elektrodu, tartaratlı ortamında ise MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 elektrodun en iyi polarizasyon direnç değerine sahip olduğu

belirlenmiştir.

- ✓ 168 saat sonra alınan anodik polarizasyon ölçümleri sonuçlarında okzalot ortamı için MS/ZnFe/OX/PPy-ko-POA-2 elektrodu, tartarat ortamı için ise MS/ZnFe/Tart/POA-ko-PNMP-2 elektrodun en iyi polarizasyon direnç değerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Daha sonra yapılacak olan çalışmalarla sentezlenen kopolimer filmlerin iletkenlikleri ölçülüp, elektrolit çözeltinin sentezlenen polimer filmlerin iletkenliğine etkisi incelenebilir.
- ✓ Kaplamanın yapıldığı elektrot değiştirilip farklı bekleme süreleri uygulanarak korozyon dirençleri ölçülebilir.
- ✓ Daha büyük ölçekli üretim için uygulanabilirliği ve tekrarlanabilirliği yüksek metotlar geliştirilebilir.
- ✓ Monomer oranlarının kopolimer filmlerin iletkenliklerine etkileri incelenebilir.
- ✓ Farklı alaşım kaplı elektrotlar üzerinde farklı polimer filmler sentezlenip antikorozyf özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Akdağ, A., 2014. Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyindeki homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin davranışları. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 217 syf.
- Ansari, A., Wallace, G.G., 1994. Effect of Thermal Treatment on the Electrochemical Properties of Conducting Polypyrrole Polymers. **Polymer**, 35(11):2372-2377.
- Bajat, J. B., Stankovic S., Jokic B. M., Stenavonic S. I., 2010. Corrosion stability of Zn-Co alloys deposited from baths with high and low Co content-the influence of deposition current density. **Surface&Coatings Technology**, 204:2745-2753.
- Borole, D.D., Kapadi, U.R., Mahulikar, P.P., Hundivale, D.G., 2004. Electrochemical behaviour of polyaniline, poly(o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids. **Materials Letters**, 58: 3816-3822.
- Boshkov, N., Petrov K., Vitkova S., Nemska S., Raichevsky, G., 2002. Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability. **Surface&Coatings Technology**, 157:171-178.
- Brenner, A., 1963. Electrodeposition of alloys. **Academic Press**, New York, p. 411.
- Chaudhari S., Patil P.P., 2011. Inhibition of nickel coated mild steel corrosion by electrosynthesized polyaniline coating. **Electrochimica Acta**, 56:3049-3059.
- Cogger, N.D., Evans, N.J., 1999. An introduction to EIS measurement technique report, No. 6, Solartron Instruments.
- Çakır, A. F., 1994. Türkiye'nin metalik korozyon kaybı. **4. Korozyon Sempozyumu Bildirileri**, İstanbul, s 1-8.
- Çakmakçı İ., Duran B., Duran M., Bereket G., 2013a. Experimental and theoretical studies on protective properties of poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) coatings on copper in chloride media. **Corrosion Science**, 69: 252-256.
- Çakmakçı İ., Duran B., Bereket G., 2013b. Influence of electrochemically prepared poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) and poly(pyrrole)/poly(N-methyl pyrrole) composites on corrosion behavior of copper in acidic medium. **Progress in Organic Coatings**, 76:70-77
- Çetinkaya, E., 2006. Çinko-nikel alaşım kaplamalarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 57 sf.
- Darowicki, K., Orlikowski, J., Arutunow, A., 2004. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy measurements of passive layer cracking under static tensile stresses. **J. Solid State Electrochem**, 8:352-359
- Darowicki, K., Slepski, P., Szocinski, M., 2005, Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, 52: 306-310
- Darowicki, K., Ray, J., 2008, DEIS monitoring of materials under influence of cavitation erosion-corrosion, Corrosion Today 2008, Gdansk - Poland
- Diaz, A. F. And Logan, J. A., 1980. Electroactive polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 111 (1):111-114.
- Doruk, M., 1982. Korozyon ve Önlenmesi, **Ortadoğu Teknik Üniversitesi Yayını**, Ankara, 239 sf.
- Erbil, M., 1984. Korozyon 1. **Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü (SEGEM)**. Ankara, 270 sf.

- Erbil, M., (2012). Korozyon, İlkeler-Önlemler, **Korozyon Derneği Yayını**, Ankara, 373 sf.
- Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A.F., 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 149(1-2):101-113
- Genies, E.M. and Tsintavis, C., 1985. Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 195: 109-128.
- Genies, E.M., Syed, A.A., Tsintavis, C., 1985. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium. Redox and kinetic properties. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121(1-4):181-186
- Gerengi, H., 2008. Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinc-MM55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinc alaşımlarına benzotriazolun inhibitör etkisinin araştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. 176 sf.
- Gezerman, A.O., 2007. Nikel kaplama banyolarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 42 sf.
- Ghoreishi, S.M., Noonshabady M.S., Behpour M., Jafari Y., 2012. Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine) and its corrosion studies as a coating on aluminum alloy 3105. **Progress in Organic Coatings**, 74:502-510.
- Green, A.G., Woodhead, A.E., 1910. Aniline black and allied compounds Part1. **Journal of the Chemical Society**. 97:2388-2403.
- Herrasti, P., Recio, F.J., Ocon, P., Fatas, E., 2005. Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: Comparison with polymers containing Zn microparticles. **Progress in Organic Coatings**, 54:285-291.
- <http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/10.pdf>, 2013.
- <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy.pdf>, 2014. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. Application Note Rev. 1
- Huang, W.S., Humprey, B.D. and Macdiarmid, A.G., 1986. Polyaniline, a novel conducting polymer: morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 82 (8):2385-2400.
- Iroh, J.O., Su W., 2000. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica Acta**, 46:15-24.
- Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J.W. and Vorotyntsev, M.A., 2000. Electron and proton conducting polymers: Recent developments and prospects. **Electrochimica Acta**, 45:2403-2421.
- Jang, K., Lee, H., Moon, B., 2004. Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopands. **Synthetic Metals**, 143(3):289-294
- Karahan, I.H., 2008. Effect of ph on the deposition properties of electrodeposited Zn-Co coatings formed by potentiostatic technique on AISI 4140 stainless steel. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, 2

(12):828- 832.

- Karahan, I.H., Oduncuoğlu M, Çakmaktepe Ş., 2009a. Effect of Ni addition on the structural and corrosive properties of electrodeposited Zn-Co alloys. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 1 (3):451-454.
- Karahan, I.H., Karabulut O., Alver U., 2009b. A study on electrodeposited Zn-Co alloys. **Physica Scripta**, 79:055801.
- Kilmartin, P.A., Trier, L., Wright, A., 2002. Corrosion inhibition of polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline) on stainless steel. **Synthetic Metals**, 131:99-109.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiromoto, Y. and Sasaki, K., 1984. Basic behaviours and properties of the electrodeposited polyaniline. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 57 (8): 2254-2257.
- Kozum, O., Kannan M.B., 2013. Galvanostatic polymerisation of aniline on steel: Improving the coating performance in chloride-containing environment. **Synthetic Metals**, 180:54-58.
- Kumar, S.A., Meenakshi K. Shree, Sankaranarayanan T.S. N., Srikanth S., 2008. Corrosion resistant behaviour of PANI-metal bilayer coatings. **Progress in Organic Coatings**, 62:285-292.
- Lehr, I.L., Saidman S.B., 2013. Anticorrosive properties of polypyrrole films modified with Zinc onto SAE 4140 steel. **Progress in Organic Coatings**, 76:1586-1593.
- Macdiarmid, A.G., Mu, S. L., Halpern, M., Chiang, J. C., Somasiri, N.L.D., Wu, W.Q., Yaniger, S.I. and Huang, W.S., 1985a. Polyaniline: Inter conversion of metallic and insulating forms. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121 (1-4): 173- 180.
- Macdiarmid, A.G. and Epstein, A. J., 1989. Polyanilines: A novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions**, (88): 317-332.
- Mansfeld, F., 1986, Polarization resistance, Rackwell Int. Sci. Cent. Publication, p. 67.
- Martins, J.I., Reis T.C., Bazzaoui M., Bazzaoui E.A., Martins L., 2004. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. **Corrosion Science**, 46:2361-2381.
- Martyak, N.M., Mcandrew, P., Mccaskie, J.E. and Dijon, J., 2002. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium. **Progress in Organic Coatings**, 45: 23-32.
- Mazeikiene, R., Malinauskas, A., 2002. Kinetics of electrochemical degradation of polypyrrole. **Polymer Degradation and Stability**, 75:255-258
- Mermilliod, N., Hoclet, M., Syed, A.A. and Tanguy, J., 1987. Electrochemical characterization of chemically synthesized polyanilines. **Synthetic Metals**, 18 (1- 3): 359-364.
- Mert B.D., Yazıcı B., 2011. The Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-*o*-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties. **Materials Chemistry and Physics**, 125:370-376.
- Mert, B.D., Solmaz R., Kardaş G., Yazıcı B., 2011. Copper/Polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. **Progress in Organic Coatings**, 72:748-754.
- Mohilner, D.M., Adams R.N., Argersinger, W.J., 1962. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aquaous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, 84:3618- 3622.
- Munstedt, H., Naarmann, H., and Köhler, G., 1985. Electrical conductivity of modified

- poly-acetylenes and polypyrroles. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 118 (1):129-136.
- Nguyen, H., Thi, L., Bernard, M.C., Garcia B., Deslouis, C., 2004. Raman spectroscopy analysis of polypyrrole films as protective coatings on iron. **Synthetic Metals**, 140:287-293
- Noufi, R., Nozık, A.J., Warren, L.F. and White, J., 1982. Enhanced stability of photo electrodes with electrogenerated polyaniline films. **Journal of the Electrochemical Society**, 129 (10):2261-2265.
- Omastova, M., Trchova, M., Kovarova, J., Stejskal, J., 2003. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in presence of surfactans. **Synthetic Metals**, 138(3):447-455.
- Osaka, T. and Naoi, K., 1988. Electroactive polyaniline deposit from a nonaqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, 135 (2):539-540.
- Özkazanç, H. ve Zor, S., 2013. Electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) and PPy/Metal composites on copper electrode and investigation of their anticorrosive properties. **Progress in Organic Coatings**, 76 (4):720-728.
- Özyılmaz, A.T., 2004. Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polianilin (PANI) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 167 sf.
- Özyılmaz, A.T., Kardeş, G., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2005a. The corrosion performance of polyaniline on nicel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 242:97-106.
- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Sangün, M.K., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2005b. The electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine) on copper and their corrosion performances. **Progress in Organic Coatings**, 54:353-359.
- Özyılmaz, A.T., 2005c. The corrosion behavior of polyaniline top coat on nickel plated copper from neutral aqueous medium. **Progress in Organic Coatings**, 54:127- 133.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., 2011. Polyaniline, poly(N-methylaniline) and poly(aniline-co-N-methylaniline) coatings on stainless steel. **Transaction of the Institute of Metal Finishing**, 89(4):215-224.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., 2013. Corrosion protection provided by homo- and copolymer films synthesized in various oxalic and sulphamic acid electrolyte mixtures. **Transaction of the Institute of Metal Finishing**, 91:44-51.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., Karahan I.H., Özyılmaz G., 2013. The Influence of polyaniline (PANI) coating on corrosion behaviour of zinc-cobalt coated carbon steel electrode. **Progress in Organic Coatings**, 76:993-997.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., Karahan I.H., Özyılmaz G., 2014. Electrochemical synthesis of polyaniline films on zinc-cobalt alloy deposited carbon steel surface in sodium oxalate. **Progress in Organic Coatings**, 77:872-879.
- Patil, S., Sainkar, S.R., Patil, P.P., 2004. Poli(o-anisidine) coatings on copper: Synthesis, characterization and evaluation of corrosion protection performance. **Applied Surface Science**, 225:204-216.
- Paul, E.W., Ricco, A.J. and Wrighton, M.S., 1985. Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline: based microelectronic devices. **Journal of Physical Chemistry**, 89 (8): 1441-1447.
- Pawar, P., Sainkar, S.R. and Patil, P.P., 2007. Synthesis of poly(aniline-co-o-toluidine) coatings and their corrosion-protection performance on low-carbon steel.

- Journal of Applied Polymer Science**, 103:1868-1878.
- Porter, T.L., Lee, C.Y., Wheeler, B. L. and Caple, G., 1991. Scanning tunnelling microscopy studies of substituted polyaniline thin films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 9 (3):1452-1456.
- Saçak, M., 2004. Polimer kimyası. Gazi Kitabevi, 525 s, Ankara.
- San, N.O., 2012. Aerobik bakterilerin nikel alaşımlarının korozyonuna etkisinin araştırılması. Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü Doktora tezi, 164 sf.
- Sheng, N., Ohtsuka T., 2012. Preperation of conducting polypyrrole layer on zinc coated Mg alloy of AZ91D for corroion protection. **Progress in Organic Coatings**. 75(1-2): 59-64.
- Shirale, D.J., Gade, V.K., Gaikwad, P.D., Kharat, H.J., Kakde, K.P., Savale, P.A., Hussaini, S.S., Dhumane, N.R., Shirsat, M.D., 2006. The Influence of electrochemical process parameters on the conductivity of poly(N-methylpyrrole) films by galvanostatic method. **Materials Letters**, 60:1407-1411.
- Silverman, D.C., 1984. Rotating cylinder electrode for velocity sensitivity testing, **Corrosion**, 40:220-225.
- Singh, R., Narula, A.K., Tandon, R.P., Rao, S.U.M., Panwar, V.S., Chandra, S., Mansingh, A., 1996. Growth kinetics of polypyrrole, poly(N-methyl pyrrole) and their copolymer, poly(N-methylpyrrole-pyrrole): Effect of annealing on conductivity and surface structure. **Synthetic Metals**. 79 (1): 1-6.
- Stern, M., Geary, A.L., 1957, A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Electrochemical Society**, 104:56-63.
- Syed, A. A. and Dinesan, M. K., 1991. Polyaniline: A novel polymeric material: Review. *Talanta*, 38 (8): 815-837.
- Tan, C. K., Blackwood D. J., 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, 45:545-557.
- Tansuğ, G., 2004. Epoksi boyaların ve elektrokimyasal kaplamaların (PANI ve PPy) karbon çeliğin klorürlü/sülfatlı ortamlarda korozyon davranışları. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 96 sf.
- Üneri, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği. Ankara, 413 sf.
- Wang, L.X., LI, X-G., ve Yang, Y-L., 2001. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive & Functional Polymers**, 47:125-39.
- Wankhede M. G., Gaikwad A. B., Patil P.P., 2006. Electrochemical polimerization of o-anisidine on low carbon steel from aqueous salicylate solution: Corrosion protection study. **Surface&Coatings Technology**, 201:2240-2247.
- Wencheng, S., Iroh, J.O., 1999. Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines. **Electrochimica Acta**, 44:2173-84.
- Yalçinkaya, S., 2008. Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 146 sf.
- Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., ve Erbil, E., 2008. Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine). **Progress in Organic Coatings**, 62:236-244.
- Yalçinkaya, S., Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., 2010. Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly(pyrrole-co-o-anisidine-co-o-toluidine). **Current**

- Applied Physics**, 10:783-789.
- Yiğitoğlu, O., 2009. Polipirol, poli(N-metilpirol) ve kopolimerlerinin sentezi ve uygulamaları. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 123 sf.
- Yüksel, B., Çakır A.F., 2010. Demir grubu alaşımlarının anormal kaplama davranışlarına genel bir bakış. *İTÜ Dergisi*, 9 (2):114-122.
- Diaz, A. F., Kanazawa K. K. and Gardini G. P., 1979. Electrochemical polymerization of pyrrole. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications** 1979,0, 635-636
- MAHMOUDIAN, M.R., ALIAS, Y., BASIRUM, M., EBADI, M., 2010. Poly (N-methyl pyrrole) and its copolymer with o-toluidine electrodeposited on steel in mixture of DBSA and oxalic acid electrolytes. **Current Applied Physics** 11 (2011) 368-375.
- Higashi, K., Fukushima, H., Urakawa, T., Adaniya, T., Matsudo, K., 1981. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys coating a small amount of cobalt. **Journal of The Electrochemical Society**, 128(10); 2081-2085.
- Gomez, E., Alcobe, X., Valles, E., 1999. Electrodeposition of zinc+iron alloys II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 475; 66-72.
- Çatal, S., 2007, Alüminyumun yüzeyindeki oksit tabakasının fosforik asit (H_3PO_4) anodizin yöntemiyle geliştirilmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 145 syf.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M., Yazıcı, B., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. **Current Applied Physics**, 6; 1-9.
- Chaudhari, S., Gaikwad, A.B., Patil, P.P., 2009. Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. **Current Applied Physics**, 9; 206-218.

ÖZGEÇMİŞ

Tez yazarı 1988 doğumlu olup lise eğitimini İstanbul Gülizar ve Zeki OBDAN lisesi fen bilimleri bölümünde tamamladı..2011 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya bölümünden mezun olmuştur. Yine aynı üniversitede Kimya anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

