



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇİNKO KAPLANMIŞ KARBON ÇELİĞİNİN KOROZYON DİRENCİNİN
İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZLENEN POLİPİROL ve POLİ (N-
METİLPİROL) ile GELİŞTİRİLMESİ**

Joel Natalie YASMİN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
OCAK-2015**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO KAPLANMIŞ KARBON ÇELİĞİNİN KOROZYON DİRENCİNİN
İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZLENEN POLİPİROL ve POLİ (N-
METİLPİROL) ile GELİŞTİRİLMESİ**

Joel Natalie YASMİN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
OCAK-2015**

**ÇİNKO KAPLANMIŞ KARBON ÇELİĞİNİN KOROZYON
DİRENCİNİN İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZLENEN
POLİPİROL ve POLİ (N-METİLPİROL) ile GELİŞTİRİLMESİ**

JOEL NATALİE YASMİN

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez **20/01/2015** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan


Prof. Dr. İ. Hakkı KARAHAN
Üye


Yrd. Doç. Dr. Süleyman YALÇINKAYA
Üye

Kod No: 794


Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 338

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

20.01.2015

TEZ BİLDİRİMİ

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

İmza

Joel Natalie YASMİN

ÖZET

ÇİNKO KAPLANMIŞ KARBON ÇELİĞİNİN KOROZYON DİRENCİNİN İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZLENEN POLİPİROL ve POLİ (N-METİLPIROL) ile GELİŞTİRİLMESİ

Bu çalışmada, çinko metali karbon çelik elektrot yüzeyine kaplanıp polipirol ve poli (N-metilpirol) homopolimer filmler bu elektrodun yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile sodyum okzalat ve sodyum tartarat ortamlarında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu elektrotların karakterizasyonları doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman ($E_{ocp}-t$) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Homopolimer film kaplı elektrotların yüzey ve yapı morfolojileri ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) analizleri kullanılarak tespit edilmiştir. Homo polimer filmlerin etkili korozyon performansları için, sentez yapılan elektrolit çözelti türünün oldukça önemli olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda PPy filmlerin çinko kaplı karbon çelik yüzeyinde uzun bekleme sürelerinde bile korozif ürünlere karşı etkin bir bariyer özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

2015, 118 sayfa

Anahtar kelimeler: Korozyon, elektrokimyasal depolama, AC impedans spektroskopisi, polipirol, poli (N-metilpirol)

ABSTRACT

IMPROVING CORROSION RESISTANCE OF ZINC PLATED CARBON STEEL BY POLYPYRROLE and POLY(N-METHYLPYRROLE) FILMS SYNTHESIZED IN TWO DIFFERENT MEDIUM

In this study, zinc metal was coated on carbon steel electrode surfaces and polypyrrole and poly (N-methylpyrrole) homopolymer films in sodium oxalate and sodium tartrate mediums on this electrode surfaces were synthesized by using cyclic voltammetry technique. The characterization of these electrodes was performed by using linear sweep voltammetry technique (LSV). The corrosion performance of electrodes were investigated by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), anodic polarization and open circuit potential-time (E_{ocp} -t) techniques in 3,5 % NaCl solution. Surface and structure of homopolymer films were determined by scanning electron microscope (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyzes. Additionally for efficient corrosion performance of homopolymer films were observed that significant to electrolyte solution type. The results of these studies PPy films were exhibited significant physical barrier behavior on Zn metal plated carbon steel, in longer exposure time.

2015, 118 sayfa

Key words: Corrosion, electrochemical deposition, AC impedance spectroscopy, polypyrrole and poly (N-methylpyrrole)

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımın tüm aşamalarında destek vererek yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a saygıyla teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her alanında maddi- manevi her türlü desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan, attığım her adımda büyük payı olan annem Tomris YASMİN ve babam Yakup YASMİN'e, hiç eksilmeyen sevgi, ilgi ve güvenleriyle sürekli bana güç veren, ihtiyaç duyduğum her an yardımına koşan abim Corç İbrahim YASMİN ve kardeşim Ruben İlya YASMİN'e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında görüşlerinden yararlandığım Sayın Doç. Dr. Gül ÖZYILMAZ ve Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında yanımda bulunan, desteklerini esirgemeyen kuzenim Nikol YAPAR, halam Aleksandra YASMİN ve dostum Pelin OTLU'ya, deneysel çalışmalarımızı beraber yürüttüğümüz ve her daim yardımlaştığımız değerli dostum Kübra ÖZTEKİN KANKO'ya, çalışmalarımızda bize yardımcı olan Taşkın ÇAMURCU ve Abdurrahman AKDAĞ ile tez basımı esnasındaki yardımlarından dolayı Büşra AVŞAR arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu çalışmamın gerçekleşmesinde sağladıkları maddi kaynaklardan dolayı TÜBİTAK komisyonuna (TBAG-110T745) ve MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (338) komisyonuna teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çelik.....	1
1.1.1. Çeliğin Tanımı ve Özellikleri	1
1.1.2. Çeliğin Önemi.....	2
1.1.3 Çelik Çeşitleri	2
1.1.3.1 Düşük Karbon Çeliği	3
1.1.3.1.1 Özellikleri.....	3
1.1.3.1.2 Kullanım Alanları	4
1.2 Korozyon.....	5
1.2.1 Korozyonun Tanımı ve Oluşumu.....	5
1.2.2 Korozyonun Önemi.....	6
1.2.3 Korozyon Hücresi	6
1.2.4. Korozyonu Önleme Teknikleri	8
1.2.4.1 Malzeme Seçimi	8
1.2.4.1.1 Metalik Malzemeler	8
1.2.4.1.2 Metalik Olmayan Malzemeler	9
1.2.4.2 Tasarım.....	9
1.2.4.3 Ortam Şartlarını Düzeltme	9
1.2.4.4 Anodik Koruma	9
1.2.4.5 Katodik Koruma	10
1.2.4.5.1 Dış Akım Kaynaklı Katodik Koruma	10
1.2.4.5.2 Galvanik Anotlu Katodik Koruma.....	11
1.2.4.6 Kaplama	11
1.3 Metal Kaplama	12
1.3.1 Metal Kaplama Tarihi	12
1.3.2 Elektrolitik Metal Kaplama	12
1.3.3 Korozyona Karşı Kullanımı.....	14
1.3.3.1 Çinko Metali.....	15
1.3.3.2 Çinko Kaplama	15
1.3.4 Kaplamayı Etkileyen Faktörler.....	17
1.3.4.1 Akım Yoğunluğu Etkisi	18
1.3.4.2 Konsantrasyon Etkisi	19
1.3.4.3 Sıcaklık Etkisi.....	19
1.3.4.4 pH Etkisi.....	19
1.3.4.5 Dağılma Gücü (Throwing Power) Etkisi	20
1.4 İletken Polimerler	20
1.4.1 İletken Polimerlerin İletkenliği.....	21
1.4.1.1. İletken Polimerlerde Elektronik İletkenlik	22
1.4.1.2. İyonik İletkenlik (Doping İşlemi)	24
1.4.1.3. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları	25

1.4.2 İletken Polimerlerin Sentezi	27
1.4.2.1 Kimyasal Polimerleşme	27
1.4.2.2 Elektrokimyasal Polimerleşme	27
1.4.2.3 Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerleşme.....	28
1.4.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	28
1.5 Polipirol	29
1.5.1 Pirel ve Polipirol yapısı.....	29
1.5.2 Polipirol Sentezi.....	32
1.5.2.1 Polipirolün kimyasal sentezi.....	32
1.5.2.2 Polipirolün elektrokimyasal sentezi.....	33
1.5.3 Polipirol Kullanım Alanları	36
1.6. Yapılan Çalışmanın Amacı	36
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	46
3.1. Materyal	46
3.1.1. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar ve Kimyasal Maddeler	46
3.1.2. Kullanılan cihazlar	46
3.2. Metot.....	47
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	47
3.2.2 Sentez	47
3.2.2.1. Elektrodepolama	47
3.2.2.2. İletken Polimer Film Sentezi	47
3.2.3. Korozyon Testleri	48
3.2.3.1. AC Impedans Spektroskopik Ölçümleri	48
3.2.3.2. Anodik Polarizasyon Ölçümleri	49
3.2.3.3. Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi	49
3.2.4 Spektroskopik Analizler	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1 Elektrokimyasal Kaplama	51
4.1.1 Çinko Metalinin Elde Edilmesinde Optimum Koşulların Belirlenmesi	51
4.1.2. Çinko Kaplı Karbon Çelik Elektrot (CS/Zn) Yüzeyine İki Farklı Ortamda Polimer Film Sentezi	55
4.1.2.1.Karbon Çelik (CS) ve Çinko Kaplı Karbon Çelik Elektrot Yüzeyine Monomersiz Ortam Sentezi.....	55
4.1.3. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Polipirol Film Sentezi (MS/Zn/PPy-Tart).....	58
4.1.4 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Poli (N-metilpirol) Sentezi (MS/Zn/PNMP-Tart)	63
4.1.5. CS/Zn Elektrot Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Polipirol Sentezi (MS/Zn/PPy-NaOX).....	67
4.1.6 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Poli (N-metilpirol) Sentezi (MS/Zn/PNMP-OX)	72
4.2.Korozyon Testleri.....	76
4.2.1. Alternatif Akım (AC) Empedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi	76
4.2.1.1 CS ve CS/Zn Elektrotların Alternatif Akım Empedans Ölçümleri	77

4.2.1.2 CS/Zn Elektrot Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri...	78
4.2.1.3. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri	80
4.2.1.4. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri...	82
4.2.1.5. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri	83
4.2.2 Anodik Polarizasyon Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi.....	85
4.2.2.1. CS/Zn Elektrot Yüzeyine Natart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri	85
4.2.2.2 CS/Zn Elektrot Yüzeyine Natart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri	87
4.2.2.3 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri	89
4.2.2.4 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri	91
4.2.3. Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi	93
4.2.3.1. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp}) - Zaman (t) Takibi	93
4.2.3.2. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp}) - Zaman (t) Takibi.....	95
4.2.3.3. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi.....	96
4.2.3.4. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi.....	98
4.2.4 Doğrusal Taramalı Voltametri (LCV).....	99
4.2.4.1 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltamogramları	100
4.2.4.2 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltamogramları.....	101
4.2.4.3 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltamogramları.....	102

4.2.4.4 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltamogramları.....	103
4.3. Spektroskopik Ölçümler	104
4.3.1. Fourier Transform Infrared Reflection (FT-IR).....	104
4.3.1.1. Piriol Monomeri ile Farklı Ortamlarda Sentezlenen Polipiriol Filmlerinin FT-IR Ölçümleri.....	105
4.3.1.2. N-Metilpiriol Monomeri ile Farklı Ortamlarda Sentezlenen Poli (N-metilpiriol) Filmlerin FT-IR Ölçümleri	108
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	110
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ.....	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılacak elektrotların elementel bileşimi (% w/w).....	46
Çizelge 4.1. Çinko kaplama çözelti içeriği ve sentez koşulları.....	51
Çizelge 4.2. 0,20 M sodyum tartarat ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V)- akım (A) değerleri.....	63
Çizelge 4.3. 0,20 M sodyum tartarat ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen poli (N-metilpirol) filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V)-akım (A) değerleri.....	67
Çizelge 4.4. 0,20 M sodyum okzalat ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V) – akım (A) değerleri.....	72
Çizelge 4.5. 0,20 M sodyum okzalat ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen Poli (N-metilpirol) filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V) – akım (A) değerleri.....	76
Çizelge 4.6. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy, CS/Zn/NMP elektrotların polarizasyon (R_p) direnç değerleri.....	82
Çizelge 4.7. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy, CS/Zn/NMP elektrotların polarizasyon (R_p) direnç değerleri.....	85
Çizelge 4.8. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların akım yoğunluğu değerleri.....	87
Çizelge 4.9. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların akım yoğunluğu değerleri.....	89
Çizelge 4.10. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların akım yoğunluğu değerleri.....	91
Çizelge 4.11. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların akım yoğunluğu değerleri.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Karbon çeliğinin faz diyagramı.....	3
Şekil 1.2.	Düşük karbonlu bir çelik borunun, sulu ortamda korozyon mekanizması	7
Şekil 1.3.	Dış akım kaynaklı katodik koruma	11
Şekil 1.4.	Galvanik anotlarla katodik koruma	11
Şekil 1.5.	Çinko metali.....	15
Şekil 1.6.	Katot bölgesindeki elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.7.	Bazı iletken polimerler (Yakar,2006).....	21
Şekil 1.8.	Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	22
Şekil 1.9.	Polimer zincir üzerinde elektronik yüklerin hareketi (Karban,2005; Cesur, 2008'den).....	23
Şekil 1.10	Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterim.....	25
Şekil 1.11.	Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu.....	26
Şekil 1.12.	a) Pirol bileşiğinin orbital yapısı (Garnier, 2000) b) Pirol ve rezonan formlarının yapısı	29
Şekil 1.13.	Polipirol filminin kimyasal yapısındaki yan zincirler içinde 2-3 konumlarından (a) ya da zincir içi bağlanmaları (b) bağlanma şeklinin şematik gösterimi (Joo, 2000).....	31
Şekil 1.14.	Pirol monomerlerinin α - α (a) ve α - β (b) konumlarından bağlanmalarını gösteren örnekler (a; tek boyutlu polipirol, b; iki boyutlu polipirol yapısı)	32
Şekil 4.1	Kronopotansiyometri yöntemi ile karbon çelik elektrot yüzeyine a) 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerlerinde çinko kaplama eğrileri b) fotoğrafları.....	52
Şekil 4.2.	CS elektrot yüzeyine 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerlerinde kaplanan çinkonun a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri.....	53
Şekil 4.3.	CS elektrot yüzeyine 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerlerinde kaplanan çinkonun 168h sonunda anodik polarizasyon eğrileri.....	54
Şekil 4.4.	CS elektrot yüzeyine 4 mA akımda üretilen Zn kaplamaya ait a) XRD grafiği b) SEM görüntüsü	55
Şekil 4.5.	0,20 M NaTart çözeltisi içinde a) CS b) CS/Zn elektrotları üzerine 20 (-), 50 (-) ve 100 (-) mV/s tarama hızları ile sentezlenen filmlerin birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri	57
Şekil 4.6.	0,20 M NaOX çözeltisi içinde a) CS b) CS/Zn elektrotları üzerine 20 (-), 50 (-) ve 100 (-) mV/s tarama hızları ile sentezlenen filmlerin birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri	58
Şekil 4.7.	0,20 M NaTart içerisinde 20 mV/s'de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	60
Şekil 4.8.	0,20 M NaTart içerisinde 50 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	61
Şekil 4.9.	0,20 M NaTart içerisinde 100 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü	62

Şekil 4.10.	0,15 M NaTart içerisinde 20 mV/s de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	64
Şekil 4.11.	0,15 M NaTart içerisinde 50 mV/s'de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü	65
Şekil 4.12.	0,15 M NaTart içerisinde 100 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	66
Şekil 4.13.	0,20 M NaOX içerisinde 20 mV/s'de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	68
Şekil 4.14.	0,20 M NaOX içerisinde 50 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü	70
Şekil 4.15.	0,20 M NaOX içerisinde 100 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	71
Şekil 4.16.	0,20 M NaOX içerisinde 20 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü	73
Şekil 4.17.	0,20 M NaOX içerisinde 50 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	74
Şekil 4.18.	0,20 M NaOX içerisinde 100 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı.....	75
Şekil 4.19.	% 3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde CS ve CS/Zn kaplı elektrotların 2 (a), 48 (b), 96 (c) ve 168 (d) saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri	78
Şekil 4.20.	CS/Zn elektrot yüzeyine NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri	80
Şekil 4.21.	CS/Zn elektrot yüzeyine NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o)ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri.....	81
Şekil 4.22.	CS/Zn elektrot yüzeyine NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri	83
Şekil 4.23.	CS/Zn elektrot yüzeyine NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri	84
Şekil 4.24.	CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	86
Şekil 4.25.	CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	88
Şekil 4.26.	CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o)tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	90

Şekil 4.27.	CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.....	91
Şekil 4.28.	CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri	94
Şekil 4.29.	CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri	96
Şekil 4.30.	CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri.....	97
Şekil 4.31.	CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri.....	99
Şekil 4.32.	CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları	101
Şekil 4.33.	CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları	102
Şekil 4.34.	CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları	103
Şekil 4.35.	CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları	104
Şekil 4.36.	a) Pirol monomeri b) NaOX ortamında sentezlenen PPy c) NaTart ortamında sentezlenen PPy filmlerine ait FT-IR spektrumları	107
Şekil 4.37.	a) N-Metilpirol monomeri b) NaOX ortamında sentezlenen PNMP c) NaTart ortamında sentezlenen PNMP filmlerine ait FT-IR spektrumları	109

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

E	:Volt (potansiyel)
I	:Akım
R	:Direnç
t	:Zaman (saniye)

KISALTMALAR

AC	: Alternatif Akım
Al	:Alüminyum
C	:Karbon
Cd	:Çift Tabaka Kapasitansı
Cpf	:Kaplı Film Kapasitansı
CS	:Karbon Çelik
CS/Zn	:Yüzeyi Çinko Kaplı Karbon Çelik
CV	: Dönüşümlü Voltometri
DC	:Doğru akım
EDTA	:Etilen di Amin tetra Asetik Asit
EIS	:Elektrokimyasal Impadans Spektroskopisi
E_{kor}	:Korozyon Potansiyeli
E_{OCP}	:Açık Devre Potansiyeli
Fe	:Demir
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Reflection
H_3BO_3	:Borik Asit
LCV	:Doğrusal Taramalı Voltometri
NaCl	:Sodyum Klorür

NaOX	:Sodyum Okzalat
Na ₂ SO ₄	:Sodyum Sülfat
NaTart	:Sodyum Tartarat
Oks/pas	: Oksidasyon/pasivasyon
PANI	:Polianilin
PNMP	:Poli (N-metilpirol)
PPy	:Poli pirol
R _a	:Birikinti Direnci
R _d	:Difüz Tabaka Direnci
R _f	:Film Direnci
R _o	:Oksit Tabaka Direnci
R _p	:Polarizasyon Direnci
R _{pf}	:Polimer Kaplı Film Direnci
R _s	:Çözelti Direnci
R _t	:Yük Transfer Direnci
R _{Zn}	:Metal Kaplama Direnci
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	:X-ışını Kırınımı (difraksiyon)
Z'	:Gerçek impedans
Z''	:Kompleks impedans
Zn	:Çinko
ZnCo	:Çinko Kobalt Alaşım
ZnFe	:Çinko Demir Alaşım
ZnFeNi	: Çinko Demir Nikel Alaşım
ZnNi	: Çinko Nikel Alaşım

1. GİRİŞ

1.1. Çelik

1.1.1. Çeliğin Tanımı ve Özellikleri

Günümüzde, oldukça geniş kullanım alanına sahip olan çeliği, tam olarak tanımlamak oldukça güçtür. Çünkü değişik amaçlara hizmet etmek için oldukça fazla miktarlara varan çeşitliliği içerisinde ortak bir paydada birleşip kesin bir tanımlama yapmak güçtür. Ancak genel ve alaşım yapısını oluşturan iki ana madde söz konusu edilerek bir tanımlamaya gidilirse; “Çelik, bir demir (Fe) - karbon (C) alaşımıdır” denilebilir. Tanımlamaya biraz daha ayrıntı katıldığında ise; “ içerisinde % 1,70’e kadar karbon, % 1’e kadar manganez, % 0,50’e kadar silisyum bulunan, kükürt ve fosfor oranı da % 0,05’ten az olan demir karbon alaşımıdır” ifadesi kullanılabilir (Sukhotin, 2005). Demir ve karbon bir elementtir. Bu iki maddenin yapmış olduğu çelik ise bir alaşımdır (Karagöz, 2007).

Çeliğin temel özellikleri;

- Çeliklerin büyük çoğunluğu ısıtılma işlemlere karşı duyarlıdır. Kimyasal bileşiminin yanı sıra uygulanan ısıtılma işlemler sonucunda istenen sertlik, mekanik ve elektriksel özellik, korozyona ve yüksek sıcaklığa dayanım özelliklerine tam olarak kavuşturulabilir.
- Çelikler yapılarının gerektirdiği sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında şekillenme özelliğine kavuşur (Haddeleme, Presleme, Dövme).
- Ayrıca kimyasal bileşim ve içyapı olarak uygun olan çelikler haddeleme, presleme gibi yöntemlerle soğuk olarak da şekillendirilebilir.
- Talas kaldırıcı tezgâhlarda işlenerek, istenilen şekil ve yüzey düzgünlüğüne getirilebilir.
- Çeliklerin büyük bir bölümü çeşitli yöntemler ile metalle kaplanmaya, emaye yapılmaya, boyanmaya ve plastik maddeler ile kaplanmaya elverişlidir (Akay, 2005).

1.1.2. Çeliğin Önemi

Çelik sağlamlığı, esnekliği, geri dönüşümü nedeniyle çevre dostu olması, doğada diğer metallere göre demirin daha fazla bulunması ve ucuzluğu nedeniyle en önemli inşaat ve mühendislik malzemesidir (Callister, 1997; Akman,2007'den).

Endüstride de en çok kullanılan metallere biri olan çelik kullanım alanının genişliği ve dayanıklılığı nedeniyle son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Isıtma kazanları, makine parçaları, petrol taşıma boruları gibi endüstriyel süreçlerde büyük önem taşıyan ekipmanların üretimi gibi birçok kullanım alanına sahip olmasından dolayı günümüzün en önemli metallerinden biri haline gelmiştir.

1.1.3 Çelik Çeşitleri

Çelik % 50' den fazlası demir olmak üzere demirin çeşitli elementlerle alaşımı olarak tanımlanmaktadır. Bu alaşım elementlerinden en önemlisi karbondur ve çeliğin bütün türleri % 0,50- 1,50 oranında karbon içermektedir. % 2'den daha az karbon içeren çelikler, alaşımlı çelikler ve alaşımsız çelikler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Karbon çeliği olarakta isimlendirilen alaşımsız çelikler karbon yanında eser miktarda farklı elementler de içerir (Amar, 2004). Karbon çelikleri içerdikleri karbon oranına göre şu şekilde sınıflandırılırlar;

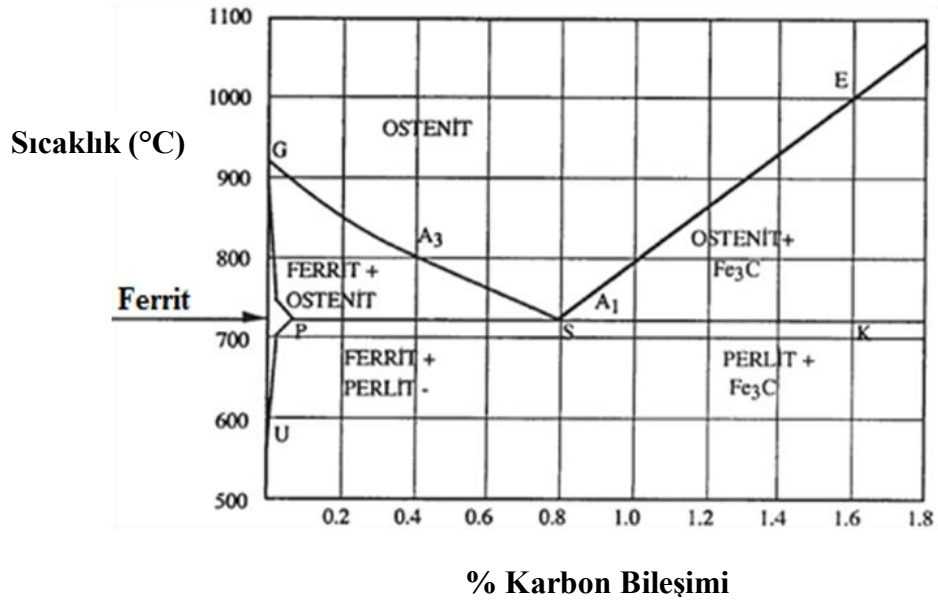
Düşük Karbonlu Çelikler : % 0- 0,25

Orta Karbonlu Çelikler : % 0,25- 0,60

Yüksek Karbonlu Çelikler: % 0,60- 1,50

Alaşımlı çelikler ise karbon yanında özellikle ilave edilmiş Si, Mn, Cu, V, Mo, W gibi elementlerde içerirler. Asite dayanıklı çeliklerde ayrıca Ni ve Cr elementleride bulunmaktadır.

Karbon çeliğinin türü ve formu, karbon oranı ve sıcaklıkla değişir. Çelik için demir- karbon alaşımının faz diyagramı Şekil 1.1.' de görülmektedir (Wranglen, 1985; Yurt, 2000'den).



Şekil 1.1. Karbon çeliğinin faz diyagramı

1.1.3.1 Düşük Karbon Çeliği

1.1.3.1.1 Özellikleri

Çeliklerin karbon oranına göre sınıflandırılan düşük karbonlu çelikler ağırlıkça % 0,25 oranına kadar karbon içerirler ve çok yumuşak ve yumuşak çelikler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Çok yumuşak çelikler, ağırlıkça % 0,07 ile % 0,15 arasında karbon içerirler ve soğuk şekillendirmeye elverişlidirler. Yumuşak çelikler ise ağırlıkça % 0,15 ile % 0,25 oranında karbon içerirler ve çok yaygın olarak kullanılan alaşımsız çeliklerdir. Çok iyi kaynak edilebilirler ancak su verme yöntemiyle iyi sertleştirilemezler.

Tüm düşük karbonlu çeliklerin iç yapılarında çelik üretimi koşullarından kaynaklanan fakat alaşımlama amacıyla çelik bileşimine bilinçli olarak katılmamış Cr, Mo, Cu, Ni vb. elementler katışkı olarak bulunabilmektedir. Bunlar düşük karbonlu çeliğe, istenmeden ve rastlantı sonucu, kullanılan hammadde ve katkı maddelerinden girmektedir. Çelik bileşiminde bunlar için çoğunlukla, bir üst sınır belirtilmemiştir.

Çelik bileşiminde bulunan alaşım elementlerinin çelikteki etkileri aşağıda belirtilmiştir. Bunlar;

Karbon: Çeliğin en temel alaşım elementidir. Çeliğin dayancını ve sertliğini artıran en önemli elementtir.

Mangan: Çeliğin dayancını artırır, sünekliği biraz azaltır. Manganın çekme dayancı ile akma dayancının artış etkileri birbirine benzemektedir.

Silis: Çelik üretiminde oksijen giderici olarak kullanılan temel elementlerden biridir. Çeliğin bileşiminde bulunan silisin oranı çeliğin türünü belirlemektedir.

Kükürt: Kolay işlenen kükürtlü çeliklerin dışında kalan tüm çeliklerin bileşiminde istenmeyen bir elementtir. Bu nedenle çelik bileşiminde olabildiğince düşük düzeylerde tutulmaktadır.

Fosfor: Çeliğin dayancını ve sertliğini artırıcı, buna karşın haddeleme yönündeki süneklik ve çentik tokluğunu azaltıcı yönde etki yaratmaktadır.

Krom: Çeliğin bileşimine korozyon direncini, aşınma direncini, oksitlenme direncini ve sertleşebilirliği artırmak amacıyla katılmaktadır. Paslanmaz çeliklerin temel alaşım elementidir.

Nikel: Katı çözelti sertleşmesi sağlayarak çeliğin dayancını artırmaktadır. Çeliğin tokluğunu artırmak amacıyla katılmaktadır.

Alüminyum: En güçlü oksijen gidericidir. Azot ile nitrürleri oluşturduğundan gerinim yaşlanması yatkınlığını azaltmaktadır.

Molibden: Düşük alaşımlı çeliklerin bileşiminde % 0,15 – 0,30 oranlarında bulunmaktadır ve genellikle en yüksek etkinliği krom ve nikel ile birlikte bulunduğu göstermektedir.

Vanadyum: Benzer alaşım elementleri gibi sertleşebilirliği belli oranda artırmaktadır. Bu nedenle çeliklerde tane küçültücü olarak kullanılmaktadır.

1.1.3.1.2 Kullanım Alanları

Düşük karbon çeliği, civata, somun, ıslah edilebilir makine parçaları imalatı, yapı ve inşaat sektöründe görev alarak kullanılmaktadır. Yüzey sertleştirme işlemleriyle sertleştirilebilmektedirler.

Düşük karbon çeliği endüstride en çok kullanılan malzemelerdendir. Ancak bu tür malzemelerin korozyona uğraması hem endüstriyel yatırımları hem de üretim maliyetlerini etkileyen en önemli faktördür. Günümüzde korozyon kontrolü çok önemli bir konu olduğu halde pratikte yeteri kadar üzerinde durulmamaktadır. Uzun yıllardan

beri yumuşak elik gibi yükseltgenebilir metallerin korozyonunu azaltmak için endüstride kullanılan birçok yöntem geliştirilmiştir. Korozyonun nlenmesi amacıyla metallerin yüzeyinin başka bir metal ile kaplanması en çok kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bu st metalik kaplamaların korozyon direncini daha da geliştirmek için st katman olarak kromatlama veya fosfatlama özellikle otomotiv, nükleer enerji, askeri gibi endüstriyel alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca kullanım alanına göre demir ve yumuşak elik gibi metallerin korozyon dirençleri sadece fosfat kaplama ile de arttırılabilmektedir. Ancak bu kaplanmış metallerin otomobil endüstrisi, civata ve somun gibi fabrika parçalarında kullanıldığı düşünülürse bu kaplamaların uzun periyotlar için yeterli olmadığı ortaya çıkmaktadır.

1.2 Korozyon

1.2.1 Korozyonun Tanımı ve Oluşumu

Genel olarak korozyon; malzemelerin ortam ile oluşturduğu kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonların sonucu kimyasal ve fiziksel özelliklerde meydana gelen olumsuz değişimler olarak tanımlanmaktadır (Berger, 1990; Gerengi, 2008'den). Ancak bu tanımlama çok geniş bir malzeme grubunu kapsadığından bizim için önemli olan, metalik malzemelerin korozyonudur. Metalik malzemeler açısından korozyon; bir elementin sıfır veya düşük valans değerinden pozitif veya daha yüksek valans değerine yükselmesidir. Altın ve platin gibi asal metallerin haricinde, metallerin çoğu doğada oksit bileşikler halinde bulunmaktadır. Bu yüzden bir metalin en kararlı hali oksitli halidir ve metallerin oksidasyon yoluyla korozyona uğraması kaçınılmaz olmaktadır.

Bütün metallere, tabiatta bulundukları mineral hline dönüşme eğilimindedirler. Tabiatta bulunan mineraller, söz konusu metalin en düşük enerji taşıyan bileşiği, yani en kararlı hlidir. Bu mineraller, özel metalurjik metotlarla ve enerji harcanarak metal haline getirilmektedirler. Ancak metallerin çoğu element halinde kararlı değildir. Uygun bir ortam bulması halinde üzerinde taşıdığı enerjiyi geri vererek kendiliğinden doğada bulunduğu eski bileşik haline dönmeye çalışmaktadırlar. Böylece korozyon reaksiyonlarında daima bir serbest enerji azalması söz konusu olmaktadır. Metallere korozyona yatkınlığı doğrudan bu serbest enerji değişimine bağlıdır (Yalçın, 1991; Kaftan 2006'dan).

1.2.2 Korozyonun Önemi

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini göstermektedir. Bugün, aşağıda belirtilen nedenlerle metalik korozyonun önemi daha da artmaktadır;

- Teknolojinin bütün alanlarında metallerin kullanılması, inşaat sektörünün hızlı bir şekilde çelik konstrüksiyona yönelmesi,
- Dünya nüfusundaki hızlı artışın metal üretimiyle paralellik göstermesi,
- Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu endüstri üretiminin azalması,
- Korozyon ürünü malzemelerin, insan sağlığı ve çevre açısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması,
- Yeraltı maden yataklarının hızla tükeniyor olması gerçeği.

Korozyon nedeni ile ülkelerin uğradığı zararın boyutları, metal kullanımının hızla arttığı ikinci dünya savaşından sonra özellikle dikkati çekmeye başlamıştır. Değişik ülkelerde yapılan korozyon kaybı tahminleri, bu kaybın boyutlarının, yalnız metalik malzemeler için dahi gayri safi milli hasılanın % 3,50 ile 5,00'i arasında değiştiğini göstermektedir.

İngiltere devlet korozyon komitesinin yaptığı araştırmaya göre, İngiltere'de korozyon ve korozyona neden olan ekonomik kayıp yıllık 1365 milyon pounddur (Kenneth, 1998; Gerengi, 2008'den). Amerika Birleşik Devletleri'nde ise sadece otomobillerin korozyona uğraması ile yıllık 100 milyon dolar ekonomik kayıp söz konusu olmaktadır (Joseph, 2002). Yadsınamayacak kadar büyük olan bu rakamlar, korozyonla mücadelenin ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

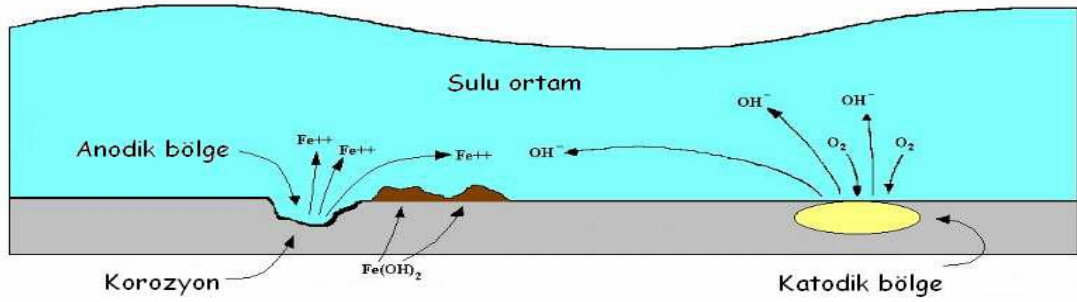
Türkiye'de ise bu konuda çok geniş kapsamlı bir araştırma yapılmamış olmasına rağmen, korozyon kayıplarının gayri milli hâsılâtın % 5'i kadar olduğu tahmin edilmektedir.

1.2.3 Korozyon Hücresi

Sulu ortamlarda elektron verme (oksidasyon) ve elektron alma (redüksiyon) şeklinde meydana gelen reaksiyonlara "elektrokimyasal reaksiyonlar" denilmektedir. Su

içinde, atmosferde ve toprak altında meydana gelen bütün korozyon reaksiyonları elektrokimyasal reaksiyonlardır.

Korozyon olayı anot ve katotta karşılıklı meydana gelen reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. Anotta yükseltgenme reaksiyonu ile metal, iyonu haline geçmektedir. Açığa çıkan elektron metal üzerinde kalmaktadır. Korozyon olayının devam edebilmesi için açığa çıkan elektronların bir şekilde katoda taşınması gerekmektedir. Eğer anotta toplanan elektronlar taşınmıyorsa, anot reaksiyonu kısa bir süre sonra dengeye erişerek durur. Eğer, elektron alışverişi olursa korozyon devam eder.



Şekil 1.2. Düşük karbonlu bir çelik borunun, sulu ortamda korozyon mekanizması

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkı nedeniyle gerçekleşmektedir. Korozyonun mekanizması elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Korozyon reaksiyonlarında da diğer elektrokimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları bir arada yürümektedir (Jones, 2004; Çakmakçı, 2010'dan).

Korozyon hücrecini oluşturan anodik ve katodik reaksiyonlar şöyledir:

Anot:

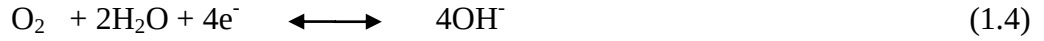


Katot:

(Asidik ortam)



(Bazik ve nötr ortam)



Korozyon olayının gerçekleşebilmesi için;

a) Anot ile katot bölgeleri arasında elektronik bağın olması, yani elektronların taşınabilmesi,

b) Anot ve katot arasında potansiyel bir farkın bulunması,

c) Anot ile çözelti veya katot ile çözelti arasında temasın bulunması ve

d) Sistemde sulu bir iletkenin bulunması koşullarının gerçekleşmesi gerekir (Üneri, 1998).

1.2.4. Korozyonu Önleme Teknikleri

Korozyon, metal ile ortam arasında “ara yüzeyde” meydana gelen bir olaydır. Korozyondan korunma yöntemlerinin temel ilkesi, ara yüzeyde yürüyen reaksiyonları durdurmak veya yavaşlatmak amacını taşımaktadır (Smith, 2001; Gülensoy, 2006’dan).

Korozyondan korunma yöntemleri şunlardır:

- Malzeme seçimi,
- Tasarım,
- Ortam Şartlarını Düzeltme,
- Anodik Koruma,
- Katodik Koruma ve
- Kaplamalar

1.2.4.1 Malzeme Seçimi

1.2.4.1.1 Metalik Malzemeler

Saf metaller yerine alaşımlarının kullanılması birçok halde korozyona karşı dayanıklılığı arttırmaktadır. Benzer şekilde bir alaşım olan çeliğe az miktarlarda krom, nikel, bakır, fosfor gibi elementlerin katılması korozyona karşı dayanıklılığı büyük ölçüde yükseltmektedir.

1.2.4.1.2 Metalik Olmayan Malzemeler

Plastikler ve lastikler gibi polimer malzemeler, metal ve alaşımlara kıyasla daha düşük dayanımda ve yumuşak oldukları, kuvvetli inorganik asitlere karşı genellikle daha az dirençli oldukları için, korozyona karşı direnç sebebiyle tercih edildikleri yerler sınırlı sayıda bulunmaktadır. Mükemmel yüksek sıcaklık ve korozyon direnci olan seramik malzemeler ise kırılgandır ve çekme dayanımları düşüktür. Dolayısıyla, metal olmayan malzemeler, korozyonu denetlemek amacıyla çoğunlukla kaplamalar, contalar ve gömlekler halinde kullanılmaktadırlar.

1.2.4.2 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 (Özyılmaz, 2004).

1.2.4.3 Ortam Şartlarını Düzeltme

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

1.2.4.4 Anodik Koruma

Anodik koruma metalleri korozyondan korumak için uygulanan bir elektrokimyasal yöntemdir. Ancak anodik koruma yapılarak korozyon tam olarak durdurulmayıp, korozyon hızı pratikte önemsiz sayılacak ölçüde azaltılmaktadır. Anodik korumada da aynen katodik korumada olduğu gibi, metal dıştan bir akım uygulanarak korunmaktadır. Ancak anodik korumanın elektrokimyasal ilkeleri katodik korumadan oldukça farklıdır. Anodik koruma elektrokimyasal açıdan bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilebilir. Bu nedenle bu yöntem ancak pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilmektedir. Ne var ki çok az sayıda metal (bazı çözeltiler içinde) pasifleşme özelliği göstermektedir.

Anodik koruma uygulanarak metal sürekli olarak pasif bölgede tutulmaktadır. Pasif hal, korozyon akımının en küçük olduğu haldir. Ancak en küçük korozyon akımı

her zaman yeterli derecede küçük olmayabilmekte ve bu nedenle bazı çözeltiler için bu yöntem uygun çözüm getirmemektedir. Ayrıca anodik korumada potansiyel ve akım kontrolünün çok iyi yapılması gerekmektedir. Eğer sistemde bir arıza meydana gelirse, korunan metal aktif bölgeye kayarak kısa sürede korozyona uğrayabilmektedir. Bu nedenle anodik koruma genellikle çok şiddetli korozyon olayının söz konusu olduğu ortamlarda korozyon hızını pratikte önemsenmeyecek ölçülere düşürmek amacıyla uygulanmaktadır.

1.2.4.5 Katodik Koruma

Katodik koruma; korozyondan korunacak metali, oluşturulacak bir elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirerek metal yüzeyindeki anodik akımların giderilmesi işlemidir (Beackman, 1989).

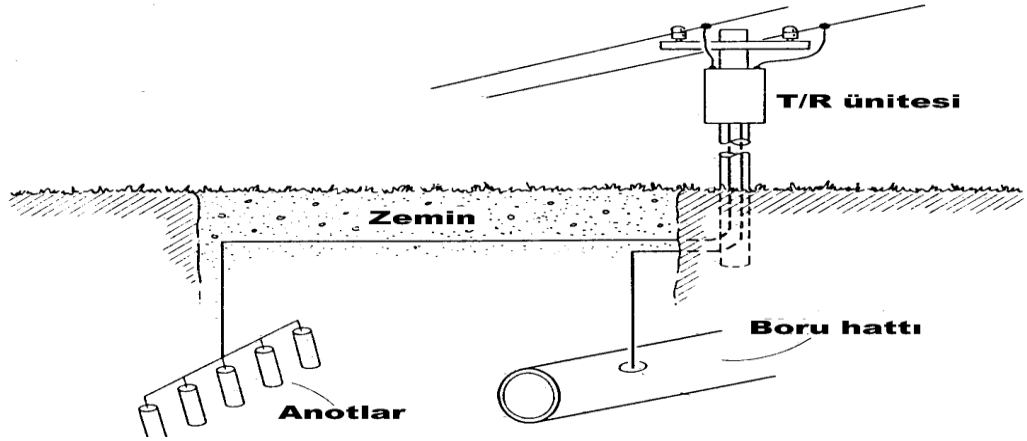
Katodik korumada amaç, korunacak olan metalin potansiyelini anodun açık devre potansiyeline kadar polarize etmektir. Bunu sağlamak için metale katodik yönde bir harici akım uygulanmaktadır.

Önceleri boru hatları üzerinde başlayan katodik koruma uygulamaları 1950’li yıllardan sonra, tanklar, gemiler, su depoları, baraj kapakları, iskele ayakları, betonarme donatıları ve daha birçok metalik yapıya yaygın biçimde uygulanmaya başlanmıştır. Günümüzde teknolojik gelişmelere paralel olarak, özellikle yüksek performanslı yeni anotların bulunması ile katodik koruma korozyonla mücadelede en güvenilir ve de en ekonomik yöntem haline gelmiştir.

Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere dış akım kaynaklı ve galvanik anotlu olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır.

1.2.4.5.1 Dış Akım Kaynaklı Katodik Koruma

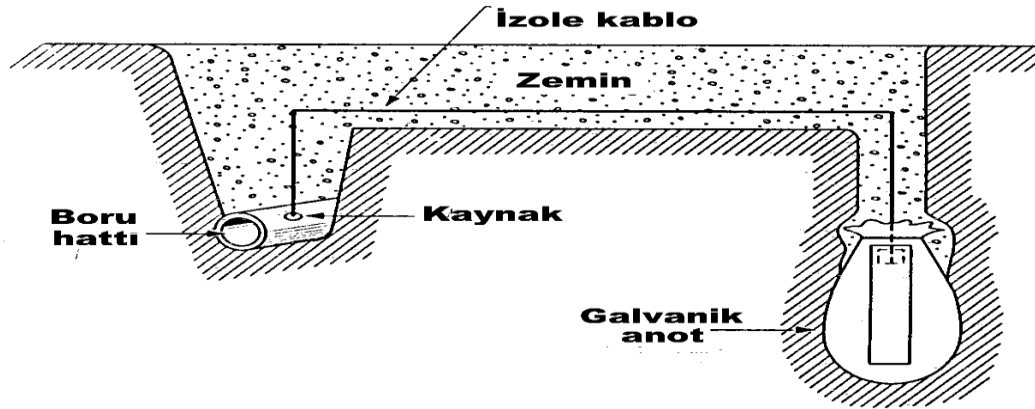
Dış akım kaynaklı katodik koruma metale dıştan bir doğru akım uygulanarak yapılır. Bir transformatör redresör (T/R) ünitesinden elde edilen doğru akımın (-) ucu korunacak olan metale, (+) ucu da bir yardımcı anoda bağlanmaktadır.



Şekil 1.3. Dış akım kaynaklı katodik koruma

1.2.4.5.2 Galvanik Anotlu Katodik Koruma

Korozyona uğramakta olan bir metale kendinden daha aktif bir metal (galvanik anot) bağlanması durumunda katot reaksiyonu için gerekli olan elektronlar galvanik anodun çözünmesi ile karşılanacaktır. Sonuç olarak, korunmakta olan metal yüzeyindeki bütün anodik reaksiyonlar tam olarak duracaktır. Galvanik anotlu katodik koruma bu temel ilkeye dayanmaktadır.



Şekil 1.4. Galvanik anotlarla katodik koruma

1.2.4.6 Kaplama

Metal yüzeyini kaplayarak iletken ortamla bağlantısını kesmek, korozyondan koruma uygulamalarının en yaygın olanlarından birisidir. Koruyuculuğu yüzeyi örten

tabakanın porozitesine bağılıdır. Yüzey kaplamaları; metalik kaplamalar, organik kaplamalar ve inorganik kaplamalar olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

1.3 Metal Kaplama

1.3.1 Metal Kaplama Tarihi

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

Ancak metal kaplama işleminin kullanılmaya başlanması sanayi devriminden sonra 20 yy.'da olmuştur. Fakat 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinde ve özellikle de son çeyreğinde çok hızlı bir gelişim sağlanmış olmakla birlikte hala üzerinde çok yoğun bir biçimde çalışılmaktadır.

1.3.2 Elektrolitik Metal Kaplama

Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, birçok sayıda metal işleme yöntemlerinde kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni, **elektrolitik kaplamadır**. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir (Saraç, 1995).

Elektrolitik metal kaplama, genel olarak bir elektrolit içinde metal iyonlarını elektrik akımı ile katot üzerine çöktürme olayıdır. Çöktürülen metal iyonları, anot olarak kullanılan metal plakadan indirgenerek elektrolite geçmekte (çözünen anotlu), ya da elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu olarak ilave edilmektedirler (çözünmez anot). Bir metal kaplama banyosunun (elektrolit) solventi sudur. Elektrolit içinde kaplanacak metal iyonları, iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlar bulunmaktadır. Bazen iletkenliği sağlayan tuzlar aynı zamanda metal ile

kompleks yapabilmektedirler. Ayrıca değişik amaçlara hizmet eden bazı organik kimyasallar bulunmaktadır. Bu organik katkılar, kaplanacak metalin kristal büyüklüğünü düzenler, yüzeyde akım yoğunluğu dağılımını düzenler, metalin örtücülüğünü arttırır, kaplama sırasında çıkabilecek hidrojen gazını yüzeyden uzaklaştırarak yüzeyin elektrolit ile temasının kesilmesini önlemektedir. Bu organikler daha birçok özel amaca hizmet etmektedirler. Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulmaktadır, bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için gerekli olan ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli olan araçlardır. Bazı hallerde motor jeneratörler de kullanılmaktadır. Bu arada kaplama hücrelerine gerekli gücün istenen oranda verilmesini sağlayacak kontrol sistemlerine gereksinim duyulabilmektedir (Koehler, 1944; Çetinkaya 2006'dan).

Elektrolitik şekillendirme, metal birikiminin kullanıldığı bir başka yöntemdir. Bu yöntemle biriken tabakanın kalınlığı, normal kaplamada uygulananndan çok daha fazladır ve yüzeyde biriken metal birikim tamamlandıktan sonra yüzeyden ayrılabilir. Metalin kalınlığı kendi başına yetecek ve dayanıklı olacak şekilde biriktiği yüzeyin geometrik şeklini alacak ölçüde olmalıdır.

Elektrolitik parlatma ise, parlatılacak yüzeyden metalin çözündürülmesi ile sağlanmaktadır. Eğer koşullar tam olarak sağlanırsa, çözünme hızı tüm yüzey boyunca uniform değildir ve bu nedenle işlem ilerledikçe düzensiz kısımlar giderilmiş olmaktadır. Yakın zamanlarda elektrokimyasal yolla metal işleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde elektrolitik parlatmadaki gibi metalin çözündürülmesi ilkesine dayanmaktadır, ancak çözündürülen metal miktarı elektrolitik parlatmadan çok daha fazladır ve işlem metalin belirli bir tarafından diğerine göre daha fazla metal çözündürmek yoluyla, yüzeyde düzensizliğin arttırılmasına göre düzenlenmiştir. Bu yolla bazı istenen tip yüzey geometrisi elde edilebilmektedir (Palin, 1969; Çetinkaya, 2006'dan).

Kaplama sonucunda oluşan metal kristal halledir. Kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirlemektedir. Birikimin kristal yapısı kaplama hücresinin özellikleri tarafından belirlenmektedir. Bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi, diğeri akım yoğunluğudur. Hücrenin fiziksel özellikleri de önemlidir. Özellikle sıcaklık, karıştırma, elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı büyük önem taşımaktadır. Anodun

kimyasal özellikleri önem taşıırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenin kontrolü, istenen standartta birikimin elde edilmesini sağlamaktadır (Saraç, 1995).

1.3.3 Korozyona Karşı Kullanımı

Metal kaplamalar, kaplanmış oldukları metal yüzeyinin elektrokimyasal özelliklerini değiştirerek korozyonu önlemektedirler. Metal kaplamalar yüzeyi (özellikle çelik yüzeyi) korozyondan iki ayrı şekilde korumaktadır (Serfiçeli, 2000).

- ✓Kaplama metali ortama daha dayanıklıdır (Asil kaplama).
- ✓Kaplama metali, kaplandığı metale göre anottur ve metali katodik olarak korumaktadır (Aktif kaplama).

Asil kaplamalar: Cu üzerine Ag, Au, çelik üzerine Sn, Pb veya Cr + Ni

Aktif kaplamalar: Çelik üzerine Zn, Cd, Al gibi.

Asil kaplama metalleriindeki hatalar (çizik, gözenek, kesik-çentik kenarlar) alt metalin çözünmesine sebep olmaktadır. Aktif kaplama metalleriindeki hatalar sebebiyle açığa çıkan alt metal korozyona uğramamaktadır, zira metal kaplama kendisini harcayarak onu korumaktadır.

Endüstriyel uygulamada, çeliği korozyondan korumak amacıyla büyük ölçüde kullanılan metaller; çinko, kadmiyum, alüminyum, kalay, nikel, bakır, krom, kurşun ve bunların alaşımlarıdır. Atmosfer etkilerinden ötürü meydana gelen korozyona karşı daha çok çinko ve alüminyum kaplamalar kullanılmaktadır.

Kaplama olarak hangi metalin seçileceğine aşağıdaki faktörler göz önüne alınarak ekonomik değerlendirme sonucu karar verilmektedir:

1. Korozyon şiddeti
2. Yapının ömrü
3. Malzemenin biçimi ve boyutları
4. Mekanik faktörler
5. Yüzeyin dekoratif görünümü

Metalik kaplamaların başarılı görev yapmalarında en önemli etken kaplanacak metal yüzeyinin kaplamaya hazırlanmasıdır. Metal yüzeyleri yağ, kir, oksit, boya gibi maddelerle kaplı olabilmektedir. Yüzeyin mekanik, ısı, kimyasal, elektrokimyasal

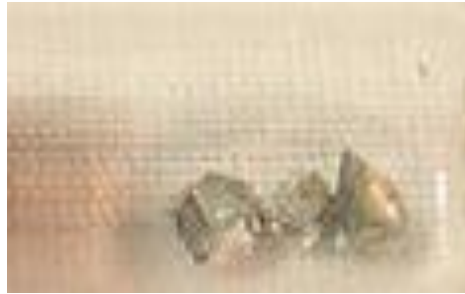
olarak temizlenmesi, kaplama metali ile yüzey arasında iyi bir bağ oluşmasını ve kaplamanın devamlılığını sağlayarak koruma etkinliğini artırmaktadır (Danışman, 2000).

Metal kaplamalar sıcak daldırma, elektrokaplama, difüzyon ve mekanik kaplama gibi yöntemlerle yapılmaktadır. Pratikte korozyona karşı en çok çinko ya da alüminyum kaplama kullanılmaktadır.

1.3.3.1 Çinko Metali

Çinko (Zn), atom numarası 30 ve atom ağırlığı 65,38 olan bir metaldir. Periyodik cetvelin IIB grubunda yer alır ve “+2” değerliklidir. Metal olarak sınıflandırılmaktadır ve hekzagonal kristal yapıdadır. Saf çinkonun 25 °C’deki yoğunluğu 7,31 g/cm³’tür.

Çinko mavimtrak beyaz renkte parlak bir metal olmakla beraber nemli havada yükseltgenerek parlaklığını yitirmektedir. Dış yüzeyinde oluşan tabaka ile havadan daha fazla etkilenmemektedir. Oda sıcaklığında kırılğan olan çinko, 200 °C ‘nin üzerindeki sıcaklıkta toz haline getirilebilmektedir.



Şekil 1.5. Çinko metali

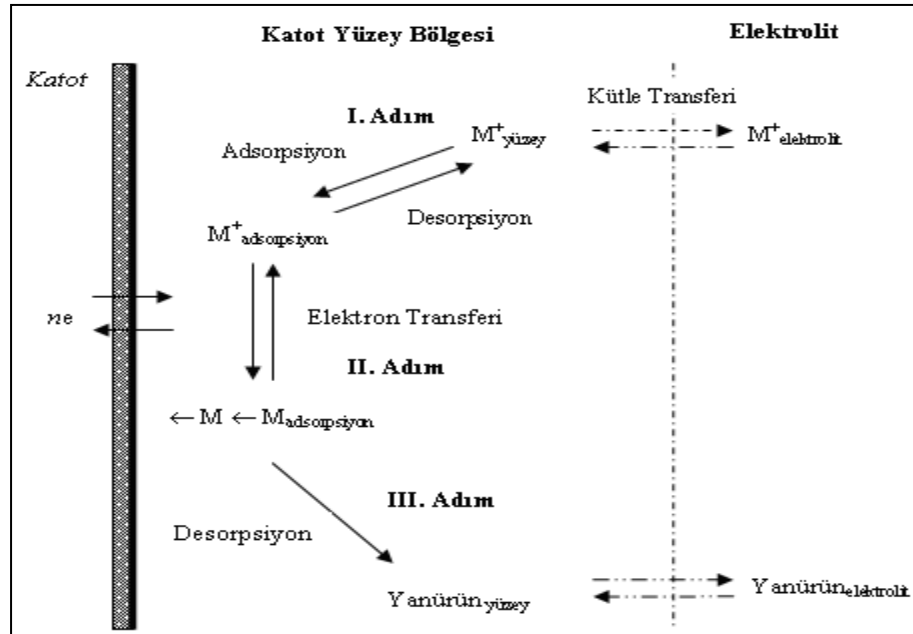
Çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan dördüncü metaldir. Kimyasal olarak aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride ara maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli bir elektropozitif özelliği olmasından dolayı diğer metallerin, özellikle demir ve çelik ürünlerinin korozyona karşı korunmasında (çinko kaplama) kullanılmaktadır.

1.3.3.2 Çinko Kaplama

Demir esaslı parçaların çinko kaplanarak kullanılması, diğer kaplamalara göre (nikel, bakır, kalay, krom, vb.) giderek önem kazanmaktadır. 1970’lerden önce

elektrolitik kaplama yapılan ürünlerin % 20'si çinko iken, bu oran bugün için % 50'yi aşmaktadır. Çinko kaplamanın giderek yaygınlaşmasının başlıca nedenleri şöyle sıralanabilmektedir (Townsend 1994; Elkoca 2010'dan) :

1. Çinko metalinin fiyatı, diğerlerine göre (nikel, bakır, kalay vb.) her zaman daha ucuz olmaktadır.
2. Yeni geliştirilen parlaticılar ile dekoratif amaçlı çinko kaplamaların parlaklıkları artırılarak nikel kaplamaya yaklaşılmıştır.
3. Oluşturulan çinko tabakası, demir esaslı ana malzemeyi katodik koruma mekanizması ile korumaktadır. Böylece çinko kaplanmış ürünler, nemli ortamlarda çok daha iyi bir korozyon dayanımı sağlayabilmektedirler. Üstelik çinkonun bu elektrokimyasal avantajı, kaplama üzerine yapılan pasivasyon (kromat) tabakası ile arttırılmaktadır. Hatta pasivasyon üzerine pasivasyon koruma uygulanarak korozyon mukavemeti daha fazla arttırılabilmektedir (Çetinkaya, 2006).



Şekil 1.6. Katot bölgesindeki elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi
I. Adım; iyon adsorpsiyonu, II. Adım; elektrokimyasal reaksiyon, III. Adım; yanürün desorpsiyonu (Paunovic ve Schlesinger, 1998)

Kendini kurban etme özelliği galvanik seride çinkonun çeliğe göre daha elektronegatif olmasından kaynaklanmaktadır. Normal oda sıcaklığında ve çoğu ortamda çinkonun korozyon potansiyeli çelikten yaklaşık olarak 0,40 V daha fazladır.

Bu yüzden, kaplamada bir süreksizlik olduğunda (çelik açığa çıktığında) önce çinko korozyona uğrayarak çeliğe galvanik koruma sağlamaktadır. Bu şekildeki bir koruma çinko kaplı ürünlere pratikte pek çok avantaj sağlamaktadır; örneğin, çinko kaplanmış parçaları kesmek, bunlarda delikler açmak tüm konstrüksiyonun dayanıklılığında neredeyse hiç bir olumsuzluk yaratmamaktadır.

Kaplama metalinin uzun süre etkin bir korozyon bariyeri olarak hizmet etmesi için çelik tabandan daha düşük hızda korozyona uğraması gerekmektedir. Kaplamanın ıslak kaldığı süre, ortamdaki klor ve sülfat iyonlarının seviyesi gibi etkenlere bağlı olarak korozyon hızı büyük ölçüde değişmesine rağmen; çinko farklı ortamlardaki açık hava korozyonuna çelikten iki kat daha dirençlidir (Porter 1994; Elkoca 2010'dan).

Çinko kaplamalar, iyi yapışabilme ve şekil verilebilme, ana malzemenin yapısal ve mekanik özelliklerinin kaplama sırasında neredeyse hiç bozulmaması gibi fiziksel özelliklere sahiptirler.

Çinko kaplama tesisleri diğer kaplama tesislerine göre daha basittirler. Böylece çinko kaplama; gerek ilk yatırım, gerekse işletme giderleri açısından diğerlerinden avantajlı hale gelmektedir. Bu nedenle, günümüzde çinko kaplanmış çelik malzemeler en fazla kullanılan kaplamalı çelik ürünleridir.

Beklentilere ya da teknolojik gereklere göre dört çeşit çinko kaplama yöntemi vardır:

1. Elektrolitik kaplama,
2. Sıcak daldırma,
3. Mekanik kaplama,
4. Akımsız kaplama.

1.3.4 Kaplamayı Etkileyen Faktörler

- ✓ Akım Yoğunluğu
- ✓ Konsantrasyon
- ✓ Sıcaklık
- ✓ pH
- ✓ Dağılma Gücü (Throwing Power)

1.3.4.1 Akım Yoğunluğu Etkisi

Hücre koşullarında; katot tepkimesi en yüksek değere, anot tepkimesi ise en küçük değere sahip tepkime için uygulanmaktadır. Herhangi bir tepkimenin gerçekleşmesi için uygulanacak gerilimin bu iki değer farkından büyük olması gerekmektedir. Elektrotların polarizasyonu akımla değiştiğinden, akım ve gerilim arasındaki ilişki doğrusal değildir, fakat gerilimdeki artış akımda bir artışa neden olmaktadır (Çelik, 2006).

Kaplanan yüzeyi göz önüne alması nedeniyle katottaki akım yoğunluğu önemli bir değişkendir. Belirli bir sürede akım yoğunluğundaki artış, biriken metal miktarındaki artışa neden olmakta ya da belirli kalınlıktaki birikim için daha hızlı kaplama prosesini sağlamaktadır. Kaplama sırasında katot bölgesine metal iyonlarının difüzyonu birikim ile baş başa gitmediği bir noktaya ulaşmakta ve bu noktada bir teorik limit akım yoğunluğu bulunmaktadır. Uygulamada bu akım yoğunluğuna ulaşılmadan önce birikim yeterli ve istenilen özellikte olmamaktadır. Elektrolitik kaplamada limit akım yoğunluğu terimi yeterli birikimin elde edilmediği değer üzerindeki değeri ifade etmektedir. Bu değer üzerinde birikim, koyu ve pudramsı ya da süngerimsi görüntüde olabilmektedir.

Limit akım yoğunluğu değeri hücre koşullarına ve metal iyonlarının derişimine bağlıdır. Kaplama hızının büyük olması için yüksek derişimler gerekmektedir. Uygulamada birçok kaplama sistemlerinde katot akım yoğunluğu 1 ile 10 amp/dm² aralığındadır, fakat bazı özel durumlar için daha yüksek değerler kullanılmaktadır. Birikimin kalınlığının yüzeyin her bölgesinde aynı olması için, akım yoğunluğunun katodun bütün noktalarında aynı olması gerekmektedir, bu ise ancak anodun en yakın noktası ile katodun her noktası arasındaki uzaklık aynı ise olasıdır. Uygulama da ise durum bundan farklıdır ve anot ile katodun değişik noktaları arasındaki akımla ilgili direnç farklı olmaktadır. Bu yüzden de bu noktalardaki akım yoğunluğu farklı olmaktadır. Bu tür durumlarda birikimin kalınlığı her noktada aynı değildir. Eğer yalnızca direnç tek etken olsa birikimin her noktada aynı olmaması yalnızca elektrot sisteminin geometrisine bağlı olur.

Kısaca; akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artacağından kaplama ince yapılı olmaktadır. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katota bir fakirleşme meydana gelmektedir. Bunun sonucu kaplama homojen olmamakta ve kalite bozulmaktadır. Siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açmaktadır. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir (Saraç, 1995).

1.3.4.2 Konsantrasyon Etkisi

Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi oldukça büyüktür. Konsantrasyon yüksek olduğunda, kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilmektedir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacı ile banyoda kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca banyonun periyodik olarak filtre edilmesi oldukça yararlıdır. Elektrolite hava ile (düşük basınçta) hareket de verilebilir fakat dipteki tortular, pislik vs. elektrolitte devamlı sirkülasyon yapacağı için kaplanacak parçaların yüzeyine yapışma ihtimali bulunmaktadır.

1.3.4.3 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın iki karşıt etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu arttırdığından kristallerin oluşum hızını arttırmakta ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilmektedir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltmakta ve böylece büyük kristallerin oluşmasına bunların büyümesine sebep olmaktadır. Sıcaklık artışı ile hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır.

1.3.4.4 pH Etkisi

Her asit veya asitleştirilmiş eriyiğin içerisinde hidrojen iyonları bulunmaktadır ve asitlik reaksiyonuna neden olan bu (H^+) iyonu yani pozitif elektrik yüklü hidrojen atomudur. Galvanoteknikte elektrolitler asidik, alkalik veya alkalik siyanürlü karakterde hazırlanmaktadır. Elektrolitlerin uygun pH değerinin altında ve üzerinde bir pH'a sahip olması kaplama kalitesini direk olarak etkilemektedir. Bundan dolayı birden fazla sayıda kaplama elektrolitini bir arada barındıran bant sistemlerinde kaplama

işletmelerinde bir banyodan diğesine geçerken ara yıkama ve ntrleme gibi pH değeriini etkileyebilecek basamaklara oldukça dikkat edilmesi gerekmektedir (Develi, 1969; Gkergil 2010’dan).

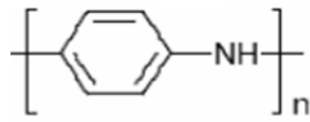
1.3.4.5 Dağılma Gücü (Throwing Power) Etkisi

Elektrolitik metal kaplamada, kaplamanın sadece özelliklerinin ve görünümünün istenilen şekilde olması yeterli değıildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı olması gerekmektedir. Ekonomik açıdan bakıldığında kaplama kalınlığının minimum olması istenmektedir. Düzgün şekilli olmayan bir malzeme üzerinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilebilmesi için elektrolitin gösterdiği özelliğe (throwing power) dağıtma gücü denir. Düzgün olmayan dekoratif bir parça kaplanmak istendiğinde anota yakın olan kısımlar daha uzak olan kısımlara göre daha kalın bir tabaka ile kaplanmaktadır. Ohm kanununa göre yakın noktalar arasında direnç daha azdır. Anota yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir elektromotor kuvveti (emk) meydana gelmektedir. Bu durum düşünülen bu nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artması anlamına gelmektedir. Bunun sonucunda anoda uzak olan noktalar hesaplanandan daha büyük bir akım almakta ve böylece kaplama gücü artmaktadır. İletkenliği fazla olan çözeltinin polarizasyonu fazladır. Bu iletkenliği fazla olan elektrolitlerin kaplama gücünün fazla olduğu anlamına gelmektedir. Sıcaklık artışı iletkenliği arttırsa da polarizasyonu daha da arttıracadıından kaplama gücünü azaltmış olmaktadır (Dennis, 1986; elik 2006’dan).

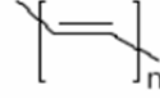
1.4 İletken Polimerler

İletken polimerler, metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir (Murray, 1994; Taş 2007’dan). İletken polimerler, mekanik özellikleri ile metallere, elektronik ve optik özellikleri ile polimerlere benzemektedir. Bu nedenle üç farklı malzemenin özelliğini kendinde toplamışlardır. Yapısında konjuge çift bağ veya π -bağı içerdikleri için yüzeye kaplandıklarında hem yüzeyde fiziksel bariyer oluşturarak korumaktadırlar hem de elektriği iletmeye devam etmektedirler.

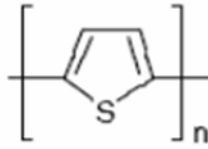
‘Band teorisi’ ne göre iletken polimerlerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirine çok yakın ya da birbiriyle örtüşmektedir. Bundan dolayı bandlar arası geçiş için enerji farkı da çok küçüktür ve elektronlar bu bandlar arasında serbest hareket edebilmektedirler (MacDiarmid, 1996; Geissler, 1991; Iroh, 2003).



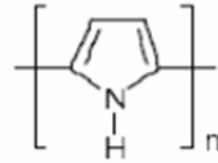
Polianilin



Poliasetilen



Politiyofen

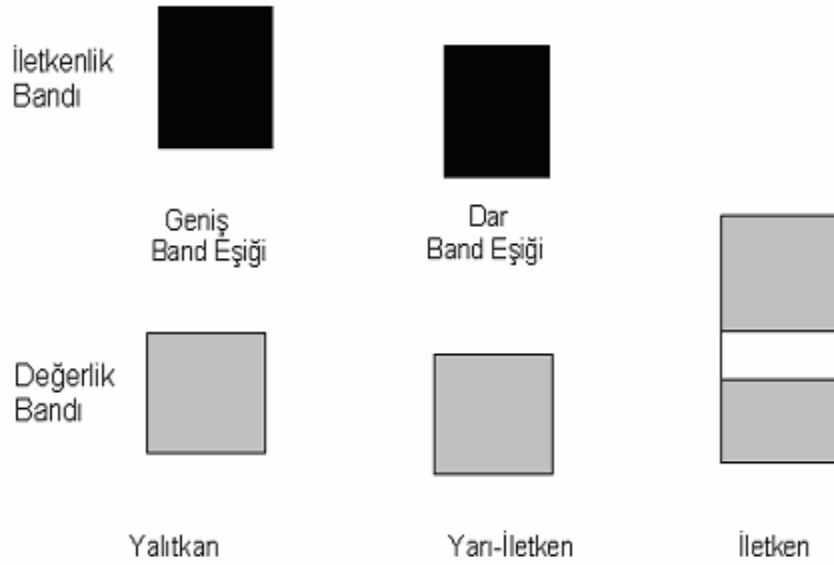


Polipirol

Şekil 1.7. Bazı iletken polimerler (Yakar,2006)

1.4.1 İletken Polimerlerin İletkenliği

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band kuramı ile açıklanmaktadır. Band teorisine göre; atom veya moleküller katı halde bir araya geldiklerinde, değerlik elektronunun bulunduğu dış orbitaller, bağ yapan ve bağ yapmayan orbitaller olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Bu orbitaller birbiri ile karışarak sık istiflenmiş iki seri enerji seviyesi oluşturmaktadırlar. Bunlar sırayla, “değerlik bandı” ve “iletkenlik bandı” olarak adlandırılmaktadırlar. Değerlik bandında mevcut elektronlarla kısmen doldurulmuş veya iki band kısmen örtüşmüş ise bunlara dışarıdan bir potansiyel uygulandığında, elektronların bir kısmı boş seviyeye doğru hareket ederek katı boyunca daha serbestçe hareketlerini gerçekleştirerek akım üreteceklerdir. İletkenlik bandı ve değerlik bandı arasındaki band aralığı ve bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjinin büyüklüğü ile maddeler, yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmaktadırlar (Taş, 2007).



Şekil 1.8. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

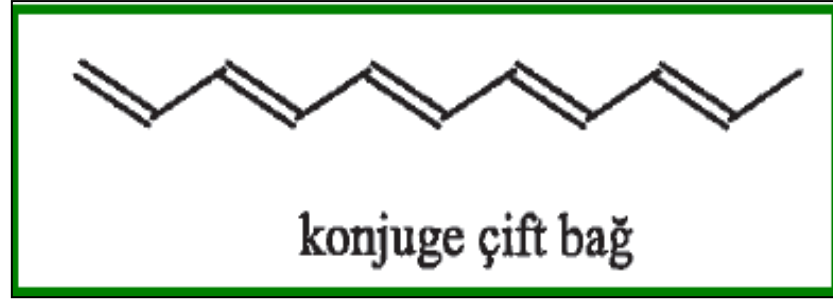
Band boşluğu dolu orbitallerin en üstündeki seviye ile boş orbitallerin en altındaki seviye arasında kalan enerji boşluğudur. Metallerin band boşlukları yoktur, bunun anlamı yüksek elektron hareketlerine ve iletkenliğe sahiptirler.

Yarı iletkenlerin dar band boşlukları vardır (2,50 – 1,50 eV). İletkenlik, uyarılmış elektronların değerlik bandından, iletkenlik bandına geçişi ile olmaktadır. Eğer band aralıkları geniş ise (> 3 eV) elektroların oda sıcaklığındaki termal hareketleri boşluğu geçmesi için uyarmada yetersiz kalmakta ve madde yalıtkan olmaktadır.

İletken polimerler, kısmen boş veya kısmen dolu bantları olmaksızın iletkenliklerinin olmasıyla özeldirler. Polimerlerin elektriksel iletkenlikleri basit band teorisiyle açıklanamamaktadır. Örneğin basit band teorisi poliasetilen ve polipiroldaki yük taşıyıcıların (elektronlar ve boşluklar) spinsiz olduğunu açıklayamamaktadır. Elektronların ve boşlukların organik polimerlerdeki yük taşınımından sorumlu olduğu kabul edilmektedir.

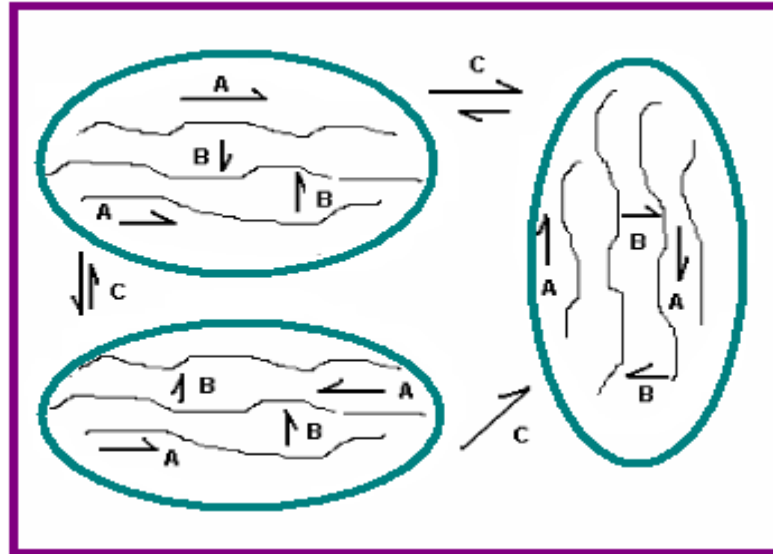
1.4.1.1. İletken Polimerlerde Elektronik İletkenlik

Bir polimerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekmektedir. Bu koşulu ana zinciri boyunca konjuge çift bağlar içeren polimerler sağlamaktadırlar (Saçak, 2004).



İletken polimerlerde, iletkenliğin sadece konjügasyon ve delokalize olmuş çift bağı zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan ve atlama (hopping) olarak adlandırılan bir faktörün olduğu da belirtilmiştir (Wang, 1992).

İletken polimer zincirinde elektronik yük; kristal bir yapıda zincir üzerinde, zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üzere üç şekilde olmaktadır (Şekil 1.9.).



Şekil 1.9. Polimer zincir üzerinde elektronik yüklerin hareketi (Karban,2005; Cesur, 2008'den).

- A) Zincir üzerinde yük taşınması
- B) Zincirler arasında yük taşınması
- C) Partiküller arasında yük taşınması

1.4.1.2. İyonik İletkenlik (Doping İşlemi)

Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek ile gerçekleştirilmektedir (Trung, 2005). Bu işlemle polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar yükseltgen reaktif ile koparılmaktadır ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelmektedir ya da indirgen reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilmektedir. Ortamda bulunan karşı iyonlar “dopant” olarak adlandırılmaktadır.

Doping işlemi sırasıyla; yükseltgenme sonucu polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluşacağından “p-tipi doping”, indirgenme sonucu polimer zinciri üzerinde negatif yükler oluşacağından “n-tipi doping” olarak ifade edilmektedir (Malinauskas, 1997).

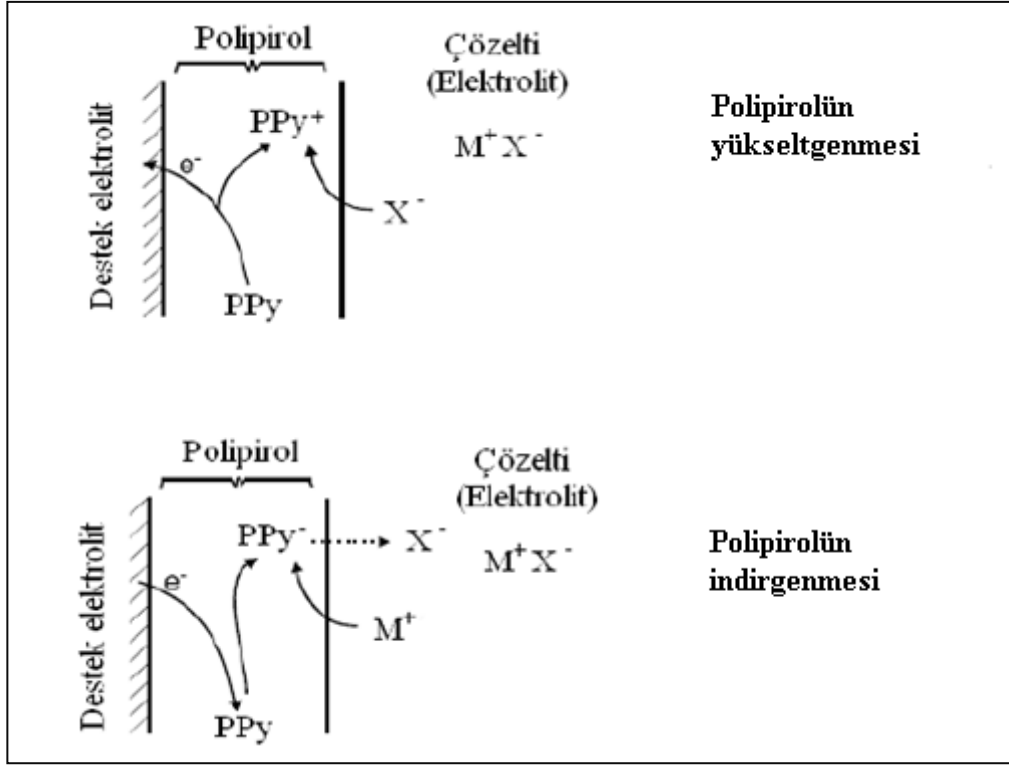


Dopant, polimerin iletkenlik bandına elektron katkısında bulunursa verici (donör), valans bandından elektron alırsa alıcı (akseptör) olarak adlandırılmaktadır (Syed, 1991).

Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilmekteler (Bernasik, 2005):

- Gaz fazında doping,
- Çözelti ortamında doping,
- Elektrokimyasal doping,
- Radyasyon kaynaklı doping,
- İyon değişimi dopingi.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için daha çok tercih edilmektedir (Aydın, 2012).

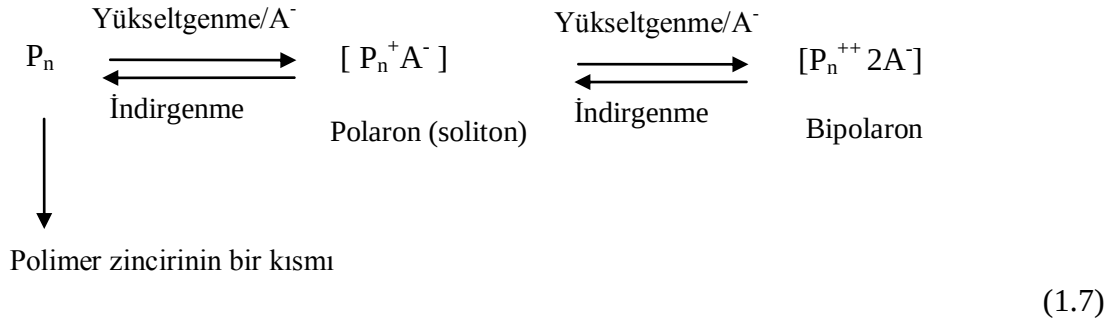


Şekil 1.10. Bir polipirol filminin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ve yükseltgenmesine ait şematik gösterim

1.4.1.3. Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları

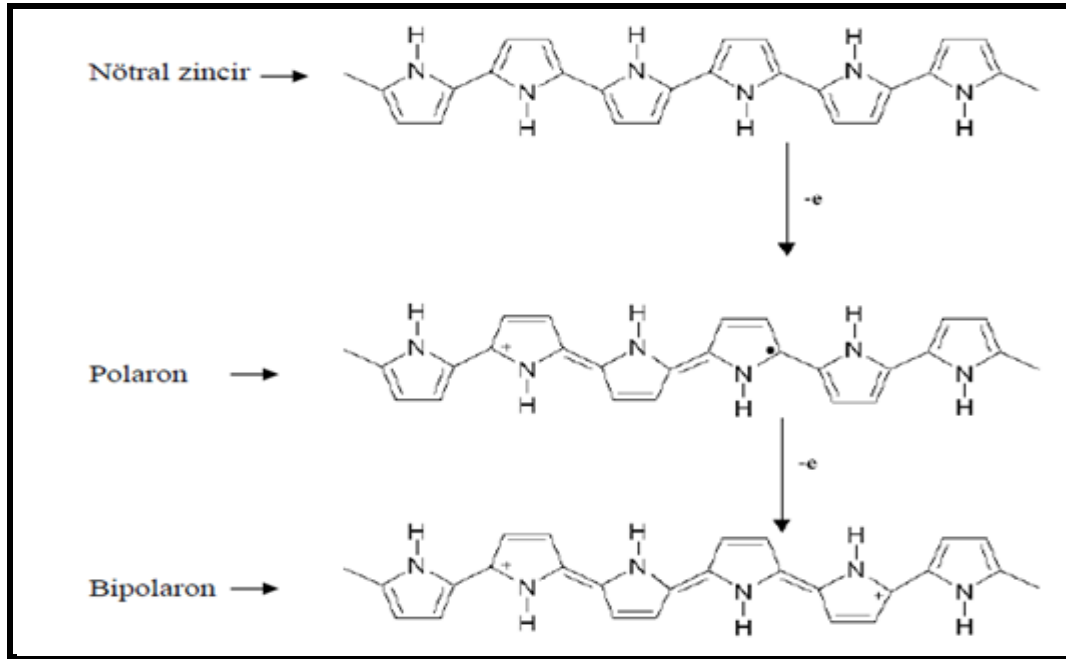
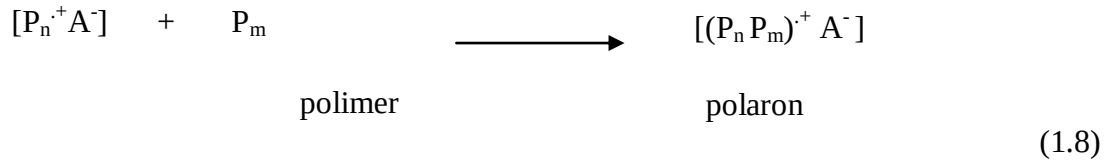
Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlamaktadır. Bu değişme ile üç yük boşlukları (odacıkları)'ndan birisi ortaya çıkmaktadır. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak adlandırılmaktadırlar.

Bir polimerin doping edilmesi, polimeri uygun bir reaktif kullanarak tuzunu hazırlamak şeklinde kimyasal yöntemle ya da bir potansiyel uygulayarak radikalik anyon ve katyonları oluşturmak suretiyle olmaktadır. Yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilmektedir:



İlk basamakta polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumu gösterilmektedir. İkinci basamakta ise e^- transferini gerçekleştirdiği dikatyon veya dianyonun oluştuğu bipolaron oluşumudur.

Bu olayların yanı sıra ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin nötral ve yüklü kısımları arasında bir yük transferi kompleksleri oluşabilmektedir.



Şekil 1.11. Polipirolün yükseltgenmesiyle (dop etme) polaron ve bipolaron oluşumu

1.4.2 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimer sentezlemek için daha çok şu yöntemler kullanılmaktadır:

- Kimyasal Polimerleşme
- Elektrokimyasal Polimerleşme
- Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerleşme

1.4.2.1 Kimyasal Polimerleşme

Tüm sentez yöntemleri arasında kimyasal polimerleşme büyük miktarlarda iletken polimer sentezlemek mümkün olduğu için kullanışlı bir metottur. Kimyasal polimerleşmede monomerlerin radikal katyonlar oluşturarak bunların birbiri ile birleşmeleri gerçekleşmektedir. Kimyasal yöntemde uygun doping maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir (Sharma, 1998).

1.4.2.2 Elektrokimyasal Polimerleşme

Elektrot yüzeyinde oluşan radikalleri belirlemek üzere çeşitli maddelerin elektroliz ortamına konulması yaygın olarak uygulanan analitik bir yöntemdir. Ancak bu maddelerin bazılarının elektroliz esnasında polimerleşmelerinin bulunması bilim adamlarının ilgi odağı olmuş ve elektroliz esnasında polimerleşme tepkimelerini başlatmada yeni bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır (Kolthoff, 1951; Taş, 2007'den).

Bu yöntemde monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olmaktadır.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yönleri vardır. Bunları şöylece sıralayabiliriz:

- Polimerleşmenin oda sıcaklığında yapılabilmesi,
- Polimerin, monomer, katalizör ve çözücünden ayrılması gibi hiçbir işlem gerektirmemesi,
- Polimerin elektrot yüzeyinde film olarak oluşması,
- Potansiyelin ya da zamanın değiştirilmesiyle film kalınlığının kontrol edilebilmesi,

- Homojen filmler elde edilmesi,
- Başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi,
- Seçici potansiyel kontrolü ile istenilen özellikte polimerlerin üretilmesi,
- Elektron potansiyeli, monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebildiği için kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerleri (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar v.b.) uygun elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi,
- Hiçbir çözücüde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında IR, UV, Raman, ESR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesine imkân vermesidir.
- Yöntemle tek basamakta polimer elde edileceği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmesidir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda; potansiyostatik (sabit gerilim), galvonastatik (sabit akım) ve potansiyodinamik (gerilim taraması) metotlarını içeren değişik teknikler kullanılabilmektedir (Sadki, 2000).

1.4.2.3 Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerleşme

Tüm sentez yöntemleri arasında kimyasal polimerleşme büyük miktarlarda iletken polimer sentezlemek mümkün olduğu için kullanışlı bir metottur. Kimyasal polimerleşmede monomerlerin radikal katyonlar oluşturarak bunların birbiri ile birleşmeleri ile gerçekleşmektedir. Kimyasal yöntemde uygun doping maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir (Sharma, 1998).

1.4.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerlerin kullanım alanları oldukça çoktur. Başlıca kullanım alanları aşağıda verilmiştir:

- Korozyon inhibitörü (Martins, 2002),
- Kompakt kapasitörler,
- Anti statik kaplamalar,
- Bilgisayarlar için elektromagnetik kalkanlar,
- Akıllı pencereler,

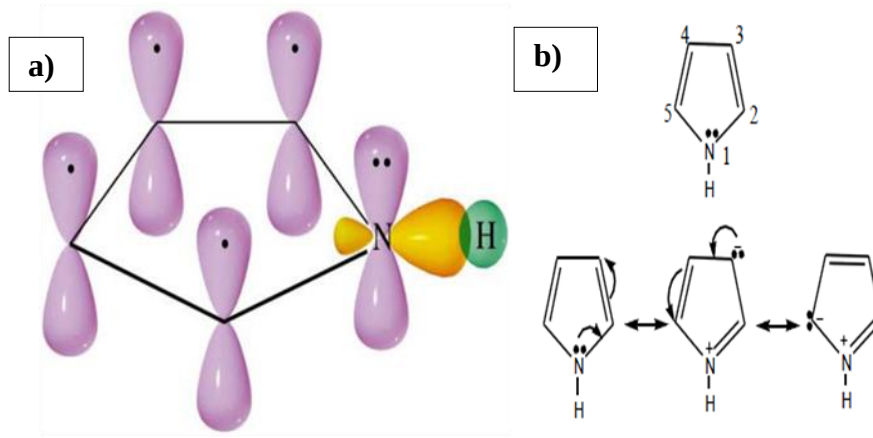
- Transistörler,
- Işık yayan diodlar (LEDler),
- Düz ekran televizyonlarda kullanılan lazerler ve
- Güneş hücreleridir.

1.5 Polipirol

1.5.1 Pirol ve Polipirol yapısı

Pirol, halka yapısı dört karbon ve bir azot atomundan oluşan heterohalkalı bir bileşiktir (Joule ve Mills, 2000). Pirol, ilk defa 1834 yılında, Runge tarafından taşkömürü katranından izole edilmiştir. Runge, daha sonra kimyasal yapısı hakkında hiçbir bilgisi olmadığı bu maddeye, kırmızı anlamına gelen “pirol” adını vermiştir.

Pirol, daha sonra 1857 yılında, T. Anderson tarafından kemik yağından saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir. Yapısal formülü ise 1870 yılında A. Von Baeyer tarafından belirlenmiştir.



Şekil 1.12. a) Pirol bileşiğinin orbital yapısı (Garnier, 2000) b) Pirol ve rezonan formlarının yapısı

Pirol ve türevleri halkada yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan bileşiklerdir. Bundan dolayı bu bileşikler elektrofilik ve yer değiştirme reaksiyonlarına karşı son derece aktif iken, nükleofilik reaksiyonlara karşı daha az aktiftirler. Pirol, elektrofilik süstitüsyon reaksiyonunu 2 ve 5 pozisyonlarında yüksek, 3 ve 4 pozisyonlarında düşük verimle gerçekleştirmektedir.

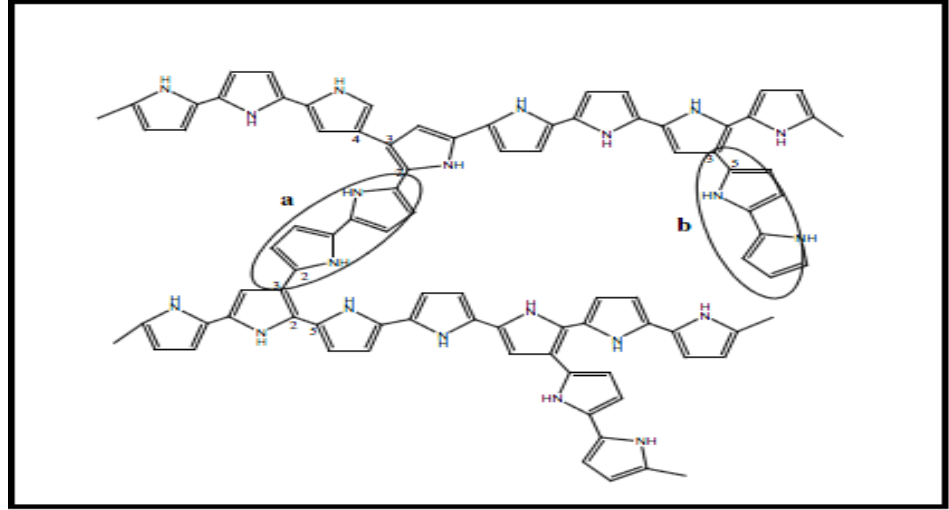
Pirolün metil homologlarının kemiklerin havasız ortamda ısıtılarak damıtılmasıyla elde edilmesinin yanı sıra pirol yapısına doğada sıkça rastlanmaktadır. Klorofiller, hemoglobin, B12 vitamini, indigo, indol yapıları, safra pigmentleri, porfirinler, alkaloidler gibi daha pek çok doğal ürünün yapısında karşımıza çıkmaktadır (Coffey, 1973).

Pirol, renksiz yakın açık sarı renkli, 130 °C’de kaynayan, -23 °C’ de eriyen bir sıvıdır. Kloroform benzeri bir kokusu vardır. Organik çözücülerde çözünen, suda az çözünen acı tatlı toksik bir maddedir. Özellikle açık havada yavaşça kararmaktadır.

Pirol, zayıf asidik özellik göstermektedir. Çünkü pirolün azot atomuna ait ortaklanmamış elektron çifti, karbon atomlarının sağladığı dört π elektronuyla birlikte aromatikliğin bir parçasıdır. Bu yüzden amonyak ve diğer aminler gibi bazik özellik göstermeyip proton almaktansa vermeyi tercih etmektedirler (Solomons, 1995).

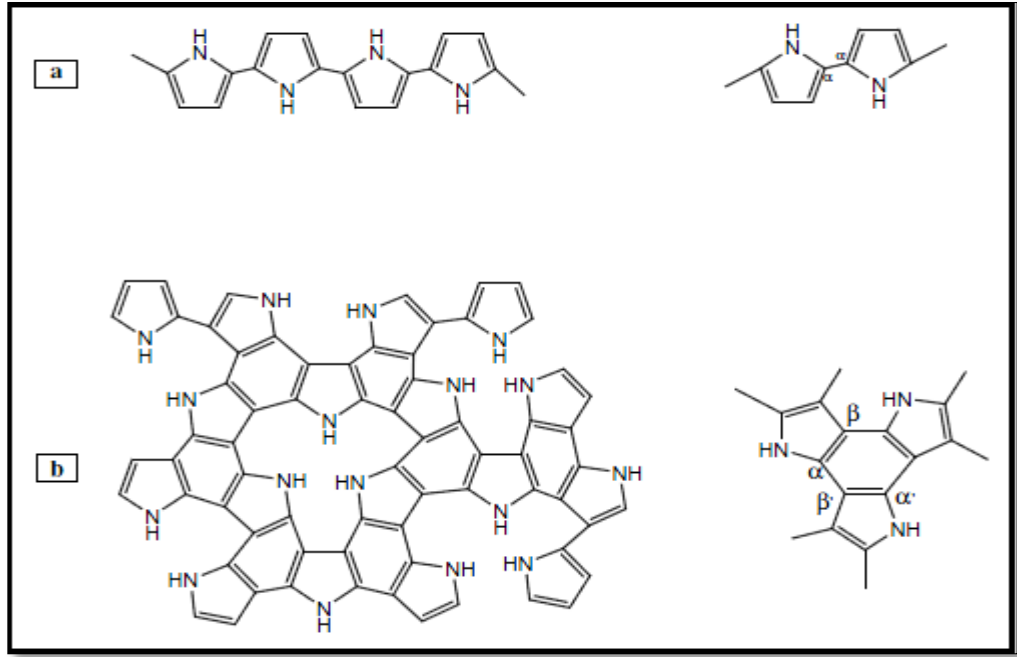
Polipirol ise ilk olarak 1916 yılında kimyasal olarak sentezlenerek “pirol siyahı” adını almıştır (Zarras, 2003) ve 1968 yılında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş olup, sulu ya da susuz ortamda çeşitli dopant anyonları kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır (Uyar, 2001).

Pfluger ve çalışma arkadaşları birçok pirol birimlerinin düz zincir oluşturmak için 2 ve 5 pozisyonlarında birleşme oluştururken, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemiyle belirledikleri elektrokimyasal sentezli polipirol örneklerinin ise yapısında 2 ve 3 pozisyonlarından ~ % 33 zincir içi (en yakın polimer omurgasına bağlı) veya yan zincir (bir polimer omurgasına bağlı) bağlantısı oluşturduğunu göstermişlerdir (Şekil 1.13.) (Joo, 2000).



Şekil 1.13. Polipirol filminin kimyasal yapısındaki yan zincirler içinde 2-3 konumlarından (a) ya da zincir içi bağlanmaları (b) bağlanma şeklinin şematik gösterimi (Joo, 2000).

Yapılan çalışmalarda polimerizasyon sırasında oluşan akım yoğunluğunun polimer iletkenliğini etkilediği belirlenmiştir. Düşük akım yoğunluklarında tek boyutlu polipirol oluşturulmakta ve bu şekilde oluşturulan filmlerin iletkenlikleri 0,20 S/cm civarında, yüksek akım yoğunluğunda elde edilen polipirol filminin iletkenliğinin ise 100 S/cm civarında olduğu gözlenmiştir. Düşük akım yoğunlukları α - α monomer birimlerinin birleşmesini içermektedir. Diğer bir durum olan yüksek akım yoğunlukları ise α - β monomer birimlerinin birleşmesini içermektedir (Appel, 1999) (Şekil 1.14.).



Şekil 1.14. Pirole monomerlerinin α - α (a) ve α - β (b) konumlarından bağlanmalarını gösteren örnekler (a; tek boyutlu polipirole, b; iki boyutlu polipirole yapısı)

1.5.2 Polipirole Sentezi

İletken polimerlerin sentezinde elektronlarının dağılımı önemli bir rol oynamaktadır. Üretilen polimerin temel yapısında, kullanılan monomerin aromatik yapısı ya da çoklu konjuge bağ yapısı korunmuş olmalıdır. Bu özellikten yola çıkılarak polipirole kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Kimyasal polimerizasyon büyük miktarda iletken polimerlerin hazırlanmasında en fazla kullanılan metottur. Kimyasal polimerizasyonla pirole uygun bir oksidant kullanılarak yükseltgenir. Konjuge polimerlerin bütün türleri bu teknik ile sentezlenebilmektedir (Kumar, 1998). Elektrokimyasal yöntemle, polipirole filmleri elektrolit çözeltisi varlığında pirolün anodik yükseltgenmesiyle çalışma elektrodu üzerine toplanmaktadır.

1.5.2.1 Polipirolün kimyasal sentezi

Polipirole ilk kez 1916'da Angeli tarafından hidrojen peroksit kullanılarak kimyasal yolla sentezlenmiştir ve pirole siyahı olarak adlandırılmıştır. Kimyasal polimerizasyon yöntemi nano yapıda polipirole sentezi için oldukça uygundur, ancak polipirolün herhangi bir yüzey üzerinde oluşturulması için kullanışlı bir yöntem değildir.

1.5.2.2 Polipirolün elektrokimyasal sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyon tekniği, üretilen film kalınlığı, morfolojisinin kontrolü ve daha temiz polimerlerin oluşumu nedeni ile kimyasal yöntemle göre daha çok tercih edilmektedir. Polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleşmesi ve polimer filmlerin elektrot yüzeyinde homojen olarak elde edilebilmesi nedeniyle pirol daha çok elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile üretilmektedir.

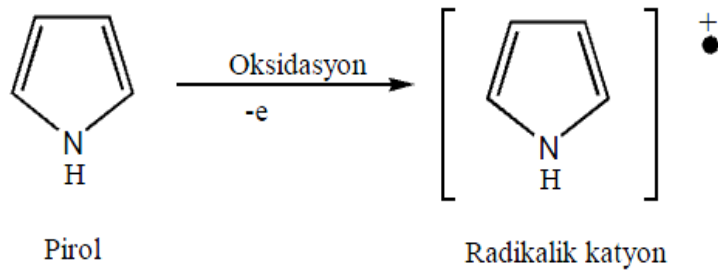
Elektrokimyasal polimerizasyonda, filmler genelde elektrolit çözelti varlığında uygun monomerin anodik yükseltgenmesiyle çalışma elektrodu üzerinde toplanmaktadır. Sabit gerilim (potansiyostatik), sabit akım (galvanostatik) ve dönüşümlü potansiyel tarama metotları içeren değişik elektrokimyasal teknikler kullanılabilmektedir (Sadki et al. 2000).

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ilk kez Diaz ve ark. (Funt ve Diaz, 1991; Genies, 1983) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu alandaki araştırmalar genellikle aprotik ortamda, asetonitril, propilen karbonat vb. gibi organik çözücülerde, elektrokimyasal yoldan gerçekleştirilmiştir.

Diaz ve arkadaşları tarafından önerilen Polipirolün oluşum mekanizması literatürde en çok kabul görenidir. Waltman ve Bargon (Waltman ve Bargon, 1985; Waltman ve Bargon, 1984) bu mekanizmayı, reaktivite ve radikal katyonların elektron yoğunluğu arasında korelasyon kurarak, teorik olarak yeniden yorumlamışlardır.

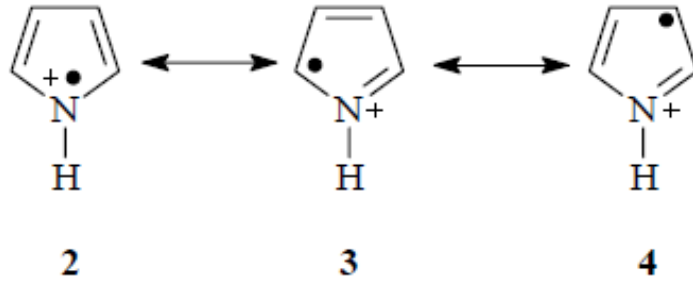
1.Basamak:

Pirol molekülü dışarıya bir elektron vererek radikalik bir katyon oluşturmaktadır.



(1.9)

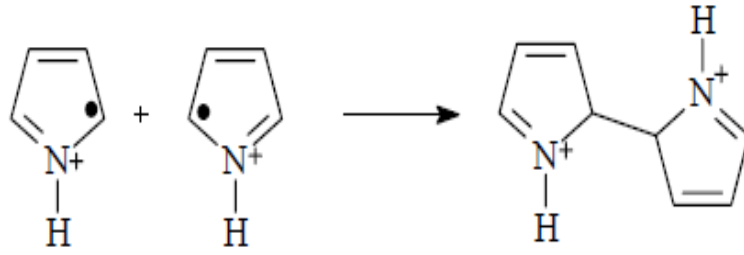
Bu katyon radikalinin çeşitli rezonans formları aşağıda gösterilmiştir.



(1.10)

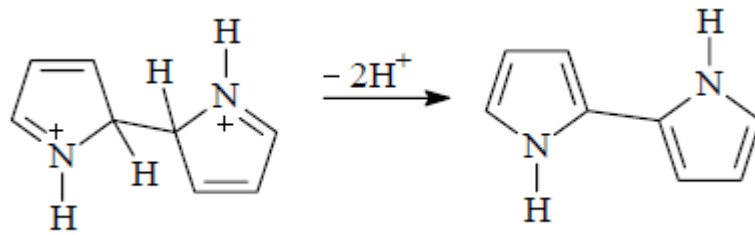
2.Basamak:

Oluşan radikalik katyon diğer bir radikal ile birleşmekte ve dihidromer yapısı oluşturmaktadır.



(1.11)

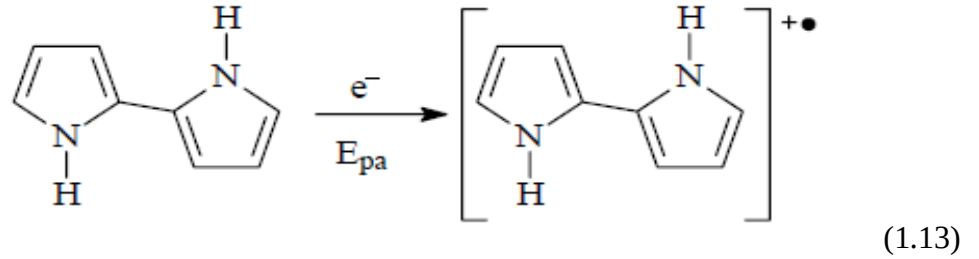
Deprotonasyon gerçekleşmesi ile 2H^+ iyonu dışarı verilmektedir ve dihidromer aromatik dimer yapıya dönüşmektedir.



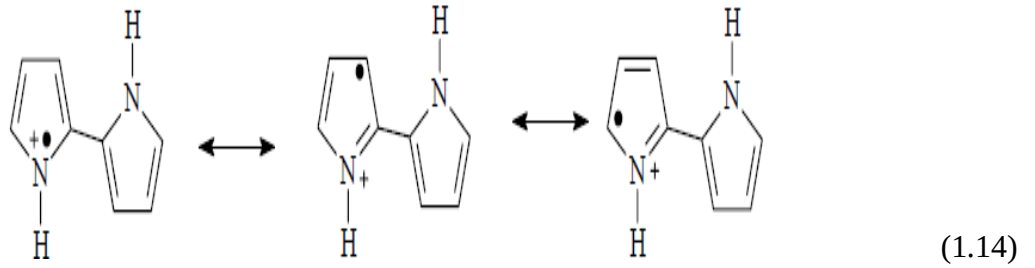
(1.12)

3.Basamak:

Dimer molekülü bir elektron vererek yeni bir radikal meydana getirmektedir.

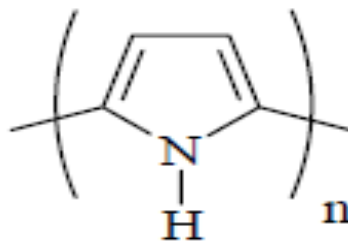


Oluşan radikalın rezonans formları:



4.Basamak:

Oluşan yeni radikal başka bir radikal ile birleşmekte ve polimerin büyümesi aynı yolla devam etmektedir. Sonuç: polimer ürünü elde edilene kadar oksidasyon, çiftlenme, deprotonasyon devam etmektedir. (Mizoguchi, 1997)



Polipirol farklı formlarda bulunabilmektedir. Kimyasal katılma yoluyla sentezlenen polipirol yalıtkandır. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken polimerler iki formda bulunabilmektedir. Bunlar kısmen yükseltgenmiş form ve tamamen yükseltgenmiş formlardır. Düşük potansiyel uygulamaları kısmen yükseltgenmiş ve iletkenliği düşük, yeniden sentezlenmesi güç polipirol filmlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Yüksek gerilim uygulamaları ise tamamen yükseltgenmiş

ve elektrokimyasal özellikleri değiştirilebilir, karakterize edilebilir polipirol filmlerinin oluşmasını sağlamaktadır (Hussain, 2005).

1.5.3 Polipirol Kullanım Alanları

Polipirolün farklı kimyasal ve fiziksel görünüşleri için yapılan araştırmalar, onların potansiyel teknolojik uygulamalarını ortaya çıkarmıştır. Polipirol, polimer kimyası ve fiziğinde geniş bir aralıkta kullanılan tekniklerden kopolimerizasyon, blend ve kompozit ya da latex formu ve film oluşumunda elektrokimyasal metotların çok önlülüğü, doplanmış halde bağıl olarak yüksek seviyedeki çevresel kararlılık, işlenebilirlik ve yüksek mekaniksel bütünlük gibi özellikleriyle, özel uygulamalar için kullanışlı materyallerin geliştirilmesi için oldukça uygun bir polimerdir. Polipirolün bazı uygulama alanları aşağıda verilmiştir;

- Biyosensörler,
- Antielektrostatik kaplamalar,
- Elektrokromik pencereler,
- Polimerik piller,
- Korozyon Önleyiciler.

1.6. Yapılan Çalışmanın Amacı

- ✂ Elektrodepolama yöntemi ile karbon çelik yüzeyine ince anti-korozif çinko metalini kaplamak ve bu metal kaplamanın yüzeyine sodyum okzalat ve sodyum tartarat gibi iki farklı elektrolit ortamında polipirol ve poli (N-metilpirol) homo polimer filmleri sentezleyebilmek,
- ✂ Elde edilen metal kaplama ve metal kaplanmış elektrot yüzeyine homo polimer film kaplamak, elde edilen elektrotları elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik olarak inceleyerek optimum üretim şartlarını belirleyebilmek,
- ✂ Metalik kaplama ve metal kaplama yüzeyinde polimer film kaplı elektrotların antikorozif özelliklerinin zamanla takip edilerek, üst katman olarak bulunan polipirol ve poli (N-metilpirol) filmlerin elektrokatalik özelliklerini inceleyebilmek,
- ✂ Metalik kaplama ve metal kaplama yüzeyinde polimer film kaplı elektrotların, temel karbon çelik yüzeyinde metalik kaplama ile katodik koruma, iletken

polimer film kaplamalar ile de anodik korumanın birlikte olduğu bir sistemde antikorozif özelliklerin daha fazla geliştirilmesini sağlayabilmek, şeklinde sıralanmış olup, çalışma boyunca tüm basamaklar göz önünde bulundurularak uygulamalar gerçekleştirilmiş ve sonlandırılmıştır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Korozyonu önleyebilme açısından metal, metal alaşımlar ve polimer kaplamalar yapılarak gerçekleştirilen bazı çalışmalar aşağıdaki gibidir:

Berton ve ark., (1998) çalışmalarında çelik elektrot yüzeyine 50 A dm^{-2} gibi yüksek bir akım yoğunluğunda elektrodopolama yöntemi ile oda sıcaklığında (25°C) yüksek kaliteli Zn sentezi gerçekleştirmişlerdir. Elektrolit çözelti olarak sülfat banyosu ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 161 g Zn L^{-1} , H_2SO_4 : 5 g L^{-1}) kullanılmıştır. Elde edilen Zn kaplamaların yapısal özelliklerini X-ışını kırınımı, optik mikroskop, yüzey profilometri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemişlerdir.

Ramanauskas ve ark., (1998), çinko ve çinko alaşımlarıyla elde edilen bariyer tabakanın korozyon özelliklerini incelemişlerdir. Özellikle nemli tropikal iklimde yaptığı çalışmada yüksek klorür kirlenmesiyle oluşan korozyona karşı çinkonun davranışını incelemiş ve nikelin, çinko alaşım kaplamaların korozyon direncini artırdığı sonucuna varmışlardır.

Grgur ve ark., (1998), yumuşak çelik üzerine elektrokimyasal sentez yoluyla polipirol film oluşturmış ve yumuşak çeliğin korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Polipirol film sulu okzalik asit çözeltisinden sabit yoğunlukta ($1,00 \text{ A/cm}^2$) akım uygulanarak elde edilmiş ve bu yolla elde edilen filmlerin yüzeyde oldukça kuvvetli tutundukları ve polimer tabakalarının homojen olduğu belirtilmiştir. Yüzeyi polipirol ile kaplı yumuşak çeliklerin korozyon davranışlarını asidik sülfat çözeltilerinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi tekniği ile incelemiş ve polipirolün çeliği koruduğunu ve korozyon hızını 20 kat düşürdüğünü saptamışlardır.

Camalet ve ark., (1998), polianilin filmleri okzalik asit ortamında yumuşak çelik ve demir yüzeyine anilinin yükseltgenmesi ile sentezlemişlerdir. Kontrol edilebilir kalınlıktaki filmleri potansiyodinamik ve galvanostatik yöntemler ile elde etmişlerdir. Bu filmlerin platin yüzeyine kaplanan filmler ile benzer yapıya sahip olduğunu IR, X-Ray fotoelektron spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve matrix-assisted UV-laser desorption ionization (MALDI) teknikleri ile bulmuşlardır. Ayrıca demir yüzeyine kaplanan polianilin filmlerin asidik ortamda ($0,40 \text{ M NaCl} + 0,10 \text{ M HCl}$) korozyona karşı dayanımının polipirolle kaplanan örneklerle göre daha iyi

olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca elektrot yüzeyinde yalıtkan tabakaların oluşumu elektrokimyasal polimerizasyonu önlemesinden dolayı, çinko veya çinko-nikel alaşımların yüzeylerinde polianilin sentezinin başarısızlıkla sonuçlandığını belirtmişlerdir.

Iroh ve ark., (2000), çalışmalarında düşük karbon çelik elektrot yüzeyine sulu okzalik asit çözeltisinde ve eşit elektropolimerizasyon süresinde (30dak) polipirrol ve poli (N-metilpirrol) sentezini gerçekleştirmişlerdir. Yüzeydeki polipirrol ve poli (N-metilpirrol) filmlerin kalınlıklarını sırasıyla 2,10 μm ve (1-1,50 μm) şeklinde tespit etmişlerdir. Bu yüzeyi polimer kaplı elektrotların korozyon performanslarını DC polarizasyon ve (EIS) elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle değerlendirmişlerdir. Bu değerlendirmeler sonucunda çelik elektrot yüzeyinde polipirrol film varlığının korozyon potansiyelini arttırdığını ve korozyon hızını azalttığını tespit etmişlerdir. Poli (N-metilpirrol) kaplı çelik elektrotların da korozyon direncinin arttığını fakat polipirrol kaplı çelik elektrotlardan daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

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

Özyılmaz ve ark. (2004a) 0,10 M anilin içeren 0,30 M okzalik asit çözeltisinde farklı iki tarama hızı (10 ve 50 mV/s) uygulayarak 316 paslanmaz çelik yüzeyine elektrokimyasal yolla polianilin filmi sentezlemişlerdir. Her iki durumda da yapışkan ve homojen polimer filmleri elde etmişlerdir. Polianilin filmlerin korozyona karşı dayanıklılığını 0,10 M HCl içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopi yöntemi ve açık devre gerilimlerinin izlenmesi ile araştırmışlardır. Sonuçlar, düşük tarama hızı ile elde edilen polimer filminin yüksek tarama hızında elde edilen polimer filmine göre daha iyi bariyer özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Düşük tarama hızı ile biriktirilen polianilin filminin koroziif ortamda çeliği uzun süre koruduğu ifade edilmiştir. Ayrıca düşük tarama hızı ile elde edilen kaplamanın korozyona karşı metali

koruması, polimer filmin elektrokatalitik etkisi sonucu oluşan demir oksit ve krom oksit tabakaları ile gerçekleştiği önerilmiştir.

Özyılmaz ve arkadaşları (2004b) çalışmalarında polianilini (PANI) elektrokimyasal olarak yumuşak çelik (MS) elektrot ve yüzeyi (1µm) nikel (Ni) ile kaplanmış yumuşak çelik yüzeyine (MS/Ni) sentezlemişlerdir. Bu sentez işlemini 0,10 M anilin içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yumuşak çelik elektrot ve yüzeyi Ni kaplı çelik elektrotun PANI kaplanmış filmlerinin %3,5' lik NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon performanslarını değerlendirmek için AC impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanmışlardır. Ni kaplamanın yumuşak çelik elektrot korozyonunu büyük ölçüde azalttığını ve yumuşak çelik (MS) üzerine etkin bir bariyer etkisi yaptığını gözlemişlerdir. Bu çalışma sonucunda PANI ile kaplanmış MS ve MS/Ni elektrotlar ile çıplak MS elektrotun korozyon dirençlerini karşılaştırmışlar ve üst tabaka olarak PANI ile kaplı Ni kaplanmış yumuşak çelik elektrotun (MS/Ni/PANI) korozyon direncinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Martins ve ark. (2004) çalışmalarında sulu ortam içerisinde çinko kaplı çelik yüzeyine pirolün elektropolimerizasyonunu karboksilat, sukkinat, stirat, okzalat, malat, tartarat gibi tuzların kullanılmasıyla çeşitli teknikler altında (galvanostatik, potansiyostatik ve potansiyodinamik modeller) araştırmışlardır. Homojen PPy kaplamaları sadece tartarat iyonları ile elde etmişlerdir. Çinko kaplı çelik elektrot yüzeyi pirol ile kaplandıktan sonra bu elektrotların korozyon dirençleri, NaCl, H₂SO₄ ve HCl çözeltileri içerisinde açık devre potansiyeli ve DC polarizasyonlarından yararlanılarak bulmuşlardır.

Grgur ve ark. (2006) çalışmalarında kaplanmış PPy'nin 0,10 mol/L H₂SO₄ içinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, lineer polarizasyon ve polarizasyon ölçümlerini almışlardır. Yumuşak çelik ve camsı karbon elektrot yüzeyine sentezlenen polipirol filmi, 0,10 mol/dm⁻³ okzalik asit içerisinde 0,10 mol/dm⁻³ pirolün çözünmesiyle hazırlanan sulu çözeltisinde, 2000 s'de, 1 mA cm⁻² sabit akım yoğunluğunda, elektropolimerize edilmesiyle elde etmişlerdir. Yardımcı elektrot platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanmışlardır. Bu çalışma sonucunda polipirol kalınlığını 1,80 µm olarak ölçmüşlerdir.

Taş (2007), yaptığı çalışmada, çelik elektrot altlıklar yüzeyinde farklı özellikte polipirol kaplamalar elde etmiştir. Elde ettiği bu kaplamaların korozyon özellikleri 0,20 M NaCl çözeltisi ortamında tahribatlı ve tahribatsız farklı elektrokimyasal polarizasyon teknikleri ile test ederek sonuçları karşılaştırmıştır. Sonuç olarak pirol konsantrasyonunun kaplama kalitesini ve korozyon özelliklerini değiştirdiğini belirlenmiştir. 12 cm² yüzey alanına sahip numunelerin üzerine kaplanan polipirol kaplamaların korozyon özelliklerini (dört nokta iletkenlik cihazı) iletkenliklerini takip ederek belirlemiştir. Kaplanan numuneler kaplanmamış çelik numuneler ile karşılaştırılmıştır ve sonuç olarak polipirol kaplanan numunelerin kaplanmamış numunelere göre çeliğin korozyon dirençlerini önemli ölçüde arttırdığını belirlemiştir.

Kıyak ve ark., (2008), bu çalışmada sıradan çelik (yumuşak çelik) yüzeyine elektrokimyasal olarak yüksek kalitede primer iletken polipirol kaplamalar sentezlemişlerdir. Kaplanan çelik yüzeylerine çeşitli epoksi ve su bazlı boyalar uygulamışlardır. Daha sonra bu boya kaplı elektrotların yüzeylerinin aşınmaya karşı gösterdikleri direnç ve koruma refleksi, elektrokimyasal yöntemler ile test edilmiştir. Farklı elektrokimyasal testlerin gösterdiği sonuca göre epoksi boyalar altındaki PPy kaplamaların, boya altı korozyonuna karşı fosfatlama kaplamalara ve çalışmalarındaki diğer uygulamalardan daha yeterli bir kaplama şekli olduğunu belirlemişlerdir.

Karahan (2008), yapmış olduğu çalışmasında 4 adet Zn-Fe-Ni filmi çelik ve alüminyum yüzeyler üzerine farklı potansiyostatik kaplama koşulları altında (farklı yüzdelerde klorür-sülfat banyolarında) elektrodepolamıştır. Elde etmiş olduğu koruyucu kaplamaların korozyon ve elektrodepolamayla ilgili özelliklerini dönüşümlü (CV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) teknikleri ile incelemiş ve bu süreci SEM tekniğiyle bağlantılı olarak gerçekleştirmiştir. Yapısal analiz sonuçları neticesinde, Zn-Fe-Ni alaşımların iyi bir korozyon önleyici olduğunu ve yapışkan özellikte elde edilebildiğini, tüm kaplamaların çinko olarak benzer kristolografik yapıya (demir ve nikel miktarlarının az kullanımından kaynaklı) fakat farklı kristolografik oryantasyonlara sahip oldukları sonucunu elde etmiştir. Zn₈₈Fe₁₀Ni₂ alaışımının en büyük korozyon direncine sahip olduğunu bulmuşlardır.

Hasanov ve ark., (2009), çelik elektrotlar üzerine 0,30 M okzalik asit ortamından tek katmanlı polianilin, polipirol ve çift katmanlı PPY/PANI ve PANI/PPY filmleri

elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. H_2SO_4 korozif ortamında gerçekleştirilen korozyon testleri sonucunda ikili kaplamaların tekli olanlara nazaran daha iyi korozyon koruması sağladığını, ek olarak, ikili kaplamalarda da PPY/PANİ kaplamanın en iyi korumayı sağladığını gözlemlemişlerdir.

Karahan ve ark. (2009a) çalışmalarında Zn, ZnNi, ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarını asidik klorür ve sülfat elektrolitlerinden elektropolama yöntemi ile elde etmişler ve karşılaştırma amaçlı özelliklerini incelemişlerdir. Farklı klorür, sülfat ya da klorür sülfat banyolarından elde edilen Zn, ZnNi, ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarının korozyon direnci ve uygun elektrokaplama davranışlarını dönüşümlü voltametri ve sweep voltametri yöntemi ile araştırmışlar, yapılan analizler sonucunda ZnNi alaşımının en iyi korozyon koruyucu özelliği gösterdiğini bulmuşlardır.

Yiğitoğlu (2009), çalışmasında, polipirrol, poli (N-metilpirrol) ve kopolimerlerini 0,50 M sülfamik çözeltisinde paslanmaz çelik elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğiyle, iki farklı tarama hızı (20 ve 50 mV/s) uygulayarak elde etmiştir. Çıplak ve polimer kaplı elektrotların korozyon performansları % 3,50'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.

Karahan ve ark. (2009b), çelik levha üzerine Zn, Zn-Co ve Zn-Co-Ni filmlerini elektrokimyasal depolama tekniği ile elde etmişlerdir. Çalışmalarında çelik yüzeyine elde etmiş oldukları çevre dostu alaşım kaplamaların tuzlu su çözeltisi içerisinde korozyon performanslarını ve yapısal özelliklerini incelemeyi amaçlamışlardır. Alaşımların morfolojik ve yapısal özelliklerini XRD ve SEM tekniklerinden yararlanarak araştırmışlardır. Metal ve alaşımlarının elde edilmesi yönteminde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanmışlardır. Yapısal analiz sonucunda ZnCo alaşımına Ni ilave edilmesi sonucunda filmin kristolografik yapısının deforme olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Yapılan korozyon testleri sonucunda tüm filmler arasında en iyi korozyon direncine sahip kaplamanın ZnCo olduğunu belirlemişlerdir.

Shazly ve Wazan (2011), çelik elektrotlar üzerine çinko ve polianilin filmlerini galvanostatik yöntemle kaplamışlardır ve akım yoğunluğu, monomer konsantrasyonu ve

çözelti pH'ı gibi birçok faktörün korozyon performansını ve film oluşumu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Akım yoğunluğu artışının tabaka oluşumu için gereken süreyi kısalttığını ve oluşan polimer tabakası çinko ile eşleştiği zaman daha düşük korozyon oranına sahip olduğunu, monomer konsantrasyonunun 0,10 -0,20 M arası değerleri ve çözelti pH'ının 1-2 arası değerleri için en iyi morfolojik ve korozyon performansı özelliklerini arttırdığını öne sürmüşlerdir. Ayrıca polianilin kaplamaların çinko ile eşleştiğinde uzun vadede katodik koruma sürelerini arttırdığını da öne sürmüşlerdir.

Patil ve ark. (2011), bu çalışmada yüzeyi nikel kaplı yumuşak çelik elektrot üzerine polianilin (PANI) sentezini gerçekleştirmiş ve bu kaplamaların korozyona karşı dirençlerini incelemişlerdir. Yumuşak çelik elektrot (MS) yüzeyine galvanostatik yöntemle ($\approx 1 \mu\text{m}$ kalınlığında) nikel metali elektrodepolamışlardır. Daha sonra yüzeyi Ni kaplı elektrot üzerine (MS/Ni) dönüşümlü voltametri tekniğiyle salisilat ortamda polianilin (PANI) depolamışlardır. Yüzeyi Ni kaplı yumuşak çelik elektrot ve yüzeyi PANİ kaplı MS/Ni'in korozyona karşı gösterdikleri direnç özelliklerini, açık devre potansiyel ölçümleri (E_{ocp}), potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak % 3 sulu NaCl içerisinde incelemişlerdir.

Tiltıl (2011), yaptığı çalışmada, AISI 4140 düşük karbonlu çelik altlığın üzerine çevreci ZnFe alaşımları elektrokimyasal depolama metot ile kaplayarak katodik koruma sağlamış sonrada iletken polianilin (PANI) ile elektrokimyasal dönüşümlü voltometri (CV) yöntemi ile kaplayarak anodik olarak korunduğunu gözlemlemiştir. Elde edilen Çelik/ ZnFe / Polianilin yapının korozyon davranışı elektrokimyasal yöntemler olan dönüşümlü voltometri ve tafel yöntemleri ile incelemiştir. Aynı zamanda polimer filmin oluşumundaki banyo pH değerinin ve polimer sentezinde kullanılan akım yoğunluğunun değişiminin etkisi de incelemiştir. Metal alaşımı ve ikili (Metal/PANI) kaplamaların, çeliğin korozyon direnci üzerine etkisini % 3,50 NaCl ortamında incelemiştir. Kaplamasız çelik, ZnFe kaplı çelik ve ZnFe/PANI kaplı çeliğin elektrokimyasal davranışlarını karşılaştırmıştır. Çelik/ZnFe kaplama ile karşılaştırıldığında % 3,50' lik NaCl içerisindeki ZnFe+PANI kaplamanın daha iyi korozyon direncine sahip olduğu gözlemlemiştir.

Tozar (2012), çalışmasında düşük karbonlu çelik üzerine Zn, Ni, ZnNi, Polianilin (PANI) filmler galvanostatik olarak değişik akım yoğunluklarında depolamıştır.

Üretilen filmlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniğiyle, yüzey morfolojileri SEM ile, kristal yapıları XRD ile, kompozisyonları ICP ve XRF ile incelenmiştir. Ayrıca korozyon performansları kütlece % 3,50'lik NaCl çözeltisinde açık devre potansiyeli, tafel ekstrapolasyon metodu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Yapılan çalışma sonrasında tek katmanlı Çelik/ZnNi ve Çelik/PANİ, filmlerin üzerine sırasıyla PANI ve ZnNi depolanması ile elde edilen çok katmanlı Çelik/ZnNi/PANİ ve Çelik/PANİ/ZnNi sistemler arasında çeliği en iyi Çelik/PANİ/ZnNi sisteminin koruduğunu gözlemiştir.

Özyılmaz ve ark. (2013), Bu çalışmalarında ZnCo alaşımı galvanostatik teknikle 2mA akımda karbon çelik (CS) elektrot yüzeyine kaplamışlardır. 0,20 M anilin içeren 0,20 M sodyum tartarat çözeltisi içerisinde ZnCo kaplanmış karbon çelik elektrot (CS/ZnCo) yüzeyine PANI film sentezlemişlerdir. Elde ettikleri kaplamaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmesi sonucunda, ZnCo kaplamanın hafif gözenekli bir yapıya sahip olduğunu buna nazaran PANI filmin(CS/ZnCo/PANI) koyu yeşil-kahverengi renkli homojen bir yapıda ve kuvvetli tutunma özelliğine sahip olduğunu görmüşlerdir. CS/ZnCo ve CS/ZnCo/PANI kaplı elektrotların korozyon davranışlarını % 3,50' lik NaCl çözeltisi içerisinde AC anodik polarizasyon eğrileri ve impedans spektroskopisi tekniği (EIS) ile araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda PANI kaplamanın metal kaplama geçirgenliğini azalttığını, etkili bir anodik koruma ile daha uzun süre etkili bariyer özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2014a), çalışmalarında sulu sodyum okzalat çözeltisinden dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak, yüzeyi ZnCo kaplanmış elektrot yüzeyine üç farklı tarama hızında (20, 50 ve 100 mV/s) PANI kaplamalar elde etmişlerdir. Polimer filmlerin yüzey morfolojisini analiz etmek için taramalı elektron mikroskobundan (SEM) yararlanmışlar ve bunun sonucunda tarama hızı artışının PANI film tane boyutunda artışa neden olduğu sonucunu elde etmişlerdir. CS/ZnCo ve CS/ZnCo/PANI kaplı elektrotların korozyon davranışlarını % 3,5' lik NaCl çözeltisi içerisinde AC anodik polarizasyon eğrileri ve impedans spektroskopisi tekniği (EIS) ile araştırmışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki, uzun periyotlarda yüzeyde bulunan PANI filmler içinde en iyi anodik koruma özelliğine 100 mV/s tarama hızında sentezlenen

PANI filmin sahip olduğu ve aynı elektrodun agresif koşullar altında düşük geçirgenlik ve yüksek kararlılık değerleri gösterdiği sonucunu elde etmişlerdir.

zyılmaz ve ark. (2014b), çalışmaları esnasında karbon elik elektrot yüzeyine kronopotansiyometri tekniği ile 3 mA akım altında ZnFeCo alaşımını elektrokimyasal olarak depolamışlardır. ZnFeCo paraıkların düzgün, homojen bir yapıya sahip olduğunu ve CS elektrot yüzeyinde etkin bariyer özelliği gösterdiğini gözlemlemişlerdir. CS/ZnFeCo elektrot yüzeyine poli (anilin-co-o-anisidin), poli (anilin-co-pirol), poli (anilin-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-pirol) kopolimer filmlerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bu kopolimer filmlerin korozyon performansları % 3,5' lik NaCl zeltisi içerisinde AC impedans spektroskopisi tekniği (EIS), anodik polarizasyon ve $E_{kor}-t$ eğrileri ile değerlendirilmiştir. Kopolimer film kaplı elektrotların korozyon performanslarının CS ve CS/ZnFeCo kaplı elektrotlar ile kıyaslandığında oldukça yüksek olduğunu ve etkin bariyer özelliklerine sahip olduklarını belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar ve Kimyasal Maddeler

Çalışma Elektrotları: Çizelge 3.1.'de elementel bileşimleri verilen karbon çelik elektrotlar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılacak elektrotların elementel bileşimi (% w/w)

Elektrot	C	Mn	Si	S	P
Yumuşak çelik	0,056	0,450	0,140	0,004	0,010

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

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

Elektrolit Çözeltiler: Sodyum okzalat, Sodyum tartarat

Elektropolimerizasyonda kullanılacak monomerler: PiroI (Merck), N-metilpirol (Merck)

Korozif Çözelti: % 3,5 NaCl (J.T.Baker).

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Mekanik Zımpara Makinesi: Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (EIS): Polimer filmlerin sentezi, anodik polarizasyon eğrileri, AC impedans ölçümleri için kullanılmıştır.

Potansiyostat & Galvanostat: Polimer filmlerin sentezi, metal sentezi ve anodik polarizasyon eğrileri için kullanılmıştır.

Analitik Terazisi: Hassas tartım yapmak amacıyla kullanılmıştır.

Çözünürlüğü Yüksek Digital Fotoğraf makinesi: Metal elektrotların, Metal/çinko kaplı elektrotların, Metal/çinko/polimer kaplı elektrotların fotoğraflarının çekilmesinde kullanılmıştır.

Scanning elektron mikroskop (SEM): Çıplak karbon elektrot, Zn kaplı karbon elektrot ve iletken polimer film kaplanmış Zn kaplı karbon çelik elektrotların yapı morfoloji fotoğraflarının çekilmesinde kullanılmıştır.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi: Polimer filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

X-Ray: Çinko kaplamanın kristalografik yapısının belirlenmesinde kullanılmıştır.

pH metre: Çözeltilerin pH'nın belirlenmesinde kullanılmıştır.

Etüv: İletken polimer filmlerin kurutulmasında kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Silindirik karbon çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak ve yüzey alanı belli olacak şekilde kalın bir poliesterle kaplanarak elektrotlar oluşturulmuştur. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda değişik boyutlu (800-1200 grid) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlenmiştir.

3.2.2 Sentez

3.2.2.1. Elektrodepolama

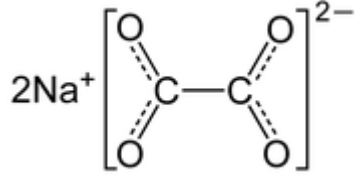
Zn metali galvanostatik yöntem ile karbon çelik elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır.

3.2.2.2. İletken Polimer Film Sentezi

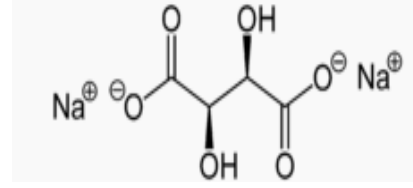
Çinko kaplı karbon çelik yüzeylerine sentezler tek hücreli üç elektrot sistemiyle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı: 0,09 cm²) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3M, KCl) elektrot kullanılmıştır.

Çinko kaplı karbon çelik yüzeyine polimer film sentezleri için kullanılacak elektrolit çözeltiler:

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



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



Çinko kaplı karbon çelik yüzeylerine bu iki farklı elektrolit çözeltide sentezlenecek olan homopolimer filmler;

- Polipirol

-Poli (N-metilpirol)

3.2.3. Korozyon Testleri

Korozyon performansları % 3,5'lik NaCl çözeltisi içinde AC impedans spektroskopisi tekniği, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli-zaman analizleri değerlendirilerek belirlenmiştir.

3.2.3.1. AC Impedans Spektroskopisi Ölçümleri

Açık devre potansiyelinde AC impedans spektroskopisi ölçümleri 2, 48, 96 ve 168 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Nyquist diyagramı şeklinde verilecek ölçümler 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak elde edilmiştir.

Oda koşullarında üç elektrot tekniği ile gerçekleştirilen ölçümler;

- Çıplak karbon çelik elektrot,

- Çinko kaplı karbon çelik elektrot,

- Polipirol film kaplanmış çinko kaplı karbon çelik elektrotların,

-Poli (N-metilpirol) film kaplanmış çinko kaplı karbon çelik elektrotların,

AC impedans spektroskopisi ölçümleri karşılaştırılarak metal kaplamanın ve iletken polimer film kaplanmış metal kaplı elektrotların korozyon performansları belirlenmiştir.

3.2.3.2. Anodik Polarizasyon Ölçümleri

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

- Karbon çelik elektrot
- Çinko kaplı karbon çelik elektrot,
- Polipirol film kaplanmış çinko kaplı karbon çelik elektrotlar
- Poli (N-metilpirol) film kaplanmış çinko kaplı karbon çelik elektrotlar

için elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden metalik kaplamaların ve iletken polimer filmlerin korozyon performansları belirlenmiştir.

3. 2.3.3. Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi

Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren ilk yarım saat için bir dakikalık aralıklarla açık devre potansiyeli (E_{ocp})

- Karbon çelik elektrot
- Çinko kaplı karbon çelik elektrot,
- Polipirol film kaplanmış çinko kaplı karbon çelik elektrotlar,
- Poli (N-metilpirol) film kaplanmış çinko kaplı karbon çelik elektrotlar,

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

3.2.4 Spektroskopik Analizler

- Zn kaplamanın morfolojisi için X-ışını difraksiyon metodu ile kristalografik yapısı belirlenmiştir.
- Zn kaplamanın yüzey morfolojisi Scanning electron microscopy (SEM) vasıtası ile belirlenmiştir.

- Depolanan Zn tabakanın yüzeyinde sentezlenen polipirol ve poli (N-metilpirol) filmlerin yapı morfolojisi Scanning electron microscopy (SEM) vasıtası ile belirlenmiştir.
- Depolanan Zn tabakanın yüzeyinde sentezlenen polipirol ve poli (N-metilpirol) yapı morfolojisi Fourier transform infrared reflection (FT-IR) ile belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Elektrokimyasal Kaplama

4.1.1 Çinko Metalinin Elde Edilmesinde Optimum Koşulların Belirlenmesi

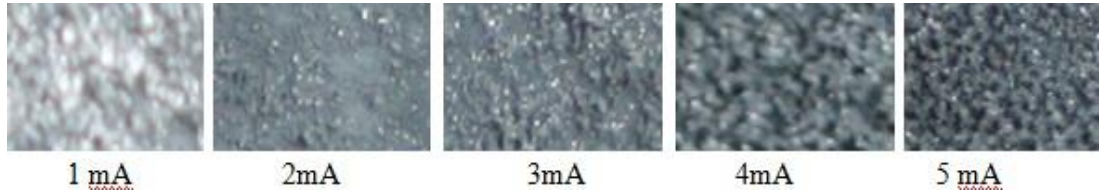
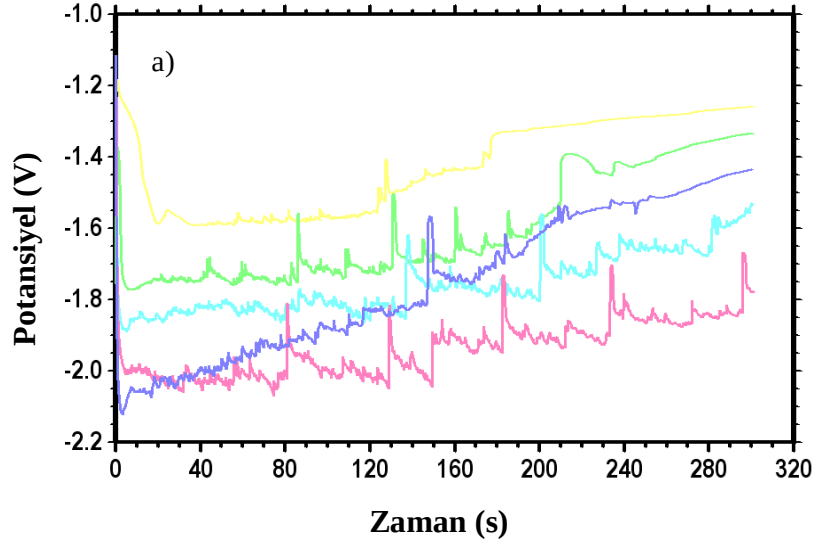
Zn metali aşağıda banyo içeriği verilen çözeltide karbon çelik elektrot yüzeyine potansiyokronometri tekniği ile kaplanmıştır.

Çizelge 4.1 Çinko kaplama çözelti içeriği ve sentez koşulları

Zn çözelti İçeriği	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	H ₃ BO ₃	Glisin	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇
	41,25 g/L	16 g/L	25 g/L	25 g/L
Sentez koşulları	Sıcaklık	pH	Süre	Akım yoğ.
	25°C	5,5	300 s	4,17 A/dm ²

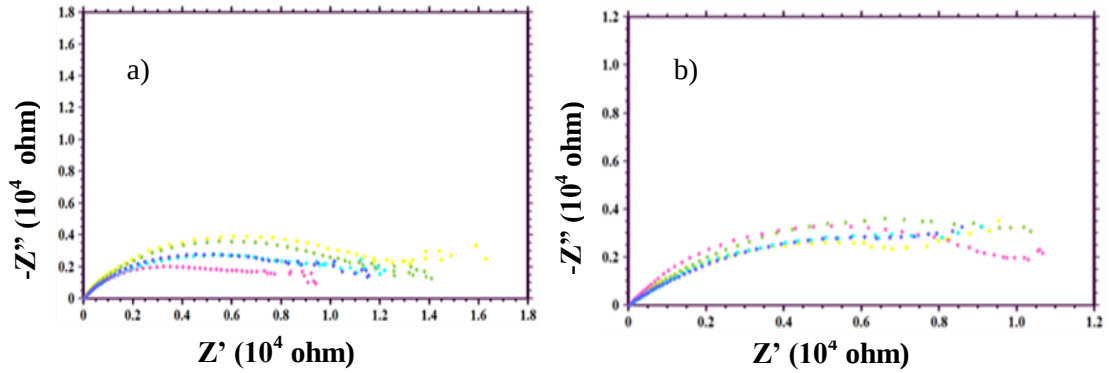
Kaplama işlemi 5,5 pH ortamında, 300 s’de, 1, 2, 3, 4 ve 5mA akım değerlerinde kronopotansiyometrik yöntemle oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Potansiyometrik sistemler iyon seçici elektrottaki, iyonik bir reaksiyon nedeniyle oluşan potansiyel değişimini ölçmektedir. Bu potansiyellerin meydana geldiği zaman aralığı da yine bu türlerin konsantrasyonu ve difüzyon katsayısı ile ilgilidir. Dolayısıyla kaplama banyosuna uygulanan farklı akım değerleri elektrolit ortamındaki iyonların hareketliliğine doğrudan etki etmekle birlikte depolanacak kaplamaların yapılarında değişime neden olacağından farklı potansiyel değerlerin yansıması olarak görülecektir. Şekil 4.1.’de karbon çelik elektrot yüzeyine çinko kaplama için farklı akım değerlerinde elde edilen potansiyel-zaman eğrileri ve kaplanmış elektrotların yüzeylerinin dijital fotoğrafları verilmektedir. Ölçümlerin hepsinde potansiyel değerleri kısa bir süre için katodik bölgeye kaymasına rağmen, çok kısa sürede hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinin kapandığını ifade edecek görünüm 3, 4 ve 5 mA kaplama banyolarında görülmüştür. Diğer taraftan 4 mA akım değeri için, potansiyel değerlerinde salınımın çok fazla değişmemesi Zn kaplamanın karbon çelik elektrot yüzeyinde kararlı ve homojen dağılıma sahip olduğunu göstermektedir. Oysa 5 mA için elde edilen eğri dikkate alındığında 300 saniye boyunca potansiyeldeki anodik bölgeye doğru devamlı artışın yüzeydeki Zn kaplamanın homojen olmamasına işaret etmektedir.



Şekil 4.1 Kronopotansiyometri yöntemi ile karbon çelik elektrot yüzeyine a) 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerlerinde çinko kaplama eğrileri b) fotoğrafları

Karbon çelik yüzeyine kaplanacak olan çinko metalinin maksimum korozyon direnci için en uygun akım değerine karar verebilmek üzere elektrotların 48 ve 168 saat sonra impedans (Şekil 4.2.) ve 168 saat sonra anodik polarizasyon ölçümleri (Şekil 4.3.) elde edilmiştir. Bu korozyon performanslarına bakıldığında karbon çelik elektrot yüzeyine 4 mA sabit akım değerinde kaplanan çinkonun en etkin koruyucu özelliklere sahip olduğu kanısına varılmıştır. Bu çinko kaplama için uygulanan akım verimi yüzde yüz kabul edilmek koşulu ile hesaplanan kaplama kalınlığı 5,92 μm 'dir.

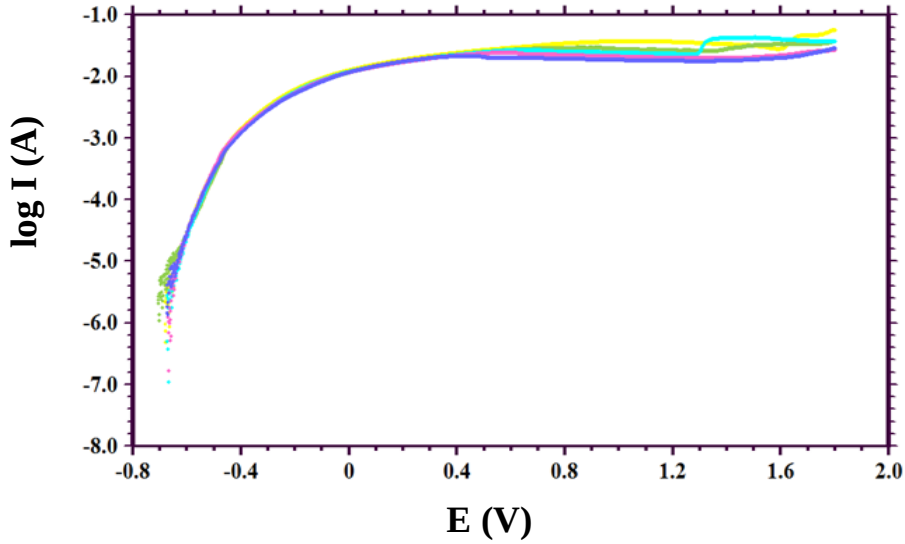


Şekil 4.2. CS elektrot yüzeyine 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerlerinde kaplanan çinkonun a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğri

Karbon çelik yüzeyine farklı akım değerlerinde çinko kaplanan elektrotların 48 saat sonra elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan tek yarım daire gözlenmiştir. Nyquist eğrisindeki tek yarım daire varlığı tabakaların gözenekli bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Şekil 4.2. (a)'ya bakıldığında yüzeyde bulunan çinko kaplamalardan 1 mA akım değerinde kaplanan elektrotun (CS/Zn₁) en iyi korozyon direncine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak 1, 2 ve 3 mA akım değerlerinde kaplanan elektrotların 168 saat sonra korozyon dirençlerinin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.2. (b)). Bu azalmadan elektrot yüzeylerinde bulunan kaplamaların yüzeye tutunma ve korozyon dirençlerinin düşük olduğu anlaşılmaktadır ve CS elektrota etkin bir koruma sağlayamadıkları kanısını doğurmaktadır. Buna nazaran 4 ve 5 mA akım değerlerinde sentezlenen elektrotların 168 saat sonunda elde edilen eğrilerin çapının 48 saat sonundaki değerlerine göre artış gösterdikleri gözlenmiştir. Ancak kaplamaların hem görsel yapısı hem de korozyon dirençleri karşılaştırıldığında 4 mA ile kaplanan elektrodun daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

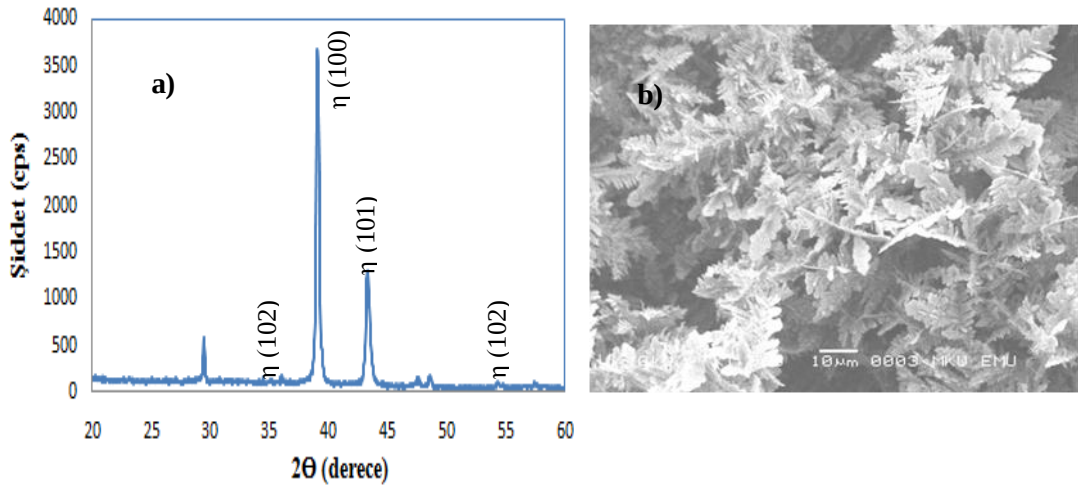
Aynı elektrotların 168 sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.3.' te verilmiştir ve elde edilen tüm sonuçlar Nyquist eğrilerini destekler niteliktedir. 1, 2, ve 3 mA akım değerlerinde kaplanan elektrotların 168 saat sonunda elde edilen eğrilerinde aynı potansiyel değerlerine denk gelen akım değerleri daha büyüktür. Bu sonuç mevcut elektrotların yüzeylerinde bulunan kaplamaların geçirgenliklerinin yüksek ve bariyer özelliklerinin (yüzeye tutunma kuvvetleri) düşük olduğunu

göstermektedir. 4 ve 5 mA akım değerlerinde sentezlenen elektrotların akım değerlerinin diğer elektrotlara göre oldukça düşük olması çinkonun ve olası olabilecek çinko oksit tabakaların etkin bir bariyer özelliğine ve pasif tabakaya sahip olduklarını yansıtmaktadır. Endüstride kullanım açısından da daha ekonomik olacağından 4 mA akım değeri ile kaplanan çinkonun çalışma için daha uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. CS elektrot yüzeyine 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerlerinde kaplanan çinkonun 168h sonunda anodik polarizasyon eğrileri

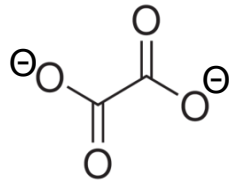
Şekil 4.4.'de kronopotansiyometri yöntemi ile 4 mA sabit akım değerinde elde edilen çinko kaplamaya ait kırınım deseni grafiği bulunmaktadır. Zn metali XRD ölçüm sonuçları Yadav ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışma ile uyumludur. Çinkoya ait (100) piki öncesinde beliren ZnO piki elde edilen filmlerde gözlenmemekte bu da oksitli yapının meydana gelmediğini gösteren olumlu bir gelişme olmaktadır. Yansımaların tümü çinkoca zengin faz (JCP: 4-0831) yapısını sergilemektedir. Şekil 4.4. (a)'ya göre $2\theta = 38$ değerinde çinkoya ait (100) piki baskın pik olarak gözlenmektedir. Tek üretilen çinko pikleri çinko latis içerisinde yer bulduğu ve çinko esaslı büyümeye müsaade ettiği gözlenmektedir. XRD deseni filmin sıkı paketli hegzagonal (HCP) yapıya sahip kristal yapılar halinde büyüdüğünü göstermektedir. Oluşan ana pikler (002), (100), (101) ve (102) doğrultuları olup bu doğrultular sırası ile $2\theta = 36, 40, 43$ ve 54 derecelerde görülmektedirler. Filmde oksidasyon piklerine rastlanmamaktadır.



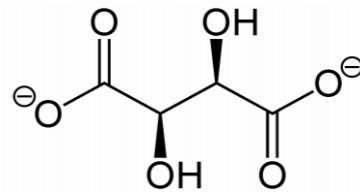
Şekil 4.4. CS elektrot yüzeyine 4 mA akımda üretilen Zn kaplamaya ait a) XRD grafiği b) SEM görüntüsü

4.1.2. Çinko Kaplı Karbon Çelik Elektrot (CS/Zn) Yüzeyine İki Farklı Ortamda Polimer Film Sentezi

Çinko kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine sodyum okzalit (NaOX) ve sodyum tartarat (NaTart) ortamlarında polipirol (PPy) ve poli (N-metilpirol) (PNMP) film sentezleri, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İletken polimer film sentezleri, yapısal olarak benzerlik gösteren okzalit ve tartarat çözeltileri içerisinde gerçekleştirilip ayrı ayrı etkileri gözlenmiştir.



Okzalit (C_2O_4)⁻²



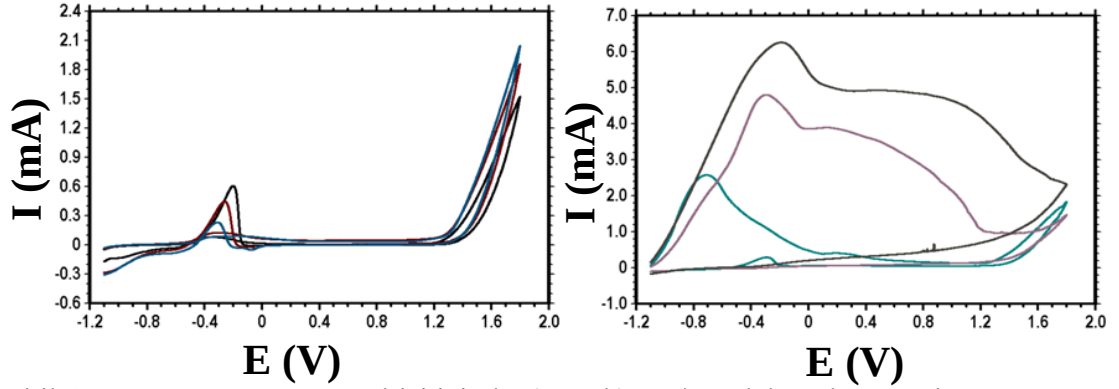
Tartarat ($C_4H_4O_6$)⁻²

4.1.2.1. Karbon Çelik (CS) ve Çinko Kaplı Karbon Çelik Elektrot Yüzeyine Monomersiz Ortam Sentezi

Karbon çelik elektrot ve yüzeyi çinko kaplı karbon çelik elektrotların 0,20 M sodyum tartarat çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.5.'de verilmiştir.

Monomersiz ortamda alınan dönüşümlü voltamogram eğrileri -1,10 V ile -1,80 V potansiyel aralığında, 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında 2 segment alınarak elde edilmiştir. Şekil 4.5. a ve b'deki dönüşümlü voltamogram eğrilerine bakıldığında, iki elektrotun da anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon (oks/pas) pikine sahip olduğu gözlenmiştir. Burada gözlenen akım artışı metal yüzeyindeki çözünmeyi devamında görülen akım azalması ise metal yüzeyine çökelmeyi göstermektedir. Geri tarama esnasında anodik yönde akım artışı ve azalması şeklinde görülen pik ise repasivasyon piki olarak adlandırılmakta ve bu pik sadece yumuşak çelik elektrotlarda görülmektedir.

CS elektrot için repasivasyon piki elektrot yüzeyinde oluşan Fe (III) iyonlarının Fe (II)'ye indirgenmesi sonucu meydana gelmektedir. Elektrot yüzeyinde Fe (III) iyonlarının miktarının düşük olması bu pikin şiddetinin düşmesine neden olmaktadır. Şekil 4.5. (a)'daki eğrilere bakıldığında her üç elektrotunda oks/pas pikinin -0,50 V dolaylarında başladığı ve geri tarama esnasında geri tarama esnasında repasivasyon pikine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu repasivasyon piklerinin şiddetlerinin tarama hızıyla ters orantıda değişim gösterdiği yani tarama hızı arttıkça repasivasyon pik şiddetlerinin azaldığı gözlenmiştir. Buna kıyasla, Şekil 4.5. (b)'deki eğriler incelendiğinde ise her üç elektrotunda oks/pas pik şiddetlerinin -1,10 V potansiyel dolaylarından başlaması ve 50 ile 100 mV/s tarama hızlarında elde edilen geri taramalar esnasında repasivasyon pikinin görülmemesi CS elektrot yüzeylerinde çinko metalinin varlığına işaret etmektedir. 20 mV/s tarama hızında kaplanan elektrotun eğrisinde görülen repasivasyon pik şiddetinin, yüzeyi metal kaplanmamış elektrotta nazaran oldukça düşük olması, metalik kaplamanın CS elektrot yüzeyini tam olarak kapatmamasından kaynaklandığı sonucunu doğurmaktadır. Şekil 4.5. a ve b'deki tüm eğrilere 1,20 V'dan sonra görülen hızlı akım artışları ise oksijen çıkışına denk gelmektedir.



Şekil 4.5. 0,20 M NaTart çözeltisi içinde a) CS b) CS/Zn elektrotları üzerine **20 (-), 50 (-)** ve **100 (-) mV/s** tarama hızları ile sentezlenen filmlerin birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri

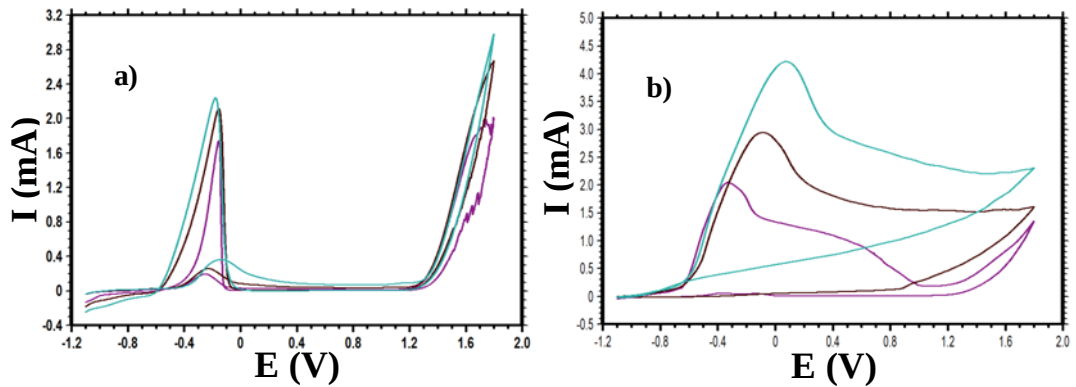
Homojen ve iyi adezyona sahip polimer film sentezi için elektropolimerizasyon esnasında elektrot yüzeyinin pasifleşmesi gerekmektedir. Bu sebepten dolayı CS ve CS/Zn elektrot yüzeylerine -1,10 V ile -1,80 V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında 0,20 M okzalat (OX) sentezlenen filmlerinin birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.6.'da verilmiştir.

Şekil 4.6. (a)'ya bakıldığında CS elektrot yüzeyine sentezlenen NaOX filmlerinin birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri bulunmaktadır. Bu eğriler yüzeyine NaTart film sentezlenen eğrilerle benzerlik içerisindedir. Yaklaşık - 0,80 ile 0,00 potansiyel aralığında ileri yöndeki tarama esnasında gözlenen akım artışları, elektrotların sahip oldukları oks/pas piklerine karşılık gelmektedir. Bu piklerin akım şiddetlerinin düşük olması, elektrot yüzeyinde olası pasif tabakaların varlığını göstermekle birlikte, yüzeyde daha sıkı polimer filmlerin oluşacağını işaretidir. Bu veriye dayanarak CS/OX sentezlenen elektrotlardan beklenen pasiflik sıralaması 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s şeklindedir. Her üç elektrotunda geri taramaları esnasında repasivasyon pikine sahip olması okzalat filmlerinin yüzeyi tam olarak kapatamamasının sonucudur. Görülen repasivasyon piki yaklaşık - 0,20 V değerindedir ve elektrot yüzeyindeki Fe (II) okzalat ve Fe (III) iyonlarının Fe_2O_3 'e dönüşümünü göstermektedir.

Şekil 4.6. (b)'ye bakıldığında ise CS/Zn elektrot yüzeyine sentezlenen NaOX filmlerinin birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri bulunmaktadır. Her üç elektrot için de yaklaşık -0,60 V ile + 0,60 V potansiyel aralığında görülen akım artışları, oks/pas piklerine denk gelmektedir. Bu piklerin şiddetinin 100 mV/s tarama hızıyla kaplanan

elektrot için en yüksek, 20 mV/s tarama hızıyla kaplanan elektrot için ise en düşük olduğu görülmektedir. Yani oks/pas pik şiddeti tarama hızıyla doğru orantılı olarak artış göstermiştir.

Geri tarama esnasında repasivasyon pikinin gözlenmemesi CS elektrot yüzeyinde Zn metalinin varlığını ve OX filmlerinin elektrot yüzeyine homojen bir şekilde istiflendiğini göstermektedir.



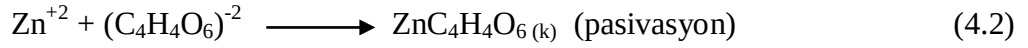
Şekil 4.6. 0,20 M NaOX çözeltisi içinde a) CS b) CS/Zn elektrotları üzerine **20 (-), 50 (-) ve 100 (-) mV/s** tarama hızları ile sentezlenen filmlerin birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri

Yüzeyi çinko kaplı karbon çelik elektrotların 0,20 M NaTart ve 0,20 M NaOX çözeltileri içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerine bakıldığında her iki ortamda da oks/pas eğri oluşumları görülmektedir. Martins ve arkadaşlarının (2004) yaptığı çalışmayla uyumlu olarak, CS/Zn yüzeyinde Tart ortamında elde edilen filmlerin sahip oldukları oks/pas akım değerlerinin, CS/Zn yüzeyinde OX ortamında elde edilen filmlerin sahip oldukları akım değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir

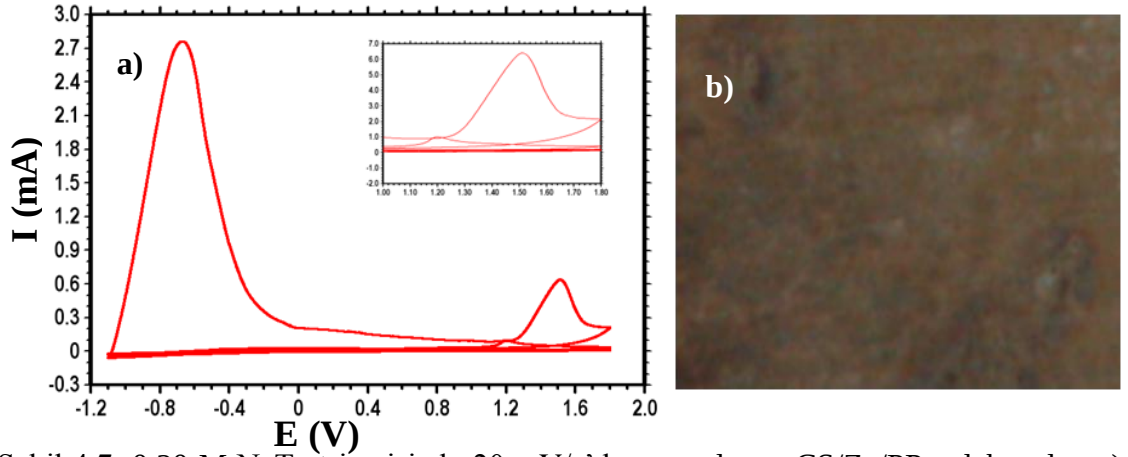
4.1.3. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Polipirol Film Sentezi (MS/Zn/PPy-Tart)

CS/Zn elektrot yüzeyine polipirol film, 0,20 M NaTart ve 0,20 M pirol (Py) monomeri içeren çözeltide dönüşümlü voltametre tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Bunun için CS/Zn elektrot yüzeyinde etkili korozyon performansına sahip polipirol film sentezi için 20, 50 ve 100 mV/s gibi üç farklı tarama hızı seçilmiştir. 20 mV/s tarama hızında polipirol filmi (CS/Zn/PPy₂₀), -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 10 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada homopolimer filmlerin

sentezinde monomer oksidasyon pikinin her tarama esnasında üst potansiyellerde görünmesinden dolayı polimer filmlerin sentezi geniş potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Polipirol film gelişimine ait eğri ve monomer oksidasyon piklerinin yakınlaştırılmış eğrileri Şekil 4.7. (a)'da verilmiştir. Birinci tarama esnasında yaklaşık -1,10 V ile -0,20 V aralığında gözlenen oks/pas piki metal kaplamanın uygulanan potansiyel etkisiyle kısmen çözünüp oluşan metal iyonlarıyla tartarat iyonlarının bir araya gelmesi sonucu aşağıdaki tepkime uyarınca elektrot yüzeyinde suda çözünmeyen çinko tartarat tabakasının oluşumuna karşılık gelmektedir.

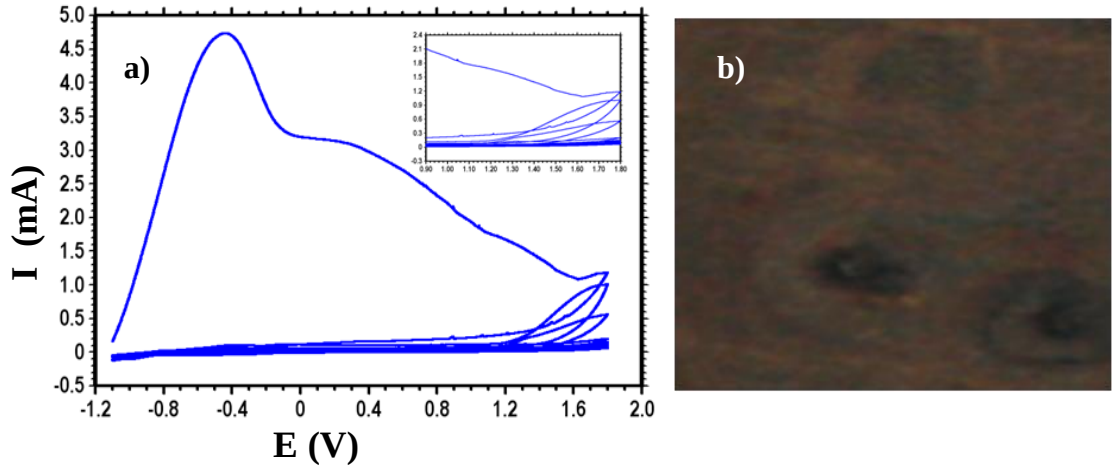


Yaklaşık 1,10 V'dan sonra gözlenen akım artışı ise monomer (pirol) oksidasyonuna karşılık gelmektedir. İkinci tarama esnasında akım değerlerinde belirgin bir azalma görülmekte ve birbirini izleyen taramalarda akımdaki azalma devam etmektedir. Bu davranış çinko kaplı elektrot yüzeyinde oluşan polipirol film kalınlığına bağlı olarak yüzeydeki iletkenliğin azaldığını ve yapının ilk duruma göre daha yalıtkan forma dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca ikinci taramadan sonra oks/pas pikinin gözlenmemesi ve geri tarama esnasında katodik yönde az miktarda da olsa akım artışı gözlenmesi elektrot yüzeyinde polimer filmin tutunduğunun kanıtıdır. Şekil 4.7. (b)'de 20 mV/s tarama hızı ile elde edilen CS/Zn/PPy elektrotun sentezinden sonra çekilen fotoğrafta, CS/Zn kaplı elektrot yüzeyinde açık siyah renkli ve yapışkan özellikte PPy filmin varlığı gösterilmektedir.



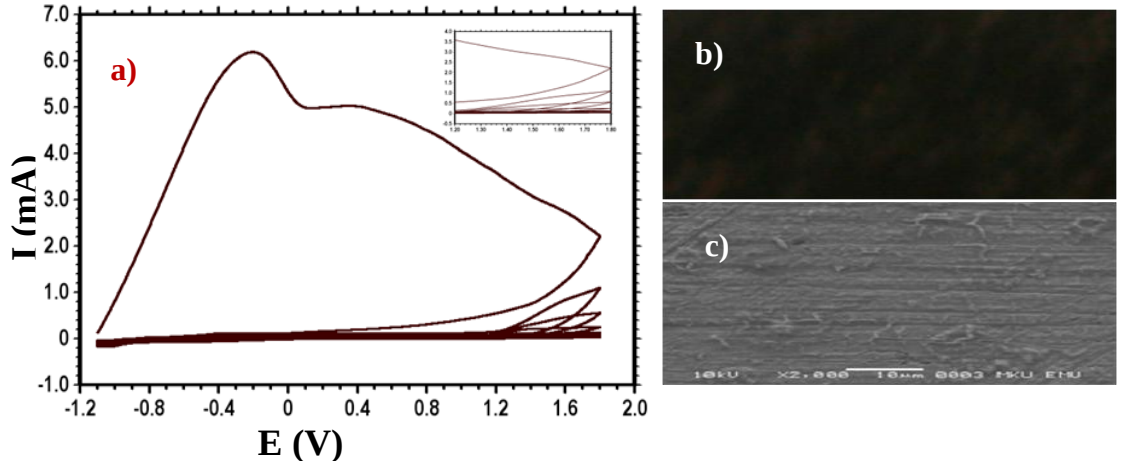
Şekil 4.7. 0,20 M NaTart içerisinde 20 mV/s’de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

CS/Zn elektrot yüzeyine 50 mV/s tarama hızında polipirol filmi (CS/Zn/PPy₅₀) sentezi 0,20 M NaTart ve 0,20 M Py monomer çözeltisinde -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında 26 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Polipirol film gelişim eğrisi Şekil 4.8. (a)’da verilmiştir. Birinci tarama esnasında görülen ve yaklaşık -1,10 V ile başlayan pik çinko kaplı çelik elektrodun oks/pas pikine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1,20 V ile başlayan akım artışları ise monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Zamanla orantılı olarak artan tarama sayıları sonucunda monomer oksidasyon pik şiddetinin azalması elektrot yüzeyinde bir değişimi işaret etmekle birlikte yüzeyin iletkenliğinin düştüğünü ifade etmektedir. Geri tarama esnasında, tarama sayısına bağlı olarak katodik yöndeki akım değerlerindeki artış ise elektrot yüzeyinde polimer filmi yalıtkan yapıya dönüşümünü göstermektedir. Elde edilen bu davranış Özyılmaz (2004)’ın yaptığı çalışmada da gözlenmiştir. CS/Zn/PPy₅₀ elektrodun çekilen yüzey fotoğrafı CS/Zn kaplı elektrot yüzeyinde siyah ve yapışkan PPy filmin oluşumunu göstermektedir (Şekil 4.8. (b)).



Şekil 4.8. 0,20 M NaTart içerisinde 50 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun
a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

CS/Zn elektrot yüzeyine 100 mV/s tarama hızında polipirrol filmi (CS/Zn/PPy₁₀₀) sentezi 0,20 M NaTart ve 0,20 M Py monomer çözeltisi içerisinde -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 50 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Polipirrol film gelişimine ait eğri Şekil 4.9. (a)'da verilmiştir. İlk tarama esnasında yaklaşık -1.10 V'dan başlayarak geniş potansiyel aralığında gözlenen pik oks/pas pikine karşılık gelmektedir. Ard arda yapılan taramalar sonucunda gittikçe azalan polipirrol oluşum piki görülmektedir. Bu monomer oksidasyon pik şiddetinin diğer tarama hızlarında elde edilene göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu davranış bu tarama hızında elde edilen polipirrol filmin daha kalın olduğu kanısını ortaya çıkarmaktadır. Geri tarama esnasında repasivasyon pikinin görülmemesi yüzeyde bariyer etkisi yapan bir tabakanın varlığının ispatıdır. Katodik tarafta görülen pik ise polimer filmin indirgenmesine karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1.20 V civarında oluşan katyon radikalleri çözeltideki ve yüzeydeki monomer ile birleşerek polimerleşmeyi başlatmışlardır. PPy filmi ard arda taramalarla oluşumunu sürdürdükçe CS/Zn elektrot yüzeyini kapattığı gözlenmiştir. Geri tarama esnasında ise elektrot yüzeyinde üretilen PPy-NaTart homopolimer filmlerin indirgendiğini gösteren akım artışları gözlenmektedir. Şekil 4.9. (b)'de gösterilen CS/Zn/PPy₁₀₀ kaplı elektrotun sentezinden sonra çekilen fotoğraf, 4 mA akımda CS/Zn kaplı elektrot yüzeyinde PPy filmin koyu siyah ve homojen bir yapıda oluşumunu göstermektedir. Aynı elektrotun Şekil 4.9. (c)'de verilen CS/Zn/PPy₁₀₀ kaplı elektrotun SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyindeki filmin, tanecik boyutunun çok küçük olduğu, sık istiflendiği ve ince bir tabakaya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. 0,20 M NaTart içerisinde **100 mV/s'** de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun
a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü

Her üç tarama hızında da elde edilen sentez eğrilerine bakıldığında, genel olarak benzer davranışlar sergiledikleri ve üç aşamadan oluştukları görülmektedir. Bunlar: CS/Zn kaplı elektrot yüzeyindeki çinkonun çözünmesi, pasifleşmesi ve polimer filmin oluşması basamaklarıdır. Sonuçlar literatür ile uyumludur (Joo, 2000).

Çizelge 4.2.'de verilen 0,20 M sodyum tartarat ortamında farklı tarama hızlarında CS/Zn/PPy kaplı elektrotların gelişim eğrileri esnasında segment sayısına bağlı olarak gözlenen potansiyel-akım değerleri verilmiştir. Bu verilere göre her üç elektrotunda segment sayısı arttıkça monomer oksidasyon pik şiddetlerinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca bu piklerin akım şiddetlerinin tarama hızının artmasına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Her tarama hızı için sentezlenen polipirrol filmlerin farklı yapıda olduğu da fotoğraflarından görülmektedir.

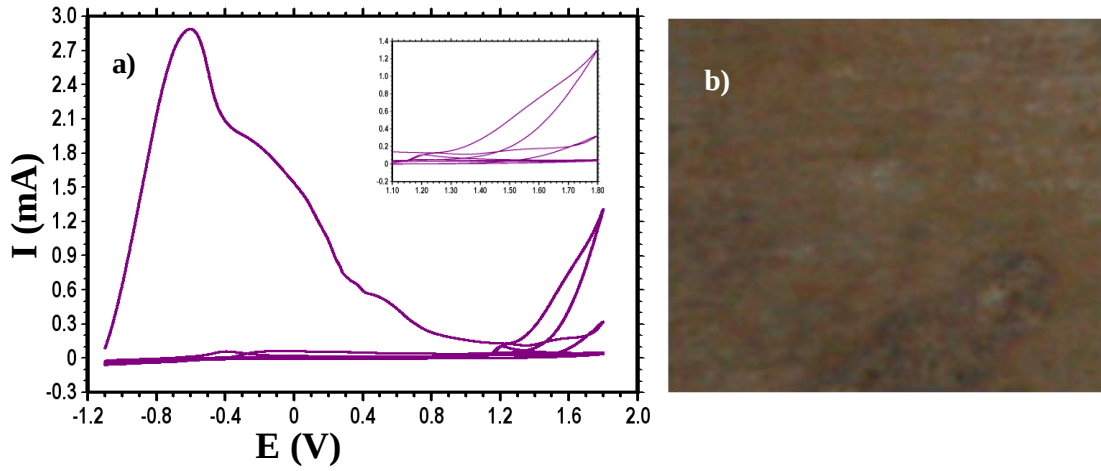
Çizelge 4.2. 0,20 M sodyum tartarat ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V)- akım (A) değerleri

Polipirol		3. SEGMENT	7. SEGMENT	21. SEGMENT	25. SEGMENT	37. SEGMENT	49. SEGMENT
20 mV/s	Potansiyel (V)	1,511	1,377				
	Akım (A)	$3,101.10^{-4}$	$1,453.10^{-5}$				
50 mV/s	Potansiyel (V)	1,544	1,314	1,460	1,277		
	Akım (A)	$6,917.10^{-4}$	$1,269.10^{-4}$	$5,293.10^{-5}$	$4,075.10^{-5}$		
100 mV/s	Potansiyel (V)	1,544	1,382	1,497	1,486	1,502	1,408
	Akım (A)	$7,664.10^{-4}$	$2,112.10^{-4}$	$5,103.10^{-5}$	$4,593.10^{-5}$	$3,604.10^{-5}$	$2,819.10^{-5}$

4.1.4 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Poli (N-metilpirol) Sentezi (MS/Zn/PNMP-Tart)

CS/Zn elektrot yüzeyine poli (N-metilpirol) filmi sentezi, 0,20 M NaTart çözeltisi içerisine 0,15 M N-metilpirol (NMP) monomeri eklenerek, 20 mV/s tarama hızında, -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 10 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Poli (N-metilpirol) film gelişimine ait eğri Şekil 4.10. (a)'da verilmiştir. Poli (N-metilpirol) film oluşum eğrisi incelendiğinde aynı ortamda sentezlenen polipirol filme göre sadece ilk tarama esnasında görülen oks/pas pikinin daha dar potansiyel aralığına ve monomer oksidasyon pik şiddetinin daha yüksek akım değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum tartarat iyonunun N-metilpirolün elektropolimerizasyon hızına katkısının pirolden daha fazla olduğunu göstermektedir. CS/Zn yüzeyine sentezlenen Poli (N-metilpirol)'ün dönüşümlü voltamogram eğrisinde birbirini izleyen taramalarda monomer oksidasyon pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum; CS/Zn elektrot yüzeyinde ilk tarama ile beraber bariyer etkisi yapabilecek bir kaplamanın oluştuğunun ve elektrot yüzeyindeki gözeneklerin kapandığının göstergesidir. Sonraki taramalarda da görülmeye devam eden akımda ki azalma elektrot yüzeyinde ki polimer filmin kalınlığının arttığı ve daha yalıtkan forma dönüştüğünün işaretidir. Şekil 4.10. (b)'de gösterilen CS/Zn/PNMP₂₀ kaplı elektrotun sentezinden

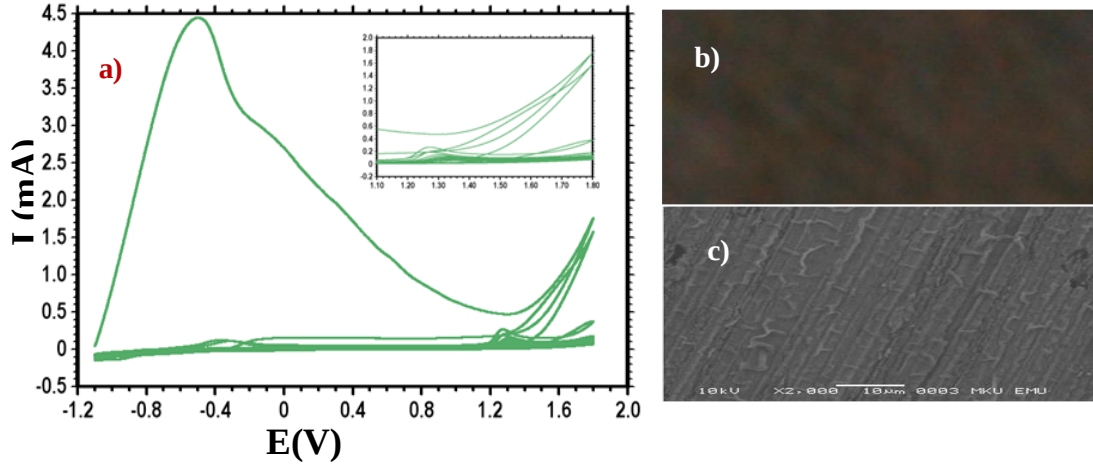
sonra çekilen fotoğrafta CS/Zn kaplı elektrot yüzeyinde PNMP filmin koyu sarı/yeşil renkte ve yapışkan özellikte olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. 0,15 M NaTart içerisinde **20 mV/s** de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

CS/Zn elektrot yüzeyine poli (N-metilpirol) film sentezi, 50 mV/s tarama hızında 0,20 M NaTart ve 0,15 M NMP monomer çözeltisi içerisinde -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında 26 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Poli (N-metilpirol) film gelişimine ait eğri Şekil 4.11. (a)'da verilmiştir. Anodik tarama esnasında -1,10 V'tan başlayarak gözlenen akım artışı CS/Zn kaplı elektrot yüzeyindeki çözünmenin, -0,50 V'tan itibaren gözlenen akım azalması ise CS/Zn kaplı elektrot yüzeyine tartarat iyonlarının tutunmaya başlamasıyla elektrot yüzeyinin pasifleştiğinin göstergesi olan oks/pas pikine karşılık gelmektedir. İlk dört tarama esnasında yüksek potansiyelerde monomer oksidasyon piki net olarak görülmemektedir. Buna rağmen akım değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi oks/pas pikinin geniş potansiyel aralığında gerçekleşmesinden ve CS/Zn elektrot yüzeyinde bulunan Tart pasif tabakasının gözenekli bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak 5. taramadan itibaren elektrot yüzeyindeki çözünme (oks/pas) tamamen sona ermiş ve poli (N-metilpirol) filmin elektrot yüzeyini tamamen kapatmasından dolayı monomer oksidasyon piki her taramada akım şiddeti azalarak belirgin bir şekilde kendini göstermiştir. Bu durum monomerin, polimerleşerek yüzeyde birikmesi, kararlı bir yapıya sahip olması ve buna bağlı olarak elektrot yüzeyinin (CS/Zn) elektrolit ortamı ile etkileşiminin engellenmesi ile açıklanabilmektedir. Şekil 4.11. (b)'de gösterilen CS/Zn/PNMP₅₀ elektrotun sentezinden sonra çekilen fotoğrafta CS/Zn kaplı elektrot

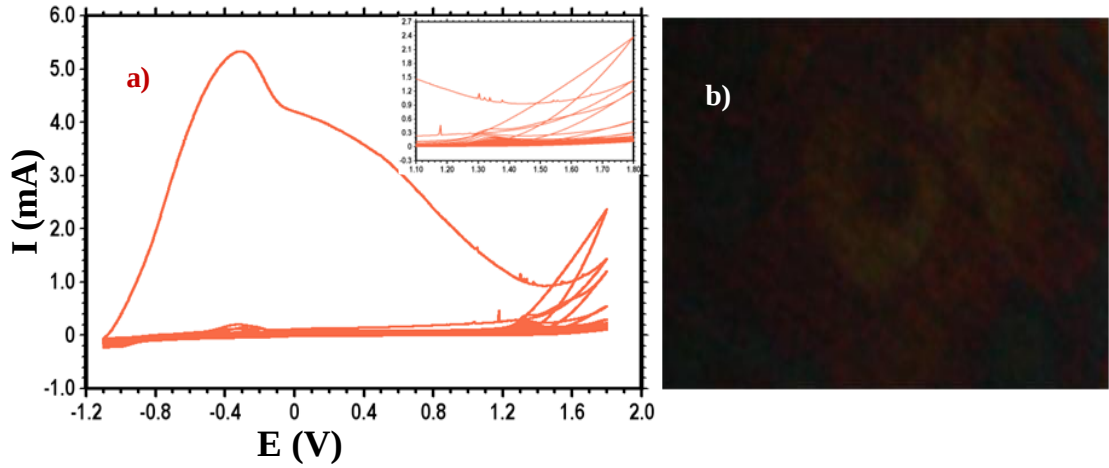
yüzeyinde PNMP filmin açık kahverengi, yapışkan ve homojen film özellikte olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.11. (c)'de verilen CS/Zn/PNMP₅₀ elektrotun SEM görüntüsü yüzeyde polimer filmin varlığını, homojen kaplandığını ve ince bir tabakaya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. 0,15 M NaTart içerisinde **50 mV/s**'de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü

CS/Zn elektrot yüzeyine poli (N-metilpirol) filmi sentezleyebilmek için 0,20 M NaTart çözeltisi içerisinde 0,15 M NMP monomeri eklenmiştir. Sentez, 100 mV/s tarama hızında, -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 50 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Poli (N-metilpirol) film gelişimine ait eğrisi ve monomer oksidasyon piklerinin yakınlaştırılmış eğrisi Şekil 4.12. (a)'da verilmiştir. Birinci tarama esnasında yaklaşık -1,10 V ile 0,80 V aralığında gözlenen pik metal kaplama yüzeyindeki oksit tabakaların uygulanan potansiyel etkisiyle kısmen çözünüp oluşumundan kaynaklanan oks/pas pikidir. Yaklaşık 1,20 V'dan sonra gözlenen akım artışı ise (N-metilpirol) oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Akım değerlerinde ikinci tarama sırasında görülen ani artış; yüzeyde bariyer etkisi yapan bir kaplama oluşumuna, gözeneklerin kapandığına ve buna bağlı olarak elektrot yüzeyinde iletkenliğin arttığına işaret etmektedir. Daha sonraki taramalar sonunda akım değerlerinde azalma gözlenmesi ise çinko kaplı elektrot yüzeyinde oluşan poli (N-metilpirol) film kalınlığına bağlı olarak yüzeydeki iletkenliğin azaldığını ve yapının ilk duruma göre daha yalıtkan forma dönüştüğünü göstermektedir. Buna rağmen 13. taramaya kadar oks/pas pikinin gözlenmesi, bu ana kadar elektrot yüzeyinin tam olarak kapanmadığını,

az da olsa çözünmeye devam ettiğini ve oluşan poli (N-metilpirol) filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ancak 13. taramadan itibaren oks/pas piki tamamen kaybolmuş, elektrot yüzeyinde homojen, kararlı ve yapışkan bir poli (N-metilpirol) film elde edilmiştir. Şekil 4.12. (b)'de gösterilen CS/Zn/PNMP₁₀₀ kaplı elektrotun sentezinden sonra çekilen fotoğrafta CS/Zn kaplı elektrot yüzeyinde PNMP filmin koyu kahverengi ve yapışkan olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12. 0,15 M NaTart içerisinde 100 mV/s' de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

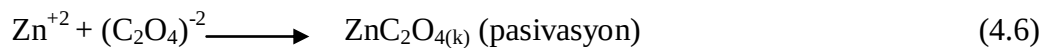
0,20 M sodyum tartarat ortamında farklı tarama hızlarında 4 mA akımda CS/Zn kaplı elektrot yüzeyine sentezlenen PNMP filmlerin gelişim eğrileri esnasında segment sayısına bağlı olarak gözlenen potansiyel-akım değerleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Bu verilere göre her üç elektrotunda segment sayısı arttıkça monomer oksidasyon pik şiddetlerinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca bu piklerin akım şiddetlerinin tarama hızının artmasına bağlı olarak arttığı ve anodik bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Her tarama hızı için sentezlenen poli (N-metilpirol) filmlerin farklı yapıda olduğu fotoğraflarından da görülmektedir.

Çizelge 4.3. 0,20 M sodyum tartarat ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen poli (N-metilpirol) filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V)-akım (A) değerleri

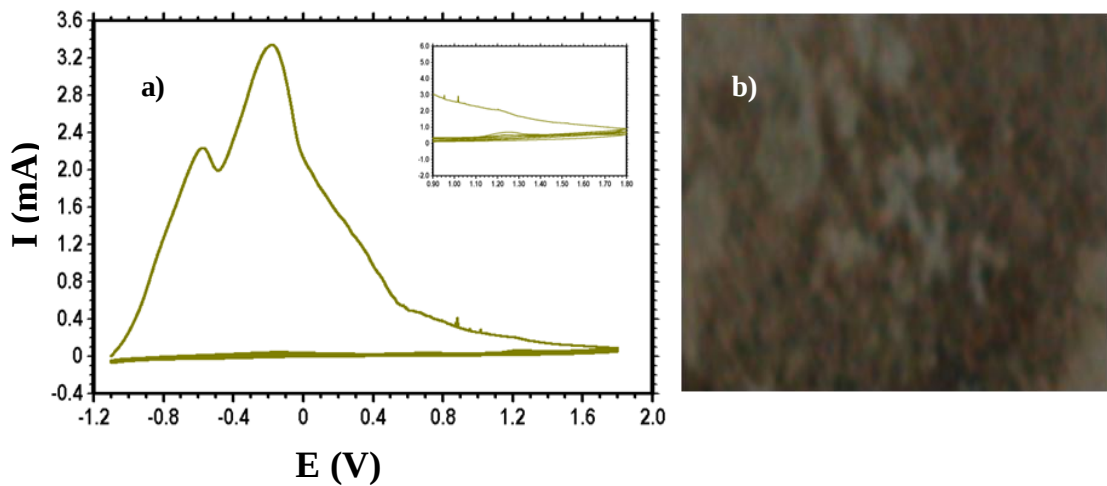
	Poli (N-metilpirol)	3. SEGMENT	7. SEGMENT	21. SEGMENT	25. SEGMENT	37. SEGMENT	49. SEGMENT
20 mV/s	Potansiyel (V)	1,256	1,262				
	Akım (A)	1,263.10 ⁻⁴	5,326.10 ⁻⁵				
50 mV/s	Potansiyel (V)	1,259	1,272	1,318	1,314		
	Akım (A)	1,900.10 ⁻⁴	1,894.10 ⁻⁴	6,867.10 ⁻⁵	5,968.10 ⁻⁵		
100 mV/s	Potansiyel (V)	1,246	1,318	1,372	1,369	1,356	1,360
	Akım (A)	2,342.10 ⁻⁴	2,783.10 ⁻⁴	1,304.10 ⁻⁴	1,080.10 ⁻⁴	7,033.10 ⁻⁵	5,749.10 ⁻⁵

4.1.5. CS/Zn Elektrot Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Polipirol Sentezi (MS/Zn/PPy-NaOX)

CS/Zn elektrot yüzeyine 20 mV/s tarama hızında polipirol filmi sentezleyebilmek için 0,20 M NaOX çözeltisi içerisine 0,20 M PPy monomeri eklenmiştir. Sentez -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 10 segment uygulanarak elde edilmiştir. CS/Zn/PPy kaplı elektrotun film gelişim eğrisi Şekil 4.13. (a)'da verilmiştir. Elektrot yüzeyinde açık kahverengi ve yapışkan bir film elde edilmiştir. Şekil 4.13. (a)'a bakıldığında ilk tarama esnasında görülen yüksek akım artışı yüzeyi çinko kaplı elektrot yüzeyinde meydana gelen çözünmeye, devamında görülen akım azalması ise aynı yüzeyin çözeltide bulunan iyonlarla kompleks bir yapı oluşturarak yüzeyde aşağıda verilen tepkimeler uyarınca suda çözünmeyen çinko okzalat ve demir okzalat pasif tabakaların oluşmasına karşılık gelmektedir.

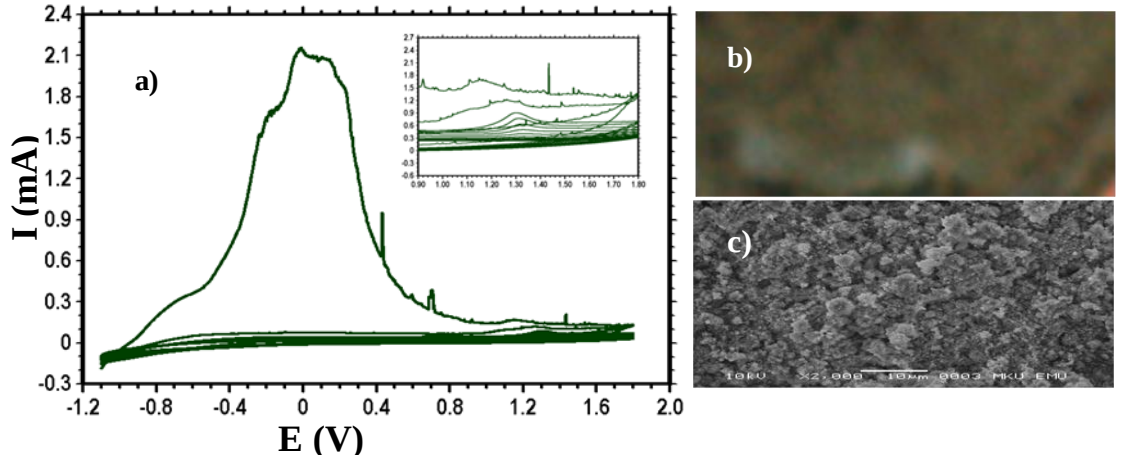


Akım artışı esnasında iki pik görülmesi yüzeyde bulunan metal kaplamanın gözenekli ve homojen olmayan bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Bunun sonucunda görülen ilk pik çelik elektrot yüzeydeki çinko metalinin, ikinci pik ise çinko kaplama gözeneklerin tabanında demirin çözünmesi olarak değerlendirilmiş ve yukarıdaki tepkimelere göre elektrot yüzeyinin pasifleştiği gözlenmiştir. Yüksek potansiyellere çıkıldıkça ($\sim 1,30$ V dolayları) gözlenen akım artışı yüzeyde polimer film oluşumunu gösteren monomer oksidasyon pikine karşılık gelmektedir. Eğri üzerindeki devam eden taramalar incelendiğinde; oks/pas pikinin azalan akım şiddetlerinde 5. taramaya kadar devam ettiği gözlenmiştir. 5. tarama esnasında ise oks/pas piki son bulurken yüksek potansiyellerde iki tane monomer oksidasyon piki oluşumu gözlenmiştir (1.pik $\sim 0,70$ V, 2.pik $\sim 1,25$ V). Bu durum ilk tarama esnasında gözlenen davranışı desteklemektedir. Buna göre oluşan ilk pik demir yüzeyinde (CS/PPy), 2. pik ise çinko kaplama yüzeyinde (CS/Zn/PPy) PPy film oluşumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Takip eden taramalarda monomer oksidasyonuna ait akım şiddetlerinin azalması yüzeyde oluşan polipirol film tabakasının ilk duruma oranla daha yalıtkan bir forma dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca geri taramalar esnasında, katodik yönde gözlenen akım artışları da yüzeydeki polipirol filmin indirgenmesine bağlı olarak polimer filmin varlığını göstermektedir. Şekil 4.13 (b)'de gösterilen CS/Zn/PPy (20 mV/s) kaplı elektrotun sentezinden sonra çekilen fotoğrafta CS/Zn kaplı elektrot yüzeyinde PPy filmin kahverengi ve kalın olduğunu yansıtmaktadır.



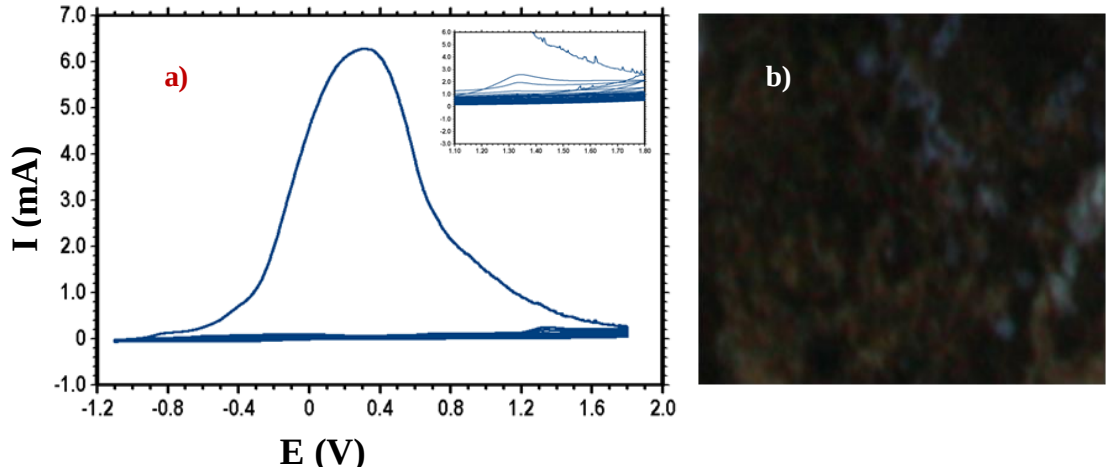
Şekil 4.13. 0,20 M NaOX içerisinde **20 mV/s'de** sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

CS/Zn elektrot yüzeyine polipirol filmi sentezleyebilmek için 0,20 M NaOX çözeltisi içerisine 0,20 M PPy monomeri eklenmiştir. Sentez 50 mV/s tarama hızında, -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 26 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Polipirol film gelişimine ait eğri Şekil 4.14. (a)'da verilmiştir. Bu eğriye bakıldığında gözlenen oks/pas pikinin 20 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirol film eğrisinden (Şekil 4.13. (a)) farklı olarak tek pik olacak şekilde yüzeyde pasif tabaka oluşumunu gerçekleştirdiği görülmektedir. İkinci tarama esnasında, metal yüzeyinde (CS/Zn) gerçekleşen polimer film oluşumundan dolayı bu pik görülmemiştir. Yaklaşık 1,30 V dolaylarında gözlenen akım artışı ise monomer oksidasyon pikine karşılık gelmektedir. Aynı hızda devam eden taramalarda, polipirol film oluşumunun monomer oksidasyon pikine ait akım şiddetinin daima azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.4.). Bu durum ortamdaki monomer konsantrasyonunun azalması ve elektrot yüzeyinde polimer filme dönüşmesi şeklinde açıklanmıştır. Ters taramada ise -0,80 V dolaylarında görülen geniş pik, CS/Zn elektrot yüzeyindeki polimer filmin redoks dönüşümünü göstermektedir. Ayrıca yüksek potansiyellerdeki monomer oksidasyon pikinin her tarama esnasında tekrarlaması bu filmin diğer tarama hızlarında sentezlenen filmlere nazaran daha homojen ve kararlı yapıda olduğuna işaret etmektedir. Şekil 4.14. (b)'de gösterilen CS/Zn/PPy (50 mV/s) kaplı elektrotun sentezinden sonra çekilen fotoğrafta CS/Zn elektrot yüzeyinde kahverengi-sarı PPy filmin oluşumunu ispatlamaktadır. Aynı elektrotun Şekil 4.14. (c)'de 2000 defa bütütölerek verilen SEM görüntüsü, elektrot yüzeyinde polimer filmin oluştuğunu ve bu filmin tanecik boyutu büyük olmasına karşın sık istiflendiğini ve nispeten gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14. 0,20 M NaOX içerisinde **50 mV/s’ de** sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü

CS/Zn elektrot yüzeyini polipirrol film ile sentezleyebilmek için 0,20 M NaOX çözeltisi içerisine 0,20 M PPy monomeri eklenmiştir. Sentez 100 mV/s tarama hızında, -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 50 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Polipirrol film gelişimine ait eğri Şekil 4.15. (a)’ da verilmiştir. 1. ve 6. segment aralığında elektrot yüzeyinde oks/pas piki azalan akım şiddetlerinde gözlenirken aynı zamanda ~1,30 V dolaylarındaki anodik akım artışı monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bu durumda 100 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirrol filmin 6. taramaya kadar gözenekli bir yapıda olduğu ve kararlı bir özellik göstermediği sonucuna varılmıştır. 7. taramadan itibaren oks/pas piki tamamen kaybolmuş ve geri tarama esnasında katodik yönde gözle görülür bir akım artışı gerçekleşmiştir. Ayrıca devam eden taramalarda monomer oksidasyonuna ait pikin akım şiddeti tarama sayısı arttıkça azalmıştır. Bu durum sentezlenen polimer filmin yüzeydeki bariyer etkisinin 7. taramadan itibaren devamlı arttığının ve yüzeydeki film gözeneklerinin kapandığının göstergesidir. Şekil 4.15. (b)’de gösterilen CS/Zn/PPy (50 mV/s) kaplı elektrotun sentezinden sonra çekilen fotoğrafta CS/Zn elektrot yüzeyinde PPy filmin siyah renkli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. 0,20 M NaOX içerisinde **100 mV/s'** de sentezlenen CS/Zn/PPy elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

0,20 M sodyum okzalat ortamında farklı tarama hızlarında CS/Zn elektrot yüzeyine sentezlenen polipirol filmlerin gelişim eğrileri esnasında segment sayısına bağlı olarak gözlenen potansiyel-akım değerleri Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Bu verilere göre her üç elektrotunda segment sayısı arttıkça monomer oksidasyon pik şiddetlerinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca bu piklerin akım şiddetlerinin tarama hızının artmasına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Tarama hızı arttıkça monomer oksidasyon pikinin daha anodik değerlere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum üç elektrotun da yüzeyinde koruyucu yapılar olarak polimer filmlerin oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen fotoğraflardan bu veriler desteklenmiş olmakla birlikte, her tarama hızı için sentezlenen polipirol filmlerin farklı yapıda oldukları da görülmektedir.

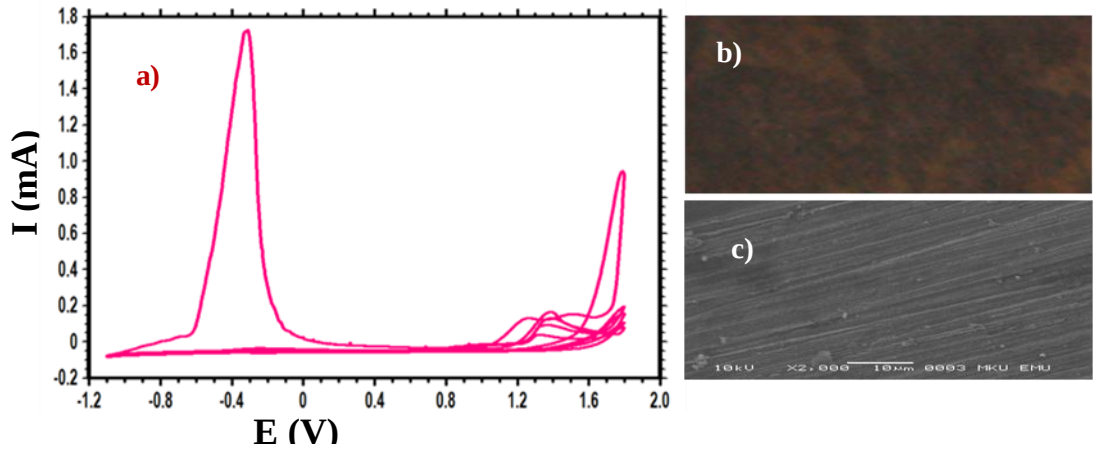
Çizelge 4.4. 0,20 M sodyum okzalot ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V) – akım (A) değerleri

Polipirol		3. SEGMENT	7. SEGMENT	21. SEGMENT	25. SEGMENT	37. SEGMENT	49. SEGMENT
20 mV/s	Potansiyel (V)	1,255	1,262				
	Akım (A)	$7,032 \cdot 10^{-5}$	$5,237 \cdot 10^{-5}$				
50 mV/s	Potansiyel (V)	1,259	1,302	1,3710	1,314		
	Akım (A)	$1,200 \cdot 10^{-4}$	$7,724 \cdot 10^{-4}$	$2,570 \cdot 10^{-5}$	$2,425 \cdot 10^{-5}$		
100 mV/s	Potansiyel (V)	1,343	1,323	1,323	1,306	1,310	1,309
	Akım (A)	$2,590 \cdot 10^{-4}$	$1,275 \cdot 10^{-4}$	$9,226 \cdot 10^{-5}$	$8,551 \cdot 10^{-5}$	$5,481 \cdot 10^{-5}$	$3,576 \cdot 10^{-5}$

4.1.6 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında Poli (N-metilpirol) Sentezi (MS/Zn/PNMP-OX)

CS/Zn elektrot yüzeyine poli (N-metilpirol) filmi sentezleyebilmek için 0,20 M NaOX çözeltisi içerisine 0,15 M NMP monomeri eklenmiştir. Sentez 20 mV/s tarama hızında, -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 10 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Poli (N-metilpirol) film gelişimine ait eğri Şekil 4.16. (a)'da verilmiştir. Sentez grafiğinde birinci anodik tarama esnasında -0,60 V ile -0,10 V potansiyel aralığında gözlenen ve $1,722 \cdot 10^{-3}$ A'da maksimum değerine ulaşan pik CS/Zn elektrot yüzeyinde ki oks/pas pikine karşılık gelmektedir. İlk taramadan itibaren birbirini takip eden 10 tarama esnasında da 0,00 V ile 1,00 V aralığında herhangi bir akım değişiminin gözlenmemesi bu potansiyel aralıklarında hiçbir elektrokimyasal tepkimenin gerçekleşmediğini göstermektedir. 1,10 V ile 1,60 V aralığında anodik taramalar esnasında görülen akım artışları monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir ve artan tarama sayısı ile beraber azalan değerler almaktadır. Monomer oksidasyon pikleri iki pik şeklinde gözlenmiştir. Bu durum, alt katman olarak sentezlenen çinkonun gözenekli yapıya sahip olduğunu ve birinci pikin karbon çelik yüzeyinde oluşan polimer kaplamaya, ikinci pikin ise CS/Zn yüzeyinde oluşan polimer kaplamaya denk gelmesi

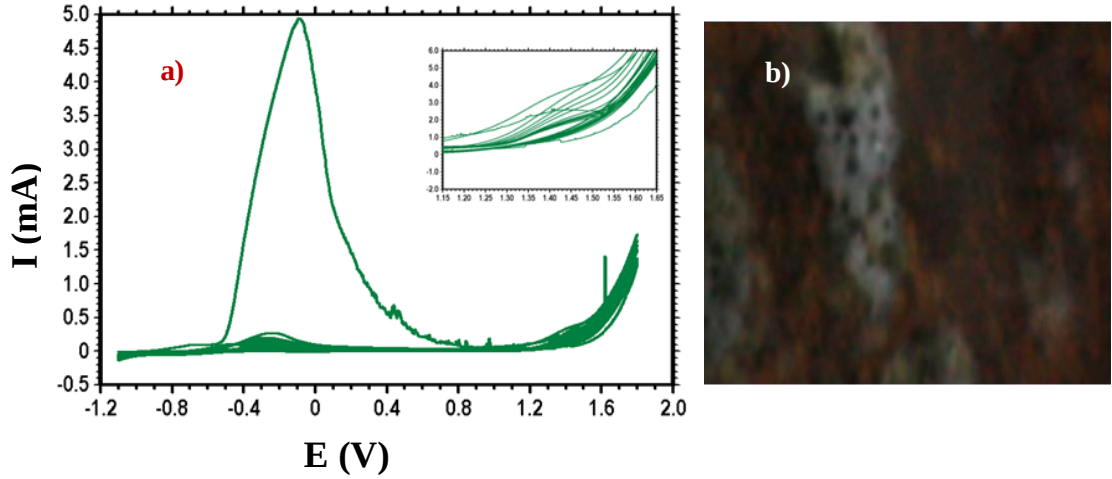
şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca, Şekil 4.16. (b)'de verilen aynı elektrota ait fotoğrafta elektrot yüzeyinde farklı tonlarda kahverengi renk sergilemesi polimer film varlığını desteklemektedir. Şekil 4.16. (c)'de gösterilen 20 mV/s'de elde edilen CS/Zn/PNMP elektrodun SEM görüntüsünden yüzeyde bulunan filmin pürüzsüz bir yapıda, gözeneksiz ve ince bir tabaka da olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.16. 0,20 M NaOX içerisinde **20 mV/s' de** sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı c) SEM görüntüsü

CS/Zn elektrot yüzeyine poli (N-metilpirol) filmi sentezleyebilmek için 0,20 M NaOX çözeltisi içerisine 0,15 M NMP monomeri eklenmiştir. Sentez 50 mV/s tarama hızında, -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 26 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Poli (N-metilpirol) film gelişimine ait eğri Şekil 4.17. (a)'da verilmiştir. Bu eğriye bağlı olarak birinci segment esnasında -1,10 V ile -0,40 V gibi geniş bir potansiyel aralığına gözlenen pik elektrot yüzeyindeki çinko metalinin çözünmesi ve daldırılmış olduğu polimer çözeltisi içerisinde bulunan okzalat iyonları ile çinko okzalat tabakası oluşturarak pasifleştiğini göstermektedir (oks/pas piki). Aynı tarama esnasında yüksek potansiyellerde gözlenen pik ise monomer oksidasyon pikidir. Devam eden tüm taramalar boyunca oks/pas ve monomer oksidasyon pikleri azalan akım şiddetlerinde de olsa gözlenmeye devam etmiştir (Çizelge 4.5.). Bu monomer oksidasyon pik şiddetinin düşmesi CS/Zn elektrot yüzeyinde yalıtkan formda bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir. Diğer taraftan oks/pas pikinin her tarama da tekrarlanması kaplamanın yüzeyini tam olarak kapatamadığına veya polimerin elektropolimerizasyon hızının, çinkonun çözünme hızını tam olarak karşılayamadığına

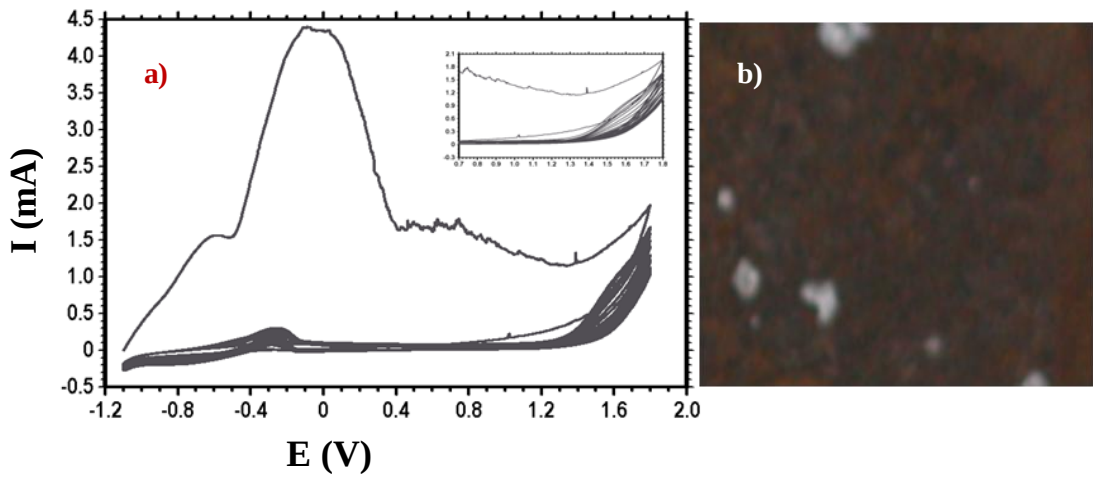
işaret etmektedir. Şekil 4.17 (b)'de görülen kaplamanın fotoğrafında görülen kahverengi renk farklılığı ve elektrot yüzeyinde görülen boşluklar gözenekli yapı oluştuğu kanısını desteklemektedir.



Şekil 4.17. 0,20 M NaOX içerisinde **50 mV/s' de** sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

CS/Zn elektrot yüzeyine poli (N-metilpirol) filmi sentezleyebilmek için 0,20 M NaOX çözeltisi içerisine 0,15 M NMP monomeri eklenmiştir. Sentez 100 mV/s tarama hızında, -1,10 V ile 1,80 V potansiyel aralığında, 50 segment uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Poli (N-metilpirol) film gelişimine ait eğri Şekil 4.18. (a)' da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında ilk tarama esnasında -1,10 V ile -0,40 V geniş potansiyel aralığında gözlenen pik çinko kaplı karbon çelik elektroda ait oks/pas piki olup, iki pik oluşturacak biçimde gözlenmiştir. Bu durum çinko kaplanmış karbon çelik elektrodun yüzeyinde sentezlenen çinko kaplamanın gözenekli ve/veya homojen olmayan bir yapıda sentezlenmiş olduğuna işaret etmektedir. -1,10 V ile -0,40 V aralığında bulunan pik çinko kaplı, -0,40 V -0,40 V aralığında bulunan pik ise CS elektrot yüzeylerinin çözelti içerisindeki okzalot iyonlarıyla pasifleştiğinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. İlerleyen potansiyel aralığında gözlenen akım artışı ise çözelti içerisinde bulunan polimer iyonlarının elektrot yüzeyine difüzlendiğine işaret eden monomer oksidasyon pikidir. İlk taramadan itibaren monomer-oksidasyon pik şiddetinde gözle görülür bir düşüş yaşanması elektrot yüzeyinde oluşan polimer kaplamanın etkin bir bariyer özelliği oluşturarak yüzeyi pasifleştirici etki yarattığını göstermektedir. Yalnız oks/pas piki, yüzeyde oluşan polimerin koruyucu etkisinin, alt

tabakasında bulunan çinko metalinin çözünme hızını tam olarak karşılayamamasından ve metal kaplamanın gözenekli yapıya sahip olmasından dolayı sentezi oluşturan tüm anodik taramalar esnasında azalan akım şiddetlerinde görülmeye devam etmiştir. Ayrıca, ilk taramada ki görüşü destekler nitelikte tüm geri taramalar esnasında repasivasyon pikinin görülmeye devam etmesi, çinko kaplı elektrot yüzeyinde oluşan polimer kaplamanın etkin bir yapı oluşturmamış olduğunu düşündürmektedir. Geri taramalar esnasında görülen katodik yöndeki akım artışları ile Şekil 4.18. (b)'de verilen sentez sonrası elektrot fotoğrafının koyu kahve-sarı olması elektrot yüzeyinde polimer film oluştuğu görüşünü desteklemektedir.



Şekil 4.18. 0,20 M NaOX içerisinde **100 mV/s'** de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrodun a) Dönüşümlü voltametri eğrisi b) yüzey fotoğrafı

0,20 M sodyum okzalot ortamında farklı tarama hızlarında yüzeyi çinko kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine sentezlenen poli (N-metilpirol) filmlerin gelişim eğrileri esnasında segment sayısına bağlı olarak gözlenen potansiyel-akım değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Bu verilere göre her üç elektrotunda segment sayısı arttıkça monomer oksidasyon pik şiddetlerinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca bu piklerin akım şiddetlerinin tarama hızının artmasına bağlı olarak arttığı belirlenmiştir. Tarama hızı arttıkça monomer oksidasyon pikinin daha anodik değerlere kaydığı gözlenmiştir. Her tarama hızı için sentezlenen poli (N-metilpirol) filmlerin farklı yapıda olduğu fotoğraflarından da görülmektedir.

Çizelge 4.5. 0,20 M sodyum okzalot ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen Poli (N-metilpirol) filmlerin oluşumu sırasında gözlenen potansiyel (V) – akım (A) değerleri

Polipirol		3. SEGMENT	7. SEGMENT	21. SEGMENT	25. SEGMENT	37. SEGMENT	49. SEGMENT
20 mV/s	Potansiyel (V)	1,3830	1,3707				
	Akım (A)	$1,611.10^{-4}$	$9,285.10^{-5}$				
50 mV/s	Potansiyel (V)	1,3802	1,3865	1,3361	1,3395		
	Akım (A)	$3,110.10^{-4}$	$1,434.10^{-4}$	$1,449.10^{-5}$	$1,217.10^{-6}$		
100 mV/s	Potansiyel (V)	1,4688	1,4645	1,4645	1,4560	1,4688	1,4645
	Akım (A)	$4,985.10^{-4}$	$4,083.10^{-4}$	$2,262.10^{-5}$	$1,801.10^{-5}$	$1,469.10^{-5}$	$1,634.10^{-5}$

4.2.Korozyon Testleri

CS, CS/Zn ile sodyum okzalot ve sodyum tartarat ortamlarında farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PPy, CS/Zn/PNMP elektrotların korozyon performanslarını belirlemek için ölçümler, % 3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Alternatif Akım (AC) Empedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

Korozyona uğrayan elektrotların küçük genlikte çok sayıda değişen frekanstaki alternatif potansiyel sinyallerine verdiği yanıtlar elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile analiz edilmektedir. EIS yöntemiyle elektrokimyasal kinetikle ilişkili çok sayıda temel parametre saptanabildiğinden bu teknik çözeltide yürüyen korozyon süreçlerinin incelenmesinde giderek artan ölçüde kullanılmaktadır. EIS ölçümleri yardımıyla korozyon hızı, inhibitör etkinliği, kaplama performansı, pasif tabaka karakteristikleri gibi korozyon için önemli olan kavramlar incelenmektedir.

Empedans veri analizi; metal/çözelti ara yüzeyini simgeleyen eşdeğer elektriksel devre modelinin bileşenlerini tanımlamak amacıyla, Nyquist ve Bode eğrileri yardımıyla geniş bir frekans aralığında yapılmaktadır. Kaplı film direnci (R_f), yük

transfer direnci (R_t) gibi bileşenlerin değerlerindeki bağıl değişiklikler, farklı örneklerin performansı ile karşılaştırıldığında, uzun daldırma süreli örneklerde, hem kaplı metalin korozyonuyla ilgili önemli mekanizmal bilgiler hem de nicel değerler sağlamaktadır.

Empedans grafiğinde yatay eksen reel kısım, dikey eksen imajiner (sanal) kısım gösterilirse Nyquist diyagramı elde edilir. Bu diyagramlarda elde edilen grafikler yarım daire şeklinde olup, malzemenin korozyon direnci değeri büyüdükçe yarım dairenin çapı da büyümektedir. Dolayısıyla elde edilen yarım dairelerin büyüklüklerinin kıyaslanmasıyla yapılan kaplamanın korozyona karşı dirençli olup olmadığı hakkında bilgi elde etmek mümkündür.

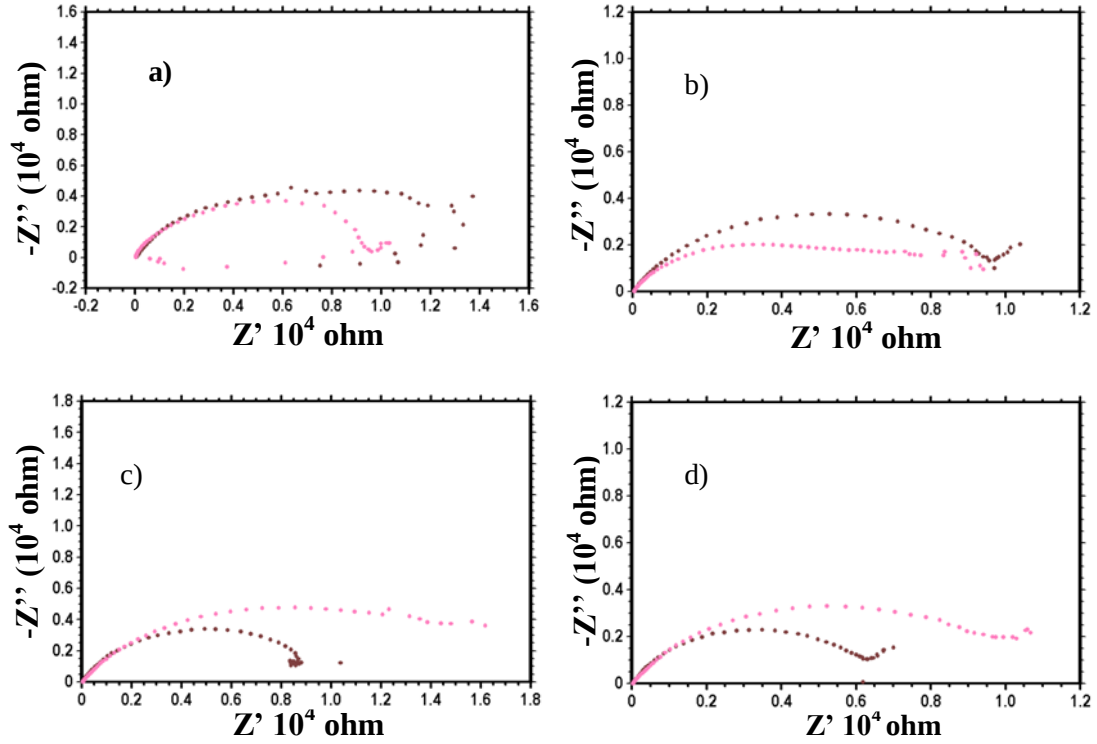
Bu yapılan çalışmada EIS yönteminde Nyquist eğrilerinden yararlanılmıştır.

4.2.1.1 CS ve CS/Zn Elektrotların Alternatif Akım Empedans Ölçümleri

Karbon çelik (CS) ve yüzeyi çinko kaplı karbon çelik (CS/Zn) elektrotların % 3,5' lik NaCl çözeltisi içinde $10^5 - 10^{-3}$ Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.19.'da verilmiştir. Nyquist eğrilerinde oluşan yarım daire, elektrotun elektrolit çözeltiye daldırılmasıyla oluşan metal çözelti ara yüzeyine karşılık gelen direnci ifade etmektedir. Yarım dairenin büyüklüğü korozyon direncinin büyüklüğü ile doğru orantılıdır.

(CS) ve (CS/Zn) elektrotların 2, 48, 96 ve 168 saat sonraki Nyquist ölçümlerine bakıldığında 2 saat sonunda her iki elektrodun eğrilerinin bir tane basık yarım daire (lup) içerdiği görülmektedir. Bu yarım dairelerin çapları polarizasyon dirençlerine karşılık gelmektedir. Polarizasyon direnci çıplak elektrot için, elektrot yüzeyindeki oksit tabaka gözeneklerinin alt kısmında oluşan metal/kaplama/çözelti ara yüzeyine karşılık gelen yük transfer (R_t), oksit tabaka (R_o) ve korozyon ürünlerinden kaynaklanan difüz tabaka (R_d) dirençlerinin toplamına eşittir. Çinko kaplı elektrot için ise yük transfer (R_t), difüz tabaka (R_d), oksit tabaka (R_o) ve metal kaplama (R_{Zn}) dirençlerinin toplamını içermektedir. 2. ve 48. saat sonundaki eğrilere bakıldığında (CS/Zn) elektrot için elde edilen eğrinin çapının CS elektrota nazaran daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum demire göre daha aktif olan çinkonun bir kısmının hızlı bir şekilde korozyona uğraması ile açıklanmaktadır. 96 ve 168 saat sonunda elde edilen eğrilere (Şekil 4.19. c ve d) ise (CS/Zn) elektroda ait eğrilerin çapının, 2 ve 48 saat sonundaki eğrilere (

Şekil 4.19. a ve b) göre artması, çinko kaplı elektrot yüzeyinin ZnO tabakası ile kapanması ile izah edilmektedir.



Şekil 4.19. % 3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde **CS** ve **CS/Zn** kaplı elektrotların 2 (a), 48 (b), 96 (c) ve 168 (d) saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

4.2.1.2 CS/Zn Elektrot Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Farklı Tarama

Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri

Dönüşümlü voltametri tekniği ile CS/Zn elektrot yüzeyine farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlerinin 48 ve 168 saat sonra % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.20' de verilmiştir. Şekle bakıldığında her üç elektrotunda CS ve CS/Zn elektrotlardan farklı, kendi aralarında ise benzer davranışlar sergiledikleri görülmektedir.

Şekil 4.20. (a)'da yüzeyi farklı tarama hızlarında polipirol (CS/Zn/PPy) sentezlenen elektrotların 48 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Bu eğrilere göre her üç elektrotun da yüksek frekans bölgesi ve düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki basık yarım daire verdiği gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde bulunan yarım daire; yük transfer direnci (R_t) ve difüz tabaka direnci (R_d) toplamı olan

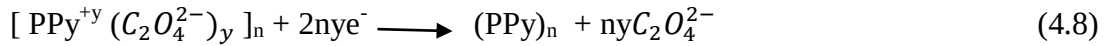
por direncine (R_p), düşük frekans bölgesinde bulunan yarım daire ise metal kaplama direnci (R_{Zn}), polimer film direnci (R_{pf}) ve yüzeyde bulunan birikinti (korozyon ürünleri, inhibitör molekülleri, iyonlar vb gibi) direnci (R_a) toplamına eşittir. Tüm bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncini vermektedir. PPy kaplı elektrotlardan 48 saat sonra en büyük polarizasyon direncine 100 mV/s tarama hızı ile sentezlenen PPy film sahip iken en düşük performansı ise 20 mV/s ile sentezlenen PPy filmin sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca 50 mV/s tarama hızıyla kaplanan elektrotun eğrisinde indüktif lup görülmüş olması elektrot yüzeyinin gözenekli bir yapıya sahip olmasına işaret etmektedir.

Şekil 4.20. (b)'de bulunan eğriye bakıldığında üç farklı tarama hızı ile oluşturulan PPy kaplı elektrotların 168 saat sonundaki davranışlarının 48 saat sonundakilere benzer oldukları anlaşılmaktadır. 168 saat sonra elde edilen impedans eğrilerine bakıldığında her üç elektrotunda korozyon direncinin artmasına bağlı olarak yüzey üzerinde bariyer etkilerinin arttığı düşünülmektedir. Film gözenekleri içerisinde korozyon devam ederken, Zn/polimer arayüzeyinde polimer film aşağıdaki eşitliğe göre indirgenir.

Anodik:

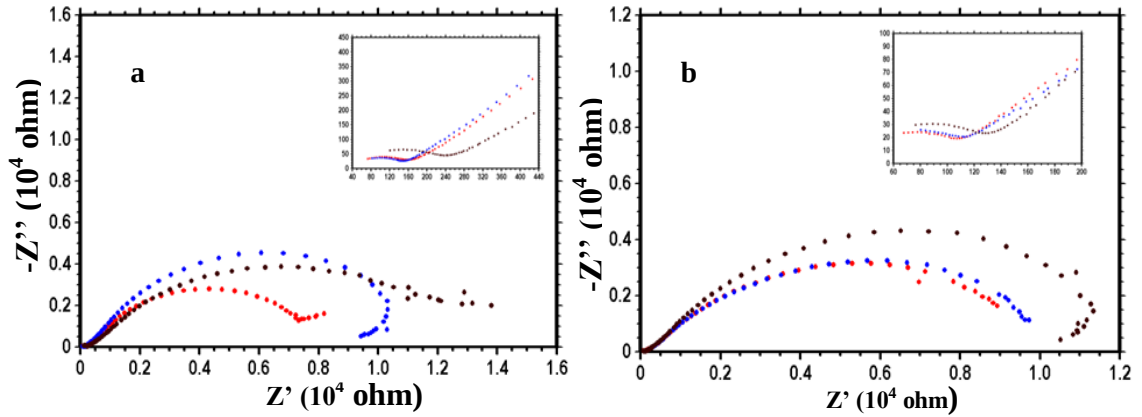


Katodik:



İndirgenmiş formu daha düşük iletkenliğe sahip olduğundan R_f ($R_f = R_{Zn} + R_{pf} + R_a$)'nin zamanla artması beklenir. Çünkü hidrofilik özellikteki polimer film gözeneklerinde başlayan su tutulması olayı sürekli devam edecektir. Tutulan su miktarı arttıkça, gözeneklerde iyon vb koroziv bileşenlerin hareketliliği artacaktır. Öte yandan, korozyon sonucu oluşan ürünler filmin gözeneklerinde birikerek geçirgenliği zorlaştırmakta ve film direncini arttırmaktadır. 168 saat sonunda, yüzeyi polipirrol kaplı çelik elektrotların (CS/Zn/PPy) toplam direncinin artması bu değerlendirmelere uygun düşmektedir. Bunun sonucunda 168 saat sonra en yüksek korozyon direncini 100 mV/s tarama hızı ile PPy film sentezlenmiş elektrot sergilerken en düşük korozyon direncini

yine 20 mV/s tarama hızında sentezlenen PPy filmin sahip olduğu görülmüştür. Tüm eğrilerin yüksek frekans bölgesinde sahip oldukları por direçleri yakınlaştırılarak grafik içerisinde verilmiştir.



Şekil 4.20. CS/Zn elektrot yüzeyine NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/Ppy filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri

4.2.1.3. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri

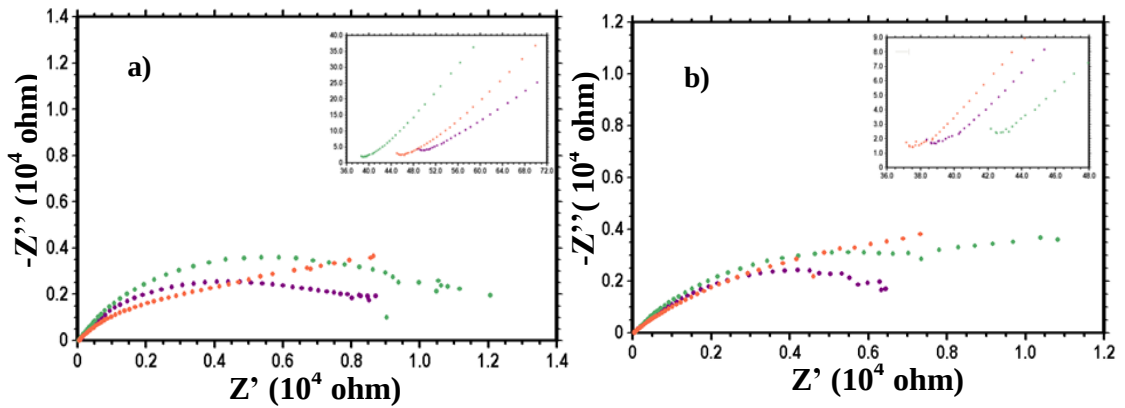
Dönüşümlü voltametri tekniği ile CS/Zn elektrot yüzeyine farklı tarama hızlarında sentezlenen poli (N-metilpirol) filmlerin 48 ve 168 saat sonra, % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.21.'de verilmiştir.

Şekil 4.21. (a)'da görülen Nyquist eğrileri bozulmuş yarım daire şeklinde olup bu yarım dairelerin çapları polarizasyon direncini ($R_p = R_t + R_d + R_{Zn} + R_{pf} + R_a$) vermektedir. Buna bağlı olarak, 50 mV/s' de sentezlenen filmin kapasitif lup direnci en yüksek iken, 20 mV/s'de sentezlenen PNMP filmin direnci en düşük değere işaret etmektedir. Ayrıca; 100 mV/s tarama hızında sentezlenen film eğrisinde diğer tarama hızlarında sentezlenen film eğrilerinden farklı olarak orta ve düşük frekans bölgelerinde olmak üzere iki lup oluşumu söz konusudur. . Burada da elde edilen eğrinin direnci polarizasyon direncine (R_p) eşit olmasına rağmen düşük frekans bölgesinde iki farklı lup elde edilmesinin sebepleri olarak;

- 1) Karbon çelik elektrot yüzeyinde tabakalı bulunan metal ve polimer film kaplamaların her ikisinin de kararlı yapıya sahip olmalarından kaynaklı ara yüzeyde oluşturdukları direnç veya

- 2) Polimer kaplı elektrotun yüzeyinde çözültiden veya korozyon ürünlerinden kaynaklı bir direncin oluşması gösterilebilmektedir.

Ancak; Şekil 4.21. (b)'de aynı elektrotun (100 mV/s) 168. saatinde elde edilen eğrisinde tek yarım daireye sahip olması, bu elektrot için ikinci varsayımın doğruluğunu ispatlar niteliktedir. Her üç elektrotunda 168. saatteki polarizasyon dirençleri kıyaslandığında sonucun 48. Saatteki ölçümlerle uyum içinde olduğu ve 50 mV/s'de kaplanan elektrotun en yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 50 mV/s'de sentezlenen elektrotun bu eğrisinde düşük ve orta frekans bölgelerinde olmak üzere iki yarım daireye sahip olması elektrot yüzeyinin en üst kısmında bulunan polimer filmin kararlı bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Tüm eğrilerin yüksek frekans bölgesinde sahip oldukları por dirençleri yakınlştırılarak grafik içerisinde verilmiştir.



Şekil 4.21. CS/Zn elektrot yüzeyine NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri

CS, CS/Zn ve NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy ve CS/Zn/NMP elektrotların polarizasyon (R_p) direnç değerleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Burada elde edilen verilere dayanarak, NaTart ortamında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotlar içerisinde en yüksek polarizasyon direncine sahip elektrotun 100 mV/s tarama hızında sentezlendiği, CS/Zn/PNMP elektrotlar içerisinde en yüksek polarizasyon direncine sahip elektrotun ise 50 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrot olduğu görülmektedir. En yüksek korozyon direncine sahip olan elektrotun ise, 48 saat

sonunda CS/Zn/PPy_(100 mV/s) iken, 168 saat sonunda CS/Zn/PNMP_(50 mV/s) elektrot olduğu sonucu elde edilmektedir.

Çizelge 4.6. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy, CS/Zn/NMP elektrotların polarizasyon (R_p) direnç değerleri

<i>Elektrot</i> <i>Saat</i>			CS/Zn/PPy-NaTart				CS/Zn/PNMP-NaTart			
	CS	CS/Zn								
			20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s		20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s	
48 saat	9826	9894	8184	9427	13800		8523	12060	8645	
168 saat	6735	10075	8932	9736	10520		6444	10820	7329	

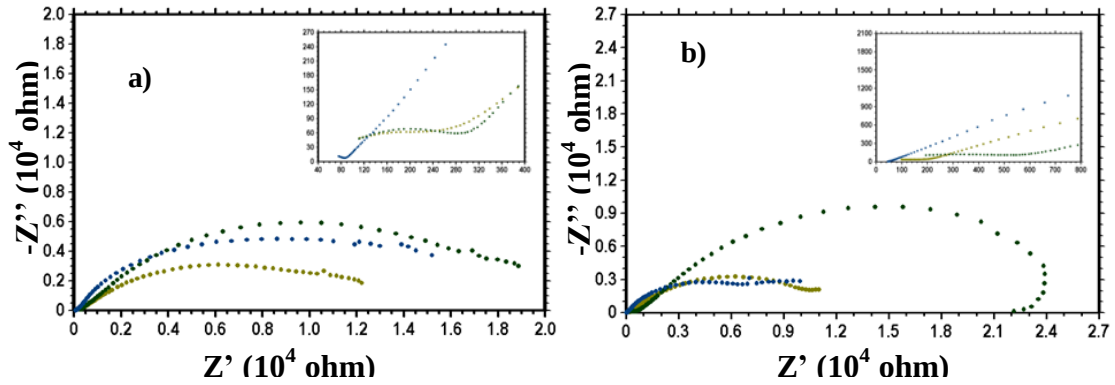
4.2.1.4. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri

Dönüşümlü voltametri tekniği ile yüzeyi çinko kaplı karbon çelik elektrot yüzeyine farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirrol filmlerinin 48 ve 168 saat sonra % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.22.'de verilmiştir. Şekle bakıldığında her üç elektrotunda düşük karbon çelik ve çinko kaplı düşük karbon çelik elektrotlardan farklı, kendi aralarında ise benzer davranışlar sergiledikleri görülmektedir.

Şekil 4.22. (a)'da görülen Nyquist eğrileri bozulmuş yarım daire şeklinde olup bu yarım dairelerin çapları R_p değerlerine eşittir ($R_{p=}$ $R_t + R_d + R_{Zn+}$ $R_{pf} + R_a$). Burada elde edilen R_p değerlerinin CS/Zn elektroda göre elde edilen R_p değerinden büyük olması, CS/Zn elektrot yüzeyinde koruyucu PPy filmlerin oluştuğuna işaret etmektedir. Ayrıca elektrot davranışları incelendiğinde en yüksek polarizasyon direncine 50 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrotun sahip olduğu gözlenirken en düşük polarizasyon direncine ise 20 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrotun sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum 50 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrotun yüzeyinde elde edilen polimer filmin gözenek yapısının diğer elektrotlara nazaran daha az olduğu ve metalden (CS/Zn) çözeltiye doğru hidrofobik bir bariyer oluşturarak agresif iyonların metale yaklaşmasına engel olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

Tüm bu veriler göz önüne alınarak Şekil 4.22. (b)'e bakıldığında ise; en yüksek polarizasyon direncine yine 50 mV/s tarama hızında elde edilen elektrot sahip iken, en

düşük polarizasyon direncine 100 mV/s tarama hızında elde edilen elektrotun sahip olduğu görülmektedir. 100 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrota ait 48h ve 168h sonraki eğrilerde 48. saate ait eğride yüksek impedans değerlerinin gözlenmesi kapasitif davranışı yansıtırken, 168 saat sonunda gözlenen düşüş polimer filmdeki gözeneklerden elektrolit absorpsiyonunun başlaması ve böylece filmin koruyucu etkisinin azalması ile açıklanabilmektedir. Diğer tarama hızlarında sentezlenen elektrotların 168 saat sonunda R_p değerlerinin artması polimer filmlerin metal kaplama yüzeyinde pasif tabaka oluşumuna katkı yaptığını göstermektedir. Her iki Nyquist eğrisinde de 50 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrotun diğer elektrotlara nazaran gözle görülür derecede daha yüksek koruyucu tabaka direncine sahip olması, bu tarama hızında sentezlenen elektrotun yüzeyinde oluşan polimer kaplamanın daha yüksek konsantrasyona sahip olduğuna, bu nedenle korozyona neden olan iyonların metale ulaşmasının daha uzun zaman alacağına işaret etmektedir. Tüm eğrilerin yüksek frekans bölgesinde sahip oldukları por direçleri yaklaşıtırlarak grafik içerisinde verilmiştir.



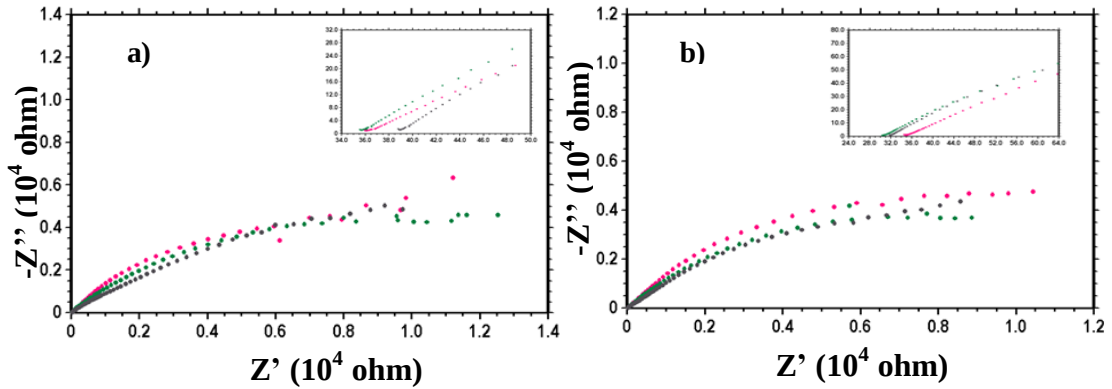
Şekil 4.22. CS/Zn elektrot yüzeyine NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/Ppy filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri

4.2.1.5. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların AC Empedans Ölçümleri

Dönüşümlü voltametri tekniği ile CS/Zn elektrot yüzeyine farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlerinin 48 ve 168 saat sonra % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.23.'de verilmiştir. Şekle bakıldığında her üç elektrotunda düşük karbon çelik ve çinko kaplı düşük karbon çelik elektrotlardan farklı, kendi aralarında ise benzer davranışlar sergiledikleri görülmektedir.

Şekil 4.23. (a)'da görüldüğü gibi atmosfere açık koşullarda elde edilen Nyquist eğrileri yüksek frekans bölgesinde başlayan ve düşük frekans bölgesinde kapanan yarım daireler şeklinde olup ideal yarım dairelerden sapmalar göstermektedir. Eğrilerin çapları polarizasyon direnci değerlerini vermekte olup, en yüksek değere 50 mV/s tarama hızında, en düşük değere ise 100 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrotlarda ulaşılmıştır.

Her üç elektrotunda 168. saatteki davranışlarını gösteren Şekil 4.23. (b) incelendiğinde ise her üç elektrotunda direncinde azalma görüldüğü anlaşılmaktadır. 20 mV/s tarama hızında elde edilen PNMP kaplı elektrotun 168 saat sonunda elde edilen direncinin diğer tarama hızında elde edilen kaplama dirençlerinden daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. 20 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında elde edilen kaplamalara ait elektrotların 168. saatte ki direnç değerlerinin 48 saat sonundaki değerlere yaklaşık olduğu, 50 mV/s tarama hızında elde edilen kaplamaya ait elektrotun değerinde ise fazlaca düşüşe uğradığı tespit edilmiştir. Bu durum korozyon direnci ölçümü için daldırılan çözeltide, bulunabilme ihtimali olan çözelti içi birikintilerin, elektrotun yüzeyini bir süre kapatarak geçici bir direnç değeriymiş gibi okunmasına sebep olmasından kaynaklanabilmektedir. Tüm eğrilerin yüksek frekans bölgesinde sahip oldukları por dirençleri yaklaştırılarak grafik içerisinde verilmiştir.



Şekil 4.23. CS/Zn elektrot yüzeyine NaOX ortamında 20 mV/s (●), 50 mV/s (●) ve 100 mV/s (●) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP filmin a) 48h b) 168h sonunda Nyquist eğrileri

CS, CS/Zn ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy, CS/Zn/PNMP elektrotların polarizasyon (R_p) direnç değerleri Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Burada elde edilen verilere dayanarak, NaOX ortamında sentezlenen; CS/Zn/PPy elektrotlar içerisinde en yüksek polarizasyon direncine sahip elektrotun 50

mV/s tarama hızında elde edilen olduğu görülmektedir. CS/Zn/PNMP elektrotlar içerisinde en yüksek polarizasyon direncine sahip elektrotun 48 saat sonunda 50 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrot, 168 saat sonunda ise 20 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrot olduğu görülmektedir. Her iki saat çalışması sonunda en yüksek korozyon direncine sahip olan elektrotun ise CS/Zn/PPy_(50 mV/s) elektrot olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.7. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy, CS/Zn/NMP elektrotların polarizasyon (R_p) direnç değerleri

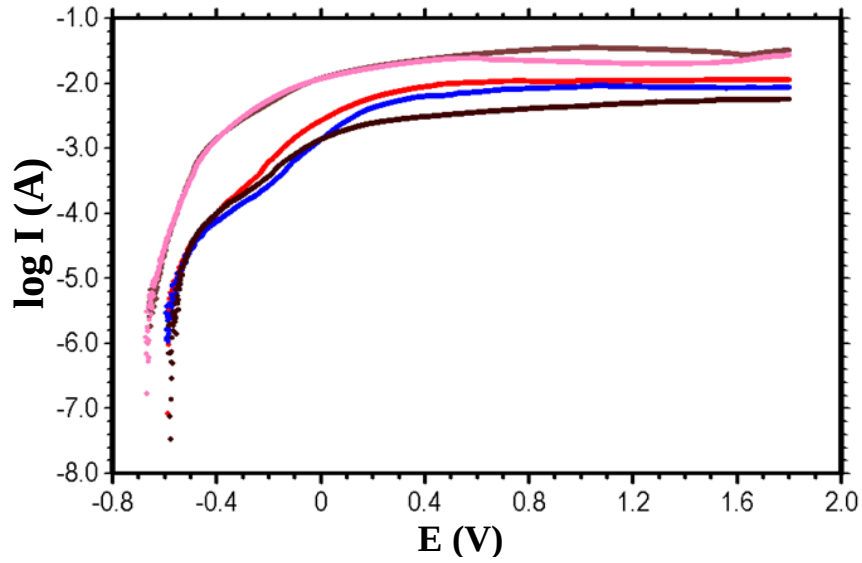
<i>Elektrot</i> <i>Saat</i>			CS/Zn/PPy-NaOX)				CS/Zn/PNMP-NaOX)			
	CS	CS/Zn								
			20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s		20 mV/s	50 mV/s	100 mV/s	
48 saat	9826	9894	12220	18870	15200		11220	12540	9749	
168 saat	6735	10075	13020	21790	9940		10440	8468	8580	

4.2.2 Anodik Polarizasyon Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

Korozyon performanslarını belirlemede kullanılan bir diğer yöntem ise anodik polarizasyon eğrileri yani tafel yöntemidir. Bu yöntemde geçen akım değerleri ile korozyon direnci ters orantılıdır. Yani herhangi bir elektrot için okunan akım değerinin düşük olması o elektrodun korozyon direncinin bir o kadar büyük olduğunu gösterir. Bir polarizasyon eğrisi 10 dakika veya daha kısa sürede elde edilebildiğinden bu yöntemle çok küçük korozyon hızlarını belirlemek veya korozyon hızını sürekli olarak denetlemek mümkündür.

4.2.2.1. CS/Zn Elektrot Yüzeyine Natart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri

CS, CS/Zn ve sodyum tartarat ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında CS/Zn/PPy kaplanan elektrotların anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.24.'de verilmektedir. Bu eğriler, elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra, korozyon potansiyellerinden (E_{kor}) başlanarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızında incelenmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.24. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

Anodik polarizasyon eğrilerinde en doğru değerlendirme, korozyon potansiyeli ile korozyon potansiyeline en yakın anodik potansiyele denk gelen akım yoğunluğu değerlerini karşılaştırma yöntemiyle elde edilmektedir. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında sentezlenen polipirrol kaplamalara ait akım yoğunluğu değerleri Çizelge 4.8.'de verilmektedir. Bu değerlere bakılarak çinko kaplı düşük karbon çeliğin (CS/Zn) korozyon potansiyelinin çelikten daha negatif bir değerde olması aktif çinko kaplamanın çeliği katodik olarak koruduğunun göstergesidir. CS/Zn elektrotun yüzeyini sodyum tartarat ortamında farklı tarama hızlarında PPy ile kaplamak sistemin korozyon potansiyelini daha anodik değerlere doğru çekmiştir. Bu durum PPy kaplı tüm elektrotların yüzeyinin polimer film ile kapandığını ve anodik koruma sağladığını yansıtmaktadır. Aynı zamanda CS/Zn kaplı elektrotun gerek korozyon potansiyeli gerekse korozyon potansiyeline en yakın potansiyeldeki (50 mV/s daha anodik) akım yoğunluğu değerlerinin CS elektrota nazaran daha düşük olması yüzeyde koruma yapan bir tabakanın varlığını destekler niteliktedir. Buna karşın yüzeyi 20 mV/s tarama hızında kaplı elektrotun E_{kor} değerinin diğer elektrotlara nazaran daha katodik tarafta çıkması ve akım yoğunluğu değerlerinin diğer elektrotlara nazaran daha büyük olması bu elektrot yüzeyinin diğer tarama hızlarındaki PPy kaplı elektrot yüzeylerine oranla daha gözenekli ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğunun işaretidir. İmpedans verileriyle de uyumlu olarak, farklı tarama hızlarında yüzeyi polipirrol kaplanan elektrotlar için elde

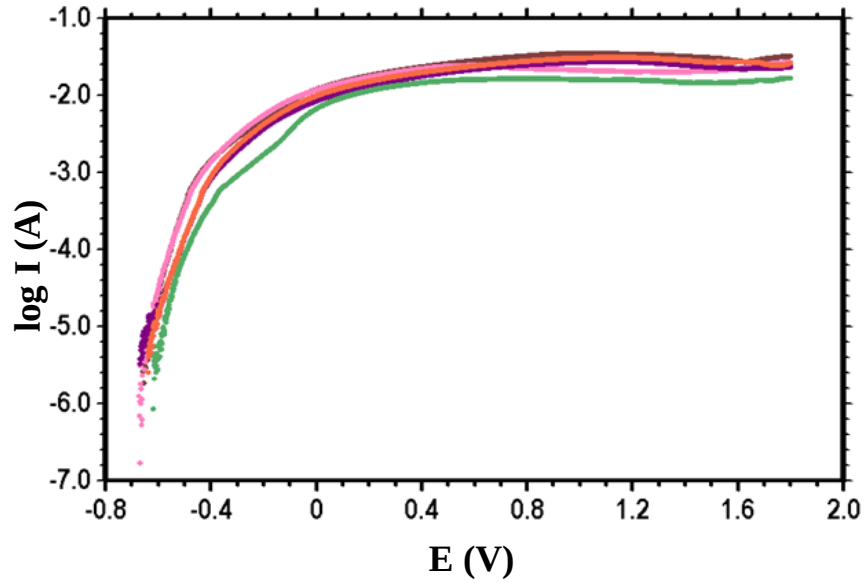
edilen akım yoğunluğu değerleri incelendiğinde ise 100 mV/s’de sentezlenen polipirol filmin en düşük değerlere sahip olması yüzeyde gerçekleştirdiği bariyer etkisinin diğer elektrotlara nazaran daha güçlü ve kararlı tabaka özelliğine sahip olduğunu ispatlamaktadır.

Çizelge 4.8. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların akım yoğunluğu değerleri

NaTart	E_{KOR}	$\dot{I}_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	E (V)	$\dot{I}$ ($\mu A/cm^2$)
CS	-0,659	168,4	-0,600	268,4
CS/Zn	-0,675	139,2	-0,625	218,8
CS/Zn/PPy_{20mV/s}	-0,595	46,80	-0,545	129,6
CS/Zn/PPy_{50mV/s}	-0,590	30,74	-0,550	114,7
CS/Zn/PPy_{100mV/s}	-0,585	13,38	-0,535	38,35

4.2.2.2 CS/Zn Elektrot Yüzeyine Natart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/P NMP Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri

CS, CS/Zn ve Natart ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında PNMP ile kaplanan (CS/Zn/PNMP) elektrotların anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.25.’de verilmektedir. Bu eğriler, elektrotların % 3,5’lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra, korozyon potansiyellerinden (E_{kor}) başlanarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızında incelenmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.25. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

Çizelge 4.9.'a bakıldığında NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen PNMP elektrotların CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran korozyon potansiyelleri ve bunlara en yakın anodik potansiyeldeki (50 mV/s daha anodik) akım yoğunluğu değerleri bulunmaktadır. Bu değerlerine bakılarak 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında polimer film kaplı elektrotların E_{kor} değerlerinin CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran daha anodik tarafa kaydığı, 20 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrotun ise CS/Zn elektrota nazaran daha anodik, CS elektrota nazaran ise daha katodik tarafa kaydığı görülmektedir. CS ve CS/Zn elektrotların korozyon potansiyeline göre, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında elde edilen elektrotların daha pozitif tarafta olması yüzeylerinde anodik koruma sağlayan bir kaplamanın varlığına işaret etmektedir. Ancak polimer kaplı elektrotlar arasında yüzeyi 20 mV/s tarama hızında kaplı elektrotun E_{kor} değerinin daha katodik tarafta çıkması bu elektrot yüzeyinin diğer tarama hızlarındaki PNMP kaplı elektrot yüzeylerine oranla daha iletken bir yapıya sahip olduğunun işaretidir. Korozyon potansiyelinden itibaren CS ve CS/Zn elektrotların akım yoğunluğu değerlerinin hızlı bir şekilde artması yüzeyde bulunan tabakaların geçirgen bir yapıda olduğunu ve korozyona karşı etkin koruma gücünün uzun ömürlü olmadığını göstermektedir. İmpedans verileriyle de uyumlu olarak, 50 mV/s tarama hızında sentezlenen poli (N-metilpirol) filmin diğer tarama hızlarında sentezlenen filmlere

nazaran daha dayanımlı, koruyucu ve yalıtkan formda olduğu en düşük akım yoğunluğu değerlerine sahip olmasından anlaşılmaktadır.

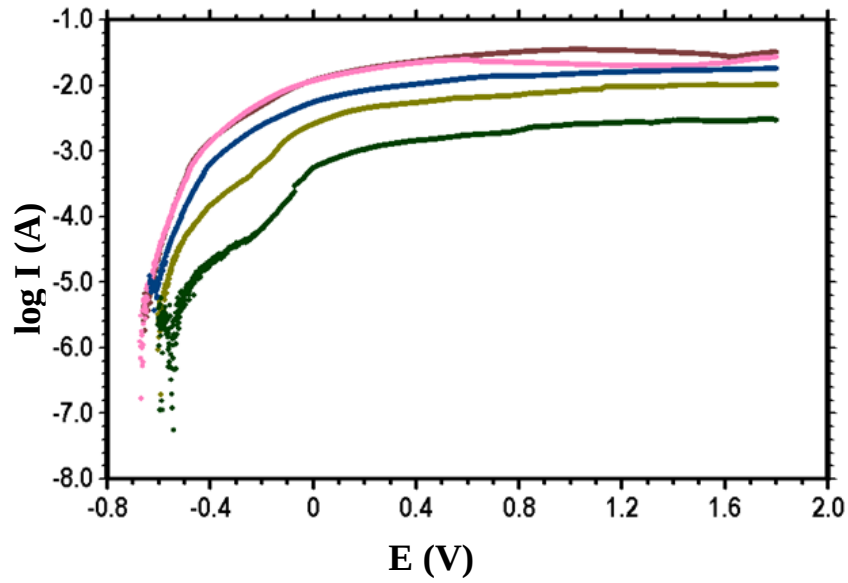
Çizelge 4.9. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların akım yoğunluğu değerleri

NaTart	E_{KOR}	$\dot{I}_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	E (V)	$\dot{I}$ ($\mu A/cm^2$)
CS	-0,659	168,4	-0,600	268,4
CS/Zn	-0,675	139,2	-0,625	218,8
CS/Zn/PNMP_{20mV/s}	-0,669	129,8	-0,610	132,1
CS/Zn/PNMP_{50mV/s}	-0,620	56,82	-0,570	116,9
CS/Zn/PNMP_{100mV/s}	-0,638	118,7	-0,580	129,6

Sonuç olarak Çizelge 4.8. ve Çizelge 4.9.’da verilen NaTart ortamında elde edilen CS/Zn/PPy ve CS/Zn/PNMP elektrotların, korozyon potansiyeli değerlerinin CS ve CS/Zn elektrotlara istinaden daha anodik değerlere sahip olmaları yüzeyde anodik yönde bir koruma gerçekleştirmelerinin neticesidir. Korozyon potansiyelleri ve bunlara en yakın değeredeki potansiyellere denk gelen akım yoğunluğu değerleri kıyaslandığında ise, Natart ortamında korozyona karşı en etkili dayanıma CS/Zn/PPy_(100mV/s) kaplı elektrotun sahip olduğu sonucuna varılmaktadır. Anodik polarizasyon ölçüm sonuçlarının impedans değerleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

4.2.2.3 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri

CS, CS/Zn ve NaOX ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında CS/Zn/PPy kaplanan elektrotların anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.26.’da verilmektedir. Bu eğriler, elektrotların % 3,5’lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra, korozyon potansiyellerinden (E_{kor}) başlanarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızında incelenmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.26. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

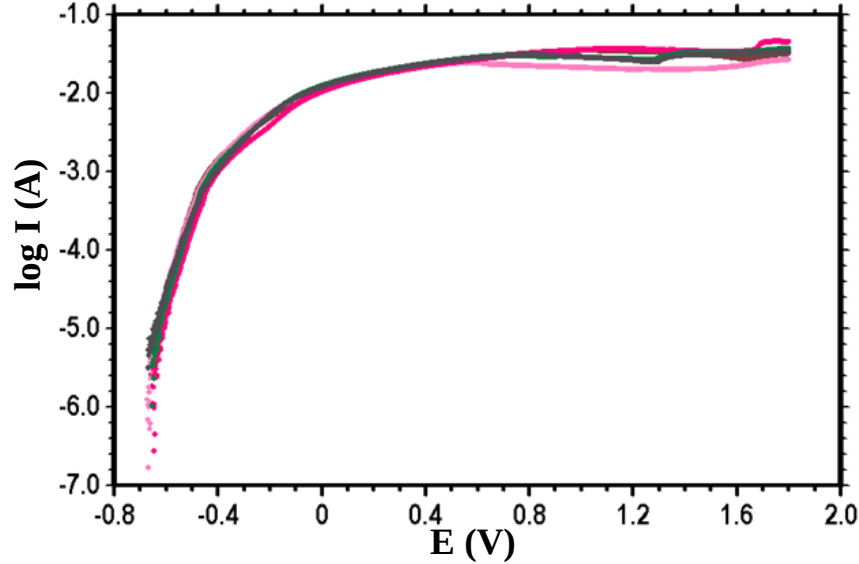
Anodik polarizasyon eğrilerinin en doğru şekilde değerlendirilebilmesi için NaTart ortamında olduğu gibi NaOX ortamında da E_{kor} 'ne denk gelen I_{kor} değerleri ile 50 mV/s daha anodik tarafta elde edilen potansiyel değerine denk gelen akım yoğunluğu değerleri okunmuş ve kıyaslanmıştır (Çizelge 4.10.). Burada ki değerlerine bakılarak polimer kaplı elektrotların E_{kor} değerlerinin CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran daha anodik tarafa kaydığı görülmektedir. CS/Zn elektrotun yüzeyini sodyum okzalot ortamında farklı tarama hızlarında PPy ile kaplamak sistemin korozyon potansiyelini daha anodik değerlere doğru çekmiştir. Hangi tarama hızında olursa olsun yüzeyde bulunan polimer filmlerin varlığının, akım yoğunlukları değerlerinde düşüşe sebep olması, bu filmlerin CS/Zn elektrota nazaran yüzeyde daha etkin, yalıtkan ve koruyucu özelliklere sahip film oluşturmalarının bir sonucudur. Ancak polimer film kaplı elektrotlar arasında yüzeyi 100 mV/s tarama hızında kaplı elektrotun E_{kor} değerinin daha katodik tarafta çıkması bu elektrot yüzeyinin diğer tarama hızlarındaki PPy kaplı elektrot yüzeylerine oranla daha düşük konsantrasyona sahip olduğunu ve elektrolit içerisinde bulunan iyonların çelik yüzeyine daha kolay difüze edildiğine işaret etmektedir. İmpedans verileriyle de uyumlu olarak, 50mV/s tarama hızında sentezlenen polipirol filmin diğer tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlere nazaran daha kararlı ve etkin biçimde koruyucu tabaka özelliğine sahip olduğu sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 4.10. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların akım yoğunluğu değerleri

NaOX	E_{kor}	$\dot{I}_{kor}$ ($\mu A/cm^2$)	E (V)	$\dot{I}$ ($\mu A/cm^2$)
CS	-0,659	168,4	-0,600	268,4
CS/Zn	-0,675	139,2	-0,625	218,8
CS/Zn/PPy_{20mV/s}	-0,604	55,26	-0,550	153
CS/Zn/PPy_{50mV/s}	-0,600	29,2	-0,550	14,75
CS/Zn/PPy_{100mV/s}	-0,630	56,34	-0,580	212,7

4.2.2.4 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri

CS, CS/Zn ve NaOX ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında CS/Zn/PNMP kaplanan elektrotların anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.27.' de verilmektedir. Bu eğriler, elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonra, korozyon potansiyellerinden (E_{kor}) başlanarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızında incelenmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.27. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 168h sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

CS, CS/Zn elektrot ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PNMP elektrotların korozyon potansiyelleri ve buna en yakın potansiyeldeki

akım yoğunluğu değerleri Çizelge 4.11.'de verilmektedir. Bu değerlere bakılarak polimer film kaplı elektrotların E_{kor} değerlerinin artan tarama hızına bağlı olarak sırasıyla daha negatif değerlere kaydığı sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda 100 mV/s tarama hızında elde edilen PNMP kaplı elektrotun E_{kor} değerinin CS elektrota nazaran daha katodik bir değere sahip olması yüzeyde bulunan polimer kaplamanın yüksek iletkenliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. 20 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarında PNMP film kaplanarak elde edilen elektrotların E_{kor} değerlerinin ise CS ve CS/Zn elektrotlarına kıyasla daha pozitif yönde olması yüzeyde ki filmlerin daha dayanıklı yapılara sahip olduğuna işaret etmektedir. PNMP film kaplı elektrotların akım yoğunluğu değerlerinin CS ve CS/Zn elektrotlarına yakını olması yüzeyde bulunan polimer kaplamaların etkinliğinin belli bir süreyle sınırlı olduğuna ve gözenekli yapılara sahip olduklarını göstermektedir. İmpedans verileriyle de uyumlu olarak, 20 mV/s'de sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotun korzoyon potansiyeline denk gelen I_{kor} değerlerinin aynı ortamda farklı tarama hızlarında elde edilen diğer CS/Zn/PNMP elektrotlara nazaran daha düşük bir değere sahip olması bu elektrotun sahip olduğu bariyer etkisinin diğer elektrotlara nazaran daha etkili olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. E_{kor} değerinden 50 mV/s daha anodik potansiyelde elde edilen akım yoğunluğu değerleri sonuçlarının da aynı yönde olması bu elektrotun kararlılığını sürdürdüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.11. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların akım yoğunluğu değerleri

NaOX	E_{kor}	I_{kor} ($\mu A/cm^2$)	E (V)	I ($\mu A/cm^2$)
CS	-0,659	168,4	-0,600	268,4
CS/Zn	-0,675	139,2	-0,625	218,8
CS/Zn/PNMP_{20mV/s}	-0,651	19,27	-0,600	89,9
CS/Zn/PNMP_{50mV/s}	-0,653	98,72	-0,600	201,3
CS/Zn/PNMP_{100mV/s}	-0,668	65,72	-0,618	189,5

Sonuç olarak NaOX ortamında elde edilen CS/Zn/PPy ve CS/Zn/PNMP elektrotların, Çizelge 4.10. ve Çizelge 4.11.'de verilen korozyon potansiyeli değerlerinin CS ve CS/Zn elektrotlara istinaden daha anodik değerlere sahip olmaları

yüzeyde anodik yönde bir koruma gerçekleştirmelerinin neticesidir. Aynı zamanda E_{kor} değerlerine denk gelen I_{kor} değerleri kıyaslandığında ise, farklı tarama hızlarında kaplanan PPy ve PNMP film kaplı elektrotların CS ve CS/Zn elektrotların değerlerine kıyasla daha düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Ancak PPy film kaplı elektrotların, PNMP film kaplı elektrotlara istinaden daha düşük değerlere sahip oldukları görülmektedir. Elde edilen verilere bağlı olarak NaOX ortamında sentezlenen PNMP kaplı elektrotların bariyer özelliğinin PPy kaplı elektrotlara kıyasla çok yüksek olmadığı ortaya çıkmıştır. Bu durumda korozyona karşı en etkili dayanıma NaOX ortamında elde edilen CS/Zn/PPy_(50 mV/s) elektrotun sahip olduğu sonucuna varılmaktadır. Anodik polarizasyon ölçüm sonuçları impedans sonuçlarını da desteklemektedir.

4.2.3. Açık Devre Potansiyeli (E_{OCP})- Zaman (t) Takibi

Korozyon performansını belirlemede kullanılan bir diğer yöntem de açık devre potansiyel (E_{OCP}) değerlerinin takip edilmesidir. Bu yöntemde ki çalışmalar % 3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.1. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında

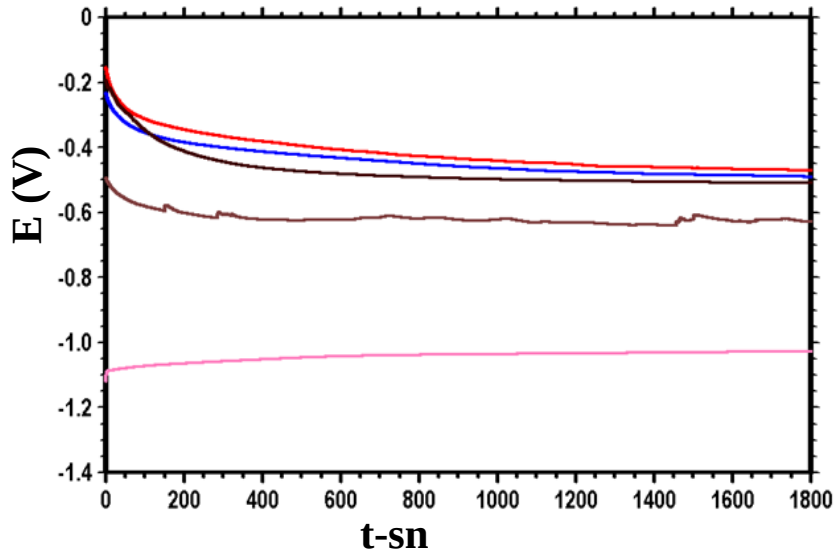
CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp}) - Zaman (t) Takibi

Şekil 4.28.'de CS, CS/Zn ve NaTart ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında PPy kaplanan çinko kaplı çelik elektrotların (CS/Zn/PPy) % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılmasından itibaren 1800s süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyellerine ait grafik görülmektedir.

Şekle bakıldığında CS/Zn kaplı elektrot hariç tüm elektrotların benzer davranışlar gösterdiği yalnızca potansiyel değerlerinde farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Buna istinaden CS/Zn kaplı elektrotun ilk 600 saniye boyunca potansiyelinde gözlenen artış ve sonrasında stabil seyir durumunun, elektrot yüzeyinde ZnO tabakalarının oluşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Farklı tarama hızlarında yüzeyi polipirrol kaplanan elektrotlarda ise, CS/Zn davranışının aksine, ilk 200 saniye aralığında gözlenen azalma elektrot yüzeylerinde aktif bölgelerin varlığı ve/veya

polimer filmlerin iletken yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Daha sonraki sürelerde E_{ocp} değerlerinin kararlı bir şekilde sabit değerlerde seyretmesi polimer filmin yalıtkan forma dönüşmesi ve polimer filmin tabanında oksit tabakaların oluşması ile gerçekleşmektedir.

Sonuç olarak; polimer kaplı filmlerin CS ve CS/Zn kaplı elektrotlara nazaran daha anodik potansiyellere sahip olmaları ve 1800 saniye boyunca bu özelliklerini sürdürmeleri yüzeydeki polimer filmlerin etkin ve koruyucu özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. Polimer kaplı elektrotlar arasında en iyi koruma özelliğine 20 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirol film sahip iken en düşük 100 mV/s tarama hızında kaplı elektrot sahiptir. Bu durumunda polimer film kaplı elektrotların elde edilmesinden hemen sonra konuldukları % 3,5'lik NaCl çözeltisinden elde edilen verilerin, uzun süreçlerde elde edilen impedans ve anodik polarizasyon eğrileriyle örtüşmemesi yüzeydeki polipirol filmlerin etkinliğini daha uzun zaman zarflarında gösterdiği düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.

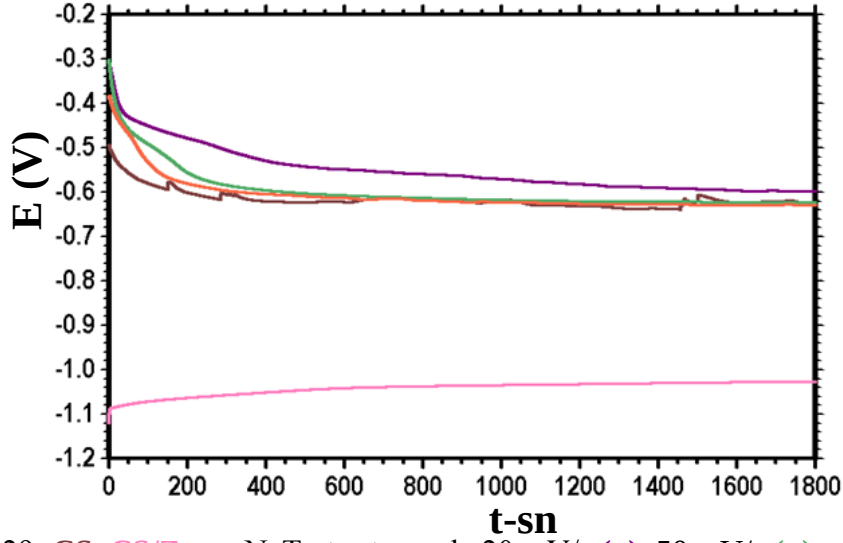


Şekil 4.28. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

4.2.3.2. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp}) - Zaman (t) Takibi

Şekil 4.29.'da CS, CS/Zn ve sodyum tartarat ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında PNMP kaplanan çinko kaplı çelik elektrotların (CS/Zn/PNMP) % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılmasından itibaren 1800 saniye süreyle kaydedilmiş E_{ocp} değerlerine ait grafik görülmektedir.

Polimer kaplı filmlerin CS ve CS/Zn kaplı elektrotlara nazaran daha anodik potansiyellere sahip olmaları ve 1800 saniye boyunca bu özelliklerini sürdürmeleri yüzeydeki polimer filmlerin CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran daha yalıtkan ve koruyucu özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. CS/Zn/PNMP elektrotlar arasında en iyi koruma özelliğine 20 mV/s tarama hızında sentezlenen poli (N-metilpirol) film sahip iken, en düşük 100 mV/s tarama hızında kaplı elektrotun sahip olduğu gözlenmiştir. Aynı tarama hızlarında elde edilen elektrotların impedans ve anodik polarizasyon eğrilerine nazaran farklılıklar göstermeleri elektrot yüzeyine farklı tarama hızlarında sentezlenen PNMP filmlerin başlangıçta yapısal özelliklerinin farklılıklar sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla başlangıçta elde edilen E_{ocp} değerlerine bakılarak uzun süreçler için PNMP kaplı elektrotların korozyon performansları hakkında yorum getirmenin doğru olmadığı sonucunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.29. **CS**, **CS/Zn** ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

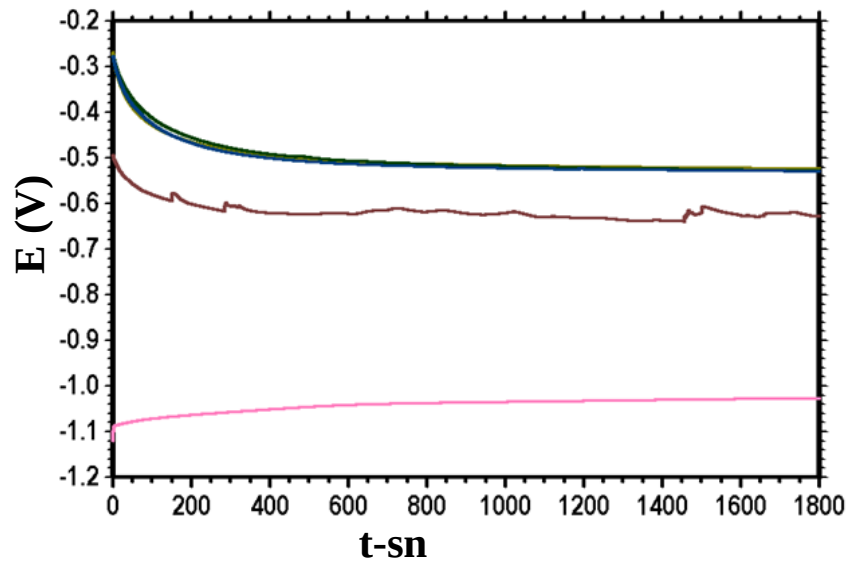
Sonuç olarak, Şekil 4.28. ve Şekil 4.29.' a bakıldığında aynı ortamda sentezlenen CS/Zn/PPy ve CS/Zn/PNMP filmlerin 1800 saniye boyunca gözlenen davranışları kendi içlerinde benzerlik göstermektedir. Böylece yüzeyde oluşan filmlerin farklı polimerik yapıda olduğundan ve yapılarına bağlı olarak farklı kuvvetlerde de olsa anodik yönde koruma sağlayabildiklerinden söz edilebilmektedir. CS/Zn/PNMP kaplı elektrotların sahip oldukları potansiyel değerleri CS elektrotun sahip olduğu potansiyel değerine daha yakındır. Bu durum elektrot yüzeylerinde bulunan poli (N-metilpirol) filmlerin elektrokatalitik etkisinin sınırlı seviyede olduğunu göstermektedir.

4.2.3.3. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi

Şekil 4.30.'ta CS, CS/Zn ve NaOX ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında PPy film kaplanan çinko kaplı çelik elektrotların (CS/Zn/PPy) % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılmasından itibaren 1800 saniye süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyellerine ait grafik görülmektedir.

Şekil 4.30.'a bakıldığında NaOX ortamında farklı tarama hızlarında sentezlenen polipirol filmlerin CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran daha pozitif potansiyellere sahip oldukları ve 0-300 saniye aralığında potansiyel değerlerinde bir azalma yaşadıkları, devamında ise bu değerlerin hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir.

Polimer kaplı filmlerin CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran daha anodik potansiyellere sahip olmaları ve 1800 s boyunca bu özelliklerini sürdürmeleri, yüzeydeki polimer filmlerin CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran daha etkin ve koruyucu özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. CS/Zn/PPy elektrotlar arasında en iyi koruma özelliğine 20 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirrol film sahip iken en düşük 100 mV/s tarama hızında kaplı elektrot sahiptir. İlk daldırma anında ki potansiyel değerlerinde sıralama 20 mV/s, 100 mV/s, 50 mV/s şeklinde iken, 1800 saniye sonunda bu sıralama 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s halini almıştır. Bu durum 50 mV/s tarama hızında elde edilen polipirrol film kaplı elektrotun yüzeyinin daha pasif bir tabakaya sahip olduğunu göstermektedir. PPy filmin elektrokatalitik etkisi ile polimer altında çinko kaplamanın hızla oksit tabakası ile kapanması ve/veya polimer filmin yalıtkan forma dönüşmesi sonucu gerçekleşmektedir. Ancak elektrot yüzeyindeki PPy filmin aşağıdaki tepkimelere göre elektrokatalitik etkisinin zaman içerisinde değişime uğradığı görülmüştür.



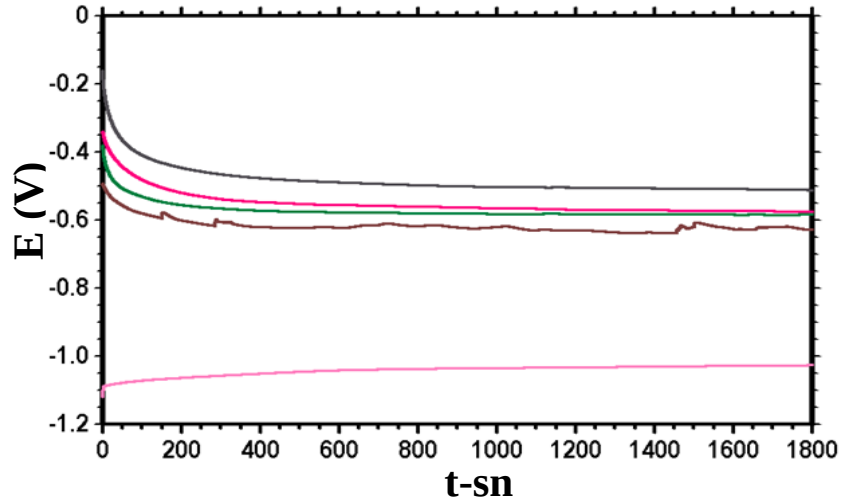
Şekil 4.30. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (●), 50 mV/s (●) ve 100 mV/s (●) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların %3,5'lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

4.2.3.4. CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman (t) Takibi

Şekil 4.31.'te CS, CS/Zn ve NaTart ortamında yüzeyi 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında PNMP kaplanan çinko kaplı çelik elektrotların (CS/Zn/PNMP) % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılmasından itibaren 1800 saniye süreyle kaydedilmiş açık devre potansiyellerine ait grafik görülmektedir.

Şekil 4.31.'e bakıldığında açık devre potansiyelinin ilk anlarında önce negatif değere kayış sonra stabil hale gelme durumu görülmektedir. Bu durum farklı polimer yapısına bağlı olarak polimer gözeneklerinden kısmen difüzlenen korozif maddelerin etkisi ile polimer filmin elektrokatalik davranışı sonucu metalin kısmen oksidasyonunun başlamış olması olarak tanımlanabilir. Buna bağlı olarak oksit tabakaların oluşumu ile kararlı potansiyel değerlerde seyretmesi mümkün olacaktır.

CS/Zn/PNMP elektrotların CS ve CS/Zn kaplı elektrotlara nazaran daha anodik potansiyellere sahip olmaları ve 1800 saniye boyunca bu özelliklerini sürdürebilmeleri yüzeydeki polimer filmlerin CS ve CS/Zn elektrotlara nazaran daha etkin ve koruyucu özelliklere sahip olduklarını göstermektedir. Polimer kaplı elektrotlar arasında en iyi koruma özelliğine 100 mV/s tarama hızında sentezlenen poli (N-metilpirol) film sahip iken en düşük 50 mV/s tarama hızında kaplı elektrotun sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı tarama hızlarında elde edilen elektrotların impedans ve anodik polarizasyon eğrilerine nazaran farklılıklar göstermeleri korozif ortam içerisinde ilerleyen zaman dilimleriyle beraber yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.31. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (●), 50 mV/s (○) ve 100 mV/s (○) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların %3,5' lik NaCl çözeltisi içerisinde 1800s boyunca kaydedilmiş açık devre potansiyelleri

Sonuç olarak, Şekil 4.30. ve Şekil 4.31.'e bakıldığında NaOX ortamında sentezlenen CS/Zn/PPy ve CS/Zn/PNMP filmlerin 1800 saniye boyunca gözlenen davranışları kendi içlerinde benzerlik göstermektedir. Böylece, yüzeyde oluşan film morfolojilerinin yapı olarak benzer olduğundan ve elektrot yüzeyine tutunma dayanımına sahip olduklarından söz edilebilmektedir. CS/Zn/PNMP kaplı elektrotların sahip oldukları potansiyel değerleri CS elektrotun sahip olduğu potansiyel değerine daha yakındır. Bu durum elektrot yüzeylerinde bulunan poli (N-metilpirol) filmlerin sınırlı seviyede depolanma yapabilmelerinin, kararsız yapıda bulunmalarının ve daha kolay deforme olabileceklerinin neticesidir.

4.2.4 Doğrusal Taramalı Voltametri (LCV)

Bir hücrede çalışma elektrotunun potansiyelinin tipik bir hızla arttırılır ya da azaltılırken akımının ölçülmesi prensibine dayanır. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerlerine karşı çizilen grafiğine ise "voltamogram" denir.

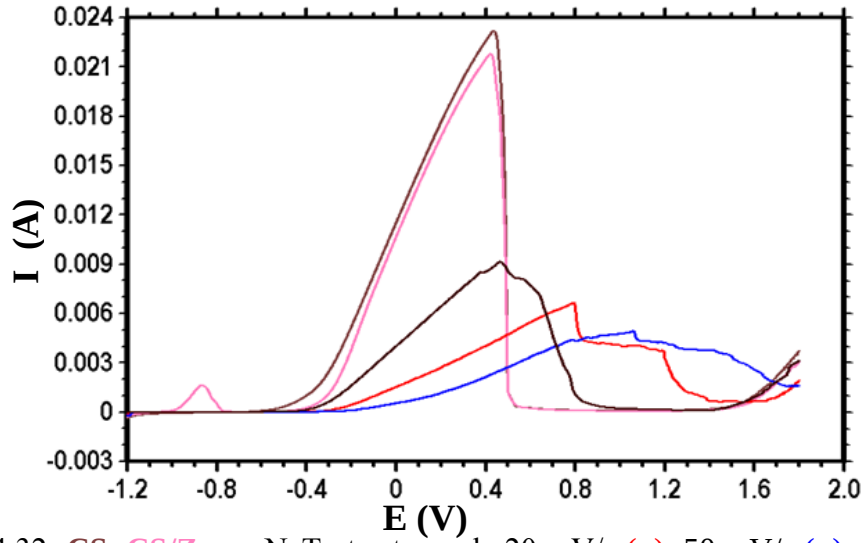
Bu çalışmada yüzeyi 4 mA akım şiddetinde çinko kaplanan elektrotların yüzeylerine sentezlenen polipirol ve poli (N-metilpirol) filmlerin sentezlerinin hemen ardından 0,05 M EDTA içeren 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisine daldırılarak 5 mV/s tarama hızı ile doğrusal taramalı voltametri ölçümleri elde edilmiştir.

4.2.4.1 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltomogramları

Doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında CS/Zn/PPy kaplanan elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisine daldırılmasından itibaren elde edilen voltamogramlar Şekil 4.32.'de verilmektedir.

Mevcut ölçümde tüm elektrotların, -1,20 V ile 1,80 V aralığında, potansiyellerinde meydana gelen değişimlere bağlı olarak elde edilen akım değerleri gözlenmiştir. Buna bağlı olarak CS elektrot için yaklaşık 0,40 V dolaylarında görülen akım artışı demirin çözünmesine ve daha sonraki akım azalması ise metal iyonları ile çözelti içerisinde bulunan EDTA'nın kompleks oluşturmak üzere birleşmesi prensibine dayanmaktadır. Aynı prensip Şekil 4.32.'de görülen tüm elektrotlar için geçerli olmakla birlikte, CS/Zn elektrotun yaklaşık -0,80 V dolaylarında gözlenen pik ise yüzeyde bulunan çinko metalinin varlığına işaret etmektedir. Diğer yandan yaklaşık +0,40 V dolaylarındaki demirin çözünmesine karşılık gelen pikin akım değerlerinin CS/Zn elektrot için daha düşük olması yüzeyindeki Zn kaplamanın korozyona karşı direnç göstermesinin bir sonucudur. Bu pikin şiddetinin farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PPy elektrotlar için oldukça düşük olması yüzeylerindeki polimer filmlerin bariyer etkinliğinin oldukça fazla olduğunu göstermektedir. Bunun yanında anodik taramada CS/Zn/PPy elektrotlar için birinci pikin gözlenmemesi ya polimer kaplama esnasında yüzeyde bulunan çinko kaplamanın çözünmesi ya da çinko metalinin çözünmesine karşılık gelen bu pikin düşük şiddette olması sonucu polimer filmin bariyer etkisi ile kaybolmasına yorumlanabilir. Buna nazaran polimer kaplı elektrotların yüksek potansiyellerde ki değerlerinin daha anodik tarafta bulunuyor olması, yüzeyde bulunan polimerlerin anodik koruma sağladıklarını göstermektedirler.

Şekil 4.32.'e bakıldığında en iyi sonucun 50 mV/s tarama hızında kaplanan elektrota ait olduğu hem en düşük akım hem de en pozitif potansiyel değerlere sahip olmasından anlaşılmaktadır. En düşük etkinliğe ise 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen CS/Zn/PPy elektrodun daha yüksek akım değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



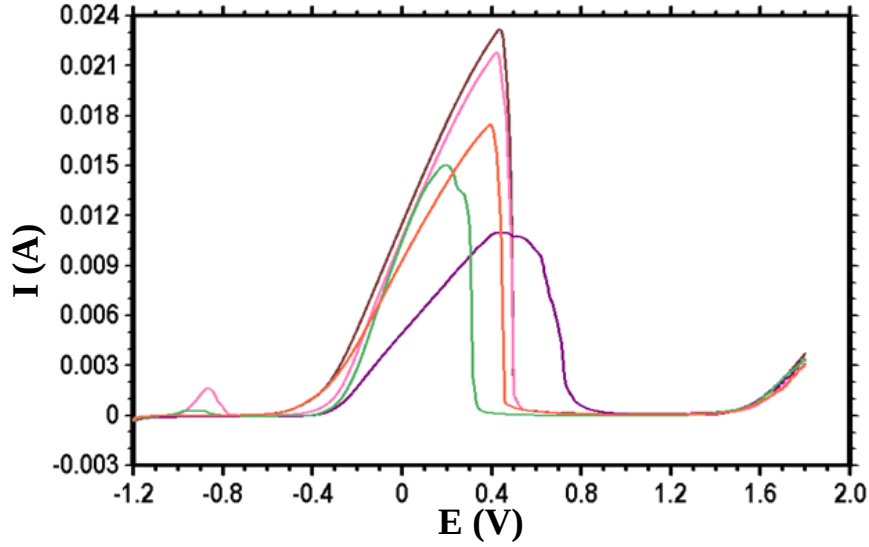
Şekil 4.32. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları

4.2.4.2 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaTart Ortamında Farklı Tarama Hızlarında

CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltamogramları

Doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PNMP elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisine daldırılmasından itibaren elde edilen voltamogramlarını içeren grafik Şekil 4.33.'de verilmektedir.

Şekil 4.33.'te CS/Zn/PNMP elektrotların doğrusal taramalı voltamogramları incelendiğinde, diğer tarama hızlarında sentezlenen elektrotların aksine 50 mV/s tarama hızında sentezlenen elektrotun düşük potansiyel değerine sahip olması elektrot yüzeyinde çinko kaplamanın korunduğuna işaret etmektedir. Yüksek potansiyel değerlerinde gözlenen akımlardaki azalma, tüm elektrotların yüzeylerinde pasif ve kompleks birer yapıya sahip olduklarını ancak 20 mV/s tarama hızında elde edilen elektrotun daha etkin özelliğe sahip olduğunu sonucunu yansıtmaktadır.

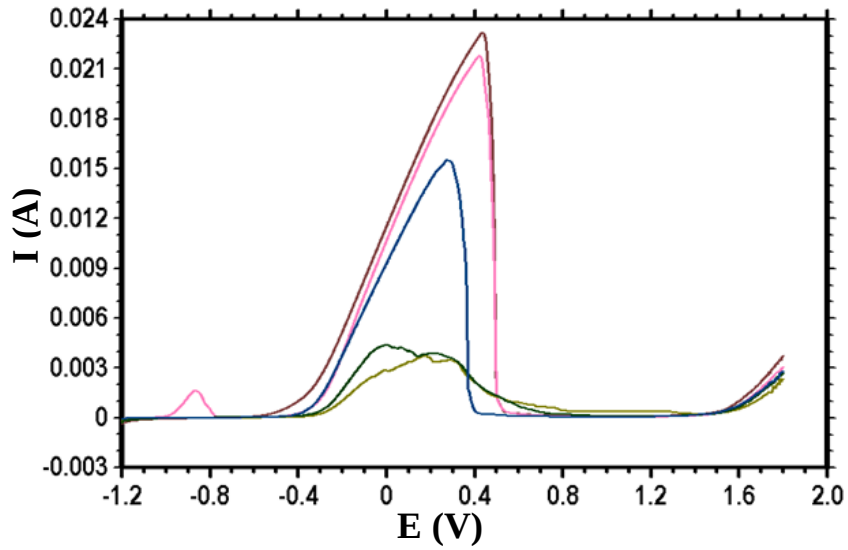


Şekil 4.33. CS, CS/Zn ve NaTart ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları

4.2.4.3 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında CS/Zn/PPy Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltamogramları

Doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında CS/Zn/PPy kaplanan elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisine daldırılmasından itibaren elde edilen voltamogramlarını içeren grafik Şekil 4.34.'de verilmektedir.

Çinkonun çözünme pikine bakıldığında, CS/Zn elektrotta mevcut potansiyel aralığında çinko metali varken, polimer kaplı elektrotlarda çinko metali görünmemektedir. Bunun nedeni polimerin katalitik etkisiyle bütün çinkonun çinko oksitlere dönüşmesine bağlanabilir. Zaten diğer elektrotlarda demir çözünmesine karşılık gelen pikin şiddetinde azalma açıkça görülmektedir. Bu azalma en iyi 20 mV/s tarama hızında elde edilen elektrot voltamogramında görülmektedir. CS elektrot yüzeyinde en iyi yalıtkanlık özelliği gösteren elektrot sıralaması 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s şeklindedir.



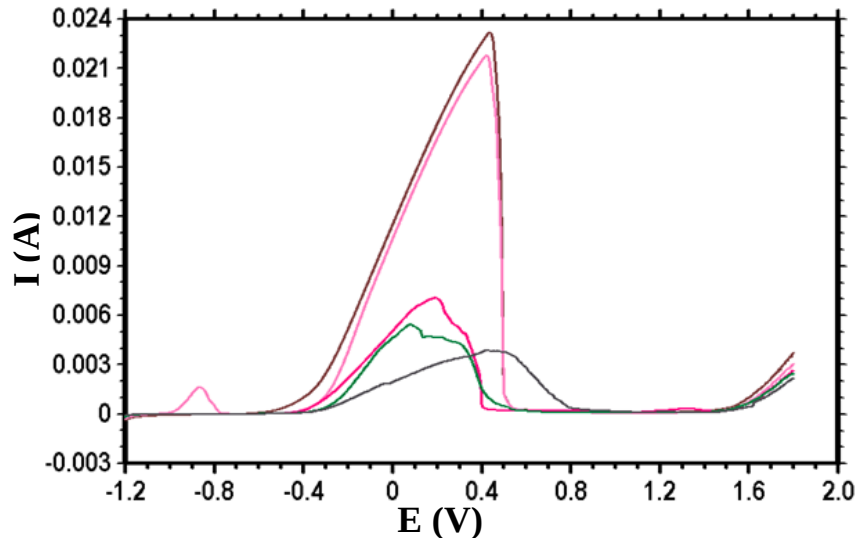
Şekil 4.34. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PPy elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları

4.2.4.4 CS/Zn Elektrot Yüzeyine NaOX Ortamında Farklı Tarama Hızlarında

CS/Zn/PNMP Kaplanan Elektrotların Doğrusal Taramalı Voltamogramları

Doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PNMP kaplanan elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisine daldırılmasından itibaren elde edilen voltamogramları Şekil 4.35.'de verilmektedir.

Farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PNMP elektrotların voltamogramları incelendiğinde düşük potansiyellerde yüzeylerinde çinkonun varlığına işaret edecek olan pike sahip olmadıkları görülmektedir. Buna nazaran demirin çözünmesine denk gelen yüksek potansiyel bölgesinde akım değerlerinde görülen düşüş yüzeyde koruyucu tabaka görevi yapabilen etkin bir yapının varlığına işaret etmektedir. Şekil 4.35.'e bakıldığında en etkin koruyucu tabakayı 100 mV/s tarama hızında sentezlenerek elde edilen poli (N-metilpirol) kaplı elektrotun oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.35. CS, CS/Zn ve NaOX ortamında 20 mV/s (o), 50 mV/s (o) ve 100 mV/s (o) tarama hızlarında sentezlenen CS/Zn/PNMP elektrotların 0,05 M EDTA + 0,50 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde doğrusal taramalı voltamogramları

4.3. Spektroskopik Ölçümler

Spektroskopik ölçümler bir molekül tarafından enerjinin absorplanmasına ve absorplanan enerjiyle molekülün nasıl davrandığının incelenmesi temeline dayanmaktadır.

Bir kimyasal bileşiğin molekülleri elektromanyetik ışıma maruz kalırsa, ışıma enerjisinin fotonlarını absorplayabilmektedir. Farklı yapılardaki moleküller, absorplanan ışımının frekansı konusunda seçicidirler. Bir molekülün absorpladığı enerji, bu molekülün yapısı hakkında önemli bir belirteçtir. Moleküllerin elektromanyetik ışımayı absorplamasının saptanması spektroskopik analizin temelini oluşturmaktadır.

Molekülün absorpsiyonunun grafiksel gösterimine “spektrum” denilmektedir. Bir spektrum belirgin frekanslarda piklerden oluşmaktadır.

4.3.1. Fourier Transform Infrared Reflection (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Reflection (FT-IR) yöntemi bir molekülde belirli fonksiyonel grupların olup olmadığının belirlenmesindeki kullanışlılığı sebebiyle tercih edilmektedir.

Infrared ışıması, elektromanyetik spektrumda mikrodalgalar ile görünür ışık arasında bulunmaktadır. Yapı belirlenmesinde kullanışlı olan infrared bölgesi aralığı ise $2,50 \times 10^{-6}$ m ve 16×10^{-6} m dalga boylarındadır. Bu yöntemde yaygın olarak kullanılan iki türetme birim mikrometre ve dalga sayısıdır. Dalga sayıları 4000 ile 625 cm^{-1} 'e karşılık gelmektedir. Dalga sayılarının kullanılmasının bir avantajı, bunların enerjisiyle doğru orantılı olmalarıdır. Böylece 4000 cm^{-1} yüksek enerjili, 625 cm^{-1} ise düşük enerjili uçta bulunmaktadır.

Bu çalışma kapsamında monomer olarak kullanılan pirol, N-metilpirol ile sodyum okzalot (OX) ve sodyum tartarat (Tart) elektrolit ortamlarında sentezlenen homopolimer filmler polipirol ve poli (N-metilpirol) homopolimer filmlerin FT-IR ölçümleri Perkin Elmer spektrometre kullanılarak Attenuated total reflectance (ATR) yardımıyla elde edilmiştir.

4.3.1.1. Pirol Monomeri ile Farklı Ortamlarda Sentezlenen Polipirol Filmlerinin FT-IR Ölçümleri

Pirol monomeri ile NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen polipirol filmler için elde edilen FT-IR ölçümleri Şekil 4.36.'da verilmektedir.

Monomer olarak kullanılan pirol molekülüne ait FT-IR spektrumunda, 3500 cm^{-1} ve 3186 cm^{-1} civarındaki geniş titreşim bandı N-H ve aromatik C-H grubunu (Fusalba, 1999;), 1540 cm^{-1} 'de pirol halkasındaki gerilme titreşimlerini (Tian ve ark., 2006; Cesur, 2008'den), 2400 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} 'de görülen bantlar ise C-N grubuna ait gerilme titreşimini göstermektedir. Bu sinyaller pirol için karakteristik sinyallerdir.

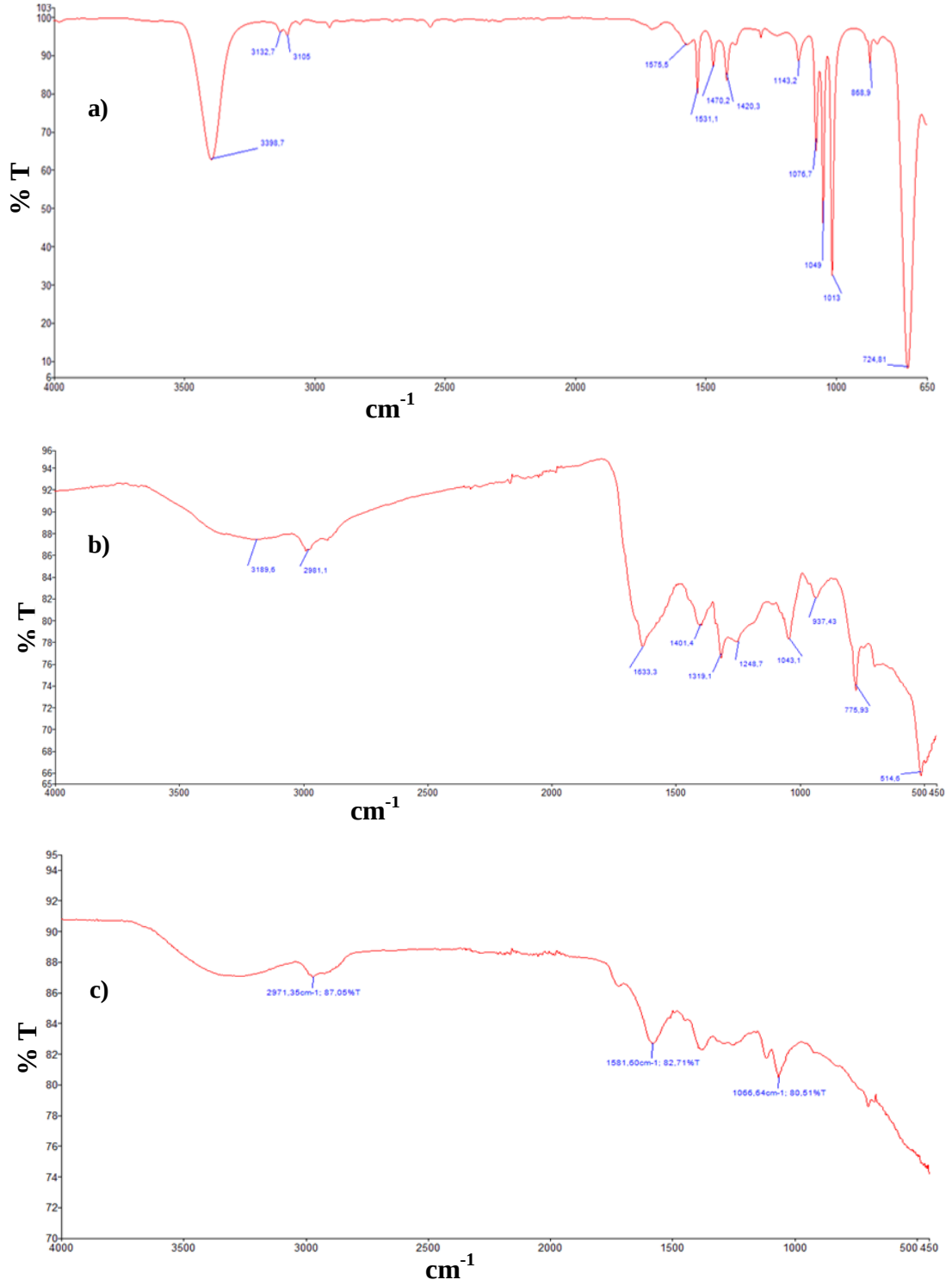
Farklı asit ve elektrolit varlığında sentezlenen tüm polipirol örneklerinin FT-IR spektrumlarına ait sinyallerde, 1620 cm^{-1} ve 1360 cm^{-1} civarında gözlenen pikler C=N ve C-N titreşimlerine, 620 cm^{-1} N-H düzlemsel halka dışı, 1055 cm^{-1} - 1084 cm^{-1} arasındaki titreşimler de düzlemsel halka içi C-H deformasyon titreşimine aittir (Tian ve ark., 2006; Cesur, 2008'den). Bu değerler literatürde belirtilmiş polipirole ait karakteristik sinyallerdir.

Şekil 4.36. (a)'ya bakıldığında monomer halinde bulunan pirolün FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrum 4000 cm^{-1} ile 650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilmiştir. Polipirol monomer spektrumunda $3398,70 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki geniş titreşim bandı, -N-H gerilme titreşimine denk gelmektedir. $3132,70$ ve 3105 cm^{-1} aromatik -C-

H gerilmesine, 1575,50 ve 1531,10 cm^{-1} pirol halkasındaki gerilmelere, 1470,20 ve 1420,3 cm^{-1} -C-N grubu gerilmelerine, 724,80 cm^{-1} piki ise -C-H esnemesine karşılık gelen titreşim değerleridir.

Şekil 4.36. (b)'de NaOX ortamında sentezlenen PPy örneğine ait FT-IR spektrumu verilmektedir. Spektrum pirol monomerinden farklı olarak 4000 ile 450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilmiştir. Buna bağlı olarak spektrum incelendiğinde, 3189,60 ile 2981,10 cm^{-1} aromatik -C-H gerilmesine, 1633,30 cm^{-1} C=C ve C=N gerilmelerine, 1319,10 cm^{-1} -C-N gerilmesine, 1043 cm^{-1} düzlemsel halka içi -C-H, 775,90 cm^{-1} ise düzlemsel halka dışı -N-H deformasyonuna ait titreşim değerleri elde edilmektedir.

Şekil 4.36. (c)' de ise NaTart ortamında sentezlenen PPy örneğine ait FT-IR spektrumu verilmektedir. Spektrum, pirol monomerinden farklı olarak daha düşük enerjili uca kayarken, NaOX ortamında sentezlenen PPy örneğinin spektrumuyla eşit aralıkta elde edilmiştir (4000 ile 450 cm^{-1}). 2971,4 cm^{-1} aromatik -C-H gerilmesine, 1581,6 cm^{-1} pirol halkasındaki gerilmelere, 1382 cm^{-1} -C-N gerilmesine ait titreşim değerlerine karşılık gelirken, 1066,60 cm^{-1} düzlemsel halka içi -C-H deformasyon, 697,80 cm^{-1} düzlemsel halka dışı -N-H bağlarının deformasyonuna ait titreşim değerlerine denk gelmektedir.



Şekil 4.36. a) Piriil monomeri b) NaOX ortamında sentezlenen PPy c) NaTart ortamında sentezlenen PPy filmlerine ait FT-IR spektrumları

4.3.1.2. N-Metilpirol Monomeri ile Farklı Ortamlarda Sentezlenen Poli (N-metilpirol) Filmlerin FT-IR Ölçümleri

N-metilpirol monomeri ile NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen poli (N-metilpirol) filmler için elde edilen FT-IR ölçümleri Şekil 4.37.'de verilmektedir.

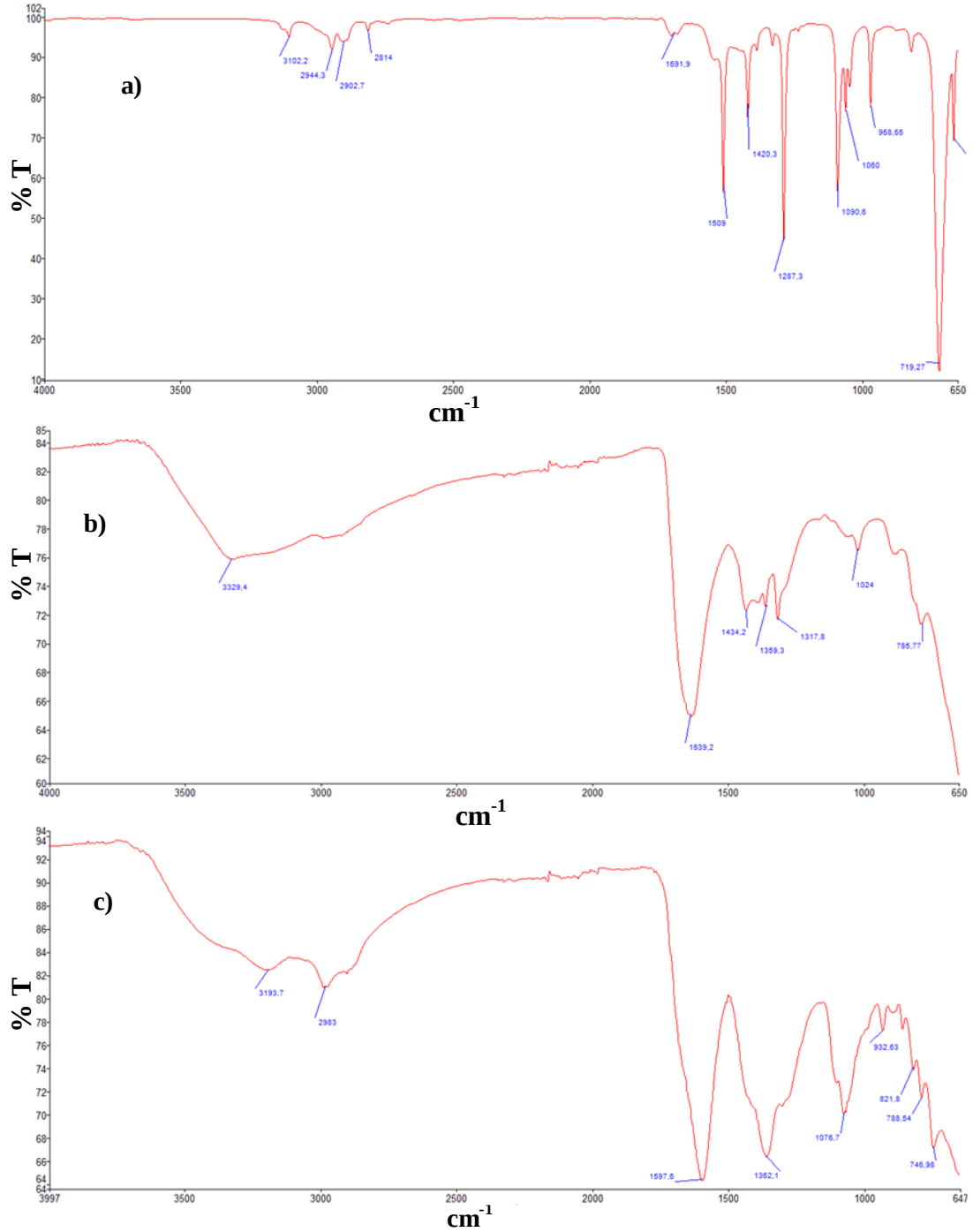
Şekil 4.37. (a)'ya bakıldığında monomer halinde bulunan N-metilpirolün FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrum 4000 cm^{-1} ile 650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilmiştir. $3102,20\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilmesi, $2944,30$ ve $2902,70\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilmesi, 1509 cm^{-1} pikleri ise N-H esneme, $1287,30\text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine ve $719,27\text{ cm}^{-1}$ piki C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

Şekil 4.37. (b)'ye bakıldığında NaOX ortamında sentezlenen poli (N-metilpirol)'ün FT-IR spektrumu görülmektedir. Spektrum N-metilpirol monomer spektrumuyla eşit aralıkta yani 4000 cm^{-1} ile 650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilmiştir. $3329,40\text{ cm}^{-1}$ aromatik N=C-H gerilmesi, $1639,2\text{ cm}^{-1}$ pikleri ise C=N esneme, $1434,20$; $1359,30$ ve $1317,80\text{ cm}^{-1}$ piki C-N gerilmesine, 1024 cm^{-1} piki ise düzlem içi -C-H deformasyonundan kaynaklı titreşim değerlerine karşılık gelmektedir. Iroh ve ark., (1998)'nin makalelerinde de söylendiği üzere $785,70\text{ cm}^{-1}$ 'de meydana gelen pik ise N-metilpirol birimlerinin düzlem dışı C-H deformasyonuna karşılık oluşmaktadır.

Şekil 4.37. (c)'de ise NaTart ortamında sentezlenen poli (N-metilpirol)'ün FT-IR spektrumu verilmektedir. Spektrum N-metilpirolün diğer örneklerinde elde edilen spektrumlarıyla aynı olan 4000 cm^{-1} ile 650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında elde edilmiştir. Spektrum değerleri incelendiğinde; $3193,70\text{ cm}^{-1}$ aromatik -C-H gerilme, 2983 cm^{-1} -CH₃ grubunun gerilme, $1597,60\text{ cm}^{-1}$ ise C=N esneme ve $1362,10\text{ cm}^{-1}$ C-N gerilme titreşimlerine ait sonuçlar elde edilmektedir.

Sonuç olarak, pirol ve N-metilpirol monomer ve aynı monomerlerin farklı ortamlarda elde edilmiş polimer spektrumları incelendiğinde, pirol ve N-metilpirolün fonksiyonel gruplarına ait karakteristik piklerin her ölçüm esnasında gözlemlendiği verisi elde edilmektedir. Polimerlerin iskelet yapısındaki titreşim frekanslarının, çözelti polaritelerine bağlı olarak değişim gösterdiği gözlenmektedir. Tüm spektrumlarda da görüldüğü üzere, FT-IR spektrumunun 1400 ile 625 cm^{-1} arası, bileşikten bileşiğe

farklılığın en yüksek olduğu bölgedir. Spektrumun bu bölgesi yapısal tüm farklılıkların belirlendiği “parmak izi” bölgesi olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.37 a) N-Metilpirol monomeri b) NaOX ortamında sentezlenen PNMP c) NaTart ortamında sentezlenen PNMP filmlerine ait FT-IR spektrumları

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- 1) Karbon çelik elektrot (CS) yüzeyinde Zn metalinin sülfat banyosunda potansiyokronometri yöntemiyle elde edilebileceği belirlenmiştir.
- 2) Karbon çelik yüzeyine kaplanan ince çinko kaplamanın (5,93 μm) karbon çelik elektrotla kıyasla korozyon direncinin 168 saat sonra bile daha yüksek olduğu bulunmuştur.
- 3) Çinko kaplamanın korozyon direncinin akım yoğunluğuna bağlı olduğu bulunmuştur.
- 4) İnce çinko kaplamanın yüzeyine NaTart ve NaOX gibi nötral ortamlarda PPy ve PNMP gibi iletken polimerlerin sentezlenebileceği belirlenmiştir.
- 5) Polimer filmlerin korozyon davranışlarının tarama hızına bağlı olduğu gözlenmiştir.
- 6) NaTart Ortamında Farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PPy elektrotlar içerisinde en yüksek korozyon direncine 100 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirrol filmin sahip olduğu belirlenmiştir.
- 7) NaTart Ortamında Farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PNMP elektrotlar içerisinde en yüksek korozyon direncine 50 mV/s tarama hızında sentezlenen poli (N-metilpirol) filmin sahip olduğu belirlenmiştir.
- 8) NaTart Ortamında Farklı tarama hızlarında ve farklı monomerlerle yapılan çalışmalar içerisinde 100 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirrol filmin (CS/Zn/PPy) korozyona karşı en etkili tabaka olduğu korozyon testleriyle tespit edilmiştir.
- 9) NaOX Ortamında Farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PPy elektrotlar içerisinde en yüksek korozyon direncine 50 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirrol filmin sahip olduğu belirlenmiştir.
- 10) NaOX Ortamında Farklı tarama hızlarında elde edilen CS/Zn/PNMP elektrotlar içerisinde en yüksek korozyon direncine 20 mV/s tarama hızında sentezlenen poli (N-metilpirol) filmin sahip olduğu belirlenmiştir.
- 11) NaOX Ortamında Farklı tarama hızlarında ve farklı monomerler ile yapılan çalışmalar içerisinde 50 mV/s tarama hızında sentezlenen polipirrol filmin korozyona karşı en etkili olduğu korozyon testleriyle tespit edilmiştir.

- 12) Sentezlenen homo polimer filmlerin yapısının elektrolit cinsine bağı olarak değıştiğı SEM görüntülerinden ve yüzey fotoğraflarından belirlenmiştir.
- 13) Farklı elektrolitte sentezlenen aynı homo polimer filmin yapısının farklı olduğı FTIR ile belirlendi.
- 14) Doğrusal taramalı voltametri (LSV) sonuçlarından homo polimer filmlerin sentezinden sonra metal kaplamaların elektrot yüzeyinde hâlâ bulundukları tespit edilmiştir.
- 15) 50 mV/s tarama hızında NaOX ortamında sentezlenen PPy filmin tüm kaplamalar arasında en iyi korozyon direncine sahip olduğı belirlenmiştir.
- 16) Bu bulgulara dayalı olarak daha iyi ve etkin sonuçların elde edilmesi için, Çinko kaplama ortamları değıştirilebilir.
- 17) Homopolimer filmin alt tabakası olarak katodik koruma sağlayacak metal Zn yerine alüminyum (Al) olarak seçilebilir.
- 18) Elektrolit çözelti veya homopolimer derişimleri, değışkenlerden biri sabit tutularak değıştirilebilir ve etkileri gözlenebilir.
- 19) Tüm koşullar sabit tutularak homopolimer yerine kopolimer sentezleri gerçekleştirilebilir.
- 20) CS elektrot yüzeyindeki metal ve polimer kaplama yerleri değıştirilebilir. (CS/Poly/Metal)
- 21) Aynı prosedürler CS elektrot yerine farklı altlıklar kullanılarak da denenebilir.
- 22) Tüm çalışma koşulları sabit tutularak korozi ortam değıştirilebilir ve aynı özelliklerin farklı ortamlardaki etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, N., MacDiarmid, A.G.**, 1996. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 78 (2) : 103-110.
- Akay, S. K.**, 2005. Otomotiv endüstrisinde kullanılan çift fazlı çeliklerin fiziksel özelliklerinin araştırılması. Uludağ Üniversitesi, **Doktora Tezi**, Bursa, 4.s.
- Akman, E.**, 2007. Dünya’da ve Türkiye’de demir çelik sektörü ve Türk demir çelik sektörünün rekabet gücü. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı, **Yüksek Lisans Tezi**.
- Appel, G., Schmeiber, D., Bauer, J., Bauer, M., Egelhaaf, H. J., Oelkrug, D.**, 1999. The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole. *Synthetic Metals*, 99 (1): 69-77
- Aydın, Y.**, 2012. İletken polimerlerin içerisinde enzim tutuklamasıyla yapılan biyosensörler. **Yüksek Lisans Tezi**, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Karaman, 1-12 s.
- Amar, K.D., Murduck, D.C.**, 2004. Quantitative measurement of deformation induced martensite in 304 stainless steel by X – Ray diffraction. *Scripta Materialia*, 50: 1445-1449.
- Beackman, W. V., Schwenk, W.**, 1989. Handbook of cathodic corrosion protection, VCH verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany.
- Berger, D.M.**, 1990. “Corrosion Theory”, Gilbert /Commonwealth companies, p. 308
- Bernasik, A., Haberk, J., Wlodarczyk-Miskiewicz J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K. ve Rysz, J.**, 2005. Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyrene thin films. *Synthetic Metals*, 53, 516-522.
- Blackwood D. J., ve Tan, C. K.**, 2003. Corrosion protection By Multilayered conducting polymer coatings. *Corrosion Science*, 45 (3): 545-547
- Callister, W.**, 1997. Materials science and engineering, **JohnWiley & Sons Inc.**, New York, USA.
- Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Dung Nguyen, T., Aeiach, S., Pham, M. C., Petitjean, J., Lacaze, P. C.**, 1998. Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 485 (1): 13-20.
- Cesur, E.**, 2008. Polipirrolün asidik çözeltilerde elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu. **Yüksek Lisans Tezi**, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 4-11 s.
- Coffey, S.**, 1973. Rodd’s chemistry of carbon compounds Vol. 4. Second Edition, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Çakmakçı, İ.**, 2010. Bakır üzerine pirrol ve N-metilpirrolün kopolimeri ile çift kaplamalarının sentezi ve korozyon performanslarının araştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi**, s. 13.
- Çelik, K.**, 2006. Elektrolitik çinko kaplama ve işletme parametrelerinin kaplama kalitesine etkisi.. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, **Yüksek Lisans Tezi**, Eskişehir, 9-18 s.
- Çetinkaya, E.**, 2006. Çinko-nikel alaşım kaplamalarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yk. Lis. Tezi, 2-13 s., İstanbul

- Danışman, Ş.,** 2000. Korozyon ve Önlenmesi Ders Notları. Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, 6-15, 49-55, 64-80 s.
- Dennis, J. K., Such, T.E.,** 1986. Nickel and Chromium Plating, London.
- Develi, S.,** 1969. **Galvanoteknik (maden kaplamacılığı), Cilt 2.** Milli Eğitim Basımevi, 279s. İstanbul .
- Elkoca, Ş.C.,** 2010. Demir alaşımlı çinko kaplamalarda tozlaşma ve yüzey pürüzlülüğü. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, **Yk. Lis. Tezi**, 1-2 s.
- El-Shazly, A. H., and Wazan, A. A.,** 2011. Investigation of the performance of the galvanic coupling of polyaniline coated steel and zinc in seawater. **International Journal of Electrochemical Science** 6 (8): 3129-3139.
- Funt, B. L., Diaz, A. F.,** 1991. **Organic electrochemistry: an introduction and a guide.** Marcel Dekker, 1337s. New York.
- Fusilba, F., Belanger, D.,** 1999. Electropolymerization of polypyrrole and polyaniline-polypyrrole from organic acidic medium. **J.Phys.Chem.**, 103: 9044-9054
- Garnier, F.,** 2000. Electrically conductive electroactive functionalized conjugated polymers and uses thereof. United State Patent, 6096825
- Geissler, U., Hallensleben, M.L. and Toppare, L.,** 1991. Conductive polymer composites and copolymers of pyrrole and *N*-vinylcarbazole. *Synthetic Metals*, 40 (2): 239-246.
- Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C.,** 1990. Polyaniline: A historical survey. *Synthetic Metals*, 36 (2): 139-182.
- Gerengi, H.,** 2008. Tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinç-MM55 ve nikalium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benztotriazol'un inhibitör etkisinin araştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **Doktora Tezi**.
- Gökergil, H. M.,** 2010. Çinko, nikel ve nikel/kobalt kaplanmış yüksek karbonlu çeliğin korozyon davranışının incelenmesi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **Yüksek Lisans Tezi**, 49-63 s, Kocaeli.
- Grgur, B. N., Krstajic, N.V., Vojnavic, M.V., Lacnjevac, C., Gajic-Krstajic, Lj.,** 1998. The influence of polypyrrole films on the corrosion behavior of iron in acid sulfate solutions. **Progress in Organic Coatings**, 33 (1): 1-6.
- Grgur, B.N., Zivkovic, P., Gvozdenovic, M.M.,** 2006. Kinetics of the mild steel corrosion protection by polypyrrole-oxalate coating in sulfuric acid solution. **Progress in Organic Coatings**, 56 (2-3): 240-247.
- Gülensoy, B. A.,** 2006. Doğalgaz boru hatlarında uygulanan korozyon tedbirleri ve kayseri doğalgaz boru hatlarındaki uygulamaların incelenmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, **Yüksek Lisans Tezi**.
- Hasanov, R. and Bilgic S.,** 2009. Monolayer and bilayer conducting polymer coatings for corrosion protection of steel in 1 M H₂SO₄ solution. **Progress in Organic Coatings**, 64 (4): 435-445
- Hussain, N.F.,** 2005. Electrochemical remedy and analysis for the environmental based on the new polymer-DNA composite materials. **Master of Thesis**, Department of Chemistry, East Tennessee State University.

- Iroh, J.O., Su, W., 1998.** IR and XPS studies on the interphase and poly (N-methylpyrrole) coatings electrodeposited on steel substrates. **Electrochimica Acta** (pergamon), 44 (1999): 3321-3332.
- Iroh, J.O., Su, W., 2000.** Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica Acta**, 46 (1): 15-24.
- Iroh, J.O., Zhu, Y., Shah, K., Levine, K., Rajagopalan, R., Uyar, T., Donley, M., Mantz, R., Johnson, J., Voevodin, N.N., Balbyshev, V.N. and Khramov, A.N., 2003.** Electrochemical synthesis: a novel technique for processing multi-functional Coatings. **Progress in Organic Coatings**, 47 (3-4); 365-375
- Jones, D.A., 2004,** Principles and prevention of corrosion, NJ07458, Department of Chemical and Metallurgical Engineering University of Nevada, Reno, 40-350 p, USA.
- Joo, J., Lee, J.K., Lee, S.Y., Jang, K.S., Oh, E.J., Epstein, A.J., 2000.** Physical characterization of electrochemically and chemically synthesized polypyrroles, **Macromolecules**, 33 (14): 5131-5136
- Joseph, F.B., 2002.** Corrosion preventions for practice engineering. **Barnes & Noble Inc.**, p. 202, New York, USA.
- Joule, J. A. ve Mills, K., 2000.** In heterocyclic chemistry, Fourth Edition. Bleakwell Science Inc., Oxford, UK.
- Kaftan, M. A., 2006.** Çelik yapılarda korozyon oluşumu ve korozyondan korunma yöntemlerinin maliyet açısından karşılaştırılması. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, **Yüksek Lisans Tezi**, Denizli.
- Karagöz, I., 2007.** Sementasyon çeliklerinde difüzyon ve sertlik derinliğini arttıracak ısıtma işlem koşullarının incelenmesi. Marmara Üniversitesi, **Yüksek Lisans Tezi**, İstanbul, 7-8s.
- Karahan, I.H., 2008.** Electrodeposition and properties of ZnFeNi alloys. **Chinese Journal of Physics**, 46 (1): 105-112.
- Karahan, İ. H., Güder, H. S., 2009a.** Electrodeposition and properties of Zn, Zn-Ni, ZnFe and Zn-Fe-Ni alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, 87 (3); 155-158.
- Karahan, I.H., Oduncuoğlu, M., Çakmaktepe, Ş., 2009b.** Effect of Ni addition on the structural and corrosive properties of electrodeposited Zn-Co alloys. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia**, 1 (3): 451-454
- Karban, Ö., 2005.** Anilinin farklı elektrolit ve çözücü sistemleri içerisindeki elektrokimyasal polimerizasyonu. ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, **Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış)**, Zonguldak, 86 s.
- Kenneth, R.T., 1998,** Corrosion For Science and Engineering, **Longman pub.**, p. 450
- Kıyak, T., Dikici, B., Gavgalı, M., 2006.** Conductive polypyrrol coatings as an environmentally friendly alternative for prevention against under-paint corrosion on steel surfaces. **Blacksea International Environmental Symposium**, Giresun.
- Koehler, W.A., 1944.** Principles and applications of electrochemistry. **John Wiley and Sons Inc.**

- Kolthoff, S. M., Ferstan, L. S., 1951.** Electrolytic initiation of polymerization. *Journal Polymer Science.*, 6 (5): 563-574.
- Kumar D and Sharma R C., 1998.** Advances in conducting polymers. *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053-1060.
- Malinauskas, A. and Mazeikiene, R., 1997.** Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synthetic Metals*, 89 (1): 77-79.
- Martins, J.I., Bazzaoui, M., Reis, T.C., Bazzaoui, E.A., Martins, L., 2002.** Electrosynthesis of homogeneous and adherent polypyrrole coatings on iron and steel electrodes by using a new electrochemical procedure. *Synthetic Metals*, 129(3): 221–228.
- Martins, J.I., Reis, T.C., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E.A., Martins, L., 2004.** Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. *Corrosion Science*, 46 (2004): 2361-2381.
- Mizoguchi, K., Kachi, N., Sakamoto, H., Kume, K., Yoshioka, K., Masubuchi, S., Kazama, S., (1997).** Magnetic properties in polypyrrole doped by series of dopants.. *Synthetic Metals*, 84(1-3), 695-698.
- Murray, R.W., 1994.** Electroanalchemistry, handbook of conducting polymers. Marcel Deccer, 13:192-368.
- Özyılmaz, A.T., 2004.** Elektrokimyasal olarak oluşturulacak Polianilin (PANI) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi**, 177s. Adana.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M., Yazıcı, B., 2004a.** The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. *Current Applied Physics*, 6(1):1-9.
- Özyılmaz, A.T., Kardas, G., Erbil, M., Yazıcı, B., 2004b.** The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. *Applied Surface Science*, 242 (1-2): 97-106.
- Özyılmaz, A.T., Akdağ A., Karahan, I.H., Özyılmaz, G., 2013.** The influence of polyaniline (PANI) coating on corrosion behaviour of zinc–cobalt coated carbon steel electrode. *Progress in Organic Coatings*, 76 (6): 993-997.
- Özyılmaz, A.T., Akdağ A., Karahan, I.H., Özyılmaz, G., 2014.** Electrochemical synthesis of polyaniline films on zinc-cobalt alloy deposited carbon steel surface in sodium oxalate. *Progress in Organic Coatings*, 77 (4): 872-879.
- Özyılmaz, A.T., Avşar, B., Özyılmaz, G., Karahan, I.H., Çamurcu, T., Çolak, F., 2014.** Different copolymer films on ZnFeCo particles: Synthesis and anticorrosion properties. *Applied Surface Science*, 318 (2014): 262–268.
- Palin, G.R., 1969.** Electrochemistry for Technologists. **Pergamon Press**.
- Patil, P.P., Chaudhari, S., 2011.** Inhibition of nickel coated mild steel corrosion by electrosynthesized polyaniline coatings. *Elsevier (Electrochimica Acta)*, 56 (8): 3049-3059.
- Paunovic, M. ve Schlesinger, M., 1998.** Fundamentals of electrochemical deposition. 6, **John Wiley & Sons**, 301 p., Pennington.
- Porter, F. C., 1994.** Corrosion resistance of zinc and zinc alloys. **Marcel Dekker Inc.**, p. 121-159, New York, USA,
- Ramanauskas, R., L. Muleshkova, et all. 1998.** Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests. *Corrosion Science*, 40 (2-3): 401-410.

- Saçak, M., 2004. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, ISBN: 9758640270, 525 s, Ankara.
- Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N., Sabouraud, G., 2000. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, 29 (5): 283-293.
- Saraç, A.S., 1995. Metal kaplama ve elektrokimyasal teknolojiler. Çağlayan Kitabevi, 249 s., İstanbul.
- Serfiçeli, Y.S., 2000. Mesleki ve teknik öğretim okulları İçin malzeme bilgisi temel ders kitabı, MEB.
- Sharma, R.C., Kumar, D., 1998. Advances in conducting polymers. **European Polymer Journal**, 34 (8): 1053-1060.
- Smith, W.F., 2001. Malzeme bilimi ve mühendisliği. Literatür Yayınları, 667-717.
- Solomons, T. W. G., 1995. Organic chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Sukhotin, A., Tereshchenko, G., 2005. Corrosion resistance of equipment for chemical industry. **Begell House Publication**, p. 71-86
- Syed, A.A., Dineson, M.K., 1991. Review: polyaniline-A novel polymeric material. **Talanta**, 38 (8): 815-837.
- Şahmetlioğlu, E., 2004. İletken aşırı kopolimerlerin sentezi ve bunların enzim tutuklama matrisleri olarak kullanımları. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **Doktora Tezi**, Niğde.
- Taş, A.S., 2007. Çeşitli koşullarda iletken polipirrol kaplanan çeliklerin korozyon özelliklerinin elektrokimyasal polarizasyon ve iletkenlik ölçümleri ile belirlenmesi. **Yk.Lis. Tezi**, Gazi Üniversitesi Ankara, 1-10 s
- Tian, Y., Yang, F., Yang, W., 2006. Redox behavior and stability of polypyrrole film in sulfuric acid. **Synthetic Met.**, 156: 1052-1056
- Tiltil, F., 2011. Düşük karbonlu çeliğin çevreci ZnFe/Polianilin iletken polimer ile kaplanması ve kaplanan çeliğin korozyon davranışının incelenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, **Yüksek Lisans Tezi**, Hatay.
- Townsend, H. E., 1994. ASM Handbook, vol. 5: Surface Engineering, ed. F. Reidenbach, ASM, pp. 339-348.
- Trung, T., Trung, T.H. ve Ha, C., 2005. Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. **Electrochimica Acta**, 51: 984-990
- Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2005. Polypyrrole modified nickel coating on mild steel. **Materials and Design**, 28: 208-216
- Tüken, T., Tansuğ, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2007. Polypyrrole films modified with graphite layer on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, 59 (1), 88-94.
- Tozar, A., 2012. Düşük karbonlu çeliğin çevreci ZnNi/Polianilin iletken polimer ile kaplanması ve kaplanan çeliğin korozyon davranışının incelenmesi. **Yk. Lis. Tezi**, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 20-30 s.
- Uyar, T., Toppare, L., Hacaloglu, J., 2001. Spectroscopic investigation of oxidation of p-toluene sulfonic acid doped polypyrrole, **Synthetic Metals**, 123(2), pp.335-342
- Üneri, S., 1998, "Korozyon ve Önlenmesi", Korozyon Derneği Yayınları 413 s., Ankara.

- Waltman, R. J. and Bargon, J., 1984.** Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations. **Tetrahedron**, 40: 3963-3970
- Waltman, R. J. and Bargon, J. 1985.** Electrically conductive polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties. **Can. J. Chem**, 64, 76.
- Wang, Z.H., Scherr, E.M., Mac Diarmid, A.G. ve Epstein, A.J., 1992.** Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states. **Physical Review B.**, 45, 4190-4202.
- Wranglen, G., 1985. An Introduction to Corrosion and Protection of Metals.** Chapman and Hall Ltd., New York, 30-39p
- Yadav, A. P., Katayama, H., Noda, K., Masuda, H., Nishikata, A., Tsuru, T., 2007.** Effect of Fe–Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments. **Corrosion Science**, 49 (9): 3716-3731.
- Yakar, E., 2006.** Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol ve Polianilin ile Kaplanmış Alüminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Farklı Anyonların Etkisi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, s 33.
- Yalçın, H., Koç, T., 1991. Demir ve çelik yapıların korozyonu ve katodik koruması,** İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını, Ankara, 327s.
- Ye, M., Delplancke, J.L., Berton, G., Segers, L., Winand, R., 1998.** Characterization and adhesion strength study of Zn coatings electrodeposited on steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 105 (1-2), 184-188.
- Yiğitoğlu, O., 2009.** PoliPirol, Poli(N-Metilpirol) ve kopolimerinin sentezi ve uygulamaları. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **Yüksek Lisans Tezi**, Hatay, 47-57 s.
- Yurt, A., 2000.** Düşük karbon çeliğinin 0,10 M hidrolik asit çözeltisindeki korozyonuna kuaternar amonyum grubu içeren bileşiklerin inhibitör etkisi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, **Doktora Tezi.**
- Zarras, P., Anderson N., Webber, C., Irvın, D.J., Guetherner A. ve Stenger-Smith J.D. 2003.** Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. **Radiation Physics and Chemistry**, 68 (2003): 387-394

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1988 yılında Hatay/İskenderun'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini burada tamamladıktan sonra 2006 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. 2009 yılında ITS Caleb Brett / Deniz Survey Gözetleme ve Test Servisleri Uluslararası A.Ş.'de Petrol ve türevleri üzerine stajını tamamladı. 2011 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.