

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Göзде TANSUĞ

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİPİROL(PPy),
POLİ N-METİL PİROL(PmPy) VE PPy/PmPy FİMLERİNİN DEMİRLİ
MALZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİPIROL(PPy),
POLİ N-METİL PIROL(PmPy) VE PPy/PmPy FİLMLEİNİN DEMİRLİ
MALZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gözde TANSUĞ

DOKTORA

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez/...../..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....

Prof. Dr. Birgül YAZICI
DANIŞMAN

İmza.....

Prof. Dr. Mehmet ERBİL
ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. İlyas DEHRİ
ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ
ÜYE

İmza.....

Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No: FEF-2006D10

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.

ÖZ
DOKTORA TEZİ

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİPİROL(PPy),
POLİ N-METİL PİROL(PmPy) VE PPy/PmPy FİMLERİNİN DEMİRLİ
MALZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNDEKİ
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gözde TANSUĞ
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Yılı:2008, Sayfa: 169

Jüri: Prof. Dr. Birgül YAZICI
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Prof. Dr. İlyas DEHRİ
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ
Prof. Dr. Ramazan ESEN

İletken polimerlerin korozyona karşı koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılmalarında temel sorun, gözenekli yapıda su tutulmasına bağlı olarak dayanıklılığın azalmasıdır. Çelik üzerinde dayanıklı bir iletken polimer filmi hazırlamak için, pirol ve N-metil pirolün kopolimerizasyonu ile geçirgenliği daha düşük bir kaplama hedeflenmiştir. PPy, PmPy ve kopolimer filmleri, sulu okzalik asit çözeltisinden elektrokimyasal olarak yumuşak çelik (MS) ve paslanmaz çelik (SS) üzerine sentezlenmiştir. Kaplamaların %3,5 NaCl ve 0,1 M HCl çözeltilerindeki korozyon davranışları akım potansiyel eğrileri, lineer polarizasyon direnci ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile incelenmiştir. Sentez sırasında sıcaklığın etkisi incelenerek aktifleşme enerjileri, Gibbs serbest enerjisi ve entropi değişimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Korozyon dayanımı bakımından en iyi sonuç kopolimer[1:3] kaplamadır. Bu sonuç kuantumsal hesaplarla da desteklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, poli N-metil pirol, kopolimer, EIS.

**ABSTRACT
PHD THESIS**

**INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF ELECTROCHEMICALLY
SYNTHESIZED POLY PYRROLE (PPy), POLY N-METHYL PYRROLE
(PmPy) AND PPy/PmPy ON CORROSION BEHAVIOURS OF IRON
BASED MATERIALS**

**GÖZDE TANSUĞ
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA**

Supervisor: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Year: 2008, Pages: 169

Jury: Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. İlyas DEHRİ

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Prof. Dr. Ramazan ESEN

The essential drawback for the use of conducting polymers for anticorrosive purposes is water up taking through the porous structure and resulting low durability in corrosive environment. In this study, it was aimed to prepare less permeable, highly stable polymer films with copolymerization of pyrrole and N-methyl pyrrole from aqueous oxalic acid solution. Mild and stainless steel substrates were coated with PPy, PmPy and copolymer films. Then the samples were examined in 3,5% NaCl and 0,1 M HCl solutions by means of potentiodynamic measurements, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy. The activation energy, Gibbs free energy changes and entropy changes were determined with interpretation of the effect of temperature. The copolymer[1:3] film showed the best result which was also supported with theoretical calculation for corrosion resistance.

Keywords: Polypyrrole, poly N-methylpyrrole, copolymer, EIS.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim sırasında beni yönlendiren, sabır, emek, anlayış, yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Birgül Yazıcı'ya, Sayın Prof. Dr. Mehmet Erbil'e ve Sayın Doç. Dr. Tunç Tüken'e en içten dileklerimle teşekkür ederim. Sayın Prof. Dr. İlyas Dehri'ye deneysel çalışmalarımıza sağladığı değerli katkıları için ayrıca teşekkür ederim.

Çalışmalarımızın bir kısmını beraber yürüttüğümüz arkadaşlarım Süleyman Yalçinkaya'ya ve Başak Doğru Mert'e teşekkür ederim.

Sevgili eşim ve biricik kızıma ilgi, sabır ve destekleri için çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler.....	4
1.2. İletken Polimerler.....	6
1.2.1. Sentezi ve Kinetiği.....	7
1.2.2. İletken Polimerlerin Uygulamaları.....	13
1.2.3. Polimerlerin (PPy, PmPy) Korozyona Karşı Uygulamaları.....	16
1.3. Kuantum Mekaniği	18
1.3.1. Moleküler Mekanik.....	19
1.3.2. Moleküler Modelleme	19
1.3.3. Moleküler Orbital Hesaplama Yöntemleri.....	20
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
3. MATERYAL METOT.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.2. Metot.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Sentez Koşulları ve Oluşan Ürünlerin Karakterizasyonu.....	33
4.1.1. Film Gelişim Eğrileri.....	41
4.1.2. Oluşan Ürünlerin Karakterizasyonu.....	48
4.2. Kaplamaların Korozyon Dayanımlarını Belirleyen Yöntemler.....	51
4.2.1. Lineer Polarizasyon Yöntemi.....	51
4.2.2. Polarizasyon Eğrileri.....	65
4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi.....	71

4.2.4. Kaplamaların Sıcaklıkla Değişimleri.....	139
4.3. Elektrokimyasal Polimerizasyonda Kuantumsal Yaklaşım.....	151
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	158
KAYNAKLAR.....	161
ÖZGEÇMİŞ.....	169

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA NO

Çizelge 3.1.	Çalışma elektrotu olarak kullanılan çelik örneklerinin elementel bileşimleri ve simgeleri.....	29
Çizelge 4.1.	Standart Elektriksel Devre Elemanları.....	73
Çizelge 4.2.	Modellerde kullanılan devre elemanları.....	75
Çizelge 4.3.	%3,5 NaCl çözeltisinde Pt elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	77
Çizelge 4.4.	%3,5 NaCl çözeltisinde MS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	79
Çizelge 4.5.	%3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı MS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	91
Çizelge 4.6.	0,1 M HCl çözeltisinde Pt elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	95
Çizelge 4.7.	0,1 M HCl çözeltisinde MS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	97
Çizelge 4.8.	0,1 M HCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı MS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	107
Çizelge 4.9.	%3,5 NaCl çözeltisinde SS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	110
Çizelge 4.10.	%3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı SS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	121
Çizelge 4.11.	0,1 M HCl çözeltisinde SS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	126
Çizelge 4.12.	0,1 M HCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı SS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri.....	136
Çizelge 4.13.	Kaplı elektrotların aktifleşme enerjileri.....	147

Çizelge 4.14. Kaplı elektrotlara ait entropi değişimleri.....	151
Çizelge 4.15. Prol, N-metil prol ve prol/N-metil prol için belirlenen değerler.....	153
Çizelge 4.16. Prolün Mulliken atomik yükleri.....	154
Çizelge 4.17. N-metil prolün Mulliken atomik yükleri.....	154
Çizelge 4.16. Prol/N-metil prolün Mulliken atomik yükleri.....	155

Şekil 4.1.	Pt elektrot 0,3 M okzalik asit içinde (●) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (□) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol çözeltisinde (◇) (a) ve 0,3 M okzalik asit içinde pirol:N-metil pirol kopolimer oranlar 1:1 (o) , 1:2 (■) , 1:3 (◆) , 1:4 (Δ) (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	38
Şekil 4.2.	MS elektrot 0,3 M okzalik asit içinde (●) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (□) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol çözeltisinde (◇) (a) ve 0,3 M okzalik asit içinde pirol:N-metil pirol kopolimer oranlar 1:1 (o) , 1:2 (■) , 1:3 (◆) , 1:4 (Δ) (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	39
Şekil 4.3.	SS elektrot 0,3 M okzalik asit içinde (●) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (□) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol çözeltisinde (◇) (a) ve 0,3 M okzalik asit içinde pirol:N-metil pirol kopolimer oranlar 1:1 (o) , 1:2 (■) , 1:3 (◆) , 1:4 (Δ) (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	40
Şekil 4.4.	Pt elektrot 0,3 M okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri PPy kaplı (a) ve PmPy kaplı (b).....	43
Şekil 4.5.	MS elektrot 0,3 M okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri PPy kaplı (a) ve PmPy kaplı (b).....	44
Şekil 4.6.	SS elektrot 0,3 M okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri PPy kaplı (a) ve PmPy kaplı (b).....	45
Şekil 4.7.	MS elektrot 0,3 M Okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri 1:1 oran (a), 1:2 oran (b), 1:3 oran (c), 1:4 oran (d).....	46

Şekil 4.8.	SS elektrot 0,3 M Okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri 1:1 oran (a), 1:2 oran (b), 1:3 oran (c), :4 oran (d).....	47
Şekil 4.9.	PPy kaplamanın SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.10.	PmPy kaplamanın SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.11.	Kopolimer[1:3] kaplamanın SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.12.	FTIR Analizi polipirol(A), N-metil pirol(B), kopolimer(C).....	50
Şekil 4.13.	MS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.....	54
Şekil 4.14.	MS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.....	55
Şekil 4.15.	SS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.....	57
Şekil 4.16.	SS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.....	58
Şekil 4.17.	MS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.....	60
Şekil 4.18.	MS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.....	61
Şekil 4.19.	SS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.....	63
Şekil 4.20.	SS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.....	64
Şekil 4.21.	Akım yoğunluğu potansiyel ilişkisi.....	65
Şekil 4.22.	MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).....	67
Şekil 4.23.	MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).....	68

Şekil 4.24.	SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).....	69
Şekil 4.25.	SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).....	70
Şekil 4.26.	Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım (a) ve yanıtı (b).....	71
Şekil 4.27.	İmpedans vektörü ile Nyquist eğrisi.....	72
Şekil 4.28.	Tek bir ara yüzey düşünüldüğünde basit bir eşdeğer devre.....	72
Şekil 4.29.	Bode eğrisi.....	73
Şekil 4.30.	Pt elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	76
Şekil 4.31.	Çıplak metal(Pt)/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre (a), Rp'nin çok büyük olduğu durumda eşdeğer devre, fit programından elde edilen devre(c).....	77
Şekil 4.32.	MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4. saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	79
Şekil 4.33.	Kaplamasız yumuşak çeliğe ait eşdeğer devre.....	79
Şekil 4.34.	Kaplamasız MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f -faz açısı (b) , log f -log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲)	80
Şekil 4.35.	PPy kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f -faz açısı (b) , log f -log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲)	82

Şekil 4.36.	PmPy kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f -faz açısı (b) , log f -log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲)	84
Şekil 4.37.	Kopolimer[1:1] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , faz açısı-log f (b) , logZ-log f (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	87
Şekil 4.38.	Kopolimer[1:2] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , faz açısı-log f (b) , logZ-log f (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	89
Şekil 4.39.	Kopolimer[1:3] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	91
Şekil 4.40.	%3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı MS elektrota ait eşdeğer devre.....	91
Şekil 4.41.	Kopolimer[1:3] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , faz açısı-log f (b) , logZ-log f (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	92
Şekil 4.42.	Kopolimer[1:4] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , faz açısı-log f (b) , logZ-log f (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	94
Şekil 4.43.	Pt elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	95
Şekil 4.44.	MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	97

Şekil 4.45.	Kaplamasız MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	98
Şekil 4.46.	PPy kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	100
Şekil 4.47.	PmPy kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	101
Şekil 4.48.	Kopolimer[1:1] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	103
Şekil 4.49.	Kopolimer[1:2] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	104
Şekil 4.50.	MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	105
Şekil 4.51.	Kopolimer[1:3] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	106
Şekil 4.52.	Kopolimer[1:4] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	108

Şekil 4.53.	SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saat Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	110
Şekil 4.54.	%3,5 NaCl çözeltisinde SS elektrota ait eşdeğer devre.....	110
Şekil 4.55.	Kaplamasız SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	111
Şekil 4.56.	PPy SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	113
Şekil 4.57.	PmPy kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	115
Şekil 4.58.	Kopolimer[1:1] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	117
Şekil 4.59.	Kopolimer[1:2] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	119
Şekil 4.60.	SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saatte kopolimer[1:3] kaplama için Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	120
Şekil 4.61.	%3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı SS elektrota ait eşdeğer devre.....	121

Şekil 4.62.	Kopolimer[1:3] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	122
Şekil 4.63.	Kopolimer[1:4] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	124
Şekil 4.64.	SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	125
Şekil 4.65.	0,1 M HCl çözeltisinde SS elektrota ait eşdeğer devre.....	126
Şekil 4.66.	Kaplamasız SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	127
Şekil 4.67.	PPy kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	129
Şekil 4.68.	PmPy kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	131
Şekil 4.69.	Kopolimer[1:1] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	133
Şekil 4.70.	Kopolimer[1:2] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	134

Şekil 4.71.	SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.....	135
Şekil 4.72.	Kopolimer[1:3] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	137
Şekil 4.73.	Kopolimer[1:4] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲)	138
Şekil 4.74.	Pt elektrota ait dönüşümlü voltamogramlar o:293K, □:303K, ◇:313K, Δ:323K, a:pirol, b: N-metil pirol, c:pirol:N-metil pirol oranı 1:3.....	140
Şekil 4.75.	MS elektrota ait dönüşümlü voltamogramlar o:293K, □:303K, ◇:313K, Δ:323K, a:pirol, b: N-metil pirol, c:pirol:N-metil pirol oranı 1:3.....	141
Şekil 4.76.	SS elektrota ait dönüşümlü voltamogramlar o:293K, □:303K, ◇:313K, Δ:323K, a:pirol, b: N-metil pirol, c:pirol:N-metil pirol oranı 1:3.....	142
Şekil 4.77.	Platin elektrot için monomer varlığında aktifleşme enerjisinin hesaplanması.....	144
Şekil 4.78.	Aşırı gerilim altındaki sistemlerde aktivasyon enerjisi.....	145
Şekil 4.79.	Aşırı gerilim ile aktivasyon enerjisi ilişkisi.....	146
Şekil 4.80.	Gibbs serbest entalpisi ile potansiyelin değişimi.....	149
Şekil 4.81.	Sıcaklık ile Gibbs serbest entalpisinin değişimi.....	150
Şekil 4.82.	Pirol (a), N-metil pirol (b) ve pirol/N-metil pirol (c) kimyasal yapısı	153
Şekil 4.83.	Pirol _{HOMO} (a), Pirol _{LUMO} (b), N-metil pirol _{HOMO} (c), N-metil pirol _{LUMO} (d), Pirol+N-metil pirol _{HOMO} (e), Pirol/N-metil pirol _{LUMO} (f).....	156

SİMGELER VE KISALTMALAR

PPy: Polipirol

PmPy: Poli N-metil pirol

PANi: Polianilin

PTh: Politiyofen

PEM: Proton geçirgen membran

MS: Yumuşak çelik

SS: Paslanmaz çelik

HOMO: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi

LUMO: En düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi

LCAO-MO: Orbitallerin Lineer Kombinasyonu-Moleküler Orbital Teorisi

Eocp: Açık devre potansiyeli

GMSH: gayri safi milli hasıla

EIS: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Rs: Çözelti direnci

Rp: Polarizasyon direnci

Rct: Yük transfer direnci

Cdl: Çift tabaka kapasitansı

Z': Gerçek impedans

Z'': Sanal impedans

η : Aşırı gerilim

ω : Açısal frekans

Icorr: Korozyon hızı

CPE: Sabit faz elemanı

f: Frekans

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

FTIR: Fourier transform kızılötesi spektroskopisi

Ea: Aktivleşme enerjisi

ΔG : Gibbs serbest entalpisi değişimi

ΔS : Entropi değişimi

1. GİRİŞ

Doğada kararlı halde olan metalik bileşikler, teknikte kullanılmak üzere element haline getirilmektedirler. Büyük miktarda enerji harcanarak elde edilen metaller, çevreleri ile etkileşerek kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimelerle doğal yapılarına kolaylıkla dönmeleri termodinamik açıdan kaçınılmazdır. Korozyon, endüstrinin her dalında görülmektedir. Atmosfere açık bulunan tanklar, depolar, taşıtlar, yer altı boruları, iskele ayakları, gemiler, betonarme demirleri, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar, makine parçaları korozyon nedeniyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana getirmektedir. Bu kayıpların maliyet hesabı zor olmakla birlikte meydana gelen malzeme, enerji ve emek kaybının yıllık değeri, ülkelerin gayri safi milli hasıllarının (GSMH) yaklaşık % 4-5' i düzeyinde olduğu ileri sürülmektedir. Korozyon nedeniyle malzeme ve işçilik kayıplarının yanında dolaylı kayıplar da bulunmaktadır. İşletmelerde korozyona uğrayan bir malzemenin değiştirilmesi sırasında üretime ara verilmesinden kaynaklanan kayıp dolaylı kayıplardan biridir. Diğer bir kayıp, bir deponun, tankın veya boru hattının korozyon sonucu delinmesi halinde, olayın farkına varılıncaya kadar geçen süre içinde ürün kaybıdır. Ürün kaybının yanında çevre kirlenmesi ve eğer ürün yanıcı bir madde ise yangın tehlikesi de vardır. Ayrıca çözünen korozyon ürünleri elde edilen maddelerin içine karışarak kirliliğe neden olabileceği gibi, zehirleyici olabilmekte ya da katalitik etki nedeni ile yan ürünler oluşturarak ürünün kalitesi bozabilmektedir. Çoğu zaman korozyon hızı ya da korozyon kontrol yöntemleri tam olarak bilinemediği için, tasarım sırasında gerektiğinden daha kalın veya pahalı malzemelerin kullanılması kayıplara yol açmaktadır. Korozyon ürünlerinin boru sistemlerinde birikmesi sonucu ısı ve kütle aktarımı azalabilmekte, bu durum işletmede verim düşüşüne neden olabilmektedir (Erbil, 1984). Korozyonun neden olduğu kayıplar ve koruma için ayrılan bütçenin büyüklüğü nedeniyle korozyon önleme teknikleri geliştirilmektedir. Korozyonu önleme yöntemlerini doğru uygulamak suretiyle korozyon kayıpları %20 ile 40 arasında azaltılabilmektedir.

Korozyonu önlemek için öncelikle kullanım koşullarına uygun metal ve alaşımlarından oluşan malzemelerin seçilmesi gerekmektedir. Paslanmaz çelik paslanmaz değildir, korozyona en dirençli metal de değildir, özel bir alaşım da değildir. Korozyona dayanım uygulamalarında paslanmaz çelik yaygın olarak kullanılsa da bütün korozif ortamlara dirençli olmadığı hatırlanmalıdır. Klorür iyonu içeren ortamlar ve basınç altındaki sistemlerde adi çelikten daha az dayanıklıdır. Klorür gibi metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanan iyon varlığı korozyonu arttırıcı etki yapmaktadır (Fontano, 1978).

Ortamin sıcaklığının değiştirilmesi, oksijenin ya da diğer yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması, koroziif maddenin derişimin azaltılması korozyonu yavaşlatan etmenlerdendir. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin koroziif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede ekonomik bir yöntemdir. Kullanılacak malzemenin tasarımında mekanik dayanıklılık, pratik ve uygun kullanım, oksijen girişinin önlenmesi göz önüne alınmalıdır (Üneri, 1998).

Katodik koruma korozyona karşı kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Boru hatları, gemiler, limanlar gibi toprak ve suya gömülü yapılara uygulanmaktadır. Katodik korumada iki yöntem vardır. Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulanarak, korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Diğerisi ise galvanik (kurban) anot kullanmaktır. Korunacak malzeme kendinden daha aktif bir başka metal ile galvanik eşlenir.

Anodik koruma pasifleşebilen metal ya da alaşımlara potansiyostat kullanılarak uygulanmaktadır. Potansiyostat bir referans elektrotu karşı metali sabit potansiyelde tutan elektronik bir alettir. Koruma için optimum potansiyel elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmektedir.

Metalin yüzeyinde bulunabilen yağ, tuz, pas gibi katmanlardan temizlendikten sonra kaplama yapmak gerekmektedir. Kaplamalar metalik, inorganik ve organik olabilmektedir. Metalik ve inorganik maddelerin çok ince kaplaması metal ve çevresi arasında yeterli bir engel sağlamaktadır. Metal kaplama elektrolitik olarak, alev püskürtme, giydirme, sıcak daldırma ve buhar çöktürme yoluyla yapılmaktadır.

İnorganik kaplama püskürtme, difüzyon ya da kimyasal dönüşüm yoluyla oluşturulur. Organik kaplamalar da metal ile çevresi arasında çok ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak gibi kaplamalar büyük yapılardaki metalleri koruyan ucuz, pratik ve en yaygın yöntemlerdir. Son yıllarda boya çeşitlerinde ve kalitesinde büyük gelişmeler olmuştur. En şiddetli koroziif ortamlarda bile 15-20 yıl dayanabilen epoksi, poliüretan, kauçuk vb. polimer boyalar geliştirilmiştir.

Korozyonun önlenmesi amacıyla kullanılan polimer kaplamaların, etkinliklerinin belirlenmesini ve geliştirilmelerini konu alan çok sayıda çalışma mevcuttur. İletken polimer kaplamalarda, dayanıklılık yani kaplamaların ömrü istenilen düzeyde olmamakla birlikte, uygulanan koşullara bağlı olarak da büyük farklılıklar göstermektedir. Gerek atmosferik koşullarda, gerekse sulu ortamlarda kullanılması planlanan iletken polimer kaplı malzemelerde karşılaşılan temel sorun kaplama tarafından su tutulmasıdır. Sentez sırasında üç boyutlu yapı gelişirken (filmin kalınlığı arttırılırken) gözenekli bir film ortaya çıkar. Bu gözeneklerden metal yüzeyine doğru difüzlenen su beraberinde koroziif bileşenleri de (çözünmüş O_2 , Cl^- gibi) yüzeye taşır. Porlarda tutulan su, metal ile koroziif ortam arasında iyonik iletken kanallar meydana getirir. Bu olay kaplamanın kabarması ve yüzeyden ayrılmasına yol açar. Aynı zamanda korozyon da sürer. Bu nedenle kaplamanın su geçirgenliği mümkün olduğunca azaltılmaya çalışılır. Bu amaçla, kopolimerizasyon, metal çöktürme, bilayer vb. uygulamalar üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Polipirol filminde temel birim olan pirol halkasında bulunan $-NH$ grubu filmin su tutması işlemini kolaylaştırmaktadır. N-metil pirol halkasında ise azot üzerinde bulunan hidrofobik CH_3 grubu tersine bir etki sergileyebilir. Yine bu dallanmış yapı geçirgenliği azaltıcı yönde katkı sağlayabilir. Öte yandan metal ve polimer film arasındaki tutunmaya negatif etki edebilir. Bu nedenle de, doğrudan N-metil pirol yerine N-metil pirol-pirol kullanarak kopolimer oluşturmak daha etkili sonuç vermelidir. Farklı oranlarda hazırlanacak karışımlardan, sulu okzalik asit çözeltisinden elde edilecek kopolimer kaplamalar düşük geçirgenliğe ve daha iyi dayanıklılığa sahip olabilir.

Bu çalışmada, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak polipirol (PPy), poli N-metil pirol (PmPy) ve kopolimerlerinin (PPy/PmPy) değişik malzemelerdeki

(Yumuşak, MS ve paslanmaz, SS çelikteki) kaplamalarının elde edilmesi, karakterizasyonları, kaplamaların korozyona karşı koruyuculukları, sentez sırasında ortam sıcaklığı oluşan filmin yapısına etki ettiği için farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sentezde uygun sıcaklık ve etkin kaplama oranı, sentez sırasında sıcaklık-tepkime hızı ilişkisinden yararlanılarak termodinamik verilerin eldesi ve Gaussian 3.0 yöntemi ile metal-polimer etkileşmesi ele alınarak, kuantum kimyası ile değerlendirmesi amaçlanmıştır.

1.1. Polimerler

Doğal polimerik maddelerden kauçuk Aztekler zamanında esnek malzemelerin ve su geçirmez kumaşların yapımında kullanılmaktaydı. Ancak doğal maddeler işlemedeki zorluklar ve ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerindeki yetersizlikler yüzünden zaman içinde yerlerini yarı-sentetik polimerlere bırakmışlardır. 1770 yılında kauçuk, kükürt ile sertleştirilerek yarı sentetik hale getirilmiş ve otomotiv endüstrisinde gelişme sağlanmıştır. 1868 yılında plastik teknolojisinin ilk ürünü, pamuk selülozu ile nitrik asit ve kafuru etkileştirilerek ortaya çıkmıştır. 1907 yılında tamamen sentetik olan bakalit yani fenol-formadehit reçinelerinin üretimi başlamıştır. 1917 yılında ise dimetil bütadienden tamamen sentetik kauçuk keşfedilmiştir. 1920 yılında polimerlerin zincir şeklinde makromoleküllerden oluştuğu ve bu moleküllerin birbirleriyle kovalent bağlarla bağlı küçük birimlerden meydana geldiği H. Staudinger tarafından gösterilmiştir.

Society of Plastics Engineers (SPE) ve The Condensed Chemical Dictionary kitaplarına göre plastik, şekillenebilen veya kalıplanabilen malzemeye içinde dolgu maddesi, antioksidan, renklendirici, plastifiyan... gibi katkıları içeren polimer malzemenin; kalıplanmış, işlenmiş şekline denir. Aynı kaynaklardan yararlanılarak, plastik malzemenin temel yapı taşı olan polimerin tanımı da ‘uygun koşullarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturulmasına yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit moleküllerin (monomer) reaksiyonları ile oluşan bileşiklerdir’ şeklinde yapılmaktadır. Monomer birimlerinden başlayarak polimer birimlerin elde edildiği reaksiyonlara polimerizasyon veya polimerleştirme reaksiyonları denir. Polimerde

yer alan monomer en az iki tane, en fazla sonsuz sayıda olmalıdır, genelde bu sayı 10^2 - 10^5 dolayındadır.

Polimerlerin, doğada yarattığı en büyük problem; organik maddeler gibi çürüyüp parçalanmamaları ve yüzyıllarca dünyamızı kirletecek olmalarıdır. Bu yüzden çöplüklerden toplanıp ısı ile veya kimyasal yöntemlerle yeniden kullanıma sokulmaları gerekmektedir. Öte yandan, kendiliğinden bozunabilen polimerlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur (Scott, 2000).

Polimerlerin, bakteri vs gibi faktörlerle parçalanmaması gibi olumsuzlukları yanında iyi özellikleri de vardır: Elektriğe karşı bazıları yalıtıcıdır. Elektrik telleri, kısa devreye karşı polimer ile kaplanır. Polimer kullanımının nedeni, yalıtkan olmalarının yanı sıra, esneme özelliğine de sahip olmalarıdır.

Polimerizasyon reaksiyonları, katılma ve basamaklı polimerizasyon olarak iki genel gruba ayrılmaktadır. Katılma polimerizasyonunda, monomer moleküllerinin aktif merkezlere hızla katılmasıyla tepkimenin en başında yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşmaktadır. Tepkime devam ettiği sürece ortamda yüksek molekül ağırlıklı polimer, polimerik aktif merkezler, derişimi giderek azalan monomer bulunmaktadır. Polimerik aktif merkezlerin birbirleriyle tepkimeye girmeleri polimerleşmeyi sonlandırır. Basamaklı polimerizasyonda, fonksiyonel grup taşıyan iki monomer tepkimeye girerek dimer, trimer, tetramer oluşturacak şekilde zincir büyüme ile sürerek polimerin kütlesi yavaşça artmaktadır. Zincir büyümesi, miktarı fazla alınan giren maddelerden biri ile kapatılarak ya da ani soğutma gibi bir işlemle istenilen mol kütlesinde durdurulmaktadır (Saçak, 2002).

Polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekliyse kimyasal polimerizasyon uygulanırken, polimer filmin elektrot, ince tabakalı bir sensor ya da mikro teknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı sistemde polimerizasyonun başlatma ve bitiş basamakları, polimerleşme hızı kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Elektropolimerizasyon potansiyostatik (sabit potansiyel), galvanostatik (sabit akım) ya da dönüşümlü voltametri, (CV, belli bir potansiyel aralığı taranarak) teknikleri ile hücre içinde yapılmaktadır. Karşı elektrot (platin, grafit, altın, vb), referans elektrot (Ag/AgCl, kalomel) ve çalışma elektrotunun bulunduğu hücre içinde yükseltgenme

anotta gerçekleştiğinden ürün istenilen bölgede oluşturulmaktadır. Potansiyostatik teknikte, monomerin dönüşümlü voltamogramı alınarak, yükseltgenme belirlenerek elektropolimerizasyon bu potansiyelde sürdürülmektedir. Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelde, polimerizasyon ortamında bulunan maddelerin (çözücü, destek elektrolit vb) elektroaktif olmamaları gerekmektedir. Galvanostatik yöntemde çalışma elektrotunun potansiyeli kontrol edilmediğinden monomer yanında ortamda bulunan maddeler de yükseltgenme indirgenme reaksiyonları verebilmektedir. Dönüşümlü voltametri tekniği, kullanılan monomerlere uygun potansiyel aralığı ve tarama hızı belirlenerek, potansiyel zaman karşı taranırken, akım potansiyele karşı kaydedilir. Bu yöntemle yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri ölçülmekte, oluşan elektrot tepkimelerinin tersinir olup olmadığı ve bu tepkimeyi izleyen başka kimyasal ya da elektrolitik tepkimelerin olup olmadığı incelenebilmektedir (Saçak, 2002).

1.2. İletken Polimerler

Polimerler yıllarca izolasyon maddeleri olarak kullanılmışlar, elektriksel iletkenlikleri üzerinde pek durulmamıştır. Oldukça zayıf iletkenliğe sahip oldukları bilinen çeşitli polimerlerdeki bu durum, polimerin üç boyutlu ve gözenekli yapısı (polimer matriks) içerisinde zayıfça tutunmuş olan protonlarla (H^+) açıklanmaktaydı. Sonraki yıllarda, yükseltgenmiş halde iken (dopinglenmiş) yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türünün keşfedilmesi ile iletken polimerler üzerindeki çalışmalar arttırılmıştır (Hyodo ve McDiarmid, 1985). Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşir. İletken polimerler olarak adlandırılan (polianilin, polipirool gibi) yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır (Lyons, 1994).

Bu yeni materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. İletken polimerlerin yapısına çeşitli katkıların eklenmesi (dopingleme) ile

iletkenliklerinin çok daha artırılabilirdiği bilinmektedir. İletken polimerlerin çeşitli kullanım alanları şöyle sıralanabilir; enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, yarı iletkenler, çeşitli sensorlar, çeşitli görüntü sistemleri, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi.

Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa adlı bilim adamları plastiğin bir anlamda kendisi ile özdeşleşmiş olan yalıtkanlık özelliğini değiştirmeyi başararak, artık polimerin (poliasetilen) bir metal kadar iletken hâle getirilebildiğini göstermişlerdir. Bu büyük başarı 2000 yılında Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüştür. 1977 yılında Shirakawa, Mac Diarmid ve Heeger; poliasetilen filmlerinin; klor, flor ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini göstererek, poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/m'ye kadar çıkarmışlardır. Elektrik kablolarında yaygın olarak kullanılan bakırın iletkenliği ise, 10^6 S/cm civarındadır (Saçak, 2002)

1.2.1. Sentezi ve Kinetiği

Elektriksel iletken polimerler elektrokimyasal ya da kimyasal yollarla kolaylıkla yalıtkan hali ile iletken hali arasındaki formlarından birisine getirilebilir. Bu özellik elektriksel iletkenliğe sahip materyaller arasında bir tek polimerlere mahsustur. Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştirildiğinde yalnızca iletkenliği değil aynı zamanda renk gibi başka özellikleri de değişir. Polimerin renginin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi bir çok pratik uygulamada yararlanılabilecek bir özelliktir (Mitsuhiro ve ark., 2001). Yük transfer hızının ve yük taşınması prosesinin belirlenmesi amacıyla kullanılan teknikler arasında EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi) en güvenilir ve uygulaması kolay olan teknik olarak bilinmektedir (Gao ve ark., 1994).

Birçok araştırmacı elektropolimerizasyonun kinetiğini ve mekanizmasını özellikle polianilin ve polipirrol için çalışmıştır. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Mekanizmanın genellikle ilk basamağı bir katyon radikalının oluşmasıdır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin

davranışları, çalışma koşullarına, sıcaklığa, potansiyel değişim hızına, akım yoğunluğuna, elektrotun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Radikal oluşumundan sonra; iki radikal iyonunun birleşmesi ya da bir katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden polimer zinciri oluşmaya başlamaktadır. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da gerçekleşmektedir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynamaktadır (Iwao ve ark., 2001). Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilmektedirler. Genellikle şiddetli karıştırma yapmak polimer üretimi verimini düşürmektedir. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğin düşmesine yol açabilmektedir (Imanishi, 1988). Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif (anodik) potansiyellerde meydana gelmektedir (Inzelt ve ark., 2000).

Konjuge çift bağlar içeren iletken polimerler üzerine son 20 yıldır daha yoğun bir ilgi gösterilmekte ve çok sayıda araştırma yapılmaktadır (Tan ve Blackwood 2003, Ramakrishnan ve Iroh 2001). İletken polimerlerden özellikle polipirol (PPy) diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında, pratik uygulamalar açısından bazı avantajlara sahiptir. Elektronik iletkenliği diğer polimerlere oranla daha yüksektir, elektrokimyasal ya da kimyasal yolla kolayca sentezlenebilir ve elde edilen ürünün termal kararlılığı ve mekanik özellikleri oldukça iyidir (Wang ve ark. 2001). Bu avantajlarından ötürü çok geniş bir uygulama alanına sahiptir; bunlardan bazıları; biosensorler, gaz sensorleri (NO_2 , SO_2 gibi), iletim amaçlı kablolar, anti elektrostatik kaplamalar, katı elektrolitik kapasitörler, elektrokromik cihazlar ve ekranlar, polimerik esaslı bataryalar, elektronik cihazlar. Polipirol (PPy) filmler pirolün kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilirler. Ancak kolaylıkla çözülerek ya da eritilerek biçimlendirilemiyor olması bir dezavantajdır. PPy'nin ve kompozitlerinin nitrik asit ile muamele edilmiş çelik ve demir üzerine adhezyonu oldukça kuvvetlidir ve korozyona karşı koruyabilecek niteliktedir

(Nguyen ve ark., 2004). Polipirolün heterosiklik monomer yapısı demir esaslı malzemelerin korozyonu üzerinde inhibitör etkisine sahiptir (Erbil, 1984). Polimer filmi bilinen bir çok çözücünde çözünmemektedir ve bir çok kimyasal etkiye karşı oldukça karardır (Jang ve ark., 2004). Polipirolün iletken olması, polimer filmin üzerine koruyuculuğu artırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal yolla kaplanmasına olanak sağlamaktadır (Tan ve Blackwood, 2003, Tüken ve ark., 2004).

PPy'nin sulu ortamda gerçekleştirilen elektropolimerizasyonu oda sıcaklığı, düşük akım ve potansiyel değerlerinde gerçekleştirildiğinden ekonomiktir. Sulu çözeltiler kullanılması maliyeti düşürmekte ve çevre açısından tercih edilmektedir. Çünkü bu yolla birçok organik çözücülerin kullanımı dışlanmaktadır. Bu teknik polimerin oluşumu ve yüzeye kaplanması işlemlerinin bir tek basamakta gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. Prosesin parametrelerinde değişiklikler yaparak kaplamanın özellikleri elektrokimyasal olarak kolayca değiştirilebilmektedir.

Önemli bir parametre, PPy'nin elektrokimyasal sentezi sırasındaki akım yoğunluğudur. Düşük akım yoğunluklarında PPy'nin sentezi sırasında film henüz daha çok ince iken, tek boyutlu zincir yapıları şeklinde gelişmektedir. Akım yoğunluğunun artırılması halinde ise iki boyutlu mikroskobik yapılar oluşmaktadır. Polimerin iletkenliği yapısı ile doğrudan ilişkilidir ve iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksektir. Aynı zamanda iletkenliğin sıcaklık değişimlerinden pek etkilenmemesi, pratik uygulamalarda kullanılan polimerler için aranan bir özelliktir. Daha sonra yapılan çalışmalar, bu iki boyutlu adacıklar olarak adlandırılacak yapıların birbirlerine daha kısa zincir yapıları ile bağlı olduklarını göstermiştir (Wang ve ark., 2001).

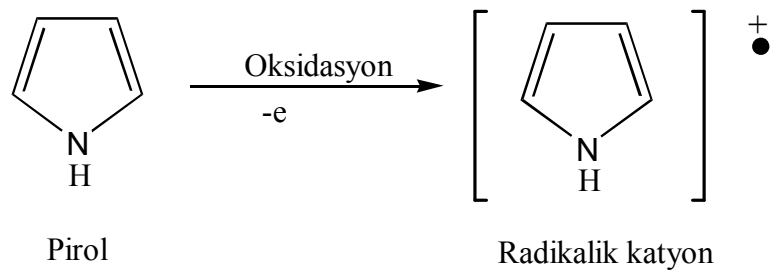
Asidik ve bazik koşullarda PPy filmlerinin oluşması ile ilgili mekanizmalar incelendiğinde bunların birbirlerinden farklılıklar gösterdiği anlaşılmaktadır. Galvanostatik yöntemle alkali koşullarda PPy sentezlenmesi sırasında, akım uygulanmaya başladığı anda yüzeyde ince bir oksit tabakası meydana gelmekte ve yüzey hızla pasifleşmektedir. Daha sonra pirolün elektropolimerizasyon potansiyeline ulaşıldığında yüzeyde siyah renkli polipirol kaplama oluşmaya başlamaktadır. Demirin Pourbaix diyagramına bakıldığında alkali ortamda demirin geniş bir potansiyel aralığında oksit halinde bulunduğu görülmektedir. Yapılan

çalışmalar alkali koşullarda oluşturulan PPy filmlerinin yeterince kararlı olmadığını göstermiştir. Oksit filminin kalınlaşması polimer filmin adhezyonunu zayıflatmaktadır.

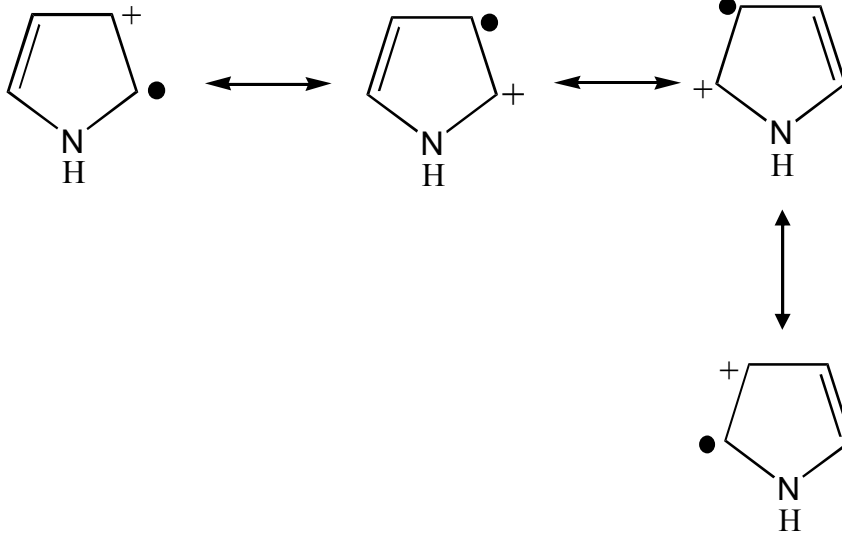
Yine galvanostatik yöntemle asitli çözeltilerde ise PPy'nin oluşumu üç ayrı basamaktan meydana gelmektedir. İlk basamak demirin pasifleşmesi ile ilgilidir. Okzalik asit ortamında ilk olarak demir çözünerek Fe^{2+} iyonları oluşur ve bu iyonlar ortamda okzalat iyonları ile birleşerek $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ kristallerini meydana getirmektedir. Bu kristaller yüzeyde gelişerek çelik yüzeyinin pasifleşmesini sağlamaktadır. Elektrokimyasal prosesin parametreleri, çözelti pH'sı ve uygulanan akım yoğunluğu filmin niteliği üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Reaksiyonun ikinci basamağı pirolün yüzeyde elektropolimerizasyonu ve yüzeyin kaplanmasıdır. Polimerleşme prosesi radikalik katılma tepkimesidir. Oluşan polipirol siyah renkte ve küresel yapıdadır (Su ve Iroh, 2000) .

Polipirolün oluşum mekanizması aşağıdaki şekilde önerilmektedir (Diaz, 1991).

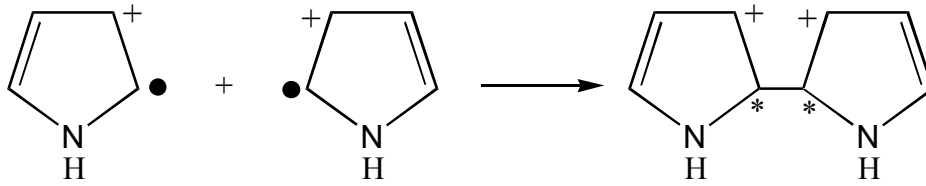
1.Basamakta bir pirol molekülü dışarıya bir elektron vererek radikalik bir katyon oluşur.



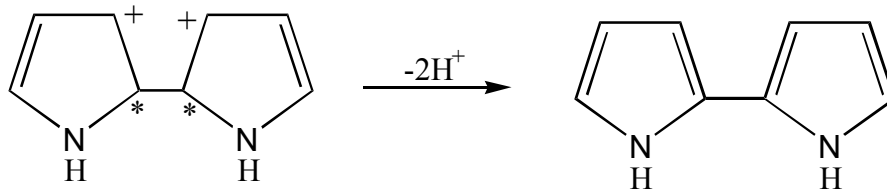
Oluşan bu radikalik katyonun rezonans halleri aşağıda verilmiştir:



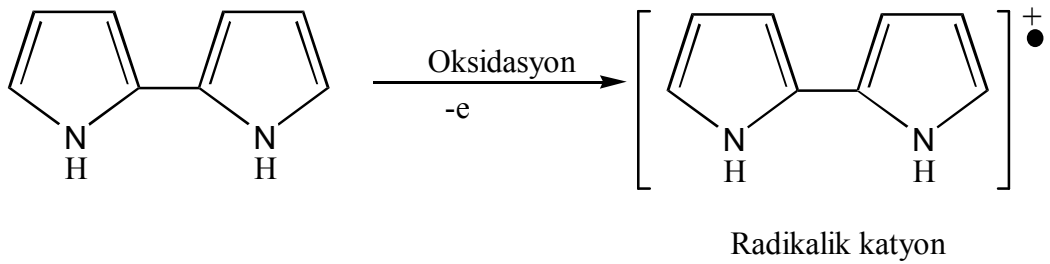
2.Basamakta oluşan radikalik katyon diğer bir radikal ile birleşir:



3.Basamakta deprotonasyon gerçekleşir ve 2 H⁺ iyonu dışarı verilir:

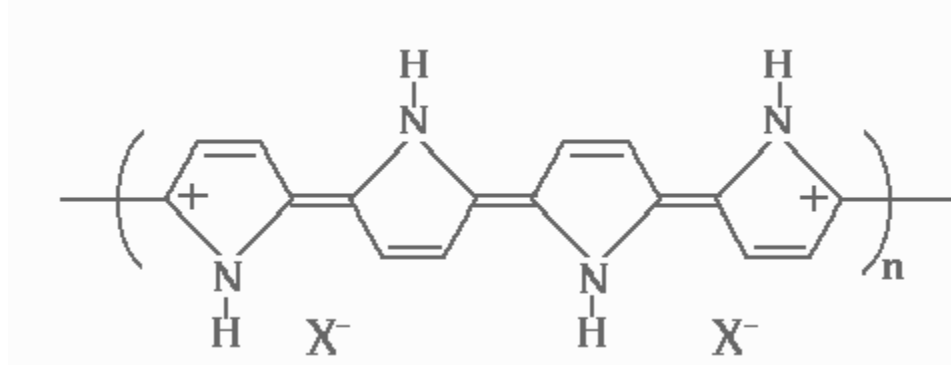


4.Basamakta oluşan dimer molekülü bir elektron vererek yeni bir radikal meydana getirir



Oluşan yeni radikal başka bir radikal ile birleşir ve tepkime bu şekilde zincirleme olarak devam eder (Wang ve ark., 2001).

Elde edilen PPy filmi elektrokimyasal parametrelere bağlı olarak belirli oranda yükseltgenmiş haldedir:



Konjuge çift bağlar içeren polimerler pozitif ya da negatif olarak yüklenebilmelerine rağmen yapılan çalışmalar daha çok p-doping durumunun gerçekleştiğini göstermiştir (MacDiarmid ve ark., 2001). Birtakım kimyasal işlemlerle elektron fazlası bulunan katkıların polimer matrikse dahil edilmesi ile n-doping olayı gerçekleştirilmiş olur ve sonuçta polimer negatif yüklenmiş olur. Bazı durumlarda bir yalıtkan polimerin iletkenliğini $1-10^3 \text{ S.cm}^{-1}$ aralığına kadar artırılması mümkün olmaktadır (Lyons, 1996). Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek büyüklüktedir. Polimerin elektriksel olarak yüklenmesi sırasında, matriksin yükü arttıkça hareketlilik artar ve iletkenlik daha hızla artmaya başlamaktadır. Bu durum genellikle karmaşık elektron-elektron etkileşimleri ile açıklanmaktadır. Polimerin yükü yeterince fazla iken, sıcaklık ile iletkenlik arasındaki ilişki beklenenin aksine metallerdeki gibi değildir. Kuantum kimyasal beklentilerle uyumlu olarak elektron spin rezonans (ESR) ölçümleri de polimer film içerisinde eşleşmemiş spinlerin bulunduğunu göstermiştir.

Genellikle, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip polimer filmler metal bir elektrot gibi düşünülmekte ve böyle bir elektrot için ölçülen potansiyel film/çözelti ara yüzeyine atfedilmektedir. Öte yandan, bir polimer filmin yüklenmesi prosesinin termodinamik analizinde hem polimerin metal ile yaptığı elektron alışverişi (metal/polimer ara yüzeyi) hem de çözelti ile yaptığı iyon alışverişi (polimer /çözelti

ara yüzeyi) de olasıdır. Her iki yüzey de polarize edilebilir özelliktedir. Bazı durumlarda reaktiflerin film/çözelti ara yüzeyinden geçerek polimer fazında (polimer matriksi içerisinde) ve hatta metal/polimer ara yüzeyinde tepkimeye girdiği bilindiğinden reaksiyon bölgesinin saptanabilmesi için daha detaylı çalışma yapılması gereklidir. Bununla birlikte bir tepkime gerçekleştiriliyorsa tepkimenin polimer/çözelti sınırının içinde (makro gözenekli yapılar) ya da dışında gerçekleştiğinin ayırt edilmesi zorunludur.

Bu alanda gözde olan diğer bir konuda geçiş metalleri ile modifiye edilen iletken polimerlerdir. Böylelikle katalitik merkezler meydana getirilmiş olur, bu merkezler polimer matrikse çeşitli tekniklerle dahil edilebilmektedirler (Tüken ve ark, 2005, Kadirgan ve Becerik, 2001). İletken polimerlerde bulunan katalitik merkezler hidrojenin yükseltgenmesi, çeşitli organik moleküllerin yükseltgenmesi veya organik maddelerin elektrohijrojenasyonu gibi sayısız tepkimeyi katalizleyebilmektedir (Aydın ve Köleli, 2006).

1.2.2. İletken Polimerlerin Uygulamaları

Teknik önemi büyük olan uygulama alanlarından biri spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önleme amacıyla kullanılmalarıdır. Polianilin (PANi), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Bir diğer örnek uygulama da mikron düzeyinde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için iletken polimerler yük dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. IBM tarafından geliştirilen bir teknikte PANi'nin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir.

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarla ilgili uygulama alanlarında kullanımına yönelik ilgiyi arttırmıştır. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Li/polypyrrole ya da Li/polyaniline (Varta-BASF) şeklinde idi. Asıl gelişme ise lityum bataryalar için yeni bir katot materyali arayışı üzerine odaklanmıştır. Sübstitüye politiyofenler ve pol(1,2-di(2-thienyl) ethylene) bu konuda iyi sonuçlar vermişlerdir. Bir diğer uygulama alanı ise yüksek

deşarj hızlarına olanak sağlayan, mükemmel iyonik iletkenliklerinden yararlanılmasıdır. Süper kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaları buna güzel bir örnektir. Süper kapasitörde aranan özellikler yüksek şarj/deşarj hızı ve yüksek kapasitans değerine sahip olmasıdır. Ayrıca yakıt enerjisini bir yanma prosesine başvurmadan doğrudan akıma çeviren elektrokimyasal sistemler olan yakıt hücrelerinde, kimyasal olarak depolanan enerji elektrokimyasal bir prosesle elektrik akımına çevrilir. Proton geçirgen membran (PEM) teknolojisine sahip yakıt hücrelerinde, elektrolit ince bir polimer membrandan oluşmaktadır. Bu membran, poli[perflorosulfonik] asit veya Nafion™'dur. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir.

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak düşünülebilirler ve gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan polianilin filmleri gazlar için membran görevi görürler. Genellikle daha büyük gaz molekülleri daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir.

İletken polimerler korozyonu önlemeye yönelik koruyucu filmler olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANi, PPY, PTh ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar. En çok kullanılan malzeme olduğundan yumuşak çelik üzerine kaplamalar en çok çalışılmış olmakla birlikte, dişhekimliğinde kullanılacak malzemeler için de çalışmalar mevcuttur. İletken polimer kaplamanın uygulaması doğrudan aktif materyalin yüzeyinde elektrosentezi şeklinde ya da bu polimerlerin çözeltilerinden çözücüyü uçurmak suretiyle yapılmaktadır. Elektrokimyasal yolla kolayca sentezlenebilen çeşitli iletken polimer kaplamalar, malzemenin korozif ortamla etkileşimini önleyerek; bir tür bariyer etkisi sergilerler. Aynı zamanda elektroaktif olarak bilinen redoks polimerleri, özellikle çeliğin korozyonuna karşı anodik koruma da sağlarlar. Kendisi indirgenebilen polimer film, metalin yükseltgenmesini kolaylaştırarak, elektronca zengin yapısı sayesinde kararlı oksit oluşumuna yardımcı olmaktadır.

İletken polimerler sensor teknolojilerinde seçiciliği arttırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensor molekülleri için destek matriks olarak

kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin kullanıldıkları sensorlar birçok farklı madde için mevcuttur. SO₂ ve NO₂, glikoz, üre, hemoglobin, Xanthin ya da nem.

İletken polimerler oksidasyon (doping) sırasında hacimce genleşme özelliği gösterirler. Farklı iyonların polimerin yapısına dahil edilmesi ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve hacmi %30'lara kadar arttırılabilir. Böyle elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesinde olanak sağlar. PPy esaslı bir yapay kas üretilmiştir (Skaarup, 2000).

İletken polimerler daha hafif daha küçük devre elemanları üretiminde kullanılabileceği gibi radara yakalanmayan hayalet uçakların yapımında kullanılabilir. Bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında kararan "akıllı pencereler"de kullanımına imkân sağlamaktadır. Yakın bir zamanda elektronik devrelerin temel parçaları olan transistörler ve fotodiyotlar iletken polimerlerden yapılabilecektir. Askeri sahada ve uzay teknolojisinde kullanılan araçların hafif olması çok önemlidir. Eğer elektronik devreler ve bataryalar polimerlerden yapılabilirse, kullanılan bu araçların ağırlığı yaklaşık % 90 oranında azalacaktır. Öyle ki ileride motor blokları alüminyumdan, birçok aksamı sert plâstikten ve elektrik devreleri iletken polimerlerden yapılan bir otomobili, tek elle itebilmek mümkün olacaktır. Nanoteknolojide, devreleri birbirine, ya da bizim kullanabileceğimiz makro büyüklükteki sistemlere bağlamak amacıyla iletken polimerlerden yararlanılabilir. Şu an kullanılan bakır telleri nanoteknoloji de kullanılacak boyutlara indirdiğinizde iletkenlik özellikleri değişerek ve kendilerinden beklenen görevi yerine getiremeyebilir. Eğer bu gerçekleştirilebilirse, büyük bir ihtimalle mikroskobik boyuttaki devreler iletken polimer telleri ile birbirine bağlanacak ve bu devrelerin boyutlarını 200 nanometreden 0,2 nanometreye indirmek mümkün olabilecektir. Boyutlardaki bu düşüş bilgisayarların hızını ve hafızasını 108 kat artırabilir.

1.2.3. Polimerlerin (PPy, PmPy) Korozyona Karşı Kullanımları:

Günlük hayatımızın hemen her alanına giren polimerler ve polimer esaslı malzemeler ve kullanım alanları her geçen gün biraz daha genişlemektedir. Üzerinde en çok durulan kullanım alanları enerji üretimi ve korozyonun önlenmesi olup bu alanlarda sayısız çalışma mevcuttur (Bazzaoui ve ark. 2002, Hammache ve ark. 2001, Martins ve ark. 2002). Korozyonun önlenmesine yönelik geçmişte kullanılan ve günümüzde halen kullanılmakta olan teknikler yüksek maliyet, yetersiz koruma, farklı sistemlere uygulanabilirliğin mümkün olmaması ya da çevre üzerine olumsuz etkilerin söz konusu olması gibi, birçok sorun getirmektedir. Böylece daha ekonomik, uygulaması kolay ve daha uzun süreli koruma sağlayabilecek teknikler üzerinde çalışılmaktadır. Teknikte en çok kullanılan demir ve demir esaslı malzemelerin korozyon dayanımlarının önemli ölçüde arttırmak için yüzeyinde polianilin, polipirrol ve politiyofen gibi uygun bir polimer filmi oluşturulmaktadır. Pirrol, aynı zamanda demirin korozyonuna karşı inhibitör özelliğine sahiptir. Sahip olduğu –NH grubu üzerinden yüzeyde absorbe olarak, oluşturulan polipirrol filminin elektriksel iletkenliğinin yüksek olması koruyuculuğu artırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal olarak kaplanmasına izin vermektedir. Çelik yüzeyinde polimerin elektrokimyasal yolla sentezlenebileceğini gösteren (Lacaze ve ark, 1996) çalışmadan sonra bu konu daha yoğun bir ilgi görmüştür. Monomer yükseltgenmesi tersinmez bir proses olup demirin denge potansiyelinden çok daha soy potansiyellerde gerçekleşmektedir. Bu nedenle homojen ve yüzeyde iyi tutunan bir polimer filminin elde edilmesi için elverişli bir sentez ortamı seçilmesi önemlidir. Okzalik asit çözeltisinde yumuşak çelik yüzeyi $\text{Fe} + \text{C}_2\text{O}_4^{-2} \rightarrow \text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{e}^-$ tepkimesi uyarınca oluşan demir(II)okzalit tabakası ile pasifleşmektedir. Bu kompleksin çözünürlüğü düşüktür ($K_{\text{ç}}=2,1.10^{-7}$). Fe(II)'nin Fe(III) iyonuna yükseltgendiği potansiyellere ulaşıldığında oluşan demir(III)okzalatin çözünürlüğü yüksek olduğu için yüzeydeki pasiflik kısmen bozunmaktadır. Aynı anda oluşan Fe^{+3} iyonları açılan yüzeylerde $2\text{Fe}^{+3}_{(\text{suda})} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+}_{(\text{suda})}$ tepkimesi ile Fe_2O_3 oluşturarak tekrar pasifliği sağlamaktadır. Sonuçta çeliğin yüzeyi FeC_2O_4 ve Fe_2O_3

filmlerinden oluşan karma bir koruyucu tabaka ile pasifleşmektedir. Potansiyel artırıldığında pasif tabakanın etkisi ile yüzeyden oksijen gazı çıkışı görülmektedir. İletkenliği yüksek FeC_2O_4 ve iletkenliği düşük Fe_2O_3 yapılarının toplam iletkenliği düşüktür. Bu nedenle yüzeyde büyük bir aşırı gerilim oluşabilmektedir. Geri yöndeki tepkimede Fe_2O_3 'in demir(II) oluşumlarına indirgenmesiyle yüzeydeki pasiflik kısmen bozulmaktadır. Serbest hale geçen demir(II) iyonları okzalot iyonları ile birleşerek yeniden demir(II)okzalot kompleksini oluşturmaya başlaması ile yüzey yeniden pasifleşmekte ve akım azalmaktadır. Paslanmaz çelik yüzeyinde ise daha önceden oluşmuş krom ve nikel oksitlerle pasiflik kısmen sağlanmaktadır. Az miktarda oluşan demir(II) iyonları da yüzeyin pasifleşmesine katkıda bulunmaktadırlar. Polimerlerin sentezi sırasında yapılan en küçük bir değişiklik polimerin iletkenliği, kararlılığı, iyonik iletkenliği, adhezyon özelliği gibi önemli özelliklerinde göz ardı edilemeyecek değişimlere neden olmaktadır (Sokethem, Dekker, 1986). Monomer moleküle eklenecek bir fonksiyonel grup da, elde edilecek polimer filmin iletkenliği, kararlılığı ve geçirgenliği üzerine etki eder. Pirolo halkasındaki $-\text{NH}$ grubunda $-\text{H}$ yerine $-\text{CH}_3$ grubu eklenmesi ile oluşan N-metil pirol kullanılarak elde edilen polimer film özellikleri de polipirolde farklıdır. $-\text{CH}_3$ grubu, adhezyonda önemli rolü olan azot çevresinde sterik etkiye neden olur. Literatürde yer alan çeşitli çalışmalarda, poli N-metil pirolün yumuşak çeliğin korozyonunu azaltmasına rağmen PPy'den daha düşük etkinliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Iroh, 2000). Ayrıca PmPy'nin iletkenliği PPy'den düşüktür (Tüken ve ark, 2007). Metalik bir malzeme yüzeyinde polimer filmi oluşturulması söz konusu olduğunda substrat metalin elektrokimyasal özellikleri ve metal yüzeyine uygulanan ön işlemler doğrudan filmin koruyuculuğu üzerinde etkili olmaktadır (Tüken ve ark, 2006).

1.3. Kuantum Mekaniği

Bir molekülün elektronik yapısının kuantum mekaniksel bir modelini yapmak için Schrödinger denklemi çözülmelidir.

$$\mathbf{H}\psi = \mathbf{E}\psi$$

Hamilton işlemcisi, $\mathbf{H}$, atomdaki ya da moleküldeki çekirdeklerin ve elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerine bağlıdır. Dalga fonksiyonu, ψ , moleküldeki farklı yerdeki elektronları bulma olasılığı hakkında bize bilgi sağlamaktadır. Enerji, $\mathbf{E}$, elektronik spektroskopiyi yorumlamaya yardım için kullanılabilecek özel elektronların enerjileriyle ilişkilidir. Schrödinger denklemini çözmek çok zor bir sorundur ve yaklaşımlar yapılmadan çözülemez. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile bağımsız elektron yaklaşımı olmak üzere iki çeşit yaklaşımlar vardır.

Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdeklerin pozisyonları, çekirdekler arası uzaklıkların değişmez kalması için, sabit olacak şekilde alınmaktadır. Bu anlamlı bir yaklaşımdır, çünkü hafif elektronlara kıyasla ağır çekirdekler temelde hareketsizdirler. İlk önce bir molekül için bir geometri (sabit çekirdekler arası uzaklıklarla) seçilmekte ve o geometri için Schrödinger denklemi çözülmektedir. Sonra geometri biraz değiştirilmekte ve denklem tekrar çözülmektedir. Bu işlem, en düşük enerjili uygun bir geometri bulana dek sürdürülmektedir.

Genelde yapılan yaklaşımda (bağımsız elektron yaklaşımı) dalga fonksiyonu, $\mathbf{R}$, tek-elektronlu fonksiyonların bir sonucu şeklinde yazılabilmektedir. Tek-elektronlu dalga fonksiyonları “moleküler orbitaller” olarak adlandırılmaktadır. Her moleküler orbital, molekülü oluşturan atomların atomik orbitallerinin bir kombinasyonu şeklinde ifade edilmektedir. Örneğin H_2 molekülü için en basit moleküler orbital fonksiyonu $c_1 1s_1 + c_2 1s_2$ şeklinde yazılmaktadır. Burada $1s_1$ bir hidrojen $1s$ atomik orbital fonksiyonudur ve c_1 bir parametredir. Bu yöntem, Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu-Moleküler Orbital Teorisi (LCAO-MO) olarak adlandırılmaktadır (Cebe, 1998).

1.3.1. Moleküler Modelleme

Model kelimesinin bilimde özel bir anlamı vardır. Doğrudan bir bilgisayarın başına oturmak ve çizimleri yapmak anlamına gelmez. Çalışılan kimyasal olayı doğru olarak temsil edebilen bir matematiksel denklemler kümesine sahip olma anlamına gelmektedir. Buradan moleküler modellemenin bir bilgisayar bilimi olduğu sonucu çıkarılmamalıdır, ancak modelleme bilgisayara ek bir boyut sağlamaktadır. Bilimde modeller, her şeyden önce sadeleştirme için kullanılırlar. Burada sadeleştirme, analizi önemli olduğuna inanılan olaya sınırlama anlamına gelmektedir. İki çeşit modelleme mevcuttur;

1. Moleküler Mekanik: Bir molekülü elastik bağlarla birbirine tutulmuş bir atomlar grubu şeklinde temsil eden bir klasik mekaniksel modeldir. Moleküler mekanik yöntemleri, moleküler geometriler ile oluşum ısılarını verirler.
2. Kuantum Mekaniği: Bir molekülün Schrödinger denkleminin çözümünü gerektiren elektronik yapısının bir kuantum mekaniksel modelidir. Kuantum mekaniği, moleküllerin dipol momentleri ve spektroskopi gibi elektronik özelliklerini tahmin etmede kullanılabilir.

1.3.2. Moleküler Mekanik

Moleküler mekanik, molekülü elastik bağlarla birbirine tutulmuş bir atomlar grubu şeklinde temsil eden bir klasik mekaniksel modeldir. Kısacası, moleküler mekanik, bağlara bağ açılarında çekebilen, sıkıştırılabilen, bükülebilen ve bükülme açılarında ileri geri hareket edebilen yaylar şeklinde bakmaktadır. Bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimler de ayrıca dikkate alınmaktadır. Bütün bu kuvvetlerin toplamı molekülün “kuvvet alanı” olarak adlandırılmaktadır. Bir moleküler mekanik kuvvet alanı, birkaç molekül (örneğin bir alkan grubu) ile kıyaslanarak oluşturulmakta ve parametrize edilmektedir. Bu kuvvet alanı, daha sonra kendisi için parametrize edilene benzer başka moleküller için de kullanılabilir. Bir moleküler mekanik hesaplaması yapmak için, bir kuvvet alanı seçilmeli ve uygun moleküler yapı değerleri (doğal bağ uzunlukları, açıları, vb.) ayarlanmalıdır. Sonra

bu yapı, gerilim enerjisini düşürmek ve enerjiyi tüm moleküle dağıtmak için azar azar yapısı değiştirilerek optimize edilmektedir. Bu azaltma işlemi benzer molekül üzerinde yapılan kuantum mekaniksel bir hesaplamaadan daha hızlı olmaktadır.

Bir kuvvet alanı mevcut olan moleküllerin oluşum ısılarını ve geometrilerini tahmin etmede, moleküler mekanik kullanışlı bir araçtır. Örneğin; aynı molekülün farklı konformasyonlarını kıyaslamak iyi bir yoldur. Ancak moleküler mekaniğin iki zafiyeti vardır. Birincisi, kuvvet alanlarının bilinen, benzer moleküllerin özelliklerine bağlı kalışıdır. Eğer yeni çeşit bir molekülün özellikleriyle ilgileniyorsanız, o molekül için uygun bir kuvvet alanı muhtemelen mevcut olmayacaktır. İkincisi, moleküler mekanik molekülleri bir yaylar grubu olarak ele aldığından, moleküllerin dipol momentler ve spektroskopi gibi elektronik özelliklerini tahmin etmede kullanılamazlar. Bir molekülün elektronik özellikleri hakkında tahminler yapmak için, kuantum mekaniksel modeller kullanılmalıdır.

1.3.3.Moleküler Orbital Hesaplama Yöntemleri

Moleküler orbital hesaplamalarında, moleküler mekanik, yarı-ampirik moleküler orbital ve ab initio yöntemleri kullanılmaktadır. Bir moleküldeki çok sayıdaki tanecik yüzünden (örneğin bazen 12 çekirdeğe ve 78 elektrona sahiptir), Schrödinger denkleminin çözümü için gereken hesaplamaları yapan bilgisayar programları vardır. Bu hesaplamalar, büyük moleküller için çok büyük sayılarda zor integralleri içermektedir. Ab initio hesaplama yöntemleri bu integrallerin tümünü yaklaştırma yapmadan çözmektedir. Ab initio yöntemleri, küçük ve orta büyüklükteki moleküller için en güvenilir yöntemlerdir, ancak büyük moleküller için çok fazla zaman almaktadırlar.

Daha büyük moleküller için, ab initio yöntemlerinde kullanılan integrallerin bazılarını ya ihmal eden ya da yaklaşık ele alan yarı-ampirik yöntemler geliştirilmiştir. Integrallerin ihmalini telafi etmek içinse, yarı-ampirik yöntemler moleküler verilere dayanan parametreleri kullanmaktadırlar. Tüm yarı-ampirik yöntemler, aynı teorik varsayımları uygulamakta, sadece yapılan yaklaşımlarda farklılık göstermektedirler.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

B.N. Grgur , N.V. Krstajic , M.V. Vojnovic , C. Locnjevaca , L.J. Gajic Krstajic (1998), yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal sentez yoluyla polipirrol filmi oluşturmuşlardır ve yumuşak çeliğin korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Polipirrol filmi sulu okzalik asit çözeltisinden sabit yoğunlukta ($1\text{A}/\text{cm}^2$) akım uygulanarak elde edilmiş bu yolla elde edilen filmlerin yüzeyde tutunması oldukça kuvvetli ve polimer tabakasının düzgün olduğu belirtilmiştir. Yüzeyi polipirrol ile kaplı yumuşak çeliğin asidik sülfat çözeltilerinde korozyon davranışları Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi tekniği ile incelenmiş ve polipirrolün çeliği koruduğu ve korozyon hızını 20 kat düşürdüğü saptanmıştır.

Wencheng Su , Jude O. Iroh (1999), çeliğin korozyonu üzerine inhibitör etkileri bilinen tri etil amin ve alil amin içeren sulu okzalat çözeltisinden galvanostatik yöntemle çelik üzerinde polipirrol filmleri oluşturmuşlardır. Bu sentezler farklı pH'larda tekrarlanılarak bu aminlerin polimerizasyon mekanizması üzerine etkileri incelenmiştir. Bu aminlerin pH üzerine etki ettikleri ve dolayısıyla çelik yüzeyinde pasif film oluşumu için geçen süreye (indüksiyon süresi) etki ettikleri ve elde edilen filmlerin daha homojen oldukları ve yüzeye daha kuvvetli tutundukları saptanmıştır.

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

Su Wecheng, Jude O. Iroh (2000), okzalik asit çözeltisinden galvanostatik yöntem ile çelik substratlar üzerinde polipirol filmler oluşturmuş ve bu işlem ortam pH'sı NaHCO_3 ile 1-10 arasında farklı değerlere ayarlanarak farklı sürelerde akım uygulamış, her bir uygulama için yüzey SEM, RAIR, XRD teknikleri ile inceleyerek mekanizmayı aydınlatmaya çalışmışlardır. Akım uygulanmaya başlandığı anda yüzeyde $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ filminin oluşmaya başladığı ve yüzeyin pasifleştiği saptanmıştır. Polipirol oluşum potansiyeline ulaşıldığında bu demir okzalit tabakasının yükseltgenerek bozunması ile açılan yüzeyde aynı anda polipirol filminin olduğu zamanla yüzeyin tamamen polipirol ile kaplandığı belirlenmiştir.

Jude O.Iroh, Wencheng Su (2000), okzalik asit ve pirol içeren sulu ortamdan galvanostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerinde polipirole ve poli (N-metil pirol) filmleri oluşturmuş ve bu filmlerle kaplı çeliklerin korozyona karşı dayanımlarını test etmişlerdir. Bu amaçla NaCl içeren koroziv test çözeltisi kullanılmış ve EIS ve DC polarizasyon tekniklerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre polipirol korozyon potansiyellerini önemli oranda yükseltirken korozyon akımını ve korozyon hızını düşürmüştür. Polarizasyon eğrileri polipirolün çeliğin anodik çözünmesini azalttığını göstermiştir. EIS ölçümleri sonucunda polipirol-pasif film kompozitinin çeliğin koroziv ortamla temasını önlediğini ve yük transfer mekanizmasına etki ettiğini böylelikle korozyonun yavaşlatıldığını göstermiştir. Poli (N-metil pirol) kaplamanın daha düşük bir korozyon direnci sağlayabildiği yine bu ölçümlerden elde edilen sonuçlardan birisidir.

Wencheng Su, Jude O. Iroh (2000), Polipirol ve poli (N-metil pirol) kaplamaları çelik üzerinde galvanostatik yöntemle oluşturmuş ve bu filmlerin karakterizasyonu SEM, XRD ve FTIR teknikleri kullanılarak yapmışlardır. Daha sonra filmle kaplı çeliklerin korozyon dayanımları ise DC polarizasyon tekniğinden yararlanılarak 1 M NaCl çözeltisi içerisinde belirlenmiştir. Sentezin ilk aşamasında meydana gelen $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pasif tabakasının bozunmadan yüzeyde kalması halinde bu tabakanın üzerinden gelişen polipirol filmlerinin yüzeyde tutan adhezyon kuvvetlerinin azaldığı belirlenmiştir. Polipirol kaplamaların poli(N-metil pirol) kaplamalara oranla daha iyi koruma sağladığı ve kaplamaların adhesif özelliklerini

ve korozyon performanslarının sentez sırasındaki elektrokimyasal parametrelere ve pH'ya bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

Hochum Lee, Haesik Yang, Juhyoun Kwak (2001), galvanostatik yöntem kullanılarak ($0,2 \text{ mA.cm}^{-2}$) altın elektrotlar üzerinde poly(N-ethyl pyrrole) (PEPy) ve poly(N-methylpyrrole) PMPy filmleri oluşturmuşlardır. Sentezler farklı dopant anyonlarının (PF_6^- ve ClO_4^-) varlığında tekrarlanılarak dopant anyonun farklılığı ile substitüye grubun farklılığının elde edilen polimer filmin elektrokimyasal davranışları üzerinde etkileri dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal quartz kristal microbalance (EQCM) ve elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniği (EIS) kullanılarak incelemişlerdir. PEPy filmi üzerinde yapılan incelemeler, çözücünün difüzyonu, yük kapasitesi ve iyonik iletkenliğin film oluşumu sırasında ortamda bulunan dopant anyonun türüne bağlı olduğu (örneğin ClO_4 için daha düşük iyonik iletkenlik) PMP filmi için çözücü difüzyonu dopant türüne bağlı olmadığı, PMPy'nin yük kapasitesinin ve iyonik iletkenliğinin PEPy'den daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ramakrish Rajagopalan, Jude D. Iroh (2001), okzalik asit ve anilin ve pirol içeren sulu çözeltiden potansiyostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerinde polianilin ve polipirol kompozitleri oluşturmuşlardır. SEM (scanning electron microscoby), RAIR (Reflection Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction) ve FTIR kullanılarak yapılan yüzey incelemeleri yüzeyde kompozit oluşumundan önce $\text{FeC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ meydana geldiği, film oluşum potansiyellerine gelindiğinde bu tabakanın bozunmaya başladığı ve aynı anda polimerleşme reaksiyonunun başladığını göstermişlerdir. Akım-zaman değişimlerinin kantitatif incelenmesinden yüzeyde film gelişiminin üç boyutlu olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

Mitsuhiro Shibata, Ken-Ichi Kawashita, Ryutoku Yosomiya, Zhang Gongzheng (2001), Polipirol-poli(eter üretan) (PEU) ve PPy-polietilen-ko-vinil alkol) (EVOH) kompozit filmleri galvanostatik olarak ITO (Indium-doped Tin Oxide) elektrotlar üzerine kaplamışlardır. PEU bir elektrolit olarak kullanılmış ve PPy-EVOH/PEU ve PPy-PEU/PEU sistemler oluşturulmuş ve sistemlerin

elektrokromik özellikleri karşılaştırılmıştır. UV-visible spektrofotometre ve four-probe tekniklerinden yararlanılarak yapılan karşılaştırmalarda PPy-PEU kompozitlerde geçirgenliğin daha iyi olduğu, PPy-EVOH kompozitlerde bir uyarıya cevap verme süresinin daha kısa olduğu belirlenmiştir. Yine PPy-EVOH sisteminin daha uzun süre tekrar tekrar kullanılabileceğini göstermişlerdir.

H.Hammanche, L. Makhloufi, B.Saidani (2001), galvanostatik olarak demir yüzeyinde PPy filmi oluşturmuş ve bu film üzerine elektrokimyasal olarak Au partikülleri çöktürmüş ve böylelikle hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi, SEM, EDX (energy dispersive X-ray analysis) ve siklik voltametri teknikleri kullanılarak incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar bu elektrodun çıplak altın elektroda göre daha yüksek bir elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir.

R. Mazeikiene, A. Malinauskas (2002), nitrik asit ve pirol içeren sulu çözeltiden, potansiyostatik yöntemle (0,8 V vs Ag/AgCl) platin elektrot üzerinde polipirolün elektropolimerizasyonunu sağlamışlardır. Bu polimer kaplı elektrotları farklı destek elektrolit ortamlarında (NaNO_3 ya da HNO_3) 0,3 V ile 0,9 V aralığında bir dizi potansiyellere belirli sürelerde maruz bırakarak, filmlerin bozunma kinetikleri dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak incelenmiştir. 0,3 V ile 0,6 V potansiyel aralığında birinci dereceden bir bozunmanın gerçekleştiği ve bozunmaya ait hız sabiti $k = 10^{-5}$ olarak bulunmuştur. 0,6 V potansiyel değerinin üzerinde ise uygulanan potansiyel ile orantılı olarak bozunma hızı sabitinin hızla arttığı saptanmıştır.

T.Tüken, B.Yazıcı, M.Erbil (2004), okzalik asit çözeltisinde sentezlenen polianilin (PANi) ve polipirol (PPy) filmleri üzerinde, PANi filminin sentezini LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. Bu yolla elde edilen PANi/PANi ve PPy/PANi kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkinliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla AC Impedans tekniği ve anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanmışlardır. PPy/PANi kaplama sisteminin, % 3,5

NaCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını göstermişlerdir.

T.Tüken, B.Yazıcı, M.Erbil (2004), yumuşak çeliğin yüzeyinde ince bir polipirol filmini okzalik asit çözeltisinden, siklik voltametri tekniği ile sentezlemişlerdir. Bu filmin üzerinde, daha kalın bir poliindol filmini asetonitril çözeltisinden sentezleyerek polipirol/poliindol kaplamayı elde etmişlerdir. Bu kaplama sisteminin yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemek amacıyla AC Impedans tekniğinden, anodik polarizasyon eğrilerinden ve korozyon potansiyeli (E_{kor})-zaman diyagramlarından yararlanmışlardır. %3,5 NaCl çözeltisi korozif ortam olarak seçilmiştir. Polipirol/poliindol kaplamanın yaklaşık 190 saat süreyle etkin bir bariyer özelliği sergilediği ve çeliğe önemli bir koruma sağladıkları gösterilmiştir.

V.G. Khomenko, V.Z. Barsukov, A.S. Katashinskii (2005), Polianilin(PANi), polipirol(PPy), politiyofen(PTh), poli(3-metil)tiyofen (PMeT), poli(3,4-etilendioksitiyofen) PEDOT gibi elektronik olarak iletken polimerlerde (ECP) oksijen indirgenmesini çalışmışlardır. ECP'lerin katalitik aktivitesinin nedenlerini açıklamak için ECP'nin kuantum-kimyasal modellemesi ve oksijen ile ECP'nin adsorpsiyon komplekslerini incelemişlerdir. Moleküler yapıların elektronik yapısı ve onların oksijenle komplekslerini hesaplamak için MOPAC'ın PM3 programı kullanılmıştır. Hesaplamalar, PANi'de kimyasal adsorplanmış oksijen moleküllerindeki bağ sayısının, serbest oksijen molekülü ile karşılaştırıldığında, yaklaşık %30 azaldığını, bağ uzunluğunun %20'den fazla arttığını göstermiştir. Böylece, kimyasal olarak adsorplanmış oksijen moleküllerinin daha yüksek aktivasyon derecesine sahip olduklarını belirleyerek, polimerik yüzeyde indirgenebildiğini belirtmişlerdir. Benzer mekanizmanın PPy, PTh ve PMeT'nin aktif karbon atomları üzerinde olduğunu bulmuşlardır.

J.H. Henriquez-Roman, L.Padilla-Campos, M.A. Paez (2005), hidroklorik asitte bakırın korozyonu ile ilgili bazı anilin türevlerinin bu teorik çalışması anilin-bakır yüzey sistemleri için kluster modelini ve Hartree Fock hesaplamalarını kullanarak yapılmıştır. Anilin molekülleri etkileşmelerinin köşeli yüzey kusurlarında çok olduğunu göstermişlerdir. Adsorpsiyon enerjisinin 30'dan 67 kcal/mol'e arttığını bulmuşlardır. Yüzey kusuru ve anilin molekülündeki amino grubu arasında etkileşim meydana geldiğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon enerjisi anilinin elektron verici yerinde olması ile artar, elektron alıcı yerinde olması ile azalır. Anilin molekülleri ile korozyon inhibisyonunun, kusurlar gibi oldukça aktif yüzeylerdeki lokal özellikler ile ilgili olabileceğini söylemişlerdir. Protonlanmış anilin ve klorür iyonu arasında iyon çifti oluşumu olasılığı ve bunun bakır üzerindeki anilin adsorpsiyonuna etkilerini incelemişlerdir.

Tunç Tüken (2006), suda 0,3 M okzalik asit ve asetonitrilde 0,15 M LiClO₄ olmak üzere iki ayrı çözeltiden paslanmaz çelik üzerine polipirol filmlerini kalınlıkları 1,7 µm olacak şekilde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemiştir. Kaplamaların korozyon performanslarını %3,5 NaCl çözeltisinde incelemiştir. ACN-LiClO₄ çözeltisinden sentezlenen kaplamanın okzalik asit çözeltisinden sentezlenen kaplamadan daha az gözenekli ve daha dayanıklı olduğunu göstermiştir.

T. Tüken, G. Tansuğ, B. Yazıcı, M. Erbil (2007), Polipirol filminin su alma ve buna bağlı olarak dayanım yetersizliğinin üstesinden gelmek için pirol ve N-metil pirolün kopolimerizasyonu ve bilayer uygulaması %3,5 NaCl çözeltisinde yapmışlardır. PmPy kaplamanın korozyona karşı etkinliğinin PPy kaplamadan daha az olduğu görülmüştür. Bu PmPy filminin yumuşak çeliğe adsorpsiyonunun zayıf olması ile ilişkilendirilebilir. Film PPy üzerine kaplandığında, korozyona karşı korumanın daha iyi olduğu görülmüştür. Poli(pirol-co-N-metil pirol) okzalik asit çözeltisinden monomerleri değişik oranlarda olacak şekilde sentezlenmiştir. n-metil pirol:pirol oranı 1:3 olan kaplamanın bariyer özelliğinin PPy kaplamadan daha yüksek olduğu görülmüştür. En düşük etkinliğe 1:1 oranda oluşturulan film sahiptir.

T. Tüken, G. Tansuğ, B. Yazıcı, M. Erbil (2007), elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol kaplamanın üzerine ince grafit tabaka uygulandıktan sonra son kat olarak diğer polipirol filmi kullanılmışlardır. Sulu NaCl çözeltisinde korozyon dayanımı incelenmiştir. Korozyon testleri olarak elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik ölçümler kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar okzalik asit çözeltisinde, polarizasyon eğrileri sodyum klorür çözeltisinde elde edilmiş olup, grafit tabakanın kaplamanın dayanıklılığını artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca Warburg katsayısı değerleri hesaplanmış, zamanla kaplamanın bariyer özelliğinin geliştiğinin gösterilmesinde kullanılmıştır. 96 saat sonunda hidrofobik grafit tabakasının kaplamanın bariyer özelliğini arttırdığı, su alma hızını azalttığı gösterilmiştir.

M. Özcan , F.Karadağ, İ.Dehri (2007), 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde yumuşak çelik üzerinde methioninin adsorpsiyon karakteristiği elektrokimyasal impedans spektroskopisi, polarizasyon direnci ölçümleri, akım potansiyel eğrileri kullanılarak araştırmışlardır. İmpedans ve polarizasyon direnci yöntemlerinden elde edilen polarizasyon dirençleri uyumludur. Methionin molekülünün HOMO dağılımı en büyük Fukui indeks değeri gösteren atom ile uyumlu bulunmuştur.

H. Keleş, M. Keleş, İ. Dehri, O. Serindağ (2008), 6-Amino-m-cresol (ACr) ve Schiff bazı (ACr-S) 0,5 M HCl çözeltisi içinde yumuşak çelik üzerine korozyon inhibitörü olarak sentezlenmiştir. ACr-S in inhibisyon etkinliğinin ACr den yüksek olduğu gösterilmiştir. ACr ve ACr-S Langmuir izotermine göre adsorplanmaktadır. Termodinamik çalışmalar ACr-S nin ACr den daha büyük adsorpsiyon sabitine ve daha negatif serbest enerjiye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca muhtemel inhibisyon mekanizmaları da tartışılmıştır.

A.S. Sarac, S. Sezgin, M. Ates, C.M. Turhan, E.A. Parlak, B. İrfanoğlu (2008), dönüşümlü voltametri (CV), Fourier transform infrared reflectance (attenuated total reflection) FTIR-ATR, Taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik güç mikroskobu (AFM) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile karakterizasyonu yapılan poly(N-metil pirol)(P(NMPy) ile karbon fiber mikro elektrot (CFME) üzerinde elektrokimyasal olarak oluşturulan

homopolimer filmlerin süper kapasitif özelliklerini araştırmışlardır. CFME üzerine kaplanan P(NMPy)'nin mikro porozitesi, EIS ölçümlerinde değişik DC potansiyeller uygulanarak kapasitans ve redoks davranışları araştırılmıştır. P(NMPy)/CFME'nin kapasitans değerleri değerlerin değiştirilerek uygulanması ile elde edilmiştir. Bu filmin süper kapasitörler ve sekonder piller gibi enerji depolama teknikleri için büyük bir umut olabileceği sonucuna varmışlardır.

3. MATERYAL METOT

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak polipirol (PPy), poli N-metil pirol (PmPy) ve polipirol/poli N-metil pirol (PPy/PmPy) kaplamalarının farklı çalışma elektrotlarında elde edilmesi, karakterizasyonları ve bu kaplamaların korozyona karşı koruyuculuğunu belirlemek amacıyla yararlanılacak materyaller ve metotlar aşağıda verilmiştir:

3.1. Materyal

Potansiyostat-galvanostat: Potansiyostatik yolla polipirol ve N-metil pirol sentezleri EG&G Scanning Potentiostat Model 362 marka potansiyostat-galvanostat kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Siklik voltametri tekniği ile polipirol, poli N-metil pirol ve PPy/PmPy sentezleri, anodik polarizasyon eğrileri ve AC impedans ölçümleri CHI 604 Electrochemical Analyzer (Seri No. 6A721A) ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışma elektrotları: Platin (Pt) ve farklı elementel bileşime sahip yumuşak çelik (MS), paslanmaz çelik (SS) çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır. Yumuşak çelik ve paslanmaz çelik elektrotların elementel bileşimleri aşağıdaki Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan çelik örneklerinin elementel bileşimleri ve simgeleri.

	Kimyasal Bileşimleri										
	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	N	Co	Cu
M S	0,098	0,350	0,170	0,031	0,017	-	-	-	-	-	-
S S	0,025	1,880	0,530	0,010	0,039	10,400	18,590	2,100	0,040	-	-

Karşı elektrot: 2,3 cm² yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans elektrot: Üç elektrot tekniğinin uygulanması sırasında potansiyelin kontrol edilmesi amacıyla bir Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır.

Çeşitli elektrolit çözeltiler: Polipirol, poli N-metil pirol ve PPy/PmPy kaplamaların elektrot yüzeyinde sentezlenmesi için 0,3 M okzalik asit çözeltisinden yararlanılmıştır. Ayrıca kaplamalı elektrotların korozyon davranışları %3,5'luk NaCl ve 0,1 M HCl çözeltilerinde incelenmiştir.

FTIR: Elektrotun değişik koşullarda kaplanmasıyla, hazırlanan polimer filmlerin özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

SEM: Metal-polimere ait yüzey yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kuantum Modelleme: Metal-polimer etkileşmesi kuantum kimyası ile Gaussian 3.0 yazılımı ile değerlendirilmiştir.

3.2. Metot

Elektrotların Hazırlanması: Silindirik çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polyester bloğu ile kaplanarak, yüzey alanı 2 cm² olan MS ve yüzey alanı 1,54 cm² olan SS elektrotlar elde edilmiştir. Sentezden hemen önce çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda çeşitli kalınlıklarda (600-1200) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlenerek kurutulmuşlardır.

Polimerizasyon: Platin, yumuşak ve paslanmaz çelik elektrotların, farklı sıcaklık ve derişimli çözeltilerdeki oluşan polimer filmlerinin; aktifleşme enerjileri (E_a), Gibbs serbest entalpileri (ΔG) ve entropileri (ΔS) hesaplanmıştır. Bu amaçla 20, 30, 40, 50° C sıcaklıklarda test edilmiştir. Elektrotlar 0,1 M pirol, 0,1 M N-metil pirol ve pirol:N-metil pirol oranları 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde 0,3 M okzalik asit çözeltisi kullanılarak sentezlenmiştir. Polimerizasyon 50 mV/s tarama hızı ile belirlenen uygun potansiyel aralığında dönüşümlü voltametri tekniği ile

gerçekleştirilmiştir. Bu sentez için tek hücreli bir üç elektrot sisteminden yararlanılmıştır. Karşı elektrot olarak bir platin levha elektrot (yüzey alanı: 2,3 cm²), referans olarak da Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Bu amaçla 0,1 M pirol, 0,1 M N-metil pirol ve 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında pirol ve N-metil pirol içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisi kullanılmıştır. Polipirol, poli N-metil pirol ve PPy/PmPy ile kaplanan yumuşak çelik ve paslanmaz çelik elektrotlar 24 saat süre ile 40°C sıcaklıkta bir etüvde kurutulduktan sonra %3,5'luk NaCl ve 0,1 M HCl çözeltilerine daldırılarak çeliğe sağladıkları korozyon dayanımları belirlenmiştir.

AC Impedans ölçümleri: Polipirol, poli N-metil pirol ve PPy/PmPy kaplı elektrotların koroziyon ortamına maruz bırakıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (4, 24, 48, 72 saat) sonrasında AC impedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist diyagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler 10⁵ ile 10⁻³ Hz aralığında 7mV genlik kullanılarak, ölçülen açık devre potansiyelinde (denge potansiyeli) gerçekleştirilmiştir.

Anodik polarizasyon eğrileri: Polipirol, poli N-metil pirol ve PPy/PmPy kaplı elektrotlar koroziyon ortamına maruz bırakıldıkları andan itibaren 4 saat beklerken E_{corr}-zaman takibi yapılmıştır. 4 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden (E_{corr}) başlayarak anodik yönde 2 mV/s tarama hızı ile E_{corr}-(E_{corr}+800mV) potansiyel aralığı taranmıştır.

Polarizasyon direnci ölçümü: Polipirol, poli N-metil pirol ve PPy/PmPy kaplı elektrotlar test çözeltilerine daldırıldıktan 4 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden itibaren ±7 mV potansiyel aralığı 1mV/s tarama hızı ile taranarak elde edilen akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci değerleri hesaplanmıştır.

Görüntüleme-Elektrot yüzeyi: Elektrot-polimer etkileşimleri ve yüzey ürünler (SEM) saptanmıştır. Elektrot yüzeyindeki polimerin karakterizasyonu (FTIR) ile belirlenmiştir.

Elektrot yüzeyindeki film kalınlığı teorik olarak
$$d = \frac{Q \cdot M}{(2 + x) \cdot F \cdot \rho}$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır. Bu formülde ρ, polimer filmin özkütlesi(g/cm³), Q, elektropolimerizasyonun spesifik yükü (C/cm²), M, monomerin mol kütlesi (g), F,

Faraday sabiti (96500 C) olarak alınarak d polimer film kalınlığı (cm) olarak verilmektedir.

Kuantum Modelleme: Elektrot-polimer yapılarına ait toplam enerjiler, bağlanma enerjileri ve dipol momentler yarı ampirik moleküler orbital yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda elde edilen bulgular, deneysel bulgularla karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Gaussian 3.0 programı yardımı ile HOMO ve LUMO enerji düzeyleri teorik olarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez Koşulları ve Oluşan Ürünlerin Karakterizasyonu

Elektrokimyasal sentezin gerçekleştirileceği çözelti ortamında platin (Pt) elektrotun genel davranışlarını belirlemek amacıyla ilk olarak 0,3 M okzalik asit çözeltisinde Pt için -0,60 V ile 1,20 V arasında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 4.1a (●)'da görüldüğü gibi -0,60 V'ta akımın -0,033 A olduğu ve bu noktadan itibaren daha anodik potansiyellere doğru gidildikçe katodik akımın hidrojen çıkışı sürecine bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Yeterince soy potansiyellere ulaşıldığında, yüzeyde adsorplanan hidrojen moleküllerinin yükseltgenmesine karşılık anodik akım görülmüştür. -0,20 V'ta 0,0095 A değerinde bir akım pikinden sonra 0,10-0,70 V'a kadar olan bölgede akım yaklaşık sıfır dolayındır. 0,70 V' tan itibaren oksijen çıkışına bağlı olarak akım hızla artarak 1,20 V'ta akım 0,048 A'e ulaşmıştır.

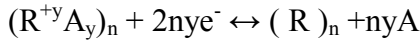
Şekil 4.1a (□)'da ortama 0,1 M pirol eklendiğinde -0,60 V'ta akımın -0,038 A olduğu, yaklaşık -0,20 V'ta 0,0067 ampere ulaştığı gözlenmektedir. Akım 0,10-0,70 V arasında yaklaşık sıfır dolayında sabit kaldıktan sonra hızla artarak 1,20 V'ta 0,055 A'e kadar ulaşmıştır. Monomersiz ortamdaki akımdan fazla olması oksijen çıkışı ile monomer oksidasyonunun gerçekleşmesinin sonucudur.

Ortama 0,1 M N-metil pirol eklendiğinde ise -0,60 V'ta akım -0,042 A'den artarak, -0,20 V'ta 0,0029 A'e ulaştığı Şekil 4.1a(◇)'da görülmektedir. Akım, 0,70 V'tan itibaren hızla artarak 1,20 V'ta 0,06 A'e kadar yükselmiştir. N-metil pirol varlığında oksijen çıkışı ile birlikte gerçekleşen oksidasyonda akım değeri pirol varlığında olduğundaki değere çok yakındır.

Şekil 4.1b'de görüldüğü gibi 0,3 M okzalik asit çözeltisinde Pt elektrot için farklı oranlarda pirol:N-metil pirol içeren koşullarda dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. 1:1 orandaki (○) I-V eğrilerinde potansiyel -0,60 V olduğunda akım -0,024 A iken, -0,20 V'a kadar 0,0065 A'e ulaşmıştır. Akım 0,70 V'a kadar 0,0034 A'e düştükten sonra, 1,20 V'ta 0,042 A'e yükselmiştir. 1:2 oranda (■) gözlenen akım değerleri, aynı potansiyeller dikkate alındığında 1:1 orandan daha düşüktür. -0,60 V'ta -0,025 A, -0,20 V'ta 0,0031 A, 0,70 V'ta 0,002 A, 1,20 V'ta 0,036 A

olmaktadır. 1:3 oranda (♦) ise -0,60 V'ta -0,022 A olan akım giderek yükselerek -0,20 V'ta 0,0053 A'e ulaşmıştır. Şekil 4.1b'de görüldüğü gibi 0,10-0,70 V arasında sıfıra yakın değerlerde seyrederken, 1,20 V'ta 0,03 A'e hızla yükselmiştir. 1:4 oranda (Δ) akım değerleri ise -0,60 V'ta -0,068 , -0,20 V'ta 0,0055 ve 1,20 V'ta 0,025 A'e ulaşmaktadır. 1,20 V'ta gözlenen akım değerlerinin metil pirol oranını arttıkça azaldığı görülmektedir.

Elektrotun yüzeyinde oluşan polimer filmler anodik tarama sırasında yükseltgenirken, çözeltide bulunan okzalat iyonları film yapısına katılmaktadır. Yükseltgenmiş formda sentezlenen film geri yöndeki tarama sırasında indirgenirken okzalat iyonları polimerden ayrılarak tekrar çözeltiye difüzlenmektedir (Su, Iroh, 2000). Bu sayede polimer matriste yük dengliği sağlanmaktadır. Dışarıdan elektron gönderilmesiyle meydana gelen bu olaylar R: PPy ve/veya PmPy filmi, A: $C_2O_4^{2-}$ iyonu olmak üzere aşağıdaki gibi gösterilmektedir (Tüken ve ark, 2004).



0,3 M okzalik asit çözeltisine monomersiz ve monomerli ortamlarda yumuşak çelik (MS) elektrot için -0,60-1,20 V arasındaki elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Monomersiz ortamda (●) -0,60 V'ta akım -0,00063 A iken, demirin çözünmesine bağlı artarak 0,26 V'ta 0,024 A değerine ulaşmıştır. Daha sonra ortamdaki okzalat iyonları ile demir iyonlarının oluşturduğu komplekslerin ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$) pasifliği sağlaması nedeniyle akım düşmüştür (Su, Iroh, 2000) . Geri dönüşte ise 0,19 V civarında yüzeyin pasifliğin bozulmasına bağlı olarak bir pik (repasivasyon piki) gözlenmektedir. Bu sırada oluşan Fe(II) iyonları yeniden okzalat ile çökelerek yüzeyin pasifliği tekrar sağlanmaktadır.

Pirol monomerinin varlığında (□) -0,60 V'ta akım -0,0011 A iken -0,20 V civarında gerçekleşen oksidasyon-pasivasyon pikinin şiddeti oldukça azalmıştır. 0,70 V'tan sonra monomerin yükseltgenmeye başlamasıyla akım artarak 1,20 V'ta 0,022 A'e ulaşmıştır. Geri dönüş yönünde ise herhangi bir pike rastlanmamıştır. Şekil 4.2a'da görüldüğü gibi -0,21 V civarında akım -0,0033 A olup en düşük değerdedir. Henüz ilk çevrimde oluşan polimer filmi yüzeyi kapattığından, geri dönüşüm

sırasında herhangi bir pik görülmemekle birlikte, polimer filmin indirgenmesine karşılık katodik akım geçişleri görülmektedir.

N-metil pirol varlığında ($\diamond$) -0,60 V'ta -0,00098 A olan akım, demirin çözünmesi ve yüzeyin pasifleşmesine bağlı olarak oksidasyon-pasivasyon piki görülmektedir. Oluşan pikin şiddeti monomersiz ortamdakinden az, pirolün varlığında olduğundan fazladır. Monomerin yükseltgenmesine bağlı olarak akımın artmasıyla 1,20 V'taki akım değeri 0,019 V'a ulaşmıştır. Bu değer pirolün aynı potansiyeldeki akım değerinden düşüktür. Geri dönüşte ise pasivasyonun bozulmasına bağlı olarak 0,12 V civarında bir pik gözlenmiştir. Bu olay oluşan filmin kapaticılığının PPy'den düşük olduğuna işaret eder.

Yumuşak çelik üzerine sentezlenen kopolimer oranlarına göre potansiyellere karşılık gözlenen akım değerleri Şekil 4.2b'de görülmektedir. 1:1 oranda ($\circ$) -0,60 V'ta akım değeri -0,0006 A iken -0,01 V civarında oksidasyon pasivasyon piki görülmektedir. 1,20 V'ta akım 0,027 A olmaktadır. Dönüş yönünde ise 0,07 V dolaylarında repasivasyon piki gözlenmektedir. 1:2 oranda ($\blacksquare$) -0,60 V'ta akım değeri -0,00098 A iken, 0,35 V civarında oksidasyon pasivasyon piki görülmektedir. 1,20 V'ta akım 0,018 A olmaktadır. Dönüş yönünde ise 0,09 V dolaylarında repasivasyon piki gözlenmektedir. 1:3 oranda ($\blacklozenge$) -0,60 V'ta akım değeri -0,0006 A iken 0,15 V civarında oksidasyon pasivasyon piki görülmektedir. 1,20 V'ta akım 0,015 A olmaktadır. Dönüş yönünde ise 0,10 V dolaylarında repasivasyon piki gözlenmektedir. 1:4 oranda (Δ) -0,60 V'ta akım değeri -0,00085 A iken 0,18 V civarında oksidasyon pasivasyon piki görülmektedir. 1,20 V'ta akım 0,014 A olmaktadır. Dönüş yönünde ise 0,10 V dolaylarında repasivasyon piki gözlenmektedir.

Şekil 4.2b'de görüldüğü gibi kopolimer oranlarındaki N-metil pirol katkısı arttıkça oksidasyon pasivasyon pikini şiddeti ve 0,70 V'tan itibaren monomerlerin yükseltgenmesine bağlı olarak gözlenen akım değerleri azalmaktadır.

0,3 M okzalik asit çözeltisi içine paslanmaz çelik (SS) elektrot için -0,60 V ile 1,20 V arasında elde edilen voltamogramlar Şekil 4.3'de verilmiştir. Eğrilerin genel görünümü platin elektrotun eğrileri (Şekil 4.1) ile benzerlik sergilemektedir.

Şekil 4.3a’da görüldüğü gibi, eğrilerde kaplamasız SS elektrotun (●) -0,60 V’ta -0,0007 A olan akımı -0,22 V civarında 0,0027 A’e ulaştıktan sonra azalmaya başlamıştır. Akım, 1,00-1,20 V arasında tekrar artarak 0,0037 A olmuştur. Geri dönüş yönünde -0,15 V civarında akım en düşük değeri olan -0,00028 A’e ulaşmıştır. 0,3 M okzalik asit çözeltisi içine 0,1 M pirol eklenerek (□) oluşturulan çözeltiye paslanmaz çelik elektrot daldırıldığında elde edilen voltamogramda -0,60 V’ta akımın 0,00058 A olduğu görülmektedir. -0,22 V civarında gözlenen pikte akım değeri monomersiz ortama göre daha düşük olup 0,0019 A’dır. Bu değerden sonra düşmeye başlayan akım yaklaşık sıfır dolayında olup, 0,70 V’a kadar devam etmektedir. Daha sonra 1,20 V’ta 0,0125 A’e yükselmektedir. Geri dönüşte ise akımın aldığı en düşük değer -0,21 V civarında -0,0016 A olmaktadır.

0,1 M N-metil pirol içeren çözeltide (◇) SS elektrot ile elde edilen voltamogramda görüldüğü gibi -0,60 V’ta akım değeri -0,0005 A’dır. -0,22 V civarında oluşan pike ait akım 0,0013 A’dır. Bu değerler monomersiz ortamdaki ve pirol içeren ortamdaki başlangıç değerinden küçüktür. -0,22 V’tan itibaren yaklaşık sıfıra düşen akım, 0,70-1,20 V’a kadar 0,006 A değerine yükselmiştir. Geri dönüş pikinde en düşük akım ise -0,07 V civarında olup -0,00038 A’dır.

Pirol monomeri varlığında akım değerlerinin anodik tarama sırasında daha fazla, katodik yönde ise daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.3a).

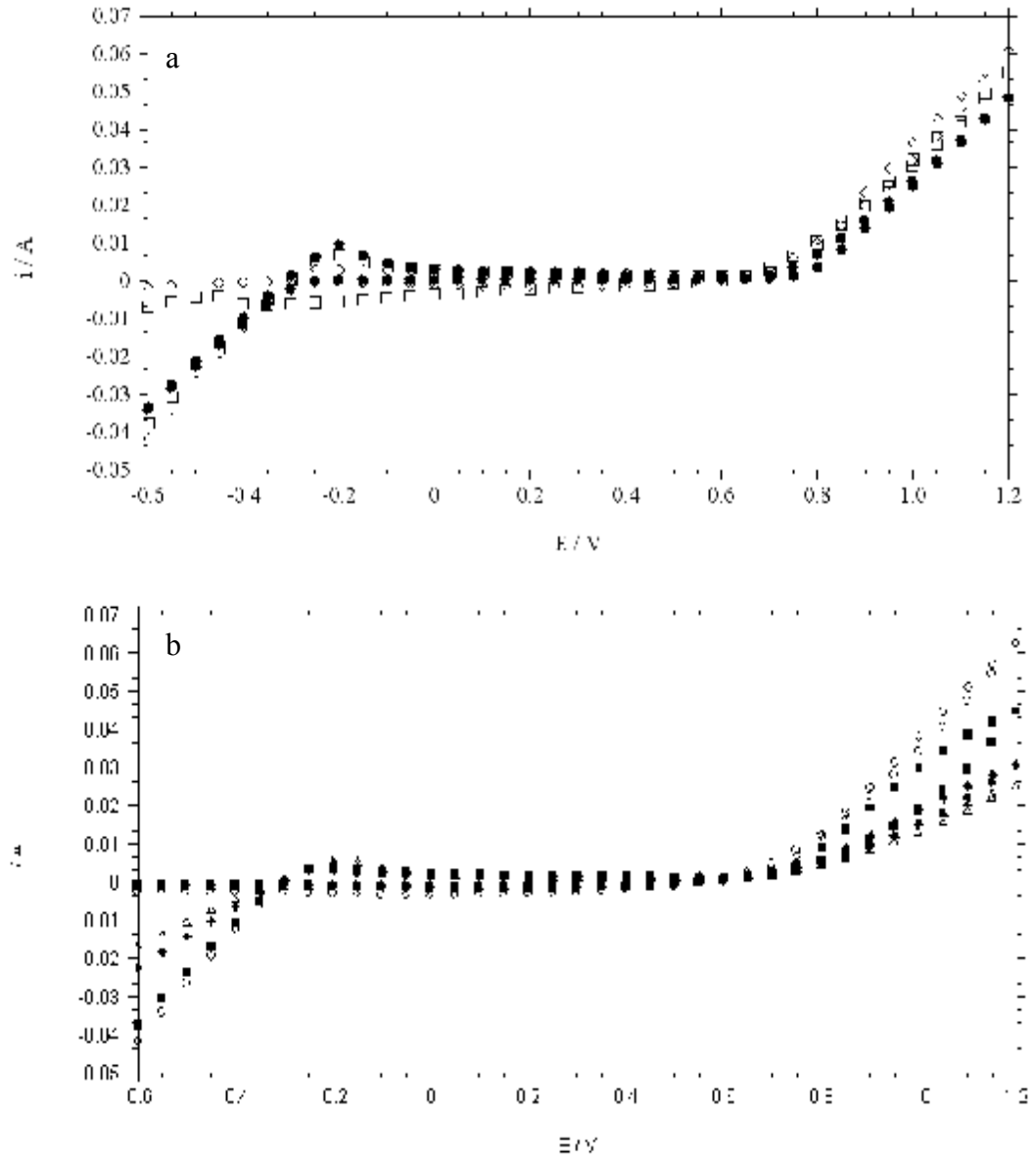
Paslanmaz çelik elektrot için 0,3 M okzalik asit çözeltisi içinde pirol:N-metil pirol oranları değişik olacak şekilde film sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.3b’de görülmektedir. 1:1 oran uygulandığında (○) -0,60 V’ta akım -0,00058 A’dan başlayarak -0,08 V’ta 0,0015 A’e yükselmiştir. Daha sonra düşerek 0,70 V’a kadar yaklaşık sıfır olacak şekilde devam ederek, 1,20 V’ta 0,014 A’e ulaşmıştır. Geri dönüş yönünde en düşük akım 0 V civarında olup -0,00076 A’dır. 1:2 (■) ve 1:3 (◆) oranlar için -0,60 V’ta akımlar sırasıyla -0,00046 A ve -0,00042 A’dan başlamış -0,21 V dolayında 0,00087 A ve 0,0012 A olarak en yüksek değerine ulaşmıştır. Düşerek 0,70 V’a kadar yaklaşık sıfır olacak şekilde devam ettikten sonra 1,20 V’ta 0,0068 A ve 0,0059 A değerlerine ulaşmıştır. Her iki oranda da geri dönüşte 0 V civarında görülen en düşük akım değerleri -0,00031 A ve -0,00026 A’dır. 1:4 oranda (Δ) ise -0,60 V’ta akım değeri -0,00044 A olmuştur. İleri gidiş yönünde en yüksek

akım değeri 0,00083 A olup -0,12 V dolaylarında gözlenmiştir. 1,20 V da akım değeri 0,007 A'e yükseldikten sonra filmin indirgenmesi sırasında gözlenen en düşük akım değeri 0,10 V civarında 0,000075 A olmuştur.

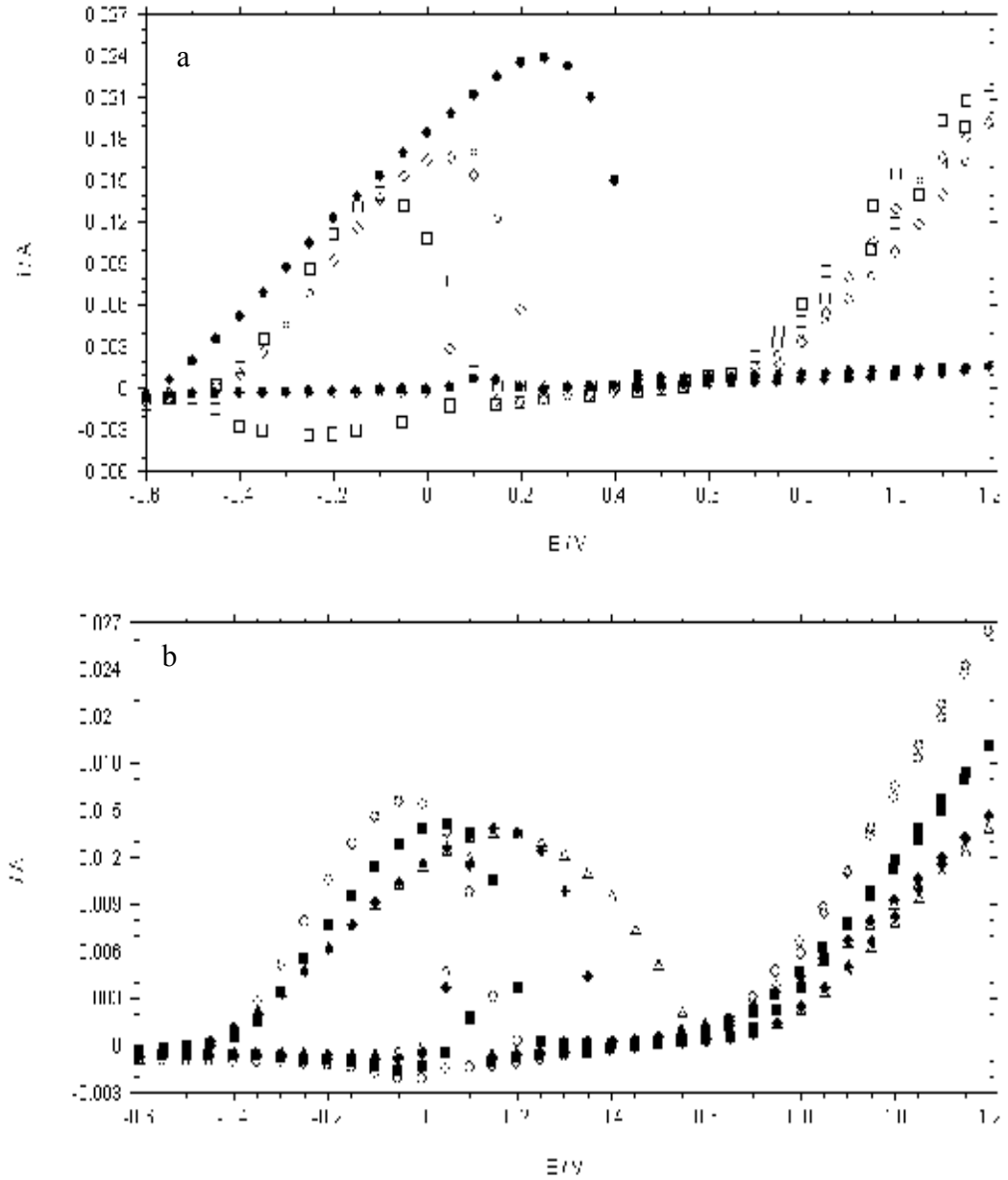
Paslanmaz çelik elektrot üzerinde değişik oranlarda kopolimer film sentezlenmesi sırasında görülen akım artışlarının metil pirol miktarına bağlı olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.3'deki eğrilerden de görüldüğü gibi -0,20 V civarında ortamdaki okzalot iyonlarının etkisi ile demirin çözünmesi ($Fe \leftrightarrow Fe^{+2} + 2e^-$) ve yüzeyin pasifleşmesine karşılık gelen bir akım artışı olmaktadır. 0,10-0,70 V arasında elektrokimyasal bir değişimin olmadığı bir bölge vardır. 0,70 V'tan sonra oksijen çıkışı ve monomer yükseltgenmesine bağlı olarak akım artışı olmaktadır. Polimer ve kopolimer filmlerin indirgenmesine karşılık gelen geri dönüş yönünde en belirgin akım değişimleri yaklaşık 0 V civarındadır. Paslanmaz çelikte yüzeyin nikel oksit ve krom oksit yapıları ile örtülü olması (Pourbaix, 1966) akımın Pt elektrotta görüldüğünden daha düşük olmasına neden olduğu ileri sürülmektedir (Tüken, Özyılmaz, 2004).

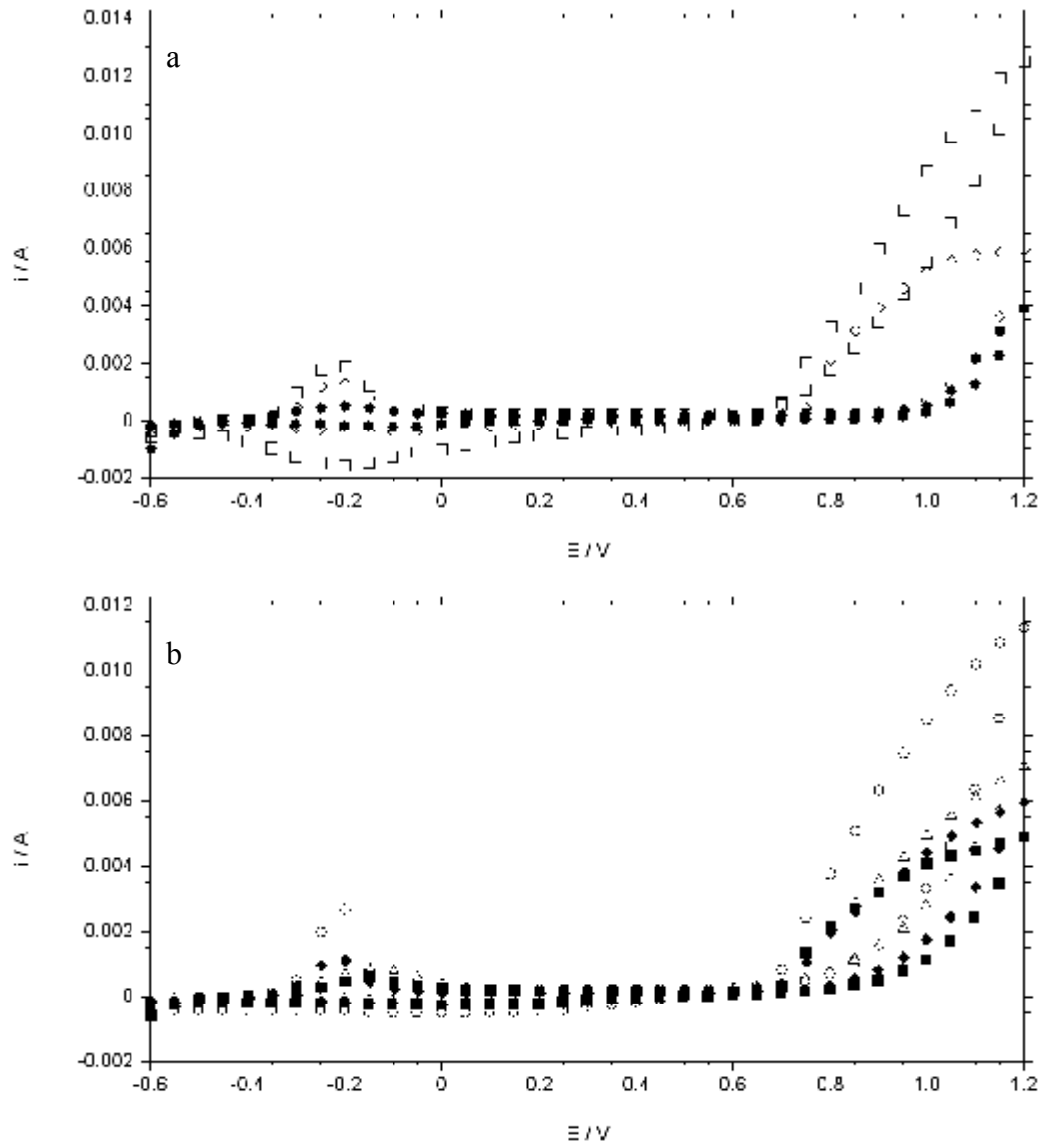
Şekiller kıyaslandığında platin ve paslanmaz çelik elektrotlara ait olan dönüşümlü voltamogramların benzer olduğu görülmektedir. Kopolimer kaplı paslanmaz ve yumuşak çelikteki akım değerleri platine göre azdır. Monomer kaplı ortamlarda akım değerleri en fazla yumuşak çelikte, en az platinde görülmüştür. Paslanmaz çelikteki krom ve nikel oksitler pasifliği sağlayarak akımın, yumuşak çelikten düşük olmasına neden olabilir. Yumuşak çelikte demirin hızla çözünmesine bağlı olarak oksidasyon pasivasyon piklerinin şiddetleri diğer elektrotlardan fazla olmaktadır. Geri dönüş yönünde ise repasivasyon piklerine sadece yumuşak çelik elektrotlarda rastlanmıştır. Bu da yüzeyde kalıcı bir filmin daha geç oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Pt elektrot 0,3 M okzalik asit içinde (●) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (□) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol çözeltisinde (◇) (a) ve 0,3 M okzalik asit içinde pirol:N-metil pirol kopolimer oranlar 1:1 (○) , 1:2 (■) , 1:3 (◆) , 1:4 (Δ) (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.2. MS elektrot 0,3 M okzalik asit içinde (●) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (□) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol çözeltisinde (◇) (a) ve 0,3 M okzalik asit içinde pirol:N-metil pirol kopolimer oranlar 1:1 (○) , 1:2 (■) , 1:3 (◆) , 1:4 (Δ) (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.3. SS elektrot 0,3 M okzalik asit içinde (●) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol çözeltisinde (□) , 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol çözeltisinde (◇) (a) ve 0,3 M okzalik asit içinde pirol:N-metil pirol kopolimer oranlar 1:1 (○) , 1:2 (■) , 1:3 (◆) , 1:4 (Δ) (b) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

4.1.1. Film Gelişim Eğrileri

Değişik elektrot yüzeyleri 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol, 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol ve çeşitli pirol:N-metil pirol oranlarındaki çözeltilerinde ölçülen korozyon potansiyelinden başlanarak, +0,3 V potansiyele kadar 4 mV/s tarama hızı ile tek bir gidiş yönünde taranmıştır. Bu işlemin hemen ardından 0,30-0,90 V aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 30 tam çevrim uygulanmıştır. Bu sayede yüzeyde kontrollü bir şekilde yavaşça oluşturulan, ince ve etkin pasif tabaka ile polimerleşme sırasında elde edilen polimer filmin kalitesini artırılmaktadır. Bu işlemlerle elde edilen film gelişimlerinin eğrileri Şekil 4.4-4.8’de gösterilmiştir.

Platin elektrot üzerinde (Şekil 4.4) 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol (a) ve 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol (b) çözeltilerinde elde edilen film gelişim eğrilerine bakıldığında pirol içeren çözeltide akımın 0,90 V’ta 0,019 A’e çıktığı ve daha sonra çevrim sayısı arttıkça arttığı görülmektedir. N-metil pirol içeren çözeltide ise akımın 0,90 V’ta 0,020 A’e ulaştığı ve çevrim sayısı arttıkça hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Platin elektrotta her iki monomer için akım değerleri başlangıçta birbirine çok yakındır. Ancak çevrim sayısının artması ile N-metil pirol bulunan ortamda akım hızlı bir şekilde azalmış, pirol bulunan ortamda ise artmıştır (Şekil 4.4a ve 4.4b’nin kıyaslanması)

Yumuşak çelik elektrot için kaydedilen film gelişim eğrilerinde (Şekil 4.5) çözeltide pirol olması durumunda (a) 0,90 V’ta akım 0,016 A olup ve ilerleyen çevrimlerde fazla artmamıştır. Çözeltide N-metil pirol olduğunda (b) ise akım 0,0076 A’e ulaştıktan sonra hızlıca düşmüştür. Yumuşak çelik elektrotta, pirol içeren çözeltide başlangıçtaki akım, N-metil pirol içeren çözeltilere göre fazladır. Çevrim sayısının artması ile N-metil pirol içeren çözeltide akım azalmıştır (Şekil 4.5).

Paslanmaz çelik elektrotta çözeltilere pirol eklendikten (a) sonra elde edilen film gelişim eğrilerinden 0,90 V’taki akımın 0,013 A olduğu, ilerleyen çevrimlerde arttığı dikkat çekmektedir. Ortamda N-metil pirol olması (b) durumunda ise 0,90 V’ta 0,0054 A olan akım hızla düşmüştür. Paslanmaz çelik elektrotta da başlangıçta pirol içeren çözeltide akım değeri fazladır ve N-metil pirol bulunan çözeltide akım azalması olmaktadır (Şekil 4.6).

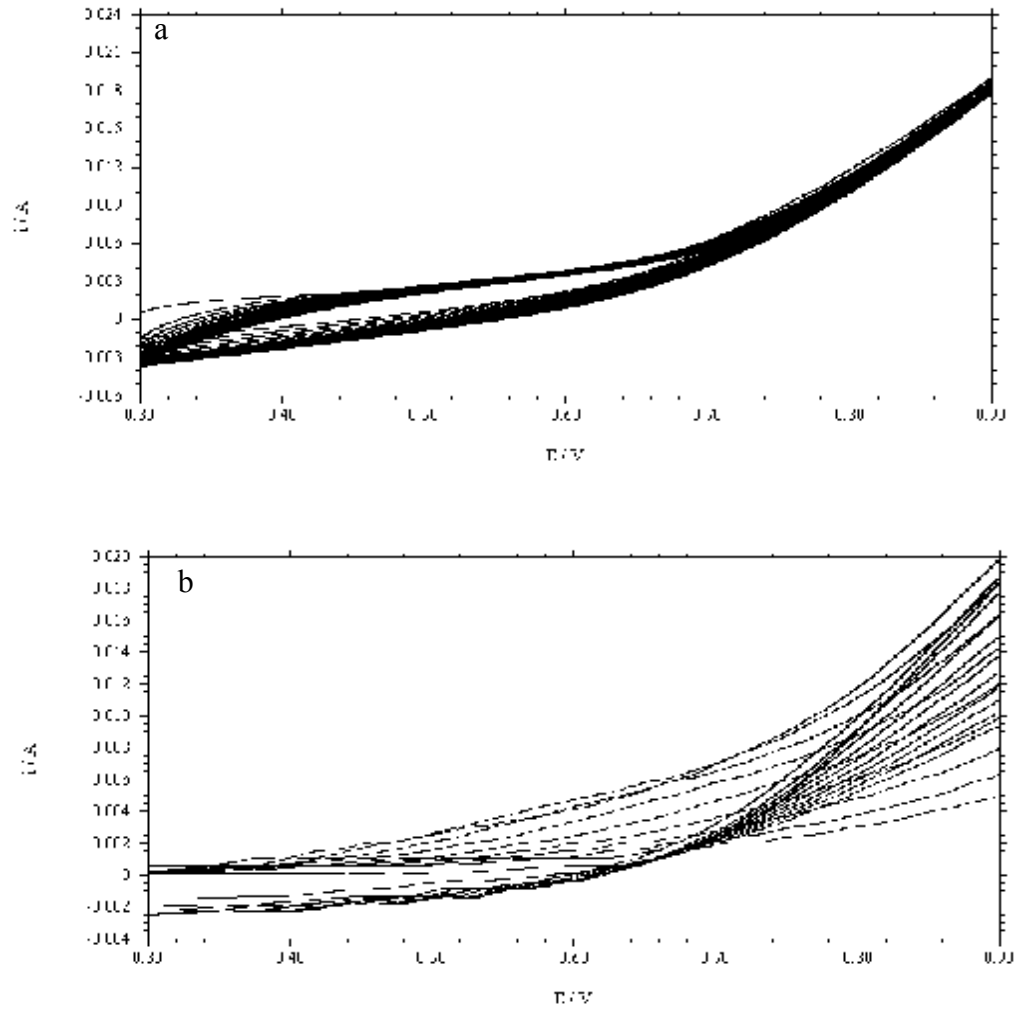
Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve 4.6 ile kıyaslandığında, Pt elektrotta ait N-metil pirol filmi gelişimi sırasındaki akım azalması MS ve SS elektrottan çok daha fazla olmaktadır. Pirol filminin gelişimi sırasında akım artması her üç elektrotta da son derece az olup birbirine yakın değerlerdedir.

Yumuşak çelik elektrotta ait 0,3 M okzalik asit çözeltisine eklenen değişik oranlardaki monomerler varlığında elde edilen film gelişim eğrileri Şekil 4.7’de verilmiştir. 0,90 V da 1:1 oran için akım 0,005 (a), 1:2 oran için 0,0022 (b), 1:3 oran için 0,0029 (c), 1:4 oran için 0,0017 (d) A’dır. Çözeltide bulunan N-metil pirol oranı artıkça akımın daha düşük olduğu ve çevrim sayısı artıkça akım azalmasının artığı görülmektedir.

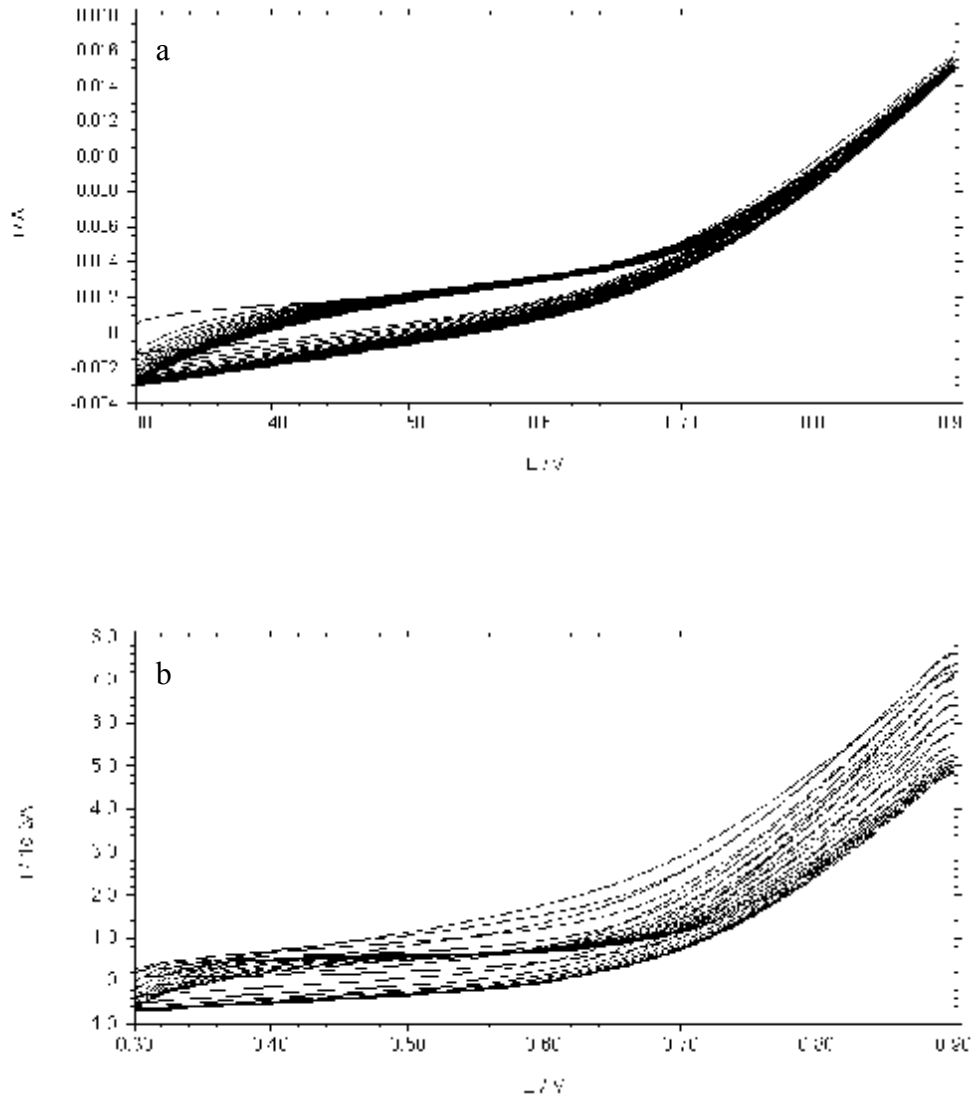
Paslanmaz çelik elektrotta ise 0,90 V’ta 1:1 oran için akımın 0,00165 (a), 1:2 oran için 0,00155 (b), 1:3 oran için 0,00105 (c), 1:4 oran için 0,00055 (d) A olduğu Şekil 4.8’de görülmektedir. Bu elektrotta da N-metil pirol oranının artması hem akımı hem de ilerleyen çevrimlerde akımın düşmesini artırmıştır.

Şekil 4.7 ve 4.8’deki eğrilerden görüldüğü gibi paslanmaz çelik elektrotta her bir oranda film gelişimi sırasında elde edilen akım değerleri, yumuşak çelik elektrottakinden çok daha düşüktür.

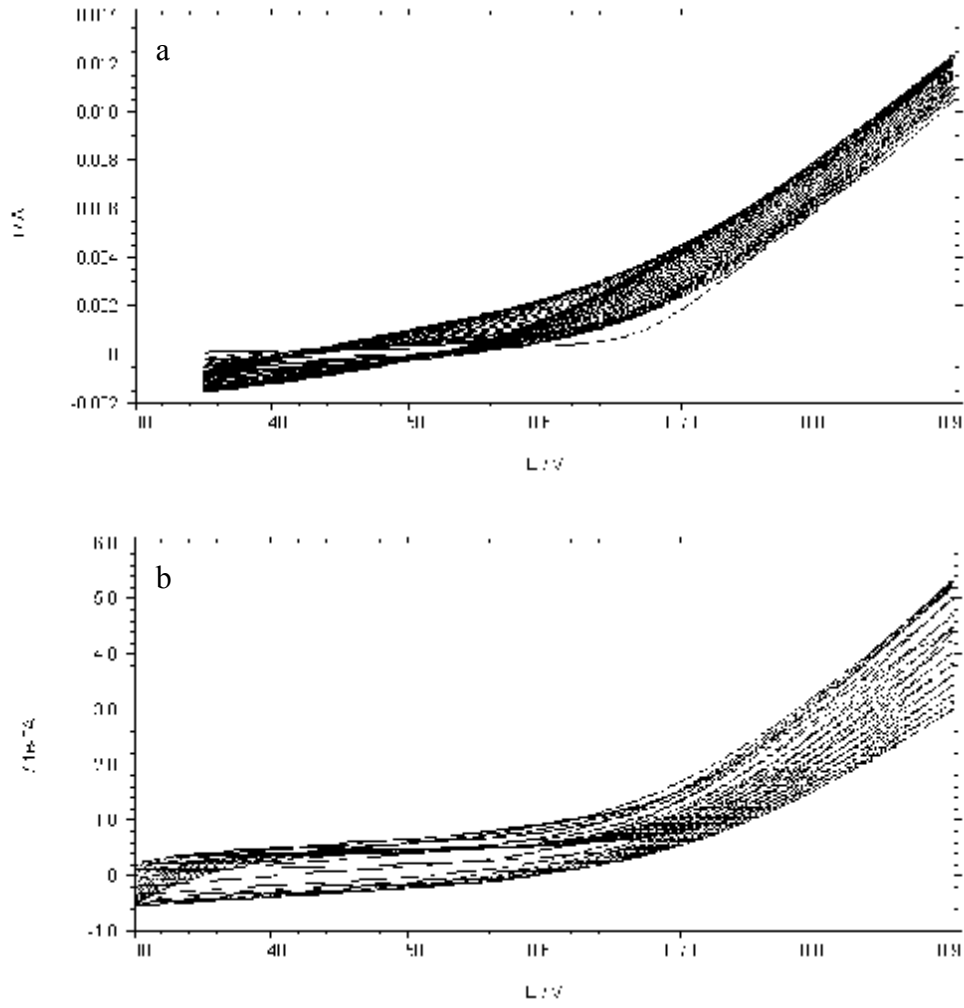
Polimer film kaplama kalınlığının yaklaşık 1,2 µm olduğu hesaplanmıştır. Bu amaçla $d = \frac{Q.M}{(2+x)F.\rho}$ bağıntısı kullanılmıştır (Tüken, Tansuğ, 2006). Bağıntıda monomer molekülünün 2 elektron mekanizmasına dayalı, akım etkinliğinin %100 olduğu kabul edilmiştir. M, monomerin mol kütlesi (g/mol), F, Faraday sabiti (96500C), Q, elektropolimerizasyon sırasındaki spesifik yük (C/cm²), ρ, yoğunluk (g/cm³) belirtmektedir. Dopinglenme oranı x olup, sentezlenen tüm kaplamalar için aynı olduğu kabul edilmiştir. Kopolimer sentezinde kullanılan mol kütlesi pirol ve N-metil pirolün mol kütlelerinin ortalamasıdır. Yoğunluk PPy ve PmPy için aynı 1,5 g/cm³ kabul edilmiştir. Film gelişimleri sırasında kalınlık eşit olacak şekilde çevrimlerin sayısı kontrol edilerek yüzeyden eşit miktarda yük geçirilmesi sağlanmıştır.



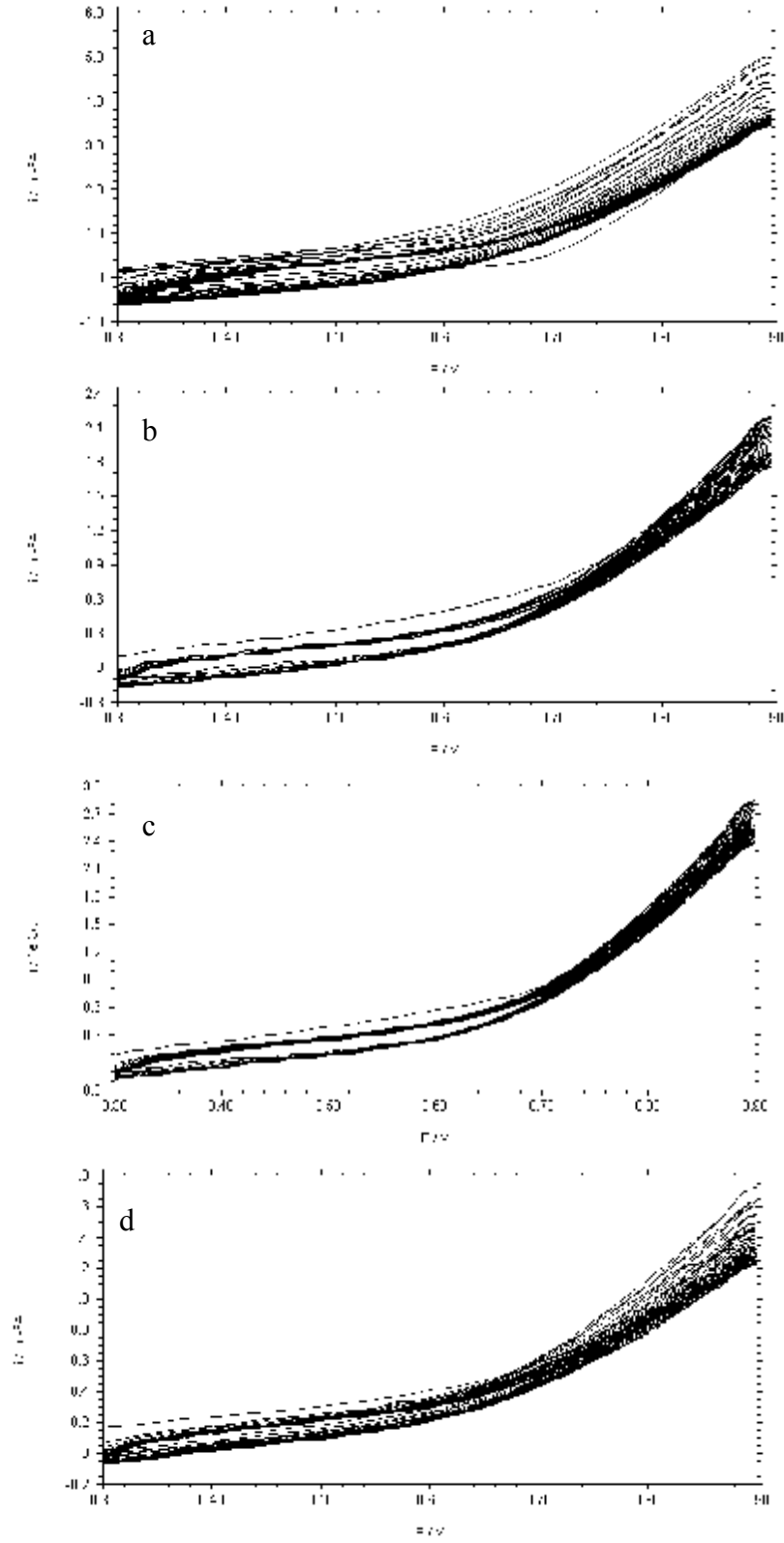
Şekil 4.4. Pt elektrot 0,3 M okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri PPy kaplı (a) ve PmPy kaplı (b).



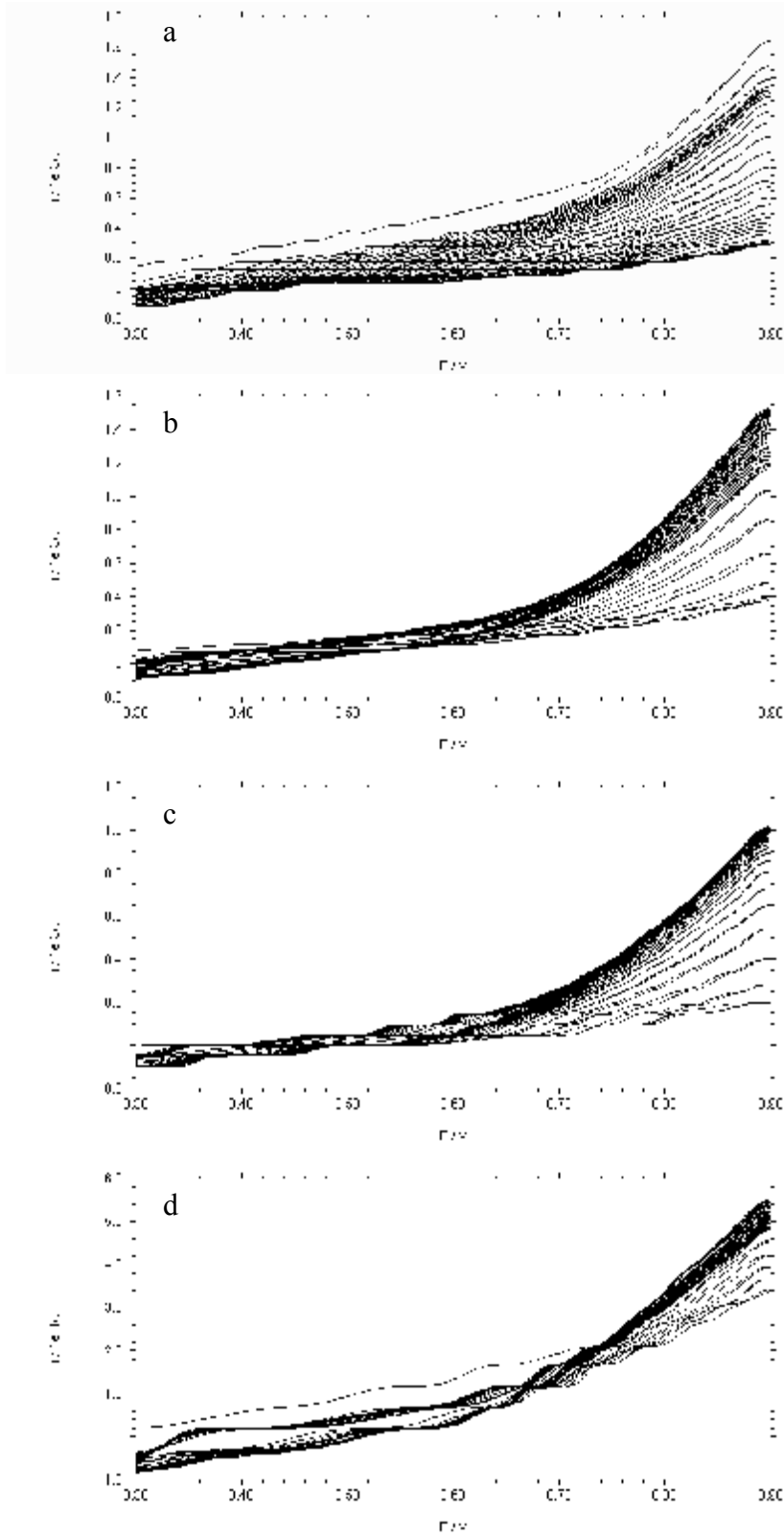
Şekil 4.5. MS elektrot 0,3 M okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri PPy kaplı (a) ve PmPy kaplı (b).



Şekil 4.6. SS elektrot 0,3 M okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri PPy kaplı (a) ve PmPy kaplı (b).



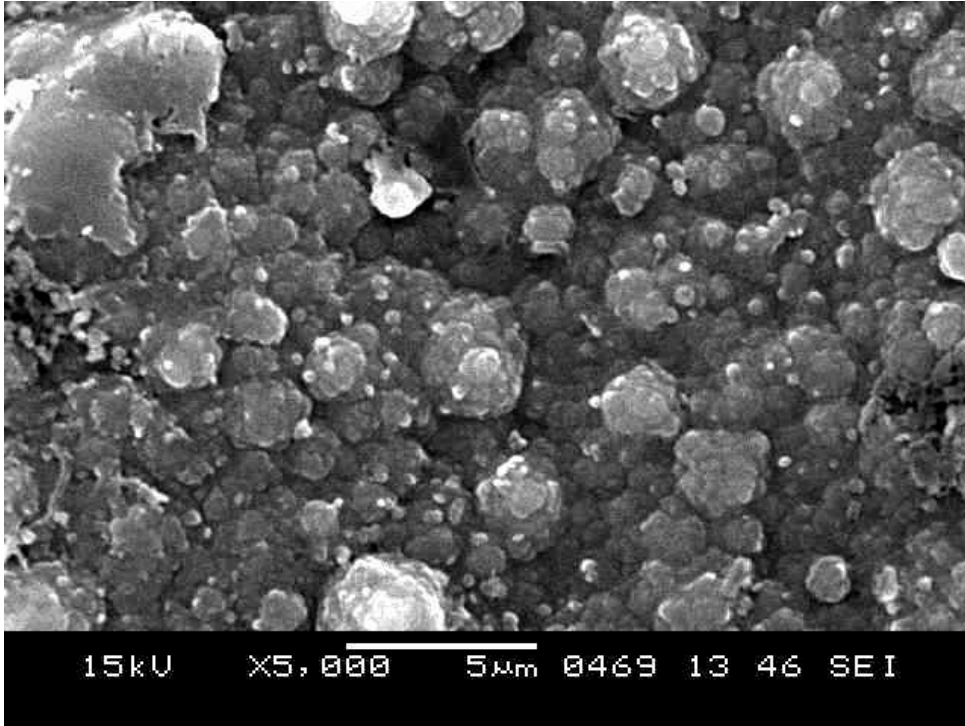
Şekil 4.7. MS elektrot 0,3 M Okzalik asit çözeltisinde film gelişim eğrileri 1:1 oran (a), 1:2 oran (b), 1:3 oran (c), 1:4 oran (d).



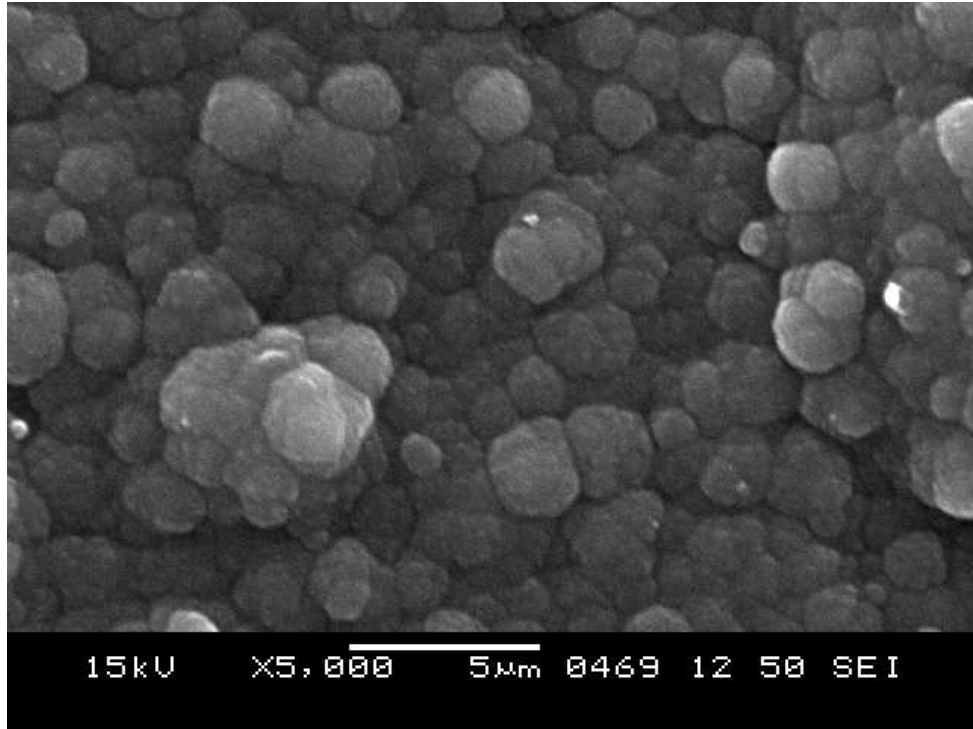
Şekil 4.8. SS elektrot 0,3 M Okzalik asit içinde film gelişim eğrileri 1:1 oran (a), 1:2 oran (b), 1:3 oran (c), 1:4 oran (d).

4.1.2. Oluşan Ürünlerin Karakterizasyonu

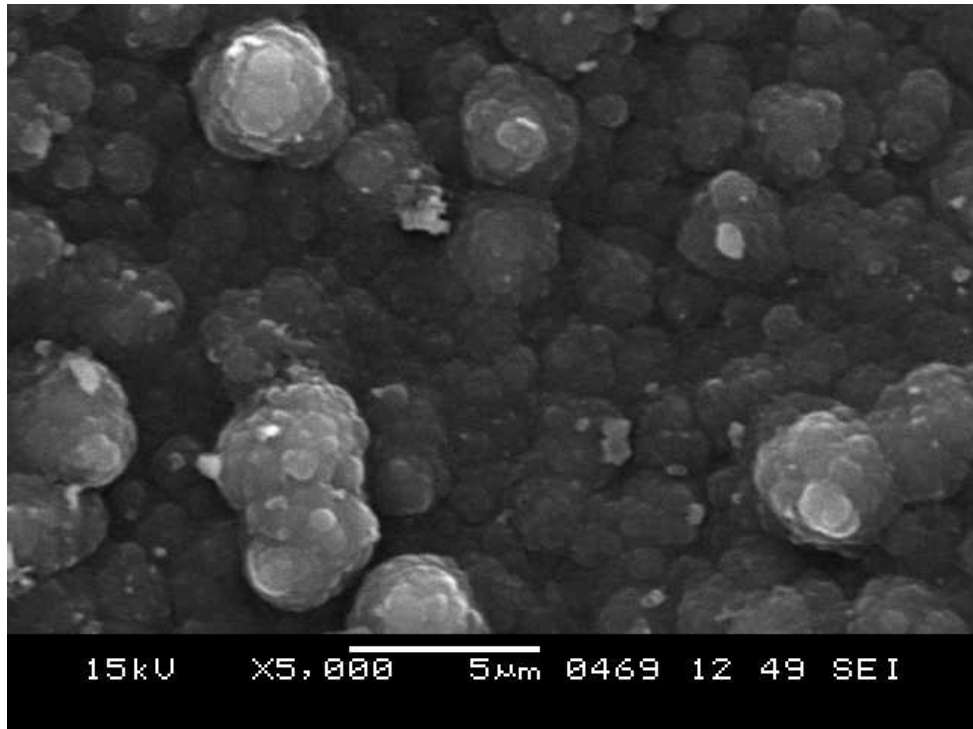
Elektrot yüzeyleri öncelikle 0,3 M okzalik asit+0,1 M pirol, 0,3 M okzalik asit+0,1 M N-metil pirol ve 0,3 M okzalik asit+pirol:N-metil pirol oranı 1:3 olacak şekilde çözeltilerde ölçülen korozyon potansiyelinden başlanarak +0,30 V potansiyele kadar 4 mV/s gibi oldukça düşük bir tarama hızı ile bir tek gidiş yönünde taranmıştır. Bu işlemin hemen ardından +0,30 V ile +0,90 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 30 tam çevrim uygulanmıştır. Aynı koşullarda yapılan bu çevrimler sırasında film kalınlığı artmaktadır. PPy, PmPy ve Py:mPy oranı 1:3 olacak şekilde kaplanan örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.9, 4.10, 4.11’de verilmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi her ikisi de literatürde bildirilen karnabahar yapısına (Martins, 2002) sahip olmalarına rağmen poli N-metil pirol kaplama daha sıkı ve homojen bir yapıdadır.



Şekil 4.9. PPy kaplamanın SEM görüntüsü



Şekil 4.10. PmPy kaplamanın SEM görüntüsü

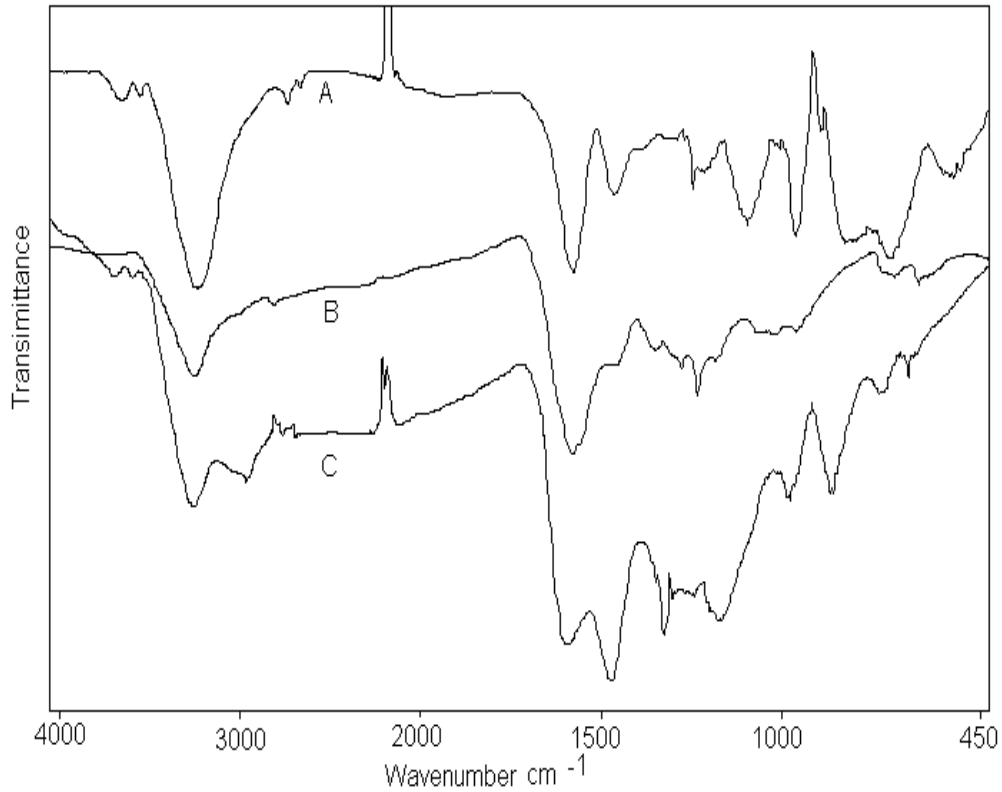


Şekil 4.11. Kopolimer[1:3] kaplamanın SEM görüntüsü

Elektrokimyasal sentez sırasında çekirdeklenmenin aynı anda birden çok sayıda noktada başladığı düşünüldüğünde, tanecik büyüklüklerinin birbirine yakın olması kaplamanın geçirgenliğinin daha düşük olması ve homojen olması açısından önemlidir. Kopolimer kaplamada yaklaşık 2-3 μm çapında taneciklerin daha homojen bir görünüm sergiledikleri görülmektedir.

Fourier Transformu kızılötesi spektroskopisi (FTIR), yüzeyde oluşan polimer ve kopolimer filminin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi almak amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla polimer ve kopolimer örnekleri KBr ile karıştırıldıktan sonra hidrolik preste bir pelet hazırlanmıştır. Bu peletin spektrumu alınmıştır.

Aşağıdaki görünüm Şekil 4.12’de FTIR analizi verilen (A), (B) ve (C) kaplamalarına aittir. (C) de yapısı verilen kopolimerin SEM görüntüsü iki polimerin yüzeyde oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. FTIR Analizi polipirrol(A), N-metil pirrol(B), kopolimer(C)

PPy (A), PmPy (B), ve Py-ko-N-mPy (C) polimer filmlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.12’de verilmiştir. Bütün örneklerin spektrumlarında yaklaşık olarak 3400 cm^{-1} bölgesinde görülen geniş bantlar karakteristik –N-H– gerilmelerine aittir. $1550\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ de --C=C-- gerilmeleri pirol halkasının indirgenmiş ve yükseltgenmiş formlarıyla ilgilidir. Her üç spektrumda da gözlenen $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ bölgesine denk gelen pikler ise, pirol halkasındaki –C-N– gerilmelerine aittir. Ayrıca, 1030 cm^{-1} bozunmuş pirol halkalarının düzlem içi –C-H– gerilmeleri, $770\text{--}780\text{ cm}^{-1}$ düzlem dışı –C-H– gerilmeleridir. $1380\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde PmPy homopolimeri ve PPy-PmPy kopolimeri spektrumunda gözlemlenen keskin pik --CH_3 grubuna ait karakteristik gerilmelere aittir. Bu pikin PPy spektrumunda gözlenmezken PmPy ve poli(Py-ko-N-mPy) spektrumlarında gözlenmesi N-metil pirolun pirol yapısına katıldığını yani pirol-N-metil pirol kopolimerinin oluştuğuna dair önemli bir kanıt niteliğindedir.

4.2. Kaplamaların Korozyon Dayanımlarını Belirleyen Yöntemler

Platin, yumuşak çelik (MS) ve paslanmaz çelik (SS) üzerine okzalik asit çözeltisinde kaplanan polimerlerin sentez koşulları ve yüzeyde oluşan ürünlerin karakterizasyonu belirlendikten sonra bu kaplamaların dayanımları çalışmamızın ikinci aşamasında araştırılmıştır. Bu dayanımlar %3,5 NaCl ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan yöntemler ise lineer polarizasyon yöntemi, anodik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisidir.

4.2.1. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Korozyon hızını belirlemek için kolay ve hızlı bir yöntem olan polarizasyon direnci yöntemi (lineer polarizasyon direnci yöntemi) uygulanmaktadır. Sisteme Δi kadar katodik ya da anodik akım uygulandığında, belirli bir aşırı gerilim uygulanmış olmaktadır. Böylece E_{corr} daha negatif ya da pozitif olur.

Korozyon potansiyelinden itibaren uygulanan akım Δi , potansiyel ΔE ile gösterildiğinde, akım potansiyel eğrisinin eğimi $\Delta E/\Delta i$ polarizasyon direnci olarak

adlandırılır. Stern-Geary'e göre, akım-potansiyel eğrileri korozyon potansiyeli dolayında çizgiseldir.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad \beta_a \text{ ve } \beta_c: \text{ anodik ve katodik Tafel sabitleri}$$

Bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a kadar uygulanabilmektedir. Genel olarak ± 7 mV'dan sonra çizgisellikten sapma başlamaktadır.

Stern-Geary denklemi

$$i_{corr} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)}$$

şeklinde de yazılabilir.

$R_p = \Delta E / \Delta i$ olduğundan $i_{corr} = B \cdot R_p^{-1}$ halinde belirtilebilir.

Görüldüğü gibi polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti B, çizgisel E-log i polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Deneysel olarak polarizasyon direncini($\Delta E / \Delta i$ ya da $\Delta i / \Delta E$) belirlemek üzere akım-potansiyel eğrileri çizilir. Yöntemin duyarlılığı açısından korozyon sisteminin doğası çok önemlidir. Hem anodik hem katodik denetimli tepkimeler için oldukça duyarlı olan yöntem, çok korozif ortamlarda ve direncin çok büyük olduğu koşullarda ve korozyonun yüzeyde homojen gerçekleşmediği durumlarda korozyon hızı açısından sağlıklı değerlendirme olanağı vermemektedir.

Elektrota bir aşırı gerilim uygulanarak polarize edildiği durumda, geçen akım yüzeyde elektrokimyasal tepkimelere neden olur. Akımın büyüklüğü, tepkimelerin kinetiği, elektrot boyunca ve elektrottan uzakta tepkimeye giren maddelerin difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir. Elektrot açık devre potansiyeli (korozyon potansiyeli) altında korozyona uğradığında, açık devre potansiyeli iki farklı elektrokimyasal tepkime arasındaki denge tarafından kontrol edilir. Bu tepkimelerden biri anodik akım, diğeri katodik akım üretir. Bu açık devre potansiyeli aynı zamanda karma potansiyel olarak da adlandırılır ve bu potansiyel altında gerçekleşen anodik ve katodik akımlar birbirine eşit olup, korozyon akımı (i_{kor}) büyüklüğündedir.

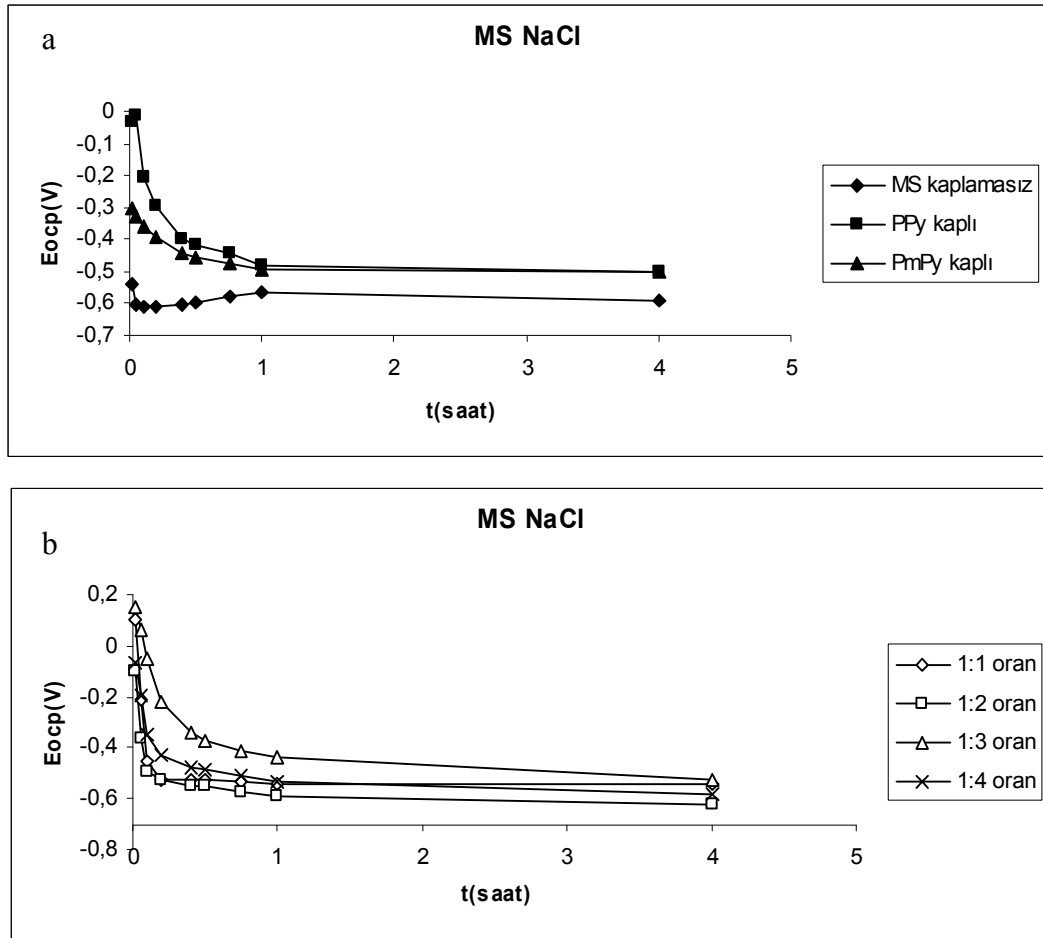
%3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı ve kaplamasız yumuşak çelik (MS) elektrotlara ait açık devre potansiyeli (E_{ocp}) zaman grafikleri Şekil 4.13 a ve b’de görülmektedir. Kaplamasız elektrotun (◆) başlangıç potansiyeli -0,539 V iken ilk 5 dakikada -0,602 V’a düştükten sonra yükselerek 1 saatte -0,565 V, 4 saatte -0,59 V olmuştur. PPy kaplı elektrotun (■) potansiyeli başlangıçta -0,029 V iken 4 saat sonunda -0,499 V’a ulaşmıştır. PmPy kaplı elektrotun (▲) potansiyeli ise başlangıçta -0,299 V iken zamanla azalarak 4 saat sonunda -0,499 V’tur. Şekilden de görüldüğü gibi en soy potansiyel PPy kaplı elektrotta görülmektedir (Şekil 4.13a). Karma potansiyel olarak değerlendirildiğinde, kaplamanın bariyer özelliği açısından açık devre potansiyellerinin değişimi son derece anlamlıdır. Ancak kaplamanın gözenekleri içerisinden yüzeye ulaşabilen koroziyel çözelti ile metal yüzeyinde bir ara yüzey meydana gelebilir ve korozyon gerçekleşebilir. Yüzeydeki kaplamanın geçirgenliği ne kadar fazla ise metalin koroziyel ortamla etkileşebildiği yüzey alanı o kadar büyük olacak ve tüm yüzey için ölçülen karma potansiyel kaplamasız çelik için ölçülen açık devre potansiyeline yaklaşacaktır.

Şekil 4.13b’de değişik Py:N-mPy oranlarında kaplanan yumuşak çelik elektrotun açık devre potansiyeli-zaman grafiği görülmektedir. 1:1 orana (◇) ait başlangıç potansiyeli 0,1 V iken zamanla azalarak 4 saat sonunda -0,543 V olmuştur. 1:2 oranda (□) -0,099 V ile başlayan potansiyel 4 saat sonunda -0,620 V’a ulaşmıştır. 1:3 oranın (Δ) potansiyeli ise 0,154 V’tan aktif değer olan -0,525 V’a kaymıştır. 1:4 orana (x) ait başlangıç potansiyelinin -0,063 V iken 4 saat sonunda -0,582 V olduğu görülmektedir. Şekilde en soy potansiyel 1:3 orana aittir. Buradan hareketle geçirgenliğin bu kaplamada en az olduğu söylenebilir.

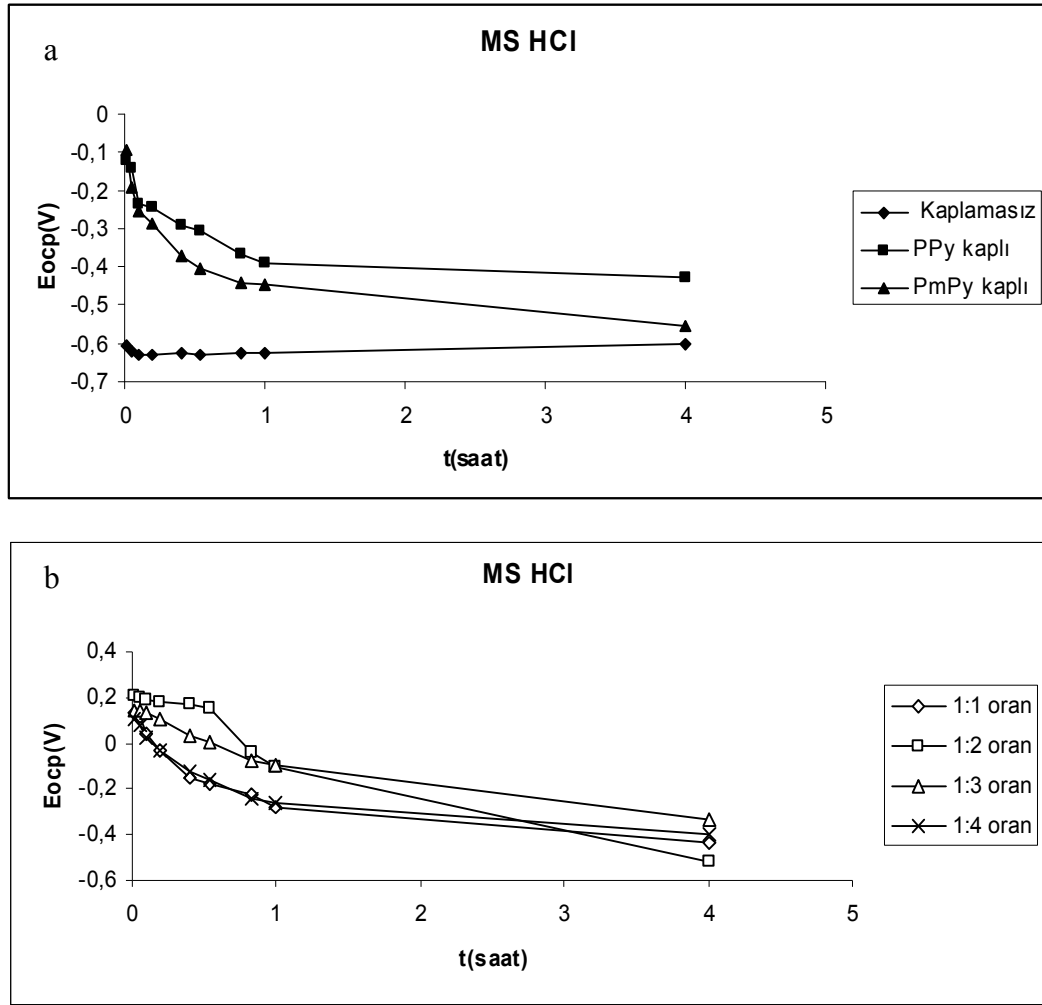
0,1 M HCl çözeltisindeki MS elektrotta ait ilk 4 saate ait E_{ocp} -Zaman grafikleri Şekil 4.14a’da gösterilmiştir. Kaplamasız elektrotta (◆) açık devre potansiyeli -0,608 V’tan başlayarak, ilk 3 dakika içinde -0,621 V’a ulaştıktan sonra, 1 saat yaklaşık bu potansiyelde kalmakta ve 4.saatte -0,601 V olmaktadır. MS elektrot PPy (■) ile kaplandıktan sonra -0,120 V’tan başlayan açık devre potansiyeli ilk 1 saat içerisinde hızla aktif değer olan -0,392 V kaymış, 4.saatte ise -0,426 V’a ulaşmıştır. PmPy kaplı (▲) MS elektrotta ise başlangıçta potansiyel -0,096 V iken 1 saat sonra -0,448 V, 4 saat sonra ise -0,553 V olmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi kaplamasız elektrotun

potansiyeli, PPy ve PmPy kaplı elektrotlardan daha negatif, PPy kaplı elektrotun potansiyeli ise en soydur.

Şekil 4.14b’de Py:N-mPy oranları değişik olacak şekilde kaplanan MS elektrotlar 0,1 M HCl çözeltisine daldırıldıktan ilk 4 saat içindeki açık devre potansiyelleri gösterilmiştir. 1:1 oranda ($\diamond$) başlangıçta 0,131 V olan potansiyel 1.saat sonunda -0,275 V’a, 4.saat sonunda ise -0,438 V a düşmüştür. 1:2 oranda ($\square$) ise 0,203 V da başlayan açık devre potansiyeli 1 saat sonra -0,103 V, 4 saat sonra ise -0,514 V olmuştur. 1:3 oranda (Δ) kaplanan MS elektrota ait açık devre potansiyelindeki değişimler başlangıçta 0,147 V iken 1. saatte -0,091 V, 4.saate -0,332 V’tur. 1:4 oranda (x) ise başlangıçta 0,109 V olan potansiyel 1.saat sonunda -0,265 V’a, 4.saat sonunda ise -0,402 V’a ulaşmıştır. 4 saat sonunda en soy potansiyelin 1:3 oranında olduğu görülmektedir (Şekil 4.14b).



Şekil 4.13. MS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.



Şekil 4.14. MS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.

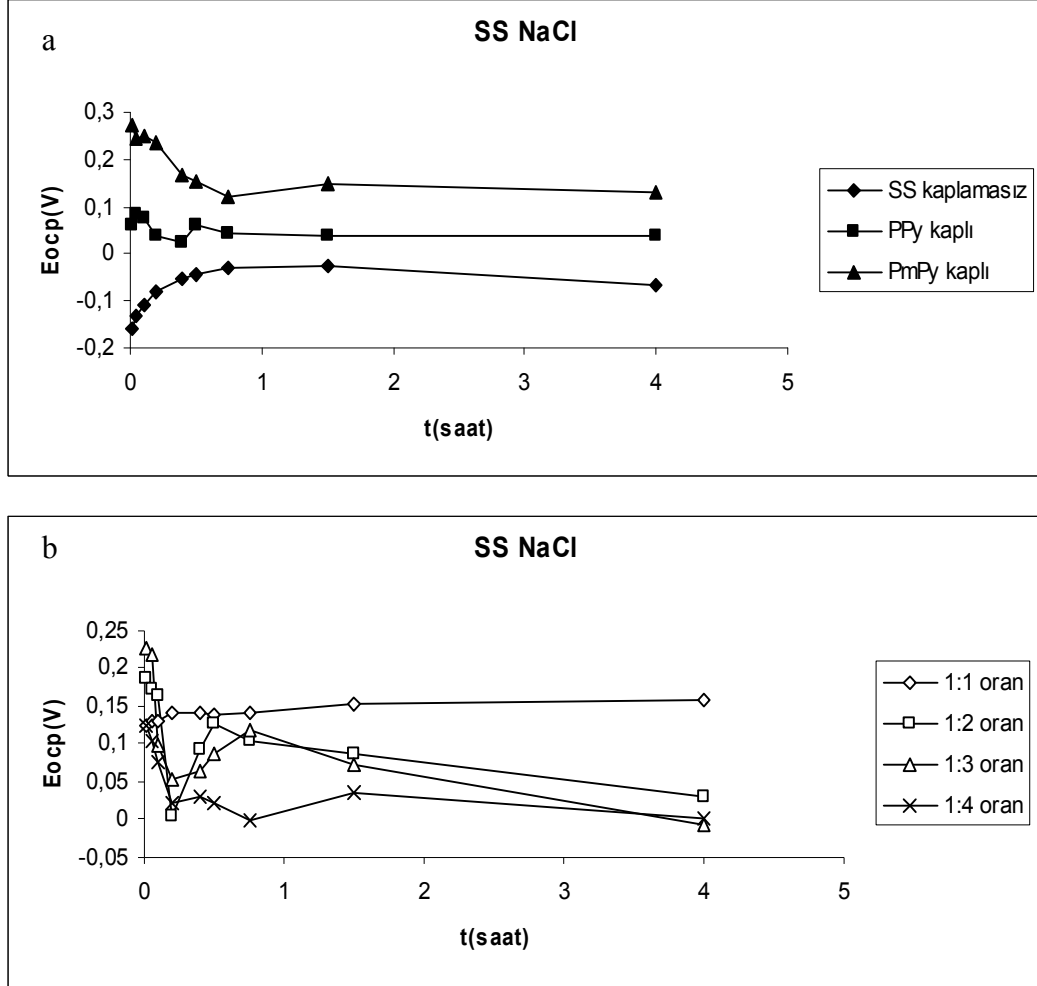
Kaplamalı ve kaplamasız paslanmaz çelik (SS) elektrotların %3,5 NaCl çözeltisindeki açık devre potansiyeli-zaman grafikleri Şekil 4.15a ve 4.15b’de görülmektedir. Başlangıçta $-0,159$ V olan kaplamasız elektrota (◆) ait potansiyel zamanla yükselerek 4 saat sonunda $-0,065$ V’a ulaşmıştır. PPy kaplı paslanmaz çelik elektrotun (■) potansiyelinde ilk 40 dakika içinde düzensiz bir değişim olduğu görülmektedir. Başlangıçta $0,063$ V olan potansiyel 4 saat sonunda $0,037$ V olmuştur. PmPy kaplı elektrotta (▲) ise 0-4 saat aralığında azalarak $0,271$ V’tan $0,13$ V’a düşmüştür. Paslanmaz çelik elektrotta PmPy kaplı elektrotun açık devre potansiyelinin en soy olduğu şekilde görülmektedir (Şekil 4.15a).

Şekil 4.15b’de değişik oranlarda yapılan kopolimer kaplamalara ait %3,5 NaCl çözeltisindeki açık devre potansiyeli-zaman eğrileri gösterilmiştir. 1:1 oranın ($\diamond$) potansiyeli başlangıçta 0,125 V iken 4 saat sonunda 0,031 V’tur. 1:2 oranda ($\square$) 0,188 V ile başlayan potansiyel düzensiz bir değişim göstermiş, 4 saatte 0,159 V’a ulaşmıştır. 1:3 orana (Δ) ait potansiyelin 0,226 V’tan 4 saat sonunda aktif değer olan -0,007 V’a kaymıştır. 1:4 oranının (x) potansiyeli ise 0,125 V ile başlamış, 4 saat sonunda 0,002 V’a düşmüştür. Şekilde 4.15b’de paslanmaz çelik elektrot için en soy potansiyelin 1:1 oranda yapılan kaplamada gözlemiştir.

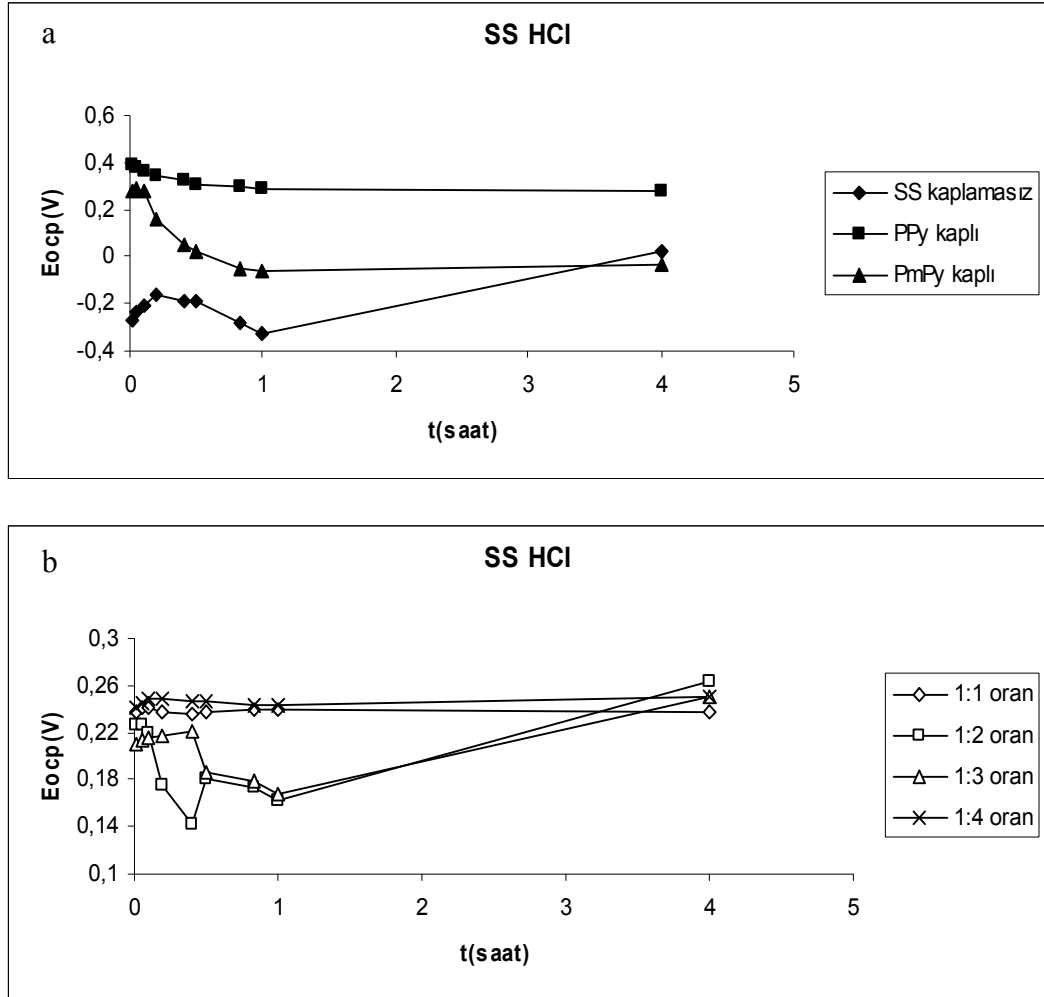
Kaplamalı ve kaplamasız SS elektrotlar 0,1 M HCl çözeltisine daldırıldıktan ilk 4 saat içindeki açık devre potansiyelleri Şekil 4.16a ve 4.16b’de gösterilmiştir. 0,1 M HCl çözeltisindeki kaplamasız elektrotun ($\blacklozenge$) Eocp-zaman değişiminden görüldüğü gibi (Şekil 4.16a) başlangıçta -0,267 V olan potansiyel ilk 10 dakika yükseldikten sonra azalarak 1 saat sonunda -0,327 V olmuştur. Daha sonra tekrar daha pasif değerlere doğru ilerleyen potansiyel 4. saat sonunda 0,022 V’a ulaşmıştır. SS elektrot PPy kaplı ($\blacksquare$) iken açık devre potansiyelinde çok fazla değişiklik olmamış, başlangıçta 0,391 V’tan 1 saatte 0,287 V’a, 4 saatte 0,282 V’a azalmıştır. PmPy kaplı ($\blacktriangle$) SS elektrotta ise açık devre potansiyelinin değişimi başlangıçta 0,281 V’tan 1 saat sonunda aktif değer olan -0,057 V’a hızla düşmüştür, 4 saat sonunda potansiyel -0,035 V’tur. Paslanmaz çelik elektrotta en soy potansiyel PPy kaplı elektrotta gözlenmektedir.

Py:mPy oranları değişik olacak şekilde kaplanan SS elektrotlar 0,1 M HCl çözeltisine daldırıldıktan ilk 4 saat içindeki açık devre potansiyelleri Şekil 4.16b’de gösterilmiştir. 1:1 oranda ($\diamond$) başlangıçta 0,237 V olan potansiyel 1.saat sonunda 0,24 V, 4.saat sonunda ise 0,238 V olmuş, yaklaşık aynı kalmıştır. 1:2 oranda ($\square$) ise 0,227 V’ta başlayan açık devre potansiyeli ilk 30 dakika azaldıktan sonra tekrar yükselerek 1 saat sonra 0,163 V, 4 saat sonra ise 0,263 V olmuştur. 1:3 oranda (Δ) kaplanan SS elektrotta ait açık devre potansiyelindeki değişimler başlangıçta 0,211 V iken ilk 20 dakika yükseldikten sonra azalarak 1. saatte 0,168 V olmuştur. Daha sonra tekrar yükselmeye başlayan açık devre potansiyelinin değeri 4.saatin sonunda 0,251 V’tur. 1:4 oranda (x) ise zamanla açık devre potansiyeli fazla değişmemiş, başlangıçta 0,241 V olan potansiyel 1.saat sonunda 0,244 V’a, 4.saat sonunda ise

0,25'V a ulaşmıştır. 0-4 saat arasındaki 1:2 orana ait potansiyelin değişiminde düzensizlik görülmekte, 1:1 ve 1:4 oranlarda ise açık devre potansiyeli fazla değişmemiştir.



Şekil 4.15. SS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.



Şekil 4.16. SS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde açık devre potansiyeli- zaman değişimleri.

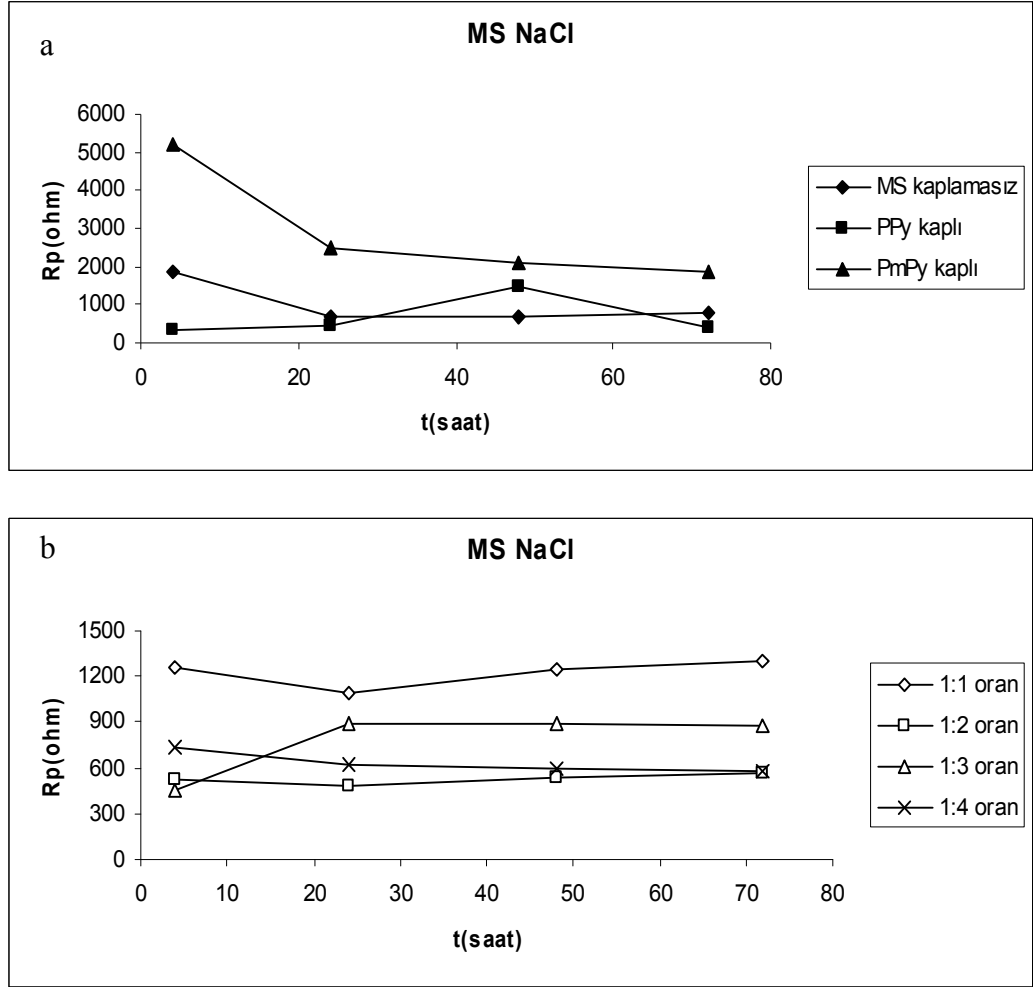
%3,5 NaCl çözeltisindeki MS elektrota ait 4-72 saat arasındaki R_p -Zaman grafikleri Şekil 4.17a'da gösterilmiştir. Kaplamasız elektrotun (♦) direnci 4. saatte 1872 Ohm iken 72 saatte 766 Ohmdur. Elektrot PPy ile kaplandığında (■) direnci 4. saatte 357 Ohm iken 48 saatte artarak 1493 Ohm olmuş, 72 saat sonunda ise 411 Ohm'a azalmıştır. PmPy kaplı elektrotun (▲) direnci 4. saatte 5232 Ohm'dan zamanla azalarak 72. saatte 1872 Ohm olmuştur. Şekilden PmPy kaplı elektrotun direncinin en fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.17b'de Py:mPy oranları 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde yapılan kopolimer kaplamalara ait %3,5 NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci-zaman eğrileri gösterilmiştir. 1:1 oranının (◇) direnci 4-72 saat içinde fazla değişmeyerek 1263-1303 Ohm arasındadır. 1:2 oranda (□) ise 4-72 saat içinde direnç 521-572 Ohmdur. 1:3 oranının (Δ) 4 saatte 456 Ohm olan direnci 72 saat sonunda 874 Ohm olmuştur. 1:4 orana (x) ait direnç ise zamanla azalarak 741 Ohm'dan 587 Ohm'a düşmüştür. En düşük direnç 1:2 orana sahip olan kaplamada, 4-72 saat arasında en yüksek direnç 1:1 orandaki kaplamaya aittir.

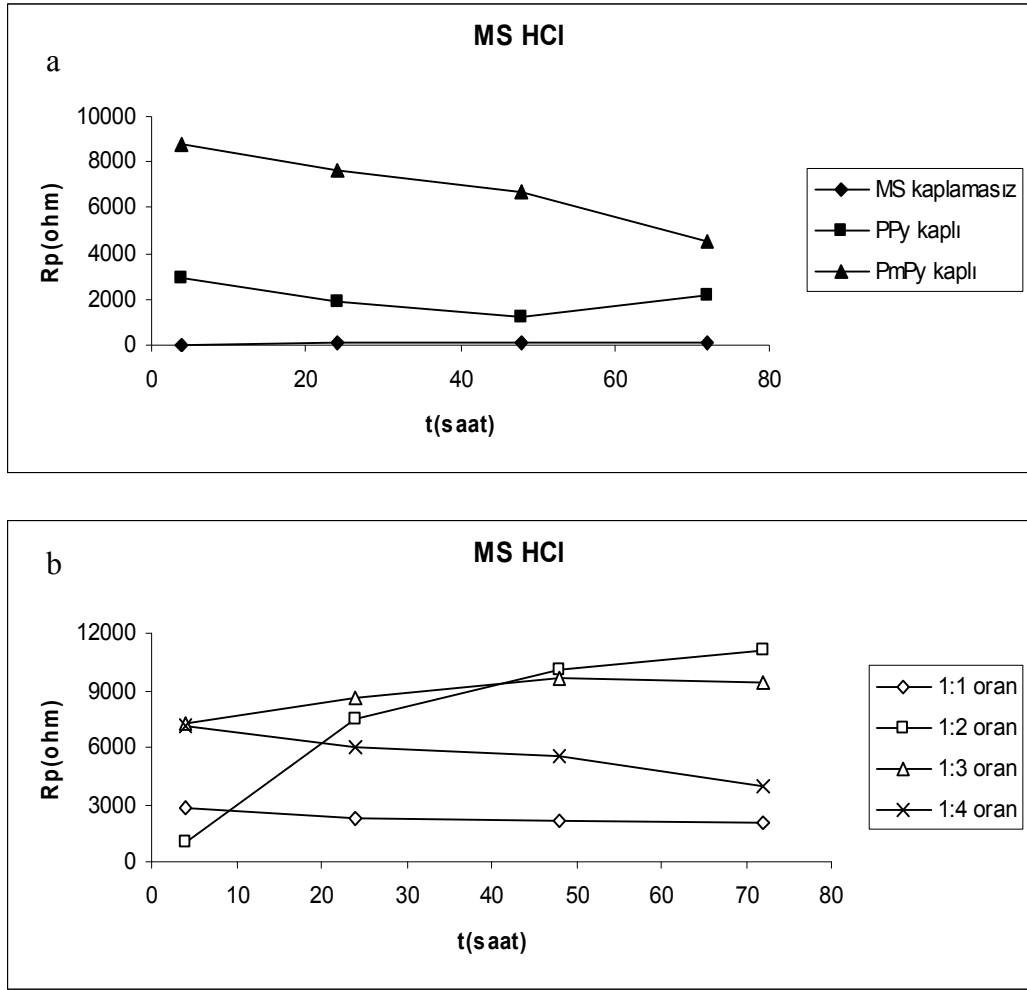
0,1 M HCl çözeltisindeki MS elektrota ait 4-72 saat arasındaki R_p -Zaman grafikleri Şekil 4.18a'da gösterilmiştir. Kaplamasız elektrotun (♦) direnci son derece düşük olup 34-90 Ohm arasındadır. Elektrot PPy ile kaplandığında (■) direnci 4. saatte 2965 Ohm iken 48 saatte azalarak 1231 Ohm olmuş, 72 saat sonunda ise 2131 Ohm'a ulaşmıştır. PmPy kaplı elektrotun (▲) direnci 4. saatte 8732 Ohm'dan zamanla azalarak, 72. saatte 4552 Ohm olmuştur. Şekilden PmPy kaplı elektrotun direncinin kaplamasız ve PPy ile kaplı MS elektrota göre en fazla olduğu görülmektedir.

Şekil 4.18b'de Py:mPy oranları 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 olacak şekilde yapılan kopolimer kaplamalara ait 0,1 M HCl çözeltisindeki polarizasyon direnci-zaman eğrileri gösterilmiştir. 1:1 oranının (◇) direnci 4-72 saat içinde azalarak 2875 Ohm'dan 2050 Ohm'a düşmüştür. 1:2 oranda (□) ise 4-72 saat içinde 1020 Ohm'dan 11050 Ohm'a hızla yükselmiştir. 1:3 oranının (Δ) 4 saatte 7228 Ohm olan direnci 72 saat sonunda 9412 Ohm olmuştur. 1:4 orana (x) ait direnç ise zamanla azalarak 7143 Ohm'dan 3984 Ohm'a düşmüştür. En düşük direnç 1:1 orana sahip olan kaplamada,

72 saat sonunda en yüksek direnç 1:2 orandaki kaplamaya aittir. 1:3 oranda yapılan kaplamanın direnci ise 4-72 saat süresince yüksek kalmaktadır.



Şekil 4.17. MS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.



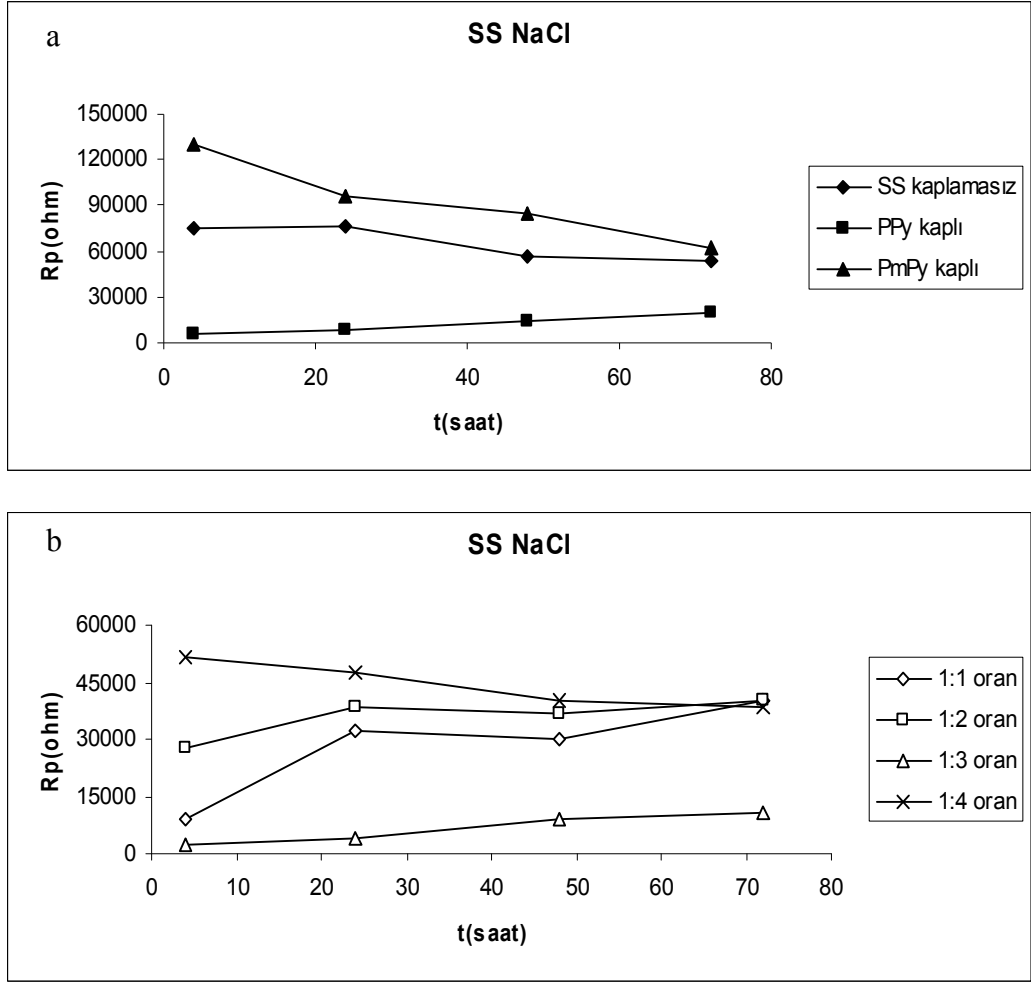
Şekil 4.18. MS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.

%3,5 NaCl çözeltisine daldırılan kaplamalı ve kaplamasız paslanmaz çelik (SS) elektrotlara ait polarizasyon direnci- zaman grafikleri Şekil 4.19a ve 4.19b’de görülmektedir. Kaplamasız elektrotun (◆) direnci 4-72 saat içinde 75188 Ohm’dan 53908 Ohm’a inmiştir. PPy kaplı elektrotun (■) direnci 4-72 saat içinde 5277 Ohm’dan 20040 Ohm’a yükselmiştir. PmPy kaplı elektrotun (▲) direnci 4-72 saat arasında 130378 Ohm’dan 62215 Ohm’a düşmüştür. En yüksek direncin PmPy kaplı elektrota ait olduğu, PPy kaplı elektrota ait toplam elektriksel direncin kaplamasız elektrotun direncinden düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.19a).

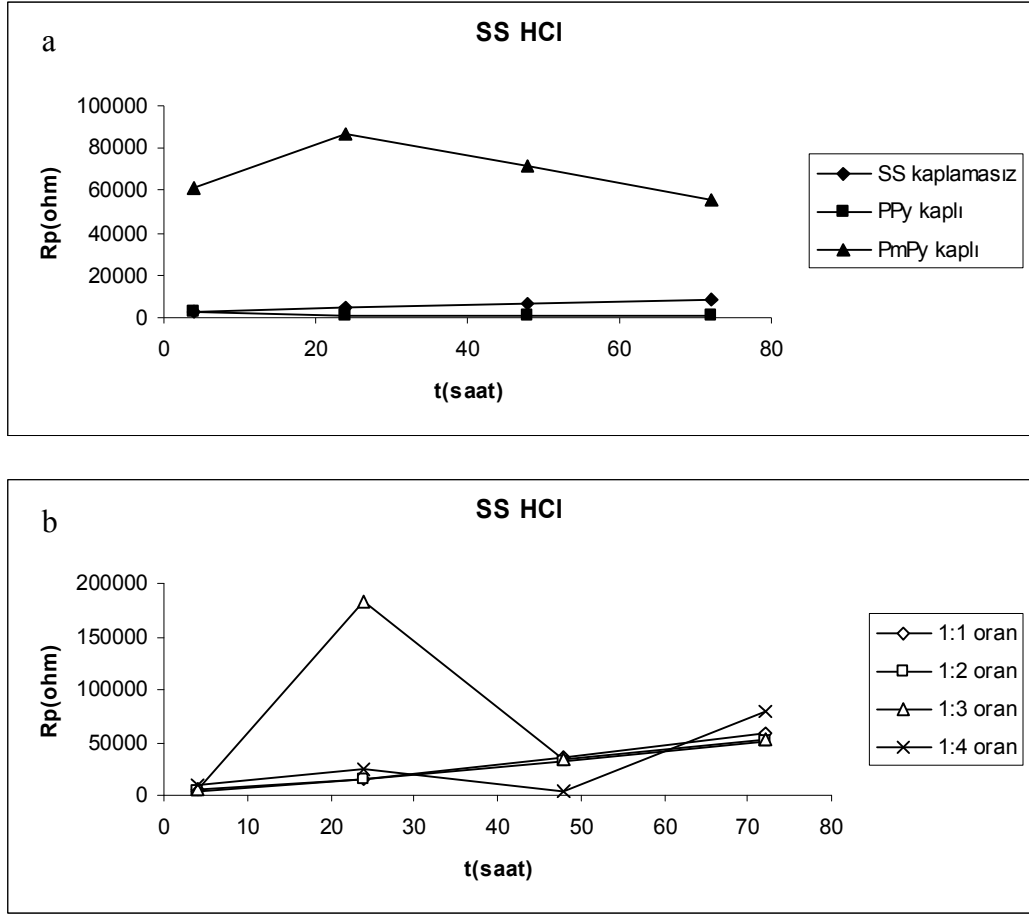
Şekil 4.19b’de değişik oranlarda yapılan kopolimer kaplamalara ait %3,5 NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci-zaman eğrileri gösterilmiştir. 1:1 oranda ($\diamond$) kaplama yapılan elektrotun direnci 4-72 saat içinde 9091 Ohm’dan 40080 Ohm’a yükselmiştir. 1:2 oranda ($\square$) ise aynı zaman aralığı içinde direnç 27788 Ohm’dan 39947 Ohm’a ulaşmıştır. 1:3 oranda (Δ) yapılan kaplamanın direnci aynı zaman aralığında 2055 Ohm’dan 10989 Ohm olmuştur. 1:4 oranda (x) ise direnç 4 saatte 51458, 72 saatte 38461 Ohm’dur. En yüksek direnç 1:4 oranda yapılan kaplamaya sahip elektrotta görülmektedir.

0,1 M HCl çözeltisine daldırılan kaplamalı ve kaplamasız paslanmaz çelik (SS) elektrotlara ait polarizasyon direnci- zaman grafikleri Şekil 4.20a ve 4.20b’de görülmektedir. Kaplamasız elektrotun ($\blacklozenge$) direnci 4-72 saat içinde 3245 Ohm’dan 8753 Ohm’a yükselmiştir. PPy kaplı elektrotun ($\blacksquare$) direnci ilk 24 saat içinde 2453 Ohm’dan 875 Ohm’a düştükten sonra artarak 72 saat sonunda 1230 Ohm’a ulaşmıştır. PmPy kaplı elektrotun ($\blacktriangle$) direnci 4-72 saat arasında azalarak 55632 Ohm olmuştur. En yüksek direncin PmPy kaplı elektrota ait olduğu, PPy kaplı elektrota ait toplam elektriksel direncin kaplamasız elektrotun direncinden düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.20a).

Şekil 4.20b’de değişik oranlarda yapılan kopolimer kaplamalara ait 0,1 M HCl çözeltisindeki polarizasyon direnci-zaman eğrileri gösterilmiştir. 1:1 oranda ($\diamond$) kaplama yapılan elektrotun direnci 4-72 saat içinde 5618 Ohm’dan 59189 Ohm’a yükselmiştir. 1:2 oranda ($\square$) ise aynı zaman aralığı içinde direnç 4698 Ohm’dan 50125 Ohm’a ulaşmıştır. 1:3 oranda (Δ) yapılan kaplamanın direnci ilk 24 saatte 4913 Ohm’dan hızla artarak 182983 Ohm’a ulaşmış, 48 saatte 34662 Ohm’a düştükten sonra tekrar 72 saatte 52493 Ohm olmuştur. 1:4 oranda (x) ise dirençte düzensizlik görülmekte olup 4 saatte 9756 Ohm, 72 saatte 78740 Ohm’dur. En yüksek direnç 1:3 oranda yapılan kaplamaya sahip elektrotta görülmektedir.



Şekil 4.19. SS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.

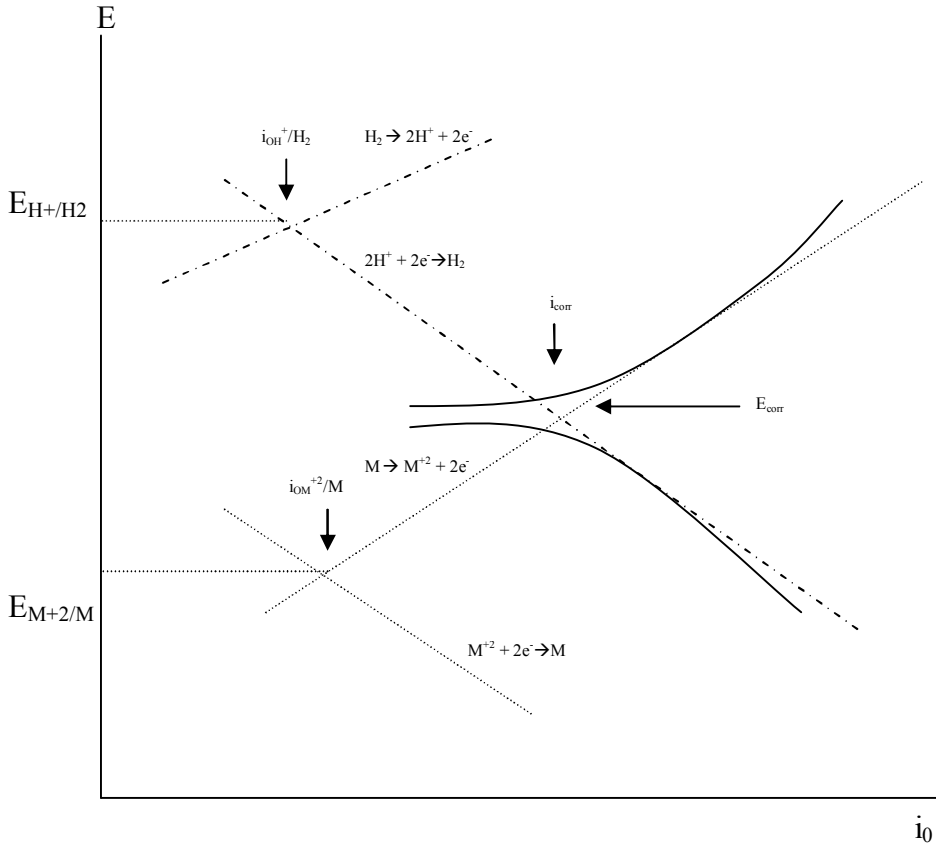


Şekil 4.20. SS elektrot 0,1 M HCl çözeltisi içinde polarizasyon direncinin zamanla değişimleri.

4.2.2. Polarizasyon Eğrileri

Korozyona uğramakta olan elektrot için ölçülen denge potansiyelinden daha anodik yönde ve daha katodik yönde uygulanan aşırı gerilimlere karşılık gözlenen akım yoğunluklarının yarı logaritmik olarak grafiğe geçirilmesiyle $\log i - E$ eğrileri elde edilir. Bu eğriler değerlendirilmesinde aşağıda belirtilen durumlar önemlidir.

1. i 'nin küçük değerleri ve aynı zamanda düşük aşırı gerilimlerde akım potansiyel arasında çizgisel bir bağıntı vardır. Grafikte bu bölge eğriseldir.
2. $i > 10 \cdot i_0$ ve aşırı gerilimin 0,052 V'tan daha büyük olduğu bölgelerde $\log i - E$ eğrileri çizgiseldir, Tafel doğruları bu bölgede geçerlidir.
3. i 'nin büyük olduğu ($i >> i_0$) olduğu bölgelerde Tafel doğrusundan sapma görülebilir. Bu sapma genellikle anodik eğrilerde direnç polarizasyonundan kaynaklanır. Katodik eğrilerde derişim polarizasyonu nedeni ile oluşan sınır akımı sonucu sapma olur.



Şekil 4.21. Akım yoğunluğu potansiyel ilişkisi

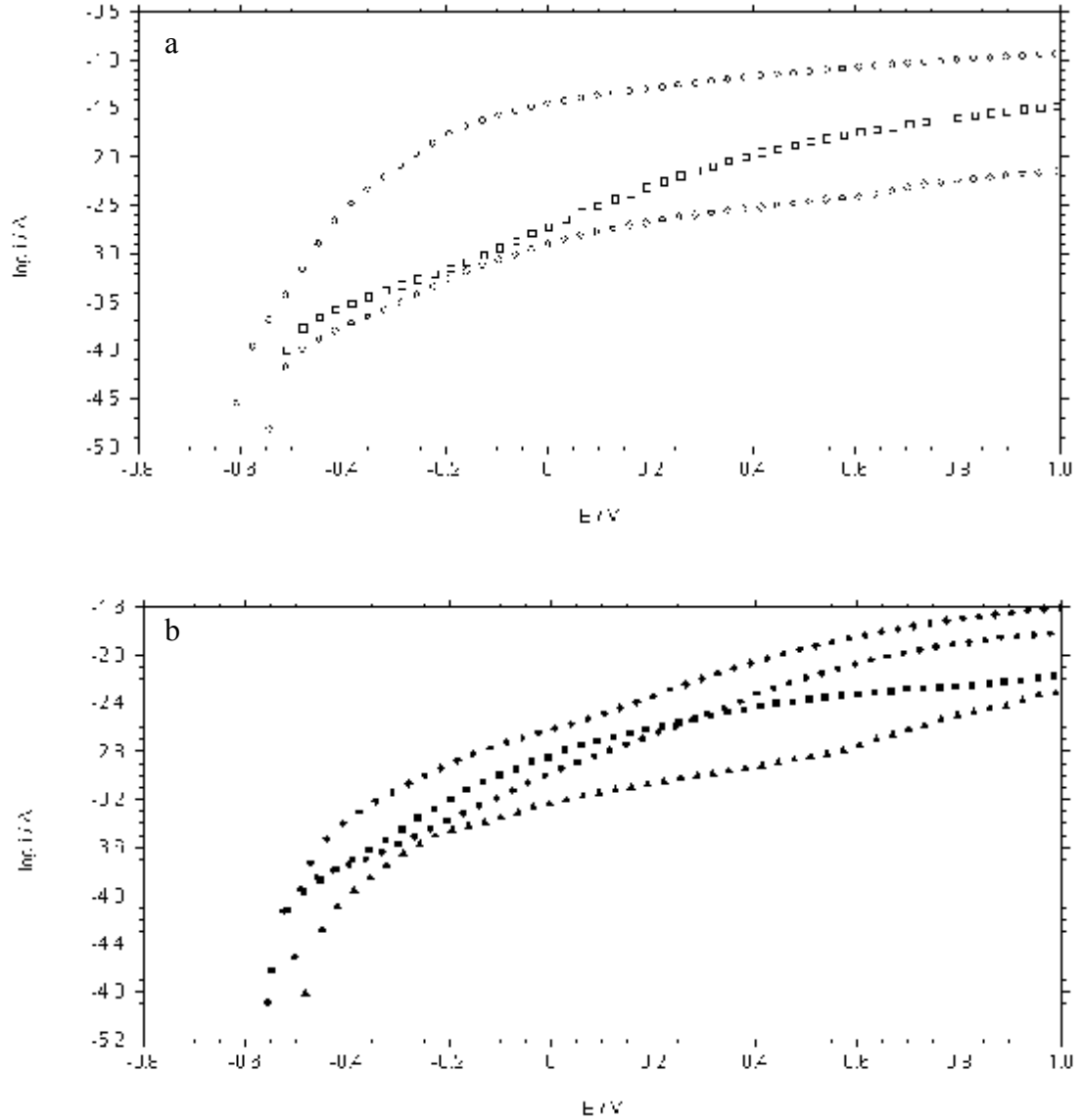
Kaplamalı ve kaplamasız MS ve SS elektrotlar %3,5 NaCl ve 0,1 M HCl çözeltilerine bırakıldıktan 4 saat sonra korozyon potansiyelinden (E_{corr}) başlayarak anodik yönde 2 mV/s tarama hızı ile elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.22-.25’de verilmiştir. -0,3 V’ta akım kaplamasız elektrotta 7,08 mA iken PPy kaplıda 0,44 mA, PmPy kaplıda ise 0,31 mA değerindedir (Şekil 4.22a). Aynı potansiyelde Py:N-mPy oranları 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olacak şekilde yapılan kaplamalara ait akım değerleri ise sırayla 0,28, 0,35, 0,79 ve 0,2 mA’dır (Şekil 4.22b). Bu potansiyelde geçen akımın kaplamasız elektrotta en fazla, 1:4 oranla kaplı elektrotta ise en az olduğu görülmektedir.

Şekil 4.23a’da verilen anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında -0,3 V’ta 0,1 M HCl çözeltisine daldırılan MS elektrotta ait akım değerleri kaplamasız elektrotta 0,316, PPy kaplı elektrotta 0,012, PmPy kaplı elektrotta ise 0,04 mA olduğu görülmektedir. Aynı potansiyelde (-0,3 V) Py:N-mPy oranları 1:1, 1:2 ve 1:4 olacak şekilde yapılan kaplamalara ait akım değerleri ise sırayla 0,012, 0,006, ve 2,51 mA’dır (Şekil 4.23b). 1:3 kaplamanın korozyon potansiyeli -0,167 V olduğundan -0,3 V’ta akım ölçümü yapılamamıştır. Bu potansiyelde geçen akımın 1:4 oranla kaplı elektrotta en fazla, 1:3 oranla kaplı elektrotta ise en az olduğu görülmektedir.

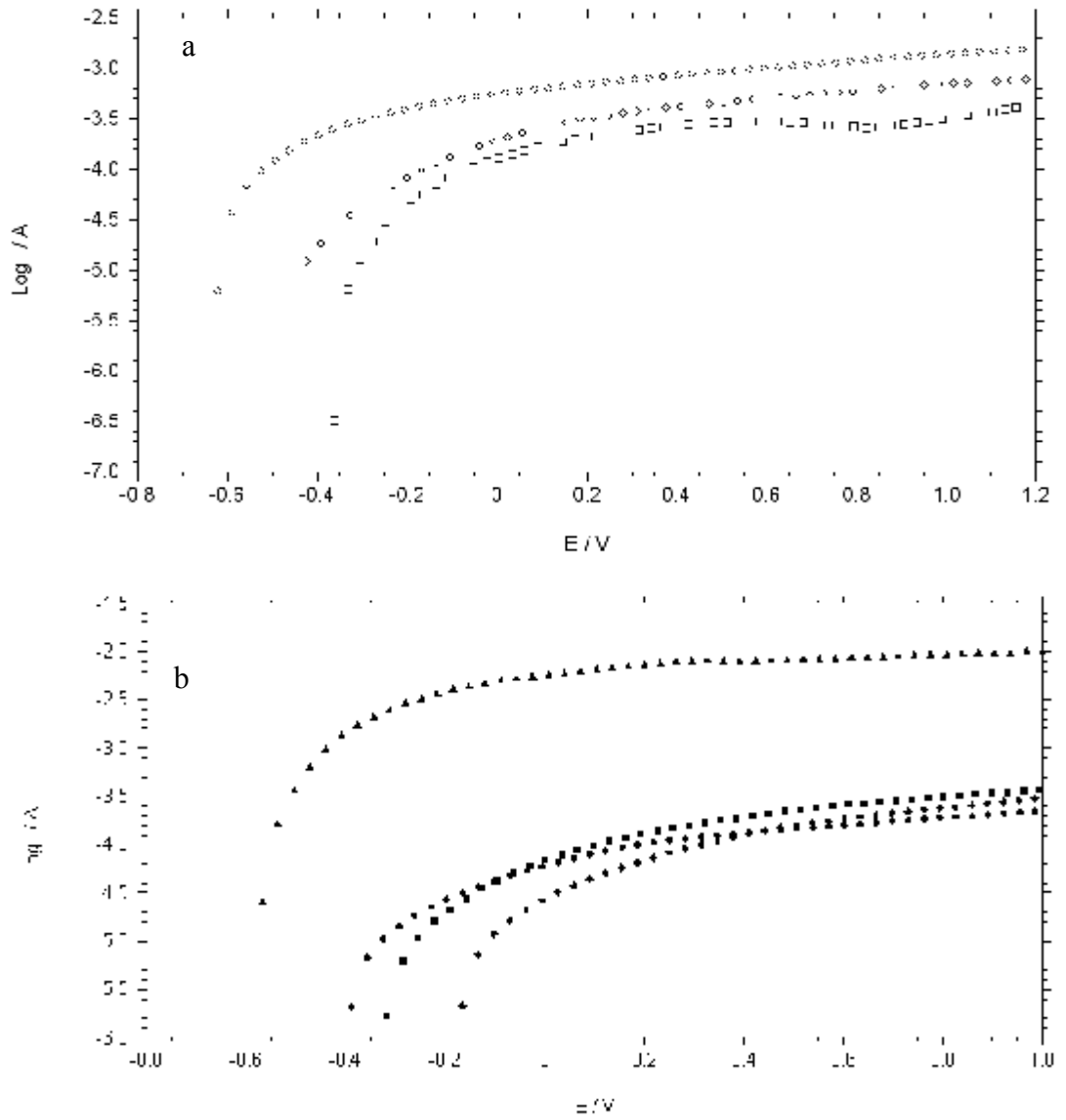
Kaplamalı ve kaplamasız SS elektrotta ait %3,5 NaCl çözeltisindeki akım değerleri anodik polarizasyon eğrilerinden hesaplanarak Şekil 4.24a ve 4.24b’de gösterilmiştir. 0,3 V’ta akım kaplamasız elektrotta 0,015 mA iken PPy kaplıda 0,0069 mA, PmPy kaplıda ise 0,00138 mA değerindedir (Şekil 4.24a). Aynı potansiyelde Py:N-mPy oranları 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olacak şekilde yapılan kaplamalara ait akım değerleri ise sırayla 0,065, 0,00645, 0,0295 ve 0,012 mA’dır (Şekil 4.24b). Bu potansiyelde geçen akımın kaplamasız elektrotta en fazla, PmPy kaplı elektrotta ise en az olduğu görülmektedir.

0,3 V’ta 0,1 M HCl çözeltisine daldırılan SS elektrotta ait akım değerlerine Şekil 4.25a’dan bakıldığında kaplamasız elektrotta 0,055, PPy kaplı elektrotta 0,0076, PmPy kaplı elektrotta ise 0,0077 mA olduğu görülmektedir. Aynı potansiyelde Py:N-mPy oranları 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 olacak şekilde yapılan kaplamalara ait akım değerleri ise sırayla 0,00512, 0,0061, 0,0036 ve 0,06 mA’dır

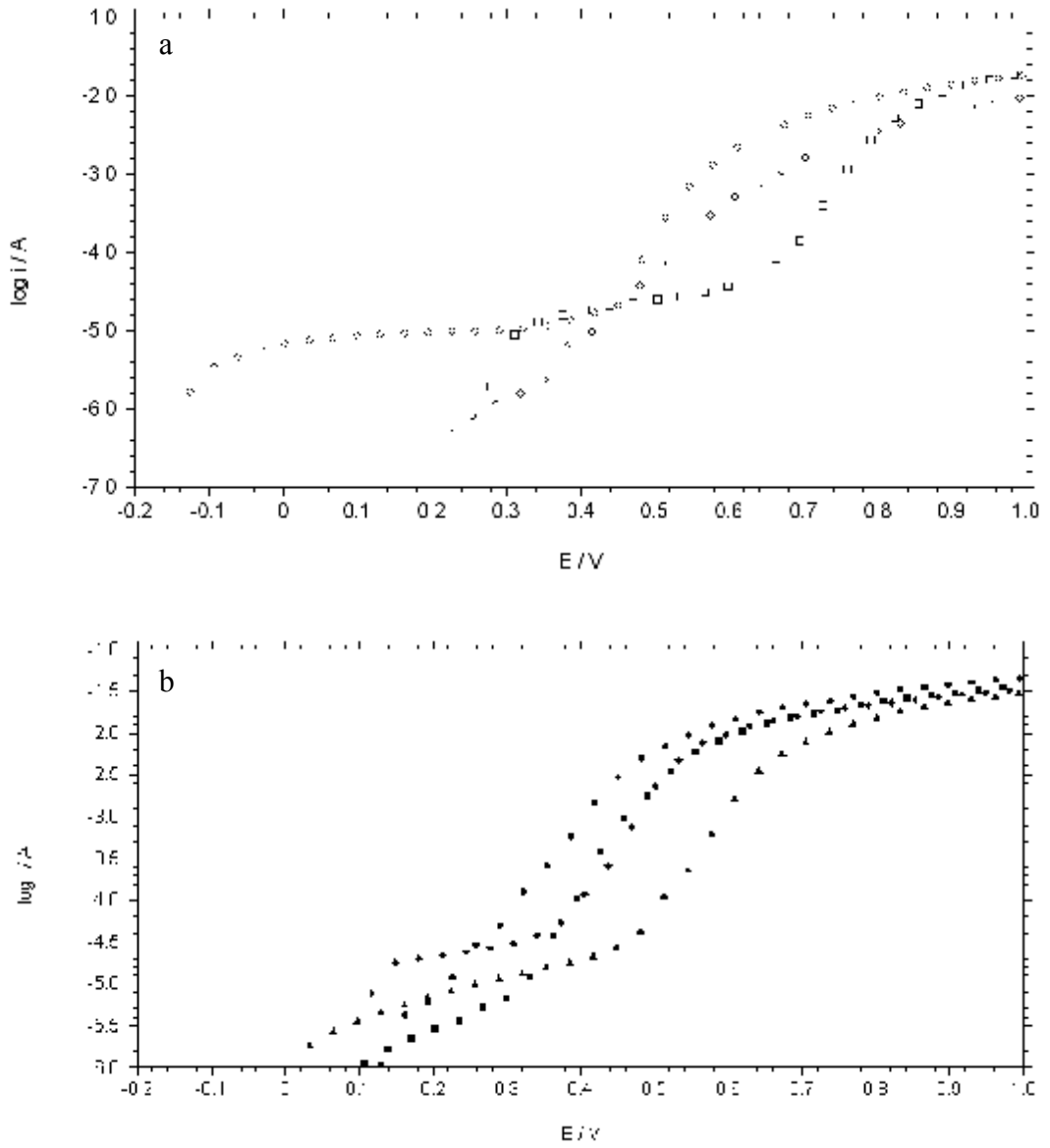
(Şekil 4.25b). Bu potansiyelde geçen akımın kaplamasız elektrotta en fazla, 1:3 oranla kaplı elektrotta ise en az olduğu görülmektedir.



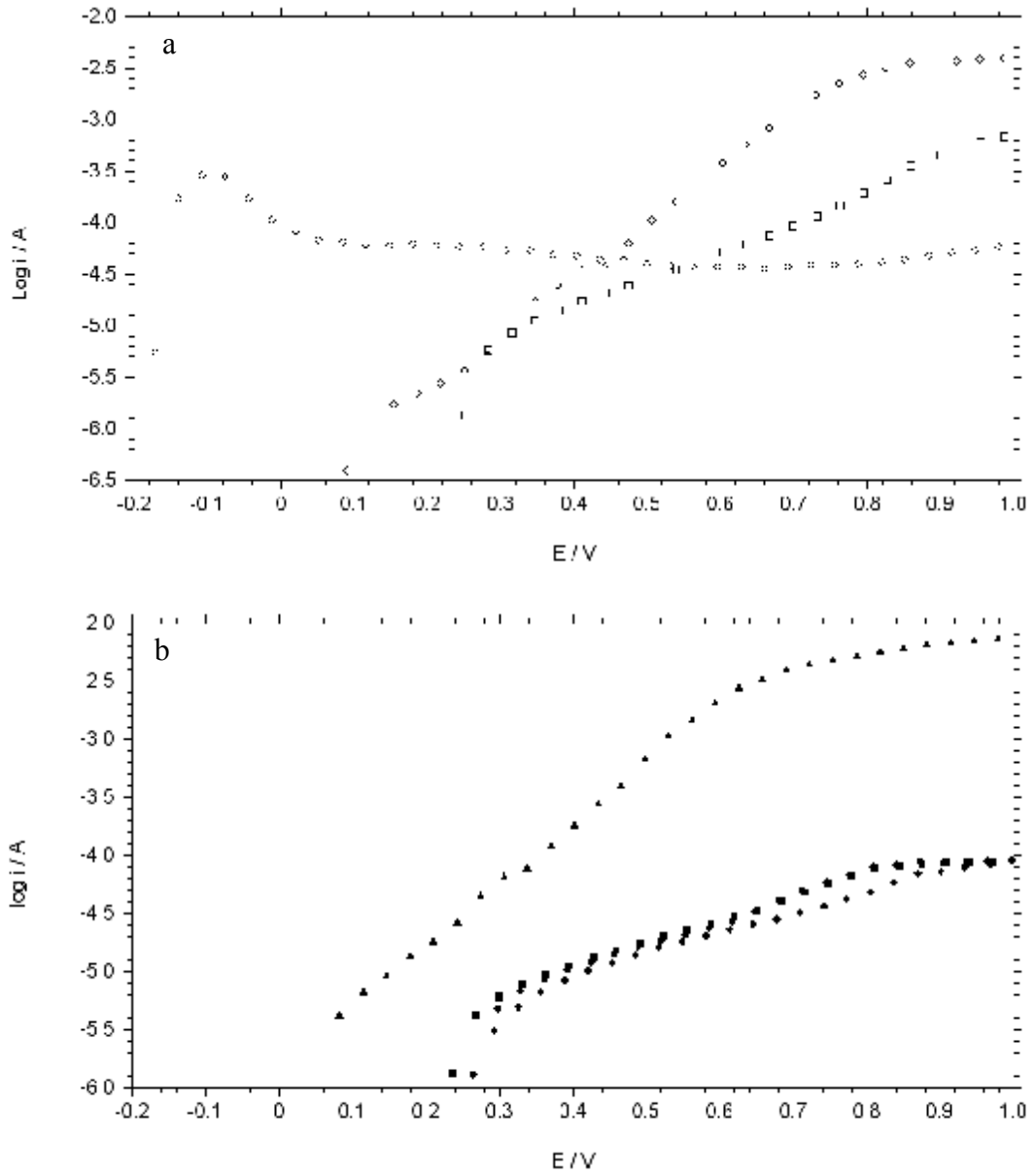
Şekil 4.22. MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).



Şekil 4.23. MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).



Şekil 4.24. SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).

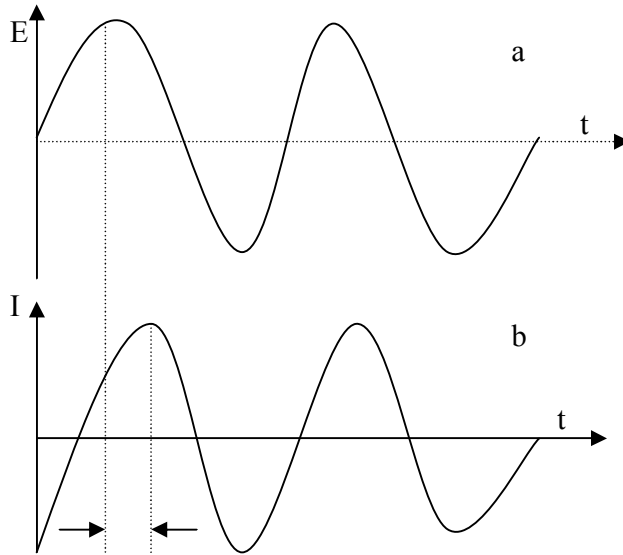


Şekil 4.25. SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Anodik Polarizasyon eğrileri kaplamasız (O) , PPy kaplı (□) , PmPy kaplı (◇) (a) ve 1:1 oran (●) , 1:2 oran (■) , 1:3 oran (◆) , 1:4 oran (▲) (b).

4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi

Direncin potansiyel ile akım oranına bağlı olduğunu tanımlayan Ohm yasası, ideal direnç olarak adlandırılan bir devre elemanı için kullanılabilir. İdeal direnç, bazı basitleştirilmiş özelliklere sahiptir: Bütün akım ve potansiyellerde Ohm yasasına uyar. Direncin değeri frekanstan bağımsızdır. Dirence rağmen alternatif akım (AC) ve potansiyel sinyalleri birbirleri ile faz farkı vardır. Gerçek elektrokimyasal sistemlerde, devre elemanı çok daha karmaşık davranır. Bu yüzden daha genel bir devre parametresi olarak impedans kullanılır. Direnç gibi impedans da bir devrenin elektrik akımına karşı oluşan direncini ölçer. Ancak yukarıda yazılan basitleştirilmiş özelliklerle limitli değildir. Elektrokimyasal impedans, genellikle bir elektrokimyasal hücreye AC uygulanmasıyla, hücre boyunca akımı ölçer. Bir sinüzoidal potansiyel uyarı uygulandığında (Şekil 4.26a) verilen yanıt, uyarı frekansını içeren bir AC sinyalidir (Şekil 4.26b). Bu akım sinyali sinüzoidal fonksiyonların toplamıdır.

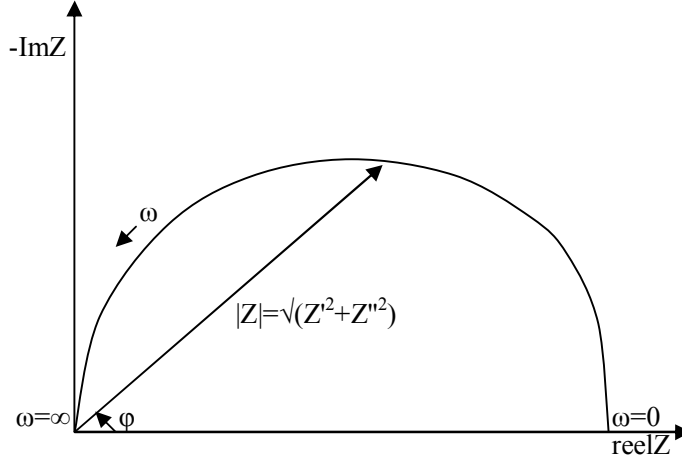
Elektrokimyasal impedans, küçük bir uyarı sinyali kullanılarak ölçülür. Böylece hücrenin yanıtı yalancı doğrusaldır. Bir doğrusal ya da yalancı doğrusal sistemde, sinüzoidal potansiyele akım yanıtı, aynı frekansta bir sinüzoidal dalga olacaktır ama faz kayacaktır (Bard ve Faulkner, 1980).



Şekil 4.26. Doğrusal bir sistemde sinüzoidal akım (a) ve yanıtı (b)

$$Z=a-jb \quad a=Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega CdlR_p)^2} \quad b = Z'' = -\frac{\omega CdlR_p^2}{1 + (\omega CdlR_p)^2}$$

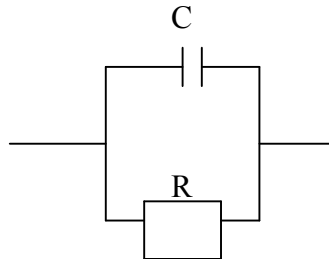
Yukarıdaki eşitliklerden görüldüğü gibi $Z(\omega)$ gerçektek (Z') ve sanal (Z'') olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Gerçek kısım Z eksenine (reel Z), sanal kısım Y eksenine (Im Z) işaretlendiğinde Nyquist eğrileri elde edilir (Bard ve Faulkner, 1980).



Şekil 4.27. İmpedans vektörü ile Nyquist eğrisi

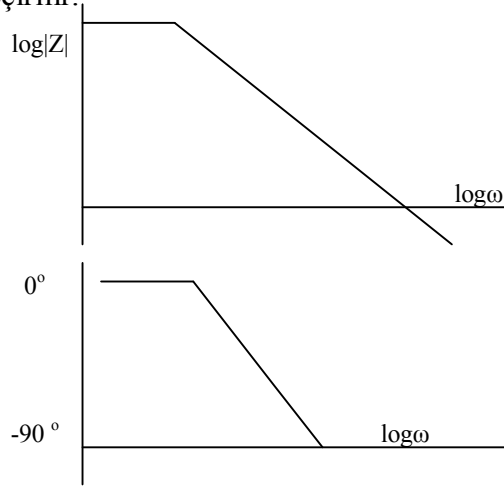
Şekil 4.27, düşük frekans değerlerinin sağda, yüksek frekans değerlerinin solda göstermektedir. EIS tekniği ile elde edilen direnç değerleri, genellikle frekans yükselirken sanal impedans değerinin düştüğü yerde korozyon açısından daha anlamlıdır.

Bir elektrokimyasal impedans ölçüm sonucunu elektrik eşdeğer devresi ile tanımlamak mümkündür. Yarım daire tek bir zaman sabitini karakterize eder. Elektrokimyasal impedans değerleri ise çeşitli zaman sabitleri içermektedir.



Şekil 4.28. Tek bir ara yüzey düşünüldüğünde basit bir eşdeğer devre

Sık kullanılan diğer gösterim ise Bode eğrileridir. X ekseninde frekansın logaritması ile y ekseninde impedansın mutlak değeri ve faz kayması(ϕ) ile grafiğe geçirilir.



Şekil 4.29. Bode eğrisi

EIS verileri genellikle eşdeğer elektriksel devre modeli ile de gösterilmektedir. Devre elemanları direnç, kapasitör ve indüktörden oluşur. Bu elemanların, elektrokimyasal sistemde bir karşılığı vardır.

Çizelge 4.1. Standart Elektriksel Devre Elemanları

Bileşen	Akım-Potansiyel	İmpedans
Direnç	$E=I.R$	$Z=R$
İndüktör	$E=L.di/dt$	$Z=j\omega l$
Kapasitör	$I=C.dE/dt$	$Z=1/j\omega C$

Direncin impedansı frekanstan bağımsızdır ve sadece bir bileşendir. Çünkü sanal impedans yoktur. İndüktörün impedansı frekans arttıkça artar. İndüktörler sadece bir sanal impedans bileşeni içerir. Sonuç olarak indüktörün akımı potansiyelden 90 derece sapar. İmpedans ile frekansın davranışı olan kapasitör, indüktörün tersidir. Kapasitör impedansı frekans yükseldikçe azalır. Kapasitörler sadece bir sanal impedans bileşenine sahiptir. Kapasitörde doğru akım ile potansiyel arasında -90 derecelik faz farkı vardır (Çizelge 4.1).

Elektrotun hemen yüzeyinde elektrolit ile arasındaki ara yüzde bir elektriksel çift tabaka meydana gelir ve bu çift tabaka çözeltiden iyonların ve su moleküllerinin metal yüzeyindeki yüke göre yönlendirilmesi ile oluşmaktadır. Elektrotun yükü iyonun yükünden ayrıdır. Küçük bir aşırı gerilim uygulandığında polarizasyon direnci (R_p) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır. Polarizasyon direnci, direnç elemanı gibi davranmaktadır. R_p 'den korozyon hızı I_{corr} aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir (Kelly, Scully, Shoesmith, Buchheit, 2003).

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \left(\frac{1}{R_p}\right)$$

Ara yüzeyde meydana gelen yük transferinin hızı tepkimenin türüne, sıcaklığa, reaksiyon ürününün derişimine ve potansiyele bağlıdır.

Difüzyon denetimli bir yük transferinin gerçekleştiği elektrokimyasal sistemlere karşılık olarak Warburg impedansı olarak gözlenir. Warburg impedansı yüksek frekanslarda küçük, düşük frekanslarda büyüktür. Nyquist diyagramlarında, Warburg impedansına karşılık eğimi 0,5 olan çizgisel bir kısım gözlenir. Buna karşılık reel ve hayali impedans vektörel bileşenler arasında oluşan faz açısı 45 derece dolayındadır. Genellikle yüzeyde etkin bir bariyer kaplamanın bulunduğu durumlarda görülmektedir. Bu durumda kaplama korozi ortamla metal yüzeyi arasında bir fiziksel bariyer gibi davranarak etkileşimi azaltmaktadır (Tüken ve ark, 2007).

Bir kapasitör, iki iletken yüzey iletken olmayan bir ortamla (dielektrik) ayrıldığında meydana gelir. Gerçek elektrokimyasal sistemlerde metal/çözelti arayüzeyi böyle kapasitör gibi tasarlanmaktadır. Kapasitansın değeri, tabakaların boyutuna, tabakalar arası mesafeye ve dielektrik özelliklere bağlı olarak aşağıdaki gibi verilir (Kelly, Scully, Shoesmith, Buchheit, 2003).

$$C = \frac{\epsilon_o \epsilon_r A}{d}$$

ϵ_o : elektriksel geçirgenlik ϵ_r : relatif elektriksel geçirgenlik
A: tabakanın yüzeyi d: iki tabaka arasındaki mesafe

Suyun elektriksel geçirgenliği 80,1 F/m iken organik kaplamanın elektriksel geçirgenliği 4-8 F/m arasındadır. Kaplı maddenin kapasitansı adsorplanan su

miktarına bağlı olarak sürekli değişir. EIS tekniği bu değişikliği ölçmek, dolayısıyla kaplamanın bariyer özelliğini izlemek için kullanılabilir.

Gerçek elektrokimyasal sistemlerde hiçbir zaman metal çözelti ara yüzeyi ideal kapasitör gibi davranmaz. Çünkü her durumda bir yük geçişi söz konusudur. Bu nedenle bir reel impedans bir de hayali impedans olmak üzere iki vektörel niceliğin bileşkesinden söz edilir. EIS sonuçlarının değerlendirilmesinde, direnç değerlerinin hassas bir şekilde sayısal değerlerinin ayrıştırılması; kaplamanın ve yük transferine karşılık gelen direnç katkılarının belirlenmesi için genellikle fitting programlarından yararlanılır. Bu programlar, belirli bir frekans aralığında, başlangıç değerlerinden yola çıkarak matematiksel yoldan deneysel sonuçlarla en yakın uyumu veren yazılımlardır. Fitting programı kullanılırken elektrokimyasal sistemdeki her bir devre elemanının fiziksel anlamı göz önünde bulundurularak uygun bir eşdeğer devre kullanılması önemlidir.

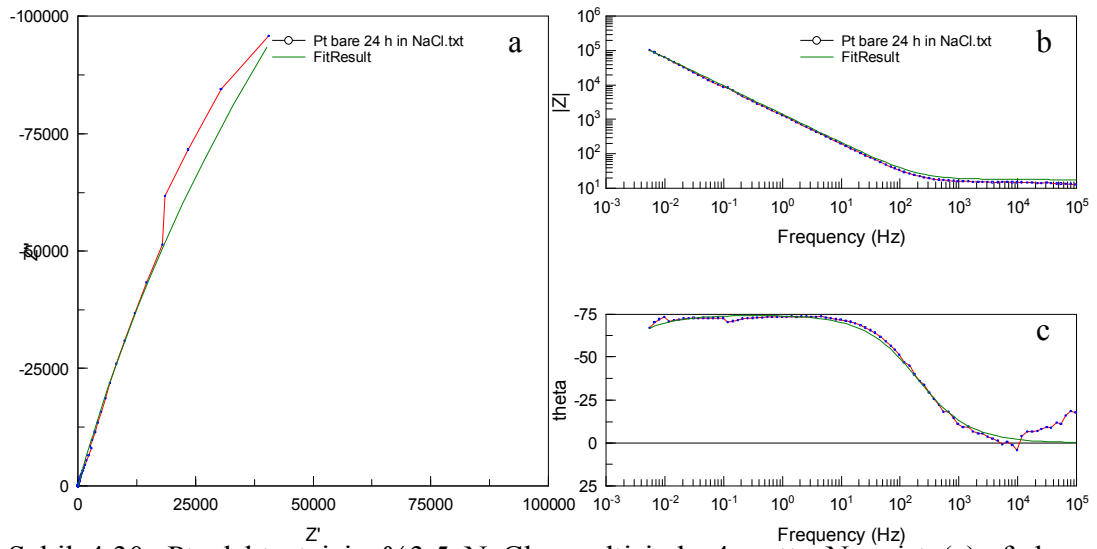
Bu tür programlarda deneysel sonuçların fit edilebilmesi için sabit faz elementi (CPE) kullanılır (Tüken ve ark, 2007). Bir sabit faz elemanının impedansı $Z = A(j\omega)^{-\alpha}$ bağıntısı ile verilir. Bu eşitlikte $\alpha=1$ iken ideal kapasitöre karşılık gelir, sabit $A=1/C$ (kapasitansın tersi) olur. Gerçek sistemlerde sabit faz elemanı için α genellikle 1'den düşüktür.

Çizelge 4.2. Modellerde kullanılan devre elemanları

Eşdeğer eleman	Tersi	İmpedans
R	1/R	R
C	jwC	1/jwC
L	1/jwL	jwL

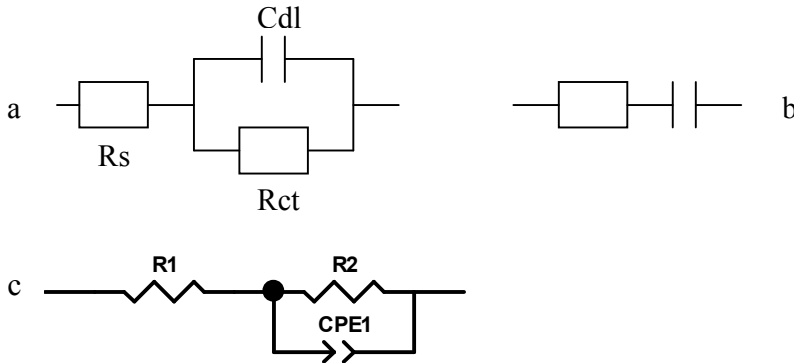
Şekil 4.30'da platin elektrotun %3,5 NaCl çözeltisi içindeki Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. Platinin Nyquist diyagramında frekansa bağlı olarak çizgisel bir değişim görülmektedir. Bu doğrusal değişimi daha iyi değerlendirmek Bode diyagramında mümkündür. Çizgisel değişim, frekansa bağlı olarak değeri sürekli artan $1/j\omega C$ sanal impedans değeri yani kapasitif etki ile ilişkilidir. Bode diyagramında da görüldüğü gibi faz açısının hızla yükselip 70° dolayında sabit

kalması bir kapasitör davranışı ile açıklanabilir. İdeal bir kapasitörden beklenen 90° den daha düşük bir değerde olması direnç etkilerinden kaynaklanmaktadır. log f-log Z diyagramında, Z değeri sürekli artan bir değişim sergilemektedir. Yüksek frekans bölgesinde 100000-1000 Hertz arasında yatay görünen direnç bölgesi çözelti direncine (R_s) karşılıktır. 4.1 numaralı eşitlikten de görüleceği gibi frekans ∞ büyük değere giderken reel direnç R_s dolayındadır. Pt inert metal olduğu için anodik çözünmesi bu koşullarda beklenmemektedir. Çözünme gerçekleşmediğine göre, yüzeyde yalnızca yük birikmesi olacaktır yani oluşan Pt-çözelti ara yüzeyi bir kapasitör davranışı sergileyecektir.



Şekil 4.30. Pt elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

Bu durumda eşdeğer devre aşağıdaki gibi tasarlanabilir (Bard ve Faulkner, 1980) :



Şekil 4.31. Çıplak metal(Pt)/çözelti ara yüzeyi için eşdeğer devre(a), R_p 'nin çok büyük olduğu durumda eşdeğer devre, fit programından elde edilen devre(c).

Tipik bir çıplak metal/çözelti ara yüzeyi için 4.31a ile gösterilen devre kullanılabilir. Bu devrede R_s : Çözelti direnci, Cdl : Çift tabaka kapasitansı, R_{ct} : Yük transfer direncidir.

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega Cdl R_p)^2} \quad (4.1)$$

İfadesinden görüleceği gibi R_p değeri (bu durumda R_{ct}) çok büyük olduğu zaman reel eksen de gözlenen Z' değeri R_s dolayındadır. Bu durumda sistemi açıklamak için Şekil 4.31b'de verilen devre kullanılabilir. Bu, pratikte karşılaşılan duruma da uygun olur, çünkü herhangi bir yük geçişi olmamaktadır.

Platin için Nyquist sonuçları (Şekil 4.30) fit edilmiş ve Şekil 4.31c'de gösterilmiştir. Şekil 4.31c'deki devrede çözelti direnci R_1 , yük transfer direnci R_2 , çift tabaka kapasitansı CPE_1 ile gösterilmektedir. Bu eşdeğer devreye karşılık gelen toplam impedans değeri ile frekans ilişkisini matematiksel olarak çözüp, deneysel eğrilerle aynı eğriyi elde etmek mümkündür. Eşdeğer devrenin elemanlarının değerleri sürekli değiştirilerek, deneysel eğriye en yakın eğriyi elde etmek, fit etmek olarak değerlendirilebilir. Bu yolla R_{ct} , Cdl , R_s değerlerinin gerçeğe en yakın şekilde belirlenmesi mümkündür (Çizelge 4.3).

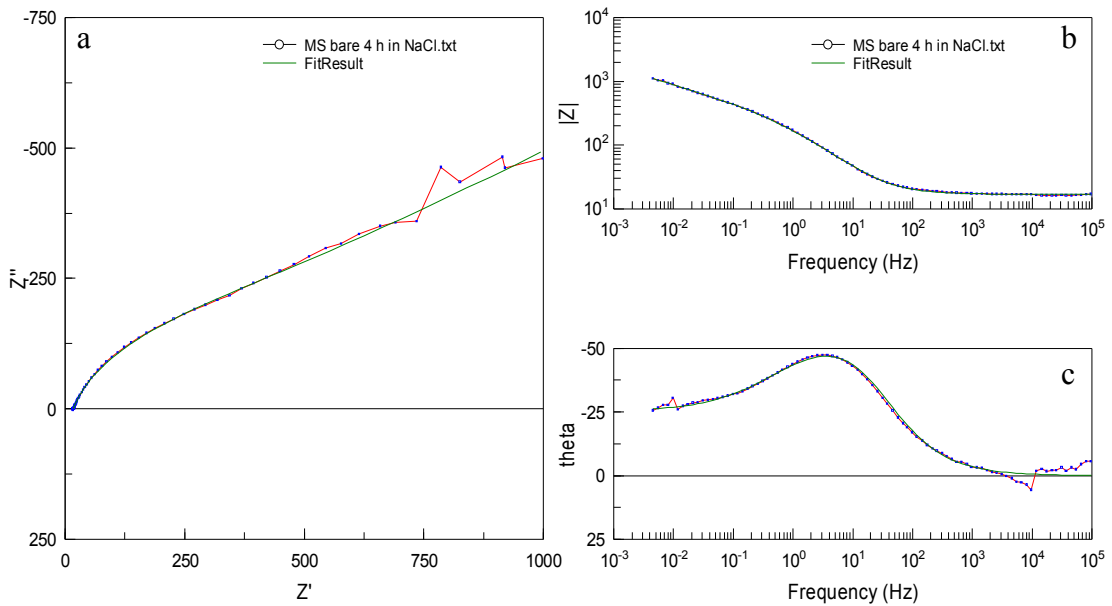
Çizelge 4.3. %3,5 NaCl çözeltisinde Pt elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Serbest(+)	14,42	0,15407	1,0684
R2	Sabit(x)	7,5843E05	N/A	N/A
CPE1-T	Serbest(+)	0,00016513	1,4738E-06	0,89251
CPE1-P	Serbest(+)	0,83944	0,0023177	0,2761

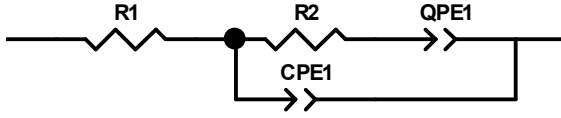
Şekil 4.32 ve Şekil 4.34'de kaplamasız MS elektrotun %3,5 NaCl çözeltisi içindeki Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. Nyquist eğrisinde görülen yüksek ve düşük frekans bölgesi, metal çözelti ara yüzeyinin iki ayrı özelliğine karşılıktır. Bu koşullarda önemli bir pasifliğin beklenmediği çelik elektrot için yüzeyinde koruyucu olmasa da çeşitli korozyon ürünleri birikebilir (Tüken, Özyılmaz, 2004).

Yüksek frekans bölgesindeki basık yarım dairesel (ark) kısım, korozyona uğrayan metalin direnci ve yüzeyde oluşan birikintilerin dirençleri toplamına karşılık gelmektedir. Düşük frekanslardaki saçılmalı kısım ise yüzeydeki birikintilerle ilgilidir. Yüzeydeki birikintiler ve çözelti içindeki (ara yüzdeki) difüz tabakadan geçerek yüzeye ulaşması gereken çözünmüş oksijenin difüzyonuna karşılıktır. Benzer şekilde oluşan korozyon ürünleri de yüzeyden uzaklaşarak çözünmenin devam etmesi için açık yüzey bırakmalıdır. Bu nedenle difüzyon direnci önemlidir. $\log f$ - θ diyagramında 100-0,01 Hertz arasında görülen pik, Nyquist diyagramında yarım dairesel bölgeye karşılıktır. $\log f$ - $\log Z$ diyagramında yüksek frekans bölgesinde çözelti direncine karşılık yatay kısım ardından sürekli artan bir toplam impedans değişimi görülmektedir. Çözelti direncine karşılık gelen değerin zamanla artması elektrot yüzeyi dolayındaki birikintilerle yani korozyon ürünleri ile ilgilidir. Bu eğrilerden anlaşıldığı gibi kaplamasız MS için zaman içinde önemli bir değişim söz konusu değildir, metal yaklaşık aynı hızla çözünmeye devam etmektedir.

Şekil 4.33'de kaplamasız metale ait eşdeğer devre gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kaplamasız yumuşak çelik elektrotta, metal/çözelti ara yüzeyindeki çift tabaka ideal kapasitör özelliği göstermemektedir. Çizelge 4.5'de devre elemanlarının değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.32. MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4. saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

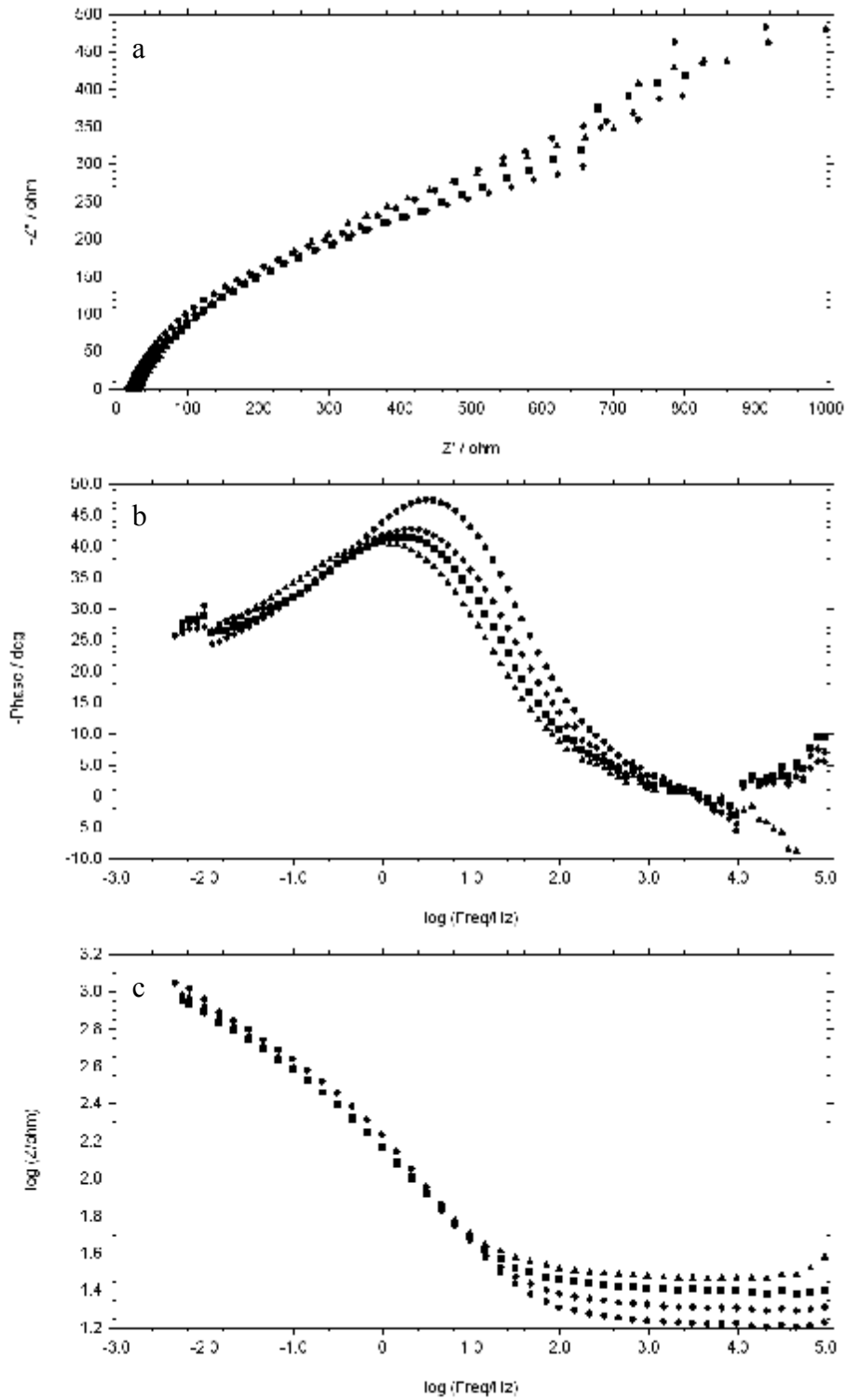


Şekil 4.33. Kaplamasız yumuşak çeliğe ait eşdeğer devre.

Fit edilmesiyle elde edilen devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.4'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. %3,5 NaCl çözeltisinde MS elektrota ait eşdeğer devrede yer alan elemanların değerleri

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Serbest(+)	16,67	0,069043	0,41418
R2	Serbest(+)	259	11,483	4,4336
QPE1-Q	Sabit(x)	9,108E-08	N/A	N/A
QPE1-n	Serbest(+)	0,34701	0,00077315	0,2228
CPE1-T	Serbest(+)	0,0011801	2,8527E-05	2,4173
CPE1-P	Serbest(+)	0,74862	0,0052815	0,7055



Şekil 4.34. Kaplamasız MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲) .

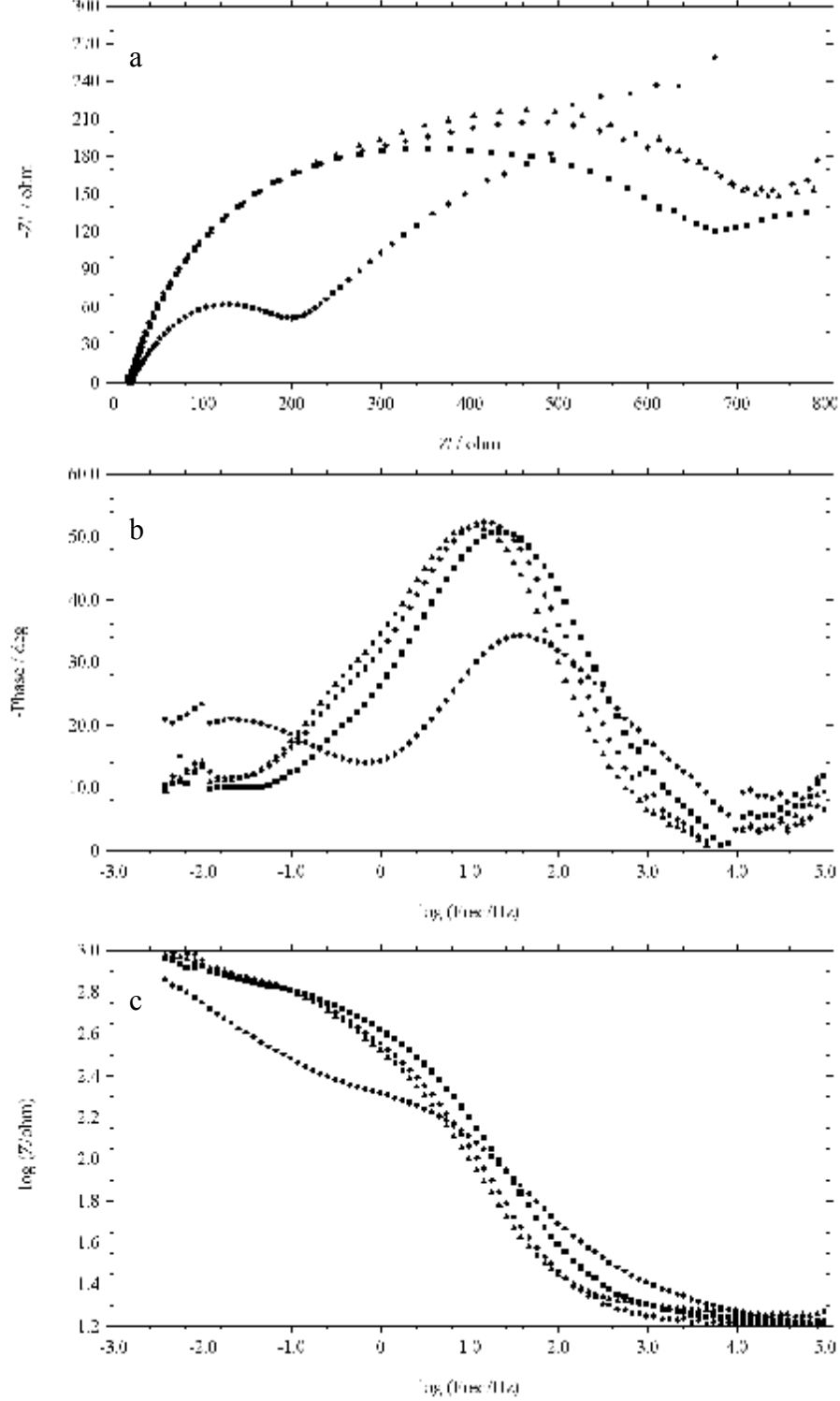
Şekil 4.35’de PPy kaplı MS elektrotun %3,5 NaCl çözeltisi içindeki Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. PPy kaplamanın varlığında 4.saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisi kaplamasız MS elektrotun aynı çözelti içinde elde edilen Nyquist eğrisinden oldukça farklıdır. Eğrinin genel görünümü tipik bir difüzyon denetimli yük transfer olayına karşılıktır (Iroh ve ark, 2000). Bu durumda korozyon hızı difüzyon hızı dolayında gerçekleşir. Kaplama zamanla su alacağından gözenekler içinde metal yüzeyinde ara yüzey meydana gelir. Korozyonun sürmesi, gözenekler boyunca sürekli olarak madde transferinin gerçekleşmesi ile ilgilidir. Nyquist eğrisindeki çizgisel kısım bu difüzyon olayına karşılıktır. 4 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisinde reel ve sanal dirençler arasındaki açı 45° dolayındadır.

Çalışılan ortamda anodik reaksiyon metalin çözünmesi iken, katodik reaksiyon yüzeye difüzyonla ulaşan çözülmüş oksijenin indirgenmesidir. Korozyon olayının devam edebilmesi için, sözü edilen koroziif bileşenlerin metal yüzeyine taşınması (difüzyonu) ve korozyon ürünlerinin yüzeyden de difüzyonu gerçekleşmelidir. 4 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisinde, yüksek-orta frekans bölgesinde görülen basık yarım daire (yarı elips veya ark), düşük frekanslarda ise çizgisel bir değişim gözlenmektedir. Çalışılan koroziif çözelti (%3,5 NaCl) için elektriksel direnç oldukça düşük olup Nyquist eğrisinde, reel eksende orijine göre kayma olarak gözlenmektedir. Birinci bölge, polimer filmin gözeneklerinde gerçekleşmekte olan korozyon ve filmin direnci ile ilgilidir. Bu toplam direnç, filmin elektriksel direnci R_f olarak adlandırıldığında, R_f ile R_{po} toplamına karşılık gelir (Tüken ve ark, 2004). Por direnci $R_{po}=R_{ct}+R_d$ olarak tanımlandığında, R_{ct} metalin çözünmesine karşı yük transfer direnci ve R_d difüz tabaka direncidir (Kelly, Scully, Shoesmith, Buchheit, 2003). Toplam impedans değeri herhangi bir frekans için aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilmektedir.

$$Z(f) = \left[j\omega Q_f + \left[R_f + \left(j\omega Q_{dl} + (Z_w + R_{po})^{-1} \right)^{-1} \right]^{-1} \right]^{-1} \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (\text{Walter, 1986})$$

Bu eşitlikte Z_w değeri, Warburg impedansı olup, difüzyon denetimli olayların değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Düşük frekans bölgesindeki çizgisel kısım difüzyon olayını göstermektedir. Bu görünümü ile Nyquist eğrisi, difüzyon denetimli bir yük transferinin gerçekleştiğine işaret etmektedir. Diğer deyişle kaplama düşük

gözenekliliğe sahip olduğundan korozyona karşı etkin bir bariyer özelliği sergilemektedir.

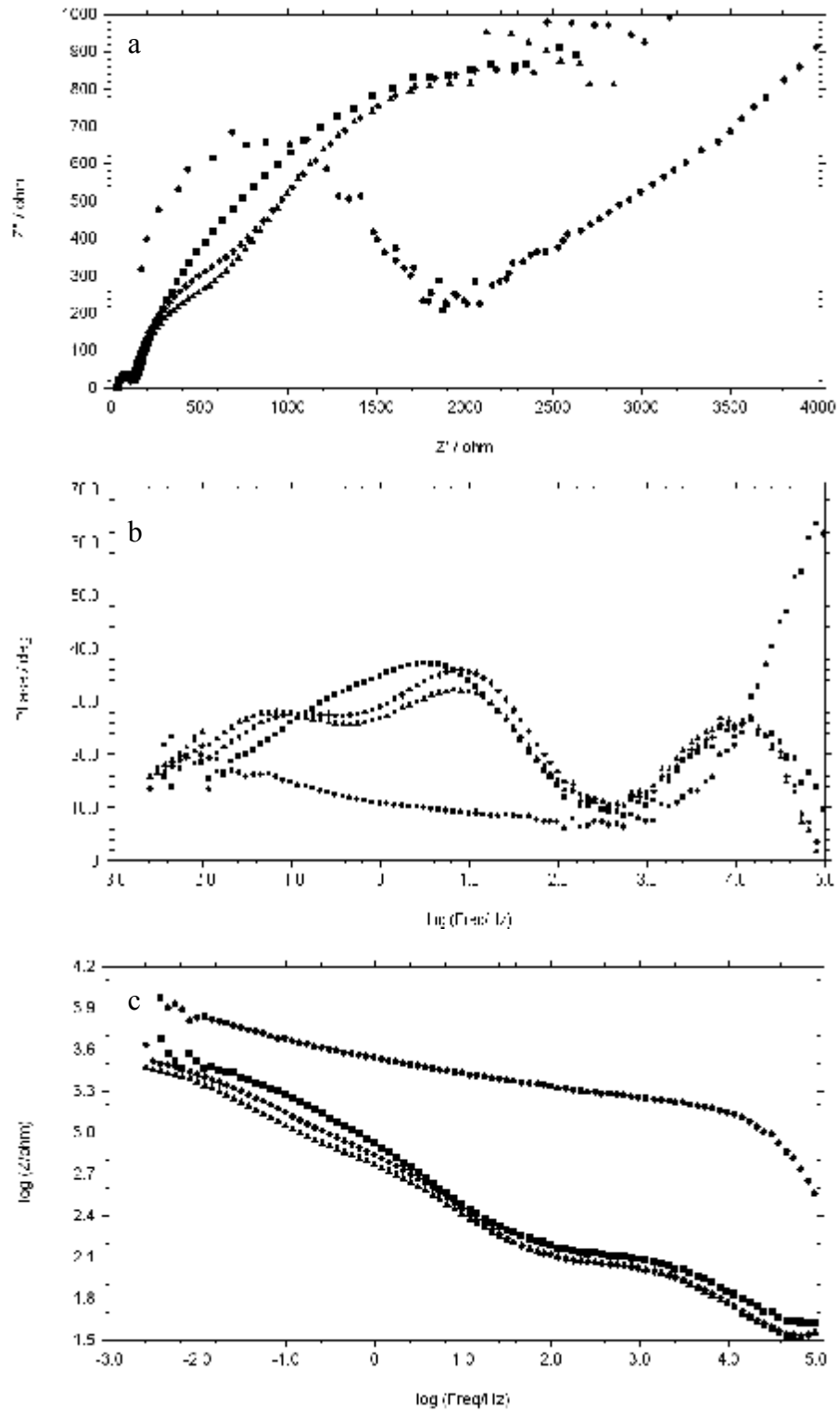


Şekil 4.35. PPy kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f -faz açısı (b) , log f -log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲) .

$\log f - \log Z$ eğrisinde iki çizgisel kısım görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde çözelti direncini (R_s), düşük frekans bölgesinde ise $R_s + R_{po}$ toplamından meydana gelen toplam direnç görülmektedir. Bu toplam değer polarizasyon direnci olarak (R_p) değerlendirilmektedir. R_p değeri 4. saatte 220, 24, 48 ve 72.saatlerde 830 Ohm dolayındadır. Gözenekler içerisinde korozyon devam ederken, metal polimer ara yüzeyinde polimer filmi indirgenir. İndirgenmiş formu daha düşük iletkenliğe sahip olduğundan R_f 'nin zamanla artması beklenir. Çünkü hidrofilik özellikteki polimer filmin 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.

24, 48 ve 72 saat sonunda, toplam direncin artmış olması bu değerlendirmelere uygun düşmektedir. $\log f$ -faz açısı(θ) diyagramında, orta frekans bölgesinde θ değerinin maksimumdan geçerken aldığı değerler karşılaştırıldığında; bu değer zamanla arttığı görülmektedir. Sağlam kaplamanın dielektrik alanını oluşturduğu, metal ve çözeltinin paralel plakalar rolünü üstlendiği bir kapasitör modeli düşünüldüğünde, kapasitif özelliğin zamanla değiştiği görülmektedir. Kaplama su aldıkça ve korozyon ürünleri gözeneklerde biriktikçe, filmin dielektrik sabitinin değeri artmaktadır. İdeal bir kapasitörde, θ değerinin 90 dolayında olacağı önceki kısımda platin elektrot ile ilgili sonuçların değerlendirilmesinde tartışılmıştı. Bu bağlamda, filmin kapasitif özelliğinin zamanla arttığı görülmektedir.

Şekil 4.36'da PmPy kaplı MS elektrotun %3,5 NaCl çözeltisi içindeki Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. PmPy kaplamanın varlığında 4.saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisi, PPy kaplı MS elektrotta olduğu gibi, eğimi biraz daha düşük olmakla birlikte düşük frekans bölgesinde difüzyonla ilgili çizgisel bir kısım göze çarpmaktadır. 4.saat sonunda $R_{po} + R_f = 2000$ Ohm dolayındadır. Bu değer PPy ile gözlenen değerden çok daha yüksektir. Bilindiği üzere N-metil pirol, pirole kıyasla hidrofobik özellikteki metil grubu içermektedir. Bu durum PmPy kaplamanın su tutma kapasitesinin PPy kaplamaya kıyasla daha düşük ve oluşan korozyon ürünlerinin toplam dirence katkısının daha az olmasını sağlamaktadır. Ancak filmin geçirgenliğinin daha düşük olması kaplamanın bariyer özelliğini artırmaktadır.



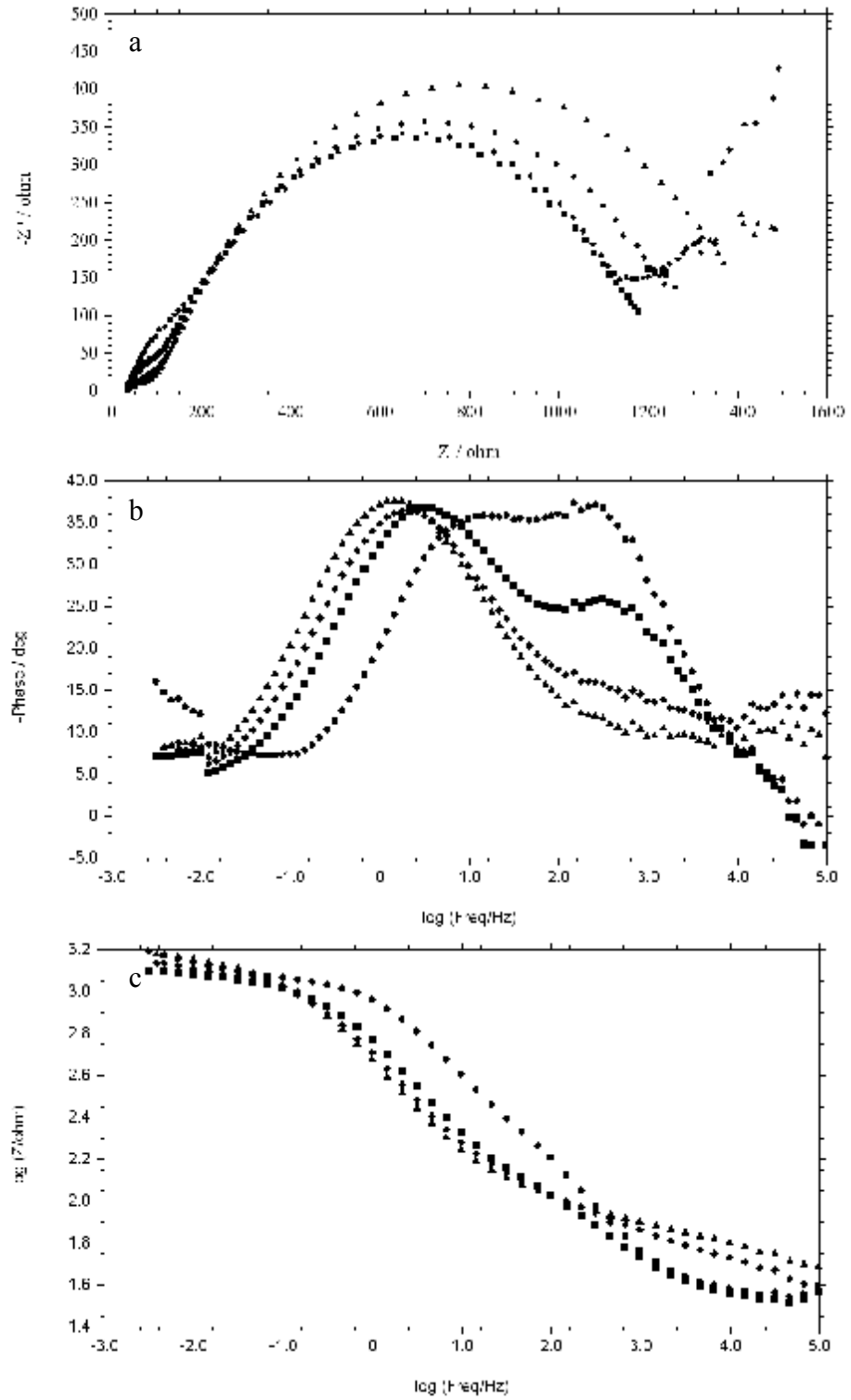
Şekil 4.36. PmPy kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

4. saat sonunda log f-log Z değişimine bakıldığında yüksek frekans bölgesinde, çözelti direnci skalanın dışında kalmıştır. Rpo direnciyle ilişkili gözlenmesi gereken kapasitif etkiye karşılık çizgisel bölgenin ancak bir kısmı (100000-10000 Hz) görülebilmektedir. log f- θ diyagramın aynı frekans aralığında, faz açısı değerinin 65° ten başlayarak sürekli azaldığı görülmektedir. Bu değişim, skalanın dışında kalmakla birlikte, görülmeye başlanmış olan bir kapasitif etkinin sonlanmakta olduğunu göstermektedir. Orta frekans bölgesindeki çizgisel kısım Rpo'ya karşılık gelmektedir. Toplam impedans değeri olan Z, reel ve sanal impedans vektörel değerlerinin bileşkesi olarak verilir, $Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$. Bu ilişkiden de görüldüğü gibi, kapasitif etkinin ortadan kalktığı frekanslarda toplam impedans değeri doğrudan reel impedans karşılıktır. Düşük frekans bölgesinden, toplam direncin 9000 Ohm dolayında gerçekleşeceği görülebilmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki Rs ise diyagram dışında kalmaktadır.

24., 48. ve 72. saatlere ait Nyquist eğrilerinde, yük transferine karşılık gelen ve değeri yaklaşık 120 Ohm olan Rpo açıkça görülmektedir. Rf ile Rpo değerlerinin ayrılması, geçen süre içerisinde kaplamanın aldığı su miktarındaki artışa bağlı olarak, metal çözelti ara yüzeyinin genişlemesi ve film ile bu ara yüzeyin karakteristiklerinin daha belirginleşmesi sonucudur. Bu saatler için log f-log Z eğrilerinde ise üç çizgisel kısım vardır, sırasıyla; Rs, Rpo, Rf. Toplam direnç 24. saatte 3200, 48. saatte 2500, 72. saatte 2200 Ohm olmaktadır. Bu değerler kaplamanın bariyer özelliğinin zamanla azalmakta olduğunu göstermektedir. Yüksek frekans bölgesindeki Rs ölçüm aralığındadır. Faz açısı değerinin 40 derecenin altında olması korozyon olayının difüzyon denetimli olmadığı bir göstergesidir.

Farklı oranlarda pirol ve N-metil pirol içeren sentez çözeltilerinde hazırlanan MS yüzeyindeki kopolimer kaplamalarla %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.37-4.42'de verilmiştir. Pirol:N-metil pirol oranı 1:1 olan sentez çözeltiden elde edilen (kopolimer[1:1]) kaplamanın Nyquist ve Bode diyagramları, Şekil 4.37'de görülmektedir. Elektrot çözeltiye daldırıldıktan 4 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisi, 1200 Ohm toplam dirence karşılık bir yarım dairesel kısım ve gözeneklerde gerçekleşen difüzyonla ilgili olarak çizgisel bir kısımdan oluşmaktadır. Bu eğri genel görünümü ile PPy ve PmPy ile benzer olmakla beraber direnç

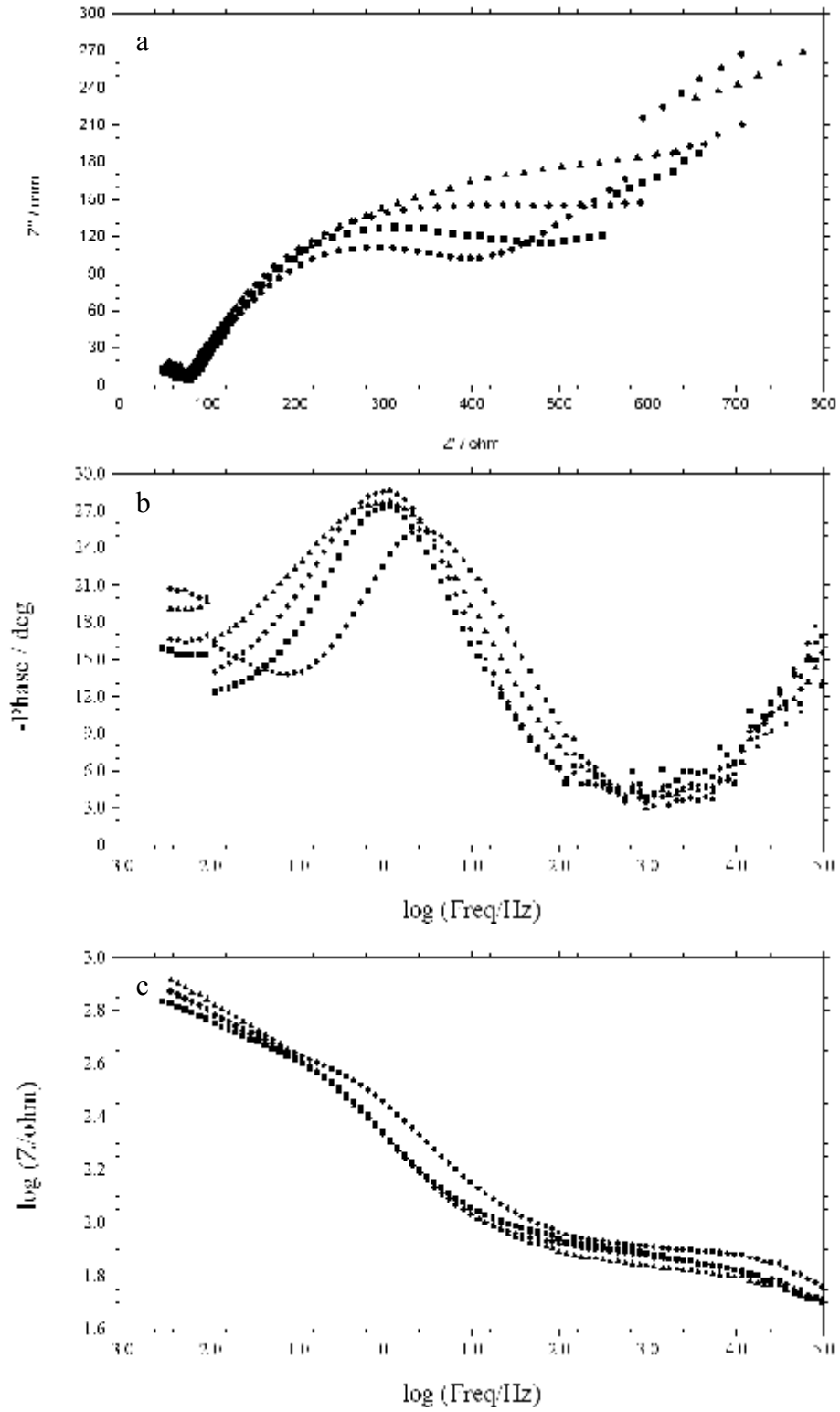
değerinde farklılık vardır. Çizgisel kısmın eğiminden (≈ 1), korozyonun difüzyon denetimli olduğu anlaşılmaktadır. $R_{po}+R_f$ değerleri toplamı 24 saat için 1200, 48 saat sonunda 1250, 72 saat sonunda 1400 Ohm dolayında olup zamanla arttığı görülmektedir. Bu direnç değerleri, PPy ve PmPy kaplı elektrotların aynı koşullarda ve aynı zamanlarda elde edilen $R_{po}+R_f$ değerlerinin arasında bir değerdedir. Öte yandan zamanla, çizgisel kısmın görülmemesi korozyonun difüzyon denetimli olmadığını göstermektedir. 4. ve 24. saatlerde $\log f - \theta$ eğrilerine bakıldığında 10000-0,03 Hertz aralığında iki ayrı maksimum faz açısı değeri (tepe noktası) birbirine çok yakın olacak şekilde görülmüştür. Bir tek ara yüzeye (ya da film kapasitansına) karşılık olarak Nyquist diyagramında bir yarım dairesel bölge ve $\log f - \theta$ diyagramında aynı frekans aralığında bir maksimum değerden geçen pik görünümünde bir dağılım görülmesi beklenir. 4 ve 24 saatler sonunda, por içindeki metal/çözelti etkileşimi ve filme karşılık bölgelerin girişim yaptıkları görülmektedir. Bu iki ayrı bölgenin maksimum faz açısı değerleri çok yakın olduğundan net olarak ayrılamamaktadırlar. Buna bağlı olarak da, ilgili Nyquist diyagramında iki ayrı lop yerine, bu lopların içi içe girmesi ile oluşan eğri gözlenmektedir. Bütün zaman aralıkları için, $\log f - \log Z$ eğrilerinde ise yüksek frekans bölgesinde R_s ve düşük frekans bölgesinde $R_s+R_{po}+R_f$ değerine karşılık gelen iki çizgisel kısım görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi 72 saat sonunda kaplama bariyer özelliğini sürdürmektedir ve korozi ortam ile metalin etkileşimi azaltmaktadır.



Şekil 4.37. Kopolimer[1:1] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , faz açısı-log f (b) , logZ-log f (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

%3,5 NaCl çözeltisinde MS elektrot üzerine pirol:N-metil pirol oranı 1:2 olacak şekilde yapılan (kopolimer[1:2]) kaplamaya ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.38’de gösterilmektedir. Elektrot çözeltiye daldırıldıktan 4, 24, 48 ve 72 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde R_{po} ’ya karşılık kısmen görünen yarım dairesel bir kısım mevcuttur. Bu bölgeden, çözelti direnci düzeltilerek, R_{po} değerinin yaklaşık 60 Ohm dolayında olduğu belirlenmiştir. Bu değer ölçüm yapılan 4-72 saat aralığında önemli bir değişim sergilememektedir. Nitekim faz açısının frekansa bağlı değişimi incelendiğinde; ölçüm başlangıcından itibaren faz açısının yüksek bir değerden başladığı ve 1000 Hz’e kadar düzenli bir düşüş sergilediği görülmektedir. Bu değişim, ölçüm yapılan aralıkta olmamakla birlikte, bir kapasitör davranışının devamı niteliğindedir. Orta frekans bölgesinde net olarak görülen film direnci zamanla, korozyon ürünlerinin gözeneklerde birikmesi ve filmin indirgenmesine bağlı olarak artmıştır. Düşük frekans bölgesindeki çizgisel kısım (difüzyona karşılık) 72 saat sonunda da görülmektedir. Bu durum kaplamanın geçirgenliğinin zamanla çok fazla değişmediğini göstermektedir.

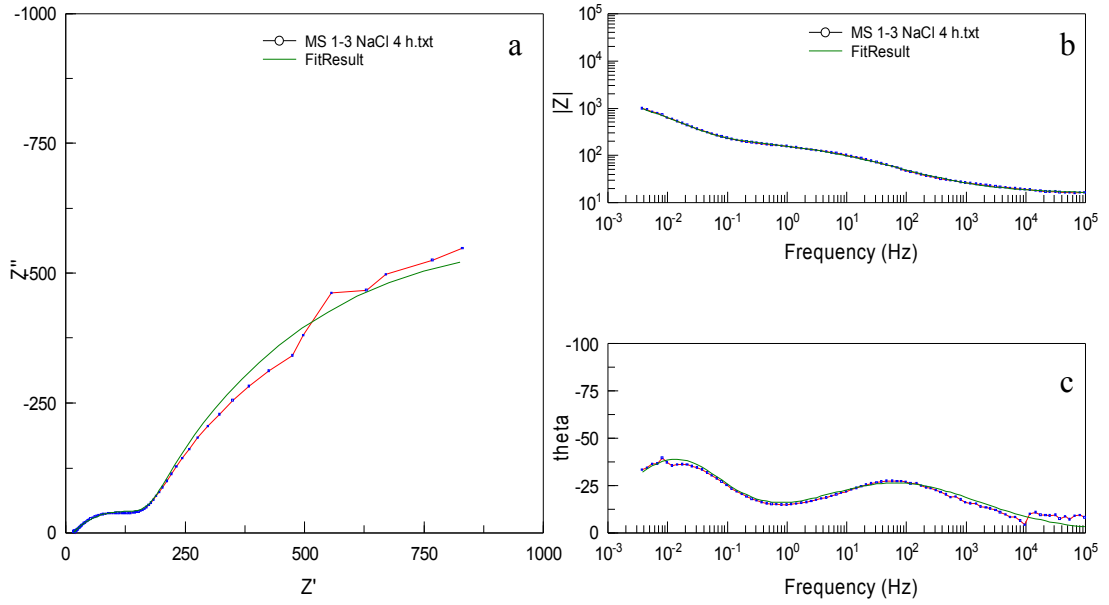
4, 24, 48, 72. saatlerdeki log f-log Z diyagramına bakıldığında yüksek frekans bölgesindeki R_s ’in ölçüm yapılan frekans aralığında olmadığı gözlenmektedir, skala dışında kalmıştır. Orta frekans bölgesindeki çizgisel kısım $R_{po}+R_f+R_s$ değerlerinin toplamına karşılık gelmektedir. Bu değer 4.saatte 450, 24.saatte 560, 48.saatte 630 ve 72.saatte 680 Ohm dolayındadır. 72 saat sonunda kaplamanın koruyuculuğunun sürdüğü görülmektedir.



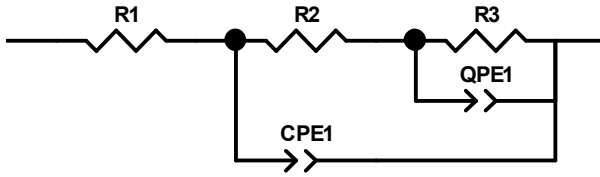
Şekil 4.38. Kopolimer[1:2] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a), log f-faz açısı (b), log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲).

Şekil 4.39 ve Şekil 4.41’de %3,5 NaCl çözeltisinde MS elektrot üzerine 1:3 oranında pirol:N-metil pirol içeren sentez çözeltisinde elde edilen (kopolimer[1:3]) kaplı elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. Eğrilerin genel görünüşleri PPy ile kaplanan MS elektrot için elde edilen sonuçlara benzerdir. Elektrot, çözeltiye daldırıldıktan 4 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisi tipik bir difüzyon denetimli korozyon davranışına işaret etmektedir. Buradan anlaşılmaktadır ki 4 saat sonunda, gözeneklerden yüzeye ulaşan çözelti eşliğinde korozyon başlamıştır. Nyquist eğrisinde, R_{po} ve R_f değerlerine karşılık bölgelerin ayrılmadığı görülmektedir. $\log f$ - $\log Z$ eğrisine bakıldığında iki çizgisel kısım görülmektedir. 1 Hz dolayında gözlenen çizgisel kısım $R_{po}+R_f+R_s$ toplamına karşılık bir değeri temsil etmektedir. Bu değer 160 Ohm civarındadır. Çözelti direncinin oluşturduğu R_s ise skala dışında kalmıştır. $\log f$ - θ eğrisinde R_{po} ve R_f e karşılık gelen tepe noktalarının ayrılmadıkları görülmektedir (Şekil 4.39).

24, 48, 72. saatlerin sonunda çizgisel kısmın kaybolduğu ve Nyquist eğrilerindeki genel görünümün basık bir yarım daire olduğu görülmektedir. $R_{po}+ R_f$ değerleri 24. saatte 1100, 48 ve 72. saatlerde 1000 Ohm dolayındadır. $\log f$ - $\log Z$ eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinde R_s ’ye ve düşük frekans bölgesinde $R_s+R_f+R_{po}$ ’ya karşılık gelen iki çizgisel kısım görülmektedir. $\log f$ - θ eğrisinde 4000-0,02 hertz aralığında gözlenen tepe noktası kapasitif etkiye karşılıktır. Filmin kapasitif özelliğinin, korozyon ürünlerinin birikmesine bağlı olarak zamanla arttığı gözlenmektedir (Şekil 4.41). Gözlenen direnç değerleri de, kopolimer[1:1] kaplamanın gösterdiği direnç değerlerinden düşük olmakla birlikte, kopolimer[1:2] kaplama için her ölçümde gözlenen çizgisel kısım yalnızca 4. saat için gözlenmiştir. Bu kaplama için önerilen eşdeğer devre Şekil 4.40’daki gibi olmaktadır. Bu eşdeğer devreye ait elemanların değerleri ise Çizelge 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.39. Kopolimer[1:3] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

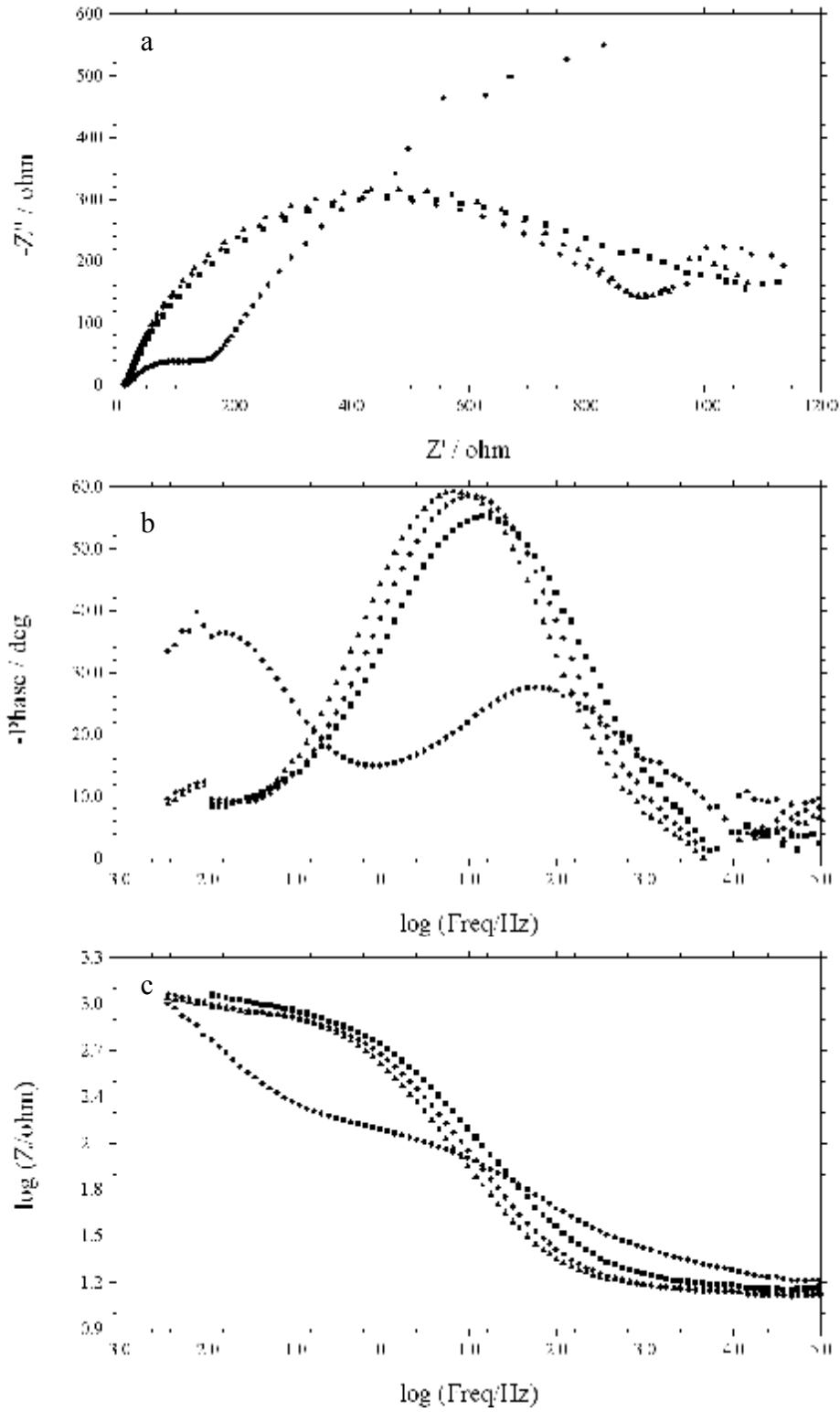


Şekil 4.40. %3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı MS elektrota ait eşdeğer devre

Fit edilmesiyle elde edilen devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.5’de gösterilmektedir. Bu devrede R1 çözelti, R2 film, R3 ise por direncine karşılık gelmektedir.

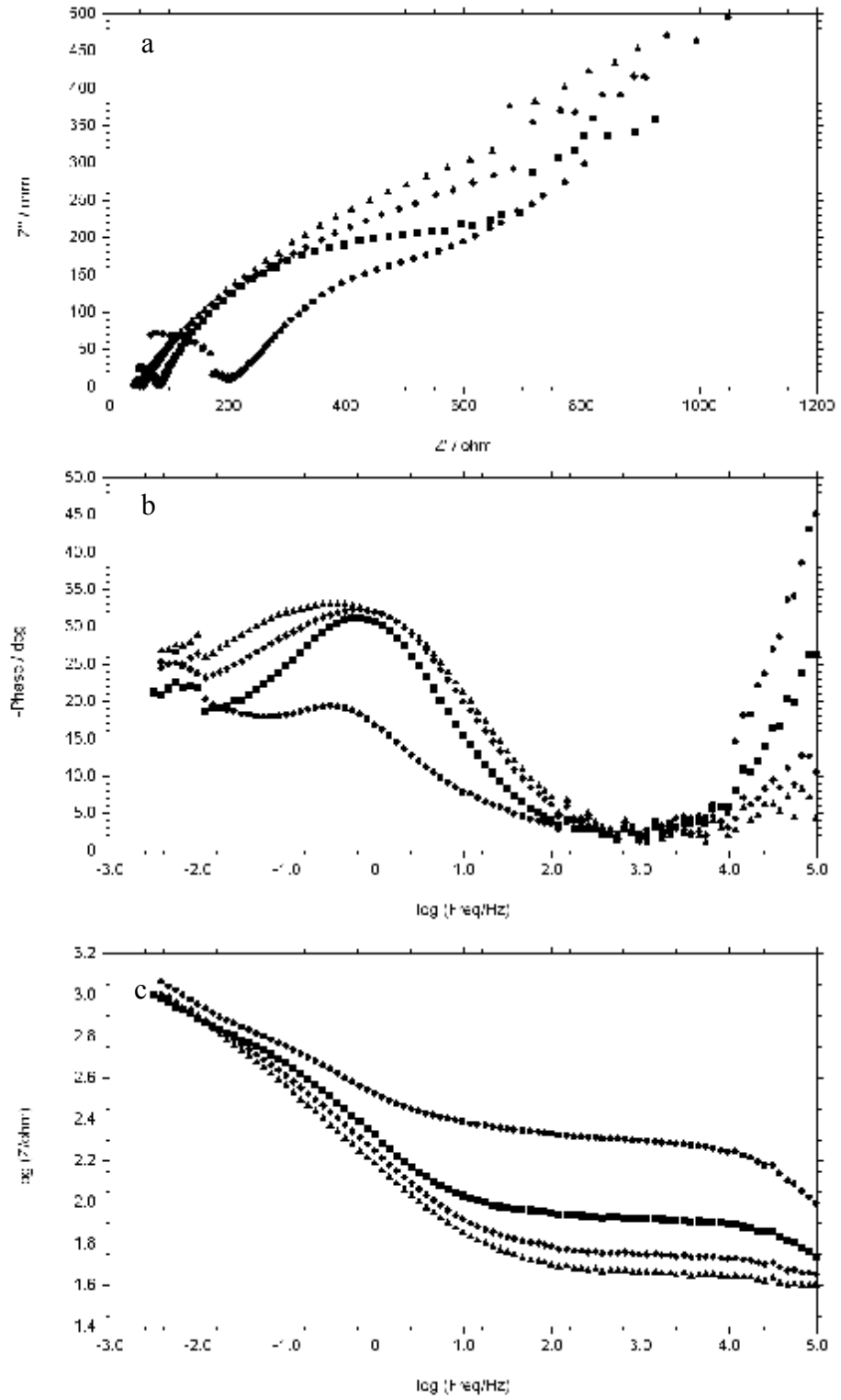
Çizelge 4.5. %3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı MS elektrota ait eşdeğer devrede yer alan elemanların değerleri

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Serbest(+)	15,62	0,17414	1,1149
R2	Serbest(+)	185,3	4,7079	2,5407
R3	Serbest(+)	1659	91,959	5,543
QPE1-Q	Serbest(+)	0,0030744	0,00045071	14,66
QPE1-n	Serbest(+)	0,76717	0,014821	1,9319
CPE1-T	Serbest(+)	0,00093654	4,1751E-05	4,458
CPE1-P	Serbest(+)	0,50385	0,0066704	1,3239



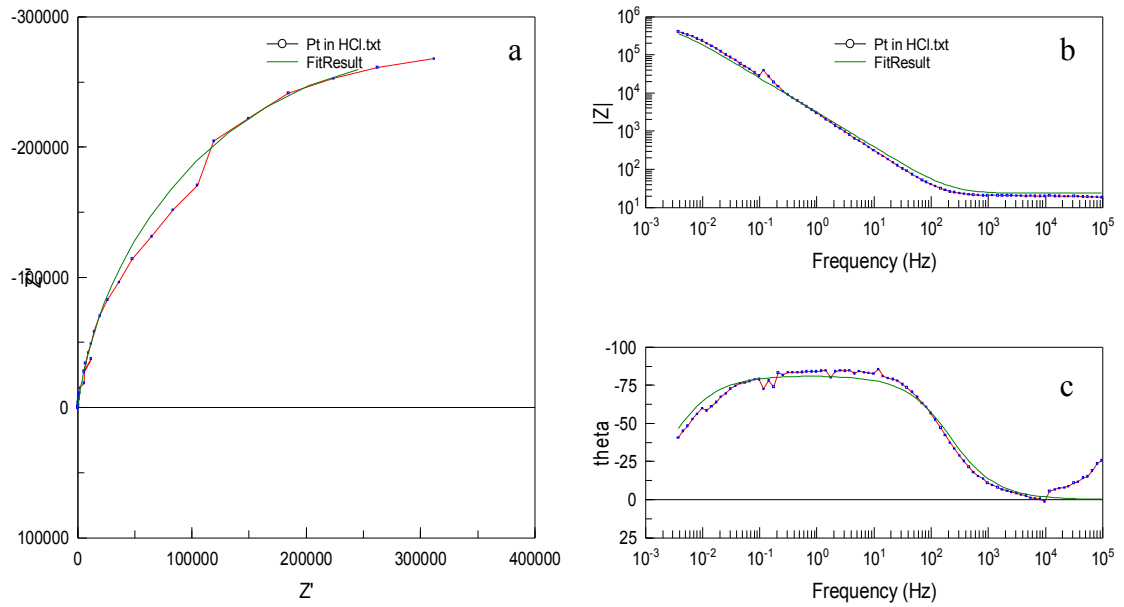
Şekil 4.41. Kopolimer[1:3] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a), log f-faz açısı (b), log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲).

Şekil 4.42’de %3,5 NaCl çözeltisinde pirol:N-metil pirol oranı 1:4 olacak şekilde MS elektrot üzerine yapılan kaplamaya (kopolimer[1:4]) ait Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. Nyquist eğrilerinin R_{po} ’ye karşılık kısmen görünen bir yarım daire ve çizgisel kısımdan oluştuğu görülmektedir. R_{po} değeri zamanla azalırken film direncinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum daha önce değinildiği gibi kaplamada tutulan su miktarının artışına bağlı gelişen olaylarla ilgilidir. $\log f$ - $\log Z$ eğrisine bakıldığında 10000-100 Hz aralığında tek bir çizgisel kısım görülmektedir. Film direnci ile net olarak ayrıldığından bu kısım geniş bir aralıkta net olarak gözlenmektedir. 4 saat sonunda $\log f$ - $\log Z$ diyagramından belirlenen direnç 200 Ohm dolayında iken 24.saatte bu değerin 90 Ohm’a düştüğü görülmektedir. Yine bu eğrilerden belirlenen film direnci zamanla 630 Ohm dan 760 Ohm’a değişmektedir. R_s ’e karşılık gelen çizgisel kısım skala dışında kalmaktadır. $\log f$ - θ diyagramlarında, 4 saat sonunda 100000 Hz de gözlenen 45 derecelik değer, kapasitör davranışının devamı niteliğindedir. Zamanla faz açısının bu başlangıç değeri düşse de genel görünüm aynı olmaktadır. Bu durumda gözenek içerisinde oluşan ara yüzeye karşılık kapasitif özelliğin zamanla azaldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.42. Kopolimer[1:4] kaplı MS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲).

Şekil 4.43’de platin elektrotun 0,1 M HCl çözeltisi içindeki Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. Bode diyagramından görüldüğü gibi 10-0,1 Hz frekans aralığında faz açısı hızla yükselerek 85° dolayında sabit kalmaktadır. İdeal kapasitörün faz açısının 90° olduğu düşünüldüğünde bu frekans aralığında büyük bir direnç etkisi olmamaktadır. 0,1 Hz’den sonra daha düşük dirençlere doğru gidildiğinde direnç etkileri nedeniyle faz açısı 40° ’ye kadar düşmektedir. log f-log Z diyagramında yüksek frekans bölgesinde 100000-300 Hz arasında yatay görünen direnç bölgesi R_s (R_1)’e karşılık gelmektedir.



Şekil 4.43. Pt elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

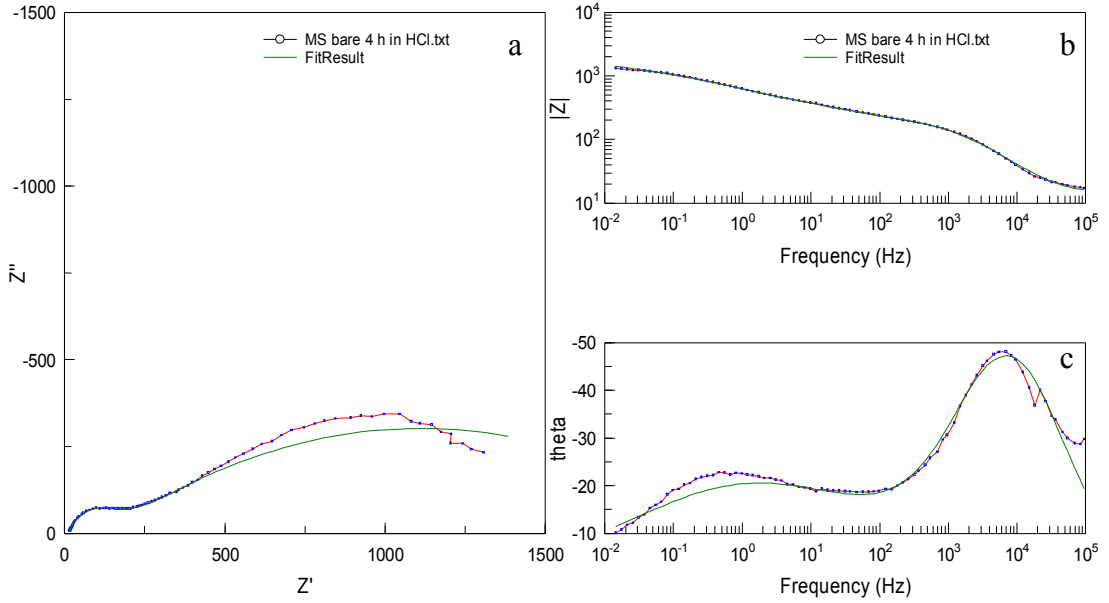
Bu eğrilere ait eşdeğer devre Şekil 4.31c’deki gibi olmaktadır. Eşdeğer devrede yer alan elemanların değerleri ise Çizelge 4.6’da görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.6. 0,1 M HCl çözeltisinde Pt elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Sabit(x)	23.77	N/A	N/A
R2	Sabit(x)	6.1852E05	89726	14.507
CPE1-T	Serbest(+)	6.0985E-05	1.4256E-06	2.3376
CPE1-P	Sabit(x)	0.90409	N/A	N/A

0,1 M HCl çözeltisine daldırılan MS elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.44 ve Şekil 4.45’de gösterilmektedir. Nyquist eğrisinde 4. saatte yapılan ölçümle ilgili olarak iki kısım görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki yarım dairesel kısım R_{po} ’ya karşılık 250 Ohm dolayında bir dirence işaret ederken, orta-düşük frekans bölgesinde yüzeydeki korozyon ürünleri ve difüz tabaka ile ilgili direnç görülmektedir. $\log f - \theta$ eğrisinde ise 10000 Hz civarında 48 dereceye kadar yükselen faz açısı, bu değerden sonra kapasitif etkinin azalarak direnç etkisinin ön plana geçmesi nedeniyle düşmektedir. Bu dirençlere bağlı olarak $\log f - \log Z$ diyagramında yüksek frekans bölgesindeki R_s ’e karşılık gelen ve kısmen görünen kısımla birlikte üç çizgisel kısım görülmektedir. Toplam direnç R_p olarak değerlendirildiğinde, diyagramdan açıkça görüldüğü gibi zamanla azalmıştır. Çalışılan HCl çözeltisinde, anodik olay demirin çözünmesi iken, katodik olay hidrojen iyonlarının indirgenmesidir. Demir için verilen Pourbaix diyagramı incelendiğinde pH 1 dolayında yüzeyde koruyucu bir oksit ve/veya başka türden korozyon ürününe bağlı bir tabaka oluşumu mümkün görünmemektedir (Pourbaix, 1966). Yüzeydeki birikintiler direnç katkısı yapsalar da, zaman içerisinde demirin çözünmesi hızlanarak sürmektedir. Klorür iyonları varlığında yeterince koruyucu olmayan birikintiler korozyonun zamanla farklı mekanizmalar üzerinden hızlanarak sürmesine yol açabilir (Şekil 4.44).

24, 48 ve 72.saatlerdeki Nyquist eğrilerinde ise yüksek frekans bölgesindeki yarım dairesel kısımdan belirlenen R_{po} değerleri 24.saatte 200, 48. ve 72. saatlerde 130 Ohm dolayındadır. $\log f - \log Z$ diyagramında net olarak görülen orta frekans bölgesinde R_{po} ’ya, düşük frekans bölgesinde R_p ’ye karşılık gelen ve zamanla azalan iki çizgisel kısım vardır. R_s ise skala dışında kalmaktadır. $\log f - \theta$ eğrisinde, 100000 Hz den itibaren faz açısının yüksek bir değerden düşüşe geçmesi, önceden başlamış olan bir kapasitif etkinin (metal/çözelti ara yüzeyine karşılık) devamı niteliğindedir. Aynı diyagramda, 1000-0,1 Hz aralığında korozyon ürünlerinin kapasitif etkisine bağlı olarak gözlenen maksimum faz açısı değerinin zamanla değişimi net olarak görülmektedir (Şekil 4.45).

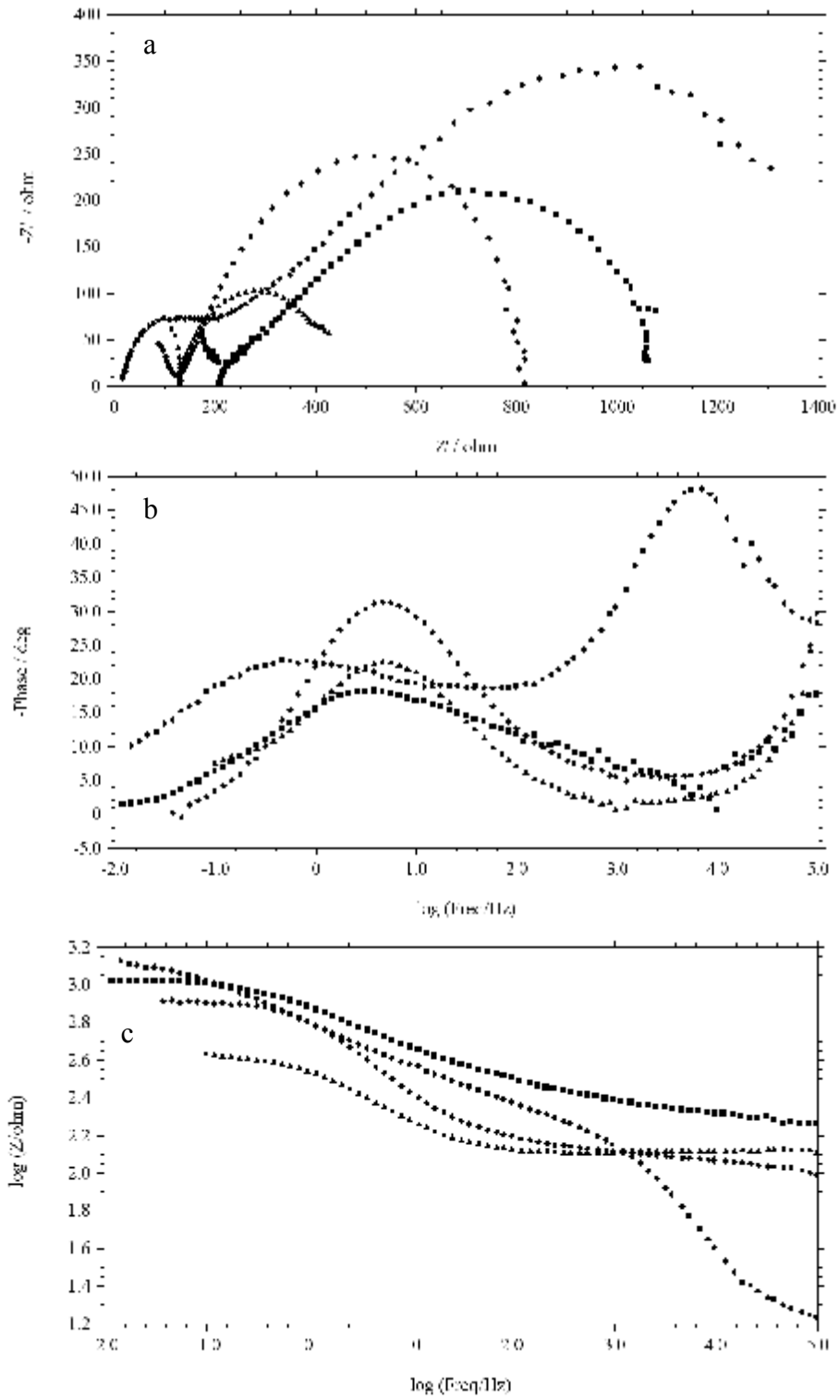


Şekil 4.44. MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

Bu eğrilere ait eşdeğer devre Şekil 4.40'daki gibi verilebilir. Eşdeğer devrede yer alan elemanların değerleri ise Çizelge 4.7'de görüldüğü gibidir. Çizelgedeki R3 değeri por direncine karşılıktır.

Çizelge 4.7. 0,1 M HCl çözeltisinde MS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri

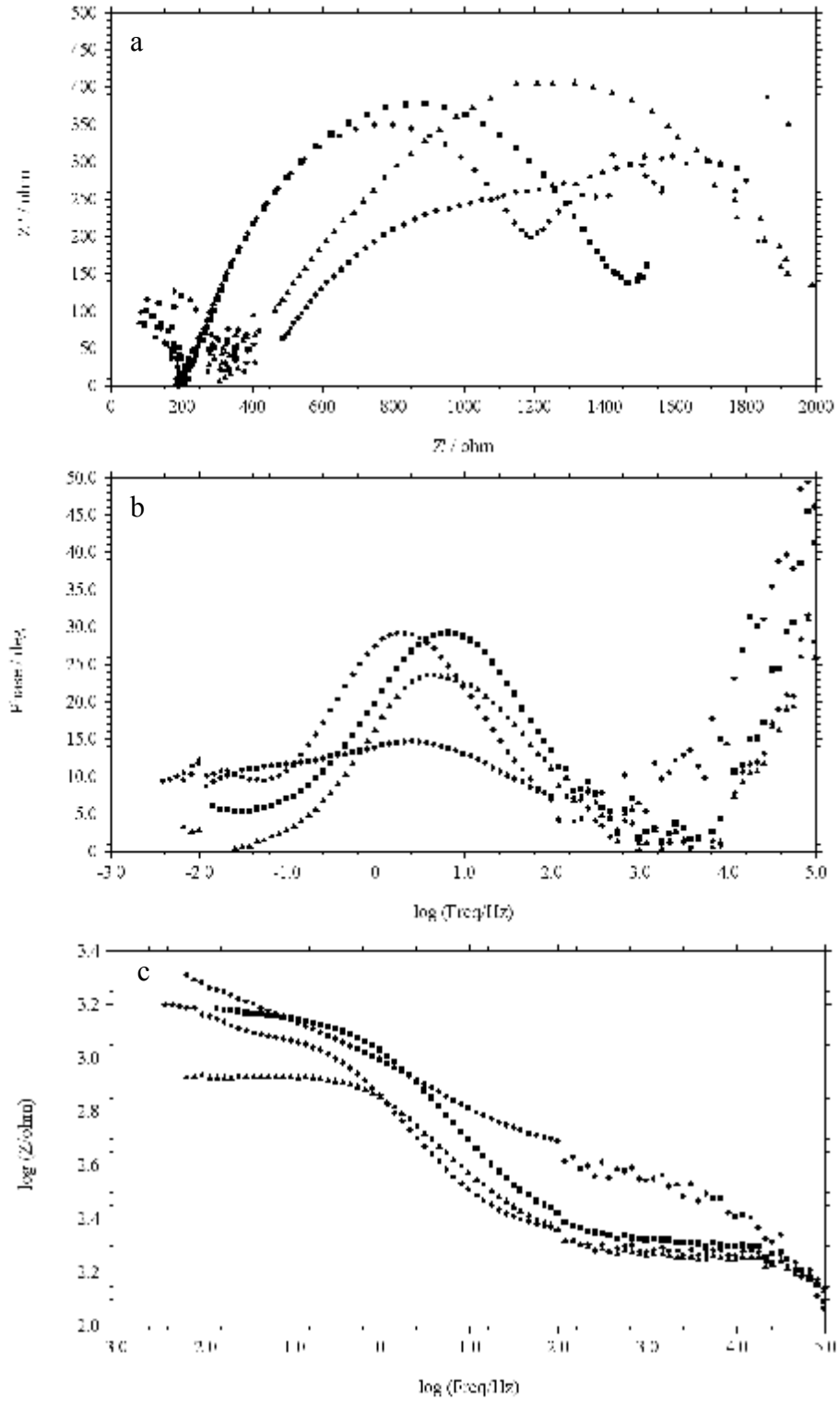
Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Serbest(+)	13.47	0.21933	1.6283
R2	Serbest(+)	154.7	2.546	1.6458
R3	Serbest(+)	1891	44.413	2.3487
QPE1-Q	Serbest(+)	1.2512E-08	5.597E-10	4.4733
QPE1-n	Sabit(x)	0.39223	N/A	N/A
CPE1-T	Serbest(+)	2.968E-06	3.7312E-08	1.2571
CPE1-P	Sabit(x)	0.8264	N/A	N/A



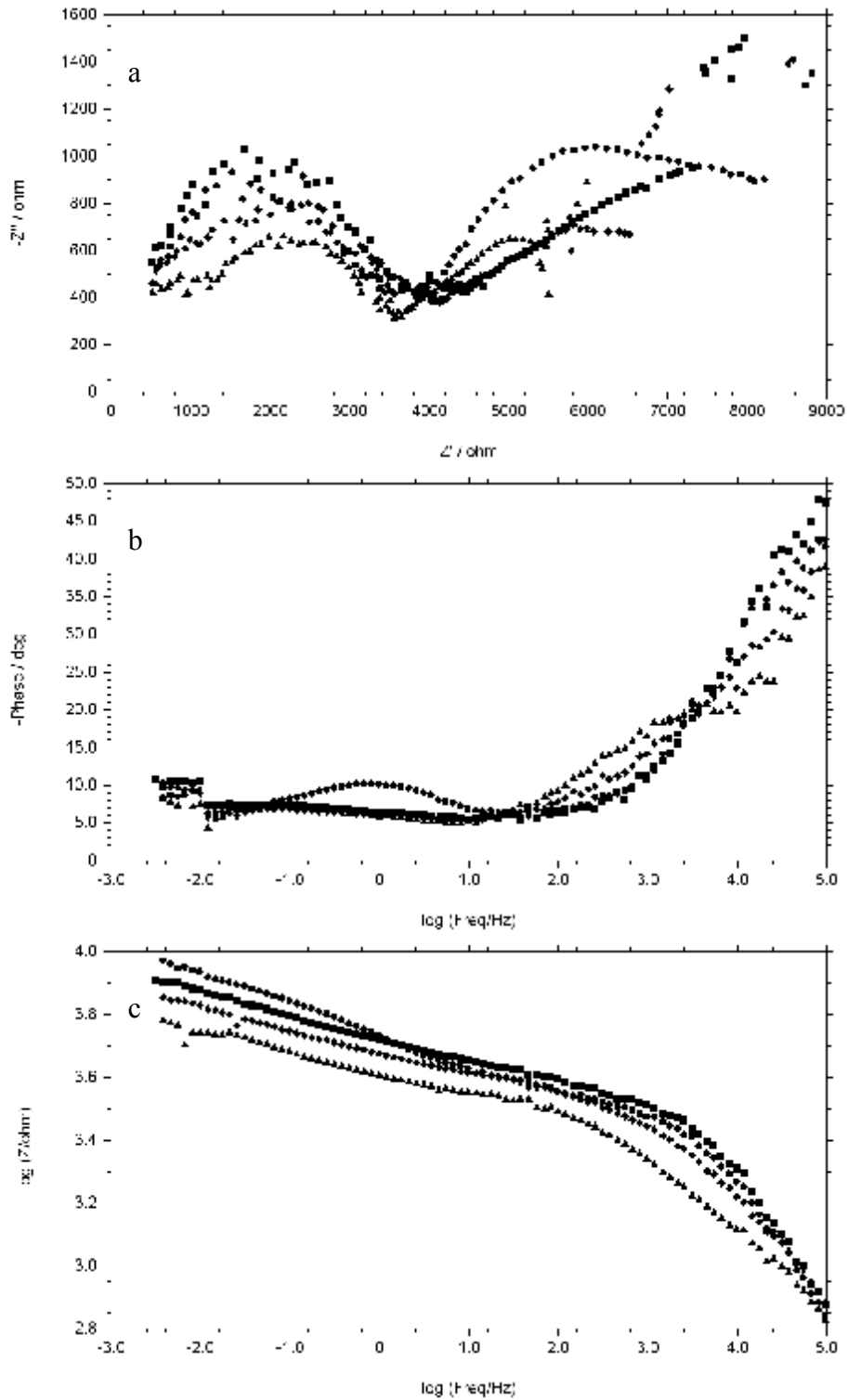
Şekil 4.45. Kaplamasız MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

Şekil 4.46'da PPy kaplı MS elektrot 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmektedir. 4 saat sonunda Nyquist eğrisinde, por direnci ve film direnci net olarak gözlenmektedir. Bunlara ek olarak, difüzyonun güç gerçekleştiğine işaret eden çizgisel kısım göze çarpmaktadır. 4, 24 ve 48. saatlerde düşük frekans bölgesinde difüzyona bağlı olarak gelişen çizgisel kısım, 72. saatte ortadan kalkmıştır. R_{po} ve R_f değerleri sırasıyla 4. saatte 300 ve 1500, 24. saatte 200 ve 1300, 48. saatte 190 ve 1100, 72. saatte 180 ve 700 Ohm değerindedir. $\log f - \theta$ eğrisinde yüksek frekans bölgesinde kapasitif etkiye bağlı olarak zamanla azalan faz açısı 100-0,1 Hz bölgesinde tekrar artarak yeniden bir maksimumdan geçmiştir. Bu ikinci maksimum değer filmin kapasitif etkisiyle ilgili olup, zamanla bu noktaya karşılık gelen faz açısı değerinin arttığı görülmektedir. Kaplamanın su almasıyla ilişkilendirilen bu değişim, aynı zamanda film direncinin artışı şeklinde de gözlenmektedir. $\log f - \log Z$ eğrisi ise iki çizgisel kısımdan oluşmaktadır, R_s ölçüm yapılan aralık dışında kalmaktadır. Öte yandan R_{po} değerinin zamanla düştüğü net olarak görülmektedir. Bu durum zamanla kaplamada biriken su miktarının artmasına bağlı olarak metal/çözelti ara yüzey alanının büyümesi sonucudur.

PmPy kaplı MS elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.47'de gösterilmektedir. 4, 24, 48. saatlerde yüksek frekans bölgesinde gözlenen, yaklaşık 4000 Ohm olan por direnci, 72. saatte 3600 Ohm'a düşmektedir. Polipirol kaplamaya göre çok daha yüksek gerçekleşen bu direnç PmPy kaplamanın daha düşük geçirgenliği sayesinde por içerisinde korozyonun daha yavaş geliştiği şeklinde açıklanabilir. 4. saatten sonra giderek artan film direnci, düşük frekans bölgesinde korozyonun difüzyon kontrollü olarak sürmesi dolayısı ile çizgisel kısım olarak görülmektedir. Bu durum $\log f - \log Z$ diyagramında tek bir çizgisel kısım olarak karşımıza çıkmakta olup, R_s ölçüm aralığı dışında kalmıştır. $\log f - \theta$ eğrisinde 4. saatte 1-0,1 Hz dolayında az olan filmin kapasitif etkisinin zamanla azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.46. PPy kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲).

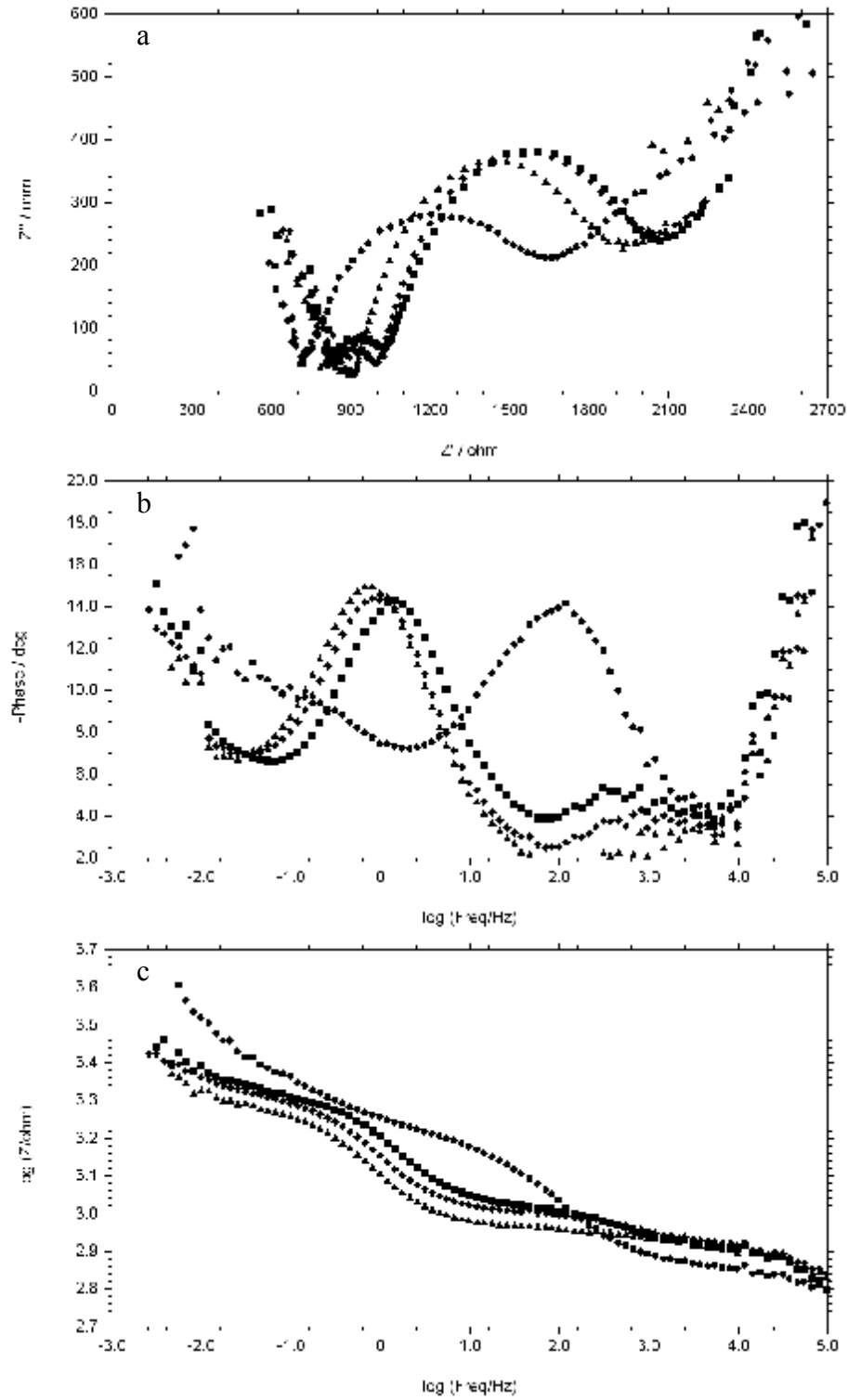


Şekil 4.47. PmPy kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z(c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

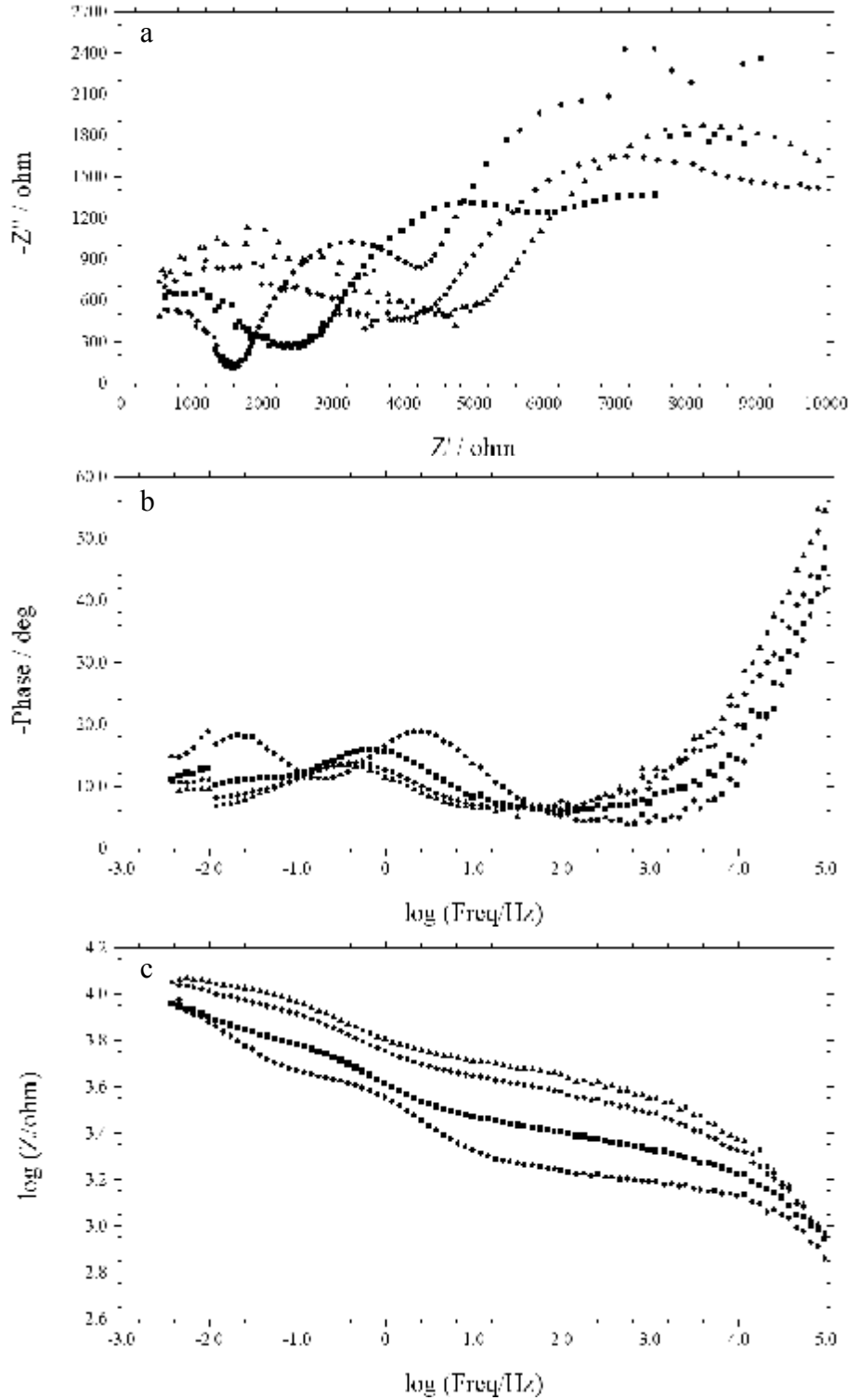
Şekil 4.48-4.52’de, farklı oranlarda pirol ve N-metil pirol içeren sentez çözeltilerinde hazırlanan MS yüzeyindeki kopolimer kaplamalarla 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen EIS sonuçları verilmiştir.

Şekil 4.48’de görülen kopolimer[1:1] kaplamanın Nyquist ve Bode diyagramlarından, R_{po} ve R_f değerleri sırasıyla 4.saatte 700 ve 1000, 24. ve 48. saatlerde 1600 ve 600, 72. saatte 900 ve 1100 Ohm değerinde olup zamanla değişmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise çalışılan zamanlarda difüzyon denetimli korozyon olayının sürmesine bağlı olarak çizgisel kısım mevcuttur. R_{po} ve R_f ’e karşılık log f-log Z diyagramında görülen iki çizgisel kısım vardır. log f- θ eğrisine bakıldığında R_s skala dışındadır, 4.saatte 0-1000 Hz de görülen kapasitif etki zamanla 0,1-100 Hz dolayında görülmektedir.

Şekil 4.49’da görülen kopolimer[1:2] kaplamanın Nyquist ve Bode diyagramlarından PPy kaplı elektrot için elde edilen diyagramla benzerdir. 1:1 oran için elde edilen direnç değerlerinden yüksek olan 1:2 oranlı kaplamanın direnç değerleri şu şekildedir: R_{po} ve R_f değerleri sırasıyla yaklaşık 4.saatte 1600 ve 2900, 24. saatte 2100 ve 5900, 48.saatte 3100 ve 6900, 72. saatte 3500 ve 7700 Ohm. Zamanla direnç değerlerinin arttığı görülmektedir. Polimer film içerisinde N-metil pirol katkısı geçirgenliği azaltarak R_{po} değerinin yükselmesine yol açmıştır. 4.ve 24. saatte düşük frekans bölgesinde kısmen görülen yarım dairesel kısım gözenek içersinde difüzyonunu da güçleştiren korozyon birikintilerinin etkisiyle oluşmaktadır. log f-log Z eğrilerine bakıldığında R_s ’in skala dışında kaldığı görülmektedir.4. saatte yapılan ölçümle ilgili iki, diğer saatler için bir çizgisel kısım mevcuttur. log f- θ diyagramında ise 4. saat için 2 tepe noktası varken, diğer saatler için 1 tepe noktası görülmektedir. Bu durum 4.saatte düşük frekans bölgesinde korozyon ürünlerine bağlı olarak bir kapasitif etkinin oluştuğu göstermektedir.

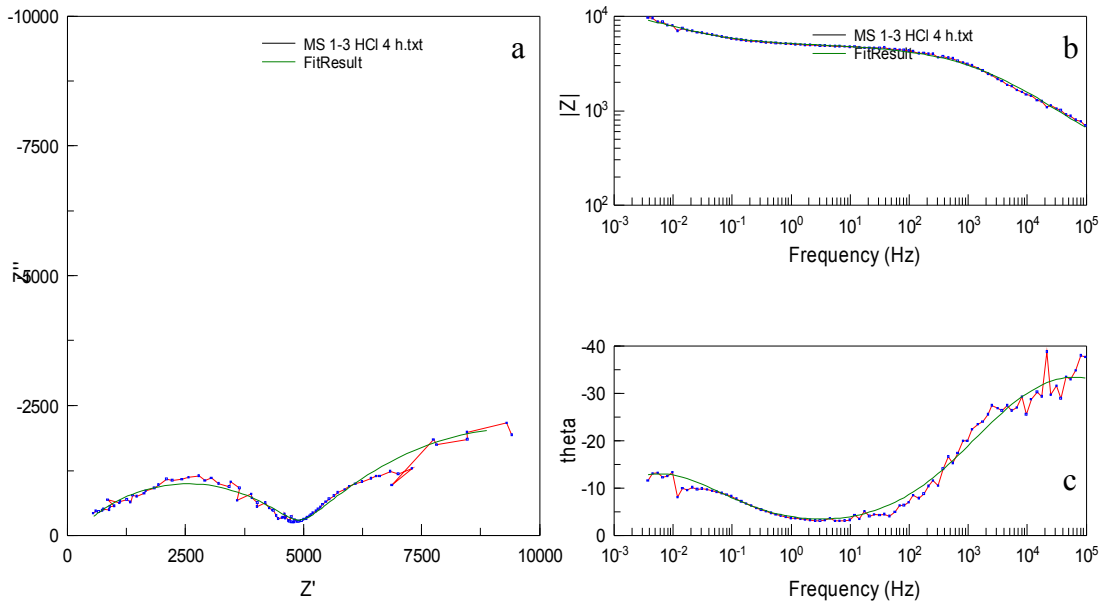


Şekil 4.48. Kopolimer[1:1] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a), $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .



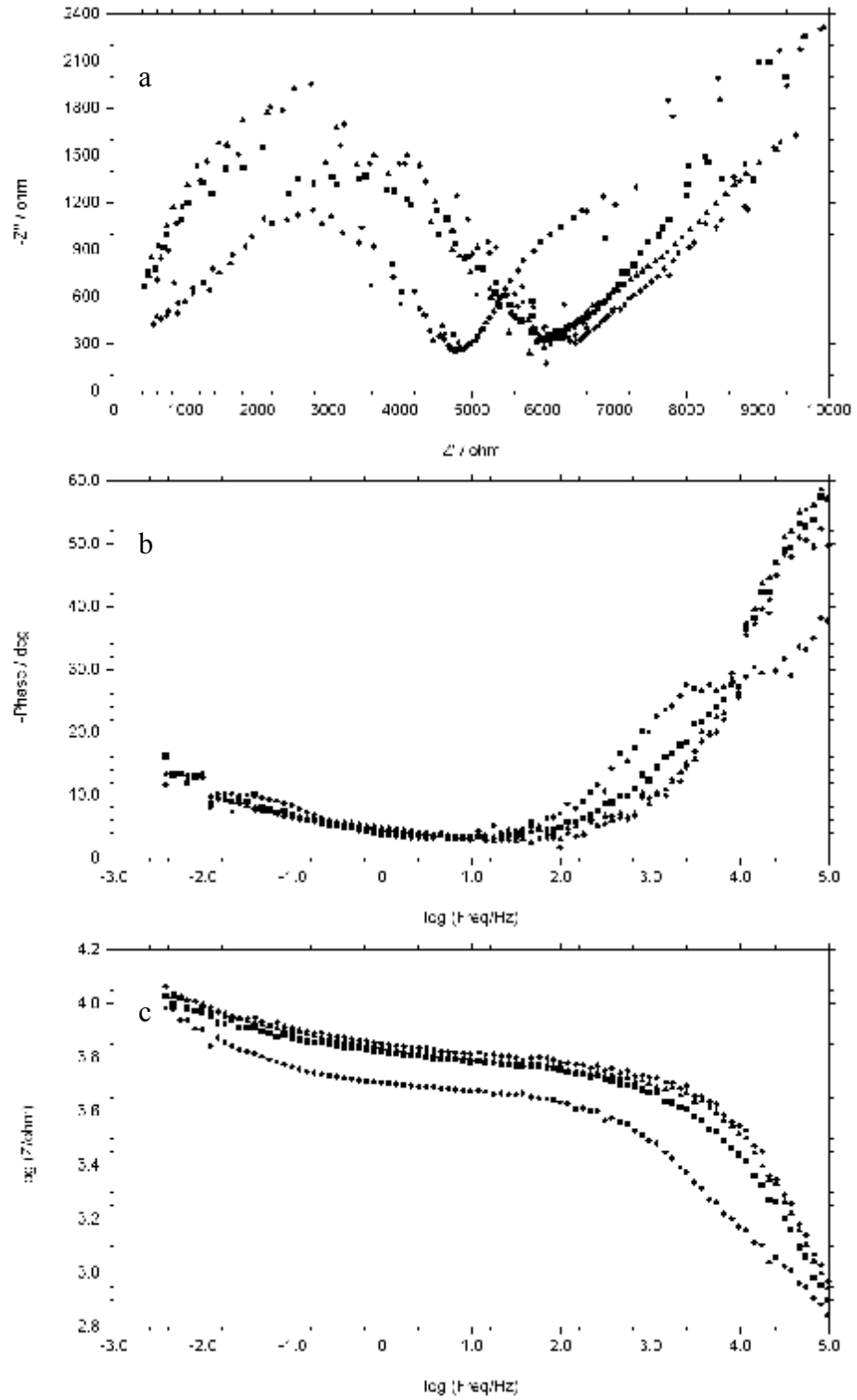
Şekil 4.49. Kopolimer[1:2] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

0,1 M HCl çözeltisine daldırılan kopolimer[1:3] kaplanan MS elektrotta ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’de gösterilmiştir. Bu eğrilerin genel görünümü Şekil 4.47’de verilen PmPy kaplı elektrotta ait eğriler gibidir. Yüksek ve orta frekans bölgesinde görülen $R_{po}+R_s+R_f$ ’ye karşılık gelen yarım dairesel kısım ve korozyonun difüzyon denetimli olduğunu gösteren çizgisel kısım mevcuttur. Bu dirençler toplamı zamanla artmıştır. $\log f - \theta$ eğrilerine bakıldığında 10^5 Hz’deki faz açısı zamanla polimer filmin anodik koruma etkisi ile 4. saate 38 dereceden, 72. saatte 58 dereceye ulaştığı görülmektedir, bu açı frekans değeri düştükçe hızla azalmaktadır. $\log f - \log Z$ diyagramında ise R_s ’in ölçüm aralığı dışında kaldığı ve 100-0,1 Hz aralığında dirençler toplamına karşılık gelen tek bir çizgisel kısım olduğu görülmektedir. Korozyonun ölçüm yapılan zaman aralığında difüzyon denetimli olması kaplamanın metalin korozyonuna karşı koruyuculuğunun yüksek olduğunun bir göstergesidir. Bu kaplama için önerilen eşdeğer devre Şekil 4.40’daki gibi olmaktadır.



Şekil 4.50. MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde 4.saatte Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

Fit edilmesiyle elde edilen devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.8’de gösterilmektedir.

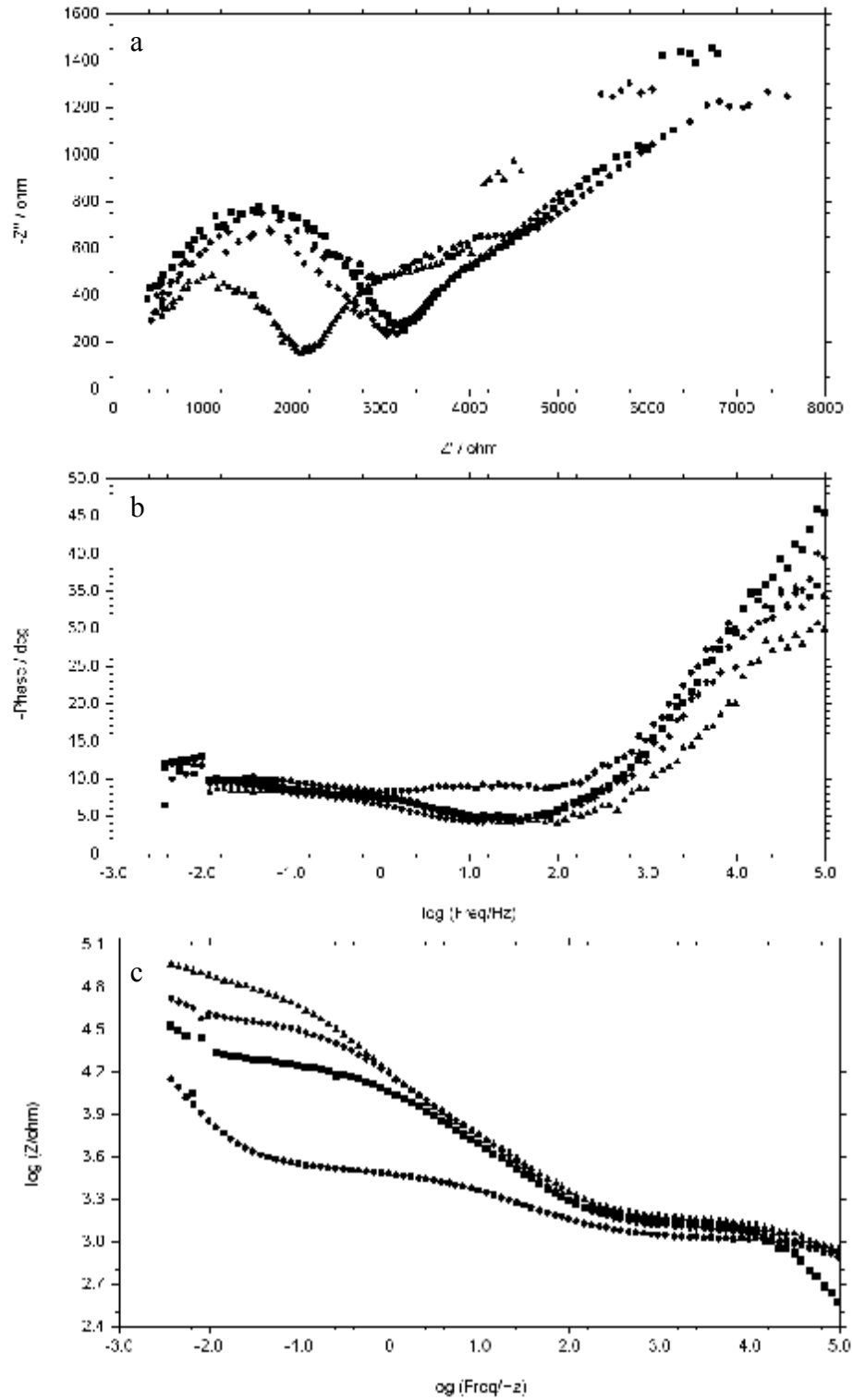


Şekil 4.51. Kopolimer[1:3] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲) .

Çizelge 4.8. 0,1 M HCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı MS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Sabit(x)	120	N/A	N/A
R2	Serbest(+)	4830	35,178	0,72832
R3	Serbest(+)	9658	899,78	9,3164
QPE1-Q	Sabit(x)	1,508E-06	N/A	N/A
QPE1-n	Serbest(+)	0,51672	0,0028745	0,5563
CPE1-T	Serbest(+)	2,1311E-06	1,1272E-07	5,2893
CPE1-P	Serbest(+)	0,4976	0,004529	0,91017

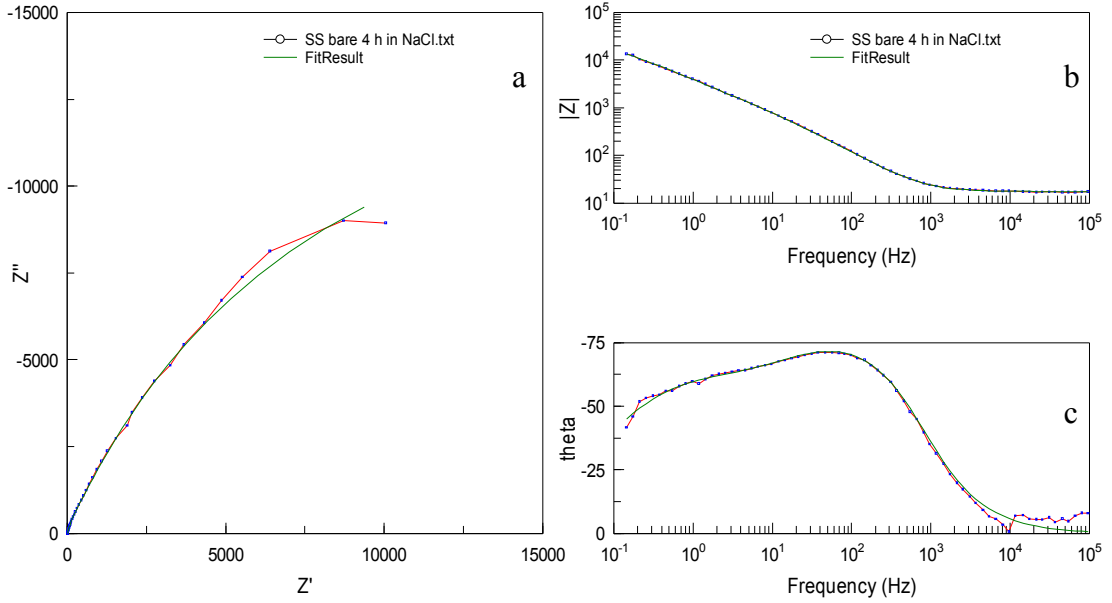
Şekil 4.52’de, kopolimer[1:4] kaplamanın yapıldığı MS elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerin genel görünümüleri N-metil pirol oranı arttıkça PmPy kaplama ile benzerliği artmaktadır. Nyquist eğrisine bakıldığında, başlangıçta 3100 Ohm dolayında olan por direnci 72. saatte filmin su almasına bağlı olarak 2100 Ohm’a düşmüştür. Por direnci değerlerinin 1:3 kaplamadaki direnç değerlerinden düşük olması kaplamada N-metil pirol oranının artmasına bağlanabilir. Bu eğrideki çizgisel kısmın varlığından korozyon olayının difüzyon denetimli olduğu anlaşılmaktadır. $\log f - \theta$ eğrisinde, 100000 Hz de por içerisinde metal/çözelti ara yüzeyi ile ilgili kapasitif etkinin kısmen gözlemlendiği maksimum faz açısının değeri 4 saatten 24 saate giderken önce artmış ilerleyen zamanlarda azalmıştır. Bu durum ilk etapta polimer filmin, pasifliği sağlayıcı (anodik koruma) etki ile açıklanabilir. İlerleyen zamanlarda tutulan su miktarındaki artış bu etkinin ortadan kalkmasına yol açmaktadır. $\log f - \log Z$ eğrisinden de görüldüğü gibi, iki çizgisel kısım mevcut olup, R_s skala dışındadır. Düşük frekans bölgesinde ise direncin zamanla arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.52. Kopolimer[1:4] kaplı MS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

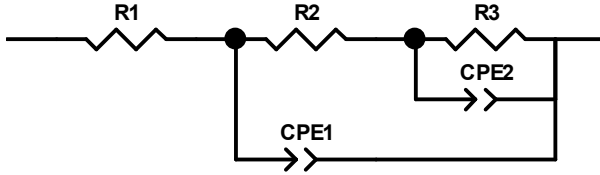
Bu çalışmada kullanılan paslanmaz çelik (316-L) elektrottur. Paslanmaz çeliğin, içeriğinde bulunan nikel ve krom elementlerinin yüzeyde oluşturduğu oksit tabakaları nedeni ile korozyona karşı dayanımı yüksektir.

Şekil 4.53 ve 4.55’de kaplamasız SS elektrot %3,5 NaCl çözeltisi ile etkileştiğinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. Nyquist eğrilerine bakıldığında 4-72 saat zaman aralığında yüksek frekans bölgesinde; oksit filminin ve bu filmin gözeneklerinde meydana gelen metal/çözelti ara yüzeyine karşılık gelen iki yarım dairesel kısmın girişim yaptıkları ve ayırt edilemedikleri görülmektedir. $R_{po}+R_f$ ye karşılık görülen bu kısım için toplam direnç zamanla önemli bir değişim göstermemektedir. Öte yandan, gözenekler içerisinde difüzyon denetimli bir korozyon oluşumuna işaret eden orta-düşük frekans bölgesindeki çizgisel kısım 4. saat sonunda saçılmalar sergilerken, bu saçılmalar zamanla azalmıştır. Bu durum zamanla oksit filminin gelişerek daha kararlı bir yapıya kavuşması ile açıklanabilir. $\log f$ - $\log Z$ diyagramında 100000-1000 Hz de görülen çizgisel kısım R_s ile ilgilidir. Bu direncin zamanla az miktarda yükselmiş olması, yüzey dolayındaki birikintilerle ilişkilidir. Çünkü sözü edilen çizgisel kısım toplam giderilmemiş dirençleri içine alır. Bu frekans aralığından sonra Z değerinin frekansa bağlı olarak arttığı görülmektedir. $\log f$ - θ eğrisinden kapasitif etkinin zamanla azaldığı faz açısı değerlerinden anlaşılmaktadır (Mansfeld, 1995). 100 Hz dolayında 4. saatte 72 olan faz açısı 72. saatte 64 e düşmüş, 0,01 Hz de faz açıları ise 4.saatte 50, 24. saatte 58, 48.saatte 54, 72.saatte 52 dereceye ulaşmıştır. Bu durum, yüzeyde oluşmuş olan nikel ve krom oksitlerin kalınlığının artmasına ve gözeneklerin tamir edilmesine bağlı olarak kapasitif özelliği azalmaktadır. Faz açısının 45 dereceden büyük olması korozyonun difüzyon denetimli olduğunu göstermektedir. Kaplamasız SS elektrot için eşdeğer devre Şekil 4.54’deki gibi tasarlanabilir.



Şekil 4.53. SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saat Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

Bu eğriler için verilen eşdeğer devre Şekil 4.54’de gösterilmektedir.

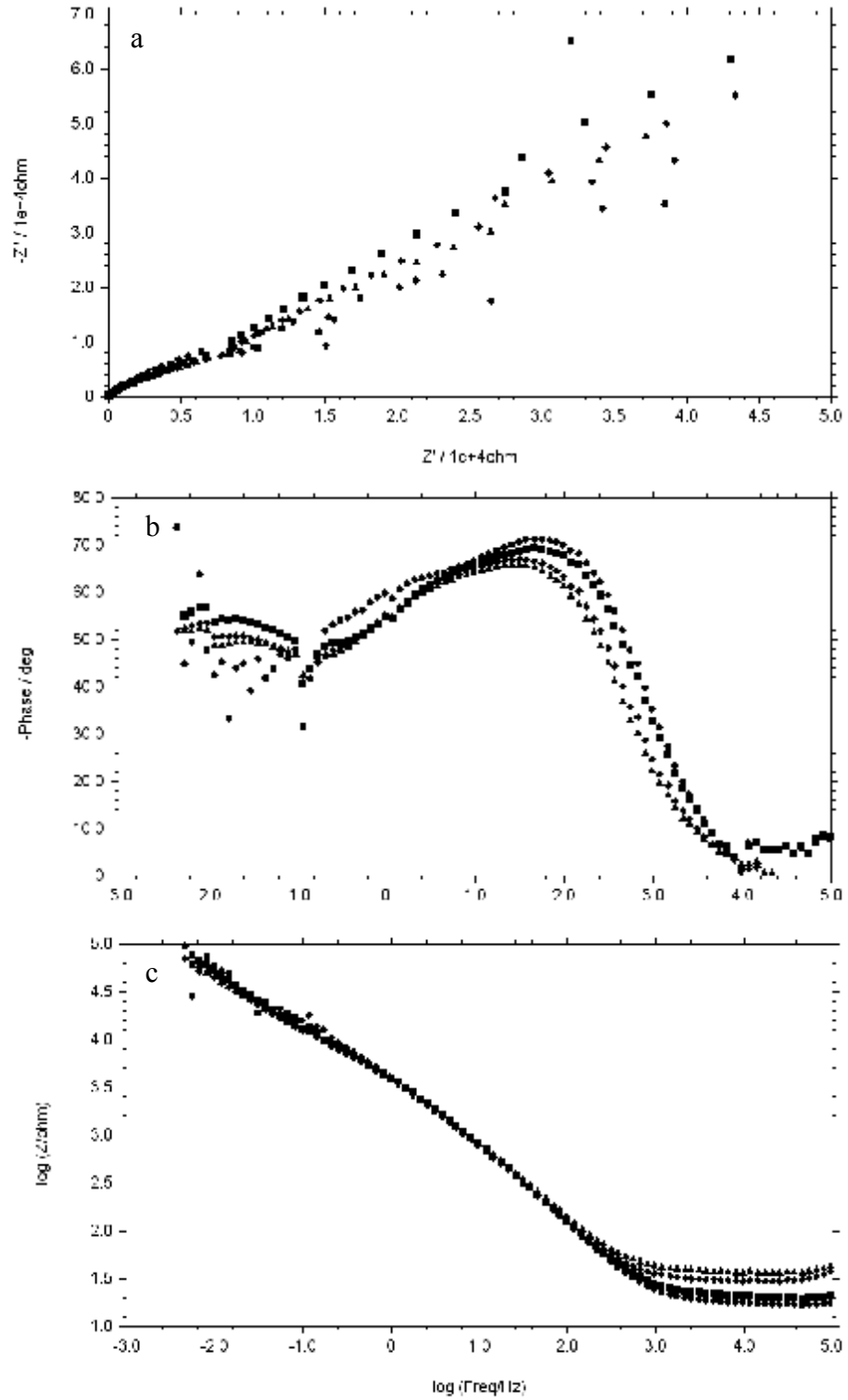


Şekil 4.54. %3,5 NaCl çözeltisinde SS elektrota ait eşdeğer devre

Fit edilmesiyle elde edilen devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.9’da gösterilmektedir.

Çizelge 4.9. %3,5 NaCl çözeltisinde SS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri

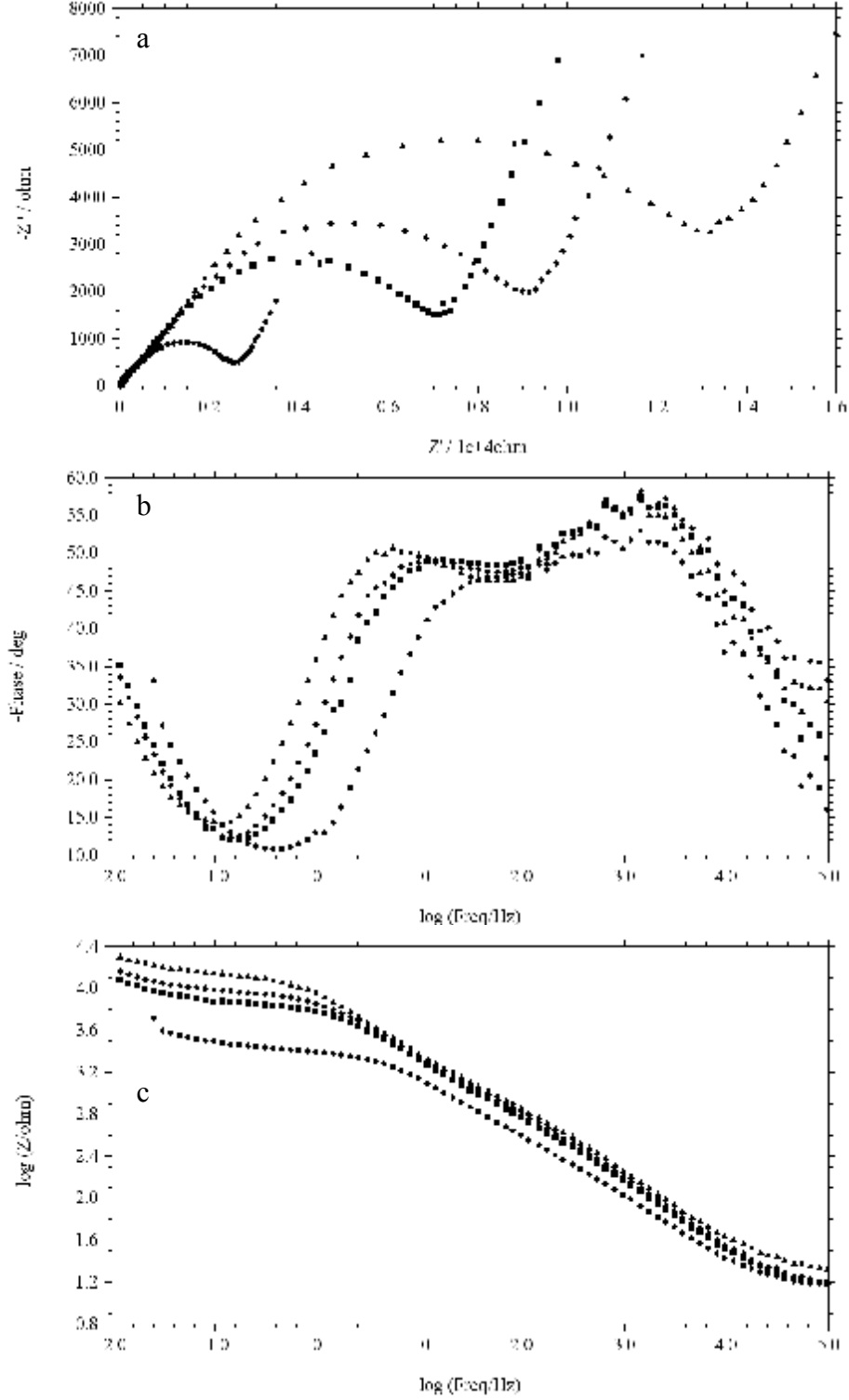
Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Serbest(+)	17.32	0.11809	0.68181
R2	Serbest(+)	1636	290.92	17.782
R3	Serbest(+)	33201	3903.9	11.758
CPE2-T	Serbest(+)	4.6503E-05	2.3306E-06	5.0117
CPE2-P	Serbest(+)	0.65464	0.02708	4.1366
CPE1-T	Serbest(+)	2.4412E-05	1.2423E-06	5.0889
CPE1-P	Serbest(+)	0.90959	0.006662	0.73242



Şekil 4.55. Kaplamasız SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

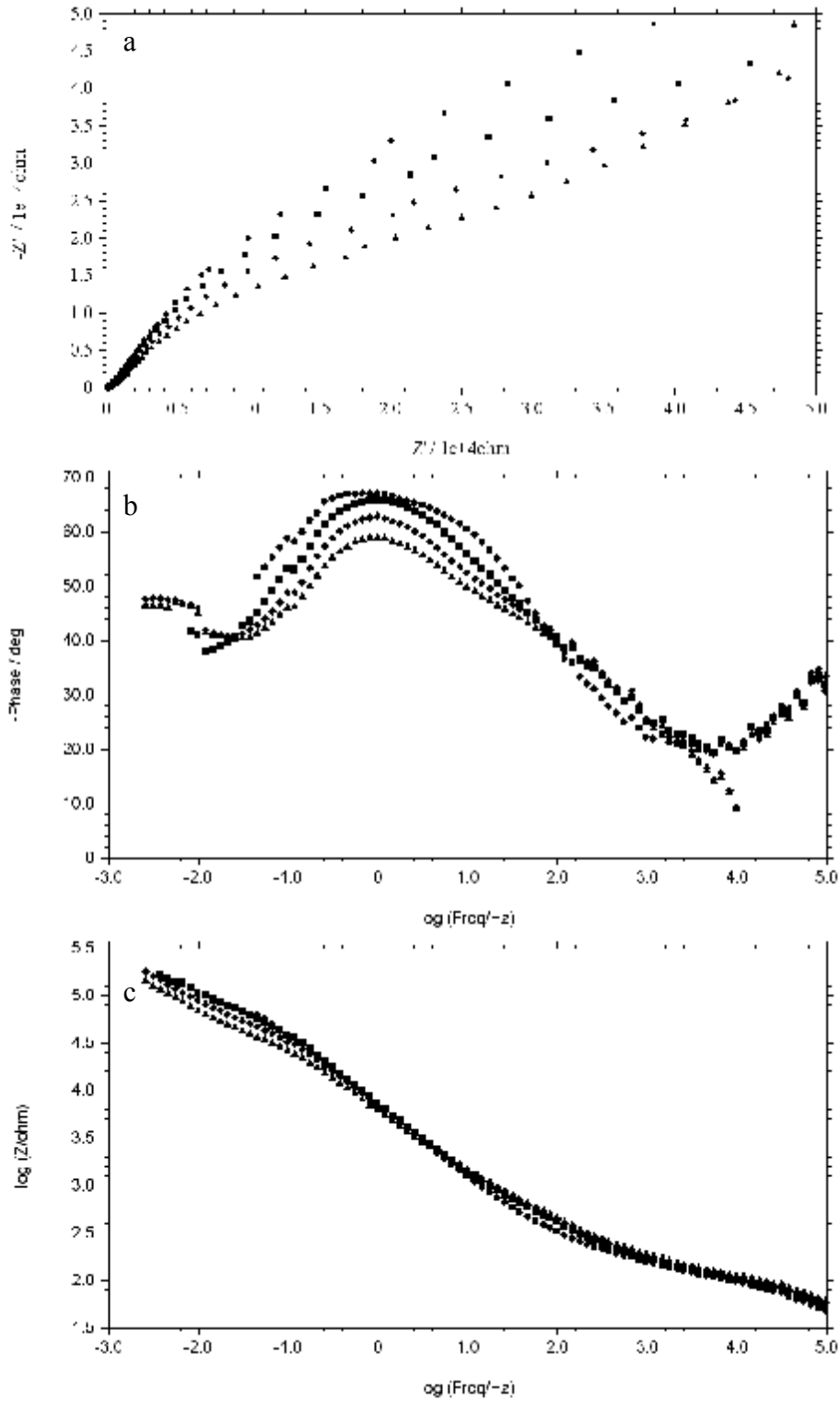
PPy ile kaplanmış olan SS elektrot için elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.56’da gösterilmektedir. Çalışılan zaman aralığında, Nyquist eğrileri genel görüntü olarak difüzyon denetimli korozyon olayının sürmekte olduğunu göstermektedir. Korozyonun devam edebilmesi için korozif bileşenler (çözünmüş oksijen, klorür, vb.) önce polimer filmin gözeneklerinden, ardından oksit filminin gözeneklerinden geçerek metal yüzeyine ulaşmalıdır. Öte yandan, PPy varlığında, çizgisel kısımda (Warburg impedansı) kaplamasız SS elektrotta göre çok daha düzenli bir değişim görülmektedir. PPy filmi yüzeyde ikinci bir bariyer gibi davranarak etkileşimi azaltırken aynı zamanda oksit film üzerine onarıcı (anodik koruma) etkisi yaptığından geçirgenlik çok daha düşüktür. Buna bağlı olarak çizgisel kısmın eğimi, PPy kaplamanın varlığında artmıştır. Faz açısı frekans diyagramından açıkça görüldüğü gibi, faz açısının değeri iki ayrı maksimum sergilemektedir. Bu durumda Nyquist eğrisinde yüksek ve orta frekans bölgesinde net olarak ayırt edilebilen iki ayrı bölge görülmelidir. Ancak R_{po} ve R_f dirençlerine karşılık görülmesi beklenen bu bölgeler, söz konusu dirençlerin değerlerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle Nyquist eğrisinde net olarak ayrılmamaktadır. R_p ($R_{po}+R_f$) değerlerinin 4. saatte 2500, 24.saatte 7900, 48.saatte 10000, 72.saatte 13000 Ohm dolayındadır. R_p değerlerindeki bu artış korozyon ürünlerinin oluşumuna bağlı gerçekleşmektedir. Polimer kaplama su aldıkça toplam film direnci sürekli artmaktadır. Burada sözü edilen toplam film direnci oksit filmi ile polimer filme karşılıktır. Toplam R_f değeri zamanla polimer kaplamasız elektrot ile elde edilen değerlere yaklaşmaktadır. Yüzeyde oksit filmi birikmesi, polimer kaplamanın adhezyonunu da olumsuz etkiler. $\log f$ - $\log Z$ eğrilerinde görülen iki çizgisel kısmın yüksek frekans bölgesinde olanı R_s , düşük frekans bölgesinde olanı $R_s+R_f+R_{po}$ ’ya karşılık gelmektedir. $\log f$ - θ eğrilerine bakıldığında yüksek frekanslarda R_{po} ’ya, orta frekanslarda R_f dirençlerine karşılık, birbiriyle girişim halinde görünen iki tepe noktası vardır. Her iki direnç için de faz açısı değerlerinin zamanla artışı, yüzeyde koruculuğun artması ile açıklanabilir (Mansfeld, 1995). Nitekim R_{po} ve R_f değerleri sırasıyla 4.saatte 400 ve 2100, 24.saatte 560 ve 7340, 48.saatte 700 ve 9300, 72. saatte 750 ve 12250 Ohm dolayındadır. SS yüzeyinde var olan oksit filmi içinde korozif bileşenlerin ve korozyon ürünlerin difüzyona karşı gösterdikleri direnç değeri olan Warburg

impedansının varlığı Nyquist eğrilerindeki çizgisel kısmın eğiminden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.56. PPy kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

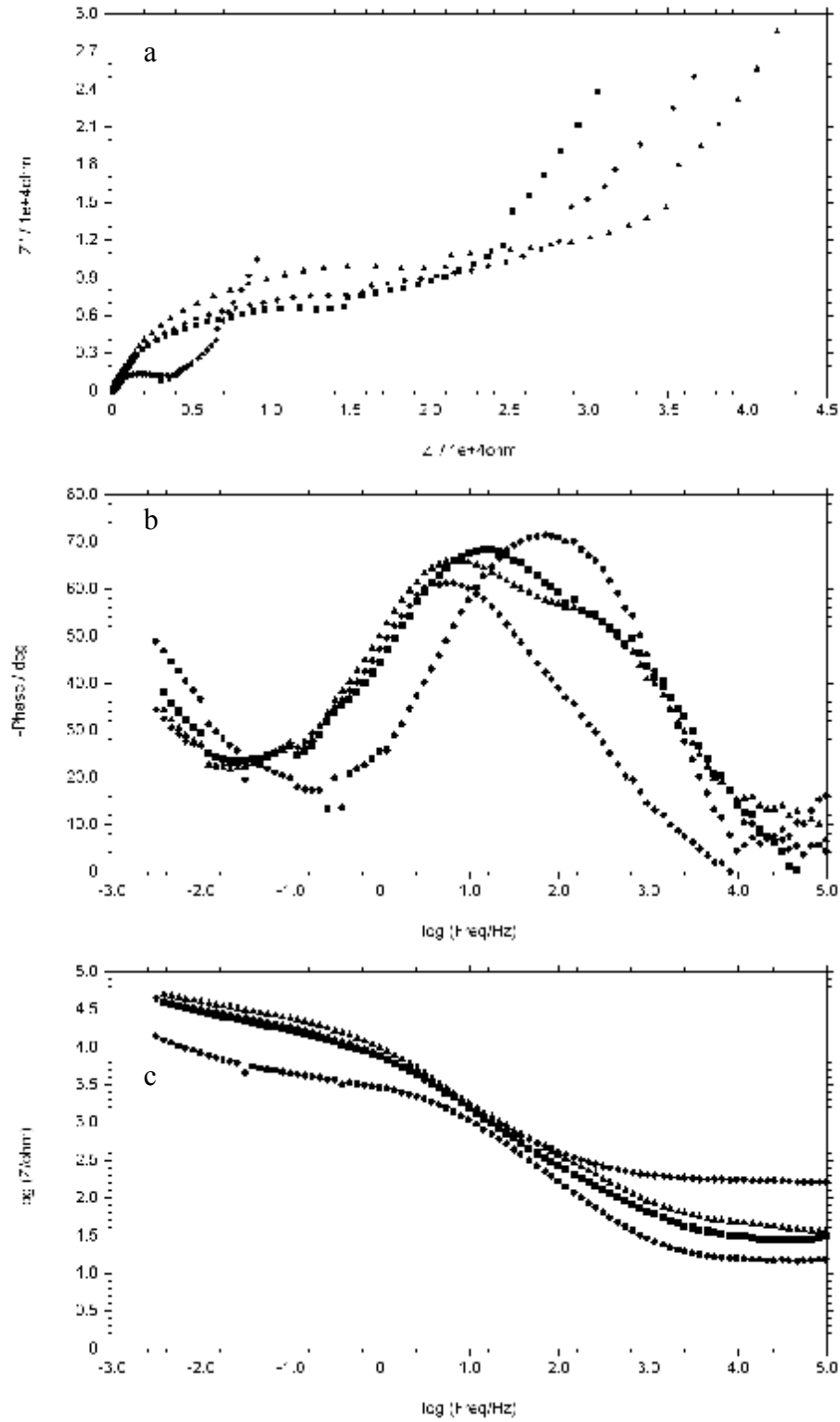
PmPy ile kaplanmış SS elektrot %3,5 NaCl çözeltisine daldırıldığında elde edilen Nyquist diyagramında por ve film direncine karşılık yarım dairesel kısımlar net olarak görülememektedir (Şekil 4.57). $\log f$ - $\log Z$ eğrisi incelendiğinde, 10000 Hz dolayında R_{po} direnci (yaklaşık 120 Ohm) ve 0.02 Hz dolayında da R_f değerini de içine alacak şekilde toplam dirence karşılık çizgisel kısım görülmektedir. R_s 'in skala dışında kaldığı eğride, R_f değerleri 4. ve 24. saatte 79400, 48.saatte 62900, 72.saatte 44500 Ohm dolayında olup kaplama su aldığı için zamanla azalmaktadır. $\log f$ - θ diyagramında, 100000-10000 Hz arasında por içerisindeki metal/çözelti ara yüzeyine karşılık kapasitif etkinin varlığı açıkça görülmektedir. Orta ve düşük frekans bölgesinde filmin kapasitif etkisinin zamanla azalmasına bağlı olarak faz açısı 68'den 58'e gerilemiştir. Nyquist diyagramında düşük frekanslarda çizgisel kısmın eğimi 1 dolayındadır. Bu durumda korozyon olayı halen sürmektedir. Ancak difüzyon denetimindedir.



Şekil 4.57. PmPy kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

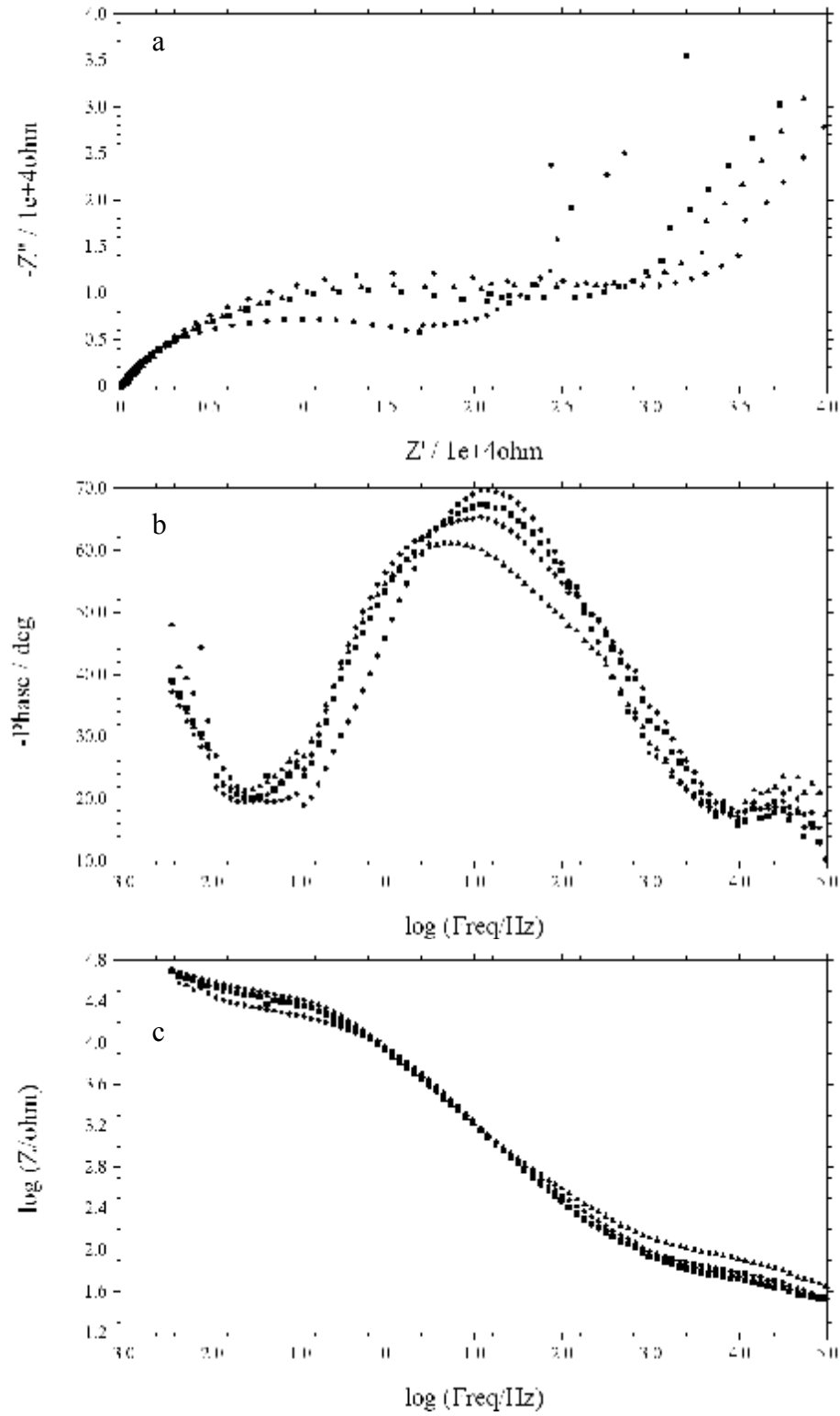
Yüzeyi kopolimer ([1:1], [1:2], [1:3], [1:4]) kaplı SS elektrotlar için %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.58-4.63’de verilmiştir.

Kopolimer [1:1] ile kaplı elektrot ile 4. saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisi tipik bir difüzyon denetimli korozyonun sürdüğüne işaret etmektedir (Şekil 4.58). Nyquist diyagramında net olarak ayrılmayan R_{po} değeri, $\log f$ - $\log Z$ diyagramında yüksek frekans bölgesinde görülmektedir. Bu değer başlangıçta oldukça düşüktür. Bu durum filmin metal çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme sırasında katalitik etkisi ile açıklanabilir. 4000 Ohm film direncine karşılık bir yarım dairesel kısım ve eğimi yaklaşık 1,1 olan çizgisel kısmın varlığı kaplamanın geçirgenliğinin oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. $\log f$ - θ diyagramında ise 100 Hz dolayında gözlenen maksimum faz açısı değeri 70 iken, düşük frekans bölgesinde 50 dereceye inerek Warburg impedansına işaret ettiği görülmektedir. 24, 48, 72. saatler için Nyquist diyagramı incelendiğinde, film direncini karşılık gelen yarım elipsin çapının zamanla artması bu direncin zamanla arttığını gösterir. $\log f$ - $\log Z$ diyagramının yüksek frekans bölgesi, Nyquist diyagramda ayırt edilemeyen R_{po} değerini açıkça göstermektedir. Bu değer de film direnci gibi zamanla artış göstermiştir. Her iki direncin de artmış olması, oksit filminin gelişmesi ile açıklanabilir. 72.saatte $\log f$ - θ eğrisinde R_{po} ve R_f e karşılık gelen iki tepe noktasının girişim yaptığı net olarak görülmektedir. Hesaplanan R_f değerleri 24. saatte 22000, 48.saatte 25000, 72.saatte 32000 Ohm dolayındadır. Nyquist eğrisinde, eğimi yaklaşık 1 olarak belirlenen çizgisel bölgenin varlığı, 72 saat sonunda bile yüzeyde etkin bir bariyer tabakasının varlığını göstermektedir. Bu durumda sözü edilen tabaka, polimer filmi ile nikel/krom oksit filminden oluşan karma bir yapıdır, oksit filminin katkısı daha fazladır.



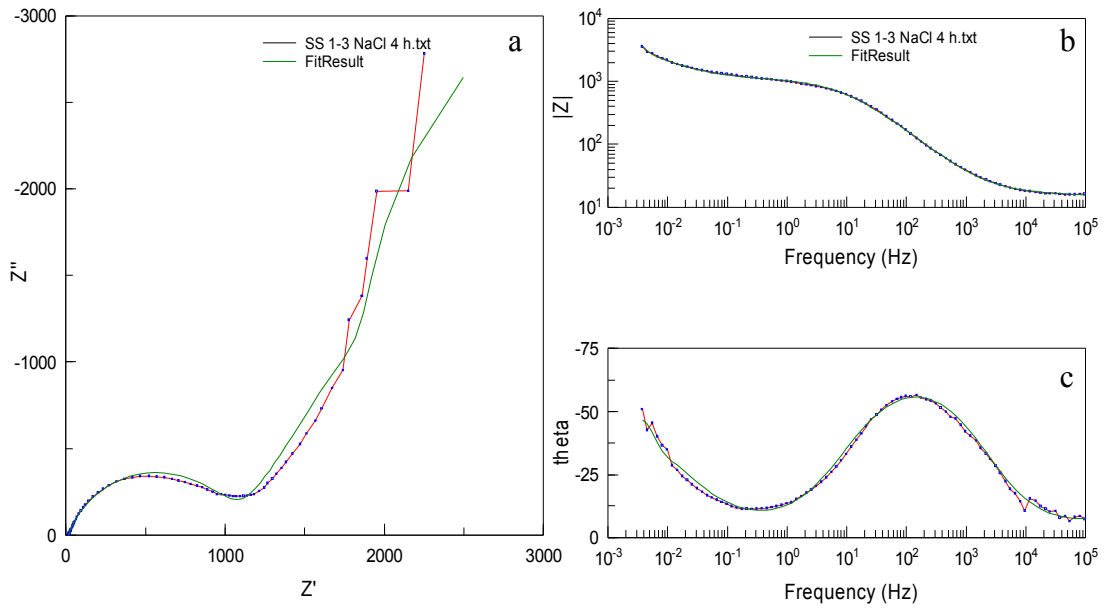
Şekil 4.58. Kopolimer[1:1] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

Kopolimer [1:2] kaplı çelik elektrot için Nyquist ve Bode diyagramları, Şekil 4.59'da görülmektedir. Nyquist eğrisindeki çizgisel kısmın eğimi Warburg impedansına işaret etmektedir. $\log f$ - $\log Z$ diyagramından belirlenen R_{po} ve R_f değeri sırasıyla şöyle hesaplanmıştır: 4. saatte 70 ve 25000, 24.saatte 50 ve 31000, 48. saatte 60 ve 35500, 72.saatte 80 ve 35000 Ohm. Bu değerlerden film direncinin 24.saatte sonra fazla değişmediği anlaşılmaktadır. Bu kaplama kopolimer [1:1] kaplama ile kıyaslandığında daha uzun süre bariyer özelliğini koruyabilmekte ve buna bağlı olarak koruma sağlayabilmektedir. $\log f$ - $\log Z$ diyagramına bakıldığında R_s in skala dışında kaldığı anlaşılmaktadır. $\log f$ - θ eğrisinden ise yaklaşık 1 Hz dolayında maksimuma ulaşan faz açısı değerlerinin zamanla azaldığı görülmektedir. Bu durum su alması ve korozyon ürünlerinin birikmesi sonucu, zamanla kaplamanın kapasitif özelliklerin değişmesi ile açıklanabilir.

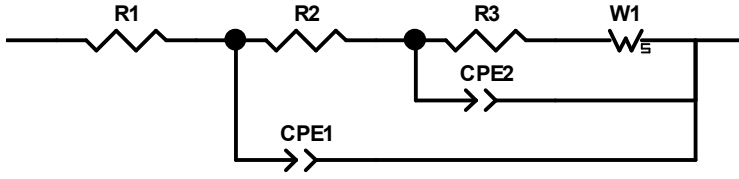


Şekil 4.59. Kopolimer[1:2] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲).

Kopolimer [1:3] kaplama ile elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.60 ve Şekil 4.62’de verilmiştir. Nyquist eğrisinde korozyonun difüzyon denetimli olduğunu gösteren çizgisel kısmın eğiminin zamanla azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum kaplamanın su almasına bağlı olarak polimer film içinde iyonik hareketliliğin artması ile ilgilidir. $\log f - \theta$ eğrisinde 10000-0,1 Hz arasında faz açısının değeri zamanla kaplamanın niteliğinin değişmesine bağlı olarak düşmektedir. Bu kaplamaya ilişkin R_f değerlerinin zamanla artmakta olduğu görülmektedir. Nyquist eğrisindeki çizgisel kısmın eğimi korozyon difüzyon kontrollü olduğunu ve kaplamanın koruyuculuğunu 72 saat sonunda da sürdürdüğünü ancak R_f değerlerinin kopolimer [1:2] kaplamadan daha az olduğunu göstermektedir. Bu kaplama için önerilen eşdeğer devre Şekil 4.61’deki gibi olmaktadır.



Şekil 4.60. SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde 4.saatte kopolimer[1:3] kaplama için Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

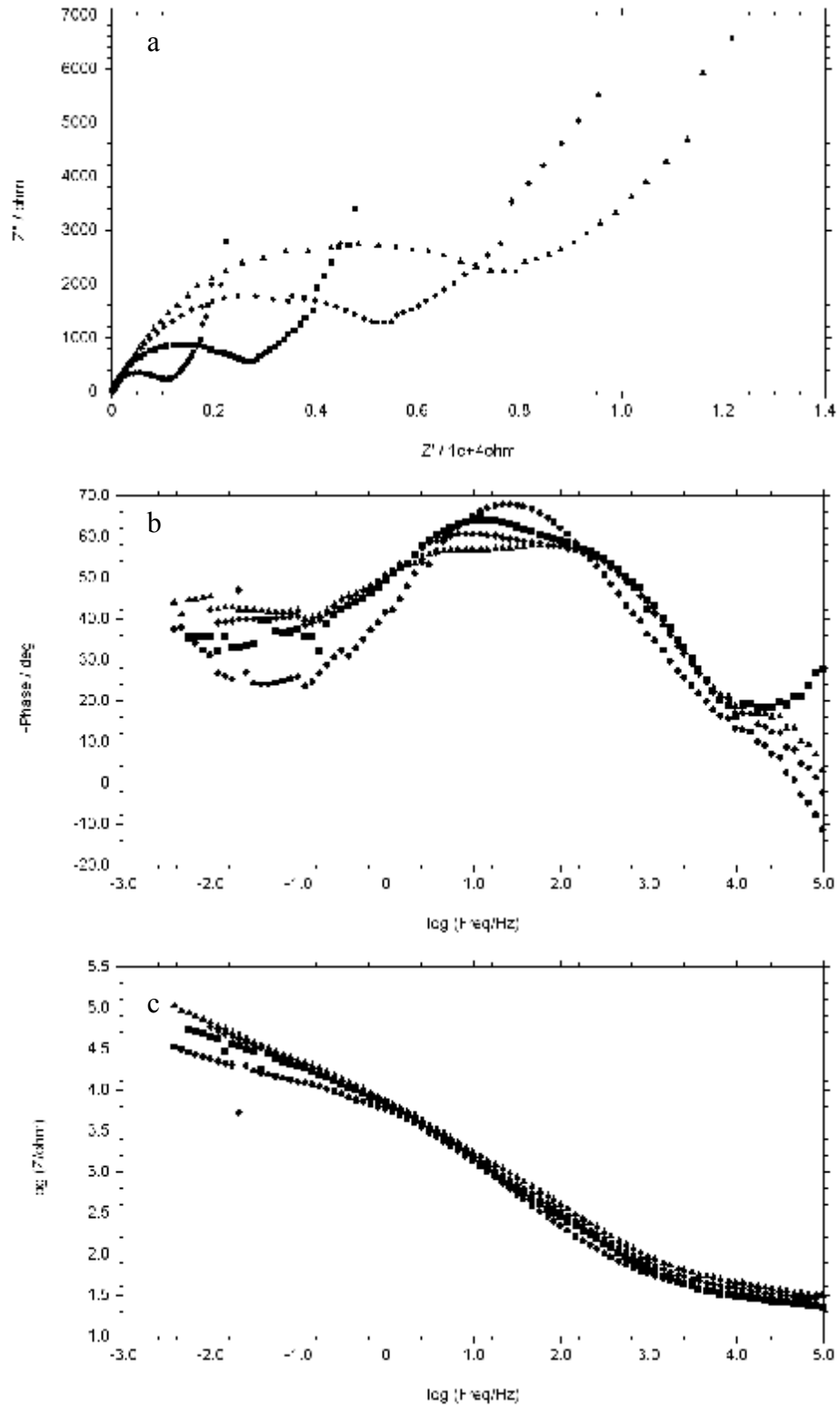


Şekil 4.61. %3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı SS elektrota ait eşdeğer devre.

Fit edilmesiyle elde edilen devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.10'da gösterilmektedir. Çizelgedeki W, Warburg impedansına karşılıktır.

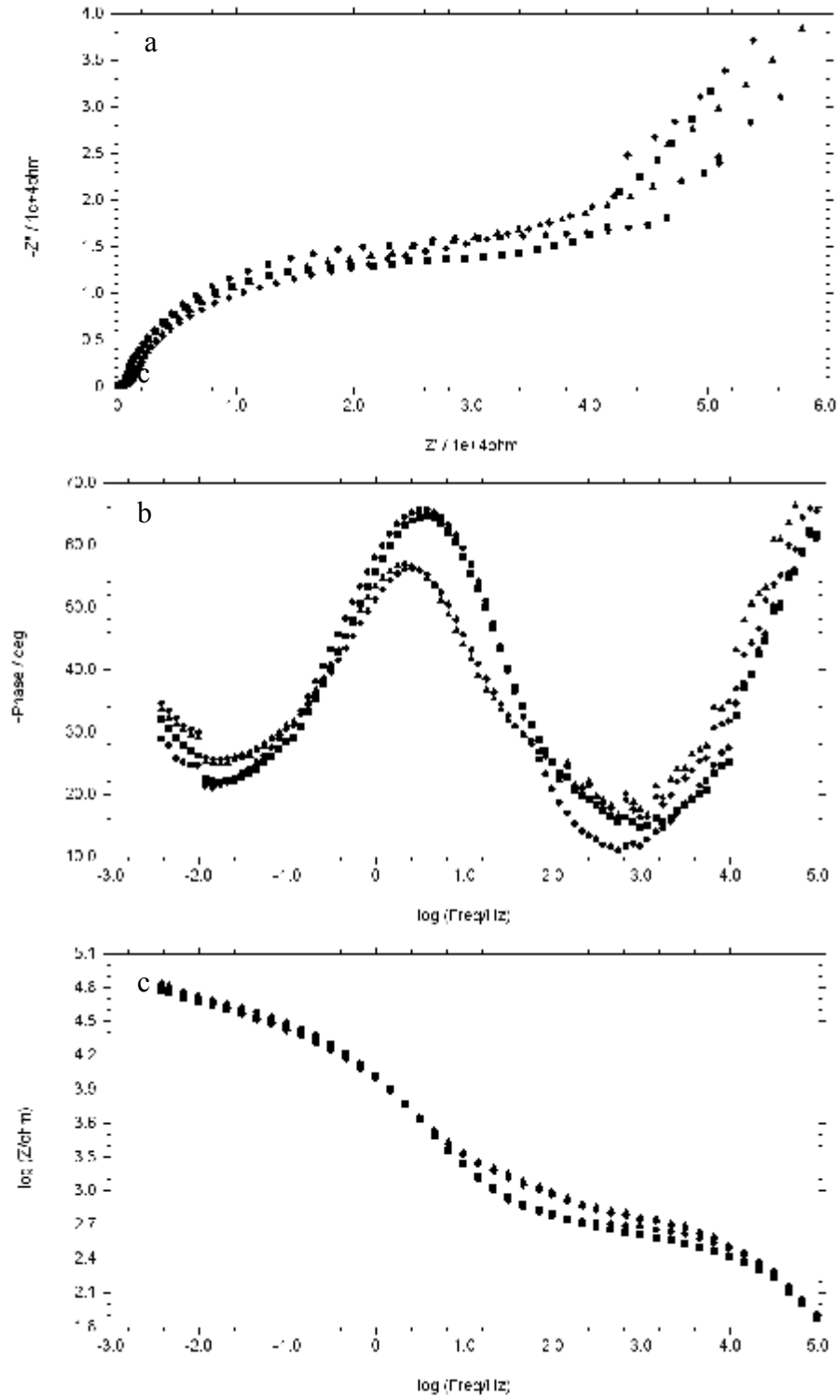
Çizelge 4.10. %3,5 NaCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı SS elektrotun eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Sabit (x)	9	N/A	N/A
R2	Serbest(+)	8,244	0,22251	2,6991
R3	Serbest(+)	1073	8,6115	0,80256
W1-R	Serbest(+)	5518	221,46	4,0134
W1-T	Serbest(+)	143,6	6,7748	4,7178
W1-P	Serbest(+)	0,63049	0,0062843	0,99673
CPE2-T	Serbest(+)	3,6637E-05	9,4744E-07	2,586
CPE2-P	Serbest(+)	0,77273	0,0032186	0,41652
CPE1-T	Sabit (x)	1,405E-05	N/A	N/A
CPE1-P	Serbest(+)	0,59475	0,0097999	1,6477



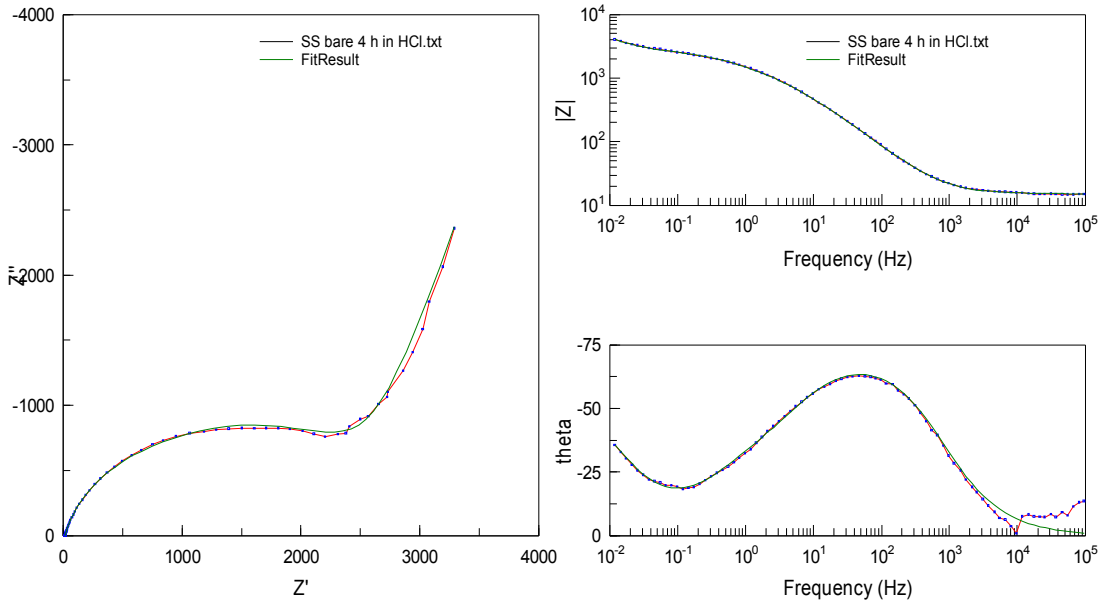
Şekil 4.62. Kopolimer [1:3] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲).

Şekil 4.63’de kopolimer [1:4] kaplamaya ait Nyquist ve Bode diyagramları görülmektedir. Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinde yük transferine karşılık gelen ve kısmen görünen direnç (R_{po}) sonrasında film dirençlerinin toplamı olan semi eliptik (ark) ve düşük frekans bölgesinde ise yine eğimi 1 dolayında olan çizgisel kısım görülmektedir. Çizgisel kısmın eğiminden korozyonun difüzyon denetimli olduğu anlaşılmaktadır. $\log f$ - $\log Z$ diyagramında, 100000 Hz de faz açısının başlangıç değerinin 65 dolayından başlayarak frekansa bağlı olarak düşüşe geçtiği görülmektedir. Ölçüm aralığında, por içerisindeki yük transferine karşılık kapasitif etkinin bir kısmı ancak gözlenebilmektedir. Filmin kapasitif etkisi ile ilgili olarak gözlenen maksimum faz açısı değerinin, $\log f$ - θ eğrisinden, kaplamanın su tutma miktarının artmasına bağlı olarak zamanla düştüğü görülmektedir. $\log f$ - $\log Z$ eğrisinde çizgisel kısımlara karşılık gelen R_{po} ($R_{ct}+R_d$) ve R_f değerleri sırasıyla yaklaşık: 4.saatte 500 ve 44500, 24.saatte 400 ve 45000, 48.saatte 630 ve 47500, 72.saatte 630 ve 49500 Ohm. Eğriden görüldüğü gibi R_s ölçüm aralığı dışındadır. Por direncinin artışı, gözeneklerde korozyon ürünü olarak oluşan metal oksitlerin birikmesi ile açıklanabilir. Film direncinin diğer oranlarda hazırlanan sentez çözeltilerinde elde edilen film dirençlerinden yüksek oluşu ise N-metil pirol oranının artması ile polimer kaplamanın geçirgenliğinin artması ile açıklanabilir.

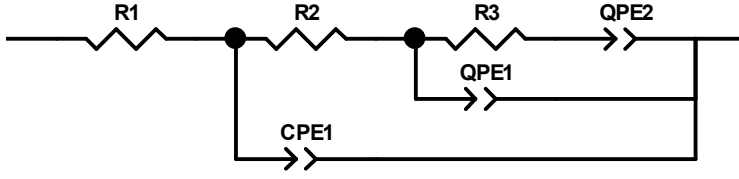


Şekil 4.63. Kopolimer [1:4] kaplı SS elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲).

Kaplamasız SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.64 ve Şekil 4.66’da gösterilmiştir. Nyquist eğrisine incelendiğinde, por direncine karşılık yüksek frekans bölgesinde gözlenmesi gereken basık yarım dairesel bölge ancak kısmen görülebilmektedir. Ancak log f-log Z diyagramında bu dirence karşılık çizgisel kısım 100000 ile 100 Hz arasında net olarak görülmektedir. Yine aynı diyagramdan, R_{po} değerinin zamanla düştüğü görülmektedir. Çizgisel kısım çok düşük frekanslarda saçılmalar göstermektedir. Bu durum yüzeydeki oksit filmin homojen olmaması ve klorür içeren asitli ortamda yüzeydeki tabakanın kararsızlığı ile açıklanabilir. log f-log Z eğrisinden R_f değerlerinin, zamanla korozyon ürünlerinin birikmesine bağlı olarak arttığı görülmektedir: log f- θ eğrisindeki 10000-0,1 Hz aralığında tepe noktaya karşılık gelen faz açısı değerinin zamanla artması, metal üzerindeki korozyon ürünleri miktarına (kalınlık ve yüzey alanı) bağlı olarak kapasitif etkinin artması ile ilişkilidir. Bu kaplamasız metal için önerilen eşdeğer devre Şekil 4.65’deki gibi olmaktadır.



Şekil 4.64. SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

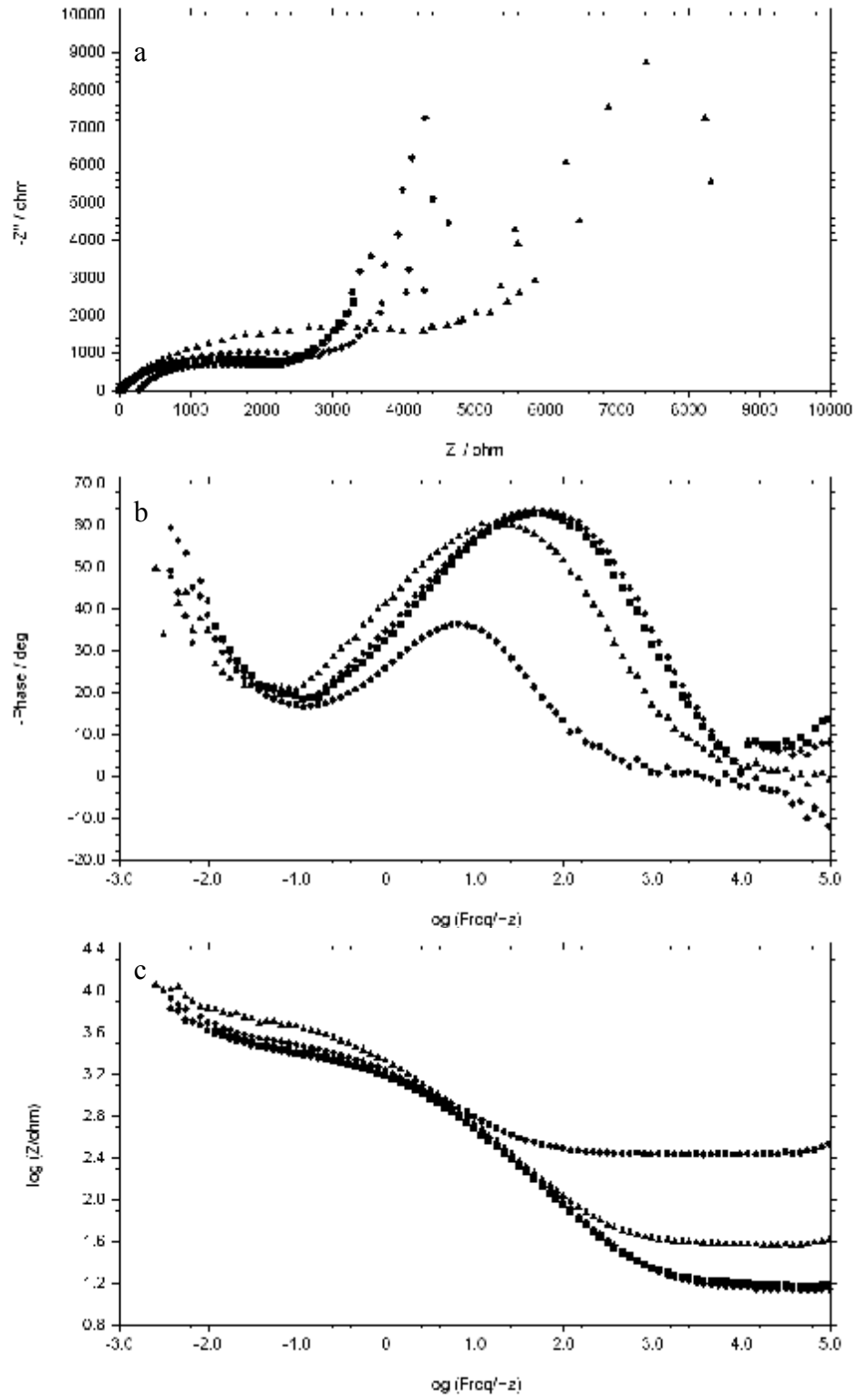


Şekil 4.65. 0,1 M HCl çözeltisinde SS elektrota ait eşdeğer devre.

Fit edilmesiyle elde edilen devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.11’de gösterilmektedir.

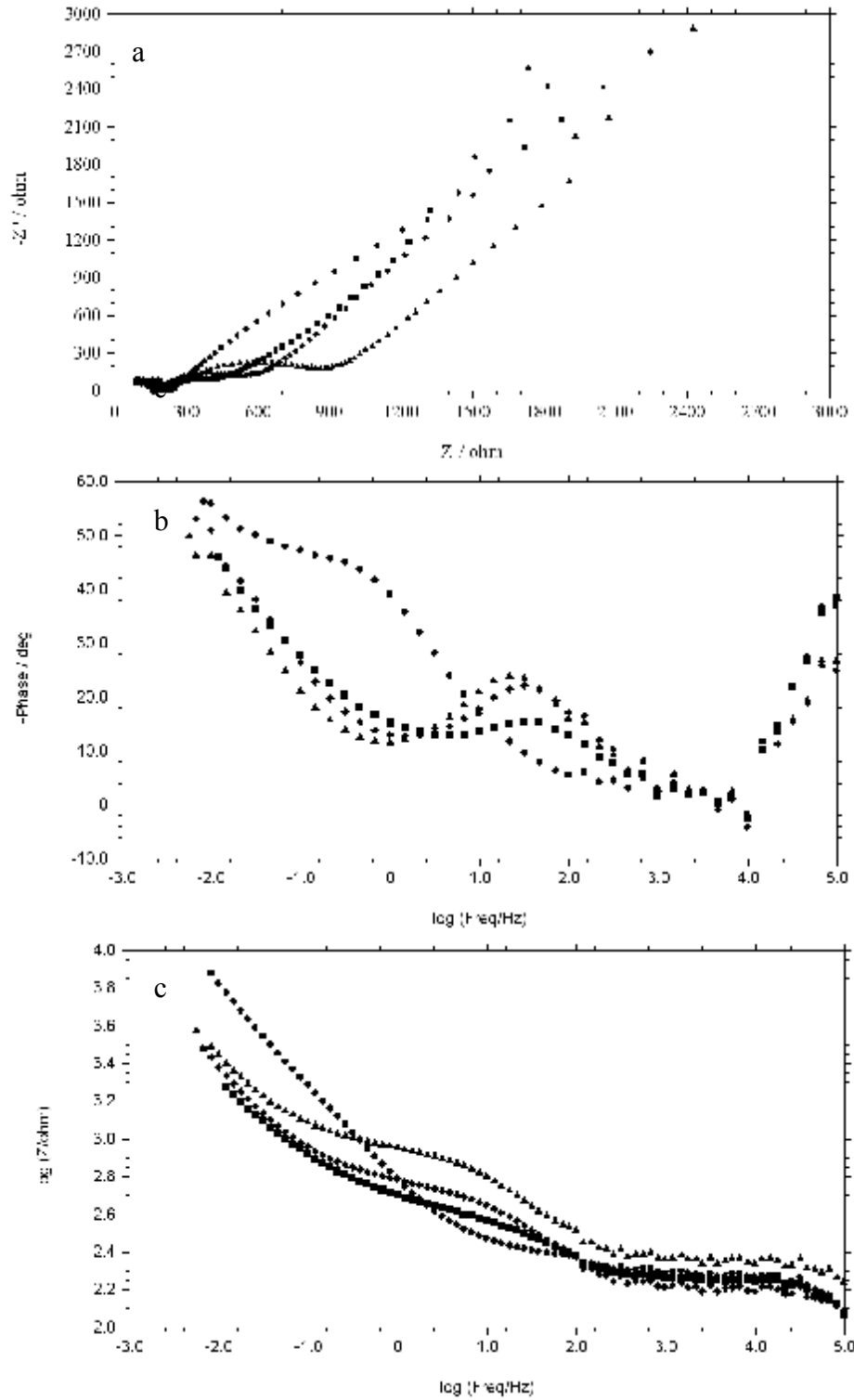
Çizelge 4.11. 0,1 M HCl çözeltisinde SS elektrota ait eşdeğer devresinde yer alan elemanların değerleri

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Serbest(+)	15.07	0.11712	0.77717
R2	Serbest(+)	1395	51.736	3.7087
R3	Serbest(+)	1444	55.309	3.8303
QPE2-Q	Serbest(+)	0.00053185	2.4593E-05	4.624
QPE2-n	Sabit (x)	0.78223	N/A	N/A
QPE1-Q	Serbest(+)	7.4646E-06	1.3543E-06	18.143
QPE1-n	Sabit (x)	0.70065	N/A	N/A
CPE1-T	Sabit (x)	6.041E-05	N/A	N/A
CPE1-P	Sabit (x)	0.8232	N/A	N/A



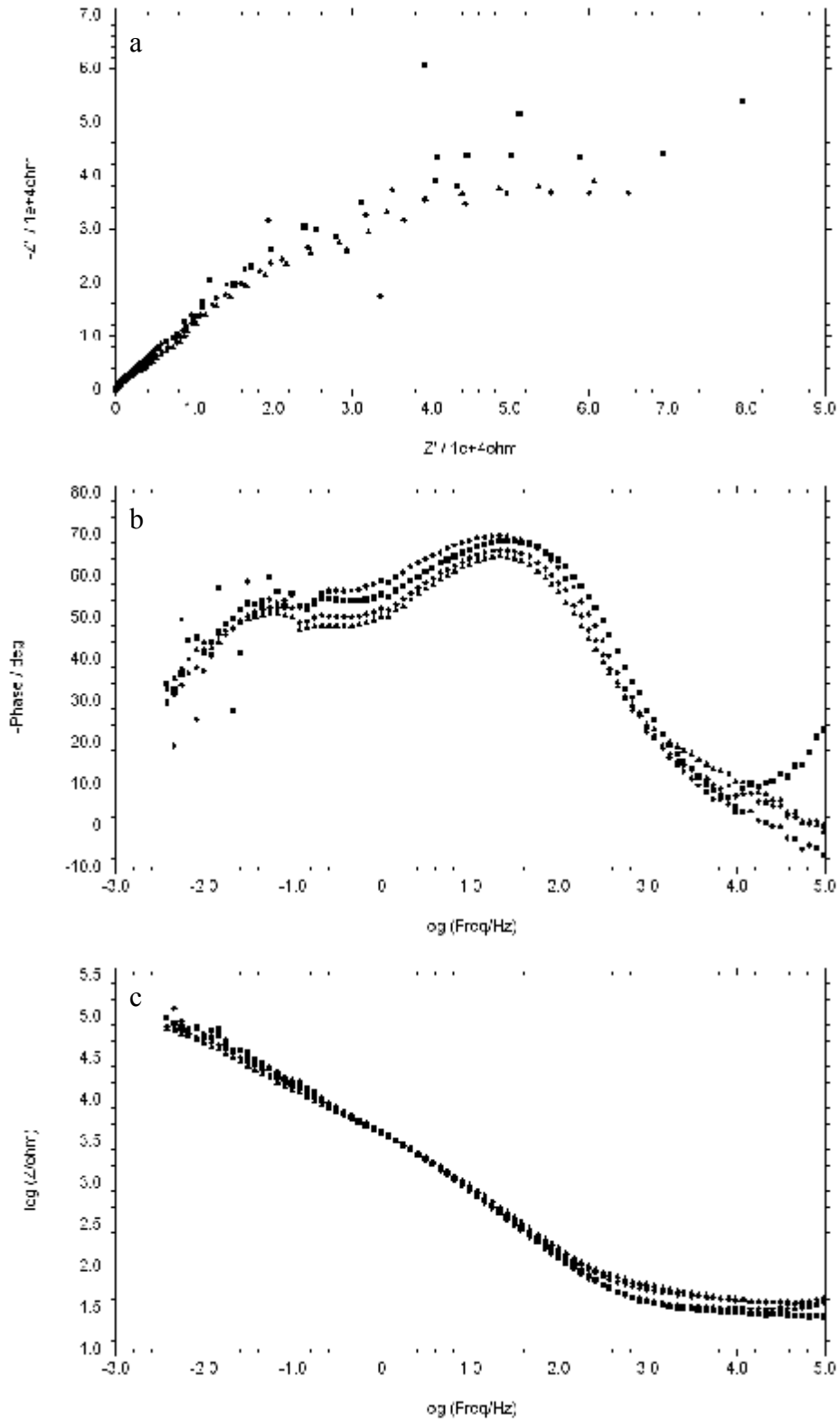
Şekil 4.66. Kaplamasız SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲).

PPy ile kaplı SS elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.67’de gösterilmektedir. Nyquist eğrilerinde 4.saatteki değişim incelendiğinde yüksek frekans bölgesindeki (180 Ohm) tam kapanmamış basık yarım dairesel kısım $R_{po}+R_f$ ’ye karşılıktır. Başlangıçta oksit filmini direnci oldukça düşük olduğundan, polimer filmi de iletken (yükseltgenmiş) formda olduğundan R_f değeri toplam olarak küçüktür ve bu nedenle R_f ile R_{po} ayrı ayrı gözlenememektedir. Bu durum yüzeydeki polimer kaplamanın metal yüzeyin korozif ortamla etkileşimini önlediğini göstermektedir. Zamanla polimer filmi su aldıkça, oksit oluşmaya başlayacaktır ve buna bağlı olarak da film direnci değeri artacaktır. Nitekim 24. saatten itibaren film direnci ayrı bir semi eliptik bölge (orta frekans) ve por direnci de kısmen gözlenebilen (yüksek frekans) bir basık yarım dairesel kısım olarak ortaya çıkmıştır. $\log f-\theta$ diyagramında 100000-10000 Hz aralığında kısmen gözlenen yük transferi ile ilgili kapasitif etkinin ardından filmle ilgili kapasitif etki yaklaşık 50 Hz dolayında gözlenmektedir. 4. Saat sonunda net olarak gözlenmeyen bu noktada maksimum faz açısı değeri zamanla filmin niteliğinin değişmesine bağlı olarak sürekli atmıştır. Çözelti direncinin ölçüm aralığı dışında kaldığı görülen, $\log f-\log Z$ diyagramından R_{po} ve R_f değerlerinin sırasıyla 24.saatte 170 ve 300, 48.saatte 160 ve 470, 72.saatte 220 ve 680 Ohm olduğu hesaplanmaktadır. R_f değerlerinin zamanla artması yüzeydeki nikel/krom oksit ve polimer filmin metali korumaya devam ettiğinin göstergesidir.



Şekil 4.67. PPy kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲).

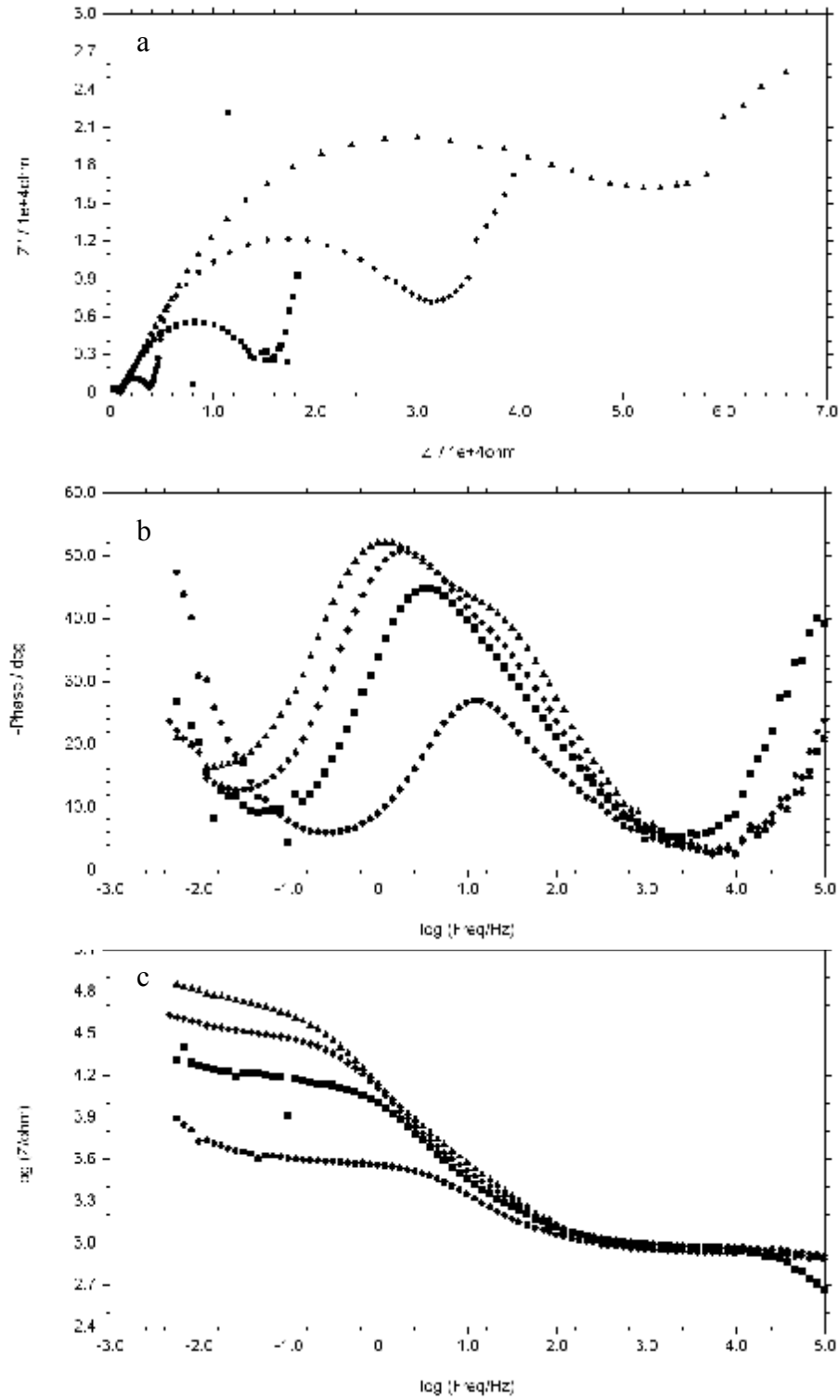
Şekil 4.68’de PmPy kaplı SS elektrotta ait EIS sonuçları gösterilmiştir. Nyquist eğrilerinden por ve film dirençlerinin tam olarak ayrılmadığı gözlenmektedir. Çalışılan zaman aralığında çizgisel kısmın eğiminden ve saçılmaların fazlalığından korozyonun difüzyon denetimli olmadığı anlaşılmaktadır. Burada korozyon ancak porların içerisinde çözeltinin çıplak metal yüzeyine ulaştığı noktalarda meydana gelebileceğinden, bu saçılmalar klorür varlığında yüzeydeki oksit+polimer filmi yapısının bariyer özelliğindeki kararsızlıklarla ilgilidir. $\log f-\theta$ eğrisinde 1000-0,1 Hz aralığında gözlenen ve zamanla faz açısı değeri azalan bir tepe noktası vardır. Bu durum yüzeydeki oksit ve film tabakası açısından toplamda, polimer film/tutulan su/korozyon ürünleri oranlarının değişimine bağlı olarak kapasitif etkisinin değişmesi ile ilgilidir. $\log f-\log Z$ eğrisinde yüksek frekans bölgesindeki R_s ’e karşılık gelen çizgisel bir kısım mevcuttur. Genel davranışı incelendiğinde, PmPy nin polipirrol kadar etkili bir koruma sağlamadığı açıkça görülmektedir. Nitekim yüzeyde polimer kaplamanın bulunmadığı koşullarda SS elektrotun davranışına son derece benzerdir. Bu durumda polimer filmin önemli bir bariyer özelliği katkısı yapamadığı anlaşılmaktadır. Bu durumda korumanın daha çok oksit filminden kaynaklandığı sonucuna ulaşılmaktadır.



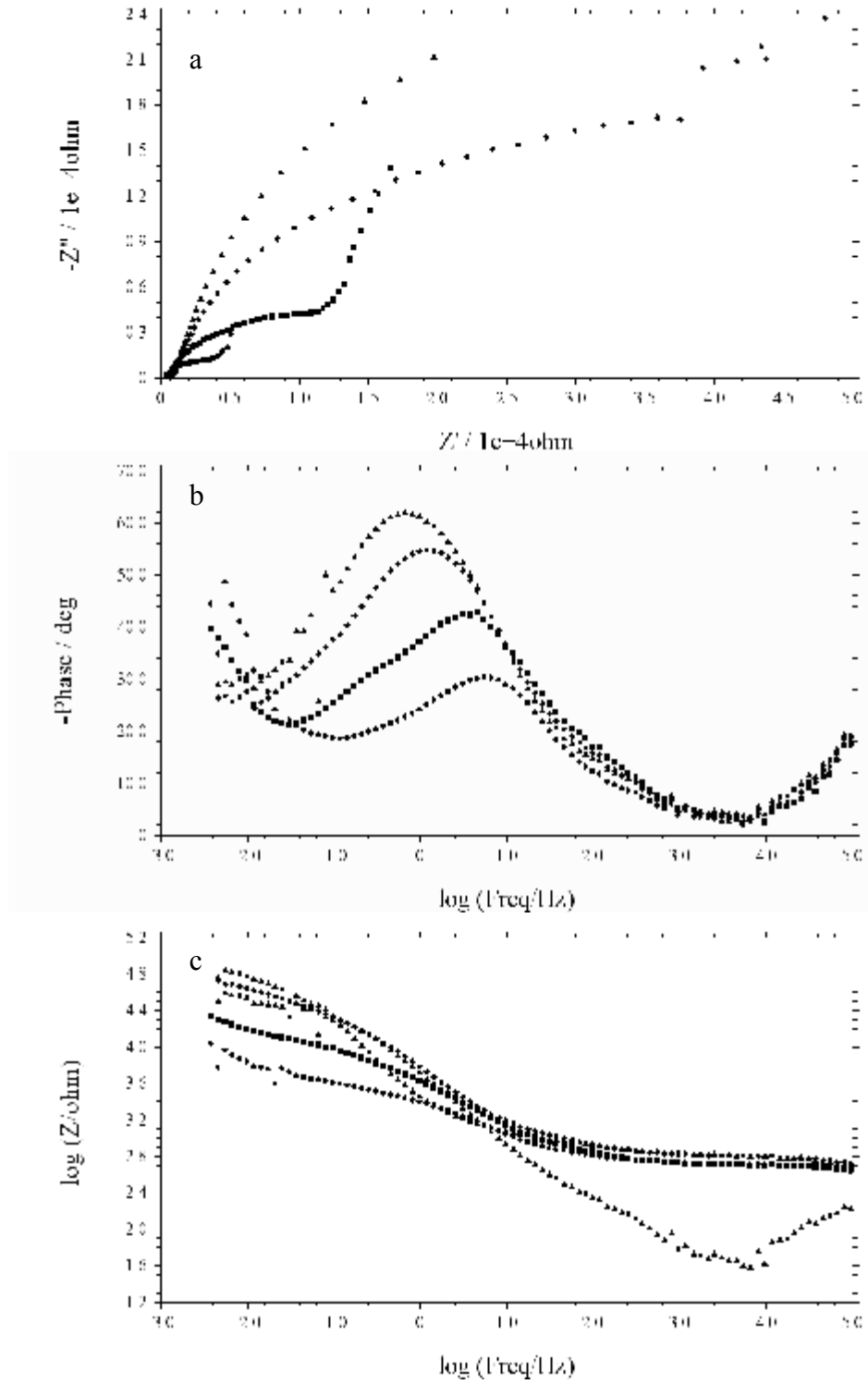
Şekil 4.68. PmPy kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , log f- faz açısı (b) , log f- log Z (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●) , 24 saat (■) , 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

Kopolimer [1:1] kaplı SS elektrot 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.69'da gösterilmiştir. Nyquist eğrisinden por ve film dirençlerinin net olarak ayrıldığı ve düşük frekans bölgesinde ise korozyonun difüzyon denetimli olduğunu gösteren çizgisel kısmın eğiminin 1 den büyük olduğu görülmektedir. $\log f$ - $\log Z$ eğrisinden R_p ve R_f değerlerinin sırasıyla yaklaşık 4.saatte 1000 ve 3000, 24. saatte 450 ve 15500, 48.saatte 1000 ve 31000, 72.saatte 1000 ve 62000 Ohm olarak hesaplanmıştır. Çözelti direnci R_s 'in ölçüm yapılan aralık dışında kaldığı görülmektedir. $\log f$ - θ eğrisinden 1000-0,01 Hz aralığında filmin kapasitif etkisine bağlı olarak meydana gelen tepe noktasındaki faz açısının zamanla arttığı görülmektedir. Zamanla su alan polimer filminin altında gelişen oksit tabakası direncin artmasına neden olmaktadır. Kopolimer varlığında 72 saat sonunda ulaşılan film direncinin kaplamasız göre çok daha yüksek olduğu ve Warburg impedansı ile ilgili çizgisel kısım daha etkin bir bariyer özelliğine işaret etmektedir.

SS elektrot kopolimer [1:2] kaplanarak 0,1 M HCl çözeltisine daldırıldığında elde edilen Nyquist eğrilerine bakıldığında 4-48.saatlerde por ve film dirençlerinin net olarak ayrıldığı, düşük frekans bölgesinde Warburg impedansının olduğu görülmektedir (Şekil 4.70). 72.saatte ise oksit ve polimer filmi ile Warburg impedansı iç içe geçtiğinden eğrinin gelişimi şekildeki gibi olmuştur. Direnç değerinin artışı metal üzerindeki oksit tabakasının artmasına bağlanabilir. Çözelti direncinin ölçüm aralığı dışında kalmıştır. $\log f$ - $\log Z$ diyagramlarında, 100000-10000 Hz aralığında por direncine karşılık beklenen kapasitif etkinin sonlanmakta olduğu görülmektedir. 10000 Hz'den sonra ise oksit+polimer filmine bağlı olarak yeni bir kapasitif etkinin ön plana geçtiği görülmektedir. Bu eğriden R_{po} ve R_f değerleri sırasıyla şöyle hesaplanmıştır: 4.saatte 500 ve 3500, 24.saatte 500 ve 12500, 48.saatte 630 ve 39400, 72.saatte 600 ve 49400 Ohm. $\log f$ - θ eğrisinden 1000-0,01 Hz aralığında 4. saatten sonra düzgün bir şekilde artan faz açısı değeri 0 Hz dolayında 72.saate metal üzerindeki oksit tabakasının gelişmesine bağlı olarak maksimum bir değere erişmektedir. Kopolimer [1:1] kaplamaya göre direnç değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.

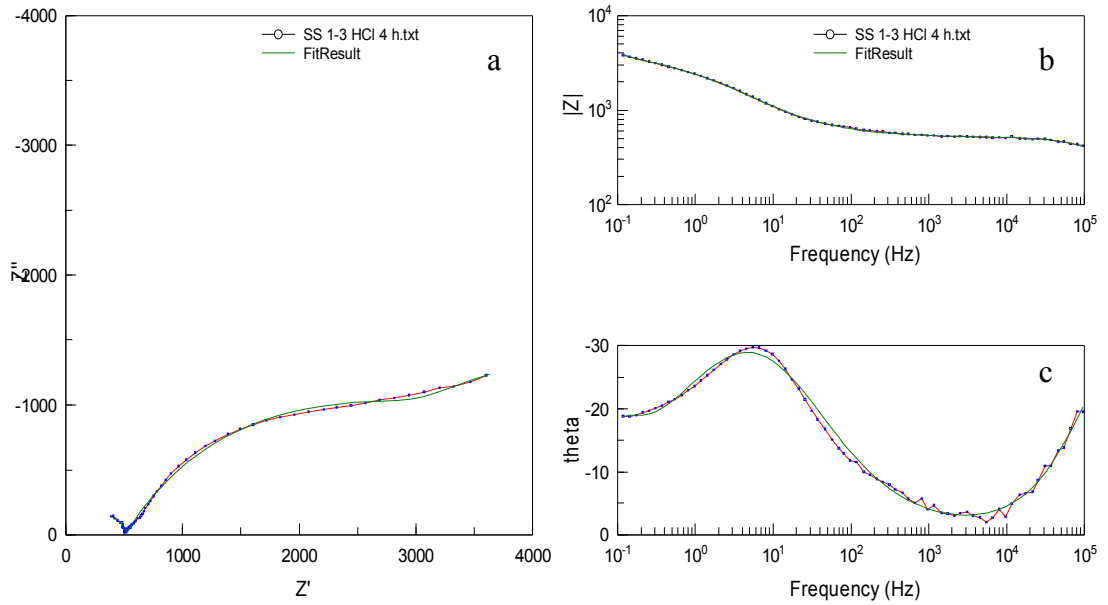


Şekil 4.69. Kopolimer [1:1] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲) .



Şekil 4.70. Kopolimer [1:2] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .

Kopolimer [1:3] kaplı SS elektrota ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.71 ve Şekil 4.72’de gösterilmiştir. Nyquist eğrilerinin kopolimer [1:2] kaplamaya benzer olduğu görülmektedir. $\log f$ - $\log Z$ eğrisinde R_{po} ve R_f değerlerinin kopolimer [1:2] kaplama ile çok yakın oldukları görülmektedir. Her iki kaplama için N-metil pirol oranının artışının direnç değerlerinde önemli değişiklik göstermediği anlaşılmaktadır. Kopolimer [1:3] kaplı metal için de EIS sonuçlarını değerlendirmede Şekil 4.61’de verilen eşdeğer devre kullanılabilir.



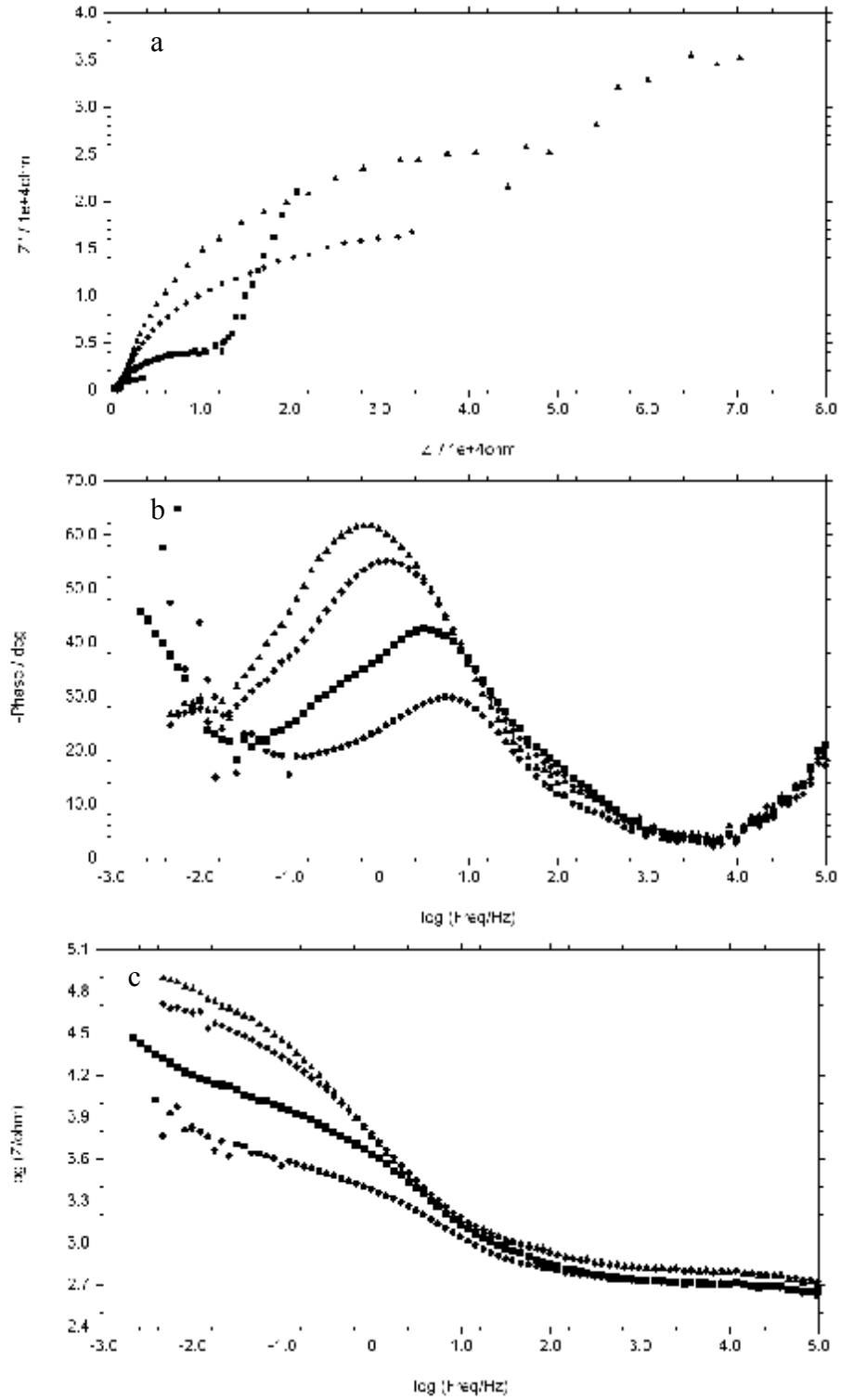
Şekil 4.71. SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde kopolimer [1:3] kaplama için Nyquist (a), frekans-impedans (b), frekans-faz açısı (c) elde edilen ve fit edilen diyagramlar.

Fit edilmesiyle elde edilen devre elemanlarının değerleri Çizelge 4.12’de gösterilmektedir.

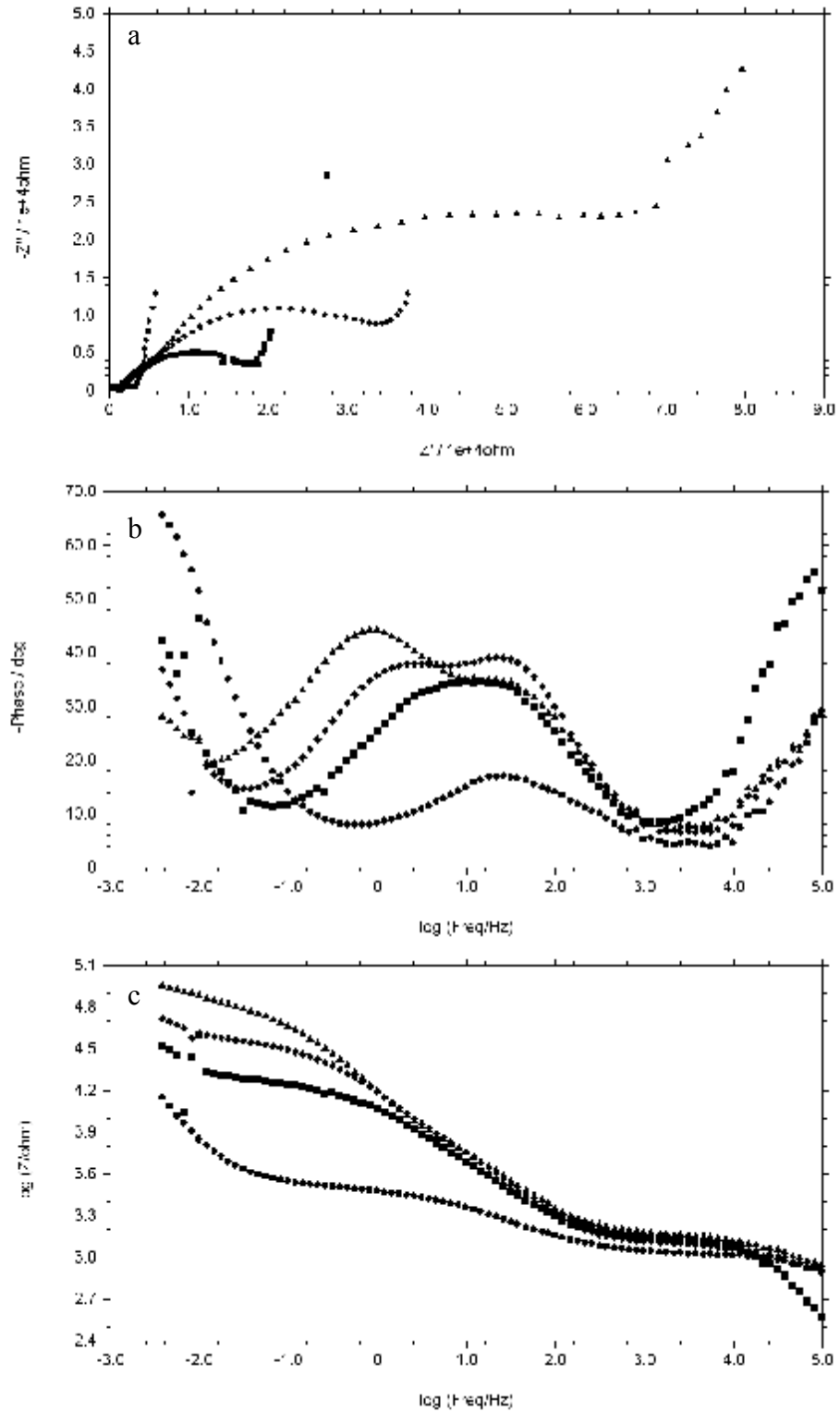
Çizelge 4.12. 0,1 M HCl çözeltisinde kopolimer[1:3] kaplı SS elektrota ait eşdeğer devrede yer alan elemanların değerleri.

Element	Serbestlik	Değer	Hata	%Hata
R1	Serbest(+)	167,1	13,613	8,1466
R2	Serbest(+)	349,3	12,909	3,6957
R3	Serbest(+)	3235	99,901	3,0881
W1-R	Serbest(+)	1766	102	5,7758
W1-T	Sabit (x)	4,09	N/A	N/A
W1-P	Serbest(+)	0,5477	0,026927	4,9164
CPE2-T	Serbest(+)	8,8515E-05	2,4295E-06	2,7447
CPE2-P	Serbest(+)	0,64362	0,0056805	0,88259
CPE1-T	Serbest(+)	1,5096E-08	1,276E-09	8,4526
CPE1-P	Sabit (x)	0,89	N/A	N/A

Kopolimer [1:4] kaplı SS elektrot ile elde edilen EIS sonuçları kopolimer [1:2] ve [1:3] kaplamalara benzer bir görünümde olmakla birlikte, oksit filminin gelişimine bağlı olarak por ve film dirençlerinin daha büyük oranda arttığı log f-log Z eğrisinde görülmektedir (Şekil 4.73). 4.saatte 1050 ve 2000, 24.saatte 450 ve 17400, 48.saatte 1300 ve 35000, 72.saatte 1300 ve 69500 Ohm. log f-θ eğrisinde ise 1000-0,01 Hz aralığı incelendiğinde 4 ve 24. saatlerde por ve film dirençlerine bağlı kapasitif etkilerin sonucu oluşan faz açısı değerlerinin birbirine yakın olması dolayısı ile tek bir tepe noktası gözlenirken, 48 ve 72. saatlerde bu dirençlerin faz açısı değerlerinin farklılaşmasından ötürü iki tepe noktası meydana gelmektedir. Bu durum yüzeyde oksit film miktarının artmasına bağlı olarak polimer filmin ve oksitin yapısal farklılıkların daha ön plana çıkmasıyla ilgilidir. Korozyona karşı koruyuculuk zamanla su alan polimer filmin etkisinin azalmasına bağlı olarak yüzeyde oluşan oksit filmi ile sağlanmaktadır.



Şekil 4.72. Kopolimer [1:3] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆) , 72 saat (▲) .



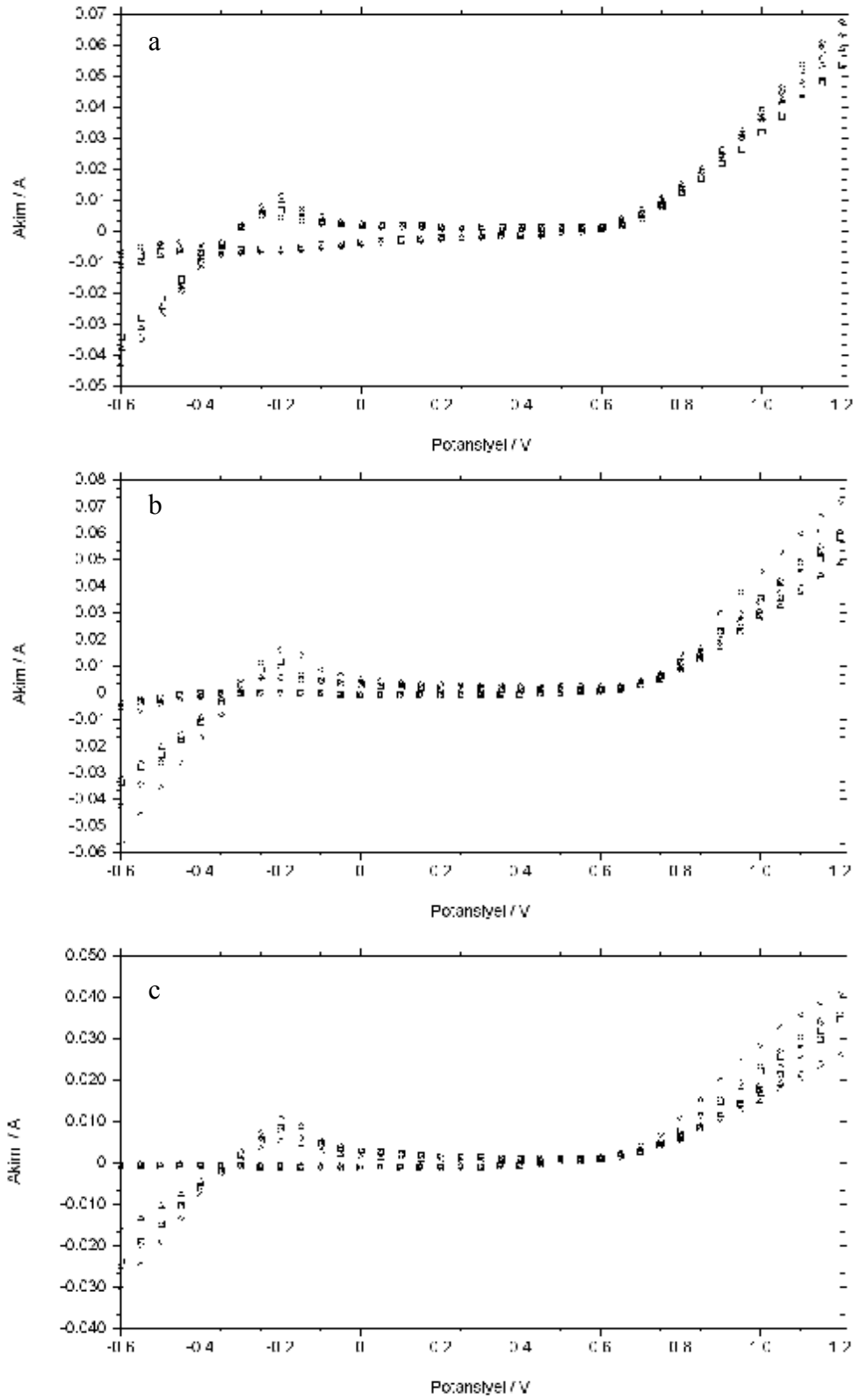
Şekil 4.73. Kopolimer [1:4] kaplı SS elektrot için 0,1 M HCl çözeltisinde Nyquist (a) , $\log f$ - faz açısı (b) , $\log f$ - $\log Z$ (c) elde edilen diyagramlar 4 saat (●), 24 saat (■), 48 saat (◆), 72 saat (▲) .

4.2.4. Kaplamaların Sıcaklıkla Değişimleri

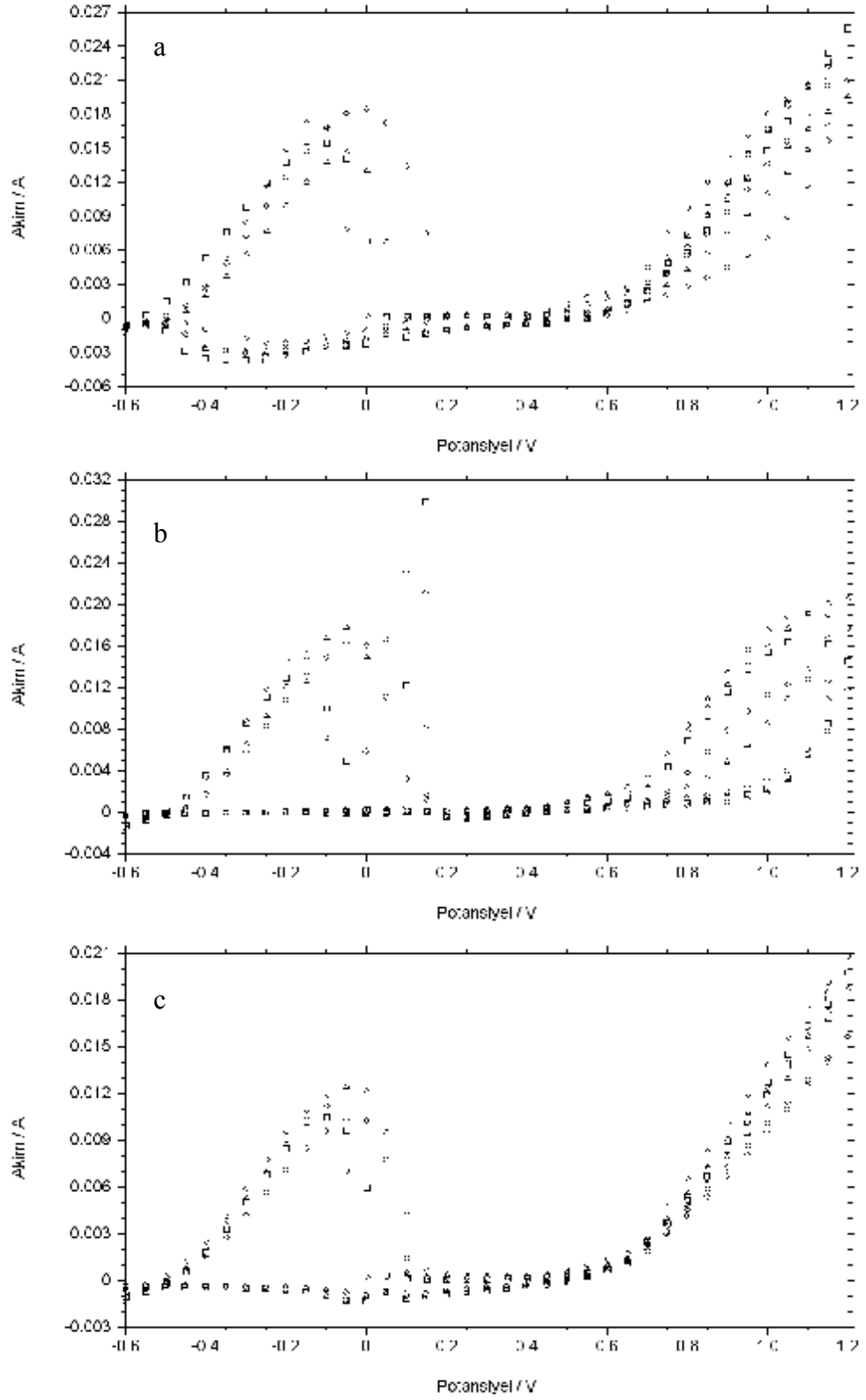
Bu çalışmada pirol, N-metil pirol ve kopolimer[1:3] filmle kaplanmış platin (Pt), yumuşak çelik (MS) ve paslanmaz çelik (SS) elektrotların polimerleşme sırasındaki termodinamik verileri elde edilmeye çalışılmıştır.

Şekil 4.74a'da görüldüğü gibi -0,60 V - 1,20 V arasında Pt üzerinde değişik sıcaklıklarda [293(○) , 303(□) , 313(◇), 323(Δ) K] pirolün elektropolimerizasyon değişimi verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,60 V'ta 0,1 M pirol içeren çözeltide akım değerleri sıcaklığa bağlı değildir. Potansiyelin anodik tarafta ilerlemesiyle -0,20 V'ta bir akım piki görülmektedir. Akım pikinde de sıcaklığa bir bağlılık görülmemektedir. Monomer oksidasyonuna karşılık gelen 0,70 V bölgesinden itibaren 1,20 V'a kadar akımlar sıcaklık azaldıkça artmıştır. Pirolün yüzeye tutunması delokalize elektronların zenginliği ve -NH grubu üzerinden gerçekleşir. Adsorpsiyon yüzeyde fiziksel olarak ve zayıf bağlarla gerçekleşir. Her fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi bir adsorpsiyon↔desorpsiyon dengesi kurulur ve sıcaklık artışı desorpsiyon hızını artırır. Akımdaki düşüş bu gelişmenin sonucudur (Şekil 4.74). Öte yandan tersinmez bir olay olan monomerin yükseltgenmesi sonucu oluşan katyonik radikallerin kararlılığı da sıcaklıkla doğrudan ilişkilidir. Son derece reaktif olan bu katyonik radikaller, yüksek sıcaklıklarda süratle yan ürünler vermek üzere polimerleşme dışında yan reaksiyonlar gerçekleştirebilir. Buna bağlı olarak da polimerleşme yavaşlayacaktır.

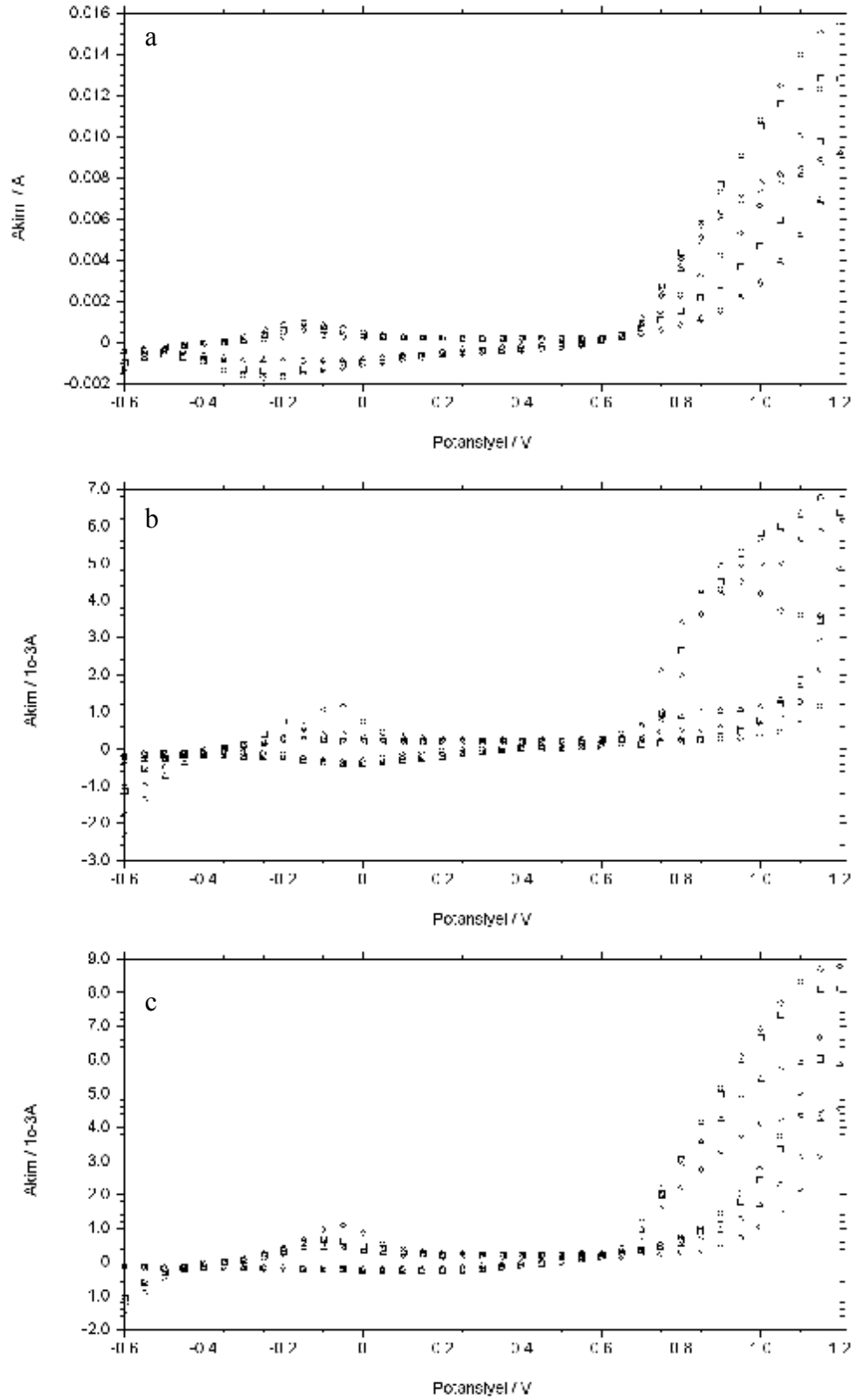
Platin elektrot üzerinde N-metil pirolün elektropolimerizasyon değişimi Şekil 4.74b'de, pirol:N-metil pirol oranı 1:3 olacak şekilde hazırlanan çözeltinin Platin elektrot ile etkileşmesiyle elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.75c'de gösterilmektedir. -0,60 V ve -0,20 V'ta 0,1 M hazırlanan bu çözeltilerin akım değerleri de pirol içeren çözeltide olduğu gibi sıcaklığa bağlı değildir. Monomer oksidasyonunun başladığı 0,70 V'tan itibaren ise sıcaklık azaldıkça akımlar artmaktadır. Bununla beraber pirol:N-metil pirol oranı 1:3 olan çözeltide, sıcaklık değişiminin polimerleşmeyle ilgili akım değerleri üzerine daha etkili olduğu görülmektedir.



Şekil 4.74. Pt elektrota ait dönüşümlü voltamogramlar o:293K, □:303K, ◇:313K, Δ:323K, a:pirol, b: N-metil pirol, c:pirol:N-metil pirol oranı 1:3



Şekil 4.75. MS elektrota ait dönüşümlü voltamogramlar ○:293K, □:303K, ◇:313K, Δ:323K, a:pirol, b: N-metil pirol, c:pirol:N-metil pirol oranı 1:3



Şekil 4.76. SS elektrota ait dönüşümlü voltamogramlar ○:293K, □:303K, ◇:313K, Δ:323K, a:pirol, b: N-metil pirol, c:pirol:N-metil pirol oranı 1:3

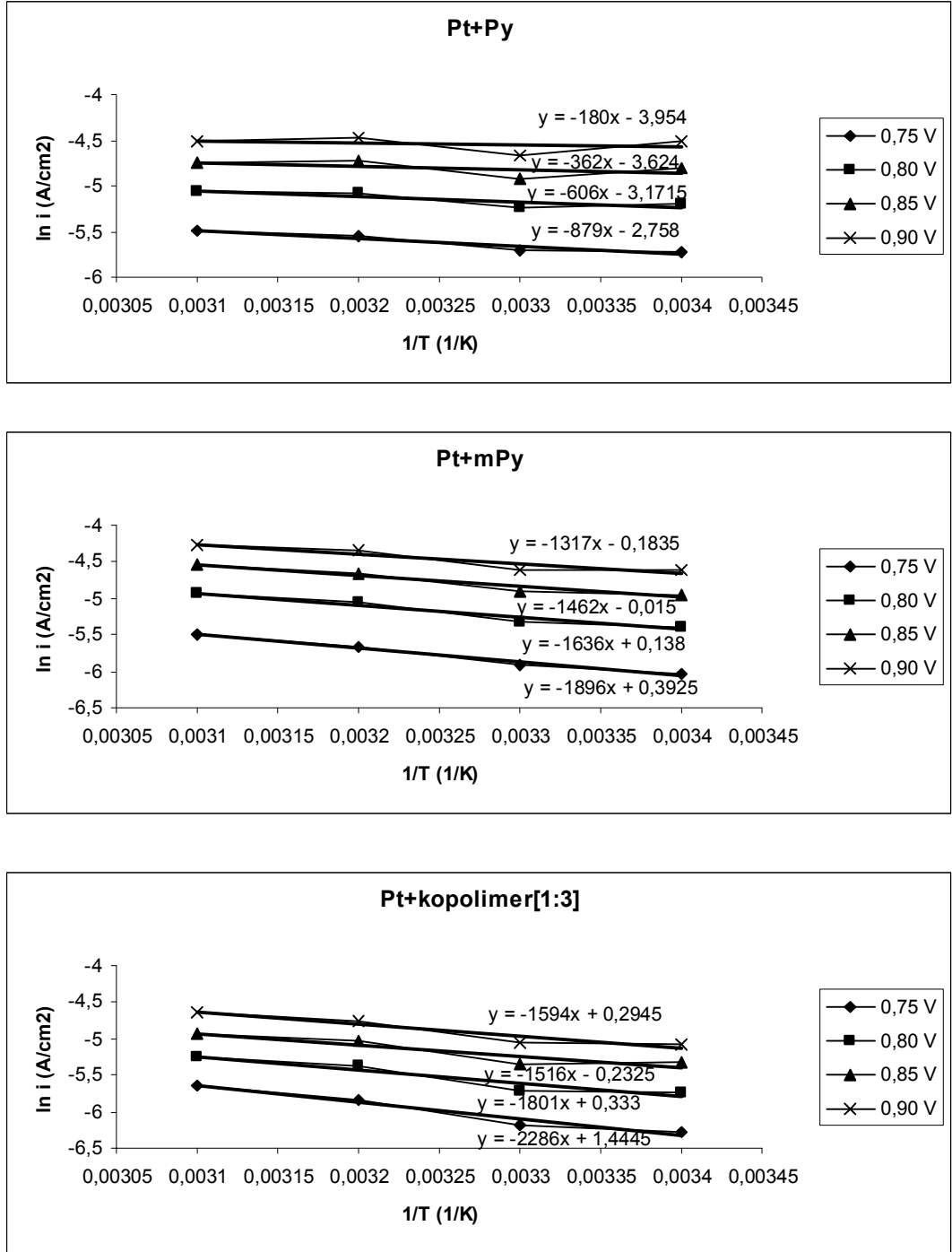
Şekil 4.75 ve 4.76'daki görüldüğü gibi yumuşak çelik elektrotta mPy, paslanmaz çelik elektrotta Py kaplamada sıcaklık değişimi daha etkilidir.

Platinin inert olması nedeni ile yüzeyden geçen akım tamamen polimerleşmeyle ilgilidir. Ancak polimerleşmeye karşılık net bir pik gözlenemediğinden bir yaklaştırma yöntemi ile polimerleşmenin başladığı potansiyelde aktifleşme enerjisi (E_a) belirlenmeye çalışılmıştır. Monomerin yükseltgenmesi için gözlenen akım, hız olarak değerlendirildiğinde Arrhenius eşitliği

($i = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$) yardımı ile aktivasyon enerjisini belirlemek mümkündür. Polimerleşmenin başladığı potansiyele yakın seçilen potansiyellerdeki akımların $1/T$ ile yarı logaritmik eşelde çizgisel bir değişim sergilediği görülmektedir. Bu amaçla bakıldığında Py, mPy ve kopolimer [1:3] çözeltilerinde polimerleşmenin başladığı 0,70-0,90 V aralığında her üç ortam için akım sıcaklık değişimlerinin düzenli olduğu görülmektedir (Şekil 4.74, 4.75, 4.76). Bu bölgenin içinden seçilen dört ayrı potansiyele karşılık okunan akım şiddeti değerleri hız olarak değerlendirilip yarı logaritmik eşelde oluşturulan $1/T - \ln i$ değişimleri Şekil 4.77'de gösterilmektedir.

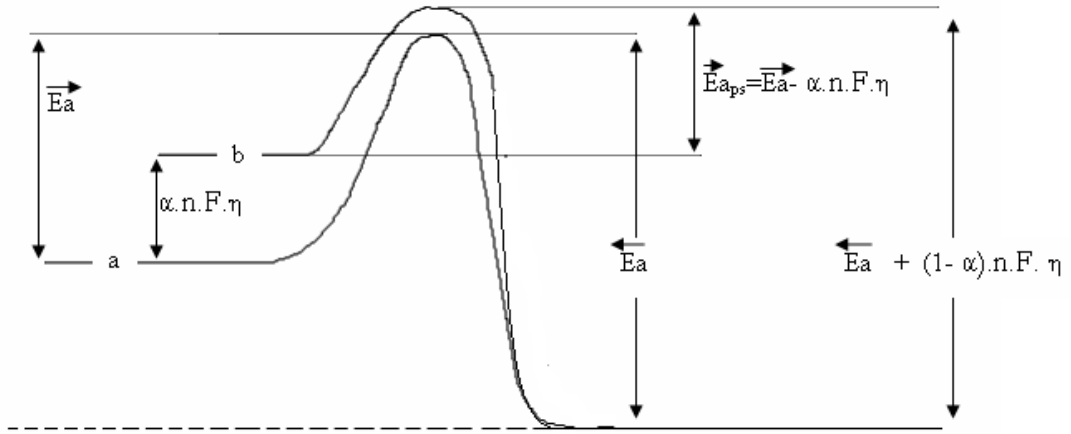
Benzer düşünce ile aynı işlemler MS ve SS elektrotlar için de uygulanarak, eğrilerin eğiminden hesaplanan E_a değerleri Çizelge 4.13'de görüldüğü gibidir.

Bu yolla dört ayrı potansiyel için belirlenen aktivasyon enerjileri aşırı gerilime karşı grafiğe geçirildiğinde E_a 'nın beklendiği şekilde aşırı gerilime bağlı olarak çizgisel bir değişimi olduğu görülmüştür (Şekil 4.79) .



Şekil 4.77. Platin elektrot için monomer varlığında aktifleşme enerjisinin hesaplanması

Her birisi birer doğru denklemine karşılık olan eğrilerin eğimlerinden her potansiyeldeki aktivasyon enerjisi (Ea') değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu aktivasyon enerjisi değerleri, polarize koşullarda (aşırı gerilim, $\eta > 0$) gözlenen aktivasyon enerjileri olduğundan bunların pseudo aktivasyon enerjisi olarak değerlendirilmesi daha doğru olur. Bu durum Şekil 4.79 ile açıklanabilir.



Şekil 4.78: Aşırı gerilim altındaki sistemlerde aktivasyon enerjisi

Şekilde görüldüğü gibi uygulanan aşırı gerilim tepkimeye girecek olan bileşenlerin enerjilerine $\alpha.n.F.\eta$ kadar katkı yapmaktadır (α :transfer katsayısı, n :transfer edilen elektron sayısı, F :Faraday sabiti, η : aşırı gerilim). Polarize koşullarda aktifleşmiş kompleksin sahip olacağı enerji bir miktar artacaktır. Ancak yine de aşırı gerilim altındaki sistemin aktivasyon enerjisi daha düşük olacaktır. Aktivasyon enerjisi ile aşırı gerilim arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilebilir:

$$Ea_{ps} = Ea' = Ea - \alpha.n.F.\eta$$

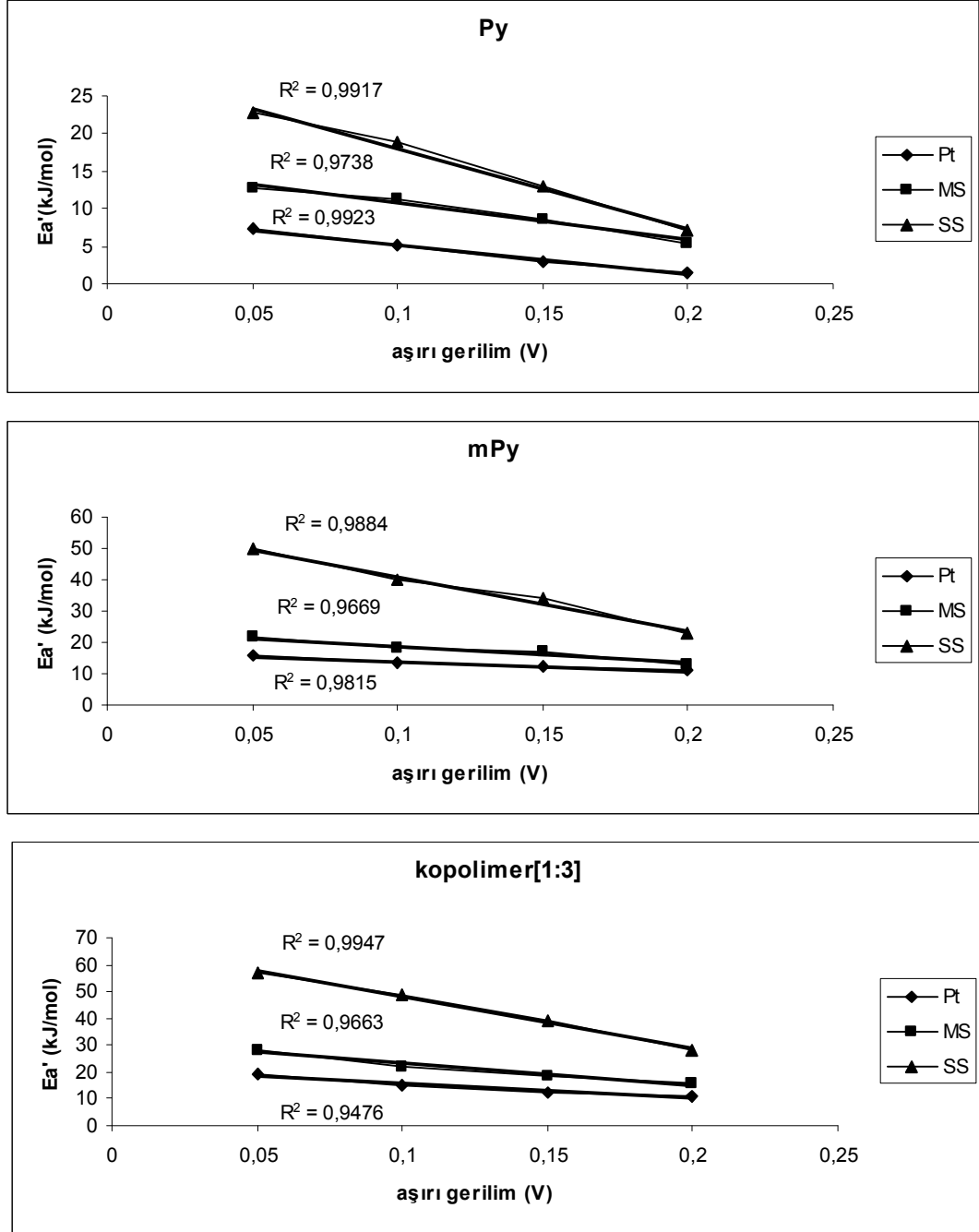
Böyle bir durumda Arrhenius bağıntısı da aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\eta > 0 \text{ ise } i = k.e^{-Ea'/RT} \text{ elde edilir. Bu durumda } \lim_{\eta \rightarrow 0} Ea' = Ea \text{ olmaktadır.}$$

Arrhenius bağıntısı yeniden düzenlenirse,

$$\ln i = \ln \bar{k} - \frac{Ea'}{RT} \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

Pirol, N-metil pirol ve kopolimer[1:3] kaplı Pt, MS ve SS elektrotlar için, dört farklı aşırı gerilim altında belirlenen hızlar (akım yoğunlukları) yardımı ile elde edilen Ea' değerleri aşırı gerilime (η) karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.79'da verilmiştir.



Şekil 4.79. Aşırı gerilim ile aktivasyon enerjisi ilişkisi

Şekillerde görüldüğü gibi aşırı gerilim ile aktivasyon enerjisi arasında çizgisel bir ilişki vardır. Arrhenius bağıntısının düzenlenmiş şekli de incelendiğinde aşırı gerilim-aktivasyon enerjisi değişiminin çizgisel olduğu görülmektedir.

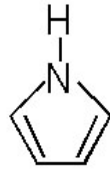
Elde edilen eğrilerin polimerleşmeye başladığı potansiyele ekstrapolasyonu ya da doğru denkleminde x değerine karşılık bu potansiyelin kullanılması ile polimerleşmenin başladığı aktivasyon enerjisi değeri yaklaşık olarak hesaplanmış olur. Bu değerler aynı koşullarda sentezlenen PPy, PmPy ve kopolimer için karşılaştırmada kullanılabilir. Bu açıdan bakıldığında pirolün yükseltgenmesi ve polimerleşmesinin aktivasyon enerjisi değerinin N-metil pirolün değerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Hesaplanan değerler Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Kaplı elektrotların aktifleşme enerjileri

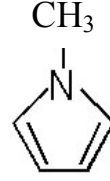
Kaplama	Py			mPy			1:3		
Elektrot	Pt	MS	SS	Pt	MS	SS	Pt	MS	SS
Ea'(kJ/mol)	9,1	15,5	28,7	17,1	24,1	58,2	20,9	31,5	67,3

Polipirol sentezi sırasında polimerleşmenin hızlı geliştiği, henüz ilk çevrimde yüzeyin siyah sıkı bir polipirol filmi ile kaplandığı gözlenmiştir. N-metil pirol sentezi gerçekleştirilirken ise elektrot yüzeyinde film gelişiminin yavaş olduğu görülmekteydi. Oksidasyon potansiyeli açısından pirol ve N-metil pirol oldukça yakın aşırı gerilimler altında yükseltgenmekteydiler. Molekül yapıları birbirine benzer olan pirol ve N-metil pirol tersinmez bir dönüşüm olan yükseltgenmeye karşı yaklaşık aynı kararlılıkta olmalıdır.

Bu açıdan düşünüldüğünde aktivasyon enerjisinin büyük olması daha çok film oluşturma ile ilgilidir. Polimer filmin gelişimi, başlangıçta 2 boyutlu olarak başlayıp, çekirdek etrafında karnabahar görünümünde olan 3 boyutlu bir yapıya doğru gerçekleşir. Zincir oluşumu sırasında N-metil pirolün yapısındaki metil gruplarının sterik etki ve radikalik katyonun kararlılığı üzerine olumsuz etki yapması nedeni ile film oluşumunu güçleştirmiş olabilir. Metil grubu elektron vererek radikalik katyonu kararlı hale getirdiği bilinmektedir.

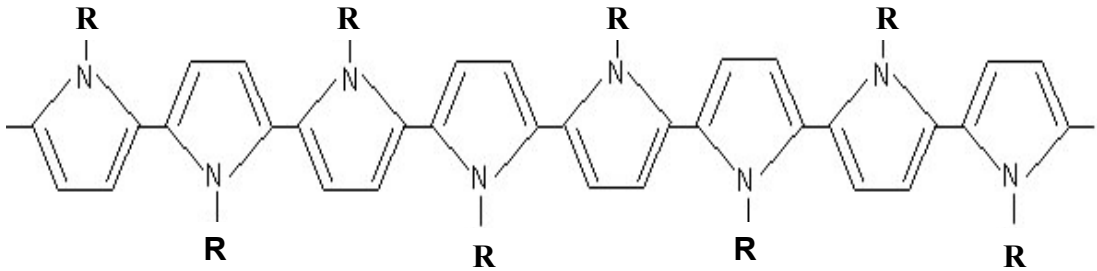


pirol



N-metil pirol

Kopolimer sentezi sırasında yapısal özellikleri ve yükseltgenme potansiyelleri birbirine çok yakın olan bu iki monomerin bir arada yükseltgendikleri bir ortamda oluşturdıkları radikalik katyonların birbirleriyle bağ yapmaları olasıdır. Ancak bu radikalik katyonların kararlılıkları birbirlerine göre farklı olduğundan söz konusu pirol:N-metil pirol:1/3 oran dikkate alındığında böyle bir kopolimer gelişmesinin daha güç oluşabileceği düşünülebilir. Buna bağlı olarak aktivasyon enerjisi de homopolimerlerin oluşumundan daha yüksektir.

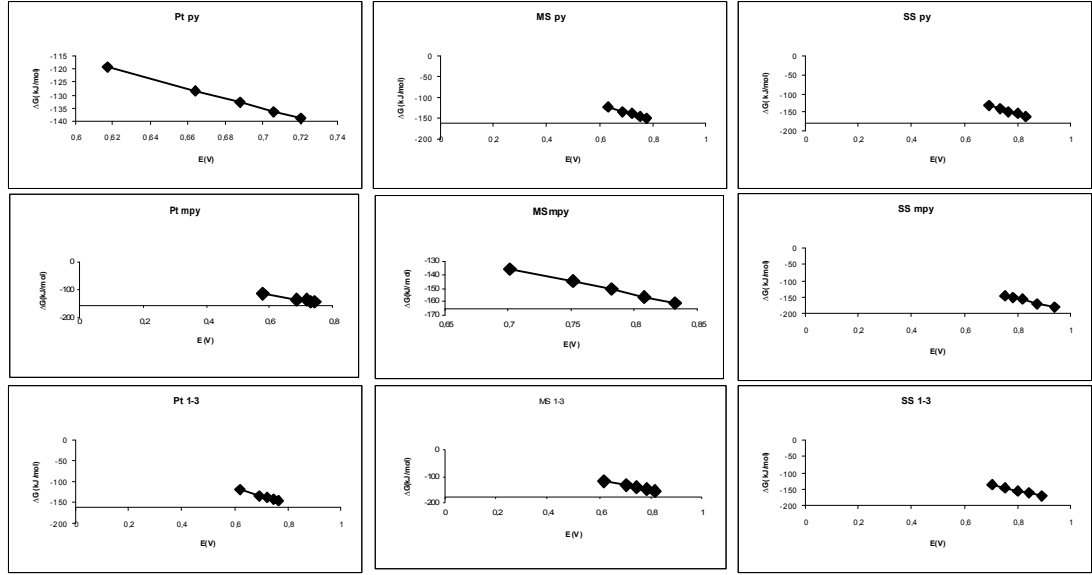


Polipirol için $R:H$, Poli n-metil pirol için $R:CH_3$

Şekil 4.75 ve 4.76'da görüldüğü gibi MS ve SS için sıcaklık-akım ilişkisi sistematik değildir. Bu durum elektrot yüzeyindeki oksit ve Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının okzalot iyonları ile oluşturduğu tabakalarının da bozunması açıklanabilir. Polimerleşme ile eş zamanlı bir başka anodik olayın gerçekleşmesi gözlenen akımın yalnızca polimerleşme ile ilgili olmadığını gösterir. Bu durumda bu akım değerleri ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri de polimerleşme reaksiyonunu temsil etmez. Aynı nedenle sıcaklık-akım ilişkisi de oldukça değişken gerçekleşir.

Herhangi bir tepkimenin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin göstergesi olan Gibbs serbest entalpisi değişimi (ΔG) değerleri de polimerleşme reaksiyonları için

belirlenmiştir. ΔG 'nin bulunabilmesi için 5 ayrı akım (0,001 A, 0,002 A, 0,003 A, 0,004 A, 0,005 A) seçilmiştir. Bu akımların her biri için CV'lerden potansiyeller belirlenip, $\Delta G = -nFE$ denkleminden yararlanarak önce 293K'de ΔG 'ler hesaplanmıştır. ΔG -E grafiğini çizilerek değişimin doğrusal olduğu görülmüştür (Şekil 4.80).



Şekil 4.80. Gibbs serbest entalpisi ile potansiyelin değişimi

Dört ayrı sıcaklıkta belirlenen bu değerler yardımı ile serbest entalpinin tanım bağıntısından yola çıkılarak entropi değişimleri (ΔS) polimerleşme reaksiyonları için hesaplanmıştır.

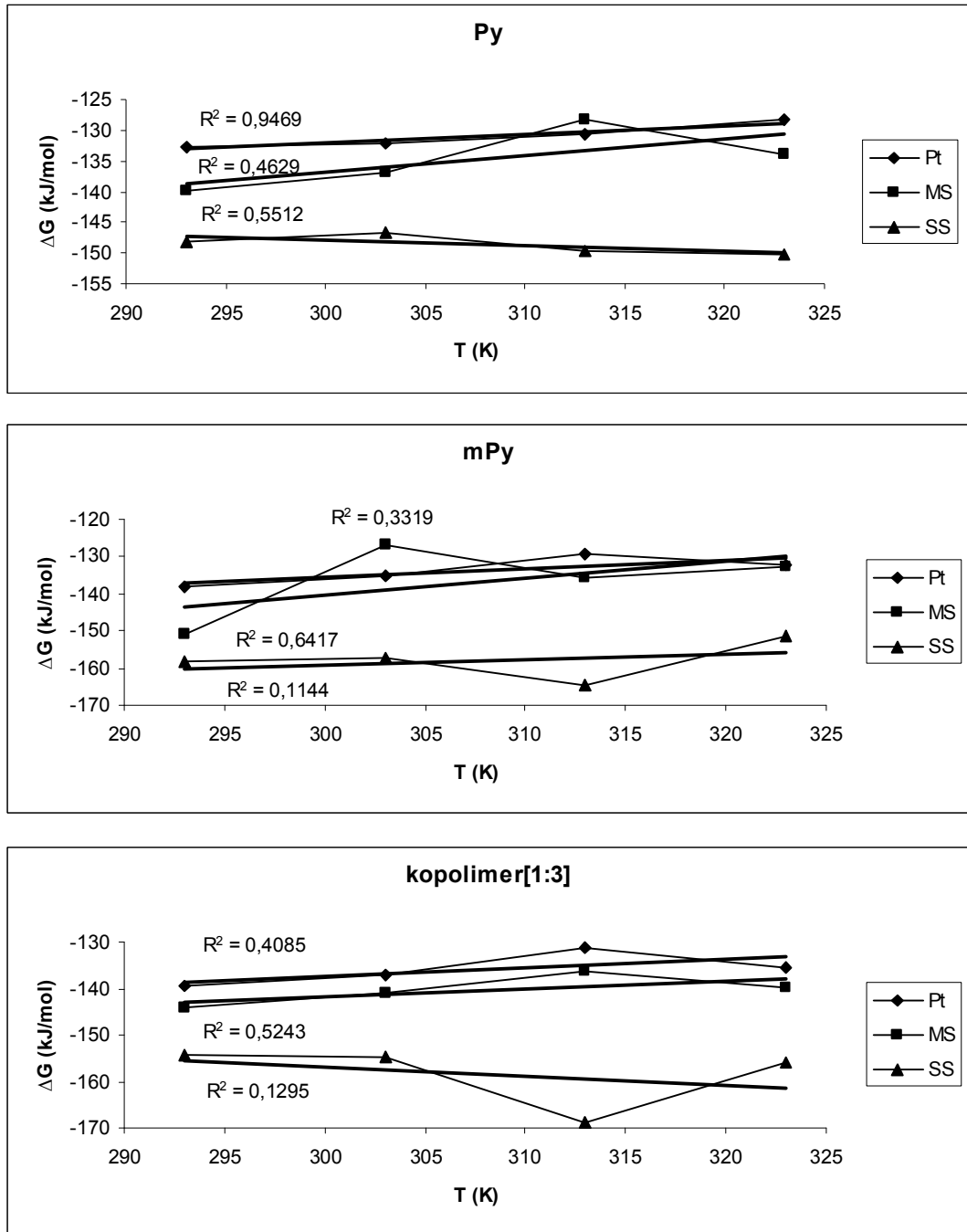
$$dG = -SdT + VdP$$

P sabit ise

$$(\partial G / \partial T)_P = -S$$

$$(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$$

Bu ilişki yardımıyla PPy, PmPy ve kopolimer oluşumu sırasında ΔS 'leri belirlemek mümkündür. Bu amaçla polimerleşmenin başladığı potansiyelin hemen yakınında dört ayrı sıcaklık için bütün kaplı elektrotlara ait polimerleşmenin başlaması için gerekli potansiyel dolayında bir akım değeri (sabit bir hız) seçilmiş (0,003 A/cm²) ve ΔG -T grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.81).



Şekil 4.81. Sıcaklık ile Gibbs serbest entalpisinin değişimi

Entropi değerlerini hesaplayabilmek için $(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S$ eşitliğinden yararlanarak ΔG -T arasında çizilen grafiklerin eğimlerinden her bir elektrota ait polimerleşmenin başladığı entropiler belirlenmeye çalışılmıştır (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. Kaplı elektrotlara ait entropi değişimleri

Elektrot	Kaplama	ΔS (kJ/mol)
Pt	Py	-0,1467
	mPy	-0,4593
	1:3	-0,1776
MS	Py	-0,2605
	mPy	-0,1428
	1:3	-0,1795
SS	Py	0,0926
	mPy	-0,1428
	1:3	0,193

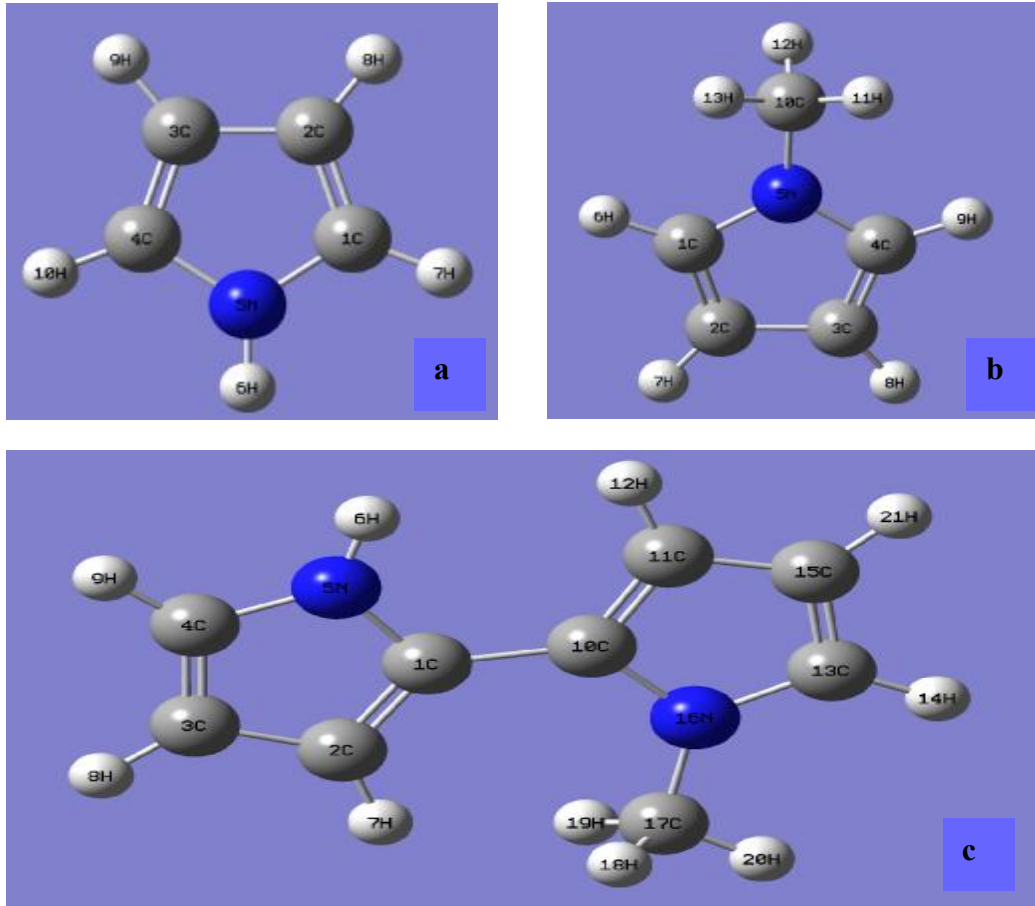
4.3. Elektrokimyasal Polimerizasyonda Kuantumsal Yaklaşım

Teknikte en fazla kullanılan metal olan demir ve alaşımlarının çeşitli ortamlardaki saldırgan iyonlar nedeniyle korozyon dirençleri zayıflamakta ve dayanımları azalmaktadır. Bu nedenle korozyon dirençlerini artırmak için polimer kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerler ve özellikle iletken polimerler, demir ve alaşımlarının yüzeyini korozyona karşı korurken, metallerin kullanım alanlarını daha artırmıştır. Polimerler aktif merkezleri ile metal yüzeyi üzerinde tutunmaktadır. Bu tutunma bazı bilinen adsorbsiyon izotermine göre gerçekleşmektedir. Tutunma kullanılan polimerlerin mekanik, yapı ve kimyasal karakterlerine bağlı bir değişim göstermektedir. Çeşitli deneyler ve teorik teknikler polimerlerin yapı özelliklerinin çalışmasını geliştirmişse de, adsorplanan molekül ve metal yüzeyi arasındaki ara yüzey hakkında çok az bilgiye sahibiz. Fakat bunların kompleks işlemleri uygun modellerin bilgisayar simülasyonu ile çözülebilmektedir.

Günümüzde, kuantum kimyası hesaplama yöntemiyle moleküler yapısının korelasyonu ve bu bulgular birçok olayın açıklanması gerçekleşmiştir. Kuantum kimyası hesaplama yöntemi basit sistemlerde uygun neticeler verdiği için sık kullanılmaktadır. Daha kompleks sistemler için, moleküllerin büyümesi ile kuantum kimyası hesaplama yöntemi uygun netice vermemektedir.

Bu yöntemi iki aşamada düşünmek gerekir. Birinci aşamada elektronik yapı ile molekülde etkili merkezle elektronik yoğunluk belirlenir. İkinci aşamada ise moleküler yapı ile özellikler arasında korelasyon bulunarak uygulanır. Bunlar Tafel sabitleri, molekül orbital enerjisi, moleküler gruplar, HOMO, LUMO değerleri v.b.

Bu çalışmada deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar, teorik hesaplamalar yardımıyla incelenmiştir. Kuantum teorik hesaplamalar gerçekleştirilmeden önce, GaussView 4.1 programıyla, pirol, N-metil pirol ve pirol/N-metil pirol moleküllerinin üç boyutlu yapılarının kararlı konformasyonları elde edilmiş ve hesaplamalar Gaussian 3.0 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm hesaplamalar, Hartree-Fock yaklaşımıyla, 3-21g baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen değişkenler; atomik yükler, E_{HOMO} (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi), E_{LUMO} (en düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi), E_T (optimize edilmiş molekülün toplam enerjisi), μ (dipol moment)'tir. Yapılarda her bir atoma ait yükler, metal yüzeyine tutunma olasılığı yüksek bölgeler ve/veya polimerleşmede etkin bölgeler ile ilişkilendirilir. E_{HOMO} değeri molekülün elektron verebilme yeteneğinin göstergesidir. Bu değer arttıkça molekül akseptör türün en düşük enerjili boş orbitaline daha kolay elektron sunabilir, adsorpsiyon ve buna bağlı olarak inhibisyon artar (Khaled, 2006). HOMO ve LUMO orbital şekilleri, molekül-metal ve monomer-monomer etkileşiminin gerçekleştiği bölgelerin belirlenmesinde etkilidir (M.Özcan ve ark, 2007). Bu moleküllere ait yapılar Şekil 4.82'de gösterilmekte ve değişkenlere ait veriler Çizelge 4.15'de yer almaktadır.



Şekil 4.82. Piyrol (a), N-metil piyrol (b) ve piyrol/N-metil piyrol (c) kimyasal yapısı

Çizelge 4.15. Piyrol, N-metil piyrol ve piyrol/N-metil piyrol için belirlenen değerler

Yapı	Piyrol	N-metil piyrol	Piyrol/N-metil piyrol
Enerji / Hartree	-207,64756562	-246.455585376	-452.966539333
Dipol Moment/ debye	1,9229	2.2834	1.4580
E _{HOMO} / Hartree	-0,29085	-0.29509	-0.26117
E _{LUMO} / Hartree	0,19679	0.20419	0.15949

Çizelge 4.15’de görüldüğü gibi piyrolün enerjisi -207,64756562 Hartree ve dipol momentı 1,9229 Debye değerindedir. Piyrolun Mulliken atomik yükleri değerlendirildiğinde, 2 ve 3 karbon ve 5 nolu element olan azot üzerinde negatif yük bulunmaktadır (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16. Pirolün Mulliken atomik yükleri

1 C	0.102553
2 C	-0.326936
3 C	-0.326936
4 C	0.102552
5 N	-0.870567
6 H	0.365554
7 H	0.249547
8 H	0.227343
9 H	0.227343
10 H	0.249547

Polimerizasyon, yüzeyde birden çok noktada monomerin tersinmez oksidasyonu ile gerçekleşmektedir. Polimer zincirleri yüzeyde birbiriyle kenetlenmektedir ve film gelişmektedir. Bu durumda monomerin (pirolün) metal yüzeyine tutunması negatif azot ucu ile sağlanabilir.

N-metil pirol için belirlenen hesaplamalarda enerji değeri -246.455585376 Hartree ve dipol moment 2.2834 debye dir. N-metil pirolün Mulliken atomik yükleri değerlendirildiğinde, 2,3 ve 10 karbon ve 5 nolu element olan azot üzerinde negatif yük bulunmaktadır (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.17. N-metil pirolün Mulliken atomik yükleri

1 C	0.124027
2 C	-0.332079
3 C	-0.332187
4 C	0.124122
5 N	-0.868736
6 H	0.244326
7 H	0.225041
8 H	0.225041
9 H	0.244332
10 C	-0.321632
11 H	0.222510
12 H	0.222679
13 H	0.222557

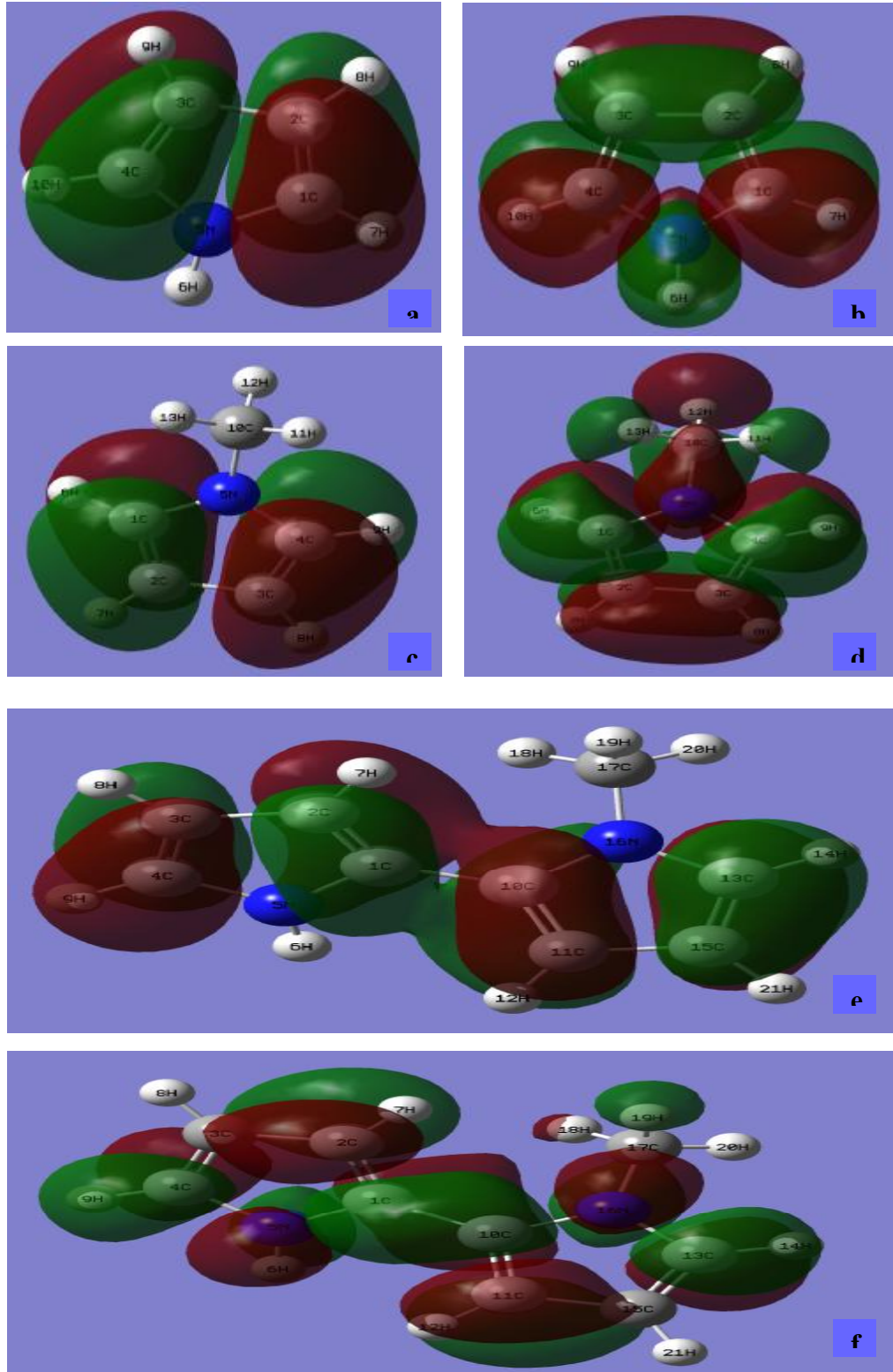
Pirolün N-metil pirol ile oluşturduğu yapıda enerji değeri -452.966539333 Hartree, dipol moment 1.4580 debye'dir. Mulliken atomik yükleri değerlendirildiğinde, 2, 3, 11, 15, 17 no'lu karbonlar ve 5, 16 no'lu azotlar üzerinde negatif yük bulunmaktadır (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18. Piyol/N-metil piyolün Mulliken atomik yükleri

1 C	0.372249
2 C	-0.306282
3 C	-0.328088
4 C	0.108154
5 N	-0.924948
6 H	0.372410
7 H	0.228017
8 H	0.229528
9 H	0.251241
10 C	0.396974
11 C	-0.312043
12 H	0.222971
13 C	0.125763
14 H	0.246092
15 C	-0.330226
16 N	-0.935563
17 C	-0.330072
18 H	0.247160
19 H	0.219811
20 H	0.219135
21 H	0.227718

Şekil 4.83'deki üç yapı için de atomik yüklere bakıldığında, yapıların azot ucundan demir atomuyla etkileştiği görülmektedir (Çizelge 4.18).

Yapıların demirli malzemelerle etkileşimlerini belirlemede, önemli diğer bir değişken de HOMO ve LUMO enerjileridir. Piyol için bu değerler sırasıyla; -0,29085 ve 0,19679 Hartree'dir. N-metil pirolde -0.29509 ve 0.20419 Hartree'dir. Piyolün N-metil pirol ile oluşturduğu yapıda ise; -0.26117 ve 0.15949 Hartree'dir. Bu veriler demir ile kıyaslandığında; (Fe_{HOMO}: -0,24680 Hartree, Fe_{LUMO}: 0,04127 Hartree) piyolün N-metil pirolle birlikte demir yüzeyine daha kolay tutunduğu düşünülmektedir. Çünkü piyol/N-metil pirolle ait HOMO ve LUMO değerleri, her bir monomerin tek başına olduğu koşullara göre demirin HOMO ve LUMO değerlerine daha yakın bir değerlerdedir. Bu sayede orbitallerin karşılıklı etkileşimleri artmakta ve tutunma daha kolay gerçekleşmektedir. Meydana gelen HOMO ve LUMO'ların yapıları Şekil 4.83'de görülmektedir.



Şekil 4.83. PiroL HOMO(a), PiroL LUMO(b), N-metil piroL HOMO(c), N-metil piroL LUMO(d), PiroL/N-metil piroL HOMO(e), PiroL/N-metil piroL LUMO(f).

Şekil 4.75’de görüldüğü gibi monomerlerin HOMO ve LUMO orbitalleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde, ihtimaliyet yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler, Piro/N-metil pirolün birlikte olduğu yapılarda artış göstermiştir. Heterojen yapıli zincirlerde monomer dizilimi tam olarak bilinmemekle beraber, iki farklı monomerin birlikte oluşturduğu polimer zincirlerinin (Piro/N-metil pirol) daha etkin olduğu düşünülmektedir. Bu durum Piro/N-metil pirol üzerinde atomik yüklerin artışıyla da desteklenmektedir (Çizelge 4.19). Molekülde N atomların bulunduğı bölgelerin negatif yükleri nedeniyle, pozitif yüklü metal yüzeyine nükleofilik atak olmakta ve bu sayede adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Monomer adsorpsiyonu ardından gerçekleşen tersinmez oksidasyon polimer zincirlerini oluşturmakta, oluşan farklı zincirler yüzeyde kavuşmakta, dönüşümlü voltametri tekniğı ile istenen kalınlıkta film gelişimi sağlanmaktadır. Piro ve N-metil pirolden meydana getirilen kopolimer yapı teorik verilere göre daha etkin olmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Pirol ve N-metil pirol, okzalik asit çözeltisinde Pt, MS ve SS elektrot üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenmiştir. Ayrıca bu monomerlerin değişik oranlarını içeren ortamlardan kopolimerlerin de sentezlenebildiği gösterilmiştir.

1. Polimerleşme reaksiyonları pirol ve N-metil pirol için aynı mekanizma üzerinden yürümektedir. Çelik yüzeyinde oluşan $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pasif tabakanın yapısı ve sentez çözeltisinde bulunan monomerin türü elektropolimerizasyon açısından da önemlidir. N-metil pirolün polimerleşmesi pirolden daha güç olmaktadır. Bu oluşan radikallerin kararlılığına ve davranışlarına bağlı olarak değişmektedir. N-metil pirol üzerindeki metil grubunun radikalın kararlılığına etkisiyle açıklanabilir. Kopolimer sentezinde pirol:N-metil pirol oranına bağlı olarak, sentez sırasında ve elde edilen filmin özelliklerinde (geçirgenlik, dayanıklılık) önemli değişiklikler gerçekleştirilmektedir.

2. Polimerleşme reaksiyonu sırasında, ilk adım radikal katyon oluşumu olduğundan, sentez sırasındaki ortam sıcaklığı radikallerin kararlılığı ve olası yan reaksiyonlar açısından son derece önemlidir. Bunun sonucunda polimerizasyon hızı da değişmektedir. Öte yandan elektrooksidasyona uğrayacak monomer yüzeyde fiziksel olarak adsorplandığından, sıcaklık artışı monomerin yüzey derişimi üzerine de etki eder. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda polimerleşmeye karşılık gelen akım değerleri düşmektedir. Polimerleşmenin başladığı potansiyellerde, polimerleşme hızı (geçen akım) sıcaklık ilişkisinden farklı polimerleşme tepkimeleri için E_a değerleri belirlenmiştir. MS ve SS elektrotlarda, metalin geçen akım üzerine etkisi olduğu için sağlıklı değerlendirme yapılmasını engellemiştir. Pt elektrot ile elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde kopolimer film oluşumu için gerekli E_a , PPy ve PmPy'e göre daha büyüktür. E_a 'nın değişmiş olması oluşan tepkimenin de farklılığını vurgulamaktır. Bu veriler yardımı ile serbest entalpi ve entropi değişimleri gibi termodinamik değerler hesaplanmıştır.

3. Elde edilen kaplamaların karakterizasyonu SEM ve FTIR ile yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Literatürde olduğu gibi PPy, PmPy ve kopolimer kaplamalar karnabakar görünümlü taneciklerden oluşmaktadır. Öte yandan PmPy kaplamanın daha sıkı dolayısıyla geçirgenliğinin daha az olduğu görülmüştür.

Kopolimer kaplama da PPy kaplamaya göre daha sıkı olduğu, taneciklerin daha homojen büyüklükte olduğu görülmüştür. Bu durum kaplamanın geçirgenliği açısından N-metil pirol katkısının bir avantaj sağladığını göstermiştir. FTIR'da elde edilen sonuçlar, 1:3 oranında elde edilen polimer filmin bir kopolimer olduğunu göstermektedir. Polimer filmi içinde metil grubuna ait pik görülmesi kopolimer kaplamanın başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

4. Elde edilen polimer kaplamaların çeliğin korozyonuna karşı sergiledikleri koruyucu davranışlar iki farklı ortamda potansiyodinamik ölçümler ve EIS ile incelenmiştir. Bunların yanında açık devre potansiyelin zamanla değişiminden de yararlanılmıştır. Yumuşak çelik elektrotta açık devre potansiyeli zaman ilişkileri incelendiğinde NaCl ve HCl çözeltilerinde en soy potansiyelin PPy ve kopolimer[1:3] kaplamalarda olduğu görülmüştür. Anodik potansiyel eğrilerine bakıldığında NaCl çözeltisinde en düşük akım PmPy ve kopolimer[1:4], HCl çözeltisinde en düşük akım PPy ve kopolimer[1:1] filmlerinde görülmüştür. Paslanmaz çelik elektrotta açık devre potansiyeli zaman ilişkileri incelendiğinde en soy potansiyelin NaCl çözeltisinde PmPy, HCl çözeltisinde ise PPy kaplamada olmaktadır. En soy potansiyel NaCl çözeltisinde kopolimer[1:1], HCl çözeltisinde ise kopolimer[1:2] kaplamadadır. Anodik potansiyel eğrilerine bakıldığında NaCl çözeltisinde en düşük akım PmPy ve kopolimer[1:4], HCl çözeltisinde en düşük akım kaplamasız SS elektrotta ve kopolimer[1:3] ve kopolimer[1:2] filmlerinde görülmüştür.

5. EIS ölçümleri hem Nyquist hem de Bode diyagramları olarak değerlendirilmiştir. Platin elektrot NaCl ve HCl çözeltilerinde kapasitör davranışı sergilemektedir. NaCl çözeltisinde kaplamasız MS elektrot üzerinde koruyucu olmayan çeşitli korozyon ürünlerinin olduğu, HCl çözeltisinde ise zamanla azalan kapasitif etkinin yerini direnç etkisinin aldığı görülmüştür. PPy kaplı MS elektrot NaCl ve HCl çözeltilerinde iken difüzyon denetimli korozyon olayı süregelmektedir. PmPy filmi, PPy filmi ile karşılaştırılırsa NaCl çözeltisinde daha az koruyuculuk gösterirken, HCl çözeltisinde korozyonun daha yavaş olduğu görülmektedir. Her iki çözeltideki MS elektrot kopolimer ile kaplı iken korozyon difüzyon denetimli olarak sürmektedir. Kaplamasız SS elektrot NaCl ve HCl çözeltilerinde korozyon ürünleri

ve oksit miktarlarına bağlı olarak kapasitif etki göstermektedir. PPy ve PmPy kaplı SS elektrotun korozyonu her iki çözeltide de difüzyon denetimine bağlı olarak sürmekte olup, PmPy filminin PPy filmi kadar etkili koruma sağlamadığı, korumanın oksit filmine bağlı olduğu görülmektedir. Her iki çözeltide de SS elektrot kopolimer filmleri ile kaplandığında elde edilen eğrilerden Warburg impedansı olduğu anlaşılmaktadır. Kopolimer [1:3] kaplamanın bariyer özelliğini deney süresince devam ettirdiği görülmüştür.

6. Kuantum teorik hesaplamalar, bulunan atomik yüklerin Py, mPy ve Py/mPy yapılarının azot (N) atomu ucundan demir atomu ile etkileştiğini göstermektedir. HOMO ve LUMO enerjileri incelendiğinde Py/mPy'ün demir yüzeyine daha kolay tutunduğu anlaşılmaktadır. İhtimaliyet yoğunluğunun yüksek olduğu bölgelerin Py/mPy yapısında artması, iki farklı monomerin birlikte oluşturduğu polimer zincirlerinin daha etkin olduğunu işaret etmektedir. Bu da deneysel çalışmalarla uyumlu bir sonuçtur.

KAYNAKLAR

- ADHIKARI, B., MAJUMDAR, S., 2004. Polymers in Sensor Applications. Progress in Polymer Science, 29(7) 699-766.
- AYDIN, R., KÖLELİ, F., 2006. Hydrogen Evolution on Conducting Polymer Electrodes in Acidic Media. Progress in Organic Coatings 56, 76–80.
- BARD, A.J., FAULKNER, L.R., 1980. Electrochemical Methods. John Wiley&Sons, USA, 718s.
- BAZZAOUI, M., L. MARTINS, E.A. BAZZOUI, J.I.MARTINS, 2002. New Single-Step Electrosynthesis Process of Homogenous and Strongly Adherent Polypyrrole Films on Iron Electrodes in Aqueous Medium. Electrochimica Acta, 47, 2953-2962.
- _____,2002. Electrochemical Synthesis of Adherent Polypyrrole Films on Zinc Electrodes in Acidic and Neutral Organic Media. Synthetic Metals. 128(1), 103-114.
- BECERİK, İ., KADIRGAN, F., 2001. Glucose Sensivity of Platinum-based Alloys Intercorporated in Polypyrrole Films at Neutral Media. Synthetic Metals, 124, 379-384.
- BILLAUD, D., HUMBERT, B., THEVENOT, L., THOMAS, P., TALIBI, H., 2003. Electrochemical Properties and Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigations of Redox Behaviours of Polyindole in LiClO₄-Acetonitrile solutions. Spectrochimica Acta, Part A: Molecularand Biomolecular Spectroscopy, 59(1)163-168.
- BOCKRIS, J., REDDY, K.N., 1976. Modern Electrochemistry. A Plenum/Rosetta Edition, USA, 622s.
- CEBE, M., 1998. Atom ve Molekül Kimyası. Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa 685s.
- CHANDRESEKHAR, P., 1999. Conducting Polymers Fundamentals and Applications. Kluwer Academic Publisher, 420s.

- ÇAKMAK, G., KÜÇÜKYAVUZ, Z., KÜÇÜKYAVUZ, S., 2005. Conductive Copolymers of Polyaniline, Polypyrrole and Poly(dimethylsiloxane). *Synthetic Metals*. 151, 10-18.
- DEHRİ, İ., ERBİL, M., 2000. The Effect of Relative Humidity on the Atmospheric Corrosion of Defective Organic Coating Materials: An EIS Study With A New Approach. *Corrosion Science*. 42, 969-78.
- ENTEZAMİ, A., RAHMATPOUR, A., 1996. Electropolymerization of Disymetric Diheteroaryl Ethylenes Containing N-methyl pyrrole, Pyrrole and Thiophene. *European Polymer Journal*. 34, 5/6, 871-878.
- ERBİL, M., 1984a, Korozyon I, Segem, ANKARA.
- _____, 1984b, Demirin Anodik Çözünme Karakteristikleri Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin ve pH'ın Etkileri. *Doğa Bilim Dergisi*, 8(3) 250-256.
- _____, 1984c, The Inhibition Effect of Benzene (1,4) Biphosphonic Acid on Corrosion of Iron in Aqueous Solutions. *Chim. Acta., Turc.* 12, 197-201.
- _____, 1987, Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, *Doğa Tu. Kim.* 11, 3-8.
- FENELON A.M., BRESLİN C.B., 2002. The Electrochemical Synthesis of Polypyrrole at A Copper Electrode: *Electrochimica Acta*. 47, 4467.
- FERRIERA, C.A., AEIYACH, S., AARON, J.J., LACAZE, P.C., 1996. Electrosynthesis of Strongly Adherent Polypyrrole Coatings on Iron and Mild Steel in Aqueous Media. *Electrochimica Acta*, 41, 1801-1809.
- FONTANO, M.G., GREENE, N.D., 1967. *Corrosion Engineering*. Mc Graw Hill Book Company, London, 260s.
- FUNT, B. L., DIAZ, A. F., 1991. *Organic Electrochemistry: an Introduction and a Guide*, Marcel Dekker, New York, 1337.
- HERRASTI, P., OCON, P., 2001. Polypyrrole Layers for Steel Protection. *Applied Surface Science*. 172, 276-284.
- GAO, Z., KWARNSTRÖM, C, IVASAKA, A., 1994, Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Electropolymerized Poly(parafenylene) Film on Platinum Electrode Surface. *Electrochimica Acta*, 39 (10), 1419-1425.

- HERRASTI, P., DIAZ, L., OCON, P., IBANEZ, A., FATAS, E., 2004. Electrochemical and Mechanical properties of Polypyrrole Coatings on Steel. *Electrochimica Acta*, 49, 3693-3699.
- HYODO, K. AND MACDIARMID, A. G., 1985, Effect of Sulphate Ion on The Electrochemical Polymerization of Pyrrole and N-methylpyrrole. *Synthetic Metals*, 11 (3), 167-176 .
- IMANISHI, K., 1988. Solvent Effect on Electrochemical Polymerization of Aromatic Compounds. *J. Electroanal. Chem.*, 245:203-208.
- INZELT, G., PINERI, M., SCHULTZE, J.W., VOROTYNETSEV, M.A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. *Electrochimica Acta*, 45, 2403.
- IROH, J.O., SU, W., 2000. Corrosion Performance of Polypyrrole Coating Applied to Low Carbon Steel by An Electrochemical Process. *Electrochimica Acta*, 46, 15-24.
- IWAO, M., WATANABE, K., MOTOKAWA, M., 2001. Bulky Cation Effects on Magneto-electropolymerized Polypyrrole. *Journal of Organometallic Chemistry*, 507, 198-201.
- JANG, K. S., LEE, H. VE MOON, B., 2004, Synthesis and Characterization of Water Soluble Polypyrrole Doped With Functional Dopants. *Synthetic Metals*, 143(3) 289-294 .
- KELLY, R.G., SCULLY, J.R., SHOESMITH, D.W., BUCHHEIT, R.G., 2003. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker Inc, USA, 426s.
- KHALED, K.H., (2006). Experimental and theoretical study for corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by Some New Hydrazine Carbodithioic Acid Derivatives. *Applied Surface Science*. 252(12) 4120-4128.
- KHOMENKO, V.G., BARSUKOV, V.Z., KATASHINSKIĬ, A.S., 2005. The Catalytic Activity of Conducting Polymers Toward Oxygen Reduction. *Electrochimica Acta*, 50, 1675-1683.

- LAVAERT, V., MOORS, M., ve WETTINCK, E., 2002, An EIS Study of The Influence of Imperfections on The Corrosion Behaviour of An Organic Coated Steel System. *Journal of Applied Electrochemistry* 32, 853-857.
- LYONS, M.E.G., 1994. *Electroactive Polymer Electrochemistry*. Plenum Pres, New York, Part 1.
- _____, 1996. *Electroactive Polymer Electrochemistry*. Plenum Pres, New York, Part 2.
- MACDIARMID, A. G., JONESJR, W. E., NORRIS, I. D., GAO, J., JOHNSONJR, A. T., PINTO, N. J., HONE, J., HAN, B., KO, F. K., OKUZAKI, H. ve LLAGUNO, M., 2001. Electrostatically-Generated Nanofibers of Electronic Polymers. *Synthetic Metals*, 119(1-3),27-30.
- MANSFELD, F., 1995. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for The Study of Corrosion Protection by Polymer Coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*. 25, 187-202.
- MARTINS, J.I., BAZZAOUÏ, M., REIS, T.C., BAZZAUI, E.A., ve MARTINS, L., 2002, Electrosynthesis of Homogeneous and Adherent Polypyrrole Coatings on Iron and Steel Electrodes by Using A New Electrochemical Procedure. *Synthetic Metals*, 129, 221-228.
- MARTINS, J.I., REIS, T.C., BAZZAOUÏ, M., BAZZAOUÏ E.A., MARTINS, L., 2004. Polypyrrole Coatings As A Treatment for Zinc-Coated Steel Surfaces Against Corrosion. *Corrosion Science*, 46, 2361-2381.
- MARTINS, J.I., BAZZAOUÏ, M., REIS, T.C., BAZZAOUÏ, 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, 221–228.
- MAZEIKIENE, R., ve MALINAUSKAS, A., 2002, Kinetics of Electrochemical Degradation of Polypyrrole, *Polymer Degradation and Stability*, 75: 255-258.
- MIRMOHSENI, A., OLADEGARAGOZE, A., 2000, Anticorrosive Properties Coating on Iron. *Synthetic Metals*, 114, 105-108.

- MITSUHIRO, S., KAWASHITA, K.-I., YOSOMIYA, R., GONGZHENG, Z., 2001, Electrochromic Properties of Polypyrrole Composite Films in Solid Polymer Electrolyte. *European Polymer Journal*, 37, 915-919.
- MOHAMMAD, H. 1999, Comparative Studies on Diffusion Behaviour of Electrochemically Prepared Polythiophene and Polypyrrole: Effect of Ionic Size of Dopant. *Synthetic Metals*, 99, 149-154.
- NGUYEN, H. THI, L., BERNARD, M.C., GARCIA, B., ve DESLOUIS, C., 2004, Raman Spectroscopy Analysis of Polypyrrole Films as Protective Coatings on Iron. *Synthetic Metals*, 140, 287-293.
- NGUYEN, T.L., GARCIA, B., DESLOUIS, C., XUAN, L.Q., 2001. Corrosion Protection and Conducting Polymers: Polypyrrole Films on Iron. *Electrochimica Acta*, 46, 4259.
- POURBAIX, M., 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Texas, USA.
- RAMAKRISHNAN, R. G., ve IROH, J.O., 2001, Development of Polyaniline-Polypyrrole Composite Coatings on Steel by Aqueous Electrochemical Process. *Electrochimica Acta*. 46, 2443-2455
- REUT, J., OPIK, A., ve IDLA, K., 1999, Corrosion Behaviour of Polypyrrole Coated Mild Steel. *Synthetic Metals*, 102, 1392-1393.
- ROZENFELD, I.L., 1981. *Corrosion Inhibitors*. McGraw Hill, New York, USA
- SAÇAK, M., 2004. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- SARIKAYA, Y., 2004. *Fizikokimya*. Fersa Matbaacılık, Ankara, 1151s.
- SCOTT, G., 2000. Green Polymers, *Polymer Degradation and Stability* 68, 1-7.
- SINGH, R., NARULA, A.K., 1997. Correlation Between Electron Spin Resonance and DC Conductivity Data of Polypyrrole, Poly(N-methyl pyrrole-pyrrole), and Poly(N-methyl pyrrole). *J. Appl. Phys.* 82, 4362-4371.
- SKAARUP, S., WEST, K., GUNARATNE, L.M.W.K., VIDANAPATHIRANA, K.P., CAREEM, M.A., 2000. Determination of Ionic Carriers in Polypyrrole. *Solid State Ionics* 136–137, 577–582.

- SOKETHEIM, T.A., DEKKER, M., 1986. Handbook of Conducting Polymers, vol. 1-2, New York, 1986.in: Natioanal Association of Corrosion Engineers, Texas.
- SU, W., IROH, J., 1999. Electropolymerization of Pyrrole on Steel Substrate in The Presence of Oxalic Acid and Amines. *Electrochimica Acta*, 44, 2173-2184.
- SUAREZ, M.F., ve COMPTON, R. G., 1999, In Situ Atomic Force Microscopy Study of Polypyrrole Synthesis and The Volume Changes Induced by Oxidation and Reduction of The Polymer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 462, 211-221.
- TAN, C.K., BLACKWOOD, D.J., 2003. Corrosion Protection by Multilayered Conducting Polymer Coatings. *Corrosion Science*, 45(3) 545-557.
- TANSUĞ, G., TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, A.T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2007. Mild Steel Protection with Epoxy Top Coated Polypyrrole and Polyaniline in 3.5% NaCl, *Current Applied Physics*, 7, 440-445.
- TÜKEN, T., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2000, An Investigation on Natural Occuring Corrosion Inhibitors, *Proceedings of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N. S., Sez. V., Suppl.N.11. Italy*, 115-126.
- TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, A.T., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2004. Electrochemical Synthesis of Polyaniline on Mild Steel in Acetonitrile-LiClO₄ and Corrosion Performance, *Applied Surface Science* 236, 292-305.
- TÜKEN, T., ARSLAN, G., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2004, The Corrosion Protection of Mild Steel by Polypyrrole/Polyphenol Multilayer Coating, *Corrosion Science*, 46(11), 2743-2754.
- TÜKEN, T., A.T. ÖZYILMAZ, B. YAZICI, G. KARDAŞ, M.ERBİL, 2004, Polypyrrole and Polyaniline Top Coats on Nickel Coated Mild Steel Progress in *Organic Coatings*, 51, 27-35.
- TÜKEN, T., DÜDÜKÇÜ, M., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2004, The Use of Polyindole for Mild Steel Protection, *Progress in Organic Coatings* 50, 273-282.

- TÜKEN, T., G.ARSLAN, B. YAZICI, M.ERBİL, 2004. The Preparation of Polypyrrole Coated Copper and Brass Electrodes For Electrocatalysis, Progress in Organic Coatings, 49,153-159.
- TÜKEN, T., YAZICI, B.,ve ERBİL, M., 2004. A New Multilayer Coating for Mild Steel Protection, Progress in Organic Coatings 50, 115-122.
- _____, 2005. Electrochemical Synthesis of Polythiophene on Nickel Coated Mild Steel and Corrosion Performance. Applied Surface Science, 239, 398-409.
- _____, 2005. Polypyrrole/Polythiophene Coating for Copper Protection Progress in Organic Coatings, 53, 38–45.
- TÜKEN, T., 2005. Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polipirol (PPy) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Basımevi, Adana.
- TÜKEN, T., TANSUĞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2007. Polypyrrole Films Modified with Graphite Layer on Mild Steel. Progress in Organic Coatings, 59(1), 88-94.
- _____, 2007. Poly(N-methyl pyrrole) and Its Copolymer with Pyrrole for Mild Steel Protection. Surface and Coatings Technology, 202(1)146-154.
- TÜKEN, T, ERBİL, M., YAZICI, B., 2007. Chapter: “Conducting Polymers and Corrosion Protection”, Corrosion Research Trends, pp. 275-316 (Edited by I. S. Wang) Nova Science Publisher Inc., Hauppauge, New York.
- TUMKA,1984. Temel ve Uygulamalı Polimer. A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
- ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği .
- WALTER, G.W., 1986, Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. Corrosion, 26 (9)681-703.
- WANG, L.X., LI, X-G., ve YANG, Y-L., 2001. Preparation, Properties and Applications of Polypyrroles. Reactive &Functional Polymers, 47,125-139.
- WENCHENG, S., ve IROH, J.O., 1999. Electropolymerization of Pyrrole on Steel Substrate in The Presence of Oxalic Acid and Amines. Electrochimica Acta, 44, 2173-2184.

- _____, 1999. Morpholgy and Structure of The Passive Interphase Formed During Aqueous Electrodeposition of Polypyrrole Coatings on Steel. *Electrochimica Acta*, 44, 4655-4665.
- _____, 2000. Electrodeposition Mechanism, Adhesion and Corrosion Performance of Polypyrrole and Poly(N-methylpyrrole) Coatings on Steel Substrates. *Synthetic Metals*, 114(3) 225-234
- YAZICI, B., TATLI, G., GALIP, H., ERBİL, M., 1995. Investigation of Suitable Cathodes for the Production of Hydrogen Gas by Electrolysis. *J. Hydrogen Energy*. 20, 957-965.

ÖZGEÇMİŞ

İstanbul’da doğdum, ilk, orta, lise öğrenimimi Çanakkale’de tamamladım. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdim. Bir süre makine yağları üretiminde çalıştıktan sonra kimya öğretmenliğine başladım. Halen ÇEAŞ. Anadolu Lisesinde Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktayım. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimimi bitirdikten sonra doktora eğitimine başladım. Evliyim ve Cansın adında bir kızım var.