



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO, ÇİNKO-DEMİR ve ÇİNKO-DEMİR-KOBALT KAPLANMIŞ
KARBON ÇELİĞİN KOROZYON DİRENCİNİN İKİ FARKLI
ORTAMDA SENTEZLENEN POLİ (o-ANİSİDİN-co-PİROL-co-N-
METİLPİROL) ve POLİ (ANİLİN-co-PİROL-co-N-METİLPİROL)
TERPOLİMER FİLMER İLE GELİŞTİRİLMESİ**

Fatma ÇOLAK

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2016**



T.C.

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO, ÇİNKO-DEMİR ve ÇİNKO-DEMİR-KOBALT KAPLANMIŞ
KARBON ÇELİĞİN KOROZYON DİRENCİNİN İKİ FARKLI
ORTAMDA SENTEZLENEN POLİ (o-ANİSİDİN-co-PİROL-co-N-
METİLPİROL) ve POLİ (ANİLİN-co-PİROL-co-N-METİLPİROL)
TERPOLİMER FİLMER İLE GELİŞTİRİLMESİ**

Fatma ÇOLAK

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HATAY

ARALIK-2016

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO, ÇİNKO-DEMİR VE ÇİNKO-DEMİR-KOBALT KAPLANMIŞ
KARBON ÇELİĞİN KOROZYON DİRENCİNİN İKİ FARKLI ORTAMDA
SENTEZLENEN POLİ(O-ANİSİDİN-CO-PIROL-CO-N-METİLPİROL) VE
POLİ(ANİLİN-CO-PIROL-CO-N-METİLPİROL) TERPOLİMER FİMLER
İLE GELİŞTİRİLMESİ

FATMA ÇOLAK
KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 08/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan



Doç. Dr. Hülya KELEŞ
Üye



Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA
Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK ve MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir

Proje No:TÜBİTAK-110T745 BAP-12220

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.

08/12/2016

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 görüntülediğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Fatma ÇOLAK

ÖZET

Zn, Zn-Fe ve Zn-Fe-Co KAPLANMIŞ KARBON ÇELİĞİN KOROZYON DİRENCİNİN İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZLENEN POLİ(o-ANİSİDİN-co-PIROL-co-N-METİLPİROL) ve POLİ(ANİLİN-co-PIROL-co-N-METİLPİROL) TERPOLİMER FİMLER ile GELİŞTİRİLMESİ

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

2016, 88 sayfa

Anahtar kelimeler: Terpolimer, Korozyon, Çinko, Çinko-demir, Çinko-demir-kobalt, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), Karbon çelik

ABSTRACT

THE IMPROVEMENT of CORROSION RESISTANCE of ZINC ZINC-IRON and ZINC-IRON-COBALT PLATED CARBON STEELS by POLY (o-ANISIDINE-co-PYROLE-co-N-METHYLPYRROLE) and POLY (ANILINE-co-PYRROLE-co-N-METHYLPYRROLE) TERPOLYMERS SYNTHESIZED in TWO DIFFERENT MEDIUM

In this study, zinc, zinc-iron (ZnFe) and zinc-iron-cobalt (ZnFeCo) metal and metal alloys were deposited on carbon steel electrode surfaces and poly(aniline-co-pyrrole-co-N-methylpyrrole) and poly(o-anisidine-co-pyrrole-co-N-methylpyrrole) terpolymer films in sodium oxalate and sodium tartrate mediums on this electrode surfaces were obtained by using cyclic voltammetry technique. The characterization of these electrodes were performed by using linear sweep voltammetry technique (LSV). The corrosion performances of uncoated and coated electrodes were investigated by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), anodic polarization and open circuit potential-time (E_{ocp-t}) techniques in 3.5% NaCl solution. Surface and structure of terpolymer films were determined by scanning electron microscope (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes. The results showed that terpolymer films were exhibited significant physical barrier behavior on Zn, ZnFe and ZnFeCo metal and metal alloys plated carbon steel, in longer exposure time. Additionally for efficient corrosion performance of terpolymer films were observed that significant to electrolyte solution type.

2016, 88 page

Key words: Terpolymer, Corrosion, Zinc, Zinc-iron, Zinc-iron-cobalt, Electrochemical impedans spectroscopy (EIS), Carbon steel

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım için her türlü desteğini, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve destek aldığım hocalarım Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN ve Sayın Doç. Dr. Gül ÖZYILMAZ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca yanımda bulunan laboratuarda birlikte çalıştığım gerektiğinde her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Abdurrahman Akdağ'a ayrıca laboratuvar çalışma arkadaşlarım Büşra Avşar'a, Taşkın Çamurcu'ya, biyokimya araştırma laboratuvarı çalışma grubundan Seda Ağçam'a, analitik kimya araştırma laboratuvarı çalışma grubundan Didem Gökhan'a destek ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi, manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen aileme ve özellikle ablam Arzu Çolak'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XI
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1.Kaplamalar	4
1.2. İletken Polimer	8
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	11
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	22
3.1. Materyal	22
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	22
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	23
3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler için Kullanılan Elektrotlar.....	23
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	26
3.2.2. Sentez.....	28
3.2.3. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri.....	29
3.2.4. Korozyon Testleri.....	29
3.2.5. Spektroskopik Analizler.....	29
4. ARAŞTIRMA BULGULAR ve TARTIŞMA	32
4.1. Sentez	35
4.1.1. Çinko (Zn), Çinko-Demir (ZnFe) ve Çinko-Demir-Kobalt (ZnFeCo) Kaplama.....	37
4.1.2. CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların X-Işını Difraksiyon (XRD) Bulguları.....	38
4.1.3. CS ve CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltammogram Bulguları.....	38
4.1.4. Terpolimer Film Sentezi.....	39
4.1.4.1. Sodyum Okzalrat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP).....	39
4.1.4.2. Sodyum Tartarat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP).....	40
4.1.4.3. Sodyum Okzalrat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP).....	41
4.1.4.4. Sodyum Tartarat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/Zn/Tart/	42

PANİ-co-PPy-co-PNMP).....	
4.1.4.5. Sodyum Okzalrat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP).....	43
4.1.4.6. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP).....	44
4.1.4.7. Sodyum Okzalrat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP).....	45
4.1.4.8. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/Tart/PANİ-co-PPy-co-PNMP).....	46
4.1.4.9. Sodyum Okzalrat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP).....	48
4.1.4.10. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP).....	49
4.1.4.11. Sodyum Okzalrat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/OX/PANİ-co-PPy-co-PNMP).....	50 51
4.1.4.12. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/Tart/PANİ-co-PPy-co-PNMP).....	51 52
4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları.....	
4.2.1. CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları.....	52
4.2.2. Terpolimer Film Kaplı CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları.....	53
4.2.2.1. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	54
4.2.2.2 CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/ Tart /POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	55 56
4.2.2.3. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	56 57 59
4.2.2.4. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/ Tart /PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/ Tart /PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	60
4.3. Korozyon Testleri.....	
4.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	61

Ölçümleri.....	
4.3.1.1. CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları...	63
4.3.1.2. Terpolimer Film Kaplı CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları.....	
4.3.1.2.1. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları.....	65
4.3.1.2.2. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/ Tart /POA-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları.....	67
4.3.1.2.3. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları.....	67
4.3.1.2.4. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/ Tart /PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/ Tart /PANI-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları.....	70
4.3.2. Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri.....	
4.3.2.1. CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp-t} Eğrileri.....	74
4.3.2.2. Terpolimer Film Kaplı CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp-t} Eğrileri.....	76
4.3.2.3. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri.....	78
4.3.2.4. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri.....	79
4.3.2.5. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri.....	82
4.3.2.6. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri.....	84
	88

4.4. FTIR Bulguları			
4.4.1. PANI-co-PPy-co-PNMP	Filmin	FTIR	
Bulguları.....			
4.4.2. POA-co-PPy-co-PNMP	Filmin	FTIR	
Bulguları.....			
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....			
KAYNAKLAR			
ÖZGEÇMİŞ			



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Çelikte korozyon oluşum aşamaları (GAA,	1
Şekil 1.2.	Katot bölgesindeki elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi I. Adım; iyon adsorpsiyonu, II. Adım; elektrokimyasalreaksiyon, III. Adım; yanürün desorpsiyonu (Paunovic ve Schlesinger, 1998; Yüksel ve Çakır 2010'dan).....	5
Şekil 4.1.	Karbon çelik elektrotun (a) yüzey fotoğrafı ve (b) SEM görüntüsü	29
Şekil 4.2.	Karbon çelik elektrot yüzeyine 4 mA sabit akım da kaplanan Zn metali için elde edilen (a) galvanostatik eğri, (b) yüzey fotoğrafı ve (c) SEM	30
Şekil 4.3.	Karbon çelik elektrot yüzeyine 3 mA sabit akım da kaplanan ZnFe metal alaşımı için elde edilen (a) galvanostatik eğri, (b) yüzey fotoğrafı ve (c) SEM	31
Şekil 4.4.	Karbon çelik elektrot yüzeyine 3 mA sabit akım da kaplanan ZnFeCo metal alaşımı için elde edilen (a) galvanostatik eğri, (b) yüzey fotoğrafı ve (c) SEM	32
Şekil 4.5.	XRD sisteminin şematik gösterimi (İmamoğlu, 2013).....	33
Şekil 4.6.	CS/Zn (a), CS/ZnFe(b) ve CS/ZnFeCo(c) elektrotların XRD grafikleri.....	35
Şekil 4.7.	CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (Δ) elektrotların 0.20 M NaOX ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram	36
Şekil 4.8.	CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (Δ) elektrotların 0.20 M NaTart ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram	37
Şekil 4.9.	CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP CS/Zn (a), CS/ZnFe(b) ve CS/ZnFeCo(c) elektrotların XRD grafikleri filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	38
Şekil 4.10.	CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımında elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	39
Şekil 4.11.	CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaOX + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	41

Şekil 4.12.	CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaTart + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.13.	CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	43
Şekil 4.14.	CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol: N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	44
Şekil 4.15.	CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 1:1:1 pani:pirol:N metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4.16.	CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.17.	CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	47
Şekil 4.18.	CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	48
Şekil 4.19.	CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	49
Şekil 4.20.	CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM	50
Şekil 4.21.	CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ içerisinde 0,05 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri.....	52
Şekil 4.22.	CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ içerisinde 0,05 M EDTA içeren	

	çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri.....	53
Şekil 4.23.	CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart /POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ içerisinde 0,05 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri.....	54
Şekil 4.24.	CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ içerisinde 0,050 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri.....	55
Şekil 4.25.	CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ içerisinde 0,05 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri.....	56
Şekil 4.26.	CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	59
Şekil 4.27.	CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	60
Şekil 4.28.	CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart /POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	62
Şekil 4.29.	CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	64
Şekil 4.30.	CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	66
Şekil 4.31.	CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E _{ocp} -t) (b)	69

	eğrileri.....	
Şekil 4.32.	CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp-t}) (b)eğrileri.	71
Şekil 4.33.	CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp-t}) (b) eğrileri.....	73
Şekil 4.34.	CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp-t}) (b) eğrileri.....	75
Şekil 4.35.	CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp-t}) (b) eğrileri.....	77
Şekil 4.36.	PANI-co-PPy-co-PNMP filmin NaOX ortamlarındaki FTIR spektrumları.....	79
Şekil 4.37.	PANI-co-PPy-co-PNMP filmin NaTart ortamlarındaki FTIR spektrumları.....	79
Şekil 4.38.	POA-co-PPy-co-PNMP filmin NaOX ortamlarındaki FTIR spektrumları.....	80
Şekil 4.39.	POA-co-PPy-co-PNMP filmin NaTart ortamlarındaki FTIR spektrumları.....	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılacak elektrotların elementel bileşimi (% w/w).....	23
Çizelge 3.2.	Çinko metalin kaplama banyosu pH'ı ve kompozisyonları.....	24
Çizelge 3.3.	ZnFe ve ZnFeCo metal alaşım kaplama banyolarının pH'ları ve kompozisyonlar.....	24
Çizelge 3.4.	Sentezde kullanılan monomer ve polimerlerin yapıları.....	26
Çizelge 4.1.	CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler.....	59
Çizelge 4.2.	CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler.....	61
Çizelge 4.3.	CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler.....	63
Çizelge 4.4.	CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler.....	65
Çizelge 4.5.	CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler.....	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

E: Potansiyel

I: Akım

Z: İmpedans

Z': Gerçek İmpedans

Z'': Sanal İmpedans

I_{kor}: Korozyon Akım Yoğunluğu

R_M: Metal veya Metal Alaşım Kaplama Direnci

R_f: Film Direnci

R_p: Polarizasyon Direnci

R_{pf}: Polimer Film Direnci

R_{ct}: Yük Transfer Direnci

R_o: Oksit Tabaka Direnci

P: Porozite

E_{ocp}: Açık Devre Potansiyeli

E_{kor}: Korozyon Potansiyeli

KISALTMALAR

CS: Karbon Çelik

Zn: Çinko

ZnFe: Çinko-Demir Alaşımı

ZnFeCo: Çinko-Demir-Kobalt Alaşımı

NaOX: Sodyum Okzalat

NaTart: Sodyum Tartarat

EDTA: Etilendiamin tetraasetik asit

PANI: Polianilin

PNMP: Poli(N-Metilpirol)

POA: Poli(o-Anisidin)

PPy: Polipirol

XRD: X Ray Difraksiyon

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

EIS: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

LSV: Doğrusal Taramalı Voltametri

FTIR: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

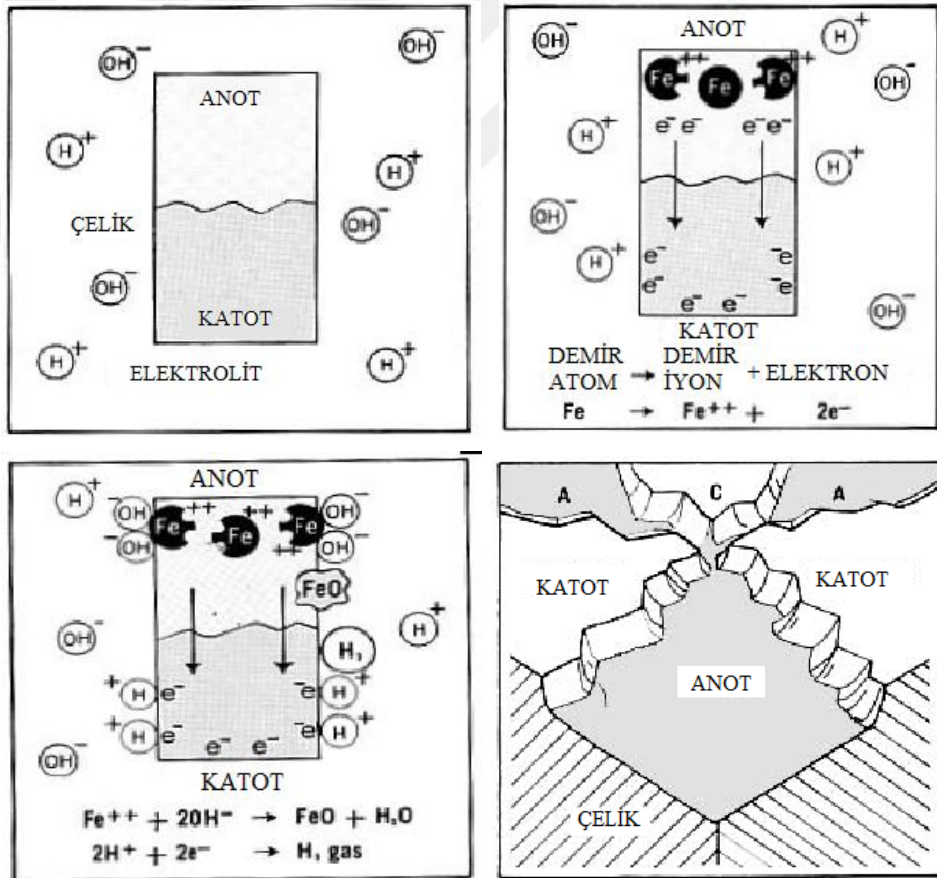
ATR: Attenuated Total Reflectance



1. GİRİŞ

Korozyon, metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal olarak termodinamik bakımdan doğada kararlı olduğu bileşiklerine dönüşme eğilimidir. Metal ve alaşımların çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisinin artması ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönüşmesi şeklinde gerçekleşen doğal bir olaydır (Gerengi, 2008).

Demir, alüminyum, çinko, bakır, nikel ve bunların alaşımları nemli ve oksijenli ortamlarda termodinamikçe kararsız olduklarından korozyona uğrarlar. Bu metaller enerji harcanarak elde edildikleri için atmosfer koşullarında, kendi kararlı bileşiklerine dönme eğilimindedirler. Metalden yapılan her malzeme (soy metaller dışında) korozyondan etkilenir ve buna bağlı olarak önemli ölçüde ekonomik kayıplara neden olur (Arı, 2008).



Şekil 1.1.Çelikte korozyon oluşum aşamaları(GAA, 2003)

Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açtıktanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. 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 dönmelerinin termodinamik açısından normal olduğu düşünülürse, yeryüzünde meydana gelen korozyonun ne kadar büyük boyutta olduğu anlaşılabilir. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dâhil edilmesi gerekir (Akdağ, 2009).

Günümüzde otomotiv, inşaat, madencilik, denizcilik, taşımacılık, uzay sanayinde, su-petrol boru hatlarının ve ev araçlarının yapılmasında kısacası üretimin ve tüketimin olduğu her alanda çelik malzeme kullanılır. Kullanılan bu çelik alaşımı üzerinde yapılan yeni çalışmalar ve geliştirilen yeni formlar çelik alaşımından kolay vazgeçilmeyeceğinin kanıtıdır. Çelikler içinde en geniş kullanım alanına sahip olan karbon çelikleridir. % 1,4' e kadar karbon (C) içeren Fe-C alaşımları karbon çeliği olarak tanımlanmaktadır. Yüksek karbon çelikleri % 0,60 - % 1,4 arasında karbon içeren en sert, en dayanıklı ve en düşük sünekliğe (kırılma anındaki kalıcı deformasyon oranına) sahip karbon çelikleridir. Karbon çeliklerinde % 0,8 C' a kadar çekme gerilmesi ve akma sınırı değeri artar, fakat bu değerden sonra kırılma artar, süneklik azalır ve gevrekleşir. % 0,8 C'lu çelikte yumuşak ferrit (α -Fe) matrisi içinde sementit (Fe_3C) lamellerinden oluşan perlitik yapı, karbon çeliğine kompozit malzeme özelliği kazandırmaktadır. Karbon çeliklerinin yaygın olarak kullanılmasının önemli nedenlerinden biri de diğer malzemelere kıyasla daha düşük maliyete sahip olmalarıdır. Fakat karbon çeliklerinin çevresel ortam korozyonundan korunma dirençleri daha düşüktür dolayısıyla kayıpları daha fazladır (Gökerkil, 2010).

Korozyon fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere meydana gelme şekline göre üçe ayrılır;

Fiziksel Korozyon; Organik sıvıların ya da ergimiş metallerin neden olduğu korozyon türüdür. Korozyon doğrudan fiziksel çözünme ya da katı hal değişimi ile gerçekleşir. Civa ya da ergimiş alüminyumun metal malzeme yüzeyinde korozyona neden olması fiziksel korozyona örnek olarak gösterilebilir (Akdağ, 2009).

Kimyasal Korozyon; Metalik malzemelerin, korozyona sebep olan bir malzemenin doğrudan etkisinde olmaksızın, kendi kendine bazı maddelerden etkilenip kimyasal bileşikler oluşturarak aşınmasına kimyasal korozyon denir. Kimyasal korozyon zıt elektrik yüklü iyonların birbirlerini çekmeleri sonucunda kimyasal bileşik oluşturmalarıdır. Metalik malzemelerin oksijen, kükürt, azot, yoğun asitler, bazlar ve tuzlar tarafından aşındırılması bir kimyasal korozyondur. Metallerin kimyasal bileşik yapması yüksek sıcaklıklarda olabildiği için kimyasal korozyon sık görülmeyen bir korozyon türüdür. Kimyasal korozyon normal havanın, endüstriyel havanın, deniz suyunun etkisi ile oluşur. Normal hava oksitlenmeye, endüstriyel havada bulunan gazlar (CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, NO₂) havanın nemi ile birleşip asitleri oluşturarak aşınmaya, deniz suyu ise içindeki tuz ile deniz araçlarının zarar görmesine yani korozyona neden olur (Karagöz, 2008).

Elektrokimyasal korozyon; Sulu ortamda metal ve alaşımlarının bozulmaları ile meydana gelen korozyon türüdür. Elektrokimyasal korozyon mekanizmasında, elektron alışverişi ara yüzeyde meydana gelir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için aralarında potansiyel fark bulunan malzemelerin aynı ortamda olması ve elektron akışının sağlanabileceği bir elektrolit olması gereklidir (Akdağ, 2009). Ayrıca metal ve alaşımlarda ortam şartlarına ve malzemeye zarar verme şekillerine göre değişik korozyon türlerine rastlanır. Bu korozyon türlerin şu şekilde sıralayabiliriz;

- Yüzeysel (Uniform) Korozyon
- Elektrokimyasal (Galvanik) Korozyon
- Çukurcuk Korozyon
- Taneler Arası Korozyon
- Erozyon Korozyon
- Aralık Korozyon
- Seçimli Korozyon
- Sürtünme Korozyon
- Hidrojen Korozyonu
- Yorulma korozyonu
- Oyulma Korozyonu

Korozyona olayını önlemek için uygulanabilecek birçok yöntem vardır. Bu yöntemler genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilirler;

Tasarım; Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı dayanım da düşünülmelidir. Bütün durumlarda bir bileşenin dizaynı malzemenin yapısına dayanmalıdır.

Ortamın değiştirilmesi; Bu teknikte sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi gibi uygulamalar sayılabilir.

Malzeme seçimi; Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir (Akdağ, 2014).

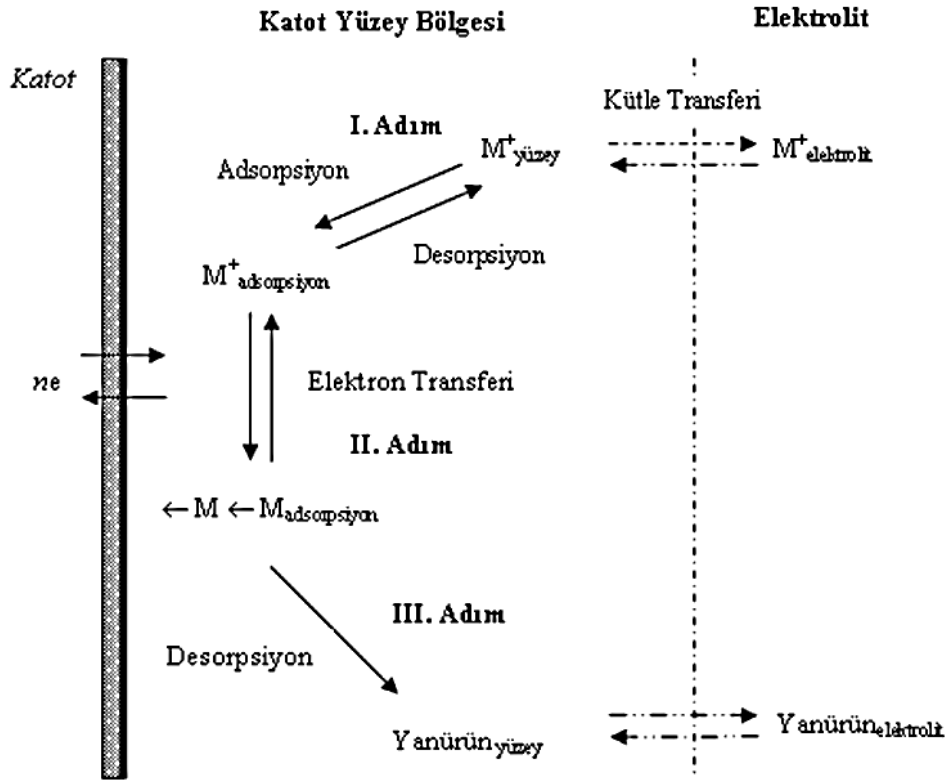
Katodik koruma; Katodik koruma sistemi toprağa gömülü ve sıvı içindeki metalik yapıların korozyonunu önlemek veya kontrol altına almak için kullanılan elektrokimyasal bir metottur. Temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon temellerine dayanmaktadır. Katodik koruma sistemi korozyonu kontrol altına almak için elektrik akımına dayanan aktif bir sistemdir. Eğer koruma elektrik akımı kesilirse, korozyon materyal/çevre kombinasyonu için normal değerlerde gelişmesine devam edecektir. Eğer besleme akımı bütün koruma için yetersizse korozyon azaltılmış değerde gelişecektir. Katodik koruma sistemi tesis edilip gerekli ayarları yapıp ve yeterli koruma akımı sağlandıktan sonra akımlar ve potansiyeller önceki duruma göre genellikle sabit kalacak, akımlarda ve potansiyellerdeki aşırı değişimler sistem arızası olarak görülecektir (MEGEP, 2009).

1.1. Kaplamalar

Alaşım kaplamalar için en önemli tekniklerden biri elektrokimyasal kaplama metodudur. Elektrokimyasal olarak metallerin ve alaşımların kaplanması; sulu, organik ve ergimiş tuz elektrolitlerinden metal iyonlarının redüksiyonu ile gerçekleşmektedir, (Paunovic ve Schlesinger, 1998; Yüksel ve Çakır 2010'dan). Sulu çözeltilerden elektrokaplama yöntemi, çözelti içinde bulunan metal iyonunun (M^{n+}) redüklenmesi esasına dayanmaktadır (Eşitlik (1.1)).



Genel olarak, tek metal veya alaşımın elektrolitik olarak kaplanması prosesi üç ana adımdan meydana gelmektedir ki bu üç ana adım şematik olarak Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Söz konusu adımlarda gerçekleşen olaylar kısaca şöyle ifade edilebilir:



Şekil 1.2. Katot bölgesindeki elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi I. Adım; iyon adsorpsiyonu, II. Adım; elektrokimyasal reaksiyon, III. Adım; yan ürün desorpsiyonu (Paunovic ve Schlesinger, 1998; Yüksel ve Çakır 2010'dan)

I. Adım (iyon adsorbsiyonu); elektrolit içerisinde bulunan katyonların (metal hidrat iyonları, kompleks iyonlar vs), uygulanan potansiyelin etkisi altında; migrasyon, yayınma ve/veya mekanik karıştırma vasıtası ile katot yüzeyine doğru yayınmaları.

II. Adım (elektron transferi); katot yüzeyindeki çift tabakaya giren metal hidrat iyonlarının (veya kompleks iyonların), burada bulunan yüksek elektriksel alandan dolayı hidrat kabuğunu kaybetmesi (veya kompleks iyon ligandından kurtulması) ve iyonun, katot yüzeyindeki elektron transfer prosesi sayesinde nötr hale gelip elektrot yüzeyine adsorbe olması.

III. Adım (yan ürünlerin desorpsiyonu); kaplama tabakasının oluşumu için gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan yan ürünlerin, elektrot yüzeyinden yayınma veya mekanik karıştırma yolu ile uzaklaştırılması. (Yüksel ve Çakır, 2010)

Alaşım kaplama turleri dzenli, dzensiz, eşit, etkileyerek ve anormal birlikte okelme olmak uzere 5 gruba ayrılır.

➤ **Dzenli Birlikte okelme**

Bu tır okelme yayınma kontrollü okelmeyi karakterize eder. Katot difüzyon tabakasındaki metal konsantrasyonu değişimi kaplama bileşimini etkilemektedir. İndirgenen metalin yzdesi katot difüzyon tabakasındaki metal iyon miktarının artışı ile artmaktadır. Ayrıca banyodaki toplam metal iyon miktarının artması, akım yoğunluğunun azalması ve sıcaklığın yükselmesi, indirgenen asıl metal miktarının artmasına neden olur. Bu okelme kompleks iyon içeren banyolarda meydana gelir (Raub, 1967; etinkaya 2006'dan).

➤ **Dzensiz Birlikte okelme**

Farklı potansiyeldeki metallerden asıl olanın indirgenmesi olarak karakterize edilir. Dzensiz okelme, kompleks iyon çözeltilerinde olur ve sistemdeki metallerin statik potansiyelleri kompleks yapıcıların miktarından belirli olarak etkilenir. Bu tır okelmede difüzyon olayı fazla etkin değildir. (etinkaya, 2006)

➤ **Eşit Birlikte okelme**

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

➤ **Etkileyerek Birlikte okelme**

Bu tır okelme metallerin alaşımlarını içeren çökmelerde görölür. Buna karşın bu metallere demir grubu metallere birlikte çok kolay indirgenirler. okelmeyi sağlayan metallere "etkileyen" metallere ismi verilir. Kendi başına çökmeyen metallere "nazlı" metallere ismi verilir. (Brenner, 1963)

➤ **Anormal Birlikte okelme**

Demir grubu elementlerin elektrokaplamasına yönelik çalışmaların uzun yıllardan beri süregelmesinin temel nedeni söz konusu elementlerin endüstriyel önemleri olduğu kadar kaplama prosesi esnasında "anormal kaplama" olarak isimlendirilen karakteristik bir olayın meydana gelmesinden de kaynaklanmaktadır. Anormal kaplama terimi ilk defa Brenner tarafından literatürde kullanılmıştır. (Brenner, 1963).

Demir grubu metallerin alaşım kaplamasına termodinamik olarak bakıldığında alaşımda tercihli olarak kaplamanın Ni>Co>Fe sırası ile gerekleŖeceęi beklenmektedir. Metallerin tek olarak elektrokaplama kinetikleri, metallerin akım yoğunluğu değerlerinin ($i_{Ni} > i_{Co} > i_{Fe}$) standart denge potansiyellerine benzediğini göstermiştir. Söz konusu metallerin ikili alaşımlarının elektrokaplanması esnasında ise beklenenin aksine tercihli olarak kaplama sırasının Fe>Co>Ni Ŗeklinde olduğu görülmüştür (Yüksel ve akır, 2010).

Daha asal metalin tercihli olarak okmesi durumunu gösterir. Anormal okelme basit ve kompleks iyonların varlığında ancak bilinen konsantrasyon koşullarında işlem değişkenleri ile bir banyoda meydana gelir. Bu tür okelme nadirdir. Özellikle bir veya birden fazla demir grubu içeren alaşımlarda rastlanır (etinkaya, 2006).

Demir esaslı metallerin korunmasında, çinko alaşımları, alaşımsız çinkoya kıyasla daha gcl bir korozyon direnci sağlamaktadır. Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Sn gibi birçok Zn alaşımları sanayide kullanılmaktadır. Bunlardan Zn-Ni alaşımlarının yüksek korozyon direncinden dolayı kullanımı yaygındır. Zn-Ni alaşımlarının en iyi korozyon direncini Ni içeriğinin % 12-14 oranı vermektedir ve korozyon direnci aynı kalınlıktaki Zn kaplamadan yaklaşık 10 kat daha fazladır. (etinkaya, 2006)

Organik kaplamalar metallerin korozyona karşı uzun süre korunması için kullanılmaktadır. Organik kaplamanın başlıca etkisi, O₂ ve H⁺ gibi agresif türlere karşı fiziksel bariyer olarak hareket etmektir. Bununla birlikte, organik kaplamalarda kusurlar varsa aşındırıcı türlere alt-tabakaya ulaşmak için yol bulurlar ve lokalize aşınma ortaya çıkar. Bu nedenle, ikinci savunma hattı olarak, korozyon önleyici pigmentler kaplamaya eklenir. Bu pigmentler, fizikokimyasal veya elektrokimyasal olarak, bir iyon değişim mekanizması ile koruyabilir. Koruma pigmentleri genelde fiziksel mekanizmalar ile büyük ölçüde oksijen ve su difüzyon yollarının uzunluğunu arttıran ve kaplamanın geçirgenliği azaltan ince tabakalı, kesintili veya levha benzeri bir Ŗekle sahiptir. Bu tip pigmentlerin örnekleri mikalı demir oksit ve alüminyum tabakaların olmasıdır. Koruma pigmentleri elektrokimyasal mekanizmalar tarafından katodik ve anodik sürecin her ikisi de korozyonu geciktirmek için ortama giren elektrolitin çözülür inhibitörleri oluşmaktadır. Koruma pigmentleri bir iyon değişim mekanizması ile alt tabakayı Cl⁻ ve Fe⁺⁺ taşınmasını engelleyen iyon değiştiriciler oluşur. Kinlen ve Silverman, 1993, tavlannış perflorinatlanmış katyon değişim polimerleri Cl⁻ iyonları

nedeniyle benzersiz anyon reddi özelliklerine sahip bölgesel korozyonun az olduğunu bildirmişlerdir.

1.2. İletken Polimer

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. Bunlardan birincisi, bu sistemlerin davranışları üzerine odaklanan bilim adamlarının, iletken polimerik materyallerin redoks reaksiyonları sırasında meydana gelen yük taşınmasının ve yük transfer mekanizmasını anlamaya yönelik meraklarıdır. İkincisi ise, enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensorler, elektrokromik displaylar, mikro sistem teknolojileri, elektronik cihazlar, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi gibi alanlarda çok geniş bir uygulama potansiyelinin fark edilmiş olmasıdır. Yapılan araştırmalar sonucu ilerleyen yıllarda polimer matriksin içerisinde yük taşınmasının temel esasları anlaşılmıştır. Elektronların taşınması redoks polimerler üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişı şeklinde gerçekleşirken iletken polimerler olarak adlandırılan (polianilin, polipirol gibi) yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır (Özyılmaz, 2004).

Son yıllarda elektroaktif polimerlerin geçirgenliği ve koruyucu kaplama dökümü korozyon kontrolü oluşturmak için kullanılmıştır. Elektroaktif polimer, tek başına veya diğer yüzey işlemleri ile bağlantılı olarak uygulanabilir. DeBerry, 1985, paslanmaz çelik üzerinde elektrokimyasal depolanan polianilinin (PANI) anodik koruma şeklinde asit çözeltilerde korozyon oranlarını azalttığını bildirmiştir (Li ve ark., 1997).

İletken polimerler ilginç mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama alanında kullanımı son 10 yılda yaygın olarak araştırılmıştır. Son yıllarda korozyondan koruma amaçlı olarak incelenmiştir. Aslında, polar gruplar taşıdıkları gibi, polimerik inhibitör gibi davranarak altta yatan metalin korozyon kinetiğini düşürür ve belli bir değerde kaplanmış malzemenin potansiyelini değiştirebilirler ve agresif kimyasal reaktifler karşı fiziksel bir bariyer oluşturur (Camalet ve ark., 1996).

Elektronik olarak iletken polimerler elektrot malzemesi olarak, şarj edilebilir piller (Nigrey ve ark., 1981; MacDiarmid ve ark., 1985; Grgur ve ark., 1998'den), elektrokromik görüntüler (Gazard ve ark., 1983; Grgur ve ark., 1998'den), elektrokimyasal sensör (Foulds ve Lowe, 1988; Grgur ve ark., 1998'den) ve elektrokimyasal kapasitörler (Rudge ve ark., 1994; Grgur ve ark., 1998'den) gibi birçok uygulama için kullanımı araştırılmıştır. Yüksek iletkenlik, kararlılık ve sentez kolaylığı ile polipirol iletken polimerler için en çok gelecek vaat etmiştir (Grgur ve ark., 1998).

İlerleyen yıllarda metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özellikleri, polimerlerin özellikleri ile birleştirilerek bir tek malzemede toplayabilmek ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözünme iyonik iletkenlikten yararlanmak başka bir yaklaşımdır. Bu iki yöntem polimere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırır. Bu yaklaşımlarla hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük değerlerde kalır (Yalçınkaya, 2008).

Literatürde yüzeyi iletken polimer film ile kaplı metal malzemenin korozyona karşı davranışını inceleyen bir çok çalışma bulunmaktadır. Özellikle polianilin, polipirol, poli-N-metilpirol, poli-o-anisidin, polifenol gibi iletken polimerler yaygın olarak kullanılmıştır. İletken polipirolün yumuşak çelik yüzeyine elektropolimerizasyonunu (Grgur ve ark.,1998; Su ve Iroh 1999; Iroh ve Su 2000;Ocon ve ark., 2005), iletken polianilin metal yüzeyine elektropolimerizasyonunu (Camalet ve ark., 1996;Sazou ve Georgolios, 1997; Lacroix ve ark., 2000;), iletken poli-N-metil pirol elektropolimerizasyonunu (Su ve Iroh 2000; Yağan ve ark., 2005; 2008) incelemişlerdir. Ayrıca çok tabakalı polimerin elektropolimerizasyonunu ve bu iletken polimerlerin korozyona karşı korumasını incelemişlerdir (Tan ve Blackwood, 2003; Yağan ve ark., 2007; Narayanasamy veRajendran, 2010).

Zn-Fe kaplamanın elektrolitik mükemmel özellikleri, birçok endüstriyel uygulamalar özellikle otomotiv sanayi için umut verici bir malzemedir. (Mingyuan ve ark., 1991; Zhang ve ark., 2001'den) Özellikleri şunlardır; çinko-demir fazın doğası nedeniyle mükemmel korozyon direnci; kaplama yüzeyi üzerindeki bir fosfat oluşumu

[$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ vs.] filme mükemmel boyanabilirlik; saf çinko ile karşılaştırıldığında çinko-demir fazın yüksek sertlik ve erime noktası nedeniyle iyi kaynak özellikleri ve kaplama oluşum kolaylığı. Bu nedenle; şimdiye kadar Zn-Fe alaşımların farklı elektrokimyasal kaplama çözeltilerinin hazırlanmasında tartışmalı pek çok rapor olmuştur (Zhang ve ark., 1998, Liao ve ark., 1998, Jensen ve ark., 1998; Zhang ve ark., 2001'den), fakat Zn-Fe alaşımların elektrokimyasal kaplama davranışına literatürde az rastlanmaktadır (Zhang ve ark., 2001).

Yapılan bu çalışmanın amacı;

- Zn metal ve ZnFe ve ZnFeCo alaşımlar ile kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeylerine sodyum oksalat ve sodyum tartarat gibi iki farklı elektrolit ortamında poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer filmleri sentezlemek
- İki farklı ortamda elde edilen karbon çelik/metal kaplama/terpolimer film ve karbon çelik/alaşım kaplama/terpolimer film elektrotların yüzey yapılarını elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik olarak incelemek
- İki farklı ortamda elde edilen karbon çelik/metal kaplama/terpolimer film ve karbon çelik/alaşım kaplama/terpolimer film elektrotların antikorozyon özelliklerini incelemek

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Camalet ve ark (1996), polianilin (PANI) filmleri sulu okzalik asit ortamında elektrodopolama yöntemiyle yumuşak çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Anilinin elektropolimerizasyonu Fe (II) okzalat tabakasının çökmesi ile pasifleşmiş yüzey üzerinde gerçekleştiği durumlarda, kontrollü bir kalınlığa sahip emeraldin yapısında güçlü yapışkan filmlerin oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu kaplı elektrotlar asidik (0,4 M NaCl + 0,1 M HCl) çözeltiye daldırılmış ve PANI kaplı demir örneklerin polipirol kaplanmış olanlara göre korozyona karşı çok daha etkili ve çok iyi koruma sergilediklerini gözlemlemişlerdir.

Li ve ark. (1997), elektroaktif PANI kaplama ile yumuşak çelik elektrodun korunmasını incelemişlerdir. PANI kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyon performanslarını HCl ve NaCl çözelti ortamlarında elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelemişlerdir. PANI filmin redoks reaksiyonları aracılığıyla metal yüzeyini pasifleştirdiğini ve çözünmüş oksijen ile tekrar kendi kendine okside olduğunu en iyi impedans davranışı açıklamaktadır. Ayrıca hasar görmüş filmlerin tekrar pasivasyonunu sağlayan böyle proseslerin etkinliğinin asitlerde daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. PANI'nin performansının, korozyon türlerine karşı difüzyon direncini arttırmak için bir üst katmanın varlığıyla daha da geliştiğini belirtmişlerdir.

Camalet ve ark (1998), PANI filmleri okzalik asit ortamında yumuşak çelik ve demir yüzeyine anilinin yükseltgenmesi ile elde etmişlerdir. Kontrol edilebilir kalınlıkta filmleri potansiyodinamik ve galvanostatik yöntemler ile elde etmişlerdir. Bu filmlerin platin yüzeyine kaplanan filmler ile benzer yapıya sahip olduğunu IR, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) gel permeation chromatography (GPC) ve matrix-assisted UV-laser desorption ionization (MALDI) teknikleri ile bulmuşlardır. Ayrıca demir yüzeyine kaplanan PANI filmlerin asidik ortamda (0,40 M NaCl+ 0,10 M HCl) korozyona karşı dayanımının polipirolle kaplanan örneklere göre daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Diğer yandan çinko veya çinko-nikel alaşımlarının yüzeyinin PANI ile kaplanmasının başarısızlıkla sonuçlanmasını izole tabakaların oluşumunun elektropolimerizasyonu önlediğini belirtmişlerdir.

Su ve Iroh (1998), düşük karbon çelik yüzeyine sulu ortamda elektrokimyasal prosesle polipirol (PPy) kaplamışlardır. PPy kaplamaların oluşumuna monomer ve

elektrolit derişimi, uygulanan akım yoğunluğu, reaksiyon ortamının pH'sı gibi elektrokimyasal proses parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Kaplamaların kompozisyon ve morfolojisini FT-IR, elementel analiz ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlemişlerdir. Çeliğin pasivasyonu, pirolün elektropolimerizasyonu, kaplamaların morfoloji ve özelliklerinin elektrokimyasal parametrelere bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Elektrokimyasal proses parametrelerinin uygun seçimi ile kısa sürede çeliğin pasivasyonunun gerekleēeęini ve pürüzsüz, düzgün ve güçlü yapışkan kaplamaların elik yüzeyine oluşturulabileceğini belirtmişlerdir.

Iroh ve Su (2000), PPy ve poli(N-metilpirol) (PNMP) kaplı çeliğin korozyon performanslarını DC polarizasyon ve EIS ile değerlendirmişlerdir. Bu sonuçlara göre PPy kaplamanın korozyon potansiyelini anlamlı ölçüde arttırdığını ve korozyon akımı ve çeliğin korozyon hızını büyük ölçüde azalttığını belirlemişlerdir. Ayrıca PNMP kaplı karbon çeliğin korozyon direncinin PPy kaplı karbon çeliğin direncinden daha düşük olduğunu belirlemiş; PPy'nin reaktif metallerin korozyon koruması için oldukça iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

Lacroix ve ark. (2000), yumuşak elik ve çinko üzerine anilinin elektropolimerizasyonunu iki aşamalı prosesle gerçekleştirmişlerdir. Birinci aşamada yüzeyde elektrodepolama ile ince bir PPy film oluşturmuşlardır. Yüzeyin bu şekilde ön muamele görmesi ile anilinin elektropolimerizasyonu için uygun olan asidik çözeltiye karşı elektrokimyasal davranışı tamamen düzenleyeceğini belirtmişlerdir. Bu işlemin herhangi bir kimyasal ön muameleden (en az 3 s) ok daha hızlı gerçekleştiğini ve neredeyse hiç metal çözünmeden oluşabileceğini rapor etmişlerdir. Ön işlemden geçirilmiş yumuşak elik veya çinko elektrotların ikinci aşamada kontrol edilebilir kalınlıkta PANI filmin elektrodepozisyonu için kullanılabilceğini belirtmişlerdir. Bu aşamada ya hiç ya da çok az metal çözünmesi olduğunu bildirmişlerdir. Filmlerin asidik elektrolitlerde, platin yüzeyinde oluşturulan PANI ile benzer yapıda kararlı bir elektroaktivite gösterdiğini ve altta yatan oksitlenebilir metali tam olarak koruduğunu belirtmişlerdir. Genel olarak sistemin iki tabakalı yapıda olduğunu ve PANI elektrodepozisyonunun PPy-elektrolit çözelti arayüzünde yer alabileceğini rapor etmişlerdir.

Su ve Iroh (2000), PPy ve PNMP filmleri sulu ortamda ve okzalat elektroliti varlığında çelik yüzeyinde elektrodepolama ile başarılı bir şekilde oluşturmuşlardır. Asidik çözeltilerde, elektro kaplama işlemini taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ray difraksiyon (XRD) ve FT-IR olmak üzere üç farklı aşamada karakterize etmişlerdir. Elektrolitik kaplamaların yapışma ve korozyon performansları sırasıyla tek kat kesme kuvveti ve tafel testleri ile değerlendirmişlerdir. İlk iki aşama sonunda çeliğin pasivasyonu sonucunda $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristal tabakanın oluştuğunu ancak oluşan bu pasif $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tabakanın pirolün elektropolimerizasyonunda çözündüğünü ortaya koymuşlardır. Bu elektrokimyasal parametrelerin PPy ve PNMP kaplamaların yapışma ve korozyon performansı üzerine önemli etkilerinin olduğunu bildirmişlerdir.

Zhang ve ark. (2001), hafif asit klorür çözeltilerinde (LACS, pH 3,07'de H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve farklı miktarlarda Zn^{2+} ve Fe^{2+} içeren çözelti) bakır üzerine Zn, Fe ve ZnFe alaşım kaplamalarının gerçekleşmesi sırasındaki elektrokaplama davranışlarını dönüşümlü voltametri ve kararlı durum polarizasyon teknikleri yardımıyla araştırmışlardır. Çalışılan deneysel koşullarda ZnFe alaşım oluşumunda upd gözlemlendiğini ve ZnFe depolanmasının üç boyutlu (3D) çekirdeklenme ve sonrasında tanecik büyümesi mekanizmasıyla gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Elektrolitteki Fe^{2+} iyonlarının Zn birikimini arttırırken, Zn^{2+} iyonlarının ise Fe birikmesini inhibe ettiğini rapor etmişlerdir. Aynı zamanda Zn ve Fe eş depolanmanın anormal davrandığını tespit etmişler ve sonucu kuantum kimyası ışığında teorik olarak yorumlamışlardır.

Bajat ve ark. (2002), çelik yüzeyine ZnCo alaşım kaplamaları farklı elektrokimyasal kaplama koşulları altında araştırmışlardır. Sıcaklık, kaplama çözelti bileşiminin faz yapısı ve kaplama akım yoğunluğunun ZnCo alaşımlarının korozyon özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Klorür çözeltisi içinde 5 A dm^{-2} lik metal yüzeyinde elde edilen ZnCo alaşımının en iyi korozyon özelliklerini sergilediğini bulmuşlar ve bu yüzden araştırmanın ileriki aşamaları için bu alaşımı seçmişlerdir. Çelik ve ZnCo alaşımı ile modifiye edilmiş çelik üzerine sabit voltaj yöntemini kullanarak elektrokimyasal olarak sabit potansiyelde epoksi depolamışlardır. Epoksi kaplamaya dayalı koruyucu sisteminin korozyon davranışı üzerine Zn-Co alaşımının etkisini elektrokimyasal ve taşınım özellikleri yanı sıra termal kararlılık bakımından da yorumlamışlardır.

Tan ve Blackwood (2003), PANI ve PPy iletken polimerler filmlerin kombinasyonlarından oluşan çok tabakalı kopolimer kaplamaları galvanostatik teknik ile karbon çeliği ve paslanmaz çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kopolimerlerin klorür varlığında etkili bir bariyer özellik sağlamalarını belirlemek için potansiyodinamik polarizasyonlarını kullanmışlardır. Karbon çeliği yüzeyindeki tabakalı kaplamaların performansının PANI kaplı elektrotlara göre yeterince iyi olmadığını, fakat paslanmaz çelik elektrotlar söz konusu olduğunda bu tabakalı kaplamaların özellikle çukur korozyona karşı korunmasında, PANI kaplamaya göre önemli ölçüde daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Kaplamaların koruma derecesinin tabakaların sıralanış şeklinin fonksiyonu olduğunu ve PPy üzerine PANI kaplamanın en iyi sonucu verdiğini gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal veriler ile birlikte elde ettikleri mikroskopik gözlemler ve adhezyon ölçümleri ile yüzeydeki iletken polimer filmlerin fiziksel bariyer esaslı korumaya göre korozyon direncine daha çok katkı sağlayan elektronik ve kimyasal bariyer özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Martins ve ark (2004), çinko kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine pirolün elektropolimerizasyonunu tek aşamada sulu ortamda sitrat, süksinat, okzalat, malat, tartarat ve karboksilat tuzlarını kullanarak çeşitli tekniklerle (potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik modlar) incelemişlerdir. Sadece tartarat ortamında karşıt iyonlarla birlikte yapışkan ve homojen PPy filmler elde etmişlerdir. Çinko kaplı çelik elektrot yüzeyine sentezlenen PPy filmlerin korozyon davranışlarını NaCl, HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde açık devre potansiyeli ve DC polarizasyon tekniklerini kullanarak belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan PPy kaplamaların korozyon potansiyellerinin arttığını ve korozyon akımının azaldığını gözlemlemişlerdir. Tuz spreyi test sonuçlarına göre, ultrason dalgalarında hazırlanan PPy kaplamanın normal koşullarda elde edilenlerden daha fazla dirençli olduğunu tespit etmişlerdir.

Tüken ve ark. (2004), 1 µm kalın Ni kaplı karbon çeliği (MS) elektrot yüzeyine PPy ve PANI filmleri elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. MSNi tabakası uygun banyo çözeltisinde galvanostatik teknik ve polimer film sentezi için içerisinde monomer ihtiva eden oksalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal depolamayı gerçekleştirmişlerdir. Ni kaplı örnekler ve üst yüzeyi polimer kaplı numunelerin korozyon performansını % 3,5 NaCl çözeltisi içinde elektrokimyasal

impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri kullanarak incelemiştir. Sentezlenen 1 µm kalınlığındaki bu Ni tabakanın oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğunu, bu nedenle sınırlı bir bariyer özelliğine sahip olduğunu ve zamanla korozyona karşı koruyuculuğunun azaldığını tespit etmişlerdir. MS/Ni yüzeyindeki polimer üst tabakanın önemli ölçüde bariyer özelliğini arttırdığını ve altta bulunan MS tabakayı korozyona karşı çok iyi koruduğunu gözlemlemiştir. Ni kaplı karbon çelik yüzeyine sentezlenen polipirol filminin yüzeyi PANI film ile kaplı elektroda göre korozyona karşı daha etkin bir koruma sağladığını tespit etmişlerdir.

Fenelon ve Breslin (2005), demir yüzeyinde oksalik asit çözelti ortamında polianilin kaplamaların pH fonksiyonuna bağlı olarak elektrokimyasal aktivitesi ve korozyon performansını incelemiştir. Bu kaplamanın asidik çözeltilerde demirin korozyona karşı korunmasında (emeraldin tuz) sınırlı bir etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, alkali borat çözeltisi içinde iletken PANI'nin emeraldin forma dönüştüğünü, kaplamadaki klorür anyonlarının demir yüzeyindeki bozulmalarının olumlu etkisinin olduğunu belirtmişlerdir. Asetat, nitrat ve borat gibi küçük anyonların, polimer yüzeyinde kolaylıkla taşındığını bildirmişlerdir.

Herrasti ve ark. (2005), PPy, PANI ve bu polimerleri bir arada oksalik asit çözeltisinde yüzey pasivasyonunu gerçekleştirerek karbon çelik yüzeyine kaplamışlardır. Bu kaplamaları 0,5-0,3 V potansiyel aralığında Ag/AgCl referans elektrot kullanarak potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik teknikler ile elde etmişlerdir. Sonuçlara göre mükemmel korozyon direncine sahip yapışkan polimer tabakaların elde edildiğini belirtmişlerdir. Tüm ikili tabakalar arasında, en iyi sonuçların PANI ve PPy kaplamalar için elde edildiğini ortaya koymuşlardır.

Özyılmaz ve ark. (2005a), poli (anilin-co-o-anisidin) (PANI-co-POA) filmlerini bakır (Cu) elektrot yüzeyine iki farklı tarama hızı (20 ve 50 mVs⁻¹) uygulayarak yüksek tarama hızında iki farklı kalınlıkta sentezlemiştir. Bu filmleri 0,075 M anilin ve 0,075 M o-anisidin içeren sodyum oksalat çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile elde etmişlerdir. Sentezlenen kopolimer filmlerinin, yüzeyde iyi tutunduğunu ve homojen bir yapıda olduğunu gözlemlemiştir. Kaplamalı ve kaplamasız elektrotların korozyon performansını % 3,5 NaCl ortamında elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman eğrilerini

kullanarak belirlemişlerdir. Farklı tarama hızında sentezlenen kopolimer filmleri karşılaştırıldığında düşük tarama hızında kaplanmış kopolimer filmlerin, başlangıçta daha iyi bir özellik sergilediğini belirlemişlerdir. Ancak, uzun süre korozyon ürünlerinin saldırısı altında bariyer özelliğinin önemli ölçüde azaldığını gözlemlemişlerdir. Yüksek tarama hızında kaplanan ince kopolimer filmlerin uzun süre koroziif ortama maruz kalması sonucunda koruyucu bir bakır oksit tabakasının oluşumuna ve katalitik etkiye yol açtığını tespit etmişlerdir. Düşük tarama hızında sentezlenen ve yüksek tarama hızında sentezlenen ince kopolimer filmlerin korozyon dirençlerinin hemen hemen aynı olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanında çıplak bakır elektrot ile karşılaştırıldığında kopolimer filmlerinin çok daha uzun süreler içinde korozyon dirençlerinin yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır.

Özyılmaz ve ark. (2005b), kaplamasız karbon çelik (MS) ve Ni kaplı (1µm) karbon çelik (MS/Ni) elektrot yüzeyine PANI filmini elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Sentezi 0,1 M anilin içeren oksalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. % 3,5 NaCl içinde PANI kaplanmış ve kaplanmamış elektrotların korozyon performansını elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlemişlerdir. Ni kaplı elektrotun karbon çelik ile karşılaştırıldığında korozyon hızının düştüğünü ve MS üzerinde etkin bir bariyer özelliği sergilediğini gözlemlemişlerdir. Ancak, nikel kaplamanın gözenek miktarının daha uzun süreler için arttığını belirlemişlerdir. MS/Ni elektrot yüzeyine sentezlenen polimer filmin korozyona karşı anlamlı ölçüde koruma sağladığını ve bu tabakanın pasivasyonu katalizleyerek Ni kaplamanın gözeneklerini kapattığını bulmuşlardır. Ayrıca, yüzeyi PANI kaplı karbon çelik (MS/PANI) elektrodun korozyon ürünlerine karşı korunduğu fakat uzun süre periyotunda sınırlı kaldığını belirtmişlerdir. Ni kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine sentezlenen PANI (MS/Ni/PANI) filminin karbon çelik elektroda göre çok daha uzun sürelerde korozyona karşı koruma sağladığını tespit etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2005c), PANI filmini dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak monomer içeren 0,2 M sodyum oksalat çözeltisinde bakır elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Yüzeye iyi tutunan ve homojen bir film elde etmişlerdir. PANI kaplı elektrotların korozyon performansını EIS, anodik polarizasyon ve açık devre

potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri kullanılarak % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde incelemiştir. PANI kaplamanın bakırın korozyonuna karşı önemli ölçüde bir koruma sağladığı ve polimer filmin korozif ortamda etkin bir bariyer özelliği sağladığını belirtmişlerdir. Bunun aynı zamanda polimer film yüzeyinde koruyucu bir bakır oksit oluşumu ile ilgili olarak katalitik etki gösterdiğini belirtmişlerdir.

Karahan (2007), $Zn_{1-x}Fe_x$ alaşımlarını sülfat banyosunda AISI 4140 çelik yüzeyler üzerine elektrokimyasal yöntemle kaplamıştır. Banyo bileşenlerini 40 g dm^{-3} $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $20-40 \text{ gr dm}^{-3}$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 25 g dm^{-3} , $Na_3C_6H_5O_7$ ve 16 g dm^{-3} H_3BO_3 olarak belirlemiştir. Banyo bileşiminin elektriksel direnç, faz yapısı ve korozyon davranışı üzerinde etkisini sırasıyla sıcaklığa karşı akım-gerilim ölçümleri, X-ray difraksiyonu (XRD) analizi, atomik absorpsiyon spektrofotometresi analizi ve polarizasyon ölçümleri ile incelemiştir.

Özyılmaz ve ark. (2007), PANI ve poli(anilin-co-o-anisidin) filmlerini pirinç (Cu40Zn) elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Homopolimer ve kopolimer filmlerinin sentezini $0,12 \text{ M}$ anilin ve $0,06 \text{ M}$ anilin + $0,06 \text{ M}$ o-anisidin içeren $0,2 \text{ M}$ sodyum okzalat çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Homopolimer ve kopolimer filmlerini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişlerdir. Pirinç elektrotta kaplı homopolimer filmlerin gözenekli ve koyu yeşil renkli; kopolimer kaplı filmlerin ise siyah renkli olduğu (SEM) görüntülerinde açık bir şekilde tespit edilmiştir. Kaplamalı ve kaplamasız elektrotların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltisinde EIS, anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri yardımıyla belirlemişlerdir. Çıplak elektrotun korozyon performansını homopolimer ve kopolimeri kaplı elektrotlar ile karşılaştırmışlardır. Pirinç yüzeyinde sentezlenen homopolimer ve kopolimer filmlerinin koruyucu etkilerinin korozif ortama maruz kalma süresinin uzunluğu ile paralel olarak büyüdüğünü belirtmişlerdir.

Yağan ve ark. (2007), yumuşak çelik elektrot yüzeyine sulu okzalik asit çözelti ortamında homopolimerler ve çift tabakalı PANI ve PPY filmlerini elektropolimerizasyon, potansiyodinamik sentez tekniği ile elde etmişlerdir. Kaplamaların karakterizasyonunu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Polimer kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyon davranışlarını

sulu korozif çözelti içinde, doğrusal anodik potansiyodinamik polarizasyon, Tafel testi ve EIS teknikleri ile araştırmışlardır. Korozyon testi sonuçları açık bir şekilde PPy ve PANI/PPy iki tabakalı kaplamaların korozyona karşı yumuşak çelik üzerinde iyi bir korozyon direnci gösterdiğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte, PANI ve PPy çift katmanlarının beklenenden farklı olarak her bir polimer ile iyi bir kombinasyon oluşturduğunu tespit etmişlerdir. PPy'nin tüm kaplamalar arasında en iyi korozyon direnci sergilediğini belirtilmiştir.

Karahan (2008), alüminyum ve çelik levhalar üzerine potansiyostatik depolama tekniği ile 4 farklı Zn-Fe-Ni filmi potansiyostatik olarak elektrodepolamıştır. Bunların bileşimini, korozyon özelliğini ve yapısını elektrolit içinde FeSO₄ konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değerlendirmiştir. Herbir metalin elektrokaplama prosesini incelemek için dönüşümlü voltametri ve SEM tekniklerini kullanmıştır. Zn-Fe-Ni alaşımlarının yüzeye iyi tutunan ve korozyon önleyici özelliklere sahip olduğunu ve tüm filmlerin Zn ile aynı kristalografik yapıda fakat farklı kristalografik yönelmelerde olduğunu gözlemlemiştir.

Hasanov ve Bilgiç (2009), çelik elektrot yüzeyine tek tabakalı PPy, PANI ve iki tabakalı PPy / PANI, PANI / PPy kaplamaları 0,1 M monomer içeren 0,30 M okzalik asit çözeltisi içinde elektropolimerizasyon tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Korozyon potansiyellerini, 1 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki anodik polarizasyon TAFEL sabitlerini, korozyon akım yoğunluğunu ve bu elektrotların korozyon parametrelerini potansiyel eğrilerini kullanarak belirlemişlerdir. Bu bulguları, aynı asit çözeltisi içinde, çıplak çelik elektrodun korozyon parametreleri ile karşılaştırmışlardır. Bu polimer kaplamaların karakterizasyonunu FTIR spektroskopisi ve SEM analizleri ile gerçekleştirmişlerdir. PPy / PANI, PANI / PPy kaplamaların PPy ve PANI kaplamalara göre korozyon dirençlerinin daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, PPy / PANI kaplamanın PANI / PPy kaplamaya göre korozyon dayanımının daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

Narayanasamy ve Rajendran (2010), yumuşak çelik elektrot yüzeyine okzalik asit ortamında PANI ve PNMA filmlerini dönüşümlü voltametik teknik kullanılarak elektrodepolamışlardır. FTIR çalışmalarının yumuşak çelik üzerinde elektroaktif polimer içerik oluşumunu desteklediğini belirtmişlerdir. %3,5 NaCl çözeltisi içinde potansiyodinamik polarizasyon ve EIS analizleri ile bu kaplamaların korozyon

dirençlerinin yüksek olduğunu göstermişlerdir. Kopolimer ve iki katmanlı kompozit kaplamaların homopolimer kaplamalara göre nispeten daha yüksek korozyon dayanımına sahip olduğunu bildirmişlerdir. Metal/PANI/PNMA elektrodun metal/PNMA/PANI elektrotu göre daha yüksek dayanıklılık ve koruma gösterdiğini belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2010), poli (o-anisidin) (POA) ve polianilin (PANI) kaplamalar, 0.50 M sülfamik asit (SA) çözeltisi içeren monomer platin (Pt) yüzeyine ve paslanmaz çelik (SS) üzerine dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile sentezlenmiştir. Poli (o-anisidin) filmi de SS elektrodu üzerinde farklı bir tarama hızıyla çökelmiştir. Paslanmaz çelik yüzeyine sentezlenen PANI ve POA filmlerinin davranışı, Pt elektrot yüzeyine sentezlenen PANI ve POA için elde edilenlerden farklı olduğunu belirtmişlerdir. PANI ve POA kaplamaların korozyon performanslarını, % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde anodik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile araştırmışlardır. EIS ölçümleri monomerlerin ve tarama hızının SS elektrod üzerindeki kaplamaların korozyon inhibisyonu üzerindeki etkisini doğrulamışlardır. Düşük tarama hızında SS elektrot üzerine sentezlenen POA filminin etkili bir antikorozyon özelliği sergilediğini gözlemlemişlerdir. Düşük tarama hızında sentezlenen POA ve PANI kaplamaların yüksek tarama hızında ve aynı zamanda çıplak SS elektrot üzerine sentezlenen POA kaplamaya göre daha uzun maruz kalma süresi sahip olduğu SS alt katmanında kayda değer bir anodik koruma sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca PANI ve POA kaplamaların monomer oksidasyonu ve polimer film gelişimi için uygun bir arayüzeyin oluşumunda kaplama çözeltisinin etkisini ve elde edilen polimer film kaplamalarının yüksek kararlılığa ve düşük geçirgenliğe sahip olduğunu gözlemişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2013), çinko-kobalt (ZnCo) alaşım kaplamayı galvanostatik teknik ile 2 mA akım uygulanarak karbon çelik (MS) yüzeyine depolamışlardır. ZnCo kaplı karbon çelik (MS / ZnCo) elektrot yüzeyine PANI filmi 0,20 M sodyum tartarat çözeltisi içeren 0,20 M anilin çözeltisi kullanarak dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. ZnCo kaplı PANI filmi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize etmişler, güçlü yapışan homojen, karakteristik koyu yeşil-kahverengi bir homopolimer film gözlemlemişlerdir. Karbon çelik elektrot (MS), çinko-kobalt kaplı

karbon çelik elektrot (MS/ZnCo) ve yüzeyi homopolimer (PANI) kaplı çinko-kobalt kaplı karbon çelik elektrotların korozyon davranışlarını EIS tekniği ve anodik polarizasyon eğrileri ile % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde incelemiştir. Sonuç olarak PANI kaplamanın metalik kaplamaya geçirgenliğini azalttığını belirlemiştir. Bu da MS/ZnCo/PANI kaplamanın korozyon performansının karbon çelik (MS) ve ZnCo kaplı karbon çelik (MS/ZnCo) elektrotlara göre daha iyi olduğu ve PANI filmin etkin bir bariyer özelliği sergilediğini belirtmiştir.

Tozar ve Karahan (2013), 10-30 mA cm⁻² akım yoğunluğu uygulayarak galvanostatik yöntem ile Zn-Ni alaşım kaplamalar elde etmişlerdir. Kaplamaların yüzey morfolojisini SEM ile, kristal yapısını X-ray kırınım spektroskopisi (XRD) ile incelenmiştir. Kaplama bileşimlerini ise atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlemiştir. Korozyon performanslarını özellikleri açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri (Tafel), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanarak belirlemiştir. Kompakt ve nano boyutta alaşım kaplamalar elde etmişlerdir. Kaplamaların kristalit boyutlarının 26 nm ile 36 nm arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Numunelerin Nikel içeriğinin akım yoğunluğu arttıkça kütlece % 6,7-18,9 kadar arttığını belirtmişlerdir. En iyi korozyon performansını 30 mA cm⁻² de elde edilen numunelerde görmüşlerdir. Zn-Ni alaşımlarının yumuşak çeliği korozyona karşı koruduğunu tespit etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2014a), ZnCo kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine PANI filmi sodyum okzalat ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile üç farklı tarama hızı kullanarak elektrokimyasal olarak sentezlemiştir. Polimer filmin yüzey morfolojisini SEM ile belirlemiştir. SEM görüntülerinden, tarama hızındaki artışın PANI filmin tane boyutunda artışa neden olduğunu gözlemlemiştir. % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde PANI film olmadan MS/ZnCo elektrotların korozyon davranışını EIS ve anodik polarizasyon ölçümleri ile araştırmışlardır. PANI kaplamanın korozyonu önlemesinde CS/ZnCo elektrot için önemli ve etkili bir koruma sağladığını belirtmişlerdir. Buna ek olarak, yüksek tarama hızında sentezlenen PANI filmin katalitik etkinlik ile koruyucu oksit tabakasının oluşumu için en iyi korozyon önleyici etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2014b), çinko-demir-kobalt (ZnFeCo) parçacıkları elektrokimyasal olarak kronopotansiyometri teknik ile 3 mA akım uygulanarak karbon çelik (MS) elektrot yüzeyine depolamışlardır. ZnFeCo parçacıkların homojen, pürüzsüz prizma şeklinde bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu ZnFeCo parçacıkların alt tabakadaki karbon çelik elektrot için önemli bir bariyer etkisi olduğunu belirtmişlerdir. MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin), poli(anilin-co-pirol), poli(anilin-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol) kopolimer filmleri sentezlemişlerdir. % 3,5 NaCl çözeltisi içinde kopolimer kaplamaların korozyona karşı performansını EIS tekniği, anodik polarizasyon ve E_{ocp} -zaman eğrilerini kullanarak araştırmışlardır. ZnFeCo kaplı karbon çelik elektrotların yüzeyindeki kopolimer filmlerin uzun maruz kalma sürelerinde önemli bir fiziksel bariyer davranış sergilediğini gözlemlemişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çinko kaplama çözeltisi için, çinko klorür (Merck), amonyum klorür (Merck), taşıyıcı madde olarak Surtech 758-1 (Dede Kimya) ve parlaticı madde olarak Surtech 758-2 (Dede Kimya) kullanılmıştır. Çinko-demir ve Çinko-demir-kobalt alaşım kaplama çözeltileri için; çinko sülfat (Merck), demir (II) sülfat (Merck), kobalt (II) sülfat (Alfa Aesar), sodyum sülfat (Merck), glisin (Merck), sodyum sitrat (Merck), borik asit (Merck) ve amonyum klorür (Merck) kullanılmıştır. Terpolimer filmlerin sentezi için; sodyum okzalit (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

Mekanik Zımpara Makinesi: Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Analitik Terazisi: Hassas tartım yapmak amacıyla kullanılmıştır.

pH metre: Çözeltilerin pH'nın belirlenmesinde kullanılmıştır.

Etüv: İletken polimer filmlerin kurutulmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, korozyon potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon, EIS impedans ölçümleri CHI 660B ve CHI 606C Electrochemical Workstation cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Çözünürlüğü Yüksek Digital Fotoğraf makinesi: Kaplamasız karbon çelik elektrotun, metal ve metal alaşım kaplı ve yüzeyleri iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrotların fotoğraflarını çekmede kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM): Kaplamasız karbon çelik, metal ve metal alaşım kaplı ve yüzeyleri iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı

karbon çelik elektrotların yapı morfolojilerini belirlemek için JEOL JSM-5500 LV marka SEM cihazı ile elektrot yüzeyi görüntülenmiştir.

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

X-Ray: Tüm metal ve metal alaşımların kristalografik yapısının belirlenmesinde Panalytical X'pert Pro XRD cihazı kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler için 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 kullanılacak elektrotların elementel bileşimi (% w/w)

Elektrot	C	Mn	Si	S	P
Karbon çelik	0.056	0.450	0.140	0.004	0.010

Karşı Elektrot: 0,18 cm² yüzey alanına sahip platin levha

Referans Elektrot: Potansiyel kontrolü için 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 elektrotlar oluşturulmuştur. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlatıcıda değişik boyutlu (800-1000-1200 grid) zımpara kâğıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlenmiştir.

3.2.2. Sentez

Çinko Metal Kaplama

Karbon çelik elektrotların yüzeyleri üç elektrot sistemi kullanılarak galvanostatik olarak (4 mA) Zn metali ile kaplanmıştır. pH'ı 5,5 olan metal kaplama

banyosunun içeriği Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çinko metalin kaplama banyosu pH’ı ve kompozisyonları

	pH	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	Surtech 758-1	Surtech 758-2
Zn	5,5	50 g/L	180 g/L	40 mL/L	1 mL/L

Çinko-Demir ve Çinko-Demir-Kobalt Alaşım Sentezi

Karbon çelik elektrotların yüzeyleri üç elektrot sistemi kullanılarak galvanostatik olarak (3 mA) ZnFe ve (3 mA) ZnFeCo metal alaşımı ile kaplanmıştır. pH’ı sırasıyla 4 ve 5 olan metal alaşım kaplama banyolarının içeriği Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. ZnFe ve ZnFeCo metal alaşım kaplama banyolarının pH’ları ve kompozisyonlar

	ZnFe	ZnFeCo
pH	4,0	5,0
ZnSO ₄ .7H ₂ O	41,25 g/L	143,5 g/L
FeSO ₄ .7H ₂ O	20 g/L	10g/L
CoSO ₄ .7H ₂ O	-	28 g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	25 g/L	25 g/L
H ₃ BO ₃	16 g/L	25 g/L
NH ₄ Cl	-	45 g/L
Na ₂ SO ₄	-	0,5 g/L
C ₂ H ₅ NO ₂	25 g/L	-

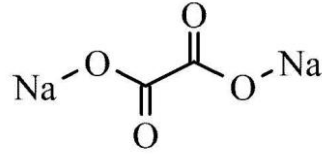
İletken Polimer Film Sentezi

Metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik yüzeylerine terpolimer film sentezleri tek hücreli üç elektrot sistemiyle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı: 0,18 cm²) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3M, KCl) elektrot kullanılmıştır. Yapılan sentezde eşit derişimde üçlü monomer karışımlarının elektropolimerizasyon sonucu davranışlarının incelenmesi, elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen

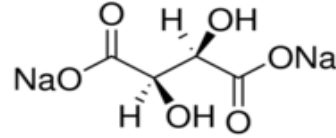
elektropolimerizasyon parametrelerinin senteze etkisini inceleyerek elde edilen terpolimer filmlerin korozyon performansını ve farklı metal/metal alaşım yüzeyinde sentezlenen terpolimer filmlerin avantajları belirlenmiştir.

Zn, ZnFe ve ZnFeCo kaplı karbon çelik yüzeyine terpolimer film sentezleri için kullanılan elektrolit çözeltiler:

- Sodyum okzalit ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)



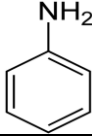
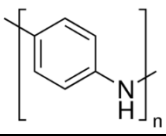
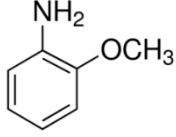
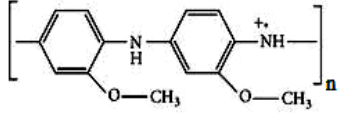
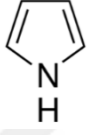
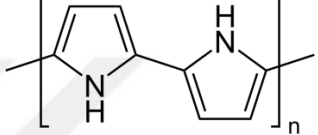
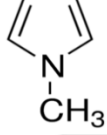
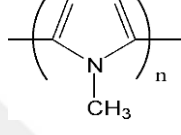
- Sodyum tartarat ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)



Zn, ZnFe ve ZnFeCo kaplı karbon çelik yüzeylerine bu iki farklı elektrolit çözeltilerde sentezlenen terpolimer filmler eşit monomer derişimleri (1:1:1) oranında belirlenmiştir;

- Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol)
- Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol)

Çizelge 3.4. Sentezde kullanılan monomer ve polimerlerin yapıları

	Monomer	Polimer
Anilin		
O-Anisidin		
Pirol		
N-metilpirol		

3.2.3. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri

Kaplamasız karbon çelik elektrot, metal ve metal alaşım kaplı ve yüzeyleri iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrotların 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. Sentezden sonra elde edilen LSV eğrileri bakıldığında polimer film kaplı karbon çelik elektrotların altında metal ve metal alaşım tabakanın varlığı ve kısmen de sentezlenen filmlerin bariyer etkileri belirlenmiştir.

3.2.4. Korozyon Testleri

Korozyon performansları % 3,5'luk NaCl çözeltisi içinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) analizleri değerlendirilerek belirlenmiştir.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

Açık devre potansiyelinde EIS impedans spektroskopisi ölçümleri 2, 48, 96 ve 168 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Nyquist diyagramı şeklinde verilecek ölçümler 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak elde edilmiştir. Oda koşullarında tek hücreli üç elektrot sistemiyle gerçekleştirilen ölçümler;

- Karbon çelik elektrot,
- Zn, ZnFe ve ZnFeCo kaplı karbon çelik elektrot,
- Yüzeyleri iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrotların,

korozyon performansları belirlenmiştir.

Anodik Polarizasyon Ölçümleri

Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren 168 saat sonra ölçülen korozyon potansiyelinden (E_{kor}) başlayarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızı ile +1800 mV potansiyele kadar

- Karbon çelik
- Zn, ZnFe ve ZnFeCo kaplı karbon çelik,
- Yüzeyleri iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik,

elektrotlar için elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve akım değerleri kullanılarak korozyon performansları değerlendirilmiştir.

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

Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren ilk yarım saat için belirli aralıklarla açık devre potansiyeli (E_{ocp})-zaman ölçümleri takibi sonucu

- Karbon çelik

- Zn, ZnFe ve ZnFeCo kaplı karbon çelik,
- Yüzeyleri iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik,

Elektrotlar için elde edilen E_{ocp} -zaman eğrilerinden elektrotların korozyon performansları hakkında bilgi edinilmiştir.

3.2.5. Spektroskopik Analizler

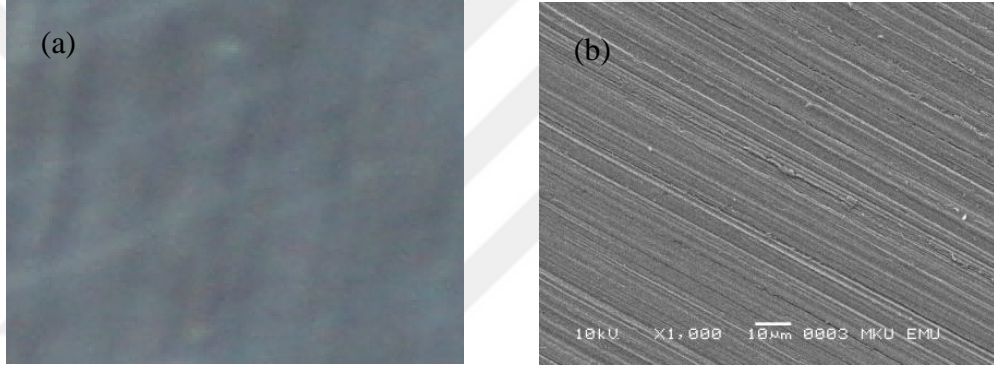
- Metal ve metal alaşım kaplamaların morfolojileri X-ışını difraksiyon metodu ile belirlenmiştir.
- Metal ve metal alaşım kaplamaların yüzey yapıları SEM ile incelenmiştir.
- Metal ve metal alaşım kaplama yüzeylerine sentezlenen terpolimer filmlerin yüzey yapıları SEM ile incelenmiştir.
- Sentezlenen terpolimer filmlerin yapısal analizleri Fourier Transform Infrared Reflection Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) ile incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Sentez

4.1.1. Çinko (Zn), Çinko-Demir (ZnFe) ve Çinko-Demir-Kobalt (ZnFeCo) Kaplama

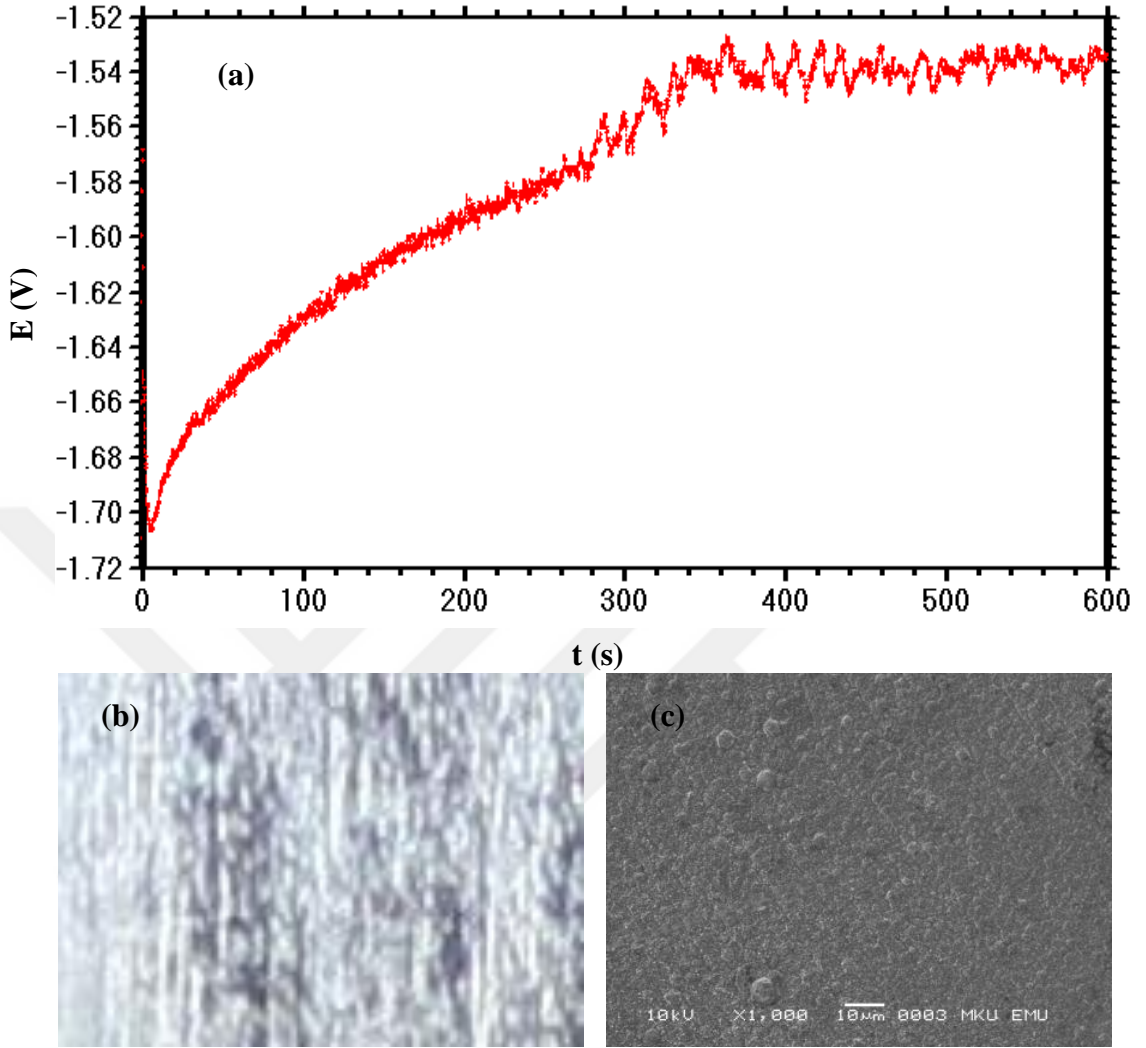
Karbon çelik (CS) elektrot galvanostatik teknik ile Zn, ZnFe ve ZnFeCo metal alaşımları ile kaplanmıştır. Şekil 4.1'de karbon çelik elektrotun kaplamasız yüzey fotoğrafı ve SEM görüntüsü verilmiştir. Karbon çelik elektrot yüzeyinde zımpara izi SEM görüntüsünde belirgin şekilde gözlenmektedir.



Şekil 4.1. Karbon çelik elektrotun (a) yüzey fotoğrafı ve (b) SEM görüntüsü

Karbon çelik (CS) elektrot yüzeyine tek hücreli üç elektrot tekniği ile Zn metali galvanostatik yöntemle kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine farklı akım değerleri (1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA) ve farklı süreler (300, 400 ve 600 s) uygulanarak Zn metali pH'ı 5,5 olan klorür banyosunda galvanostatik yöntem ile kaplanmıştır. Akım değeri 4 mA ve 600 s kaplama süresi uygulandığında karbon çelik yüzeyindeki kaplamanın homojen, pürüzsüz ve yüksek kalitede olduğu görülmüştür. Elde edilen kaplamaların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltisinde impedans ölçümleri ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Bu eğriler sonucu Şekil 4.2'de verilen 4 mA akım değerindeki çinko kaplamanın en etkin bariyer özelliğini yansıtan en yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Zn kaplama için uygulanan akım verimi yüzde yüz kabul edildiğinde, kaplama kalınlığı yaklaşık 5,93 µm'dir. SEM görüntüsü ile yüzeyi pürüzsüz homojen kaplamalar elde edildiği

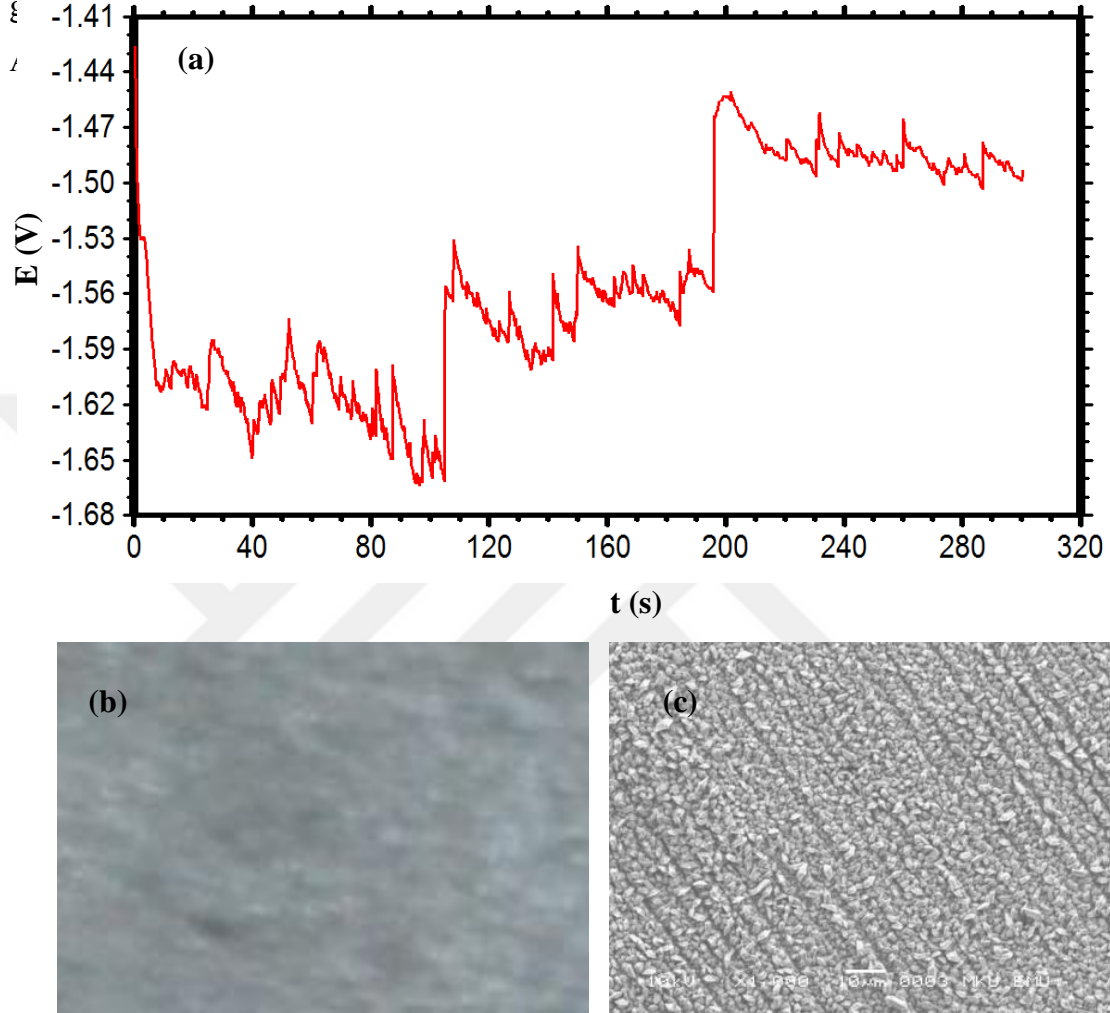
gözenmiştir. Ayrıca SEM görüntüsünde elde edilen yüzey fotoğrafını desteklemektedir.



Şekil 4.2. Karbon çelik elektrot yüzeyine 4 mA sabit akım da kaplanan Zn metali için elde edilen (a) galvanostatik eğri, (b) yüzey fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Karbon çelik (CS) elektrot yüzeyine tek hücreli üç elektrot tekniği ile ZnFe metal alaşımı galvanostatik yöntemle kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine farklı akım değerleri (1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA) ve 300 s uygulanarak ZnFe metal alaşımı pH'ı 4,0 olan sülfat banyosunda galvanostatik yöntem ile kaplanmıştır. Akım değeri 3 mA ve 300 s boyunca uygulanan kaplama banyolarından elde edilen karbon çelik elektrot yüzeylerindeki kaplamanın homojen, pürüzsüz ve yüksek kalitede olduğu görülmüştür. Elde edilen kaplamaların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltisinde impedans ölçümleri ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Bu eğriler sonucu Şekil 4.3'de verilen 3 mA akım değerindeki çinko demir kaplamanın

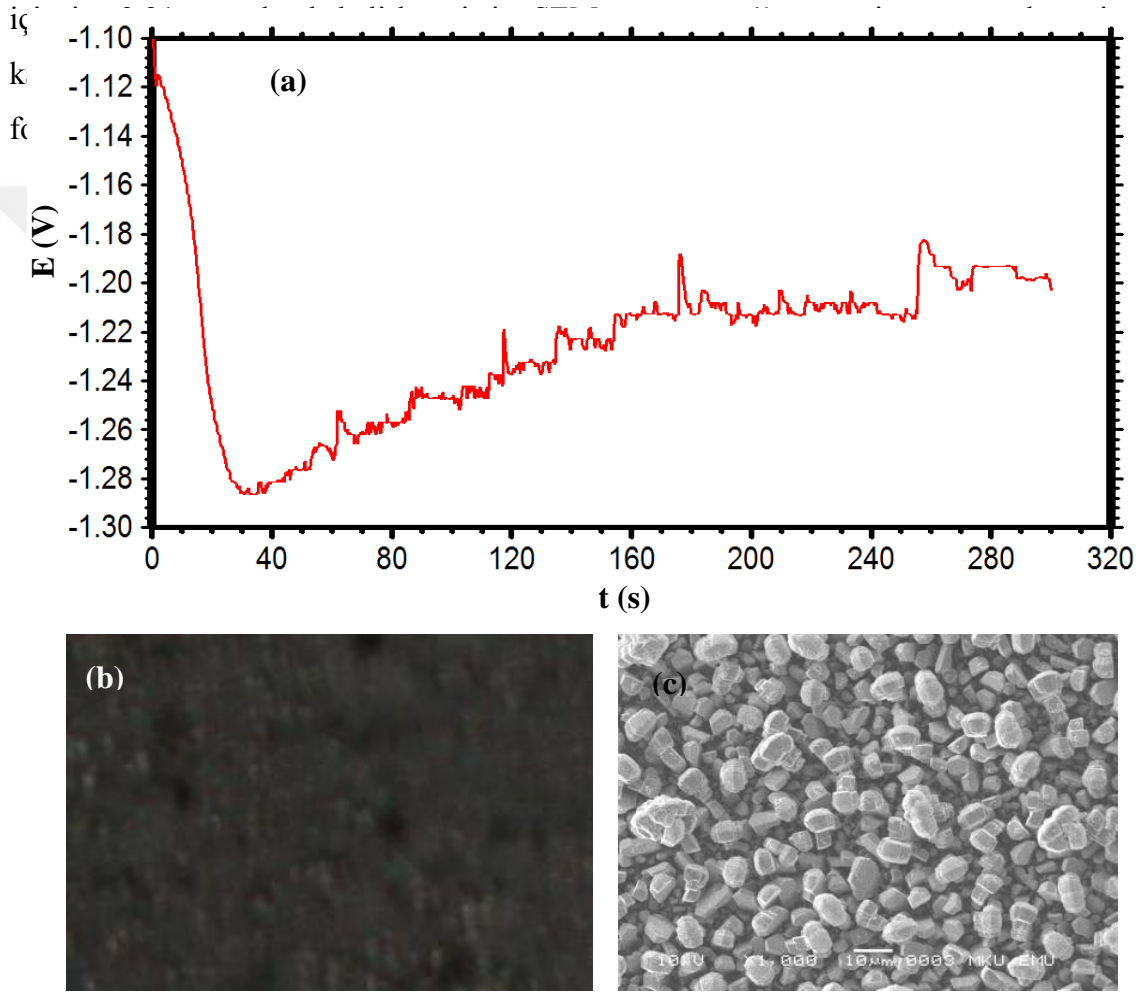
etkin bariyer özelliğine ve yüksek korozyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir. ZnFe kaplama uygulanan 3 mA akım değeri verimi yüzde yüz kabul edildiğinde, kaplama kalınlığı çinko için 4,45 μm ve demir için ise 3,45 μm olarak belirlenmiştir. SEM



Şekil 4.3. Karbon çelik elektrot yüzeyine 3 mA sabit akım da kaplanan ZnFe metal alaşımı için elde edilen (a) galvanostatik eğri, (b) yüzey fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Karbon çelik (CS) elektrot yüzeyine tek hücreli üç elektrot tekniği ile ZnFeCo metal alaşımı galvanostatik yöntemle kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine çeşitli akım değerlerinde (1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA) ve 300 s boyunca ZnFeCo metal alaşımı pH'ı 5.0 olan sülfat banyosunda galvanostatik yöntem ile depolanmıştır. Akım değeri 3 mA ve 300 s boyunca uygulanan kaplama banyolarından

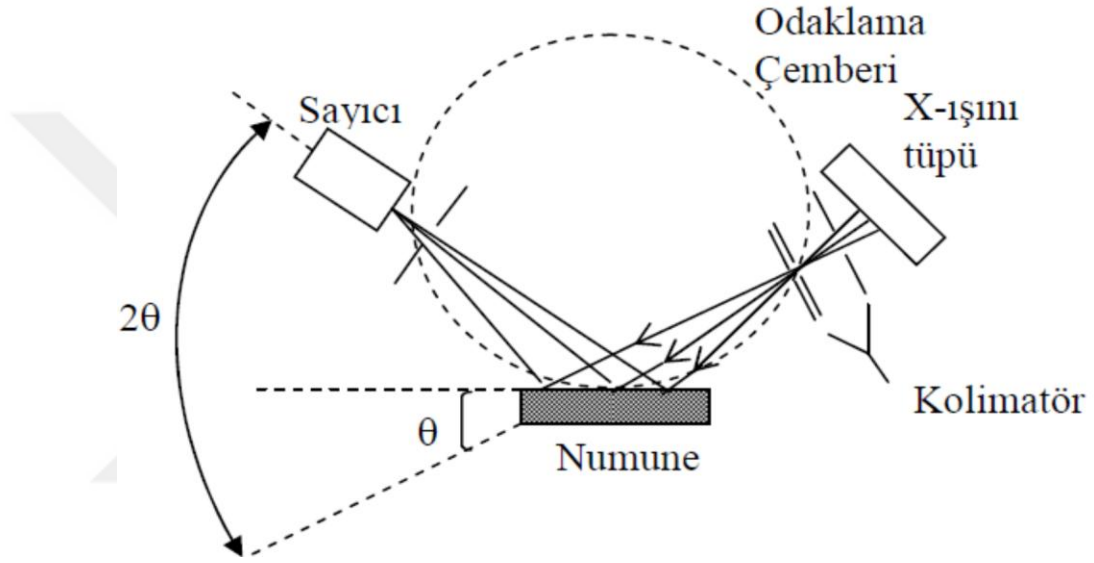
elde edilen karbon çelik elektrot yüzeylerindeki kaplamanın homojen, pürüzsüz ve yüksek kalitede olduğu görülmüştür. Elde edilen kaplamaların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisinde impedans ölçümleri ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Bu eğriler sonucu Şekil 4.4’de verilen 3 mA akım değerindeki çinko-demir-kobalt kaplamanın etkin bariyer özelliğine ve yüksek korozyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir. ZnFeCo kaplama uygulanan 3 mA akım değeri verimi yüzde yüz kabul edildiğinde, kaplama kalınlığı çinko için 4,45 μm , demir için 3,45 μm ve kobalt için



Şekil 4.4. Karbon çelik elektrot yüzeyine 3 mA sabit akım da kaplanan ZnFeCo metal alaşımı için elde edilen (a) galvanostatik eğri, (b) yüzey fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.2. CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların X-Işını Difraksiyon (XRD) Bulguları

Kristallerin ve moleküllerin yapılarının tayini için kullanılan en etkili tekniklerden biri de X ışını kristalografisidir. Bu teknik, hem kristaldeki atom düzlemleri arasındaki mesafeyi ölçmede hem de binlerce atom içeren karmaşık bir moleküldeki atomların konumlarını belirlemede kullanılır (Atkins ve ark. 1998; İmamoğlu 2013'den). Ayrıca X-ışını difraksiyonu sonucu elde edilen veriler ile ortalama kristal boyut hesabı yapılabilmektedir.



Şekil 4.5. XRD sisteminin şematik gösterimi (İmamoğlu, 2013)

Şekil 4.6'da Zn, ZnFe ve ZnFeCo metal ve metal alaşımların kristalografik yapıları, XRD yöntemi ile elde edilen grafiklerde gözlenmektedir.

XRD grafiklerinden elde edilen ölçüm sonuçları Zn metali için literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu belirlenmiştir (Yadav ve ark., 2007). Çinkoya ait (100) piki öncesinde ortaya çıkan ZnO piki elde edilen filmlerde gözlenmemekte olup, bu durum metal yüzeyinde oksitli yapının meydana gelmediğini göstermektedir.

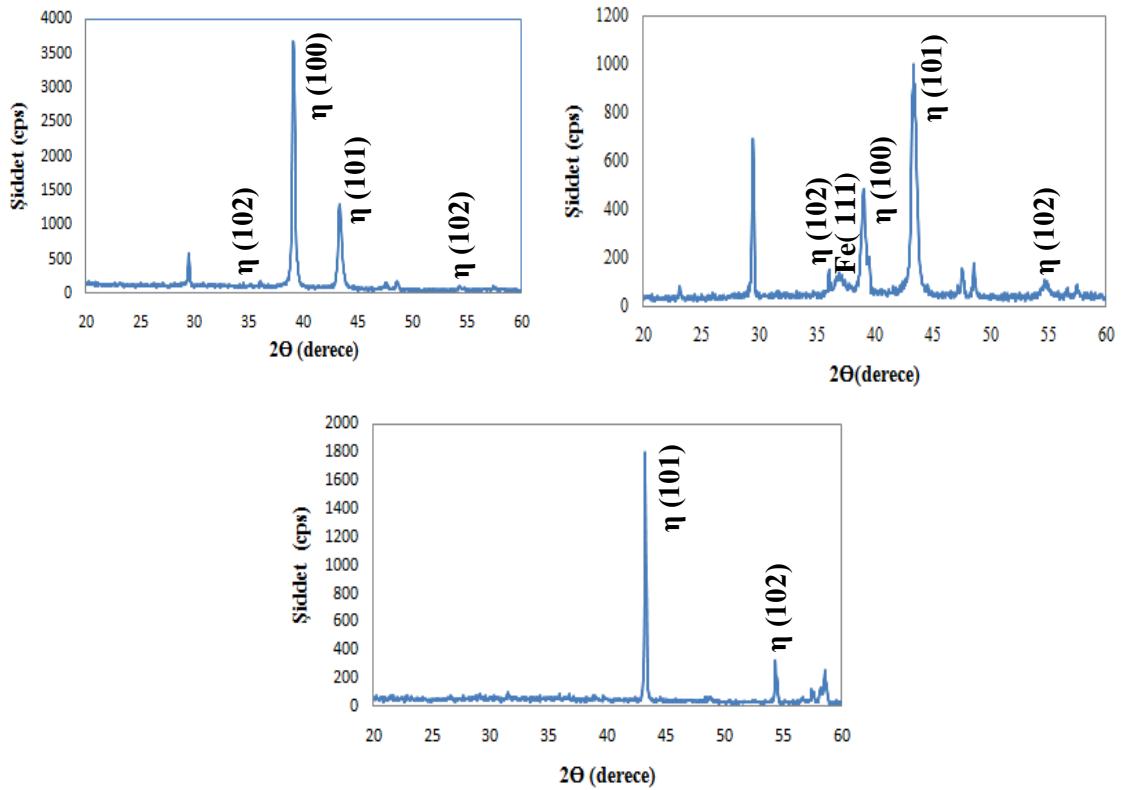
XRD grafiklerinden elde edilen ölçüm sonuçlarında ZnFe alaşımı için, çinko-demir alaşımlarının fazları kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak çok karmaşık olarak gelişebilmektedir. ZnFe alaşımları kararlı alaşımlar olup geniş bir yelpazede demir oranına bağlı olarak çeşitli fazlar barındırabilirler. Elektrodepolama ile elde edilen ZnFe alaşımlarının içeriklerinin değişimine göre farklı fazlar oluşturabileceklerini ve bunların: η faz (10081% Zn), $\delta 1/\gamma$ faz (89–70% Zn), γ faz (87–48% Zn) ve α faz (62–0%

Zn) olabileceklerini belirtmişlerdir (Higashi ve ark.,1981). Çinko içerisindeki demirin katı çözültü oluşturduğu ve sıkı paket oluşturduğu şekilden anlaşılmaktadır ve bu literatürle uyumluluk göstermiştir. Hem çinko hemde ZnFe alaşımlarının tercihli yönelimleri kaplamanın özelliklerini değiştirmektedir. 002 pikinin demirin varlığında bir miktar yükselmesi Gomez ve ark. (1999) tarafından belirtildiği gibi metal yüzeyindeki alaşım kaplamanın varlığını göstermektedir.

XRD grafiklerinden elde edilen ölçüm sonuçlarında ZnFeCo alaşım kaplamanın düşük oranda %30'dan daha az miktarda kobalt içeren Zn-Co ve ZnCoFe alaşımlarının kristalografik yapı gösterdiği bilinmektedir. Yüzde ağırlığın değişimi ile birlikte 2θ değeri $30-50^\circ$ aralığında pik şiddetlerinde önemli değişimler meydana gelmektedir. Kobalt miktarının artması sisteme girmesi ve yüzde miktarının değişimi ile birlikte bazı piklerde kaymalar meydana gelirken artan kobalt miktarı ile yeni piklerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Çinko matrisine içine eklenen Fe ve Co atomları Zn pikinin açılı benzer etkiye neden olduğu gözlenmiştir. ZnFeCo alaşımının sadece (101) ve (102) piklere sahip olduğu görülmüştür. Kaplama yüzeyi üzerinde birden fazla fazın varlığı da ölçülen korozyon değerlerini etkilediği düşünülmüştür. XRD modelleri yüksek kristalle yapılar belirtilmiştir. Temelde tek fazlı alaşımların korozyon hızlarının ikili ya da çok fazlı alaşımlara göre daha düşük olması beklenmektedir. Elde edilen bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Özyılmaz ve ark., 2014b).

Çinko ve çinko alaşımlarının tercihli yönelimleri o deney için seçilen elektrolit pH değeri, akım yoğunluğu, bileşen yüzdesi ve ortam sıcaklığı gibi deneysel koşullara bağlıdır (Bajat ve ark., 2002; Abou-Krisha, 2005; Karahan, 2007; Abou-Krisha ve ark., 2008; Panagopoulos ve ark., 2009). Yansımaların tümü çinkoca zengin faz (JCP: 4-0831) yapısı sergilemektedir. Şekil 4.6'da Zn, ZnFe ve ZnFeCo alaşımlarının kristalografik yapısı XRD yöntemi ile elde edilen desenlerde gözlenmektedir. Şekle göre $2\theta = 43$ değerinde çinkoya ait (101) piki baskın pik olarak gözlenmektedir. Zn metali tek olarak üretildiğinde (100) piki baskın pik halinde iken alaşımlandığında yönelim (100) den (101) doğrultusuna kaymakta, tercihli yönelim haline gelmektedir. XRD desenleri tüm filmlerin sıkı paketli hegzagonal (HCP) yapıya sahip kristal yapılar halinde büyüdüğünü göstermektedir. Tek üretilen çinko pikleri, alaşımlarda da baskın pik olmakta, katılan demir, kobalt ve ikili demir kobalt elementlerinin çinko latis içerisinde yer bulduğu ve çinko esaslı büyümeye müsaade ettiği gözlenmektedir.

Oluşan ana pikler (002), (100), (101) ve (102) doğrultuları olup bu doğrultular sırası ile $2\theta=36, 40, 43$ ve 54 derecelerde görülmektedirler. Filmlerde oksidasyon piklerine rastlanmamaktadır. ZnFeCo alaşımında yalnızca (101) ve (102) pikleri gözlenmekte diğer pikler gözlenmemektedir. Manyetik bileşen miktarı arttığında baskın çinko piki (100) burada görülmemektedir. ZnFe alaşımında Zn kristal yapısından ayrı olarak Fe (111) piki de gözlenmekte ve çinko kristaline demirinde girdiği ve saf metalden alaşım kristale geçildiğinin de delilini 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 şiddetini kaybetmiştir. Oluşturulan alaşımların hepsinde manyetik bileşen % 30'dan düşük olduğu için ağırlıklı olarak çinko benzeri pikler çıkmış ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.



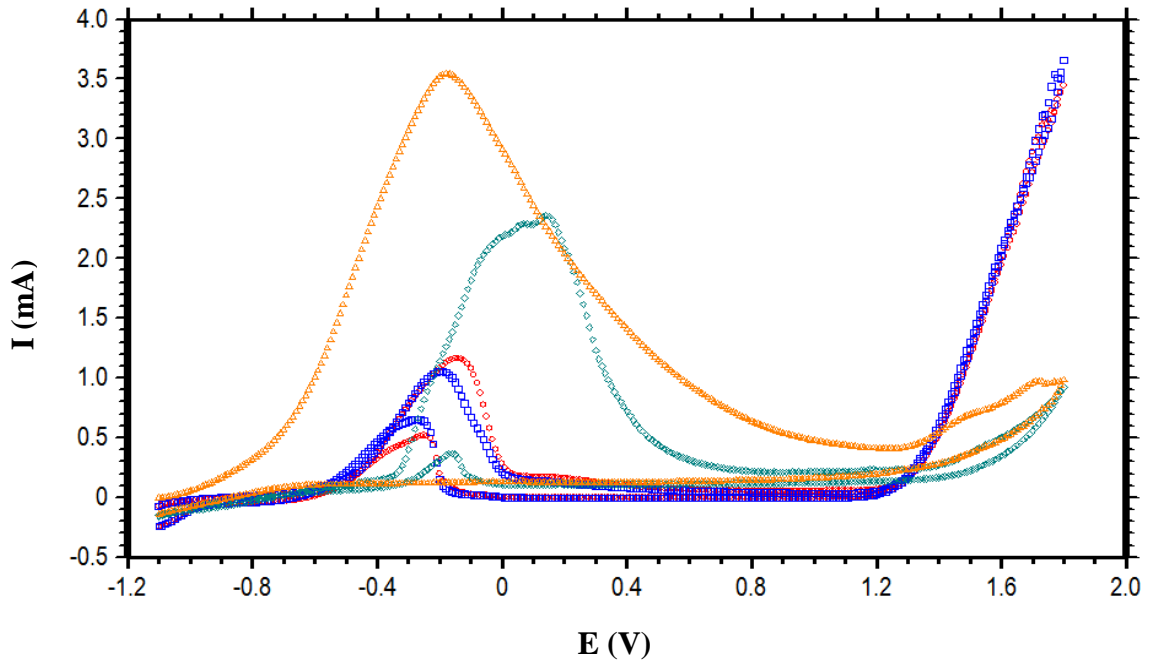
Şekil 4.6. CS/Zn (a), CS/ZnFe(b) ve CS/ZnFeCo (c) elektrotların XRD grafikleri

4.1.3. CS ve CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltammogram Bulguları

Karbon çelik (CS) ve karbon çelik elektrot yüzeyine kaplanmış metal ve metal alaşım elektrotların (CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo) yüzeyinde homojen ve güçlü adezyona sahip pasif tabakalar oluşturmak için 0,20 M derişimde sodyum okzalata (NaOX) çözeltisinde -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.7’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerde anodik tarama sırasında oksidasyon/pasivasyon pikleri görülmektedir. Homojen, pürüzsüz, kaliteli, sıkı ve az gözenekli iletken polimer film sentezi için elektrot yüzeyinin mümkün olduğu kadar iyi pasifleşmesi gerekmektedir. Dolayısıyla oksidasyon/pasivasyon prosesi anodik akım artışı esnasında elektrot yüzeyinin çözünmesi sonucu oluşan metal iyonları ile biraraya gelen okzalata iyonları arasında oluşan suda çözünmez çökelme sonucu elektrotların yüzeyi pasifleşmektedir.

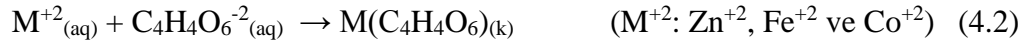


Oksidasyon/pasivasyon pik şiddetinin CS/Zn elektrot için en düşük olduğu, CS/ZnFeCo elektrot için ise en yüksek olduğu görülmektedir. Geri tarama esnasında karbon çelik elektroda özgül repasivasyon piki dört farklı (CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo) elektrot için de gözlenmiştir.

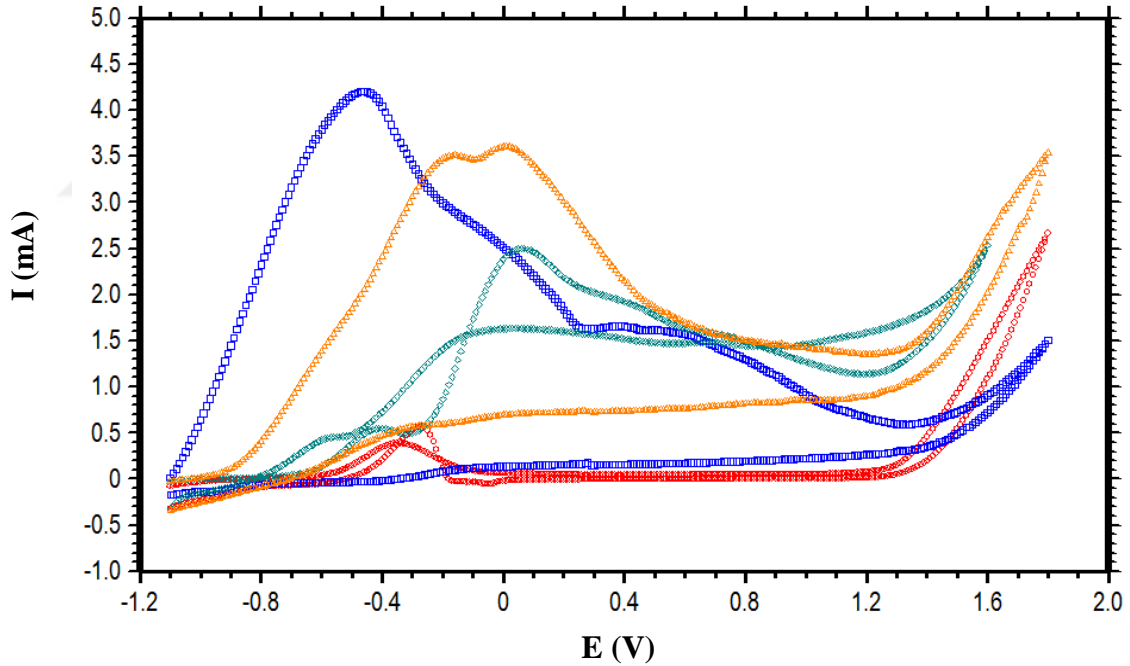


Şekil 4.7. CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların 0,20 M NaOX ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri

Karbon çelik elektrot (CS) ve karbon çelik elektrot yüzeyine kaplanmış metal ve metal alaşım elektrotların yüzeyinde homojen ve güçlü adezyona sahip pasif tabakalar oluşturmak için 0,20 M derişimde sodyum tartarat (NaTart) çözeltisinde -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerde anodik tarama sırasında oksidasyon/pasivasyon pikleri görülmektedir. Oksidasyon/pasivasyon mekanizması esnasında elektrotların yüzeyi aşağıdaki tepkime (4.2) uyarınca pasifleşmektedirler.



Bu piklerin şiddetinin CS/Zn elektrot için en yüksek olduğu, CS elektrot için ise en düşük olduğu görülmektedir. Geri tarama esnasında CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotlar için repasivasyon pikinin gözlenmesi kaplamaların gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların 0,20 M NaTart ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri

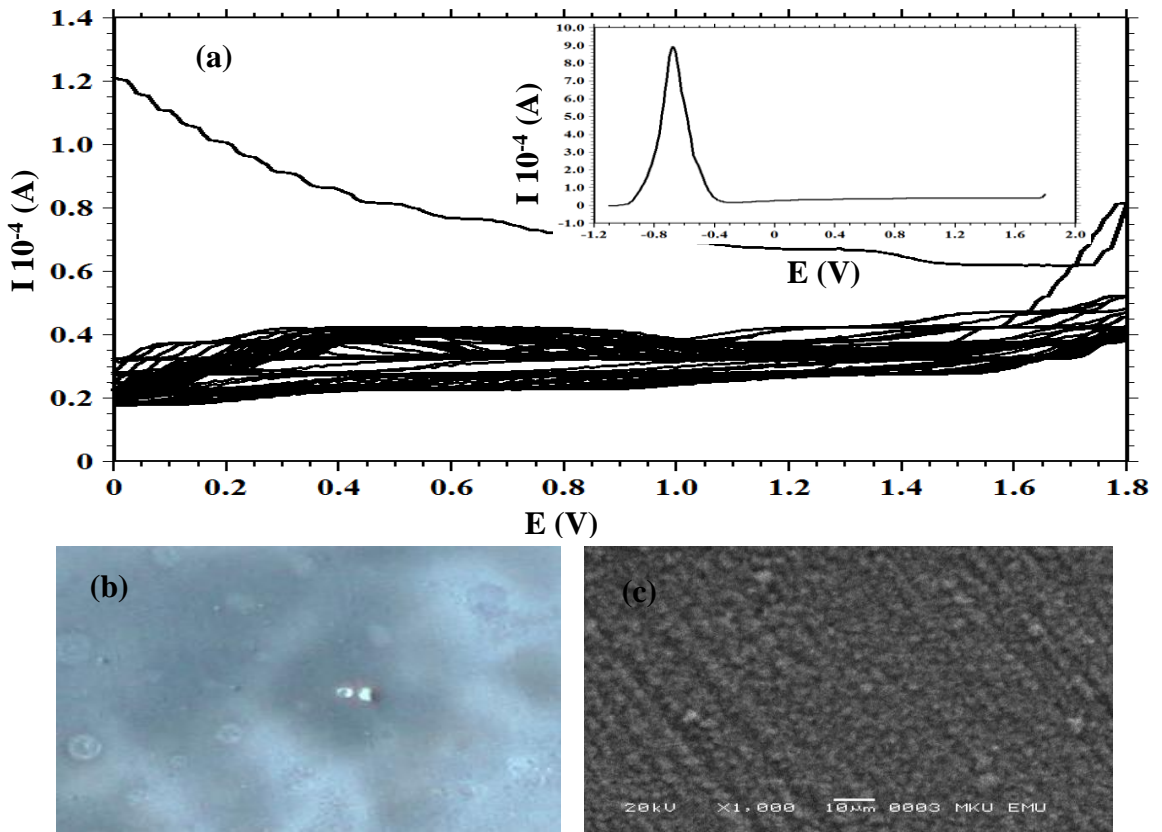
4.1.4. Terpolimer Film Sentezi

Sodyum okzalat ve sodyum tartarat ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo kaplı elektrot yüzeyine poli(o-anisidin-co-pirol-co-

N-metilpirol) ve poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer filmler sentezlenmiştir.

4.1.4.1. Sodyum Okzalat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP)

0,10 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,075 M olan o-anisidin + pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/Zn elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 10 mV/s tarama hızı ile sadece anodik tarama uygulanmıştır. Daha sonra film gelişimi içinise 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızı ile 75 segment uygulanarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.9’da verilmiştir.



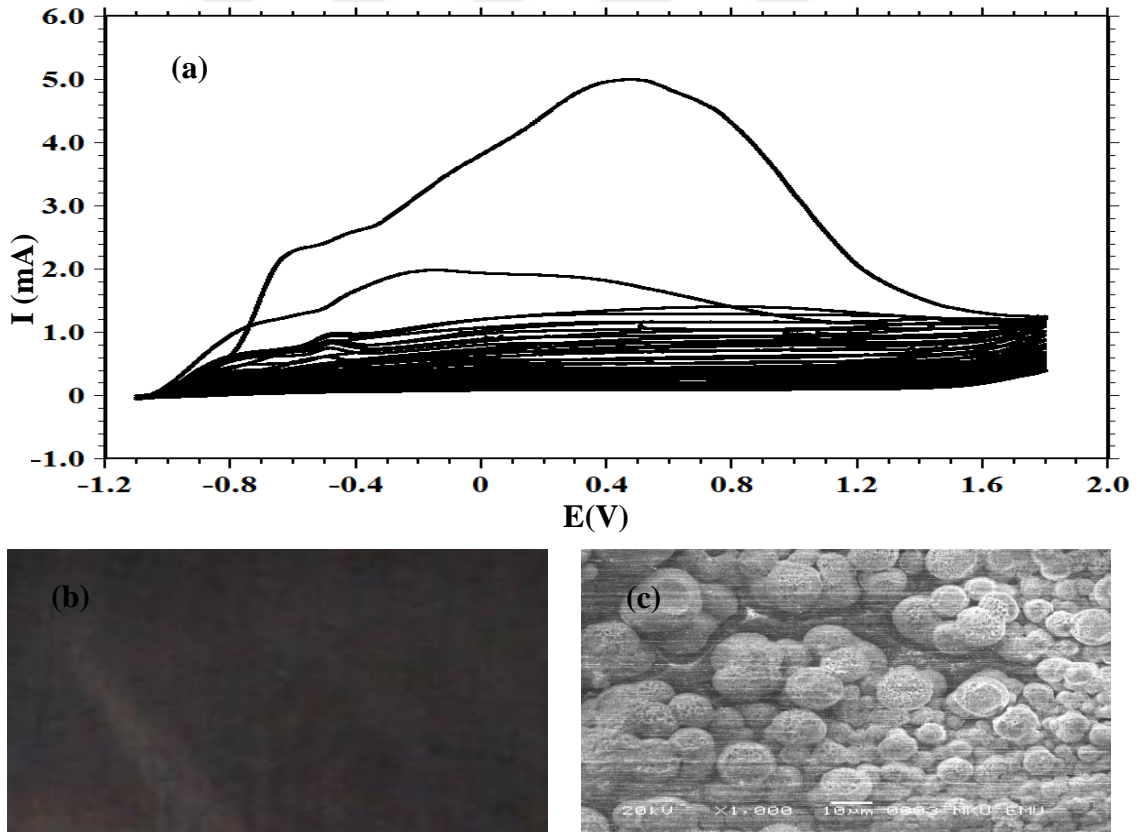
Şekil 4.9. CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımında elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Şekil 4.9’da anodik dönüşümlü voltamograma bakıldığında, oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak görülmüştür. CS/Zn elektrot

yüzeyinin pasifleştiği geniş potansiyel aralığında akım değerlerinin sıfır dolaylarında seyretmesi ile açıklanabilir. Elde edilen kaplamaların SEM görüntüsü homojen, pürüzsüz bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca fotoğraf görüntüsü de bunu kanıtlamakla beraber mavi renkte olması yüzeydeki polimer film sentezini kanıtlar niteliktedir.

4.1.4.2. Sodyum Tartarat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP)

0,10 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,075 M olan o-anisidin-pirol-N-metilpirol monomer karışımında CS/Zn elektrot yüzeyine -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 40 segment uygulanarak tek aşamada poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.10'da verilmiştir.

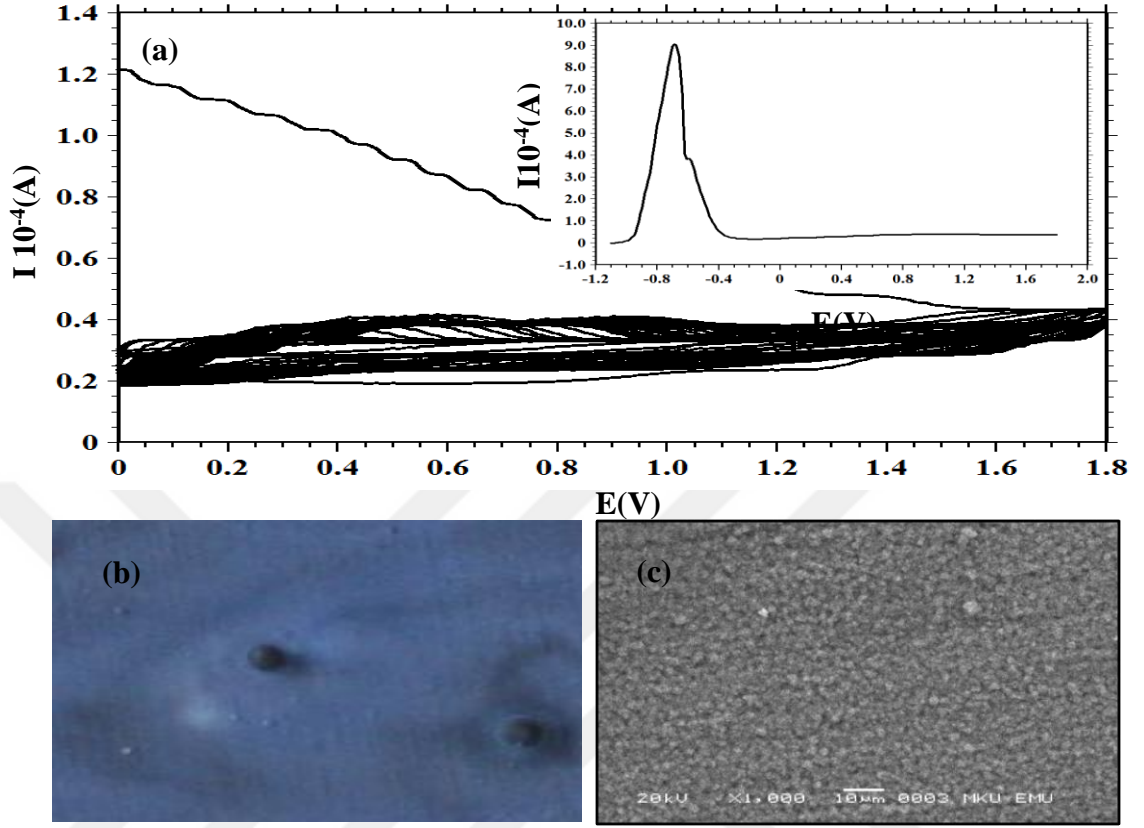


Şekil 4.10. CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımında elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Elde edilen film gelişim eğrisine bakıldığında, oksidasyon/pasivasyon piki ile birlikte yüksek potansiyellerdeki akım artışı ise monomer oksidasyonunu göstermektedir. Monomer oksidasyon pik şiddetinin tarama sayısı arttıkça azaldığı ve POA-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmin elektrot yüzeyini homojen olarak kapladığı görülmüştür. SEM görüntüleri homojen ve küresel taneli polimer film sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca elde edilen fotoğraf görüntüsü yüzeyde sentezlenen terpolimer filmin koyu renkli olduğunu göstermektedir.

4.1.4.3. Sodyum Okzalat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP)

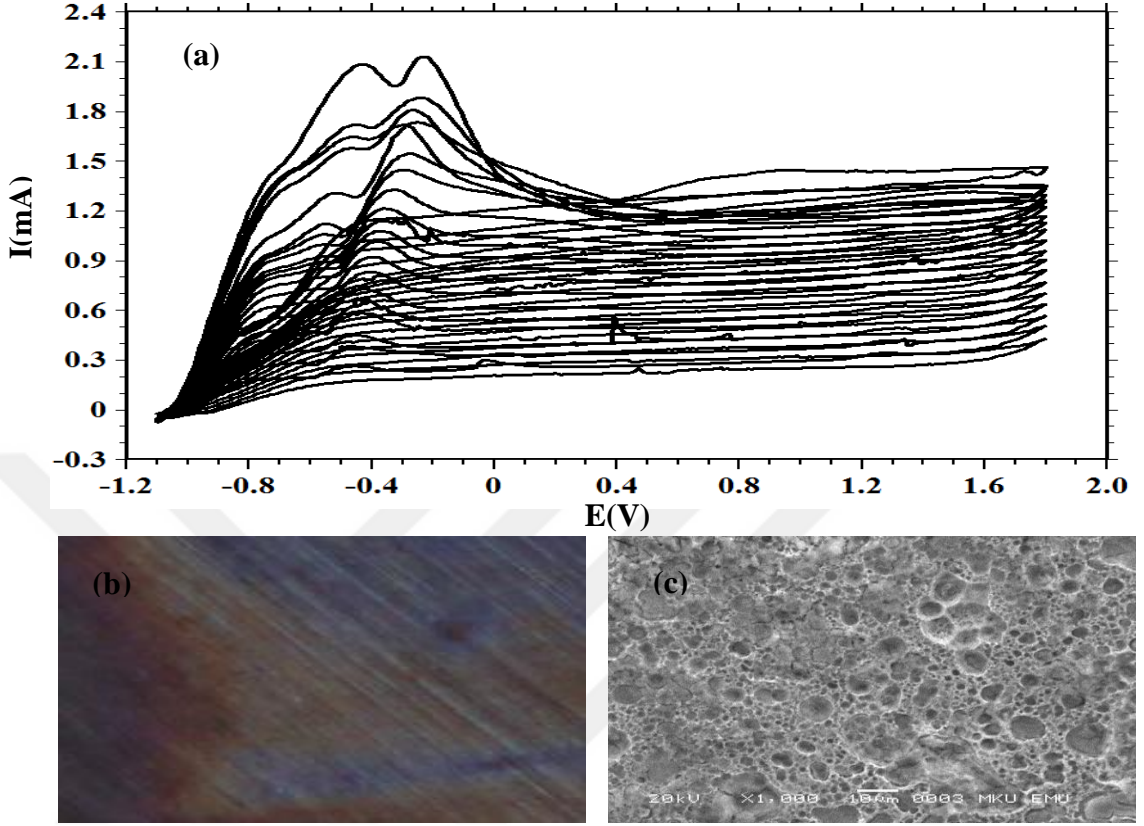
0,10 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,15 M olan anilin-co-pirol-co-N-metilpirol monomer karışımında CS/Zn elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 10 mV/s tarama hızı ile sadece anodik tarama uygulanmıştır. Daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızı ile 75 segment uygulanarak poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) (PANI-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Anodik dönüşümlü voltammogramda oksidasyon/pasivasyon akım değerinin o-anisidin + pirol + N-metilpirol ortamı ile benzer olduğu görülmüştür. Diğer taraftan film gelişim eğrilerindeki monomer oksidasyon akım artış değerleri o-anisidin + pirol + N-metilpirol ortamındaki ile karşılaştırıldığında ise daha düşük olduğu gözlenmiştir. Monomer oksidasyon akım artış değerlerinin o-anisidin + pirol + N-metilpirol monomer karışımı için daha yüksek olması o-anisidin, aniline monomerine göre elektropolimerizasyon hızına daha fazla katkı yapmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca SEM görüntüsü CS/Zn elektrot yüzeyinde homojen ve pürüzsüz terpolimer film sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte polimer film kaplama gözeneklerinin küçük ve sık istiflenmiş olduğu fikrini vermektedir. Elde edilen fotoğraf görüntüsü yüzeyin mavi renkli bir film ile kapandığını göstermektedir.



Şekil 4.11. CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaOX + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.4. Sodyum Tartarat Ortamında CS/Zn elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP)

0,10 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,15 M olan anilin+pirol+N-metilpirol monomer karışımında CS/Zn elektrot yüzeyine -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 40 segment uygulanarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.12’de görülen eğride monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım değerleri tarama sayısı artıkça azalmaktadır. SEM ve fotoğraf görüntüsü yüzeye polimer filmin sentezlendiğini ve homojen yapıli olduğunu göstermektedir. Elde edilen fotoğraf görüntüsü kahverengimsi renkli olduğu gözlenmektedir.

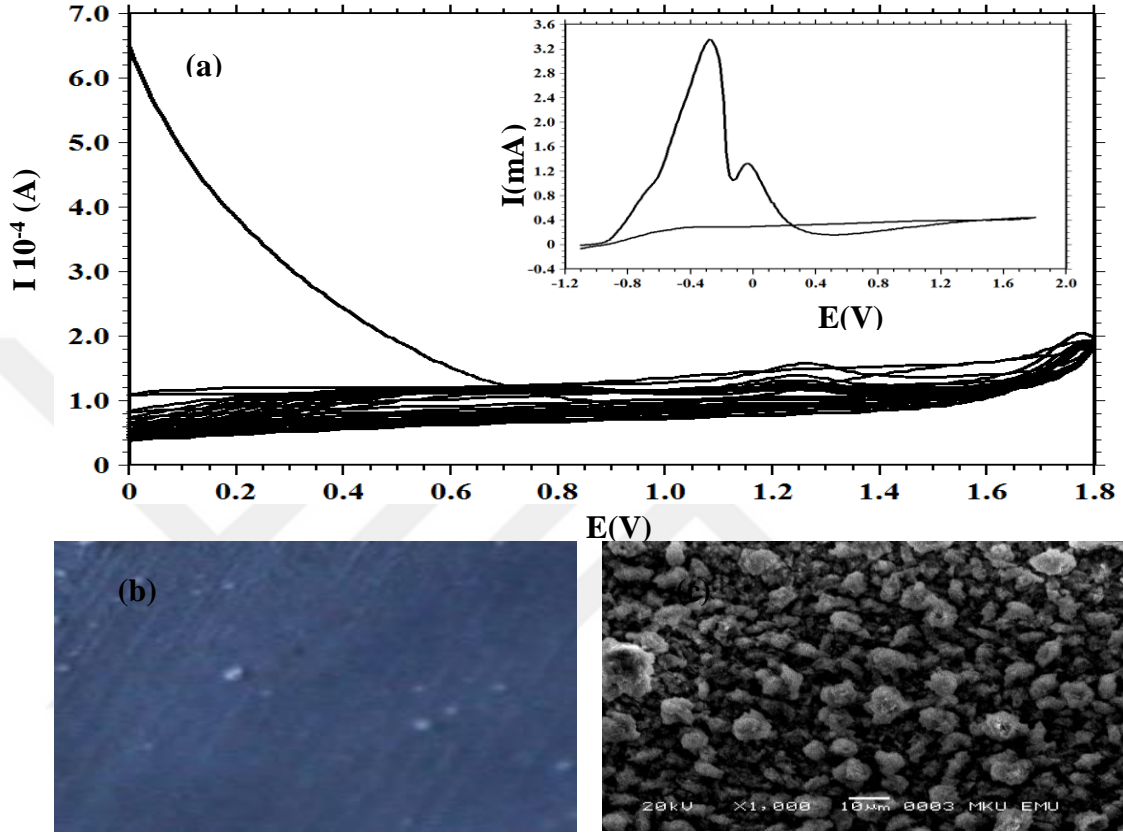


Şekil 4.12. CS/Zn elektrot yüzeyine 0,10 M NaTart + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımında elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.5. Sodyum Okzalat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP)

0,20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,075 M olan o-anisidin + pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/ZnFe elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 2 segment uygulanmıştır. Daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.13’de verilmiştir. Şekil 4.13’de verilen dönüşümlü voltamogram eğrilerine bakıldığında birinci tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pikinin akım değerleri aynı ortamdaki CS/Zn elektrotunki ile karşılaştırıldığında daha

yüksek olduğu gözlenmiştir. Film gelişim eğrisinde yaklaşık 1,25 V dolaylarındaki akım artışı monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Sentezlenen terpolimer filmin yapışkan homojen ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu SEM fotoğrafından anlaşılmaktadır.

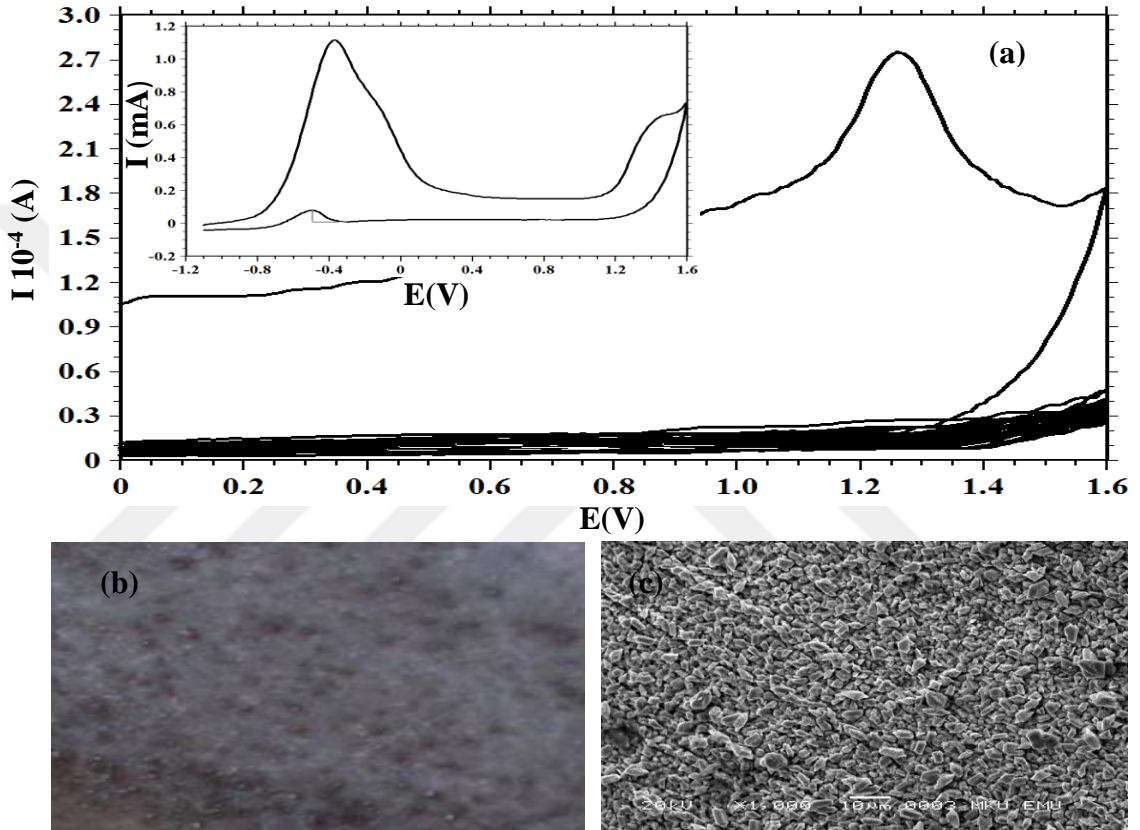


Şekil 4.13. CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.6. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP)

0,20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,075 M olan o-anisidin+pirol+N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnFe elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 2 segment uygulanmıştır. Daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,60 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekil 4.14'de görülen

oksidasyon/pasivasyon pikinin akım değerleri aynı ortamdaki CS/Zn elektrodunkine göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım değerleri birinci taramada yüksek iken, daha sonraki taramalarda oldukça düşmüştür. Elde edilen SEM görüntüsünde CS/Zn elektrot yüzeyinde sentezlenen terpolimer filminden oldukça farklı yapıda olduğu gözlenmiştir. SEM görüntüsünden anlaşılacağı üzere elektrot yüzeyinde taneli homojen kaplama fotoğraf görüntüsünde de görülmektedir.

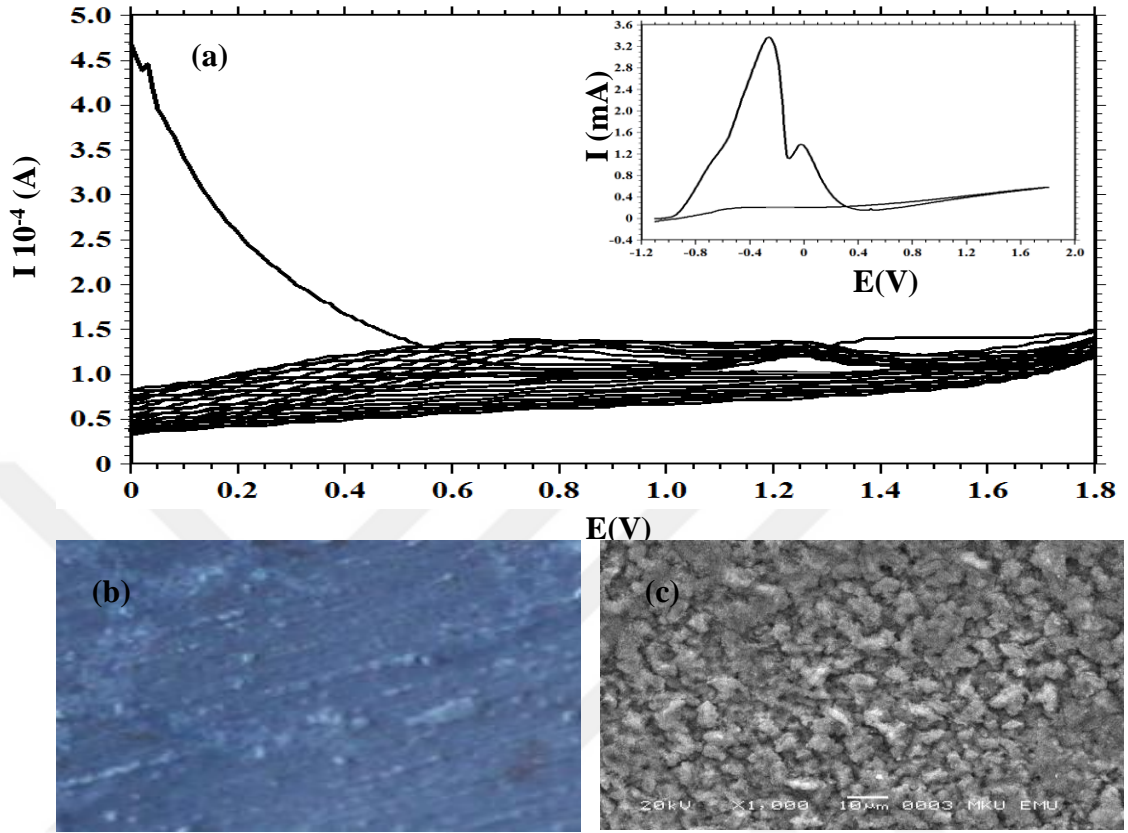


Şekil 4.14. CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0.20 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.7. Sodyum Okzalat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP)

0,20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,15 M olan anilin + pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/ZnFe elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 2 segment daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) (PANI-co-

PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.15’de verilmiştir.



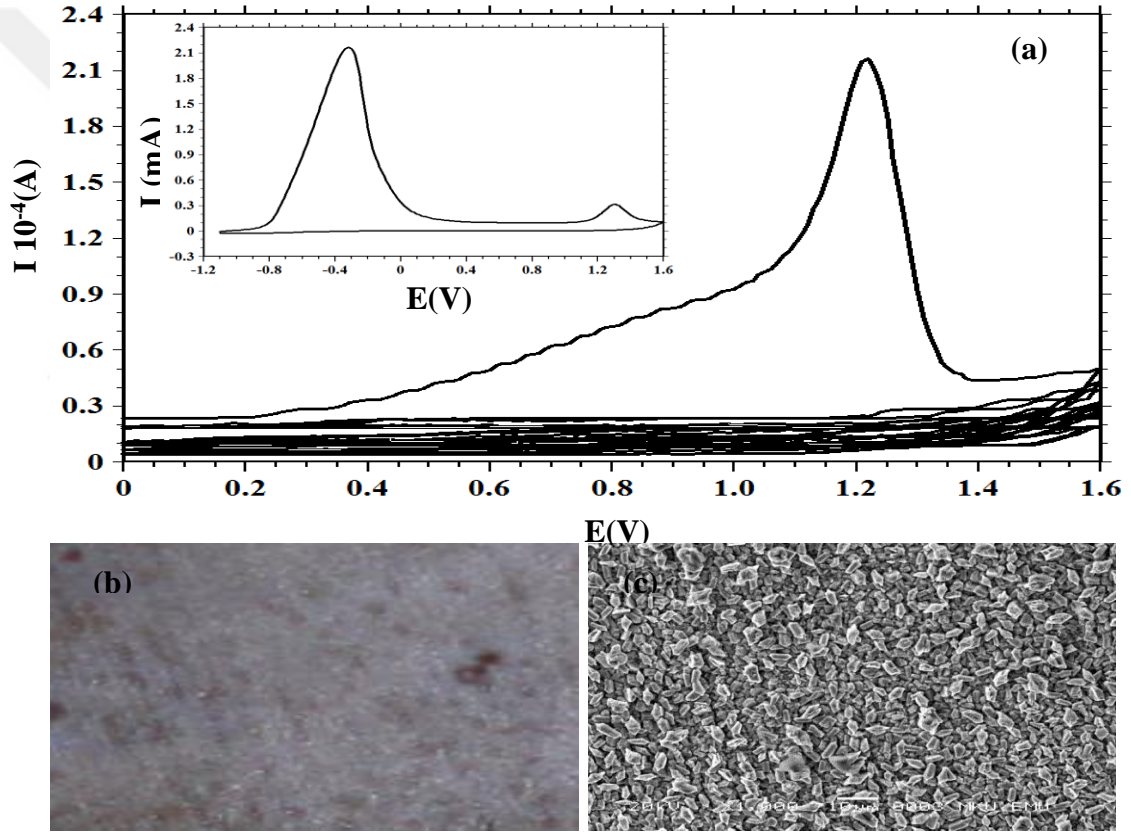
Şekil 4.15. CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 1:1:1 pani:pirol:N metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Şekil 4.15’deki film gelişim eğrisinde 1,25 V dolaylarında görülen akım artışı monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Elektrot yüzeyine terpolimer film sentezlendikçe akım değerlerinin düşmekte olduğu gözlenmiştir. CS/ZnFe elektrot yüzeyine sentezlenen PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmin SEM görüntüsü kaplamanın homojen ve az pürüzlü bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Fotoğraf görüntüsü mavimsi bir polimer filmin olduğunu göstermektedir.

4.1.4.8. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFe elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP)

0,20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,15 M olan anilin + pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/ZnFe

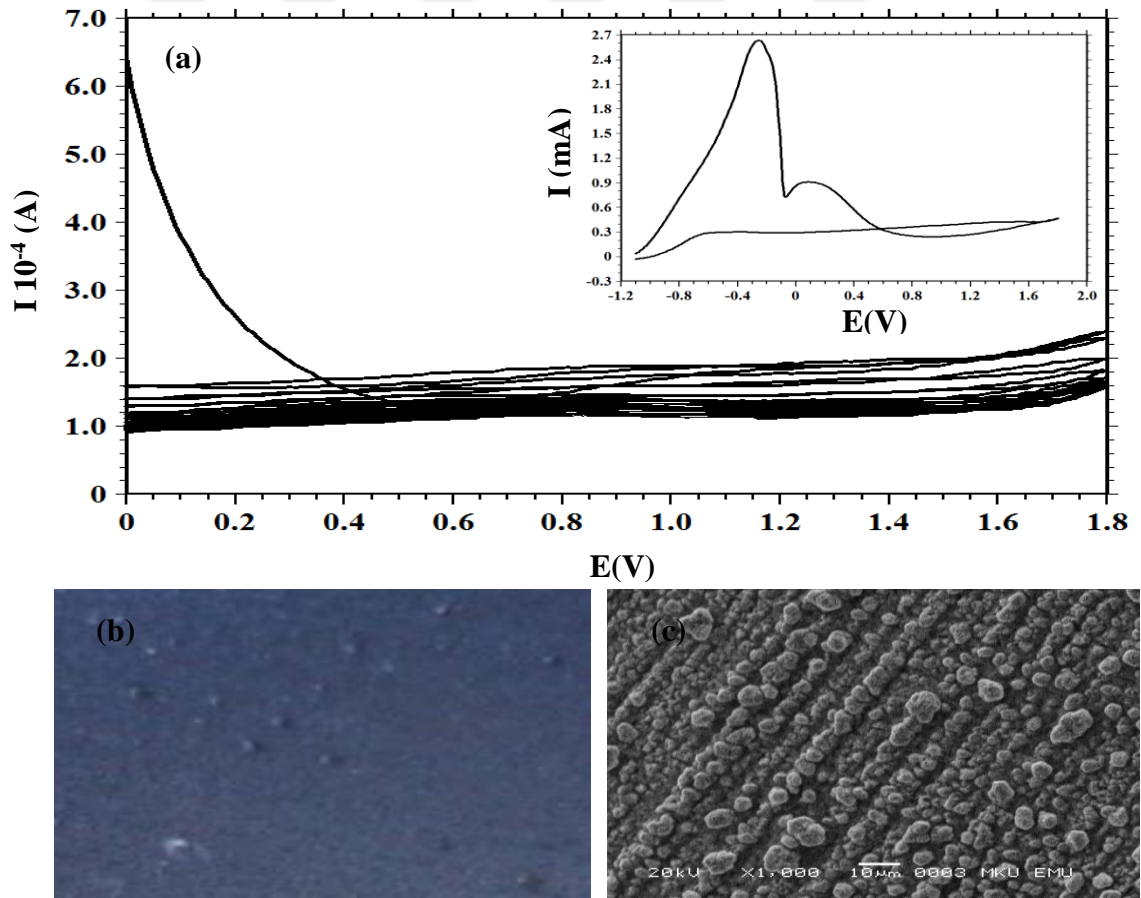
elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 2 segment daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,60 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) (PANI-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16'daki birinci anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon ve yüksek potansiyelde monomer oksidasyon pikleri gözlenmektedir. Bu pikler önce elektrot yüzeyinin pasifleştiğini ve pasifleşen bu yüzeyde monomer oksidasyonu ile ince polimer film ile kapandığını belirtmektedir. SEM ve fotoğraf görüntüleri homojen, tanecikli ve sık istiflenmiş kaplamanın elektrot yüzeyinde bir bariyer oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. CS/ZnFe elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.9. Sodyum Okzalat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP)

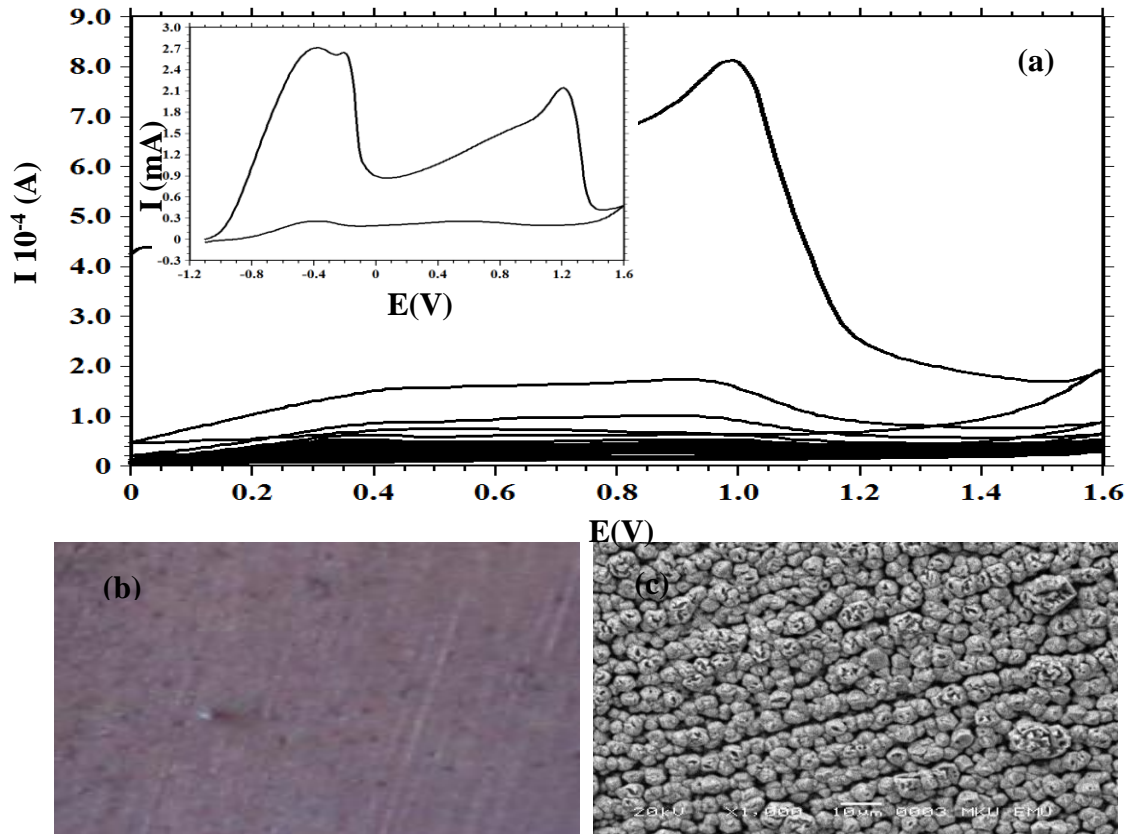
0,20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,075 M olan o-anisidin+ pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 2 segment daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 segment uygulanarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'de verilen dönüşümlü voltamogram eğrilerine bakıldığında film gelişim eğrisinde tarama sayısı arttıkça akım değerlerinin düşmesi elektrot yüzeyine terpolimer filmin homojen olarak kaplandığını göstermektedir. CS/ZnFeCo elektrot yüzeyinde POA-co-PPy-co-PNMP terpolimer film için elde edilen monomer oksidasyon akım değerlerinin CS/ZnFe yüzeyindeki göre daha yüksek olması, kobalt metalinin elektrot yüzeyinin pasifleşmesine olumlu katkı yapması ile elektropolimerizasyon hızı artmıştır. SEM görüntüsüne bakıldığında homojen ve gözenekli tanecikler elektrot yüzeyine sentezlenmiştir. Fotoğraf görüntüsü mavimsi terpolimer filmin elektrot yüzeyinde varlığını göstermektedir.



Şekil 4.17. CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.10. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP)

0,20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,075 M olan o-anisidin + pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 2 segment daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,60 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekil 4.18’de 0,93 V dolaylarında görülen akım artışı monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Ayrıca birinci anodik taramada görülen oksidasyon/pasivasyon piki ZnFeCo alaşım kaplama yüzeyinin iyi pasifleştiğini ve böylelikle monomer oksidasyonu için yüksek akım değerlerinin ortaya çıkması sonucunu göstermiştir.

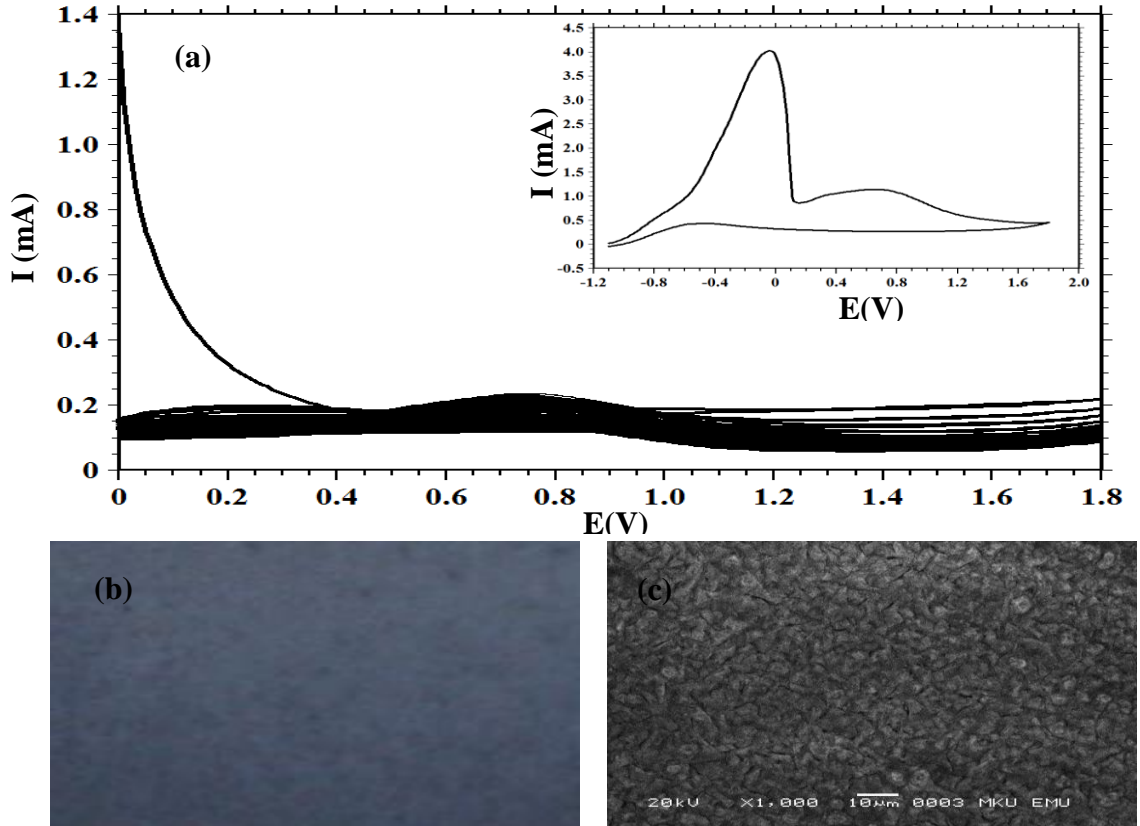


Şekil 4.18. CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Şekil 4.18’ de SEM görüntüsü sık istiflenmiş gözenekli, büyük tanecikli ve kalın terpolimer film kaplamanın yüzeye homojen olarak sentezlendiğini göstermektedir.

4.1.4.11. Sodyum Okzalat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/OX/PANİ-co-PPy-co-PNMP)

0,20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,15 M olan anilin + pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 2 segment daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) (PANİ-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.19’da verilmiştir.

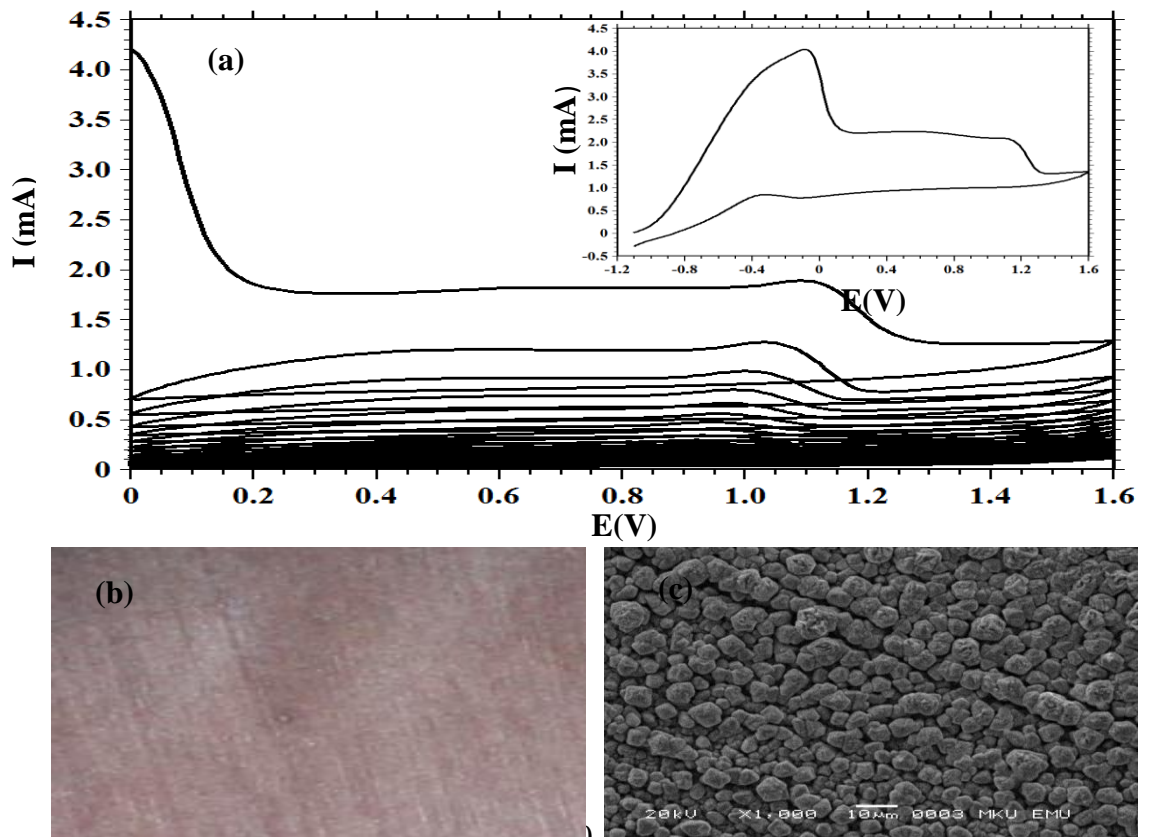


Şekil 4.19. CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaOX + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANİ-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Şekil 4.19'daki film gelişim eğrisinde 0,73 V dolaylarında görülen monomer oksidasyonu elektrot yüzeyine terpolimer filmin homojen olarak sentezlendiğini göstermektedir. SEM görüntüsü elektrot yüzeyinde terpolimer filmin olduğunu bariz bir şekilde ortaya koymaktadır. Bu durum elektrot yüzeyinde fiziksel bir bariyer oluşturduğu görülmektedir. Fotoğraf görüntüsü polimer filmin mavimsi ve pürüzsüz bir yapıda olduğunu desteklemektedir.

4.1.4.12. Sodyum Tartarat Ortamında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (CS/ZnFeCo/Tart/PANİ-co-PPy-co-PNMP)

0,20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0,15 M olan anilin + pirol + N-metilpirol monomer karışımında CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine önce -1,10 ile 1,60 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 2 segment daha sonra film gelişimi için 0,00 ile 1,60 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) (PANİ-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart + 1:1:1 pani:pirol:N-metilpirol oranlı karışımda elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Şekil 4.20'deki eğrilerde oksidasyon/pasivasyon piki ve monomer oksidasyon pikleri gözlenmektedir. Anodik taramada oksidasyon/pasivasyon piki elektrot yüzeyinin pasifleştiğini ve terpolimer filmin monomer oksidasyonuna olanak sağladığı görülmüştür. Film gelişim eğrisinde 1,11 V potansiyel dolaylarında görülen akım artış monomer oksidasyonunu göstermektedir. Akımdaki bu artışın döngü sayısı ile orantılı olarak düşmesi sentezlenen polimer filmin iletkenliğinin her sentez esnasında azaldığını göstermektedir. Bu durum SEM fotoğrafı terpolimer filmin büyük yarıçaplı taneli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

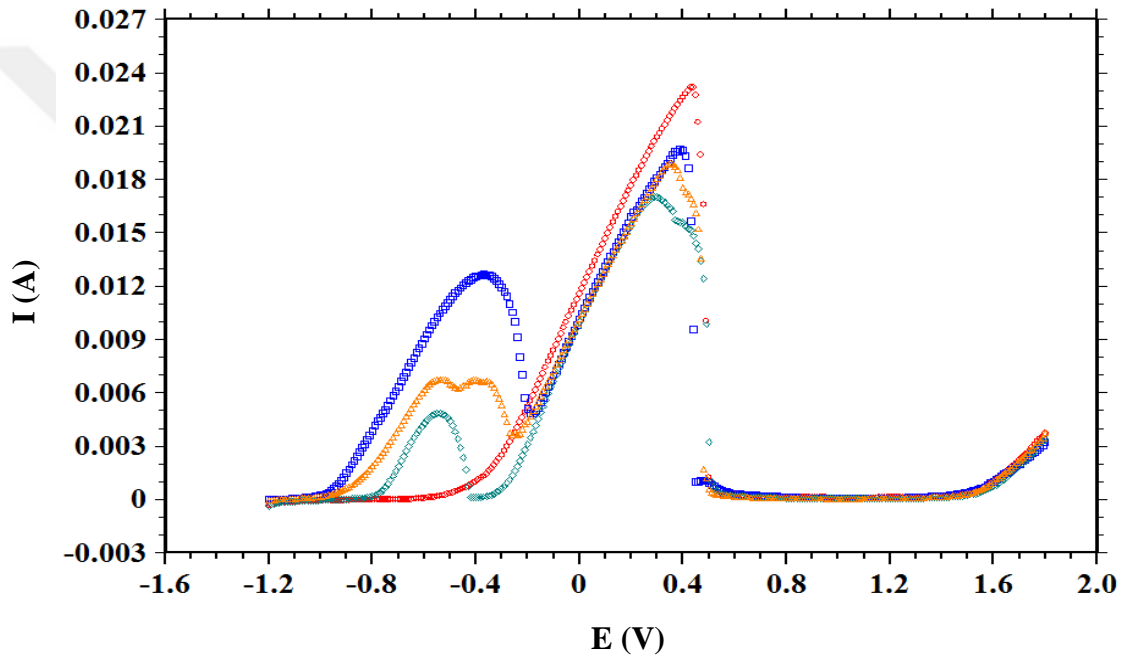
4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları

CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo elektrotlar ile yüzeyleri terpolimer film metal ve alaşım kaplı elektrotların 0,05 M EDTA içeren 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. EDTA elektrolit çözeltisinde, çözünen metal iyonları ile kompleks oluşturarak akım düşmesi ile elektrot yüzeyinde gerekli pasivasyonun tamamlanması amacıyla EDTA kullanılmıştır. LSV polarizasyon eğrileri terpolimer filmin metal ve metal alaşım kaplamaların yüzeyine sentezlendiğini ispatlamak amacıyla elde edilmiştir.

4.2.1. CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları

CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotların 0,05 M EDTA içeren 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.21'de verilmiştir. Karbon çelik elektrot için -0,50 V'a kadar olan katodik bölgede herhangi bir akım değişimi gözlenmemiştir. CS/Zn elektrot için -1,00 V ile -0,30 V arasındaki akım artışı yüzeydeki çinkonun çözünmesi, akım azalması ise çinko iyonları ile EDTA'nın kompleks oluşturmasına işaret etmektedir. Ayrıca CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotların -1,00 V ile -0,40 V potansiyel aralığında CS/Zn elektrottan farklı akım değerlerine

sahip olması ve ek piklerin varlığı kaplama yüzeyinde Zn metalinden farklı olarak Fe ve Co metalinin bulunduğunu göstermektedir. Bu üç metalin varlığını gösteren piklerin farklı akım değerlerin sahip olması elektrot yüzeylerinin farklı olduğunu göstermektedir. Ayrıca CS/ZnFe, CS/ZnFeCo kaplı elektrotların katodik bölgede CS/Zn elektroda göre daha düşük akım değerlerine sahip olması alaşım kaplamaların çinko metaline göre daha fazla bariyer özelliğine sahip olduğunu işaret etmektedir. Bütün elektrotlar için anodik bölgede gözlenen pikler ise temel metal demirin çözünmesi ve EDTA ile kompleks oluşturarak akımın azalması ile elektrot yüzeyinin kapandığını göstermektedir.



Şekil 4.21. CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ içerisinde 0,05 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri

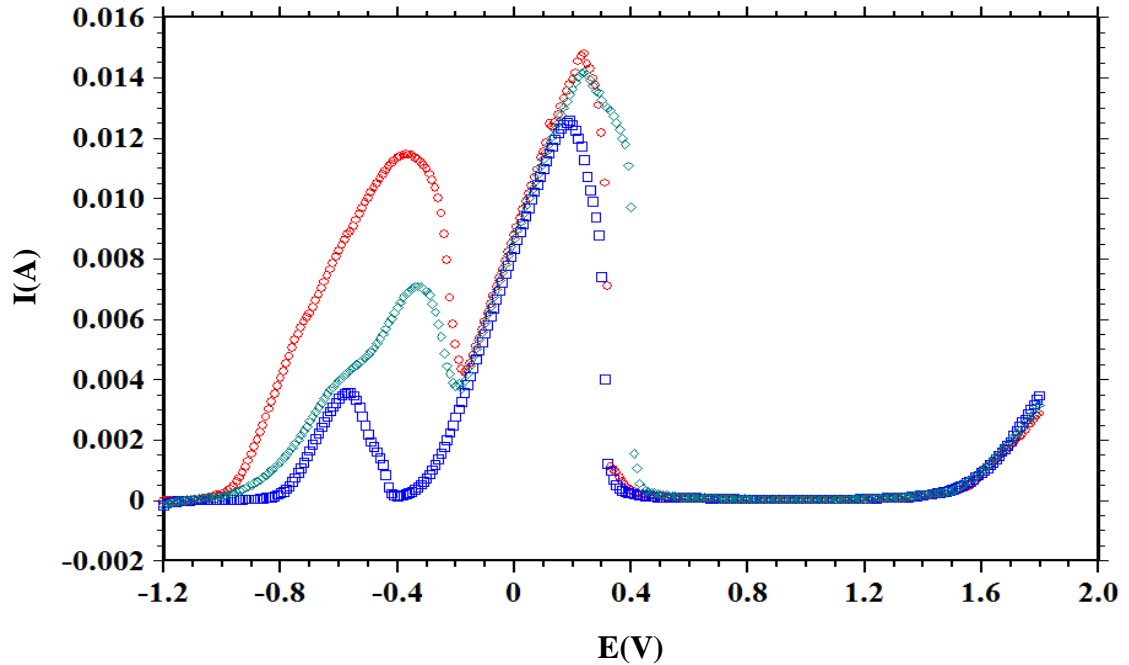
4.2.2. Terpolimer Film Kaplı CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer film kaplı CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotların 0,05 M EDTA içeren 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir. Bu doğrusal taramalı voltametri ölçümleri

ile metal ve metal alaşım kaplı elektrot yüzeyine sentezlenen terpolimer filmlerin sentezlendiği altlık hakkında fikir edinilmiştir.

4.2.2.1. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

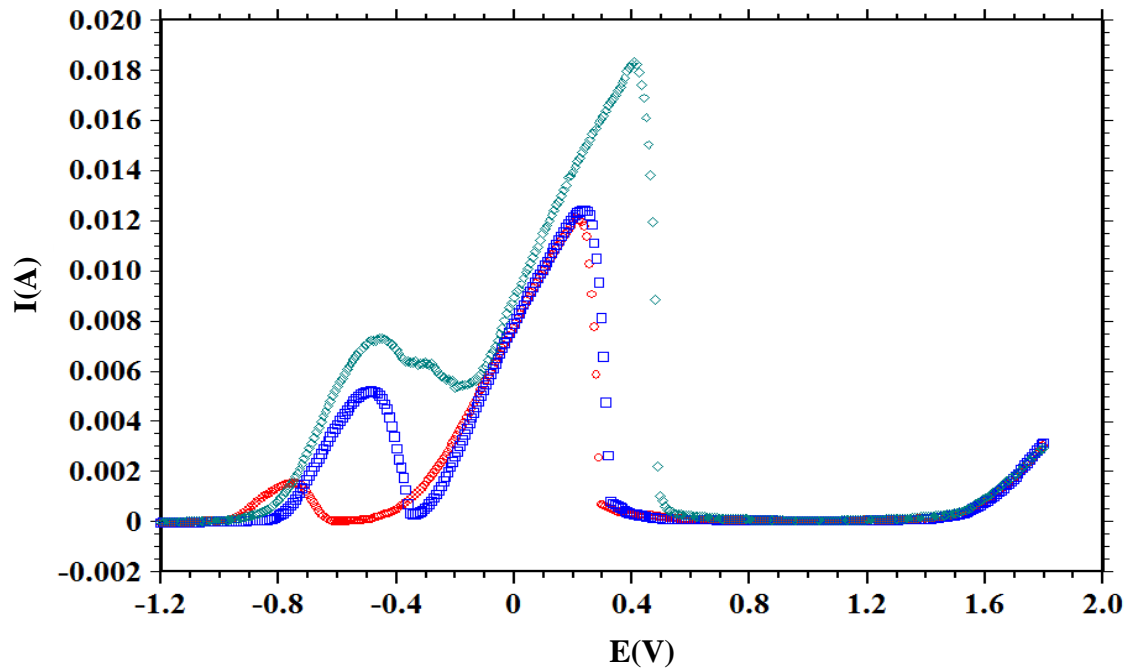
CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların 0,05 M EDTA içeren 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile elde edilen LSV eğrileri şekil 4.22’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerde her üç terpolimer film kaplı elektrot için görülen katodik bölgedeki pikler terpolimer filmlerin metal ve metal alaşım yüzeyine kaplandığını gösteren Zn, Fe ve Co elementlerin varlığını göstermektedir. Bu pikler içinde en düşük akım değerine CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotun sahip olması yüzeydeki kaplamaların etkili bariyer etkisinden kaynaklanmaktadır. Yüzeyleri terpolimer film kaplı CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotların CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo metal ve metal alaşım kaplı elektrotlara göre akım değerlerinin düşük olması terpolimer filmin metal tabakasını koruduğunun göstergesidir.



şekil 4.22. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ ierisinde 0,05 M EDTA ieren özeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri

4.2.2.2 CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

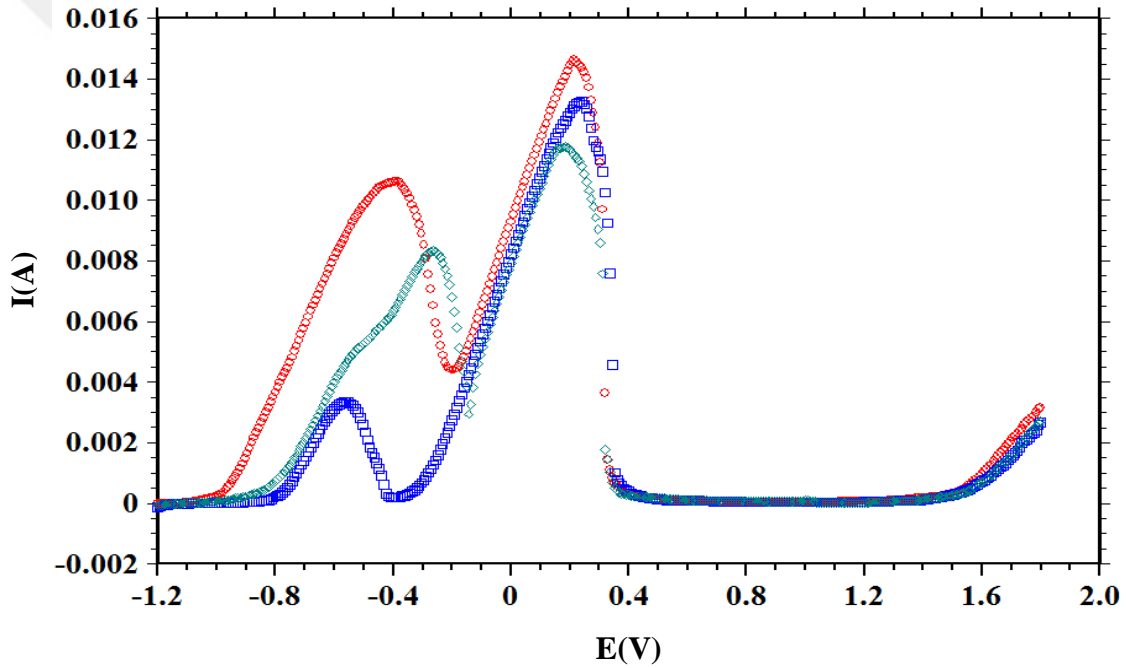
CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların 0,05 M EDTA içeren 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri Şekil 4.23’de verilmiştir. Elde edilen katodik bölgedeki piklere bakıldığında karbon çelik elektrot yüzeyinde metal ve alaşım kaplamaların varlığını göstermektedir. Bu da terpolimer sentezinden sonra elektrot yüzeyinde metal ve metal alaşım kaplamanın hala var olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotun en düşük akım değerlerine sahip olması yüzeyindeki kaplamaların bariyer özellik sergilediklerini göstermektedir.



Şekil 4.23. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ içerisinde 0,05 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri

4.2.2.3. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların 0,05 M EDTA içeren 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri Şekil 4.24’de verilmiştir. Elde edilen CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların potansiyel değerlerindeki farklılık yüzeyin karakterizasyonu ile alakalıdır. Diğer taraftan akım değerlerindeki farklılık ise yüzeydeki tabakaların bariyer etkisinden kaynaklanmaktadır. Buna göre kaplamalardan en iyi bariyer özelliği CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotun sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrot için birinci pikin düşük olması yüzeyde Fe metaline ek olarak yüzeyde Co metalinin de varlığının ispatıdır.

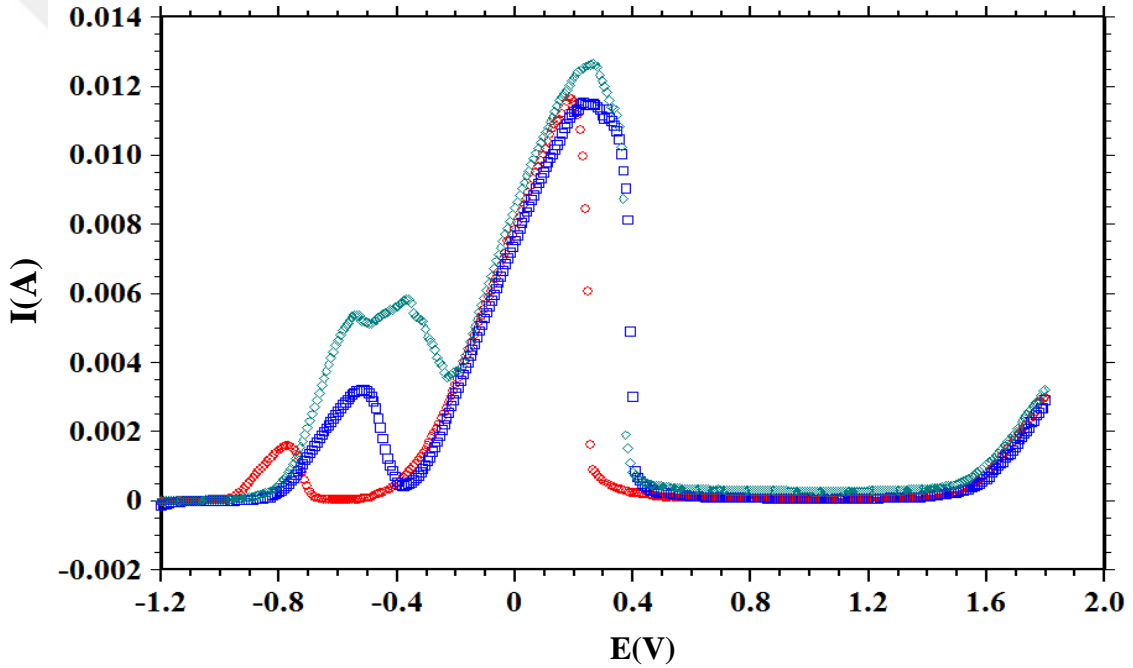


Şekil 4.24. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na₂SO₄ içerisinde 0,050 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri

4.2.2.4. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/ Tart /PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların 0,05 M EDTA içeren 0,50 M

Na_2SO_4 çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri Şekil 4.25’de verilmiştir. Elde edilen eğrilere bakıldığında CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların hepsi için yüzeylerindeki metallere karşılık gelen pikler var olmakla birlikte düşük akım değerleri ise bariyer özelliklerini göstermektedir. Bu elektrotların potansiyellerindeki kayma terpolimer filmin alt tabakasında metal ve metal alaşımların farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodun akım değerinin CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektroda göre daha yüksek olması ZnFeCo alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen terpolimer filmin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve karbon çelik yüzeyine sentezlenen Fe ve Co oranlarının farklı olduğunu ve elektrot yüzeyinde Fe dışında Co metalinde varlığını göstermektedir.



Şekil 4.25. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların 0,50 M Na_2SO_4 içerisinde 0,05 M EDTA içeren çözeltiye daldırıldıktan sonra 5 mV/s tarama hızında elde edilen doğrusal taramalı voltametri eğrileri

4.3. Korozyon Testleri

CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo metal ve metal alaşım kaplı elektrotlar ile yüzeyleri terpolimer film kaplı CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo 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

Alternatif akım devrelerinin direncine elektrokimyasal impedans adı verilir. Korozyonda hız ölçümü, inhibitör etkinliği kaplamanın etkisi, pasif tabakanın incelenmesi, elektrot dizaynında malzeme seçiminde, elektrodepolamada, elektroorganik sentezlerin adsorbsiyon/desorpsiyon reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında, yarı iletkenlerde ise fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır (Kabasakaloğlu, 2004; Arı, 2008'den).

Bu tekniğin en büyük avantajı, uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının bozulmamasıdır. Diğer yöntemlerde (Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve polarizasyon direnci yöntemi) sadece DC uygulaması yapıldığı için yüzeyler değişime uğramaktadır. EIS yöntemiyle elektrokimyasal hücreyi gösteren bir elektronik devre tasarlanabilmesi, diğer yöntemlerden üstün olan başlıca avantajıdır. Elektrokimyasal reaksiyonun cereyan ettiği elektrot, direnç ve kapasite içeren tipik bir devreye eşdeğer alınabilir ve bu devre üzerinden elektrokimyasal sistemin karakteristikleri bulunabilir (Arı, 2008).

CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo ve yüzeyleri terpolimer film kaplı CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2, 48, 96 ve 168 saat sonra 10^5 - 10^{-3} Hz 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. CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları

DeneySEL impedans verileri Zview Software programı kullanılarak çizelgelerdeki R_p , R_{ct} ve R_f değerleri elde edilmiştir. Eşitlik (4.3)'de görülen korozyon akım yoğunluğu yani korozyon hızı (i_{kor}), Stearn-Geary denklemi kullanılarak polarizasyon direnci değerlerinden hesaplanmıştır. Nyquist diyagramlarında yarım dairenin çapına eşit olan polarizasyon direncinin (R_p) sayısal olarak büyüklüğü korozyon hızınının küçük olduğu anlamını taşımaktadır (Çatal, 2007; Avşar, 2015'den).

$$I_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (4.3)$$

B değeri eşitlik (4.4) hesaplanarak kaplanmamış elektrot ve kaplanmış elektrot için sırasıyla 0,026V olarak 0,052V olarak alınmıştır. Bu değerlerin literatürle uyumlu olduğu saptanmıştır. (Özyılmaz ve ark., 2006a)

$$B = (\beta_a \times \beta_c) / ((2.303 \times (\beta_a + \beta_c))) \quad (4.4)$$

Elektrot yüzeyindeki kaplama geçirgenliğini saptamak için toplam porozite değerleri saptanmıştır. Porozite değeri bize kaplama yüzeyinin gözenek yapısı ile ilgili fikir vermektedir. ΔE_{kor} kaplanmış ve kaplanmamış elektrotların korozyon potansiyel farkını vermektedir. Elektrot yüzeyine sentezlenen kaplamaların porozite (P) değerleri eşitlik (4.5)'e göre hesaplanmıştır (Özyılmaz ve ark., 2005b; Chaudhari ve ark., 2007; Machnikova ve ark., 2008). β_a çıplak karbon çeliğin anodik tafel eğimini göstermektedir ($\beta_a = 170$ mV/decade).

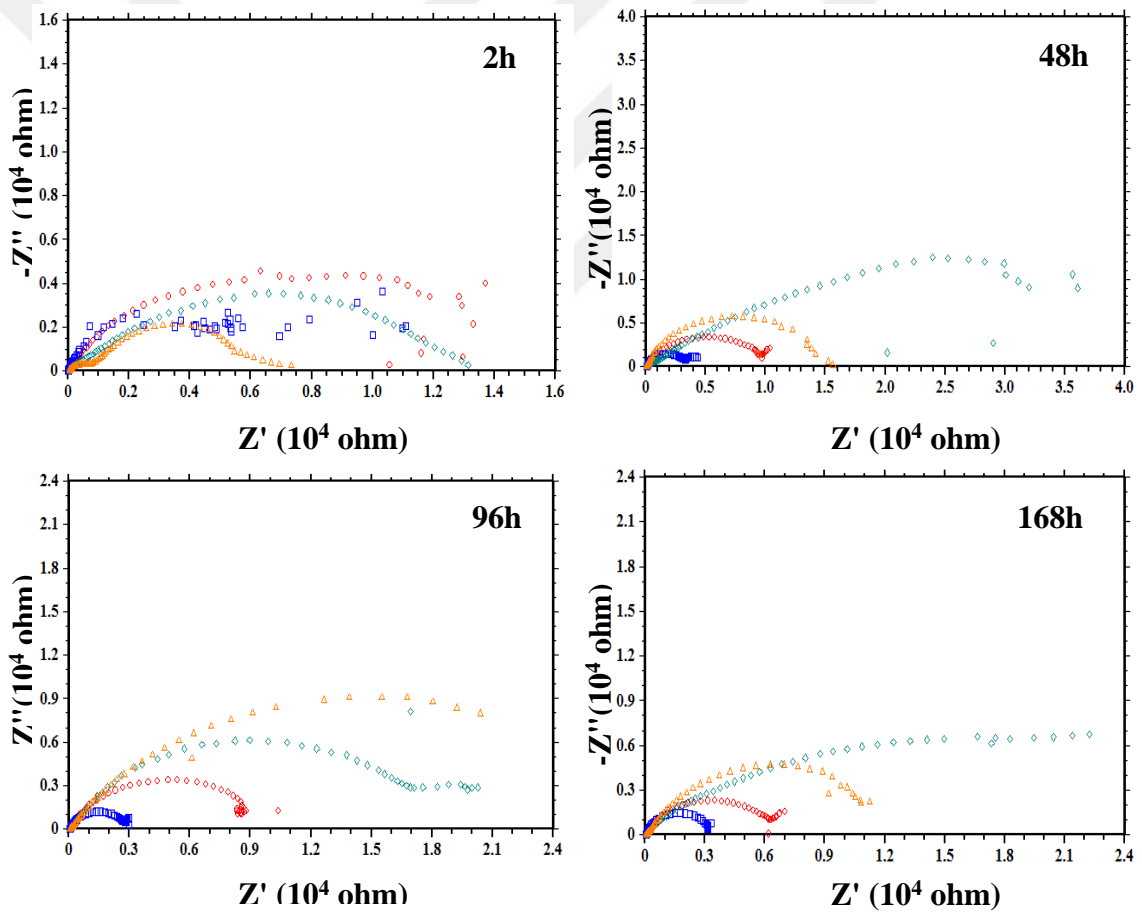
$$\% P = \frac{R_p(\text{kaplamasız})}{R_p(\text{kaplı})} \times 10 \frac{\Delta E_{kor}}{\beta_a} \quad (4.5)$$

Kaplamaların korozyona karşı koruma performansı % E değeri eşitlik (4.6) kullanılarak belirlenmiştir (Özyılmaz ve ark. 2006b).

$$\% E = \frac{R_p(\text{kaplamasız}) - R_p(\text{kaplı})}{R_p(\text{kaplamasız})} \times 100 \quad (4.6)$$

CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.26'da verilmiştir. 168 saat sonra elde edilen bu Nyquist eğrileri Zview Software programı kullanılarak çizelgelerdeki R_p , R_{ct} ve R_f değerleri elde edilmiştir. Çıplak CS elektrot için 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen eğrilerde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan tek kısmi yarım daire görülmüştür. Bu yarım daireler metalin anodik çözünmesine karşılık gelen yük transfer direnci (R_{ct}) olup polarizasyon direncine (R_p) eşittir. Kaplı elektrotların Nyquist eğrileri birbirinden ayrılmamış iki yarım daireden oluşmakta olduğu belirlenmiştir. Kaplı elektrotların bu davranışı iki farklı şekilde arayüzeyin oluştuğunu göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine tek yarım dairenin uzanması çıplak karbon çelik yüzeylerinde oluşan tabakaların gözenekli bir yapıya sahip olması ile ilgilidir. Eğer yüzeydeki tabakalar

gözenekli olmasaydı metal/çözelti arayüzeyine karşılık gelen kapasitif davranışa karşılık gelen yarım daire sayısı artardı. Şekil 4.26'da verilen 168 saat sonra CS/ZnFeCo elektrodun korozyon direncinde oldukça büyük bir düşme gözlenmiştir. CS/ZnFe elektrot için ise yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan yarım dairelerin büyüklüğü artmıştır. Bu süre içerisinde en düşük R_p değerinin çıplak metale karşılık geldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.26. CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Çizelge 4.1. CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler

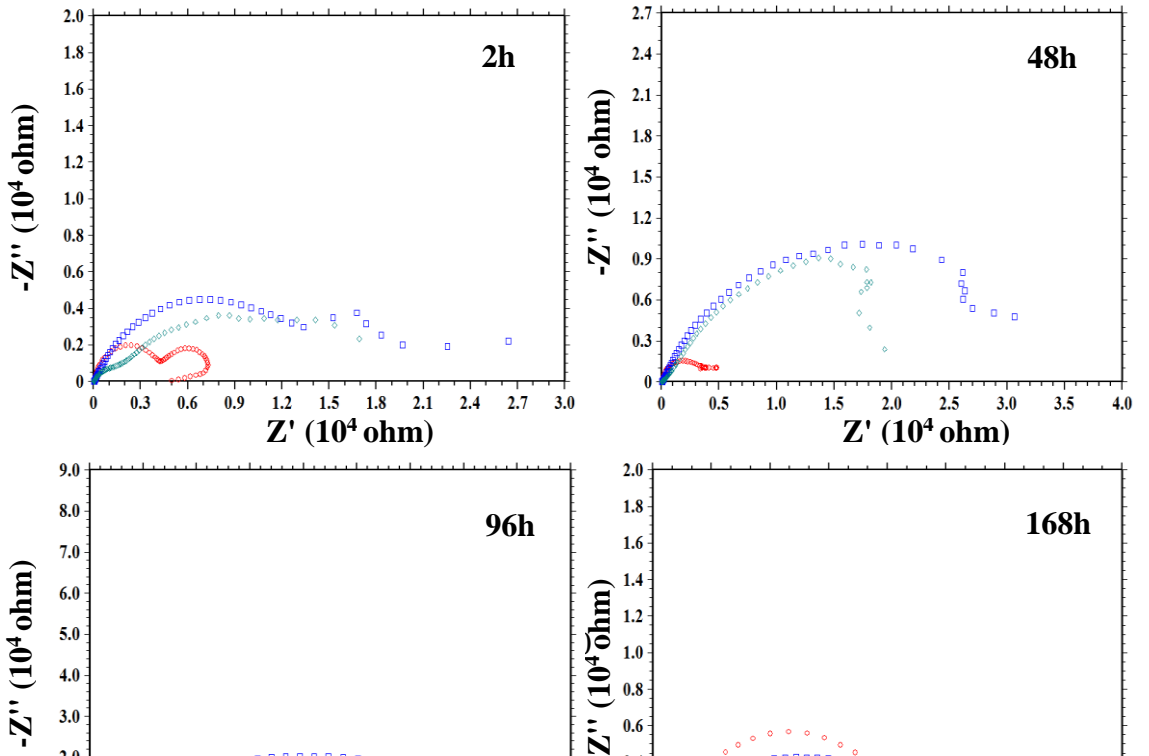
	t (sa)	E _{ocp} (V)	R _p (Ω)	R _{ct} (Ω)	R _f (Ω)	I _{kor} (μA)	E%	P%
CS	168	-0,655	6776			3,84	-	-
CS/Zn	168	-0,955	3461	-	-	15,02	-	3,37
CS/ZnFe	168	-0,634	23406	-	-	2,22	71,1	21,78
CS/ZnFeCo	168	-0,621	14180	-	-	3,67	52,2	30,15

4.3.1.2. Terpolimer Film Kaplı CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer film kaplı CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra Nyquist eğrileri elde edilerek korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.1.2.1. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları

CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3,5'lük NaCl korozif ortam çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.27'de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan R_p direncine karşılık gelen yarımlar daireler görülmektedir.



Şekil 4.27. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

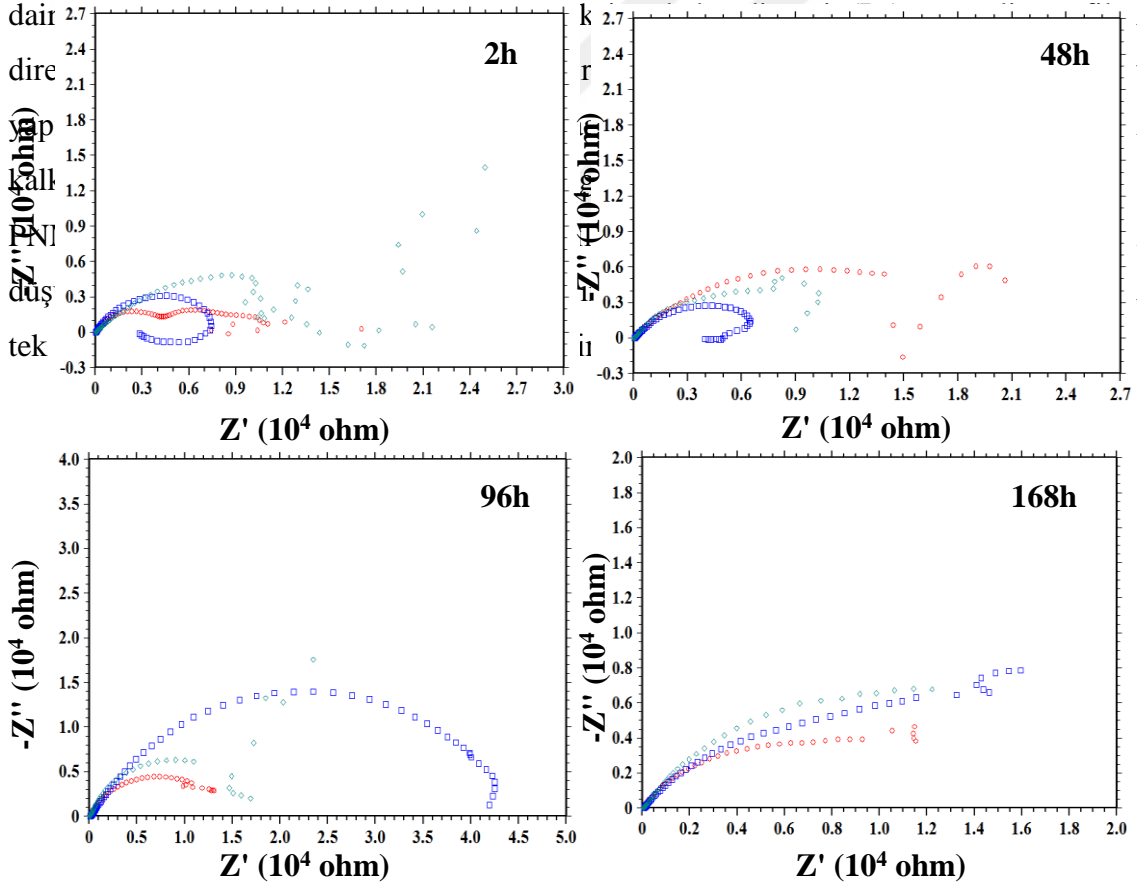
CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP% 3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonra EIS eğrileri kullanılarak Çizelge 4.2’de terpolimer film kaplamalar için elektrokimyasal veriler verilmiştir. Bu verilere göre 48 saat sonunda CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrodun en yüksek R_p direncine sahip olduğu ve korozyon performansının en iyi olduğu gözlenmektedir. Her üç elektrot için 168 saat sonunda elde edilen verilere bakıldığında R_p dirençlerinin düşük, porozite değerinin ise 48 saat ölçümlerine göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotun 168 saat sonundaki kaplama etkinliğinin daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler

	t (sa)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	I_{kor} (μA)	E%	P%
CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP	48	-0,988	4491	-	-	11,58	-	2,96
	168	-0,634	15905	-	-	3,27	57,40	32,06
CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP	48	-0,678	35038	-	-	1,48	71,47	25,26
	168	-0,644	15560	-	-	3,34	56,45	37,52
CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP	48	-0,681	38498	-	-	1,35	74,02	22,07
	168	-0,625	14016	-	-	3,71	51,66	32,20

4.3.1.2.2. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları

CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo elektrotların yüzeyleri NaTart ortamında (1:1:1) oranında monomer içeren çözeltide POA-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmler sentezlenmiştir. Elde edilen CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3,5'lük NaCl korozif ortam çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.28'te verilmiştir. CS/ZnFe/Tart /POA-co-PPy-co-PNMP elektrotun 2 ve 48 sa sonra elde edilen Nyquist eğrilerine bakıldığında yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde ise indüktif yarım daire görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki yarım



Şekil 4.28. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart /POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

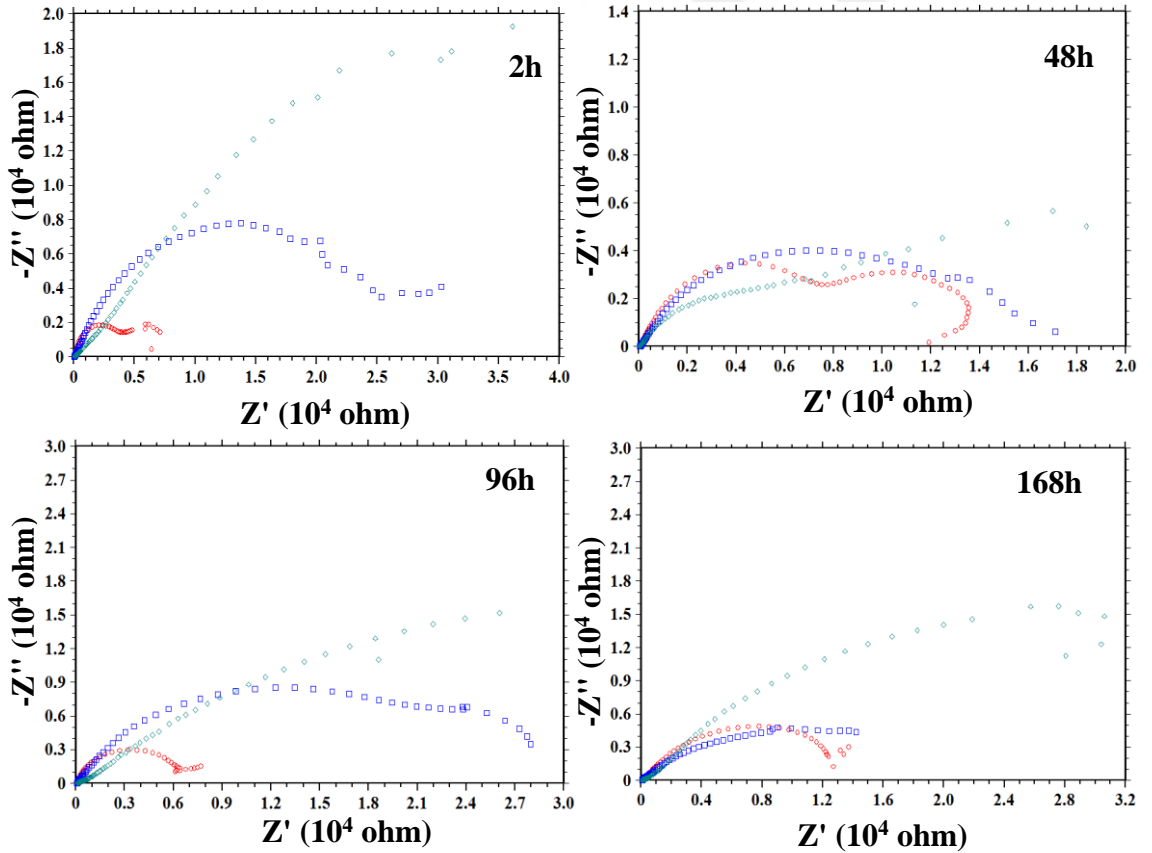
CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP % 3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonra EIS eğrileri kullanılarak Çizelge 4.3’de terpolimer film kaplamalar için elektrokimyasal veriler verilmiştir. Bu verilere göre 168 saat sonunda CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların en yüksek R_p direncine sahip olduğu ve kaplama etkinliğinin iyi olduğu gözlenmiştir. CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrodun ise en yüksek polarizasyon direncine sahip olduğu ve kaplama etkinliğinin % E (%73.86) olduğu ve düşük poroziteye değeri P(%21,33) görülmüştür. CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrot için zamanla korozyon hızındaki değişikliğin metal arayüzünde adsorplanmış iyonların oluşturduğu elektriksel bir arayüzden kaynaklandığı ve bu nedenle sanal direncin arttığı düşünülmüştür.

Çizelge 4.3. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler

	t(sa)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	I_{kor} (μA)	E%	P%
CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP	48	-0,593	19314	-	-	2,69	48,24	18,49
	168	-0,634	8525	-	-	6,09	20,52	59,81
CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP	48	-0,670	6681	-	-	7,78	-	-
	168	-0,585	22131	-	-	2,35	69,38	11,86
CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP	48	-0,681	15674	-	-	3,32	36,22	54,21
	168	-0,640	25922	-	-	2,01	73,86	21,33

4.3.1.2.3. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları

CS, CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo elektrotların yüzeyleri NaOX ortamında (1:1:1) oranında monomer içeren çözeltide PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmler sentezlenmiştir. Elde edilen CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3,5'lük NaCl korozif ortam çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.29'te verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan R_p direncine karşılık gelen yarım daireler görülmektedir. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer film kaplamanın 2 saat sonunda elde edilen iki yarım dairenin 48, 96 ve 168 saat sonunda tek yarım daireye dönüşmesi yüzey korozyon ürünlerinden oluşan bir arayüzün olduğunu göstermektedir. Elde edilen eğrilere göre CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotun korozyona karşı direncinin en yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.29. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

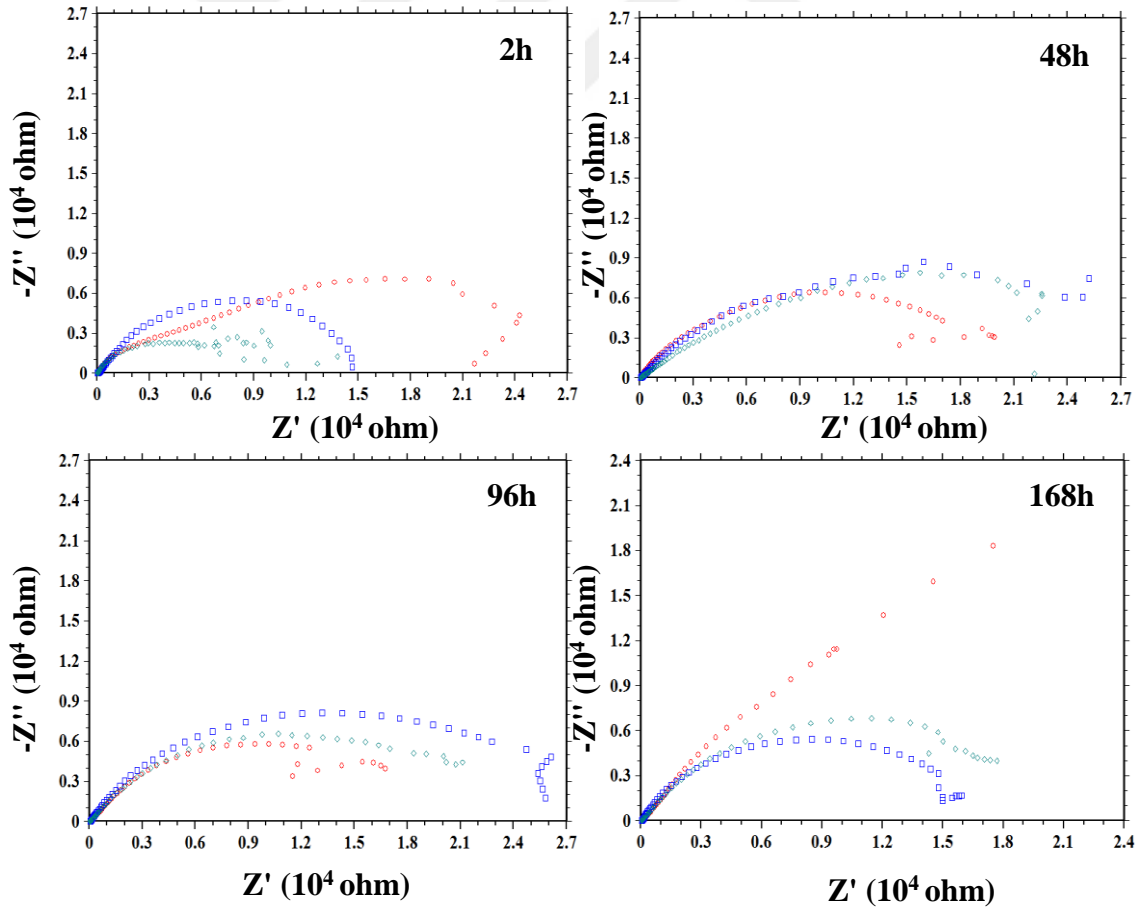
CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP % 3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonra EIS eğrileri kullanılarak Çizelge 4.4'de terpolimer film kaplı elektrotlar için elektrokimyasal parametreler verilmiştir. Bu verilere göre 168 saat sonunda CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların en yüksek R_p direncine sahip olduğu ve korozyon performansının en iyi olduğu gözlenmektedir. Ayrıca elde edilen elektrokimyasal parametreler sonucunda CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrot yüzeyinde alaşım kaplama, oksit tabaka ve polimer film tabakasının oluşturduğu toplam direnç (R_f) direnç ve R_{ct} direncinin toplamına eşit olan R_p direncinin ve dolayısıyla kaplama etkinliğinin E (%90,38) en yüksek ve I_{kor} değerinin ($0,74 \mu A$) en düşük olduğu gözlenmektedir. Ayrıca bu elektrodun porozite değerinin P (%4,15) düşük olduğu ve en düşük korozyon hızına sahip olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.4. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler

	t (sa)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	I_{kor} (μA)	E%	P%
CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP	48	-0,993	6549	-	-	7,94	-	1,06
	168	-0,601	15601	-	-	3,33	56,57	20,90
CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP	48	-0,674	29656	-	-	1,75	66,29	31,50
	168	-0,632	17445	-	-	2,98	61,16	28,45
CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP	48	-0,622	43811	-	-	1,19	77,18	12,07
	168	-0,593	70461	889	69572	0,74	90,38	4,15

4.3.1.2.4. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/ Tart /PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP Terpolimer Film Kaplı Elektrotların EIS Bulguları

CS/Zn, CS/ZnFe, CS/ZnFeCo elektrotların yüzeyleri NaTart ortamında (1:1:1) oranında monomer içeren PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmler sentezlenmiştir. Elde edilen CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer film kaplı elektrotların % 3,5'lük NaCl korozif ortam çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.30'te verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan R_p direncine karşılık gelen yarım daireler görülmektedir. CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer film kaplamanın 2 saat sonunda elde edilen yarım dairelerden CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodun en yüksek R_p değerine sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.30. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP % 3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonra EIS eğrileri kullanılarak Çizelge 4.5’de terpolimer film kaplı elektrotlar için elektrokimyasal parametreler verilmiştir. Bu verilere göre 168 saat sonunda CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodun en yüksek R_p direncine sahip olduğu ve korozyon performansının en iyi olduğu gözlenmektedir. Ayrıca 168 saat sonunda elde edilen verilere bakıldığında CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodun kaplama etkinliğinin en yüksek E (% 97,03), porozite P (%2,09) ve I_{kor} (0,23 μ A) değerinin en düşük olduğu görülmektedir. Bu veriler CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodun korozyon hızının en düşük olduğu düşündürmektedir.

Çizelge 4.5. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 48 ve 168 saat sonunda elde edilen EIS sonuçlarına göre hesaplanan elektrokimyasal veriler

	t (sa)	E_{ocp} (V)	$R_p(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$I_{kor}(\mu A)$	E%	P%
CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP	48	-0,621	6549	-	-	7,94	-	79,68
	168	-0,629	228290	-	-	0,23	97,03	2,09
CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP	48	-0,731	34261	-	-	1,52	70,82	12,60
	168	-0,649	16747	-	-	3,11	59,54	37,30
CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP	48	-0,553	33375	-	-	1,56	70,05	6,22
	168	-0,650	21489	-	-	2,42	68,47	29,47

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

Kaplamasız karbon çelik (CS) ve yüzeyleri metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrot (CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo) yüzeyine NaOX ve NaTart çözelti ortamında sentezlenen terpolimer filmlerin % 3,5’lik NaCl korozif ortam çözeltisine

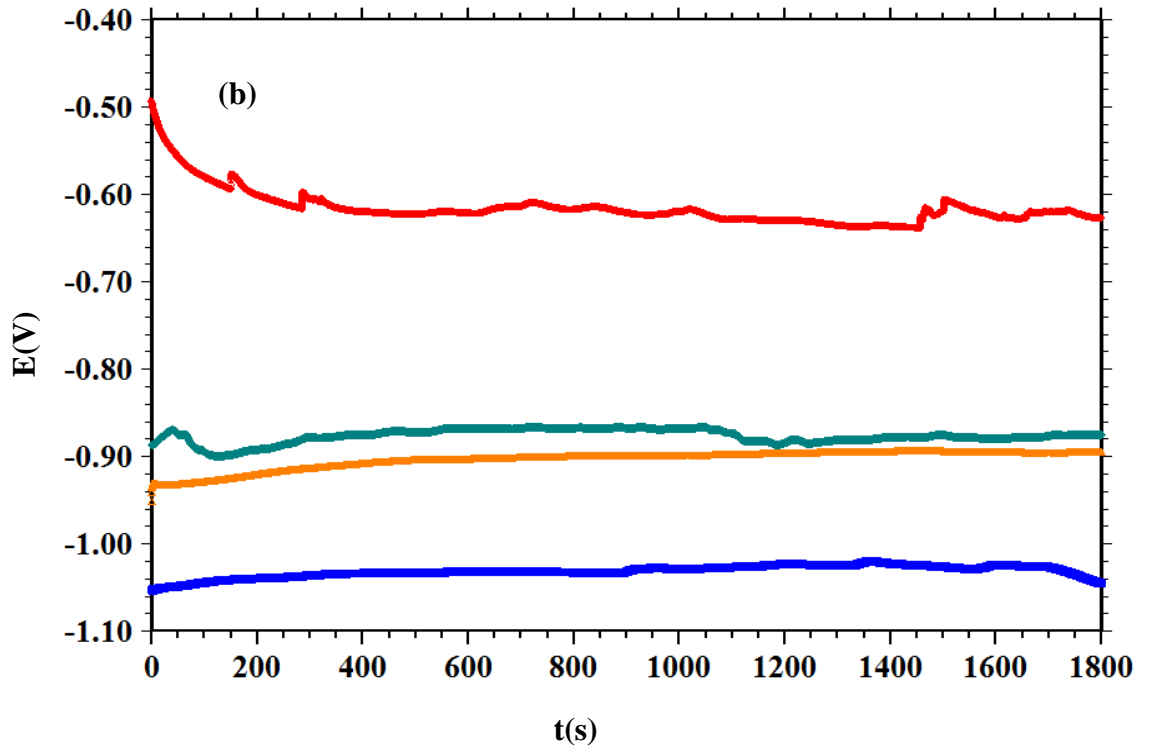
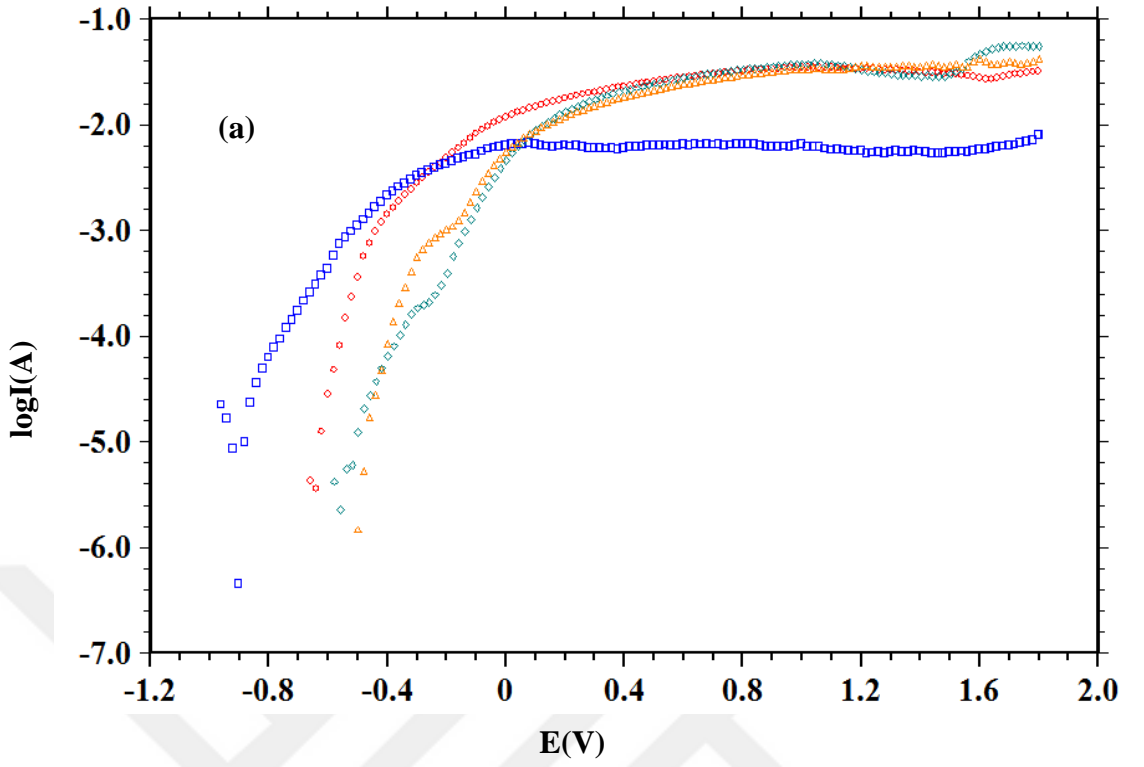
daldırıldıktan 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri ile korozyon performansları incelenmiştir.

4.3.2.1. CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp-t} Eğrileri

Yüzeyleri metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik (CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo) elektrotların korozyon performanslarını ve yüzeyde bulunan bu metal ve metal alaşımların varlığını göstermek için % 3,5'lik NaCl korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri Şekil 4.31'de verilmiştir. Karbon çelik elektrot için 168 saat sonunda alınan anodik polarizasyon eğrisi sonucunda korozyon potansiyelinin -0,655 V dolaylarında olduğu gözlenirken metal ve metal alaşım kaplı elektrotlarda bu değerlerin sırasıyla CS/Zn için -0,905 V, CS/ZnFe için -0,558 V, CS/ZnFeCo için de -0,495 V dolaylarında olduğu görülmüştür. Metal alaşım kaplamaların potansiyel değerlerinin karbon çeliğe göre daha anodik tarafta olması yüzeyde pasif tabakaların oluştuğu ve oluşan bu pasif tabakaların korozyona karşı etkin bir bariyer özellik gösterdiklerini korozyon potansiyeline yakın potansiyellerdeki düşük akım değerleri ortaya koymaktadır. Zn metal kaplamanın potansiyel değerinin karbon çeliğe göre daha düşük olması ise kaplama yüzeyinde çinko metalinden kaynaklı aktif bölgelerin bulunduğu düşünülmektedir. Ayrıca korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan itibaren 30 dakika boyunca alınan açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrilerine bakıldığında potansiyel değerlerin anodik polarizasyon eğrilerindeki akım değerlerini desteklediği görülmüştür. Bu potansiyel değerleri kaplamasız CS elektrot için -0,627 V dolaylarında olduğu gözlenirken, metal ve metal alaşım kaplı elektrotlarda bu değerlerin sırasıyla CS/Zn için -1,045 V, CS/ZnFe için -0,875 V, CS/ZnFeCo için ise -0,895 V dolaylarında olduğu görülmüştür. Metal ve metal alaşım kaplamaların potansiyel değerlerinin CS elektroda göre daha katodik bölgede olması, yüzeyinde çinko gibi kendisinden daha aktif metalin olduğunu göstermektedir. Ayrıca potansiyel değerler karşılaştırıldığında CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotların yüzeyinde bulunan demir ve kobalt metalinin varlığı ile birlikte metal alaşım kaplamaların tercihli olarak kaplanması sonucu anormal bir

kaplama davranışı sergilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu tercihi kaplamaya göre elektrot yüzeylerinde oluşan kaplamanın aktif-pasif bölgelerinin değişkenlik göstermesi ve metal-oksit tabakalarının korozyona karşı direnci ile açıklanmaktadır.





Şekil 4.31. CS (○), CS/Zn (□), CS/ZnFe (◇) ve CS/ZnFeCo (△) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp} - t) (b) eğrileri

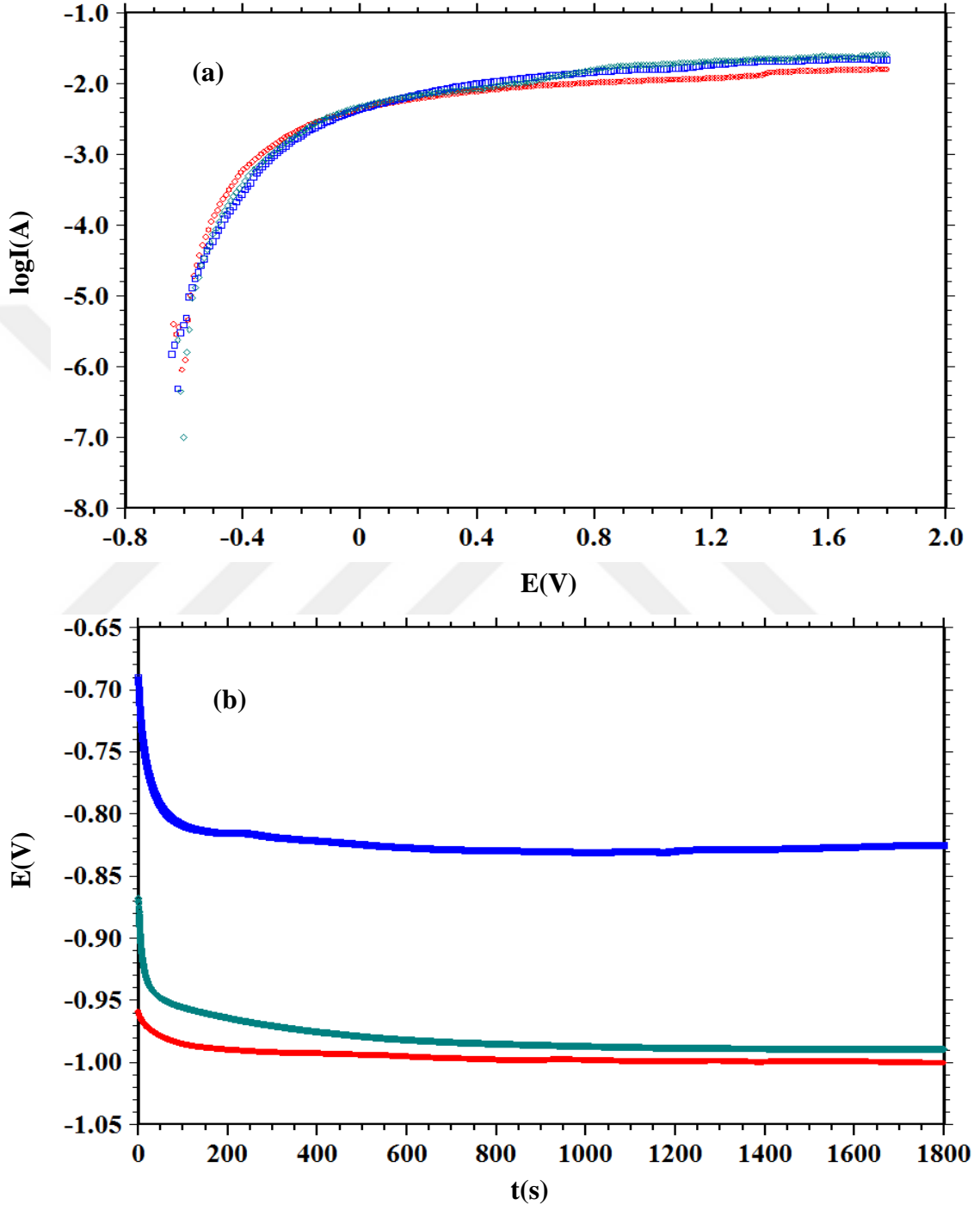
4.3.2.2. Terpolimer Film Kaplı CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp-t} Eğrileri

Yüzeyleri metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrotların (CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo) yüzeyine NaOX ve NaTart çözelti ortamında sentezlenen 1:1:1 monomer derişimde elde edilen PANI-co-PPy-PNMP ve POA-co-PPy-PNMP terpolimer filmlerin % 3,5'lik NaCl korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri 4 mV/s tarama hızında korozyon performansları incelenmiştir.

4.3.2.3. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli- Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri

CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo yüzeyine NaOX elektrolit ortamında sentezlenen 1:1:1 monomer derişim oranında elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmlerin % 3,5'lik NaCl korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri Şekil 4.32.'de verilmiştir. 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri sonucunda elde edilen potansiyeller CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrot için -0,604V, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrot için -0,615 V ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrot için ise -0,601 V olarak belirlenmiştir. Bu potansiyel değerler metal ve metal alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen bulgular ile karşılaştırıldığında elektrot yüzeyine sentezlenen terpolimer filmlerin elektrot yüzeyini anodik bölgeye taşıdığı tespit edilmiştir. CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotun akım değerlerinin daha düşük olması yüzeyindeki terpolimer filmin ve alaşım kaplama/polimer film arayüzeyinde oluşan pasif tabakanın korozyona karşı etkin bariyer özellik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan itibaren 30 dakika boyunca alınan açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrilerine bakıldığında potansiyel değerlerin anodik polarizasyon eğrilerindeki akım değerlerini desteklediği görülmüştür. Bu eğriler sonucunda elde edilen potansiyel

değerler CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP için -1,00 V, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP için -0,825 V, CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP için de -0,989 V şeklinde tespit edilmiştir. Her üç elektrot için elde edilen potansiyeller yüzeyde aktif bölgelerin varolduğunu göstermektedir.



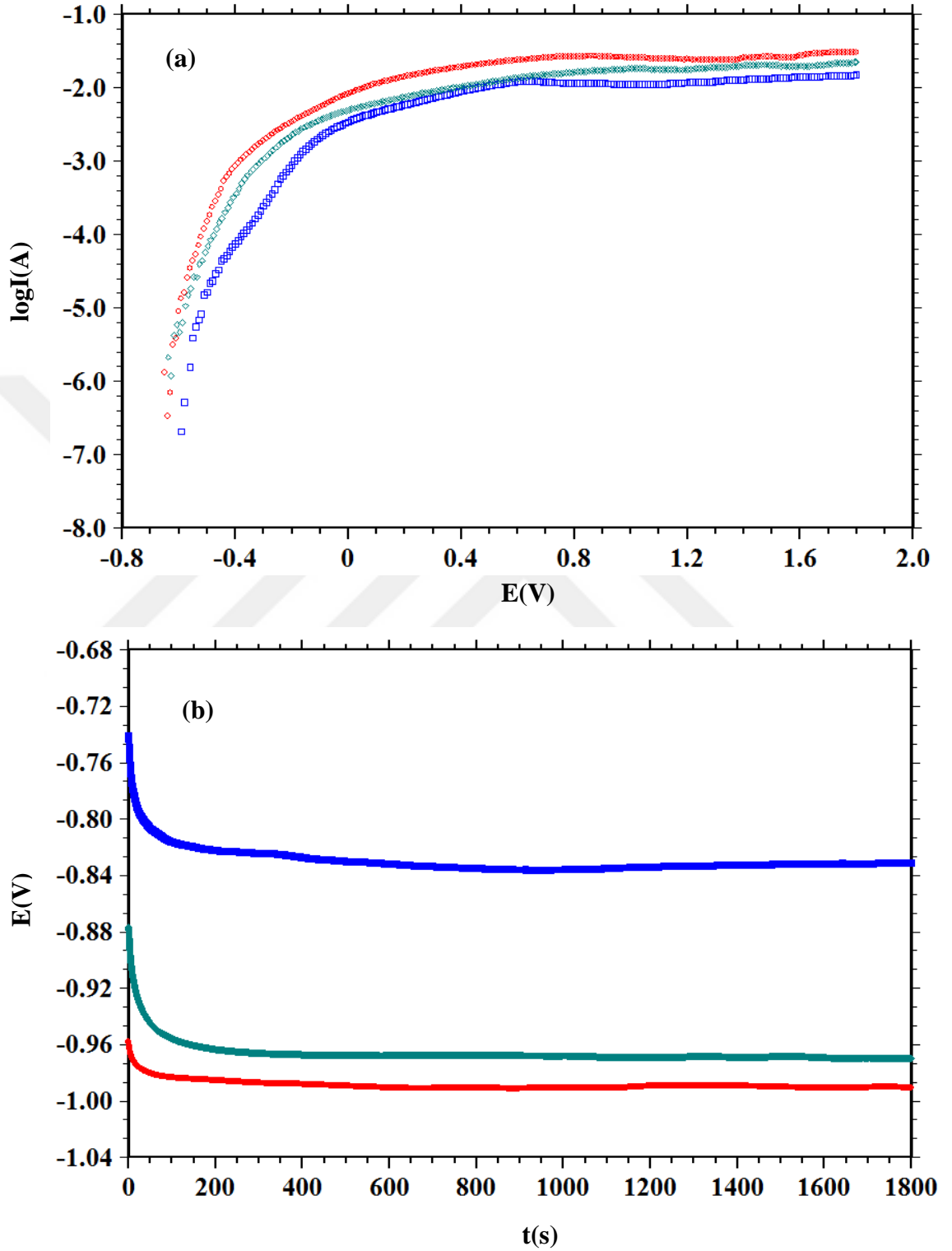
Şekil 4.32. CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp} -t) (b) eğrileri

Korozif ortama konulduğu andan itibaren CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların E_{ocp} değerlerinin negatif değerlere yönelmesi elektrot yüzeyinde çözünmenin devam ettiğini, CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotun E_{ocp} değerlerinin ise pozitif değerlere yönelmesi yüzeyinin pasifleştiğini göstermektedir.

4.3.2.4. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli- Zaman (E_{ocp} -t) Eğrileri

CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo yüzeyine NaTart elektrolit ortamında sentezlenen 1:1:1 monomer derişim oranında elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmlerin % 3,5'lik NaCl korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp} -t) eğrileri Şekil 4.33'de verilmiştir. 168 sa sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri sonucunda bulunan potansiyeller CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrot için -0,648 V, CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrot için -0,571 V ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrot için ise -0,637 V olarak belirlenmiştir. CS/Zn için -0,905 V, CS/ZnFe için -0,558 V, CS/ZnFeCo için de -0,495 V bulgular ile karşılaştırıldığında CS/Zn/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotun potansiyelinin CS/Zn elektrot potansiyelinden daha büyük olması yüzeyinde pasifleşmenin olduğunu ve anodik korumanın gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer yandan CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların korozyon potansiyellerinin daha CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotlarından daha negatif olması yüzeylerindeki aktif bölgelerin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum elde edilen terpolimer filmlerin gözenek yapısını ve korozyon performansının negatif etkisini ortaya koymuştur. Bununla beraber korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan itibaren 30 dakika boyunca alınan açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp} -t) eğrilerine bakıldığında potansiyel değerlerinin anodik polarizasyondaki akım değerlerini desteklediği görülmüştür. Elde edilen anodik polarizasyon eğrileriyle birlikte sentezlenen terpolimer filmlerin korozyon performansı karşılaştırıldığında

CS/ZnFe/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrodun korozyona karşı direncinin diğer iki terpolimer kaplı elektroda göre daha iyi olduğu gözlenmiştir.

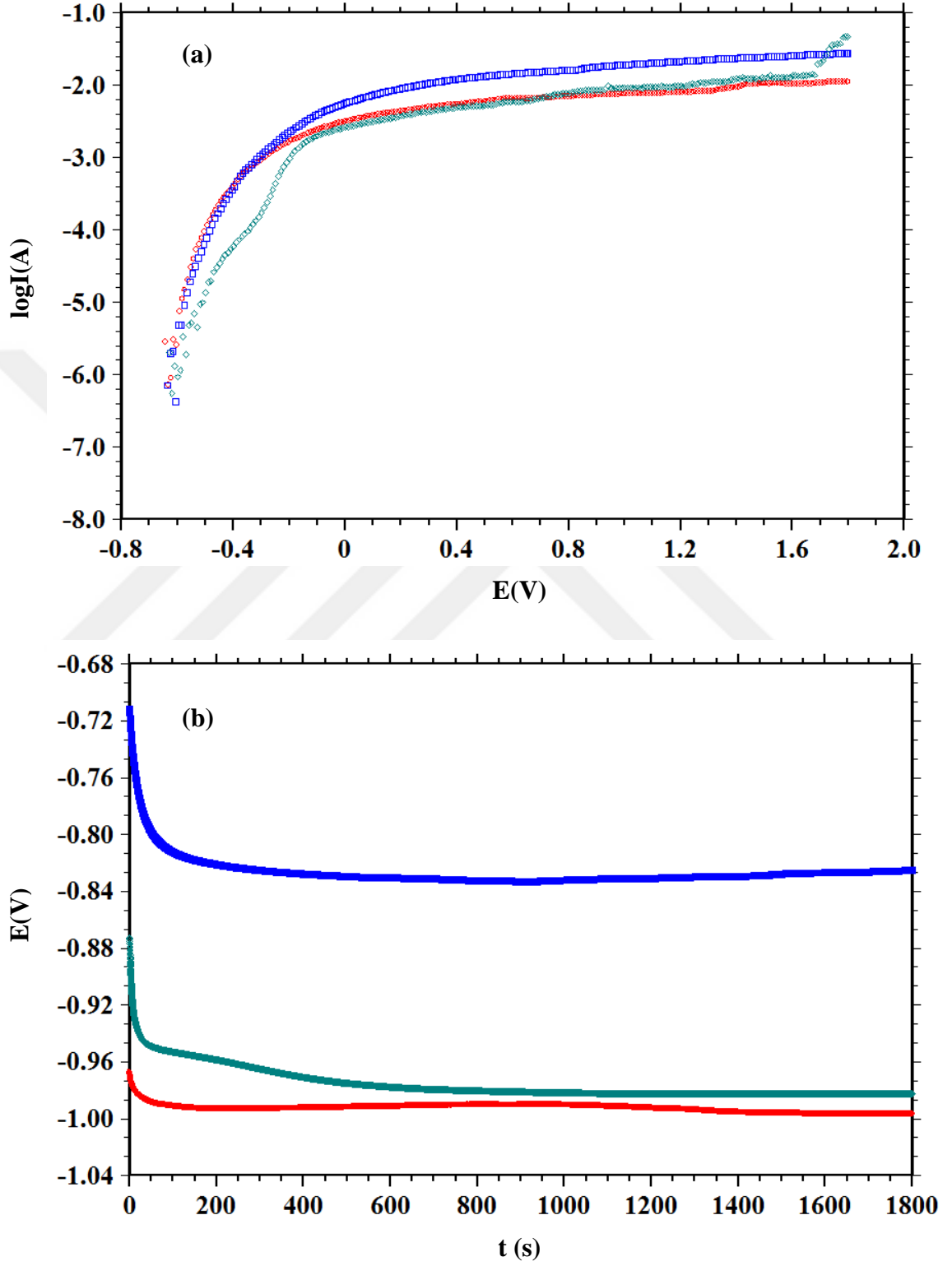


Şekil 4.33. CS/Zn/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl

çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp-t}) (b) eğrileri

4.3.2.5. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli- Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri

CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo yüzeyine NaOX elektrolit ortamında sentezlenen 1:1:1 monomer derişim oranında elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmlerin % 3,5'lik NaCl korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri Şekil 4.34'de verilmiştir. 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri sonucunda bulunan potansiyeller sırasıyla CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-PNMP elektrot için -0,619V, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-PNMP elektrot için -0,608 V ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-PNMP elektrot için ise -0,601 V olarak belirlenmiştir. CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-PNMP ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-PNMP elektrotların potansiyellerinin CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo elektrotlara göre daha düşük olması yüzeydeki aktif tabakaların varlığını göstermektedir. Ayrıca korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan itibaren 30 dakika boyunca alınan açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrilerine bakıldığında elde edilen potansiyel değerleri CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-PNMP elektrot için -0,996V, CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-PNMP elektrot için -0,825V ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-PNMP elektrot için ise -0,982 V şeklinde tespit edilmiştir. CS/Zn için -1,045 V, CS/ZnFe için -0,875 V, CS/ZnFeCo için ise -0,895 V dolaylarında olduğu düşünülürse ZnFeCo alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen terpolimer filmin korozif çözeltiliye daldırıldığı başlangıç zamanlarında etkinliğinin olmadığı görülmektedir.

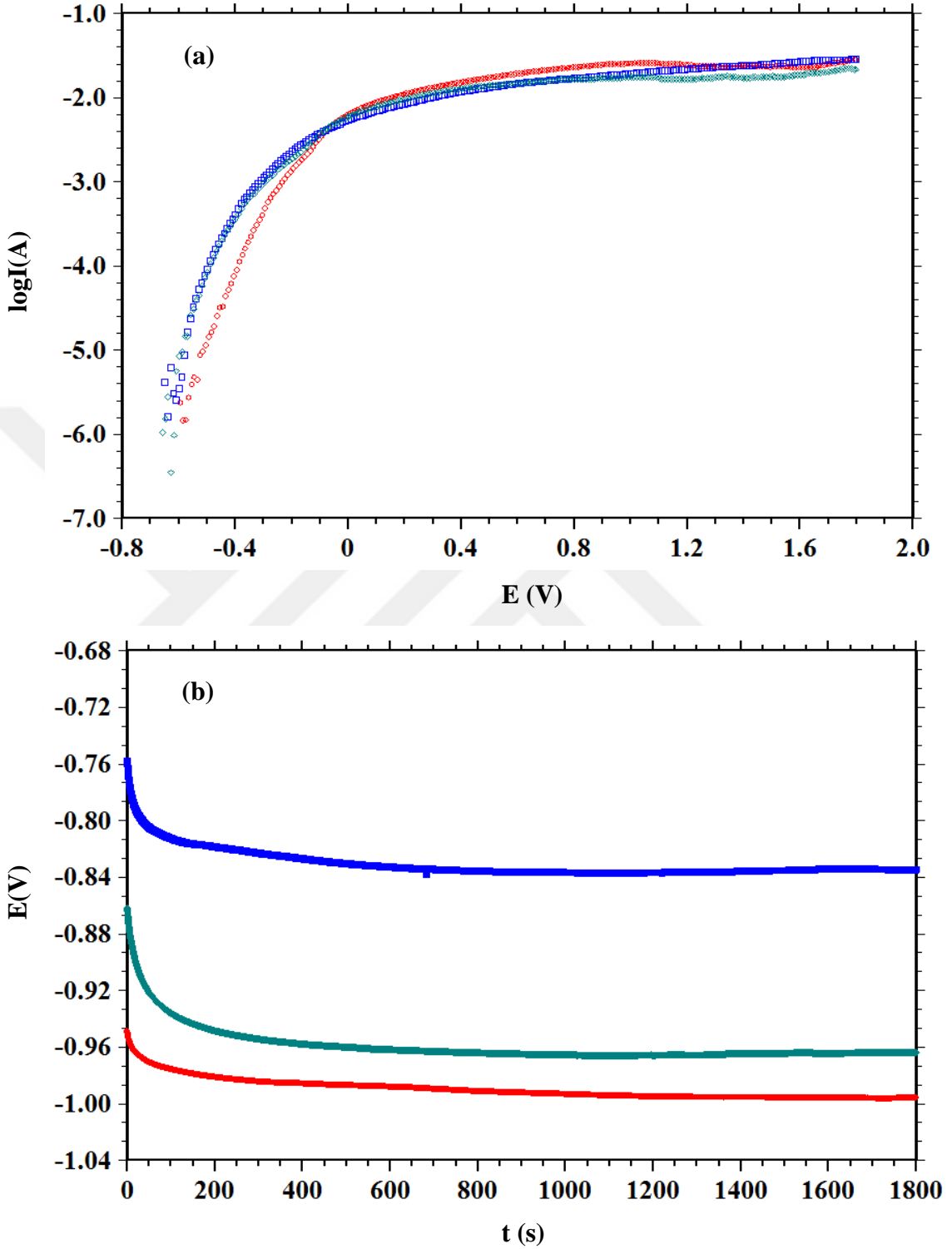


Şekil 4.34. CS/Zn/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl

çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp-t}) (b) eğrileri

4.3.2.6. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP, CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli- Zaman (E_{ocp-t}) Eğrileri

CS, CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo yüzeyine NaTart elektrolit ortamında sentezlenen 1:1:1 monomer derişim oranında elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmlerin % 3,5'lik NaCl korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri Şekil 4.35'de verilmiştir. 168 saat sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri sonucunda bulunan potansiyeller sırasıyla CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-PNMP elektrot için -0,586V, CS/ZnFe/Tart/ PANI-co-PPy-PNMP elektrot için -0,623 V ve CS/ZnFeCo/Tart/ PANI-co-PPy-PNMP elektrot için ise -0,633 V olarak belirlenmiştir. Bu potansiyel değerlere bakıldığında CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-PNMP elektrotun potansiyel değerinin diğer iki terpolimer kaplı elektroda göre daha pozitif değerde olması yüzeyinde daha fazla pasif tabakanın oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-PNMP terpolimer film kaplı elektrodun korozyon potansiyelinin CS/Zn göre daha büyük olması bu düşüncüyü desteklemektedir. Bunun yanında anodik polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında en düşük akım değerlerine sahip olan CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-PNMP elektrodun yüzeyinin etkili bariyerlere sahip olduğunu göstermektedir. Korozif ortam çözeltisine daldırıldıktan itibaren 30 dakika boyunca alınan açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrilerine bakıldığında potansiyel değerleri daha pozitif değerlerde olan CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotun yüzeyinin kısa sürede pasifleştiğini göstermektedir. Açık devre potansiyellerinin sabit olması elektrot yüzeyinin kararlılığını göstermektedir. Elde edilen bu eğrileri EIS ve LSV sonuçlarını desteklemektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda sentezlenen terpolimer filmler elektrot için etkin bir bariyer özelliği göstermektedir.



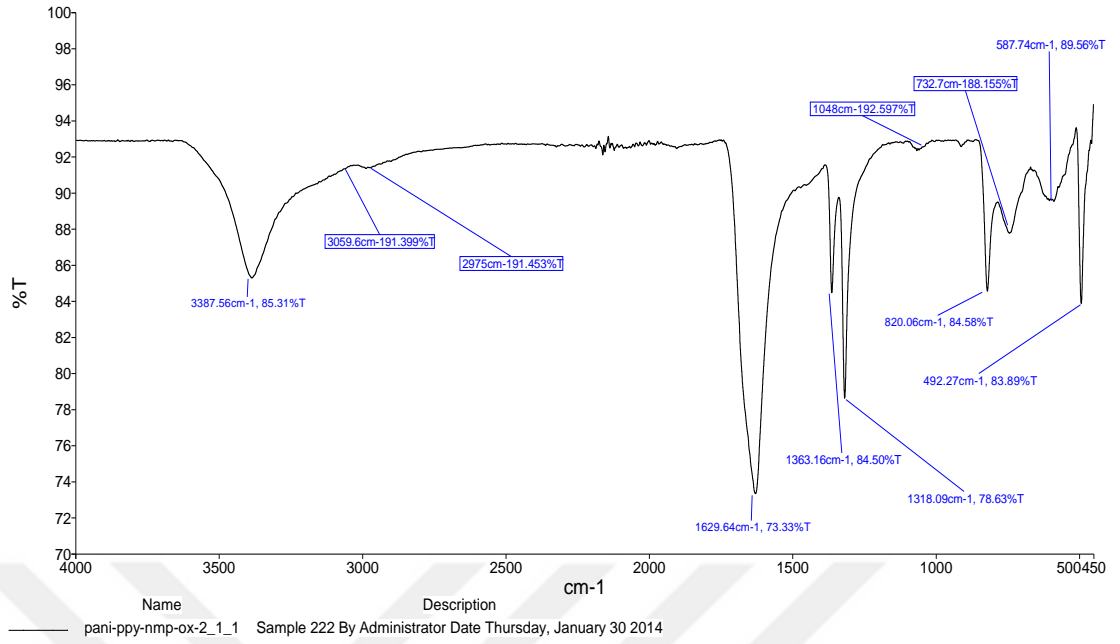
Şekil 4.35. CS/Zn/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (○), CS/ZnFe/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (□) ve CS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (◇) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen 168 saat sonraki anodik polarizasyon (a) ve daldırıldıkları andan itibaren 30 dk boyunca alınan açık devre potansiyel-zaman (E_{ocp} -t) (b) eğrileri

4.4. FTIR Bulguları

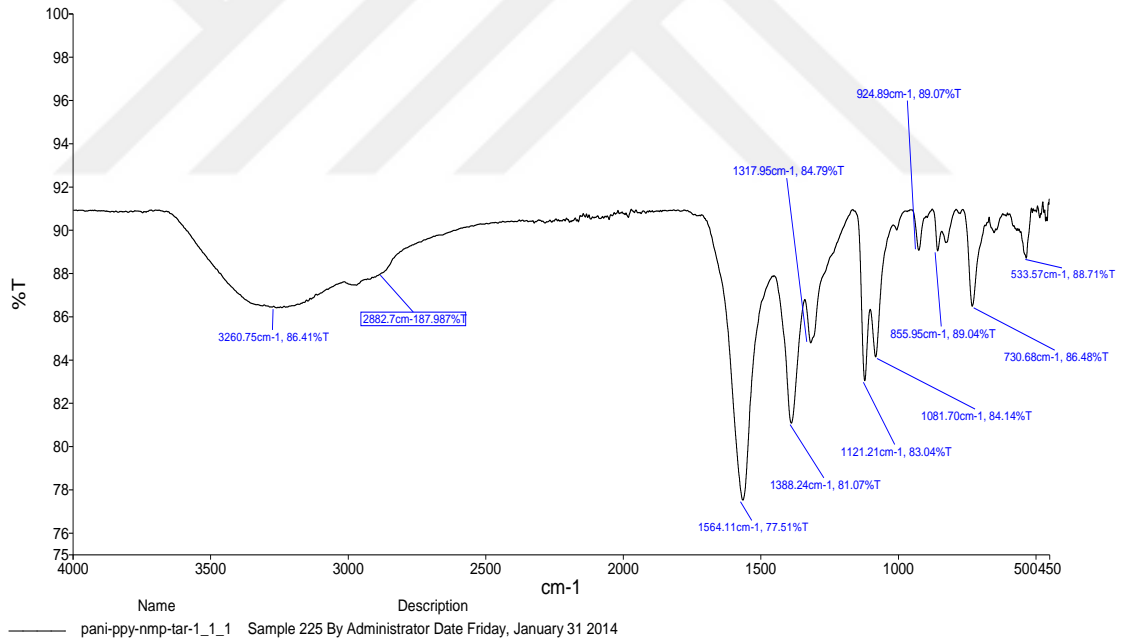
NaOX ve NaTart çözelti ortamlarında sentezlenen (1:1:1) oranında monomer içeren poli(anilin-co-pirol-co-PNMP) (PANI-co-PPy-co-PNMP) ve poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer filmlerin yapısal analizi FTIR-ATR ile incelenmiştir.

4.4.1. PANI-co-PPy-PNMP Filmin FTIR Bulguları

PANI-co-PPy-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de verilmiştir. Şekil 4.36’da PANI-co-PPy-co-PNMP-OX 3387 cm^{-1} keskin bir pik görülürken şekil 4.37’de PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 3000-3500 cm^{-1} aralığında yaklaşık olarak 3260 cm^{-1} dolaylarında yayvan bir pik görülmektedir. Her iki ortam için de bu pikler karakteristik N-H gerilmesine karşılık gelmektedir. PANI-co-PPy-co-PNMP-OX için 1363 cm^{-1} ve 1318 cm^{-1} pikler ile PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1388 cm^{-1} ve 1317 cm^{-1} civarlarında görülen pikler N-metilpirolde bulunan metil (CH_3) grubundan kaynaklanan C-H gerilmeli piklerdir (Silverstein ve ark., 1991). PANI-co-PPy-co-PNMP-OX 2975 cm^{-1} ve 3059 cm^{-1} ve PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 2882 cm^{-1} ’de görülen pik N-H gerilmeli aromatik yapıyı simgelemektedir. Ayrıca PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1121 cm^{-1} ’deki pikin C-O gerilmesine ve 1081 cm^{-1} ’de bulunan pikin ise 1,4 dallanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür. Bununla birlikte PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1564 cm^{-1} ’deki pik C=C gerilmesine ve PANI-co-PPy-co-PNMP-OX için 1629 cm^{-1} ’deki pikin ise C=N gerilmesine karşılık geldiği düşünülmüştür.



Şekil 4.36. PANI-co-PPy-co-PNMP filmin NaOX ortamlarındaki FTIR spektrumları

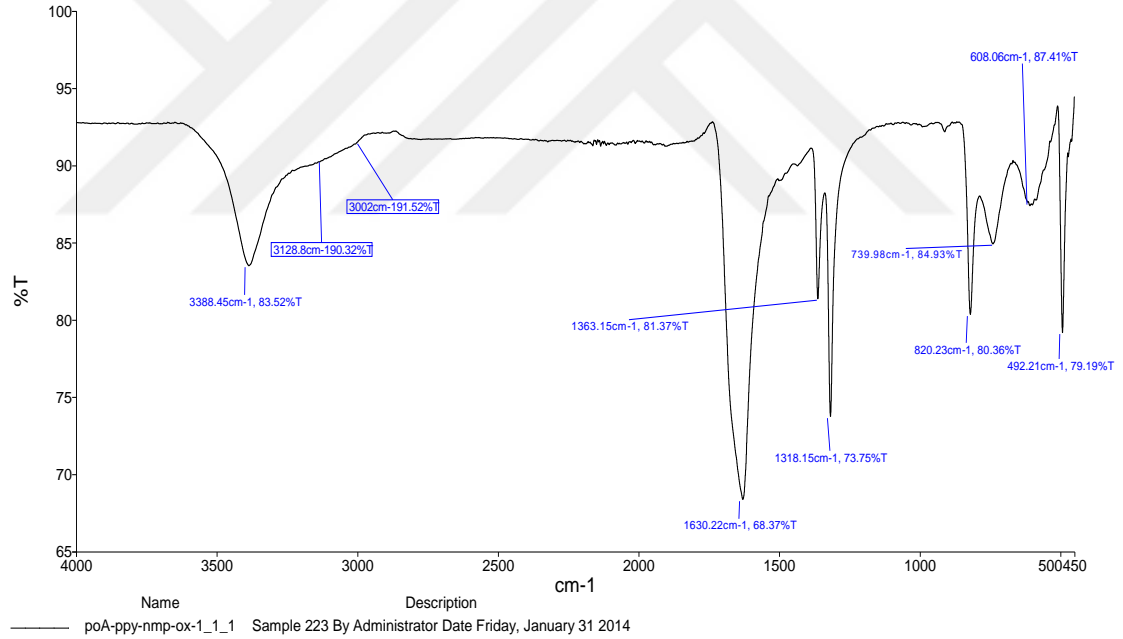


Şekil 4.37. PANI-co-PPy-co-PNMP filmin NaTart ortamlarındaki FTIR spektrumları

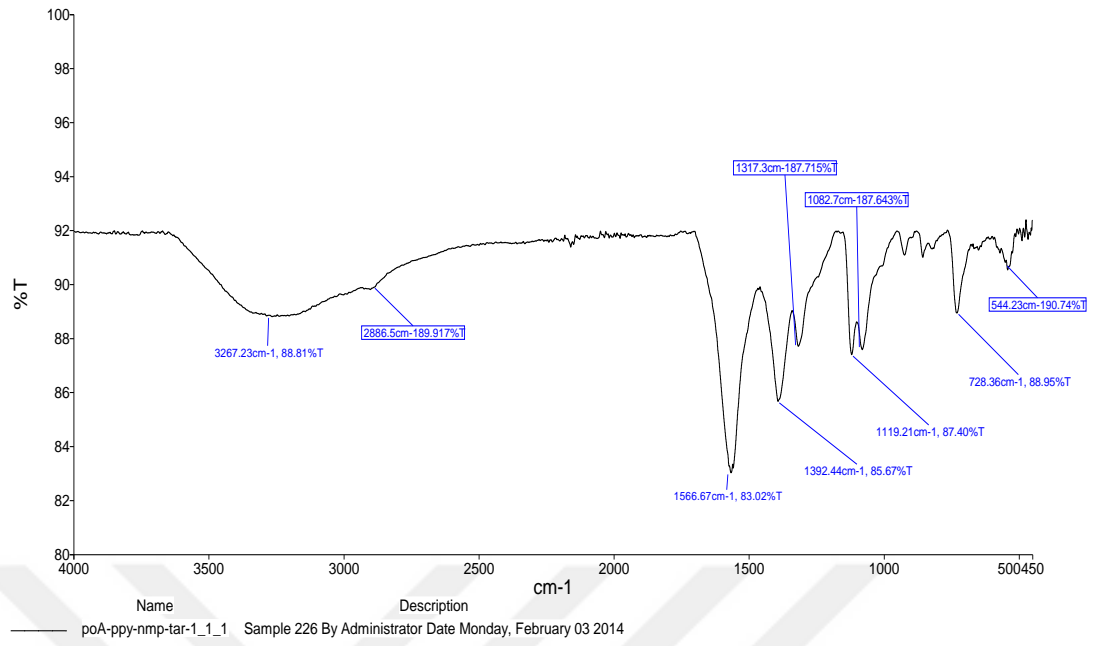
4.4.2. POA-co-PPy-co-PNMP Filmin FTIR Bulguları

POA-co-PPy-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.38 ve Şekil 4.39 verilmiştir. Şekil 4.38'de POA-co-PPy-co-PNMP-OX 3388 cm⁻¹ keskin bir pik görülürken şekil 4.39'da POA-co-PPy-co-PNMP-Tart için 3000-3500 cm⁻¹ aralığında

yaklaşık olarak 3267 cm^{-1} dolaylarında yayvan bir pik görülmektedir. Her iki ortam için de bu pikler karakteristik N-H gerilmesine karşılık gelmektedir. POA-co-PPy-co-PNMP-OX için 1363 cm^{-1} ve 1318 cm^{-1} pikler ile POA-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1392 cm^{-1} ve 1317 cm^{-1} civarlarında görülen pikler N-metilpirol de bulunan metil (CH_3) grubundan kaynaklanan C-H gerilmeli piklerdir. POA-co-PPy-co-PNMP-OX 3128 cm^{-1} ve 3002 cm^{-1} ve POA-co-PPy-co-PNMP-Tart için 2886 cm^{-1} 'de görülen pik N-H gerilmeli aromatik yapıyı simgelemektedir. POA-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1119 cm^{-1} 'deki pikin C-O gerilmesine ve 1082 cm^{-1} 'de bulunan pikin ise 1,4 dallanmasına karşılık geldiği düşünülmüştür (Silverstein ve ark., 1991). Ayrıca POA-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1566 cm^{-1} 'deki pik C=C gerilmesine ve POA-co-PPy-co-PNMP-OX için 1630 cm^{-1} 'deki pikin ise C=N gerilmesine karşılık geldiği düşünülmüştür. Bununla birlikte POA-co-PPy-co-PNMP-Tart 728 cm^{-1} ve POA-co-PPy-co-PNMP-OX 739 cm^{-1} de görülen piklerin C-Cl gerilmesine karşılık geldiği düşünülmüştür.



Şekil 4.38. POA-co-PPy-co-PNMP filmin NaOX ortamlarındaki FTIR spektrumları



Şekil 4.39. POA-co-PPy-co-PNMP filmin NaTart ortamlarındaki FTIR spektrumları

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Karbon çelik elektrot yüzeyine yapılan metal ve metal alaşım kaplamalar için en iyi akım değerinin Zn 4mA, ZnFe 3 mA ve ZnFeCo 3 mA olduğu belirlenmiştir.
- Belirlenen akımlarda yapılan metal ve metal alaşım kaplamaların homojen ve pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir.
- Zn, ZnFe ve ZnFeCo metal ve metal alaşım yüzeyine sentezlenen terpolimer filmlerin kaplama kalitesiyle ilişkili olduğu görülmüştür.
- Bu terpolimer filmler yüzeyleri metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine farklı elektrolit çözelti ortamlarında (1:1:1) monomer derişim oranlarında sentezlenmiş ve sentez sonucunda elektrolitin cinsinin terpolimer film yapısını etkilediği belirlenmiştir.
- Sentezde kullanılan elektrolit çözelti derişiminin terpolimer filmin sentezi için kullanılan çözeltilerdeki monomer derişimi ile orantılı olduğu ve bu derişimin pasivasyon için en ideal derişim olduğu belirlenmiştir.
- Sentezde kullanılan NaOX ve NaTart elektrolit çözeltilerinin elektrot yüzeyinin pasifleşmesinde ve polimer filmin kalınlığına, gözenek yapısına ve iletkenliğine etki ettiği düşünülmektedir.
- Metal ve metal alaşım kaplamaların korozyona karşı direnci karbon elektrot ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu, bununla birlikte bu kaplamaların yüzeyine sentezlenen terpolimer filmlerin korozyona karşı dirençleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniğiyle belirlenmiştir.
- Ayrıca sentezlenen terpolimer filmlerin korozyon performansları 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir.
- Sentezlenen terpolimer filmlerin tartaratlı ortamda okzalatl ortama göre korozyon direncinin daha iyi olması sentez sırasında ki pasivasyonla alakalı olduğu düşünülmüştür.
- Doğrusal taramalı voltametri sonucunda yüzeyleri metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine sentezlenen terpolimer filmlerin karakterizasyonu hakkında fikir edinilmiş ve sentez sonunda elektrot yüzeyindeki metal ve metal alaşım kaplamanın varlığı tespit edilmiştir.

- Sentezlenen terpolimer filmlerin 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda ölçümleri alınmıştır.
- Alınan bu ölçümler sonucunda yüzeyleri PANI-co-PPy-co-PNMP ve POA-co-PPy-PNMP terpolimer film kaplı CS/Zn, CS/ZnFe ve CS/ZnFeCo metal ve metal alaşımların korozyon performansları karşılaştırılmıştır.
- Elde edilen veriler sonucunda 168 saat sonunda yüzeyi PANI-co-PPy-co-PNMP kaplı CS/Zn elektrotun korozyon performansının en iyi olduğu belirlenmiştir.
- Sentezlenen terpolimer filmlerin yapıları SEM görüntüleri ve yüzey fotoğrafları değerlendirilerek ortaya konmuştur.
- Sentezlenen terpolimer film hakkındaki yapısal analiz FTIR-ATR sonuçlarına göre belirlenmiştir.
- Sentez yapılan bu kaplamaların iletkenliğine bakılarak gözenek yapısının iletkenlikle ilişkisi açıklanabilir.
- Sentezlenen terpolimerlerin içerisinde bulunan farklı monomerlerin (polianilin, polipirol, poli-o-anisidin ve poli-N-metilpirol) iletkenliğine bakılarak korozif ortamda geçirgenliği sorgulanabilir.
- Bu veriler değerlendirilerek aynı terpolimer filmler kullanılarak karbon çelik üzerine farklı metal ve metal alaşım kaplamaların korozyon performansı incelenebilir.
- Kaplama yapılan elektrot karbon çelik elektrot değiştirilip örneği (Bakır, pirinç vb.) gibi elektrotlar kullanılarak bunların korozyon performansları incelenebilir.
- Farklı monomerler kullanılarak farklı elektrolit ortamlarında sentezlenen terpolimer filmlerin korozyona karşı direnci belirlenebilir.
- Buna bağlı olarak sentezin yapıldığı elektrolit ortamda farklı monomerlerin pasivasyonu incelenebilir.
- Kullanılan bu elektrolit çözelti değiştirilerek farklı ortamlarda yapılan elektrolitik kaplamanın korozyon performansı incelenebilir ve bu verilerle karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Abou-Krishna, M.M., 2005. Electrochemical studies of zinc–nickel codeposition in sulphate bath. **Applied Surface Science**, 252(4);1035–1048
- Abou-Krishna M.M., Rageh, H.M., Matter, E.A., 2008. Electrochemical studies on the electrodeposited Zn–Ni–Co ternary alloy in different media. **Surface and Coatings Technology** 202(15);3739–3746
- Akdağ, A., 2009. Polianilin, poli(N-metilanilin) ve kopolimerlerinin paslanmaz çelik yüzeyine sentezi ve korozyon performansları. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay
- Akdağ, A., 2014. Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyindeki homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin davranışları. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay
- Arı, N., 2008. Elektrokimyasal polarizasyon yoluyla yumuşak çelik yüzeyinde biriktirilen polianilin korozyon özelliklerinin farklı kaplama parametrelerine göre incelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara
- Avşar, B., 2015. Çinko, çinko-demir ve çinko-demir-kobalt ile kaplanmış karbon çelik yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-n-metilpirol) terpolimerlerin iki farklı ortamda sentezi ve korozyon performansları. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay
- Bajat, J.B., Miskovic-Stankovic, V.B., Maksimovic, M.D., Drazic, D.M., Zec, S., 2002. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. **Electrochimica Acta**, 47(25); 4101-4112.
- Brenner, A., 1963. Electrodeposition of Alloys, 41, **Academic Press**, New York.
- Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K., Lacaze, P.C., 1996. Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 416 (1-2);179- 182
- Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K., Lacaze, P.C., 1998. Electrosynthesis of adherent polyaniline films on iron and mild steel in aqueous oxalic acid medium. **Synthetic Metals**, 93 (2);133-142
- Chaudhari, S., Sainkar, S.R., and Patil, P.P., 2007. Anticorrosive properties of electrosynthesized poly(o-anisidine) coatings on copper from aqueous salicylate medium. **Institute of Physics Publishing**, 40;520-533
- Çetinkaya, E., 2006. Çinko-nikel alaşım kaplamalarının karakteristiklerinin incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- DeBerry, D.W., 1985. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. **Journal of The Electrochemical Society**, 132; 1022-1026.

- Fenelon, A.M., Breslin, C.B., 2005. Polyaniline-coated iron: studies on the dissolution and electrochemical activity as a function of pH. **Surface and Coatings Technology**, 190(2-3);264-270
- GAA (Galvanizers Association of Australia), Hot Dip Galvanizing –Process, Applications, Properties, 2003
- Gerengi, H., 2008. Tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinç-MM55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotriazolun inhibitör etkisinin araştırılması. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi,
- Gomez, E., Alcobe, X., Valles, E., 1999. Electrodeposition of zinc+iron alloys II. Relationbetween the stripping results and ex-situ characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 475(1); 66-72.
- Gökerkil, H.M., 2010. Çinko, nikel ve nikel/kobalt kaplanmış yüksek karbonlu çeliğin korozyon davranışının incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli
- Grgur, B.N., Krstajic, N.V., Vojnovic, M.V., Lacnjevac, C., Gajic-Krstajic, Lj. 1998. The influence of polypyrrole films on the corrosion behavior of iron in acid sulfate solutions. **Progress in Organic Coatings**, 33(1);1–6
- Hasanov, R., ve Bilgiç, S., 2009. Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1M H₂SO₄ solution. **Progress in Organic Coatings** 64(4);435–445
- 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(4);285-291
- Higashi, K.,Fukushima, H., Urakawa, T., Adaniya, T., Matsudo, K., 1981. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys coating a smallamount of cobalt. **Journal of The Electrochemical Society**, 128(10); 2081-2085.
- Iroh, J.O., Su, W., 2000. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica Acta**, 46 (1);15–24
- İmamoğlu, G., 2013. Elektrokimyasal yöntemlerle çinko metalinden çinko oksit ve çinko gliserat sentezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- Karagöz, S., 2008. Malzeme Bilgisi Ders Notu, Adnan Menderes Üniversitesi Aydın Meslek Yüksekokulu <http://docplayer.biz.tr/1842145>, Erişim Tarihi: 14.11.2016.
- Karahan, I.H., 2007.A study on electrodeposited Zn_{1-x}Fe_x alloys. **Journal of Materials Science**,42(24);10160–10163
- Karahan I.H.,2008. Electrodeposition and Properties of ZnFeNi Alloys.**Chinese Journal of Physics**46;1
- Kinlen,P.J., and Silverman, D.C., 1993. Annealed Perfluorinated Cation Exchange Polymers for Corrosion Resistant Coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, 140(11);3140-3145
- Lacroix, J.C., Camalet, J.L., Aeiayach, S., Chane-Ching, K.I., Petitjean, J., Chauveau, E., Lacaze, P.C., 2000. Aniline electropolymerization on mild steel and zinc

- in a two-step process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 481 (1);76–81
- Li, P., Tan, T.C., Lee, J.Y. 1997. Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings. **Synthetic Metals** 88(3); 237–242
- Machnikova, E., Pazderova, M., Bazzaoui, M., Hackerman, N.,2008. Corrosion study of PVD coatings and conductive polymer deposited on mild steel Part I: Polypyrrole. **Surface and Coatings Technology**, 202(8);1543–1550
- 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(10);2361–2381
- MEGEP, 2009. Korozyon ve Katodik Koruma, **T.C. Milli Eğitim Bakanlığı Yayını**, Ankara.
- Narayanasamy, B., Rajendran, S., 2010. Electropolymerized bilayer coatings of polyaniline and poly(N-methylaniline) on mild steel and their corrosion protection performance. **Progress in Organic Coatings**, 67(3);246-254
- Ocon, P., Cristobal, A.B., Herrasti, P., Fatas, E., 2005. Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. **Corrosion Science**, 47 (3) 649–662
- Özyılmaz, A.T., 2004. Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polianilin (PANI) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 178 syf.
- Özyılmaz, A.T., Colak, N., Sangün, M.K., Erbil, M., Yazıcı, B., 2005a. The electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine) on copper and their corrosion performances. **Progress in Organic Coatings**, 54(4);353–359
- Özyılmaz, A.T., Kardaş, G., Erbil, M., Yazıcı, B., 2005b. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 242(1-2);97–106
- Özyılmaz, A.T., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2005c. The electrochemical synthesis and corrosion performance of polyaniline on copper. **Progress in Organic Coatings**, 52(2);92–97
- Özyılmaz, A.T., Özyılmaz, G., Çolak N., 2006a. Novel synthesis medium for poly(aniline-co-o-anisidine). **Surface and Coatings Technology** 201(6);2484–2490
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M., Yazıcı, B., 2006b. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. **Current Applied Physics**, 6(1);1–9
- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Özyılmaz G., Sangün M. K., 2007. Protective properties of polyaniline and poly(aniline-co-o-anisidine) films electrosynthesized on brass. **Progress in Organic Coatings**, 60(1);24–32
- Özyılmaz, A.T., Özyılmaz, G., Yiğitoğlu, O., 2010. Synthesis and characterization of poly(aniline) and poly(o-anisidine) films in sulphamic acid solution and their anticorrosion properties. **Progress in Organic Coatings**, 67(1);28-37.
- Özyılmaz, A.T., Akdağ A., Karahan İ.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(6);993– 997

- Özyılmaz, A.T., Akdağ A., Karahan İ.H., Özyılmaz G., 2014a. Electrochemical synthesis of polyaniline films on zinc-cobalt alloy deposited carbon steel surface in sodium oxalate. **Progress in Organic Coatings**, 77(4);872–879
- Özyılmaz, A.T., Avşar, B., Özyılmaz, G., Karahan, İ.H., Çamurcu, T., Çolak, F., 2014b. Different copolymer films on ZnFeCo particles; Synthesis and anticorrosion properties. **Applied Surface Science**, 318(1); 262-268.
- Panagopoulos, C.N., Georgiou, E.P., Agathocleous, P.E., Giannakopoulos, K.I., 2009. Mechanical behaviour of Zn–Fe alloy coated mild steel. **Materials and Design**, 30(10); 4267–4272
- Sazou, D., ve Georgolios, C., 1997. Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 429 (1-2);81-93
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1991. **Spectrometric identification of organic compounds 5th edition**. John Wiley&Sons, Inc., 430 syf., New York
- Su, W., ve Iroh, J.O., 1998. Effects of electrochemical process parameters on the synthesis and properties of polypyrrole coatings on steel. **Synthetic Metals**, 95(3);159-167
- Su, W., ve Iroh J.O., 1999. Morphology and structure of the passive interphase formed during aqueous electrodeposition of polypyrrole coatings on steel. **Electrochimica Acta** 44 (26);4655–4665
- Su, W., Iroh J.O., 2000. Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly-N-methylpyrrole/ coatings on steel substrates. **Synthetic Metals** 114(3);225–234
- Tan, C.K., ve Blackwood, D.J., 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, 45 (3);545–557
- Tozar, A., Karahan, İ.H., 2013. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. **Applied Surface Science**, 318(1);15–23
- Tüken, T., Özyılmaz, A.T., Yazıcı, B., Kardaş, G., Erbil, M., 2004. Polypyrrole and polyaniline top coats on nickel coated mild steel. **Progress in Organic Coatings**, 51(1);27-35
- Yağan, A., Özçiçek, P.N., Yıldız, A., 2005. Electropolymerization of poly(N-methylaniline) on mild steel: Synthesis, characterization and corrosion protection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 578 (2);231–238
- Yağan, A., Özçiçek, P.N., Yıldız, A., 2007. Inhibition of corrosion of mild steel by homopolymer and bilayer coatings of polyaniline and polypyrrole. **Progress in Organic Coatings**, 59 (4);297–303
- Yağan, A., Özçiçek, P.N., Yıldız, A., 2008. Electrochemical synthesis of poly(N-methylaniline) on an iron electrode and its corrosion performance. **Electrochimica Acta**, 53 (16);5242–5251
- Yadav, A.P., Katayama, H., Noda, K., Masuda, H., Nishikata, A., Tsuru, T., 2007. Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments. **Corrosion Science**, 49(9); 3716-3731.
- Yalçınkaya, S., 2008. Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 146 syf.

- Yüksel, B.,ve Çakır, A.F., 2010. Demir grubu alaşımların anormal kaplama davranışına genel bir bakış. **İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi Yayını**
- Zhang, Z., Leng, W.H., Shao, H.B., Zhang, J.Q., Wang, J.M., Cao, C.N., 2001. Study on the behavior of Zn–Fe alloy electroplating. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 516;127–130

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1990 yılında Tarsus'da doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Liseyi Tarsus'da tamamladı. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2008 yılında kazandı. Üniversiteden 2012 yılında mezun oldu. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında 2012 yılında Yüksek lisans eğitimine başladı.