



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

POLİPİROL, POLİ (N-METİL PİROL) VE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ
VE UYGULAMALARI

ONUR YİĞİTOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY

NİSAN-2009

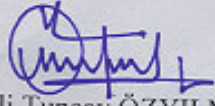
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(PİROL), POLİ(N-METİLPİROL) ve KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ ve UYGULAMALARI

ONUR YİĞİTOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

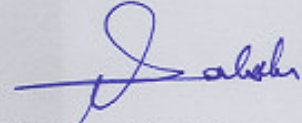
Doç.Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 17/04/2009 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Doç.Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan



Prof.Dr. Birgül YAZICI
Üye



Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK
Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No: 408

Prof.Dr. Bünyamin YILDIZ
Enstitü Müdürü V.

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.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Korozyon	1
1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Oluşumu.....	1
1.1.2. Korozyonun Önemi	2
1.1.3. Korozyonun Kimyası	4
1.1.4. Korozyona Etki Eden Parametreler.....	6
1.1.5. Korozyon Tipleri	8
1.1.6. Demirin Korozyonu.....	13
1.1.6.1. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu.....	14
1.1.7. Korozyonu Önleme Teknikleri.....	16
1.1.7.1. Malzeme Seçimi.....	16
1.1.7.2. Ortamın Değiştirilmesi.....	16
1.1.7.3. Tasarım.....	17
1.1.7.4. İnhibitör Kullanımı.....	17
1.1.7.5. Kaplamalar.....	18
1.1.1.7.5.(1).Metalik Kaplamalar.....	18
1.1.1.7.5.(2). İnorganik Kaplamalar.....	18
1.1.1.7.5.(3). Kimyasal Dönüşüm ile Kaplama.....	18
1.1.1.7.5.(4). Organik Kaplamalar.....	18
1.1.7.6. Anodik Koruma.....	18
1.1.7.7. Katodik Koruma.....	19
1.2. Polimer Kimyası.....	20
1.2.1. Genel Bilgiler.....	20
1.2.1.1. Polimerlerin Yapısı.....	20
1.2.1.2. İletken Polimerlerde Yük Taşıyıcılar.....	22

1.2.1.3. İletken Polimerlerde Taşınma Mekanizması.....	33
1.2.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	41
1.2.3. Polipirol.....	42
1.2.3.1. Sentezi, Özellikler ve Uygulamaları.....	42
1.2.3.2. Pirelün Elektrokimyasal Yöntemle Sentezi.....	44
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	57
3.1. Materyal	57
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	57
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	57
3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar.....	57
3.2. Yöntem.....	58
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	58
3.2.2. Elektrokimyasal Sentez.....	58
3.2.3. Korozyon Testleri.....	58
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	60
4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği ile Elektrokimyasal Sentez.....	60
4.1.1. Platin Elektrot.....	60
4.1.1.1. Platin Elektrot Yüzeyinde Polipirol Kaplamanın Sentezi.....	60
4.1.1.2. Platin Elektrot Yüzeyinde Poli-N-metilpirel Kaplamanın Sentezi	63
4.1.1.3. Platin Elektrot Yüzeyinde Poli (Pirel-co-N-metilpirel) Kaplamanın Sentezi.....	65
4.1.2. Paslanmaz Çelik Elektrot.....	71
4.1.2.1. Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeyinde Polipirol (PPy) Kaplamanın Sentezi.....	71
4.1.2.2. Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeyinde Poli(N-metil pirel) (PNMP) Kaplamanın Sentezi.....	76
4.1.2.3. Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeyinde Poli (Pirel-co-N- metilpirel) Kaplamaların Sentezi.....	79
4.2. Korozyon Testleri.....	87
4.2.1. AC Empedans Ölçümleri	87

4.2.1.1. Kaplamasız Elektrot için AC Empedans Ölçümleri.....	87
4.2.1.2. Polipirol Kaplı Elektrot için AC Empedans Ölçümleri.....	88
4.2.1.3. Poli(N-metil pirol) Kaplı Elektrot için AC Empedans Ölçümleri.....	95
4.2.1.4. Poli (Pirol-co-N-metilpirol) Kaplı Elektrot için AC Empedans Ölçümleri.....	98
4.2.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri	110
4.2.2.1. PPy Kaplı Elektrot İçin Elde Edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	110
4.2.2.2. PNMP Kaplı Elektrot İçin Elde Edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	111
4.2.2.3. Poli (Pirol-co-N-metilpirol) Kaplı Elektrot İçin Elde Edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	112
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	116
KAYNAKLAR	118
TEŞEKKÜR	122
ÖZGEÇMİŞ	123

ÖZET**POLİPİROL, POLİ-N-METİL PİROL VE KOPOLİMERİNİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI**

Bu çalışmada, polipirol, poli-N-metil pirol ve kopolimerleri 0,50M sülfamik çözeltisinde paslanmaz çelik elektrot yüzeyine siklik voltametri tekniğiyle, iki farklı tarama hızı (20 ve 50 mV/s) uygulanarak elde edilmişlerdir.. Çıplak ve polimer kaplı elektrotların korozyon performansları % 3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde AC empedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrileri kullanılarak araştırılmıştır. Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen PPy filmlerin korozyon dayanımlarının PNMP ve kopolimer filmlerden daha iyi olduğu bulunmuştur.

2009, 123 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polipirol, poli-n-metilpirol, sülfamik asit, korozyon, siklik voltametri, AC empedans spektroskopisi, paslanmaz çelik

ABSTRACT**THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF POLYPYRROLE, POLY-N-METHYL-PYRROLE AND THEIR COPOLYMERS**

In this study, polypyrrole, poly(N-methyl pyrrole) and these co-polymers were achieved on stainless steel using cyclic voltammetry technique by two different scan rates (20 ve 50 mV/s) in 0.5 M sulphamic acid solution. Corrosion performances of uncoated and polmer coated electrodes investigated by Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and anodic polarization curves in % 3.5 NaCl solution. The results reveal hat the corrosion resistance of PPy coated stainless steel electrodes more than compare with PNMP and copolymer coats.

2009, 123 pages

Keywords: Polyrrole, poly(n-methyl pyrrole), sulphamic acid, corrosion, cyclic voltammetry, AC impedance spectroscopy, stainless steel

SİMGELER VE KISALTMALAR

PPy: Polipirol

PNMP: Poli (N-metil pirol)

PANI: Polianilin

R_s : Çözelti direnci

R_p : Polarizasyon direnci

R_p^* : Lineer polarizasyon direnci

R_{ct} :Yük transfer direnci

R_d : Difüz tabaka direnci

R_{pf} :Polimer film direnci

R_o : Oksit tabaka direnci

C_{dl} : Çift tabaka kapasitansı

C_f : Differansiyel kapasitör

Z' : Gerçek impedans

Z'' : Kompleks impedans

α : Kompleks impedansı düzeltme faktörü

ω : Alternatif akım frekansını

σ : Warburg katsayısı

f : Frekans

E_{cor} : Denge potansiyeli

EIS : Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

SEM : Scanning electron mikroskop

RAIR : Reflection Infrared Spectroscopy

XRD : X-Ray Diffraction

XPS : X-Işın Fotoelektron Spektroskopisi

ESR : Elektron Spin rezonans

ICP : Doğal iletken polimer

EKP : Elektrokimyasal polimerizasyon

E_p : Pik potansiyeli (V)

I_p : Pik akımı (A)

Q : Geçen yük miktarları (C)

SA : Sülfamik asit

E_F : Fermi Enerjisi

$N(E_F)$: Durum Yoğunluğu ($1/\text{cm}^3 \text{ ev}$)

E_g : Yasak Enerji Aralığı (gap)

E_C : İletkenlik Bandı Kenarı

E_V : Valans Bandı Kenarı

R : Hoplama Mesafesi

P : Hoplama Olasılığı

W : Fermi enerji düzeyi civarındaki durumlar arasındaki enerji farkı

α^{-1} : Kusurun bulunduğu bölgeye yayılma mesafesi

I_{EPR} : Sinyal Şiddeti

ΔH_{pp} : Çizgi Genişliği

n : Meyer Üssü

ÇİZELGELER DİZİNİ**SAYFA**

Çizelge 1.1.	Ortama göre malzemenin kullanımı.....	17
Çizelge 1.2.	İletken polimerlerde yük taşıyıcı türleri.....	33
Çizelge 3.1.	Çalışma elektrodu olarak kullanılan paslanmaz çelik elektrotlarının bileşimi	57

ŞEKİLLER DİZİNİ	SAYFA
Şekil 1.1. Çıplak gözle görülebilen korozyon çeşitleri	8
Şekil 1.2. Çukur korozyonu oluşma şekillerine örnekler	9
Şekil 1.3. Hava ve su ile temas halinde olan demirin korozyonu.....	13
Şekil 1.4. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin gösterimi	14
Şekil 1.5. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	22
Şekil 1.6. Toplam enerjinin u 'ya göre değişimi	23
Şekil 1.7. Polimer zincirinin; a) $u = 0$ olduğu kararsız denge durumuna karşılık gelen b) $u = \pm u_0$ olduğu kararlı denge durumuna karşılık gelen enerji bandı ve durum yoğunluğu	24
Şekil 1.8. Çift bağların sağa yatık olduğu A fazı ($u = +u_0$ olduğunda) ve b) sola yatık olduğu B fazı ($u = -u_0$ olduğunda).....	25
Şekil 1.9. a) İdeal konjugasyon durumunda A ve B fazlarının bir araya gelmesiyle ortaya çıkan zincir, b) Bu zincirin düzen parametresi. Kesikli çizgi ideal konjugasyon durumunu göstermektedir; c) solitonun enerji bandındaki yerleşimi.....	27
Şekil 1.10. Trans-PA da; a) nötral soliton, b) pozitif yüklü soliton (p-tipi katkılama), c) negatif yüklü soliton (n-tipi katkılama) için yükün zincir üzerindeki ve enerji bandı içerisindeki yerleşimi	28
Şekil 1.11. a) Reel uzayda polaron oluşumu; b) enerji bandında polaronun soliton-antisoliton çiftine dönüşümü	28
Şekil 1.12.. Cis-PA'da (CH) birimi başına düşen toplam enerjinin u ile değişimi.....	29
Şekil 1.13. Polimer zinciri üzerinde polaron oluşması durumunda düzen parametresinin zincir boyunca değişimi	31
Şekil 1.14. Polaron için elektronik yerleşim durumları: a) yerel 'hol', b) yerel 'elektron'.....	31
Şekil 1.15. Polimer zinciri üzerinde bipolaron oluşması durumunda düzen parametresinin zincir boyunca değişimi.....	32
Şekil 1.16. Bipolaronların enerji bandındaki yerleşimleri	33

Şekil 1.17. a) Metalik özellik gösteren, b) yalıtkan özellik gösteren düzenli yapıya sahip malzemelerin durum yoğunlukları c) p-tipi katkılama d) n-tipi katkılama yapılması durumundaki durum yoğunlukları.....	34
Şekil 1.18. Durum yoğunluğunun yasak band aralığında E_A ve E_B gibi değerlerde sıfıra gitmesi.....	35
Şekil 1.19. Yüklü soliton, polaron ve bipolaron için durum yoğunlukları	36
Şekil 1.20. Yasak enerji aralığında oluşan durumların durum yoğunlukları. Band kıyılarından hoplama tipi iletkenliğe, bandın ortasından ise band tipi iletkenliğe katkı gelir.....	37
Şekil 1.21. a) Elektronun fonon soğurarak ΔE enerjili üst seviyeye b) elektronun fonon yayarak ΔE enerjili alt seviyeye tünelleme yapması	38
Şekil 4.1. Platin elektrotun sülfamik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s (●) ve 20 mV/s (Δ) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar.....	60
Şekil 4.2. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (Δ) ve 20 mV/s (■) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar.....	61
Şekil 4.3. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen film gelişim grafikleri.....	62
Şekil 4.4. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metilpirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (Δ) ve 20 mV/s (■) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar.....	63
Şekil 4.5. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metilpirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen film gelişim grafikleri.....	64
Şekil 4.6. Pt elektrotun PY/NMP-1 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	66
Şekil 4.7. Pt elektrotun PY/NMP-2 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	67
Şekil 4.8. Pt elektrotun PY/NMP-3 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	68

Şekil 4.9. Pt elektrotun PY/NMP-4 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri.....	69
Şekil 4.10. Pt elektrotun PY/NMP-5 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	70
Şekil 4.11. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s (□) ve 20 mV/s (●) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar	72
Şekil 4.12. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (Δ) ve 20 mV/s (■) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar	73
Şekil 4.13. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	75
Şekil 4.14. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metil pirol çözeltisi içerisinde 50mV/s tarama hızında (■) ve 20mV/s tarama hızında (Δ) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	77
Şekil 4.15. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metil pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri.....	78
Şekil 4.16. SS elektrotun PY/NMP-1 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	80
Şekil 4.17. SS elektrotun PY/NMP-2 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	81
Şekil 4.18. SS elektrotun PY/NMP-3 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	83
Şekil 4.19. SS elektrotun PY/NMP-4 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	84

Şekil 4.20. SS elektrotun PY/NMP-5 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri	86
Şekil 4.21. Paslanmaz çelik elektrotun 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda %3,5'lik NaCl içinde empedans eğrileri.....	88
Şekil 4.22. Polimer film ile kaplanmış bir elektrottaki yük alış verışı.....	89
Şekil 4.23. Metal/polimer ve metal/çözelti ara yüzeylerinin şematik gösterimi.....	89
Şekil 4.24. PPy kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri	94
Şekil 4.25. PNMP kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri	97
Şekil 4.26. PPy-co-PNMP-1 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri	100
Şekil 4.27. PPy-co-PNMP-2 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri	102
Şekil 4.28. PPy-co-PNMP-3 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri	104
Şekil 4.29. PPy-co-PNMP-4 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri	106
Şekil 4.30. PPy-co-PNMP-5 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri	108
Şekil 4.31. SS (□), SS/PPy-h (50mV/s) (Δ) ve SS/PPy-l (20 mV/s) (▲) elektrotları için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri	110

- Şekil 4.32. SS (\square), SS/PNMP-h (50mV/s) (Δ) ve SS/PNMP-1 (20mV/s) (\blacktriangle) elektrotları için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri 112
- Şekil 4.33. Yüksek tarama hızı ile (50 mV/s) PPy-co-PNMP-1 (\circ), PPy-co-PNMP-2 (\square), PPy-co-PNMP-3 (Δ), PPy-co-PNMP-4 (\blacktriangle) ve PPy-co-PNMP-5 (\diamond) kaplanan elektrotlar için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri 114
- Şekil 4.34. Düşük tarama hızı ile (20 mV/s) PPy-co-PNMP-1 (\circ), PPy-co-PNMP-2 (\square), PPy-co-PNMP-3 (Δ), PPy-co-PNMP-4 (\blacktriangle) ve PPy-co-PNMP-5 (\diamond) kaplanan elektrotlar için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri 115

1.GİRİŞ

1.1. Korozyon

1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Oluşumu

Korozyon, metalin içinde bulunduğu ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyona girerek metalik özelliklerini kaybetmesidir. Kimyasal tepkimelerin büyük bir kısmı indirgenme ve yükseltgenme yarı tepkimeleri şeklinde yazılabileceğinden, korozyonun tanımı “metallerin elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu aşınması” şeklinde ifade edilebilir. Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal şartlar altında bile korozyona uğrayabilir. Bunun nedeni, çevresiyle çeşitli etkileşimlere giren metalin, bu etkileşimler sonucu kimyasal değişime uğrayarak doğal şartlarda bulunan en kararlı haline dönme eğilimidir. Doğada metaller, en düşük enerji taşıyan bileşikleri olan yani en kararlı halleri olarak tabir edilen mineralleri halinde bulunurlar. Bu mineraller özel metalurjik yöntemler vasıtasıyla metal haline dönüştürülür. Ancak metallerin çoğu, element halinde, termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortamın bulunması halinde üzerinde taşımış oldukları kimyasal enerjiyi geri vererek yeniden minimum enerji taşıyan kararlı bileşikler haline dönüşmek isterler. Bu sebeple korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Örneğin; demir, yağmur sularının etkisi ile pas haline dönüşür. Eğer pas analiz edilecek olursa onun demirin değişik değerlikli oksitleri olduğu görülür. Paslanma ile demir yeniden doğal haline dönüşmüştür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir. Tunç, pirinç, paslanmaz çelik, çinko ve alüminyum koruma olmaksızın uzun süre dayanacakları umulan kullanım koşulları altında çok yavaş bir korozyona uğrarlar.

Korozyon reaksiyonunun yürütücü kuvveti, reaksiyon sırasında açığa çıkan enerji yani serbest entalpi azalışıdır. Termodinamik olarak, bir reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için, reaksiyonun serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gerekir ($\Delta G < 0$).

Buna göre herhangi bir metalin belli bir ortamda korozyona uğrayıp uğramayacağı, serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir. Eğer

serbest entalpi değişiminin işareti pozitif ise, metalin söz konusu ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Bunun tersi, yani serbest entalpi değişiminin negatif olması, korozyon olayının olabileceğini gösterir. Ancak bazı hallerde metalin termodinamik açıdan korozyona uğraması beklendiği halde, pratikte reaksiyonun yürümediği veya önemsiz derecede yavaş yürümekte olduğu görülür. Bu durum kabuk oluşumu ve pasifleşme gibi sebeplerle reaksiyon hızının azalmasından kaynaklanır. Birçok metalin korozyon hızı, pasifleşme sebebiyle, pratikte önemsenebilecek kadar küçüktür. Buna karşılık endüstrinin temel yapı malzemesi olan demir ve çelik, sulu ortamda ve atmosferde korozyona dayanıksız bir metaldir. Bu sebeple korozyon ortamları söz konusu olduğunda, çoğu zaman demir yerine korozyona daha dayanıklı fakat daha pahalı başka metal veya alaşımların kullanılması yoluna gidilir. Bu sebeple, malzeme seçiminde korozyonun yanı sıra ekonomik faktörler de göz önüne alınır.

1.1.2. Korozyonun Önemi

Korozyon, metalik malzeme kullanılan her alanda beklenen doğal bir olaydır. Sebep olduğu maddi kayıplar yanında çevreyi kirleten, insan hayatını tehlikeye sokan bir değişimdir. Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, 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.

Günümüzde korozyon kontrolü çok önemli bir konu olduğu halde pratikte yeteri kadar üzerinde durulmamaktadır. Bununla birlikte korozyon endüstriyel yatırım ve üretim maliyetlerini etkileyen en önemli faktördür. Korozyon nedeni ile ülkeler malzeme, enerji, emek ve bilgi kaybına uğramaktadırlar. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dâhil edilmesi gerekir. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar beş maddede toplanabilir:

- **Tesisin servis dışı kalması**

Korozyon sonucu meydana gelen arızanın onarılması için geçen süre içinde, tesis devre dışı kalarak üretim durabilir. Örneğin bir doğal gaz borusunun veya ana su borusunun korozyon sebebiyle bir kaç gün devre dışı kalması ile meydana gelen kayıplar hesap edilemeyecek kadar büyüktür. Ayrıca söz konusu tesiste işletmedeki duraklamadan kaynaklanan prestij kaybı da korozyonun sebep olduğu kayıp olarak hesaba katılmalıdır.

- **Ürün kaybı**

Bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde, olayın farkına varılıncaya kadar geçen süre içinde ürün kaybı söz konusu olur. Bu kayıplara korozyon kaybı olarak bakmak gerekir. Ürün kaybının yanında çevre kirlenmesi ve eğer ürün yanıcı bir madde ise yangın tehlikesi de vardır. Örneğin; benzin istasyonlarındaki yakıt tanklarının delinmesi sonucu yeraltına oldukça fazla miktarlarda akaryakıt sızıntısı olmaktadır.

- **Ürün kirlenmesi**

Çözünen korozyon ürünleri, elde edilen kimyasal madde içine karışarak kirlenmesine sebep olabilir. Özellikle gıda, ilaç ve sabun gibi ürünlere pas bulaşması ile bu ürünlerin kalitesi düşer. Örneğin kurşun borular, içme suyu içine zehirli kurşun bileşiklerinin karışmasına ve bunun sonucunda da zehirlenme ve ölümlere sebep olur.

- **Boya ve kaplamalar**

Metalleri korozyondan korumak üzere kullanılan boyalar, kalay ve çinko ile yapılan kaplamalar da korozyon kaybı olarak kabul edilmelidir. Üretilmekte olan boyaların büyük bir kısmı korozyonu önlemek amacı ile kullanılmaktadır.

- **Korozyon için alınan aşırı önlemler**

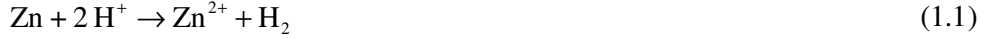
Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinemediği için, tasarım sırasında gerektiğinden daha kalın malzemeler veya çok pahalı malzemelerin kullanılması yoluna gidilmektedir.

1.1.3. Korozyonun Kimyası

Ortamın metaller üzerine etkisi kimyasal ve elektrokimyasal yollardan biri veya her ikisi ile olur. Kimyasal korozyon, metallerin yüksek sıcaklıkta çeşitli maddelerin etkisi altında kalmasıyla meydana gelir. Kimyasal korozyonun insanoğlunun etkinlik gösterdiği bütün alanlara uzanan bir önemi vardır. Örneğin, bir demircinin yüksek sıcaklıkta döverek işlediği demirin pul pul dökülmesi havadaki oksijenin etkisiyle oluşan bir korozyondur. Elektrokimyasal korozyon ise düşük sıcaklıklarda da olabildiği için çok daha yaygın olarak görülmektedir. Bir metal veya metal alaşımı elektriksel iletkenliğe sahip bir sıvı (bir elektrolit) ile temasa girerse elektrokimyasal korozyon kendini gösterir. Demir atomlarının oksidasyonu sonucu çeliğin zayıflaması elektrokimyasal korozyonun iyi bilinen bir örneğidir. Elektrokimyasal korozyonun başlayabilmesi için metalin yüzeyinde ince bir sıvı katmanının bulunması yeterlidir. Metalin yapısı her noktada aynı olmadığı, içinde az da olsa yabancı maddeler bulunduğu ve bunların dağılımı düzgün olmadığı için, yüzeyin farklı noktalarının sıvı katmanıyla oluşturduğu ara yüzlerdeki elektriklenmeler de farklı olur. Bu farklılık, sıvı katmanının özelliğinin katman boyunca aynı olmamasından da doğabilir. Sonuç olarak, metal yüzeyinde yan yana, farklı potansiyellere sahip minicik elektrotlar meydana gelir. Metal üzerinden elektriksel olarak bağlanan bu elektrotların ara yüzlerinde elektrokimyasal olaylar oluşur. Bu olaylarda elektrot metali çözeltiliye geçebilir veya yeniden oluşabilir. Bu durum, metalin yüzeyindeki elektrotların birbirine bağlanarak birçok pil oluşturduğunu gösterir. Bu pillerdeki elektrotlar farklı türden olabileceği gibi aynı türden ama derişimleri farklı elektrotlar da olabilir. Bu son durumda derişim pillerinin söz konusu olacağı açıktır. (ZEREN, 1997).

Metallerin asitte çözünmesi olayı bir kimyasal korozyon gibi görünür ama bunu elektrokimyasal korozyon olarak düşünmek daha doğrudur. Örnek olarak çinkonun

asitte çözünmesi olayı incelenirse tepkime denklemi,



şeklinde olur. Olay toplam olarak bu şekilde sonuçlanmaktadır ama olayın yürüyüşü değişiktir. Metalik çinko asit çözeltisine daldırılınca bir kısım çinko atomları elektronlarını metalin üzerinde bırakarak Zn^{2+} halinde çözeltilmeye geçer. Geçiş bir denge kuruluncaya kadar sürer. Böylece metal eksi olarak yüklenir ve ara yüzde bir elektrikli çift katman oluşur. Eksi katman, çözeltideki Zn^{2+} iyonlarını da H^+ iyonlarını da kendine çeker. Elektrot potansiyeli yeterince yüksek ise hidrojen iyonları ara yüzden elektron alarak yüksüzleşir. Hidrojen iyonlarının eksilmesiyle bozulan denge potansiyelini yeniden sağlamak için yeni çinko iyonları metal fazından çözeltilmeye geçer. Buradan anlaşılacağı üzere, asit çözeltisine çinko daldırıldığı zaman birbirine bağlı farklı iki olay aynı zamanda meydana gelmektedir:



Bu nedenle, çinkonun asit çözeltisinde kendiliğinden çözünme olayını hidrojenle ile çinkonun yer değiştirmesiyle sonuçlanan bir kimyasal tepkime gibi görmek doğru değildir. (ZEREN, 1997).

Korozyon metal yüzeyindeki elektron alış verişiyle oluşmaktadır. Ama bunun için çözelti ortamında ille de, yukarıdaki gibi hidrojen iyonlarının varlığına gerek yoktur. Ortamda, elektron alabilen herhangi bir yükseltgenin varlığı korozyon olayını meydana getirebilir. Örneğin, metalle temas halinde olan bir çözeltide ortamda hidronyum iyonları olmasa da çözünmüş oksijeninin bulunması, metalin çözünme hızını oldukça artırır. Bu durumda, metalin yüzeyinde,



tepkimesi oluşur. Bu tepkimenin indirgenme potansiyeli hidrojen iyonlarının indirgenme potansiyelinden de büyüktür. Metallerin bu şekilde yükseltgenmeleri sonucunda çözünüp aşınmaları olayı (anodik çözünme) özel bir korozyon türüdür. Metalin yüzeyinde biriken elektronların katoda doğru hareketi tersine bir akım oluşturarak (metali katot haline getirerek) engellenirse, bu korozyonun durdurulabileceği açıktır. (ZEREN, 1997).

1.1.4 Korozyona Etki Eden Parametreler

- **Ortamın Etkisi**

Metallerin korozyona uğrama hızı büyük ölçüde bulunduğu ortamla alakalıdır. Ortamdaki nem miktarı, asitlik – baziklik durumu, havanın oksijenin veya suyun ortam tarafından geçirilebilme yeteneği, kaçak akımlar ve çeşitli bakteriler korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı etken olarak karşımıza çıkar.

- **Sıcaklığın Etkisi**

Ortam sıcaklığının artması iyon hareketini arttırarak korozyon hızını arttırır. Ortam sıcaklığı –50 ila +50 santigrat derece arasında değişen toprak 0 derecede donar ve iyon hareket hızı minimuma düşer. Sıcaklığın artmasının oksijen konsantrasyonunu düşürücü ve dolayısıyla korozyon hızını düşürücü etkisi de vardır. Ancak bu etki iyon hareketinin artmasından dolayı olan reaksiyonların yanında oldukça zayıf kalmaktadır.

- **Malzeme Seçiminin Etkisi**

Korozyona sebep olan etkenlerden biri de birbiriyle potansiyel farkı bulunan metallerin bir arada kullanılmasıdır. Bu durum korozyonu başlatıcı ve hızlandırıcı bir etkidir. Mesela çok düşülen bir hata olarak çelik saçtan yapılan panoların üzerine konulan paslanmaz çelik cıvata ve contalar buldukları bölgede galvanik korozyona sebep olmaktadır. Bu tip durumlarda ana yüzeyde cıvatalar ya da contalar plastik cıvatalar ile izole edilmelidir.

- **Taneler Arası Özellik Farkları**

Metallerin tane boyutları arasındaki farklar ve iki tanedeki farklı konsantrasyonlar neticesinde iki tanenin sınırı korozyon başlangıcı için uygun bir ortam oluşturur. Çok düşülen bir hata olarak paslanmaz çelik malzemedeki imal edilen tanklar ve benzeri yapılarıdaki kaynak bölgeleri üretici tarafından hiç beklemediği halde

korozyona uğramaktadır. Bu korozyonun önüne geçmenin yolu ya elektrotlu kaynak kullanmamak ya da önleyici olarak galvanik anotlu katodik koruma sistemi uygulamaktır.

- **Sistem Dizaynı**

Korozif malzemelerin depolandığı sistemlerde korozif ortamın (su vb) birikmesini engellemeye yönelik tasarımlar uygulanmalıdır. Ayrıca arasında sıvı birikintisine sebep olabilecek çok ince aralıklardan kaçınılmalıdır.

- **Sistemin Bulunduğu Ortamın Oksijen Konsantrasyonu**

Aynı tip toprak içerisinde çözünmüş hava konsantrasyonu her yerde aynı olmayabilir. Farklı havalandırma koşullarındaki sistemlerde yan yana duran sistem bir bölgede anot iken hemen yanındaki bölgede katot görevi görerek elektrokimyasal korozyona sebep olabilir.

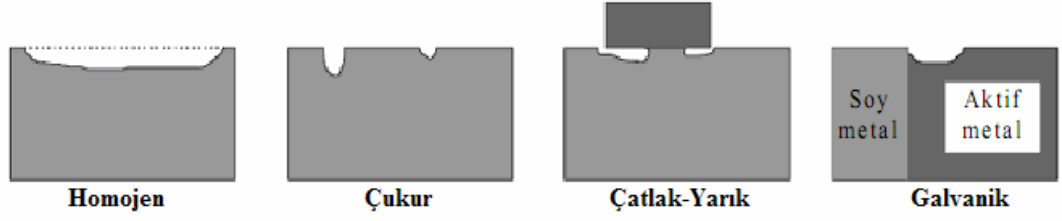
- **Zemin Elektriksel Özgül Direncinin Etkisi**

Düşük elektriksel özgül dirençli bölgelerde iletkenliğin yüksek olması iyonik ortamın daha aktif olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı korozyon mekanizması daha hızlı gelişir.

Zemin Elektrik Özgül Direnci (r) Zemin Korozif Özelliği

r <1.000 Çok Korozif, 1.000 < r < 3.000 Korozif, 3.000 < r < 10.000 Orta Korozif, 10.000 < r Az Korozif

1.1.5. Korozyon Tipleri



Şekil 1.1 Çıplak gözle görülebilen korozyon çeşitleri (Roberge 2000)

Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirinden oldukça farklıdır. Pratik olarak birbirinden ayırt edilebilen korozyon türleri şunlardır:

- **Homojen Korozyon**

Metal yüzeyinde eşdeğer şiddette oluşan korozyon türüdür. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Atmosfer ortamında ve herhangi bir dış etkenden etkilenmeyen tamamı aynı cins malzemeden üretilmiş olan metaller homojen korozyona uğrar.

- **Galvanik Korozyon**

Farklı potansiyel farkta iki malzemenin bir arada kullanılmasından ya da zemin yapısının farklılığından kaynaklanan korozyon cinsidir. Farklı Malzeme Kullanımından Kaynaklanan Korozyon; Farklı potansiyelde iki metal birbiriyle temas halinde iken aralarında bir galvanik pil oluştururlar ve aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevi görerek aktif metalde korozyona sebep olur. Örneğin bakır ile çeliğin temas etmesi durumunda bakırdan dolayı çelik korozyona uğrayacaktır.

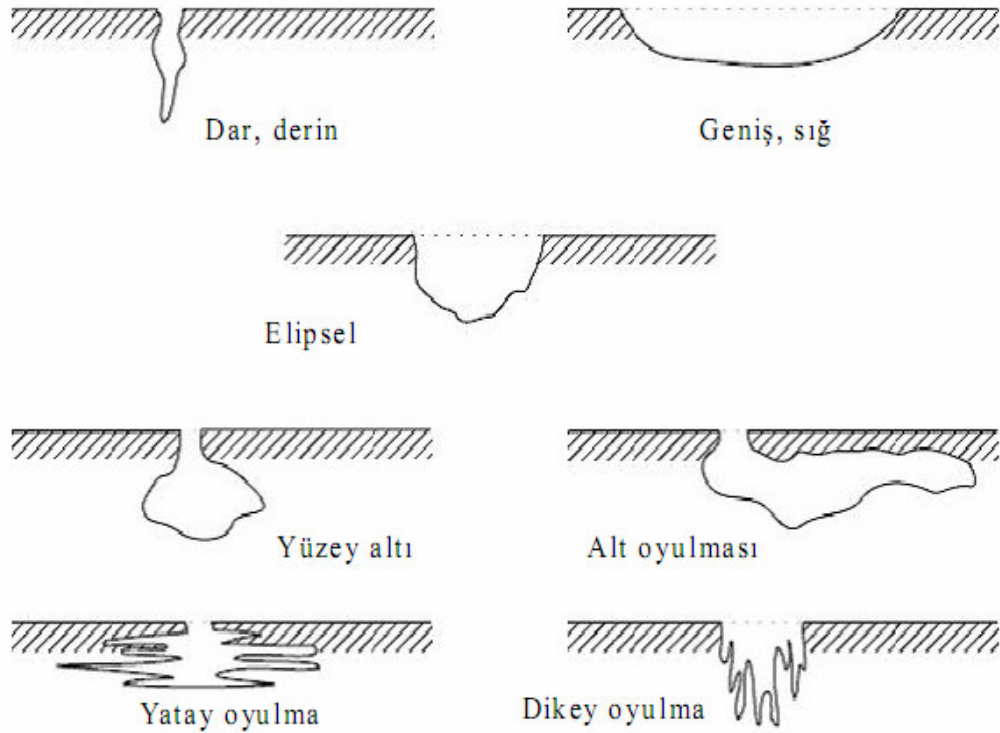
- **Çatlak Korozyonu**

Metal yüzeyinde bulunan bir çatlak içinde veya dar bir aralıkta oluşan korozyon çeşididir. Bu korozyonun temel nedeni, çatlak içi ile çevre elektrolit arasında oksijen konsantrasyonu veya metal iyonu konsantrasyonunun farklı oluşudur. Çatlağın dış

kısımları katot olacağından bu bölgede korozyon görülmez.

- **Oyuklanma Korozyonu**

Korozyonun çok dar bölgeler üzerinde yoğunlaşması sonucu derin ve dar oyuklar şeklinde meydana gelen korozyona oyuklanma korozyonu denir. Bu çukurların derinliği, yaklaşık olarak çapı büyüklüğündedir. Çukurların ağız bölgeleri genellikle korozyon ürünleri ile doludur. Metal yüzeyinde karıncalanma görünümünde, tehlikeli bir bölgesel hasardır. Korozyonun sebep olduğu malzeme kaybı diğer homojen korozyonlara göre çok az olmasına rağmen parçalar kısa zamanda delinerek kullanılmaz hale gelirler. Bu bakımdan en tehlikeli korozyon çeşididir. Oyuklar çekirdeklenme ve ilerleme aşaması olmak üzere 2 aşamada meydana gelir. Oyuğun çekirdeklenmesi için pasif filmin hasara uğraması gerekir. Oyuk çekirdeklendiği zaman ilerlemesi oyuğun tabanında artan asitlik sebebiyle oyuk içindeki metal çözünmesinin artması ile olur.



Şekil 1.2 Çukur korozyonu oluşma şekillerine örnekler (Roberge 2000)

- **Tanelerarası Korozyon**

Metal atomları daima geometrik bir düzen içinde kristalleşir. İki veya daha fazla metalden oluşan homojen yapıdaki alaşımlar da belli bir düzen içinde kristalleşir. Bunlara katı çözeltiler denebilir. Heterojen yapıdaki alaşımlarda ise, iki veya daha fazla katı fazlı karışım söz konusudur. Böyle bir alaşımda kristaller homojen bir yapıda değildir. Taneler arası korozyon, taneler arası sınır çizgilerinde meydana gelir. Bu bölgelerde metallere göre daha düşük konsantrasyonda bulunur. Bu nedenle sınır çizgileri korozyon için uygun bir ortam oluşturur. Paslanmaz çelikte kaynak yapılan bölgede bu tip taneler arası korozyon olayı meydana gelir.

- **Tabakalaşma Korozyonu**

Taneler arası korozyon, ekstrüzyon¹ veya hadde² yüzeyine paralel olarak gerçekleşirse buna ‘tabakalaşma korozyonu’ denir. Alüminyum ve alaşımlarında görülen bu tür korozyonda hasar, haddeleme yönünde uzamış tane sınırlarında meydana gelir. Korozyona uğramış metal tabakalar birbirinden ayrılır ve oluşan korozyon ürünleri malzemenin tabakalar halinde birbirinden ayrılmasına sebep olur.

- **Seçimli Korozyon**

Bir alaşım içinde bulunan metallere birinin diğerinden önce korozyona uğramış halidir. ‘%70 Cu + %30 Zn’ den oluşan pirinç içinde bulunan Zn kolayca korozyona uğrayabilir. Korozyon sonucu, alaşım yüzeyinde Zn konsantrasyonu azalır ve normal sarı renk, bakır kırmızısına dönüşür. Çok sık rastlanan bu seçimli korozyon olayına ‘çinko azalması’ adı verilir.

¹ Bir metal bloğun, kovanlara yerleştirilerek, bir ıstampa yardımıyla basınç altında, belirli profillere sahip matrisler içerisinde geçirilerek şekillendirildiği bir plastik şekil verme tekniği.

² Birbirine ters olarak dönen iki merdanenin arasından geçirilerek bir metalin inceltmesi ve levha haline getirilmesi işlemidir.

- **Erozyon Korozyonu**

Özellikle boru sistemlerinde ve limanlarda çok rastlanan bu tür korozyonda metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma hızı artar. Metal yüzeyinde delikler, oluklar ve hendekler oluşur. Su içinde hareket halindeki birçok yapıda kendini gösterir. Ortamda katı parçacıkların varlığı korozyon hızını daha da artırır.

- **Biyolojik Korozyon**

Bazı topraklarda metalleri kimyasal ya da elektrokimyasal olarak etkileyen bakteri ve mikroplar bulunabilir. Bu durum, dökme demirde fark edilen ve genellikle grafitlenme olayı ile açıklanan hızlı korozyonun da başlıca sebeplerindendir. Bakteriler içerisinde en tehlikeli olanı, sülfat indirgeyen bakterilerdir. Bu bakteriler, topraktaki sülfatları indirgeyerek, demir alaşımlarını çok çabuk etkilediği bilinen H_2S 'ý serbest hale geçirirler.

- **Kaçak Akım Korozyonu**

Toprak zemin içerisinde tren, tramvay ve metro gibi raylı taşıtların kaçak akım yeraltı borularında çok şiddetli ve hızlı korozyona sebep olur. Hattın her noktasında toprağa doğru bir akım oluşur ve metal Faraday Kanununa göre korozyona uğrar. Bilhassa raylı taşıttan yayılan kaçak akım negatif kutbun raya bağlandığı nokta civarında borudan tekrar raya döner ve korozyon riski oluşturur.

- **Kaplama Bozukluğu Korozyonu**

Kaplama yapılmış bir metalin potansiyeli ile kaplamasız metalin potansiyeli birbirinden farklıdır. İşçilik hataları nedeniyle kaplamanın bazı bölgelerinin bozulması veya delinmesi halinde bu bölgeler anot olacaktır ve korozyona uğrayacaktır. Bu tip korozyon metal yüzeyinde çok küçük bölgelerde yoğunlaşan bir korozyondur.

- **Gerilmeli Korozyonu**

Çekme gerilmesine maruz ve saldırgan bir ortamda bulunan korozyona duyarlı malzemelerde ortaya çıkar. Çekme gerilmesine dik bölgesel çatlakların oluşumu ile malzeme hasara uğrar.

- **Kavitasyon Korozyonu**

Kavitasyon korozyonu hızla akan sıvıların malzeme yüzeyine yakın bölümlerinde oluşan alçak basınç kabarcıklarının büyümesi ve patlaması ile meydana gelir. Oluşan şok dalgaları yüzeye çarparak malzeme yüzeyini örten tabakayı tahrip ederler. Açığa çıkan metal çözünerek korozyona uğrar. Bu tür korozyona uğrayan yüzeylerin görünümü kaba ve deliklidir, oyuklar sıktır, yüzeyde petek görünümü oluşur.

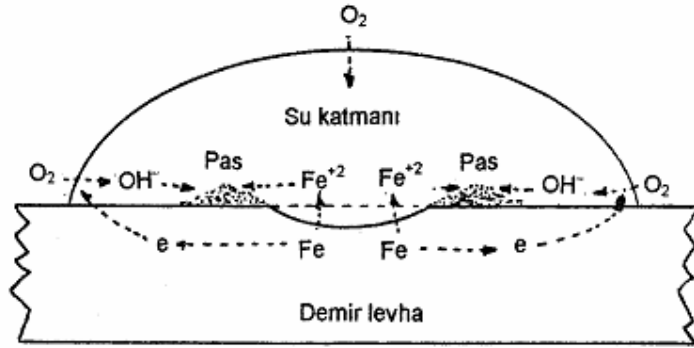
- **Bıçak Çizgisi Korozyonu**

Stabilize edilmiş paslanmaz çelikler,(Ti ve Nb'lu çelikler) 1100°C'a ısıtıldığı zaman (Genellikle kaynak sırasında) Ti ve Nb karbürler çözünür. Hızla soğutulduğunda çözelti içinde kalırlar. Daha sonra metal Krom Karbür çökeltme sıcaklığına ısıtıldığı zaman Ti ve Nb karbür oluşturamaz ve alaşım sanki stabil olmamış gibi davranır. Korozyon hasarı kaynağa komşu çok dar bir bölgede meydana gelir.

- **Aralık Korozyonu**

Perçin, cıvata, conta gibi altı örtülü yüzeylerde ve aralıklarda meydana gelen önemli bir korozyondur. Aralık korozyonunun meydana gelmesi için aralığın çözeltinin girebileceği kadar geniş, aynı zamanda çözeltinin çıkamayacağı kadar dar olmalıdır. Sistemin mekanizması; aralık içinde bulunan sözü geçen çözelti durgun olduğu için gerekli oksijen kısa zamanda tükenir. Böylece aralığın içi ve dışı arasında oksijen iyonu konsantrasyonu farkı aralık korozyonuna sebep olur.

1.1.6. Demirin Korozyonu



Şekil 1.3 Hava ve su ile temas halinde olan demirin korozyonu

Elektrokimyasal korozyon sürecinin gerçekleşebilmesi için ortamda bir elektrolitin varlığına gereksinim vardır. Şekil 1.3’de görüldüğü gibi üzerinde su damlacığı bulunan demir bir levha vardır. Damlacık atmosfer ile temas halindedir ve dolayısıyla havadaki oksijen suyun içinde çözünebilmektedir. Elektrolitin havayla doğrudan temas halinde olan üst kısımlarında oksijen derişiminin daha büyük olacağı açıktır. Elektrolit tabakasının iç kısımlarının doğrudan havayla teması bulunmamasından ötürü bu bölgedeki oksijen miktarı daha düşüktür. Böylece, demir levhanın elektrolit ile temas halinde bulunan kısmında küçük bir derişim pili oluşur. Elektrolit tabakasının kenarları katot bölgesi (O_2 derişimi büyük), merkezi ise anot bölgesidir. Bu derişim pilinde iki elektrot da demir ile oksijen çözeltilisinden oluşmuştur.

Oksijenin standart indirgenme potansiyeli demirinkinden büyük olduğu için, oksijen indirgenip demir yükseltgenecektir. Fakat indirgenmenin hangi elektrotta olacağı oksijenin derişimine bağlıdır. 1.4 tepkimesine göre, oksijen elektrotun indirgenme potansiyeli,

$$\varepsilon = 0,401 - \frac{0,0592}{4} \log \frac{a_{OH^-}^4}{P_{O_2}} \quad (1.5)$$

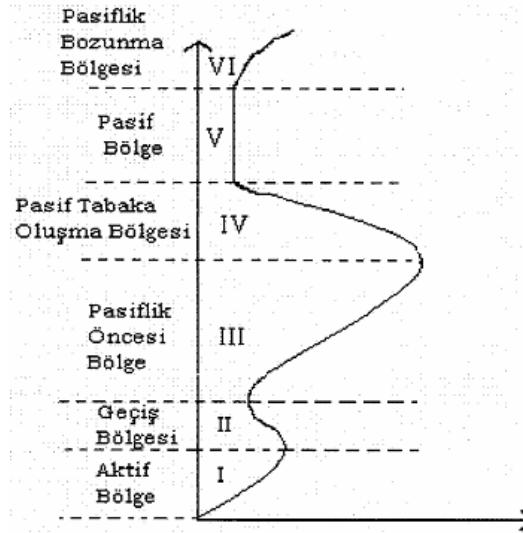
bağıntısına göre değişir. Bu bağıntıya göre, oksijen miktarı (P_{O_2}) büyük ise elektrot potansiyeli daha büyük olur. Yani, damlacığın kenarlarındaki oksijenin indirgenme eğilimi daha fazla olduğundan damlacığın kenarları katot görevi görür. Su damlasının

merkezi ise anot olup buradaki Fe yükseltgenerek Fe^{2+} halinde çözelti fazına geçer. Serbest kalan elektronlar ise metalin üzerinden katot bölgesine giderek oksijeni indirger ve OH^- iyonları oluşur. Çözeltideki Fe^{2+} iyonları katoda doğru hareket ederken OH^- iyonları anoda doğru gelir. Bu iki iyon arada bir yerde rastlaşıp birleşerek, önce $Fe(OH)_2$ çökeleğini, sonra onun da yükseltgenmesiyle pas olarak adlandırılan yapıyı meydana getirir:



Yani demirin paslanması için, ortamda su ve oksijenin olması gerekmektedir. Buna göre oksijenle temas halinde olan kuru tutulan bir demir parçası yüzeyinde pas oluşumu gözlenmez. Aynı şekilde içinde oksijen bulunmayan su ile temas halinde olan bir demir levha üzerinde de paslanma gözlemlenmez. Bu nedenle, sanayide, kazanlardaki korozyonu önlemek için, sudaki havanın uzaklaştırılması yöntemine başvurulur. (ZEREN, 1997).

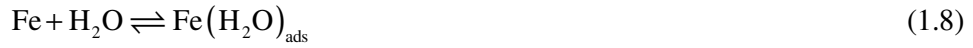
1.1.6.1. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu



Şekil 1.4. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin gösterimi.

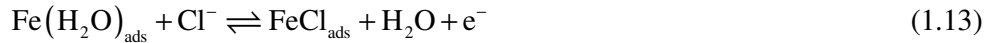
Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar olduğunda tepkime kinetiği çoğunlukla değişmektedir. Özellikle Cl^- ve F^- gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır. Cl^- iyonları çoğu metal/ortam koşullarında korozyonu artırıcıdır. Asitli ortamlarda ve yüksek Cl^- derişimlerinde ($C_{\text{Cl}^-} = 5\text{M}$) demirin çözünmesinin aşağıda verilen iki ayrı mekanizmaya göre olabileceği ileri sürülmektedir.

1. Ara ürünlerin Langmuir koşullarında adsorplandığı ve adsorpsiyon enerjisine gerek olmadığı varsayımına dayanan çözünme mekanizması:



(1.10) denkleminde oluşan $\text{FeCl}^- \cdot \text{H}^+$ ara ürünün Langmuir izotermine göre dsorplandığı varsayılmaktadır.

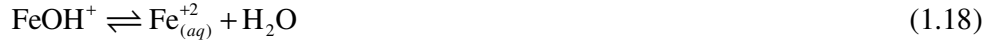
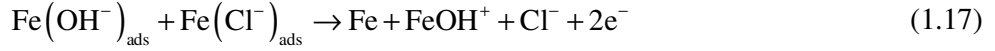
2. Ara ürünlerin Temkin koşullarında adsorplandığı, yani adsorpsiyon enerjisine gereksinim olduğu varsayımına dayanan çözünme mekanizması:



Burada 1.13 denkleminde oluşan FeCl_{ads} ara ürünün Temkin izotermine uyarak adsorplandığı varsayılmaktadır.

3. Cl^- konsantrasyonunun yeterli düzeyde olmadığı durumlarda demirin çözünme

mekanizmasının aşağıda gösterildiği gibi biraz daha farklı olarak gerçekleştiği öngörülmektedir.



Görüldüğü gibi Şekil 1.4'ün bölgelerini açıklarken, klorürlü ortamlarda pasif bölgede olduğu kabul edilen Fe_2O_3 , Fe_3O_4 gibi ürünlere rastlanmamaktadır. Klorürlü ortamlarda demirin pasifleşmesi çok zordur. Özellikle klorür konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda pasifleşme olanaksız olduğu için mekanizma verilirken daha çok aktif çözünme bölgesi göz önünde bulundurulmaktadır.

1.1.7. Korozyonu Önleme Teknikleri

Korozyon kayıplarını mümkün olduğunca azaltmak amacıyla çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler aşağıda sırasıyla belirtilmektedir.

1.1.7.1. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Hangi korozif ortamlarda hangi malzemenin kullanılabileceği çizelge 1.1'de özetlenmiştir.

1.1.7.2. Ortamın Değiştirilmesi

Ortamın değiştirilmesi kapsamında; sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi sayılabilir.

1.1.7.3. 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.

Çizelge 1.1. Ortama göre malzeme kullanımı

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

1.1.7.4. İnhibitör Kullanımı

Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

1.1.7.5. Kaplamalar

1.1.7.5.1. Metalik Kaplamalar

- Elektrolizle kaplama
- Kaplanacak metalden daha soy bir metal ile kaplama (nikel, krom ve akımsız krom kaplama gibi)
 - Katodik koruma sağlayan koruyucu kaplama (çinko kaplama, çinko bakımından zengin boyalar, alüminyum kaplama)
 - Bazı metal kaplama yöntemleri (püskürtme, giydirme, buhar çöktürülmesi ve difüzyon)

1.1.7.5.2. İnorganik Kaplamalar

- Emaye

1.1.7.5.3. Kimyasal Dönüşüm İle Kaplama

- Anodik işlem
- Fosfatlaştırma
- Kromatlaştırma

1.1.7.5.4. Organik Kaplamalar

Bu tip kaplama metal ve çevresi arasında oldukça ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak ve benzer kaplamalar kuşkusuz büyük yapılardaki birçok metali korozyona karşı savaşta diğer yöntemlerden daha iyi korur.

1.1.7.6. Anodik Koruma

Anodik koruma, pasifleşme özelliği gösteren bir metalin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesi ilkesine dayanır. Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif-pasif geçişi gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım

uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metal pasifleşir ve metalin çözünme hızı azalır. Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak olanaklıdır.

1.1.7.7. Katodik Koruma

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır. Bundan da öteye zemin, su ve deniz suyu gibi değiştirilmesi veya koroziyonunu sınırlama işlemine genellikle olanak bulunamayan ortamlarda, geniş yüzeyli çelik yapılar (zemine ve suya terk edilen çelik boru hatları, depolar, deniz taşıma araçları, su veya zemine gömülü köprü ayakları vb.) korozyona karşı korumak için alternatifsiz bir yöntemdir. Katodik koruma, korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Katodik koruma, bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır.

Galvanik anotlu, katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur.

Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb-Ag, Ti bazı anotlar kullanılır.

Katodik korumanın ilk uygulamaları boru hatları üzerinde olmuştur. Günümüzde iskele ayakları, gemiler, su ve petrol depolama tankları, kimyasal maddeleri taşıyan kaplar, ısı değiştiriciler, betonarme demirleri vb. birçok metalik yapı katodik olarak korunmaktadır. Özellikle yüksek basınçlı petrol ve doğal gaz boru hatlarının emniyetle işletilebilmesi ancak katodik koruma yapılarak mümkün olabilmektedir.

1.2. Polimer Kimyası

1.2.1. Genel Bilgiler

1.2.1.1. Polimerlerin Yapısı

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan ve bu bağları tekrarlayarak polimerleri meydana getiren küçük moleküllere monomer denir. Monomerlerden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimer reaksiyonları denir.

Makromoleküllerin uç kısımlarında reaksiyona girerek molekülün büyümesini sağlayan bir veya daha çok reaktif grup vardır. Bu gruplara fonksiyonlu gruplar denir. İki'den fazla fonksiyonlu grubu bulunan moleküllerin bir araya gelmesi ile dallanmış polimer ve ağlar meydana gelir.

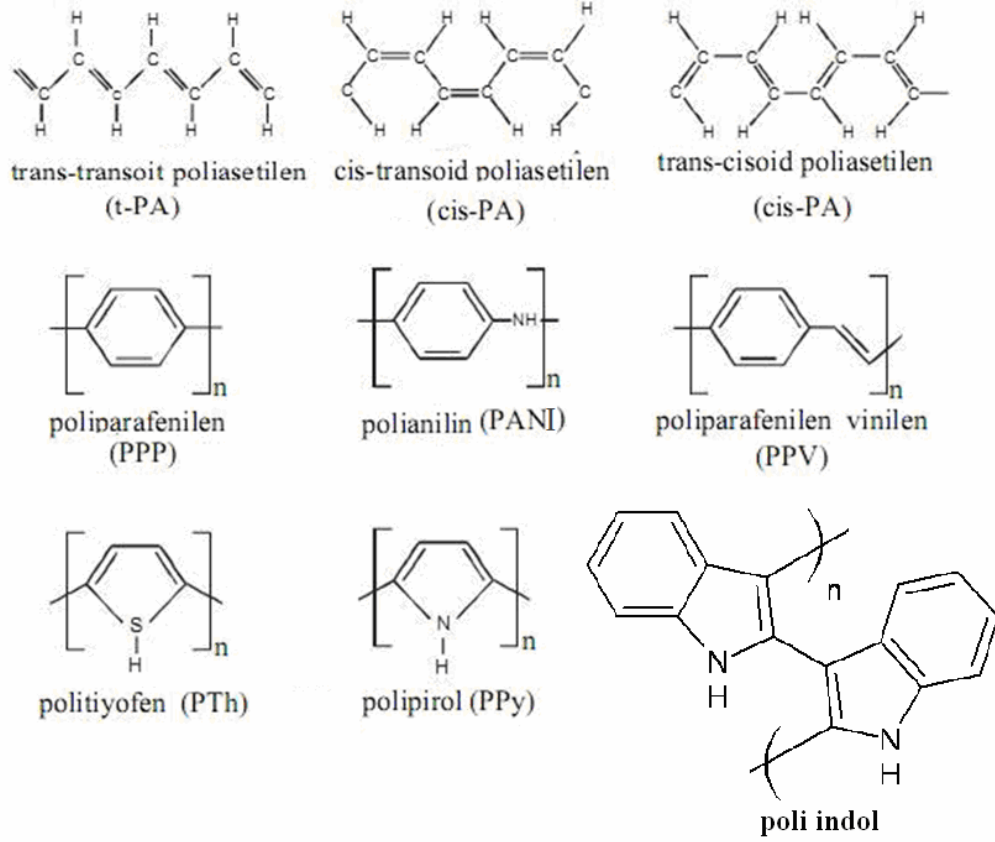
Polimerlerden bazıları iki veya daha fazla farklı türdeki monomerlerden meydana gelir. Bu polimerlere kopolimer denir. Her birisi iki farklı fonksiyonlu gruba sahip iki farklı türdeki monomeri A ve B ile temsil edelim. Bu iki farklı türdeki monomerden meydana gelen polimer (...ABABAB...) şeklinde sıralı, (...AAABBB...) şeklinde blok veya (...AABABBAB...) şeklinde rasgele dizilebilir. Bir polimer zincirine farklı monomerlerden oluşmuş bir dal takılırsa buna graf polimer denir.

İletken polimerlerin işlenebilmelerini kolaylaştırmak için genellikle yalıtkan olan polimerlerle veya diğer iletken polimerlerle karıştırılabilir. Bir yalıtkan veya iletken polimer matriksi üzerine iletken polimerin sentez edilmesi sonucunda üç tür yapı ile karşılaşılır. İki polimer tabakası arasındaki merler kimyasal bağ oluşturmadan üst üste tabakalı bir yerleşme söz konusu ise, bu yapıya ikili tabaka (bilayer) denilir. İki polimer tabakası arasındaki merler bir kimyasal bağ oluşturmuşsa yapı kopolimerdir. Üstteki iletken polimer tabakası, alttaki tabaka içine difüzlenerak bir karışım oluşturmuşsa bu defa da kompozit bir yapıdan bahsedilir.

Polimerleri meydana getiren atomlar birbirlerine kovalent bağlarla bağlanırlar. Kovalent bağlar valans bağ teorisi ve hibritleşme teorisi ile anlaşılabilir. Hibritleşme teorisine göre, bir atomun son kabuğunda bulunan s, p, d ve f orbitalleri molekülü

meydana getirmeden önce çeşitli lineer kombinasyonlara girerler. Organik moleküllerde, atomun meydana getireceği molekülün cinsine göre hibrit orbitalleri çıkar. Bu hibrit orbitalleri organik moleküller için sadece sp , sp^2 , sp^3 olup ve bu orbitallerin diğer atomlarla yaptığı bağa σ bağı denir. Atomlar sp hibrit orbitalleriyle bağ yaparsa molekül lineer, sp^2 hibrit orbitaliyle bağ yaparsa düzlemsel (iki boyutlu), sp^3 hibrit orbitaliyle bağ yaparsa tetrahedral (üç boyutlu) yapı meydana gelir. Molekül içindeki atomlarda bağ yapmayan p orbitalleri ise kendi aralarında birleşerek molekülün π bağlarını meydana getirirler.

İletken polimerleri meydana getiren pirol, tiyofen ve anilin gibi monomerlerdeki atomlar sp^2 hibritleşmesine uğrayarak σ bağıyla birbirlerine bağlandıkları için düzlemsel yapıdadırlar. Bu moleküllerde hibritleşmeye katılmayan p_z orbitalleri kendi aralarında birleşerek π bağlarını meydana getirirler. π bağlarının enerjisi σ bağlarının enerjisine göre daha düşüktür. Bu nedenle bir polimer zinciri boyunca π bağlarındaki elektronlar kolayca hareket edebilir. σ bağları molekülün iskeletini oluşturan yerel bağlardır. π yaklaşımına göre σ bağlarının molekülün elektronik özelliklerine hiçbir katkısı yoktur. π bağları ise hareketli elektronlardan oluşmuşlardır. π bağları σ bağlarından farklı olarak, sadece birleştirdikleri atomları değil, moleküldeki tüm atomları etkileyen “delokalize” bağlardır ve bu nedenle elektronik özellikler π bağlarından kaynaklanırlar. Şekil 1.5 'de bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları verilmiştir.



Şekil 1.5. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

1.2.1.2. İletken Polimerlerde Yük Taşıyıcıları

Polimerlerde, iletkenlik mekanizmasını anlamak için yapılan ilk teorik çalışmalar 1979 yılında Su ve arkadaşları tarafından t-PA için önerilen model Hamiltonyen ile başlamıştır. (Su et al. 1979; 1980). Bu model Hamiltonyen, n . (CH) grubunda spinini ($\pm 1/2$) olan bir π elektronu yaratılmasını $C_{n,s}^+$ ve yok edilmesini $C_{n,s}$ operatörleri ile gösterirsek,

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum \mu u_n^2 - \sum t_{n+1,n} (C_{n+1,s}^+ + C_{n,s} + C_{n+1,s} C_{n,s}^+) + \frac{1}{2} \sum K (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (1.19)$$

biçiminde yazılmıştır. Bu model hamiltoniyene SSH Hamiltoniyeni denir. Burada ilk terim (CH) gruplarının kinetik enerjilerini, ikinci terim elektronik enerjiyi, üçüncü terim

ise potansiyel enerjiyi göstermektedir. M , herbir (CH) grubunun kütleini; K , σ bağları için adyabatik yaklaşımın yapıldığı etkin yay sabitini; u_n , n . (CH) grubunun denge noktasından ayrıldığı mesafeyi, $t_{n+1,n}$ ise tek elektron yaklaşımının yapıldığı durumda bir CH biriminden komşu (CH) birimine atlama integralini göstermektedir ve

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1,n} - u_n) \quad (1.20)$$

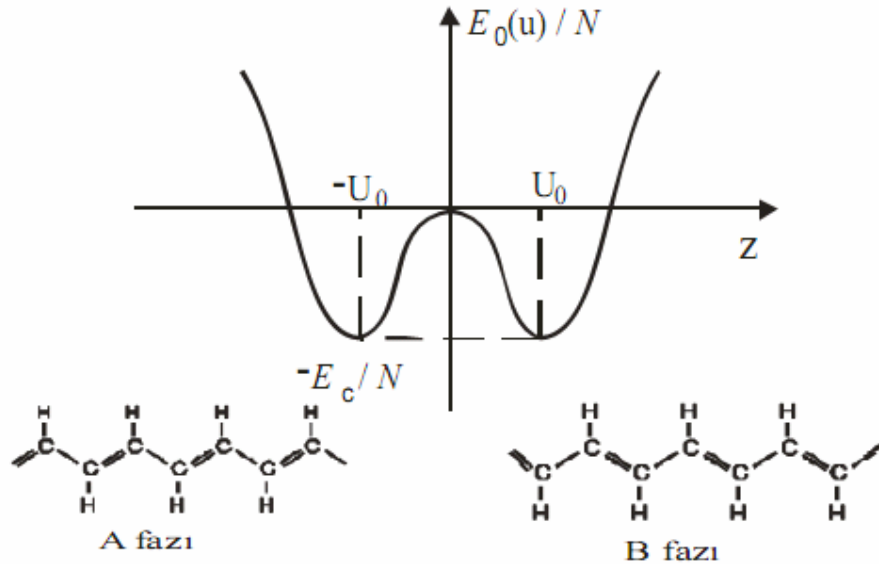
şeklinde verilir. Burada α , elektron-fonon etkileşim sabitidir.

SSH Hamiltoniyenine göre, bir polimer zincirinin toplam elektronik ve örgü enerjisi hesaplanırsa

$$E_0(u) = -2 \sum E_k + \sum E_\sigma = -\frac{4t_0}{\pi} \left[1 + \frac{2\alpha^2 u^2}{t_0^2} \left(\ln \frac{2t_0}{|\alpha u|} - \frac{\pi k t_0}{4\alpha^2} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (1.21)$$

elde edilir. Bu bağıntıya göre, bir (CH) birimine düşen $E_0(u)$ enerjisinin u ile değişimi Şekil 1.6.'da görülmektedir.

Şekil 1.6'dan görüldüğü gibi $E_0(u)$ 'nun $u = 0$ 'da bir yerel maksimumu ve $u = \pm u_0$ 'da ise enerji değerleri birbirine eşit iki minimumu vardır. Bunun fiziksel karşılığı $u = 0$ noktasında sistemin kararsız denge noktasında olduğunu ve $u = \pm u_0$ değerlerinin ise kararlı denge noktasında olduğunu gösterir. Yukarıda verilen sonuç tek boyutlu metaller için elektronik enerji fazlasını örgüye vererek sistemin dengeye geldiğini ve bu durumda enerji bandında bir yasak enerji aralığının ortaya çıktığını söyleyen Peierls teoreminin eşdeğer ifadesidir (Peierls, 1955).



Şekil 1.6. Toplam enerjinin u 'ya göre değişimi

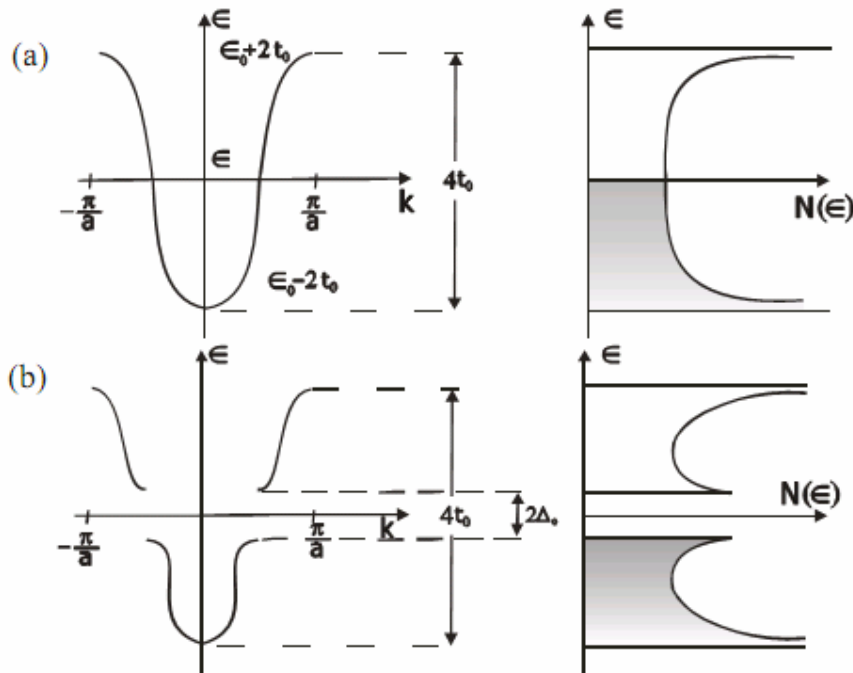
Denklem (1.19)'daki Hamiltoniyenin elektronik kısmı köşegenleştirilirse, elektronların öz enerjileri

$$E_k = \sqrt{4t_0^2 \cos^2 ka + \Delta_0^2 \sin^2(ka)} \quad (1.22)$$

ile verilir. Burada $\Delta_0 = 4au$ 'dır ve yasak enerji aralığını gösterir. Eğer sistemde tüm u_n 'ler sıfır alınırsa elektronların özenerjileri

$$E_k = \sqrt{4t_0^2 \cos^2(ka)} \quad (1.23)$$

şeklini alır. Ayrıca, $N(E) = (dE / dk)^{-1}$ bağıntısıyla verilen durum yoğunluğu, E_k ile verilen enerji bantlarını yorumlamak için önemli bir kavramdır. Şekil 1.7'de Denklem (1.21) ve (1.22) ile verilen elektronik band yapıları ve durum yoğunlukları gösterilmiştir.

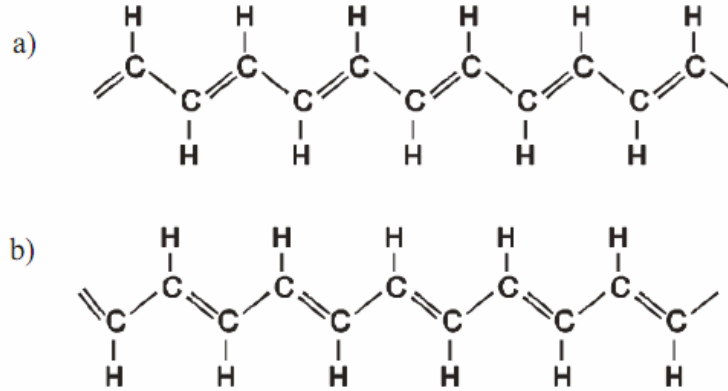


Şekil 1.7. Polimer zincirinin; **a)** $u = 0$ olduğu kararsız denge durumuna karşılık gelen **b)** $u = \pm u_0$ olduğu kararlı denge durumuna karşılık gelen enerji bantı ve durum yoğunluğu

Şekil 1.7.a'da verilen enerji bandından görüldüğü gibi valans bandından iletkenlik bandına geçiş süreklidir. Durum yoğunluğu grafiğinde valans bandı koyu, iletkenlik bandı açık çizilmiştir. Böyle bir sistemin metalik davranış sergilemesi beklenir. Yapılan deneylerde PA için 1,4 eV diğer iletken polimerler için 2–3 eV arasında yasak enerji aralığı bulunmuştur. Bu nedenle u 'nun sıfırdan farklı alındığı Şekil 1.7.b'deki durum deneylerle uyumludur. Durum yoğunluğundan da görüldüğü gibi enerji bandında $2\Delta_0$ 'lık bir yasak enerji aralığı oluşmaktadır.

Şekil 1.6 ve Şekil 1.7 birlikte yorumlanırsa, sistemde yasak enerji aralığının oluşması ($u = \pm u_0$) kararlı enerji durumuna karşılık geldiği için, bu durumu sistem kendiliğinden tercih eder. Tercih edilen bu durumda, polimer zincirinde bağlar çift bağ ve tek bağ şeklinde periyodik bir yapı sergiler. Bu olaya konjugasyon denmektedir.

Şekil 1.6'da $u = +u_0$ ve $u = -u_0$ olduğu iki kararlı denge durumuna karşılık gelen enerjiler birbirine eşittir. Bu nedenle t-PA taban durumu dejenere olan bir polimerdir. Polimer zincirinde çift bağların yönelimi iki durum için farklı olup, $-u_0$ 'a karşılık gelen kararlı durum için çift bağlar sağa yatıktır ve bu geometriye A fazı denir. $+u_0$ 'a karşılık gelen durum için çift bağlar sola yatıktır ve bu geometriye B fazı denir. Kararlı denge durumlarına karşılık gelen A ve B fazlarına sahip geometriler Şekil 1.8'de görülmektedir.

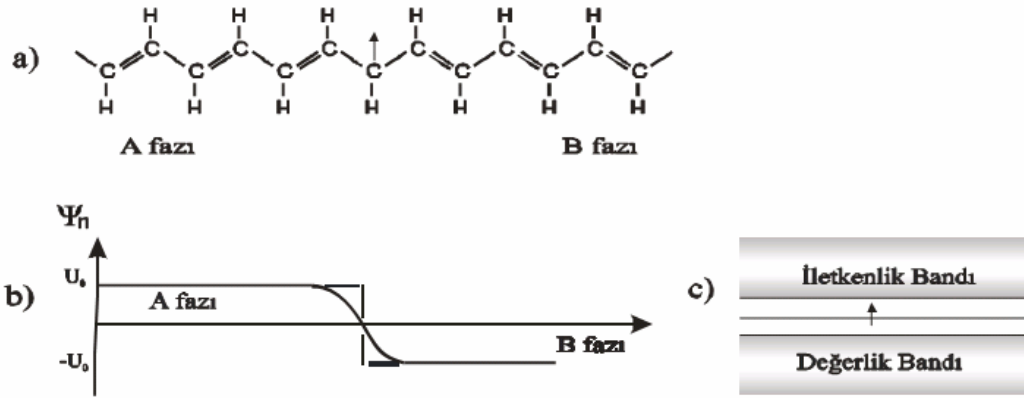


Şekil 1.8. a) Çift bağların sağa yatık olduğu A fazı ($u = +u_0$ olduğunda) ve **b)** sola yatık olduğu B fazı ($u = -u_0$ olduğunda)

Polimer zincirinin periyodikliğini

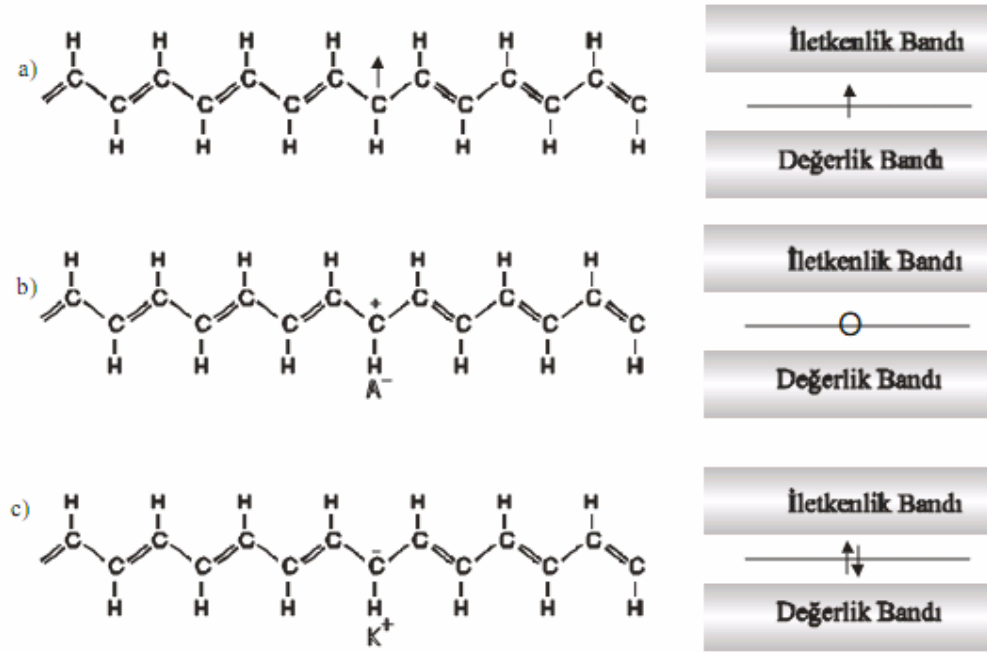
$$\Psi_n = (-1)^n u_n \quad (1.24)$$

şeklinde verilen bir düzen parametresiyle tanımlayabiliriz. Şekil 1.9'da görülen A/kusur/B zinciri A ve B fazlarının birleşmesiyle meydana gelmez. A ya da B fazındaki zincirde eğer çift sayıda (CH) birimi varsa çift bağların sayısı tek bağların sayısına eşittir. A ya da B fazındaki zincirde eğer tek sayıda (CH) olursa çift bağların sayısı tek bağların sayısına eşit olmayacağı için zincir uçlarındaki bağlar simetrik değildir, yani zincir tek bağla başlayıp çift bağla ya da çift bağla başlayıp tek bağla biter. Bu durumda uçtaki çift bağda bulunan p_z elektronları sistemi daha kararlı hale getirmek için zincirin ortasına doğru hareket eder. Böylece A/kusur/B zinciri ya da B/kusur/A zinciri kendiliğinden oluşur. Böylece zincirin ortasında periyodikliği devam ettirmeyen, yani simetriyi bozan bir konjugasyon kusuru oluşur. Konjugasyon kusurunun ortaya çıkmasıyla zincirin düzen parametresinin değişimi Şekil 1.9' da görülmektedir. Hem A fazında hem de B fazında zincir nötraldir. Bu nedenle A ve B fazlarından oluşan, kusurun ortaya çıktığı yeni polimer zinciri de nötraldir. Ancak konjugasyon kusurunun olduğu yerde zincirdeki iki fazın katkısıyla bir elektron bulunur. Bu elektron, konjugasyon kusurunun kararlı olmasını sağlar. Elektron zincir üzerinde hareket ettikçe, konjugasyon kusuru da bu elektrona bağlı biçimde taşınır. Elektron ve kusur birlikte hareket ettiği için sanki tek bir parçacık gibi hareket eder. Parçacık gibi davranan bu yapıya soliton denir. A ve B fazlarının kararlı denge durumundaki enerjileri eşit (dejenere) olduğundan Şekil 1.9a'daki solitonun zincir üzerinde sağa yada sola hareket etmesi için sisteme verilmesi gereken ya da sistemden kazanılacak bir enerji yoktur. Soliton ısısal uyarılmalarla zincir boyunca serbestçe hareket edebilir. Enerji bandı açısından bakıldığında, soliton valans bandı ile iletkenlik bandının tam ortasına yerleşir. Sistem katkılanmadığı için soliton yüksüzdür fakat $\frac{1}{2}$ spine sahiptir.



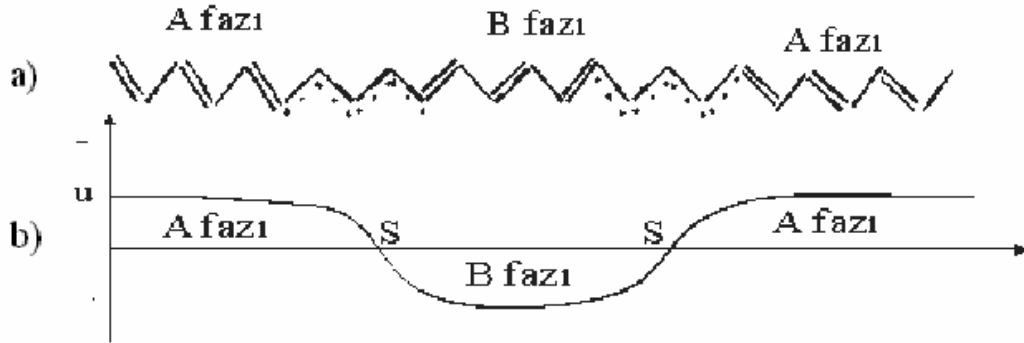
Şekil 1.9. a) İdeal konjugasyon durumunda A ve B fazlarının bir araya gelmesiyle ortaya çıkan zincir, b) Bu zincirin düzen parametresi. Kesikli çizgi ideal konjugasyon durumunu göstermektedir; c) solitonun enerji bandındaki yerleşimi

Polimerlere iki tip katkılama yapılmaktadır. Eğer polimer zincirini ev sahibi olarak ve katkılama atom/molekülünü de ziyaretçi olarak düşünürsek, ziyaretçi atom/molekül polimer zincirine elektron veriyorsa bu tip katkılamaya *n* tipi katkılama (donör) veya katyonik reaksiyon denir. Eğer ziyaretçi atom/molekül polimer zincirinden elektron alıyorsa bu tip katkılamaya *p*-tipi katkılama (akseptör) veya anyonik reaksiyon denir. Katkılamanın yapıldığı zincir kusurlu ya da kusursuz olabilir. Kusurlu bir zincirde kusur bölgesinden bir elektron uzaklaştırılır ya da bir elektron eklenirse, polimer zincirinin toplam spini sıfır olur fakat yükü $\pm e$ olur. Başka bir deyimle, zincirin toplam yükü $Q = e(N_+ - N_- - 1)$ ve spini $S = \frac{1}{2}(N_+ - N_-)$ olup, yük ile spin arasında ters bir ilişki vardır. Buna göre, eğer yasak enerji aralığındaki bağlı durum bir defa işgal edilmişse ($N_+ = 1, N_- = 0$ veya $N_+ = 0, N_- = 1$) solitonun yükü $Q = 0$ ve spini $S = \pm \frac{1}{2}$ olur. Eğer, yasak enerji aralığındaki bağlı durum iki defa işgal edilmişse ($N_+ = 1, N_- = 1$) ise solitonun yükü $Q = e$ ve spini $S = 0$ olur. Spini olup yükü olmayan solitona nötral soliton, spini sıfır olup yükü olan solitona yüklü soliton denir. Şekil 1.10'da yüklü solitonların zincir üzerindeki ve enerji bandındaki yerleşme biçimleri görülmektedir.



Şekil 1.10. Trans-PA da; **a)** nötral soliton, **b)** pozitif yüklü soliton (p-tipi katkılama), **c)** negatif yüklü soliton (n-tipi katkılama) için yükün zincir üzerindeki ve enerji bandı içerisindeki yerleşimi.

Kusursuz zincire katkılama yapılırsa, yani sadece çift sayıda CH birimi bulunan A ya da B fazındaki zincire katkılama yapılırsa, katkılamayla birlikte konjugasyon kusuru yine oluşur. Ancak bu kusur dejenere sistemlerde kararlı değildir. Bu kusura polaron denir. Aynı zincire ikinci bir katkılama yapılırsa bu kusur zincir üzerinde iki yüklü soliton oluşacak şekilde ayrışır. Şekil 1.11’de hem reel uzayda hemde enerji bandında polaron oluşumu ve soliton-antisoliton çiftine dönüşümü görülmektedir.



Şekil 1.11. **a)** Reel uzayda polaron oluşumu; **b)** enerji bandında polaronun soliton-antisoliton çiftine dönüşümü

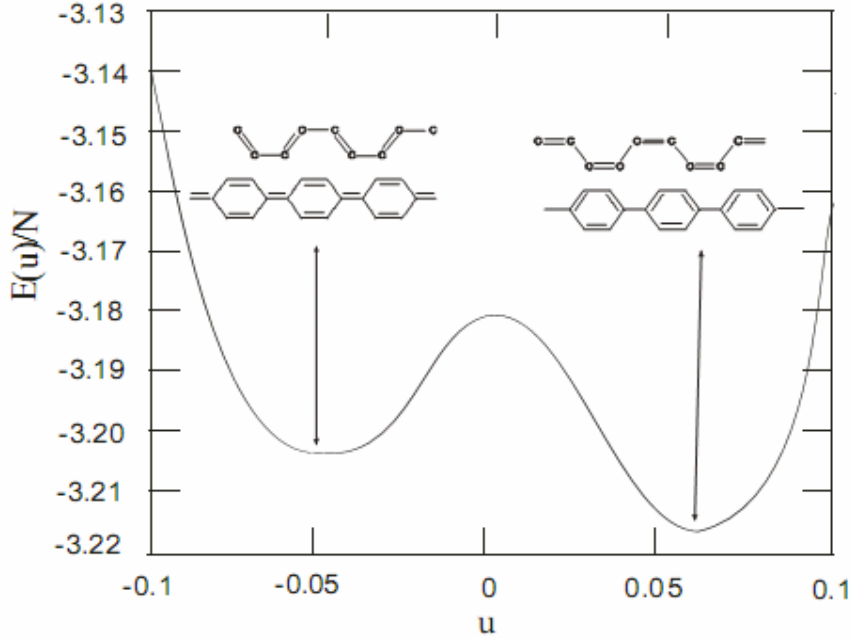
Cis-PA için (2.1) bağıntısında verilen hamiltoniyende bulunan 0 t ve α sabitleri ikiye ayrılır. Yani zincir doğrultusunda olan (C=C) veya (C-C) bağları için 1 t ve 1 α sabitleri, zincir doğrultusuyla kabaca 60° açı yapan bağ için 2 t ve 2 α farklı olur. Bu nedenle sistemin toplam enerjisi de artık (1.21) ile verilmeyip, aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{E_0(u)}{N} = -\frac{4}{\pi} \left[\frac{t_1 + t_2}{2} + (\alpha_1 - \alpha_2)u \right] E(1 - z^2) + 2Ku^2 \quad (1.25)$$

Burada $E(1 - z^2)$ eliptik integraldir ve

$$z = \left[4(\alpha_1 - \alpha_2)u + \left(\frac{t_1 + t_2}{2} \right) \right] / \left[2 \left(\frac{t_1 + t_2}{2} \right) + (\alpha_1 - \alpha_2)u \right]$$

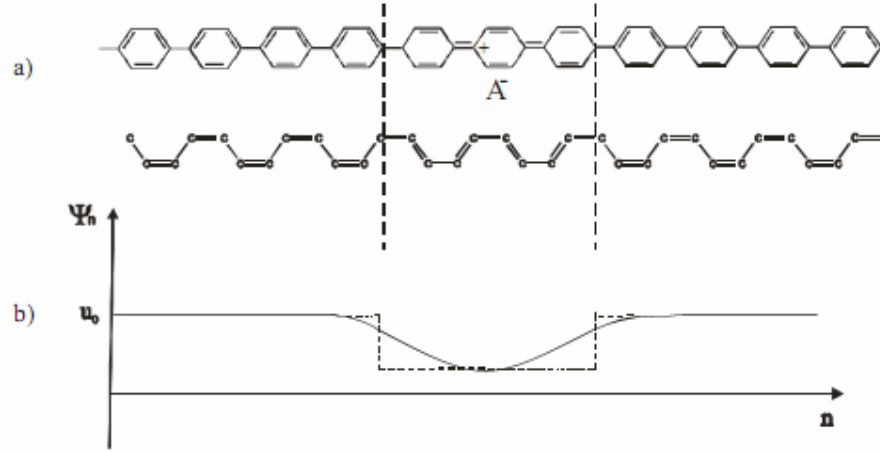
dur. Denklem (1.25) bağıntısında $E_0(u)$ 'nun u ile değişimi Şekil 1.12'de görülmektedir.



Şekil 1.12. Cis-PA'da (CH) birimi başına düşen toplam enerjinin u ile değişimi

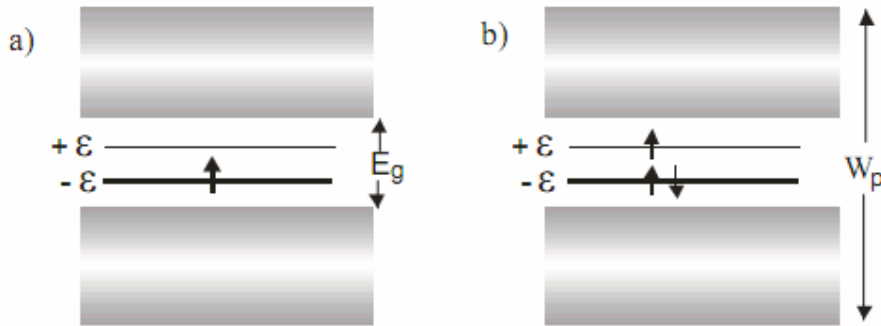
Şekil 1.12'de $E_0(u)/N$ eğrisinin u 'ya göre değişimi verilmiştir. Şekil 1.12'de görülen $E_0(u)/N$ eğrisinin iki minimumuna karşılık gelen u değerleri cis-PA için $u=0,054$ $^\circ$ A ve $u = -0,049$ $^\circ$ A'dür. Düşük minimum değeri, cis-transoid PA'ya karşılık gelirken,

diğerine göre daha yüksek enerjili taban durumuna sahip konfigürasyon trans-cisoid PA'ya karşılık gelmektedir. Bu iki minimuma karşılık gelen enerji değerleri birbirinden farklı olan sistemlere, taban durumu dejenere olmayan sistemler denir. Cis-PA ve halkalı yapıya sahip tüm iletken polimerler dejenere olmayan taban durumuna sahip polimerlerdir. Heterosiklik olmayan anilin, poliparafenilen benzeri yapılarda düşük enerjili durum benzenoid özellik gösterirken, yüksek enerjili durum kinoid özellik göstermektedir. Bu sistemlerde yapı ister trans cisoid isterse cis transoid olsun sistemdeki CH birimi sayısının tek sayıda olması durumunda uçlar arasında simetri yoktur. Bu nedenle trans-PA'da olduğu gibi en uçtaki çift bağda bulunan p_z elektronu kendiliğinden zincirin ortasına doğru hareket etmez. Bundan dolayı bu sistemlerde tek sayıda CH birimide olsa çift sayıda CH birimide olsa kusur oluşmaz. Çünkü yüksek enerjili duruma karşılık gelen trans-cisoid zinciri için p_z elektronunun zincir ortasına gitmesi düşük enerjili duruma karşılık gelen cis-transoid parçasının oluşması demektir. Bu ise iki taban durum arasındaki enerji farkının zincirden dışarıya atılması demektir. Tersinde yani, düşük enerjili tek sayıda CH birimine sahip cis-transoid PA'daki en uçtaki p_z elektronunun zincir ortasına hareket etmesi ile arkasında daha yüksek enerjili trans-cisoid zincir parçasının oluşması anlamına gelir ki bu ise iki taban durumu arasındaki enerji farkı kadar CH birimi başına enerji aktarılması demektir. Her iki durumda zincirde enerji alış-verişi gerektirdiği için bu süreç kendiliğinden oluşan bir süreç değildir. Eğer cis-transoid PA zinciri katkılanırsa katkılama atom/molekülünün bulunduğu bölgede zincir üzerinde yüksek enerjili taban duruma sahip trans-cisoid PA zincir parçası oluşur. Trans-cisoid PA zincir parçası yüksek enerjiye sahip olduğundan cis-transoid PA izomerine dönüşüp ortadan kalkamayacağı gibi, bu zincir parçasının uzunluğunun izomerizasyon dönüşümüyle artması da mümkün değildir. Böylece iki domen duvarı arasındaki uzunluk sabit kalır ve soliton ile antisolitonun bağ yapmış şekli olan polaron meydana gelir. Polaron için düzen parametresinin zincir boyunca değişimi Şekil 1.13'ta görülmektedir.



Şekil 1.13. Polimer zinciri üzerinde polaron oluşması durumunda düzen parametresinin zincir boyunca değişimi

Zincirde polaron oluşmasıyla, enerji bandının yasak enerji aralığında $+\varepsilon$ ve $-\varepsilon$ düzeylerine simetrik olarak yerleşmiş iki durum ortaya çıkar. Bu durumlar iki farklı biçimde işgal edilir. Birincisi, p-tipi katkılamayla katkı atom/molekülünün zincirden elektron koparmasıyla ortaya çıkan ve enerji bandında $-\varepsilon$ düzeyinde tek elektronun bulunduğu polarondur. Bu polarona hol tipi polaron denir. İkincisi ise n-tipi katkılamayla katkı atom/molekülünün zincire elektron vermesiyle ortaya çıkan ve enerji bandında $-\varepsilon$ düzeyinde spinleri zıt yönelimli iki elektron ve $+\varepsilon$ düzeyinde yerleşmiş yerel elektron durumudur. Bu durumlar Şekil 1.14'te gösterilmiştir.

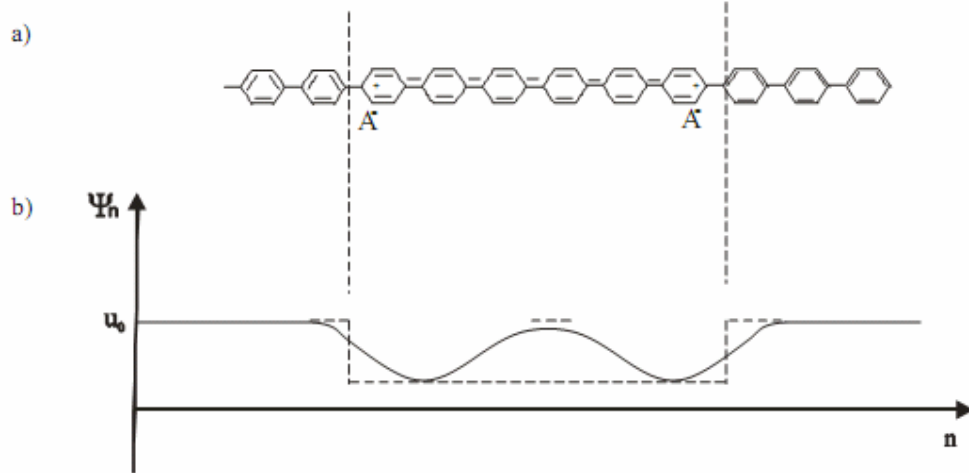


Şekil 1.14. Polaron için elektronik yerleşim durumları: a) yerel 'hol', b) yerel 'elektron'.

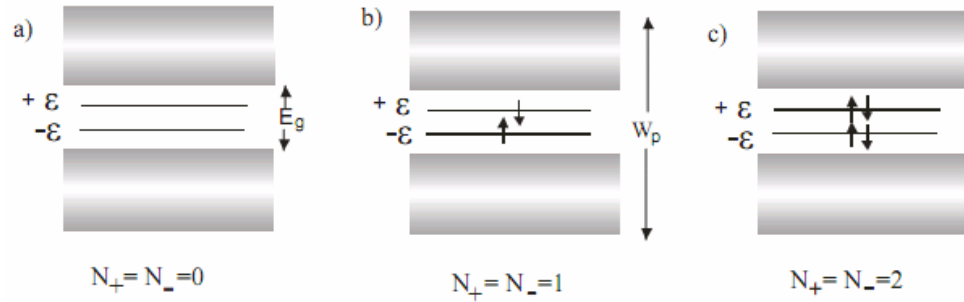
Hem yerel hol durumu hem de yerel elektron durumunda yasak enerji aralığındaki durumlar çiftlenmemiş spine sahip olduğundan paramanyetik özellik gösterir. Dejenere olmayan sistemlerde, polaronu bir arada tutan ve

$$E_H = 2\gamma E_s \left[\frac{d}{\xi_0} - \tanh\left(\frac{d}{\xi_0}\right) \right] \quad (1.26)$$

şeklinde verilen bir E_H hapis olma enerjisi vardır. Burada E_s , soliton oluşum enerjisi; d , polaronlar arasındaki mesafe; ξ_0 , polaronların yarı genişliği ve γ , dejenere olmayan sistemlerdeki konjugasyonla ilgili bir sabittir. Dejenere sistemlerde $\gamma=0$ 'dır (Lu, 1988). Katkılamayla artan polaron miktarına bağlı olarak, zincir üzerindeki polaronlar birbirlerine yaklaşırlar. Polaronlar arasındaki mesafe $d \ll \xi_0$ olursa, Denklem (1.26) pozitif olur ve polaronlar birbirlerini iterler. $d \gg \xi_0$, olursa denklem (1.26) negatif olacağı için polaronlar birbirini çekerler. Bu nedenle belirli bir mesafede iki polaron bağlanarak bipolaronu meydana getirir. Zincir üzerinde bipolaronun olması durumunda, düzen parametresinin zincir boyunca değişimi Şekil 1.15'de gösterilmiştir. Bipolaronların enerji bandındaki yerleşimleri ise Şekil 1.16'daki gibidir. Şekil 1.16'da, a) iki holün olduğu elektronun olmadığı durumu, b) bir hol ve bir elektronun olduğu (Mott eksitonu'da denir) ve c) iki elektronun olduğu holün olmadığı bipolaron durumlarına karşılık gelmektedir.



Şekil 1.15. Polimer zinciri üzerinde bipolaron oluşması durumunda düzen parametresinin zincir boyunca değişimi



Şekil 1.16. Bipolaronların enerji bandındaki yerleşimleri

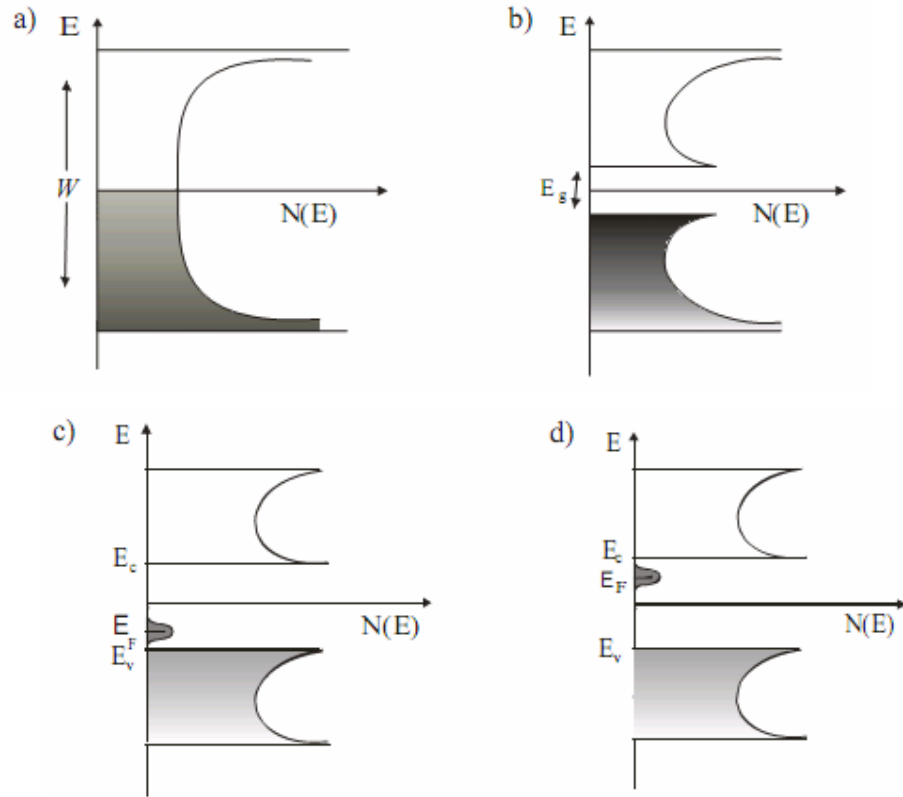
Çizelge 1.2. İletken polimerlerde yük taşıyıcı türleri

	Kusur türü	İşgal edilme durumu	Net yük	spin	Katkılama türü
Dejenere sistemler	Nötral soliton	1	0	1/2	--
	Negatif yüklü soliton	2	-1	0	n-tipi
	Pozitif yüklü soliton	0	1	0	p-tipi
Dejenere olmayan sistemler	Hole Polaronu (P^+)	1	1	1/2	p-tipi
	Elektron polaronu (P^-)	3	-1	1/2	n-tipi
	İki bağlı hol bipolaronu (BP^{++})	0	+2	0	p-tipi
	İki bağlı elektron bipolaronu (BP^{--})	4	-2	0	n-tipi
	BP^0	2	0	0	---

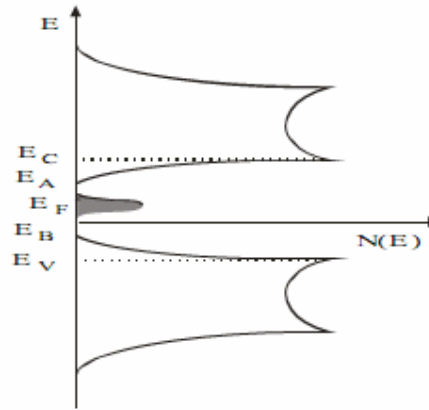
1.2.1.3. İletken Polimerlerde Taşınma Mekanizması

Düzenli örgü yapısına sahip kristal malzemeler ile düzensiz örgü yapısına sahip amorf malzemeler için geliştirilmiş iletkenlik modelleri vardır. Polimerler ne kristal örgüdeki gibi uzun erimli periyodik düzene, ne de amorf yarıiletkenlerdeki gibi tam bir düzensizliğe sahiptirler. Sentez edilen örneklerin kalitesine ve zincirlerin yönlendirilmesine bağlı olarak, yapısal düzen bu iki durum arasında değişir. Metalik ve yalıtkan özellik gösteren düzenli yapıya sahip malzemelerin durum yoğunlukları Şekil 1.17a ve b'deki gibidir. Şekil 1.17b'deki durum yoğunluğu E_g 'nin büyüklüğüne göre yarıiletken ya da yalıtkan malzemeye ait olabilir. Bu malzemelerde taşıyıcılar

elektronlardır. Yasak enerji aralığının mevcut olduğu malzemelerde valans bandı ile yasak band aralığı ve yasak band aralığı ile iletkenlik bandı arasında keskin bir sınır vardır. Bu sınırlar sırasıyla E_V ve E_C ile gösterilir. Eğer bu malzemelere katkılama yapılırsa, katkılamanın türüne bağlı olarak Şekil 1.17c ve 1.17d'deki gibi yasak enerji aralığında yeni durumlar oluşur. Bunun sonucunda da iletkenliğe hollerden de katkı gelir. Yapısal olarak düzensiz malzemelerde durum yoğunluğunda yukarıda bahsedildiği gibi kesin E_C ve E_V sınırları yoktur. Düzensizlik nedeniyle, durum yoğunluğu Şekil 1.18'de görüldüğü gibi E_C ve E_V değerlerinde sıfıra gitmeyip, yasak enerji aralığının içerisinde belirli bir E_A ve E_B değerlerinde sıfıra gider. İletkenlik bandında E_C ile E_A arasında ve değerlik bandında E_V ile E_B arasında oluşan sıfırdan farklı bu durum yoğunlukları bölgesine sırasıyla iletkenlik bandı kıyısı ve değerlik bandı kıyısı denir. Aynı zamanda bu durum yasak enerji aralığının daralmasına da neden olur.



Şekil 1.17. a) Metal özellik gösteren, b) yalıtkan özellik gösteren düzenli yapıya sahip malzemelerin durum yoğunlukları, c) p-tipi katkılama d) n-tipi katkılama yapılması durumunda ki durum yoğunlukları



Şekil 1.18. Durum yoğunluğunun yasak band aralığında E_A ve E_B gibi değerlerde sıfıra gitmesi

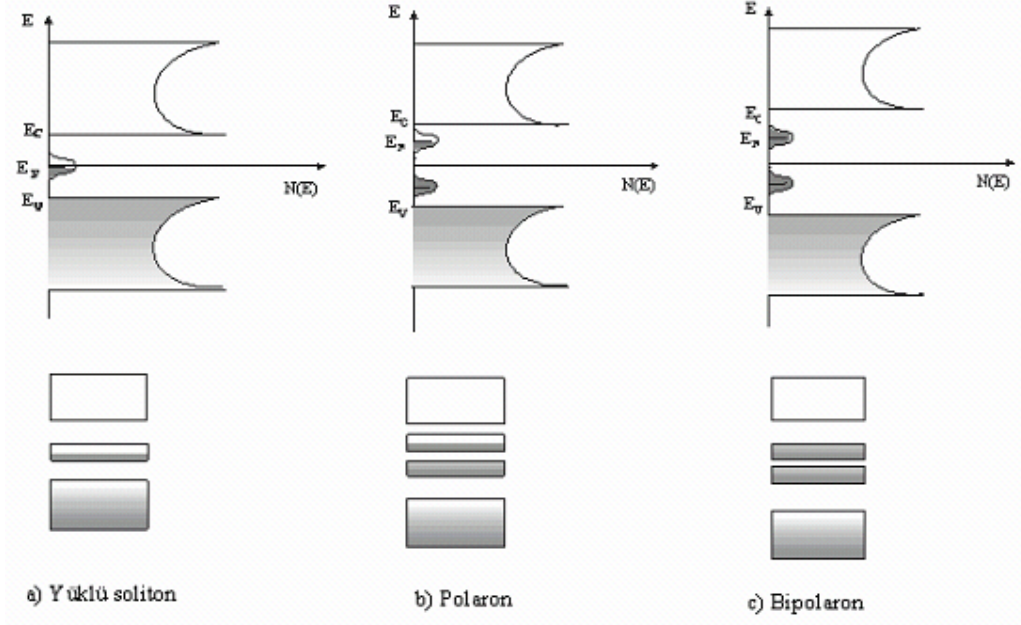
Düzensiz malzemelerde düzensizlikten kaynaklanan yapısal kusurlarda vardır. Bu yapısal kusurlar inorganik malzemelerde kopuk bağlar, boşluklar vs. olabileceği gibi organik polimerlerde ise konjugasyon kusurları olarak ortaya çıkmaktadır. Bu kusurların yasak band aralığındaki yerleşimleri enerjilerine bağlı olarak farklı olabilir. Dağılımlarının gerçek uzayda rastgele olmasından dolayı durum yoğunluğu eğrisi Gauss eğrisi şeklindedir. Bu malzemelerde iletkenliğe hole ve elektronlara ilave olarak, yapısal kusurlardan da katkı gelmektedir. Bu yapısal kusurlar, iletken polimerlerde soliton, polaron ve bipolaronlardır. Anyon reaksiyonu (p-tipi katkılama) ile oluşan bir iletken polimerden yüklü soliton, polaron ve bipolaron için durum yoğunlukları Şekil 1.19'da gösterilmiştir.

Tüm malzemelerde dc iletkenlik başlıca iki çeşit mekanizmayla oluşur. Birincisi, band tipi iletkenliktir. Bu iletkenlikte, iletkenlik bandında elektronların olması şarttır ve bu elektronlar iletkenlik bandında serbestçe hareket etmektedirler, yani delokalizedirler.

Metallerde elektrik alan uygulanmasıyla elektronlar alan yönünde kolayca hareket eder. İletkenlik, taşıyıcı mobilitesi μ , taşıyıcı yükü q ve taşıyıcı sayısı n olmak üzere

$$\sigma = \mu q_e n_e \quad (1.27)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 1.19. Yüklü soliton, polaron ve bipolaron için durum yoğunlukları

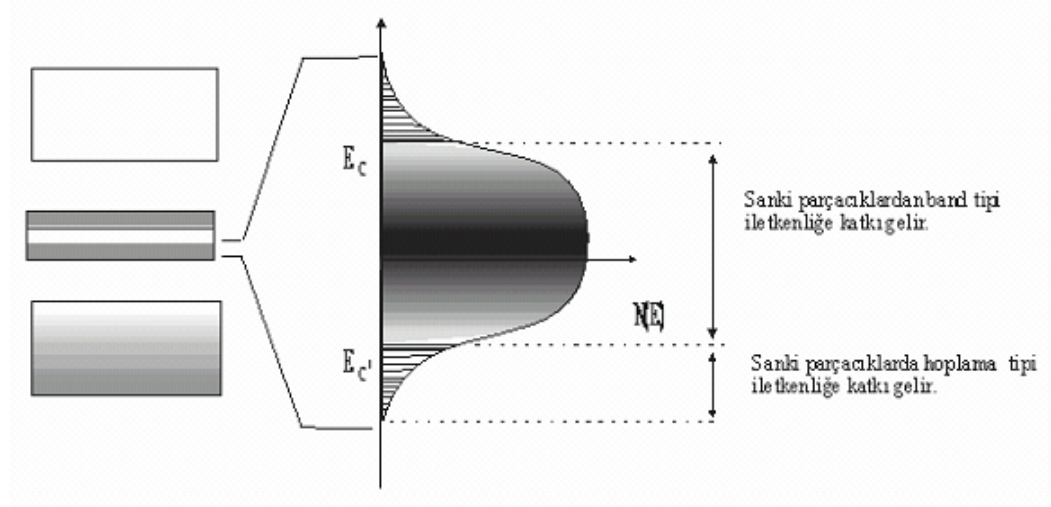
Katkılanmış yarıiletkenlerde ise safsızlık bandında bulunan hollerden de iletkenliğe katkı gelir. Yalıtkan ve yarıiletkenlerde iletim bandında elektron olmadığı için elektronların ilk önce valans bandından iletenlik bandına geçmeleri gerekir, bu geçen elektronların sayısı $\exp(-\frac{E_c - E_v}{kT})$ Boltzmann istatistiğine göre verilir. Burada k Boltzmann sabiti ve T ise sıcaklıktır. Bu iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp(-\frac{E_c - E_v}{kT}) = \sigma_{\min} \exp(-\frac{E_g}{kT}) \quad (1.28)$$

ifadesi ile verilir. Burada σ_{\min} minimum metalik iletkenlik olarak tanımlanır ve $E_g = E_c - E_v$ 'dir. Bu tip iletkenlik yüksek sıcaklıklarda veya E_g 'nin küçük olması durumunda baskındır. Poliasetilende E_g , 1,4 eV iken, diğer halkalı yapıya sahip polimerlerde E_g , 2,5 – 3,5 eV civarındadır. Oda sıcaklığında $T=300$ K de $kT = 4,14 \times 10^{-21}$ J olduğu düşünüldüğünde bu iletkenliğin değeri çok düşük olur. Bu nedenle bu tür iletkenlik modeli ile ilgilenmeyeceğiz.

İkinci iletkenlik mekanizması ise, yasak enerji aralığının ortasında bulunan

durumların birbirleri arasındaki hoplamalardan kaynaklanan iletkenliktir. Bu iletkenlikte yerel düzeyler arasındaki enerji farkı küçük olduğu için, oda sıcaklığından çok küçük değerlerde dahi band tipi iletkenliğe göre daha baskın olan bir iletkenliktir. İletkenlik yasak enerji aralığında bulunan durum yoğunluğunun band kıyılarında bulunan yerleşik enerji düzeyleri arasında ki geçişlerle (hoplama veya tünelleme) olmaktadır (Şekil 1.20). Bu iletkenlik mekanizmasında ısı uyarımlardan kaynaklanan fonon etkileşimleri ile elektron yerleşik enerji düzeyleri arasında hoplama yapar. Bu iletkenlik Şekil 1.21'den şu şekilde açıklanabilir. Elektron ΔE enerjili bir fonon soğurarak bulunduğu enerji seviyesinden ΔE kadarlık yüksek enerjiye sahip bir üst enerji seviyesine geçer. Daha sonra bu enerji seviyesinde boş olan bir duruma tünelleme yaparak yerleşir. Eğer elektronun geçiş yapacağı enerji seviyesi, elektronun bulunduğu enerji seviyesinden ΔE kadar düşük ise geçiş esnasında fonon³ yayılacaktır.



Şekil 1.20. Yasak enerji aralığında oluşan durumların durum yoğunlukları. Band kıyılarından hoplama tipi iletkenliğe, bandın ortasından ise band tipi iletkenliğe katkı gelir.

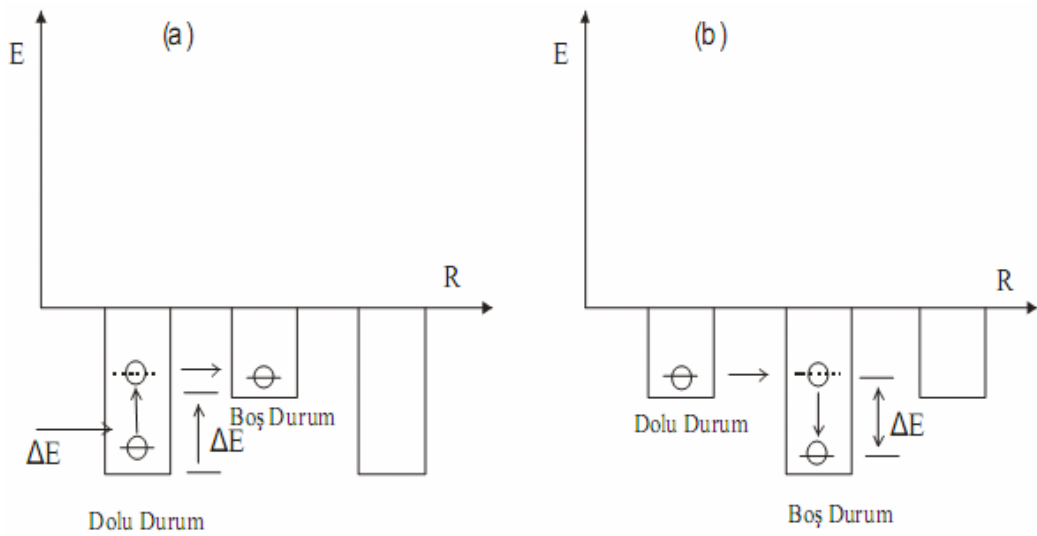
Energileri farklı ve aralarında r kadar bir mesafe bulunan iki yerleşik durum arasında ısı uyarımlı hoplama iletimi düşünüldüğünde a) $E_2 - E_1 \ll \hbar\omega_0$ ise tekli fonon

³ Bir kristal kafesinde atomların ortak titreşimlerine eşlik eden salınım kuantumu.

geçiş; b)) $E_2 - E_1 \gg \hbar\omega_0$ ise çoklu fonon geçişi olmak üzere iki farklı durum olasıdır. Burada, $\hbar\omega_0$ en yüksek foton enerjisidir. Tek foton soğurma veya yayınlama durumunda $E_2 - E_1$ enerjisi oda sıcaklığındaki enerjiden çok büyük ve Debye sıcaklığındaki enerjiden çok küçük olduğu durumda ($E_2 - E_1 \gg kT$ ve $E_2 - E_1 \ll \theta_D$) elektronun bir komşudan diğer komşuya hoplama olasılığı

$$P = v_{ph} \exp(-2\alpha R - \frac{(E_2 - E_1)}{kT}) = v_{ph} \exp(-2\alpha R - \frac{W}{kT}) \quad (1.29)$$

ile verilir.



Şekil 1.21. a) Elektronun fonon soğurarak ΔE enerjili üst seviyeye **b)** elektronun fonon yayarak ΔE enerjili alt seviyeye tünelleme yapması

Örgünün sağlayacağı ısı enerjisi, iki komşu durum arasındaki enerji farkını kolayca sağlayacak düzeyde ise, diğer bir deyişle $E_2 < E_1 < kT$ koşulunu sağlayan sıcaklıklarda, elektronların en yakın komşuluklarına hoplama olasılığı büyük olacaktır. Bu tür iletkenlik Sabit Erimli Hoplama veya En Yakın Komşuya Hoplama iletkenliği olarak bilinir. En yakın komşuluğa hoplamada Denklem (1.29) ile verilen olasılık

ifadesindeki $\exp(-2\alpha R)$ terimi çok küçük olduğu için ihmal edilir. Bu durumda iletkenlik,

$$\sigma \sim p \sim \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (1.30)$$

eşitliği ile verilir. Sıcaklık düştükçe, fononların enerjisi ve sayısı azalacağından, daha enerjik fononların eşlik ettiği hoplamaların sayısı azalacaktır. Eğer yerleşme çok güçlü ise, elektronlar en yakın yere atlarlar. Bir kuyuda yerleşik durumdaki elektronun enerjisini W_0 ile göstereyim. Elektronun yerleşik bir enerji düzeyinden başka bir yerleşik düzeye atlama integrali

$$I = \int \phi^*(k - R_n) \hat{H} \phi(k - R_{n+1}) d^3x = I_0 \exp(-\alpha R) \quad (1.31)$$

ile verilir. Burada \hat{H} , Hamiltoniyen; $\phi(k)$ yerleşik durumdaki elektronun dalga fonksiyonudur. α , bir tek kuyudaki lokalize dalga fonksiyonunun $\exp(\alpha R)$ ile azalmasını sağlayan bir sabittir. $\alpha = (2mW_0)^{1/2} / \hbar$ ile verilir ve 1/mesafe boyutundadır. Burada W_0 kuyuda yerleşik durumdaki elektronun enerjisini göstermektedir. α^{-1} , yerleşik dalga fonksiyonlarının uzaysal yayılımının bir ölçüsüdür ve yaygın durumlarda sonsuz, yerleşik durumlarda ise sonlu bir değere sahiptir. Çok güçlü yerleşik durum söz konusu ise W_0 'ın büyük olması nedeniyle α büyür ve elektronlar en yakın yere atlar.

Elektronlar, en yakın komşuya oranla enerji yönünden daha uygun konumdaki bir uzak düzeye hoplama eğiliminde olacaklardır. Amorf yarıiletkenlerde rastlanan bu mekanizmaya Değişken Erimli Hoplama İletimi (VRH) denir. Mott, Denklem (1.29) ile verilen bu olasılığı maksimum yapacak R mesafesini bularak VRH modelini elde etmiştir.

Fermi yüzeyini küresel kabul edelim ve dolu bir yerleşik durum merkez olmak üzere $4\pi R^3 / 3$ hacmini düşünelim. Belirli bir R mesafesi içerisinde enerjisi E ile $E + \Delta E$ arasındaki durumların sayısı

$$n = N(E_F) \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta E \quad (1.32)$$

ile verilir. Buradan genel bir ifadeyle Fermi enerji düzeyi civarındaki durumlar arasındaki enerji farkı $W = \Delta E / n$ olarak ifade edilir. Denklem (1.32)'yi burada yerine yazarsak

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (1.33)$$

ifadesi elde edilir. Daha sonra bu ifadeyi denklem (1.29)'daki olasılık ifadesinde yerine yazarsak,

$$P = v_{ph} \exp\left(-\left(2\alpha R + \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F) kT}\right)\right) \quad (1.34)$$

olasılık ifadesini R'nin fonksiyonu olarak buluruz.

Mott bu olasılığı maksimum yapacak olan R değerini bulmuştur. Bunun için $dP/dR = 0$ alınırsa en olası R değeri

$$R = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F) kT}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.35)$$

olur. Bu değer denklem (1.33)'te yerine yazılırsa,

$$W = \frac{3}{4\pi} (N(E_F))^{\frac{1}{4}} \left(\frac{8\pi\alpha kT}{9}\right)^{\frac{3}{4}} \quad (1.36)$$

olur. Olasılık ifadesi,

$$P = v_{ph} \exp\left(-\left(\frac{\lambda\alpha^3}{N(E_F) kT}\right)^{\frac{1}{4}}\right) \quad (1.37)$$

şeklinde elde edilir. Burada λ boyutsal bir niceliktir ve 16-18,1 arasında alınır (Singh et al., 1996). Mobilite ve iletkenlik (sırasıyla $\mu = e R^2 P/kT$ ve $\sigma = eN(E_F) kT\mu$) tanımları kullanılarak iletkenlik,

$$\sigma = e^2 N(E_F) \left(\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F) kT}\right)^{\frac{1}{2}} v_{ph} \exp\left(\frac{-\lambda\alpha^3}{N(E_F) kT}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.38)$$

olarak bulunur.

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{N(E_F)k} \quad (1.39)$$

ve

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2}{2(8\pi)^2} v_{ph} \left(\frac{N(E_F)}{\alpha k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.40)$$

değişkenleri kullanılarak denklem (1.38)

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right) \quad (1.41)$$

şeklini alır. Bu denklem değişken erimli hoplama iletkenliği olarak bulunur. (1.35), (1.36), (1.39) ve (1.40) denklemleri ile verilen nicelikler Mott parametreleri olarak bilinir.

Polimerler amorf yapıları için, iletkenliklerinin denklem (1.41)'e uygunluğu kontrol edilir daha sonrada Mott parametreleri elde edilir.

1.2.2 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerlerden biyosensör (Vidal et al., 1999), gaz sensörü (Kincal et al., 1998) ve pH sensörü (Talaie, 1997) olmak üzere sensör yapımında, mikroişlemciler (Smela, 1999), ışık yayan diyotlar (LED) (Liu et al., 1997), Schottky diyodu (Sünel ve ark., 2005), membran ve iyon değiştirici olarak (INZELT ve ark., 2000), elektroluminisans ve elektrokromik cihazlarda (INZELT ve ark., 2000) ve bilgi depolamak için hafıza elemanı (DRAM) (Barrett, 1995), yeniden doldurulabilir polimerik piller (Osaka et al., 1984; Mac Diarmid et al., 1987; Genies et al., 1989), katı elektrolitik kapasitörler (Takamatsu and Taketani, 1999) olarak elektrik devrelerinde kullanılmaktadır.

1.2.3. Polipirol

1.2.3.1. Sentezi, özellikleri ve uygulama alanları

Geçtiğimiz yıllarda, konjuge çift bağlar içeren iletken polimerler üzerine daha yoğun bir ilgi ile daha çok sayıda araştırmalar yapılmıştır (Blackwood ve Tan 2003, Ramakrishnan ve Iroh 2001). Bu iletken polimerlerden özellikle polipirol (PPy) pratik uygulamalara yönelik diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında, PPy bazı avantajlara sahiptir. Elektronik iletkenliği diğer polimerlere oranla daha yüksektir, elektrokimyasal ya da kimyasal yolla kolayca sentezlenebilir ve elde edilen ürünün termal kararlılığı ve mekanik özellikleri oldukça iyidir (Wang ve ark. 2001). Bu avantajlarından dolayı çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazıları; biyosensörler, gaz sensörleri (NO₂, SO₂ gibi), iletim amaçlı kablolar, anti elektrostatik kaplamalar, katı elektrolitik kapasitörler, elektrokromik cihazlar ve ekranlar, polimerik esaslı bataryalar, elektronik cihazlar. Polipirol (PPy) filmler pirolün kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilirler ancak kolaylıkla çözülerek ya da eritilerek biçimlendirilemiyor olması bir dezavantaj teşkil eder. PPy'nin ve kompozitlerinin nitrik asit ile muamele edilmiş çelik ve demir üzerine adezyonu oldukça kuvvetlidir ve korozyona karşı koruyabilecek niteliktedir (Nguyen ve ark., 2004). Polipirolün korozyonun önlenmesine yönelik kullanımının diğer polimerlere kıyasla avantajları

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

Polipirol sentezi için elektrokimyasal ya da kimyasal yöntemlerden herhangi birisinden yararlanılabilir ancak elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır. Kimyasal sentez sırasında genellikle kullanılan yükseltgeyiciler; (NH₄)₂S₂O₈, H₂O₂ ve Fe⁺³, Cu⁺², Cr⁺⁶, Ce⁺⁴, Ru⁺³ ve Mn⁺² gibi geçiş metallerini içeren çeşitli tuzlar kullanılmaktadır (He ve Li, 2003). Yine kimyasal sentez sırasında anyonik

yüzey aktif maddelerin ortama eklenmesinin verimliliği artırdığı ancak aynı zamanda iletkenliğin düşmesine neden olduğu belirtilmektedir (Omastova ve ark., 2003). Kimyasal sentez ile elde edilen ürünün ortamda bulunan diğer maddelerden arındırılması için süzme ve filtrasyon gibi aman gerektiren işlemlere gerek duyulmaktadır. Öte yandan kimyasal olarak sentezlenen polipirolün ihtiyaca göre biçimlendirilmesi ve istenilen boyuta getirilmesi ya da bir metal yüzeyine kaplanması başlı başına bir sorundur. Kimyasal yolla elde edilen PPy'nin kimyasal ve mekanik özelliklerinin sentez sırasındaki yükseltgen/monomer derişimleri oranına bağlı olduğu bilinmektedir. Elde edilen PPy'nin porozitesi oldukça düşük olup katı ve sürekli bir plaka halinde elde edilebilmektedir. PPy için termal bozunma sıcaklığı 180–273°C aralığında iken camsı geçiş sıcaklığı 160–170°C arasındadır (Mazeikiene ve Malinauskas, 2002). Filmin kararlılığına doğrudan etki eden bir özellik yapıdaki dallanmalardır. Sentez sırasında zincir uzunluğunun dallanma üzerine etkisinin olmadığı ancak sıcaklığın etkili olduğu bilinmektedir. PPy'nin yüzeyi, filmin kalınlığına ve polimer matrikste yer alan dopantın yapısına ya da büyüklüğüne bağlı olmaksızın farklı büyüklüklerde küreciklerden meydana gelmiştir (Wencheng ve Iroh, 1999).

PPy'nin sulu ortamda gerçekleştirilen elektropolimerizasyonu ile metal yüzeylerinin kaplanması bazı avantajlara sahiptir.

- Sulu çözeltiler kullanılması hem maliyeti düşürür hem de çevre açısından tercih edilir. Çünkü bu yolla birçok organik çözücülerin kullanımı elimine edilmiş olur.
- Bu teknik polimerin oluşumu ve yüzeye kaplanması işlemlerinin bir tek basamakta gerçekleşmesine olanak sağlar.
- Sentez oda sıcaklığı, düşük akım ve düşük potansiyel değerlerinde gerçekleştirildiğinden ekonomiktir.
- Kaplamanın özellikleri elektrokimyasal sürecin parametrelerinde değişiklikler yaparak kolayca değiştirilebilir.

PPy'nin elektrokimyasal sentezi sırasında akım yoğunluğu oldukça önemli bir parametredir. Düşük akım yoğunluklarında PPy'nin sentezi sırasında film henüz daha çok ince iken, tek boyutlu zincir yapıları şeklinde gelişir. Akım yoğunluğunun artırılması halinde ise iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin iletkenliği yapısı ile doğrudan ilişkilidir ve iki boyutlu yapının iletkenliği daha

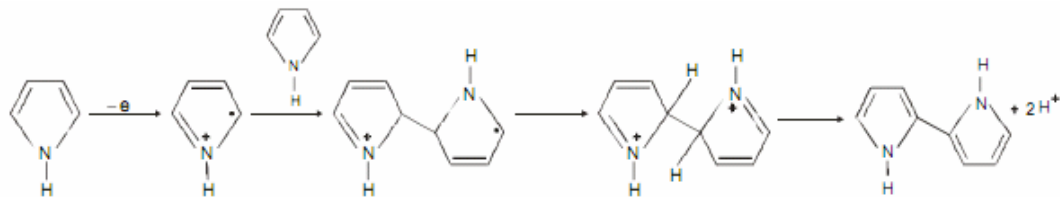
yüksektir. Aynı zamanda iletkenliği sıcaklık değişimlerinden pek etkilenmez, bu durum pratik uygulamalarda kullanılan polimerler için aranan bir özelliktir. Sonraları yapılan çalışmalar bu iki boyutlu adacıklar olarak adlandırılacak yapıların birbirlerine daha kısa zincir yapılar ile bağlı olduklarını göstermiştir (Wang ve ark., 2001).

1.2.3.2. Polipirolün Elektrokimyasal Yöntemle Sentezi

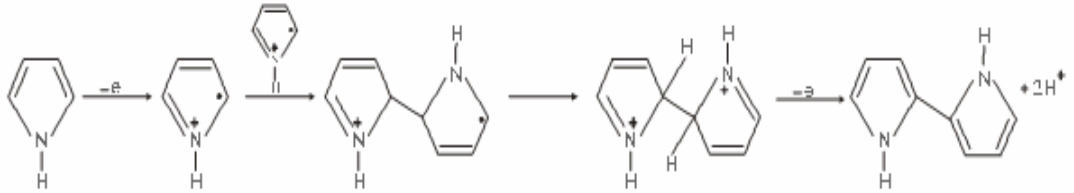
Polipirolün elektrokimyasal yolla sentezi ilk defa 1968 yılında Dall'Olio tarafından sülfirik asit ortamında yapılmıştır. Elde edilen filmlerin iletkenliği 8 S/cm olarak ölçülmüştür. 1979 yılında Diaz ve grubu tetraetil amonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren % 1'lik sulu asetonitrilde pirolün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

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

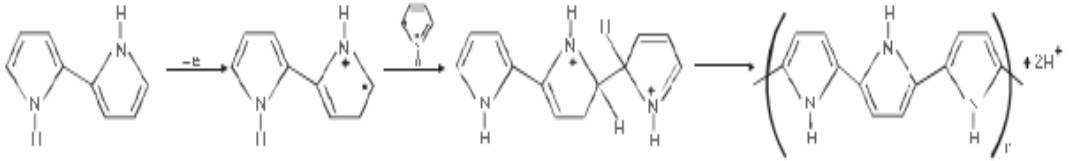
Eğer radikal monomer ile bağ yapacak ise, birinci basamakta monomerin karbon atomları arasındaki bir π bağı kopar ve monomerde bir fonksiyonlu grup ortaya çıkar. İkinci basamakta bu fonksiyonlu gruba sahip monomer ile elektrot yüzeyine tutunan pirol radikalinin fonksiyonlu grubu arasında bir bağ oluşur.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



Eğer elektrot yüzeyine yapışmış polimer, çözelti içerisindeki bir radikal ile polimerizasyon reaksiyonuna girerse, bu durumda, karbon atomları arasındaki π bağı kopmuş olan radikalın karbon atomu, elektrota yapışmış olan monomerin π bağı kopmuş karbon atomuyla bağ yaparak bağlanır. Son olarak birbirlerine bağlanan karbonlardaki hidrojen atomları koparak yüksüz dimeri meydana getirirler.

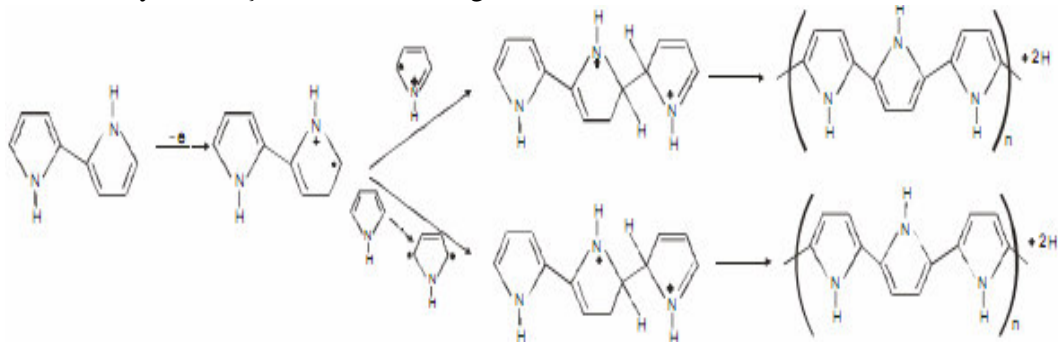


Açıklanan iki ayrı basamaktaki polimerizasyonların aynıysa tekrarlanarak çalışma elektrotunda birikme devam eder. Elde edilen polimerlerin yapısı aşağıdaki gibi olacaktır.



Yukarıda iki farklı şekilde gerçekleşen reaksiyonlarla, polimerleşme işlemi çözelti tarafında devam eder. Herhangi bir zincirin büyümesinde radikal-monomer reaksiyonu olabileceği gibi radikal-radikal reaksiyonu da olabilir. Görüldüğü gibi hem 1. yoldan hem de 2. yoldan gidildiğinde sonuçta dimer oluşmaktadır. Bu dimer trimer olurken de yine ya pirol radikali ya da pirol monomeri ile reaksiyona girerek oluşur. Bu şekilde iki ayrı yoldaki polimerizasyon reaksiyonu tekrarlanarak çalışma elektrotu üzerinde polimer oluşur.

Aşağıda Genies ve arkadaşlarının (1983) polipirol için önerdikleri elektrokimyasal oluşum mekanizması gösterilmektedir



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

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

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

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

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Grgur ve ark., (1998), yumuşak çelik üzerine elektrokimyasal sentez yoluyla polipirol film oluşturulmuş ve yumuşak çeliğin korozyon davranışları incelenmiştir. Polipirol film sulu okzalik asit çözeltisinden sabit yoğunlukta ($1,0 \text{ A/cm}^2$) akım uygulanarak elde edilmiş, bu yolla elde edilen filmlerin yüzeyde tutunması oldukça kuvvetli ve polimer tabakasının homojen olduğu belirtilmiştir. Yüzeyi polipirol ile kaplı yumuşak çeliklerin korozyon davranışları asidik sülfat çözeltilerinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği ile incelenmiş ve polipirolün çeliği koruduğu ve korozyon hızını 20 kat düşürdüğü saptanmıştır.

Mohammad, (1999), platin elektrotlar üzerine galvanostatik yöntemle polipirol ve politiyofen filmler oluşturulmuş ve bu filmlerin difüzyon davranışları incelenmiştir. Bu amaçla elektrot materyale sabit bir akım uygulanmış ve zamanla polimer filmin içerisindeki iyon konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak elektrodun potansiyelindeki değişim bir referansa karşı takip edilmiş, buradan da difüzyon hızları belirlenmiştir. Difüzyon katsayılarının iyon büyüklüğü ile ilgili olduğu ve 25°C 'de $\text{NaSbF}_6 < \text{N}(\text{Bu})_4\text{BF}_4 < \text{NaClO}_4 < \text{LiAsF}_6$ sırasına göre azaldığı saptanmıştır. Her iki polimer de dopinglenmeleri halinde, dopinglenmedikleri koşullara göre daha büyük difüzyon katsayısına sahiptir.

Ferreira ve ark., (1999), yumuşak çelik ve galvanize çelik gibi oksitlenebilen metallerin üzerine potansiyostatik yöntemle oldukça kuvvetli tutunan polipirol kaplamalar oluşturmuş ve bu kaplamaların kataforetik boyama tekniğinin kullanıldığı otomotiv endüstrisinde primer kaplama olarak kullanılabilirliğini test etmişlerdir. Yapılan tuz-sprey testleri sonucunda polipirol/kataforetik sisteminin oldukça iyi performans gösterdiği ve polipirolün fosfatlamanın yerini kolaylıkla alabileceği gösterilmiştir.

Wencheng Su ve ark., (1999), çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkileri bilinen trietil amin ve alil amin içeren sulu okzalat çözeltisinden galvanostatik yöntemle çelik üzerine polipirol filmler oluşturulmuştur. Bu sentezler farklı pH değerlerinde tekrarlanılarak, bu aminlerin polimerizasyon mekanizması üzerine etkileri incelenmiştir. Bu aminlerin pH üzerine etki ettikleri ve dolayısıyla çelik yüzeyinde pasif film oluşumu için geçen süreye (indüksiyon süresi) etki ettikleri ve elde edilen filmlerin düzgün ve

yüzeğe daha kuvvetli tutundukları saptanmıştır.

Suarez ve Compton, (1999), platin, camsı karbon ve altın elektrotlar üzerine PPy filmler oluşturulmuş ve yükseltgenme-indirgenme prosesleri sırasında bu elektrotların morfolojileri deney sırasında AFM (atomik force microscopy) ile incelenmiştir. Sentezin ilk aşamalarında oluşan ince filmin morfolojisinin ilerleyen zamanlarda kalın film tabakasının morfolojisinden farklı olduğu ve başlangıçta elektrot materyalinin doğasına bağlı olarak geliştiği belirlenmiştir. Perklorat iyonları içeren bir çözeltide (NaClO_4), perklorat ile dopinglenmiş PPy 0,20V/-0,80V aralığında yapılan katodik yönlü ilk taramada hacmi önce hızla artmış, ardından yavaşça azalmıştır. Ancak anodik ve katodik taramalara devam edildiğinde önemli bir hacim değişiminin gerçekleşmediği gözlenmiştir. Sulu ortamdaki p-toluen sulfonat çözeltisinde ise, ardından yapılan taramalarda, indirgenme sırasında hacmin arttığı yükseltgenme sırasında ise azaldığı belirlenmiştir.

Truong ve ark., (2000), elektriksel iletkenliğe sahip polipirol içeren akrilik boyanın % 1,64 oranında Mn içeren bir Mg alaşımının korozyonu üzerine koruyuculuk etkisi EIS, DC polarizasyon tekniği ve daldırma testleri ile incelenmiştir. PPy içeren boya kaplamalarda 1000 saatlik tuz testi sonucunda önemli bir korozyonun meydana gelmediği, sadece yüzeyde hafif bazı kabarıklıklar oluştuğu gözlenmiştir. Anodik yönde yapılan potansiyodinamik taramalarda ölçülen korozyon potansiyelleri ile çukur oluşum potansiyeli arasındaki farkın PPy katkısı ile 53 mV'dan 223 mV'a yükseldiği belirlenmiştir. Katodik yönde yapılan potansiyodinamik taramalarda, PPy katkılı kaplamalarda daha yüksek akım yoğunlukları gözlenmiş ve bu yükseliş PPy partikülleri üzerinde aşırı gerilimin daha düşük olması ile açıklanmıştır. Yine bu kaplamalarda kullanılan PPy bir dizi aromatik ve alifatik bileşik ile dopinglenmiş ve 5-sulfosalisilik ile dopinglendiğinde en önemli koruma gerçekleştiği gözlenmiştir.

Camalet ve ark., (2000), anilini nötral ortamda platin yüzeyinde elektrokimyasal olarak elde etmişlerdir. Nötral ortamda elde edilen polianilin filmlerin asidik ortamda elde edilen filmlerle benzer özelliklere sahip olduğu kanısına varmışlardır. PANI filmleri dönüşümlü voltametri veya galvanostatik yöntemlerle elde etmişlerdir. Filmlerin moleküler yapısının dönüşüm potansiyeline bağlı olduğunu ve 0,80 voltta filmlerin bir yapıya sahip olmadığını, 1,00 voltta ise kısa PANI zincir polimerizasyonunu MALDI-MS tekniği ile tespit etmişlerdir. Galvanostatik metotla ise,

filmlerin moleküler yapısının, uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğunu ve bu durumun asidik ve nötral ortamların her ikisi içinde aynı olduğunu deney sonuçlarında görmüşlerdir. Ayrıca asidik ve nötral ortamlar yumuşak çelik için de yapılmış ve nötral ortamda metalin elektroliz esnasında asidik ortama göre daha az çözüldüğü ve her iki filmin antikorozyf özelliklerinin benzer olduğunu görmüşlerdir.

Mirmohseni ve Oladeragoze, (2000), polianilin, demir yüzeyine 1-metil-2 prilidon çözeltisi ile kimyasal olarak elde edilmiştir. Polianilin kaplanmış demir örnekleri değişik ortamlarda korozyon potansiyeli ve korozyon akımını içeren bir dizi elektrokimyasal ölçümler almışlardır. Polianilinin korozyon dayanımı polivinil klorür (PVC) ile karşılaştırılmış ve polianilinin emeraldin baz formunun en iyi koruma özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Albuquerque ve ark., (2000), polianilin ve türevlerinin, iletkenlik ve diğer özelliklerinin yükseltgenme haline bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Yükseltgenme halini tanımlamak için pernigranilin (PB) polianilin formunun emeraldin (EB) formuna, EB formundan leucoemeraldin (LEB) formları arasındaki dönüşümleri UV/Vis ile tayin etmişlerdir.

Iroh ve Wencheng, (2000), okzalik asit ve pirol içeren sulu ortamdan galvanostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerine polipirol ve poli (N-metil pirol) filmler oluşturulmuş ve bu filmlerle kaplı çeliklerin korozyona karşı dayanımları test edilmiştir. Bu amaçla NaCl korozyf ortam olarak kullanılmış, EIS ve DC polarizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre polipirol korozyon potansiyellerini önemli oranda yükseltirken, korozyon akımını ve korozyon hızını düşürmüştür. Polarizasyon eğrileri, polipirolün çeliğin anodik çözünmesini azalttığını göstermiştir. EIS ölçümleri sonucunda polipirol-pasif film kompozitinin çeliğin korozyf ortamla temasını önlediğini ve yük transfer mekanizmasına etki ettiğini, böylelikle korozyonun yavaşladığını göstermişlerdir. Poli (N-metil pirol) kaplamanın daha düşük bir korozyon direnci sağlayabildiği yine bu ölçümlerden elde edilen sonuçlardan birisidir.

Wencheng ve Iroh, (2000) okzalik asit çözeltisinden galvanostatik yöntem ile çelik substratlar üzerine polipirol filmler oluşturulmuş ve bu işlem ortam pH'sı NaHCO_3 ile 1-10 arasında farklı değerlere ayarlanarak farklı sürelerde akım uygulanmış, her bir uygulama için yüzey SEM, RAIR ve XRD teknikleri ile incelenerek mekanizma

aydınlatılmaya çalışılmıştır. Akım uygulanmaya başlandığı anda yüzeyde $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ filmin oluşmaya başladığı ve yüzeyin pasifleştiği saptanmıştır. Polipirol oluşum potansiyeline ulaşıldığında demir okzalit tabakasının yükseltgenerek bozunması ile açılan yüzeyde aynı anda polipirol filminin oluştuğu, zamanla yüzeyin tamamen pirol ile kaplandığı belirlenmiştir.

Herrasti ve Ocon (2001), paslanmaz çelik yüzeyinde polipirol ve polipirol/karboksimetilsellüloz (PPy/CMC) kaplamanın yapay deniz suyu içerisinde, çeliğin korozyon davranışları üzerine etkilerini incelemiştir. Bu amaçla potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri elde edilmiştir. Sonuçlara göre bu kaplama polipirole göre daha iyi koruma sağlamakta olduğu ve potansiyostatik olarak sentezlenen kaplama galvanostatik olarak sentezlenen filmlere göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.

Hammanche ve ark., (2001), galvanostatik olarak demir yüzeyinde PPy film oluşturulmuş ve bu film üzerine elektrokimyasal olarak Au partikülleri çöktürülmüş ve böylelikle hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi, SEM, EDX (energy dispersive X-ray analysis) ve dönüşümlü voltametri teknikler kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bu elektrodun, çıplak altın elektroda göre daha yüksek bir elektrokatalitik etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Iwao ve ark., (2001), pirolün sodyum p-toluen sulfonat çözeltisinden polipirolün elektrokimyasal sentezi sırasında bir magnetik alan uygulanmış ve elde edilen filmin magnetik alan uygulanmadan elde edilen filmde daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu ve yalnızca katyon dopingleme ile indirgenmediği belirlenmiştir. Magnetik alan uygulanmadan elde edilen film ise, hem katyon hem de anyon ile dopinglenerek indirgenirler. Elektrolitik ortamda tetra etil amonyum ve piridinyum gibi katyonların bolca bulunması halinde, magnetik alanda oluşturulan filmin redoks işleminin olumsuz etkilendiği belirlenmiştir.

Ramakrishnan ve Iroh, (2001), anilin veya pirol içeren sulu okzalik asit çözeltisinden potansiyostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerine polianilin ve polipirol kompozitler oluşturulmuştur. SEM (scanning electron microscopy), RAIR (Reflection Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction) ve FTIR kullanılarak yapılan yüzey incelemeleri, yüzeyde kompozit oluşumundan önce $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ meydana geldiği, film oluşum potansiyellerine gelindiğinde bu tabakanın bozunmaya

başladığı ve aynı anda polimerleşme reaksiyonunun başladığını göstermişlerdir. Akım-zaman değişimlerinin kantitatif incelenmesinden yüzeyde film gelişiminin üç boyutlu olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

Nguyen ve ark., (2001), 0,05 M pirol içeren potasyum tetraokzalat çözeltisinden 1,0 mA/cm² sabit akım yoğunluğu uygulayarak yumuşak çelik üzerine polipirol filmi sentezleyerek bu kaplamanın çeliğin korozyon davranışı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu yöntemle yüzeye oldukça iyi tutunan ve homojen kaplamalar elde etmişlerdir. Farklı kalınlıklarda hazırlanan bu kaplamaların yapay deniz suyunda çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Kaplamanın sağladığı korumanın süresinin kalınlıkla ilişkisi incelendiğinde, arada üstel bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Kaplamanın çeliğe anodik bir koruma sağladığı belirlenmiştir.

Bazzaoui ve ark., (2002a), çinko elektrot yüzeyine 0,10 M pirol içeren asetonitril, nitrobenzen ve propilen karbonat çözeltileri kullanılarak galvanostatik yöntemle polipirol filmi sentezlenmiştir. SEM, XPS, FTIR ve Raman spektroskopik teknikler kullanılarak kaplamalar incelenmiş ve düşük akım yoğunlukları kullanılarak uygulanan galvanostatik tekniğin oldukça iyi filmlerin sentezlenmesine olanak sağladığı saptanmıştır. Sentezlenen filmlerin platin üzerine sentezlenen filmler ile aynı morfolojik özelliklere ve yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.

Martins ve ark. (2002), yumuşak çelik ve demir elektrot yüzeylerine polipirol kaplamalar maleik asit çözeltisinden sentezlenmiş ve elde edilen filmler SEM, XPS, FTIR ve dönüşümlü voltametri teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Galvanostatik olarak sentezlenen kaplamaların karnıbahar yapısına sahip ve potansiyostatik olarak sentezlenen kaplamalardan daha kalın oldukları saptanmıştır. Sentezlenen polipirol kaplamaların yüzeyde tutunmaları ise standart sello-tape test tekniğine göre % 100 olarak belirlenmişlerdir.

Kilmartin ve ark., (2002), polianilin ve poli(o-metoksianilin) kaplamaları 0,10 M monomer içeren 0,50 M H₂SO₄ çözeltisinden dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 304 ve 316 paslanmaz çelik yüzeylerine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların çeliğe sağladığı korozyon dayanımı ise HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde AC empedans tekniği kullanılarak incelenmiş ve her iki kaplamanın da kalınlıklarına bağlı olarak 3-4 güne varan koruma sağlayabildikleri belirlenmiştir. Her iki kaplama da HCl içerisinde çukur korozyonu oluşumunu önemli ölçüde azaltmışlardır.

Bazzaoui ve ark., (2002b), dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak 0,10 M pirol içeren sodyum tartarat çözeltisinden ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$) oldukça düzgün ve yüzeyde iyi tutunan polipirol kaplamaları elde etmişlerdir. Galvanostatik ve potansiyostatik teknikler kullanılarak yine aynı ortamda polipirol kaplama sentezlenmiş, her durumda tartarat iyonlarının Fe(II) ile oluşturduğu komplekslerin yüzeyi pasifleştirdiğini ve demirin çözünmesini engellediği belirlenmiştir. Sentezlenen polipirol kaplama SEM, Raman, IR ve XPS teknikleri ile incelenmiş ve sentezlenen filmin sıkı ve düzgün olduğu, polipirolün karakteristik karnıbahar yapısında olduğu belirlenmiştir.

Fenelon ve Breslin, (2002), bakır elektrot yüzeyine polipirol filmi nötral sodyum okzalat çözeltisinden dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiş ve elde edilen kaplamanın bakırın korozyonu üzerine etkileri 0,10 M NaCl çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Bakırın da yumuşak çeliğe benzer bir oksidasyon-pasivasyon davranışı sergilediği ve sentezlenen kaplamanın 8 günden fazla süre ile yüzeyde dayandığı ve bakıra önemli bir koruma sağladığı belirlenmiştir.

Nguyen ve ark, (2002), polistiren sulfonat ile dopinglenmiş polipirol kaplamanın yumuşak çeliğin, yapay deniz suyu (% 3 NaCl) içerisindeki korozyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla SEM ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanmışlar ve kaplamanın çeliğe anodik bir koruma sağladığını göstermişlerdir. Polistiren sulfonat düşük hareketliliğe ve büyük yarıçapa sahip olduğundan, polipirol filminin gözenekliliğini azaltarak performansını oldukça iyileştirmiştir.

Denise ve ark., (2002), yumuşak çelik üzerine oluşturulan polipirol kaplamaya TiO_2 pigmentlerin katılmasıyla elde edilen kompozit kaplamanın korozyona karşı dayanımını incelemişlerdir. Filmin morfolojisini SEM ile ve pigmentlerin dağılımını ise XPS tekniği ile incelemişler ve TiO_2 katkısının polipirol filmin performansını önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir.

Krajic ve ark. (2003), % 13 ve % 4,4 Cr içeren çelik elektrotlar üzerine elektrokimyasal yolla polianilin kaplama oluşturmuşlardır. Sentez prosesinde destek elektrolit olarak fosforik asit ve sülfürik asit çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen polianilin kaplamanın koruyucu özellikleri AC empedans tekniği kullanılarak 0,10 M HCl çözeltisinde incelenmiştir. Fosfat çözeltisinde elde edilen PANI filmin koruyuculuğunun daha iyi olduğu gösterilmiştir. PANI filmin yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin metale anodik bir koruma sağladığı gösterilmiştir.

Smitha ve Iroh (2003), polipirol filmi Al yüzeyine elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir. Destek elektrolit çözeltisi olarak okzalik asit kullanılmış ve sentez için dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılmıştır. IR spektroskopisi sonuçları elde edilen polipirol filmin dopinglenmiş formda olduğunu göstermiştir. SEM ile elde edilen sonuçlar, polipirol filmin mikroküresel morfolojiye sahip olduğunu göstermişlerdir.

Saidman, (2003) karbon elektrot üzerine potansiyostatik yöntemle oluşturulan polipirol filmlerin elektrokimyasal davranışları üzerine pH ve çeşitli anyonların (SO_4^{-2} , NO_3^- , $C_2O_4^{-2}$, Cl^- , DS^- (dodesilsulfat) etkilerini incelemiştir. Alkali koşullarda sentezlenen polipirol filmlerin asidik koşullarda redoks özelliklerini yitirmeden kolaylıkla indirgenip yükseltgenebileceğini, bu sırada filmin mekanik özelliklerinin de ortamda bulunan anyon büyüklüğüne bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir.

Blackwood ve Tan, (2003) polianilin üzerine polipirol ve polipirol üzerine polianilin sentezleyerek çeşitli kaplamalar hazırlayarak bu kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemiştir. Bu amaçla potansiyodinamik ölçümler ve AC empedans teknikleri kullanılarak yapay deniz suyunda yapılan testlerde elektrokimyasal yolla sentezlenen polipirol üzerine yine elektrokimyasal olarak polianilin sentezleyerek oluşturulan kaplamanın geçirgenliğinin oldukça düşük olduğunu ve korozyona karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını belirlemişlerdir.

Martins ve ark. (2004), çeşitli karboksilat tuzu çözeltilerinden, potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik teknikleri kullanarak polipirol filmi, yüzeyi çinko kaplı yumuşak çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Sitrata, okzalata, tartarata ve suksinat tuzlarından yalnızca tartarata iyonları içeren ortamda kararlı bir polipirol filmi elde edilebilmişlerdir. Elde edilen polipirol filmleri, SEM, XPS ve Raman spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmişlerdir.

Tüken ve ark., (2004a) yumuşak çeliğin yüzeyinde ince bir polipirol filmi okzalik asit çözeltisinden dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Bu filmin üzerine daha kalın bir polindol filmi asetonitril çözeltisinden sentezleyerek polipirol/polindol kaplamayı elde etmişlerdir. Bu kaplama sisteminin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemek amacıyla AC Empedans tekniği, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli (E_{kor})-zaman diyagramlarından yararlanılmışlardır. % 3,5 NaCl çözeltisi korozif ortam olarak seçilmiştir. Polipirol/poliindol kaplamanın yaklaşık 190 saat süreyle etkin bir bariyer özelliği

sergiledikleri ve çeliğe önemli bir koruma sağladıkları gösterilmiştir.

Tüken ve ark., (2004b) yüzeyi 1 µm nikel kaplı yumuşak çelik (MS/Ni) yüzeyinde PPy ve PANi sentezini okzalik asit çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. Kaplamasız yumuşak çelik (MS), nikel kaplı yumuşak çelik (MS/Ni), PPy ve PANi kaplı MS/Ni elektrotların korozyon davranışlarını AC Empedans ve anodik polarizasyon tekniklerini kullanarak % 3,5 NaCl çözeltisinde incelemişlerdir. Nikel kaplama tek başına çeliği korumak için yetersiz kalırken, polipirol ve polianilin filmlerin koruyuculuğu önemli ölçüde arttırdıklarını göstermişlerdir. Polimer filmler hem yüzeyde bir bariyer etkisi sergilemişler hem de bir anodik inhibitör etkisi göstererek nikel kaplamanın koruyuculuğunu arttırmışlardır.

Tüken ve ark., (2004c) okzalik asit çözeltisinde sentezlenen PANi ve PPy filmlerin üzerine, PANi filmin sentezini LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. Bu yolla elde edilen PANi/PANi ve PPy/PANi kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkinliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla AC empedans tekniği ve anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanmışlardır. PPy/PANI kaplama sisteminin % 3,5 NaCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını göstermişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2004) monomer içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak paslanmaz çelik (316L) elektrot yüzeyinde polianilini (PANI) elektrokimyasal olarak sentezlemeyi başarmışlardır. Sentez için iki farklı potansiyel aralığı uygulayarak farklı kalınlıklarda homojen ve oldukça yapışkan filmler elde etmişlerdir. Bu kaplamaların korozyon performanslarını AC empedans spektroskopisiyle incelemişlerdir. Polianilin filmin 0,10 M HCl çözeltisinde uzun zaman oldukça iyi bir koruma sağladığını tespit etmişlerdir. Polimer filmin korozif ortamlara karşı anlamlı bir bariyer özelliği sergilediğini bildirmişlerdir. 0,25 V – 1,00 V potansiyel aralığının -0,20 V – 1,65 V potansiyel aralığına kıyasla daha uygun olduğunu ifade etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2005) polianilinin (PANI) elektrokimyasal sentezini Ni kaplı (1µm) yumuşak çelik (MS/Ni) ve kaplamasız yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. Sentez işlemini, 0,10 M anilin içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle gerçekleştirmişlerdir. AC empedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak % 3,5'lik NaCl içinde PANI kaplı ve

kaplamasız elektrotlar için korozyon performanslarını belirlemişlerdir. Ni kaplamanın, yumuşak çeliğin korozyon performansını belirgin bir şekilde düşürdüğünü ve etkili bir bariyer özelliği sergilediğini, ancak nikel kaplamanın geniş periyotlarda gözenek miktarlarının arttığını belirtmişlerdir. Ni kaplı MS elektrot üzerinde sentezlenen PANI kaplamanın katalizlemesi sonucu pasifleşen Ni kaplamanın zamanla gözenek yapısının azaldığını bulmuşlardır. Aynı zamanda PANI kaplanan yumuşak çeliğin de (MS/PANI) korozif ürünlere karşı koruyucu özellik gösterdiği ama bu özelliğin uzayan zaman aralığında kısıtlı olduğunu belirtmişlerdir. Yüzeyine PANI sentezlenen nikel kaplı yumuşak çelik elektrotun (MS/Ni/PANI) oldukça uzun sürelerde korozyon direncinin yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Özyılmaz ve ark., (2006a) 0,10 M anilin içeren 0,30 M okzalik asit çözeltisi içinde iki farklı tarama hızı (10 ve 50 mVs⁻¹) uygulayarak paslanmaz çelik yüzeyine polianilin (PANI) kaplamalar sentezlemişlerdir. Her iki tarama hızında da son derece yapışkan ve homojen polimer filmler sentezlemişlerdir. Polianilin kaplamaların korozyon performanslarını elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile 0,10 M HCl çözeltisi içinde incelemişlerdir. Ayrıca, açık devre potansiyeli–zaman ($E_{ocp} - t$) diyagramlarını da kullanmışlardır. Düşük tarama hızıyla kaplanan polimer filmin yüksek tarama hızında elde edilen polimer filminden daha iyi bir bariyer özellik sergilediğini gözlemlemişlerdir. Düşük tarama hızında paslanmaz çelik elektrot yüzeyine kaplanan PANI filmin korozif ortamda uzun periyotta önemli bir koruma özelliği sergilediğini bildirmişlerdir. Ayrıca düşük tarama hızında kaplanan polimer filmin katalitik özelliği ile demir ve krom oksit tabakaların oluşumunun korozyon hızını düşürdüğünü bildirmişlerdir.

Özyılmaz ve ark., (2006b) dönüşümlü voltametri tekniğiyle, okzalik asit kullanarak paslanmaz çelik (SS) yüzeyinde polianilin (PANI) sentezlemişlerdir. PANI kaplanan elektrotların (SS/PANI) korozyon performanslarını, 0,05 M sülfürik asit ve 0,10 M hidroklorik asit çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak belirlemişlerdir. Sonuçlar sülfürik asit çözeltisine daldırılan PANI kaplı elektrodun, 0,10 M hidroklorik asit içerisindekinden daha iyi bir performansa sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. PANI kaplamanın H₂SO₄ çözeltisi içerisinde daha kararlı ve koruma özelliğine sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Zor ve Yakar (2005), dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alüminyum

yüzeyine oksalik asit içerisinde polipirol filmler sentezlenmiştir. Polipirol ile kaplanmış ve kaplanmamış alüminyumun farklı anyon içeren (NO_2^- , SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , CrO_4^{-2} , DBS^- , CO_3^{-2}) ve içermeyen hidroklorik asit çözeltilerindeki korozyon davranışlarını potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerini elde ederek, bu eğrilerden elektrokimyasal parametreler, korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), polarizasyon direnci (R_p) ve korozyon potansiyelini (E_{kor}) belirlemişlerdir. Alüminyumun korozyonu üzerine polipirol kaplamanın etkinliğini hesaplayarak, oxalate-PPy ile kaplanmış alüminyumun 0,10 M HCl çözeltisindeki alüminyumun korozyonunu % 82 azaltırken, 0,10 M HCl + 0,10 M Na_2SO_3 çözeltisindeki korozyonu ise % 93,8 oranında azalttığını gözlemlemişlerdir.

Başman (2006), bu çalışmada, polimerleştirme işlemi çalışma ve karşıt elektrot olarak 1 cm^2 yüzey alanına sahip platin, Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak oda sıcaklığında 0,9 V potansiyelde üç elektrot tekniği ile tek hücrede gerçekleştirmiştir. Deneyle farklı konsantrasyonlarda sulu p- toluensülfonik asit (p-TSA) çözeltilerinde tekrarlamıştır. PPy(PTSA)'nın yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Fourier Dönüşümlü Infrared (FTIR) analizi, Isıl kararlılık ve kütle kaybı basamaklarının belirlenebilmesi için Termik Analizi (TA) yapılmış, TA sonuçlarından PPy(PTSA)'nın üç kütle kaybı basamağının olduğunu gözlemlemiş ve elektrolit konsantrasyonunun PPy(PTSA)'nın ısıl kararlılığına önemli bir etkisinin olmadığını da belirtmiştir. Yapılan iletkenlik ölçümlerinden, filmlerin iletkenlikleri sıcaklıkla arttığından filmlerin yarı iletken malzeme özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir.

Kıyak ve ark (2008), bu çalışmada yumuşak çelik yüzeyine elektrokimyasal uygulamalar ile yüksek kalitede iletken polipirol (PPy) primer kaplamalar elde etmişler ve kaplanan elektrotlara çeşitli epoksi ve su bazlı boyalar uygulamışlardır. Daha sonra kaplanmış yüzeylerin aşınmaya karşı gösterdikleri direnç ve koruma özelliklerini elektrokimyasal yöntemler ile test etmişlerdir. Epoksi boyaların altındaki PPy kaplamaların, boya altı korozyonuna karşı fosfatlama işleminden ve bu çalışmadaki diğer kaplamalardan daha yeterli bir kaplama şekli olduğunu belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez İçin: Pirool (Merck), N-metilpirol (Aldrich), sülfamik asit (Fluka)

Korozyon Testleri İçin: Sodyum klorür (J.T.Baker)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi (EIS): Dönüşümlü voltametri tekniği ile polpirol, poli(N-metil)pirol ve kopolimerlerinin sentezi, anodik polarizasyon eğrileri ve AC empedans ölçümleri CHI 660b Electrochemical Workstation cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Parlatma Cihazı: Elektrotların yüzeylerini parlatmak için kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar

Çalışma Elektrotları: Paslanmaz çelik (316) elektrotları kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan elektrotların bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma elektrodu olarak kullanılan paslanmaz çelik elektrotların bileşimi (% w/w)

Eektrot	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
316	0.03	0.75	1.25-2	0.04	0.03	16-18	10-11	2-2.5

Karşı Elektrot: 1 cm² yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans elektrot: Potansiyel kontrolü amacıyla Ag/AgCl (3M KCl) elektrotu referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Silindirik paslanmaz çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polyester bloğu ile kaplanarak yüzey alanı $0,30 \text{ cm}^2$ olan elektrotlar elde edilmiştir. Sentezden hemen önce çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda değişik tanecik boyutlu (600-1200) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar saf su ile temizlenerek kurutulmuş ve kullanılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Sentez

Polipirol, poli(N-metil)pirol ve bunların kopolimer filmlerinin sentezi paslanmaz çelik elektrot yüzeyine oda koşullarında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem tek hücreli üç elektrot sistemidir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı 1 cm^2), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) elektrot kullanılmıştır. Bu amaçla pirol, N-metilpirol ve bunların karışımlarını içeren sülfamik asit çözeltileri kullanılmıştır. Polipirol, poli(N-metil)pirol ve bunların kopolimerleri ile kaplanan paslanmaz çelik elektrotlar 48 saat süre ile oda sıcaklığında kurutulduktan sonra % 3,5'lik NaCl çözeltilerine daldırılarak korozyon dayanımları belirlenmiştir.

3.2.3. Korozyon Testleri

AC Empedans Ölçümleri: Polipirol kaplı olan paslanmaz çelik elektrotların, korozif ortama daldırıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (2, 24, 168 ve 216 saat) sonrasında AC empedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist diyagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler, kaplanan her bir elektrot için üçer kez tekrarlanmıştır. Ölçümler 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak açık devre potansiyelinde (denge potansiyeli) gerçekleştirilmiştir.

Anodik Polarizasyon Eğrileri: Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren bütün elektrotlar için 216 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ölçülen denge potansiyelinden (E_{kor}) başlanarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızı ile elde edilmiştir.

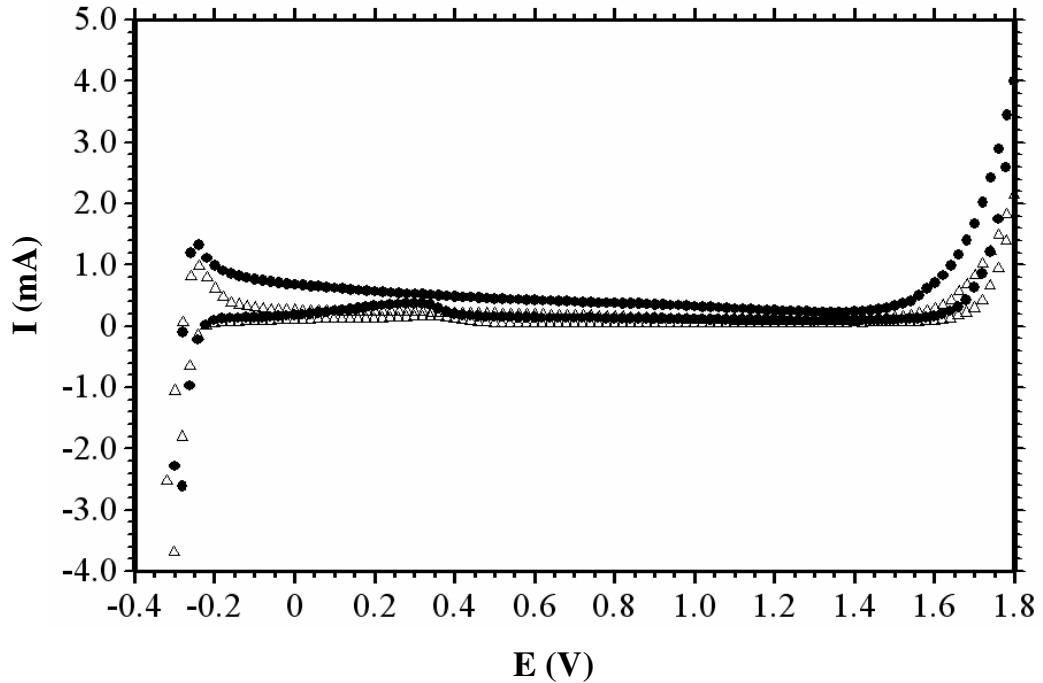
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Tekniği ile Elektrokimyasal Sentez

4.1.1. Platin Elektrot

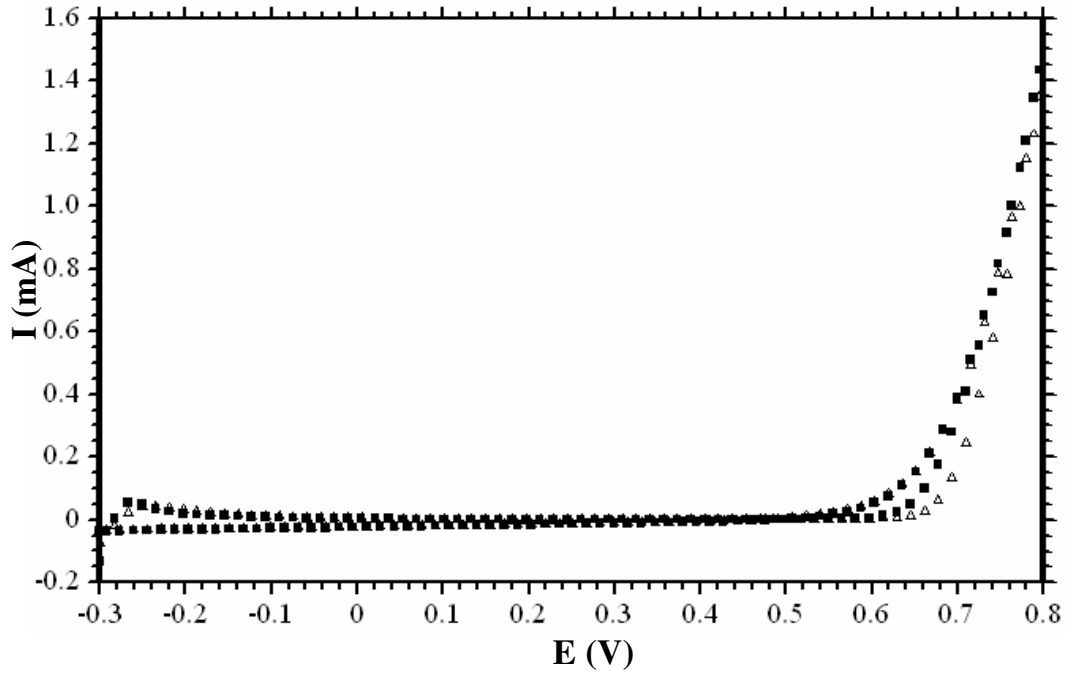
4.1.1.1. Platin Elektrot Yüzeyinde Polipirol Kaplamamın Sentezi

Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit çözeltisi içerisinde iki farklı tarama hızında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.1’de verilmektedir. Monomersiz ortamda, -0,40 ve 1,80 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerine bakıldığında, yaklaşık -0,25 V dolaylarında platin yüzeyindeki oksitlerin bozunmasından kaynaklanan bir pik gözlenmiştir. Oldukça geniş bir potansiyel aralığında (0,00–1,40 V) geçen akımın sıfıra yakın bir değere sahip olduğu görülmektedir. Yaklaşık 1,60 V potansiyelden sonra hızlı akım artışı oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır.



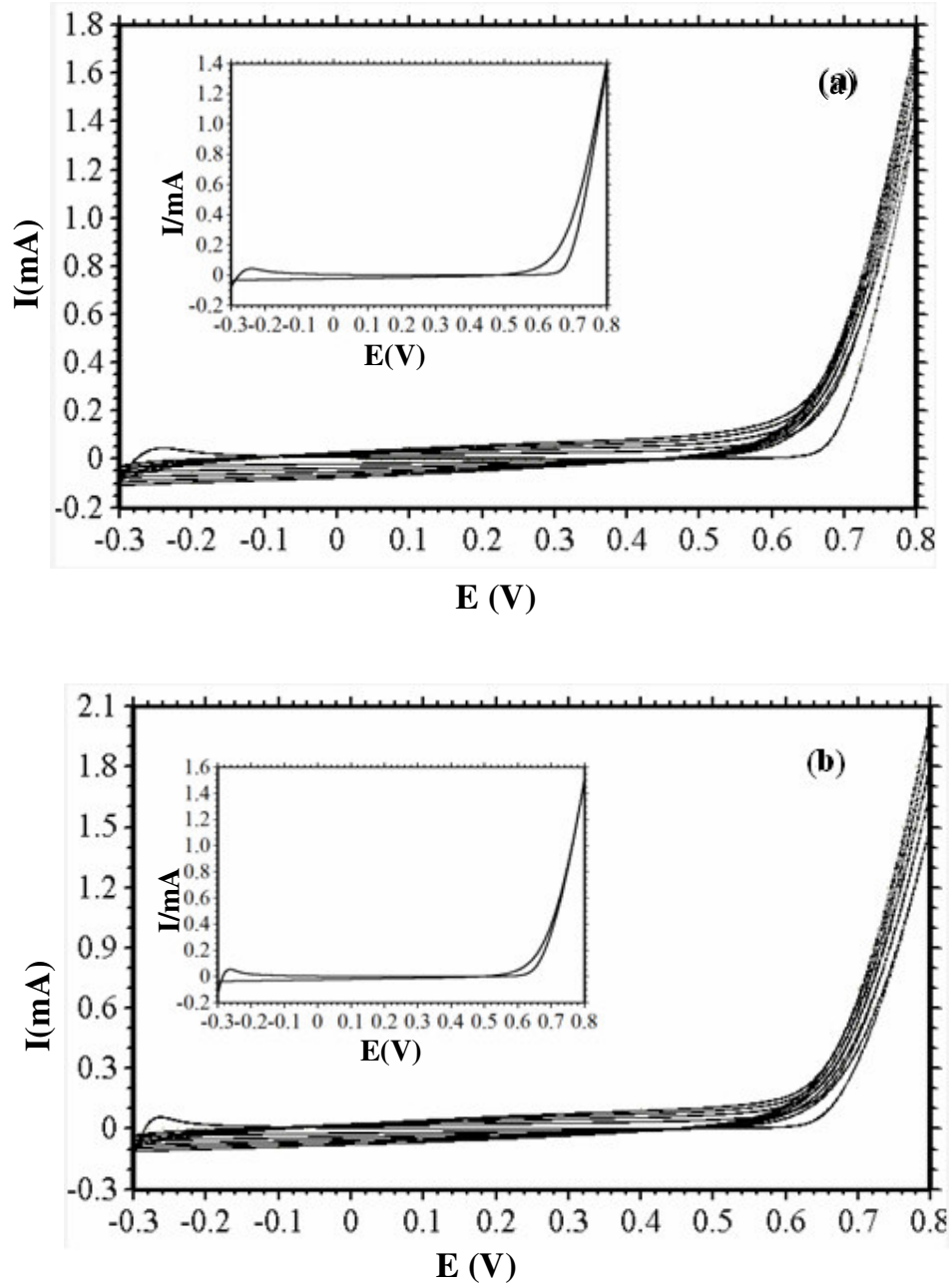
Şekil 4.1. Platin elektrotun sülfamik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s (●) ve 20 mV/s (Δ) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar

Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit çözeltisine 0,50 M pirol eklenmesi halinde, her iki tarama hızında da yapılan sentez işlemi sırasında 0,60 V dolaylarında akım artışı gözlenmiştir. Bu platin elektrot yüzeyinde pirolün yükseltgenmesini ifade etmekte olup, elektrot yüzeyinin siyah polipirol tabakası ile kaplandığı gözlenmiştir. Şekil 4.2'ye bakıldığında, 0,60 V potansiyel değerinden sonra elde edilen akım artışları karşılaştırıldığında, yüksek tarama hızıyla elde edilen değerler daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum yükseltgenme potansiyeline ulaşan pirolün, elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasında, düşük tarama hızına kıyasla yüksek tarama hızında daha hızlı tüketilmesine paralel olarak değerlerinin daha yüksek olması şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.2. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisinde 50 mV/s (Δ) ve 20 mV/s (\blacksquare) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar

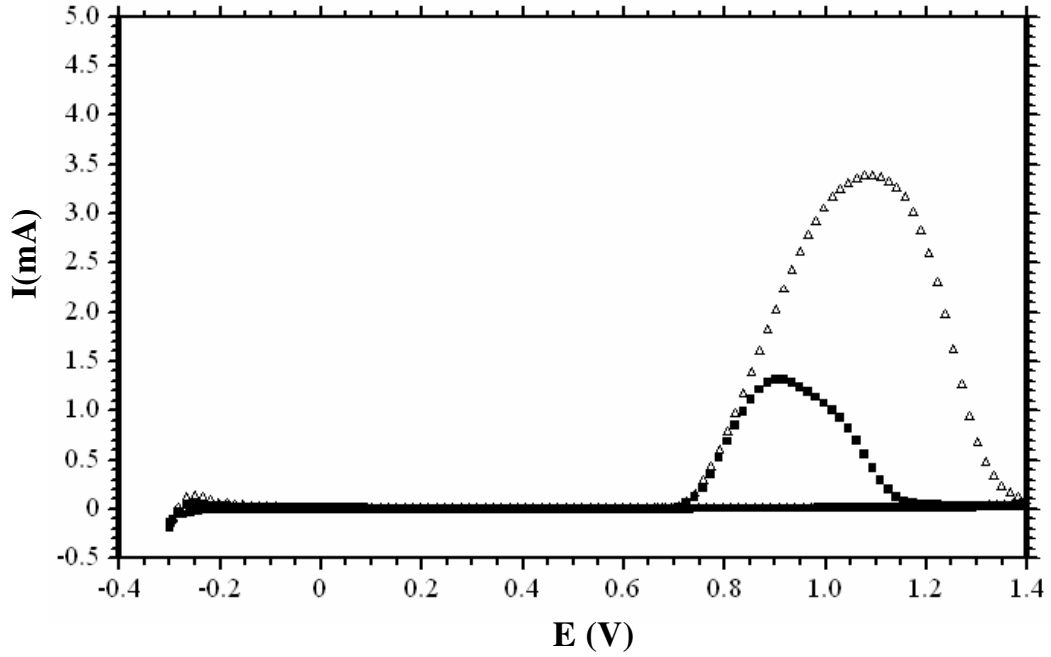
Platin elektrotların, Şekil 4.3.(a) ve 4.3.(b)'de monomerli ortamda elde edilen film gelişim grafiklerine bakıldığında, yüzeyde oluşan polipirol filmin yükseltgenmesi ve indirgenmesi olaylarına karşılık gelen ve tarama sayısı ile artan akım artışları gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen film gelişim grafikleri

4.1.1.2. Platin Elektrot Yüzeyinde Poli(N-metilpirol) Kaplamannın Sentezi

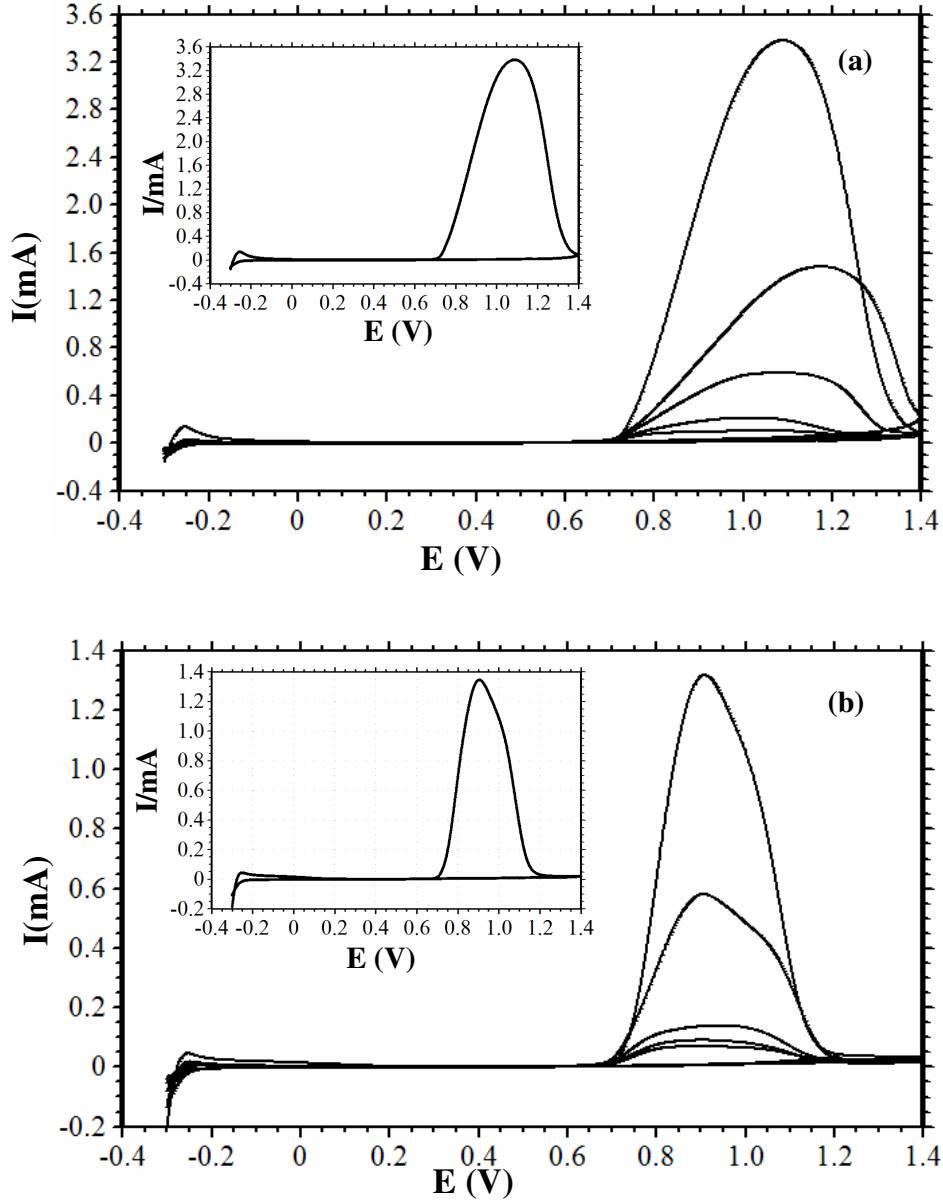
Platin elektrodun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metilpirol içeren çözeltilerden elde edilen iki farklı tarama hızındaki dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.4.'de verilmektedir. Platin elektrot yüzeyine poli(N-metilpirol) (PNMP) filmler, -0,30 –1,40 V potansiyel aralığında 50 mV/s için 26 segment ve 20 mV/s tarama hızı için 10 segment uygulanarak elde edilmiştir. Dönüşümlü voltamogram eğrilerinin birinci tarama esnasında yaklaşık -0,35 V dolaylarında gözlenen pik platin yüzeyindeki oksit tabakalarının uygulanan potansiyelin etkisi ile kısmen çözünüp oluşumundan kaynaklanmaktadır. Geniş bir potansiyel aralığında pasif kaldığı gözlenen elektrot yüzeyinde yüksek tarama hızı için 1,10 V, düşük tarama hızı için 0,90 V dolaylarında gözlenen pik N-metilpirolün oksidasyonuna karşılık gelmektedir.



Şekil 4.4. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s (Δ) ve 20 mV/s (\blacksquare) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.5'de görülen film gelişim eğrilerinden elde edilen monomer oksidasyon pikleri için geçen akım değerlerinin tarama hızına bağlı olarak yarı yarıya düştüğü

gözlenmiştir. Bu pikin şiddetinin her iki tarama hızı için de, tarama sayısının artması ile önemli derecede düştüğü gözlenmiştir. Bu akım düşüşü elektrot yüzeyine sentezlenen poli(N-metilpirol) (PNMP) tabakasının metal yüzeyine göre daha az iletken olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



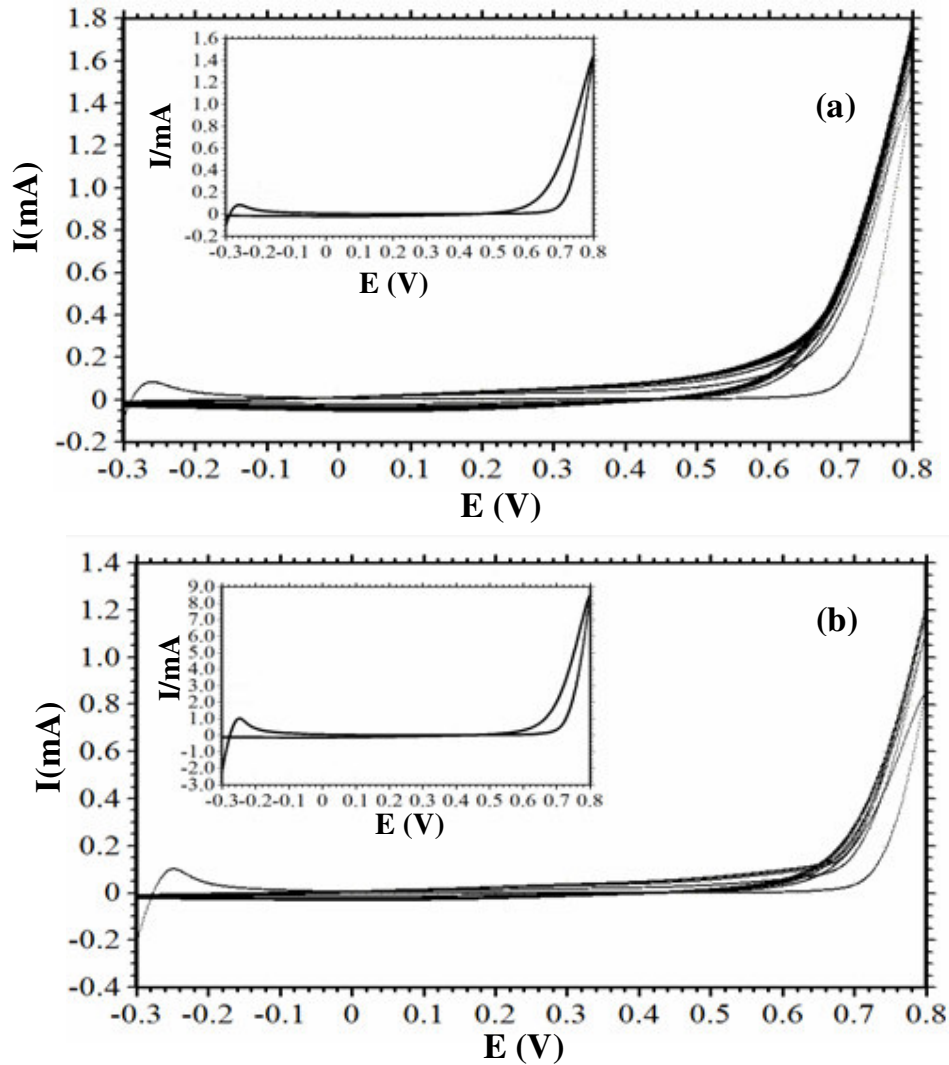
Şekil 4.5. Platin elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metilpirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen film gelişim grafikleri

4.1.1.3. Platin Elektrot Yüzeyinde Poli (Piról-co-N-metilpiról) Kaplamanın Sentezi

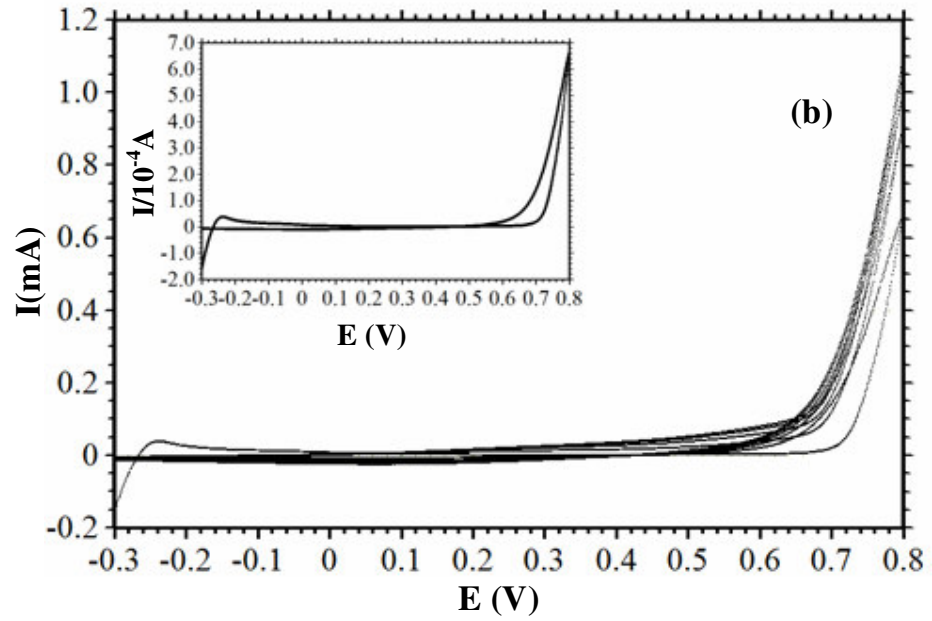
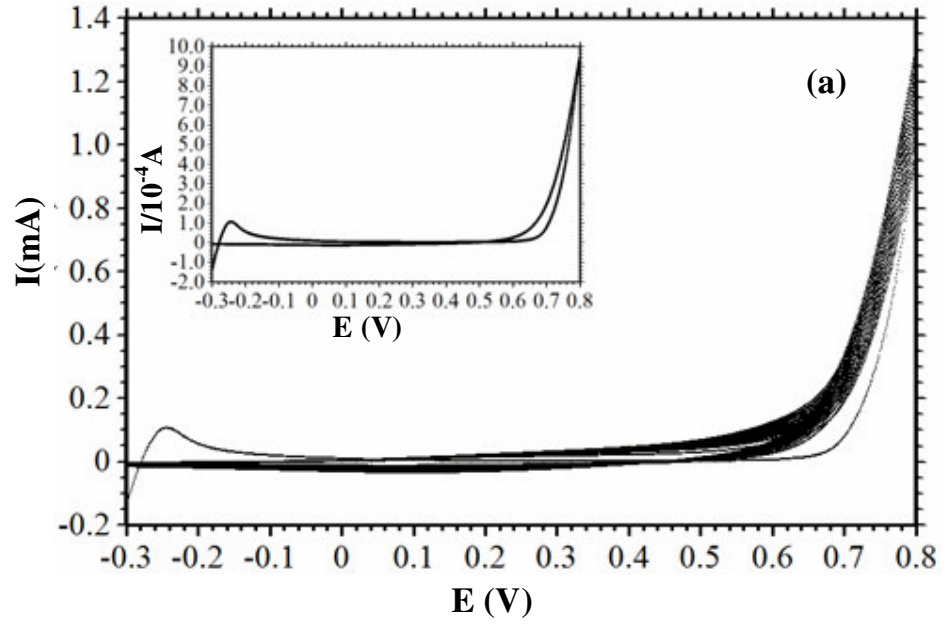
Poli (piról-co-N-metilpiról) kaplamanın platin yüzeyine sentezi, 0,50 M sülfamik asit çözeltisine 0,50 M piról ve 0,50 M N-metilpiról monomerlerinden farklı hacimlerde eklenerek elde edilen farklı derişimlerdeki çözeltilerden sentezlenmiştir. Kopolimer film sentezi, 0,50 M sülfamik asite eklenen 80 mL piról: 20 mL N-metilpiról (PY/NMP-1), 60 mL piról: 40 mL N-metilpiról (PY/NMP-2), 50 mL piról: 50 mL N-metilpiról (PY/NMP-3), 40 mL piról: 60 mL N-metilpiról (PY/NMP-4), 20 mL piról: 80 mL N-metilpiról (PY/NMP-5) oranlarında monomer karışımı içeren çözeltilerde 50 mV/s ve 20 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Kopolimer film sentezleri, -0,30 V – 0,80 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş olup, PY/NMP-5 ortamı için bu potansiyel aralığında film sentezlenemediği için, homojen bir kaplamanın elde edildiği -0,30 V/1,00 V potansiyel aralığı sentez ortamı olarak belirlenmiştir. Bu durum monomer oksidasyon potansiyeli yüksek olan çözelti içindeki N-metilpiról miktarının artmasına bağlı olarak değiştii düşünölmektedir. Şekil 4.6, 4.7., 4.8, 4.9, ve 4.10 incelendiğinde, her iki monomerin oksidasyonuna karşılık gelen akım artışı her ortam için (PY/NMP-5 ortamı hariç) yaklaşık 0,65 dolaylarında başlamakta olup geniş bir potansiyel aralığında devam etmektedir. PY/NMP-5 ortamında monomerlerin oksidasyon piki 50 mV/s ve 20 mV/s için sırasıyla 0,93 V ve 0,90 V olarak tespit edilmiştir. Diğer ortamlarda da aynı şekilde yüksek tarama hızına karşılık gelen monomer oksidasyon pik potansiyellerinin düşük tarama hızındakine göre daha büyük potansiyelerde başladığı gözlenmiştir. PY/NMP-1 ortamı hariç film gelişim eğrilerinden tarama sayısının artması ile akım değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu elektrot yüzeyinde sentezlenen iletken formda bulunan poli (piról-co-N-metilpiról) filmin tarama sayısına bağlı olarak film kalınlığının arttığını ifade etmektedir. İlk dört çözelti ile yapılan sentez sırasında elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, sadece piról içeren çözelti ile yapılan sentez işleminde elde edilen voltamogramla benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 4.10. incelendiğinde, PY/NMP-5 ortamında birinci dönüşümlü voltamogramdan sonra, akım değerlerinin tarama sayısına bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. PY/NMP-5 ortamında elde edilen eğri ile sadece N-metilpirólün bulunduğu ortamın davranışının benzer özellikler sergilediği gözlenmiştir.

Yapılan sentezler 50 mV/s ve 20 mV/s tarama hızları için sırasıyla 26 ve 10

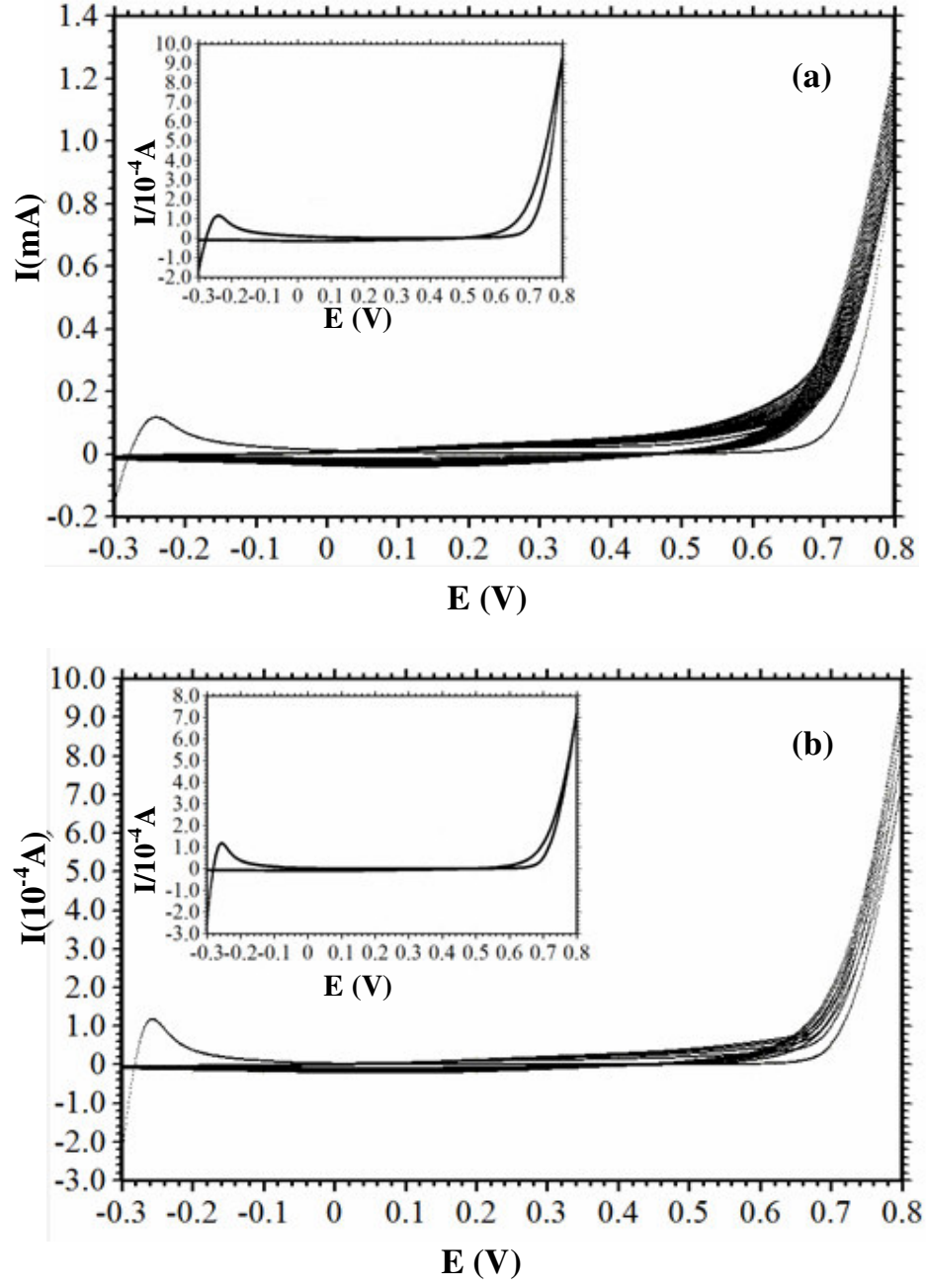
segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. PPy kaplama ise 10 segment uygulanarak elde edilmiş, daha yüksek segment sayılarında aşırı kalın bir polipirol polimer film oluşumu gözlenmiştir. Kopolimer film sentezi için ise, 50 mV/s tarama hızında 26 segment uygulanmış olup PPy kaplamanın aksine elektrot yüzeyinde homojen bir yapı elde edilmiştir. Bu durum kuşkusuz ortamda bulunan N-metilpirol monomerin varlığı ile ilgili olmalıdır. Elektrolit çözelti ortamında bulunan N-metilpirol, pirolün aktifliğini düşürmesinden dolayı metal/çözelti arayüzeyine difüzlenecek pirol miktarı daha az olacağından gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerin hızı ile film kalınlıklarındaki fark açıklanabilir.



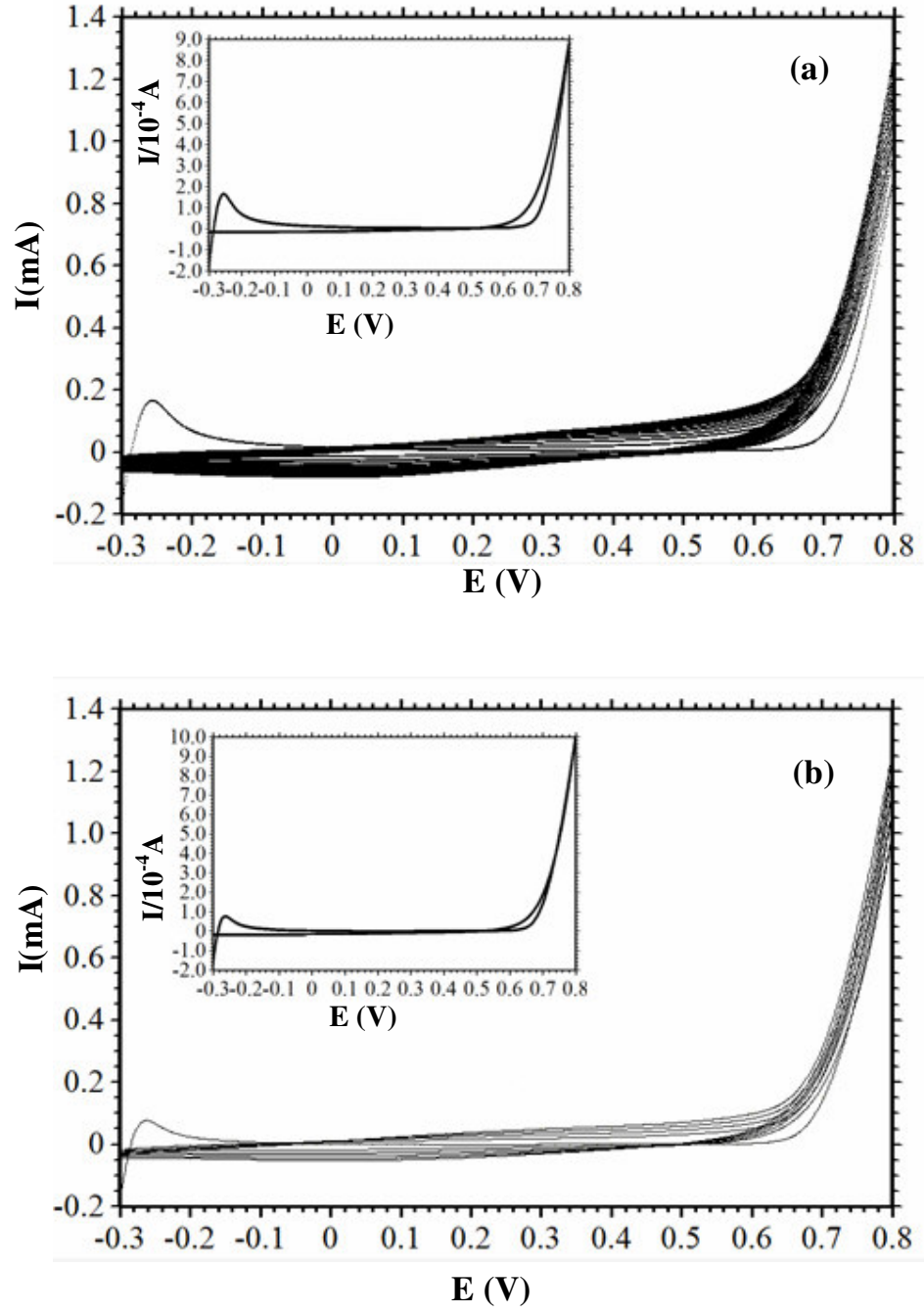
Şekil 4.6. Pt elektrotun PY/NMP-1 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri



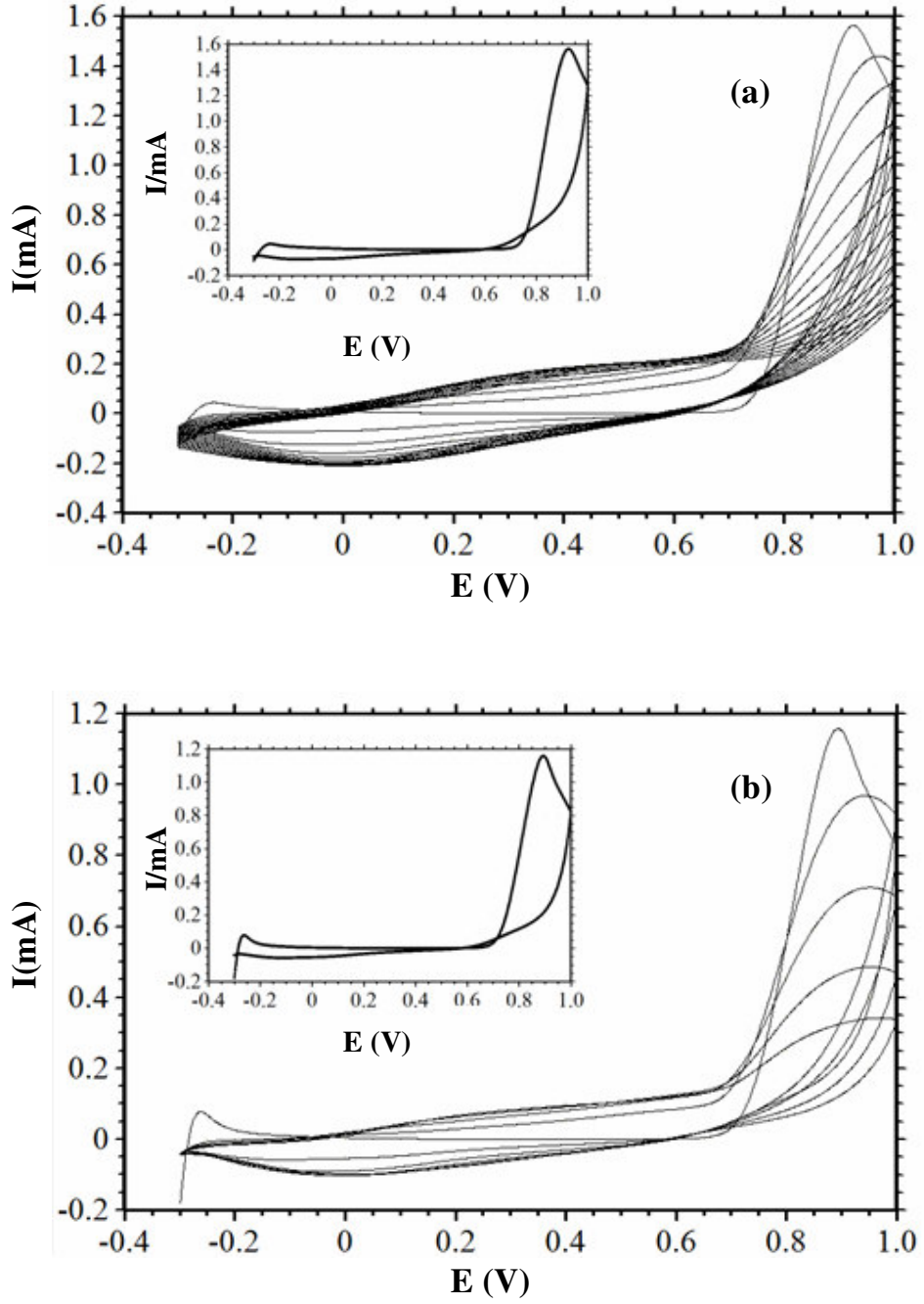
Şekil 4.7. Pt elektrotun PY/NMP-2 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri



Şekil 4.8. Pt elektrotun PY/NMP-3 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri



Şekil 4.9. Pt elektrotun PY/NMP-4 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri



Şekil 4.10. Pt elektrotun PY/NMP-5 çözeltisinde (a) 50mV/s, (b) 20mV/s tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri

4.1.2. Paslanmaz Çelik Elektrot

4.1.2.1. Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeyinde Polipirol (PPy) Kaplamanın Sentezi

Paslanmaz çelik elektrodun 0,50 M sülfamik asit (SA) içerisinde monomersiz ortamda 50 mV/s ve 20 mV/s tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.11’te verilmiştir.

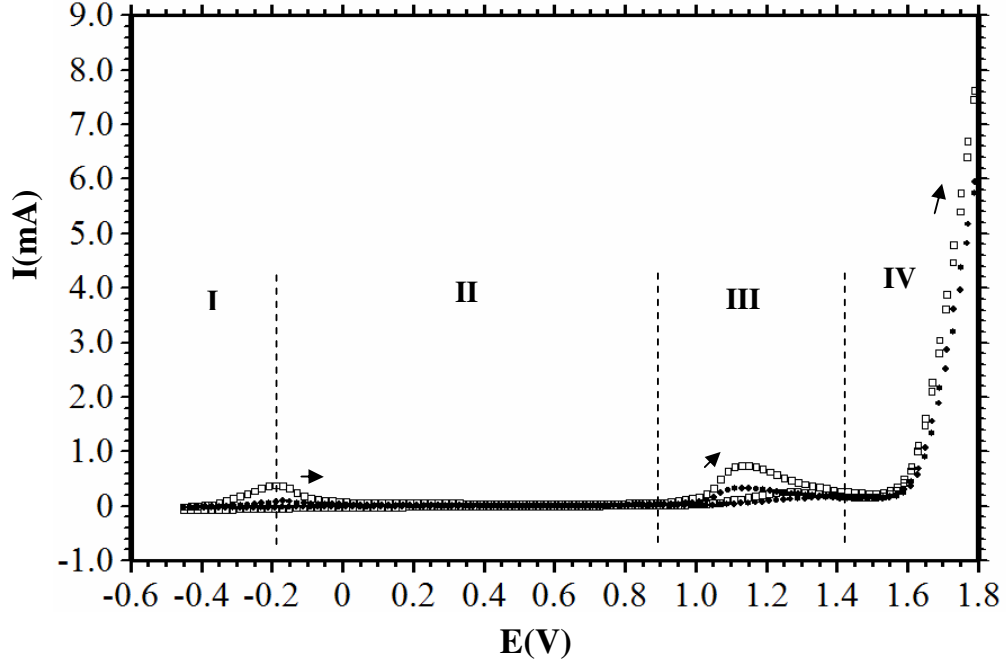
0,50 M sülfamik asit çözeltisi içerisinde, SS elektrodun monomersiz ortamda -0,45/1,80 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde, her iki tarama hızında da benzer davranışlar gözlenmiş ve grafik bölgelere ayrılarak ele alınmıştır.

Her iki tarama hızı için Aktif Bölge (I numaralı bölge) de, akım artışı demirin çözünmesi (oksidasyon), oluşan Fe^{+2} iyonlarının ortamda bulunan anyonlarla birleşerek elektrot yüzeyinin pasifleşmesi (pasivasyon) ise akım düşmesine karşılık gelmektedir (Wencheng ve ark. 2000). SS elektrot yüzeyindeki pasif tabaka, önceden bulunan krom ve nikel oksitlere ek olarak oksidasyon/pasivasyon piki esnasında oluşan demir sülfamat tabakasından meydana gelmektedir. Bu yüzden genel anlamda elektrot yüzeyinin iyi pasifleşebilmesi için metal iyonlarının elektrolit çözelti içindeki anyon ile birleştiğinde suda çözünmeyen bir tabakanın oluşumunun gerekliliği ve bunun için de elektrolit seçiminin önemi ortaya çıkmaktadır.

Her iki tarama hızı için de herhangi bir elektrokimyasal değişimin gerçekleşmediği geniş bir potansiyel aralığında pasif bölge (II. bölge) gözlenmektedir. Bu potansiyel aralığında akım değerleri yaklaşık sıfır dolaylarında olup, bu korozyon akım değerleri elektrot yüzeyindeki pasif tabakanın kararlılığı hakkında bilgi vermektedir. Daha pozitif potansiyellere gidildiğinde akım değerlerinin hızla arttığı görülmektedir. Her iki eğride de yaklaşık 1,20 V dolaylarında görülen pik, elektrot yüzeyinde oluşmuş olan krom oksitlerin bozunduğunu göstermektedir (III. bölge). Yaklaşık 1,60 V dolaylarında gözlenen hızlı akım artışı ise oksijen çıkışını göstermektedir (IV. bölge). Ortamın asidik koşullarda gerçekleştiği düşünülürse aşağıdaki tepkime gerçekleşmektedir.



Dönüşümlü voltamogramın birinci katodik tarama esnasında 1,20 V dolaylarında pozitif yönde akım artışı krom oksitlerin tekrar oluşumunu göstermektedir. Bu pikin şiddetinin tarama hızıyla orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir. Diğer potansiyel bölgelerinde elektrokimyasal tepkimelerin oluşumuna işaret edecek akım değerlerinde hiç bir değişim gözlenmemiştir.

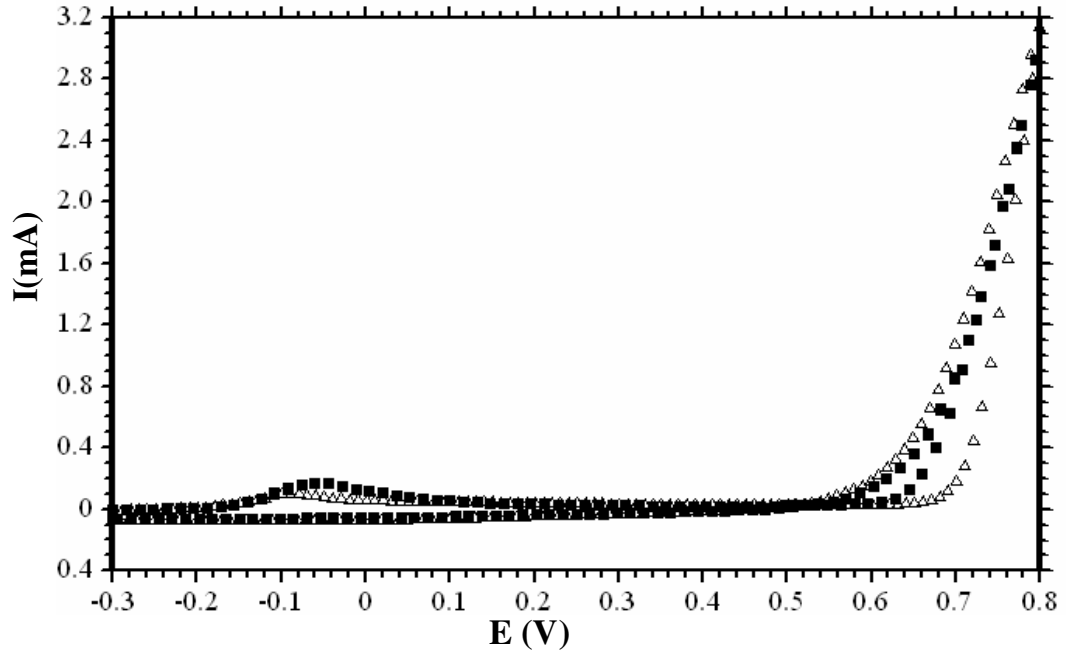


Şekil 4.11. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit çözeltisi içerisinde 50 mV/s (□) ve 20 mV/s (●) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.12'de SS elektrodun 0,50 M SA ve 0,50 M pirol içeren çözeltiden iki farklı tarama hızı için elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Monomer içeren ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda, pirolün yaklaşık 0,65 V potansiyelden sonra oksidasyonunun başlamasından ve çok yüksek potansiyelerde pirolün istenmeyen aşırı oksidasyonunun mümkün olacağı düşüncesi ile PPy kaplamalar -0,30 ile 0,80 V gibi daha dar potansiyel aralığında elde edilmiştir. SS elektrodun iki farklı tarama hızı ile elde edilen birinci anodik ve katodik tarama eğrilerinde, yaklaşık -0,10V dolaylarındaki anodik pik oksidasyon/pasivasyon piki olup elektrot yüzeyinin pasifleşmesi hakkında bilgi vermektedir. Bu pikin şiddeti tarama hızına paralel olarak

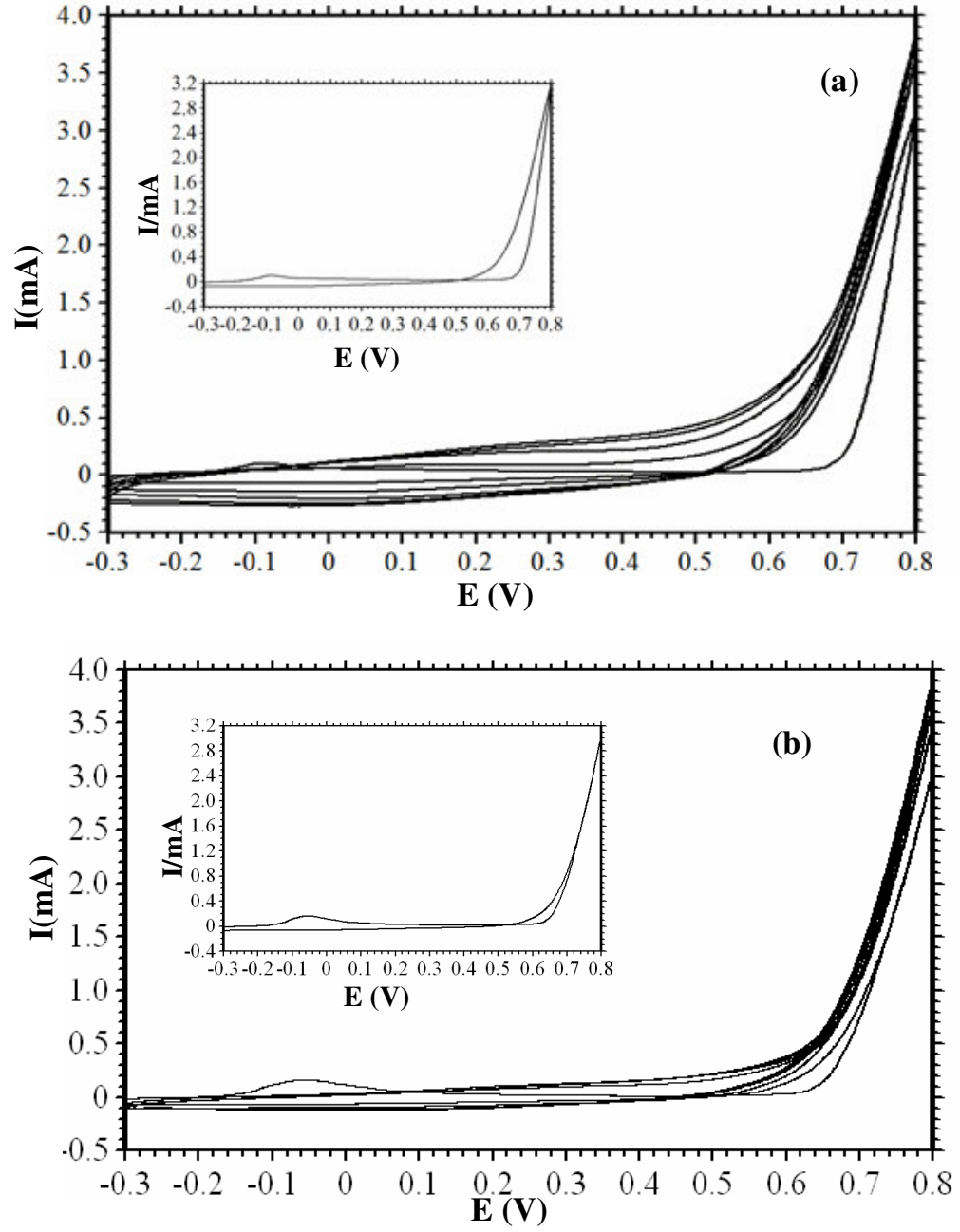
arttığı gözlenmiştir. 0,00 ile 0,65 V arasında herhangi bir akım artışı gözlenmemiş olup bu potansiyelden sonra hızlı bir akım artışı gözlenmiştir. Bu şiddetli akım artışı pirolün yükseltgenme potansiyeline ulaşıldığını ve elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasında pirolün çok hızlı tüketildiğini ifade etmektedir.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirilen sentez sırasında uygulanan potansiyel aralığı son derece önemlidir. Çünkü pirol molekülünün oksidasyon potansiyelinden sonra oksijen çıkışı gerçekleşebilmekte ve aynı zamanda yeni oluşan polipirol filmin üst potansiyellerde bozunması (aşırı yükseltgenmesi) söz konusu olabilmektedir. Her iki durumda da elektrot yüzeyinde düzgün ve geçirgenliği düşük bir film elde etmek mümkün olmamaktadır. Oksijen çıkışının gerçekleştiği durumlarda metal ile çözelti arayüzeyinde kabarcıklar meydana gelecek ve bu kabarcıkların buldukları bölgelerden çözeltiye doğru difüzyon istekleri filmin gözenekli ve film gelişiminin homojen olmayan bir yapıya sahip olmasına neden olacaktır. Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniği ile PPy sentezi -0.3V/+0.8V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi 50mV/s ve 20mV/s olmak üzere iki ayrı tarama hızında 10 segment olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.12. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (Δ) ve 20 mV/s (\blacksquare) tarama hızlarında elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.13’de görülen film gelişim eğrilerinde ise, -0,10V dolayında gerçekleşen oksidasyon/pasivasyon pikinin şiddetinin tarama sayısının artması ile çok önemli bir miktarda azaldığı belirlenmiştir. Bu davranışı elektrodun çözünmesine karşı koyan yüzeyindeki tabakanın varlığının ispatı olarak değerlendirmek mümkündür. Dolayısıyla polipirolün paslanmaz çeliğin anodik çözünmesi üzerinde bir bariyer gibi davranması, elektrot yüzeyine yapısında bulunan –NH grubundaki azotun üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ve yapısındaki pi (π) elektronları vasıtasıyla fiziksel olarak adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Şekil 4.13’deki eğrilerinden tarama hızının polipirol film gelişimine etkisinin çok az olduğu gözlenmiştir. Ayrıca her iki tarama hızı için tarama sayısına bağlı olarak akım miktarlarındaki artış, sentezlenen PPy filmin iletkenliğinin artmasına ve elektrot yüzeyine polipirol adsorpsiyonunun çok tabakalı olduğuna (film kalınlığının artması) önemli bir kanıt olduğu düşünülmektedir.

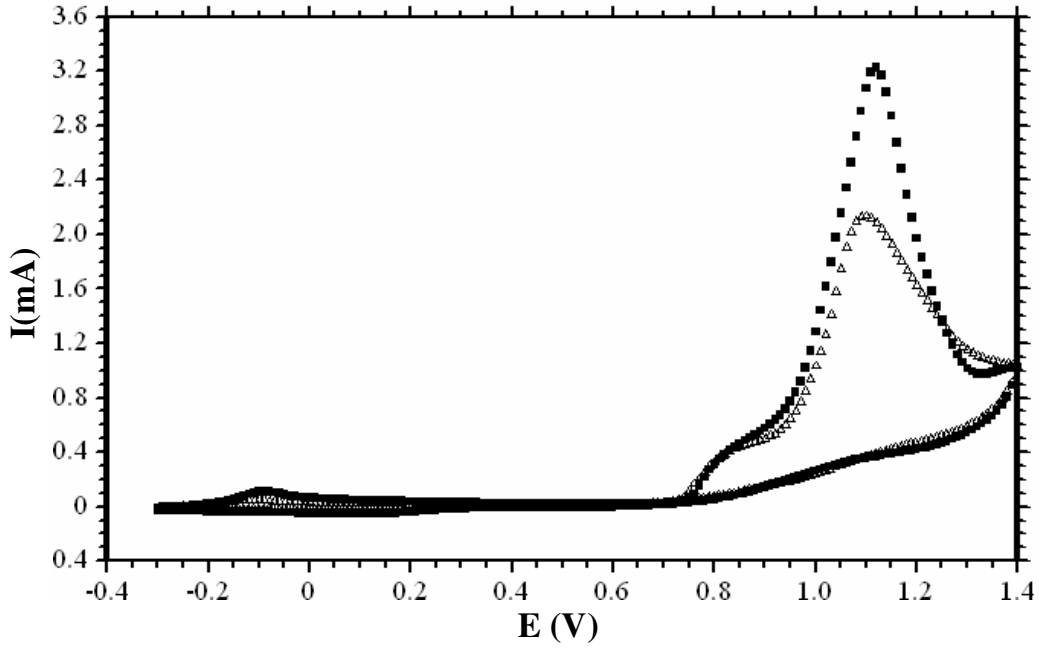


Şekil 4.13. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri

4.1.2.2. Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeyinde Poli(N-metilpirol) (PNMP) Kaplamanın Sentezi

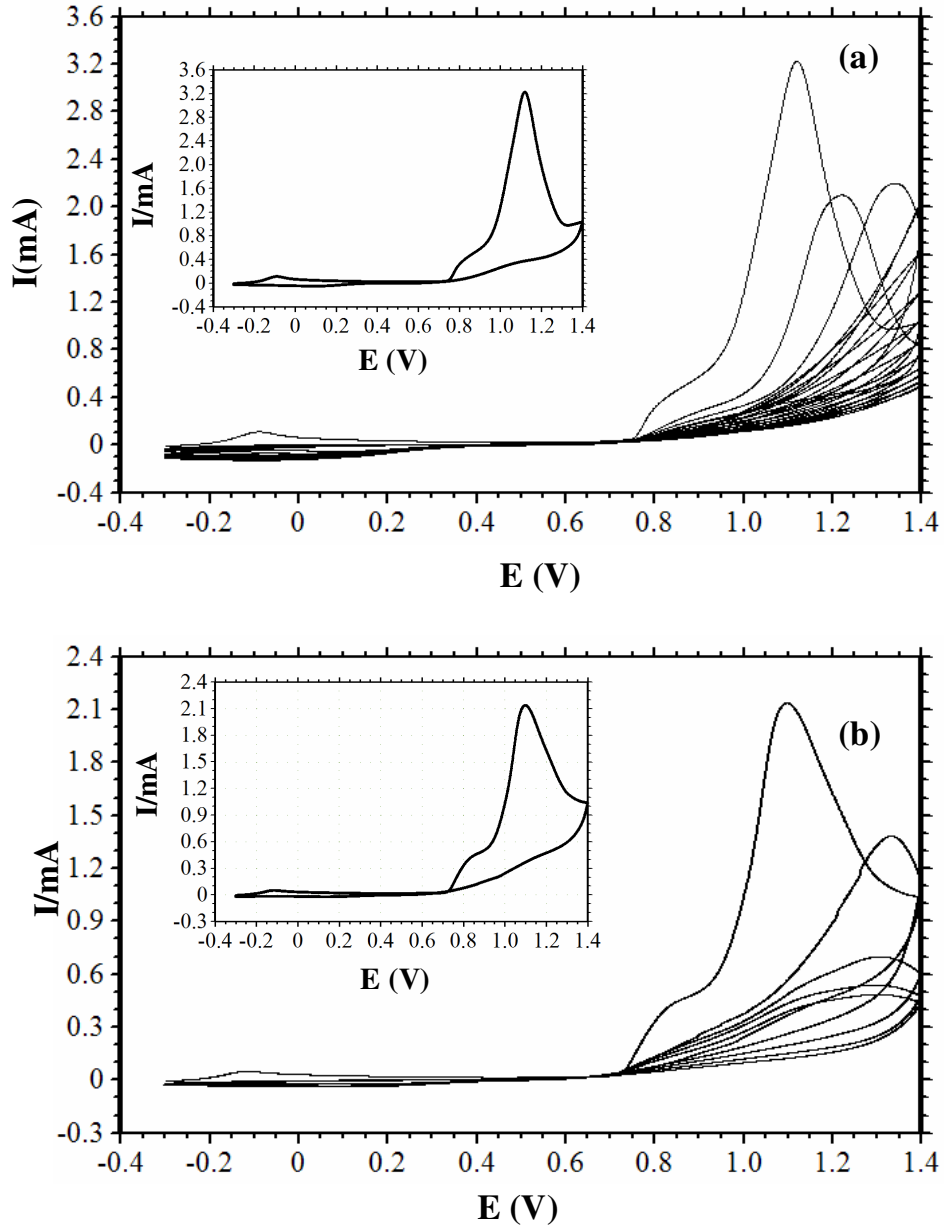
SS elektrodun 0,50 M SA + 0,50 M N-metilpirol içeren çözeltiden elde edilen iki farklı tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.14.'de verilmektedir. SS elektrot yüzeyine PNMP film 0,50 M N-metilpirol içeren 0,50 M SA çözeltisi içerisinde -0,30/1,40 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 26 segment ve 20 mV/s tarama hızında 10 segment uygulanarak elde edilmiştir.

Her iki tarama hızı için sentez işlemi -0,30/1,40 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Birinci dönüşümlü voltamogramlarda, monomersiz ortamda -0,30 V potansiyel dolaylarında gözlenen oksidasyon/pasivasyon piki, monomerli ortamda -0,10 V potansiyel dolaylarında gözlenmiştir. N-metilpirol varlığında gerçekleştirilen sentez işlemi sırasında, her iki tarama hızı için elde edilen oksidasyon/pasivasyon pikinin şiddeti monomersiz ortama göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. N-metilpirol'ün olduğu durumdaki bu davranış, yapısındaki -NH grubu üzerinden SS yüzeyine adsorplanıp, elektrodun anodik çözünmesi üzerine inhibitör gibi davranmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her durumda yüksek tarama hızında elde edilen akım değerleri, düşük tarama hızındakine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Birinci dönüşümlü voltamogramlarda daha yüksek potansiyellere gidildikçe SS elektrot için 0,70 V dolaylarında akım artışı olarak görülmeye başlayan pik N-metilpirolün oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bu pikin devamında 0,90 V dolaylarındaki şiddetli akım artışı platin elektrot için elde edilen eğrilerde gözlenmemiş olup, bu pik paslanmaz çelik elektrot yüzeyindeki krom oksitlerin oksidasyonuna karşılık gelen potansiyel ile örtüştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.14. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metil pirol çözeltisi içerisinde 50mV/s tarama hızında (■) ve 20mV/s tarama hızında (Δ) elde edilen birinci dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4.15’de film gelişim eğrilerinde krom oksitlerin bozunma pik şiddetinin SS yüzeyinde sentezlenen poli(N-metilpirol) (PNMP) filmin etkisi ile oldukça düştüğü gözlenmiştir. Monomer oksidasyonuna karşılık gelen potansiyel değerleri tarama sayısının artması ile daha pozitif değerlere arttığı gözlenmektedir. Monomer oksidasyonunun üst potansiyellere doğru kayması sentezlenen PNMP filmin, SS elektrot yüzeyine göre daha iletken olması ile açıklanabilir. Ayrıca bu düşüncüyü monomer oksidasyonuna karşılık gelen pikin akım değerlerinin tarama sayısına bağlı olarak artması da desteklemektedir. Geri tarama esnasında -0,10 V dolaylarında gözlenen katodik pikte SS elektrot yüzeyindeki sentezlenen PNMP filmin indirgenmesine karşılık gelmektedir. Bu pikin şiddeti tarama hızına bağlı olarak artmakta olup, bu davranış her tarama esnasında elektrot yüzeyindeki polimer filmin kalınlığının arttığına bir işarettir. Bu artışın yüksek tarama hızı için daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

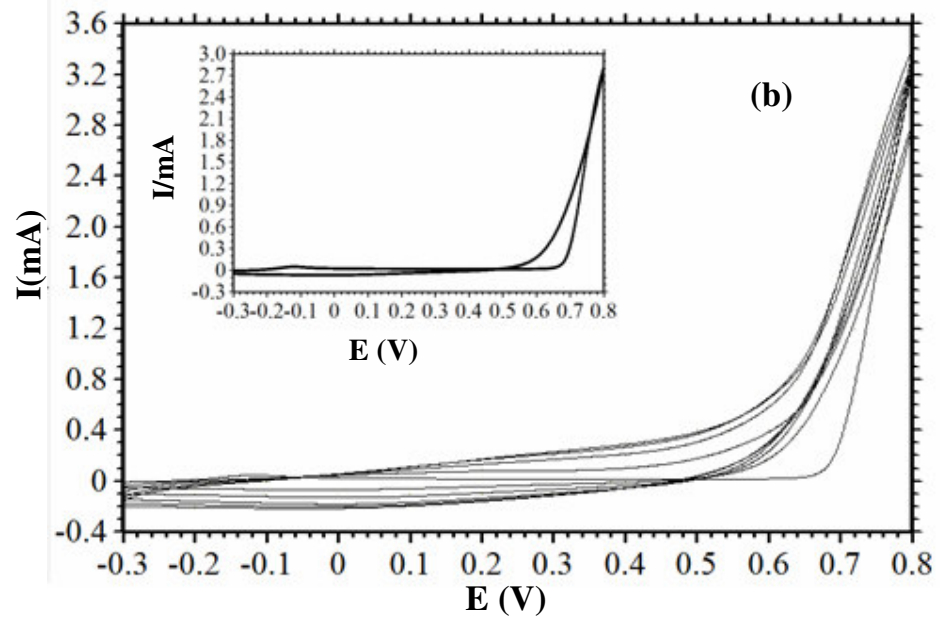
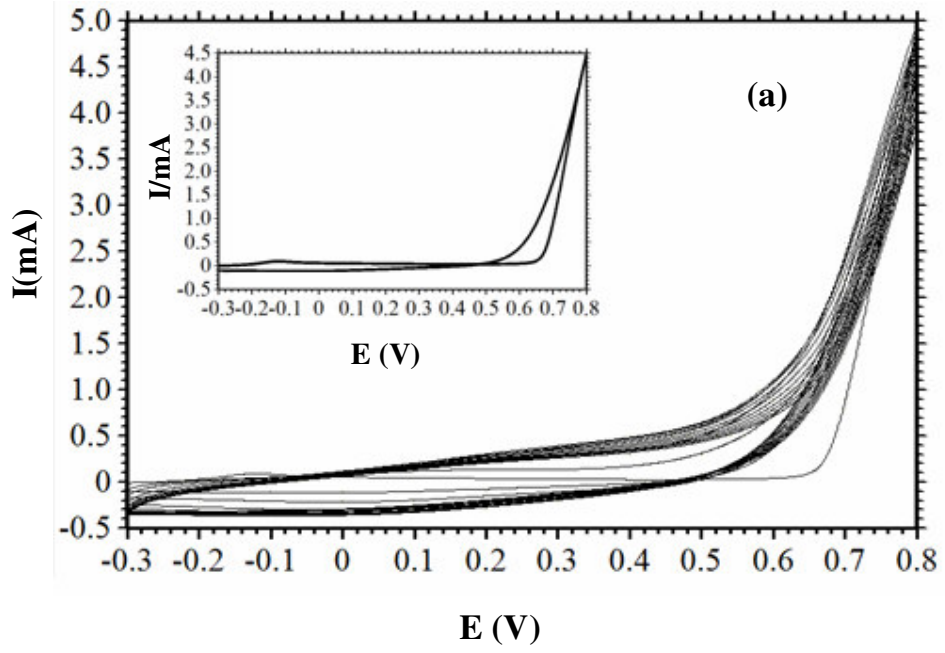


Şekil 4.15. SS elektrotun 0,50 M sülfamik asit + 0,50 M N-metil pirol çözeltisi içerisinde 50 mV/s (a) ve 20 mV/s (b) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri

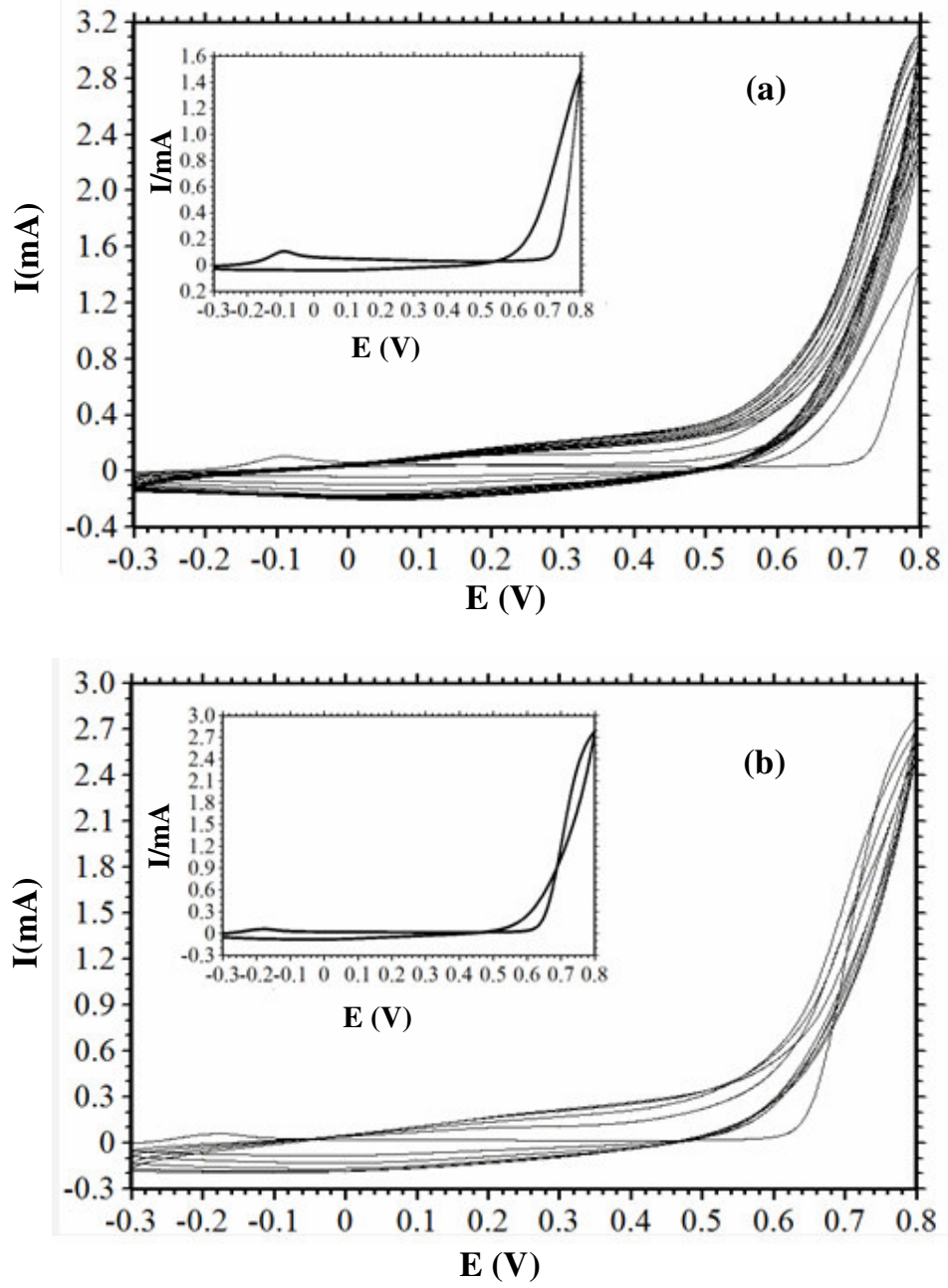
4.1.2.3. Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeyinde Poli (Piról-co-N-metilpiról) Kaplamanın Sentezi

Poli (piról-co-N-metilpiról) (PPy-co-PNMP kaplamanın paslanmaz çelik (SS) yüzeyine sentezi, 0,50 M sülfamik asit (SA) çözeltisine 0,50 M piról ve 0,50 M N-metilpiról monomerlerinden farklı hacimlerde eklenerek elde edilen farklı derişimlerdeki çözeltilerden sentezlenmiştir. Sentez SA çözeltisine eklenen 80 mL piról: 20 mL N-metilpiról (PY/NMP-1), 60 mL piról: 40 mL N-metilpiról (PY/NMP-2), 50 mL piról: 50 mL N-metilpiról (PY/NMP-3), 40 mL piról: 60 mL N-metilpiról (PY/NMP-4), 20 mL piról: 80 mL N-metilpiról (PY/NMP-5) oranlarında monomer karışımı içeren çözeltilerde 50mV/s ve 20mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. SS elektrot yüzeyine kopolimer film sentezleri, -0,30 V/0,80 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş olup, PY/NMP-5 ortamı için bu potansiyel aralığında film sentezlenemediği için, 4.1.3.1’de açıklandığı gibi homojen bir kaplamanın elde edildiği -0,30 V/1,00 V potansiyel aralığı sentez ortamı olarak belirlenmiştir.

Buna göre SS elektrot yüzeyine kopolimer film sentezi sırasında PY/NMP-1 ve PY/NMP-2 ortamlarında elde edilen Şekil 4.16 ve 17’de verilmiş olan eğrilerdeki değerler, aynı elektrolit çözeltilerde platin elektrottakilerle benzer özellikler sergiledikleri gözlenmiştir. Ayrıca aynı özellikler PPy sentezi sırasında elde edilen voltamogramlarla da oldukça benzer davranış sergiledikleri belirlenmiştir. Bu çözeltilerde yapılan sentezlerde, film gelişim grafiklerine bakıldığında, sentezlenen kopolimer filmlerin giderek kalınlaştığına işaret eden akım artışları gözlenmiştir. Her çevrimde elektrot yüzeyinde iletken halde sentezlenen kopolimer tabakası daha kalın bir film oluşumunu sağlamıştır.

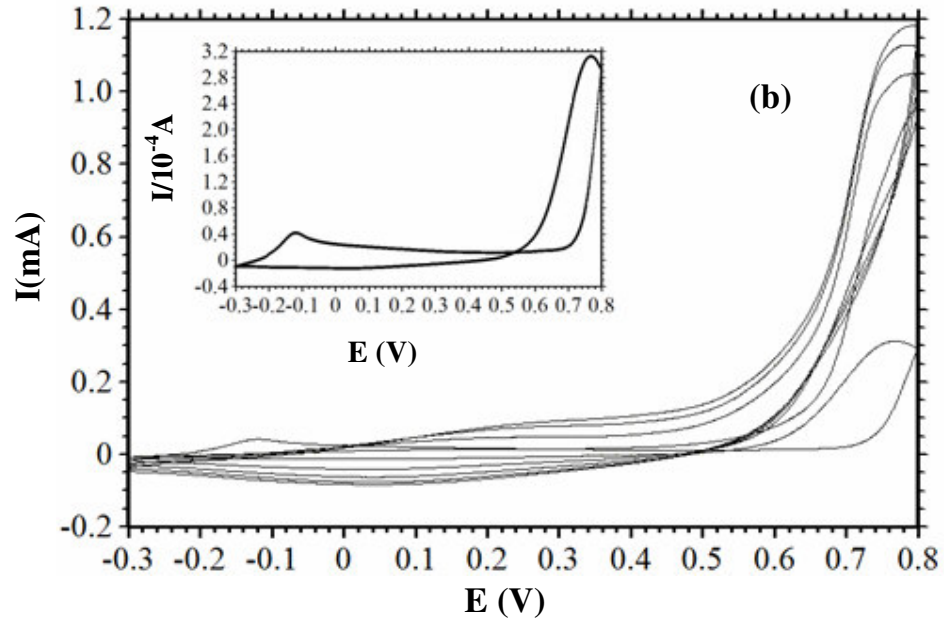
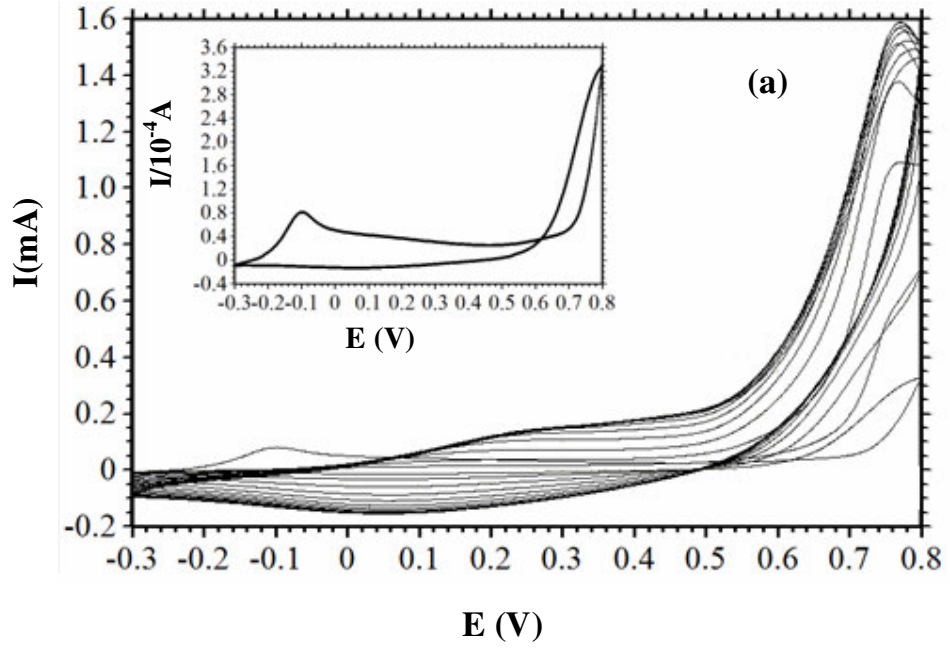


Şekil 4.16. SS elektrotun PY/NMP-1 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri

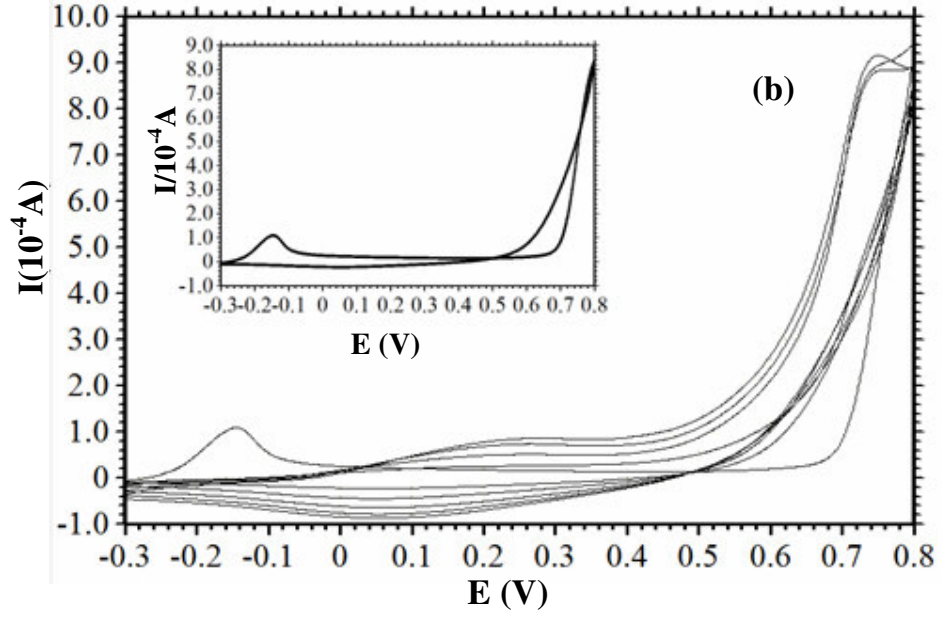
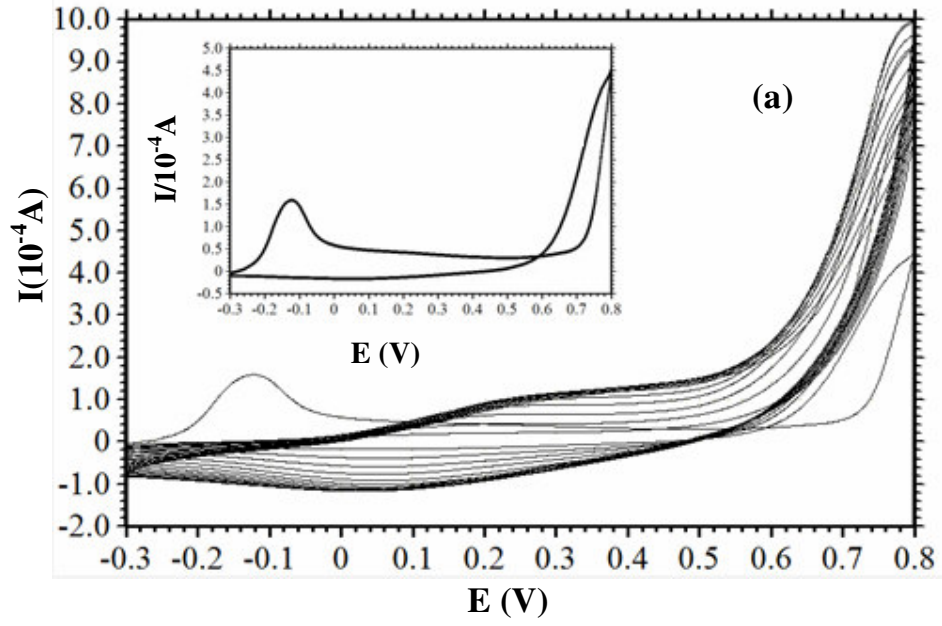


Şekil 4.17. SS elektrotun PY/NMP-2 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri

SS elektrot yüzeyine kopolimer film sentezi sırasında PY/NMP-3 ve PY/NMP-4 ortamlarında elde edilen Şekil 4.18 ve 19'daki eğrilerde görüldüğü gibi monomer oksidasyon potansiyellerinin, platin elektrottakine göre daha yüksek potansiyelerde (yaklaşık 0,78 V) gerçekleştiği gözlenmiştir. Aynı ortamda olmasına rağmen SS yüzeyinde monomer oksidasyon potansiyelinin gecikmesi, elektrot yüzeyindeki krom/nikel oksit tabakalarının iletkenliğinin platin yüzeyine göre daha düşük olması ile açıklanabilir. Ayrıca her iki ortamda düşük tarama hızı ile sentezlenen kopolimer filmlerin eğrilerinden tarama sayısı arttıkça ilk iki tarama esnasında akım değerlerinin arttığı, daha sonraki taramalarda ise düştüğü gözlenmiştir. Oysa aynı ortamlarda olmasına rağmen 50 mV/s ile elde edilen eğrilerde tarama sayısı arttıkça akım değerlerinin de arttığı gözlenmiştir.

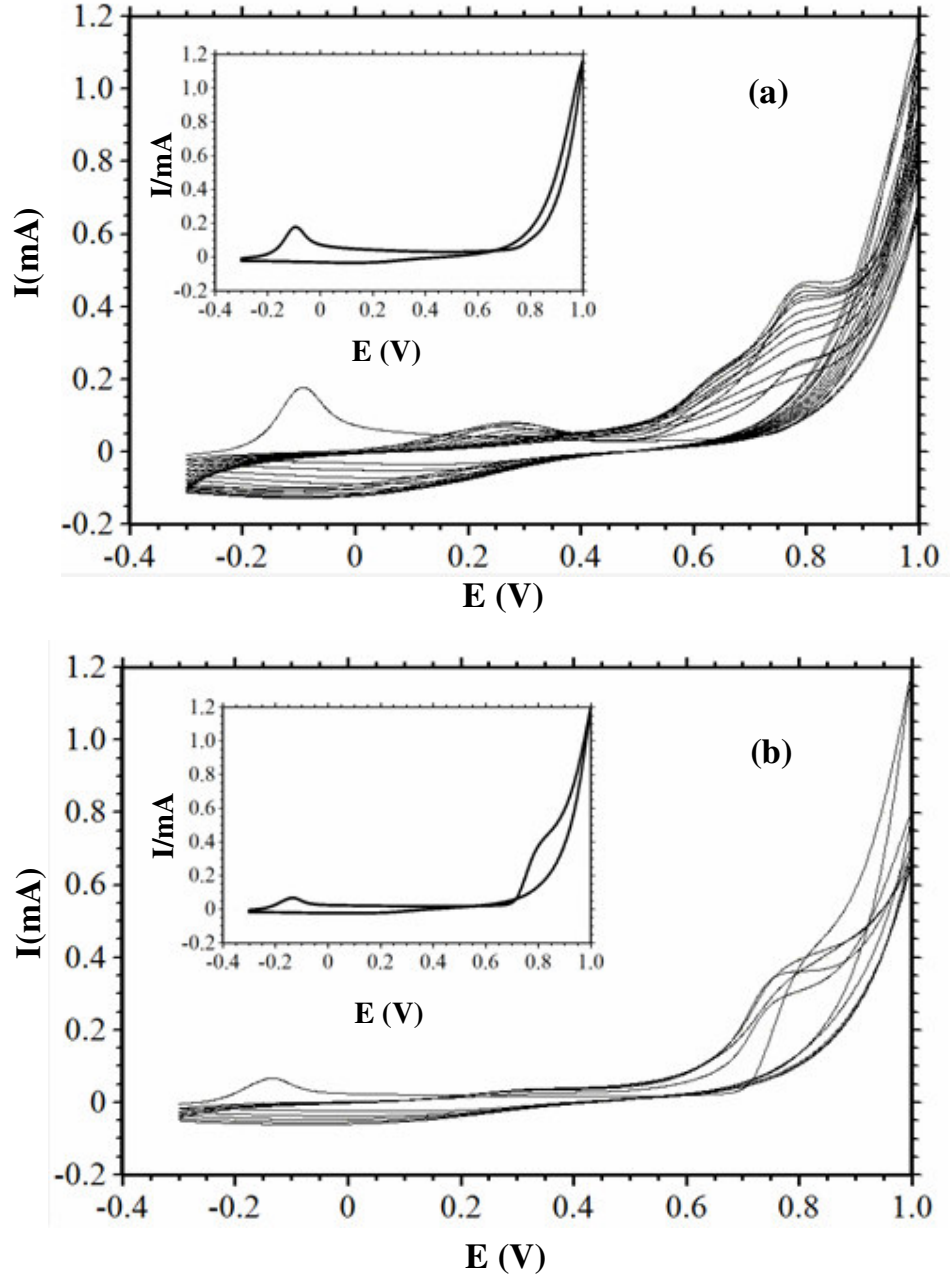


Şekil 4.18. SS elektrotun PY/NMP-3çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri



Şekil 4.19. SS elektrotun PY/NMP-4 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri

Paslanmaz elik elektrot yüzeyine kopolimer film sentezinin PY/NMP-5 ortamında elde edilen Şekil 4.20'deki eğride görüldüğü gibi monomer oksidasyon potansiyeli yüksek tarama hızı için yaklaşık 0,85 V, düşük tarama hızı için ise yaklaşık 0,80 V olarak diğer ortamlara ve platin için elde edilenlere göre daha pozitif potansiyel değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. SS elektrodun PY/NMP-5 ortamında monomerlerin oksidasyon piklerinin akım değerleri tarama sayısı arttıkça her iki tarama hızı için düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.20. SS elektrotun PY/NMP-5 çözeltisinde (a) 50mV/s (26 segment), (b) 20mV/s (10 segment) tarama hızlarında elde edilen birinci tarama ve film gelişim eğrileri voltamogramlar

4.2. Korozyon Testleri

4.2.1. AC Empedans Ölçümleri

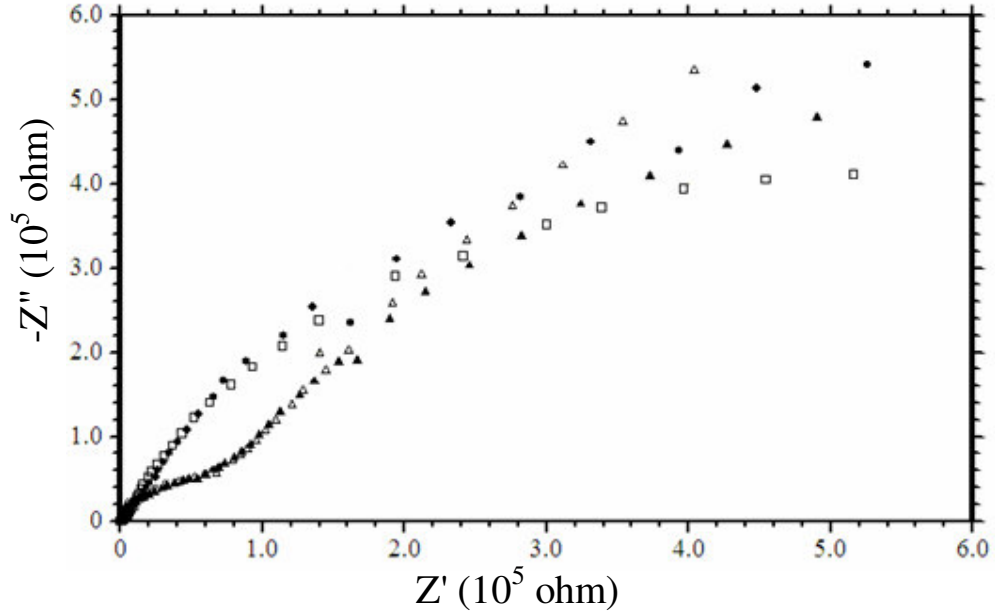
4.2.1.1. Kaplamasız Elektrot için AC Empedans Ölçümleri

Paslanmaz çelik elektrodun (SS) % 3,5'lik NaCl çözeltisi içinde $10^5 - 10^{-3}$ Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak 2, 24, 168 ve 216 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.21'de verilmiştir.

SS elektrodun 4.21'de verilen Nyquist eğrilerine bakıldığında, yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde birer yarım daire gözlenmiştir. Gözlenen yüksek frekans bölgesindeki yarım daire metalin anodik olarak çözünmesine karşılık gelen yük transfer direncini (R_{ct}) ve düşük frekans bölgesindeki yarım daire ise elektrot yüzeyindeki kararlı oksit tabakaların direncini (R_o) ve oksit tabakalarda biriken korozyon ürünlerinin direncini (R_d) göstermektedir. Her iki yarım dairenin çapının toplamı ise polarizasyon direncine (R_p) eşittir ($R_p = R_{ct} + R_o + R_d$).

Nyquist eğrilerinde elde edilen her yarım daire metal/çözelti arasında oluşan arayüzelere karşılık gelmektedir. Dolayısıyla SS elektrot yüzeyinde üç boyutlu film gelişimi içten dışa doğru düşünüldüğünde, metalin hemen yüzeyinde gelişen sıkı oksit filmi söz konusu iken dışa doğru gidildikçe gözeneklilik artar. Yüzeyinde gözenekli bir oksit film bulunan SS elektrot için elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesindeki yarım daire oksit tabakaların gözenekleri boyunca oluşan metal/çözelti arayüzeyine karşılık gelen kapasiteyi, düşük frekans bölgesindeki yarım daire ise oksit tabaka/çözelti arayüzeyine karşılık gelen kapasiteden kaynaklanmaktadır. Yani düşük frekans bölgesindeki kapasitif yarım daire elektrot yüzeyindeki oksit tabaka kararlı ise oluşmakta olup, elektronlarla yüklü oksit tabakası ve oksit tabakası ile zıt yüklü iyonlarla sarılı çözelti arasında meydana gelen oksit tabaka/çözelti arayüzeyinden kaynaklanmaktadır. Elektrot yüzeyindeki oksit tabakasının gözenek sayısının fazla olması durumunda, oksit tabakalara karşılık gelen direnç küçük olacaktır. R_{ct} 'nin yanında oldukça küçük olan bu dirence karşılık gelen kapasiteyi temsil eden yarım daire ayrı bir yarım daire gibi görünmeyecek ve bu her iki yarım daire birbiri üzerine örtülecektir.

168 ve 216 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarım dairenin çapının zamanla arttığı gözlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyinde zamanla artan oksitlerin yüzeyde daha sıkı bir tabaka haline gelmesi ile ilgilidir. Buna bağlı olarak polarizasyon direnci (R_p) de artmıştır.

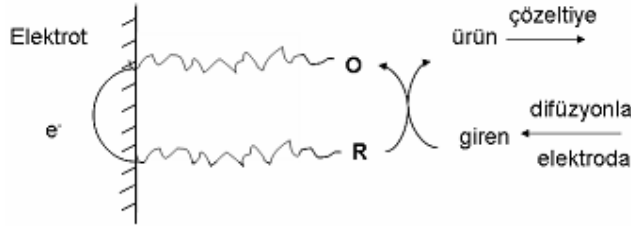


Şekil 4.21. Paslanmaz çelik elektrotun 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda %3,5'lik NaCl içinde empedans eğrileri

4.2.1.2. Polipirol (PPy) Kaplı Elektrot için AC Empedans Ölçümleri

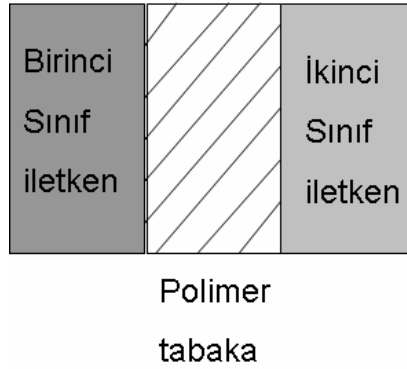
PPy kaplamalar, dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,50 M pirol içeren SA çözeltilisinde iki farklı tarama hızında sentezlenmiştir. SS elektrot yüzeyine PPy sentezi için 50 mV/s (SS/PPy-h) ve 20 mV/s (SS/PPy-l) tarama hızları uygulanarak sentezlenmiştir. Şekil 4.24'de 50mV/s ve Şekil 4.25'de 20mV/s tarama hızlarıyla PPy kaplanan elektrotlar için 2, 24, 168 ve 216 saatler sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir.

Yüzeyine polimer film sentezlenmiş elektrotların ayırt edici özelliği polimer filmlerin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler.



Şekil 4.22. Polimer film ile kaplanmış bir elektrottaki yük alış verişi

Yüzeyi belirli bir kalınlıktaki polimer film ile kaplanmış bu tip bir elektrot elektrokimyasal bir sisteme sahiptir. Bu tür elektrotlarda birinci sıra iletken olarak genelde bir metal, ikinci sıra iletken genelde bir çözelti ve bu ikisinin arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabaka bulunmaktadır. Bu polimer tabaka genelde hem elektronik hem de iyonik iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir.



Şekil 4.23. Metal/polimer ve metal/çözelti ara yüzelerinin şematik gösterimi

Çözeltideki materyallere elektronların transferi iki arayüz (metal/polimer ve polimer/çözelti arayüzleri) dahilinde ve bu arayüzey içinde olduğu düşünülen reaksiyonlar vasıtası ile gerçekleşir. Elektrot yüzeyini kaplayan PPy tabakası, redoks geçişleri yapabilen (elektro aktif) elektronik iletkenliğe (Lynos, 1996) ve sentez ortamındaki iyonları polimer ağ yapısında bulundurması sonucu yük taşıyıcılara sahip

olması ile de iyonik iletkenliğe sahip bir filmidir. Sentezlenen polimerin gözeneklerinden elektrot yüzeyine ulaşabilen elektrolit ile metal arasında bir metal/çözelti arayüzeyi meydana gelmektedir. Ayrıca polimer filmin elektrot yüzeyini kapladığı bölgelerde elektrolit çözeltinin metale difüzyonu mümkün olamayacağı için polimer film bir bariyer görevini üstlenmektedir. Polimer film gözeneklerinden metal/çözelti arayüzeyi boyunca iyon difüzyonu sonucu meydana gelen anodik çözünme ile üretilen elektronlar polimer film tarafından alınarak polimer film indirgenir. Bu elektrokimyasal tepkimeler metal/polimer arayüzeyinde gerçekleşmekte olup bu esnada arayüzeyde bir yük transfer olayı olduğu düşünülmektedir. Metal yüzeyinde oluşan Fe^{2+} iyonları kararsız olduğu için Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenecek ve koruma özelliği daha fazla olan ve daha kararlı bir yapıdaki Fe_2O_3 oluşumu polimer film tarafından katalizlenecektir. (Nguyen ve ark., 2001). Sentezi esnasında elde edilen polimer filmler tamamen kusursuz olmayacağından mutlaka nötral, negatif yüklü veya pozitif yüklü solitonlar polimer film yapısında bulunacaklardır. Dolayısıyla polimer film yapısındaki bu solitonlar ve konjüge çift bağlar, iletken polimer filmlerin redoks yapısına sahip olmalarına ve böylece hem indirgenme hem de yükseltgenme tepkimelerine katılmalarına olanak sağlamaktadır. Böylece metal/polimer/çözelti arayüzeylerinde aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler gerçekleşmektedir.



P: Polimer film A: Elektrolit çözeltideki anyon

İki farklı tarama hızında yüzeyi PPy kaplı ve kaplamasız SS elektrotların çözeltiye daldırıldıktan 2 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri karşılaştırıldıklarında, eğrilerin birbirinden oldukça farklı olduğu gözlenmektedir. Kaplamasız elektrot için yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer yarım daire gözlenirken, iki farklı tarama hızında sentezlenen polipirol (PPy) kaplı elektrotlar (SS/PPy-h ve SS/PPy-l) için yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım bulunmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire polarizasyon direncine (R_p) eşit olup, bu direnç metalin çözünmesine karşılık gelen yük transfer direnci (R_{ct}),

yüzeyde oluşan Cr/Ni oksitlerin direnci (R_o) ile elektrot yüzeyindeki polimer film dirençlerin (R_f) toplamından oluşmaktadır ($R_p=R_{ct} + R_o + R_f$). Kaplamasız elektrodun 2 saat sonra korozyon potansiyel (E_{kor}) değeri -0,097 V iken, SS/PPy-h elektrodu için 0,072 V ve SS/PPy-l elektrodu için 0,147 V olarak ölçülmüştür. PPy kaplı elektrotların E_{kor} değerleri çıplak elektroda kıyasla daha pozitif değerlerde olduğu gözlenmektedir. E_{kor} değerlerinin pozitif olarak ölçülmesi (anodik bölgeye kayması), yüzeydeki PPy kaplamanın elektrodu daha soy hale getirdiğinin bir göstergesidir. Bu durumda yüzeyi kapatan PPy film, yüzeyde bir bariyer gibi davranarak ortamda bulunan korozif bileşenlerin paslanmaz çeliğin yüzeyine ulaşmasını engellemektedir. Kaplamanın altında yer alan elektrot yüzeyinin korozyona uğrayabilmesi için korozif bileşenlerin polimer filmin gözeneklerinden geçerek metal yüzeyine ulaşmaları gerekmektedir. Bu nedenle 2 saatlik daldırma süreleri sonunda, her iki tarama hızında kaplanan elektrotların yüzeyine yeterince çözeltinin ulaşamadığı ve korozyon olayının sınırlı derecede gerçekleştiği söylenebilir. Henüz net bir yük transferi söz konusu olmadığı için Nyquist diyagramında bu yük transferine karşılık gelen kapasitif lup gözlenmemektedir. Ayrıca yüzeydeki polimer filmin iletkenliği başlangıçta oldukça yüksek olduğundan, film direncine karşılık da herhangi bir lup gözlenmemiş, bunun yerine yüksek frekanslarda oldukça küçük bir dirence karşılık gelen bir kısım gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen doğrusal kısım ise Warburg impedansını belirtmektedir. Warburg impedansı, elektrot yüzeyindeki oksit tabaka ve polimer filmlerin, çözeltilen metal yüzeyine doğru iyonların difüzyonunu engellemesi sonucu oluşan difüz tabaka direncidir (R_d). Bunu şu şekilde açıklayabiliriz: Metalin çözünmesi sonucunda oluşacak olan korozyon ürünlerinin çözeltiliye doğru difüzyonuna beklenir. Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde kararlı nikel ve krom oksit tabakalar ve polimer filmlerden korozyon ürünleri metal/çözelti arayüzeyi boyunca gözeneklerden çözeltiliye doğru difüzyonuna çalışacaklardır. Ancak bu difüzyonun miktarı oksit tabakaları ve polimer film gözeneklerine bağlı olacaktır. Gözenek yapısı küçük olan bu tabakaların gözeneklerini korozyon ürünleri tıkalacağından metal yüzeyine doğru çözeltilen iyonların difüzyonuna bir engel teşkil ederler. Korozyon üzerinde etkin olacak iyonların difüzyonuna karşı oluşacak bu direnç, Nyquist eğrilerindeki orta ve düşük frekans bölgelerine uzanan doğrusal kısım difüz tabaka direncidir. Bu doğrusal kısım apsise (Z') 45° açı yapacak şekilde uzanması durumunda Warburg impedansı (Z)

olarak bilinir. Warburg impedansını belirleyici nitelikte olan Warburg katsayısı (σ) aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\sigma = b\omega^{1/2} \quad (4.5)$$

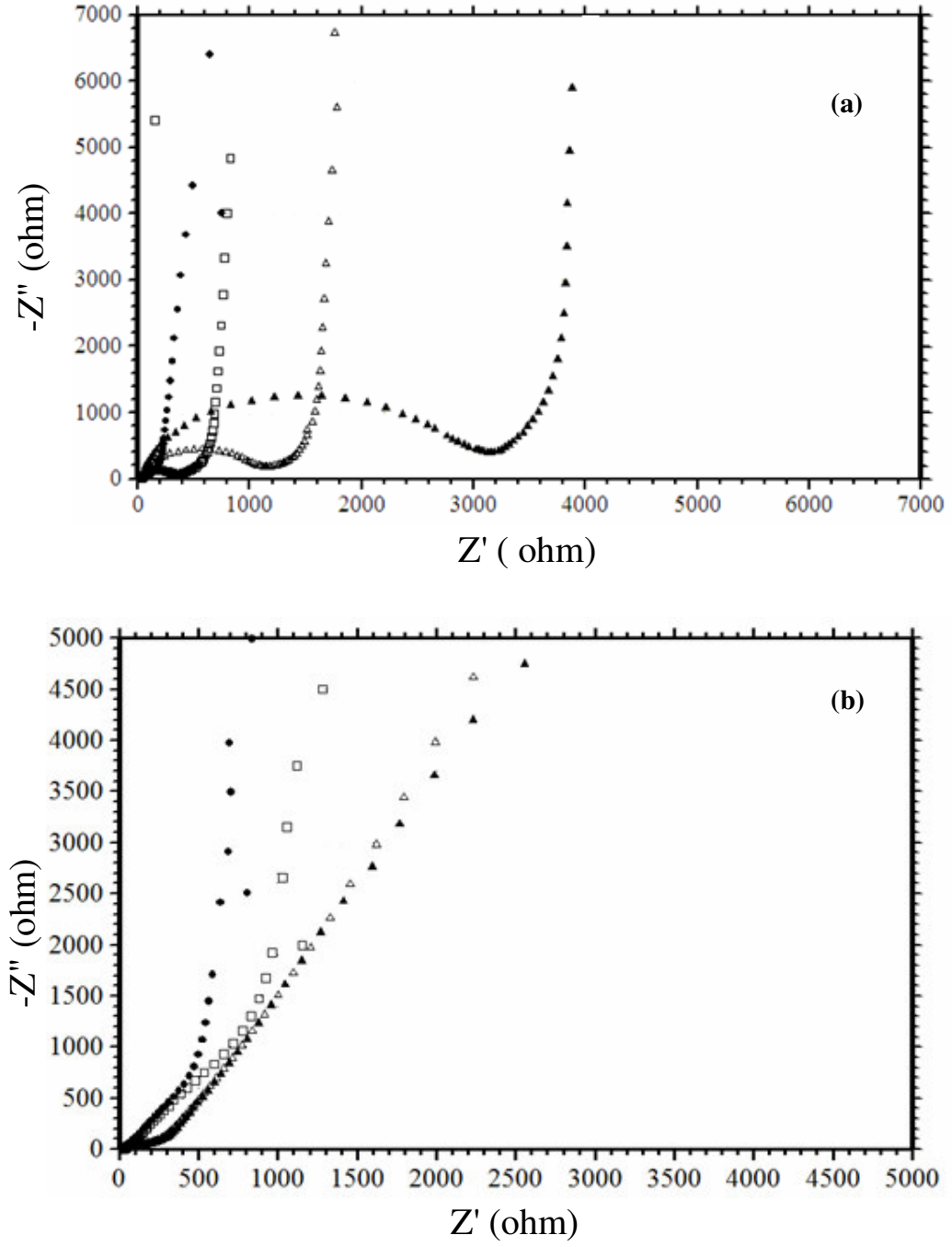
Denklemdaki b, doğrusal kısmın apside (Z') 45° açığa karşılık gelen hayali impedans direncini (Z'') göstermektedir. Eşitlikte, $\omega = 2\pi f$ olup f, (Z'') değerindeki frekansı göstermektedir [($\sigma = \Omega\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$) W ve ($\omega = \text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)] (WALTER, 1986). Warburg katsayısının değeri korozyon ürünlerinin difüzyonu hakkında bize bilgi verir ve bu değerin artması, metal/çözelti arayüzeyinde metal yüzeyine doğru iyon difüzyonunun daha zor olacağını bir göstergesidir (ÖZYILMAZ, 2004).

Her iki tarama hızı için, 24 saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrileri, 2 saat sonra alınan eğriler ile son derece benzerlik göstermektedir. SS/PPy-I elektrodu için, yüksek frekans bölgesinde net olarak ayrılabilen bir lup görülmemiştir. Buna karşılık oldukça geniş bir frekans bölgesinde Warburg impedansı görülmektedir. Bu durum çözeltinin metal yüzeyine henüz ulaşmadığını ve yüzeydeki PPy kaplamanın klorür iyonlarına karşı etkin bir bariyer özellik sergilediğini göstermektedir. 24 s sonunda ölçülen korozyon potansiyeli (E_{kor}) + 0,127 V'dur. SS/PPy-h elektrot için elde edilen Nyquist eğrisi incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde yaklaşık 380 ohm'a denk gelen bir lup gözlenmiştir. Korozif ortamda daldırma süresinin uzatılması ile PPy film ve oksit filmlerin sergilediği dirençler artmıştır. Orta ve düşük frekanslardaki doğrusal kısım iyon veya moleküllerin sırasıyla polimer film ve oksit filmlerin gözeneklerinden difüzyonu ile ilgilidir (Yin ve Wu, 1998).

168 ve 216 saatler sonunda elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, SS/PPy-h yüksek frekans bölgesinde gözlenen direnç değeri 168 saat sonunda yaklaşık 3 kat artarak 1200 ohm, 216 saat sonunda da yaklaşık olarak 3200 ohm'a ulaşmıştır. Bu süre içerisinde gözeneklerin tabanında meydana gelen anodik çözünme sonucu, yüzeyde daha fazla oksit film oluşmuş ve polimer filmin indirgenmesi devam ettiğinden filmin direnci de artmıştır. Bir taraftan metal yükseltgenirken diğer taraftan polimer film hızla indirgenir ve metal/polimer ara yüzeyinde yük transferi gerçekleşir. Bu olay metalin korozyonunu hızlandırır (Kraljic ve ark., 2003). Metalin çözeltiyle temas ettiği bölgelerde, çözünme olayı bir tür katalizlenmeye uğrar ve bu durum metalin pasifleşmesini hızlandırır. Bu açıdan değerlendirildiğinde polimer film oksit film oluşumunu hızlandırarak ve kararlılığını arttırarak ince bir oksit film ile birlikte daha

etkin bir koruma sağlamaktadır. Zamanla polimer filmin katalitik etkisi ile polimer filmin indirgenmesi ile geçirgenliğinin azalması ve daha fazla oksit tabakaların oluşması elektrot yüzeyine daha fazla çözeltinin ulaşmasının engellenmesi sonucu sınırlı seviyede metalin çözelti ile etkileşimi sonucunda daha fazla oksit film oluşacaktır. Aynı zamanda polimer film direncinde de zamana bağlı olarak bir artış meydana geleceğinden yüksek frekans bölgesinde elde edilen toplam dirençte bir artış gözlenmektedir.

SS/PPy-1 elektrot için 168 ve 216 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, yüksek frekans bölgelerinde net bir şekilde gözlenen lupların varlığı saptanmıştır. SS/PPy-1 elektrodun sırasıyla 168 ve 216 saat sonunda R_p değerleri yaklaşık 150 ve 180 ohm olarak gözlenmiştir. R_p değerlerindeki artış zamanla indirgenen polimer film ve Cr ve Ni oksitlerin daha fazla oluşması sonucu yüzeyde pasif bir tabaka oluşturacağından toplam direnç artmaktadır. Yüzeyde ikinci bir tabaka olarak bulunan polipirol filmi, bir bariyer gibi davranarak elektrot yüzeyinin çözelti ile temasını en aza indirdiğinden metal/polimer arayüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonlar yavaş gerçekleşecek ve bunun sonucunda sözü edilen oksit filmlerin gelişimi de yavaşlayacak, ancak elektrot yine korunmuş olacaktır. 168 ve 216 saat bekleme sonunda elektrot yüzeyine yeterince çözelti ulaşabildiğinden polimer filmin altında başlayan anodik çözünmeyle birlikte Cr ve Ni oksitleri sözü edilen polimer filmin katalitik etkisi ile daha fazla oluşmaya başlamaktadır. Buna karşılık gelen R_{ct} , R_o ve R_f dirençlerinin toplamı olan R_p artar.



Şekil 4.24. PPy kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri

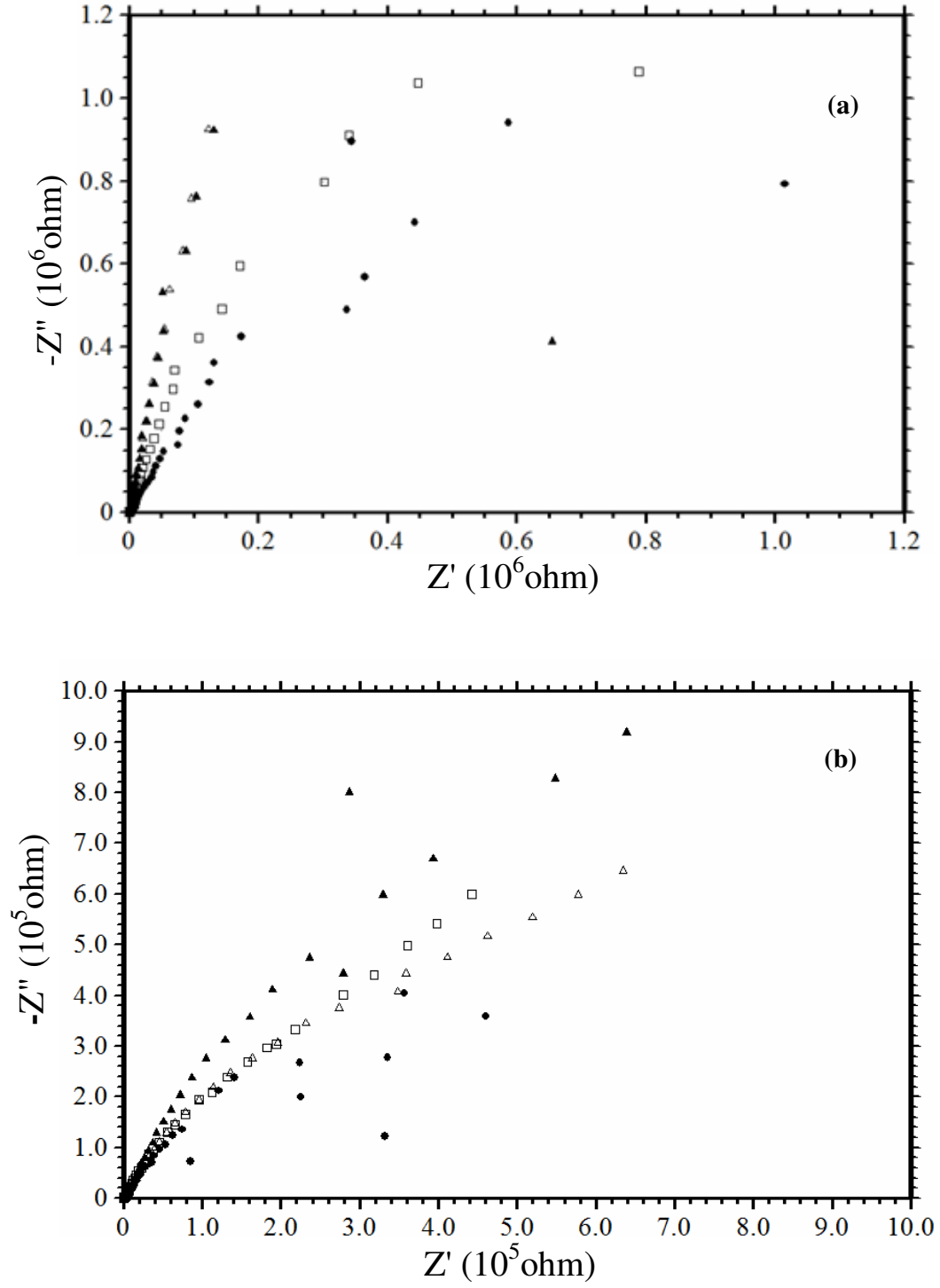
4.2.1.3. Poli (N-metil pirol) (PNMP) Kaplı Elektrot için AC Empedans Ölçümleri

Paslanmaz çelik elektrot (SS) yüzeyine poli(N-metilpirol) (PNMP) film sentezi için 50 mV/s (SS/PNMP-h) ve 20 mV/s (SS/PNMP-l) tarama hızları uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.25’de **a**) 50mV/s ve **b**) 20mV/s tarama hızlarıyla PNMP kaplanan elektrotlar için 2, 24, 168 ve 216. saatler sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir.

Nyquist eğrilerine bakıldığında, SS/PNMP-h ve SS/PNMP-l elektrotları için yüksek ve düşük frekans bölgelerinde R_p ’ye karşılık gelen birbirinden ayrılmamış iki lup gözlenmiştir. Bu iki lupun çapları toplamı R_p direncine karşılık gelmekte olup R_{ct} , R_o , R_f ve elektrot yüzeyinde tutunan korozyon ürünlerinin direncini (R_d) içermektedir. 2 saat sonunda E_{kor} değerleri SS/PNMP-h elektrot için +0,002V, SS/PNMP-l elektrot için ise +0,032V olarak belirlenmiş olup çıplak metal için ölçülen değere (-0,097V) kıyasla pozitif değerlere sahip oldukları gözlenmiştir. Bu durum paslanmaz çelik yüzeyde bir tabakanın olduğunun göstergesidir. 2 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinin yüksek frekans bölgelerinde görülen yarım daireler yük transfer direnci olup, oksit tabaka ve polimer film gözenekleri altında metalle çözelti arasında bir arayüzey meydana geldiğini göstermektedir. Bu da -0,30/1,40 V potansiyel aralığında kaplanan PNMP filmin oldukça gözenekli yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Polimer film sentezi esnasında monomerin yükseltgenmesi ile elektrot yüzeyindeki krom oksitlerin bozunmasına karşılık gelen potansiyel değerlerinin birbirine yakın olması, elektrot yüzeyinde sentezlenen polimer filmin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

SS/PNMP-h ve SS/PNMP-l elektrotların 24, 168 ve 216 saatler sonunda da yüksek frekans bölgesinde kaplamanın altında metal/çözelti arayüzeyinin meydana geldiğini gösteren bir lup gözlenmektedir. Yüzeyle ulaşan yeteri miktarda çözeltinin, elektrot yüzeyinde başlattığı anodik olayların sonucunda oluşan korozyon ürünleri, Fe(II) oksitler ve krom ve nikel oksitlerden oluşmaktadır. Polimerin katalitik etkisiyle, yüzeydeki kararsız Fe (II), Fe (III)’e yükseltgenerek daha kararlı olan Fe(III) oksit tabakaların oluşumuna katkı sağlama eğilimindedirler. Oluşan korozyon ürünleri kapatabildikleri oranda yük transferini güçleştirirken toplam dirence katkı sağlamaktadırlar. Zamanla artan korozyon ürünleri polimer filmin gözenekleri içerisinde

birikerek, gözeneklerden iyon/molekül difüzyonunu yavaşlatmaktadırlar. Bu süre içinde polimer filmin direnci, polimer filmin katalitik etkisi sonucu indirgenmesiyle iletkenliğinin düşmesi ve polimer gözeneklerinde biriken korozyon ürünlerinin katkıları artar. Buna bağlı olarak tüm dirençlerin toplamı olan R_p değerinde de bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu durum SS/PNMP-h ve SS/PNMP-l her iki elektrotta da gözlenmiş olup, gerek polimerin katalitik etkisi, gerek yeni oksit tabakaların oluşumu veya metalin anodik çözünmesiyle oluşan korozyon ürünlerinin etkisiyle R_p direncinde sürekli bir artış olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.25. PNMP kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (△) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri

4.2.1.4. Poli (Piról-co-N-metilpiról) Kaplı Elektrotlar için AC Empedans Ölçümleri

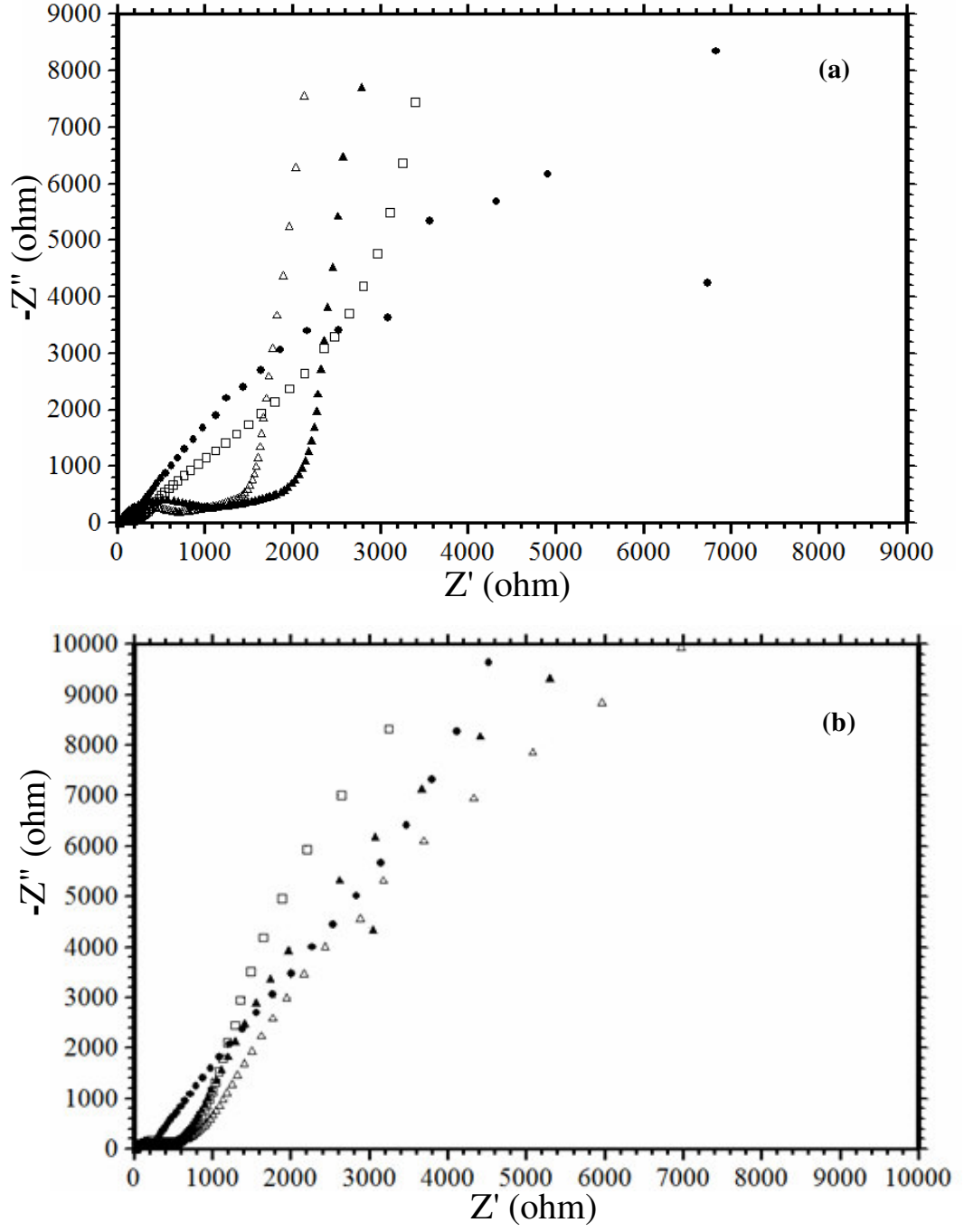
Poli (piról-co-N-metilpiról) (PPy-co-PNMP) kaplamanın paslanmaz çelik (SS) elektrot yüzeyine sentezi, 0,50 M sülfamik asit (SA) çözeltisine 0,50 M piról ve 0,50 M N-metilpiról monomerlerinden farklı hacimlerde eklenerek elde edilen farklı derişimlerdeki çözeltilerden sentezlenmiştir. Sentez SA çözeltisine eklenen 80 mL piról: 20 mL N-metilpiról (PY/NMP-1), 60 mL piról: 40 mL N-metilpiról (PY/NMP-2), 50 mL piról: 50 mL N-metilpiról (PY/NMP-3), 40 mL piról: 60 mL N-metilpiról (PY/NMP-4), 20 mL piról: 80 mL N-metilpiról (PY/NMP-5) oranlarında monomer karışımı içeren çözeltilerde 50mV/s ve 20mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.

SS elektrot yüzeyine poli(piról-co-N-metilpiról) (PPy-co-PNMP) film sentezi için 50 mV/s (SS/PPy-co-PNMP-h) ve 20 mV/s (SS/ PPy-co-PNMP-l) tarama hızları uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26'de 50mV/s ve 20mV/s tarama hızlarıyla PPy-co-PNMP kaplanan elektrotlar için 2, 24, 168 ve 216 saatler sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir.

Şekil 4.26 (a)'da SS/PPy-co-PNMP-1-h elektrodun % 3,5'lik NaCl korozif ortamdaki 2 saat daldırma süresi sonunda Nyquist eğrileri incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde metalin çözünmesine karşı oluşan R_{ct} 'ye karşılık gelen bir lup gözlenmiştir. Orta frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine doğru uzanan ikinci lup ise, R_o , R_f ve elektrot yüzeyinde tutunan korozyon ürünlerinin direncini (R_d) içermektedir. 24 saatlik daldırma süresi sonunda elde edilen eğri de ise, 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen eğriye benzer olarak yüksek frekans bölgesinde R_{ct} 'ye karşılık gelen bir lup ve düşük frekans bölgesinde R_o ve R_f dirençlerinin toplamına eşit olan ikinci bir lup daha gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde görülen doğrusal kısım Warburg impedansını ifade etmektedir. 168 ve 216 saatler sonunda elde edilen grafikler incelendiğinde, yüksek frekans bölgesindeki R_{ct} 'ye karşılık gelen lupun ve orta frekans bölgesindeki R_o ve R_f toplamına karşılık gelen elipsel lupların her ikisinin de büyüklüklerinin arttığı gözlenmektedir. Ancak düşük frekans bölgesinde metal yüzeyine iyon difüzlendiğini belirten Warburg impedansının açısıl kısmının azaldığı gözlenmiştir.

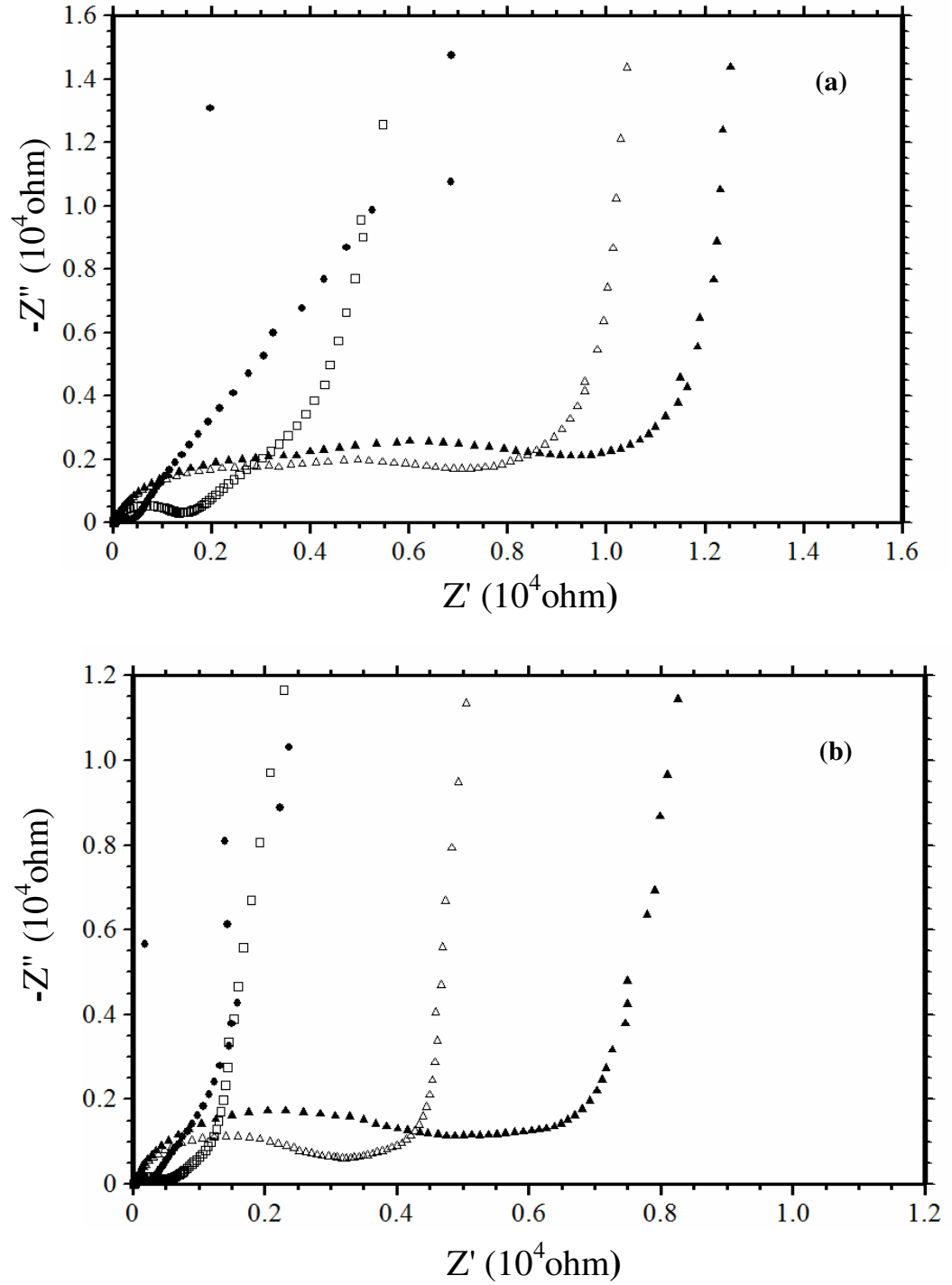
Şekil 4.26 (b)'de SS/PPy-co-PNMP-1-l elektrotun 2 saatlik daldırma süresi sonunda Nyquist eğrileri incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde metalin çözünmesine karşı oluşan R_{ct} direncine karşılık gelen bir lup gözlenmiştir. Orta frekans

bölgesinden düşük frekans bölgesine doğru uzanan ikinci lup ise, yüzeydeki R_o direnci, R_f direnci ve R_d içermektedir. Aynı ortamlarda gerçekleştirilen PPy ve PNMP homopolimerleri ile kopolimerlerin eğrileri karşılaştırıldığında, PPy homopolimer filmin elektrot yüzeyinde daha etkili olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla pirol ve türevlerinin sentezi göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, N-metilpirol'deki $-NH$ grubunun heterosiklik yapıdaki elektron delokalizasyonunu olumsuz yönde etkilediği düşüncesi ortaya çıkmaktadır. 24, 168 ve 216 daldırma süreleri sonunda elde edilen eğrilerde ise yine benzer davranışlar sergilenmiştir. Yüksek ve düşük frekans bölgelerine karşılık gelecek şekilde toplamları R_p direncine eşit olan birer yarım daire gözlenmiştir. Bu R_p değerlerinin, korozif ortamda daldırma zamanının artmasına paralel olarak arttığı gözlenmiştir. Bu durum metal yüzeyine difüzlenen iyon ve/veya moleküllerin artmasına ve gözenekli bir yapıya sahip kopolimer ve oksit tabakalarının R_p değerine katkılarından kaynaklanmaktadır. R_p değerine, kopolimer filmin indirgenmesi ve yeni oksit tabakaların oluşumu metal/polimer arayüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerle mümkün olmaktadır.



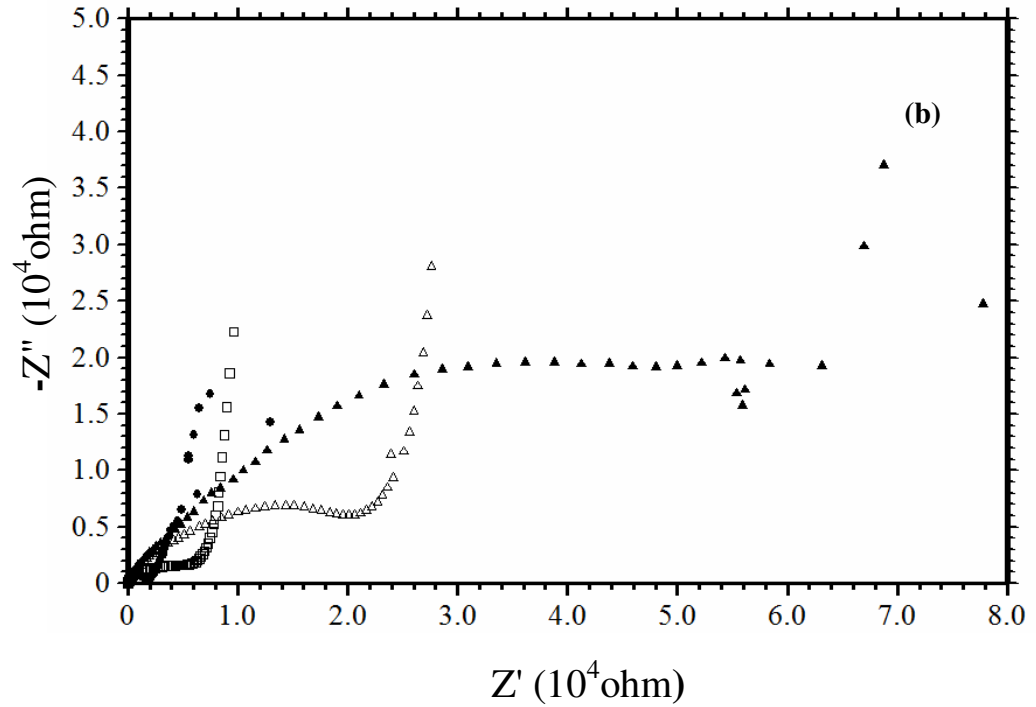
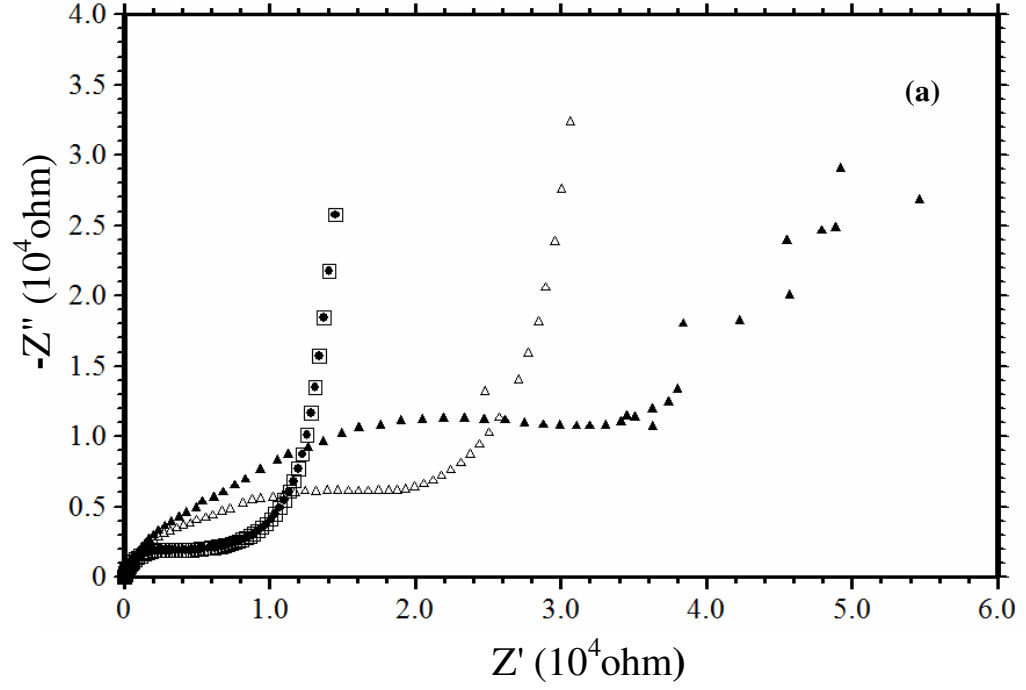
Şekil 4.26. PPy-co-PNMP-1 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri

PPy-co-PNMP-2 kaplı SS elektrotun korozyon testleri sonucu elde edilen Nyquist eğrilerine bakıldığında (Şekil 4.27) her iki tarama hızında da kaplanan elektrotların benzer davranışlar sergiledikleri gözlenmiştir. SS/PPy-co-PNMP-1-h ve SS/PPy-co-PNMP-1-l elektrotların 2 saat daldırma süreleri sonunda, yüksek frekansta R_{ct} , R_o ve R_f dirençlerin toplamına eşit olan R_p 'ye karşılık gelen bir kapasitif lup ve polimer/çözelti arayüzeyinde oluşan sistemin difüzyon denetimli olduğunu gösteren orta frekanstan düşük frekans bölgesine uzanan doğrusal kısım, Warburg empedansı gözlenmiştir. 24 saat ve daha sonraki daldırma sürelerinde de benzer davranışlar sergilenmiş olup, yüksek frekans bölgesindeki kapasitif lupun çapının zamanla arttığı gözlenmiştir. SS/PPy-co-PNMP-2-h ve SS/PPy-co-PNMP-2-l elektrotların R_p değerleri sırasıyla 1380 ohm ve 480 ohm olarak belirlenmiştir. Her iki tarama hızında sentezlenmiş kopolimer filmlerin bulunduğu elektrotlar difüzyon denetimli olduğu düşünüldüğünde, kopolimer film ve oksit tabakaların gözeneklerinden sınırlı iyon ve/veya moleküllerin difüzyonu ile ilişkili olan Warburg empedansı polimer filmlerin yapısı hakkında bilgi edinmemize yardımcı olmaktadır. SS/PPy-co-PNMP-2-l elektrot için R_p değerinin daha düşük olması sentezlenen kopolimer filmin gözenek yapısı ile alakalı olmalıdır. Dolayısıyla daha sınırlı düzeyde korozif iyonların difüzyonu metal/polimer arayüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların daha yavaş gerçekleşmesine neden olacağından R_p değerleri daha düşük olacaktır. PPy-co-PNMP-2-l kopolimer filmin korozif ortamda klorür iyonlarının metal yüzeyine difüzyonuna karşı daha iyi bir bariyer özellik sergilediği belirlenmiştir. 168 ve 216 daldırma süreleri sonunda ise yüksek frekans bölgesinde uzanan ve R_p direncine eşit olan tek bir lup gözlenirken, düşük frekans bölgesindeyse Warburg impedansının varlığının devam ettiği belirlenmiştir. SS/PPy-co-PNMP-2-h ve SS/PPy-co-PNMP-2-l elektrotlardan korozif ortama karşı daha iyi bir koruma özelliğine düşük tarama hızı ile sentezlenen kopolimer filmin olduğu belirlenmiştir.



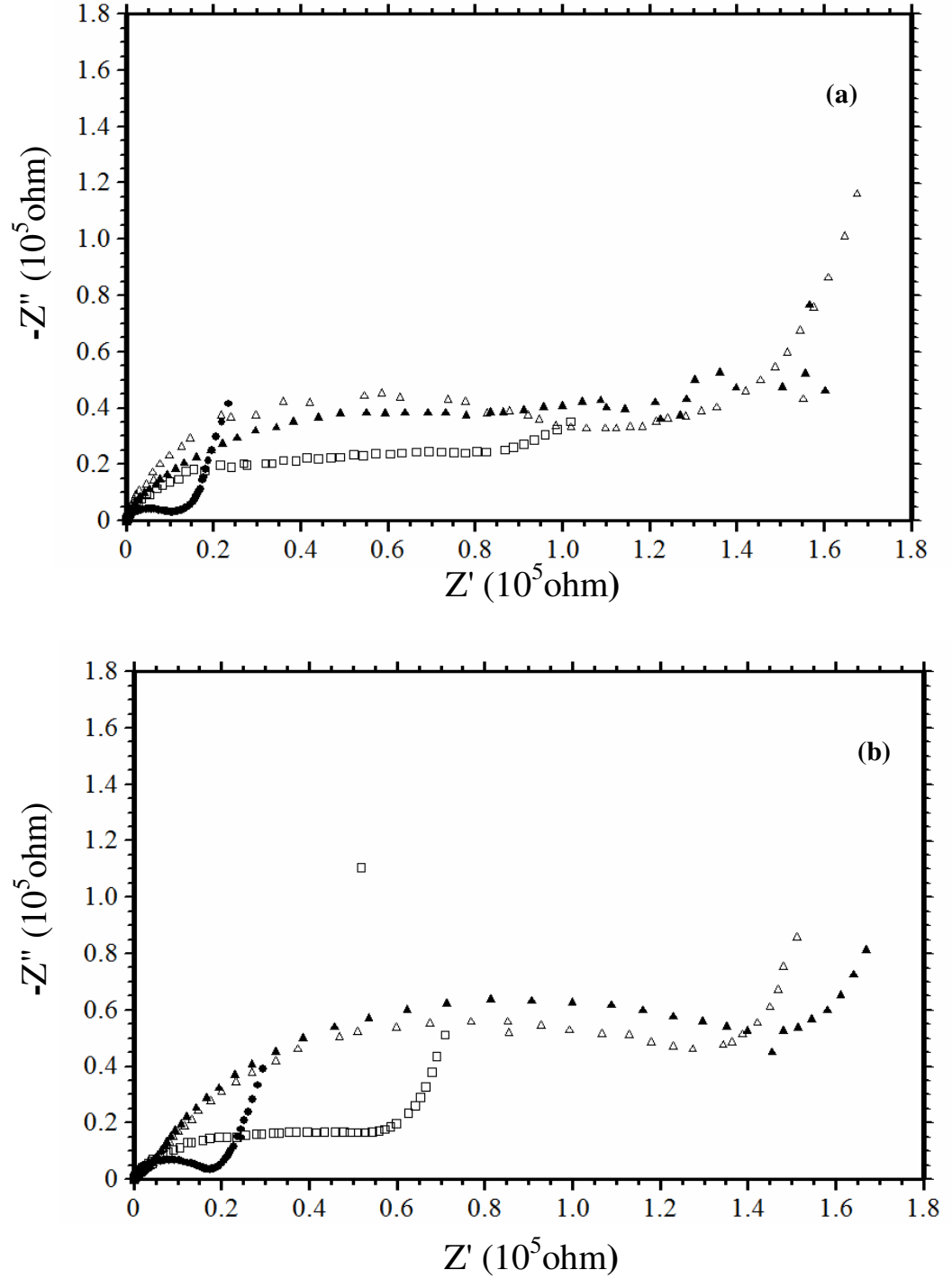
Şekil 4.27. PPy-co-PNMP-2 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (△) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri

PPy-co-PNMP-3 kaplı SS elektrotun korozyon testleri sonucu elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.28'de verilmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, 2 saat daldırma süresi sonunda yüksek frekans bölgelerinde R_p direncine karşılık gelen bir lup ve düşük frekans bölgelerinde de Warburg impedansını işaret eden doğrusal kısım gözlenmektedir. Bu ortamda da düşük tarama hızı ile sentezlenen polimer filmlerin daha etkili antikorozyon özelliğe sahip olduğu eğrilerden anlaşılmaktadır. 24 ve 168 saatler sonunda polarizasyon dirençlerinde zamanla artışlar gözlenmiştir. R_p dirençlerinde artışın yanı sıra Warburg impedansının da gözlemlenmesi, yüzeyde difüzyon denetimli bir korozyonun meydana geldiğini ifade etmektedir. 216 saat sonra SS/PPy-co-PNMP-3-1 elektrodun çok fazla elektrolit çözeltiyi absorplaması düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansının kaybolmasına neden olmuştur. PPy-co-PNMP-3 ile PPy-co-PNMP-2 kopolimer filmler karşılaştırıldığında, kopolimer filmlerin sentez çözeltilerinde N-metilpirol miktarının artması ile her iki tarama hızı için elde edilen kopolimer filmlerin kararlılığının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum sentezlenen kopolimer filmlerin daha gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



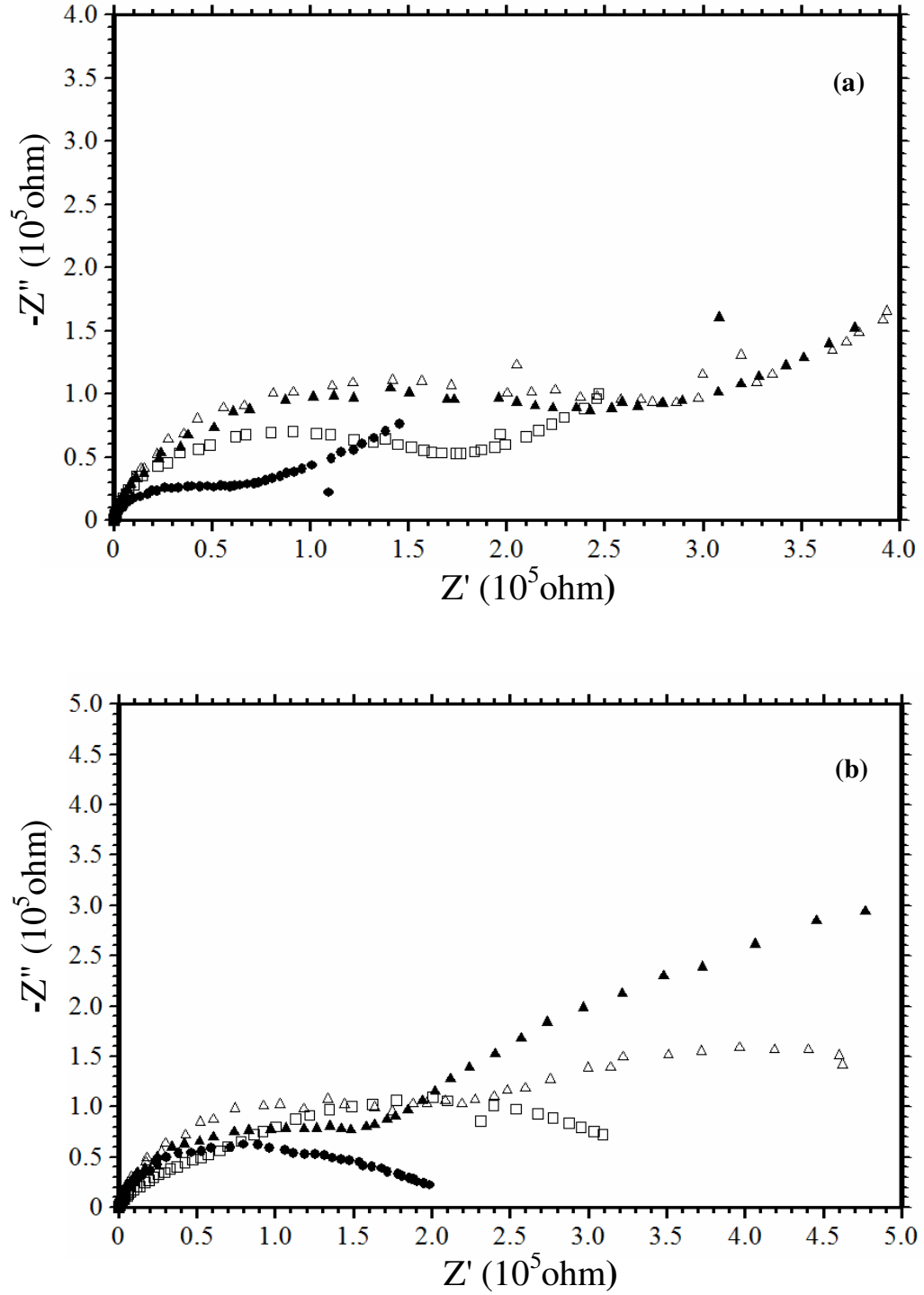
Şekil 4.28. PPy-co-PNMP-3 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (△) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri

PPy-co-PNMP-4 kaplı SS elektrotun korozyon testleri sonucu elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.29'da verilmektedir. 2 saat daldırma süreleri sonunda yüksek frekans bölgesinde R_p direncini işaret eden bir lup ile düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı gözlenmiştir. 24 saat sonra SS/PPy-co-PNMP-4-h elektrot için düşük frekans bölgesinde Warburg impedansı gözlenmemiş olup, 168 saat daldırma süresi sonra tekrar gözlenmiş olup, 216 saat daldırma süresi sonra ise tekrar kaybolduğu belirlenmiştir. PPy-co-PNMP-4-h kopolimer filmin bu davranışı homojen olmadığını ve kararsız bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. SS/PPy-co-PNMP-4-l elektrotu için ise R_p direncine ek olarak Warburg empedansı 2, 24, 168 ve 216 saatler için de gözlenmiş ve SS/PPy-co-PNMP-4-l elektrotun korozif ortama karşı daha iyi bir bariyer özellik sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca sentez çözeltisinde N-metilpirol monomer derişiminin artması ile sentezlenen kopolimer filmin bariyer özelliğinin azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.29. PPY-co-PNMP-4 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri

PPy-co-PNMP-5 kaplı SS elektrotun korozyon testleri sonucu elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.30'da verilmektedir. PPy-co-PNMP-5-h ile sentezlenen kopolimerin olduğu SS elektrotun Nyquist diyagramlarına bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde Warburg empedansı gözlenmiştir. SS/PPy-co-PNMP-5-l elektrotun yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer kapasitif lup gözlenmiş olup, Warburg empedansı gözlenmemiştir. SS/PPy-co-PNMP-5-l elektrotun yüksek frekans bölgesinde R_{ct} direncine karşılık gelen bir lup ve düşük frekans bölgesinde elektrot yüzeyindeki tüm birikintileri (korozyon ürünleri, polimer film, v.b.) ifade eden ikinci bir lup gözlenmiş olup, bu iki lup daldırma süreleri arttıkça daha belirgin bir şekilde kendini göstermiştir. PPy-co-PNMP-5 kopolimer filmlerinden yüksek tarama hızı ile sentezlenen kopolimer filmlerin koruyuculuğunun daha iyi olduğu gözlenmiştir.



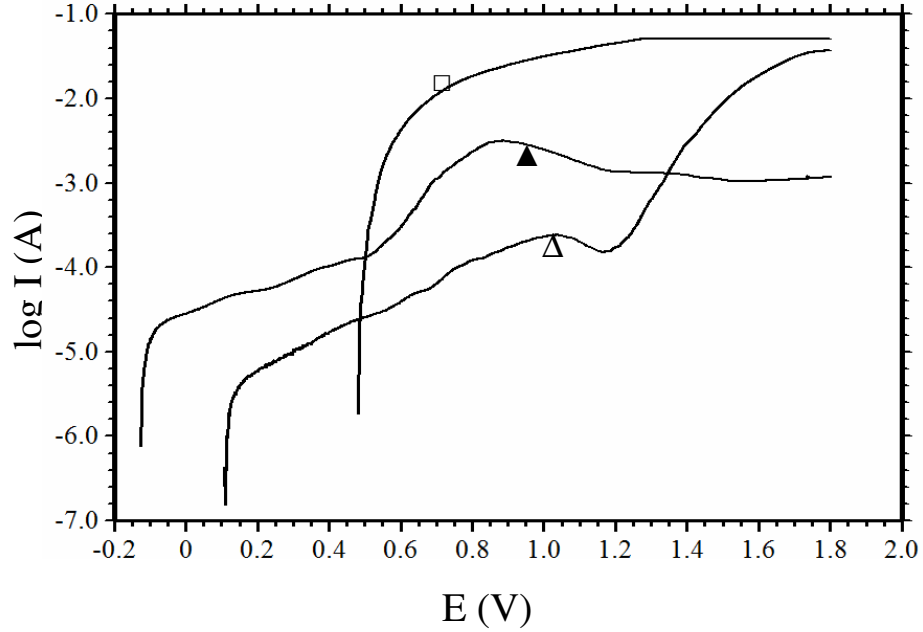
Şekil 4.30. PPy-co-PNMP-5 kaplı paslanmaz çelik elektrotların 2 (●), 24 (□), 168 (Δ) ve 216 (▲) daldırma saatleri sonunda % 3,5'lik NaCl içinde (a) 50 mV/s, (b) 20 mV/s tarama hızında elde edilen Nyquist eğrileri

Sentezlenen kopolimerler için alınan Nyquist eğrileri incelendiğinde, PPy-co-PNMP-1 ortamında her iki tarama hızı ile sentezlenen kopolimerlerin, klorür iyonlarına karşı daha iyi koruyucu bir tabaka olarak kendini gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumda, PPy-co-PNMP-1 ortamında sentezlenen kopolimer filmlerin daha az gözenekli olduğu ve N-metilpirol oranının artması ile orantılı olarak daha gözenekli kopolimer filmler sentezlendiği gözlenmektedir. Daha gözenekli polimer film sentezlenmesi, ortamdaki korozif türlerin yüzeye doğru daha hızlı bir şekilde ulaşması ve polimer filmin altında daha kısa bir sürede metal/çözelti ara yüzeyinin oluşmasına neden olur. Metal yüzeyinin anodik çözünme hızının artması, elektrot yüzeyinde kararlı oksit tabakalarının oluşumuna olanak sağlamayacaktır. Dolayısıyla polimer filmin su adsorplayarak şişmesi ile elektrot yüzeyinde deforme olması daha da hızlanacaktır.

4.2.2. Anodik Polarizasyon Eğrileri

4.2.2.1. PPy Kaplı Elektrot İçin Elde Edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri

Paslanmaz çelik (SS), SS/PPy-h ve SS/PPy-l elektrotları için 216 saat sonra % 3,5 NaCl elektrolit çözeltisinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.31'te verilmektedir.



Şekil 4.31. SS (□), SS/PPy-h (50mV/s) (Δ)ve SS/PPy-l (20 mV/s) (▲) elektrotları için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

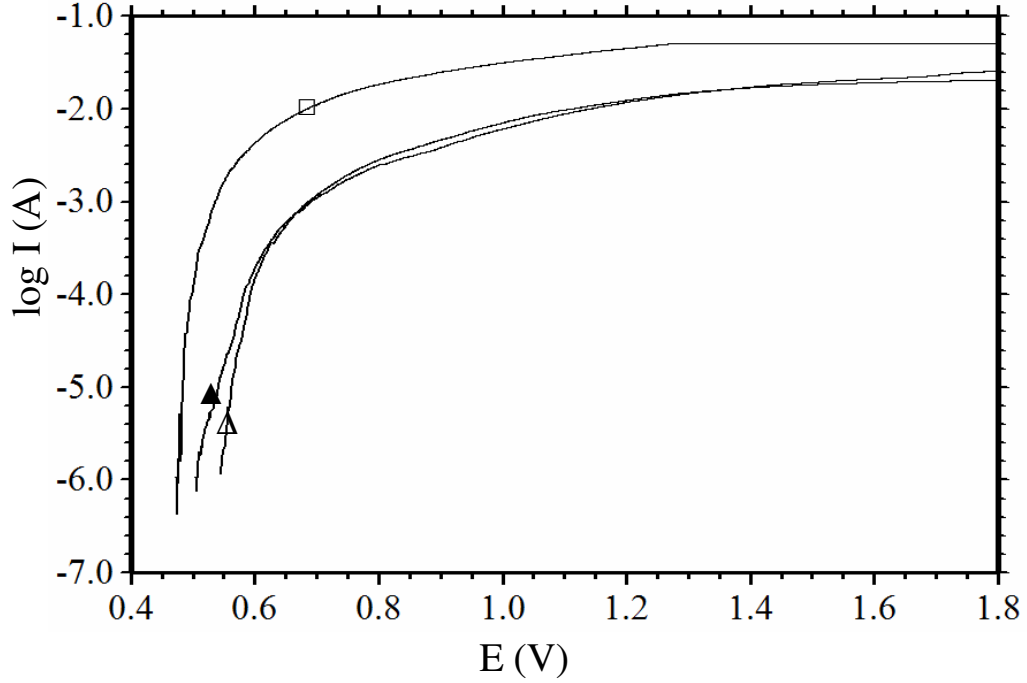
Kaplamasız SS, SS/PPy-h ve SS/PPy-l elektrotların 216 daldırma süreleri sonunda ölçülen korozyon potansiyel (E_{kor}) değerleri sırasıyla; 0,474 V, 0,108 V ve -0,124 V olarak bulunmuştur. Korozyon potansiyeli, elektrot yüzeyinde bulunan polimer film, çeşitli oksit tabakaları ve genel olarak elektrot yüzeyinin bir karma potansiyelidir. Kaplamasız elektrotun E_{kor} değerinin daha pozitif değerlerde olması elektrot yüzeyindeki polipirol (PPy) filmin iletkenliğinin çıplak elektrodun yüzeyindeki oksit tabakasından çok daha yüksek olması ile açıklanmıştır (Özyılmaz ve ark. 2007). Anodik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, pik akım değerlerinin PPy kaplı SS elektrotlar için daha düşük ve SS/PPy-h elektrot için ise en düşük olduğu gözlenmiştir.

Potansiyel anodik yönde arttırıldıkça çıplak metalin çözünme hızının arttığı gözlenmiştir. Oysa SS/PPy-h ve SS/PPy-l elektrotların her potansiyel değerlerde çıplak metalinkinden oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum SS elektrot yüzeyindeki PPy filmlerin oldukça homojen ve az gözenekli olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. PPy kaplı SS elektrotların artan potansiyelerde akım değerlerinin artması, önce polipirol filmlerin yükseltgenmesi, 0,70 V'dan sonraki hızlı akım artışı ise polipirol filmlerin aşırı oksidasyonuna karşılık gelen deforme olması ile açıklanabilir. PPy kaplı SS elektrotlar kendi içinde karşılaştırıldığında, SS/PPy-h elektrotun yaklaşık 1,40 V'a kadar ki akım değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. 1,10 V'tan sonra PPy filmlerin tamamen deforme olduğu düşünülürse, yüksek tarama hızı ile elde edilen polipirol kaplamanın SS elektrot yüzeyine daha iyi adsorbe olduğu düşünülmektedir. SS/PPy-h elektrodun E_{kor} değerinin SS/PPy-l elektrodunkine göre daha anodik tarafta olması yüzeyindeki kararlı oksit tabakaları ile açıklanabilir.

4.2.2.2. PNMP Kaplı Elektrot İçin Elde Edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri

Paslanmaz çelik (SS), SS/PNMP-h ve SS/PNMP-l elektrotları için 216 saat sonra % 3,5 NaCl elektrolit çözeltisinde elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.32'de verilmektedir. Eğriler incelendiğinde SS/PNMP-h ve SS/PNMP-l elektrotların E_{kor} değerleri sırasıyla 0,551 V ve 0,507 V olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin kaplamasız elektrottan (0,474 V) daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Paslanmaz çelik elektrodun yüzeydeki PNMP filmler bir bariyer gibi davranarak elektrolit çözeltiden metal yüzeyine korozif ürünlerin ulaşmasını engellemektedir (Nguyen ve ark., 2001). Bu durum PNMP ile kaplı elektrotların akım değerlerinin çıplak metalinkine göre oldukça düşük olması da desteklemektedir. Kaplı elektrotlar kendi içinde değerlendirildiğinde, bariyer etkisi bakımından aralarında pek bir farkın olmadığı hemen hemen her potansiyelde geçen akım değerlerinin birbirine çok benzer olması ile açıklanabilir. Homopolimer filmler (PNMP ve PPy) karşılaştırıldığında, her iki tarama hızında sentezlenen PPy kaplı elektrotların E_{kor} değerleri daha katodik (negatif) bölgelerde olmasına rağmen, anodik polarizasyon eğrilerinde her potansiyelde geçen akım değerlerinin PNMP kaplı elektrotlara göre oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum AC empedans ölçümleri ile paralellik gösteriyor olup SS yüzeyinde PPy

kaplamanın daha etkin olduğu her iki elektrokimyasal teknik ile belirlenmiştir.

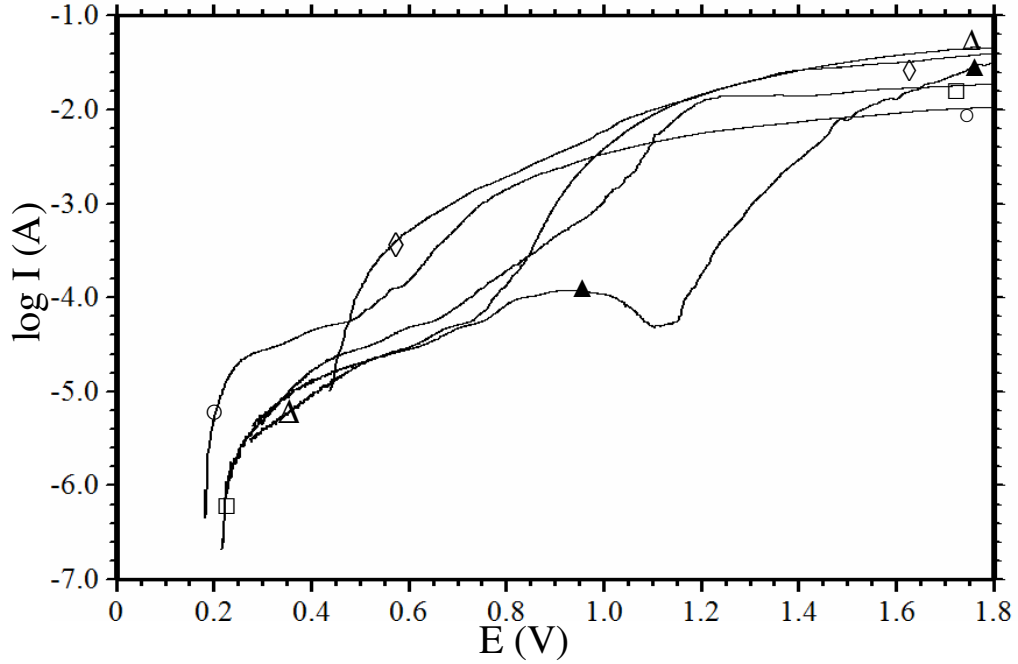


Şekil 4.32. SS (□), SS/PNMP-h (50mV/s) (Δ)ve SS/PNMP-1 (20mV/s) (▲) elektrotları için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

4.2.2.3. Poli (Piról-co-N-metilpirol) Kaplı Elektrotlar için Elektrot İçin Elde Edilen Anodik Polarizasyon Eğrileri

Yüksek tarama hızı ile (50mV/s) farklı oranlarda monomer içeren elektrolit çözeltilerde sentezlenen poli(piról-co-N-metilpirol) (PPy-co-PNMP) filmlerin % 3,5 NaCl çözeltisine 216 saat daldırma sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.33'te verilmektedir. Elektrolit çözelti (SA) de monomer derişimleri göz önüne alınarak N-metilpirol miktarının artış sırasına göre SS yüzeyinde sentezlenen kopolimerlerle oluşturulan elektrotlar SS/PPy-co-PNMP-1, SS/PPy-co-PNMP-2, SS/PPy-co-PNMP-3, SS/PPy-co-PNMP-4 ve SS/PPy-co-PNMP-5 şeklinde sembollendirilmiştir. Eğriler incelendiğinde, SS/PPy-co-PNMP-5 elektrotun E_{kor} değeri, diğer kopolimer kaplı elektrotlarından daha pozitif değere sahip olduğu

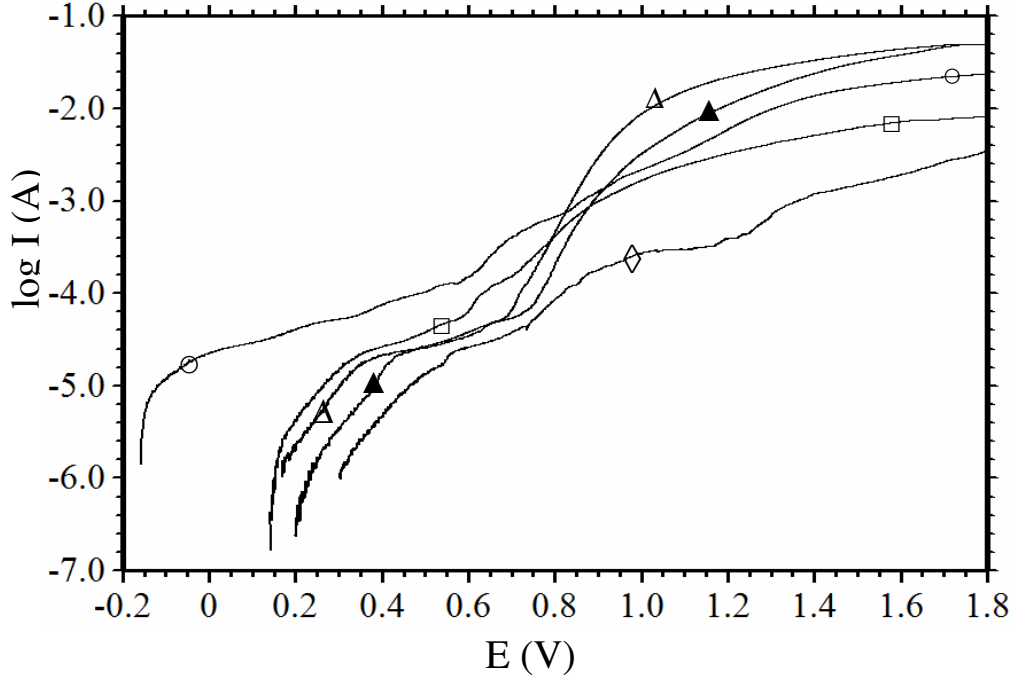
gözlenmektedir. Ancak aynı elektrotun her potansiyelde en yüksek akım değerlerine sahip olduğu fark edilmiştir. Bu durum sentezlenen kopolimer filmin diğerlerine göre daha gözenekli bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir. Anodik polarizasyon eğrisinden elde edilen bu bulgular AC empedans verileri ile de paralellik göstermekte olup, bu çalışmada sentez çözeltisinde N-metilpirol monomer derişiminin artması kopolimer film sentezine olumsuz etkisi olduğu düşüncesini kuvvetlendirmektedir. SS/PPy-co-PNMP-5 elektrot hariç diğer PPy-co-PNMP kaplı elektrotların E_{kor} değerlerinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Düşük potansiyelerde SS/PPy-co-PNMP-1 elektrotun akım değerleri, SS/PPy-co-PNMP-5 elektrotunkinden düşük, diğer PPy-co-PNMP kaplı elektrotlarinkinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. SS/PPy-co-PNMP-1 elektrotun bu davranışı, SS yüzeyinde oldukça kararlı halde bulunan kopolimerin uygulanan potansiyelin etkisi ile önceki potansiyelerde oksidasyonuna, yüksek potansiyelerde ise polimer filmin bozunmasına bağlı olduğu elde edilen eğrilerden açıkça gözlenmektedir. SS/PPy-co-PNMP-2, SS/PPy-co-PNMP-3 ve SS/PPy-co-PNMP-4 elektrotların ise 0,80 V potansiyellere kadar benzer davranışlar sergiledikleri sözü edilen potansiyele kadar hemen hemen aynı akım değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Bu kopolimer kaplı elektrotların SS yüzeyinde kararlı kopolimer filme sahip oldukları ancak PPy-co-PNMP-1 kopolimer filminden daha gözenekli oldukları sonucuna ulaşılabilir. Yüksek potansiyellere doğru gidildikçe yaklaşık 1,00 V dolaylarında SS/PPy-co-PNMP-4 elektrot için gözlenen akım değerlerinin daha en düşük olduğu gözlenmiş olup, bu durumun elektrot yüzeyindeki PPy-co-PNMP-4 kopolimer filminin daha az bir şekilde deforme olmasından kaynaklanmaktadır. SS/PPy-co-PNMP-3 ve SS/PPy-co-PNMP-4 elektrotları için E_{kor} değerleri sırasıyla 0,273 V ve 0,285 V olarak ölçülmüştür. PPy-co-PNMP kaplı elektrotlar için yaklaşık 1,00 V'tan sonra kopolimer filmler deforme olduğundan dolayı polimer film açısından değerlendirilmesinin pek doğru olmayacağı görülmektedir. Çünkü bu potansiyele kadar polimer kaplı elektrotların önce oksidasyonu daha sonra ise aşırı oksidasyonu gözlendiğinden yüksek potansiyellerdeki davranışlar pek anlam taşımamaktadır.



Şekil 4.33. Yüksek tarama hızı ile (50 mV/s) PPy-co-PNMP-1 (○), PPy-co-PNMP-2 (□), PPy-co-PNMP-3 (△), PPy-co-PNMP-4 (▲) ve PPy-co-PNMP-5 (◇) kaplanan elektrotlar için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

Düşük tarama hızı ile (20 mV/s) farklı oranlarda monomer içeren elektrolit çözeltilerde sentezlenen poli(pirrol-co-N-metilpirol) (PPy-co-PNMP) filmlerin % 3,5 NaCl çözeltisine 216 saat daldırma sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.34'te verilmektedir. PPy-co-PNMP kaplı SS elektrotların anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında, sentez çözeltisinde N-metilpirol derişimi arttıkça sentezlenen kopolimer filmler için elde edilen E_{kor} değerlerinin anodik tarafa kaydığı gözlenmektedir. Bu durum kopolimerde PPy miktarının yüksek olduğu durumlarda SS yüzeyindeki kopolimerlerin iletkenliğinin arttığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. SS yüzeyine sadece PPy sentezlendiğinde en düşük E_{kor} değerine sahip olduğu ve bunu da iletkenliğinin yüksek olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Aynı şekilde sentez çözeltisinde N-metilpirol derişimi arttıkça sentezlenen kopolimerin, E_{kor} değerlerinden sonraki potansiyelerde elde edilen akım değerleri aynı paralellikte azaldığı gözlenmiştir. Yüksek akım değerleri, sentezlenen kopolimer filmlerdeki PPy

miktarının az olduğunda iletkenliği yüksek kopolimerlerin, PNMP miktarının fazla olduğunda ise iletkenliği düşük kopolimer filmlere göre daha fazla yükseltgenme isteklerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.34. Düşük tarama hızı ile (20 mV/s) PPy-co-PNMP-1 (○), PPy-co-PNMP-2 (□), PPy-co-PNMP-3 (Δ), PPy-co-PNMP-4 (▲) ve PPy-co-PNMP-5 (◇) kaplanan elektrotlar için 216 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

PPy, PNMP ve bunların çeşitli oranlarından oluşan kopolimer filmler dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik yüzeyine sülfamik asit ortamında başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sentez ortamı olarak kullanılan sülfamik asit çözeltisi PPy, PNMP ve PPy-co-PNMP kopolimer filmlerin elektrokimyasal polimerizasyonu için uygun olduğu gözlenmiştir.

PPy filmlerin paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezi için, dönüşümlü voltametri tekniği ile oldukça kaliteli ve korozyon dayanımı yüksek kaplamalar elde edilmiştir. PPy kaplamanın sentezi iki farklı tarama hızında (20 mV/s ve 50mV/s) -0,30 V ile +0,80 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplamalar için, düşük tarama hızında sentezlenen polimer filmin geçirgenliğinin daha az olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak PPy filmin fiziksel bariyer özelliğinin yanı sıra çeliğin korozyonuna karşı anodik koruma da sağlamıştır. Bu etki metal/polimer arayüzeyinde metalin yükseltgenmesine karşılık PPy filmin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum metal/polimer arayüzeyinde polipirolün katalitik özelliği ile seri elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elektrot yüzeyinde elde edilen PPy filmin etkinliğini kaybetmemiş olması, kaplamanın korozyona karşı sergileyeceği etkinliğe doğrudan etki etmektedir.

Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde elde edilen PNMP kaplamaların, PPy kaplamalara kıyasla daha gözenekli bir yapıya sahip olmasından dolayı daha geçirgen oldukları belirlenmiştir.

PNMP kaplamalar paslanmaz çelik yüzeyinde iki farklı tarama hızı (20 mV/s ve 50mV/s) kullanılarak -0,30 V ile +1,40 V potansiyel aralığında homojen olarak sentezlenebilmiştir. Elde edilen PNMP kaplamaların sentezi için, monomer oksidasyon potansiyelinin PPy'inkine kıyasla oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. PNMP film için uygulanan potansiyel aralığının, sülfamik asitli ortamda paslanmaz çelik elektrot yüzeyindeki krom oksitlerin dönüşüm potansiyeliyle örtüşmesinden dolayı elde edilen PNMP kaplamaların daha gözenekli bir yapıda olduğu düşünülmektedir. Gözenekli yapıda olmasına rağmen PNMP kaplamaların paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde korozif ürünlere karşı bir bariyer görevi göstermektedir.

Poli (pirol-co-N-metilpirol) kaplamaların paslanmaz çelik yüzeyine sentezi, 0,50

M sülfamik asit çözeltisine 0,50 M pirol ve 0,50 M N-metilpirol monomerlerinden farklı hacimlerde eklenerek elde edilen farklı derişimlerdeki çözeltilerden sentezlenmiştir. PY/NMP-1, PY/NMP-2, PY/NMP-3 ve PY/NMP-4 elektrolit sistemleri için kopolimer filmlerin sentezi -0,30 V ile +0,80 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş ve elektrot yüzeylerinde homojen siyah renkli film oluşumu gözlenmiştir. Monomer olarak N-metilpirol daha fazla olduğu PY/NMP-5 elektrolit içinde yapılan sentez işlemi sırasında -0,30 V ile +0,80 V potansiyel aralığında elektrot yüzeyinin bir kopolimer filmle tam olarak kaplanmadığı gözlenmiştir. Bu yüzden potansiyel aralığı değiştirilerek -0,30 V ile +1,00 V olarak belirlenmiş ve yüzeyde homojen bir tabaka elde edilmiştir.

Sentezlenen kopolimer filmlerin Nyquist eğrilerinden her iki tarama hızı için de PY/NMP-1 elektrolit ortamında sentezlenen kopolimer filmlerin daha iyi bir koruyucu özellik sergilediği bulunmuştur. Diğer elektrolit çözeltilerde sentezlenen kopolimer filmlerin korozyon dayanımlarının zamanla azalması ise, N-metilpirolün kopolimer oluşumuna olumsuz yönde katkısından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Anodik polarizasyon eğrileri incelendiğinde, PPy kaplı elektrotların 216 daldırma saati sonunda çıplak paslanmaz çelik elektrotlara göre oldukça düşük E_{kor} değerlerine sahip oldukları ve dolayısıyla oldukça iletken oldukları düşünülmektedir. PNMP kaplı elektrotların ise E_{kor} değerlerinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Kopolimerler için E_{kor} değerlerinin PY/NMP-1'den PY/NMP-5'e doğru (kopolimerde PNMP miktarının artış yönü) giderek arttığı gözlenmiştir. Bu durum kopolimer filmlerin iletkenliğinin PNMP miktarına bağlı olarak azalması olarak değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- ANSARI, A., WALLACE, G.G. 1994. **Polymer Effect of Thermal Treatment on the Electrochemical Properties of Conducting Polypyrrole Polymers**, 35, 2372-2377
- ALBUQUERQUE ve ark., 2000. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, 113(1-2):19-22
- BAŞMAN, N., 2006. **Elektrokimyasal Olarak Sentezlenen Polipirolün Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi**. Yüksek Lisans Tezi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 84 s, Tokat.
- BARRETT, C., 1995. **Semiconductor Technology and the Growth of The PC Industry. Proceeding of 8th Annual Microprocessor Forum**, San Jose, C.A.
- BAZZAOUI ve ark., 2002a. Electrochemical synthesis of adherent polypyrrole films on zinc electrodes in acidic and neutral organic media. **Synthetic Metals**, 128(1):103-114.
- BAZZAOUI ve ark., 2002b. New single-step electrosynthesis process of homogenous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium. **Electrochimica Acta**, 47:2953-2962.
- BLACKWOOD D.J., VE TAN, C.K., 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, 45:545-557
- CAMALET, J.L., LACROIX, J.C., NGUYEN, T.D., AEIYACH, S., PHAM, M.C., PETITJEAN, J. and LACAZE, P.C., 2000. Aniline Electropolymerization on Platinum and Mild Steel from Neutral Aqueous Media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 485: 13-20.
- DENISE ve ark, 2002. Application of polypyrrole/TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 540(2):35-44
- DIAZ, A.F., KANAZAWA, K.K., and GARDÝNÝ, G.P., 1979. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. **J. C. S. Chem. Comm.**, 635-636.
- FENELON ve BRESLIN., 2002. The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: corrosion protection properties. **Electrochimica Acta**, 47:4467-4476
- FERREIRA, C. A., AEIYACH, S., COULAND, A., LACAZE, P. C. 1999. Appraisal of the polypyrrole/cataphoretic paint bilayer system as a protective coating for metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 195: 109-128.
- GENIES, E.M., BIDAN, G., and DIAZ, A.F., 1983. **J. Electronal. Chem.** 149, 101.
- GENIES E., HANRY P., and SANTIER C.G., 1989. Secondary Organic Batteries Made with Thick Free Standing Films of Electrochemically Prepared Polyaniline. **Synthetic Metals**, 28, C647-C654.
- GRGUR ve ark., (1998). The influence of polypyrrole films on the corrosion behavior of iron in acid sulfate solutions. **Progress in Organic Coatings**, 33:1-6.
- HAMMACHE, H. Ve ark., 2001. Electrocatalytic oxidation of methanol on PPY electrode modified by gold using cementation process. **Synthetic Metals**, 123:515-522.
- HE, C., YANG C. ve LI, Y., 2003. Chemical synthesis of coral-like nanowires and nanowire networks of conducting polypyrrole. **Synthetic Metals**. 139(2):539-545.
- HERRASTI, P., ve OCON, P., 2001. Polypyrrole layers for steel protection. **Surface Science**, 172:276-284.

- IROH, J.O. ve WENCHENG, S. (2000), Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica Acta**, 46:15-24.
- INZELT, G., PINERI, M., SCHULTZE, J.W. and VOROTYNTSEV, M.A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. **Electrochimica Acta**, 45: 2403-2421.
- IWAO, M. Ve ark., 2001. Bulky cation effects on magnetoelectropolymerized polypyrrole. **Journal of Organometallic Chemistry**, 507:-198-201.
- JANG, K., LEE, H. Ve MOON, B., 2004. Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopands. **Synthetic Metals**, 143(3):289-294
- KILMARTIN ve ark, 2002. Corrosion inhibition of polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline) on stainless steels. **Synthetic Metals**, 131:99-109.
- KINCAL, D., KAMER, A., CHILD, A.D., REYNOLD, J.R., 1998. **Synthetic Metals**. 92, 53.
- KIYAK, T. Ve ark., 2008. Conductive polypyrrol coatings as an environmentally friendly alternative for prevention against under-paint corrosion on steel surfaces. **BLACKSEA INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM AUGUST 25-29, 2008 GIRESUN-TURKEY**
- KRALJIC, M., MANDIC, Z. and DUIC, L.J., 2003. Inhibition of Steel Corrosion by Polyaniline Coatings. **Corrosion Science**, 45: 181-198.
- LIU, Y.Q., JIANG, X.Z., LI, Q.L., XU, Y., and ZHU, D.B., 1997. **Synthetic Metals**. 85, 1285
- LU, Y., 1988. Solitons & Polarons in Conducting Polymers, **World Scientific**, Singapore, p. 94
- LYONS, M.E.G., **Electroactive Polymer Electrochemistry**, Plenum Pres, New York, Part 2, 1996
- MARTINS, J.I., BAZZAOU, M., REİS, T.C., BAZZAUI, E.A., ve MARTINS, L., 2002. Electrosynthesis of homogenous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure. **Synthetic Metals**, 129:221-228.
- MARTINS, J.I.,, REİS, T.C., BAZZAUI, E.A., ve MARTINS, L., 2004. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc -coated steel surfaces against corrosion. **Corrosion Science**, 46:2361-2381.
- MAZEIKENE, R., VE MALINAUSKAS, A., 2002. Kinetics of Electrochemical Degradation of Polypyrrole. **Polymer Degradation and Stability**, 75:255-258
- MAC DIARMID A. G., YANG L. S., HUANG W. S., and HUMPHRY B. D. 1987. Polyaniline: Electrochemistry and Application to Rechargeable Batteries, **Synthetic Metals**, 18, 393-398.
- MIRMOHSENI A. and OLADGARAGOZE A., 2000. Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron. **Elsevier Science** 114:105-108.
- MOHAMMAD, H. 1999. Comparative studies on diffusion behaviour of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole: effect of ionic size of dopand. **Synthetic Metals**, 99:149-154.
- MUNSTEDT, H., NAARMANN, H., and KÖHLER, G., 1985. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 18, (2), 129.
- NGUYEN, H., ve ark. 2001. Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron. **Electrochimica Acta**, 46(26-27): 4259-4272.
- NGUYEN T. L. H., GARCÍA, B., DESLOUIS, C., XUAN, Q. L., 2002. Corrosion

- protection of iron by polystyrenesulfonate-doped polypyrrole films. **Journal of Applied Electrochemistry**, 32 (2002) 105-110
- NGUYEN, H. THI, L., BERNARD, M.C., GARCIA B., ve DESLOUIS, C., 2004. Raman spectroscopy analysis of polypyrrole films as protective coatings on iron. **Synthetic Metals**, 140:287-293.
- OMASTOVÁ, M., TRCHOVÁ, M., KOVÁIOVÁ, J. ve STEJSKAL, J. 2003. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in presence of surfactans. **Synthetic Metals**, 138(3):447-455.
- OSAKA, T., NAOI K., and OGANO S., 1984. Effect of Polymerization Anion on Electrochemical Properties of Polypyrrole and on Li/LiClO₄/PPy Battery Performance. **J. Electrochem. Soc.:Electrochem. Sci and Tech.**, 135, 1071-1077
- ÖZYILMAZ, A.T., 2004. **Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin (PANI) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi**. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, 178 s, Adana.
- ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M. ve YAZICI, B., 2004. Investigation of Corrosion Behaviour of Stainless Steel Coated with Polyaniline via Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, 51: 47-54.
- ÖZYILMAZ, A.T., Kardaş G., ERBİL, M. ve YAZICI, B. 2005. The Corrosion Performance of Polyaniline on Nicel Plated Mild Steel. **Applied Surface Science**, 242:97-106
- ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M. ve YAZICI, B., 2006(a). The electrochemical Synthesis of Polyaniline on Stainless Steel and Its Corrosion Performance. **Current Applied Physics**, 6: 1-9.
- ÖZYILMAZ, A.T., ERBİL, M. ve YAZICI, B., 2006(b). The Corrosion Performance of Polyaniline Coated Stainless Steel in Acidic Solutions. **Thin Solid Films**, 496:431-437.
- ÖZYILMAZ, A.T. ve ark. 2007. Protective properties of polyaniline and poly(aniline-co-o-anisidine) films electrosynthesized on brass. **Progress in Organic Coatings** 60 (1), 24-32
- SAIDMAN, S.B., 2003. Influence of anion and pH an electrochemical behaviour of polypyrrole synthesized in alkaline media. **Electrochimica Acta**, 48:1719-1726.
- PEIERLS, R.E., 1955. **Quantum Theory of Solids**. Oxford University Press, London.
- RAMAKRISHNAN, R. VE IROH, J.O., 2001. Development of polyaniline-polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process. **Electrochimica Acta**, 46:2443-2455.
- ROBERGE P. R. (2000). **Handbook of Corrosion Engineering**. The McGraw-Hill Companies Publishing, New York, 1129s.
- SINGH, R., NARULA, A.K., TANDON, R.P., RAO, S.U.M., PANWAR, V.S., MANSINGH, A., CHANDRA, S., 1996. **Synthetic Metals**. 79, 1.
- SMELA, E., 1999. **J. Micromech. Microeng.** 9, (1), 1.
- SMITHA, A.G., ve IROH, J.O., 2003. Polypyrrole coatings on aluminum-synthesis and characterization. **Polymer**, 42:9665-9669
- SUAREZ, M.FA., ve COMPTON, R.G., 1999. In situ atomic force microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes induced by oxidation and reduction of the polymer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 462:211-221
- SU, W.P., SCHRIEFFER, J.R., and HEEGER, A.J., 1979. **Phys. Rev. Lett.**, 42, 1968-1701.

- SU, W.P., SCHRIEFFER, J.R., and HEEGER, A.J., 1980. **Phys. Rev. B**, 22, 2099-2111.
- SÜNEL, N., SEDEF, A.G, PARLAK, M., TOPPARE, L., 2005. **Materials Chemistry and Physics** 91, 227.
- TAKAMATSU, T., TAKETANI, Y., 1999. **Jpn. Kokai**. Tokyo Koho. JP11, 121, 279.
- TALAIE, A., 1997. Conducting Polymer Based pH Dedector: A New Outlook to pH Sensing Technology. **Polymer**, 38, 1145-1150.
- TÜKEN, T., 2005. **Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polipirol (PPy) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi**. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, 156 s, Adana
- TÜKEN,T., ve ark. 2004a. The use of polyindole for mild steel protection. **Progress in Organic Coatings**, 50:273-282
- TÜKEN,T., ve ark. 2004b. Polypyrrole and polyaniline top coats on nickel coated mild steel. **Progress in Organic Coatings**, 51:27-35
- TÜKEN,T., ve ark. 2004c. Electrochemical Synthesis of Polyaniline on Mild Steel in Acetonitrile-LiClO₄ and Corrosion Performance. **Applied Surface Science**, 236:292-305.
- TRUONG, V-Y ve ark. 2000. Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paint coatings. **Synthetic Metals**, 110:7-15
- VIDAL, J.C., GARCIA, E., CASTILLO, J.R., 1999. **Anal. Chem. Act.** 385, (1-3), 213.
- WANG, L.X., LI, X-G, ve YANG, Y-L.,2001. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive & Functional Polymers**, 47:125-139
- WALTER, G.W., 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. **Corrosion Science**, 26 (9): 681-703.
- WENCHENG, S., ve IROH, J.O., 1999. Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines. **Electrochimica Acta**, 44:2173-2184.
- WENCHENG, S., ve IROH, J.O., 1999. Morpholgy And Structure of Passive Interphase Formed During Aquious Electrodeposition of Pyrrole Coatings on Steel. **Electrochimica Acta**, 44:4655-4665.
- WENCHENG, S., ve IROH, J.O., 2000. Electrodeposition Mechanism, Adhesion and Corrosion Performance of Polypyrrole and Poly(N-Methyl Pyrrole) Coatings On Steel Substrates. **Electrochimica Acta**, 45:3397-3402.
- YIN, K.-M., ve WU, H.Z., 1998. Electrochemical impedance study of the degradation of organic coated copper. **Surface and Coating Technology**, 106:167-173.
- ZEREN, A., 1997. **Elektrokimya**. Birsen Yayınevi, 311 s, İstanbul
- ZOR, S. Ve YAKAR, E., 2005. **Polipirol Kaplanmış Alüminyumun Farklı Anyon İçeren Asidik Çözeltilerdeki Korozyon Davranışının İncelenmesi**. Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, BABP-Proje No: 2005/063

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin süresince beni yönlendiren, tez konunun belirlenmesinde ve laboratuvar çalışmalarım sırasında her konuda değerli fikir ve yardımlarını esirgemeyen, danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a (M.K.Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Anabilim Dalı), ve M.K.Ü. Fen Bil. Araştırma ve Uygulama Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Abdurrahman AKDAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili nişanım Sezgi BALCI'ya ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1984'te Hatay'ın merkez Antakya ilçesinde doğdum. İlk orta ve lise öğrenimimi burada tamamladıktan sonra 2000 yılında girdiğim Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında Kimyager ünvanıyla mezun oldum. 2006 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım.