



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**FARKLI KATKILAR KULLANILARAK ELEKTROKİMYASAL OLARAK
SENTEZLENMİŞ İLETKEN POLİMERLERLE KAPLI ÇELİĞİN KOROZYON
DAVRANIŞI**

Sıla Melahat YILMAZ

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Gülten ATUN**

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Ekim, 2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Sıla Melahat YILMAZ tarafından, **Prof. Dr. Gülten ATUN** danışmanlığında hazırlanan "**FARKLI KATKILAR KULLANILARAK ELEKTROKİMYASAL OLARAK SENTEZLENMİŞ İLETKEN POLİMERLERLE KAPLI ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞI**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **10/10/2022** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Bu tez çalışmamı hayatı boyunca bilim yolunda ilerlemesi dileğiyle oğlum Alp YILMAZ' a ithaf ediyorum...

BÜTÇE DESTEKLERİ

FARKLI KATKILAR KULLANILARAK ELEKTROKİMYASAL OLARAK SENTEZLENMİŞ İLETKEN POLİMERLERLE KAPLI ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞI

Bu tez çalışması için herhangi bir kurumdan bütçe desteği alınmamıştır.



TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı'nda Elektrokimya Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamda önerileri ile yolumu açan, sahip olduğu bilgi ve birikimlerini her aşamada sonsuz bir sabır ile paylaşan, bilime olan tutkusu ile her daim örnek aldığım, öğrencisi olmaktan büyük bir gurur ve onur duyduğum çok değerli tez danışman hocam sayın Prof. Dr. Gülten ATUN' a en içten saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmamın her aşamasında bitmek tükenmek bilmeyen desteği, bilgi ve tecrübelerini esirgmeden paylaşması, her olumsuzlukta mutlaka bir çözümünde olduğunu göstererek öğreten, tanımaktan her zaman mutluluk duyduğum sevgili hocam Doç. Dr. Sinem ORTABOY SEZER' e en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca maddi, manevi her türlü desteklerini hissettiğim fedakar anne ve babam Ülya ALP ve Mehmet Hakverdi ALP' e saygı ve sevgilerimi sunarım. İlk arkadaşım sevgili kardeşim Rasim Eyüp ALP' e her zaman yanımda olduğu için teşekkür ederim.

Sevgili eşim İlyas YILMAZ' a gösterdiği anlayış, sevgi ve desteği için teşekkür ederim. Hayatımı varlığıyla değiştiren ve güzelleştiren, en değerlime, oğlum Alp YILMAZ' a sonsuz teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın ilk gününden günümüze kadar gösterdikleri destek ve sevgi ile hayatımı güzelleştiren adını sayamadığım tüm öğretmen ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ekim 2022

Sıla Melahat YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1. GİRİŞ	1
1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. KOROZYON	4
2.1.1. Tanım.....	4
2.1.2. Korozyonu Önlemek için Kullanılan Yöntemler.....	6
2.1.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler	6
2.1.2.2. Kimyasal Yöntemler.....	7
2.1.2.3. Koruyucu Kaplamalar	7
2.1.3. Metal Yüzeyinde Gerçekleşen Korozyon.....	7
2.2. İLETKEN POLİMERLER.....	10
2.2.1. İletken Polimerlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	10
2.2.2. Pirolin Özellikleri	13
2.3. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	15
2.3.1. Elektroanalitik Teknikler.....	15
2.3.1.1. Voltametri Tekniği	15
2.3.2. Korozyon Hızını Belirlemek İçin Polarizasyon Yöntemleri	16
2.3.2.1. Potansiyodinamik Polarizasyon (PDP) Metodu	16
2.3.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spokroskopisi (EIS) Tekniği.....	19
2.4. POLİPİROLÜN ELEKTROKİMYASAL KAPLAMALARI VE KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	21
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	26
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER	26
3.1.1. Kimyasal Maddeler.....	26
3.1.2. Çözeltiler	26
3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	27
3.2. YÖNTEM.....	27
3.2.1. Voltametrik Yöntemler.....	27
3.2.2. PDP Yöntemi ile TAFEL Eğrilerinin Elde Edilmesi	27

3.2.3. EIS Yöntemi ile Nyquist ve Bode Eğrilerinin Elde Edilmesi	28
3.2.4. Çalışmada Kullanılan Elektrotların Hazırlanması	28
3.2.4.1. Çalışma Elektrotu Hazırlanması	28
3.2.4.2. Karşıt Elektrot Hazırlanması	28
3.2.4.3. Referans Elektrot Hazırlanması	28
3.3. DENEYSEL	29
3.3.1. Elektrokimyasal Deneyler	29
3.3.1.1. Kronopotansiyometrik (Kronoamperometri) Yöntem Parametrelerinin Optimizasyon Deneyleri	29
3.3.1.2. Çevrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyonu Deneyleri	29
3.3.1.3. Polipirrol/Boyar Madde Kompozit Kaplama Deneylerinin Yapılışı	31
3.3.1.4. Kompozit Kaplamaların PDP Yöntemi Deneyleri	31
3.3.1.5. Kompozit Kaplamaların EIS Yöntemi Deneyleri	31
4. BULGULAR	32
4.1. ELEKTROKİMYASAL DENEYLERİN BULGULARI	32
4.1.1. Kronopotansiyometrik (Kronoamperometri) Yöntem Parametrelerinin Optimizasyon Bulguları	32
4.1.2. Polipirrol/Boyar Madde Kompozit Kaplamaların Çevrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyon Bulguları	33
4.1.2.1. Boyar Madde Konsantrasyonu Optimizasyonunun Bulguları	33
4.1.2.2. Kompozit Kaplamaların Tarama Hızı Optimizasyonunun Bulguları	36
4.1.2.3. Kompozit Kaplamaların Potansiyel Aralığı Optimizasyonu Bulguları	38
4.1.2.4. Kompozit Kaplamaların Çevrim Sayısı Optimizasyonunun Bulguları	40
4.1.3. Elektrokimyasal Yöntemle Kaplanan Kompozitler ile İlgili Bulgular	43
5. TARTIŞMA	46
5.1. PDP YÖNTEMİ KULLANILARAK KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYON KORUMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	46
5.1.1. Optimizasyon Çalışmalarına Ait Potansiyodinamik Deneylerin Sonuçları	46
5.1.1.1. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Çevrim Sayısı Etkisinin Sonuçları	47
5.1.1.2. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Tarama Hızı Etkisinin Sonuçları	49
5.1.1.3. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Potansiyel Aralığı Etkisinin Sonuçları	50
5.1.1.4. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisinin Sonuçları	52
5.2. EIS YÖNTEMİ KULLANILARAK KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYON KORUMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ	55

5.2.1. Optimizasyon Çalışmalarının EIS Deneylerine Ait Sonuçlar.....	56
5.2.1.1. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Çevrim Sayısı Etkisinin Sonuçları	57
5.2.1.2. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Tarama Hızı Etkisinin Sonuçları	59
5.2.1.3. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Potansiyel Aralığı Etkisinin Sonuçları	61
5.2.1.4. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisinin Sonuçları	63
5.3. POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON (PDP) YÖNTEMİ İLE KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUMA ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ	67
5.3.1. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi	67
5.3.2. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi.....	69
5.3.3. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi	70
5.3.4. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi.....	72
5.3.5. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi	73
5.3.6. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliklerine 0,1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi.....	75
5.4. EIS YÖNTEMİ İLE KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUMA ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ.....	76
5.4.1. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi.....	76
5.4.2. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi.....	78
5.4.3. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi	80
5.4.4. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi.....	82
5.4.5. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi	84
5.4.6. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H ₂ SO ₄ Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi.....	86
5.5. KOMPOZİT KAPLAMALARIN YAPISAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYON SONUÇLAR	88

5.5.1. FTIR Sonuçları	88
5.5.2. SEM Sonuçları.....	89
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	94



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Pirolün Kimyasal Yapısı	13
Şekil 2.2: Potansiyodinamik Polarizasyon Yöntemiyle ile Korozyon Akımı (I_{corr}) ve Korozyon Potansiyelinin (E_{corr}) Belirlenmesi.....	17
Şekil 2.3: Lineer Polarizasyon Eğrisi	19
Şekil 2.4: Örnek Eşdeğer Devre Modeli.....	20
Şekil 2.5: Şematik Nyquist Diyagramı	20
Şekil 4.1: 430SS Pasifleştirme Voltamogramı	32
Şekil 4.2: 430SS/PPy/LR2B konsantrasyon CV' leri a) 1×10^{-3} M b) 1×10^{-4} M c) 1×10^{-5} M d) 1×10^{-6} M.....	34
Şekil 4.3: 430SS/PPy/LGB konsantrasyon CV' leri a) 1×10^{-3} M b) 1×10^{-4} M c) 1×10^{-5} M d) 1×10^{-6} M.....	35
Şekil 4.4: 430SS/PPy/LRG konsantrasyon CV' leri a) 1×10^{-3} M b) 1×10^{-4} M c) 1×10^{-5} M d) 1×10^{-6} M.....	36
Şekil 4.5: 430SS/PPy/LR2B Tarama Hızı CV' leri a) 50 mVs^{-1} b) 100 mVs^{-1} c) 200 mVs^{-1}	37
Şekil 4.6: 430SS/PPy/LGB Tarama Hızı CV' leri a) 50 mVs^{-1} b) 100 mVs^{-1} c) 200 mVs^{-1}	37
Şekil 4.7: 430SS/PPy/LRG Tarama Hızı CV' leri a) 50 mVs^{-1} b) 100 mVs^{-1} c) 200 mVs^{-1}	38
Şekil 4.8: 430SS/PPy/LR2B Potansiyel Aralığı CV' leri a) $-1 \text{ V} - +1 \text{ V}$ b) $-0.6 \text{ V} - +0.8 \text{ V}$	39
Şekil 4.9: 430SS/PPy/LGB Potansiyel Aralığı CV' leri a) $-1.3 \text{ V} - +1.3 \text{ V}$ b) $-0.7 \text{ V} - +0.8 \text{ V}$	39
Şekil 4.10: 430SS/PPy/LRG Potansiyel Aralığı CV'leri a) $-1.2 \text{ V} - +1.2 \text{ V}$ b) $-0.8 \text{ V} - +0.9 \text{ V}$	40

Şekil 4.11: 430SS/PPy/LR2B Çevrim Sayısı CV' leri a) 10 çevrim b) 20 çevrim c) 30 çevrim.....	41
Şekil 4.12: 430SS/PPy/LGB Çevrim Sayısı CV' leri a) 10 çevrim b) 20 çevrim c) 30 çevrim.....	42
Şekil 4.13: 430SS/PPy/LRG Çevrim Sayısı CV' leri a) 10 çevrim b) 20 çevrim c) 30 çevrim.....	42
Şekil 4.14: Elektropolimerizasyon CV' leri a) 430SS/PPy/LR2B b) 430SS/PPy/LGB c) 430SS/PPy/LRG	43
Şekil 4.15: Elektropolimerizasyon ile kaplanan 430SS örnekler a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG.....	45
Şekil 5.1: 10, 20 ve 30 çevrim kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG.....	47
Şekil 5.2: 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG	49
Şekil 5.3: Farklı Potansiyel Aralıklarında kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG	50
Şekil 5.4: Farklı Boyar Madde Konsantrasyonu ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG.....	52
Şekil 5.5: Eşdeğer Devre a) 430SS b) 430SS/PPy, 430SS/PPy/LR2B, 430SS/PPy/LGB ve 430SS/PPy/LRG.....	55
Şekil 5.6: %3,5 NaCl çözeltisi içinde PPy kaplamalı ve kaplamasız 430 kodlu çelik örneğinin a-1) 430SS Nyquist eğrisi a-2) 430SS Bode eğrisi b-1) 430SS/PPy Nyquist eğrisi b-2) 430SS/PPy Bode eğrisi.....	56
Şekil 5.7: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 10, 20 ve 30 çevrim ile kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri	57
Şekil 5.8: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 10, 20 ve 30 çevrim ile kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.....	58
Şekil 5.9: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 10, 20 ve 30 çevrim ile kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.....	59
Şekil 5.10: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 50, 100 ve 200 mVs ⁻¹ tarama hızı ile kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.....	60

Şekil 5.11: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 50, 100 ve 200 mVs ⁻¹ tarama hızı ile kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.....	60
Şekil 5.12: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 50, 100 ve 200 mVs ⁻¹ tarama hızı ile kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri.....	61
Şekil 5.13: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde (-1.0 – +1.0) V ve (-0.6 – +0.8) V potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri	61
Şekil 5.14: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde (-1.3 – +1.3) V ve (-0.7 – +0.8) V potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri	62
Şekil 5.15: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde (-1,2 – +1,2) V ve (-0,8 – +0,9) V potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri	62
Şekil 5.16: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon ile kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri	63
Şekil 5.17: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon ile kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri	64
Şekil 5.18: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon ile kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri	64
Şekil 5.19: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	68
Şekil 5.20: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	70
Şekil 5.21: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	71
Şekil 5.22: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	73
Şekil 5.23: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	74
Şekil 5.24: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	75
Şekil 5.25: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri	77

Şekil 5.26: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği.....	77
Şekil 5.27: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri	79
Şekil 5.28: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği.....	79
Şekil 5.29: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri	81
Şekil 5.30: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği.....	81
Şekil 5.31: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri	83
Şekil 5.32: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği.....	83
Şekil 5.33: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri	85
Şekil 5.34: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği.....	85
Şekil 5.35: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri	87
Şekil 5.36: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği.....	87
Şekil 5.37: 430SS üzerinde Kompozit kaplamaların IRRAS spektrumu	88
Şekil 5.38: SEM görüntüleri (a-1, a-2) PPy (b-1, b-2) PPy/LR2B (c-1, c-2) PPy/LGB (d-1,d-2) PPy/LRG.....	90

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Pirel Özellikleri	13
Tablo 5.1: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LR2B ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğın %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait Potansiyodinamik Polarizasyon Değerleri	53
Tablo 5.2: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LGB ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğın %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait Potansiyodinamik Polarizasyon Değerleri	54
Tablo 5.3: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LRG ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğın %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait Potansiyodinamik Polarizasyon Değerleri	54
Tablo 5.4: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LR2B ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğın %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait EIS Değerleri	65
Tablo 5.5: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LGB ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğın %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait EIS Değerleri	66
Tablo 5.6: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LRG ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğın %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait EIS Değerleri	66
Tablo 5.7: %3,5 NaCl çözeltisi içenisine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri.....	67
Tablo 5.8: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içenisine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri	69
Tablo 5.9: %3,5 NaCl çözeltisi içenisine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri	70
Tablo 5.10: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içenisine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri	72
Tablo 5.11: %3,5 NaCl çözeltisi içenisine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri	73
Tablo 5.12: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içenisine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri	75

Tablo 5.13: %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri.....	76
Tablo 5.14: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/L2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri.....	78
Tablo 5.15: %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri.....	80
Tablo 5.16: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri.....	82
Tablo 5.17: %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri.....	84
Tablo 5.18: 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri.....	86

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler Açıklama

M	: Molar Konsantrasyon
A	: Akım
V	: Volt
μA	: Mikroamper
mV	: Milivolt
Ω	: Ohm
s	: Saniye
E	: Potansiyel
E_{corr}	: Korozyon Potansiyeli
I_{corr}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
R_s	: Çözelti Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_{coat}	: Kaplama Direnci
R_{corr}	: Korozyon Direnci
%η	: Korozyondan Koruma Performansı

Kısaltmalar Açıklama

Py	: Pirol
PPy	: Polipirol
LR2B	: Lanaset Red 2B
LGB	: Lanaset Green B
LRG	: Lanaset Red G
430SS	: 430 kodlu paslanmaz çelik
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
PDP	: Potansiyodinamik Polarizasyon
CV	: Çevrimsel Voltametri

ÖZET

DOKTORA TEZİ

FARKLI KATKILAR KULLANILARAK ELEKTROKİMYASAL OLARAK SENTEZLENMİŞ İLETKEN POLİMERLERLE KAPLI ÇELİĞİN KOROZYON DAVRANIŞI

Sıla Melahat YILMAZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Fiziksel Kimya Programı

Danışman: Prof. Dr. Gülten ATUN

İletken polimerler, halkalarında delokalize π -sistemleri zincirine sahip olan polimerik malzemelerdir. Dopant maddelerinin katkılama seviyesine ve doğasına bağlı olarak yalıtkan, yarı iletken veya iletken olabilirler. Redoks kademelerine bağlı olarak çok farklı özellikler gösterebilirler. Redoks kademeleri gözönünde bulundurulduğunda sentezleri için en elverişli yöntem çevrimsel voltametridir. Bu tez çalışmasında, pirol ardışık çevrimsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak elektrokimyasal olarak polimerize edilmiştir. Ardışık çevrimlerle akım yoğunluğundaki tedrici artışlar pirol monomerinin oksitlenmeye başladığını ve kademeli olarak polipirole dönüştüğünü gösterir.

Polipirol 430 kodlu paslanmaz çelik (430SS) yüzeyinde, azo, antrakinon ve kompleks grubu 3 ayrı asit boyar madde ile dopantlanarak, oksalik asit çözücü ortamında sentezlenmiştir. Geleneksel üç elektrot sisteminin kullanıldığı çalışmada, çalışma elektrotu olarak 430 kodlu paslanmaz çelik, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Lanaset Red 2B (LR2B), Lanaset Green B (LGB) ve Lanaset Red G (LRG) boyar maddeleri varlığında pirol elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Oksidasyon pik potansiyeli çevrim sayısı ile daha pozitif değerlere kayarken redüksiyon pik potansiyeli daha negatif değerlere doğru hareket etmiştir. Ardışık CV' lerde 430SS/PPy/LRG örneği ile en yüksek pik akımlarına sahip kaplamalar elde edilirken, 430SS/PPy/LR2B kaplamanın da 430SS/PPy/LGB'den daha yüksek pik

akımına sahip olduğu gözlenmiştir. Elektropolimerizasyon koşulları dopant konsantrasyonu, potansiyel aralığı, tarama hızı ve çevrim sayısı yönünden optimize edilmiştir.

Elektrokimyasal karakterizasyonlar, potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Kompozit kaplamalı 430 kodlu çeliğin korozyon dayanıklılığı uzun süreli daldırma boyunca %3,5 NaCl ve 0,1 M H₂SO₄ ortamında Nyquist ve Bode grafikleri ve Tafel polarizasyon eğrileri kaydedilerek incelenmiştir.

430 paslanmaz çelik üzerinde elde edilmiş olan kompozit kaplamalar farklı korozif ortamlarda birbirinden farklı korozyon inhibisyonu sağlamıştır. Kompozit kaplamalar uzun süreli asit ortamına daldırmalarda tuzlu ortama göre daha yüksek korozyon koruması göstermişlerdir. Kaplamanın korozyon koruma verimi, polipirol yapısında inhibitör olarak biriken Lanaset Red 2B ve Lanaset Red G' nin kontrollü salımı nedeniyle her iki korozif ortamda da 432 saat daldırma süresi sonunda başlangıç değerinden daha yüksek olup, Lanaset Green B'de 336 saat devam eden koruma sağlanmıştır.

Korozyon akımları ve korozyondan koruma verimi tuzlu ortamda 432 saat sonunda, LR2B için 1,25 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ile %97,57, LRG için 0,15 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ile 99,70 ve LGB için 3,43 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ile %95,78 olarak elde edilmişken, asit ortamında sırayla 2,38 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ile %99,53, 1,16 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ile %99,78 ve 17,07 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ile %96,77 olarak bulunmuştur. PDP tekniği ile ulaşılan sonuçları EIS tekniği sonuçları ile de uyumludur. Yük transfer direnci (R_{ct}) değerleri tuzlu ortamda LR2B, LRG ve LGB için sırasıyla 213,70 k Ω , 37,15 k Ω ve 9,23 k Ω olarak hesaplanmışken, asit ortamında 1914,00 k Ω , 1052,70 k Ω ve 53,14 k Ω değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar her iki korozif ortamda da 430SS/PPy/LRG ve 430SS/PPy/LR2B örneğinin oldukça başarılı korozif ortam performansı sergilediğini göstermiştir. Her iki örnekle kıyaslandığında 430SS/PPy/LGB örneği daha zayıf koruma sağlamakla birlikte 336 saate ulaşan iyi bir performans sergilemiştir.

Ekim 2022 , [124] sayfa.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Paslanmaz Çelik, Polipirol, Boyar Madde, Çevrimsel Voltametri, EIS.

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

CORROSION BEHAVIOR OF STEEL COATED WITH CONDUCTING POLYMERS ELECTROCHEMICALLY SYNTHESIZED USING DIFFERENT DOPANTS

Sıla Melahat YILMAZ

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Physical Chemistry Programme

Supervisor: Prof. Dr. Gülten ATUN

Conducting polymers are polymeric materials that have a chain of delocalized π -systems in their rings. They can be electrical insulators, semiconductors or conductors, depending on the level and nature of the dopant materials. Depending on the redox stages, they can show very different properties. Considering the redox stages, the most convenient method for their synthesis is cyclic voltammetry (CV). In this thesis, pyrrole was electrochemically polymerized by using sequential voltammetry method.

Gradual increases in the current density with sequential cycles indicate that the pyrrole monomer begins to oxidize and gradually converts into polypyrrole on the surface of the electrode. Polypyrrole was synthesized on the 430 type of stainless steel (430SS) by doping with 3 different kinds of acid-dyestuffs having azo, anthraquinone and complex groups dissolved in oxalic acid medium. The traditional three-electrode system was used which includes 430 type of stainless steel as working electrode, Ag/AgCl as the reference electrode and platinum wire as the counter electrode. Composite coatings were obtained by electropolymerization of pyrrole by using Lanaset Red 2B (LR2B), Lanaset Green B (LGB) and Lanaset Red G (LRG) dyestuffs as dopant. It has been noticed that the oxidation peak potential shifts more positive side with consecutive cycles while the reduction peak potential moves more negative direction. The most higher peak currents were obtained on the consecutive CVs of the 430SS/PPy/LRG sample, meanwhile the 430SS/PPy/LR2B coating had higher peak current than that of 430SS/PPy/LGB. Electropolymerization conditions were optimized in terms of dopant concentration, potential range, scanning rate and cycle number.

The electrochemical characterizations were performed by using potentiodynamic polarization (PDP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. Corrosion resistance of composite coated on 430 type steel was investigated by recording the Nyquist and Bode graphs and Tafel polarization curves in 3,5% NaCl and 0.1 M H₂SO₄ environment during long-term immersion until 432 h. It has been observed that composite coatings obtained on 430 stainless steel provided different corrosion inhibition in different corrosive environments. All composite coatings exhibit higher corrosion protection of long-term immersion in acid environment than that of the saline medium. The corrosion protection efficiency of the coatings were higher than that their initial value at the end of 432 hours of immersion in both corrosive media due to the controlled release of Lanaset Red 2B and Lanaset Red G deposited as inhibitor in the polypyrrole structure. It is seen that Lanaset Green B is not durable as the other two composite coatings and provides only 336 hours of protection.

The corrosion currents obtained in the saline environment were as low as 1,25, 0,15 and 3,43 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ for LR2B, LRG and LGB after 432 hours immersion time, respectively. They lead to high protection efficiencies as high as 97,57, 99,70 and 95,78%, respectively. These values attained to 99,53% for 2,38 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, 99,78% for 1,16 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ and 96,77% for 17,07 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ in the acid medium, they, respectively. The results determined with PDP technique are also compatible with the EIS results. In the saline environment, the values of charge transfer resistance (R_{ct}) were calculated as 213,70, 37,15 and 9,23 k Ω for the LR2B, LRG and LGB, respectively, while the corresponding values in the acid medium were 1914,00, 1052,70 and 53,14 k Ω . Although the 430SS/PPy/LGB had weaker corrosion protection comparing to other samples it exhibited very successful inhibition performance during 336 hours.

October 2022, [124] pages.

Keywords: Corrosion, Stainless Steel, Polypyrrole, Dyestuff, Cyclic Voltametry, EIS Method

1.GİRİŞ

1.1. TEZİN AMACI VE İÇERİĞİ

Metalik malzemelerin ve alaşımlarının korozyonu dünya çapında mühendislik, teknoloji ve metalleri fonksiyonel malzeme olarak kullanan endüstriler için büyük bir sorun teşkil etmektedir. Teknolojik ilerleme ile beraber farklı uygulama alanlarında ve hizmet koşullarında metalik malzemelere yönelik sürekli artan talep ve hatta artan çevre kirliliği seviyesinin bir sonucu olarak çevresel faktörlerin korozyona neden olmaları, korozyon ve korozyon inhibisyonu araştırmalarına olan ilgiyi arttırmıştır [1].

Paslanmaz çelik malzemeler (SS), Fe-Cr bazlı alaşımlardır ve korozyona dirençli yapıları, mükemmel mekanik özellikleri, iletkenliğinin elverişli oluşu ve düşük maliyeti nedeniyle proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde, sensörlerde ve diğer endüstriyel ve mühendislik alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

Metal yüzeyin polimer ile kaplanması, korozyon inhibisyonu için sıklıkla kullanılan yöntemdir. Bu kaplamalar arasında çevresel stabilite, ayarlanabilir yüksek iletkenlik ve hazırlama sürecinin kolaylığı gibi ayırt edici özellikleri nedeniyle iletken polimerler (CP'ler) yaygın olarak kullanılır [3]. CP'ler, özellikle polianilin (PANI), polipirrol (PPy) ve politiyofen (PTh), piller, yarı iletkenler, iletken kauçuk, elektromanyetik ekranlama, korozyon koruması gibi çeşitli alanlarda büyük ilgi görmektedir. PANI ve PPy toksik olmamaları, uygun çevresel kararlılıkları ve ayarlanabilir elektriksel iletkenlikleri ile en çok araştırılan iletken polimerlerdir [4]. Özellikle PPy, diğer iletken polimerlere kıyasla yüksek iletkenliği, atmosfer ortamında olağanüstü kararlılığı, özel fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle en iyi bilinen ve en çok çalışılan polimerdir. Bu tip polimerik kaplamanın Koruma mekanizması, izolasyon ve yük transferinin karışım etkisine dayanmaktadır [5]. Bununla birlikte, korozyon koruması için PPy kaplamaların uygulanması birkaç nedenden dolayı sınırlıdır. İlk olarak, saf PPy kaplamalar, kompakt olmayan ve gevşek yapıları nedeniyle, aşındırıcı iyonların nüfuz etmesine ve lokal korozyona neden olabilecek

zayıf bir fiziksel bariyer sağlar. İkincisi, PPy kaplamalar karşı anyon olarak dahil edilen ve kaplama tamamen indirgendiğinde daha fazla salım yapmayı bırakan sınırlı sayıda dopant anyonu içermektedir. Üçüncüsü, PPy kaplamalarda elektroaktivitenin azalması anodik korumayı zayıflatmaktadır [3]. Bu durum araştırmacıları bu kusurları düzeltmek ve PPy' nin korozyona karşı etkinliğini arttırmak için yeni prosedürler araştırmaya yöneltmiştir.

PPy'nin koruyucu özelliklerini arttırmak amacıyla, sodyum bis(2-etilheksil) sülfosükinat, molibdat, fosfomolibdat, naftalendisülfonat, dihidroksinaftalendisülfonat, antrakinondisülfonat ve dodesilsülfat gibi dopant anyonları kullanılmaktadır. Dopantlar, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle tek adımda (eşzamanlı polimerizasyon ve dopant sentezi) veya birden fazla adımda polimerlere eklenebilir [6].

Gonzalez-Rodriguez ve diğ. (2007) 304SS kodlu çelik plakalarda PPy ve PANI kaplamaların 0,5 M H₂SO₄ çözelti ortamında korozyona karşı koruma performansını incelemiştir. Sonuçlar, bu kaplamaların zayıf yapışma ve gevşek yapı nedeniyle uzun süreli daldırma ile hızla bozulduğunu göstermiştir [7].

Omrani ve diğ. (2016) bakır elektrot üzerine PPy ve polipirol/polihedral oligomeric silseskioksan (PPy/POSS) nanokompozit kaplamaların korozyon inhibisyon performansını incelemiştir. Korozif ortam olarak %3,5 NaCl kullanmıştır. Sonuçlar, monomer oksidasyonunun mevcut yoğunluğunun, PPy matrisi ile POSS nanoyapılarının eklenmesiyle belirgin şekilde azaldığını göstermiştir. PPy/POSS kaplama ile yük transfer direnci artmış ve buna bağlı olarak bakırın korozyon koruması iyileştirilmiştir [8].

Babaei-Sati ve diğ. (2019) farklı nanoparçacıkların (Al₂O₃, ZnO, TiO₂, CeO₂ ve SnO₂) PPy kaplamaların korozyon direnci üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Yumuşak çelik üzerine yapılan kaplamalar 0,5 M H₂SO₄ ortamına maruz bırakılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, tüm PPy/metal oksit kaplamaların önemli ölçüde geliştirilmiş korozyon direnci sergilediğini ve PPy/Al₂O₃ nanokompozitinin en yüksek koruma performansını gösterdiğini göstermiştir [9].

Bu tezin amacı 430 kodlu paslanmaz çelikler (430 SS) yüzeyinde farklı asit boyar maddelerin dopant olarak kullanıldığı ortamlarda elektrokimyasal yöntemle polipirol sentezlemek ve farklı korozif ortamlara maruz bırakılarak korozyona karşı dayanıklılıklarının incelenmesidir (Destek elektrolit oksalik asit). Azo, anthrakinon ve kompleks boyar maddelerin dopant olarak etkinliğini araştırmak için LR2B, LGB and LRG model moleküller olarak seçilmiştir. Çevrimsel voltametri yöntemi kullanılarak en uygun dopant konsantrasyonu, voltaj aralığı, tarama hızı, ve çevrim sayısı gibi parametreler belirlenmiştir. Elde edilen optimum koşullarda paslanmaz çelik yüzeyi dopantlanan polipirol ile kaplanmıştır.

Bu çalışmada, polipirol kaplamalı 430 kodlu paslanmaz çelik elektrotların, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (PDP) yöntemleri kullanılarak 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamlarındaki korozyon davranışları incelenmiştir. Polipirol kaplamaların korozyon dayanımını süreye bağlı olarak araştırılmıştır. Araştırmada empedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile Nyquist ve Bode grafikleri ve potansiyodinamik polarizasyon (PDP) yöntemi ile Tafel polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Elde edilen EIS deneysel sonuçları uygun eşdeğer devrelerle modellenerek korozyon mekanizmaları aydınlatılmıştır.

Boyaların korozyon önleyici gibi davrandığı bilinmekle birlikte, PPy-boyar madde kompozit yapıların çelik korozyonuna karşı koruma davranışı henüz araştırılmamıştır. Bu tez çalışmasında daha önce yapılan korozyon çalışmalarından farklı olarak gözenekli yapıdaki PPy boyar maddeler ile dopantlanmış, kaplamaların kendi kendini iyileştirme özellikleri ve çelik korozyonuna karşı koruma performansları incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KOROZYON

2.1.1. Tanım

Korozyon, metallerin ve alaşımların, kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon sonucunda metalik özelliklerini kaybettikleri ve daha kararlı termodinamik durumlarına dönmeye çalıştıkları doğal bir süreçtir. Platin ve altın gibi soy metaller hariç doğada saf olmayan formlarda, esas olarak oksit veya sülfür bileşikleri olarak en kararlı halde bulunurlar [10].

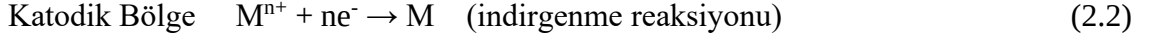
Korozyon reaksiyonları doğada genellikle elektrokimyasal reaksiyonlar olarak gerçekleşir. Hidrojen oluşumu ve oksijen indirgenmesi, asidik ve nötr/alkali ortamlarda korozyon sürecinin ilerlemesini sağlayan en yaygın iki reaksiyondur. Özellikle asidik ortamlarda metaller ve alaşımlar korozyona karşı yüksek hassasiyet gösterir. Çünkü asit, bir ara yüzey reaksiyonu yoluyla metalin yüzeyinde çözünmelere yani iyon salımına neden olabilir [10]. Anodik reaksiyonda metal iyonları elektrolit içine hareket ederler. Katodik reaksiyon ise oksijen veya hidrojen iyonları gibi bir "elektron alıcısının" varlığında gerçekleşir [11].

Metaller nem ve hava ile temas ettiğinde elektron salarak metalik iyon haline gelirler. Bu süreç metali kararlı duruma getiren kendiliğinden ve doğal bir süreç olan korozyon olarak bilinir. Korozyon birkaç yöntemle kontrol edilebilir. İnhibitörleri kullanmak bu yöntemlerden bir tanesidir [12].

Korozyon büyümesi, metal yüzey ile koroziv çevre arasında koruyucu ve kararlı iletken polimerler, inert metaller, tek tabakalar, heterosiklik veya grafit yapıya sahip inorganik bir bileşik tabakası sunarak kontrol edilebilir ve engellenebilir. Son yıllarda, yüzey korumasında kendi kendini iyileştiren kaplamalar ve korozyon inhibitörleri geliştirilmiştir [13].

Metal/elektrolit ara fazında iyon aktarımı korozyona neden olur. Korozyon reaksiyonları gerçekleşmek için elektrolit ortamına ihtiyaç duyan elektrokimyasal

reaksiyonlardır. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektron alışverişi sonucu oluşan anodik bölgede oksidasyon (yükseltgenme) ve katodik bölgede redüksiyon (indirgenme) reaksiyonlardır. Anodik yükseltgenme reaksiyonu;



Bir metal ne kadar aktif ise yani iyon haline geçme isteği fazla ise, korozyon reaksiyonu da o derece kolay gerçekleşir. Metallerin aktiflik durumu standart oksidasyon potansiyellerine bakılarak anlaşılabilir. Standart oksidasyon potansiyeli ne kadar pozitif ise metal de o oranda aktiftir. Ancak pasifleşen metal yüzeyi nedeniyle bu kuraldan sapmalar olabilir [14].

Demir kolay işlenebilme özelliğine sahip, farklı üretim yöntemleri olan bir elementtir. Birçok çelik ve alaşımın temel elementi de olan demir, korozyon mekanizmasının gösterimine iyi bir örnektir.



Bazı pH'lı bir çözeltide, anodik reaksiyon gerçekleştiğinde yüzeyde demir oksit tabakası oluşur:



Korozyon süreçlerinde en sık görülen katodik reaksiyon, çözünmüş oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesidir:



Bir elektrotta oksijenin indirgenmesi ile hidroksil iyonu oluşur ve pH' da bir artış gözlenir [15].

Metaller bileşikleri halinde iken en düşük serbest enerjili durumda bulunurlar. Mineraller metal formuna dönüştürülmesi için enerjiye ihtiyaç vardır. Fakat metaller

doğada bulundukları hale dönüşme eğilimleri nedeni ile almış oldukları bu enerjiyi geri verirler. Açığa çıkan bu enerji yani serbest entalpi değişimi, korozyon reaksiyonlarının yürütücü kuvvetidir. Termodinamik yasaları, serbest entalpi değişimi negatif olduğu zaman reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini söyler. Bazı durumlarda ise termodinamik açıdan gerçekleşmesi mümkün reaksiyonlar kinetik engeller nedeni ile gerçekleşemeyebilir. Bu nedenle “serbest entalpi değişimi pozitif olan reaksiyonlar kendiliğinden yürüyemez” kuralı daha doğrudur.

2.1.2. Korozyonu Önlemek için Kullanılan Yöntemler

Metal korozyonunu önlemek amacıyla çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal yöntemler, koruyucu kaplamalar en yaygın kullanılan korozyon önleme metodlarıdır.

Genel olarak, korozyon kontrolü katodik korumayı, inhibitörleri ve koruyucu kaplamaların kullanımı veya bunların herhangi bir kombinasyonu içermekle beraber aralarında koruyucu kaplamaların kullanımı sıklıkla başvuru yöntemidir [16].

2.1.2.1. Elektrokimyasal Yöntemler

Katodik Koruma;

Katodik koruma endüstride en yaygın kullanılan korozyondan korunma yöntemidir. Anottan katoda doğru olan elektron akışını engellenmek amacıyla dışarıdan bir kaynakla katoda akım verilmesi yoluyla gerçekleşir. İki şekilde koruma sağlanır. İlk yöntem, anot görevi yapacak ana metalden daha aktif bir metal elektrolit içine daldırılır. Böylece büyük ölçekli galvanik pil oluşturulmuş olur ve katotta koruma sağlanır. İkinci yöntem de inert bir anot kullanılarak sisteme dışarıdan bir doğru akım uygulanmasıdır [17].

Anodik Koruma;

Metale dışarıdan anodik bir akım uygulanır ve koruyucu bir film tabakası oluşturulur. Bu olay pasifleştirme olarak tanımlanır. Ancak az sayıda metal belirli çözeltilerde bu özelliği gösterir. Örneğin yumuşak çelikler sülfürik asit, paslanmaz çelikler fosforik asit, nikel nitrik asit içinde anodik koruma özelliği gösterir [18].

2.1.2.2. Kimyasal yöntemler

Düşük konsantrasyonda ve agresif ortamda, ortama az miktarda eklenen ve korozyon hızını azaltan ve/veya engelleyen maddelere korozyon inhibitörü denir. Metal yüzeyi ile etkileşime girerek metali pasifleştirir veya ortamdaki sulu koroziv bileşenle reaksiyona girer. Organik veya inorganik kökenli olabilirler. İnorganik inhibitörlere kromatlar, nitritler, silikatlar, karbonatlar, fosfatlar ve arsenatlar örnek verilebilir. Organik inhibitörler ise sayıca çok fazladır. Organik inhibitör türlerine aminler, heterosiklik azotlu bileşikler, kükürt bileşikler (tiyoeterler, tiyoalkoller, tiyoamitler, tiyüre ve hidrazin vb.) örnektir.

2.1.2.3. Koruyucu Kaplamalar

Metalik kaplama

Metalik koruyucu kaplama, metal üzerine iyi tutunmak, gözenekli olmamak, belirli bir mekanik sağlamlık ve asıl metale oranla korozyona karşı daha dayanıklı olmak gibi bazı özelliklere sahip olmalıdır. Metalik bir yüzey üzerine kaplanan metal, ya daha soy bir metal olmalı ya da metali korumak için tercihi olarak çözünür veya kapladığı metalin çözünmesine engel olmalıdır.

Metalik kaplamanın korozyona karşı koruma mekanizması, kaplanan metalin kaplayan metale oranla elektropozitif veya elektronegatif olmasına göre değişiklik gösterir. Kaplamada kullanılan metal, kaplayan metale göre daha soy bir metal ise katodik koruma, daha az soy bir metal ise anodik koruma gerçekleşir.

Metalik Olmayan Kaplama

En yaygın kaplama yöntemi, metalin üzerini yüzeye iyi tutunan ve koruyucu bir korozyon tabakası ile kaplama yöntemidir. Örneğin hava ortamında metallerin yüzeyi görünmeyen bir oksit tabakası ile kaplanır. Uygun elektrolit içerisinde anodik veya kimyasal oksidasyon gerçekleşir ve yüzey kalınlaşır. Bu yöntemle metallerde korozyona karşı koruma sağlanır.

2.1.3. Metal Yüzeyinde Gerçekleşen Korozyon

Korozyon, kademeli olarak metalik yapıların tahrip olmasına yol açan yangına, patlamaya ve ciddi çevresel ve ekonomik sonuçlara neden olan ana faktörlerden biridir. Organik kaplamalar, organik ve inorganik korozyon önleyiciler, anodik ve katodik korumalar dahil uygun yöntemler kullanılarak korozyon maliyeti önemli ölçüde

azaltılabilir ve çeliğin yüzeyi korozyondan önemli ölçüde korunabilir. Korozyon inhibitörlerinin agresif bir ortama girmesi ve korozyon türlerin konsantrasyonunda ciddi bir değişikliğe neden olmadan metalin korozyon hızını düşürmesi umut verici bir yöntemdir [19].

Korozyon özellikleri, elektrokimyasal yöntemde sentez koşullarına, substrat, elektrolit, dopant, sıcaklık gibi malzemelerin yapısal ve elektronik özelliklerine bağlıdır [20].

Genel olarak, çoğu kaplama, kaplama uygulaması veya kürtleme işlemleri sırasında oluşan kaplama matrisi içinde su ve klorür iyonlarına karşı geçirgenlik sunan boşluklara, serbest hacimlere ve kusurlara sahiptir. Oluşan bu mikroskobik elektrolit yollar, aşındırıcı türlerin kaplamaya nüfuz ederek kaplamanın kademeli olarak bozulmasına ve metal/kaplama ara yüzüne ulaşmasına sebep olur. Buna göre, kaplama altında korozyon ürünleri oluşur ve ara yüzeyde anodik ve katodik reaksiyonlar meydana gelir. Katodik reaksiyon sırasında, hidroksil iyonlarının (OH^-) oluşumu pH'ı artırır, bu da kaplamaların yüzeye tutunmasında bir azalmaya neden olur [21].

Paslanmaz çelikler, krom açısından zengin (oksitler/hidroksitler) koruyucu film ile kaplıdır ve başta klorür içerenler olmak üzere asidik çözeltiler bu film tabakasına karşı agresif davranarak ciddi pitting (oyuk) korozyonu oluşumuna neden olur. Asit çözeltilerinde, paslanmaz çelik yüzeyinde oksijen indirgenmesi ve hidrojen çıkışı için aşırı potansiyeller görülmesi nedeniyle, Fe-Cr alaşımları aktif potansiyel aralıklarında oldukça hızlı çözünür [22].

Korozyon önleyici kaplamaların uygulanması, metallerin ve alaşımların aşındırıcı ortamla doğrudan temasını etkili şekilde önleyerek korozyon direncini iyileştirmenin en önemli yöntemlerinden biridir. Geçtiğimiz yüzyılda, kromat içeren koruyucu kaplamalar, korozyon önleyici olarak çok yaygın şekilde kullanılmıştır. Ancak uzun kullanım süresi boyunca açığa çıkan Cr (VI) toksik ve kanserojendir ve ciddi çevre kirliliğine neden olmuştur. Bu problem çevre dostu kaplama malzemelerinin geliştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Agresif ortamlarda yüksek verimli korozyon önleyicilerin uygulanması da metalleri veya alaşımları korozyondan etkili bir şekilde koruyan bir diğer etkili yöntemdir. Raporlara göre, uzun süreli korozyon koruma yöntemi kullanıldığında korozyon kayıplarının %20-%30 oranında önüne geçilebilmektedir [23].

Metalik malzemelerin yüzeyinin iletken polimerler ile kaplanması, alüminyum, demir, magnezyum ve yumuşak çelik gibi birçok malzemenin korozyonunu sınırlayabilir. İletken polimer kaplamanın koruyucu özelliği, bariyer etkisi olarak bilinen korozif türlerin saldırısını durdurmak için bir koruyucu tabakanın oluşmasıyla açıklanmaktadır. Diğer taraftan, oksitlenmiş formda bir iletken polimer filmi bulunur ve kaplamalar koruyucu bir anot olarak kullanılabilir, bu durumda çelik yüksek bir açık devre potansiyeli ile pasif hale getirilir. Burada dopant anyonunun rolü oldukça büyüktür. Korozif madde kaplama kusurlarından geçtiğinde, alt tabakadaki metal korozyona uğrayacaktır. Galvanik bağlantı nedeniyle kaplama, korozyon bölgelerine katkı anyonları sağlamak üzere indirgenir. Serbest kalan anyonlar, çeliğin yüzeyinde çözünmeyen bileşikler oluşturmak üzere metalik katyonlarla birleşerek çeliğin korunmasını sağlarlar [6].

Asit çözeltileri endüstriyel işlemlerde metal yüzeyinde oluşan pas ve kirecin giderilmesi için kullanılır. Bu işlemlerde metal çözünmelerini kontrol etmek amacıyla inhibitörler kullanılmaktadır. En popüler inhibitörler, N, S ve O atomları içeren organik bileşiklerdir. Üçlü veya konjuge çift bağlarda fonksiyonel elektronegatif gruplar ve π elektronları içeren organik bileşikler genellikle iyi inhibitörler olarak bilinmektedir. Bu moleküllerin verimliliği esas olarak metal yüzeylere adsorblanma yeteneklerine bağlıdır. Yapılan araştırmalar, bu moleküllerin, yüzeydeki su molekülleri ile yer değiştirerek metal yüzeyine adsorbe olduğunu ve koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir. Bu moleküllerin adsorpsiyon özelliği esas olarak inhibitör molekülünün fonksiyonel gruplarına, sterik faktörlere, aromatikliğine, donör atomlardaki elektron yoğunluğuna, elektron veren π orbitalinin karakterine ve moleküllerin elektronik yapısı gibi belirli fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır [24].

Tüm iletken polimerler arasında polipirol (PPy), sentez kolaylığı, mekanik stabilite ve daha iyi biyouyumluluk sağlaması gibi çeşitli avantajları nedeniyle paslanmaz çelik (SS) yüzeylerin korunması için uygun bir seçenektir. Ancak PPy filmlerin hidrofilik ve gözenekli yapısı nedeniyle yüksek klorür içeriğine sahip ortamlarda uygun koruyuculuğa sahip değildir. PPy kaplı SS elektrotlarının bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak ve PPy filmlerin korozyon koruma kabiliyetini geliştirmek için çeşitli modifikasyonlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında, çinko, bakır ve nikel gibi asal

olmayan metallerin önceden yüzeye kaplanmış PPy katmanları üzerine çökeltilmesi sayılabilir [25].

2.2. İLETKEN POLİMERLER

2.2.1. İletken Polimerlerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

İletken polimerler, 1970' lerin sonlarında keşfedilen ve çeşitli alanlarda yaygın kullanımı ile çok dikkat çeken malzemelerdir [26]. 1977'de ilk defa iletken polimer olan iyodür katkılı poliasetilen, Hideki Shirakawa tarafından geliştirilmiştir. 1985 yılında Alan Mac Diarmid iletken polimerlerin korozyon inhibitörü olarak kullanılabileceğini ileri sürmüştür. Alan Heeger 2001 yılında iletken polimerlerin çeşitli dopantlama teknikleri kullanılarak iletkenliğinin değiştirilebileceği üzerine çalışmıştır [27].

Ayrıca substratın uygulandığı alt tabakaya bağlı olarak performansları ve korozyon mekanizmaları değişmektedir. Bu nedenle, spesifik bir miktar ve uygun özelliklere sahip belirli bir iletken polimer türü kullanılmalıdır [28].

İletken polimerler, metaller için geleneksel korozyon önleyici kaplamalara göre üstün korozyon inhibisyonu, mukavemet özellikleri, aşınma direnci, bariyer özellikleri, toksik olmama ve çevre dostu olma özelliklerine sahiptir. Konjuge malzemeler, elektronik cihazlar, fotovoltailer, enerji cihazları ve metal bazlı mühendislik malzemeleri için yenilikçi çok işlevli korozyon önleyici kaplamaların geliştirilmesinde esastır [29].

Polimer zincirindeki bağlar kovalent bağlar olduğu için polimerlerin yalıtkan olduğu kabulü hakimdir, elektron bulutu ile çevreli olmak, delokalize olabilen değerlik elektronları ve oluşturabildikleri metalik bağlar gibi özellikler metallere iletkenlik özelliği kazandırmaktadır. Kovalent bağlı moleküler bağlar karbon atomları ile doyurulmuş ise elektronlar delokalizasyon özelliğini kaybederler. Bu durum taşıyıcı yük hareketine engel olmaktadır. Elektron delokalizasyonu bir karbonlu konjuge molekülde π bağı elektronlarının etkileşmesi sonucu sağlanır ve konjuge moleküle iletkenlik özelliği kazanır [30].

İletken polimerler, polimer zinciri boyunca delokalize edilmiş konjuge zincirlerden oluşur. Nötr formlarında, iletken polimerler dopandlanabilen ve elektriksel olarak iletken formlara dönüştürülebilen yarı iletken malzemelerdir. Dopant oksidatif veya redüktif olabileceği gibi oksidatif dopant çok daha yaygındır. İletken olmayan (yüksüz), elektronların polimer zincirinden çıkarıldığı oksitlenmiş (p-katkılı) ve elektronların zincire eklendiği indirgenmiş (n-katkılı) olarak üç çeşidi vardır. [27].

Polimerler fiziksel bir bariyer oluşturarak yüzeydeki pasif oksit tabakasını stabilize ederler. İletken polimerler yükleri depolayabildiği ve taşıyabildiği için hızlı metal korozyonuna karşı koruma sağlarlar. Polimer kaplamanın verimliliği, polimerin redoks durumuna ve aşındırıcı ortamın koşullarına bağlıdır. İletken polimerler katkılı durumdayken etkili korozyon koruması sergilerler [31].

Bu polimerlerin iletken ya da yalıtkan olmaları oksidasyon derecesi ile ilgilidir. İletken polimerlere aktif koruma sağlama özelliğini metalik substratla değiş tokuş olan elektronlar kazandırırken, yalıtkan polimerlere bir difüzyon bariyeri oluşturmaları sağlamaktadır. Korozyon inhibisyonu, metal oksidasyonu veya pasivizasyonu ile korozyon potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kayması ve oksijen redüksiyon reaksiyonunu modifiye etmesi ile gerçekleşir [32].

Son yıllarda, metallerin korozyonuna karşı koruyucu kaplamalar olarak iletken polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Birçok çalışma, paslanmaz çeliğin (SS) polipirol (PPy), polianilin (PANI), politiyofen (PTh), poliindol (PIN) ve bunların türevleri ile kaplandığında korozyonu etkin bir şekilde engellendiğini göstermiştir [2]. Bu polimerlerin ana özelliği, omurgalarındaki konjuge çift bağdan kaynaklanan metalik benzeri iletkenlikleridir. İletken polimerlerin kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebileceği iyi bilinmektedir. Özellikle düşük maliyetli oluşu, yüksek tekrarlanabilirliği, metal yüzeyler üzerinde tek bir adımda ve kolay sentezlenmesi sayesinde elektrokimyasal yöntemle sıklıkla başvurulmaktadır [33].

İletken polimerlerin en önemli uygulamalarından biri, metal korozyonunu önlemek amacıyla yüzey kaplamaları olarak kullanılmalarıdır. Bu yöntem çevresel stabilite, ayarlanabilir yüksek iletkenlik ve hazırlama sürecinin kolaylığı gibi ayırt edici özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Paslanmaz çeliklerin kimyasal veya

elektrokimyasal yöntemle iletken polimer ile kaplanmaları oldukça sık çalışılmaktadır [3], [34].

İletken polimerlerin korozyon koruyucu özelliği ilk olarak 1985'te MacDiarmid tarafından önerilmiştir. İletken polimer kaplamalar, özellikle polipirrol ve polianilin, korozyon direncini arttırmak amacıyla paslanmaz çelik plakalar başta olmak üzere çeşitli metaller üzerine kaplanmıştır. Metallerin korozyonuna karşı oldukça etkili koruyucu filmlerdir. İletken polimerlerin oksitleyici gücü, metali pasif duruma getirir ve anodik koruma olarak karakterize edilen bir galvanik etki üretirler [35].

Metal yüzeyinin iletken polimerler ile kaplanmaları korozif maddelerin kaplamaların altındaki metal yüzeye doğru hareketini bloke ederek fiziksel bir bariyer görevi görür. Ayrıca korozyon potansiyelini daha pozitif değerlere kaydırarak korozyon hızını düşürürler ve böylece alttaki metal yüzeyini korurlar [25].

Polimerin, kaplama ile metalik substrat arasındaki galvanik bağlantının bir sonucu olarak pasif tabakayı stabilize etmeye yardımcı olduğu kabul edilir. Polimer/elektrolit ara yüzeyinde oksijen indirgemesi yoluyla polimer kaplamanın yeniden oksidasyonu önerilmiştir. Diğer taraftan, anyon katkı maddeleri genellikle indirgenmesi sırasında polimerden salınmaktadır [36].

İletken polimerlerin korozyon önleyici mekanizması ile ilgili olarak, bazı tartışmalar bulunmaktadır. Geleneksel olarak, fiziksel bariyer, aşındırıcı iyonların içeri girmesini etkili bir şekilde önleyebilen ilk öncül faktörlerden olduğu kabul edilir. Anodik koruma etkisi açısından ise genel görüş PPy kaplamaların yüksek elektroaktivitesinin, korozif iyonlara direnmek için metal yüzeyi üzerinde pasif film oluşumunu teşvik edeceğidir [3]. Bu görüşlerin aksine Holness ve diğ. (2005) iletken polimerler tarafından arayüzde oluşan pasivizasyonun, iletken polimer bazlı kaplamaların korozyon korumasında sadece küçük bir rol sergilediğini, demir ve çeliklerin korozyon davranışlarını önemli ölçüde etkilemediğini belirtmiştir [37]. Bu özelliğini geliştirmek amacıyla dopant eklemek yöntemi sıklıkla çalışılmıştır.

İletken polimerlerin film oluşturma yeteneğinin, özellikle metal yüzey üzerinde elektropolimerizasyon işlemi ile daha uygun olduğu bulunmuştur ve bu yaklaşım, iletken polimerler aracılığıyla teknolojik açıdan önemli bir başka korozyon koruma

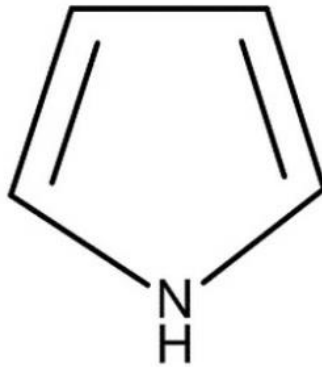
alanı açmıştır. İletken polimerlerin birçok özelliği, dopant iyonlarının özellikleri değiştirilerek kontrol edilebilir. Dopant iyonlarının kaplanan polimerin çeşitli özellikleri (yapı, elektroaktivite, kristallik, temel stabilite) üzerine olan etkisine birçok araştırmada yer verilmiştir [35].

2.2.2. Pirolün Özellikleri

Pirol C_4H_5N kimyasal formülüne sahip aromatik bir bileşiktir. Pirol özellikleri Tablo 2.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Pirol Özellikleri

Formül	C_4H_5N
Molar Kütle	67,09 g/mol
Kaynama Noktası	130°C
Yoğunluk	0,967 g/ml



Şekil 2.1: Pirolün Kimyasal Yapısı

Tüm iletken polimerler arasında polipirol (PPy), sentez kolaylığı, mekanik stabilite ve daha iyi biyouyumluluk gibi çeşitli faydaları nedeniyle paslanmaz çelik yüzeylerin korunması için uygun bir seçenek sunar.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi, metal yüzeyinde anodik pasivasyonu arttırdığı için polimerin kaplanmasını kolaylaştırır. Pirel elektropolimerizasyonu üzerine ilk çalışmalar 1980' lerde başlamıştır. Ayrıca elektrokimyasal yöntemle elde edilen PPy kaplamaların çeşitli metalleri korozyona karşı korumada başarılı olduğu tespit edilmiştir [38].

Son yıllarda PPy' nin elektrokimyasal sentezi kolay ve çevreci bir yöntem oluşu ve kontrol edilebilir kaplama kalınlığı nedeniyle oldukça popüler hale gelmiştir. Bununla birlikte, saf PPy kaplamanın korozyon direnci, koroziyon ortama maruz kaldığında önemli ölçüde azalır. Çünkü PPy'nin kimyasal yapısı ve homojen olmayan kaplama yüzeyi agresif iyonlar tarafından saldırıya uğrar ve bu da metal yüzeyinde tahribata neden olur [4].

PPy filmlerin hidrofilik ve gözenekli yapısı nedeniyle yüksek klorür içeriğine sahip ortamlarda korozyon inhibisyonu açısından uygun değildirler. PPy kaplı SS elektrotlarının bu dezavantajlarının üstesinden gelmek ve PPy filmlerinin korozyona karşı koruma kabiliyetini geliştirmek için çeşitli modifikasyonlar geliştirilmiştir [25]. Modifiye edilmiş PPy formları ayrıca çözünürlüğü ve işlenebilirliği arttırmıştır [39]. Modifikasyonlar arasında, soy olmayan metallerin (Zn, Cu Ni gibi), karbon bazlı malzemelerin, çeşitli asitlerin (p-toluen sülfonik asit (p-TSA), sülfürik asit (SA), sodyum camhor sülfonik asit), sodyum dodosil sülfat (SDS), sodyum dodosil benzen sülfonat, molibden gibi dopantların PPy katmanları arasına kaplanması sayılabilir. Korozyon performansı polimer zincirine bağlanan dopantın boyutuna ve hizalanmasına bağlıdır.

Bu dezavantajlara yönelik farklı sentez yaklaşımları da denenmiştir. İlk yaklaşım, uygun özelliklere sahip yeni polimerler hazırlamak için kopolimerizasyonun kullanılmasını içerir. İkinci yaklaşım, iletken polimer tabakası üzerinde başka bir iletken polimer üst kaplamadan oluşan, iki tabakalı kaplamaların oluşumunu içerir. Bu yöntemlerle hidrofobik fonksiyonel grupların dahil edilmesinin, PPy' nin koruma etkinliğini geliştirmesi beklenmektedir [40].

Organik bir bileşiğin korozyon inhibitörü olarak davranması büyük ölçüde metal yüzeyine adsorplanma yeteğine bağlıdır. Atmosferik ve/veya elektrokimyasal korozyona

karşı ideal bir koruyucu kaplama serbest iyon, su veya oksijen içermeyen bir yapı sunmalıdır. Ayrıca iyonların hareketliliği ile oksijen ve su difüzyon katsayıları sıfıra eşit olmalıdır. Bu özelliklere sahip olan PPy anti-korozif aktivitesi ve elektrik iletkenliği ile son yıllarda birçok çalışmada kullanılmıştır [22].

PPy, çelik/demir, magnezyum, nikel, çinko veya bakır gibi farklı aktif metal türleri üzerinde ve çeşitli destekleyici elektrolitlerin varlığında halihazırda elektrokimyasal olarak polimerize edilmiştir. Polimer sentez mekanizmasının doğrudan aktif metal ve destekleyici elektrolit tipine bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde, pirolün çelik ve demir üzerinde elektropolimerizasyonu sırasında oksalat anyonlarının pasifleştirici özelliklerini ortaya koyan birçok çalışma vardır. Bu anyonların varlığında, elektrosentez akımı veya potansiyeli uygulandıktan hemen sonra çeliğin/demirin pasivizasyonu gerçekleşir. Oksalatların varlığında elektropolimerizasyonun sonraki aşamaları, pasifleştirilmiş tabakanın ayrışması ve ardından pirolün doğrudan metalik yüzey üzerinde elektropolimerizasyonudur [33].

2.3. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

2.3.1. Elektroanalitik Teknikler

Elektrokimyasal yöntemlerin prensibi, akım uygulanan elektrot-çözelti sistemine sistemin verdiği cevabın ölçülmesidir.

2.3.1.1. Voltametri Tekniği

Bir referans elektrota karşı (Ag/AgCl, HgO, kalomel vs.) çalışma elektrotunun polarizasyon (akım-gerilim) eğrisinin çizilmesi prensibine dayalı olan yöntem voltametri olarak adlandırılır. Bu yöntemde genellikle çalışma elektrotu olarak karbon pasta, camı karbon, altın, Pt gibi mikro elektrotlar kullanılmaktadır. 3 elektrotlu sistem yaygın olarak kullanılmaktadır ve yardımcı elektrot görevini bir Pt tel veya levha sağlar. Voltametrik analiz yönteminin çevrimsel (döngülü), doğrusal taramalı, diferansiyel puls ve kare dalga gibi tipleri vardır.

Ardışık çevrimsel voltametri yöntemi organik maddelerin istenilen bir çalışma elektrotu üzerinde polimerleştirilmesi imkânı sağlamaktadır.

2.3.2. Korozyon Hızını Belirlemek İçin Polarizasyon Yöntemleri

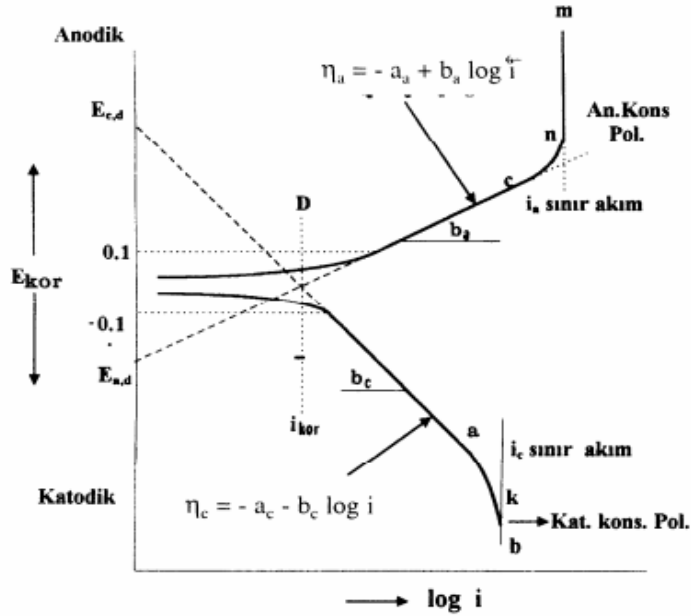
2.3.2.1. Potansiyodinamik Polarizasyon (PDP) Metodu

Korozyon hızını ölçmek için Tafel ekstrapolasyon ve polarizasyon direnci teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntem diğer yöntemlere kıyasla daha kolaydır ve yaygın şekilde tercih edilmektedir. Klasik ağırlık kaybı tahmini ile karşılaştırıldığında polarizasyon yöntemleri, çok daha hızlı sonuç alınan deneysel yöntemlerdir. Katodik polarizasyon eğrisinin, korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi çok küçük düzeylerdeki korozyon hızının belirlenmesine olanak sağlamaktadır. E-log(I) çizimleri Tafel davranışı olarak adlandırılır ve aktivasyon kontrolü altındaki elektrokimyasal reaksiyonlar için polarizasyon eğrileri lineer davranış sergiler. Korozyon hızı yani korozyon akımı, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle belirlenmektedir. Katodik akım uygulanmadan önce çalışma elektrotunun karşılaştırma elektrotuna karşı voltametrede ölçülen potansiyel korozyon potansiyeli olarak adlandırılır. [41]. Anodik ve katodik Tafel eğimlerinin geriye doğru ekspolarizasyonlarının korozyon potansiyeli (E_{corr}) ile kesişir. Bu kesişme noktası, korozyon akım yoğunluğunu (I_{corr}) veya korozyon oranını göstermektedir.

$$I_a = I_c = I_{\text{corr}} \text{ (Karma Potansiyel Teorisi)} \quad (2.6)$$

E_{corr} ve I_{corr} değerlerinin belirlenmesinde anodik ve katodik eğrilerden elde edilen ekstrapolasyonlu lineer doğrusal kesitler kullanılır. Anodik ve katodik Tafel bölgelerinin bir arada elde edilemediği durumlarda korozyon hızı, bölgelerden birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de bulunabilir. Şekil.2.2' de grafik üzerinde bu değerlerin nasıl bulunduğu gösterilmektedir.

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi ile oluşmaktadır. Metalin çözünmesiyle anodik reaksiyon, çözelti ortamında bulunan O_2 veya H^+ nin indirgenmesi ile katodik reaksiyon oluşur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılırlar. Şekil 2.2'deki grafikten yararlanarak Stern-Geary denklemi aşağıdaki gibi çıkartılmaktadır [42].



Şekil 2.2: Potansiyodinamik Polarizasyon Yöntemiyle Korozyon Akımı (I_{corr}) ve Korozyon Potansiyelinin (E_{corr}) Belirlenmesi

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi E_{corr} ve I_{corr} değerleri çapraz nokta üzerinden doğrudan belirlenebilmektedir. Korozyon potansiyelinde (E_{corr}) katodik indirgenme oranı, anodik reaksiyon (metal korozyonu) oranına eşittir. Tafel sabitleri (b_a ve b_c) anodik ve katodik eğimlerden hesaplanır.

Çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında belirli potansiyeller (ΔE) uygulanır ve bu değerlere karşılık gelen akım değerleri (ΔI) ölçülür. Bu yöntemde E_{corr} 0,1-10 mV arasında potansiyel değiştirilir. Daha doğru sonuçlar elde etmek için potansiyel değişme hızı yavaş olmalıdır.

Korozyon potansiyeline ΔE (± 20 mV) potansiyel farkı ile uygulandığı zaman buna karşılık devreden geçen ΔI akımı geçmektedir [42].

b_a : Anodik Tafel eğimi olup,

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.3 I_{corr}(b_a + b_c)} \quad (2.9)$$

Bu denklemde I_{corr} çekilirse,

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \frac{\Delta I}{\Delta E} \text{ elde edilir} \quad (2.10)$$

Denklemde $\frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$ yerine B yazılarak,

$$I_{corr} = B \frac{\Delta I}{\Delta E} \text{ elde edilir} \quad (2.11)$$

E_{corr} yanındaki potansiyel-akım yoğunluğu grafiğinin eğimi “polarizasyon direnci” veya “polarizasyon empedansı” (R_p) olarak tanımlanır.

$$R_p = \Delta E / \Delta I (\Delta E \rightarrow 0) \quad \text{olup} \quad (2.12)$$

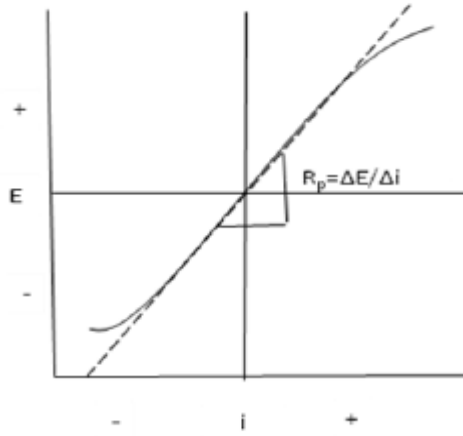
Aktivasyon sırasındaki reaksiyon R_p , (2.12) gösterildiği gibi I_{corr} ile ilgilidir.

$$-I_{corr} = B / R_p \quad (2.13)$$

$$\text{Log} R_p = \log B - \log I_{corr} \quad (2.14)$$

$$B = b_a b_c / 2.3(b_a + b_c) \quad (2.15)$$

Korozyon hızı ve polarizasyon direncinin tersi doğru orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel E-logI polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Potansiyel değiştirilip akım değerleri okunarak veya akım değiştirilip potansiyel değerleri okunarak $\Delta E/\Delta I$ ölçülebilir. Elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta E/\Delta I$ belirlenerek korozyon akımı bulunabilir [14]. Şekil 2.3’te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Lineer Polarizasyon Eğrisi

Korozyon koruma verimliliği (%η) aşağıdaki denklem kullanılarak Tafel verilerinden hesaplanmaktadır

$$\% \eta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (2.16)$$

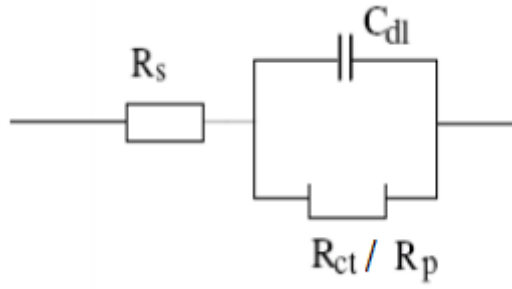
2.3.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spokroskopisi (EIS) Tekniği

Empedans elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olup potansiyelin akımla değişim oranıdır [43].

$$Z = E / I \quad (2.17)$$

Elektrokimyasal empedans ölçümlerinde önemli faktörlerden biri çözelti direncidir. Çözelti direnci, üç elektrot sisteminde potansiyostatta karşıt elektrot ile referans elektrot arasında ölçülür. Ayrıca referans elektrotla çalışma elektrotu arasındaki çözelti direnci de dikkate alınması gereken bir parametredir. [44].

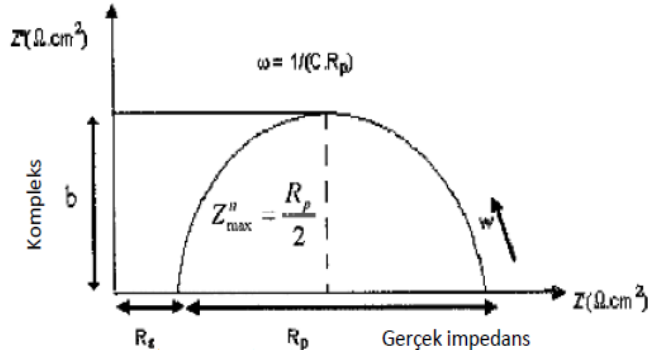
EIS yöntemi metal/elektrolit ara fazının karakterizasyonunun aydınlatılmasında kullanılır. Ara fazda çift tabaka oluşumu gerçekleşir. Polarizasyon direnci, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözelti içerisinde gerçekleşen dirençler yardımıyla tasarlanan “elektronik eşdeğer devre” ile hesaplanır. Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabaka eşdeğer devre Şekil 2.4’te verilmektedir.



Şekil 2.4: Örnek Eşdeğer Devre Modeli

Empedans veri değerlendirmelerinde yaygın olarak Nyquist eğrisi kullanılmaktadır. Metal/elektrolit ara fazında oluşan direnç korozyon hızı hesabında yük transfer direncine eşit kabul edilmektedir. Şekil 2.5 'te verilen grafikten çözelti direnci (R_s) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri bulunabilir. Ancak yük transfer direncini sadece EIS yöntemi ile elde edilen polarizasyon direnci ile açıklamak mümkün değildir. R_p direnci, yük tensfer direnci (R_{ct}) ve difüz tabaka direncinin (R_d) toplamıdır. Difüz tabaka direnci ise çift tabakada yük transferinin olmadığı durumlarda zeta potansiyeli ile iyon hareketine karşı oluşan dirençtir.

$$R_p = R_{ct} + R_d \quad (2.18)$$



Şekil 2.5: Şematik Nyquist Diyagramı

R_{ct}' yi belirlenmek için frekansın bir fonksiyonu olarak çok küçük genişlikteki (≈ 10 mV) sinüzoidal akım (veya potansiyel) bozulmalarından faydalanılır. Korozyon sisteminde farklı frekanslar için empedans, frekans yanıtının analiz edilmesiyle belirlenebilir. R_{ct} değerleri $Z' - Z$ (Nyquist grafiği) grafiği kullanılarak belirlenebilir. Korozyon akımı R_{ct}' den Stern-Geary denklemi kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanabilir.

$$R_{ct} = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c) I_{corr}} \quad (2.19)$$

Çözelti ve elektrot arasında çözültiden gelen iyonlar tarafından bir tabaka oluşur. Elektrot yüzeyine tutunan bu iyonlar bir film oluştururlar ve oluşan bu film kapasitör özelliği gösterir. Elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyon konsantrasyonu, iyon türleri, oksit tabakası gibi faktörlere bağlı olan bu kapasitans ‘çift tabaka kapasitansı’ olarak adlandırılır. Çift tabaka kapasitansı gerçek bir kapasitanstan farklı davranış özelliğine sahiptir. Gerçek kapasitansta yükler elektron hareketi ile denetlenirken, çift tabaka kapasitansında ara fazda metal tarafı elektronlar, çözelti tarafı ise iyonlar tarafından denetlenmektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklı oluşları teorik olarak beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır [45].

Çift tabaka kapasitansını (C_{dl}) hesaplamak için, maksimum empedansın hayali bileşeninin ($-Z'_{max}$) olduğu frekans bulunur. C_{dl} değerleri,

$$f(-Z'_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{ct}} \quad (2.20)$$

Formülü ile hesaplanmadır.

Bode grafiği, daha düşük frekanslı R_p ölçümlerine alternatif olarak kullanılabilirken, bazı durumlarda daha iyi ekstrapolasyon sağlamaktadır.

Denge akımının bileşenlerinde bir difüzyon elementi varlığının tayini Warburg eğrisi ile yapılır.

$$Z_w = (2\sigma)^{1/2} / \omega^{1/2} \quad (2.21)$$

Bu formülden difüzyon katsayısı olan σ hesaplanmaktadır.

2.4. POLİPİROLÜN ELEKTROKİMYASAL KAPLAMALARI VE KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Babaei-Sati ve diğ., (2019) Yumuşak çelik (MS) üzerinde PPy ve PPy-metal oksit nanokompozitlerin sabit potansiyel tekniği ile oksalik asit çözeltisi içinde elektrodopolarizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Kaplamaların koruma özellikleri, 0,5 M

H₂SO₄ çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon (PDP) ve EIS yöntemi ile incelenmiştir. Farklı nanoparçacıkların (Al₂O₃, ZnO, TiO₂, CeO₂ ve SnO₂) nanokompozit kaplamaların koruma performansı üzerindeki etkisini karşılaştırmışlardır. PPy kompozit kaplamaların en iyi antikoroziyon performansı PPy/Al₂O₃ nano kaplamalar göstermiştir. Mikro ve nano kompozitlerin koruma etkisini de PPy/nano-Al₂O₃ ve PPy/mikro-Al₂O₃ kompozitler ile araştırmışlardır. Sonuç olarak nano ve mikro kompozitlerin antikoroziyon performansı 0,5 M H₂SO₄ çözeltisine 96 saat daldırıldıktan sonra önemli bir değişiklik göstermemiştir. PPy/Al₂O₃ nanokompozitinin yumuşak çeliğin korozyon koruması için umut verici bir kaplama olduğu sonucuna ulaşılmıştır [9].

Liu ve diğ., (2019) çevrimsel voltametri yöntemi kullanarak pirol ve grafen çözeltisinden 304 paslanmaz çelik üzerine doğrudan polipirol/grafen kompozit kaplama gerçekleştirmişlerdir. Grafen dopant olarak kullanılarak kaplanan PPy elektrotların iletkenlik ve korozyon dayanımlarını araştırmışlardır. 0,3 M H₂SO₄ + 2 ppm HF çözeltisinde elektrotların süreye bağlı Tafel polarizasyon eğrileri kaydedilmiş, Nyquist ve Bode grafikleri çizilmiştir. Kompozit kaplamanın, polipirol kaplamadan daha yüksek kimyasal stabiliteye ve daha iyi iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Bu, esas olarak, iyi iletkenliğe sahip ve korozyona dayanıklı olan grafen içeren kompozit yapısına atfedilmiştir [46].

Emori ve diğ., (2021) temel bioaktif kimyasal bileşenlerden olan andrografolid (tıpta antioksidan etkilere sahip, biyoaktif bir madde) ile karbon çeliği kaplamışlardır. 0,25 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl çözeltisinde korozyon davranışlarını EIS yöntemi ve potansiyodinamik polarizasyon (PDP) yöntemi ile incelemişlerdir. Andrografolidin korozyon önleme etkinliğinin hem konsantrasyonuna hem de ortamın sıcaklığına bağlı olan, karma tip korozyon önleyici olduğunu bulmuşlardır. 318 K'de 48 saat sonra 2,0 g/L andrografolid %92,4' lük önleme verimi hesaplanmıştır. [47].

El Jaouhari ve diğ., (2018) 304 paslanmaz çelik üzerine PPy, sodyum ftalat ve sodyum sakarinat ile dopantlanarak kaplamışlardır. %3 NaCl ortamında korozyon davranışı incelenmiştir. Ftalat iyonları ile dopantlanan kaplama, sakarinat ortamında sentezlenen filmlerle aynı yapısal özellikleri göstermiştir. Ayrıca, bu kaplamalar tuzlu ortamda (%3 NaCl) paslanmaz çeliğin korozyonuna karşı iyi koruma göstermiştir. Polipirol film,

agresif iyonların (Cl^-) penetrasyonuna karşı bir enerji bariyeri ve bir oksijen indirgeme katalizörü olarak ikili bir davranışa sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır [48].

Chen ve diğ., (2020) 304 paslanmaz çelik üzerine TiO_2 ve molibdat yüklü TiO_2 nanotüpler ile dopantladıkları PPy'yi kaplamışlardır. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde PPy kaplamaların elektroaktifliğini ve korozyon davranışını elektrokimyasal yöntemleri kullanarak 720 saat süresince incelemişlerdir. Sonuçlar 720 saatlik daldırma sırasında PPy/ TiO_2 @Mo kaplamanın korozyon önleme özelliğini ve elektroaktivitesini doğrulamıştır. Kaplamanın korozyon önleyici performansındaki artışın, üstün fiziksel bariyer anodik korumasına ve molibdat yüklü korozyon inhibitörlerinin TiO_2 nanotüplerinden verimli bir şekilde salınmasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir [3].

Jin ve diğ., (2020) farklı konsantrasyonlarda analin (ANI) ve pirol (Py) monomerlerini kullanarak 1 butilsülfonik asit-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (BAMH) iyonik likit ortamında 304 paslanmaz çeliği kopolimerler ile kaplamışlardır. P(ANI-co-Py) kopolimerler NaMoO_4 ile dopantlamış ve 0,1 M HCl ortamında korozyon davranışlarını karşılaştırmalı olarak süreye bağlı araştırmışlardır. P(50ANI-co-50PY)- MoO_4^{2-} kopolimer kaplamanın üstün korozyon koruma kabiliyetini gösteren %99,3' lük bir maksimum korozyon koruma verimliliği elde edilmiştir. Korozyona karşı koruma performansı, kopolimer kaplamaların fiziksel bariyerine, iletken polimerlerin anodik korumasına ve BAMH' nin 304SS yüzeyi üzerinde etkin adsorpsiyonuna bağlanmıştır [4].

El Jaouhari ve diğ., (2019) Çinko fosfat (ZP) ve PPy ile galvanostatik yöntem kullanarak 304 paslanmaz çelik yüzeyini kaplamışlardır. %3 NaCl ortamında elektrotların Tafel polarizasyon eğrileri kaydederek, Nyquist ve Bode grafiklerini çizmişlerdir. Korozif ortam dayanımlarını süreye bağlı olarak karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar, ZP/PPy kaplamaların ZP ile kaplanmayan yerlerde polipirol oluşumu ve ZP/PPy kaplamanın kalınlığının artması nedeniyle korozyona karşı etkin bir dirence sahip olduğunu göstermiştir [5].

Zhang ve diğ., (2021) Q235 kodlu çelik yüzeyine elektrokimyasal yöntemi kullanarak grafit benzeri ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) nano tabakalar, dopant olarak dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) kullanılarak PPy ile birlikte kaplanmışlardır. %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde g-

C₃N₄/PPy kaplamaların korozyon davranışlarını incelemişlerdir. PPy, DBSA ve g-C₃N₄ nano tabakalar arasındaki hidrojen bağları, g-C₃N₄ nano tabakalarının PPy film ile uyumluluğunu geliştirmiş, böylece kompozit film PPy filminden daha kompakt ve daha düzgün hale gelmiştir. Ayrıca, g-C₃N₄ nano tabakalar iyi bariyer etkisi sağlamış ve PPy filme gelişmiş korozyon direnci kazandırmıştır. [49].

Hung ve diğ., (2019) CT3 yumuşak çelik üzerine molibdat anyonu ve 10-kamforsülfanik asit (CSA) dopanlı PPy film kaplama yapmışlardır. CSA ve molibdat anyon konsantrasyonlarının PPy filmi üzerinde ayrı ayrı ve birlikte korozyon performansına etkilerini %3 NaCl ortamında raporlamışlardır. PPy filmine hem CSA hem de molibdat anyonunun eklenmesi ile PPy filminin termal stabilitesinde ve redoks özelliklerinde bir artış olmuştur. Hem CSA hem de molibdat anyonu ile dopantlanan PPy filmi, sadece CSA veya molibdat anyonu ile dopantlanan PPy filme ve dopantlanmamış PPy filme kıyasla CT3 yumuşak çeliği için iyi düzeyde korozyon önleme özelliği sergilemiştir [6].

Chen ve diğ., (2020) 304 paslanmaz çelik üzerine karbon tozu ve polidopamin ile işlevselleştirdikleri karbon tozu varlığında PPy kaplamışlardır. Çevrimsel voltametri yöntemi ile gerçekleşen kaplamaların korozyon dayanımını proton değişim membranlı yakıt hücresinde (0,1 M H₂SO₄) içerisinde incelemişlerdir. Elektrokimyasal testler ve daldırma testleri, PPy/C-PDA kaplamanın 720 saatlik daldırma sırasında uzun süreli korozyon direnci sergilediğini ve 304SS' nin çukurlaşma korozyonunu engellediğini göstermiştir. PPy/C-PDA kaplama, fiziksel bariyer görevi görmüş ve anodik koruma etkisi ve düşük arayüz temas direnci ile yüzeye yapışma gücü sağlamıştır [50].

Pekmez ve diğ., (2014) 304 paslanmaz çelik üzerinde oksalik asit ortamında poli(pirrol-bitiyofen) kopolimeri sentezlemişlerdir. Sabit bitiyofen konsantrasyonunda pirol konsantrasyonunu değiştirerek sodyumdodosil sülfat (SDS) ile dopantladıkları kaplamaların %3,5 NaCl ortamında korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Koruyucu kopolimer kaplamalar arasında korozyona karşı en iyi korumayı 0,025 M Py içeren polimerizasyon çözeltisinden elde edilen P(Py-co-BT) II sergilemiştir. Karakterizasyon sonrasında bu polimerin polipirrol bazlı kopolimer olduğu belirlenmiştir. BT

birimlerinin PPy zincirlerine dahil edilmesi sadece iletkenliği arttırmakla kalmamış, aynı zamanda polimerin korozyona karşı dayanıklılığını da geliştirmiştir. [2].

Ruhi ve diğ., (2015) yumuşak elik üzerinde pirol-kitosan-SiO₂ kompoziti sentezlemişlerdir. %3,5 NaCl ortamında korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Farklı kombinasyonlarda gerçekleştirdikleri kaplamaların farklı srelerdeki Tafel polarizasyon eğrileri kaydedilmiş, Nyquist ve Bode grafikleri çizilmiştir. Kompozitin, dolgu maddesi olarak SiO₂'nin varlığı ve kitosan ve polipirol ile sinerjik etkileşimi nedeniyle termal stabilitesi geliştirilmiştir. Çalışmada kitosan-polipirol-SiO₂ kompoziti, polipirol-SiO₂ (kitosansız) ve kitosan-polipirol (SiO₂' siz) kompozitlerine kıyasla önemli ölçüde yüksek korozyon direncine sahiptir. Sentezlenen kompozitin alttaki metale ikili koruma sağladığı varsayılır. Polimer, etkili bir bariyer tabakası görevi görür ve metali pasifleştirir, SiO₂ dolgu maddesi ise aşır koroziyon koşullarda kaplamanın bozulmasını engeller [51].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ÇÖZELTİLER

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında Merck marka analitik saflığa sahip Pirel (C_4H_5N , M:67,09 g.mol⁻¹, d=0,967 g/ml), Sülfürik Asit (H_2SO_4 M: 98 g.mol⁻¹, d=1,840 g/mL), Oksalik Asit ($C_2H_2O_4$, M: 126,07 g.mol⁻¹, d=1,9 g/mL), Etanol (C_2H_5OH , M:46,07 g.mol⁻¹), Aseton (CH_3COCH_3 , M: 58,08 g.mol⁻¹) kullanılmıştır.

Boyar maddeler Lanaset Red 2B ($C_{12}H_{14}O_7N_4S_2Na_2$, M: 556 g.mol⁻¹, CAS No: 72017-66-4), Lanaset Green B ($C_{38}H_{24}O_{10}N_2S_2Na_2$, M: 778 g.mol⁻¹, CAS no: 70161-19-2), ve Lanaset Red G ($C_{32}H_{21}CrN_{10}O_{11}S \cdot 2Na$, M: 851 g.mol⁻¹, CAS no: 70209-87-9) Setaş Tekstil’ den temin edilmiştir.

3.1.2. Çözeltiler

Pirel Çözeltisinin Hazırlanması

Kaplama deneylerinde 0,1 M oksalik asit ($C_2H_2O_4$) çözeltisi içinde 10 ml balon jodede 71 µl pirel monomeri çözülerek 0,1 M pirel çözeltisi her seferinde taze olarak hazırlanmıştır.

Boyar madde Çözeltilerinin Hazırlanması

Yukarıda molar kütleleri verilen LR2B, LGB ve LRG boyarmaddelerinden gerekli miktarlarda tartılarak 100 mL lik balon jodede destile suda 1×10^{-2} M lık stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltiden her seferinde 1/10 oranında seyreltme yapılarak 1×10^{-3} , 1×10^{-4} ve 1×10^{-5} M lık yeni stok çözeltiler elde edilmiştir. Bu çözeltilerin 1’ er mL’ si ile 10 mL lik balon jodede 0,1 M pirel ve 0,1 M oksalik asit $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$ M aralığında boyarmadde içeren çalışma çözeltileri hazırlanmıştır.

Korozif Çözeltiler

Sodyum klorür ve sülfürik asidin destile suda sırasıyla %3,5 ve 0,1 M lık çözeltileri çözeltileri hazırlanarak korozyon testlerinde kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Ivium Vertex Potentiostat/Galvanostat
 A Gamry 600 Potentiostat/ Galvanostat
 DRIFT Spektrofotometre (Bruker AlphaT)
 Taramalı Elektron Mikroskobu (Zeiss Evo® LS 10)
 Terazı (Radwag)
 Ultra Saf Su Cihazı (Millipore Direct Q3)
 Ultrasonik Banyo

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Voltametrik Yöntemler

430 kodlu paslanmaz çelik malzeme çalışma elektrotu olarak kullanılarak A Gamry 600 kronopotansiyometrik (kronoamperometri (CA)) yöntem kullanılarak 10 ml 0,1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisinde 45 dakika süresince pasifleştirilmiştir. Pasifleştirilen çalışma elektrotları ardışık çevrimsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak 0,1M polipirrol/ 10^{-3} ile 10^{-6} M konsantrasyon aralığında boyar madde (LR2B, LGB ve LRG) ile kaplanmıştır. Geleneksel üç elektrot sistemi kullanılarak voltamogramlar kaydedilmiştir. Pt tel karşıt elektrot, Ag/AgCl (3,5 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Çözelti konsantrasyonu, tarama hızı, çevrim sayısı ve voltaj aralığı gibi parametreler optimize edilerek kaplama koşulları belirlenmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik yöntemlerden faydalanılarak optimizasyon koşulları ve kaplaması gerçekleştirilen malzemelerin korozyona dayanıklılık özellikleri incelenmiştir.

3.2.2. PDP Yöntemi ile TAFEL Eğrilerinin Elde Edilmesi

Bütün çalışmalar Ivium Vertex cihazında PDP yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotlar kaplamalı ve kaplamasız olarak 0,1 M H_2SO_4 ve %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisine daldırılmış ve 50 mV/s tarama hızıyla 1 V'dan -2

V'a kadar polarize edilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Polipirol/boyar madde ile kaplanan çelik çalışma elektrotları farklı daldırma süreleri boyunca (0.saat, 1.saat, 24.saat,72.saat, 96.saat, 168.saat, 192.saat, 240.saat, 336.saat, 432.saat) korozif çözeltilerde bekletilerek akım-potansiyel eğrileri kaydedilmiştir.

3.2.3. EIS Yöntemi ile Nyquist ve Bode Eğrilerinin Elde Edilmesi

Bütün denemeler Ivium Vertex cihazında Alternatif Akım Empedansı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı daldırma süreleri boyunca gerçekleştirilen deneyler alternatif akım empedans tekniği ile açık devre potansiyelinde, 10^5 - 10^{-2} Hz frekans aralığında 10 mV genlikte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Nyquist ve Bode eğrileri şeklinde gösterilmiştir.

3.2.4. Çalışmada Kullanılan Elektrotların Hazırlanması

3.2.4.1. Çalışma Elektrotu Hazırlanması

430 kodlu paslanmaz çelik çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Bütün 430 kodlu çelik malzemeler 1 cm genişlik 1 mm kalınlığında kesilmiştir. Çalışma yüzeyini deneye hazırlamak amacıyla iki farklı numaralı (sırayla 240 ve 1200) zımpara kağıtları kullanılmış ve yüzey zımparalanarak temiz, pürüzsüz ve parlak olması sağlanmıştır. Pürüzsüzleştirilen çalışma yüzeyi 1:1 oranında hazırlanan etil alkol:aseton çözeltisi ile yıkanmış ve oda sıcaklığında (25°C) 15 dk boyunca etil alkol:aseton çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Yıkama işlemi tamamlanan çalışma elektrotu çelikler etil alkol:aseton çözeltisinden çıkarılmış saf su ile tekrar yıkanmıştır.

3.2.4.2. Karşıt Elektrot Hazırlanması

Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmadan önce saf su ile iyice yıkanmış ve 10 dk boyunca ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

3.2.4.3. Referans Elektrot Hazırlanması

Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmış ve %3'lük potasyum klorür çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. KCl çözeltisinden çıkarılan Ag/AgCl elektrot saf su ile iyice yıkanmıştır.

Bütün elektrotlar çalışma öncesinde yıkandıktan sonra azot gazı ($N_{2(g)}$) ile kurutulmuştur.

3.3. DENEYSEL KISIM

3.3.1. Elektrokimyasal Deneyler

3.3.1.1. *Kronopotansiyometrik (Kronoamperometri) Yöntem Parametrelerinin Optimizasyon Deneyleri*

430 kodlu çeliğin pasifleştirme işleminde optimum koşulların bulunması amacıyla 3 farklı sürede kronoamperometri yöntemi ile denemeler yapılmıştır. Deney düzeneği hazır duruma getirildikten sonra balona 10 ml 0,1 M $H_2C_2O_4$ konulmuştur. 100 mV/s tarama hızı ve 0,5 V potansiyelde 30, 45 ve 60 dk'lık pasifleştirme işlemi uygulanmıştır. Elde edilen veriler incelenmiş ve optimum koşulun 45 dk olduğu bulunmuştur. Sonraki çalışmalar bu sürede gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.2. *Çevrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyonu Deneyleri*

430 kodlu paslanmaz çeliğin elektrokimyasal davranışları optimum koşulları belirleyebilmek amacıyla denemeler yapılmıştır. Tüm elektrotların yerleştirilmesi tamamlandıktan sonra optimizasyon denemeleri öncesi elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltisi, konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde 71 µl pirol monomeri, 1 ml boyar madde (LR2B, LGB, LRG) çözeltisi balon jojeye konularak ve 10 ml'ye 0,1 M oksalik asit ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Hazırlanan 10 ml elektrolit çözeltisi 3 boyunlu balona alınmış ve optimizasyon denemelerine başlanmıştır.

▪ Konsantrasyon Optimizasyonu

Katkı olarak kullanılacak olan 3 ayrı boyar maddenin pirol monomeri ile çalışma elektrotu yüzeyine en uygun hangi konsantrasyonda kaplanacağını belirlemek amacıyla 4 ayrı konsantrasyon seçilmiştir. 1×10^{-2} M ile 1×10^{-5} M konsantrasyon aralığında hazırlanmış boyar madde stok çözeltileri elektrolit çözeltisinde 1/10 oranında seyreltilmiş olup 1×10^{-3} M ile 1×10^{-6} M konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Bu amaçla LR2B için 20 çevrim, 100mV/s tarama hızında, -0.6 V – +0.8 V potansiyel aralığında, LGB için 20 çevrim, 100mV/s tarama hızında, -0.7 V – +0.8 V potansiyel aralığında ve LRG için 20 çevrim, 100mV/s tarama hızında, -0.8 V – +0.9 V potansiyel aralığında katodik yönde kaplamalar yapılmıştır. Kaplaması gerçekleşen çelik elektrotların voltamogramları incelenmiştir.

▪ Tarama Hızı Optimizasyonu

Tez çalışmasında optimum tarama hızının belirlenmesi için kaplamalar 3 farklı tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametri yöntemi ile 50mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s tarama hızlarında kaplamalar yapılmıştır. 0,1 M pirol konsantrasyonu ve LR2B için -0.6 V – +0.8 V potansiyel aralığı, 1×10^{-5} M konsantrasyon ve 10 çevrim sayısında, LGB için -0.7 V – +0.8 V potansiyel aralığı, 1×10^{-4} M konsantrasyon ve 10 çevrim sayısında, LRG için -0.8 V – +0.9 V potansiyel aralığı, 1×10^{-3} M konsantrasyon ve 10 çevrim sayısında katodik yönde taramalar yapılmıştır. Kaydedilen voltamogramlar incelenmiş ve çalışma 100 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

▪ Çevrim Sayısı Optimizasyonu

Optimum çevrim sayısını belirlemek amacıyla çevrimsel voltametri yöntemi kullanılmış 3 farklı çevrim sayısı ile denemeler yapılmıştır. 5, 10 ve 15 çevrim için 100mV/s tarama hızı, 0,1M pirol konsantrasyonu kullanılarak LR2B için -0.6 V – +0.8 V potansiyel aralığı, 1×10^{-5} M konsantrasyonda, LGB için -0.7 V – +0.8 V potansiyel aralığı, 1×10^{-4} M konsantrasyonda ve LRG için -0.8 V – +0.9 V potansiyel aralığı, 1×10^{-3} M konsantrasyonda katodik yönde taramalar yapılmıştır. Elde edilen voltaqramlar kaydedilerek incelenmiş 20 çevrim tarama sonraki çalışmalarda kullanılmıştır.

▪ Potansiyel Aralığı Optimizasyonu

Optimum potansiyel aralığını belirlemek için her bir boyar madde için 2 ayrı voltaj aralığında çalışılmıştır. Çevrimsel voltametri yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalarda 0,1M pirol konsantrasyonu kullanılmış, 100mV/s tarama hızında ve 10 çevrim taramada gerçekleştirilmiştir. LR2B için 1×10^{-5} M konsantrasyonda -1 – +1 V ve -0.6 V – +0.8 V potansiyel aralıkları, LGB için 1×10^{-4} M konsantrasyonda -1.3 – +1.3 V ve -0.7 V – +0.8 V potansiyel aralıkları, ve LRG için 1×10^{-3} M konsantrasyonda -1.2 – +1.2 V ve -0.8 V – +0.9 V potansiyel aralıklarında katodik yönde taramalar yapılmıştır. Kaydedilen voltamogramlar incelenerek optimum potansiyel aralıkları LR2B için -0.6 V – +0.8 V, LGB için -0.7 V – +0.8 V ve LRG için -0.8 V – +0.9 V seçilmiştir.

3.3.1.3. Polipirol/Boyar Madde Kompozit Kaplama Deneylerinin Yapılışı

430 kodlu paslanmaz çelik çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Deney düzeneği hazır duruma getirildikten sonra balona 10 ml elektrolit çözeltisi (71 µl 0,1 M pirol ve optimum konsantrasyona sahip 1'er ml LR2B, LGB, LRG boyar maddeleri) eklenmiştir. Çalışma elektrotunun kaplanması için CV yöntemi ile 0,1 M pirol konsantrasyonunda 100 mV/s çevrim hızında 20 çevrim taramada ve LR2B için -0.6 V – +0.8 V, LGB için -0.7 V – +0.8 V, LRG için -0.8 V – +0.9 V potansiyel aralıklarında katodik yönde taramalar yapılmıştır. Çelik elektrotların kaplanmaları sağlanmıştır.

3.3.1.4. Kompozit Kaplamaların PDP Yöntemi Deneyleri

PPy/LR2B, PPy/LGB ve PPy/LRG kaplamalı çelik elektrotlar 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisine daldırılmıştır. 50 mV/s tarama hızıyla 1 V'dan -2 V'a kadar polarize edilmiş ve akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

3.3.1.5. Kompozit Kaplamaların EIS Yöntemi Deneyleri

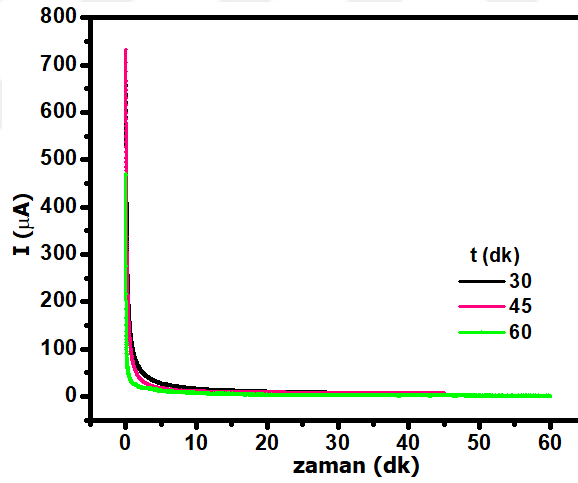
PPy/LR2B, PPy/LGB ve PPy/LRG kaplamalı çelik elektrotların empedans denemeleri açık devre potansiyelinde, 10⁵ -10⁻² Hz frekans aralığında 10 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. Nyquist ve Bode eğrileri kaydedilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. ELEKTROKİMYASAL DENEYLERİN BULGULARI

4.1.1. Kronopotansiyometrik (Kronoamperometri) Yöntem Parametrelerinin Optimizasyon Bulguları

430 kodlu çelik örneğinin pasifleştirme deneyleri kronoamperometre yöntemi ile incelenmiştir. Çalışma elektrodu yüzeyinde iyi yapışma, pürüzsüzlük ve parlaklığa sahip PPy kaplama elde etmek için, 430 kodlu çelik numuneleri elektropolimerizasyondan önce 0,1M $H_2C_2O_4$ çözeltisinde +0,5 V' de (Ag/AgCl) polarize edilmiştir. Deneyler iki tekrar ile gerçekleştirilmiştir. 100 mV/s tarama hızı ve +0,5 V potansiyelde 30, 45 ve 60 dk' lık pasifleştirme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 4.1: 430SS Pasifleştirme Voltamogramı

Şekil 4.1' de 430SS kodlu çelik elektrodun polimerizasyon işlemi pasifleştirilme voltamogramı görülmektedir. Birçok endüstriyel uygulama için, düşük tarama hızında ve aynı zamanda karmaşık bir ekipman gerektirmeyen tek bir potansiyelde çalışmak oldukça ilgi çekici ve kullanılan bir yöntemdir [52]. Şekil 4.1'de akım yoğunluğunun 3 farklı deneme için de aniden azaldığı görülmektedir. 60 sn polarizasyondan sonra sırayla 30, 45 ve 60 dk' lık denemeler için akım 658 $\mu A'$ dan 95 $\mu A'$ ya, 732 $\mu A'$ dan 73 $\mu A'$ ya ve 469 $\mu A'$ dan 133 $\mu A'$ ya düşmüştür. Bükülme noktaları incelendiğinde numunenin akım yoğunluğu neredeyse sıfırdır. Bu, elektrodlar üzerinde pasifleştirilmiş bir

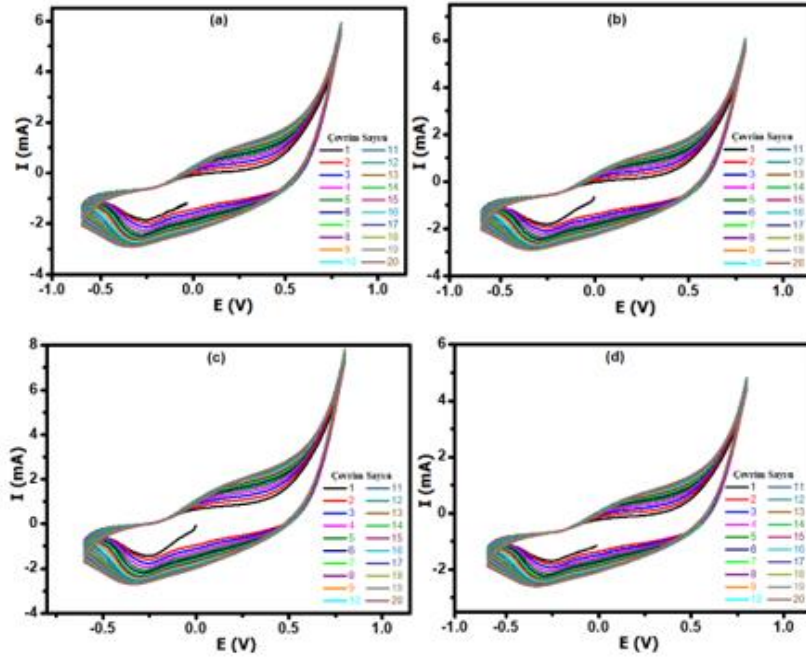
tabakanın oluştuğu anlamına gelir [6]. Pasifleştirme işlemi için srelerin bitimindeki akım yoğunluklarına bakıldığında sırayla 30, 45 ve 60 dk için 9.9 μA , 6.6 μA ve 9.7 μA olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda pasifleştirme için en uygun süre olarak 45 dk seçilmiştir.

4.1.2. Polipirol/Boyar Madde Kompozit Kaplamaların evrimsel Voltametri Parametrelerinin Optimizasyon Bulguları

0,1 M pirol konsantrasyonunda 3 farklı boyar madde ile dopantlanarak kaplaması gerçekleştirilen örneklerin elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiş, anodik yönde taramalar yapılmıştır. Optimizasyona ait elektropolimerizasyon voltamogramları incelendiğinde, devam eden CV taramalarında tepe akımlarında önce artış gözlemlenmiştir. Bu pikler 430SS yüzeyinde PPy/boyar madde polimerizasyonu nedeniyle aşamalı olarak büyümüştür. Kompozit tabakaları 430SS elektrodu üzerine kmş ve yüzeyde 430SS/PPy/LR2B ve 430SS/PPy/LRG için siyah/kırmızı renkli, 430SS/PPy/LGB için siyah/yeşil renkli ve oldukça homojen kaplamalar oluşmuştur. Kaplamaların rengi boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Tekrar eden döngüler sırasında yeni kaplanan kompozit tabakanın, düşük potansiyellerde yükseltgenme ve indirgenme bölgelerinde geniş anodik ve katodik pikler oluşmuştur. Kaplamalar pik akımları ve CV tarama alanlarında biriken kaplama miktarları optimizasyon parametrelerine göre karşılaştırılmıştır.

4.1.2.1. Boyar Madde Konsantrasyonu Optimizasyonunun Bulguları

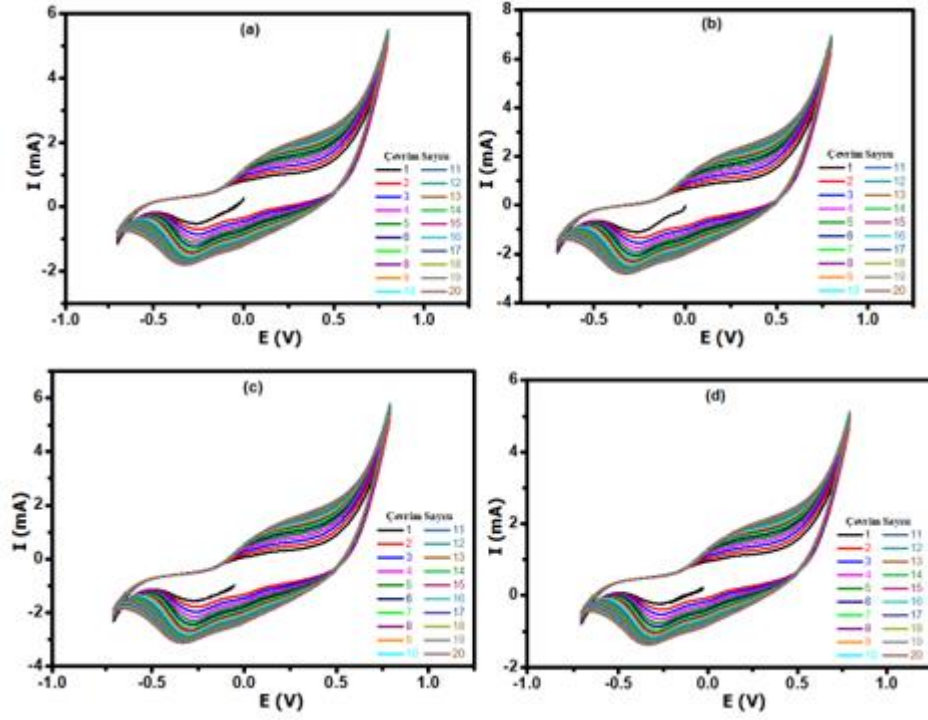
şekil 4.2’de 430SS elektrodun 4 farklı LR2B konsantrasyonunda çizilen voltamogramı görülmektedir.



Şekil 4.2: 430SS/PPy/LR2B konsantrasyon CV' leri a) 1×10^{-3} M b) 1×10^{-4} M
c) 1×10^{-5} M d) 1×10^{-6} M

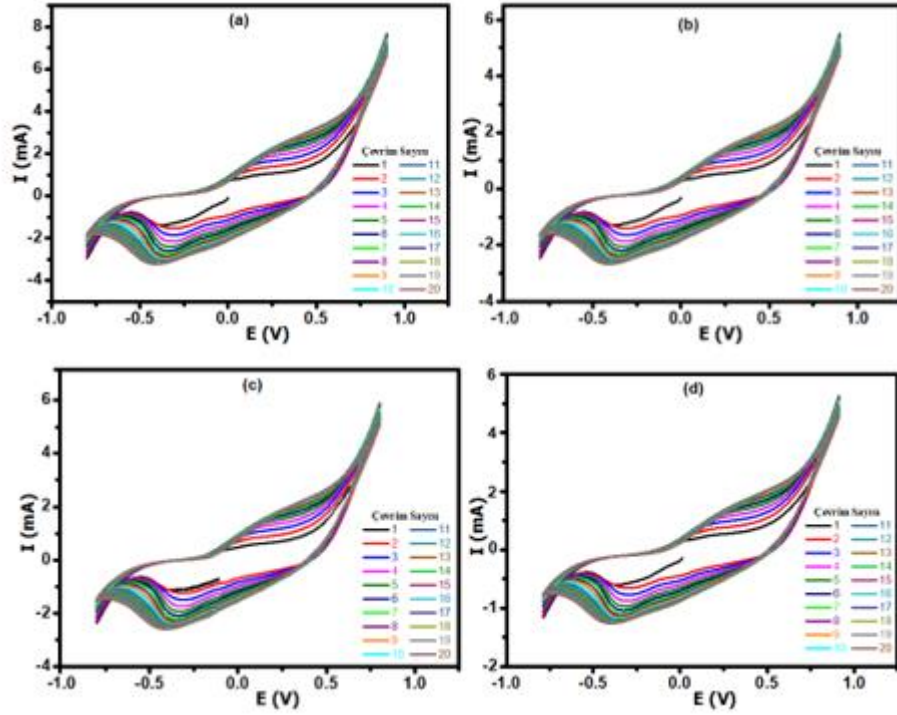
Şekil 4.2'deki çelik üzerine kaplanan pirolün oksidasyon piklerinde LR2B iyonlarının engelleyici etkisinden kaynaklanan sonraki potansiyel taramaları sırasında düşüş görülmüştür. Bu elektrokimyasal davranış, oksalik asit ortamında polarize paslanmaz çelik elektrot yüzeyine kaplanan pirol için gözlemlenen bir davranıştır [48]. Pirolün oksidasyon davranışının aksine akım yoğunluğu değerleri artan çevrim sayısı ile azalmıştır. Bu durum, yeni üretilmiş 430SS/PPy/LR2B filmlerinin PPy filmlerine kıyasla nispeten düşük iletkenliğine bağlanabilir [40]. Akım değeri 20. çevrim ve 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için sırayla 5,88, 6,42, 7,27 ve 5,36 mA düzeyinde görülmektedir. Kaplama miktarları 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon ve 20 çevrim için hesaplandığında sırayla 0,0176, 0,0192, 0,0230 ve 0,0172 mgcm⁻² olup yüksek korozyon direnci ve düşük korozyon akımına sahip 1×10^{-5} M LR2B konsantrasyonu optimumdur.

Şekil 4.3' te 430SS elektrodun 4 farklı LGB konsantrasyonunda çizilen voltamogramı verilmiştir.



Şekil 4.3: 430SS/PPy/LGB konsantrasyon CV'leri a) 1×10^{-3} M b) 1×10^{-4} M c) 1×10^{-5} M d) 1×10^{-6} M

Şekil 4.3'te elektropolimerizasyon voltamogramı incelenmiş, akım değerinin 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M için sırayla 5,63, 6,47, 6,08 ve 5,14 mA olduğu görülmüştür. 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için sırayla 0,0184, 0,0389, 0,0326 ve 0,0179 mgcm⁻² kaplama miktarına sahiptir. Yüksek korozyon direnci ve düşük korozyon akımına sahip 1×10^{-4} M LGB optimum konsantrasyondur.



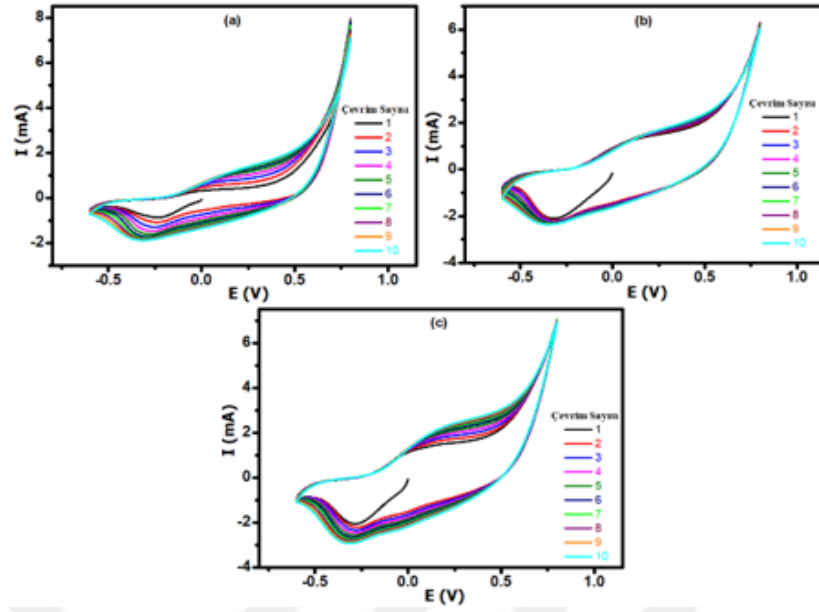
Şekil 4.4: 430SS/PPy/LRG konsantrasyon CV'leri a) 1×10^{-3} M b) 1×10^{-4} M c) 1×10^{-5} M d) 1×10^{-6} M

Şekil 4.4'te ki 430SS elektrodun farklı LRG konsantrasyonuna ait voltamogramına göre akım değeri 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M için sırayla 6,61, 5,41, 5,93 ve 5,13 mA olarak okunmuştur. Kaplama miktarları 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için hesaplandığında sırayla 0,0489, 0,0195, 0,0211 ve 0,0176 mgcm⁻² bulunmuştur. Yüksek korozyon direnci ve düşük korozyon akımına sahip optimum konsantrasyon 1×10^{-3} M' dir.

4.1.2.2. Kompozit Kaplamaların Tarama Hızı Optimizasyonunun Bulguları

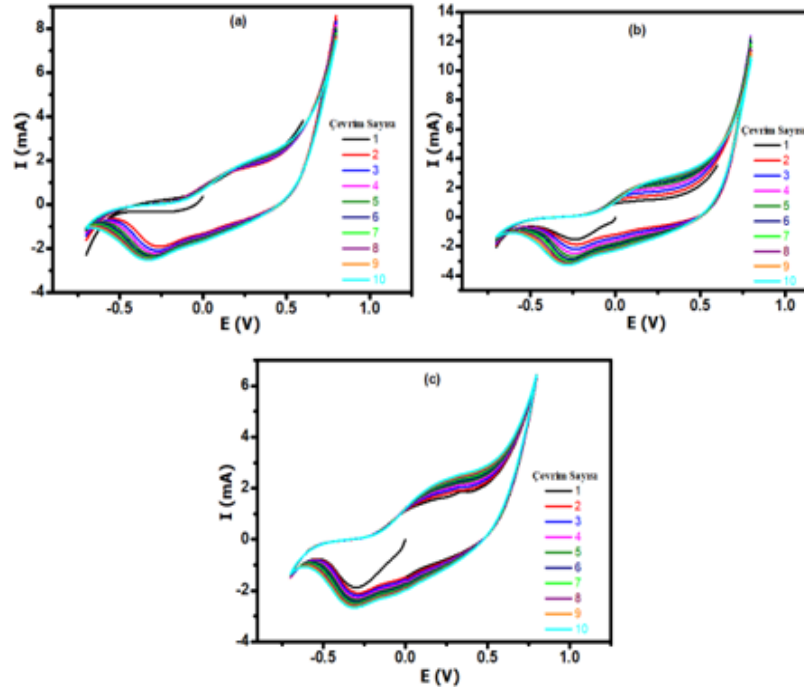
Polipirol/boyar madde kompozit kaplamaların 3 farklı tarama hızında (50 mVs^{-1} , 100 mVs^{-1} ve 200 mVs^{-1}) elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir.

430SS/PPy/LR2B elektrodun farklı tarama hızlarında çizilen voltamogramları Şekil 4.5'de görülmektedir.



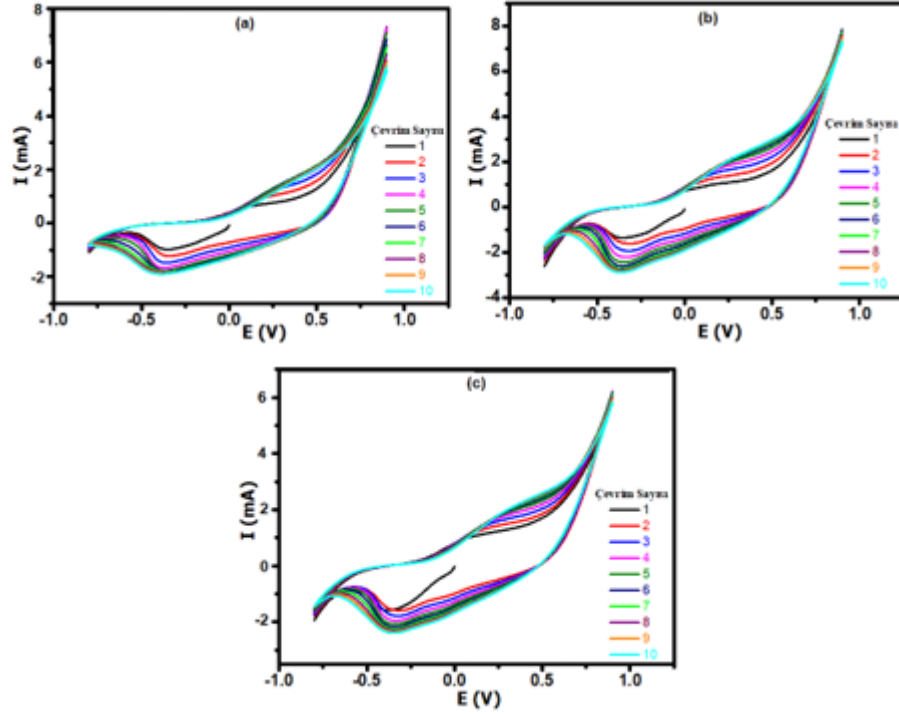
Şekil 4.5: 430SS/PPy/LR2B Tarama Hızı CV' leri a) 50 mVs⁻¹ b) 100 mVs⁻¹ c) 200 mVs⁻¹

Şekil 4.5'deki elektropolimerizasyon voltamogramına göre 50, 100 ve 200 mV s⁻¹ için sırayla 7,03, 6,95 ve 6,94 mA akım değerine sahiptir. 10 çevrim için kaplama miktarları hesaplandığında toplam 0,0320, 0,0198 ve 0,0131 mgcm⁻²' dir. Optimum tarama hızı olarak 100 mVs⁻¹ seçilmiştir.



Şekil 4.6: 430SS/PPy/LGB Tarama Hızı CV' leri a) 50 mVs⁻¹ b) 100 mVs⁻¹ c) 200 mVs⁻¹

Şekil 4.6’da verilen 430SS/PPy/LGB elektrodun farklı tarama hızları için voltamogramlarına göre 50, 100 ve 200 mV s^{-1} için akım değeri sırayla 7,47, 10,95 ve 6,42 mA ’ dir. Kaplama miktarları 10 çevrim için 0,0301, 0,0405 ve 0,0348 mgcm^{-2} olarak hesaplanmıştır. Optimum tarama hızı 100 mVs^{-1} ’ dir.



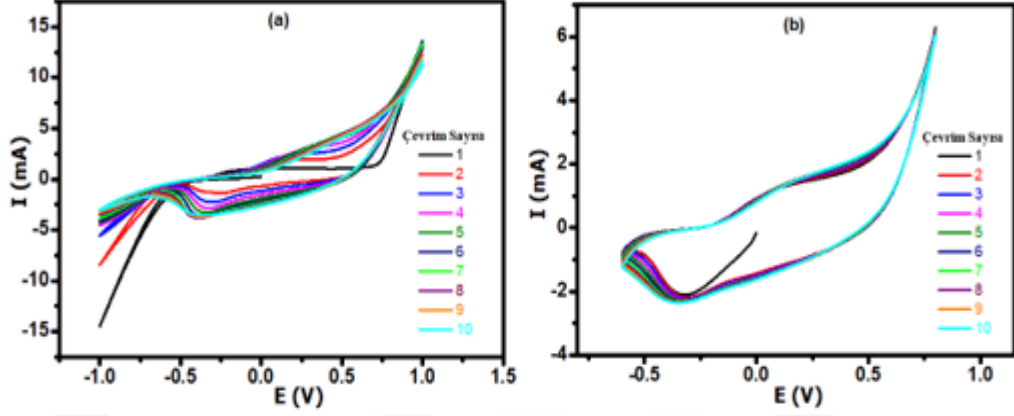
Şekil 4.7: 430SS/PPy/LRG Tarama Hızı CV’ leri a) 50 mVs^{-1} b) 100 mVs^{-1} c) 200 mVs^{-1}

Şekil 4.7’de 430SS/PPy/LRG elektrodun farklı tarama hızlarında voltamogramları incelendiğinde 50, 100 ve 200 mV s^{-1} tarama hızlarının 10. çevrimi için sırayla 7,29, 7,34 ve 6,67 mA akım değeri mevcuttur. Kaplama miktarları hesaplanmış ve 10 çevrim için toplam 0,0457, 0,0467 ve 0,0424 mgcm^{-2} bulunmuştur. 100 mVs^{-1} optimum tarama hızıdır.

4.1.2.3. Kompozit Kaplamaların Potansiyel Aralığı Optimizasyonu Bulguları

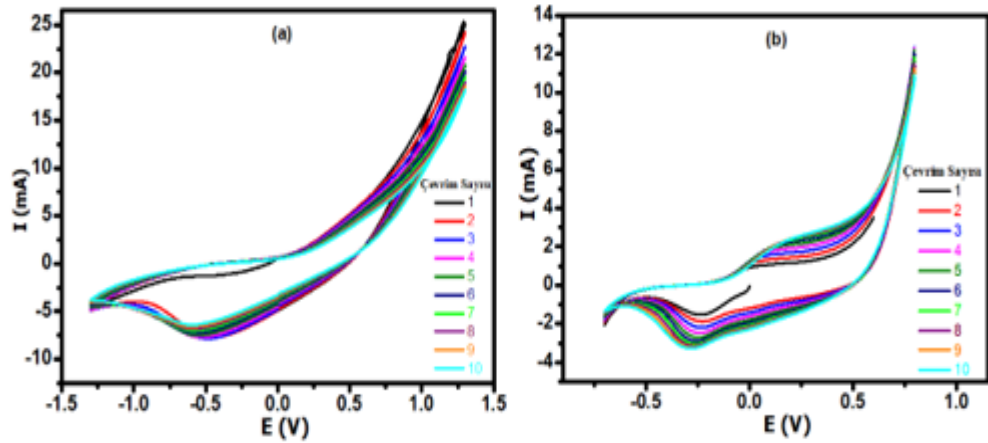
Polipirol/boyar madde kompozit kaplamaların 2 farklı potansiyel aralıklarında davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. 430SS/PPy/LR2B kaplaması için (-0.6 – +0.8) V ve (-1 – +1) V potansiyel aralıkları, 430SS/PPy/LGB kaplaması için (-0.7 – +0.8) V ve (-1.3 – +1.3) V potansiyel aralıkları ve 430SS/PPy/LRG kaplaması için (-0.8 – +0.9) V ve (-1.2 – +1.2) V potansiyel aralıkları için deneyler yapılmıştır.

Şekil 4.8’de 430SS/PPy/LR2B elektrodun 2 farklı potansiyel aralığına ait voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.8: 430SS/PPy/LR2B Potansiyel Aralığı CV’ leri a) -1 V – +1 V b) -0.6 V – +0.8 V

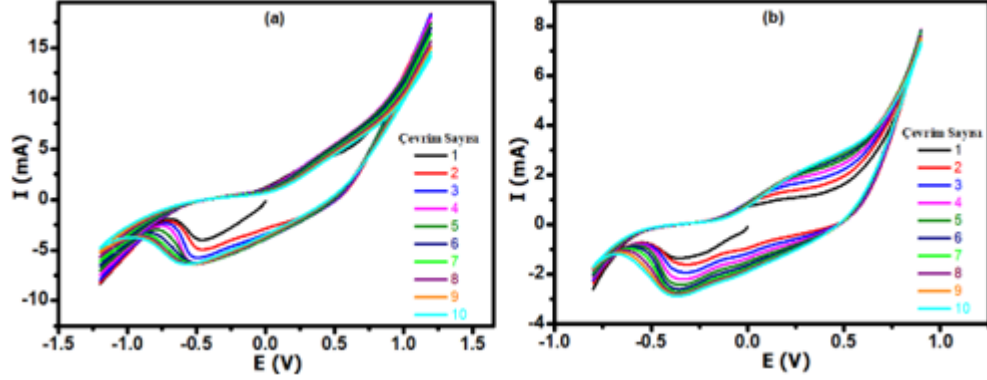
Şekil 4.8’de elektropolimerizasyon voltamogramına göre akım değeri (-0.6 – +0.8) V ve (-1 – +1) V potansiyel aralıklarının 10. çevrimi için sırayla 6,95 ve 11,27 mA düzeyindedir. Kaplama alanları 10 çevrim için hesaplanmış ve toplam miktar sırayla 0,0198, 0,0346 mgcm⁻²’ dir. Alan değerleri beklendiği gibi potansiyel aralıklarıyla artıp, tarama hızlarıyla azalmasına rağmen yüksek korozyon direnci ve düşük korozyon akımına sahip (-0.6 – +0.8) V potansiyel aralığı optimum kabul edilmiştir.



Şekil 4.9: 430SS/PPy/LGB Potansiyel Aralığı CV’ leri a) -1.3 V – +1.3 V b) -0.7 V – +0.8 V

Şekil 4.9’da 430SS/PPy/LGB elektrodun 2 farklı tarama hızı için verilen voltamogramlarda akım değerinin (-0.7 – +0.8) V ve (-1.3 – +1.3) V potansiyel aralıklarının 10. çevrimi için sırayla 10,95 ve 18,18 mA düzeyinde olduğu

görülmektedir. Toplam kaplama alanları 10 çevrim için sırayla 0,0808, 0,0471 mgcm^{-2} , dir. (-0.7 – +0.8) V potansiyel aralığı optimum seçilmiştir.

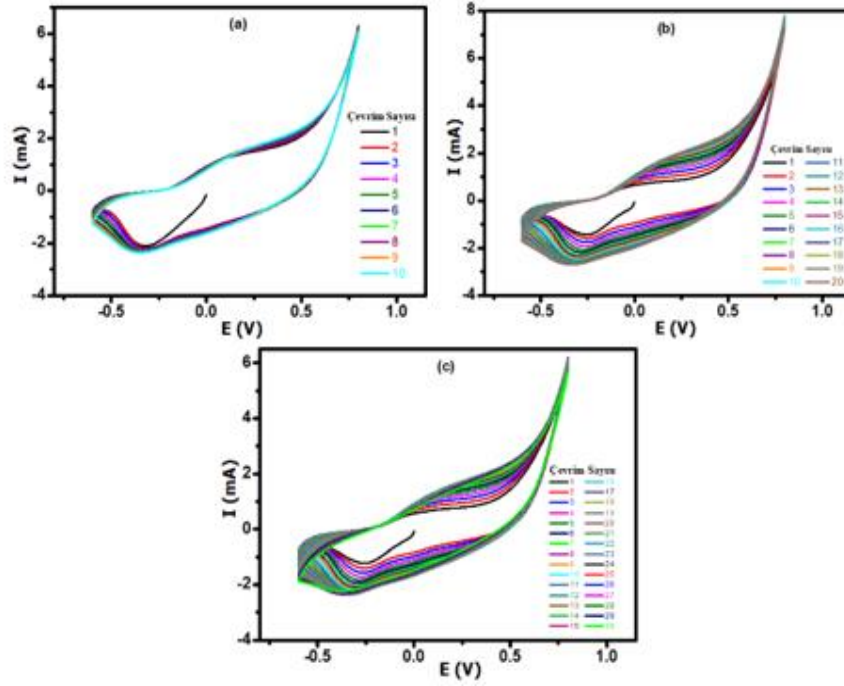


Şekil 4.10: 430SS/PPy/LRG Potansiyel Aralığı CV'leri a) -1.2 V – +1.2 V b) -0.8 V – +0.9 V

Şekil 4.10'da 430SS/PPy/LRG elektrodun 2 farklı tarama hızı için elektropolimerizasyon voltamogramı incelendiğinde, (-0.8 – +0.9) V ve (-1.2 – +1.2) V potansiyel aralıklarının 10. çevrimi için sırayla 7,43, 14,56 mA akım değerlerine sahiptir. Kaplama miktarları 10 çevrim için hesaplanmış ve toplam miktar sırayla 0,0917, 0,0467 mgcm^{-2} , dir. (-0.7 – +0.8) V potansiyel aralığı yüksek korozyon direnci ve düşük korozyon akımına sahip olan optimum aralıktır.

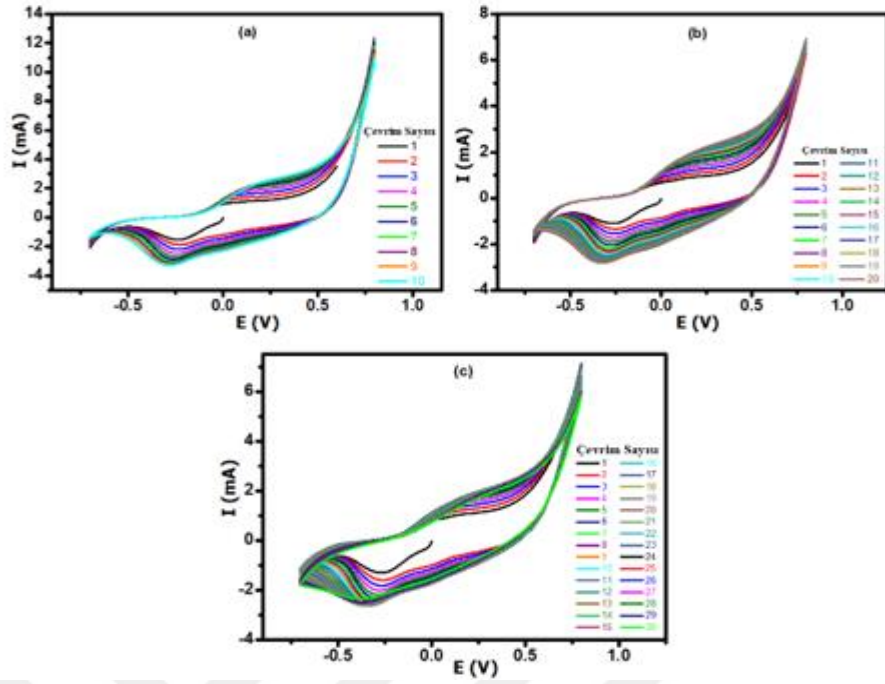
4.1.2.4. Kompozit Kaplamaların Çevrim Sayısı Optimizasyonunun Bulguları

Çevrim sayısı optimizasyonu için 3 farklı çevrim sayısında (10, 20 ve 30 çevrim) kaplamalar yapılmıştır. Elde edilen kaplamaların voltamogramları kaydedilmiştir.



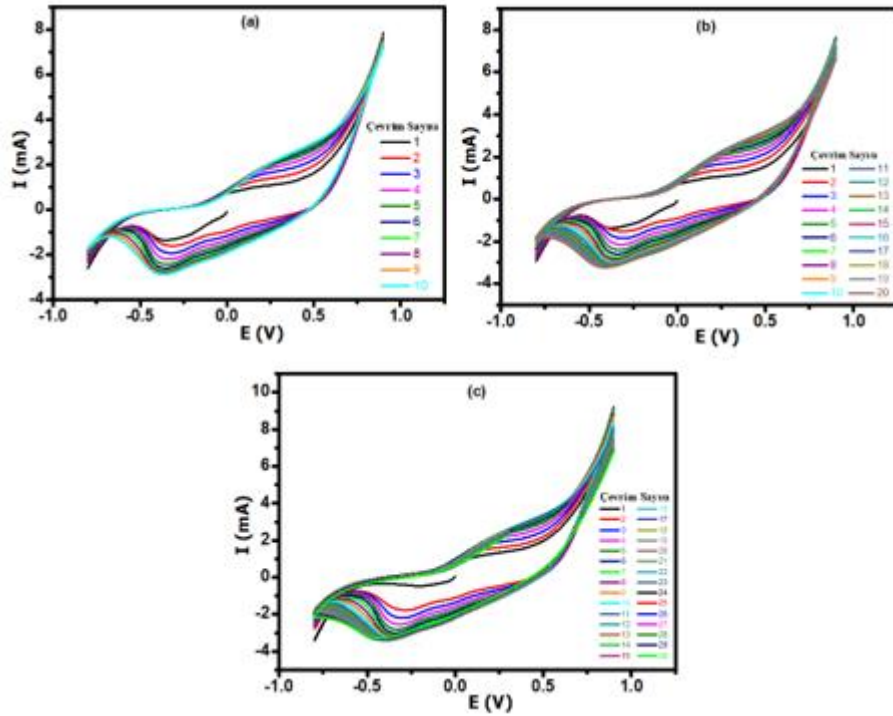
Şekil 4.11: 430SS/PPy/LR2B Çevrim Sayısı CV' leri a) 10 çevrim b) 20 çevrim c) 30 çevrim

Şekil 4.11'de 430SS/PPy/LR2B elektrodun 3 farklı çevrim sayısına ait elektropolimerizasyon voltamogramına göre akım değeri 10, 20 ve 30 çevrim için sırayla 6,95, 7,27 ve 5,73 mA olup, 10, 20 ve 30 çevrim için sırayla 0,0198, 0,0230 ve 0,0174 mgcm^{-2} toplam kaplama miktarlarına sahiptir. Optimum çevrim sayısı 20 çevrimdir.



Şekil 4.12: 430SS/PPy/LGB Çevrim Sayısı CV' leri a) 10 çevrim b) 20 çevrim c) 30 çevrim

Şekil 4.12'de 430SS/PPy/LGB elektrodun 3 farklı çevrim sayısı için voltamogramları görülmektedir. Akım değeri 10, 20 ve 30 çevrim için sırayla 10,95, 6,47 ve 5,85 mA düzeyindedir. Kaplama miktarları hesabına göre toplam miktarlar sırayla 0,0808, 0,0533 ve 0,0344 mgcm^{-2} dir. 20 çevrim optimum kabul edilmiştir.

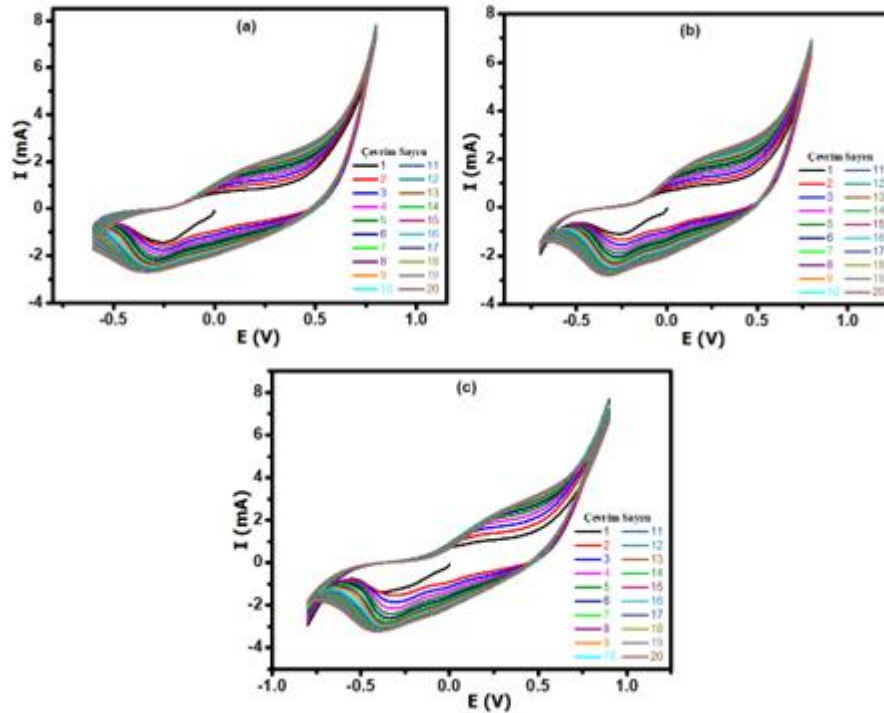


Şekil 4.13: 430SS/PPy/LRG Çevrim Sayısı CV' leri a) 10 çevrim b) 20 çevrim c) 30 çevrim

Şekil 4.13 430SS/PPy/LRG elektrodun 3 farklı çevrim sayısı için elektropolimerizasyon voltamogramıdır. 10, 20 ve 30 çevrim için incelenen akım değerleri sırayla 7,43, 6,61, 6,82 mA olup, toplam kaplama miktarları 0,0467, 0,0489 ve 0,0355 mgcm⁻² olarak hesaplanmıştır. 20 çevrim optimum çevrim sayısı seçilmiştir.

4.1.3. Elektrokimyasal Yöntemle Kaplanan Kompozitler ile İlgili Bulgular

430SS kodlu çelik örneği üzerine 3 farklı boyar madde ile dopantlanan polipiröl kaplamaların elektrokimyasal davranışları CV yöntemi ile incelenmiştir. Deneyler iki tekrar ile gerçekleştirilmiştir. 430SS/PPy/LR2B kaplamalar 1×10^{-5} M LR2B konsantrasyonunda, 100 mVs⁻¹ tarama hızında, 20 çevrim ve -0,6 V – +0,8 V potansiyel aralığında, 430SS/PPy/LGB kaplamalar 1×10^{-4} M LGB konsantrasyonunda, 100 mVs⁻¹ tarama hızında, 20 çevrim ve -0,7 V – +0,8 V potansiyel aralığında, 430SS/PPy/LRG kaplamalar 1×10^{-3} M LRG konsantrasyonunda, 100 mVs⁻¹ tarama hızında, 20 çevrim ve -0,8 V – +0,9V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Taramalar anodik yönde yapılmıştır.



Şekil 4.14: Elektropolimerizasyon CV'leri a) 430SS/PPy/LR2B b) 430SS/PPy/LGB

c) 430SS/PPy/LRG

Artan döngü sayılarıyla, her dizinin sonunda akım yoğunluğu azalır. Tekrarlayan döngülerde akım yoğunluğundaki azalma devam eder. Pirolün oksidasyon davranışı

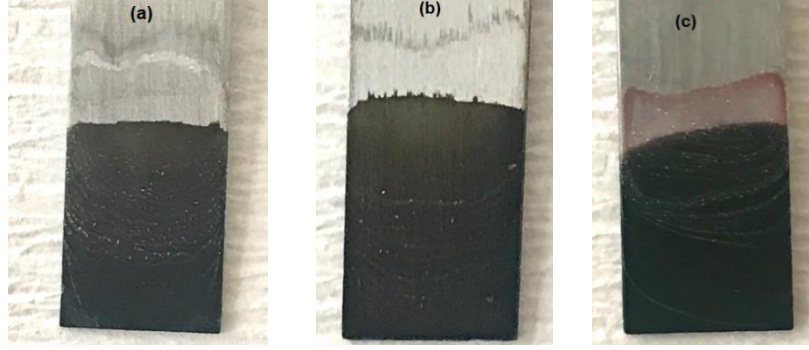
gereği her dizinin sonundaki akımdaki hafif artış beklenmektedir [53]. Beklentinin aksine akım yoğunluğu değerleri artan çevrim sayısı ile azalmıştır. Metal yüzeyinde PPy kaplama oluşumunu doğrulayan, tarama sayısındaki artışla hafifçe azaldığı bulunmuştur [4]. Bu durum, yeni üretilen dopantlanmış PPy filmlerin PPy filmlerine kıyasla nispeten düşük iletkenliği ile ilgilidir [40].

Voltamogramlarda akımda önce artış sonra azalış gözlemlenmiştir. 430SS çelik yüzeyinde homojen kaplamaların oluşumu görülmektedir. Artan döngü sayılarıyla, kompozitin oksidasyon piklerinin yoğunluğu azalırken, her döngünün sonunda akım yoğunluğunda hafif bir artış gözlemlenmiştir. Akımda önce artış sonra azalış gözlemlenmiştir. Bu durum kompozit tabakasının 430SS çelik elektrodu üzerine çöktüğünün göstergesidir.

Şekil 4.14:a' da 430SS/PPy/LR2B elektropolimerizasyonunun voltamogramı görülmektedir. Yeni üretilen filmlerde meydana gelen oksidasyon ve indirgeme süreçleri, birinci çevrimi takiben ileri ve geri taramalarda gözlemlenmiştir. Pirol oksidasyonu hızlı polimerizasyona yol açar ve yüzeyi kısa sürede kaplar, dolayısıyla substrat-elektrolit etkileşimini engellediği sonucuna varılabilir [54]. Monomer oksidasyon işlemi, birinci anodik taramada +0,25 V civarında akım artışı görülmektedir. Yükseltgenme akımı değeri devam eden döngüler için artmıştır. Ag/AgCl' ye karşı -0,4 V potansiyel civarında gözlenen redüksiyon pikleri, PPy/LR2B elektropolimerizasyonunu göstermektedir ve aşamalı olarak büyümüştür.

Şekil 4.14:b' de PPy/LGB elektropolimerizasyonunun voltamogramına göre monomer oksidasyon işlemi, birinci anodik taramada +0,10 V civarında akım artışı görülmektedir. Yükseltgenme akımı değerinde artış sonraki döngüler için de görülmüştür. Ag/AgCl' ye karşı -0,25 V potansiyel civarında redüksiyon pikleri gözlemlenmiştir. Aşamalı olarak büyüyen redüksiyon pikleri PPy/LGB elektropolimerizasyonuna işaret etmektedir.

Şekil 4.14:c' de PPy/LRG elektropolimerizasyonunun voltamogramı görülmektedir. Monomer oksidasyon işlemi, birinci anodik taramada +0,40 V civarında akım artışı görülmektedir. Sonraki döngülerde de yükseltgenme akımı değerinde artmıştır. Ag/AgCl' ye karşı -0,35 V potansiyel civarında gözlenen redüksiyon pikleri, PPy/LRG elektropolimerizasyonunun göstergesidir.



Şekil 4.15: Elektropolimerizasyon ile kaplanan 430SS örnekler a) PPy/LR2B b) PPy/LGB
c) PPy/LRG

5. TARTIŞMA

Ardışık CV yöntemi ile çizilen voltamogramlar değişik koşullarda en iyi kaplamayı elde etmek için optimize edilmiştir. Optimize edilen her koşul için potansiyodinamik yöntemler kullanılarak kompozit kaplamaların nötral ortamdaki koruyucu özellikleri belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen kaplamaların koroziif ortama maruz kaldığında korozyon koruyucu özellikleri asidik ve nötral ortamlarda araştırılmıştır.

5.1. PDP YÖNTEMİ KULLANILARAK KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYON KORUMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

5.1.1. Optimizasyon Çalışmalarına Ait Potansiyodinamik Deneylerin Sonuçları

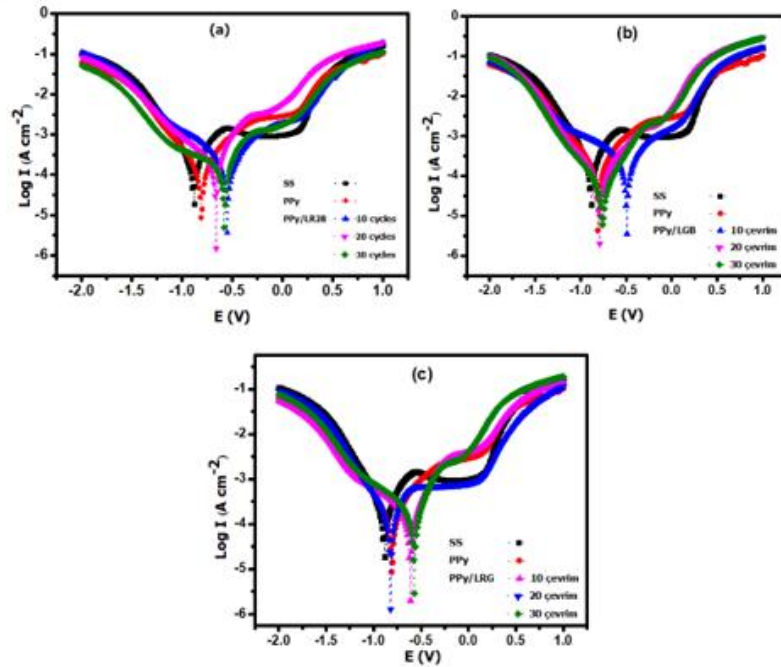
Yüksek korozyon potansiyeli ve düşük akım yoğunluğu farklı koşullarda kaplanan kompozit örnekler için incelenmiştir. Ayrıca polimer kaplamalar kaplanmamış 430SS ve 430SS/PPy ile karşılaştırıldığında da saf PPy kaplı (340SS/PPy) örneği için de pitting potansiyelinde pozitif kayma gözlemlenmiştir. Korozyon akım yoğunlukları (I_{corr}) kaplanmamış 430SS ve 340SS/PPy örnekler için sırasıyla 51,41 ve 8,66 μAcm^{-2} bulunmuştur. Tablo 5.1, Tablo 5.2 ve Tablo 5.3' te görülebileceği gibi, 430 SS/PPy örneğin korozyon potansiyeli (E_{corr}), kaplanmamış 430 SS' ye (-0,89 V) göre daha az negatif değerdedir (-0,81 V).

Anodik ve katodik prosesler için elde edilen kompozit tabakalar ile kaplanmamış 430SS karşılaştırılmıştır. E_{corr} değerleri, 430SS/PPy 'ye göre daha soy değerler taşır ve I_{corr} değerleri daha düşük olur. Kompozit kaplamalar için % η (% korozyon koruma) değerleri her zaman daha yüksek değerlere sahiptir. Tablo 5.1, Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'te sırayla 430SS/PPy/LR2B, 430SS/PPy/LGB ve 430SS/PPy/LRG örneklerine ait optimizasyon parametreleri için polarizasyon değerleri verilmiştir.

5.1.1.1. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Çevrim Sayısı Etkisinin Sonuçları

Kaplanmamış çelik ile karşılaştırıldığında kaplanmış çelik örneğin metal çözünme oranı belirgin derecede düşüktür. Böylece kaplamaların paslanmaz çelik yüzeyinde agresif koroziv koşulların gelişimi gecikir ve çukur oluşumu büyük ölçüde azalma gösterir. Korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) polimer film varlığında azalmıştır [55]. Literatürde bu değişim polimer kaplama oksidasyonu ile açıklanmaktadır. Elektrolit, kaplamadan alt tabaka alaşımına nüfuz ettiğinde, kaplamanın korozyon potansiyeli o seviyeye düşme eğilimindedir. Ancak alt tabaka alaşımının pasif olması ve kaplamanın korozyon türleri için etkili bir bariyer olması şartıyla, korozyon potansiyeli artış gösterebilir [56].

CV yöntemi ile 10, 20 ve 30 çevrimde PPy/LR2B, PPy/LGB ve PPy/LRG ile kaplanan 430 kodlu çelik %3,5 NaCl içerisine daldırılmış ve optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerindeki değişim $\log I = f(E)$ Potansiyodinamik Polarizasyon (PDP) Eğrileri çizilerek Şekil 5.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: 10, 20 ve 30 çevrim kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG

Şekil 5.1:a 430SS/PPy/LR2B kompozit kaplamaların 10, 20 ve 30 çevrim için E_{corr} değerleri sırayla -0,55, -0,66 ve -0,58 V olarak bulunmuştur (Tablo 5.1). CV' lerin

alanları gözönünde bulundurulduğunda, 20 CV döngüsünden sonra, 10 döngünün bile altına düşmüştür. Bu durumda PPy katmanları daha yüksek döngülerle oluşturulamaz. Muhtemelen, yüzeyde çöken büyük LR2B agregaları yeni pirol katmanlarının oluşumunu engeller [57]. Bu sonuç polarizasyon eğrileri ile örtüşmektedir. Korozyon akım yoğunlukları 10, 20 ve 30 çevrim için karşılaştırıldığında sırayla, 3,65, 1,49 ve 4,89 μAcm^{-2} dir. Bu, polipirol omurgasındaki imin gruplarının, metalin potansiyelini daha pasif bölgede stabilize etmek için Fe –NH– şelatlı fonksiyonel gruplara dönüştüğünü gösterir [57]. 430SS/PPy ve 10,20 ve 30 çevrim kaplamalı 430SS/PPy/LR2B için % η değerleri sırasıyla 83,16, 92,90, 97,10 ve 90,50 bulunmuştur.

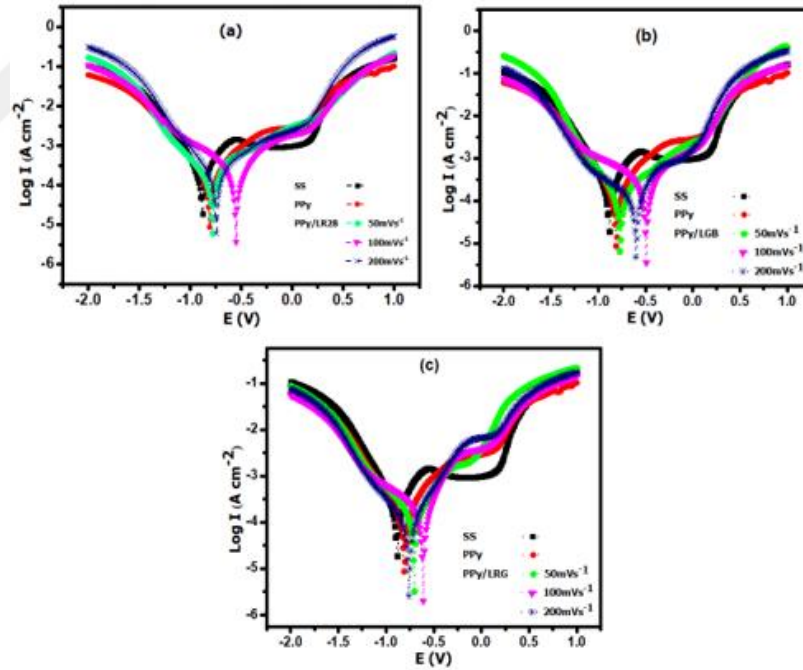
Şekil 5.1:b incelenmiş ve elde edilen 430SS/PPy/LGB kompozit tabakalar ile kaplanmamış 430SS karşılaştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon (PDP) yöntemi ile hesaplanan korozyon oranları, korozyon oranlarının olduğundan daha fazla tahmin edilmesine yol açar. Bunlar kararlı durum ölçümleri değildir ve ölçülen akım yoğunluğunun bir kısmı, alttaki metalin korozyonundan daha çok polimer kaplamanın oksidasyonundan kaynaklanmış olabilir [22]. Ayrıca polarizasyon eğrilerinden pitting potansiyelleri de belirlenebilir. Korozyon akım yoğunlukları 10, 20 ve 30 çevrim için karşılaştırıldığında sırayla, 4,61, 2,91 ve 4,79 μAcm^{-2} dir (Tablo 5.2). 430SS/PPy/LGB kompozit kaplamaların 10, 20 ve 30 çevrim için E_{corr} değerleri sırayla -0.49, -0.79 ve -0.76 V olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar kaplamanın 430 paslanmaz çeliğe bir tür anodik koruma veya anodik inhibitörler için koruma sağlayabildiğini göstermektedir [22]. 430SS/PPy ve 10, 20 ve 30 çevrim kaplamalı 430SS/PPy/LGB için % η değerleri sırasıyla 83,16, 91,03, 94,34 ve 90,68 bulunmuştur.

Şekil 5.1:c'de PPy/LRG kaplamaların PDP eğrileri incelenmiştir. Korozyon potansiyelinin negatif kayması (E_{corr}) ile polarizasyon eğrisi yüksek akım yoğunluğu bölgesine doğru hareket eder. Bu durum NaCl çözeltisinde kaplanmamış çeliğin korozyona uğrama oranının daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır [58]. Korozyon akım yoğunlukları 10, 20 ve 30 çevrim için karşılaştırıldığında sırayla, 2,01, 1,29 ve 2,89 μAcm^{-2} dir (Tablo 5.3). Oksitlenmiş iletken polimer kaplamanın yüksek pozitif redoks potansiyeli, katkılı iletken polimerin omik davranışında bulunarak metal yüzeyin pasif bölgedeki potansiyelini korur [59]. 430SS/PPy/LRG

kompozit kaplamaların 10, 20 ve 30 çevrim için E_{corr} değerleri sırayla -0,61, -0,82 ve -0,57 V olarak bulunmuştur. 430SS/PPy ve 10, 20 ve 30 çevrim kaplamalı 430SS/PPy/LRG için η değerleri sırasıyla 83.16, 96.05, 97.49 ve 94.38 bulunmuştur.

5.1.1.2. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Tarama Hızı Etkisinin Sonuçları

Kaplama olarak iletken polimerler kullanılarak demirli malzemelerin korozyon korumasının iyileştirildiği bildirilmiştir. İletken polimerlerin korozyon önleyici özellikleri, bu tür malzemelerin iletken hallerinde, elektro aktif arayüzü olağan konumundan, yani metal/çözelti arayüzünden değiştirebilmesi gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Filmin iletken durumunda etkili bir oksitleyici görevi gördüğü ve metali pasif durumda tutmak için anodik galvanik koruma sağladığı öne sürülmüştür [59].



Şekil 5.2: 50, 100, 200 mV/s tarama hızı ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG

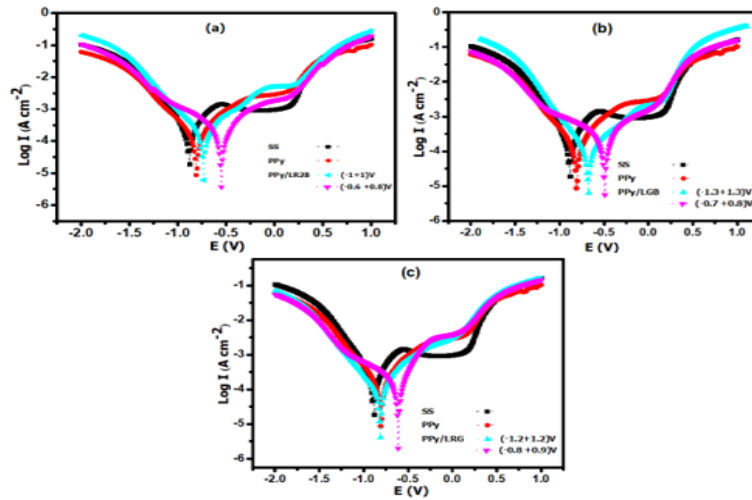
Şekil 5.2:a incelenmiş, 430SS/PPy/LR2B kompozit kaplamaların 50, 100 ve 200 V potansiyel için E_{corr} değerleri sırayla -0,55, -0,78 ve -0,74 V olarak bulunmuştur. Gözeneklilik nedeniyle, gerçek akım yoğunluğu doğru bir şekilde tahmin edilemez. Böyle bir gerçek akım yoğunluğunu hesaplamak mümkün değildir çünkü

gözeneklerin içindeki ıslak alan belirsiz kalır, dolayısıyla akım yoğunluğu tahmin edilebilir [20]. Korozyon akım yoğunlukları 50, 100 ve 200 V potansiyel için karşılaştırıldığında sırayla, 6,49, 3,65 ve 5,87 μAcm^{-2} ' dir. 430SS/PPy ve 50, 100 ve 200 V potansiyel kaplamalı 430SS/PPy/LR2B için η değerleri sırasıyla 83,16, 87,40, 92,90 ve 88,60 bulunmuştur.

Şekil 5.2:b incelendiğinde, 430SS/PPy/LGB kompozit kaplamaların 50, 100 ve 200 V potansiyel için E_{corr} değerleri sırayla -0,77, -0,49 ve -0,60 V olarak bulunmuştur. Korozyon akım yoğunlukları 50, 100 ve 200 V potansiyel için karşılaştırıldığında sırayla, 5,36, 4,61 ve 4,79 μAcm^{-2} ' dir. 430SS/PPy ve 50, 100 ve 200 V potansiyel kaplamalı 430SS/PPy/LGB için η değerleri sırasıyla 83,16, 89,57, 91,03 ve 90,33' tür.

Şekil 5.2:c incelenerek, 430SS/PPy/LRG kompozit kaplamalar ile kaplanmamış 430SS karşılaştırılmıştır. 430SS/PPy/LRG kompozit kaplamaların 50, 100 ve 200 V potansiyel için E_{corr} değerlerinin sırayla -0,70, -0,61 ve -0,76 V olduğu görülmüştür. Korozyon akım yoğunlukları 50, 100 ve 200 V potansiyel için karşılaştırıldığında sırayla, 3,25, 2,01 ve 2,59 μAcm^{-2} ' dir. 430SS/PPy ve 50, 100 ve 200 V potansiyel kaplamalı 430SS/PPy/LRG için η değerleri sırasıyla 83,16, 93,69, 96,05 ve 94,97 olup bu sonuçlar 430SS/PPy/LRG için korozyon koruması sağladığını gösterir.

5.1.1.3. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Potansiyel Aralığı Etkisinin Sonuçları



Şekil 5.3: Farklı Potansiyel Aralıklarında kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPy/LR2B b) PPy/LGB c) PPy/LRG

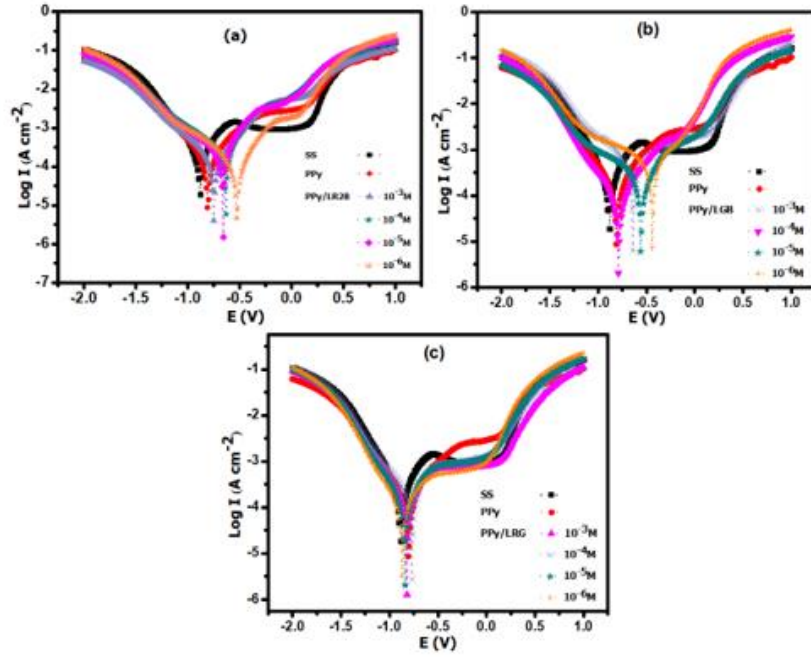
Şekil 5.3:a incelendiğinde yüksek korozyon potansiyeli ve düşük akım yoğunluğu farklı potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LR2B örnek için görülmektedir. 430SS/PPy/LR2B kompozit kaplamaların -1,0 – +1,0 V ve -0,6 – +0,8 V potansiyel aralıkları için E_{corr} değerleri sırayla -0,73 ve -0,55 V olup korozyon akım yoğunlukları -1,0 – +1,0 V ve -0,6 – +0,8 V potansiyel aralıkları için karşılaştırıldığında sırayla, 6.12 ve 3.65 μAcm^{-2} ’ dir. 430SS/PPy ve -1,0 – +1,0 V ve -0,6 – +0,8 V potansiyel aralıklarında gerçekleşen 430SS/PPy/LR2B kaplamaları için % η değerleri sırasıyla 83,16, 88,1 ve 92,9 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, PPy ve LR2B ile dopantlanan PPy kaplamanın yüksek sayıda elektron taşıyan ve polimerlerin çalışma elektrotuna adsorpsiyonunu kolaylaştırabilen bir dizi konjuge çift bağ içermesinden kaynaklanabilir [46].

Şekil 5.3:b ‘de 430SS/PPy/LGB kompozit kaplamaların -1,3 – +1,3 V ve -0,7 – +0,8 V potansiyel aralıkları için E_{corr} değerlerinin sırayla -0,65 ve -0,49 V olduğu görülmektedir. Korozyon akım yoğunlukları -1,3 – +1,3 V ve -0,7 – +0,8 V potansiyel aralıkları için karşılaştırıldığında sırayla, 6.49 ve 4.61 μAcm^{-2} ’ dir. 430SS/PPy ve -1,3 – +1,3 V ve -0,7 – +0,8 V potansiyel aralıklarında gerçekleşen kaplamalar için sırasıyla 83,16, 87,18 ve 91,03 % η değerlerine sahiptir. İndirgeme işlemi sırasında, dopantlanan iyonlar düşük hareketlilikleri nedeniyle polimer tabakasında hapsolür ve bu da Cl^- anyonlarının nüfuz etmesine karşı bir bariyer oluşturur. Ayrıca, polimer matrisi bir inhibitör görevi görür ve orada gerçekleşen olası salınım, çeliğin aşındırıcı bir ortamda korunmasına yardımcı olur. Öte yandan, dopant iyonlarının polimer içinde tutulması ve çevreleyen elektrolitte bulunan klorür ile kolayca değiştirilememesi beklenir. Polimer kaplamanın iletkenliği, %3,5 NaCl’ ye daldırma ile ve kaplama deliklerinde kararlı bir pasif demir oksit tabakasının oluşmasıyla azalır [48].

Şekil 5.3:c’ de 430SS/PPy/LRG kompozit kaplamaların -1,2 – +1,2 V ve -0,8 – +0,9 V potansiyel aralıkları için E_{corr} değerleri sırayla -0,81 ve -0,61 V’ dir. Korozyon akım yoğunlukları -1,2 – +1,2 V ve -0,8 – +0,9 V potansiyel aralıkları için karşılaştırıldığında sırayla, 4,11 ve 2,01 μAcm^{-2} olduğu görülmektedir. 430SS/PPy ve kaplamalar için % η değerleri sırasıyla 83,16, 92,01 ve 96,05 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, dopant iyonları varlığında sentezlenen polipirolün

morfolojik özelliklerini geliştirerek (daha kompakt ve daha pürüzsüz bir morfoloji elde edilir), korozif iyonların difüzyon hızında bir azalmaya yol açtığını göstermektedir. Elde edilen bu özellikler, paslanmaz çeliğin iyonlarına karşı pasif bir film oluşturmada dopant LRG^{2-} iyonlarının pasivizasyonu ile de açıklanabilir [48].

5.1.1.4. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisinin Sonuçları



Şekil 5.4: Farklı Boyar Madde konsantrasyonu ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri a) PPY/LR2B b) PPY/LGB c) PPY/LRG

Şekil 5.4:a' da 430SS/PPy/LR2B kompozit kaplamaların 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için E_{corr} değerlerinin sırayla -0,75, -0,63, -0,66 ve -0,53 V olduğu görülmektedir. Korozyon akım yoğunlukları 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için karşılaştırıldığında sırayla, 3,97, 5,88, 1,49 ve 4,65 μAcm^{-2} dir. Korozyon akımındaki azalma, SS yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşumunu ve üstün bir korozyon koruma özelliği anlamına gelir. Başka bir deyişle kaplama, anodik reaksiyonu engelleyerek elektrot yüzeyi ile korozyon ortamı arasında etkili bir bariyer tabakası işlevi görür [25]. 430SS/PPy ve 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyonda gerçekleşen 430SS/PPy/LR2B kaplamaları için η değerleri sırasıyla 83,16, 92,30, 88,60, 97,10 ve 90,90 olarak bulunmuştur.

Şekil 5.4:b' de farklı LGB konsantrasyonunda kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin grafiği verilmiştir. 430SS/PPy/LGB kompozit kaplamaların 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için E_{corr} değerleri sırayla -0,64, -0,79, -0,56 ve -0,44 V olup, korozyon akım yoğunlukları 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için karşılaştırıldığında sırayla, 5,39, 2,91, 4,97 ve 6,18 μAcm^{-2} dir. İnhibitör molekülleri önce çelik yüzeyine adsorbe edilir ve bu nedenle çeliğin yüzeyinin reaksiyon alanlarını bloke ederek korozyonu engeller [24]. 430SS/PPy ve 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyonda gerçekleşen 430SS/PPy/LGB kaplamaları için sırasıyla 83,16, 89,52, 94,34, 90,33 ve 87,98 % η değerleri sahiptir. % η maksimum değere ulaşan inhibitör konsantrasyonu en iyi koruma sağlamaktadır.

Şekil 5.4:c incelendiğinde 430SS/PPy/LRG kompozit kaplamaların 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için E_{corr} değerlerinin sırayla -0,82, -0,77, -0,84 ve -0,87 V olduğu bulunmuştur. 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon için karşılaştırıldığında sırayla, 1,29, 2,74, 2,05 ve 3,26 μAcm^{-2} korozyon akım yoğunlukları vardır. 430SS/PPy/LRG kompozit kaplamalar için % η değerleri her zaman daha yüksektir. 430SS/PPy ve 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyonda gerçekleşen 430SS/PPy/LRG kaplamaları için % η değerleri sırasıyla 83,16, 97,49, 94,67, 96,02 ve 93,65' tir. % η maksimum değere ulaşan inhibitör konsantrasyonu en iyi koruma sağlamaktadır.

Tablo 5.1: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LR2B ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait Potansiyodinamik Polarizasyon Değerleri

	LR 2B	Potansiyel Aralığı (V)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Çevrim Sayısı	E_{corr} (V)	I_{corr} (μAcm^{-2})	η (%)
430SS	-	-	-	-	-0,89	51,41	-
430SS/PPy	-	-0,6 – +0,8	100	10	-0,81	8,66	83,16
	10^{-5} M	-1,0 – +1,0	100	10	-0,73	6,12	88,10
		-0,6 – +0,8	100	10	-0,55	3,65	92,90
			50	10	-0,78	6,49	87,40
			200	10	-0,74	5,87	88,60
430SS/PPy/LR2B			100	20	-0,66	1,49	97,10
			100	30	-0,58	4,89	90,50
	10^{-3} M		100	10	-0,75	3,97	92,30
	10^{-4} M		100	10	-0,63	5,88	88,60
	10^{-6} M		100	10	-0,53	4,65	90,90

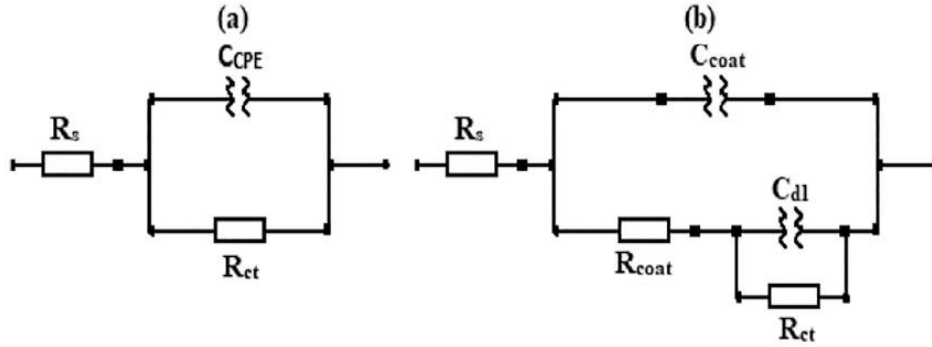
Tablo 5.2: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LGB ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait Potansiyodinamik Polarizasyon Değerleri

	LGB	Potansiyel Aralığı (V)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Çevrim Sayısı	E _{corr} (V)	I _{corr} (μAcm ⁻²)	η (%)
430 SS	-	-	-	-	-0,89	51,41	-
430 SS/PPy	-	-0,6 – 0,8	100	10	-0,81	8,66	83,16
430 SS/ PPy/LGB	10 ⁻⁴ M	-1,3 – 1,3	100	10	-0,65	6,59	87,18
			100	10	-0,49	4,61	91,03
		-0,7 – 0,8	50	10	-0,77	5,36	89,57
			200	10	-0,60	4,97	90,33
			100	20	-0,79	2,91	94,34
	10 ⁻³ M		100	30	-0,76	4,79	90,68
			100	20	-0,64	5,39	89,52
			100	20	-0,56	4,97	90,33
			100	20	-0,44	6,18	87,98
			100	20	-0,44	6,18	87,98

Tablo 5.3: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LRG ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait Potansiyodinamik Polarizasyon Değerleri

	LRG	Potansiyel Aralığı (V)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Çevrim Sayısı	E _{corr} (V)	I _{corr} (μAcm ⁻²)	η (%)
430 SS		-	-	-	-0,89	51,41	-
430 SS/ PPy		-0,6 – 0,8	100	10	-0,81	8,66	83,16
430 SS/ PPy/LRG	10 ⁻³ M	-1,2 – 1,2	100	10	-0,81	4,11	92,01
			100	10	-0,61	2,01	96,05
		-0,8 – 0,9	50	10	-0,70	3,25	93,69
			200	10	-0,76	2,59	94,97
			100	20	-0,82	1,29	97,49
	10 ⁻⁴ M		100	30	-0,57	2,89	94,38
			100	10	-0,77	2,74	94,67
			100	10	-0,84	2,05	96,02
			100	10	-0,87	3,26	93,65
			100	10	-0,87	3,26	93,65

5.2. EIS YÖNTEMİ KULLANILARAK KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYON KORUMA ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ



Şekil 5.5: Eşdeğer Devre a) 430SS b) 430SS/PPy, c) 430SS/PPy/LR2B, 430SS/PPy/LGB, 430SS/PPy/LRG

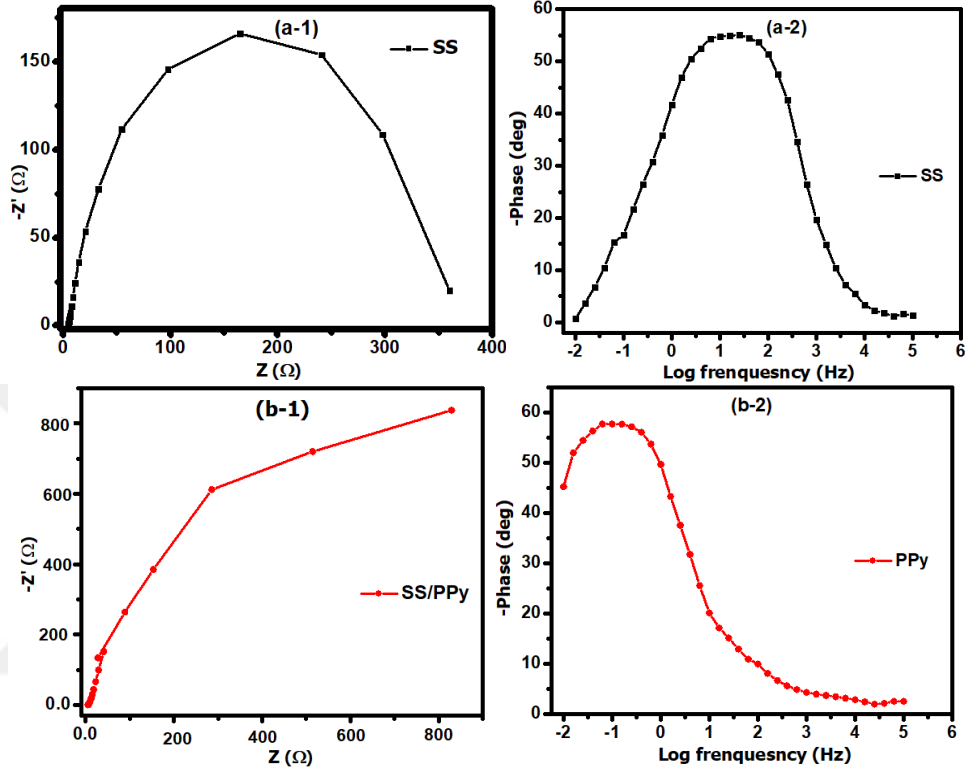
Bu çalışmada EIS verilerinin simülasyonu için kullanılan eşdeğer devreler Şekil 5.5:a ve Şekil 5.5:b' de verilmiştir. 430SS için veriler, R_s (çözelti direnci), R_{ct} (yük transfer direnci) ve C_{CPE} (sabit faz elemanı) ile Şekil 5.5:a' daki eşdeğer devreye iyi uyum sağlar. 430 SS üzerindeki PPy, PPy/LR2B, PPy/LGB ve PPy/LRG kaplamalarının çizimleri, düşük ve yüksek frekans bölgelerinde iki zaman sabiti ile Şekil 5.5:b'deki eşdeğer devre modeline yeterince uymaktadır. Devre elemanları kaplamanın bariyer özelliğine (R_{coat} , C_{coat}) ve metal/çözelti arayüzünün (R_{ct} , C_{dl}) korozyon sürecine karşılık gelir [57].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} \quad (5.1)$$

Z empedansının doğru bir uyumunu elde etmek için, korozyon sisteminin ideal olmayan kapasitif tepkisi nedeniyle saf kapasitans yerine denklem 5.2 ile verilen sabit faz elemanı (CPE) kullanılır. Burada Y_0 , CPE'nin kabul büyüklüğüdür, j bir sanal sayıdır, $\omega = 2\pi f$ açısal frekanstır, n , yüzey pürüzlülüğünden etkilenen bir faz kaymasıdır. Gerçek sistemlerde, n üssü 0 ile 1 arasında değişen saf bir direnç ve kapasitöre karşılık gelir [60].

5.2.1. Optimizasyon Çalışmalarının EIS Deneylerine Ait Sonuçlar

%3,5 NaCl içerisinde daldırılan PPy kaplamalı ve kaplamasız 430 kodlu çelik örneğinin optimizasyon sürecinde açık devre potansiyellerinde elde edilen Nyquist Eğrileri ve Bode eğrileri çizilmiş ve Şekil 5.6' de gösterilmiştir.



Şekil 5.6: %3,5 NaCl çözeltisi içinde PPy kaplamalı ve kaplamasız 430 kodlu çelik örneğinin a-1) 430SS Nyquist eğrisi a-2) 430SS Bode eğrisi b-1) 430SS/PPy Nyquist eğrisi b-2) 430SS/PPy Bode eğrisi

Şekil 5.6:a-1' de kaplamasız 430SS örneğinin Nyquist eğrisi verilmektedir. R_s değeri 5,13 Ω , R_{ct} değeri 0,33 k Ω bulunmuştur.

Şekil 5.6:b-1' de PPy kaplamalı 430SS/PPy örneğinin Nyquist eğrisi verilmiştir. R_s değeri 5,86 Ω , R_{coat} 11,03 Ω , R_{ct} değeri 0,33 k Ω dur.

Şekil 5.6:a-2'de 430SS Bode eğrisi görülmektedir. Bu eğride kaplamasız çeliğin %3,5 NaCl' deki faz açısı olan θ° değeri $54,87^\circ$ dir.

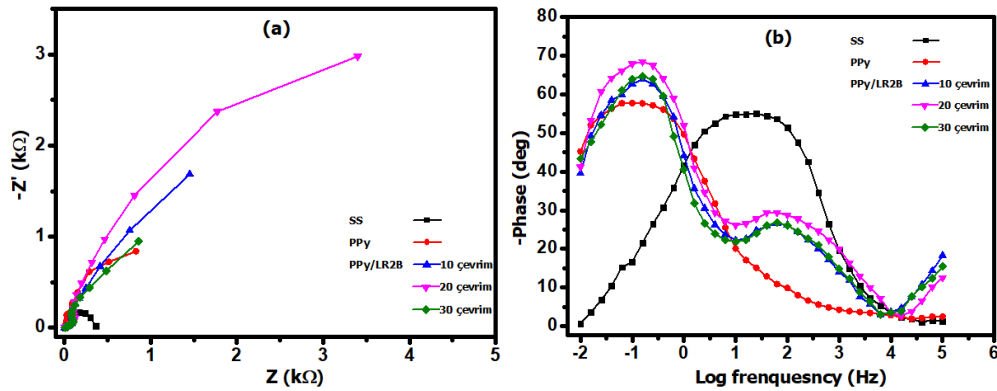
Şekil 5.6:b-2'de 430SS/PPy Bode eğrisi verilmektedir. $57,74^\circ$ faz açısı θ° değerine sahiptir.

Optimizasyon çalışmalarında EIS değerleri 430SS/PPy/LR2B örneği Tablo 5.4'te 430SS/PPy/LGB için Tablo 5.5' te ve 430SS/PPy/LRG için Tablo 5.6' da verilmiştir.

5.2.1.1. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Çevrim Sayısı Etkisinin Sonuçları

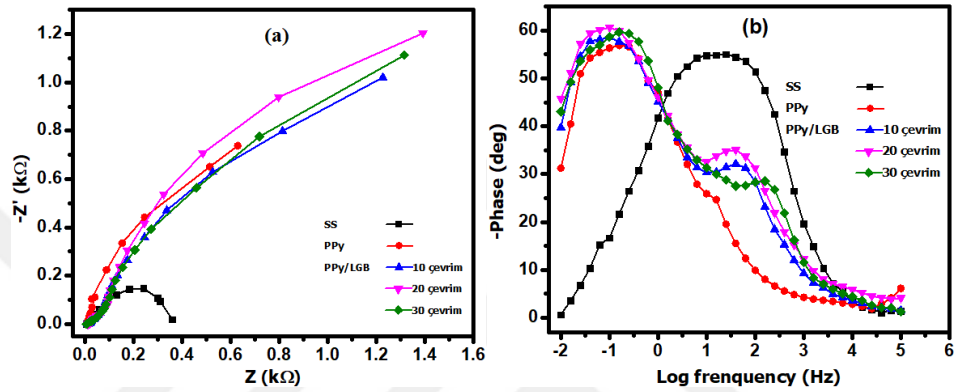
Kaplamalarının Nyquist çizimleri, kaplama direncine (R_{coat}) karşılık gelen bastırılmış ve tamamlanmamış bir yarım daire içerir. Eğri, bastırılmış kapasitif döngünün sonunda biraz daha yüksek frekanslara doğru hareket eder ve bunu daha büyük bir tamamlanmamış yarım daire izler. Nyquist grafiklerinde gözlemlenen saçılmalar, PPy içeren kompozit ağından salınan çelik yüzey üzerinde boyar madde (LR2B, LGB, LRG)' nin adsorpsiyonuna atfedilebilir. Kaplamalarının daha yüksek yük transfer direnci, boyar maddelerin 430SS üzerinde koruyucu bir adsorbe edilmiş tabaka oluşturarak bir inhibitör gibi davrandığını gösterir. Demirin çözünme hızını ve pas oluşumunu engeller.

Şekil 5.7' de 430SS/PPy/LR2B kaplamaların Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. 10 çevrimde 6,37 Ω , 20 çevrim sayısında 7,95 Ω ' a artmış ve 30 çevrim ile çözelti direnci 6,80 Ω değerine düşmüştür. Çevrim sayısı arttıkça yük-transfer direnci (R_{ct}) değişimi 2,32 k Ω , 4,44 k Ω ve 1,35 k Ω olarak gerçekleşmiştir (Tablo 5.4). Kaplama direnci (R_{coat}) 87,97 Ω ile en yüksek değere 20 çevrimde sahiptir. Faz açısı değerleri 0° sırayla 63,86 $^\circ$, 68,50 $^\circ$ ve 64,65 $^\circ$ dir.



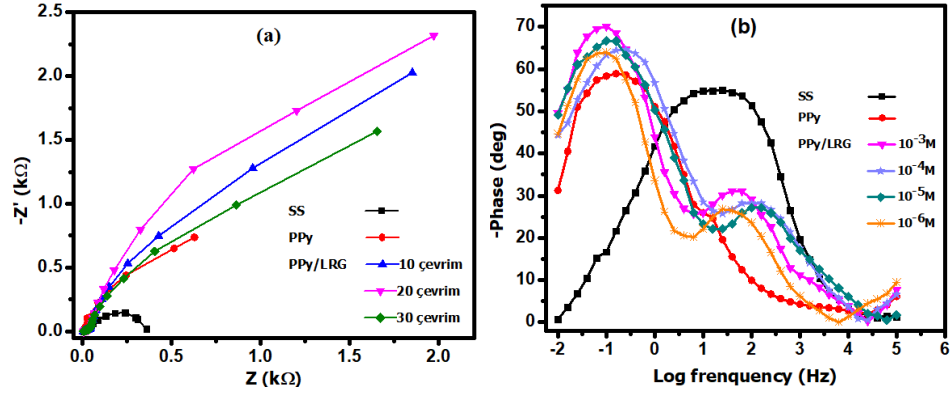
Şekil 5.7: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 10, 20 ve 30 çevrim ile kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Şekil 5.8' de 430SS/PPy/LGB kaplamaların Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir. Artan çevrim sayısı ile çözelti direnci 12,72 Ω , 13,48 Ω ve 7,74 Ω olarak değişim göstermektedir. Yük-transfer direnci (R_{ct}) 3,19, 3,18 ve 3,09 k Ω olarak değişmiştir (Tablo 5.5). Kaplama direnci (R_{coat}) 20 çevrime kadar 54,96 Ω ' dan 93,29 Ω ' a artış gösterirken 30 çevrimde 60,75 Ω ' a düşmüştür θ° değerleri 58,54°, 60,64° ve 59,63° olarak bulunmuştur.



Şekil 5.8: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 10, 20 ve 30 çevrim ile kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Şekil 5.9' da 430SS/PPy/LRG kaplamaların Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. R_s değerleri 6,61, 7,28 ve 5,95 Ω 'dur (Tablo 5.6). R_{coat} çevrim sayısı ile 42,29, 50,43 ve 37,78 Ω olarak değişim gösterir. R_{ct} 10 ve 30 çevrim için sırayla 4,46 ve 3,05 k Ω iken 20 çevrim için 5,92 k Ω ile en yüksek düzeydedir. θ° değerleri 66,79°, 70,10° ve 63,71°' dir.

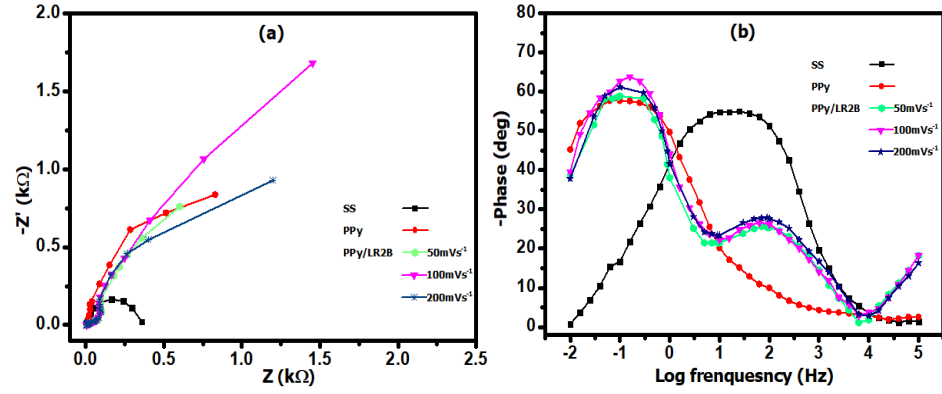


Şekil 5.9: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 10, 20 ve 30 çevrim ile kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

5.2.1.2. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Tarama Hızı Etkisinin Sonuçları

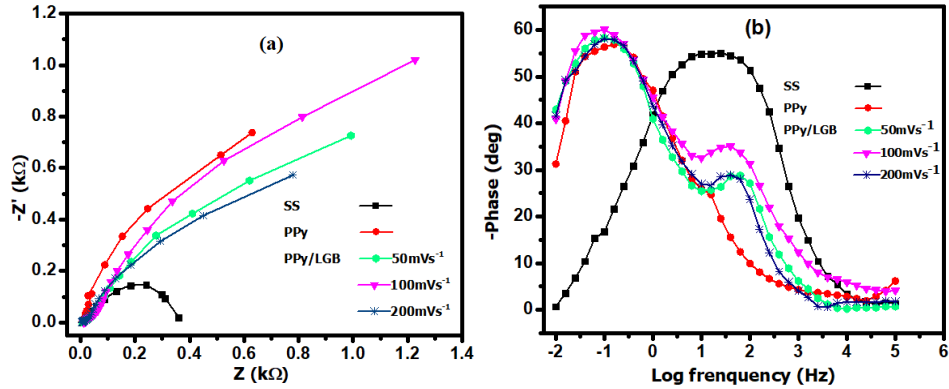
EIS teorisine göre frekans-faz-açı diyagramındaki her faz-açı zirvesinin en az bir zaman sabitine (veya kapasitans döngüsüne) karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu nedenle, 430SS çeliği için korozyon sisteminin eşdeğer devre simülasyonunda en az iki kapasitif bileşen olduğu tahmin edilebilir. Daldırma bölgesindeki elektrot örneğinin Nyquist ve Bode eğrilerinde iki ayrı kapasitif yarım daire ve zaman sabiti gözlenmiştir. Ayrıca Nyquist diyagramlarında, düşük frekans bölgesindeki yukarı doğru veri noktaları, hem elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisi hem de arayüzdeki iyon difüzyon hızı tarafından kontrol edilen elektrokimyasal konsantrasyon polarizasyonunu göstermektedir [61].

Şekil 5.10 430SS/PPy/LR2B kaplamanın farklı tarama hızlarına ait Nyquist ve Bode eğrilerine aittir. 50, 100 ve 200 mVs⁻¹ için R_s 7,29 Ω, 6,37 Ω ve 7,18 Ω, R_{coat} 65,81 Ω, 61,08 Ω ve 64,69 Ω, R_{ct} 1,30 kΩ, 2,32 kΩ ve 1,35 kΩ' dur (Tablo 5.4.). Faz açıları sırayla 58,92°, 63,86° ve 61,19° derecedir.



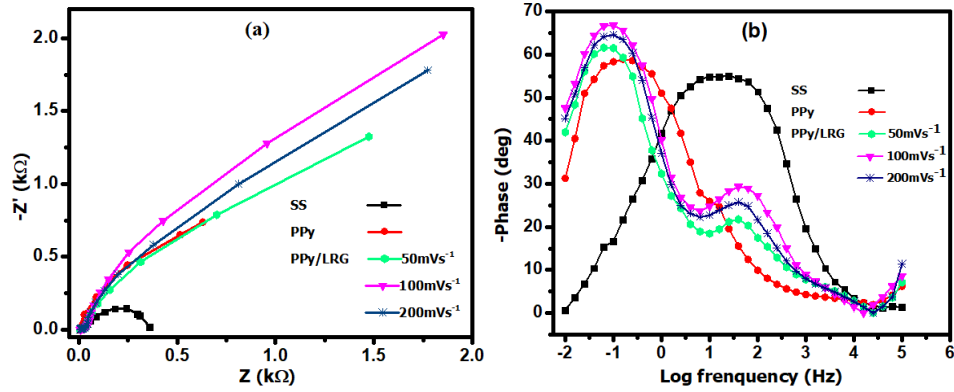
Şekil 5.10: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 50, 100 ve 200 mVs⁻¹ tarama hızı ile kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Şekil 5.11' de 430SS/PPy/LGB kaplamanın 50, 100 ve 200 mVs⁻¹ tarama hızları için Nyquist ve Bode eğrileri gösterilmiştir. EIS sonuçları incelendiğinde tarama hızları için sırayla R_s 7,26 Ω, 12,72 Ω ve 5,50 Ω, R_{coat} 59,07 Ω, 54,96 Ω ve 31,47 Ω, R_{ct} 1,80 kΩ, 3,19 kΩ ve 1,42 kΩ bulunmuştur (Tablo 5.5). Faz açıları θ° 58,28°, 60,09° ve 58,07°' dir.



Şekil 5.11: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 50, 100 ve 200 mVs⁻¹ tarama hızı ile kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

430SS/PPy/LRG kaplamanın Nyquist ve Bode grafikleri Şekil 5.12' de verilmiştir. Şekil 5.12' de görülen grafiklerde tarama hızlarına göre R_s 5,98 Ω, 6,61 Ω ve 6,21 Ω, R_{coat} 25,54 Ω, 42,29 Ω ve 37,72 Ω, R_{ct} 2,73 kΩ, 4,46 kΩ ve 3,49 kΩ' dur (Tablo 5.6). θ° değerleri 50, 100 ve 200 mVs⁻¹ için sırayla 61,61°, 66,79° ve 64,57°' dir.

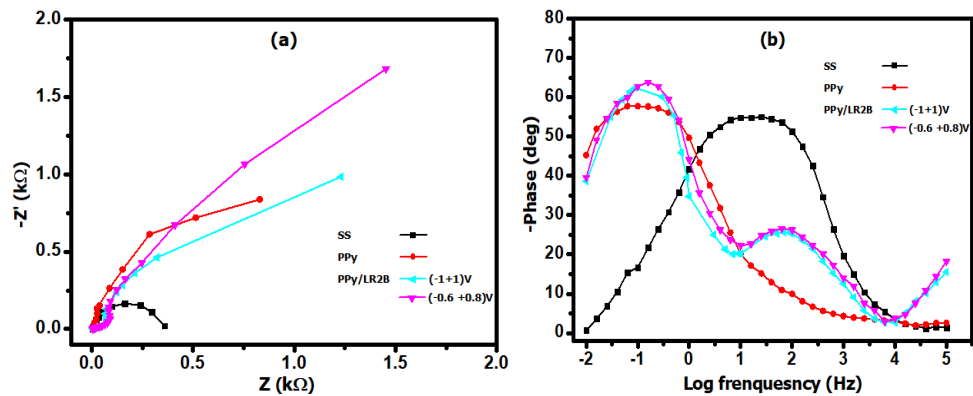


Şekil 5.12: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 50, 100 ve 200 mVs⁻¹ tarama hızı ile kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

5.2.1.3. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Potansiyel Aralığı Etkisinin Sonuçları

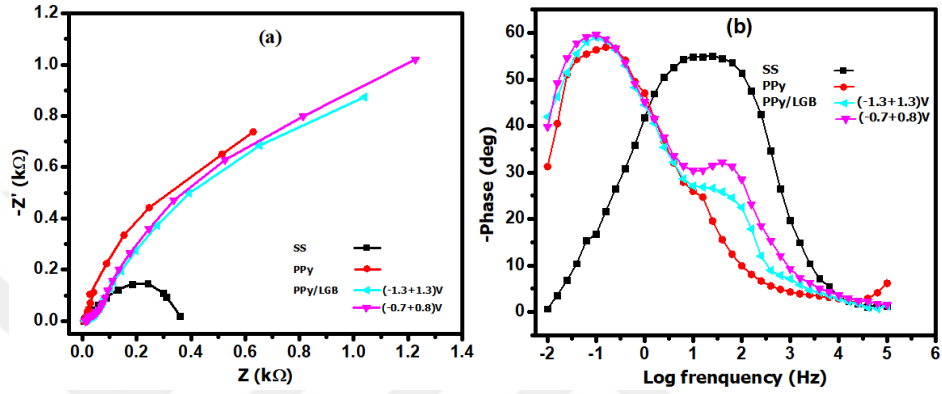
Empedans spektrumunun Nyquist grafiği, içbükey bir yarımdan oluşmaktadır. Teorik olarak, kapasitif yarım daire biçimli kavisin çapı, filmin korozyon direncini temsil etmektedir. Başka bir deyişle büyük bir kavisin çapı, yüksek bir korozyon direncini göstermektedir [62].

Şekil 5.13' te farklı potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin Nyquist ve Bode grafikleri görülmektedir. (-1,0 – +1,0) V ve (-0,6 – +0,8) V potansiyel aralıklarında kaplanan örnek için R_s 6,75, 5,66 Ω , R_{coat} 51,77, 103,70 Ω ve R_{ct} 2,89, 5,83 k Ω değerdedir (Tablo 5.4). θ° değerleri 62,46° ve 63,86°'dir.



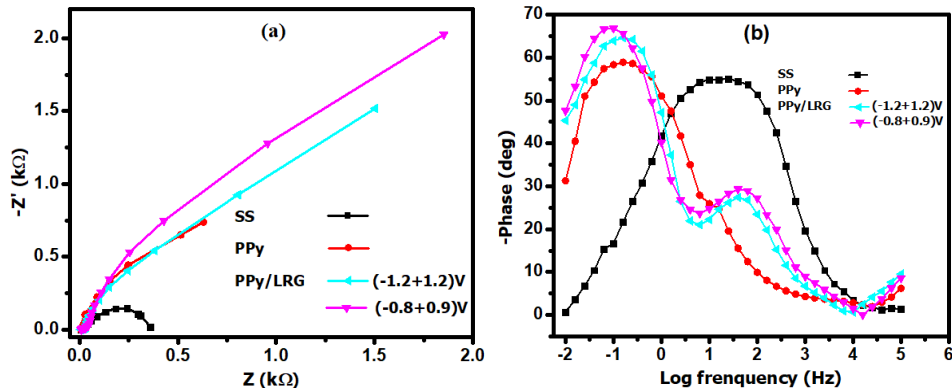
Şekil 5.13: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde (-1.0 – +1.0) V ve (-0.6 – +0.8) V potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Farklı potansiyel aralıklarında kaplaması gerçekleşen 430SS/PPy/LGB örneğinin Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 5.14’ te görülmektedir. Örneğin (-1,3 – +1,3) V potansiyel aralığında direnç değerleri R_s 11,44 Ω , R_{coat} 42,61 Ω ve R_{ct} 3,00 k Ω iken (-0,7 – +0,8) V potansiyel aralığında ki direnç değerleri R_s 12,72 Ω , R_{coat} 54,96 Ω ve R_{ct} 3.19 k Ω ‘dur (Tablo 5.5). Faz açısı değerleri θ° 58,98 $^\circ$ ve 59,54 $^\circ$ dir.



Şekil 5.14: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde (-1.3 – +1.3) V ve (-0.7 – +0.8) V potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Şekil 5.15’ te farklı potansiyel aralıklarında gerçekleşen 430SS/PPy/LRG örneğinin Nyquist ve Bode grafikleri verilmiştir. (-1,2 – +1,2) V ve (-0,8 – +0,9) V için R_s 5,92 Ω ’dan 6,61 Ω ’ a artış göstermiştir. R_{coat} 30,07 Ω ’dan 42,29 Ω ’ a artarken, R_{ct} değerleri 4,03 Ω ’dan 4,46 Ω ’ a yükselmiştir (Tablo 5.6). θ° 64,61 $^\circ$ ve 66,79 $^\circ$ dir.

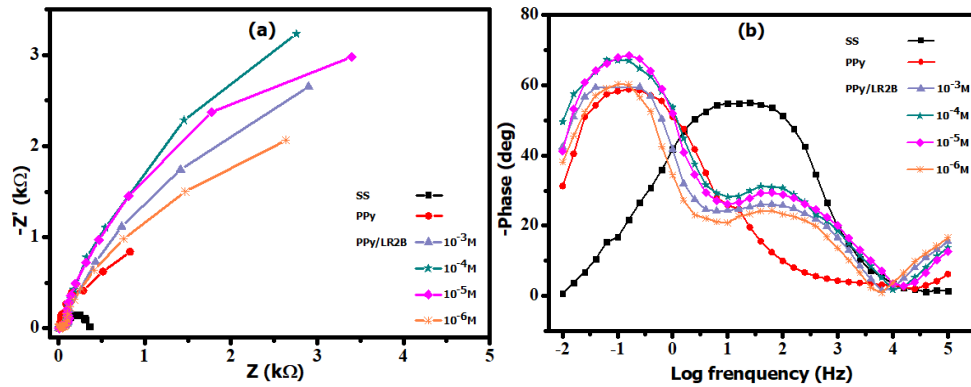


Şekil 5.15: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde (-1,2 – +1,2) V ve (-0,8 – +0,9) V potansiyel aralıklarında kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

5.2.1.4. Kompozit Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine Boyar Madde Konsantrasyonu Etkisinin Sonuçları

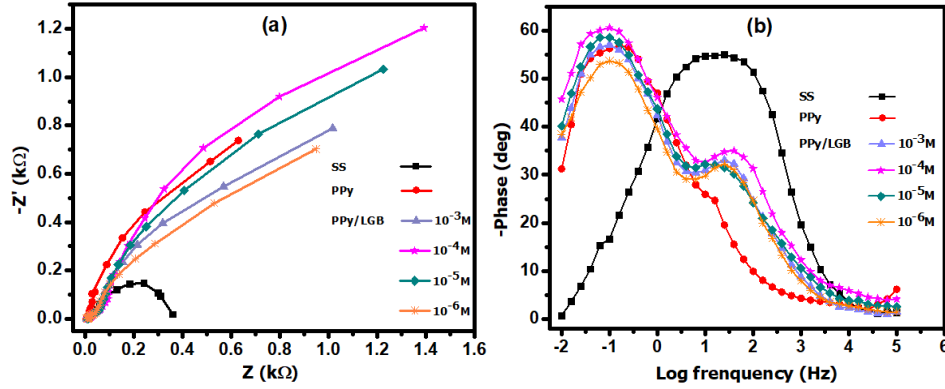
Kaplamaların konsantrasyon grafikleri incelendiğinde iki kapasitif döngü görülmektedir. Kapasitans döngülerinin çapları, aktif korozyon elektrotunun yük transfer direncini ve korozyon oranını doğru bir şekilde yansıtabilir. Daha büyük kapasitif direnç çapı, aktif korozyon elektrotunun yük transfer direncinin daha büyük olduğunu ve buna karşılık gelen korozyon hızının daha küçük olduğunu gösterir. Genel olarak, yüksek frekanslı kapasitif döngü şarj transfer reaksiyonu ile ilgilidir ve kapasitif döngünün boyutu, yük transfer direncini belirler. Orta frekanstaki kapasitif döngü ise alaşım yüzeyinde kütle taşıma işlemine atfedilir [63].

Şekil 5.16' da 1×10^{-3} – 1×10^{-6} M konsantrasyonda kaplaması gerçekleşen 430SS/PPy/LR2B örneğinin Nyquist ve Bode eğrileri verilmiştir. Direnç değerleri 1×10^{-3} – 1×10^{-6} M konsantrasyon aralığı için sırayla R_s 5,69 Ω , 6,46 Ω , 6,99 Ω ve 5,17 Ω olarak ölçülmüştür. R_{coat} 100,80 Ω , 120,90 Ω , 125,40 Ω ve 86,92 Ω dur. R_{ct} 6,06 k Ω , 8,42 k Ω , 11,05 k Ω ve 4,19 k Ω dur (Tablo 5.4). Faz açıları θ° 59,51°, 67,27°, 67,91° ve 60,32° dir.



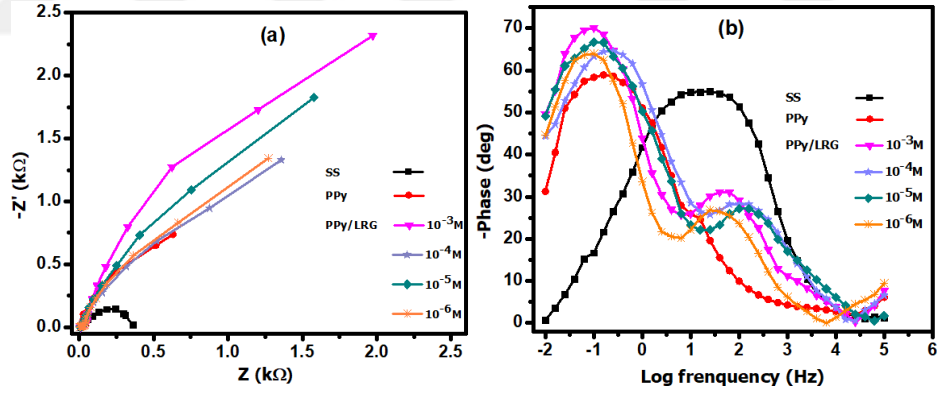
Şekil 5.16: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon ile kaplanan 430SS/PPy/LR2B örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Şekil 5.17'de farklı konsantrasyonlarda kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin Nyquist ve Bode eğrileri görülmektedir. R_s değerleri 8,71 Ω , 12,72 Ω , 10,26 Ω , 8,22 Ω , R_{coat} değerleri 49,38 Ω , 54,96 Ω , 61,08 Ω , 49,93 Ω , R_{ct} değerleri 2,43 k Ω , 3,19 k Ω , 2,88 k Ω , 1,51 k Ω olarak bulunmuştur (Tablo 5.5). θ° değerleri 1×10^{-3} – 1×10^{-6} M konsantrasyon aralığı için sırayla 57,12°, 60,64°, 58,62° ve 55,75° dir.



Şekil 5.17: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon ile kaplanan 430SS/PPy/LGB örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Şekil 5.18 430SS/PPy/LRG örneğinin farklı konsantrasyonda gerçekleşen kaplamaların Nyquist ve Bode grafiklerine aittir. Örneğe ait direnç değerleri R_s 6,61Ω, 4,50 Ω, 5,35 Ω, 4,80 Ω, R_{coat} 42,29 Ω, 17,09 Ω, 21,81 Ω, 37,31 Ω ve R_{ct} 4,46 kΩ, 3,72 kΩ, 4,09 kΩ, 2,78 kΩ olarak hesaplanmıştır (Tablo 5.6). Faz açıları $70,10^\circ$, $64,57^\circ$, $66,63^\circ$ ve $63,94^\circ$ 'dir.



Şekil 5.18: %3,5 NaCl Çözeltisi içinde 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} ve 1×10^{-6} M konsantrasyon ile kaplanan 430SS/PPy/LRG örneğinin a) Nyquist eğrileri b) Bode eğrileri

Tablo 5.4: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LR2B ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait EIS Değerleri

LR2B (M)	Potansiyel Aralığı (V)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Çevrim Sayısı	R _s (Ω)	R _{coat} (Ω)	R _{ct} (kΩ)	C _{coat} (mF)	n	% error	C _{dl} (mF)	n	% error	χ ²	
430 SS				5,13	-	0,33	-	-	-	3,32	0,90	1,01	0,025	
430 SS/PPy	-	-0,6—+0,8	100	10	5,86	11,03	2,32	0,67	0,70	2,24	2,73	0,95	2,79	0,017
430 SS/PPy /LR-2B	10 ⁻⁵	-1,0—+1,0	100	10	6,75	51,77	2,89	1,12	0,70	1,73	4,06	0,76	5,88	0,029
		-0,6—+0,8	100	10	5,66	103,70	5,83	0,79	0,70	2,09	2,61	0,96	5,33	0,042
			50	10	6,46	90,84	3,47	0,68	0,70	1,82	2,92	0,82	5,70	0,034
			200	10	6,30	83,64	2,80	0,71	0,70	1,83	3,22	0,76	6,55	0,033
			100	20	6,99	125,40	11,05	0,48	0,70	1,73	2,00	0,86	4,56	0,033
			100	30	6,02	86,12	3,15	0,72	0,70	2,12	4,16	0,84	5,54	0,041
	10 ⁻³		100	20	5,69	100,80	6,06	0,65	0,70	1,93	2,34	0,86	6,14	0,039
	10 ⁻⁴		100	20	6,46	120,90	8,42	0,69	0,70	1,64	1,91	0,92	4,84	0,027
	10 ⁻⁶		100	20	5,17	86,92	4,19	0,89	0,70	2,13	2,97	0,90	6,03	0,043

Tablo 5.5: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LGB ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait EIS Değerleri

LGB (M)		Potansiyel Aralığı (V)	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Çevrim Sayısı	R _s (Ω)	R _{coat} (Ω)	R _{ct} (kΩ)	C _{coat} (mF)	n	% error	C _{dl} (mF)	n	% error	χ ²
430 SS					5,33		0,45	-	-	-	0,11	-	-	
430 SS/ PPy	-	-0,6– +0,8	100	10	5,86	12,42	0,99	4,47	-		10,47	-	-	
430 SS/ PPy/LGB	10 ⁻⁴	-1,3– +1,3	100	10	11,44	42,61	3,00	1,04	0,71	1,27	4,36	0,73	2,11	0,005
		-0,7– +0,8	100	10	12,72	54,96	3,19	0,6	0,72	2,15	3,55	0,74	3,51	0,0166
			50	10	7,26	59,07	1,80	1,27	0,71	1,2	4,88	0,78	2,87	0,0077
			200	10	5,50	31,47	1,42	2,01	0,72	1,53	6,75	0,78	3,08	0,0094
			100	20	13,48	93,29	3,18	0,48	0,73	2,86	3,55	0,79	5,21	0,0376
			100	30	7,74	60,75	3,09	0,56	0,71	1,93	4,21	0,74	4,17	0,0229
	10 ⁻³		100	20	8,71	49,38	2,43	0,57	0,7	2,9	5,72	0,74	5,18	0,0377
	10 ⁻⁵		100	20	10,26	61,08	2,88	0,54	0,72	2,73	4,7	0,78	4,71	0,0331
	10 ⁻⁶		100	20	8,22	49,93	1,51	1,04	0,71	2,68	6,97	0,79	4,94	0,0284

Tablo 5.6: 430SS/PPy ve 430SS/PPy/LRG ile kaplanan ve kaplamasız 430SS çeliğin %3,5 NaCl içindeki Optimizasyonuna Ait EIS Değerleri

	LRG (M)	Potansiyel Aralığı (V)	Tarama Hızı (mV s ⁻¹)	Çevrim Sayısı	R _s (Ω)	R _{coat} (Ω)	R _{ct} (kΩ)	C _{coat} (mF)	n	% error	C _{dl} (mF)	n	% error	χ ²
	430 SS				5,13	-	0,33	-	-	-	3,32	0,90	1,01	0,0250
	430 SS/ PPy	- 0,6– +0,8	100	10	5,86	11,03	2,32	0,67	0,70	2,24	2,73	0,95	2,79	0,0170
430 SS/ PPy/LRG	10 ⁻³	- 1,2– +1,2	100	10	5,92	30,07	4,03	1,73	0,7	1,9	4,40	0,88	3,27	0,0147
		- 0,8– +0,9	100	10	6,61	42,29	4,46	1,42	0,71	1,55	3,82	0,92	2,94	0,0121
			50	10	5,98	25,54	2,73	2,13	0,70	2,58	7,52	0,89	4,14	0,0225
			200	10	6,21	37,72	3,49	1,98	0,70	2,05	5,18	0,95	3,67	0,0175
			100	20	7,28	50,43	5,92	1,15	0,72	1,21	2,87	0,97	2,25	0,0081
			100	30	5,95	37,78	3,05	1,59	0,71	1,87	4,81	0,90	3,62	0,0172
	10 ⁻⁴		100	20	4,50	17,09	3,72	1,02	0,70	1,86	4,46	0,81	2,68	0,0154
	10 ⁻⁵		100	20	5,35	21,81	4,09	1,38	0,70	1,64	4,76	0,87	2,48	0,0115
	10 ⁻⁶		100	20	4,80	37,31	2,78	1,79	0,70	2,13	6,05	0,92	4,24	0,0242

5.3. POTANSİYODİNAMİK POLARİZASYON (PDP) YÖNTEMİ İLE KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUMA ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

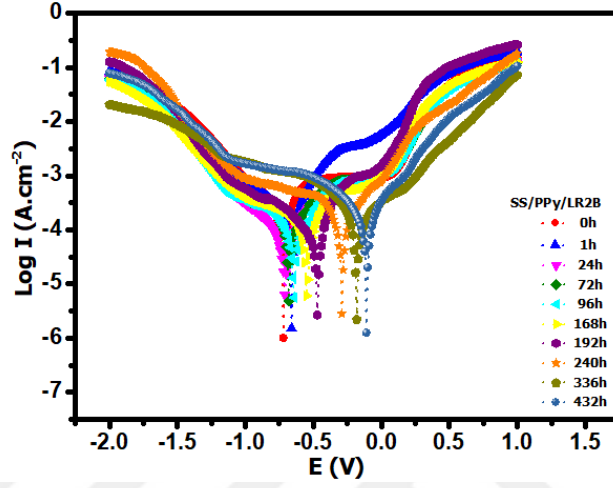
5.3.1. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.7: %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri

NaCl	Zaman (saat)	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	η (%)
SS	0	-0,89	51,41	-
SS/PPy	0	-0,81	8,66	83,16
SS/PPy/LR2B	0	-0,66	1,49	97,10
	1	-0,78	2,45	95,24
	24	-0,72	6,20	87,94
	72	-0,68	4,96	90,36
	96	-0,64	5,61	89,08
	168	-0,55	6,28	87,79
	192	-0,47	2,68	94,79
	240	-0,29	2,82	94,52
	336	-0,18	2,19	95,74
	432	-0,11	1,25	97,57

NaCl çözeltisine uzun süreli daldırmanın PPy/LR2B kaplamanın korozyon koruma verimliliği üzerindeki etkisi, Şekil 5.19' da ki Tafel grafiğinde görülmektedir. Tablo 5.7' de verilen sonuçlar, NaCl ortamında daha uzun daldırma süresi ile daha pasif katmanların oluşumunu gösteren korozyon potansiyellerinin daha az negatif değerlere kaydığını göstermektedir. E_{corr} değerleri, 240 saatlik daldırma sonunda daha az negatif hale gelir (-0,66 V' tan -0,29 V' a). Koruma verimi 168. saatte %97,10'dan %87,79'a bir miktar düşse de 432. saatin sonunda başlangıç değeri olan %97,57'nin üzerine çıkmaktadır. I_{corr} değerleri 432 saat sonunda $1,49 \mu A.cm^{-2}$ ' den $0,11 \mu A.cm^{-2}$ ' ye azalmaktadır. Bu sonuçlar, bir inhibitör olarak LR2B'nin salınımının kontrol edilmesini sağlayan akıllı bir PPy/LR2B kaplamanın oluşumuna atfedilebilir. PPy' nin potansiyodinamik polimerizasyonunda, iletkenlik durumu anodik tarama sırasında oluşur, ancak ters taramada nötr duruma dönüşür. LR2B

molekülleri, polimerin büyümesi sırasında pozitif polaronları ve/veya bipolaronları çeker ve iletkenliğini artırır. Bu da çapraz bağlı gözenekli bir yapının oluşmasına yol açar. LR2B moleküllerinin fazlası, gözeneklerde az çözünür agregalar olarak depolanabilir. Gözeneklerin kapanması sonucu, klorür iyonlarının çelik yüzeyine difüzyonu engellenir [57].



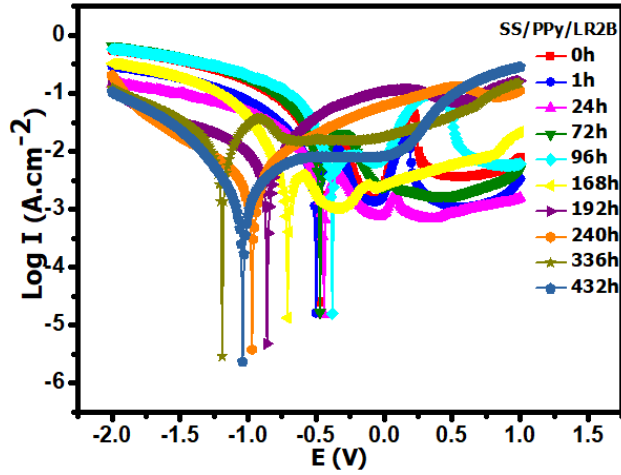
Şekil 5.19: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

5.3.2. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H₂SO₄ Koroziv Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.8: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri

H ₂ SO ₄	Zaman (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	η (%)
SS	0	-0,51	528,80	-
SS/PPy	0	-0,50	34,41	93,49
SS/PPy/LR2B	0	-0,50	28,87	94,54
	1	-0,47	25,79	95,13
	24	-0,44	15,55	97,12
	72	-0,47	16,47	96,92
	96	-0,38	15,83	97,00
	168	-0,71	13,26	97,52
	192	-0,86	3,50	99,34
	240	-0,96	3,11	99,42
	336	-1,19	2,89	99,51
	432	-1,04	2,38	99,53

0,1 M H₂SO₄ ortamında PPy/LR2B kaplamanın korozyona karşı koruması 432 saatlik daldırma süresince %94,54 'ten %99,53'e kadar yükselir. Şekil 5.20' de ki Tafel grafiğinde görülen E_{corr} değerleri 0,50 V' tan 0,37 V' a doğru kayma gösterir. Bu durum H₂SO₄ ortamında PPy/LR2B kaplamanın alttaki 430SS yüzeyinde 96. saate kadar bir pasif oksit tabakasının (Cr₂O₃) oluştuğunun göstergesidir. Tablo 5.8' de görülen polarizasyon değerlerine göre 168. saatten sonra E_{corr} değerleri negatif yönde (-0,86 V' tan -1,04 V' a) kayma göstermektedir. Bu kayma, kompozit tabakanın anodik koruma yeteneğinin daha uzun daldırma sürelerinde kaplamanın çözülebileceği veya parçalanabileceği için azalmakta ve korozyon potansiyelleri daha negatif hale gelmesi ile açıklanabilir.



Şekil 5.20: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

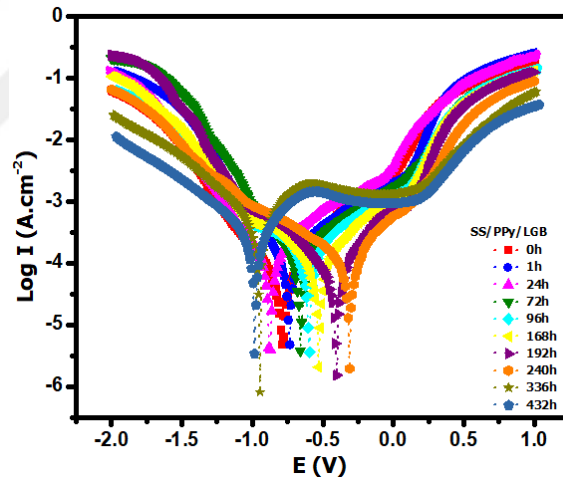
5.3.3. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.9: %3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri

NaCl	Zaman (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (µA.cm ⁻²)	η (%)
SS	0	-0,89	51,41	-
SS/PPy	0	-0,81	8,66	83,16
SS/PPy/LGB	0	-0,79	4,91	93,97
	1	-0,77	4,80	94,11
	24	-0,86	4,30	94,71
	72	-0,66	3,79	95,35
	96	-0,61	3,13	96,15
	168	-0,53	2,08	97,45
	192	-0,40	1,54	98,11
	240	-0,31	1,98	97,57
	336	-0,97	0,84	98,97
	432	-1,02	3,43	95,78

Şekil 5.21' de %3,5 NaCl çözeltisine uzun süreli maruz bırakılan 430SS/PPy/LGB örneğinin Tafel polarizasyon eğrileri görülmektedir. Bir metalin iletken polimer tarafından korozyona karşı korunmasının, metali kaplayan polimer tabakasının bir oksidatif özelliği ve bir bariyer etkisi tarafından indüklendiği varsayımına dayanır

[20]. Polimerlerin oksidatif özelliği, pasif duruma pozitif bir potansiyel kaymaya neden olur. PPy' nin koruyucu rolü, bu polimer iletken durumda olduğunda, elektroaktif arayüzün olağan metal/çözelti konumundan polimer/çözelti arayüzüne yer değiştirebileceği gerçeğiyle açıklanabilir. 240 saat boyunca korozif ortama maruz bırakılan kaplamalar daha düşük kararlı pasif akım yoğunluğu ve daha yüksek bozulma potansiyeli ile iyi bir pasivizasyon performansına sahiptir. Kaplamanın sağladığı anodik koruma, daha kararlı pasif tabakayı ve akım yoğunluğundaki düşüşü açıklamaktadır. Tablo 5.9' a göre E_{corr} değerleri 240 saat boyunca pozitif yönde eğilim gösterirken 336. saatten sonra negatif yönde sonuçlar verir. I_{corr} değerleri incelendiğinde 336 saate kadar % koruma değerinde 192. saatte yükseliş görülmekle beraber en yüksek değere 336. saatte ulaşmış 432. saatin bile altına düşmüştür. Bu durum PPy/LGB kaplamanın bozulduğu ve koruyuculuk özelliğini kaybettiği şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5.21: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

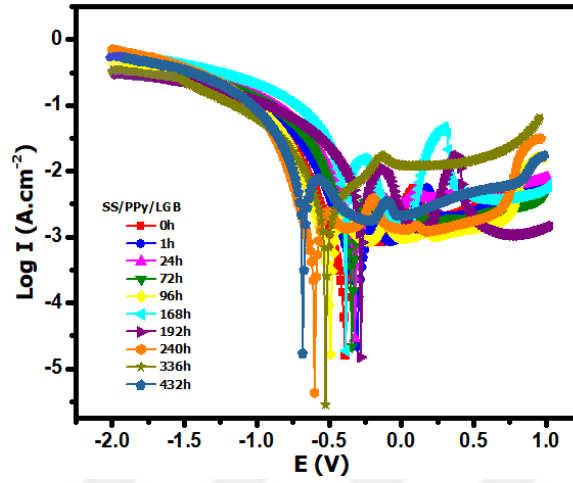
5.3.4. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H₂SO₄ Korozif Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.10: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri

H ₂ SO ₄	Zaman (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	η (%)
SS	0	-0,51	528,80	-
SS/PPy	0	-0,50	34,41	93,49
SS/PPy/LGB	0	-0,41	16,13	96,95
	1	-0,32	21,88	95,86
	24	-0,33	28,93	94,53
	72	-0,35	21,65	95,91
	96	-0,49	16,40	96,90
	168	-0,43	18,71	96,46
	192	-0,30	14,89	97,18
	240	-0,60	4,31	99,18
	336	-0,56	2,82	99,47
	432	-0,73	17,07	96,77

Artan E_{corr} ve azalan I_{corr} değerleri kaplamada LGB²⁻ iyonlarının PPy katmanları arasına dönüşümlü olarak girdiğini gösterir. Böylece 430SS' nin korozyon direncini etkili bir şekilde arttırabileceği ve asidik ortamda polipirol kaplamanın stabilitesini iyileştirebileceği şeklinde yorumlanır. Bu sonuç, PPy kaplamanın yüksek sayıda elektron taşıyan ve polimerlerin çalışma elektrotuna adsorpsiyonunu kolaylaştırabilen bir dizi konjuge çift bağ içermesinden kaynaklanabilir [46]. Asit ortamına uzun süre maruz bırakılan 430SS/PPy/LGB örneğinin şekil 5. 22' deki polarizasyon grafikleri ve Tablo 5.10' daki polarizasyon değerleri incelendiğinde 336 saate kadar devam eden I_{corr} değerlerinde azalma (16,13 μA.cm⁻² den 2,82 μA.cm⁻²) görülmektedir. 432.saatte keskin bir yükseliş (17,07 μA.cm⁻²) gözlemlenebilir. Literatüre göre korozyon akımındaki artış birkaç faktöre bağlı olabilir ve sadece metalin oksidasyonu (örneğin polimerin dopantı), filmin oksidasyonu ve/veya polimer yapısında karşı iyonlar olarak anyonların eklenmesiyle ilgili olmayabilir [32]. E_{corr} değerleri 96. saatte (-0,49 V) pozitif kayma göstermekle beraber 336 saate kadar anodik koruma devam etmektedir. 432. saatte ise E_{corr} değerinde önemli ölçüde daha az negatif değere kayma (-0,73 V) ve I_{corr} değerinde (17,07 μA.cm⁻²) ise bir artış görülmüştür. Bu durum asit ortamında koruma 336 saat devam etmiş ve 432.

saatte kaplamada bozulma gerçekleşerek koruyuculuk özelliğinin kalmadığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 5.22: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

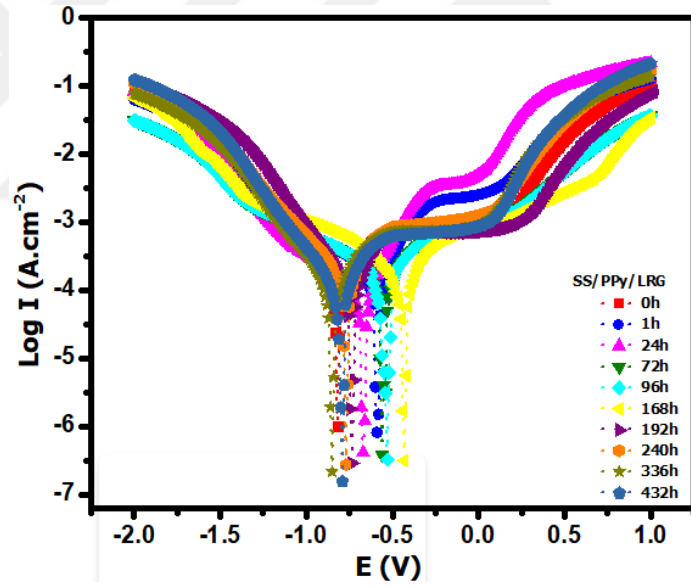
5.3.5. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.11: %3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri

NaCl	t (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	η (%)
SS	0	-0,89	51,41	-
SS/PPy	0	-0,81	8,66	83,16
SS/PPy/LRG	0	-0,82	1,29	97,49
	1	-0,59	1,15	97,76
	24	-0,67	0,81	98,42
	72	-0,55	0,58	98,87
	96	-0,53	0,32	99,37
	168	-0,43	0,31	99,39
	192	-0,84	0,29	99,44
	240	-0,77	0,27	99,47
	336	-0,85	0,22	99,58
	432	-0,78	0,15	99,70

430SS/PPy/LRG örneğinin NaCl ortamına uzun süre daldırılması ile elde edilen polarizasyon grafikleri Şekil 5.23' te ve polarizasyon değerleri Tablo 5.11' de

verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiği zaman I_{corr} değerinin 432 saatin sonuna kadar azaldığı görülmektedir ($0,15 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Zamanla azalan korozyon akımı yoğunluğu çeliğin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğunu, aktif bölgeleri etkili bir şekilde bloke ettiğini ve elektrolitlerin çelik yüzey üzerine difüzyonunu sınırladığını gösterir [64]. E_{corr} değerleri 168 saat boyunca pozitif yönde kayma gösterir. Özellikle 240. saatten 432. saate kadar değişen E_{corr} değerlerine göre (-0,77 V, -0,85 V, -0,78 V) koruma 240 saatte maksimuma ulaşırken, düşen I_{corr} değerleri korumanın devam ettiğinin göstergesidir. η değerleri incelendiğinde de korumanın 432 saat devam ettiği görülmektedir. Korozyon akımındaki azalma, 430SS yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğunu ve üstün bir korozyon koruma özelliği sağladığı anlamına gelir. Başka bir deyişle, PPy/LRG kaplama, anot oluşumunu engelleyerek elektrot yüzeyi ile korozyon ortamı arasında etkili bir bariyer tabakası işlevi görür [25].



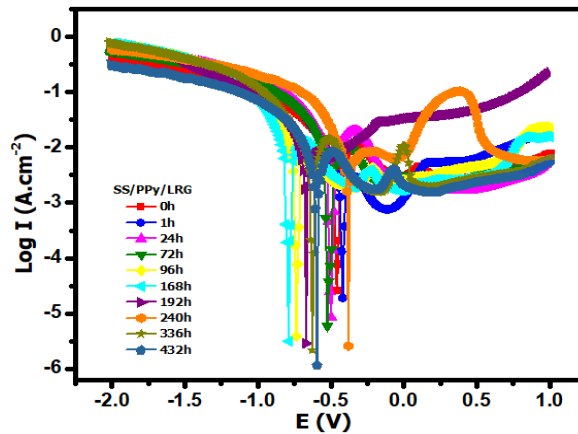
Şekil 5.23: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

5.3.6. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H₂SO₄ Koroziv Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.12: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki potansiyodinamik polarizasyon değerleri

H ₂ SO ₄	t (saat)	E _{corr} (V)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	η (%)
SS	0	-0,51	528,80	-
SS/PPy	0	-0,50	34,41	93,49
SS/PPy/LRG	0	-0,46	26,76	94,94
	1	-0,42	19,09	96,39
	24	-0,47	8,65	98,36
	72	-0,53	5,89	98,89
	96	-0,72	3,86	99,27
	168	-0,79	3,17	99,40
	192	-0,67	2,88	99,46
	240	-0,38	2,58	99,51
	336	-0,54	2,19	99,59
	432	-0,59	1,16	99,78

Asit ortamında uzun süre daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin polarizasyon grafikleri şekil 5.24' te ve polarizasyon değerleri Tablo 5.12' de görülmektedir. Değerler incelendiğinde E_{corr} 168 saat sonunda (-0,79 V) başlangıç değerinden (-0,46 V) daha negatif değere kaymaktadır. Devam eden sürede pozitif değerlere doğru kaydığı görülmektedir. 432. saatte -0,59 V ile koruma sağlamaya devam etmektedir. I_{corr} değerleri koroziv ortama maruz salma süresince azalmaya devam etmektedir. 432. Saatte 1,16 μA.cm⁻² ile en düşük değerdedir. Koruma 432 saat etmektedir.



Şekil 5.24: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

5.4. EIS YÖNTEMİ İLE KOMPOZİT KAPLAMALARIN KOROZYONDAN KORUMA ÖZELLİKLERİNE KOROZİF ORTAMLA TEMAS SÜRESİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

R_s , R_{coat} ve R_{ct} değerleri toplamı, korozyon direncine (R_{corr}) eşittir.

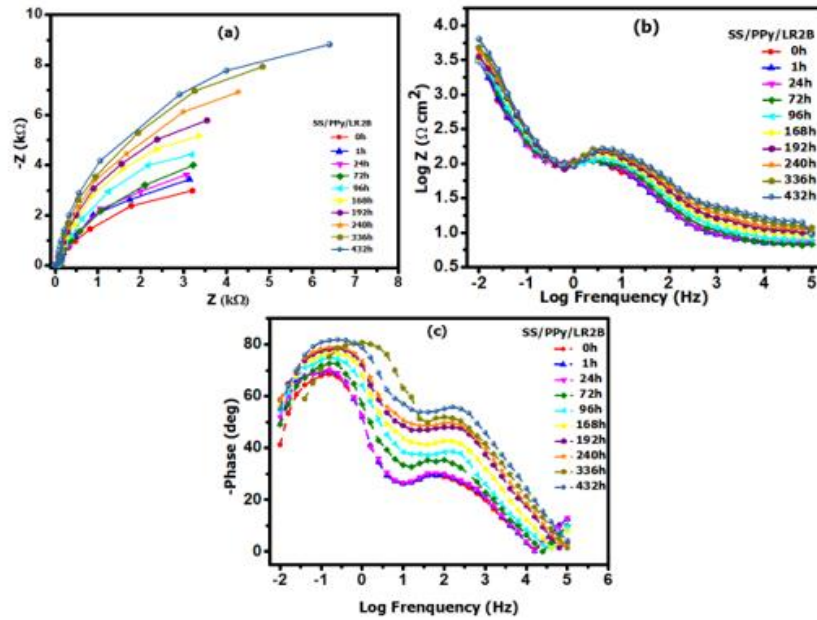
5.4.1. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.13: %3,5 NaCl çözeltisi içerisine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri

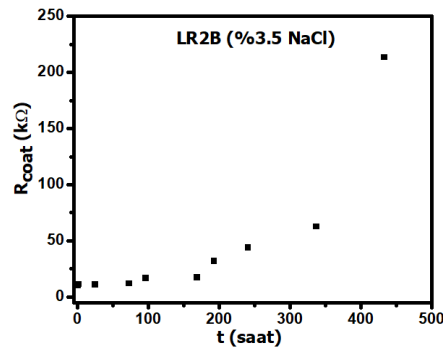
t (saat)	R_s (Ω)	R_{coat} (Ω)	R_{ct} ($k\Omega$)	R_{corr} ($k\Omega$)	C_{coat} (mF)	n	Error %	C_{dl} (mF)	n	Error %	χ^2
0	6,99	125,40	11,05	11,18	0,48	0,70	1,72	2,00	0,89	3,59	0,033
1	6,99	139,30	11,75	11,90	0,49	0,70	1,65	1,94	0,94	3,23	0,031
24	7,32	149,20	11,35	11,51	0,46	0,70	1,64	1,85	0,97	3,14	0,032
72	7,65	134,50	12,51	12,65	0,31	0,73	1,67	1,57	0,88	3,89	0,03
96	7,92	153,00	16,99	17,15	0,29	0,70	1,60	1,18	0,88	4,01	0,032
168	8,90	170,90	17,97	18,15	0,22	0,71	1,84	0,22	0,91	3,52	0,043
192	9,70	180,30	32,41	32,60	0,17	0,75	2,16	0,86	0,86	4,05	0,042
240	10,58	218,20	44,12	44,35	0,15	0,72	2,22	0,72	0,85	3,23	0,037
336	11,70	194,60	62,98	63,19	0,11	0,71	2,30	0,65	0,87	3,65	0,040
432	11,46	201,80	213,70	213,91	0,09	0,70	2,89	0,54	0,83	3,99	0,035

Şekil 5.25' te görülen Nyquist grafiklerinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.13' te verilmiştir. R_s , R_{coat} ve R_{ct} değerleri daldırma süresi ile artar. Şekil 5.26' da R_{corr} 'a karşı daldırma süresi grafiği, daldırma süresiyle üstel bir artışı göstermektedir. Bu sonuç iki bölüme ayrılarak analiz edilebilir: i) 0-168 saat aralığında kısa ve orta vadeli daldırmadaki yavaş artış ve ii) 432 saate kadar uzun vadeli daldırmadaki keskin artış. Kısa ve orta vadeli daldırmada R_{corr} değerleri 11,18 $k\Omega$ ' den 18,15 $k\Omega$ ' a yükselir. PPy' nin iletken olmayan formunun oluşumu, PPy/LR-2B kaplamanın bariyer özelliğini artırır. PPy katmanlarından salınan LR2B²⁻ dopant anyonu, 430SS' de çözünmeyen demir ve demir kompleksleri verir [3, 60]. Pasif tabakanın oluşumu 430SS' nin korozyonunu engellemektedir. Daldırma süresi 168–432 saat aralığında

arttıkça R_{coat} değeri 18,15 k Ω ' dan 213,91 k Ω ' a yükselir. Gözeneklerde depolanan az çözünür LR2B agregaları, daldırma süresi ile sürekli olarak çözünür. Agregaların LR2B monomerlerine çözünme hızı ve bunların gözeneklerdeki difüzyonu, çelik üzerindeki pasif kompleks tabakanın kalınlığını ve koruyuculuğunu belirler. Gözeneklerdeki çözünmüş LR2B monomerleri, boya agregalarının küçülmesi nedeniyle zamanla daha hareketli hale gelir ve uzun süreli daldırmada çelik yüzeye daha kolay erişim sağlar. C_{coat} ve C_{dl} değerlerindeki düşüşler de daldırma süresi ile hem gözenekler içindeki su difüzyonunun hem de kaplamaların delaminasyonunun azaldığının göstergesidir. Sırasıyla Şekil 5.25:b ve c' deki log Z ve θ değerlerindeki artış, daldırma süresinin artmasıyla tutarlıdır.



Şekil 5.25: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri



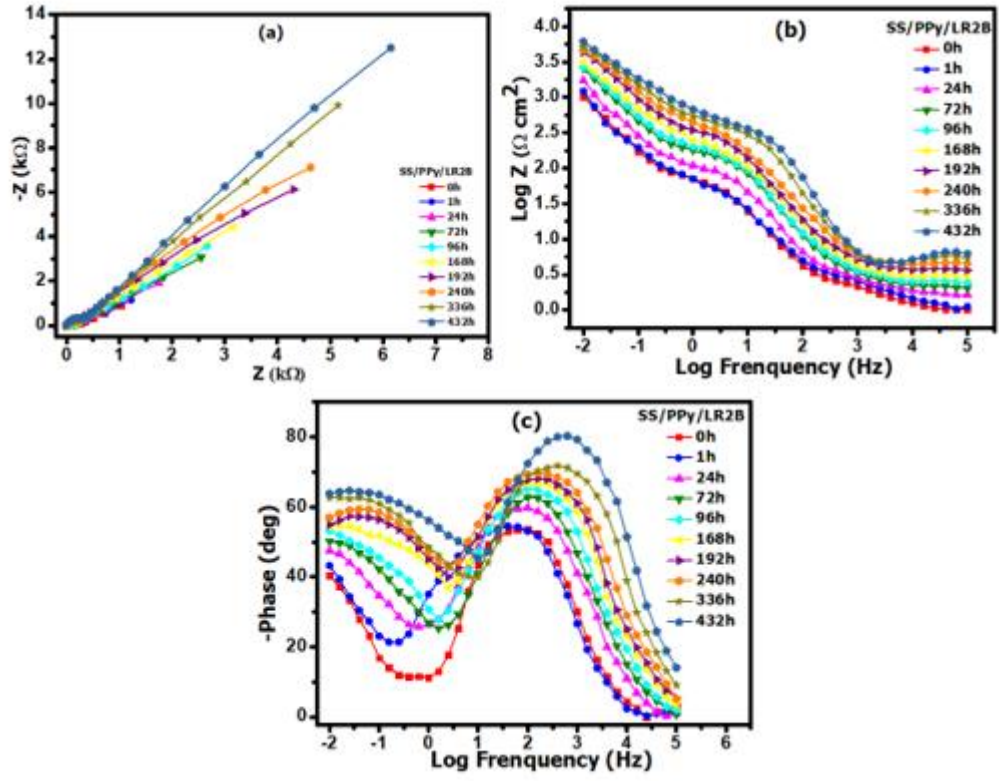
Şekil 5.26: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği

5.4.2. 430SS/PPy/LR2B Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H₂SO₄ Korozif Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

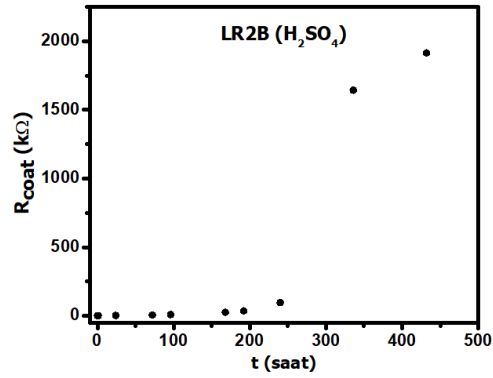
Tablo 5.14: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri

t (saat)	R _s (Ω)	R _{coat} (Ω)	R _{ct} (kΩ)	R _{corr} (kΩ)	C _{coat} (mF)	n	Error %	C _{dl} (mF)	n	Error %	χ ²
0	1,12	97,22	0,73	0,83	1,14	0,74	1,70	13,02	0,97	4,95	0,064
1	1,24	134,6	1,07	1,21	1,31	0,70	1,52	9,39	0,87	4,5	0,044
24	1,71	156,6	2,55	2,71	0,49	0,77	0,97	4,94	0,89	3,86	0,024
72	2,08	205,1	5,98	6,19	0,22	0,81	0,58	2,47	0,84	2,88	0,011
96	2,38	249,3	8,83	9,08	0,19	0,80	0,54	1,91	0,82	2,58	0,009
168	2,77	263,6	24,94	25,21	0,13	0,81	0,57	1,14	0,70	2,64	0,011
192	3,31	422,7	34,70	35,13	0,12	0,78	0,63	0,76	0,74	2,91	0,013
240	3,96	475,2	96,01	96,49	0,07	0,80	0,80	0,59	0,70	3,58	0,023
336	4,66	479,5	1643	1643,48	0,03	0,84	0,81	0,47	0,70	3,5	0,029
432	4,95	575,2	1914	1914,58	0,02	0,86	1,23	0,36	0,70	4,29	0,072

Şekil 5.27:a' da verilen Nyquist grafiklerinde, koruyucu oksit tabakasının oluşumuna ve yüksek yük transfer direncine karşılık gelen tamamlanmamış büyük bir kapasitif döngüye karşılık gelen küçük kapasitif döngü görülür. Grafiklerin şekli aynı zamanda PPy/LR2B kaplamalarının alttaki çeliği oksitleyecek yüksek elektroaktivitesini doğrulamaktadır [57]. Tablo 5.14' te verilen değerler ve Şekil 5.28' deki grafik incelendiğinde H₂SO₄ ortamına 432 saat daldırma süresinde yük transfer direncinde 0,73 kΩ' dan 1914,00 kΩ'a bir artış görülmektedir. Bu sonuç göstermektedir ki PPy/LR2B kaplamanın tuzlu ortama kıyasla daldırma süresi ile daha koruyucu hale gelmiştir. Şekil 5.27:b' deki daha yüksek log Z değerleri ve Şekil 5.27:c' deki Bode grafiğindeki -faz açısının 45° üzerindeki artışları bu varsayımları daha da doğrulamaktadır. Bu, PPy yapısının zamanla deforme olduğunu, ancak delaminasyon sırasında salınan LR2B moleküllerinin çelik yüzeyinde koruyucu bir tabaka olarak adsorbe edildiğini ve korozyon sürecini engellediğini göstermektedir.



Şekil 5.27: 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri



Şekil 5.28: 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği

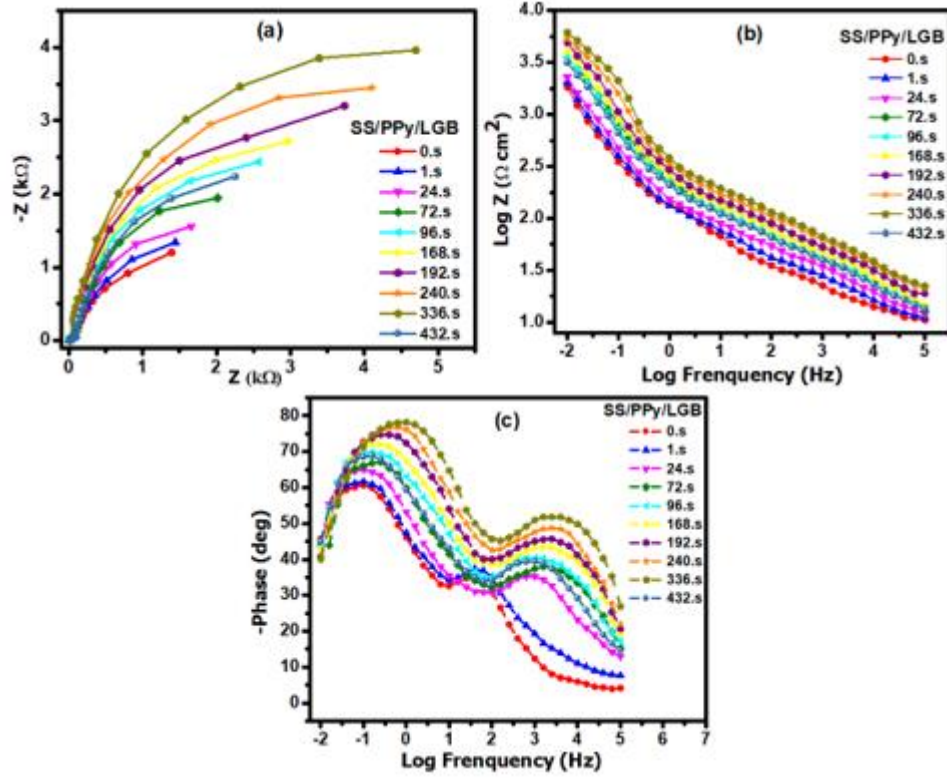
5.4.3. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozi Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.15: %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri

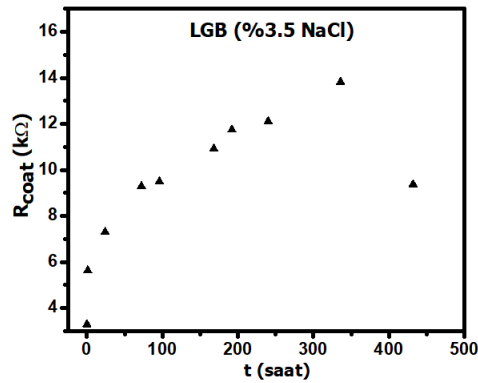
t (saat)	R_s (Ω)	R_{coat} (Ω)	R_{ct} ($k\Omega$)	R_{corr} ($k\Omega$)	C_{coat} (mF)	n	Error %	C_{dl} (mF)	n	Error %	χ^2
0	13,48	93,29	3,18	3,29	0,48	0,70	2,86	3,55	0,79	4,21	0,038
1	13,76	98,94	5,52	5,63	0,25	0,70	3,11	3,24	0,76	3,36	0,023
24	13,89	104,78	7,18	7,30	0,19	0,71	3,03	2,54	0,70	2,15	0,038
72	14,02	112,94	9,16	9,29	0,17	0,72	2,86	2,06	0,71	2,56	0,024
96	14,25	127,73	9,35	9,49	0,14	0,70	3,26	1,60	0,73	3,34	0,010
168	14,49	146,23	10,76	10,92	0,13	0,71	3,61	1,31	0,73	2,81	0,012
192	14,98	173,24	11,55	11,74	0,09	0,75	2,09	1,09	0,79	3,41	0,015
240	15,09	177,51	11,92	12,11	0,07	0,73	3,51	0,85	0,78	2,58	0,017
336	16,37	198,66	13,60	13,82	0,06	0,72	2,56	0,70	0,76	3,90	0,020
432	14,17	123,14	9,23	9,37	0,16	0,70	3,24	1,76	0,71	5,77	0,027

Şekil 5.29' daki Nyquist grafiklerine ait sonuçlar Tablo 5.15' te görülmektedir. Genel olarak, iletken polimer kaplamaların elektroaktivitesi azaldıkça direnç artar. İndirgenmiş veya kısmen indirgenmiş PPy kaplamaların kısmi katyonik geçirgenliği nedeniyle katyonlara karşı direncin anyonlardan daha düşük olması beklenir, yani klorür geçirgenliği engellenebilir. Sonuç olarak, metalin korozyonu büyük ölçüde engellenir [3]. PPy/LGB kaplama için, R_{corr} değeri 3,29 k Ω ' dan 336 saat sonunda 13,82 k Ω değerine yükselir, ancak 432 saatlik daldırmada 9,37 k Ω ' a düşmektedir. Dirençte görülen bu düşüş PPy/LGB yapısının hızlı bozulma eğilimini gösterir. Bu nedenle, bozulmamış PPy/LGB kaplamanın anodik koruma etkisinin, düşük elektroaktivite olarak 336 saat devam ettiği ve uzun vadeli bir korozyon önleyici yetenek sergileyemediği sonucuna varılabilir. Öte yandan, korozi Cl⁻ iyonları mikro gözenekler yoluyla kaplama/elektrolit arayüzü üzerinde kolayca değiş tokuş yapar ve sonuç olarak 432 saatlik daldırma sonrasında PPy/LGB kaplamanın koruyucu

özelliğinin kaybolmasına neden olur. C_{coat} ve C_{dl} değerlerin 0-336 saat süresince gözlenen düşüşün, 436 saatte artması da bu sonucu desteklemektedir. Sırasıyla Şekil 5.29:b ve c' deki $\log Z$ ve θ değerleri ve Şekil 30' da görülen R_{corr} ' un daldırma süresi ile değişimi de, direnç değerleri ile tutarlıdır.



Şekil 5.29: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri



Şekil 5.30: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği

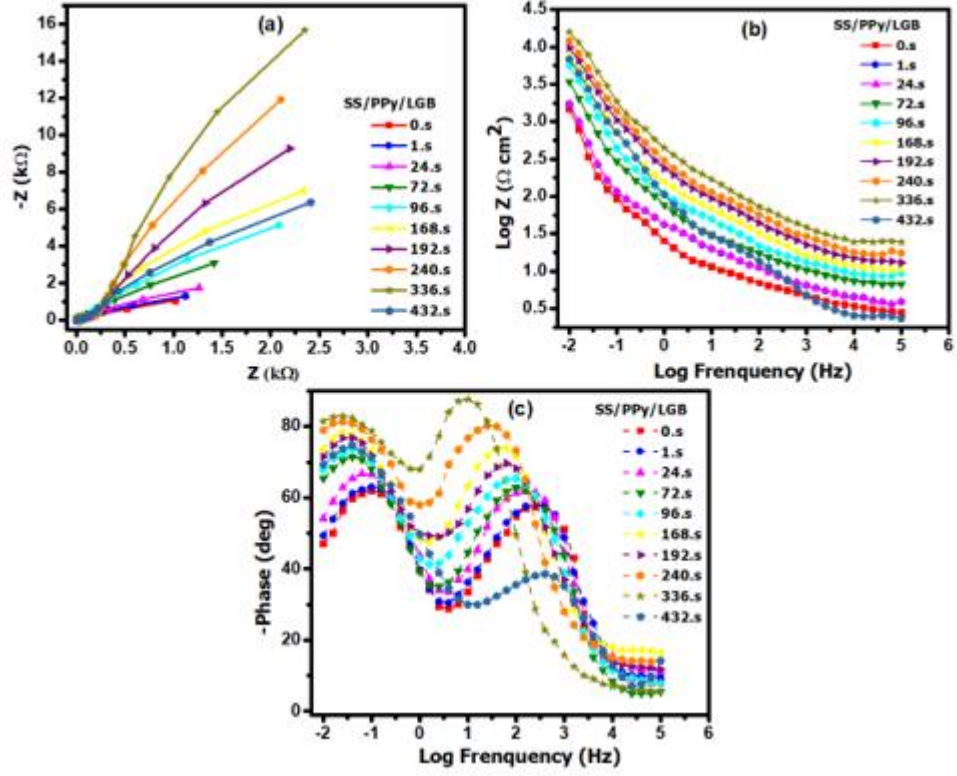
5.4.4. 430SS/PPy/LGB Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H₂SO₄ Koroziv Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

Tablo 5.16: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri

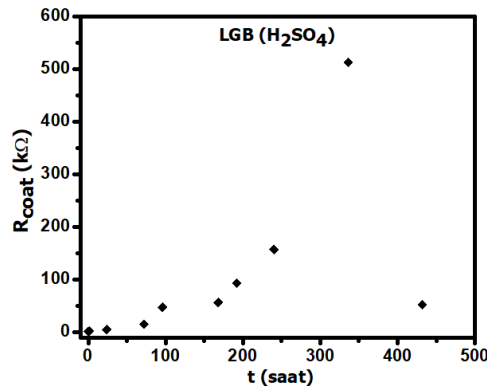
t (saat)	R _s (Ω)	R _{coat} (Ω)	R _{ct} (kΩ)	R _{corr} (kΩ)	C _{coat} (mF)	n	Error %	C _{dl} (mF)	n	Error %	χ ²
0	2,67	15,23	1,66	1,68	2,02	0,70	2,84	11,83	0,83	3,09	0,011
1	3,53	34,69	2,29	2,33	1,34	0,70	1,88	9,40	0,89	2,65	0,036
24	5,00	45,94	4,93	4,98	1,14	0,71	2,20	6,74	0,90	2,72	0,010
72	6,27	63,43	15,42	15,49	1,06	0,71	2,11	3,42	0,91	2,81	0,024
96	8,08	118,10	47,39	47,52	0,80	0,72	1,82	2,14	0,98	2,71	0,024
168	10,10	168,40	56,69	56,87	0,57	0,74	1,94	1,28	0,96	3,06	0,019
192	12,77	316,10	93,35	93,68	0,47	0,71	2,04	0,79	0,97	4,64	0,026
240	17,22	511,30	156,80	157,33	0,44	0,73	2,37	0,52	0,96	3,48	0,014
336	26,96	938,30	512,10	513,07	0,33	0,78	3,23	0,37	0,96	4,28	0,013
432	9,31	134,94	53,00	53,14	0,69	0,71	1,12	1,53	0,91	2,69	0,019

Şekil 5.31:a' da verilen Nyquist grafiklerinde düşük frekans bölgesinde yük transferinin direncinden kaynaklanan yüksek empedans meydana gelir. Literatürde de bildirildiği gibi, PPy/çelik kaplamanın bir korozyon ortamına daldırılması sırasında, galvanik bağlantı nedeniyle PPy kaplamada azalma görülecektir [6]. Şekil 5.31' deki grafiğe ait değerler Tablo 5.16' da verilmiştir. H₂SO₄ ortamına uzun süreli daldırmada yük transfer direnci 0-336 saat aralığında 1,66 kΩ' dan 512,10 kΩ' a kadar artış göstermiştir. Daldırma sırasında kaplama direnci (R_{coat}) artarken ve kaplama kapasitansının (C_{coat}) azaldığı görülmektedir. 432 saat sonunda R_{ct} (53,00 kΩ) ve R_{coat} (134,94 Ω) değerleri keskin bir düşüş göstermiştir. Bu sonuç göstermektedir ki PPy/LGB kaplama koruyuculuk özelliğini 336 saat sonunda yitirmiştir ve tuzlu ortam sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Ancak kaplama asit ortamında tuzlu ortama kıyasla daldırma süresi ile daha koruyucu hale gelmiştir. Şekil 5.31:b deki log Z değerleri ve Şekil 5.31:c' deki Bode grafiğindeki -faz açısında ki değişimde yine elde edilen direnç sonuçlarıyla uyumludur. Delaminasyon

sırasında salınan LGB moleküllerinin çelik yüzeyinde koruyucu bir tabaka olarak ancak 336 saat adsorbe edildiğini ve korozyon sürecini engellediğini göstermektedir.



Şekil 5.31: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri



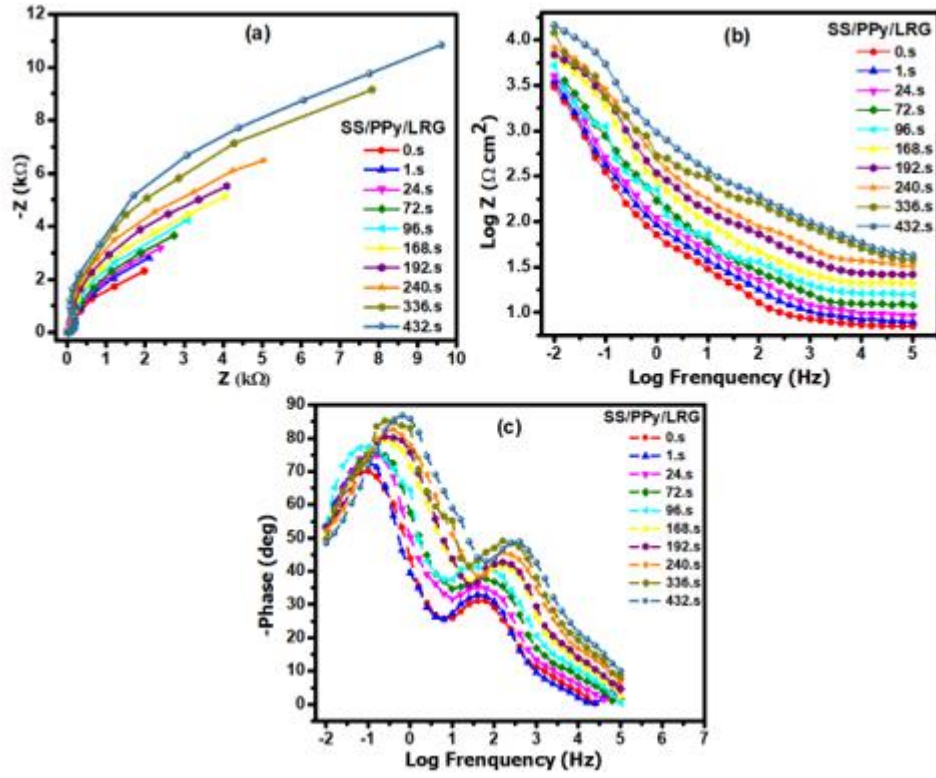
Şekil 5.32: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LGB örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği

5.4.5. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine %3,5 NaCl Korozyon Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

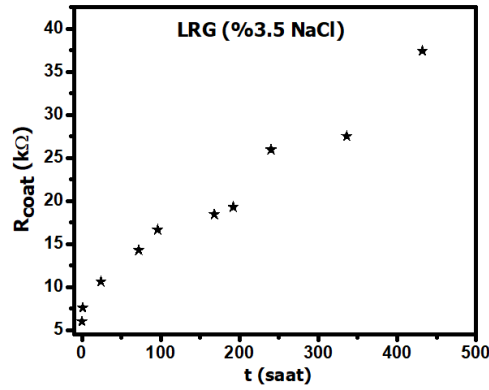
Tablo 5.17: %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri

t (saat)	R _s (Ω)	R _{coat} (Ω)	R _{ct} (kΩ)	R _{corr} (kΩ)	C _{coat} (mF)	n	Error %	C _{dl} (mF)	n	Error %	χ ²
0	7,28	50,43	5,92	5,98	1,15	0,72	1,21	2,87	0,97	2,25	0,00805
1	8,42	64,97	7,49	7,56	0,91	0,71	1,19	2,43	0,96	2,28	0,00813
24	9,43	69,14	10,53	10,61	0,73	0,71	1,25	1,82	0,96	2,31	0,00913
72	11,9	73,13	14,17	14,26	0,67	0,70	1,49	1,08	0,86	2,79	0,01260
96	15,15	79,02	16,54	16,63	0,44	0,70	2,05	0,84	0,85	2,69	0,02380
168	19,23	87,69	18,31	18,42	0,27	0,70	2,86	0,58	0,85	2,37	0,03930
192	23,68	98,73	19,15	19,27	0,14	0,70	2,35	0,56	0,82	2,58	0,03520
240	29,72	115,76	25,78	25,93	0,09	0,70	2,40	0,44	0,75	2,27	0,02090
336	37,12	176,10	27,29	27,50	0,05	0,70	3,29	0,28	0,78	3,61	0,01130
432	40,56	224,16	37,15	37,41	0,03	0,70	3,50	0,26	0,75	3,36	0,01260

Şekil 5.33' te görülen Nyquist grafiklerinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.17' de verilmiştir. R_s, R_{coat} ve R_{ct} değerleri daldırma süresi ile artar. Şekil 5.34' te görülen R_{corr}' a karşı daldırma süresi grafiğinde de görüldüğü gibi R_{corr} değerleri 0-432 saatlik daldırma sonunda 6 katlık bir artış göstermektedir. Uzun daldırma süresince R_{corr} değerleri 5,98 kΩ' den 37,41 kΩ' a yükselir. Pasif tabakanın oluşumu 430SS' nin korozyonunu engellemektedir. Daldırma süresi 168–432 saat aralığında arttıkça R_{corr} değeri 18,15 kΩ' dan 213,91 kΩ' a yükselir. LRG²⁻ iyonlarının PPy kaplamalarına dahil edilmesiyle korozyon testleri sırasında indirgenen kompozit kaplamalarda LRG²⁻ açığa çıkacaktır. Salınan LRG²⁻ iyonları, korozyon önleyici olarak hareket edecek ve 430SS yüzeyine bağlı pasif bir film oluşturmak için demir ile reaksiyona girerek, mikro gözenekleri doldurabilecek ve bu nedenle pasif filmin saldırıya uğramasını önleyecektir [3]. 432 saatlik daldırmada C_{coat} ve C_{dl} değerlerinde görülen azalma direnç verilerinin yorumlanan sonuçları ile uyumludur. Sırasıyla Şekil 5.33:b ve c' deki log Z ve θ değerlerindeki artış, daldırma süresinin artmasıyla tutarlıdır.



Şekil 5.33: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri



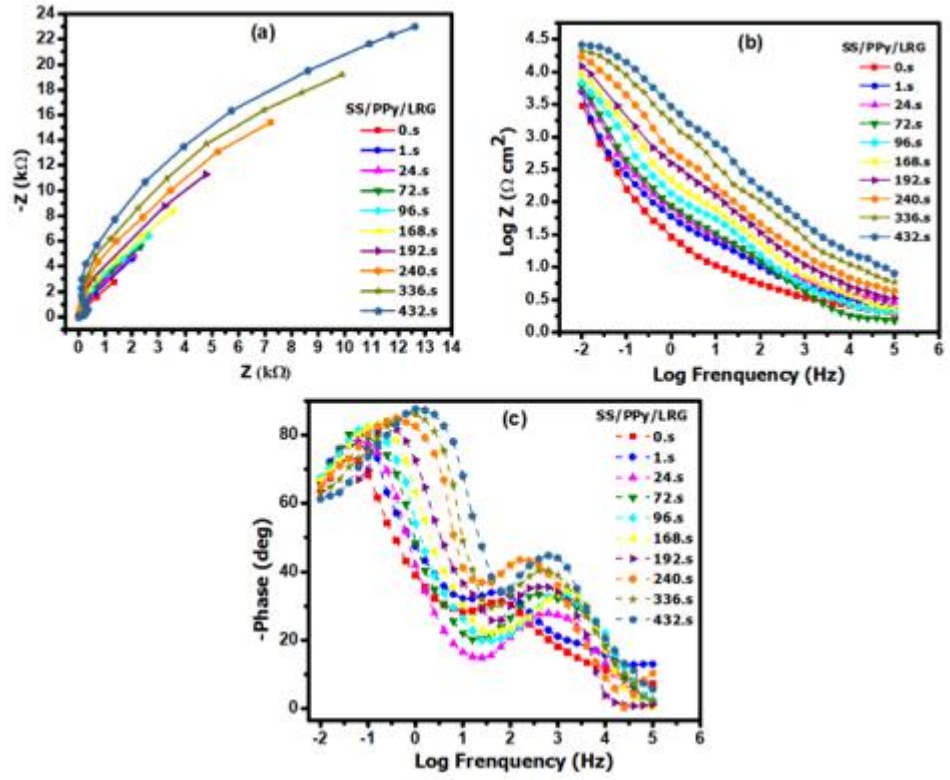
Şekil 5.34: %3,5 NaCl çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği

5.4.6. 430SS/PPy/LRG Kaplamaların Korozyondan Koruma Özelliğine 0,1 M H₂SO₄ Korozif Ortamı ile Temas Süresinin Etkisi

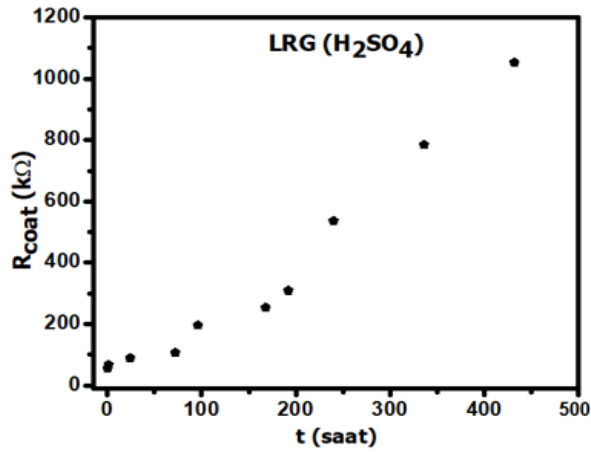
Tablo 5.18: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS değerleri

t (saat)	R _s (Ω)	R _{coat} (Ω)	R _{ct} (kΩ)	R _{corr} (kΩ)	C _{coat} (mF)	n	Error %	C _{dl} (mF)	n	Error %	χ ²
0	2,20	12,95	55,93	55,95	2,12	0,72	2,93	6,52	0,90	3,23	0,0210
1	2,70	26,48	67,08	67,11	1,09	0,70	1,91	3,98	0,91	3,26	0,0352
24	3,16	32,77	89,39	89,43	0,85	0,71	1,97	2,97	0,95	4,32	0,0436
72	3,49	39,71	106,80	106,84	0,71	0,73	1,31	2,16	0,96	3,93	0,0346
96	3,57	59,14	195,94	196,00	0,58	0,75	1,54	1,12	0,99	2,80	0,0372
168	3,65	69,38	253,55	253,62	0,37	0,72	1,43	0,66	0,95	2,39	0,0420
192	3,77	108,70	309,20	309,31	0,27	0,78	1,51	0,39	0,95	3,66	0,0245
240	5,62	174,60	536,60	536,78	0,20	0,78	1,58	0,17	0,96	3,71	0,0464
336	7,24	345,50	784,50	784,85	0,06	0,84	1,80	0,14	0,96	4,45	0,0357
432	9,11	861,60	1052,70	1053,57	0,06	0,86	2,08	0,07	0,98	4,22	0,0216

Şekil 5.35:a' da verilen Nyquist grafiklerinde, PPy/LRG ile kaplanmış paslanmaz çeliğin yüksek frekans bölgesinde basık bir yarım daireyi ve düşük frekans bölgesinde düz bir çizgiyi görülmektedir. Bastırılmış yarım daire elektron transferi ile sınırlı bir işlemle ilgiliyken, eğrilerin doğrusal kısmı, gözenekler yoluyla yayılan aşındırıcı türlere karşı kaplamanın bariyer etkisi ile ilgilidir [2]. Aynı zamanda PPy/LRG kaplamalarının alttaki çeliği oksitleyecek yüksek elektroaktivitesini de gösterir[57]. Şekil 5.35' te ki grafiklere ait veriler Tablo 5.18' de görülmektedir. Direç değerleri R_s, R_{coat} ve R_{ct} daldırma süresi ile artmaktadır. R_{corr} değerleri ve Şekil 5.36 incelendiği zaman 432 saatlik daldırma süresinde 19 kat artış görülmektedir (55,93 kΩ' dan 1053,57 kΩ' a). C_{coat} ve C_{dl}' de uzun süreli daldırma da görülen düşüş ve direnç değerlerinde ki bu artış kaplamanın koruyuculuğunu 432 saat süresince devam ettirdiğini göstermektedir. Tuzlu ortamla kıyaslandığında PPy/LRG kaplama daldırma süresi ile daha koruyucu hale gelmiştir. Şekil 5.35:b' deki daha yüksek log Z değerleri ve Şekil 5.35:c' deki Bode grafiğindeki -faz açısında ki artışta bu sonucu doğrulamaktadır.



Şekil 5.35: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin 0-432 saatleri arasındaki EIS grafiği a) Nyquist eğrisi b-c) Bode eğrileri

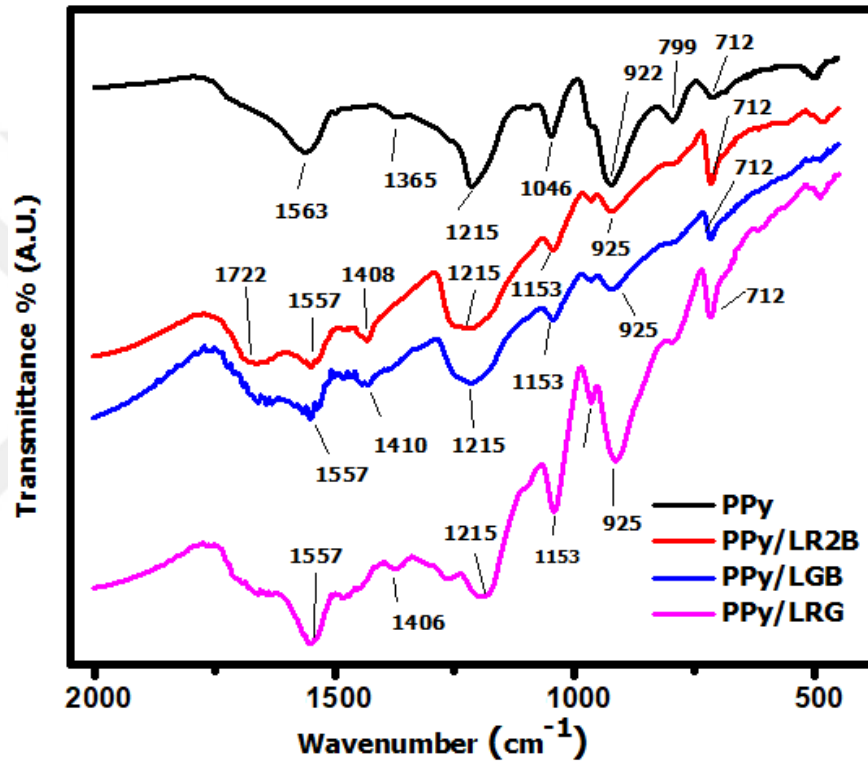


Şekil 5.36: 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içine daldırılan 430SS/PPy/LRG örneğinin korozyon direncinin daldırma zamanıyla değişim grafiği

5.5. KOMPOZİT KAPLAMALARIN YAPISAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYON SONUÇLARI

5.5.1. FTIR Sonuçları

PPy, PPy/LR2B, PPy/LGB ve PPy/LRG kompozit kaplamaların kızılötesi yansımasoğurma spektrumu incelenmiş ve Şekil 5.37’ de gösterilmiştir.



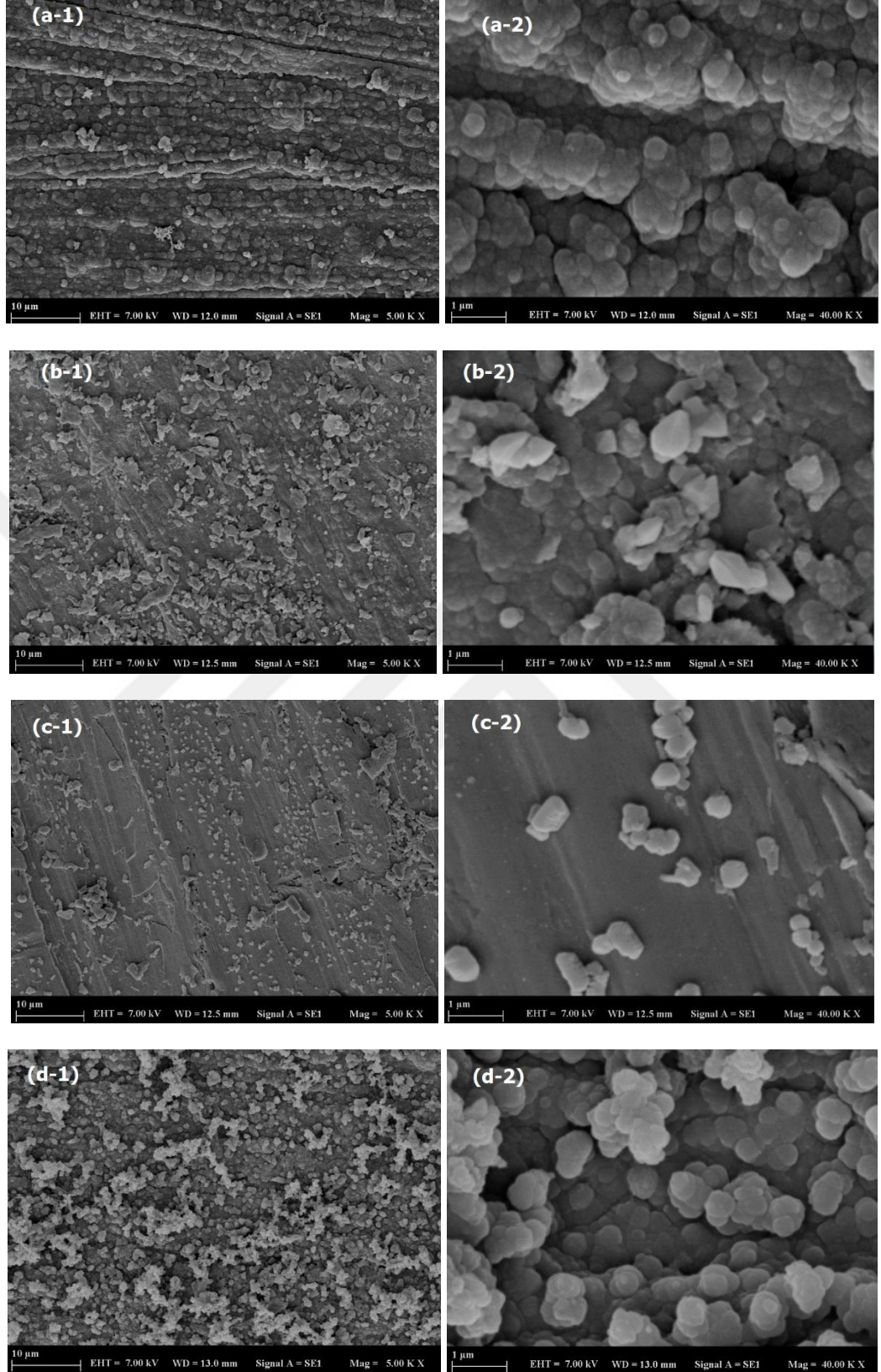
Şekil 5.37: 430SS üzerinde kompozit kaplamaların IRRAS spektrumu

Spektrumlar incelendiğinde PPy spektrumu ile boyar madde ile dopantlanan kompozitlerin spektrumları örtüşmekte ve benzer noktalarda pikler görülmektedir. PPy spektrumunda 1563 cm^{-1} de görülen güçlü pik, pirol halkasındaki C=C gerilmesine aittir. 1215 ve 799 cm^{-1} deki pikler, C–C titreşim bağlarına ait piklerdir [65]. 1365 ve 712 cm^{-1} deki pikler sırasıyla C–H bükülmesinden ve düzlem dışı halka deformasyon pikleridir. 1046 cm^{-1} de ortaya çıkan pik aromatik Py halkasının titreşimine ve C–N germe titreşimini atfedilmektedir [4]. $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler PPy’ nin dopand bölgelerine aittir [66]. 922 cm^{-1} de görülen keskin pik, boyar maddelerin (LR2B ve LGB) dopand bölgeleriyle etkileşimleri

nedeniyle güçlü bir şekilde azalır. 1563 cm^{-1} deki C=C gerilme pikinin 1557 cm^{-1} ye kayması, LR2B, LGB ve LRG boyar maddelerinin aromatik halkaları ile PPy arasında bazı π - π etkileşimlerinin varlığını gösterir. LR2B için 1408 cm^{-1} , LBG için 1410 cm^{-1} ve LRG için 1406 cm^{-1} de görülen pikler C-N 'nin germe pikleridir. LR2B için 1722 cm^{-1} de ki pik, PPy' nin aşırı oksidasyon durumuna bağlanabilir [67].

5.5.2. SEM Sonuçları

Kompozit kaplamaların (PPy/LR2B, PPy/LGB, PPy/LRG) ve saf PPy kaplamanın SEM görüntüleri Şekil 5.38' de gösterilmiştir. PPy' ye ait tipik karnabahar benzeri yapılar Şekil 5.38:(a-1, a-2)' de gözlenmektedir. PPy kaplama yüzeyinin nispeten pürüzlü görüntüsü nedeniyle, aşındırıcı iyonların metalin yüzeyine kolayca nüfuz edip ulaşabileceğine sonucuna varılabilir. Fakat Şekil 5.38:(b-1, b-2), Şekil 5.38:(c-1, c-2) ve Şekil 5.38:(d-1, d-2) incelendiği zaman kaplamalar daha kompakt ve düzgün yüzeylere sahiptir. Bunun nedeni, boyar maddelerin dopant olarak kaplamanın elektrosentezine katılabilmesi ve böylece metalin yüzeyini kaplayan pasif bir film oluşturmasıdır. Böylece kompozit kaplamaların korozyon önleyici performansını daha da artabilir ve aşındırıcı iyonların girişi etkili bir şekilde engellenebilir. Boya agregaları, nispeten pürüzsüz PPy/LR2B katmanları üzerinde küçük taş parçaları olarak görünür (Şekil 5.38:(b-1, b-2)). Şekil 5.38:(c-1, c-2)' e ait görüntüde boya agregalarının PPy/LR2B katmanlarından daha az kompakt bir yapı görülmektedir. Oldukça yoğun ve küresel tanecikler PPy/LRG katmanlarında boya agregalarıdır (Şekil 5.38:(d-1, d-2)).



Şekil 5.38: SEM görüntüleri (a-1, a-2) PPy (b-1, b-2) PPy/LR2B (c-1, c-2) PPy/LGB (d-1, d-2) PPy/LRG

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar değerlendirilmiş ve aşağıdaki sonuç ve önerilere ulaşılmıştır.

%3,5 NaCl ve 0,1 M H_2SO_4 çözeltileri içinde 0-432 saatleri arasında 430SS/PPy/LR2B örneğinin açık atmosfer ortamında, akım-potansiyel (Tafel) yöntemi eğrileri ile polarizasyon değerleri ve AC empedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen sonuçlar;

PPy/LR2B kompozit kaplamalar, potansiyodinamik teknikle 430SS' de elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. 10^{-5} M LR2B varlığında -0,6 – +0,8 V, 100 mV s⁻¹ ve 20 döngüde sentezlenen kompozit kaplama, NaCl (%3,5) çözeltisinde %97,1 ile iyi bir korozyon koruma verimi gösterir. 420 saatlik daldırma süresinin sonunda verim hala %97,57' dir. Anti-korozyon performansını karakterize eden en önemli faktör korozyon akımıdır ve verim korozyon akımından hesaplanmaktadır [68]. Akım yoğunluğu ve korozyon direnci (R_{corr}) 432 saat süresince artmaya devam etmiştir. R_{corr} değeri başlangıçta 18,15 k Ω iken 213,91 k Ω ' a yükselmiştir. Bu, PPy/LR2B kompozit yapısının gözeneklerinde biriken LR2B moleküllerinin akıllı salınımına ve yapısal karakterizasyonlara ve EIS sonuçlarına dayalı olarak 430SS' nin yüzeyinde adsorpsiyona bağlanabilir.

0,1 M H_2SO_4 çözeltisine daldırılan 430SS/PPy/LR2B örneğinin koruma veriminin başlangıç değeri %94,57' dir ve 432 saat daldırma sırasında %99,50' ye yükselir. Tafel grafiklerinin ve Nyquist ve Bode grafiklerine uygulanan eşdeğer devrelerin analizi, PPy/LR-2B fiziksel bariyerinin altında oluşan oksit tabakasının anodik koruması, daha erken daldırma zamanında korumadan sorumlu olduğunu gösterir. Ancak uzun maruz kalma süresinde kompozit yapıdan salınan LR2B moleküllerinin adsorpsiyonu ile 430SS korozyonunu inhibe etmektedir. PPy/LR2B kaplamalar 430SS yüzeyinde ki çukurlarda korozif koşulların gelişimini önemli ölçüde geciktirmiştir veya çukur oluşumunu azaltmıştır [69]. Yük transfer direncinde (R_{ct}) 0,73 k Ω ' dan 1914,00 k Ω ' a oluşan artış, korozyon direncinde de (0,83 k Ω ' dan 1914,58 k Ω 'a) görülmüştür. PPy/LR2B kaplama 432 saat devam eden uzun

korozyon korumasına sahip olup, tuzlu ortama kıyasla daldırma süresi ile koruyuculuğu daha yüksektir.

%3,5 NaCl ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltileri içinde 0-432 saatleri arasında 430SS/PPy/LGB örneğinin açık atmosfer ortamında, akım-potansiyel (Tafel) yöntemi eğrileri ile polarizasyon değerleri ve AC empedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen sonuçlar;

PPy/LGB kompozit kaplamalar, potansiyodinamik teknikle 430SS üzerinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. 10⁻⁴ M LGB varlığında -0,7 – +0,8 V, 100 mV s⁻¹ ve 20 döngüde sentezlenen kompozit kaplama, NaCl (%3,5) çözeltisine maruz bırakılmıştır. Akım yoğunluğunun 336 saate en düşük düzeye ulaşp korozyon verimi başlangıçta %93,97 iken %98,97' ye ulaşmıştır. 432 saat sonundaki % korozyon koruması ve korozyon potansiyeline ait sonuçlar incelendiğinde PPy/LGB kaplamanın bozulduğu ve koruyuculuk özelliğini kaybettiği görülmektedir. Korozyon akım yoğunluğunda (I_{corr}) gözlenen artış ve korozyon direncinde (R_{corr}) görülen düşüşün kaplama oksidasyonu yüzünden olduğunu öne sürülmektedir [55]. I_{corr} değeri başlangıca göre düşük olsa da 432. saatlik daldırma sonunda büyük oranda yükselmiş ve bu durum % koruma değerini de düşürmüştür. 336 saatten sonra azalan R_{corr} kaplamanın elektroaktivitesinin arttığının göstergesidir. Sonuçta kaplama/elektrolit arayüzünde koroziyon iyonlar kolay penetre olur ve PPy/LGB kaplama koruyucu özelliğini kaybeder.

0,1 M H₂SO₄ çözeltisine 432 saat daldırılan 430SS/ PPy/LGB örneğinin empedans ölçümleri ve polarizasyon değerleri 336 saat daldırma sonunda elde edilen değerlerin en fazla korozyon koruması sağladığını göstermektedir. Akım yoğunluğu (I_{corr}) (16,13 µA.cm⁻² den 2,82 µA.cm⁻²) azalmış ve % koruma %96,95' ten %99,47' ye yükselmiştir. R_{ct} 0-336 saat aralığında 1,66 kΩ' dan 512,10 kΩ' a kadar artış göstermiş ve R_{coat} artarken kaplama kapasitansının (C_{coat}) azaldığı görülmüştür. R_{ct} değerlerindeki artış, su moleküllerinin yüzeydeki PPy/LGB molekülleri ile kademeli olarak yer değiştirerek korozyon reaksiyonu için gerekli aktif bölgelerin sayısında bir azalmaya neden olan, PPy/LGB' nin gelişmiş koruma etkilerini ve yavaş bir korozyon sistemini gösterir [24]. 336 saat sonunda R_{corr} değerlerinde 10 kat azalma ve % korumanın başlangıç değeri ile aynı değere geldiği görülmüştür. Bu sonuçlar

göstermiştir ki anodik koruma 336 saat devam etmekte ve sonrasında kaplama bozularak koruyuculuk özelliğinin yitirmektedir.

%3,5 NaCl ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltileri içinde 0-432 saatleri arasında 430SS/PPy/LRG örneğinin açık atmosfer ortamında, akım-potansiyel (Tafel) yöntemi eğrileri ile polarizasyon değerleri ve AC empedans tekniği ile açık devre potansiyelinde Nyquist ve Bode eğrilerinden elde edilen sonuçlar;

%3,5 NaCl çözeltisine 432 saatlik daldırma sonunda alınan empedans ölçümleri ve polarizasyon değerleri korozyon korumasının daldırma süresi boyunca devam ettiğini ve elektrot yüzeyinde ki kaplama tabakasının dayanıklılığının arttığını göstermektedir. I_{corr} önemli ölçüde azalmış ($0,15 \mu A.cm^{-2}$ ' ye) ve η 97,49' dan 99,70' e kadar yükselmiştir. Empedans değerleri incelendiğinde 432 saatte C_{dl} değeri azalmış ve direnç (R_{ct} , R_{coat} ve R_{corr}) değerleri artmıştır. 430SS/PPy/LRG kaplamanın daldırma süresince daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunun bir diğer göstergesi de, kaplamaların Nyquist eğrilerinin 430SS' ye göre çok daha yüksek empedans sergilemesidir [35]. Akım yoğunluğu, I_{corr} ve R_{corr} gözönüne alındığında 432 saat korozyon koruması devam etmekte ve daldırma süresince zamanla artış göstermektedir.

430SS/ PPy/LRG örneğinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisine 432 saat daldırılması ile elde edilen empedans ölçümleri ve polarizasyon değerleri göstermiştir ki korozyon koruması daldırma süresince devam etmekte ve kaplama inhibitör özelliğini sürdürmektedir. 0-432 saat daldırma süresinde R_{corr} değerleri $5,98 k\Omega$ ' den $37,41 k\Omega$ ' a yükselir. Kaplamanın kusurlarında korozyon ürünlerinin çökmesiyle R_{ct} değerlerinde artış olur. Başlangıçta R_{ct} değerleri zayıf bariyer özelliği göstermekle birlikte zamanla korozyon ürünlerinin kaplama kusurlarına çökmesi ile zayıfta olsa korozyon korumasına katkı sağlamaktadır [70]. I_{corr} değeri 432 saat sonunda $1,16 \mu A.cm^{-2}$ ile en düşük, η 99,51 ile en yüksek değerdedir. Koruma tuzlu ortamda da olduğu gibi 432 saat süresince devam etmekte olup, tuzlu ortam ile kıyaslandığında asit ortamında daha iyi koruma sağladığı söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Ofuyekpone, O. D. Utu, O. G. Onyekpe, B. O. Adediran, A. A. Oki, M., 2020, Evaluation of Protection Performances of Stylosanthes Gracilis Extract Against 304L Corrosion in H_2SO_4 Solution, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100058, doi: 10.1016/j.cscee.2020.100058.
- [2] Pekmez, N. Ö. Cinkilli, K. Zeybek, B., 2014, The Electrochemical Copolymerization of Pyrrole and Bithiophene on Stainless Steel in the Presence of SDS in Aqueous Medium and Its Anticorrosive Performance, *Progress in Organic Coatings*, 77, 1277–1287, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.03.026.
- [3] Chen, Z. Yang, W. Yin, X. Chen, Y. Liu, Y. Xu, B., 2020, Corrosion Protection of 304 Stainless Steel from a Smart Conducting Polypyrrole Coating Doped with pH-Sensitive Molybdate-Loaded TiO_2 Nanocontainers, *Progress in Organic Coatings*, 146, 105750, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105750.
- [4] Jin, Y. Chen, Z. Yang, W. Yin, X. Chen, Y. Liu, Y., 2020, Electrosynthesis of Molybdate-Doped P(ANI-co-PY) Copolymer Coating in Ionic Liquid for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 117, 171–181, doi: 10.1016/j.jtice.2020.11.027.
- [5] El Jaouhari, A. Chennah, A. Jaddi, S. B. Ahsaine, H. A. Anfar, Z. Alaoui, Y. T. Naciri, Y. Benlhachemi, A. Bazzaoui, M., 2019, Electrosynthesis of Zinc Phosphate-Polypyrrole Coatings for Improved Corrosion Resistance of Steel, *Surfaces and Interfaces*, 15, 224–231, doi: 10.1016/j.surfin.2019.02.011.
- [6] Hung, H. M. Linh, D. K. Chinh, N. T Duc, L. M. Trung, V. Q., 2019, Improvement of the Corrosion Protection of Polypyrrole Coating for CT3 Mild Steel With 10-Camphorsulfonic Acid and Molybdate as Inhibitor Dopants, *Progress in Organic Coatings*, 131, 407–416, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.03.006.

- [7] Gonzalez-Rodriguez, J. G. Lucio-García, M. A. Nicho, M. E. Cruz-Silva, R. Casales, M. Valenzuela, E., 2007, Improvement on the corrosion protection of Conductive Polymers in Pemfc Environmets by Adhesives, *Journal of Power Sources*, 168, 184–190, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.039.
- [8] Omrani, A. Rostami, H. Minaee, R., 2016, Electrochemical Synthesis of Polypyrrole/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposite on Copper for Corrosion Protection, *Progress in Organic Coatings*, 90, 331–338 doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.11.001.
- [9] Babaei-Sati, R. Basiri Parsa J., Vakili-Azghandi, M., 2019, Electrodeposition of Polypyrrole/ Metal Oxide Nanocomposites for Corrosion Protection of Mild Steel- A Comparative Study, *Synthetic Metals*, 247, 183–190, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.12.009.
- [10] Zakeri, A. Bahmani, E. Aghdam, A. S. R., 2022, Plant Extracts as Sustainable and Green Corrosion Inhibitors for Protection of Ferrous Metals in Corrosive Media: A Mini Review, *Corrosion Communications*, 5, 25-38, doi: 10.1016/j.corcom.2022.03.002.
- [11] Ouakki, M. Galai, M. Cherkaoui, M., 2022, Imidazole Derivatives as Efficient and Potential Class of Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Aqueous Electrolytes: A Review, *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117815, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2021.117815.
- [12] Praveena, J. M. Rathish, R. J Rajendran, S. Kumaran, S. S. Singh, G. Al-Hashem, A., 2020, Corrosion Inhibition by Self-assembling Nanofilms, *Corrosion Protection at the Nanoscale*, 107–125, doi: 10.1016/B978-0-12-819359-4.00007-6.
- [13] Kazemi, F. Naghib, S. M., 2020, Smart Controlled Release of Corrosion Inhibitor from Normal and Stimuli-Responsive Micro/Nanocarriers, *Corrosion Protection at the Nanoscale*, 161–179, doi: 10.1016/B978-0-12-819359-4.00010-6.
- [14] Üneri, S., 1981, Korozyon Mühendisliği, SEGEM Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Yayınları, Ankara.

- [15] Roberge, P. R., 2000, Handbook of Corrosion Engineering 1st ed., 10-16, McGraw-Hill, New York.
- [16] Hosseini, M. Fotouhi, L. Ehsani, A. Naseri, M., 2017, Enhancement of Corrosion Resistance of Polypyrrole Using Metal Oxide Nanoparticles: Potentiodynamic and Electrochemical Impedance Spectroscopy Study, *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 213–219, doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.097.
- [17] Revie, R. W. Uhlig, H. H., 2008, Corrosion and Corrosion Control an Introduction to Corrosion Science and Engineering, 4th ed., J. Wiley, New Jersey.
- [18] Yalçın H. Koç T., 1997, Mühendisler için Korozyon, Kimya Mühendisler Odası, Ankara.
- [19] Shahryari, Z. Gheisari, K. Yeganeh, M. Ramezanzadeh, B., 2021, Corrosion Mitigation Ability of Differently Synthesized Polypyrrole (PPy-FeCl₃ & PPy-APS) Conductive Polymers Modified with Na₂MoO₄ on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution: Comparative Study and Optimization, *Corrosion Science*, 193, 109894, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109894.
- [20] Garcia-Cabezon, C. Garcia-Hernandez, C. Rodriguez-Mendez, M. L. Martin-Pedrosa, F., 2020, A New Strategy for Corrosion Protection of Porous Stainless Steel Using Polypyrrole Films, *Journal of Materials Science and Technology*, 37, 85–95, doi: 10.1016/j.jmst.2019.05.071.
- [21] Tabish, M. Zhao, J. Wang, J. Anjum, M. J. Qiang, Y. Yang, Q. Mushtaq, M. A. Yasin, G., 2022, Improving the Corrosion Protection Ability of Epoxy Coating Using CaAl LDH Intercalated with 2-Mercaptobenzothiazole as a Pigment on Steel Substrate, *Progress in Organic Coatings*, 165, 106765, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2022.106765.
- [22] Hür, E. Bereket, G. Şahin, Y., 2006, Corrosion Performance of Self-doped Sulfonated Polypyrrole Coatings on Stainless Steel, *Materials Chemistry and Physics*, 100, 19–25, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.11.034.

- [23] Jiang, L. Dong, Y. Yuan, Y. Zhou, X. Liu, Y. Meng, X., 2022, Recent Advances of Metal–Organic Frameworks in Corrosion Protection: From Synthesis to Applications, *Chemical Engineering Journal*, 430, 132823, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.132823.
- [24] Zarrouk, A. Hammouti, B. Lakhli, T. Traisnel, M. Vezin, H. Bentiss, F., 2015, New 1H-Pyrrole-2,5-Dione Derivatives as Efficient Organic Inhibitors of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Medium: Electrochemical, XPS and DFT Studies, *Corrosion Science*, 90572–584, doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.052.
- [25] Aravindan N. Sangaranarayanan, M., 2016, Influence of Solvent Composition on the Anti-Corrosion Performance of Copper-Polypyrrole (Cu-PPy) Coated 304 Stainless Steel, *Progress in Organic Coatings*, 95, 38–45, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.02.008.
- [26] Grari, O. Taouil, A. E. Dhouibi, L. Buron, C. C. Lallemand, F., 2015, Multilayered Polypyrrole-SiO₂ Composite Coatings for Functionalization of Stainless Steel: Characterization and Corrosion Protection Behavior, *Progress in Organic Coatings*, 88, 48–53, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.06.019.
- [27] Zarras P. Anderson, N. Webber, C. Irvin, D.J. Irvin, J.A. Guenther, A. Stenger-Smith J.D., 2003, Progress in Using Conductive Polymers as Corrosion Inhibiting Coatings, *Radiation Physics and Chemistry*, 68, 387–394. doi: 10.1016/S0969-806X(03)00189-0.
- [28] Zadeh, M. K. Yeganeh, M. Shoushtari, M. T. and Esmaeilkhani, A., 2021, Corrosion Performance of Polypyrrole-Coated Metals: A Review of Perspectives and Recent Advances, *Synthetic Metals*, 274, 116723, doi: 10.1016/j.synthmet.2021.116723.
- [29] Kausar, A., 2021, Chapter 8- Anti-Corrosion Coatings Derived from Conducting Polymeric Nanocomposites, *Conducting Polymer-Based Nanocomposites*, 185–209, doi: 10.1016/B978-0-12-822463-2.00010-5.
- [30] Maiti, S., 1994, Recent Trends in Conducting Polymers: Problems and Promises, *Indian Journal of Chemistry*, 33, 524-539.
- [31] Dündükcü M. Avcı, G., 2016, Progress in Organic Coatings Electrochemical Synthesis and Corrosion Inhibition Performance of Poly-5-Aminoindole on Stainless Steel, *Progress in Organic Coatings*, 97110–114, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.03.024.

- [32] Herrasti, P. Ocon P., Fatas, E. Fatas, F., 2003, Electroactive Polymer Films for Stainless Steel Corrosion Protection, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 533-540, doi: 10.1023//A1024431114822.
- [33] Cysewska, K. Macía, L. F. Jasiński, P. Hubin, A., 2018, In-situ Odd Random Phase Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on the Electropolymerization of Pyrrole on Iron in the Presence of Sodium Salicylate – The Influence of the Monomer Concentration, *Electrochimica Acta*, 290, 520–532, doi: 10.1016/j.electacta.2018.09.069.
- [34] Hermas, A. A., 2008, Protection of Type 430 Stainless Steel Against Pitting Corrosion by Ladder Conductive Polymer, *Progress in Organic Coatings*, 61, 95–102, doi: 10.1016/j.porgcoat.2007.09.005.
- [35] Duran, B. Çakmakci, I. Bereket, G., 2013, Role of Supporting Electrolyte on the Corrosion Performance Of Poly(Carbazole) Films Deposited on Stainless Steel, *Corrosion Science*, 77, 194–201, doi: 10.1016/j.corsci.2013.08.001.
- [36] González M. B. Saidman, S. B., 2012, Corrosion Protection Properties of Polypyrrole Electropolymerized onto Steel in the Presence of Salicylate, *Progress in Organic Coatings*, 75, 178–183, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.04.015.
- [37] Holness, R. J. Williams, G. Worsley, D. A. McMurray, H. N., 2005, Polyaniline Inhibition of Corrosion-Driven Organic Coating Cathodic Delamination on Iron, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, B73, doi: 10.1149/1.1850857.
- [38] Menkuer, M. Ozkazanc, H., 2020, Anticorrosive Polypyrrole/Zirconium-Oxide Composite Film Prepared in Oxalic Acid and Dodecylbenzene Sulfonic Acid Mix Electrolyte, *Progress in Organic Coatings*, 147, 105815, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105815.
- [39] Kausar, A. 2021, Chapter 5- Perspectives on Nanocomposite with Polypyrrole and Nanoparticles, *Conducting Polymer-Based Nanocomposites*, 103–128, doi: 10.1016/B978-0-12-822463-2.00006-3.

- [40] Çakmakci, I. Duran, B. Bereket, G., 2013, Influence of Electrochemically Prepared Poly(Pyrrole-co-N-Methyl Pyrrole) and Poly(Pyrrole)/Poly(N-Methyl Pyrrole) Composites on Corrosion Behavior of Copper in Acidic Medium, *Progress in Organic Coatings*, 76, 70–77, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.08.015.
- [41] Gerengi, H., 2008, Investigation Behaviour of Low Carbon Steel (AISI 1026) and Effect of Benzotriazole on the Corrosion of Brass-MM55 and Nikalium-118 Alloys in Artificial Seawater By Tafel Polarization (TP), Linear Polarization (LP), Harmonic Analysis (HA) and Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy (DEIS), Thesis (PhD), Eskişehir.
- [42] Stern, M. Geary, A. L., 1957, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *Journal of The Electrochemical Society*, 104, 56.
- [43] Walter, G. W., 1986, A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, *Corrosion Science*, 26, 681–703, doi: 10.1016/0010-938X(86)90033-8.
- [44] Chang, B. Y. Park, S. M., 2010, Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 3, 207–229, doi: 10.1146/annurev.anchem.012809.102211.
- [45] Mansfeld, F., 1990, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigating Methods of Corrosion Protection, *Electrochimica Acta*, 35, 1533–1544, doi: 10.1016/0013-4686(90)80007-B.
- [46] Liu, S. Pan, T. J. Wang, R. F. Yue, Y. Shen, J., 2019, Anti-Corrosion and Conductivity of the Electrodeposited Graphene/Polypyrrole Composite Coating for Metallic Bipolar Plates, *Progress in Organic Coatings*, 136, 105237, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105237.
- [47] Emori, W. Bassey, V. M. Louis, H. Okonkwo, P. C. Zhao, S. Wei, K. Okafor, P. C. Wan, J. Cheng, C., 2021, Anticorrosion and Dispersive Adsorption Studies of Natural Andrographolide on Carbon Steel in Acid-Chloride Environments, *Bioelectrochemistry*, 141, 107840, doi: 10.1016/j.bioelechem.2021.107840.

- [48] El Jaouhari A. Chennah, A. Jaddi, S. B. Ahsaine, H. A. Anfar, Z. Alaoui, Y. T. Naciri, Y. Benlhachemi, A. Bazzaoui, M., 2018, Comparison Study Between Corrosion Protection of Polypyrrole Synthesized on Stainless Steel from Phthalate and Saccharinate Aqueous Medium, *Polymer Testing*, 67, 302–308, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.03.022.
- [49] Zhang, M. Zhang, J. Feng, Y. Zhang, X. Guo, R. Yan, H., 2021, Flatness and Corrosion Protection of Polypyrrole Film Enhanced by Two-Dimensional g-C₃N₄ Nanosheets, *Materials Today Communications*, 29, 102934, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102934.
- [50] Chen, Z. Guohui, Z. Wenzhong, Y. Bin, X. Yun, C. Xiaoshuang Y. Ying, L., 2020, Superior Conducting Polypyrrole Anti-Corrosion Coating Containing Functionalized Carbon Powders for 304 Stainless Steel Bipolar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Chemical Engineering Journal*, 393, 124675, doi: 10.1016/j.cej.2020.124675.
- [51] Ruhi, G. Modi, O. P. Dhawan, S. K., 2015, Chitosan-polypyrrole-SiO₂ Composite Coatings with Advanced Anticorrosive Properties, *Synthetic Metals*, 200, 24–39, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.12.019.
- [52] Ball, V., 2022, Electrodeposition of Pyrogallol Versus Pyrocatechol Using Cyclic Voltammetry and Chronoamperometry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 909, 116142, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.116142.
- [53] Karthikeyan, P. Sathishkumar, S. Pandian, K. Mitu, L. Rajavel, R., 2018, Novel Copper Doped Halloysite Nano Tube/Silver-Poly(Pyrrole-co-3,4-Ethylenedioxythiophene) Dual Layer Coatings on Low Nickel Stainless Steel for Anti-Corrosion Applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3, 59–67, doi: 10.1016/j.jsamd.2017.12.003.
- [54] Yalçinkaya, S. Tüken, T. Yazici, B. Erbil, M., 2008, Electrochemical Synthesis and Corrosion Performance of Poly(Pyrrole-co-o-Anisidine), *Progress in Organic Coatings*, 62, 236–244, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2007.12.001.

- [55] Santos, J. R. Mattoso, L. H. C. Motheo, A. J., 1998, Investigation of Corrosion Protection of Steel by Polyaniline Films, *Electrochimica Acta*, 43, 309–313, doi: 10.1016/S0013-4686(97)00052-2.
- [56] Zhang, T. Zeng, C. L., 2005, Corrosion Protection of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel by Polypyrrole Coatings in HCl Aqueous Solution, *Electrochimica Acta*, 50, 4721–4727, doi: 10.1016/j.electacta.2005.01.049.
- [57] Yılmaz, S. M. Atun, G., 2022, Corrosion Protection Efficiency of the Electrochemically Synthesized Polypyrrole-Azo Dye Composite Coating on Stainless Steel, *Progress in Organic Coatings*, 169, 106942, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.106942.
- [58] Liu, H. Baomin, F. Zining, L. Xiaoqi, Z. Biao, Y. Xingwen, Z. Hua, H., 2022, Electronic Effects on Protective Mechanism of Electropolymerized Coatings Based on N-Substituted Aniline Derivatives for Mild Steel in Saline Solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 106, 297–310, doi: 10.1016/j.jiec.2021.11.004.
- [59] Karpakam, V. Kamaraj, K. Sathiyarayanan, S. Venkatachari, G. Ramu, S., 2011, Electrosynthesis of Polyaniline-Molybdate Coating on Steel and Its Corrosion Protection Performance, *Electrochimica Acta*, 56, 2165–2173, doi: 10.1016/j.electacta.2010.11.099.
- [60] Arabzadeh, H. Shahidi, M. Foroughi, M. M., 2017, Electrodeposited Polypyrrole Coatings on Mild Steel: Modeling the EIS Data with a New Equivalent Circuit and the Influence of Scan Rate and Cycle Number on the Corrosion Protection, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 807, 162–173, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.11.019.
- [61] Xu, Y. Huang, Y. Cai, F. Lu, D. Wang, X., 2022, Study on Corrosion Behavior and Mechanism of AISI 4135 Steel in Marine Environments Based On Field Exposure Experiment, *Science of The Total Environment*, 830, 154864, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.154864.
- [62] Ma, J. Baicheng, Z. Yu, F. Xiaojun, H. Xinfeng, C. Zhimin, P. Ya, W. Hong, L. Xiaogang, L., 2022, Effect of Cold Deformation on Corrosion Behavior of Selective Laser Melted 316L Stainless Steel Bipolar Plates in a Simulated Environment for

- Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Corrosion Science*, 201, 110257, doi: 10.1016/J.CORSCI.2022.110257.
- [63] Liu, K. Feng, L. Jun-jian, F. Zi-jian, Y. Shu-bo, L. Zhao-hui, W. Xian, D. Wen-bo, D., 2022, Microstructure and Corrosion Behaviors of As-Rolled Mg-Zn-Er Alloy Sheets, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 32, 1881–1895, doi: 10.1016/S1003-6326(22)65915-6.
- [64] Naudin, E. Ho, H. A. Branchaud, S. Breau, L. Bélanger, D., 2002, Electrochemical Polymerization and Characterization of Poly(3-(4-Fluorophenyl)Thiophene) in Pure Ionic Liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 10585–10593, doi: 10.1021/jp020770s.
- [65] Ren, H. Li, T. Wang, H. Guo, Z. Chen, T. Meng, F., 2022, Two Birds with One Stone: Superhelical Chiral Polypyrrole Towards High-Performance Electromagnetic Wave Absorption and Corrosion Protection, *Chemical Engineering Journal*, 427, 131582, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.131582.
- [66] Zhang, D. Zhang, X. Chen, Y. Yu, P. Wang, C. Ma, Y., 2011, Enhanced Capacitance and Rate Capability of Graphene/Polypyrrole Composite as Electrode Material for Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 196, 5990–5996, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.02.090.
- [67] Jiang, L. Syed, J. A. Lu, H. Meng X., 2019, In-situ Electrodeposition of Conductive Polypyrrole-Graphene Oxide Composite Coating for Corrosion Protection of 304SS Bipolar Plates, *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 35–47, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2018.07.277.
- [68] Ai, L. Liu, Y. Zhang, X. Y. Ouyang, X. H. Ge, Z. Y., 2014, A Facile and Template-Free Method for Preparation of Polythiophene Microspheres and Their Dispersion for Waterborne Corrosion Protection Coatings, *Synthetic Metals*, 191, 41–46, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2014.02.004.
- [69] Grari, O. Dhouibi, L. Lallemand, F. Lallemand, S. Triki, E., 2014, Effects of Nitrate Ions on the Electrochemical Synthesis and Behavior of Polypyrrole Films, *Progress in Organic Coatings*, 77, 1867–1873, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2014.06.015.

- [70] Turhan, M. C. Weiser, M. Jha, H. Virtanen, S., 2011, Optimization of Electrochemical Polymerization Parameters of Polypyrrole on Mg–Al Alloy (AZ91D) Electrodes and Corrosion Performance, *Electrochimica Acta*, 56, 5347–5354, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2011.03.120.

