

YUMUŞAK ÇELİK YÜZEYİNDE ANTİKOROZİF
ÖZELLİĞE SAHİP DODESİLBENZENSÜLFONAT
KATKILI POLİPİROL KAPLAMANIN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ

Şahin YÜKSEL

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz- 2015

YUMUŞAK ÇELİK YÜZEYİNDE ANTİKOROZİF ÖZELLİĞE SAHİP
DODESİLBENZENSÜLFONAT KATKILI POLİPİROL KAPLAMANIN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ

Şahin YÜKSEL

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent ZEYBEK

Temmuz– 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Şahin YÜKSEL'in yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “Yumuşak Çelik Yüzeyinde Antikorozyon Özelliğine Sahip Dodesilbensülfonat Katkılı Polipirol Kaplamanın Elektrokimyasal Sentezi” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

08/07/2015

Üye : Prof.Dr. Asım OLGUN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Hasan NAZIR

Üye : Yrd.Doç.Dr. Bülent ZEYBEK (Danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2015 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**YUMUŞAK ÇELİK YÜZEYİNDE ANTİKOROZİF ÖZELLİĞE SAHİP
DODESİLBENZENSÜLFONAT KATKILI POLİPİROL KAPLAMANIN
ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ**

Şahin YÜKSEL

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2015

Tez Danışmanı: Yrd.Doç.Dr. Bülent ZEYBEK

ÖZET

Bu çalışmada, sodyum dodesilbenzensülfonat (SDBS) içeren oksalik asit çözeltisinde polipirol-dodesilbenzensülfonat (PPy-DBS) kaplama yumuşak çelik elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlendi. Bu amaçla, ilk olarak yumuşak çelik (ST 37) elektrot $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ oksalik asit çözeltisinde pasivize edildi ve daha sonra bu çözeltiye pirol ve SDBS ilave edilerek elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle polimer kaplama elde edildi. PPy-DBS filmlerinin korozyona karşı koruma davranışlarını etkileyen; üst potansiyel (0,8 V; 0,9 V; 1,0 V), tarama hızı (10 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1}) ve döngü sayısı (5, 10, 20, 50) parametreleri araştırıldı ve optimum sentez koşulları belirlendi. PPy-DBS kaplama dönüşümlü voltametri, FT-IR spektroskopisi ve SEM yöntemleri ile karakterize edildi. Polimer kaplı yumuşak çeliğin korozyon koruma özelliği $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ve $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H₂SO₄ çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM) yöntemleri ile araştırıldı.

Anahtar kelimeler: Korozyon, elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimer, polipirol, yumuşak çelik, sodyum dodesilbenzensülfonat.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF DODECYLBENZENESULFONATE DOPED POLYPYRROLE COATING WITH ANTICORROSIVE PROPERTY ON THE MILD STEEL

Şahin YÜKSEL

Department of Chemistry, Master of Science Thesis, 2015

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Bülent ZEYBEK

SUMMARY

In this study, polypyrrole-dodecylbenzenesulfonate (PPy-DBS) coating the electrochemically was prepared on mild steel in oxalic acid solution including sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS). For this aim, firstly mild steel (ST 37) electrode was passivated in 0.3 mol L^{-1} oxalic acid solution, then the polymer coating was synthesized with cyclic voltammetry method on this surface after addition of pyrrole and SDBS to this solution. The effects of electrochemical synthesis parameters, such as upper potential (0.8 V; 0.9 V; 1.0 V), scan rate (10 mV s^{-1} , 25 mV s^{-1} , 50 mV s^{-1} , 100 mV s^{-1}) and cycle number (5, 10, 20, 50), on the protective behaviors of PPy-DBS films were investigated and the optimum synthesis conditions were determined. PPy-DBS coating was characterized by cyclic voltammetry, FT-IR spectroscopy and SEM methods. Corrosion protection behavior of this polymer-coated mild steel was investigated in 0.5 mol L^{-1} HCl and 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 solutions by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical frequency modulation (EFM) methods.

Keywords: Corrosion, electrochemical polymerization, conducting polymer, polypyrrole, mild steel, sodium dodecylbenzenesulfonate.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bana her anlamda destek veren, yol gösteren ve elindeki tüm imkânları kullanmama izin veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Bülent ZEYBEK’e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimi boyunca sağladığı katkılardan dolayı Prof. Dr. Asım OLGUN hocama çok teşekkür ederim.

Desteğini bir an olsun esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili Şerife KART’a çok teşekkür ederim.

Hem bilimsel konularda hem de hayata dair paylaşımlarda bulunduğum arkadaşım Eser ERGÜN’e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında gerektiğinde yardımını esirgemeyen Ahmet ÜĞE’ye teşekkür ederim.

Tez dönemi boyunca “2210-C öncelikli alanlara yönelik yüksek lisans bursu” kapsamında maddi olarak destek sağlayan TÜBİTAK-BİDEB’e çok teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi eğitim hayatım boyunca da beni maddi manevi destekleyen hep yanımda olan annem Zeliha YÜKSEL, babam Osman YÜKSEL, ablam Leyla ÖZDEMİR, abim Cüneyt YÜKSEL ve eniştem Maşallah ÖZDEMİR’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Korozyon	3
2.1.1. Korozyonun tanımı.....	3
2.1.2. Korozyon çeşitleri	4
2.1.2.1. Genel korozyon	4
2.1.2.2. Taneler arası korozyon.....	4
2.1.2.3. Çukur korozyon	4
2.1.2.4. Erozyon korozyonu.....	4
2.1.2.5. Galvanik korozyon.....	4
2.1.2.6. Çatlak korozyon.....	5
2.1.2.7. Stres korozyon	5
2.1.2.8. Biyolojik korozyon	5
2.1.2.9. Hidrojen hasarı	6
2.1.3. Korozyon mekanizması	6
2.1.4. Korozyon hızını belirleme yöntemleri	9
2.1.4.1. Kütle kaybı yöntemi.....	9
2.1.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	10
2.1.4.3. Potansiyodinamik polarizasyon.....	12
2.1.4.4. Doğrusal potansiyodinamik polarizasyon	13
2.1.4.5. Polarizasyon direnci yöntemi	16
2.1.4.6. Elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM)	17
2.1.5. Korozyondan koruma yöntemleri.....	20
2.1.5.1. Uygun tasarım	20
2.1.5.2. Malzeme seçimi.....	20
2.1.5.3. Korozyon inhibitörleri	20
2.1.5.4. Elektrokimyasal koruma	21
2.1.5.5. Kaplamalar	21

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.2. İletken Polimerler	23
2.2.1. İletken polimerlerin tarihi	23
2.2.2. İletken polimerlerde katkılama işlemi	24
2.2.3. İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması	25
2.2.4. İletken polimerlerin sentezi ve uygulamaları	28
2.2.5. İletken polimerlerin korozyondan koruması	32
2.3. Polipirol	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Materyal	36
3.1.1. Kullanılan cihazlar	36
3.1.2. Kullanılan kimyasal malzemeler	37
3.1.3. Kullanılan elektrotlar	37
3.2. Yöntem	37
3.2.1. Çalışma elektrotların hazırlanması	37
3.2.2. Çözeltilerin hazırlanması	37
3.2.3. Polipirol kaplamaların hazırlanması	38
3.2.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri	38
3.2.5. Doğrusal potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ölçümleri	38
3.2.6. Elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM) ölçümleri	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	39
4.1. Yumuşak Çelik Elektrotların Pasivasyonu	39
4.2. Pasivize Yumuşak Çelik Elektrodun Karakterizasyonu	40
4.2.1. IR spektrumu	40
4.2.2. Yüzey fotoğrafları (SEM görüntüleri)	40
4.3. PPy'nin Elektrokimyasal Sentezi	41
4.4. PPy-DBS Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotların Karakterizasyonu	45
4.4.1. FT-IR spektrumları	45
4.4.2. Yüzey fotoğrafları (SEM görüntüleri)	46
4.4.3. 0,3 mol L ⁻¹ oksalik asit çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı	48
4.5. PPy-DBS Kaplamanın Korozyon Koruma Performansının İncelenmesi	49
4.5.1. Doğrusal potansiyodinamik taramalı voltamogramları	49
4.5.2. Doğrusal potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri	50
4.5.3. Elektrokimyasal frekans modülasyonu ölçümleri	53
4.5.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri	58

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	72
KAYNAKLAR DİZİNİ	73
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Galvanik korozyon oluşumu	5
2.2. Yumuşak çeliğin su içindeki korozyonu.....	8
2.3. Nyquist formunda gösterilen Faradaik empedans spektrumu	11
2.4. Bode formunda gösterilen Faradaik empedans spektrumu	12
2.5. Aktif-pasif bir metalin davranışını gösteren şematik anodik polarizasyon eğrisi (Evans diyagramı).	13
2.6. Tafel ekstrapolasyonunun polarizasyon eğrisinde gösterimi.	14
2.7. Doğrusal polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin bulunması.	17
2.8. EFM akım yanıtının frekans spektrumları	18
2.9. Korozyon hücresinde ölçülen potansiyel sinyalinin frekans spektrumu.....	19
2.10. Frekans spektrumunda gelen akım yanıtı	19
2.11. Soldaki tasarım korozyon riski oluştururken sağdaki tasarım bu riski azaltmaktadır ...	20
2.12. Polipirrolün polaron ve bipolaron oluşumu.....	27
2.13. Doplanma sonrası PPy'nin band yapısı gelişimi	28
2.14. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin yapısı	30
2.15. Polipirrolün elektrokimyasal sentez şeması	31
3.1. Çalışmaların yapıldığı Gamry Reference 3000 ve Ivium CompactStat elektrokimyasal analiz cihazı.....	36
4.1. Yumuşak çelik elektrodun 0,3 M oksalik asit çözeltisinde pasivasyonu sırasında kaydedilen voltamogram.....	39
4.2. Pasivasyon işlemi sonucunda elde edilen yumuşak çelik elektrot yüzeyinin FT-IR spektrumu.....	40
4.3. YÇ elektrodun (a) 1000 defa, (b) pasivize YÇ elektrodun 1000, (c) 10000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafları.....	41
4.4. 0,1 M Py, 0,1 M SDBS, 0,3 M oksalik asit içeren çözeltide çeşitli üst potansiyeller (0,8) V, (0,9) V, (1,0) V ile sabit (0,3) V alt potansiyeli arasında 25 mV s ⁻¹ tarama hızında 10 döngü ile hazırlanan YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS filmlerinin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri.	42
4.5. 0,1 M Py, 0,1 M SDBS, 0,3 M oksalik asit çözeltisinde (0,3)-(0,9) V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100 mV s ⁻¹) 10 döngü ile YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS filmlerinin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri.	43
4.6. 0,1 M Py, 0,1 M SDBS, 0,3 M oksalik asit içeren çözeltide (0,3)-(0,9) V potansiyel aralığında, 25 mV s ⁻¹ tarama hızında farklı döngü sayıları (5, 10, 20, 40) ile YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS filmlerinin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.7. 0,1 M Py, 0,3 M oksalik asit ve 0,1 M SDBS içeren çözeltide optimum şartlarda (0,3)-(0,9) V potansiyel aralığında, 25 mVs ⁻¹ tarama hızında, 10 döngü ile YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS kaplamanın çok döngülü voltamogramı.	45
4.8. PPy-DBS kaplı yumuşak çelik elektrot yüzeyinin FT-IR spektrumu	46
4.9. PPy-DBS kaplı YÇ elektrotun (a) 2000 (b) 20000 ve (c) kenardan 3500 defa büyütülmüş SEM fotoğrafları (d) EDS spektrumları.....	47
4.10. (a) Kaplamasız YÇ (b) PPy kaplı (c) PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların 0,3 mol L ⁻¹ oksalik asit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları.	48
4.11. (a) Kaplamasız YÇ, (b) Pasivize YÇ, (c) YÇ/PPy, (d) YÇ/PPy-DBS elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki doğrusal polarizasyon eğrileri.	49
4.12. (a) 0,5 mol L ⁻¹ HCl çözeltisinde kaplamasız YÇ, (b) PPy kaplı YÇ ve (c) PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların doğrusal potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. 51	51
4.13. (a) 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaplamasız YÇ, (b) PPy kaplı YÇ ve (c) PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların doğrusal potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.	51
4.14. 0,5 M HCl ortamında kaplamasız YÇ elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.....	54
4.15. 0,5 M HCl ortamında YÇ/PPy elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı	54
4.16. 0,5 M HCl ortamında YÇ/PPy-DBS elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.....	55
4.17. 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında kaplamasız YÇ elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.....	55
4.18. 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında YÇ/PPy elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı ...	56
4.19. 0,5 M H ₂ SO ₄ ortamında YÇ/PPy elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı ...	56
4.20. Kaplamasız YÇ'nin (A) 0,5 M HCl ve (B) 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinde (a) 30 dakika, (b) 4 saat ve (c) 1 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri.....	59
4.21. Kaplamasız YÇ'nin (A) 0,5 M HCl ve (B) 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 30 dakika daldırma süresi sonucu elde edilen Bode eğrileri	60
4.22. PPy kaplı YÇ'nin 0,5 M HCl çözeltisinde 30 dakika, 4 saat, 1 gün, 3 gün ve 4 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri	61
4.23. PPy kaplı YÇ'nin 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 1 saat, 4 saat ve 1 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri	62
4.24. PPy kaplı YÇ'nin (A) 0,5 M HCl çözeltisinde (a) 120 dakika (b) 3 gün (B) 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 120 dakika daldırma süreleri sonucu elde edilen Bode eğrileri	63
4.25. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri.	65

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.26. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri.	66
4.27. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M HCl çözeltisinde (A) 30 dakika ve (B) 13 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Bode eğrileri.....	67
4.28. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde (A) 30 dakika ve (B) 5 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Bode eğrileri	68
4.29. (a) Kaplamasız YÇ elektrot, (b) ve (c) polimer kaplı YÇ elektrotların empedans eğrileri için kullanılan eşdeğer devre modelleri.	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonun karşılaştırılması.	30
4.1. PPy-DBS kaplamaların oluşumunu etkileyen parametreler için Nyquist eğrilerinden elde edilen R_{ct} değerleri.....	44
4.2. 0,5 mol L ⁻¹ HCl ve 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ çözeltilerinde kaplamasız, PPy ve PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların Tafel eğrilerinden elde edilen veriler.....	52
4.3. 0,5 mol L ⁻¹ HCl ve 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ çözeltilerinde kaplamasız, PPy ve PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların EFM deneyi sonucu elde edilen veriler.	57
4.4. 0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı daldırma zamanlarında kaplamasız ve polimer kaplı YÇ elektrotların EIS deneyi ile elde edilen veriler	69
4.5. 0,5 mol L ⁻¹ HCl çözeltisinde farklı daldırma zamanlarında kaplamasız ve polimer kaplı YÇ elektrotların EIS deneyi ile elde edilen veriler	70

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
E_{ocp}	Açık devre potansiyeli
R_s	Çözelti direnci
R_p	Polarizasyon direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_{po}	Gözenek direnci
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı
Z'	Gerçek empedans
Z''	Sanal empedans
$ Z $	Mutlak empedans
η	Aşırı gerilim
ω	Açısal frekans
I_{cor}	Korozyon akımı
I_{corr}	Korozyon akım yoğunluğu
f	Frekans
E	Elektrot gerilimi
E_{corr}	Korozyon potansiyeli
$\%PE$	Yüzde koruma etkinliği
β_a	Anodik Tafel eğimi
β_c	Katodik Tafel eğimi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PPy	Polipirol
PANI	Polianilin
PTh	Politiyofen
PPy-DBS	Polipirol-dodesilbenzensülfonat
SDBS	Sodyum dodesilbenzensülfonat
DBS ⁻	Dodesilbenzensülfonat iyonları
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
YÇ	Yumuşak çelik
YÇ/PPy	Polipirol kaplı yumuşak çelik
YÇ/PPy-DBS	Polipirol-dodesilbenzensülfonat kaplı yumuşak çelik
EFM	Elektrokimyasal frekans modülasyonu
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
CV	Dönüşümlü voltametri

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yumuşak çelik (YÇ), motorlu araç gövdeleri, makineler, köprüler, dişliler, borular, tanklar vb. malzemelerin imalatında ve kimya sanayisinde geniş uygulama özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Li vd., 2014 ; Shyamala ve Kasthuri, 2011). Geniş bir uygulama alanı olan yumuşak çeliğin korozyonu önemli bir sorundur. Korozyon, günlük yaşantımızda sebep olduğu olumsuz sonuçların yanında, ürünlerin kirlenmesine veya madde kaybına, çevre kirliliğine, verimin azalmasına, bakım ve onarım maliyetlerinin artmasına ve daha pahalı malzemelerin kullanılmasına neden olmaktadır (Stansbury ve Buchanan 2000).

Bir yeraltı tankının veya boru hattının korozyon nedeniyle delinmesi durumunda kaçak yeri belirleninceye kadar geçen süre içinde madde kaybı meydana gelmektedir. Çevreye yayılan maddenin yanıcı, patlayıcı veya toksik bir madde olması durumunda, ekonomik kayıpların yanı sıra insan hayatını tehlikeye sokabilecek sonuçlar meydana gelebilmektedir. Özellikle gıda, ilaç ve tekstil sanayinde, çelik malzemelerin korozyonu nedeniyle oluşan pas, ürüne karışarak onun kirlenip bozulmasına ve kullanılmaz hale gelmesine neden olmaktadır. Makinaların tasarımı sırasında muhtemel korozyon kayıpları düşünülerek, malzeme kalınlıklarına korozyon payı ilave edilmektedir. Bu paydaki ölçümlerin ve tahminlerin yetersiz kalması durumunda emniyet açısından korozyon payı gereğinden büyük seçilebilmektedir. Böylece muhtemel korozyon olayını önlemek amacıyla tonlarca malzeme boşa harcanmaktadır.

Paslanmaya karşı korumada kullanılan mevcut kaplama sistemlerini, çinko/kromat primerleri ve krom konversiyon kaplamaları büyük ölçüde oluşturmaktadır. Bu kaplamalar korozyonu önlemek için kanıtlanmış olsa da, bu kaplamalar çevre koruma ajansı (EPA) tarafından incelenmeye devam edilmektedir. Yönetmelikte, kurşun ve krom en yaygın kullanılan sınırlandırılmış elementlerdir. Bu düzenlemeler, organik kaplama bileşenleri ile korozyon önlemede ve çevresel olarak sorun yaratmayacak alternatiflerin geliştirilmesinde etkili olmuştur (Riaz vd., 2014). Elektroaktif polimer kaplamalar, korozyona karşı mücadelede zararlı krom kaynaklı korozyon inhibitörlerine karşı başarılı bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Narayanamy ve Rajendran, 2009; Riaz vd., 2014; Yeganeh vd., 2014).

Metal alaşımları korozyondan korumak için kullanılan en yaygın iletken polimerler; polianilin, polipirol, polifenilvinilen ve politiyofen'dir (Deshpande vd., 2014; Riaz vd., 2014).

Bu tez kapsamında, yumuşak çeliğin korozyona karşı direncini geliştirmek amacıyla, oksalik asit çözeltisi ortamında yumuşak çelik üzerine sodyum dodesilbenzensülfonat (SDBS) varlığında polipirol (PPy-DBS) kaplamalar elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri

tekniki kullanılarak sentezlendi. Polimer kaplamanın sentezini etkileyen üst potansiyel, tarama hızı ve döngü sayısı gibi faktörler incelendi ve en iyi korozyon koruması sağlayan kaplamanın optimum koşulları belirlendi. Sentezlenen PPy-DBS filmler FT-IR ve SEM ile karakterize edildi. PPy-DBS film kaplı elektrotların korozyon performansları, korozif 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde doğrusal potansiyodinamik polarizasyon (Tafel), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM) teknikleriyle incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Korozyon

2.1.1. Korozyonun tanımı

Korozyon, bir malzemenin bulunduğu çevresi ile kimyasal ya da elektrokimyasal tersinmez tepkimesi sonucu malzemenin özelliklerinin bozulması olayıdır (Schweitzer, 2010; Deshpande vd., 2014). Korozyon daha çok metalin yüzey yapısının homojen olmamasından ya da çevresinden kaynaklanmaktadır. Bazı soy metaller dışındaki metal ve alaşımların büyük bir çoğunluğu atmosfer ve suyun etkisine dayanıklı değildir ve normal şartlar altında kolayca korozyona uğrayabilir. Bu kararsız metaller, minerallerinden indirgenerek üretildiklerinden termodinamik olarak kararlı değildirler ve uygun bir ortamda temel hallerine geri dönme eğilimindedirler. Bunun sonucu olarak metaller, içinde bulundukları ortamın elemanları ile tepkimeye girerek önce iyonik hale, ardından ortamdaki başka iyonlarla birleşerek bileşik haline dönerler (Schweitzer, 2010). Metalin elektrolitle teması sonucu anot ve katot bölgeleri oluşur. Anot yüksek serbest enerji ya da yüksek potansiyel davranışı gösterirken katot ise düşük serbest enerji ya da düşük potansiyel davranış gösterir. Böylece korozyon hücresi oluşarak zamanla metalin bölgeleri paslanır (Deshpande vd., 2014).

Korozyon, sebep olduğu ekonomik ve çevresel etkilerinin yanı sıra insan hayatını olumsuz etkileyen sonuçları nedeniyle dünyanın ve ülkemizin en önemli sorunlarından biridir. Köprü ve yapıların korozyondan dolayı erkenden zarar görmesi insanların yaralanmasına hatta can kaybına neden olabilmektedir. Korozyonun yıllık maliyetinin gelişmiş bir ülkenin toplam milli gelirinin yaklaşık %3-5'i olduğu tahmin edilmektedir ve bu dünya çapında yılda 100 milyar doları aşan zarar anlamına gelmektedir (Hür vd., 2005; Liu vd., 2015).

Bazı kimyasal işlemler de korozyona neden olabilmektedir, kimyasal buz çözücülerden dolayı otoyol ve köprülerin korozyonu bu duruma örnektir. Çelik çitler, binalar, köprüler, kuleler, otomobiller, gemiler ve sayısız diğer yapılar atmosferik ortama maruz kalmaktadır. Atmosferik korozyona karşı koruma maliyetinin tüm korozyon koruma yöntemlerinin toplam maliyetinin %50'si olduğu tahmin edilmektedir. Belirli bir uygulama için yapı malzemesi seçilirken, malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri korozyona dayanıklı olmalıdır. Birçok alaşım, istenilen uygulamalar için yeterli özellikleri taşımasına rağmen bu alaşımların maliyetleri engelleyici olabilmektedir. Sonuç olarak pek çok kaplama ve astarla, yapı malzemelerinin gerekli korozyon korumasını sağlamak için daha ucuz malzemelere uygulanabilirliği geliştirilmektedir (Schweitzer, 2010).

2.1.2. Korozyon çeşitleri

Korozyon çeşitlerinin bazıları aşağıda verilmiştir.

2.1.2.1. Genel korozyon

Genel korozyon, metallerin ve alaşımların karşılaştığı en yaygın korozyon şeklidir. Genel korozyon, korozyonun basit bir şeklidir ve çıplak yüzey üzerindeki metal kaybı oranı aynıdır. Genellikle kimyasal aşındırma veya metalik bileşiklerin metalik iyonlarına çözünmesi nedeniyle metal kaybı olduğu düşünülmektedir. Yüksek sıcaklık durumlarında metalik iyonun yükseltgenmesinden ziyade genellikle diğer bir elemanla birleşmesinden önce genel korozyon gerçekleşir. Metal yüzeyine pasif bir film oluşturarak korozyon direnci sağlanabilir. Metal belirli bir süre havaya maruz kaldığı zaman bu film doğal olarak oluşur. Ayrıca bu film kimyasal muamele ile daha hızlı bir şekilde meydana getirilebilir (Schweitzer, 2010).

2.1.2.2. Taneler arası korozyon

Metalin tane sınırlarında gerçekleşen korozyonun özel bir türüdür. Malzemenin tane sınırı, sınırlı bir alanda anot olarak, daha büyük bir alanda ise katot olarak hareket eder. Geniş katot alanına, küçük anot alanından enerji akışı gerçekleşir ve bu metal içine derinlemesine nüfuz ederek hızlı bir saldırıya neden olmaktadır. Tanelerin ana gövdesi üzerinde az ya da hiçbir aşınma gözlenmemektedir (Schweitzer, 2010).

2.1.2.3. Çukur korozyon

Çukur korozyonu kendi içinde bir korozyon mekanizmasıdır, ancak diğer korozyon mekanizmaları ile genellikle ilişkili olan korozyon çeşididir. Metal yüksek derecede bölgesel bir kayıp ile karakterize edilir. Aşırı durumlarda metal yüzeyinde derin ve küçük çukurlar gözlenir (Schweitzer, 2010).

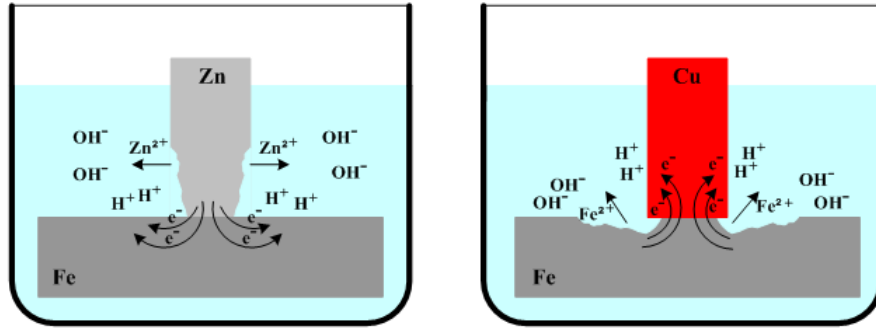
2.1.2.4. Erozyon korozyonu

Erozyon faktörlerinin metalin korozyon hızını arttırmasına erozyon korozyonu denir. Erozyon terimi malzemenin mekanik kuvvetler nedeniyle bozulmasından dolayı kullanılmaktadır. Erozyon korozyonu genellikle sulu ya da gaz aşındırıcı maddenin bir metal yüzeyinde akması ya da metal üzerine çarpması sonucu meydana gelir (Schweitzer, 2010).

2.1.2.5. Galvanik korozyon

İki farklı metal bir sulu elektrolit içerisinde temas halinde olduğunda galvanik korozyon meydana gelir, alternatif olarak iki metal bir dış metal yolu ile bağlanabilir. İki farklı metal

birbiri ile elektriksel olarak temas etmesi durumunda bir potansiyel farkı oluşur ve bu fark daha aktif metalin (anot) çözünmesini kolaylaştırırken daha soy metalin (katot) çözünme eğilimini düşürür (McCafferty, 2010).



Şekil 2.1. Galvanik korozyon oluşumu.

2.1.2.6. Çatlak korozyon

Çatlak korozyonu, metal-metal ya da metal-metal olmayan malzemelerin teması ile oluşan boşluklarda ya da birleşme noktalarında meydana gelen bölgesel korozyon tipidir. Cıvata altındaki çatlaklarda, perçin başları etrafında, contalarda, eklem noktalarında bir miktar su birikmesiyle korozyon gerçekleşmektedir (Schweitzer, 2010).

2.1.2.7. Stres korozyon

Korozif ortamda bulunan bir metal aynı zamanda statik bir gerilme altında ise, metalin çatlayarak kırılması hızlanır. Metal yüzeyinde bulunan herhangi bir çukur veya çatlak gerilim altında aktif hale gelerek korozyonun başlaması için uygun bir ortam yaratır. Normal durumda korozyon ürünleri metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşturmaya rağmen, stres altında iken kabuk oluşturamaz. Sonuç olarak korozyon hızla devam eder ve metalin o bölgede çatlayarak kırılmasına sebep olur (Schweitzer, 2010).

2.1.2.8. Biyolojik korozyon

Biyolojik korozyon, canlı organizmaların aktivitesi nedeniyle metallerin bozulması sonucu görülür. Biyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyonun reaksiyon hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda biyolojik korozyon olayına nadiren rastlanır.

Başka sebeplerle meydana gelen korozyon olaylarına ayrıca biyolojik korozyon olayları da katılarak korozyon hızını artırıcı etki yapar (Schweitzer, 2010).

2.1.2.9. Hidrojen hasarı

Hidrojen hareketinden dolayı metalin fiziksel ve mekanik özelliklerinin bozulmasına hidrojen hasarı denir. Hidrojen ya başlangıçta metalde mevcuttur reaksiyon sırasında açığa çıkar ya da adsorpsiyon yoluyla birikir (Schweitzer, 2010).

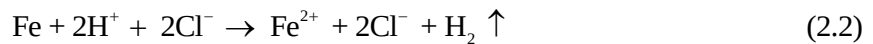
2.1.3. Korozyon mekanizması

Yaygın olarak kullanılan metaller atmosferde kararsızdır. Korozyon en basit tanımı ile metalik malzemenin termodinamik olarak kararlı hale dönmesi olayıdır. Sulu çözeltiler içerisindeki korozyon, tüm korozyon süreçlerinin en yaygın olanıdır. Atmosferdeki nem ve topraktaki su, sulu çözelti korozyonu için örnek ortamlardır. Bütün bu durumlarda su nadiren saf olarak bulunur. Daha çok çeşitli tuz ve gazlar içerisinde çözünmüş haldedir ve bunların ayrışmasıyla su kısmen iletkenlik kazanır ve bir elektrolit gibi davranır. Bu elektrolitin kimyasal türü asidik, bazik ya da nötral olabilir (Schweitzer, 2010).

En temel korozyon reaksiyonu saf bir metalin kuvvetli aside maruz kalması sonucu yükseltgenmesi şeklindedir. Saf demirin hidroklorik asitle etkileşimi aşağıdaki reaksiyondaki gibidir (Schweitzer, 2010);



Elektrokimyasal düzeyde elektronlarda da değişim meydana gelmektedir.



Demir iki elektron vererek demir(II) ye dönüşür (yükseltgenme), elektronlar hidrojen iyonu tarafından alınır. Kazanılan elektronlarla hidrojen iyonu indirgenir ve hidrojen gazı oluşur. Klor reaksiyona girmez. Elektron transferleri metalin yüzeyinde meydana gelmektedir. Elektronların verildiği bölge anot, bu elektronların alındığı bölge ise katottur. Bu iki bölge arasındaki potansiyel farktan bir elektrik devresi oluşur. Negatif yükler anottan katoda doğru akar ve çözelti içerisindeki pozitif yüklü hidrojen iyonu devreyi tamamlamak için katoda doğru ilerler. Metalin çözünmesi (korozyon hızı) artar, akım akışı yükselir. Anodik reaksiyon ile serbest kalan elektronlar katodik işlemde tamamen harcanır. Korozyona uğramış metalde herhangi bir yük birikimi olmaz. Bu nedenle yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları elektronötralliyeti korumak için aynı anda ve aynı hızda devam etmelidir. Katodik işlem ile

metalın çözünmesi herhangi bir dış kaynaktan metal elektron kaynağı ile tamamen durdurulabilir veya geciktirilebilir. Bu olay katodik korumanın temelini oluşturur (Schweitzer, 2010).

Korozyon oranı, bu nedenle korozyon akımı ile bağlantılıdır. Korozyon olayı aşağıdaki işlemlerle anlatılabilir (Fontana, 2005; Tracton, 2006; Deshpande vd., 2014);

1. Anodik reaksiyon: Bu elektrokimyasal reaksiyonlar anot veya metal çözünmesi olarak görülebilir.



Açığa çıkan elektronlar katot yoluyla metalde korozyon akımı üretir.

2. Katodik reaksiyon: Korozyonda karşılaşılan en yaygın katodik reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;

- a) Oksijen indirgenmesi (asit çözeltisinde):



- b) Oksijen indirgenmesi (bazik ya da nötr çözeltide):



- c) Hidrojen çıkışı (asit çözeltisinde):



- d) Metal iyon indirgenmesi: Çözelti içinde mevcut olan metal iyonları indirgenebilir.

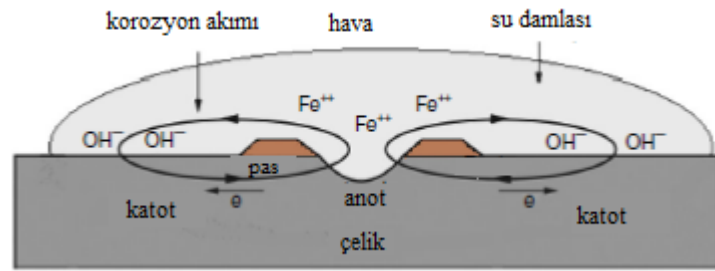


M^{n+} iyonları yüksek derişimde oluşur. Bu reaksiyonda metal bir elektron alarak değerlik elektron sayısını azaltır.

- e) Metal Birikimi: Metal iyonik formdan indirgenerek nötr metal haline dönüşebilir.



Genel olarak asidik ortamda hidrojen çıkışına çok sık rastlanır. Oksijen indirgenmesi de yaygındır, hava ile temas eden herhangi bir sulu çözelti indirgenme yeteneğine sahiptir. Metal iyon indirgenmesi ve metal birikimi daha az yaygın reaksiyonlardır. Bu kısmi reaksiyonlar korozyon işlemini anlamak için kullanılabilir; örneğin, su içindeki yalın yumuşak çeliğin korozyonu şekildeki gibidir.



Şekil 2.2. Yumuşak çeliğin su içindeki korozyonu (Deshpande vd., 2014).

Korozyon iki aşamada meydana gelir. İlk aşamada, su damlasının kapsadığı bölgelerde havadan gelen oksijenin metale ulaşması engellenir ve serbestçe havaya maruz kalan diğer bölgelerine göre anodik hale gelir. Böylece yalın yumuşak çelik, herhangi bir elektrolitle temas ettiği zaman, çözünmüş oksijen açısından zengin elektrolit bölgesi yerine oksijenin daha az çözündüğü bölge anot olacaktır. Bunun başlıca nedeni oksijen bakımından zengin su ile bir alanda aşağıdaki reaksiyonun gerçekleşecek olmasıdır.



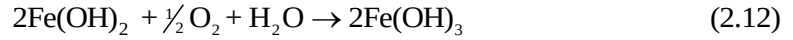
Katodik reaksiyonlar bir anlamda elektronları adsorplar. Su damlacığının kenarında oksijen miktarı daha yüksektir ve bu alanda oluşan hidroksil iyonlarından dolayı bu bölge katot olarak davranır. Oksijen daha az olan bölgede elektronlar metalin başka bir bölümünden temin edilir ve bu nedenle bu tür bölgeler ise anot olarak davranır. Su damlasının merkezinin altındaki anodik alanda elektronlar reaksiyon ile oluşur.



Fe^{2+} katyonları elektrolit üzerinden katoda doğru hareket eder ve OH^- anyonları ise anoda doğru ilerleme eğilimindedirler. Anottaki yükseltgenme ürünü (Fe^{2+}) ve katottaki indirgenme ürünü (OH^-), demir hidroksit oluşturmak üzere birleşene kadar göç ederler.



Demir hidroksit (Fe(OH)_2) çökeltileri, sulu çözeltide çözünmediğinden dolayı katot alanının yakınlarında birikerek çöker. İkinci aşamada, dış yüzeydeki Fe(OH)_2 tabakası çözünmüş oksijenle buluşarak, çözünmez Fe(OH)_2 'den sulu Fe(OH)_3 'e dönüşür.



Kırmızımsı kahverengi Fe(OH)_3 , kırmızı pas olarak bilinmektedir ve korozyonun başlangıç aşamalarında oluşur zamanla demir oksihidroksite (FeOOH) dönüşür. Fe(OH)_3 dehidrate olduğu zaman ferrik oksite dönüşür.



Sınırlı oksijen kaynağı olması durumunda reaksiyon sonucu siyah renkli manyetit (Fe_3O_4) oluşur. Çelik yüzeyinde bir kere pas oluştuğu zaman, yüzey üzerinde oluşan gözenekli alanın altında kalan bölgede, anodik yalın çeliklere kıyasla oksijen daha azdır. Ayrıca, pas katmanları koruyucu değildir çünkü hava ve suyu geçirirler. Dolayısıyla pas tabakası altında çelik çözünmeye devam edebilir (Deshpande vd., 2014).

2.1.4 Korozyon hızını belirleme yöntemleri

Korozyon hızı kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla tespit edilebilir. Korozyon hızının belirlenmesi için bütün elektrokimyasal yöntemlerde, korozyon akımı (i_{corr}), korozyon şiddeti ve korozyon etki oranı hesaplanabilir. Korozyon hızı, kimyasal yollarla kütle kaybı yöntemi ile belirlenebilir. Elektrokimyasal yöntemlerden bazıları şunlardır; doğrusal potansiyodinamik polarizasyon (Tafel), potansiyodinamik polarizasyon, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), doğrusal polarizasyon ve elektrokimyasal frekans modülasyon (EFM) yöntemidir.

2.1.4.1. Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybı yönteminde, yüzeyi temizlenen numuneler tartıldıktan sonra korozyon ortamda bekletilir. Oluşan korozyon ürünleri temizlenip numuneler tekrardan tartılarak oluşan kütle kaybı miligram, gram ya da yüzde azalma olarak belirtilerek korozyon hızı belirlenir (Schweitzer, 2010).

2.1.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Alternatif akım elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal korozyon sisteminin kinetiğini, kaplama uygulamalarını anlamak için kullanılan yüzey yapısını bozmayan elektrokimyasal bir yöntemdir. EIS, kaplamaları karakterize etmek, elektrokimyasal sistemdeki taşıma olaylarını anlamak, korozyon mekanizmalarını ve hızlarını tespit etmek için kullanılan faydalı bir yöntemdir (Lu vd., 1998). Yüksek dirençli ortamlarda ölçüm yapılabilmesi, diğer tekniklere göre avantaj sağlamaktadır. EIS yöntemi, elektrot/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın, uygulanan alternatif akım ile empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Elektrot yüzeyine değişik frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belli sürelerde uygulanır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Sertbaş, 2012).

- 1) Yüksek dirençli numunelerin dirençlerini bulmakta son derece etkilidir.
- 2) Zamana bağlı olarak veri elde edilebilmektedir.
- 3) Deney esnasında, diğer korozyon hızı belirleme yöntemlerine göre elektrot yüzeyine zarar vermemektedir.
- 4) DC metotlarına göre, sistemin elektrokimyasal yapısı ve reaksiyon mekanizması hakkında daha detaylı bilgi vermektedir.

Empedans, dirençler, kapasitörler veya indüktörlerin birleşiminden oluşan bir devre boyunca bir akım geçtiğinde toplam kompleks dirence karşılık gelir. Elektrot/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen elektronik eşdeğer devrenin bileşenleriyle modellenenir. Arayüzeyin empedansı, Ohm yasasının uygulanmasından türetilir ve bir gerçek (Z') ve bir de sanal (Z'') olmak üzere iki bileşenden meydana gelmektedir (Wang 2006).

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}}{(1 + \omega^2 R_p^2 C_{dl}^2)} - \frac{j\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{(1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2)} = Z' + jZ'' \quad j = \sqrt{-1} \quad (2.14)$$

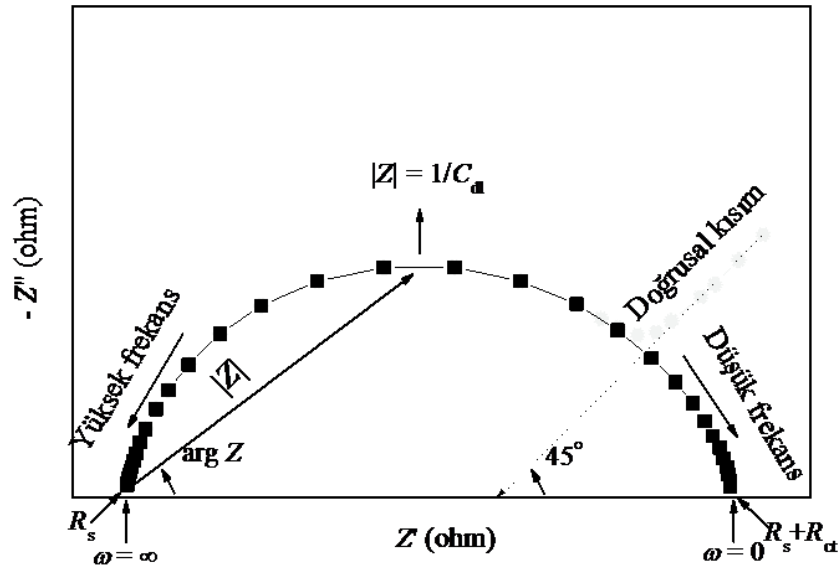
Z , empedans

R_{ct} , elektron veya yük transfer direnci

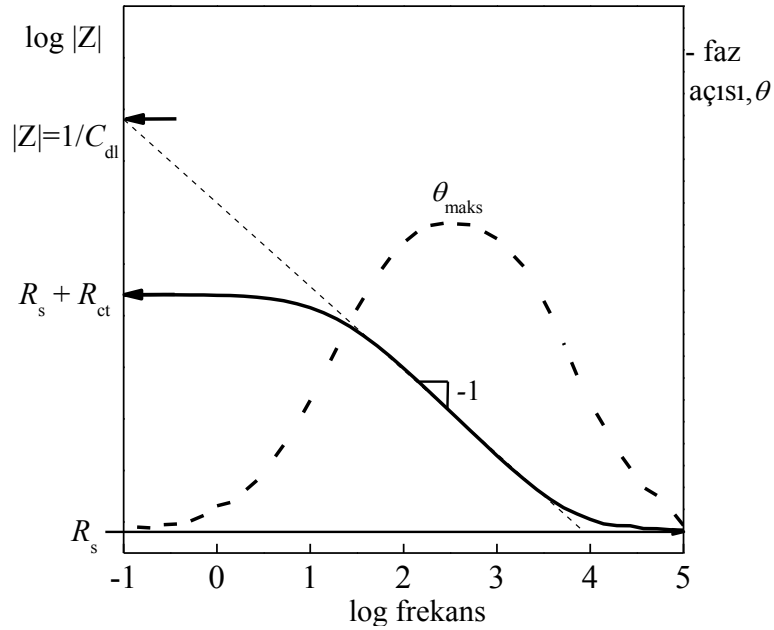
C_{dl} , çift tabaka kapasitansı

W, iyonların bulk çözeltiden elektrot yüzeyine difüzyonuyla oluşan Warburg empedansını içerir R_s , elektrolit çözeltisinin ohmik direnci

Empedans spektroskopisi, elektrokimyasal hücreye küçük genlikli salınım yapan bir sinüzoidal voltaj sinyali (ω frekansta) göndermesine ve akım cevabını ölçmesine dayanmaktadır. Nyquist eğrisi olarak bilinen Faradaik empedans spektrumu, gerçek sayılar üzerindeki sanal sayılara bağlıdır. Nyquist eğrileri genellikle düz bir çizgiyi takip eden eksen üzerinde uzanan bir yarı döngü bölgeyi kapsar (Lu vd., 1998; Wang, 2006; Zeybek, 2010). Nyquist formunda gösterilen Faradaik empedans spektrumu Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Daha yüksek frekanslarda gözüken yarı döngü kısmı elektron transfer sınırlı olaylara karşılık gelirken, düşük frekans aralığındaki düz çizgi difüzyon sınırlı olayları belirtir. Böyle bir spektrum elektron transfer kinetiklerini ve difüzyonla ilgili özellikleri anlamak için değerlendirilebilir. Çok yavaş elektron transfer işlemi olduğunda empedans spektrumu büyük yarı döngü bölgeyle karakterize edilirken, çok hızlı elektron transfer işlemi olduğunda yalnızca doğrusal kısmı kapsar. Yarı döngünün çapı, elektron transfer direncine (R_{ct}) eşittir ve yüksek frekansta yarı döngünün Z' eksenine kesim noktası R_s ’ye denk gelir (Wang 2006, Zeybek, 2010).



Şekil 2.3. Nyquist formunda gösterilen Faradaik empedans spektrumu (Elsenbaumer vd., 1998; Wang, 2006).



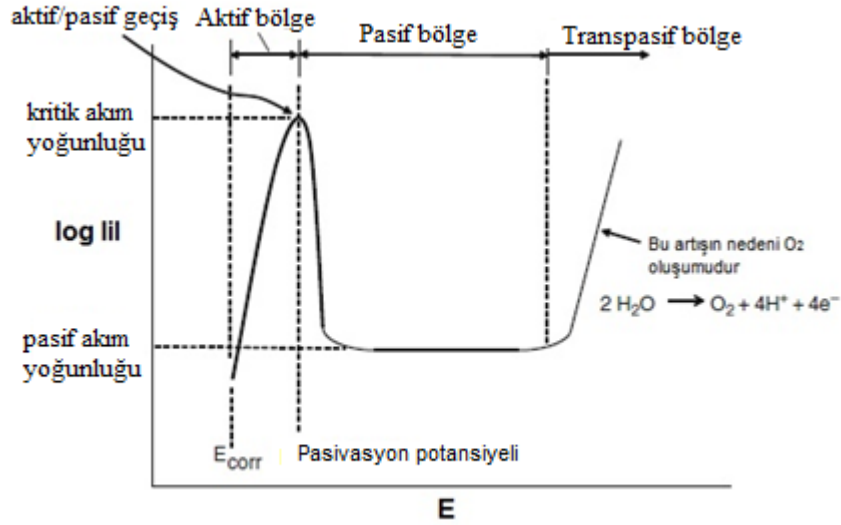
Şekil 2.4. Bode formunda gösterilen Faradaik empedans spektrumu (Lu vd., 1998).

2.1.4.3. Potansiyodinamik polarizasyon

Pasifleşme, metal yüzeyi üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturacak şekilde metalin çevresi ile reaksiyonuna bağlı olarak metalin kimyasal ya da elektrokimyasal aktivitesinin azalması olarak tanımlanır. Pasifliğin elektrokimyasal temeli Şekil 2.5’deki anodik polarizasyon eğrisine dayanmaktadır. Şekilde asit çözeltisi içerisinde çeşitli metallerin tipik aktif-pasif bölge geçiş eğrileri vardır. Açık devre potansiyeli ile başlayıp anodik yönde hareket eder. Çözünme akımının en fazla olduğu potansiyel pasivasyon potansiyeli olarak adlandırılır bu potansiyelin değeri daha da yükselirken akım yoğunluğunda bir azalma gözlenir. Çünkü pasif film metal yüzeyi üzerinde oluşmuştur ve metal aktif/pasif geçişi gerçekleştirmektedir. Akımın dik bir şekilde düşmesi ile pasif oksit tabaka oluşur ve metalin anodik polarizasyon eğrisi pasif bölgeye girer. Pasivasyon potansiyelindeki akım yoğunluğu, pasivasyon için gerekli akım yoğunluğu olarak adlandırılır. Pasif bölgedeki akım yoğunluğu ise pasif akım yoğunluğu olarak adlandırılır. Anodik potansiyeldeki artışla birlikte akım tekrar artar, ancak bu artış metalik korozyon nedeni ile değil elektrolit içindeki suyun bozunarak oksijen oluşmasından dolayıdır.



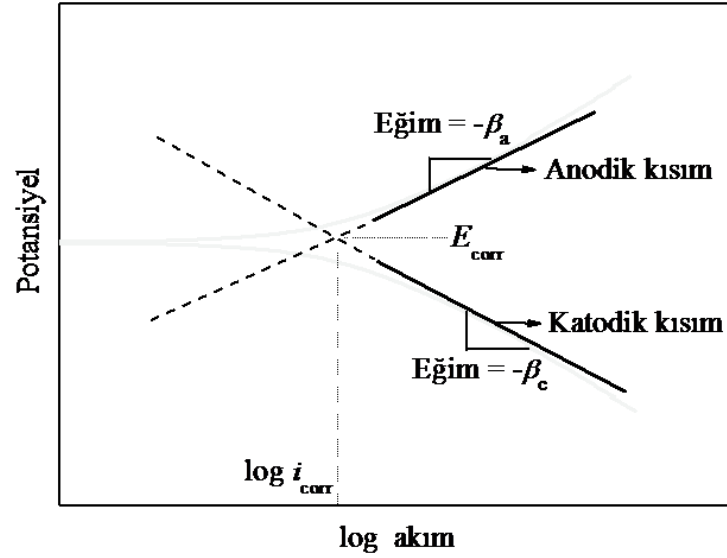
Akım yoğunluğu artan potansiyel ile birlikte tekrar artar ve pasif bölge ötesinde bölgeye geçer bu transpasif bölge olarak adlandırılır (McCafferty, 2010).



Şekil 2.5. Metalin aktif-pasif davranışını gösteren şematik anodik polarizasyon eğrisi (Evans diyagramı) (McCafferty, 2010).

2.1.4.4. Doğrusal potansiyodinamik polarizasyon

Elektrokimyasal polarizasyon (genellikle polarizasyon denilmektedir) akım akışı nedeni ile elektrot potansiyelinin değişmesidir (McCafferty, 2010). Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri Tafel bölgelerinin, korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesi ile korozyon akımı bulunur. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği durumlarda ise yalnız birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile korozyon akımı belirlenebilir. Korozyon olayı bir tek çözünme tepkimesinden meydana gelmez. Elektrot yüzeyinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesi beraber ilerler. Bundan dolayı, elektrokimyasal yöntemlerle korozyon olayı incelenirken tüm sistemin davranışını topluca gösteren karma potansiyel teorisinden faydalanılır (Konus, 2005).



Şekil 2.6. Tafel ekstrapolasyonunun polarizasyon eğrisinde gösterimi (Perez, 2004).

Şekil 2.6'da elektrokimyasal olarak elde edilen Tafel polarizasyonu gösterilmiştir. Şekilde verilen potansiyel – log akım polarizasyon eğrisinde, uygulanan dış akım belirli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrileri doğrusal hale gelmiştir.

Polarizasyon işleminde polarize ve denge (polarize olmamış) elektrot potansiyeli arasında bir elektrik potansiyel fark oluşur dengeden sapar. Bu aşırı gerilim olarak bilinir (Perez, 2004). Aşırı gerilim sonucu, uygulanan dış akımın logaritmasının doğrusal olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denilmektedir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilir ve bu eğim korozyon hızının hesaplanmasında kullanılır. İki veya daha fazla indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinin birlikte yürüdüğü bir ortamda toplam indirgenme akımının toplam yükseltgenme akımına eşit olduğu potansiyel korozyon potansiyeli (E_{cor}) olarak adlandırılır. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{cor}) denir. Tafel metodunda korozyona uğrayan metalin anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların doğrusal olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından korozyon akımı ve korozyon potansiyeli bulunur. (Perez, 2004; Elsenbaumer vd., 1998; Popova, 2008).

Eşitlik 2.16'da katodik polarizasyon (aşırı potansiyel (η_c)) ve katodik reaksiyon akım yoğunluğu (i_c) arasındaki bağıntıyı Eşitlik 2.17 ise anodik polarizasyon (aşırı potansiyel (η_a)) ve anodik reaksiyon akım yoğunluğu (i_a) ile arasındaki bağıntıyı göstermektedir (Lu vd., 1998).

$$\eta_c = E - E_{corr} = -\beta_c \log \frac{i_c}{i_{corr}} \quad (2.16)$$

$$\eta_a = E - E_{corr} = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \quad (2.17)$$

η_c ve η_a , katodik ve anodik polarizasyon potansiyelleri (Volt)

i_c ve i_a , ölçülen katodik ve anodik hücre akım yoğunlukları (Amper cm^{-2})

i_{corr} , korozyon akım yoğunluğu (Amper cm^{-2})

E_{corr} , korozyon potansiyeli (Volt)

E , uygulanan elektrot potansiyeli (Volt)

β_c ve β_a , katodik ve anodik Tafel katsayıları (Volt decade⁻¹)

Bu yöntemde, potansiyel taraması yaklaşık olarak $E_{corr} \pm 300$ mV potansiyel aralığında gerçekleştirilmelidir (Stansbury ve Buchanan, 2000). Korozyon hızı ise Faraday yasasından belirlenebilir ve birimi mm/yıl olarak verilir (Perez, 2004).

$$\text{Korozyon hızı} = \frac{i_{corr} a}{nF \rho} = \frac{m}{tA} \quad (2.18)$$

i_{corr} , korozyon akım yoğunluğu (Acm^{-2})

A , metalin alanı (cm^2)

a , metalin atomik ağırlığı (g mol^{-1})

t , zaman (s)

n , elektron sayısı

m , kütle kaybı (g)

F , Faraday sabiti (C mol^{-1})

ρ , metalin yoğunluğu (g cm^{-3})

Tafel yönteminin bazı avantajları aşağıda verilmiştir (Popova, 2008)

- 1) Normal şartlarda, Tafel ekstrapolasyon metodunun doğruluğu kütle kaybı yöntemine kıyasla da üstündür.
- 2) Bu teknik ile çok düşük korozyon hızını ölçmek mümkündür, ayrıca bir sistemin korozyon hızını takip etmeyi sürdürmek içinde kullanılabilir.
- 3) Tafel eğrileri ile korozyon akımı ve korozyon hızı kolaylıkla ölçülebilir

2.1.4.5. Polarizasyon direnci yöntemi

Polarizasyon direnci veya Stern-Geary yöntemi daha hızlı korozyon hızı ölçümlerine olanak sağlar. Bu yöntemin teorisi; akım yoğunluğunu dönüştürmek için numune alanı ile bölünen, Eşitlik 2.19 ile verilen dış akımın açıklamasına dayanır. Polarizasyon direnci analizi için, i - E eğrisinde, $E_{\text{corr}} \pm 25$ mV veya daha az potansiyel değişimi kullanılmalıdır. Bu yöntemde eşitlik 2.16 ve 2.17 düzenlenerek net akım yoğunluğunu veren eşitlik 2.19 elde edilir (Stansbury ve Buchanan, 2000).

$$i = i_a - i_c = i_{\text{corr}} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right] - \exp \left[-\frac{2,303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right] \right\} \quad (2.19)$$

i 'nin E 'ye göre türevi alınırsa;

$$\frac{di}{dE} = i_{\text{corr}} \left\{ \frac{2,303}{\beta_a} \exp \left[\frac{2,303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right] + \frac{2,303}{\beta_c} \exp \left[-\frac{2,303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right] \right\} \quad (2.20)$$

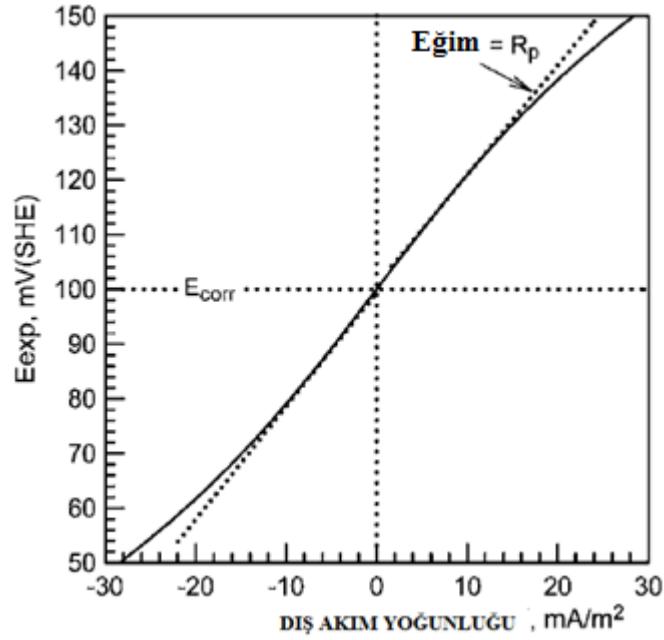
$E=E_{\text{corr}}$ durumunda;

$$\frac{di}{dE} = i_{\text{corr}} \left(\frac{2,303 (\beta_c + \beta_a)}{\beta_a \beta_c} \right) \quad (2.21)$$

Korozyon potansiyeli civarında ($E_{\text{corr}} \pm 25$ mV) *akım-potansiyel* eğrisinin doğrusal kısmının eğiminden polarizasyon direnci (R_p) bulunabilir $[(dE/di)_{E \rightarrow E_{\text{corr}}}]$. Doğrusal polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin bulunması Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Stansbury ve Buchanan, 2000).

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{2,303(\beta_c + \beta_a)} \right) \quad (2.22)$$

Eşitlik 2.22 ise Stern-Geary eşitliğidir (Tallman ve Bierwagen, 2007). Bu eşitliğe göre polarizasyon direnci, korozyon hızıyla ters orantılıdır (Scully, 2005).



Şekil 2.7. Doğrusal polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin bulunması (Stansbury ve Buchanan, 2000).

2.1.4.6. Elektrokimyasal frekans modülasyonu (EFM)

Harmonik ve intermodülasyon frekansların akım yanıtları ölçülebilir. Bu basit ilke korozyon hızı ölçümleri için çeşitli imkânlar sunmaktadır. Elektrokimyasal frekans modülasyon yönteminde, sisteme iki farklı frekansta sinüs dalgası gönderilir. Bu yeni, EFM tekniği ile korozyon sistemin intermodülasyon frekanslara yanıtları ile korozyon hızı belirlenebilir. EFM tekniği ile Tafel parametreleri önceden bilinmeksizin korozyon hızı anında elde edilebilir (Bosch vd., 2001; Kuş ve Mansfeld, 2006; Fouda vd., 2014; Khaled, 2008). EFM yöntemi sadece küçük bir polarize sinyal gerektirir ve ölçümler kısa sürede tamamlanabilir. EFM tekniğinin özel bir avantajı “causality faktörleri” kullanarak doğal veri doğrulama kontrolü yapılabilmesidir (Bosch vd., 2001; Kuş ve Mansfeld, 2006; Fouda vd., 2014).

Korozyon hızını hesaplamak için, doğrusal polarizasyon direnci (LPR) tekniği, Tafel ekstrapolasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi çeşitli elektrokimyasal yöntemler kullanılabilir. Anlık korozyon hızı ölçümleri için, LPR ve EIS teknikleri anodik ve katodik Tafel parametreleri (b_a ve b_c) biliniyorsa kullanılabilir. Tafel ekstrapolasyon tekniği korozyon hızının ve Tafel parametrelerinin belirlenmesine olanak sağlar ancak çoğu durumda bu yöntem anlık korozyon hızı ölçümleri için uygun değildir çünkü sistemin geniş bir potansiyel

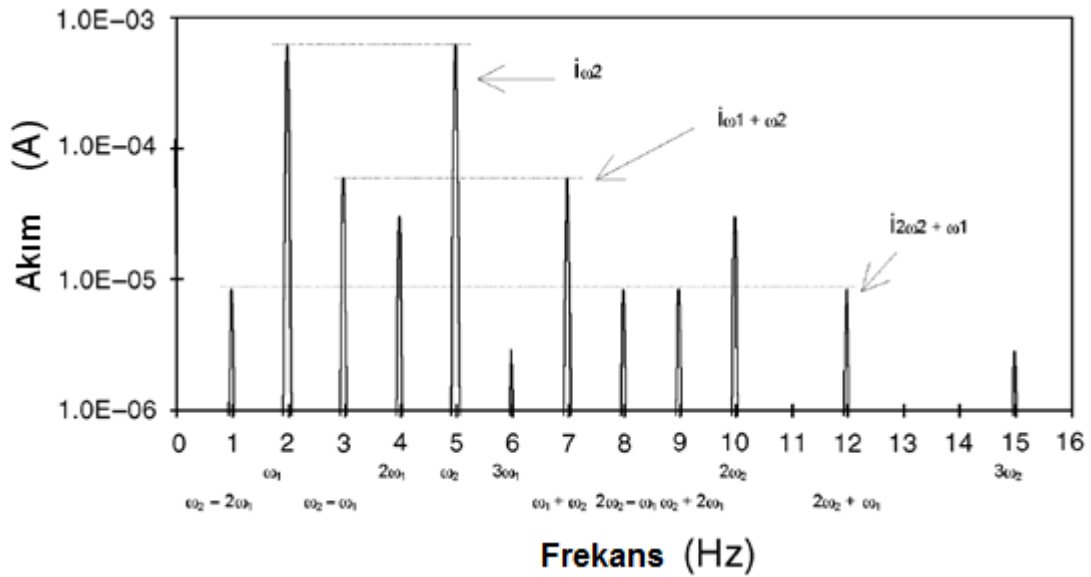
aralığında polarize olması gerekir, bu nedenle ölçüm zaman alıcıdır ve elektrot yüzeyi ölçümden etkilenmektedir.

EFM tekniği ile farklı frekanslarda iki sinüs dalgası tarafından potansiyel bir pertürbasyon korozyon sistemine uygulanır.

İntermodülasyon frekanslarda ($\omega_1 \pm \omega_2, 2\omega_1 \pm \omega_2, 2\omega_2 \pm \omega_1, \dots$) her iki frekans katları ($\omega_1, 2\omega_1, 3\omega_1, \dots, \omega_2, 2\omega_2, 3\omega_2, \dots$) ve cevapların harmonikleri ile alternatif akım (AC) yanıtı oluşmaktadır.

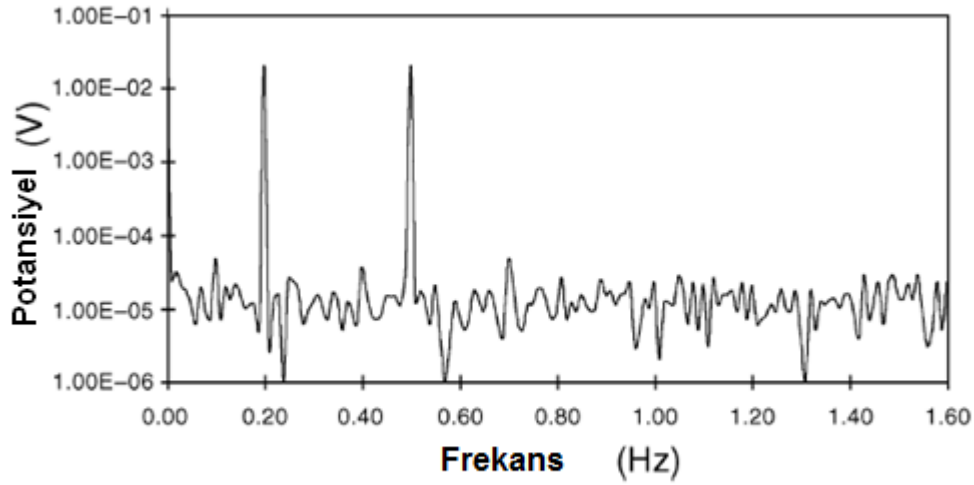
EFM tekniği yarı iletken araştırmalarında tatmin edici bir şekilde kullanılmıştır. EFM ile belirlenen korozyon hızının Tafel ekstrapolasyonu, LPR ve kütle kaybı yöntemi gibi daha eski korozyon hız ölçüm teknikleri ile uyum içerisinde.

Şekil 2.8’de farklı harmonik ve intermodülasyon frekansları gösteren bir EFM akım yanıtının frekans spektrumları verilmiştir.

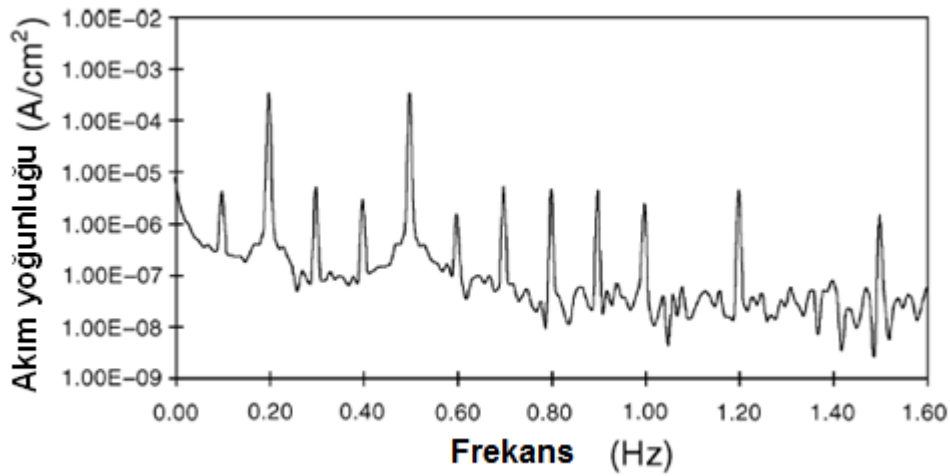


Şekil 2.8. EFM akım yanıtının frekans spektrumları (Bosch vd., 2001).

Şekil 2.9 ve 2.10’da gerçek bir korozyon sisteminden elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. 0,05 M H_2SO_4 çözeltisinde yumuşak çelik elektrot kullanılarak 0,2 Hz ve 0,5 Hz pertürbasyon frekanslarında her iki frekans içinde 20 mV genliğinde bir pertürbasyon sinyali kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.9. Korozyon hücresinde ölçülen potansiyel sinyalinin frekans spektrumu (Bosch vd., 2001).



Şekil 2.10. Frekans spektrumunda gelen akım yanıtı (Bosch vd., 2001).

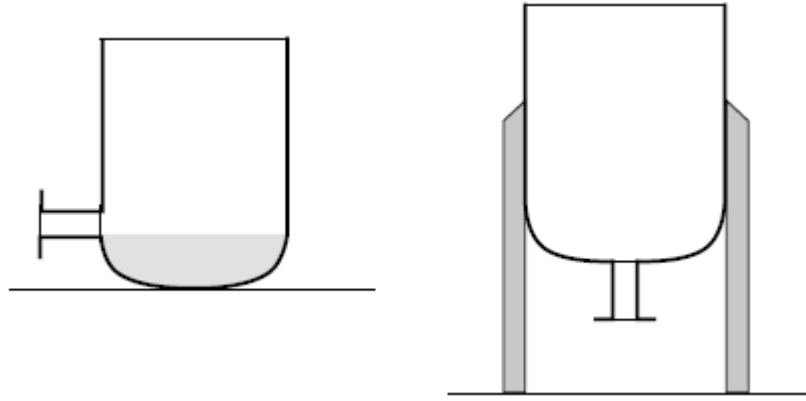
0,2 Hz ve 0,5 Hz frekanslarının seçimi üç nedene dayanmaktadır. Birincisi, harmonik ve intermodülasyon frekansları birbirini etkilememelidir. İkincisi, elektrokimyasal çift tabaka kapasitif davranışı etkisini önlemek için mümkün olduğunca frekans düşük olmalıdır. Üçüncü olarak, ölçüm zamanını azaltmak için frekans mümkün olduğunca büyük olmalıdır. Bu nedenler mükemmel frekans seçimi için olanak sağlamaz iken, seçilen frekans uygun bir frekans olarak kabul edilmiştir. Şekil 2.9 korozyon hücresinde ölçülen potansiyel sinyalinin frekans

spektrumunu gösterir. Şekil 2.10 frekans spektrumunda gelen akım yanıtını gösterir. Harmonik ve intermodülasyon pikleri açıkça görülebilir ve arka plan gürültüsü çok daha büyüktür. İntermodülasyon frekansların pik analizi ile korozyon hızı ve Tafel parametreleri belirlenebilir (Bosch vd. 2001).

2.1.5. Korozyondan koruma yöntemleri

2.1.5.1. Uygun tasarım

Nemli ortamlar korozyon için uygun ortamlardır. Uygun tasarımlarla belirli noktalarda sıvı birikiminin önlenmesi korozyon riskini azaltır (Landolt, 2007).



Şekil 2.11. Soldaki tasarım korozyon riski oluştururken sağdaki tasarım bu riski azaltmaktadır (Landolt, 2007).

2.1.5.2. Malzeme seçimi

Kullanılacak malzemenin korozyon direnci tek kriter değildir ancak teçhizatların, makine ve cihazların kullanım süresi ve güvenliği için son derece önemlidir. Ortamın şartlarına uygun malzemelerin seçimi korozyon sürecini azaltmak için bir alternatiftir (Landolt, 2007).

2.1.5.3. Korozyon inhibitörleri

Metallerin korozyon hızını azaltmak amacıyla ortama ilave edilen kimyasal bileşiktir. Bazı inhibitörler metal yüzeyinde ince bir film oluşturarak, metal ile çevresi arasındaki reaksiyon hızını yavaşlatırlar. Bazı durumlarda ortamda bulunan korozyon yapıcı bileşenin, örneğin oksijenin, inhibitör tarafından kimyasal olarak bağlanması ile korozyon önlenir (Landolt, 2007).

2.1.5.4. Elektrokimyasal koruma

Elektrokimyasal koruma yöntemi katodik koruma ve anodik koruma olarak ikiye ayrılmaktadır.

Katodik koruma: Metale yeterli düzeyde negatif bir potansiyel uygulanması halinde korozyon hızı son derece küçük ya da sıfır olur. Katodik koruma sondaj platformları, gemi boru hatları ve köprüler gibi ağır çelik yapıları korumak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Katodik koruma, kurban anot ve dış akım kaynaklı anot olmak üzere ikiye ayrılır (Landolt, 2007).

Kurban anot korumasında, korunacak metale kendisinden daha aktif bir metal bağlanması durumunda katot reaksiyonu için gerekli olan elektronlar galvanik anodun çözünmesi ile karşılanır. Korunmakta olan metal yüzeyindeki bütün anodik reaksiyonlar tam olarak durur. Kurban anot olarak genellikle magnezyum, çinko, alüminyum ve bunların alaşımları kullanılır (Landolt, 2007).

Dış akım kaynaklı anot koruması, bir güç hattına bağlı doğrultucu kullanılarak gerçekleştirilir. Kurban anotların aksine sabit potansiyelle çalışır ve doğrultucunun kullanılması gerilimi veya akımı ayarlamak için olanak sağlamaktadır (Landolt, 2007).

Anodik koruma: Anodik koruma metalleri korozyondan korumak için uygulanan elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Anodik koruma, metalin kendi potansiyelinin korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltıldığı elektrokimyasal bir yöntemdir (Landolt, 2007). Bir yapıyı korozyona karşı korumak için kaplama ve katodik koruma tekniklerinin uygun olmadığı durumlarda anodik koruma düşünülebilir. Anodik koruma için ana şart, korunacak malzemenin aktif-pasif davranış sergilemesidir. Ancak pasif potansiyel aralığı yeteri kadar geniş olmalı ve pasif akım korozyon akımı ile karşılaştırıldığında yeterince düşük olmalıdır (Perez, 2004). Bu yöntem sadece pasifleşebilen metaller ve alaşımlar için kullanılabilir (Landolt, 2007).

2.1.5.5. Kaplamalar

Korozyon kontrolü için kullanılan yaygın örnekler aşağıda verilmiştir.

Çinko açısından zengin kaplamalar: Çinko parçacıklar içermektedir ve bu nedenle kurban mekanizma ile ya da katodik koruma ile çeliği korurlar. Çelik ile yeterli elektrik teması için kaplamanın w/w olarak %85-95 çinko içermesi gerekmektedir. Ayrıca, elde edilen çinko korozyon ürünleri, tercihen çevreye maruz bırakılarak oluşturulur ve kaplamadaki gözenekleri

tıkayarak kaplamanın koruyucu özelliğini geliştirir. Koruyucu özelliğinin artmasının ardından çinko kurban olarak tüketilir (Deshpande vd., 2014).

Sızdırmaz kaplamalar ya da bariyer kaplamalar: Sızdırmaz bariyer kaplamalar su ve oksijen geçirgenliğini azaltma eğilimindedirler. Böylece korozyonun önüne geçilmektedir. Oksijen erişiminin engellenmesi ile katot reaksiyonu durdurulur ve anodik ve katodik bölgeler arasında akım transferi nedeniyle iyonik transfer direnci önlenir (Deshpande vd., 2014).

Koruyucu kaplamalar: Genellikle astar olarak kullanılan korozyon önleyici maddeler serbest pigmentlerin ilave edilmesi ile elde edilir. Kaplama ve pasif çelikteki absorblanmış nem ile pigmentler reaksiyona girer. Ancak, stronsiyum kromat gibi bu tür tüm etkili inhibitörlerin çevre üzerinde zararlı etkileri vardır. Özetle bu kaplamalar çelik ürünlerini korozyona karşı korumak için bir yoldur fakat geleneksel boya içeriğini toksik olmayan ve çevre dostu bir formülasyonlar ile değiştirmeye ihtiyaç vardır. Son zamanlarda iletken polimerin kullanımı bu alanda umut verici olduğunu göstermiştir. İletken polimerler kararlı olmakla birlikte çevre dostu yapıları ve redoks özellikleri onları metal alaşımlarının korozyondan korunması için umut verici kaplama malzemeleri yapar (Riaz vd., 2014; Deshpande vd., 2014; Narayanasamy ve Rajendran, 2009).

İletken polimer kaplamalar: İletken polimer kullanılarak korozyondan koruma ilk olarak DeBerry tarafından önerilmiştir. Korozyona karşı yaygın olarak kullanılan iletken polimerler; polianilin, polipirol, polifenilenvinilen, politiyofendir. İletken polimerle korozyondan korunmada, yumuşak çelik, paslanmaz çelik, demir, bakır, çinko, alüminyum ve diğer metallerle çalışılmıştır. İletken polimerler katkıldıkları zaman etkili bir şekilde korozyon koruması sağlamaktadır (Riaz vd., 2014). Kimyasal ya da elektrokimyasal yükseltgenme iletken polimerlerin sentezlenmesi için kullanılan yöntemlerdir. 1980’den beri iletken polimerlerin metal ve metal alaşımlarını korozyondan koruma alanında uygulamaları bulunmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal sentezin kolaylığı elektriksel iletkenliği ile birleştğinde antikorozyif malzeme olarak onları daha da çekici kılmaktadır (Tallman vd., 2002; Spinks vd., 2002; Biallozor ve Kupniewska, 2005). Çeşitli substatlar üzerine iletken polimerlerin etkileşim performansı için birçok mekanizma mevcuttur. Bu mekanizmalar çoğunlukla kullanılan substratın tipine, spesifik iletken polimer kullanımına, kullanılan dopantın türü ve miktarına, kullanılan iletken polimer miktarına ve kaplamadaki diğer aktif katkı maddelerinin oranına bağlıdır. Çevre şartları ve ortam pH’sının da polimer kaplamanın performansı üzerine güçlü bir etkisi vardır. Elektropolimerizasyon için yüzeyin temizliği çok önemlidir. Kötü yüzey, biriken tabakanın kalitesini azaltarak zayıf korozyon korumasına

sebebiyet veren yüzey kusurları ile sonuçlanır ve kaplamanın altında korozyon ürünleri oluşması muhtemeldir (Deshpande vd., 2014).

2.2. İletken Polimerler

İletken polimerlerin potansiyel uygulamaları için son 20 yıldır yoğun çalışmalar vardır. Kapasitörler, sensörler ve yakıt hücreleri için anotlar, korozyona karşı koruma, galvanik hücrelerin içindeki yarıiletken elektrotların fotodegradasyonunu önlemede ve diğer uygulamalarda kullanılmaktadır. Elektrokimyasal işlemlerde polimer filmin doğrudan metal yüzeyinde oluşumu büyük bir avantajdır, bu nedenle bu tür filmler çoğunlukla uygun monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. İletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (kararlılık, iletkenlik, morfoloji, biçim ve katalitik aktivitesi) birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. İletken polimerlerin elektropolimerizasyon mekanizmasının çok karmaşık olduğu tespit edilmiştir (Biallozor ve Kupniewska, 2005).

Polimer tabakasının davranışı elektropolimerizasyon prosesinin koşullarına bağlıdır (potansiyel, akım yoğunluğu, sıcaklık) ve aynı zamanda elektrolit bileşimine de (çözücü ve anyon) bağlıdır. Araştırmacılar ilk olarak polimer tabakasını inert elektrotlar üzerine elektrobiriktirme ile kaplamışlar; platin, altın ya da camsı karbon substrat olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, başka bir noktada aktif metallerin substrat olarak kullanılması gerektiğidir, bu metaller platin ve altın gibi soy metallerden daha ucuzdur ve camsı karbondan mekanik açıdan daha kararlı malzemelerdir (Biallozor ve Kupniewska, 2005).

Substrat olarak aktif metallerin kullanılmasına bağlı ana problem anot üzerinde aynı anda iki işlemin devam etmesi nedeniyle (polimer filmin elektrobiriktirmesi ve substrat metalin çözünmesi (pasivasyon)) anodik polarizasyondan kaynaklanmaktadır. Substratın çözünmesi hızlı ise polimer film elektrot yüzeyinde birikmeyebilir. Sulu bir çözeltide polimerin elektrobiriktirilmesinde böyle bir durum çoğu zaman gözlenmektedir. Eğer polimerizasyon prosesi katodik olarak ilerlerse bu zorluk önlenabilir, aynı zamanda pratikte birçok karmaşık prosesde kullanılabilecektir (Biallozor ve Kupniewska, 2005).

2.2.1. İletken polimerlerin tarihi

İletken polimerler 1970'lerde Shirakawa, McDiarmid ve Heeger tarafından keşfedilmiştir. Shirakawa, 1974 yılında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görünümlü ancak yeteri düzeyde iletken olmayan gümüş rengindeki poliasetilen filmler sentezlemiştir 1977 yılında Shirakawa, McDiarmid ve Heeger, bu poliasetilen filmlerin iyot, flor ya da klor buharına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığı görülmüştür.

Bu değer, yalıtkan karakterli Teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, McDiarmid ve Heeger bu çalışmalarından dolayı 2000 yılında Kimya Nobel ödülünü almışlardır (Saçak, 2014).

Anilinin kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu, Letheby tarafından 1862’de yapıldı ve 1962’de Mohilner ve arkadaşları tarafından daha ayrıntılı bir şekilde çalışıldı. Pirol siyahı olarak bilinen pirolün iletken hali 1916’nın başlarında kimyasal polimerizasyon ile sentezlendi. 1957’den itibaren, aromatik monomerlerin elektrokimyasal yükseltgenme çalışmaları, “elektro-organik preparat” ve “elektro-yükseltgeme” gibi çeşitli tanımlar altında yayınlandı. 1967’de pirol, tiyofen, furan ve anilinin elektriksel iletken polimerleri karakterize edildi ve 1968’in başında dall’Ollio polipirolün elektropolimerizasyonunu tanımladı (Zeybek, 2010).

Metallerin korozyona karşı korunması için iletken polimerlerin kullanılması, sülfürik asit çözeltisinde paslanmaz çelik ya da yumuşak çelik üzerinde anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elde edilen, korozyona karşı koruma sağlayabilen polianilin filmi (PANI) bulan DeBerry’den (1985) birkaç yıl sonra araştırılmaya başlanmıştır (Lacaze vd., 2010)

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinilkarbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film ya da levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örnektir (Saçak, 2014).

2.2.2. İletken polimerlerde katkılama işlemi

Çoğu organik polimerlerin içsel yük taşıyıcıları olmadığı için gerekli yük taşıyıcıları elektron alıcısı (I_2 , AsF_5) ile polimer zincirinin kısmi yükseltgenmesi ile (p-doping/ anyonik katkılama), ya da elektron vericiler ile (Na, K) kısmi indirgenerek (n-doping/ katyonik katkılama) sağlanabilir (Dai, 2004).

Anyonik katkılama



Katyonik katkılama

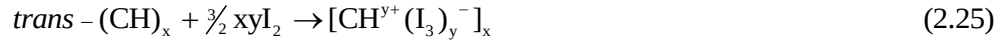


n-tipi katkılama da nötral zincirler kimyasal ya da elektrokimyasal olarak indirgenerek polikarbyon anyonlar oluştururlar ve eş zamanlı olarak polimer matriks içine yük dengeleyici

katyonlar girer. Yük taşıyıcılar solitonlar ve negatif yüklü polaronlardır (Freund ve Deore, 2007).

p-tipi katkılama, karbonyum katyonları ve radikalleri oluşturmak için, polimerin kimyasal veya anodik yükseltgenmesini ve buna eş zamanlı olarak pozitif yükü nötralize etmek için yeteri kadar anyonun polimer zincirin matriksine yerleşmesidir (Freund ve Deore, 2007).

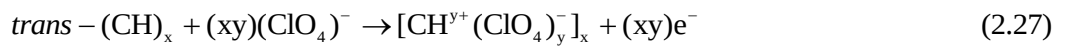
Kimyasal katkılama: Hemen hemen tüm konjuge polimerler, elektron alıcılar ya da elektron vericiler tarafından kısmen yükseltgenebilir (*p*-tipi redoks doping) ya da kısmen indirgenebilir (*n*-tipi redoks doping). Örneğin, I_2 gibi yükseltgeyici madde ile trans-poliasetilen muamelesi doping reaksiyonuna neden olur ve bunun sonucunda iletkenlikte 10^{-5} ila 10^2 S/cm arasında artış olmaktadır (Dai, 2004).



Benzer şekilde, birçok konjuge polimer trans-poliasetilene benzer şekilde yüksek iletkenlik kazanmak için elektron vericiler (*n*-doping) ile dop edilir (Dai, 2004)



Elektrokimyasal katkılama: d-elektronlarının yoğun konjugasyonu sayesinde, konjuge polimerler kolayca yükseltgenerek (*p*-doping) yada indirgenerek (*n*-doping) katkılanabilir. Özellikle, aşağıdaki doping reaksiyonunda, trans-poliasetilen kaplı pozitif elektrot ve negatif elektrot arasında bir DC güç kaynağı uygulanarak gerçekleştirilebilir. Bunların her ikisi de, propilen karbonat içinde $LiClO_4$ çözeltisine daldırılır (Chien, 1984).



Kimyasal katkılama ile karşılaştırıldığında, elektrokimyasal katkılamanın belirgin birkaç avantajı vardır. Birincisi, sadece geçen akım miktarı takip edilerek doping düzeyinde kesin bir kontrol elde edilebilir. İkincisi, doping-undoping işleminde çıkarılacak kimyasal ürün olmadığından yüksek geri dönüşümlüdür. Sonuncusu, *p*- veya *n*- tipi dopingin her ikisinde de, geleneksel kimyasal yollarla katkılanamayan türler bu yöntemle katkılanabilmesidir (Dai,2004).

2.2.3. İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması

Herhangi bir malzemenin elektronik özellikleri onun elektronik yapısı sayesinde tespit edilir. Malzemelerin elektronik yapısını açıklayan en mantıklı teori band teorisidir. Band teorisine göre atom veya moleküller katı halde bir araya geldiğinde değerlik elektronunun

bulunduğu dış orbitaller, bağ yapan orbitaller ve bağ yapmayan orbitaller olmak üzere ayrılırlar. Bunlara değerlik ve iletkenlik bandı adı verilmektedir. Değerlik elektronlarının örtüşmesiyle değerlik bandı oluşurken bu bandın yukarısında bulunan elektronik seviyelerin birleşmesiyle iletkenlik bandı oluşmaktadır. Bu iki band arasındaki boşluğa band boşluğu denir (Freund ve Deore, 2007).

İletkenlerde değerlik bandı kısmen doludur veya değerlik bandı ile iletkenlik bandı çakışmaktadır. Yani dolu ve boş molekül orbitalleri arasında önemli bir enerji aralığı yoktur ve elektron geçişi kolaylıkla gerçekleşebilir (Ölmez, 2010).

Yarı iletkenler yalıtkanlara benzemekle birlikte, tam dolu değerlik tabakası ile boş iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı, kristalin ısıtılmasıyla az sayıda elektronun değerlik bandından boş iletkenlik bandına geçmesini sağlayacak derecede küçüktür. Sıcaklığın artırılmasıyla iletkenlik bandına geçen elektronların sayısı artar, iletkenlik bandındaki bu elektronlarla değerlik bandında geriye kalan eşleşmemiş elektronlar, yarı iletkenlerin iletkenliğini sağlar (Ölmez, 2010).

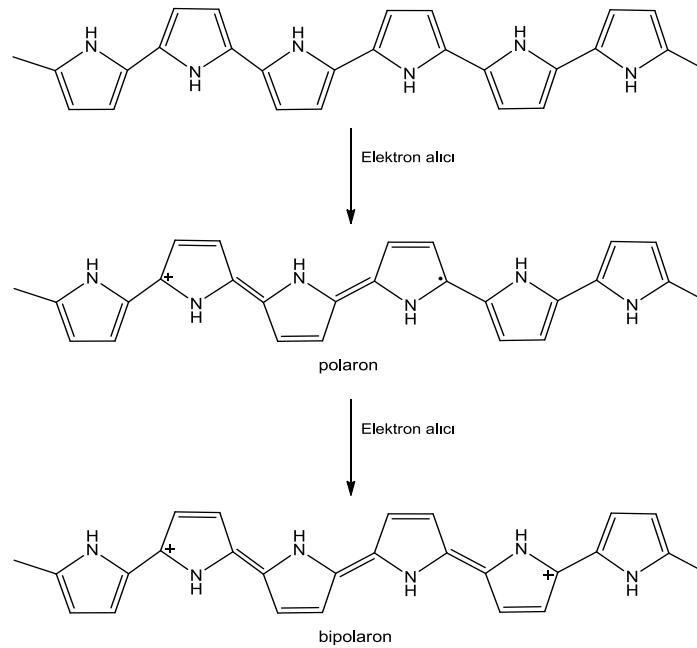
Yalıtkanlarda değerlik bandı doludur ve bu yüzden bant içinde elektron geçişi mümkün değildir. Ayrıca değerlik bandı ile bir sonraki boş iletkenlik bandı arasında önemli bir enerji aralığı vardır. Bu nedenle elektronlar, serbest olarak hareket edebilecekleri bu boş banda geçemezler (Ölmez, 2010).

İletken polimerlerin elektronik özelliklerini, klasik yarı iletkenleri ve iletkenleri tanımlamak için kullanılan standart band teorisi tam olarak açıklayamaz. İletken polimerlerin elektronik iletkenliği, katkılama sonucunda konjuge π bağına sahip hareketli yük taşıyıcıların sisteme girmesinden kaynaklanmaktadır. Bu organik iletken polimerlerin elektronik olaylarını açıklamak için polaron, bipolaron ve soliton gibi yeni kavramlar önerilmiştir (Freund ve Deore, 2007).

π bağlı konjuge polimerlerin elektronik yapıları bozulmuş ve bozulmamış temel hale göre değişiklik gösterir. Bozulmuş temel hal durumunda π konjuge polimerlerinde, solitonlar önemli ve baskın yük depolama türleridir. İletken polimerlerin, p-tipi katkılanması, karbonyum katyonlarını ve radikalleri oluşturmak için polimerin kimyasal yada anodik yükseltgenmesini ve buna eş zamanlı olarak pozitif yükü nötrale etmek üzere uygun sayıda anyonun polimer zincirleri arasına yerleşmesi durumudur. Daha sonra iki radikal (pozitif polaron) birleşebilir, yük taşıyıcı olarak hareket eden pozitif soliton olarak adlandırılan bir spinsiz dikasyon oluşur. Nötral soliton, iletken polimerin izomerizasyonu sırasında meydana gelmektedir. İzomerizasyon

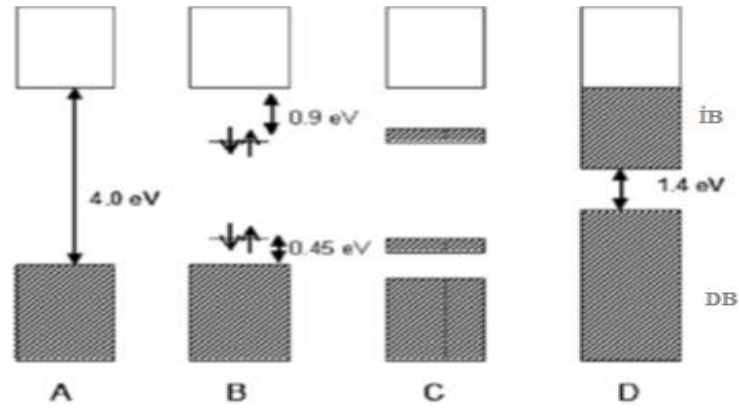
sırasında, iletken polimer zinciri tek sayıda konjuge karbon içeriyorsa, zincir üzerinde bir π elektronu (radikal) eşleşmeden kalır ve bu da nötral soliton olarak adlandırılır (Freund ve Deore, 2007). Polaronun band aralığındaki enerji düzeyinde, pi-bağının iki elektronuyla birlikte dışarıdan verilen tek elektron bulunur. İkinci bir elektronun polarona verilmesiyle bipolaron olarak adlandırılan dianyon oluşur. Dop işlemiyle verilen elektron, iletkenlik bandına değil, band aralığında bulunan bir ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal-anyon oluşur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, ancak band aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına geçebilir. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır (Saçak, 2014). Şekil 2.12’de polipirolün polaron ve bipolaron oluşumu gösterilmiştir (Freund ve Deore, 2007).

Politiyofen, polipirol, polianilin, poliparafenilen ve bunların türevleri gibi aromatik halka temelli π konjuge sistemleri bozulmayan temel hallere sahiptirler. Örnek olarak polipirolün oksidatif katkılanması verilebilir. Şekil 2.14’de pirolün katkılanması sonucu bant yapısının değişimi gösterilmiştir. Polipirol π konjuge sistemi için tek bir elektronun uzaklaştırılması radikal katyonun meydana gelmesi ile sonuçlanır. Radikal katyon, polimerin bir bölümü üzerine kısmi olarak dağılır bu polaron olarak adlandırılır. Bu kendini çevreleyen ortamın polarizasyonu yoluyla stabilize edilmektedir. Polaron gerçek bir radikal olduğundan $\frac{1}{2}$ spinlidir. Katyon ve radikal, yükün ve radikalın lokal rezonansı ile birleşir (Freund ve Deore, 2007).



Şekil 2.12. Polipirolün polaron ve bipolaron oluşumu (Freund ve Deore, 2007).

Daha fazla yükseltgenme olması durumunda; elektron kaybı iki durumla sonuçlanabilir; elektron ya polimer zincirin farklı bölgesinden gelir ve farklı bağımsız bir polaron oluşur veya polaronun bulunduğu bölgeden gelir (eşleşmemiş bir elektronun uzaklaşması) ve bipolaron olarak gösterilen dikatyon oluşur (Freund ve Deore, 2007; Zeybek, 2010).



Şekil 2.13. Doplanma sonrası PPy'nin band yapısı gelişimi (Bredas, 1985).

(A) katkılanmamış ve (B) katkılama aşaması sırasında. Etkileşime girmemiş bipolaronların değerlik bandının (DB) 0,45 eV üzerinde ve iletkenlik bandının (İB) 0,9 eV altında dizilimi. (C) %33 tamamlanmış katkılama aşaması (elektrokimyasal katkılama ile deneysel olarak elde edilmiştir). Bipolaron bandlarının 0,25 eV genişlikte dizilimi. (D) her monomer için %100 tamamlanmış katkılama aşaması. Bipolaron bandlar, valans bandı ve iletkenlik bandı ile birleşerek band boşluğunu küçültmüştür. Band boşluğunun küçülmesinin 4 eV'tan 1,4 eV'a kadar olduğu belirtilmiştir (Bredas, 1985).

2.2.4. İletken polimerlerin sentezi ve uygulamaları

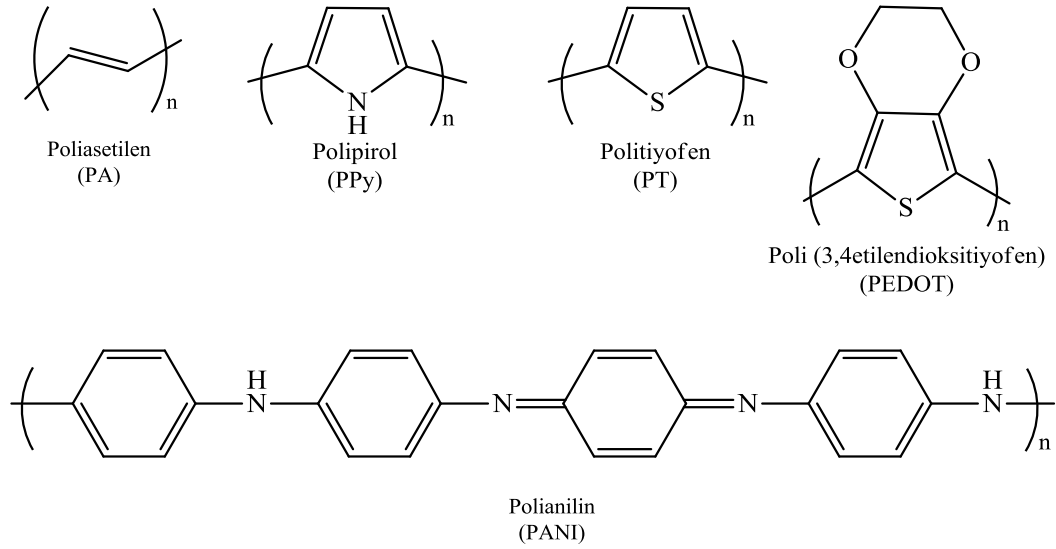
İletken polimerler genellikle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Bunların yanında birkaç ek sentetik yaklaşım vardır. Örneğin, fotokimyasal olarak başlatılan polimerizasyon ya da doğal olarak meydana gelen enzimler kullanılarak biyokatalitik yükseltgenme ile iletken polimerler sentezlenebilir (Freund ve Deore, 2007). Şekil 2.14'de yaygın olarak kullanılan iletken polimerin yapıları gösterilmiştir. Her birinin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal sentezde çeşitli yöntemler vardır, kondenzasyon polimerizasyonu ya da katılma polimerizasyonu. Kondenzasyon polimerizasyonunda hidroklorik asit yada su gibi küçük moleküller ayrılır (Guimard vd., 2007).

Kimyasal polimerizasyon, genellikle amonyum peroksidisülfat, demir iyonları, permanganat ve dikromat anyonları ya da hidrojen peroksit gibi nispeten güçlü kimyasal yükseltgeyiciler ile gerçekleştirilir (Freund ve Deore, 2007).

Elektrokimyasal sentez, iletken polimerlerin üretimi için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi 1968 yılında, sülfürik asit ve pirolün sulu çözeltisinin yükseltgeyici potansiyele maruz bırakılması sonucu platin elektrot yüzeyinde elde edilen pirol siyahına dayanmaktadır (Guimard vd., 2007).

Günümüzde, elektrokimyasal polimerizasyon işlemi monomer çözeltisi içerisinde uygun çözücü ve elektrolit (dopant) ortamında üç elektrot sistemi (çalışma, karşıt, referans) kullanılarak gerçekleştirilir. Çalışma elektrotuna akım veya potansiyel uygulanarak elektrokimyasal birikme meydana gelir. Çalışma elektrotu yüzeyindeki monomerler, diğer monomerler ya da radikal katyonlarla reaksiyona girecek radikal katyon oluşturmak üzere yükseltgenerek, elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer zincirleri oluştururlar. Pirolün elektrokimyasal oluşum şeması Şekil 2.15’de gösterilmiştir.

Elektrokimyasal sentez sırasında biriktirme süresi ve sıcaklık, çözücü sistemi (su içeriği), elektrolit ve elektrot sistemi gibi bir dizi önemli değişkenler dikkate alınmalıdır. Bu parametrelerin her birinin filmin yapısı üzerine etkisi vardır. İletken polimerin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenmesi arasındaki en önemli fark elektrokimyasal teknik ile 20 nm gibi çok ince filmler üretilebilirken, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile genellikle toz halinde ya da kalın polimer filmler sentezlenebilmektedir (Guimard vd., 2007).

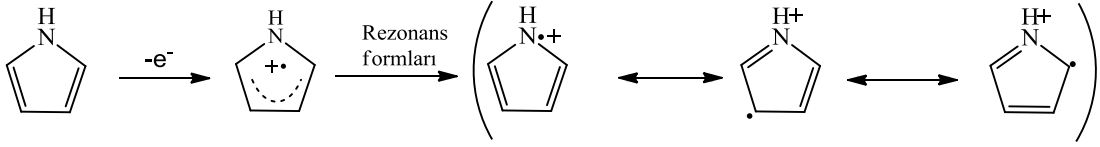


Şekil 2.14. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin yapısı (Guimard vd., 2007).

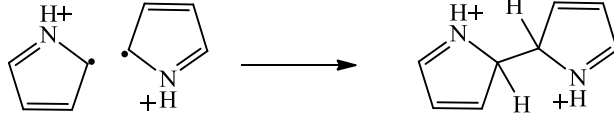
Çizelge 2.1. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonun karşılaştırılması (Guimard vd., 2007).

Kimyasal polimerizasyon	Elektrokimyasal polimerizasyon
Avantajlar	
- Büyük ölçekli üretim yapmak mümkündür - Oluşan iletken polimerlerde modifikasyon mümkündür. - İletken polimer zincirini kovalent olarak modifiye etmek için pek çok yol vardır.	- İnce filmlerin sentezi mümkündür. - Sentez kolaylığı - İletken polimer içerisinde moleküllerin hapsedilebilme imkanı - Sentez ile eş zamanlı olarak doping işlemi
Dezavantajlar	
- İnce filmler üretilemez - Sentez biraz daha karmaşıktır	- Sentezlenen polimer filmin elektrot yüzeyinden uzaklaştırılması güçtür - Oluşan iletken polimerlerde modifikasyon güçlüğü

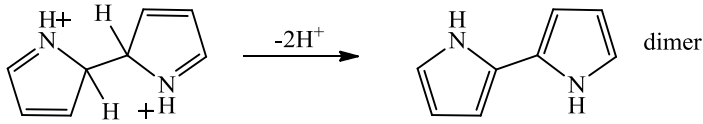
1.Basamak Monomer Yükseltgenmesi



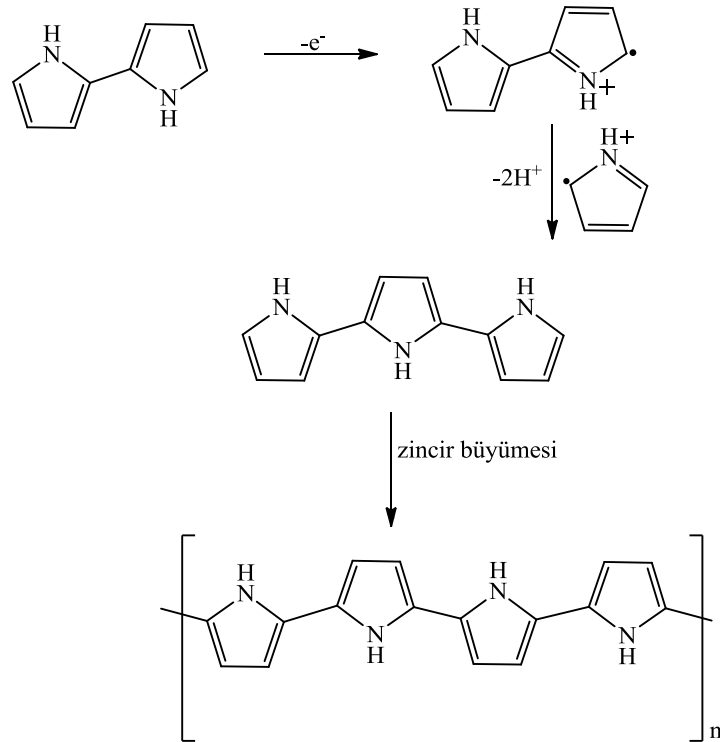
2.Basamak Radikal-Radikal Birleşmesi



3.Basamak Proton ayrılması



4.Basamak Zincir Büyümesi



Şekil 2.15. Polipirrolün elektrokimyasal sentez şeması (Wallace vd., 2003).

İletken organik polimerlerin; güneş pilleri, hafif piller, elektrokromik cihazlar, sensörler, korozyondan koruma ve moleküler elektronik cihazlar gibi birçok uygulama alanları bulunmaktadır. Birçok iletken polimer örneğin poliasetilen, politiyofen, polindol, polipirol, polianilin vb.nin sarj edilebilir piller için elektrot malzemesi olabileceği bildirilmiştir (Saraswathi ve ark., 1999; Kawai ve ark., 1990; Santhanam ve Gupta, 1993). Gazard ve ark. 1986'da poliheterosikliklerin termal akıllı camlar ve elektrokromik ekranlar için iyi bir aday olduğunu bildirmiştir. Bilim adamları (Zinger ve Miller, 1984), beyin içine ilaç taşıyıcı sistemde sinir iletici olarak PPy filmleri kullanmışlardır. İletken polimerler elektronik ve fotonik (doğrusal olmayan optikler) bölgesinde oldukça yüksek potansiyele sahiptir ve diyotlar, kapasitörler, alan etkili transistörler (FET) ve baskılı devre kartları imal etmek için kullanılmıştır. Polianilin (PANI), 4 MB baryum ferrit disketin antistatik kaplaması için Hitachi-Maxell tarafından kullanılmıştır (Friend,1993; Gerard vd., 2002).

2.2.5. İletken polimerlerin korozyondan korunması

Aktif metallerin korozyona karşı korumasını sağlamak için iletken polimerlerin yeteneği yaygın olarak araştırılmıştır. İletken polimerlerin kendine özgü birçok özellikleri vardır, örneğin mekaniksel dayanıklılığı, elektriksel iletkenliği, korozyon kararlılığı, kimyasal ve elektrokimyasal sentez imkanı vardır (Hür vd., 2005). Metal alaşımları korozyondan korumak için kullanılan en yaygın iletken polimerler; polianilin, polipirol, polifenilenvinilen ve politiyofen'dir (Deshpande vd., 2014; Riaz vd., 2014). Farklı yaklaşımlarla iletken polimerlerin koruyucu kaplama olarak kullanımı geliştirilmiştir (dopant, kompozit, karışım). Sentez parametrelerinin doğru bir şekilde ayarlanması ile metaller ve metal alaşımları için antikorozyif özellikli iletken polimerler hazırlanabilir (Deshpande vd., 2014).

Birçok endüstriyi yakından ilgilendiren metallerin korozyonunu azaltmaya yönelik teorik çalışmalar bulunmaktadır. En yaygın korozyon azaltma tekniği muhtemelen boya uygulamaları ya da metal yüzeyine organik kaplamaların uygulamalarıdır. İdeal olarak, organik kaplamalar uzun süreli korozyondan koruma sağlayacaktır. Bu özellik açıkta kalan metalin yüzeyini korumak için gerekli olan kaplamanın yeteneğine bağlıdır. Son yıllarda kendi kendini yenileyebilen alternatif organik kaplamaların tasarımı ve geliştirilmesi ile metallerin korozyona karşı korunmasında yararlı bir malzeme olarak kabul edilirler. İletken polimerler kullanılarak metallerin korozyon korunması son 30 yıldır büyük ilgi çekmektedir. DeBerry 1985'de sülfürik asit çözeltileri içerisinde 400 serisi pasif durumda paslanmaz çelikler için stabilize edilmiş PANI kaplamaları önermiştir. Bu işlemin en önemli özelliği iletken polimerlerin, alt tabaka üzerine koruyucu metal oksit film oluşturularak pasif hale getirilmiş substratın yüzey

potansiyelini korumasının mümkün olmasıdır. İletken polimer temelli kaplamaların gözenekli ve kusurlu olması, çevreye zararlı krom kaplamalara göre daha toleranslıdır. Metalin yükseltgenmesiyle yük harcanır fakat iletken polimer tabaka içerisindeki oksijenin indirgenmesiyle yük tekrardan sağlanır. Yükseltgenme halinde iletken polimerin geçişi ile birlikte metal pasif hale geçerek korozyon sürecini engelleme potansiyeli vardır. Aşağıda sayılanlar antikoroziv iletken polimer kaplamayı olumsuz etkiler (Deshpande vd., 2014);

(i) kaplama altındaki metalin oksitlenmesi ve pasif oksit tabakanın oluşumu ile sonuçlanabilen iletken polimerde depolanan yükün geri dönüşümsüz olarak tüketimi

(ii) gözenekli yapısı ve kötü bariyer etkisi

(iii) anyon değişim özellikleri

(iv) metale zayıf yapışma

Yukarıda bahsedilen dezavantajlardan en dikkat edilmesi gereken, iletken polimer tabakanın geçirgenliği nedeniyle klorürlerin kaplama altındaki metale ulaşması ya da iletken polimerin doping anyonu ile klorürün anyon değişim özelliği ile yer değiştirerek şiddetli bir korozyon ortamı oluşturmastır. Daha sonra klor yayılan bölgesel korozyona yol açabilir ve metal |metal oksit |iletken polimer sistemindeki depolanan yük redoks reaksiyonları sonucu geri dönüşümsüz olarak tüketilebilir. Yukarıdaki dezavantajları ortadan kaldırmak için etkili yöntemlerden birisi iletken polimer temelli kompozit sistemleridir. Genellikle metal oksitler gibi kapsüllenmiş farklı inorganik dolgu içeren iletken polimerlerdir. İletken polimer temelli kompozit malzemelerde redoks özellikleri ve dolayısıyla inorganik malzemelerin özellikleri ile iletken polimerin kendi kendini iyileştirme özellikleri birleşir. Böylece iletken polimer temelli kompozitler, bariyer etkisinin gelişmesiyle daha iyi mekanik ve fiziksel özellik, daha iyi yapışkanlık ve belki de daha iyi hidrofobiklik göstermektedir. Bu özelliklerin daha iyi geliştirilmesi metal korozyonuna karşı daha iyi bir koruma sağlar (Deshpande vd., 2014).

Brusic ve ark. uygulanan sıcaklık ve potansiyelin fonksiyonu olarak bakır yüzeyine kaplı PANI filmlerin korozyon koruma özellikleri incelemiştir. Polimer omurgasının kimyasal yapısı, oksidasyon durumu ile derecesi ve polimer dopingi önemli ölçüde korozyon koruyucu özelliklerini etkiler. Ayrıca yalıtkan/ iletken durumda polimerin verimi ele alındı. Fenelon ve ark. elektropolimerizasyonla sentezlenen polipirol filmlerin bakır yüzeyine kaplanarak asit ve nötr çözeltilerde korozyona karşı korumada etkili olduğu göstermiştir. Aeiayach ve ark. çinko elektrot üzerine elektrobiriktirme ile PPy filmleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve bu filmler oldukça yüksek bir korozyon direnci göstermiştir (Riaz vd., 2014).

İletken polimerlerin korozyon koruma mekanizması tam olarak anlaşılmış değildir. Önerilen dört tane olası hipotez vardır (Deshpande vd., 2014).

- a) Anodik koruma mekanizması: Bu mekanizmada iletken polimer kaplamanın metal yüzeyinde metal oksit koruyucu tabakalar oluşturabileceği ve böylece korozyonun önlendiği söylenmektedir (DeBerry, 1985; Wessling, 1994; Gasparac ve Martin, 2001; Herrasti vd., 2003)
- b) Kontrollü inhibitör salınım mekanizması: Bu mekanizmaya göre yükseltgenmiş ve dolayısıyla bir metal substrat üzerinde biriken katkılanmış polimer temelli kaplamadan indirgenme sırasında dopant anyon salınabilir (Kinlen vd., 1999).
- c) Metal, katkılı yarı iletken ya da elektronik olarak iletken polimerle temas ettiği zaman bir elektrik alanı oluşturur ve bu yükseltgenme türü metalden elektron akışını kısıtlar, bu şekilde korozyon oranının azaltıldığı ya da önlediği düşünülmektedir (Chandrasekhar, 1999)
- d) İletken polimer kaplamaların yoğun ve yapışkan formu sayesinde düşük gözenekli bir film oluşur ve böylece yükseltgeyicilerin erişimi kısıtlanarak metal yüzeyinin oksitlenmesi engellenir (de Souza vd., 2001; Hasanov ve Bilgic, 2009). Az gözenekli iletken polimer tabakası daha iyi bariyer etkisi gösterir ve polimer içine H_2O ve O_2 taşıma hızını düşürür. İletken polimerin substrata yoğunluğu ve bağlanması arttırılarak, O_2 indirgenme tepkime alanı metal(M)/iletken polimer kaplama arayüzeyinden, iletken polimer kaplama/çözelti arayüzeyine taşınır (Michalik ve Rohwerder, 2005). Polimer yüzeyinde oksijen indirgenme bölgesinin kayması M/iletken polimer kaplama arayüzeyi boyunca indirgenme ürünlerinin (örneğin OH^-) azalması ile sonuçlanır, bu da filmin yüzeyden sıyrılmasını ve deformasyonunu engeller (Chandrasekhar, 1999; Paliwoda-Porebska, 2005).

2.3. Polipirol

Polipirol avantajlı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden (nispeten daha yüksek iletkenlik, değişik elektrokimyasal ve optik özellikleri ve kolay kimyasal ya da elektrokimyasal sentezi) dolayı sık kullanılan iletken polimerlerden biridir. Polipirol yapay kas, elektrot malzemeleri, sensör, kataliz ve metaller için koruyucu kaplama olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra elektrot modifikasyon malzemesi olarak, PPy süper kapasitörlerde başarılı bir şekilde uygulanmıştır ve bataryalarda kullanılmaktadır. Ayrıca European Federation of Corrosion Working Party on Corrosion of Polymer Materials polipirolün korozyon korumasını kabul etmiştir (Qi vd., 2013).

Su ve Iroh, iki tabaka olarak PPy ve poli(*N*-metilpirol)'ü metal substrat üzerindeki elektrobiriktirilmiş PPy'nin mekanizmasını ortaya çıkarmak için sulu oksalat çözeltisi içerisinde çelik yüzeylere kaplanmıştır. Pasivasyon sonucu çelik substrat üzerine ilk olarak biriken kaplamanın $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olduğu belirlenmiştir. Ancak, oluşan $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pirolün elektropolimerleşme potansiyeline ulaştığı zaman tekrar parçalanmıştır. Elde edilen kaplamanın önemli özelliklerinin çoğunun yapışma ortamının pH'sı ve akım yoğunluğu gibi etkilere bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, elektrokimyasal polimerizasyon ürünü poli(*N*-metilpirol) kaplamalara kıyasla, elektrokimyasal polimerizasyon ürünü polipirol kaplamaların daha iyi korozyon direnci sağladığı kanıtlanmıştır (Su ve Iroh, 2000; Deshpande vd., 2014).

PPy'nin kimyasal sentezi, pirolün demir klorür gibi bir reaktif ile yükseltgenmesi ile gerçekleşmektedir. Sulu ya da susuz çözeltiler içerisinde pirol monomerinden, elektrokimyasal anodik yükseltgenme ile kolaylıkla PPy sentezlenebilir. PPy katkılı olduğu zaman bu katkı malzemeleri polimer matrisinin özelliklerini etkiler. PPy kaplamanın çeliğe iyi yapışması büyük ölçüde takviye anyonlara bağlıdır (Yeganeh vd., 2014). PPy filmler, anyonik yüzey aktif maddelerin varlığında elektropolimerizasyon ile elde edilen polimerik zincirler daha yüksek derecede mekanik özellikler ve yüksek elektrik iletkenliği gösterdiği belirlenmiştir. Warren ve ark. SDBS katkılı PPy filmlerin yüksek kimyasal kararlılığını göstermişlerdir, altı ay boyunca oda sıcaklığında havaya maruz bırakıldıktan sonra elektriksel özelliklerini korumaktadır (Castagno vd., 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal çalışmalar, Gamry Reference 3000 ve Ivium CompactStat elektrokimyasal analiz sistemleri ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. Çalışmaların yapıldığı Gamry Reference 3000 ve Ivium CompactStat elektrokimyasal analiz cihazları.

Çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin tartımları 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan Shimadzu ATX224 marka elektronik terazi ile yapıldı.

Çözeltiler, Milipore Elix Essential 3 RiOs Essential 24 model saf su cihazından elde edilen ultra saf su ile hazırlandı.

Çözeltileri karıştırmak için Heidolph marka Mr. Hei-Standard model manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Elektrotların yüzeyini zımparaladıktan sonra temizlemek için Bandelin Sonorex RK 100h marka ultrasonik banyo kullanıldı.

Polimer kaplamaların FT-IR (Fourier Transform Infrared) spektrumları ATR ekipmana sahip Bruker Alpha spektrometresi ile kaydedildi.

Hazırlanan polimer kaplı yumuşak çelik ve kaplamasız yumuşak çelik elektrotların yüzey fotoğrafları FEI Quanta 400F Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) model SEM ile görüntülendi.

3.1.2. Kullanılan kimyasal malzemeler

Deneyisel çalışmalarda, oksalik asit (Sigma-Aldrich), pirol (Aldrich), sodyum dodesilbensülfat (Aldrich), hidroklorik asit (J.T. Baker) ve sülfürik asit (Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan elektrotlar

Deneylerde, çalışma elektrodu olarak kullanılan yumuşak çelik çubuklar (ST37) Ankara Ostim Organize Sanayi Aydınlar Makine-Metal San. ve Tic. LTD.ŞTİ.'den temin edildi. Referans elektrot olarak, Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrot (BAS MF-2052 RE-5B), karşıt elektrot olarak 1,0 cm² alanına sahip Pt levha elektrot kullanıldı.

3.2.Yöntem

3.2.1. Çalışma elektrotların hazırlanması

Silindirik yumuşak çelik elektrotlar, uygun uzunluklarda kesilerek sadece taban alanları açıkta kalacak şekilde kalın polyesterle kaplanarak hazırlandı. Elektrokimyasal kaplama işleminden önce çalışma elektrotları sırasıyla 240, 400, 800, 1200 ve 2000'lik su zımpara kâğıtlarına ultra saf su damlatılarak temizlendi. Suyla yıkanan elektrotlar daha sonra etanole daldırılarak ultrasonik banyoda 3 dakika tutuldu ve tekrar suyla yıkandıktan sonra kurutuldu.

3.2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Destek elektrolit olarak kullanılan oksalik asit, derişimi 0,3 M olacak şekilde oksalik asitten belirli miktar tartıldı ve ultra saf su ile hacmi 500 mL'ye tamamlandı.

Elektropolimerizasyon çözeltisini hazırlamak için pirol (Py) derişimi 0,1 M olacak şekilde belirli bir hacimde alındı ve 0,3 M oksalik asit ve 0,1 M sodyum dodesilbensülfonat (SDBS) içeren 10 mL sulu çözeltide çözüldü.

Korozyon testleri için kullanılan HCl ve H₂SO₄'den belirli hacimde alındı ve hacmi 500 mL olacak şekilde ultra saf su ile 0,5 M'lık çözeltileri hazırlandı.

3.2.3. Polipirol kaplamaların hazırlanması

En iyi korozyon performansı sağlayan polimer kaplama için, polimer oluşumunu etkileyen potansiyel aralığı, tarama hızı ve döngü sayısı gibi faktörler incelenerek optimum sentez koşulları belirlendi. Polimerin elektropolimerizasyonundan önce polimer/substrat ara fazının kararlılığını artırmak için YÇ yüzeyine pasivasyon işlemi uygulandı. Bunun için yüzeyi temizlenen YÇ elektrotlar, 0,3 M oksalik asit içeren çözeltiye daldırılarak Ag/AgCl elektroda karşı $(-0,53)-(0,25)$ V potansiyel aralığında, $0,004 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında doğrusal taramalı voltametri tekniği ile pasivize edildi. Yüzeyi pasivize edilen yumuşak çelik elektrotlar 0,1 M PPy, 0,1 M SDBS ve 0,3 M oksalik asit içeren çözeltilere daldırılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile optimum şartlarda kaplandı. Elektropolimerizasyon işleminden sonra polimer kaplı elektrotlar, polimerizasyona katılmayan monomerin ve suda çözünen oligomerlerin ortamdan uzaklaşması için birkaç kez ultra saf su ile yıkandı.

3.2.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri

Kaplamasız YÇ, SDBS yokluğunda ve varlığında hazırlanan polimer kaplı yumuşak çelik elektrotların EIS ölçümleri, 0,5 M HCl ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 900 saniye açık devre potansiyelinde bekletilerek 5 mV genlikle $10^5 \text{ Hz}-0,1 \text{ Hz}$ frekans aralığında gerçekleştirildi. En uygun eşdeğer devre modelleri, EIS ölçümleri sonucu elde edilen verilere dayanarak ZSim v3.50 yazılımıyla oluşturuldu ve hesaplamalar yapıldı.

3.2.5. Doğrusal potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ölçümleri

Kaplamasız YÇ, SDBS yokluğunda ve varlığında hazırlanan polimer kaplı yumuşak çelik elektrotların doğrusal potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri (Tafel deneyleri) 0,5 M HCl ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde açık devre potansiyelinde 900 saniye bekletilerek $\pm 0,200 \text{ V}$ aralığında anodik doğrultuda 1 mVs^{-1} tarama hızıyla gerçekleştirildi. Korozyon hız parametreleri, Gamry Reference 3000 yazılımıyla hesaplandı.

3.2.6. Elektrokimyasal frekans modülasyon (EFM) ölçümleri

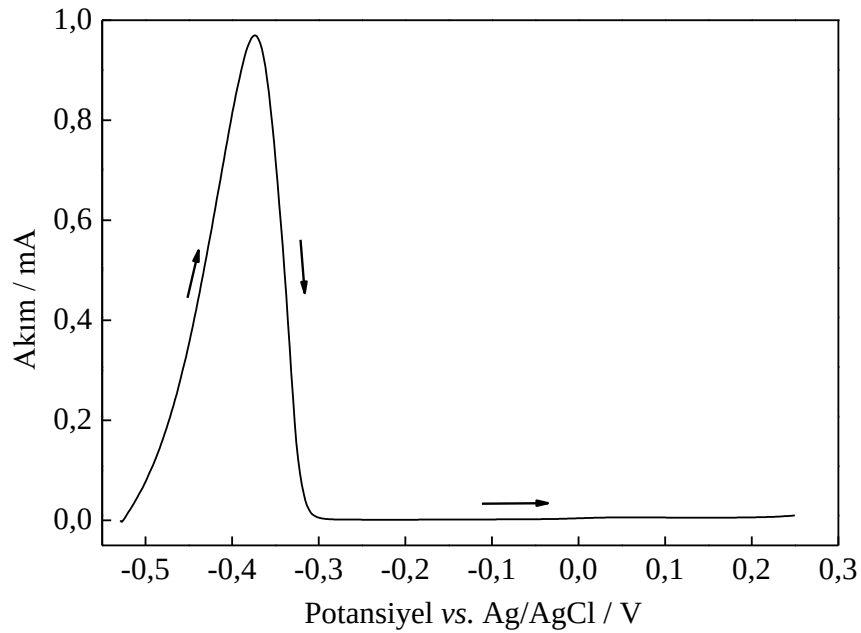
Kaplamasız YÇ, SDBS yokluğunda ve varlığında hazırlanan polimer kaplı yumuşak çelik elektrotların EFM ölçümleri, 0,5 M H_2SO_4 için; 900 saniye açık devre açık devre potansiyelinde bekletildikten sonra 2-5 Hz frekanslarında, 0,3 Hz baz frekansında, 10 mV genlikte ve 64 döngüde, 0,5 M HCl için; 900 saniye açık devre açık devre potansiyelinde bekletildikten sonra 2-5 Hz frekanslarında, 0,1 Hz baz frekansında, 10 mV genlikte ve 64 döngüde gerçekleştirilmiştir. Korozyon hız parametreleri Gamry Reference 3000 yazılımıyla hesaplandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, pasivize edilmiş yumuşak çelik elektrot yüzeyine polipirrol-dodesilbensülfonat filmin sentezi dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirildi. Film oluşumunu etkileyen parametreler incelenerek optimum koşullar belirlendi. Optimum koşullarda elektrokimyasal olarak hazırlanan polimer filmler FT-IR ve SEM ile karakterize edildi. Polimer kaplamanın korozyondan koruma davranışı, 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ korozif ortamlarında doğrusal potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve EFM teknikleriyle incelendi.

4.1. Yumuşak Çelik Elektrotların Pasivasyonu

Aktif metaller üzerine başarılı bir elektropolimerizasyon gerçekleşmesi için metalin çözünmesini önlemek ve aynı zamanda polimerin metale daha iyi tutunmasını sağlamak için pasif bir tabaka gerekmektedir (Narayanasamy ve Rajendran, 2010). Pasivasyon işlemi, 0,3 M oksalik asit çözeltisi içerisinde 4 mV s⁻¹ tarama hızı ve (-0.53)-(0.25) V potansiyel aralığında doğrusal taramalı voltametri ile gerçekleştirildi.

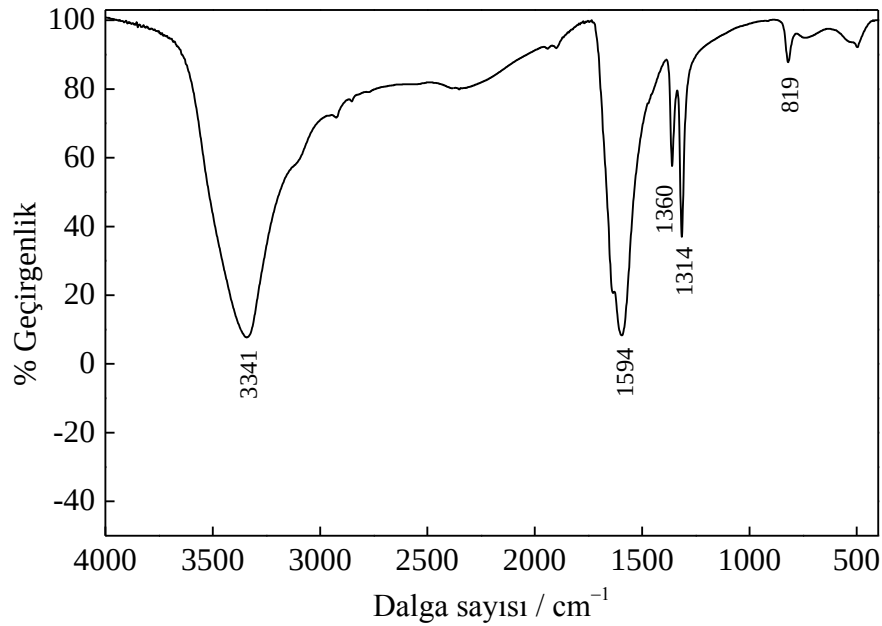


Şekil 4.1. Yumuşak çelik elektrodun 0,3 M oksalik asit çözeltisinde pasivasyonu sırasında kaydedilen voltamogram.

4.2. Pasivize Yumuşak Çelik Elektrodun Karakterizasyonu

4.2.1. IR spektrumu

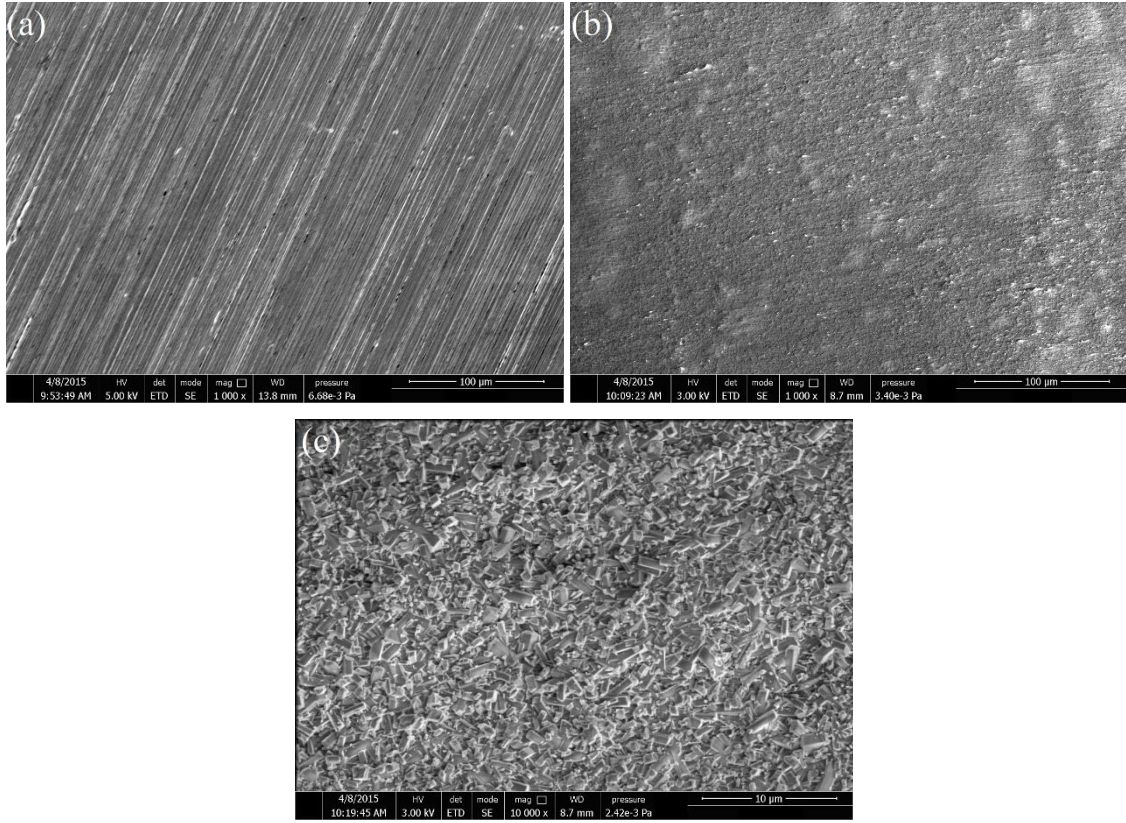
Yumuşak çelik elektrodun pasivasyonu sonucu elektrot yüzeyinde oluşan demir(II) oksalat ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)'ın FT-IR spektrumu alındı ve Şekil 4.2'de gösterildi. FT-IR spektrumunda gözlenen, 3341 cm^{-1} 'deki şiddetli band O-H gerilme titreşimine, 1594 cm^{-1} 'deki şiddetli band oksalat iyonundaki C=O gerilme titreşimine, 1360 cm^{-1} ve 1314 cm^{-1} 'deki iki pik C-O grubuna, 819 cm^{-1} 'deki pik O-C=O düzlem içi deformasyonuna karşılık gelir (Su ve Iroh, 1999; Zeybek, 2010).



Şekil 4.2. Pasivasyon işlemi sonucunda elde edilen yumuşak çelik elektrot yüzeyinin FT-IR spektrumu.

4.2.2. Yüzey fotoğrafları (SEM görüntüleri)

YÇ ve pasivize YÇ elektrotların SEM ile yüzey fotoğrafları Şekil 4.2'de verildi. Şekil 4.2 (c)'den demir (II) oksalat ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristallerinin varlığı açıkça görülmektedir. Bu bulgular literatürle uyumludur (Ashrafi vd., 2008).



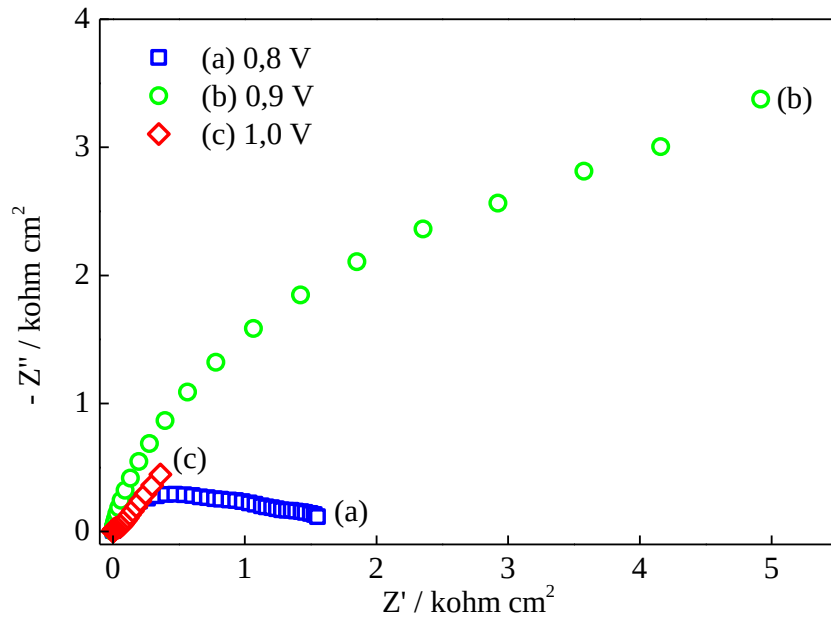
Şekil 4.3. Kaplamasız YÇ elektrodun (a) 1000 defa, Pasivize YÇ elektrodun (b) 1000 ve (c) 10000 defa büyütülmüş SEM fotoğrafları.

4.3. PPy'nin Elektrokimyasal Sentezi

Elektropolimerizasyon işlemi, 0,1 M Py, 0,3 M oksalik asit ve 0,1 M SDBS içeren çözeltide gerçekleştirildi. Polimer kaplamanın oluşum koşullarını tespit etmek için üst potansiyel, tarama hızı ve döngü sayısı gibi parametreler incelendi. Farklı koşullarda elde edilen polimer kaplamalar, 0,5 M HCl çözeltisinde test edilerek en iyi korozyon performansını sağlayacak optimum koşulları belirlendi. SDBS varlığında elde edilen kaplama PPy-DBS, bu film ile kaplı elektrotlar ise YÇ/PPy-DBS olarak gösterildi.

Potansiyel aralığının belirlenmesi: Py'ün elektropolimerizasyonu, 0,1 M Py, 0,1 M SDBS ve 0,3 M oksalik asit içeren çözeltide (0,3) V sabit alt potansiyeli ve çeşitli (0,8) V, (0,9) V, (1,0) V üst potansiyelleri arasında 25 mVs⁻¹ tarama hızında ve 10 döngü ile YÇ elektrot yüzeyinde gerçekleştirildi. Elde edilen polimer kaplamaların 0,5 M HCl çözeltisinde alınan EIS spektrumlarının Nyquist eğrilerinde çeyrek ve yarım döngüler görüldü (Şekil 4.4). Bu döngülerin yarıçapı yük transfer dirençlerine eşittir. En büyük R_{ct} değeri (0,3)-(0,9) V aralığında hazırlanan kaplama ile sağlanmıştır (Çizelge 4.1). Dolayısı ile optimum üst potansiyel (0,9) V

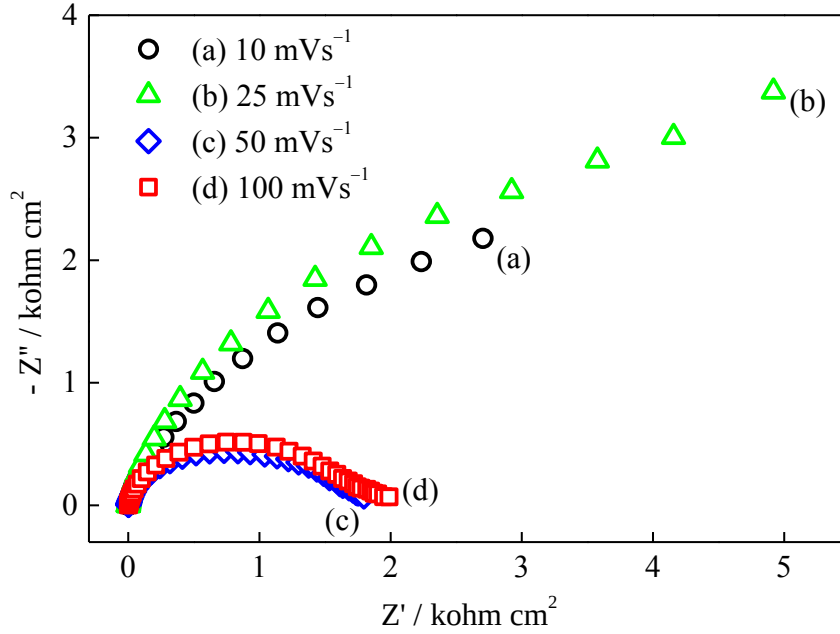
olarak tespit edildi. (0,3)-(0,8) V potansiyel aralığında gerçekleşen elektropolimerizasyon işleminde, uygulanan potansiyel aralığında elektrodun yüzeyinde yeteri kadar film birikmediği düşünülmektedir. (0,3)-(1,0) V potansiyel aralığında, elektropolimerizasyon için uygulanan üst potansiyel belirlenen 0,9 V üst potansiyelden yüksek olduğundan dolayı polimer aşırı yükseltgenmesi sonucu kaplamanın geçirgenliği artmış ve korozyondan koruma özelliği azalmış olabilir (Zeybek ve Aksun, 2015).



Şekil 4.4. 0,1 M Py, 0,1 M SDBS, 0,3 M oksalik asit içeren çözeltide çeşitli üst potansiyeller (0,8) V, (0,9) V, (1,0) V ile sabit (0,3) V alt potansiyeli arasında 25 mV s^{-1} tarama hızında 10 döngü ile hazırlanan YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS filmlerinin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri.

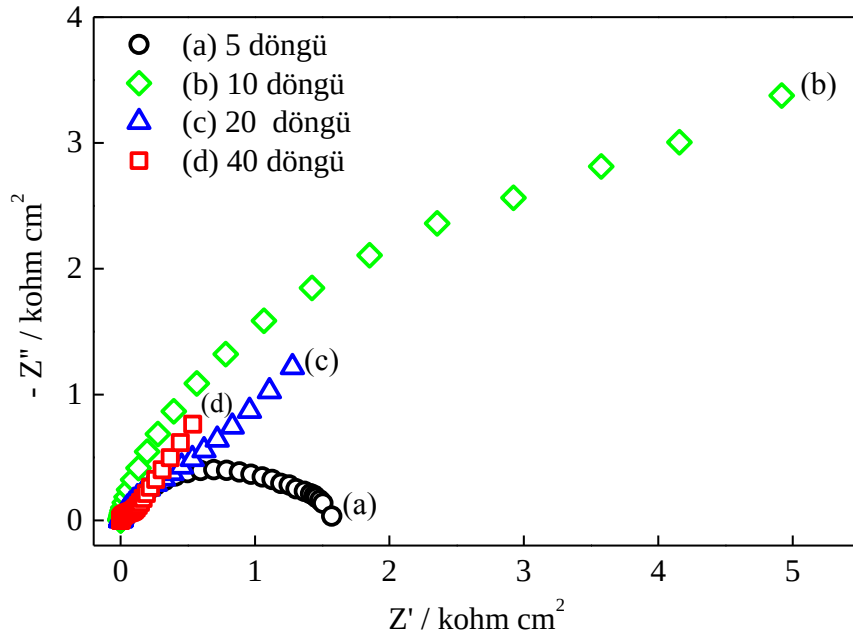
Tarama hızının belirlenmesi: Polimer kaplama oluşuma tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, potansiyel aralığı (0,3)-(0,9) V ve döngü sayısı (10 döngü) sabit tutularak 10 mVs^{-1} , 25 mVs^{-1} , 50 mVs^{-1} ve 100 mVs^{-1} tarama hızlarında kaplama yapıldı ve bu kaplamaların 0,5 M HCl çözeltisinde EIS ölçümleri alındı. Şekil 4.5'deki Nyquist eğrileri incelendiğinde en yüksek R_{ct} değeri 25 mVs^{-1} tarama hızında yapılan kaplama ile elde edildi. Bundan dolayı optimum tarama hızı 25 mVs^{-1} olarak seçildi. 50 mVs^{-1} ve 100 mVs^{-1} tarama hızlarında yapılan kaplama işlemlerinde elektropolimerizasyon işlemi hızlı olduğundan pirol elektrot yüzeyinde yeteri kadar birikemeyerek ince bir film oluşturduğu, 10 mVs^{-1} tarama

hızında ise biriken filmlerin aşırı yükseltgenerek koruyucu özelliğinin azaldığı düşünülmektedir (Çizelge 4.1).



Şekil 4.5. 0,1 M Py, 0,1 M SDBS, 0,3 M oksalik asit çözeltisinde (0,3)-(0,9) V potansiyel aralığında, farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100 mV s⁻¹) 10 döngü ile YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS filmlerinin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri.

Döngü sayısının belirlenmesi: Polimer kaplama oluşumuna döngü sayısının etkisini incelemek amacıyla, potansiyel aralığı (0,3)-(0,9) V ve tarama hızı 25 mVs⁻¹ sabit tutularak, 5, 10, 20 ve 40 döngü sayılarında polimer kaplamalar yapıldı ve bu kaplamaların, 0,5 M HCl çözeltisinde korozyon koruma performansları EIS yöntemi ile incelendi. Şekil 4.6'da Nyquist eğrileri verilmiştir. Nyquist eğrilerinden elde edilen R_{ct} sonuçlarına göre (Çizelge 4.1) 10 döngü ile elde edilen polimer kaplamaların daha iyi koruma sağladığı görülmektedir. 5 döngü ile sentezlenen polimer kaplamanın yüzeyde koruma sağlayacak kadar birikmediği görüldü. 20 ve 40 döngü ile yapılan kaplamalarda Warburg empedansı gözlenmiştir. Warburg empedans'ın varlığı kaplamanın gözenekleri boyunca meydana gelen iyon difüzyon işlemiyle ilgilidir. Bu korozyondan koruma sürecinde istenmeyen bir durumdur (Özyılmaz vd., 2014).

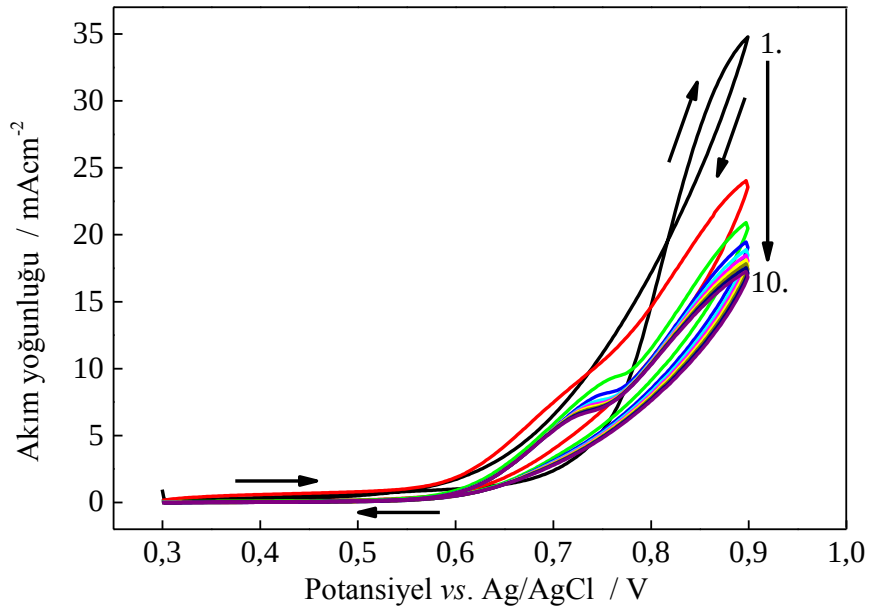


Şekil 4.6. 0,1 M Py, 0,1 M SDBS, 0,3 M oksalik asit içeren çözeltide (0,3)-(0,9) V potansiyel aralığında, 25 mV s^{-1} tarama hızında farklı döngü sayıları (5, 10, 20, 40) ile YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS filmlerinin 0,5 M HCl çözeltisinde alınan Nyquist eğrileri.

Çizelge 4.1. PPy-DBS kaplamaların oluşumunu etkileyen parametreler için Nyquist eğrilerinden elde edilen R_{ct} değerleri.

Parametreler	$R_{ct}/\text{kohm cm}^2$
Potansiyel V	
0,8	1,81
0,9	13,76
1,0	5,40
Tarama Hızı mV s^{-1}	
10	11,10
25	13,76
50	1,92
100	2,01
Döngü Sayısı	
5	1,61
10	13,76
20	0,70
40	0,43

Bu sonuçlara göre polimer kaplamanın oluşumu için optimum koşullar; (0,3)-(0,9) V potansiyel aralığı, 25 mVs^{-1} tarama hızı ve 10 döngü olarak belirlendi. Yumuşak çelik elektrot 0,3 M oksalik asit ile pasivize edildikten sonra belirlenen koşullarda 0,3 M oksalik asit, 0,1 M Py ve 0,1 M SDBS içeren çözeltide elektrot yüzeyinde elde edilen polimer kaplamaya ait çok döngülü voltamogram Şekil 4.7’de gösterilmiştir. İlk anodik potansiyel taramada yaklaşık olarak 0,6 V (vs. Ag/AgCl) civarında başlayan monomerin yükseltgenme akımı görülmektedir. Döngü sayısı arttıkça, pozitif potansiyellerdeki yükseltgenme pik akımının azalması her döngü sonunda elektrot yüzeyinin değiştiğinin yani polimer oluşumunun göstergesidir.



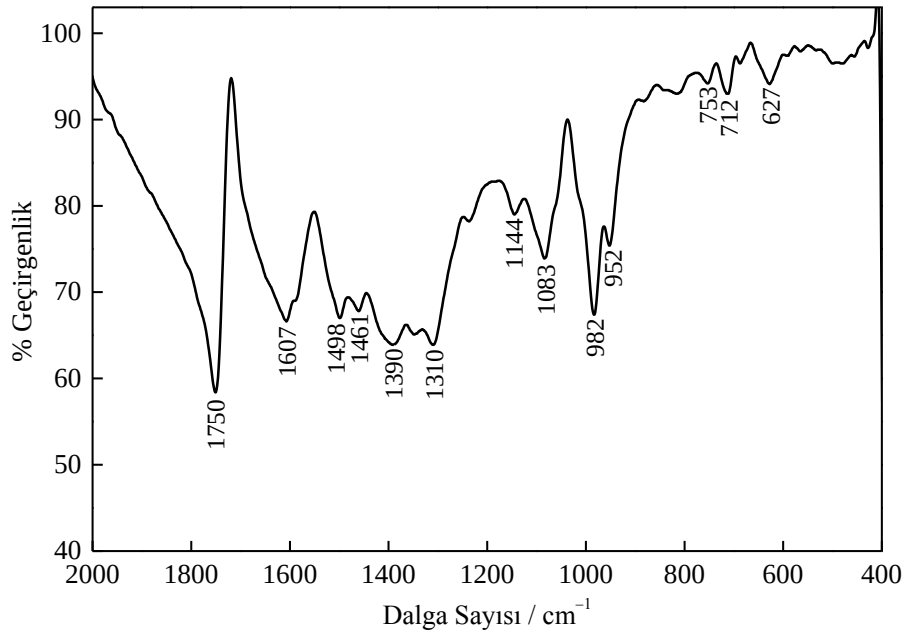
Şekil 4.7. 0,1 M Py, 0,3 M oksalik asit ve 0,1 M SDBS içeren çözeltide optimum şartlarda (0,3)-(0,9) V potansiyel aralığında, 25 mVs^{-1} tarama hızında, 10 döngü ile YÇ elektrot yüzeyinde biriktirilen PPy-DBS kaplamanın çok döngülü voltamogramı.

4.4. PPy-DBS Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotların Karakterizasyonu

4.4.1. FT-IR spektrumları

Şekil 4.8’de PPy-DBS’nin FTIR spektrumunda 1750 cm^{-1} ’de gözlenen band oksalat anyonundaki C=O grubunun gerilme titreşimine (Su ve Iroh, 1999; Zeybek ve Aksun, 2015), 1607 cm^{-1} ’deki band C=C/C-C gerilme titreşimine (Diaw vd., 2011), 1498 cm^{-1} ’deki band C=C/C-C ve/veya C-N gerilme titreşimine (Arjomandi vd., 2011; Castagno vd., 2011), 1461 cm^{-1} ’deki band C=C/C-C ve/veya C-N gerilme titreşimine (Arjomandi vd., 2011), 1390 cm^{-1} ’deki band pirol halkasındaki N-H deformasyonuna (Su ve Iroh, 2003;1998), 1310

cm^{-1} 'deki band pirol halkasındaki C-N gerilme titreşimine ve/veya pirol halkasının C-H düzlem içi eğilme titreşimine, 1144 cm^{-1} 'deki band pirol halkasının C-H düzlem içi eğilme titreşimine (Zeybek vd., 2011) ve/veya polimerdeki N-H gerilme titreşimine (Arjomandi vd., 2011; Selvaraj vd., 2008), 1083 cm^{-1} 'deki band pirol halkasının C-H düzlem içi eğilme titreşimine (Su ve Iroh, 1999; Zeybek ve Aksun, 2015), 982 cm^{-1} 'deki band DBS⁻ anyonundaki S=O gerilme titreşimine (Lu vd., 2002) ve/veya pirol halkasının C-H düzlem dışı eğilme titreşimine (Pekmez vd., 2014), 952 ve 753 cm^{-1} 'deki bandlar pirol halkasının C-H düzlem dışı eğilme titreşimine (Pekmez vd., 2014; Zeybek vd., 2011), 712 cm^{-1} 'deki band DBS⁻ anyonundaki S=O gerilme titreşimine (Lu vd., 2002), 627 cm^{-1} 'deki band oksalat anyonundaki C-C-O gerilme titreşimine (Su ve Iroh, 1999) karşılık gelir.

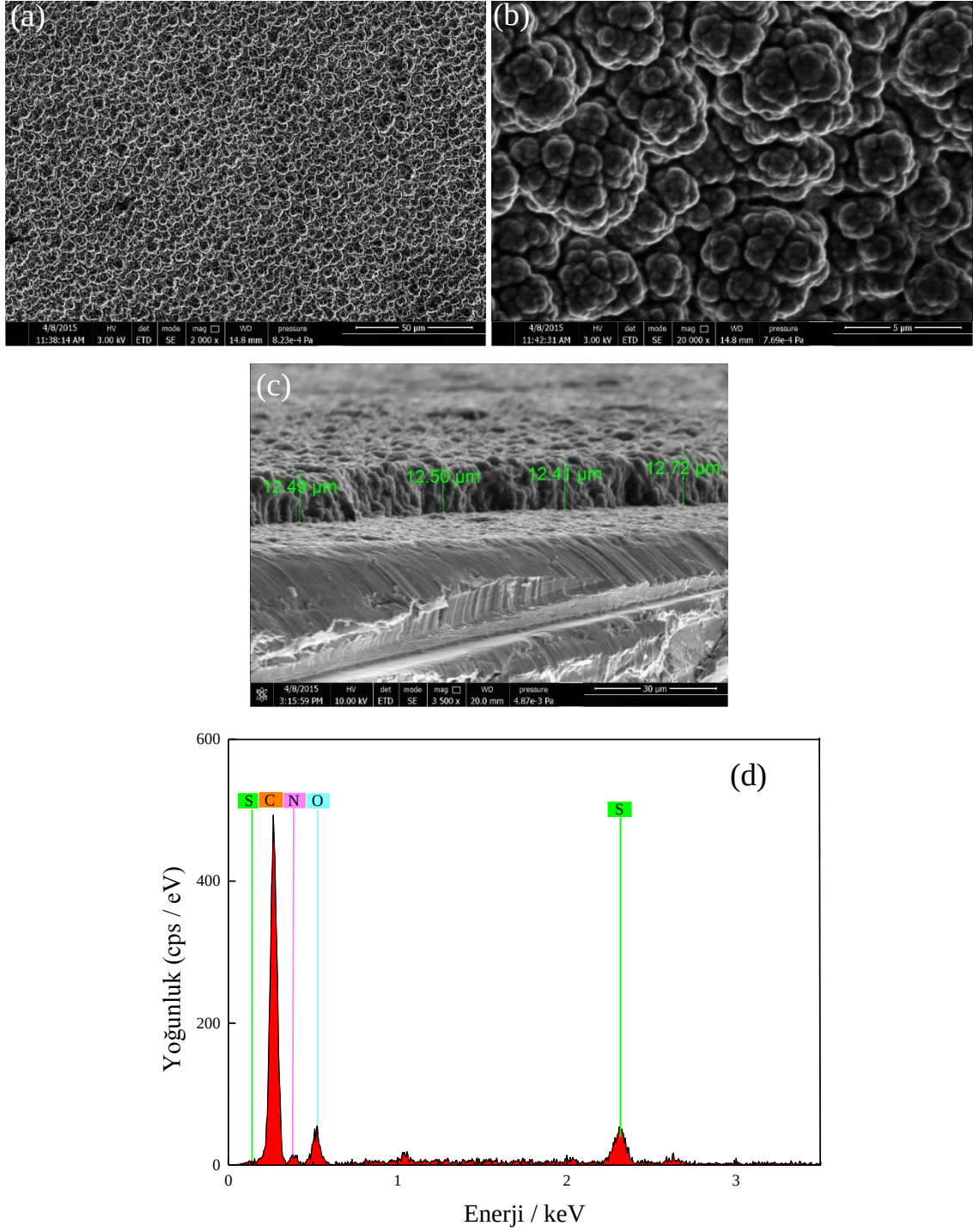


Şekil 4.8. PPy-DBS kaplı yumuşak çelik elektrot yüzeyinin FT-IR spektrumu.

4.4.2. Yüzey fotoğrafları (SEM görüntüleri)

Şekil 4.9'da, PPy-DBS kaplı yumuşak çeliğin SEM mikrograflarını görülmektedir. PPy-DBS kaplı yumuşak çeliğin yüzey morfolojisi kaplamasız yumuşak çeliğinkinden tamamen farklıdır. Bu, kaplamanın başarılı bir şekilde yapıldığını gösterir. Şekilde görüleceği gibi yumuşak çeliğin yüzeyinde düzgün bir biçimde PPy-DBS kaplı ve mikroküresel taneciklerden oluşan karnabahara benzer bir yapı vardır (Wang vd., 2007). Polimer kalınlığı $12,41\text{-}12,72 \mu\text{m}$ arasındadır. YÇ yüzeyinde polimer film varlığı EDS spektrumlarındaki C ve N elementlerinin piklerinden görülmektedir. Polimer omurgasına dodesilbensülfonat takviye eklenmesi S

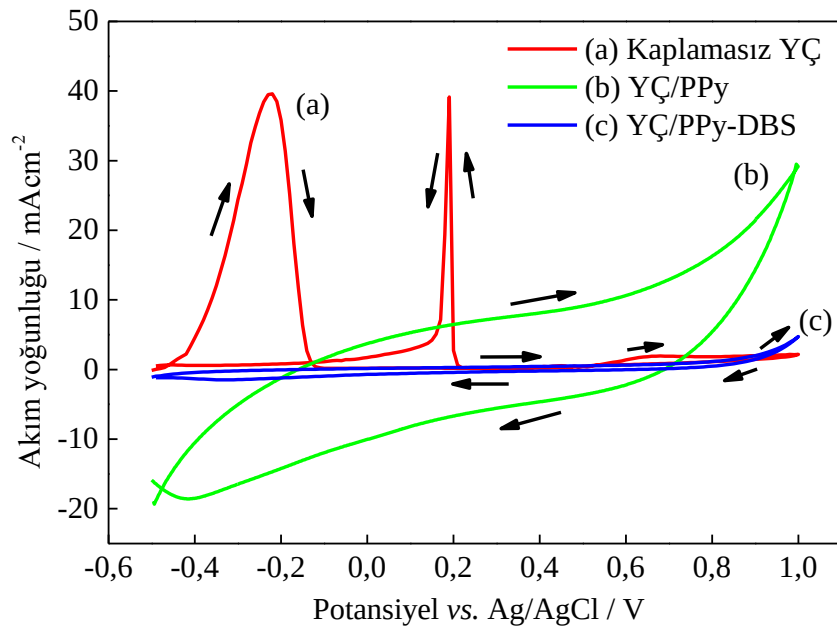
sinyali ile kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar, DBS⁻ ve oksalat iyonu polimer yapısına girdiğini göstermektedir. Ayrıca PPy-DBS kaplamanın FTIR spektrumu ile uyum içindedir.



Şekil 4.9. PPy-DBS kaplı YÇ elektrotun (a) 2000 (b) 20000 ve (c) kenardan 3500 defa büyütülmüş SEM fotoğrafları (d) EDS spektrumları.

4.4.3. 0,3 mol L⁻¹ oksalik asit çözeltisindeki elektrokimyasal davranışı

Kaplamasız, polipirel kaplı (bu kaplama PPy olarak, bu polimer kaplı elektrot YÇ/PPy olarak gösterildi), PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların, 0,3 M oksalik asit çözeltisinde elektrokimyasal davranışlarını incelemek amacıyla, (-0,5)-(1,0) V potansiyel aralığında, 50 mVs⁻¹ tarama hızında dönüşümlü voltamogramları (CV) alındı. Kaplamasız YÇ elektrotun anodik taranması sırasında YÇ'nin yapısında bulunan demirin çözünmesine karşılık gelen geniş bir pik görüldü (-0,3 V). Yaklaşık olarak -0,1 V'dan sonra yükseltgenme akımının şiddetinin azalmasının sebebi YÇ'nin pasivize olmasından kaynaklıdır. Kaplamasız YÇ elektrotla karşılaştırıldığında, PPy ve PPy-DBS kaplı elektrotlarda pasivasyon piki gözlenmemiştir. Bu durum elektrot yüzeyinde polimer varlığını göstermektedir. PPy-DBS kaplı elektrotun oksalik asit çözeltisindeki voltamogramı PPy kaplı elektrotunkinden farklıdır. Bu polimer için gözlenen akımlar çok daha küçüktür ve yükseltgenme-indirgenme pikleri de gözükmemektedir. Bu nedenle bu çözeltide PPy-DBS kaplamanın elektroaktif olmadığı, PPy kaplamanın ise elektroaktif olduğu söylenebilir.

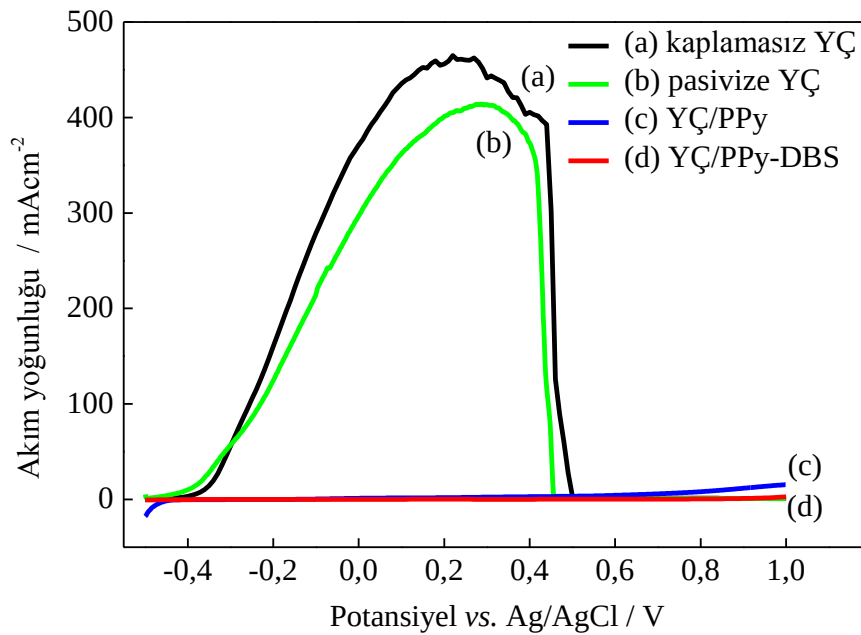


Şekil 4.10. (a) Kaplamasız YÇ (b) PPy kaplı (c) PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların 0,3 mol L⁻¹ oksalik asit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları.

4.5. PPy-DBS Kaplamanın Korozyon Koruma Performansının İncelenmesi

4.5.1. Doğrusal potansiyodinamik taramalı voltamogramları

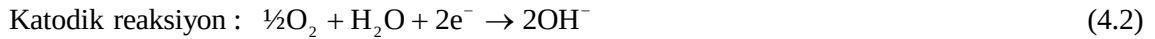
Kaplamasız YÇ, pasivize YÇ, YÇ/PPy ve YÇ/PPy-DBS elektrotların 0,5 M H_2SO_4 koroziv ortamında doğrusal potansiyodinamik polarizasyon eğrileri alındı. Deney (-0,5)-(1,0) V potansiyel aralığında 10 mVs^{-1} tarama hızında gerçekleştirildi. Şekil 4.11’de, kaplamasız YÇ’nin polarizasyon eğrisi incelendiğinde, demirin çözünmesinden dolayı -0,5 ve 0,5 V arasında yükseltgenme akımı gözlenmektedir. Pasivize YÇ elektrodun pasivasyon işlemi, YÇ’nin çözünme akımını ve potansiyelini bir miktar düşürdüğü gözlenmiştir. Polimer kaplı YÇ elektrotlarda daha küçük çözünme akımları ve daha yüksek korozyon koruması gözlemlendi. Pasivize YÇ ile karşılaştırıldığında hem PPy kaplama hem de PPy-DBS kaplamanın çözünme akımını azalttığı görülmüştür. En düşük çözünme akımı PPy-DBS kaplamada gözlenmiştir.



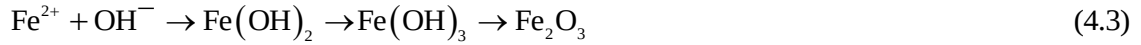
Şekil 4.11. (a) Kaplamasız YÇ, (b) Pasivize YÇ, (c) YÇ/PPy, (d) YÇ/PPy-DBS elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisindeki doğrusal polarizasyon eğrileri.

4.5.2. Doğrusal potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri

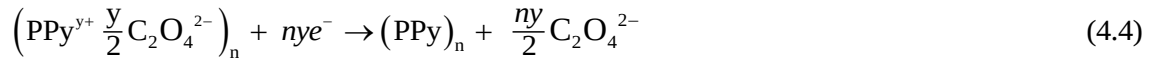
Korozyon hızı bilgisi Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile elde edilebilir, katodik ve anodik polarizasyon eğrisinin kesişme noktası korozyon potansiyeli ve korozyon akımını göstermektedir (Ocon vd., 2005). Polarizasyon eğrisinin kullanımının, metalin altındaki korozyondan ziyade, polimer kaplamanın redoks halleri arasında geçişinden kaynaklanan korozyon akım/hızının aşırı olması gibi bazı sakıncaları olduğu bilinmektedir. Ancak hala bu yöntemin, aynı şartlar altında test edilen polimer kaplamaların çeşitli tiplerinin bağlı performanslarının karşılaştırılması için yararlı olduğu düşünülmektedir (Tüken vd., 2004). Asidik çözeltide, anodik reaksiyonda çözelti içine metal yüzeyinden metal iyonları geçişi olurken katodik reaksiyonda hidrojen ya da oksijen indirgenmesi olur (Yüce ve Kardaş, 2012). Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Tüken vd., 2004).



Kimyasal reaksiyon ise (Ocon vd., 2005)

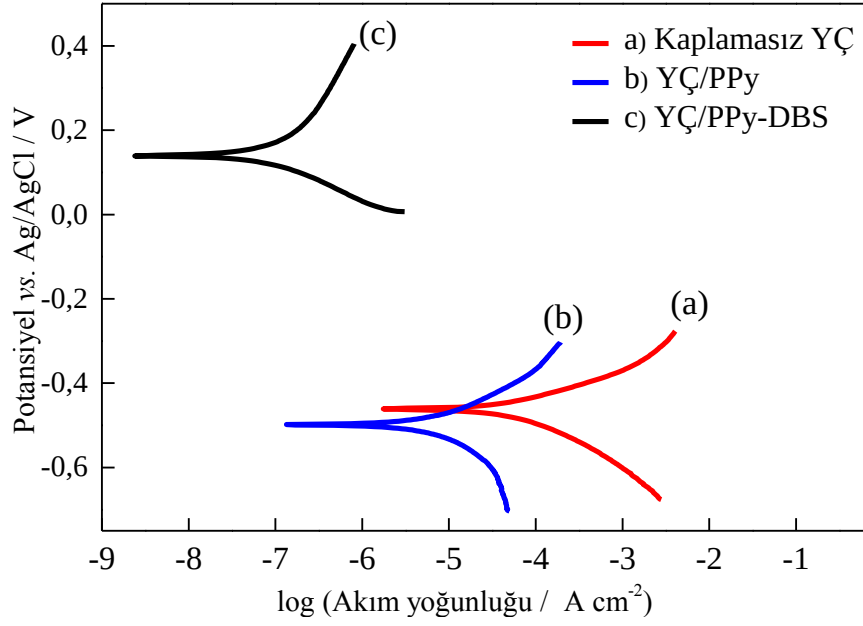


SDBS ile katılanmamış polimer kaplama için aşağıdaki katodik reaksiyon meydana gelir (Tüken vd., 2004).

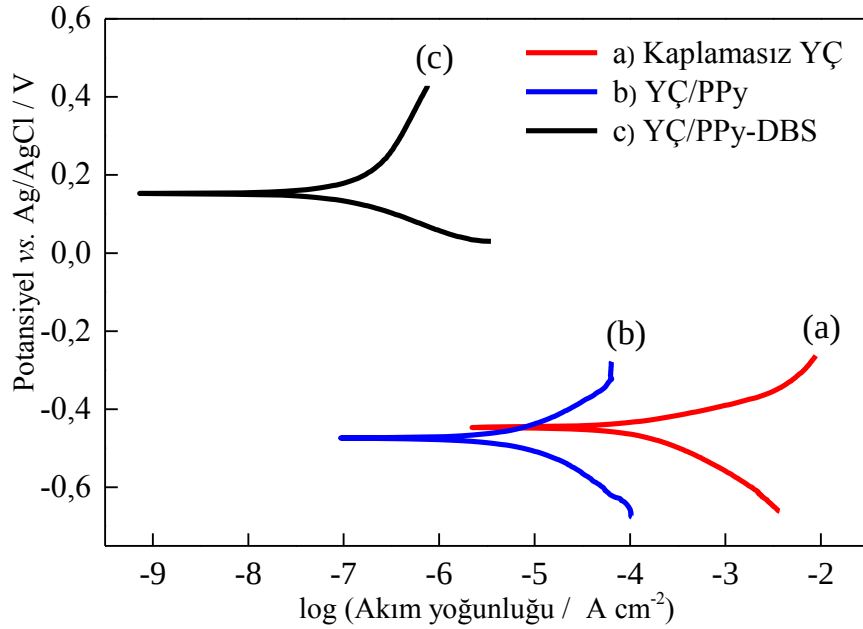


Polipirol kaplamanın korozyon koruma performansına SDBS'nin etkisini incelemek amacıyla, SDBS yokluğunda 0,1 M Py ve 0,3 M oksalik asit içeren çözeltide optimum koşullarda yumuşak çelik elektrot yüzeyinde polipirol kaplama sentezlendi. Şekil 4.12, 0,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisinde, Şekil 4.13 ise 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ çözeltisinde kaplamasız, PPy kaplı ve PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların doğrusal potansiyodinamik polarizasyon eğrilerini gösterir.

Korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akım yoğunluğu (i_{corr}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a , β_c), korozyon hızı (CR) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri Gamry yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. (a) 0,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisinde kaplamasız YÇ, (b) PPy kaplı YÇ ve (c) PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların doğrusal potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.



Şekil 4.13. (a) 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ çözeltisinde kaplamasız YÇ, (b) PPy kaplı YÇ ve (c) PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların doğrusal potansiyodinamik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 4.2. 0,5 mol L⁻¹ HCl ve 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ çözeltilerinde kaplamasız, PPy ve PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların Tafel eğrilerinden elde edilen veriler.

Elektrot	E_{corr} (V)	i_{corr} (μAcm^{-2})	R_p ($k\Omega$)	β_a (V dec ⁻¹)	β_c (V dec ⁻¹)	CR (mm/y)	%PE
0,5 M HCl							
Kaplamasız YÇ	- 0,461	342,35	0,345	0,059	0,078	3,9751	-
YÇ/PPy	-0,498	38,48	4,242	0,085	0,107	0,4452	88,76
YÇ/PPy-DBS	0,140	1,058	264,7	0,282	0,115	0,0123	99,69
0,5 M H₂SO₄							
Kaplamasız YÇ	-0,447	742,03	0,1478	0,054	0,099	8,6081	-
YÇ/PPy	-0,474	63,45	3,574	0,148	0,124	0,737	91,45
YÇ/PPy-DBS	0,152	1,258	218,5	0,321	0,108	0,0146	99,83

Çizelge 4.2'deki sonuçlar incelendiğinde kaplamasız YÇ ile karşılaştırıldığında polimer kaplamaların YÇ'nin korozyon direncini artırdığı söylenebilir. PPy-DBS kaplı YÇ elektrotun i_{corr} değeri her iki korozif ortamda da PPy kaplı elektrottan daha yüksektir. Bu sonuç PPy-DBS kaplamanın çok daha iyi korozyon koruması sağladığını göstermektedir. Bunun sebebinin ise SDBS varlığında elektrot yüzeyine oluşan polimer kaplamanın, SDBS yokluğunda oluşan polimer kaplamaya göre daha az gözenekli ve homojen olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. DBS⁻ büyük molekül yapısı nedeniyle Cl⁻ ve SO₄²⁻ gibi korozif iyonlarla yer değiştirmesi zordur, Donnan dışlama ilkesine göre çözelti içerisindeki iyonların PPy filmine girmesini ve metal yüzeyine ulaşmasını engelleyecektir (Wang vd., 2007).

HCl ve H₂SO₄ ortamındaki PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların E_{corr} değeri, kaplamasız elektrot ile karşılaştırıldığında pozitif potansiyele doğru kaydığı görülmüştür. Korozyon potansiyelinin pozitive kayması, polimer kaplama sayesinde korozyona karşı YÇ elektrotun korunmasını gösterir. Katodik reaksiyonun yeri, elektroaktif polimerin iletkenlik karakteri nedeniyle, metal yüzeyinden polimer/elektrolit ara yüzeyine kayar (Zeybek ve Aksun, 2015).

Kaplamaların yüzde koruma etkinliği (% *PE*), Eşitlik 4.5'den hesaplanabilir.

$$\%PE = \frac{i_{\text{corr}}^o - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^o} \times 100 \quad (4.5)$$

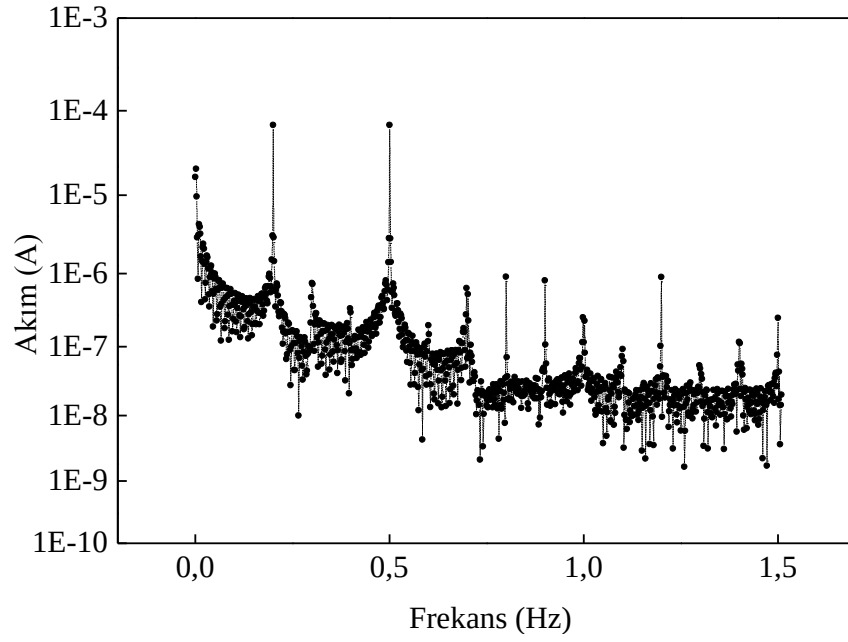
Burada i_{corr}^o çıplak elektrodun, i_{corr} ise kaplı elektrotların korozyon akım yoğunluğudur. Her iki korozif ortamda da en yüksek koruma etkinliğini PPy-DBS kaplı YÇ elektrotlar sağlamıştır. 0,5 M HCl ortamında %99.69 koruma sağlanırken, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde ise %99,83 koruma sağlamıştır.

4.5.3. Elektrokimyasal frekans modülasyonu ölçümleri

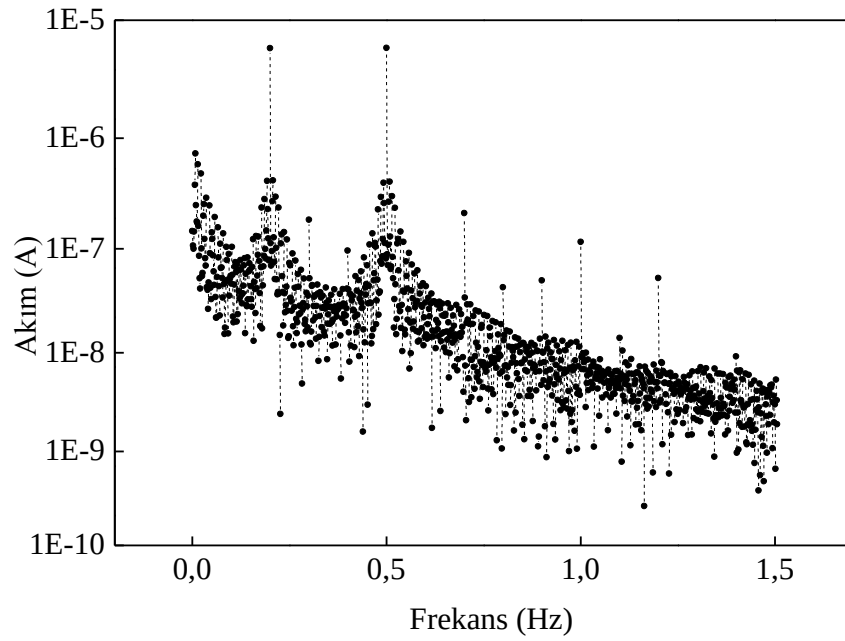
Causality faktörü (CF-2 CF-3) değerleri standartlara yaklaşırsa (2 ve 3), pertürbasyon sinyali ve cevap akımı arasında bir ilişki vardır demektir ve bu nedenle veri kabul edilir (Kadhum vd., 2014).

Frekansa karşı her spektrum akım yanıtını temsil etmektedir. Daha büyük harmonik piklerin, toplamaları ve farkları uyarım frekansını ve korozyon akımını hesaplamak için kullanılır (Hamed vd., 2012). Korozyon hızı ve Tafel parametreleri harmonik frekansları analiz ederek tek ölçümde elde edilebilir. Akım potansiyelin doğrusal olmayan bir fonksiyonu olduğundan, sistem uyarım potansiyeli yolu ile doğrusal olmayan bir cevap verir. EFM deneylerin sonuçları, frekansın bir fonksiyonu olarak akım spektrum cevaplarını verir (Khaled ve Amin, 2009).

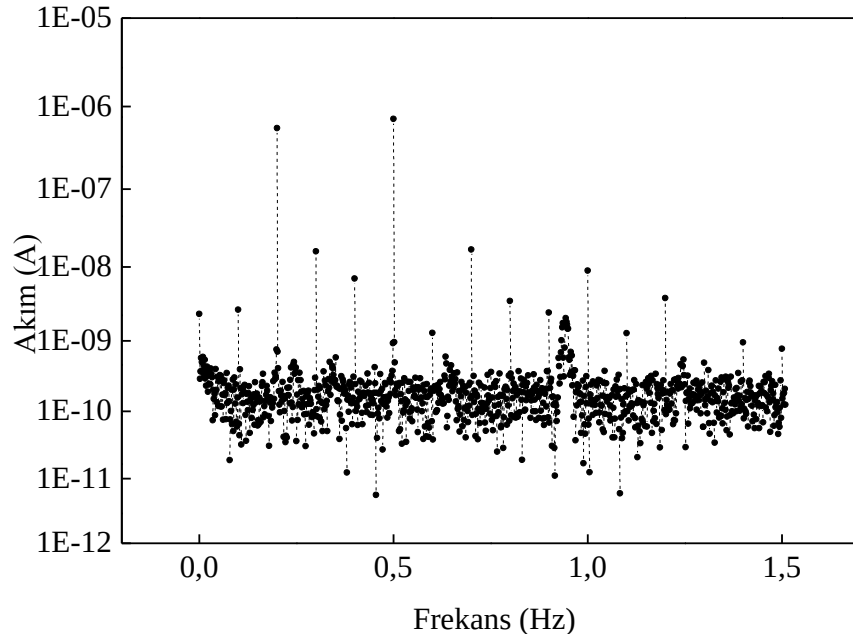
Kaplamasız YÇ, YÇ/PPy, YÇ/PPy-DBS elektrotlar için 0.5 M HCl ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde EFM testleri yapılmıştır. Deneyler 0,5 M HCl ortamında 2-5 Hz frekansta, 0,1 Hz baz frekansında, 10 mV genlikte ve 64 taramada yapılmıştır; 0,5 M H₂SO₄ ortamında ise 2-5 Hz frekansta, 0,3 Hz baz frekansında, 10 mV genlikte ve 64 taramada yapılmıştır. EFM sonuçları her iki ortamda da aktif korozyon modunda hesaplanmıştır. 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ ortamlarında hazırlanan elektrotlara ait frekansa karşı akım cevaplarını içeren grafikler Şekil 4.14-4.19'de gösterildi. Kaplamasız YÇ ile karşılaştırıldığında her iki ortam için de, polimer kaplı filmlerin korozyon akımının daha düşük olduğu görülmüştür. YÇ/PPy-DBS elektrodun korozyon akımının YÇ/PPy elektrotundan daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuçla PPy-DBS kaplı YÇ'nin korozyon direncinin daha yüksek olduğu görüldü. EFM ile elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmiştir. Causality faktörleri CF-2 ve CF-3 değerleri sırasıyla 2 ve 3'e yakındır. Bu sonuçla verilerin doğruluğu onaylanmıştır. Bununla birlikte Tafel parametreleri bu teknikle de belirlenmiştir.



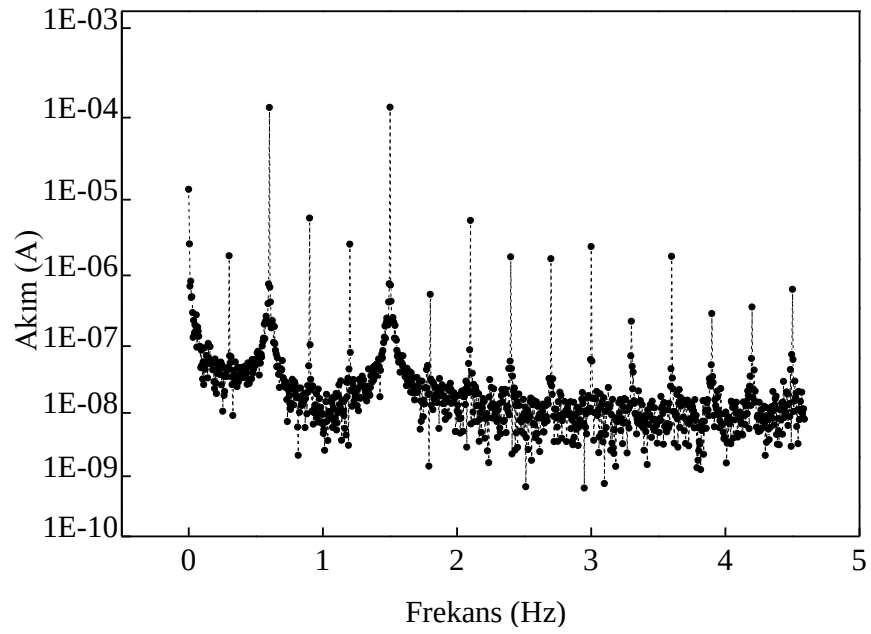
Şekil 4.14. 0,5 M HCl ortamında kaplamasız YÇ elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.



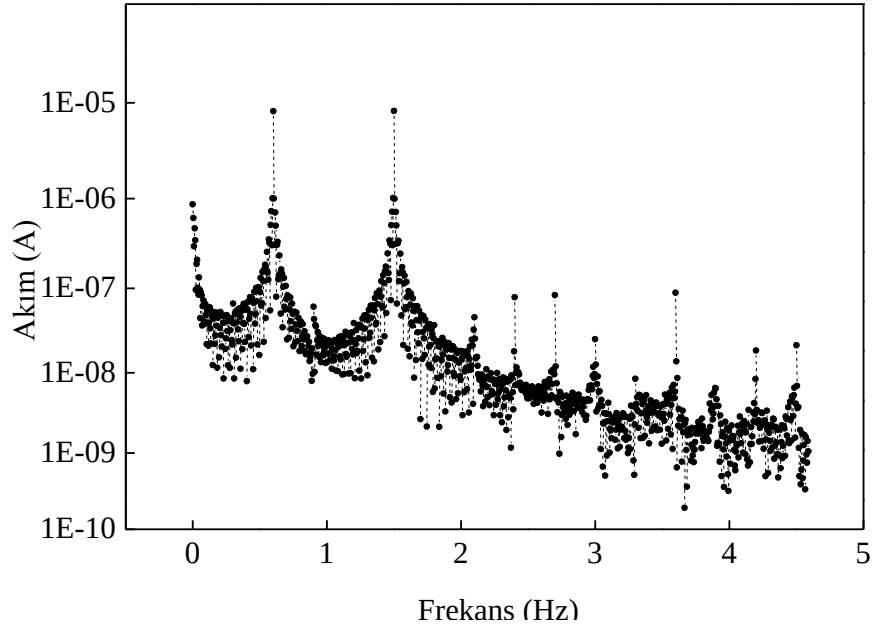
Şekil 4.15. 0,5 M HCl ortamında YÇ/PPy elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.



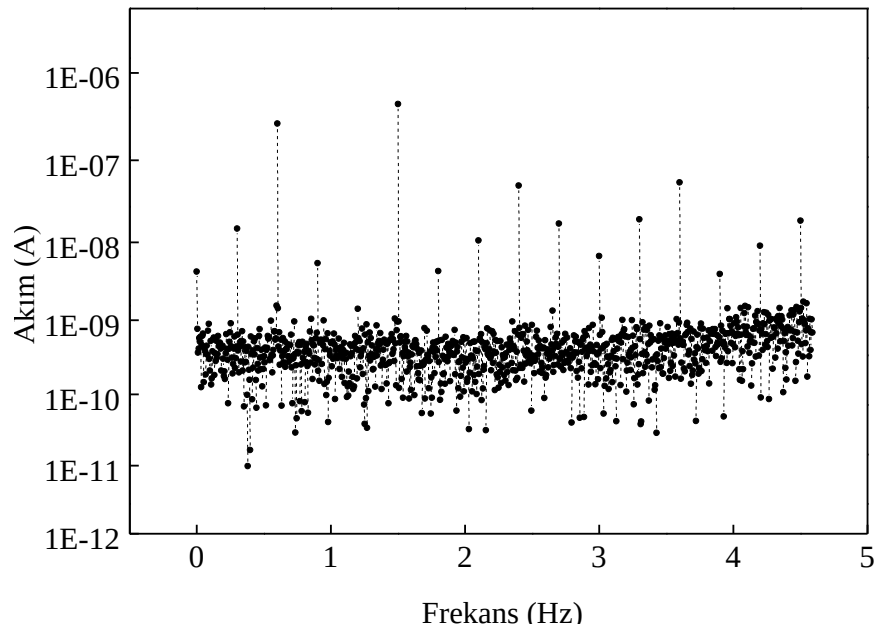
Şekil 4.16. 0,5 M HCl ortamında YÇ/PPy-DBS elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.



Şekil 4.17. 0,5 M H_2SO_4 ortamında kaplamasız YÇ elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.



Şekil 4.18. 0,5 M H_2SO_4 ortamında YÇ/PPy elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.



Şekil 4.19. 0,5 M H_2SO_4 ortamında YÇ/PPy-DBS elektrotun frekans spektrumuna karşı akım cevabı.

Çizelge 4.3. 0,5 mol L⁻¹ HCl ve 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ çözeltilerinde kaplamasız, PPy ve PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların EFM deneyi sonucu elde edilen veriler.

Elektrot	i_{corr} (mAcm ²)	β_a (V dec ⁻¹)	β_c (V dec ⁻¹)	Korozyon hızı (mm/y)	Causality Factor (2)	Causality Factor (3)	%PE
0,5 M HCl							
Kaplamasız YÇ	0,9179	0,1072	0,1116	10,67	1,952	3,385	-
YÇ/PPy	0,0942	0,1151	0,1513	1,096	1,884	2,849	89,73
YÇ/PPy-DBS	0,0131	0,1488	0,1951	0,1526	2,062	3,019	98,57
0,5 M H₂SO₄							
Kaplamasız YÇ	1,642	0,0901	0,1175	19,09	2,206	2,985	-
YÇ/PPy	0,1180	0,1147	0,1202	1,372	1,655	2,705	92,81
YÇ/PPy-DBS	0,0016	0,03645	0,03837	0,0190	1,974	2,981	99,90

Kaplamaların yüzde koruma etkinliği eşitlik’de verilmiştir (Khaled ve Amin, 2009).

$$\%PE_{EFM} = \frac{i_{corr}^o - i_{corr}}{i_{corr}^o} \times 100 \quad (4.6)$$

PPy-DBS kaplamanın YÇ elektrotun korozyon direncini yükselttiği EFM tekniğiyle de doğrulanmıştır. EFM tekniği ile elde edilen sonuçlar Tafel tekniği ile elde sonuçlarla uyum içerisinde.

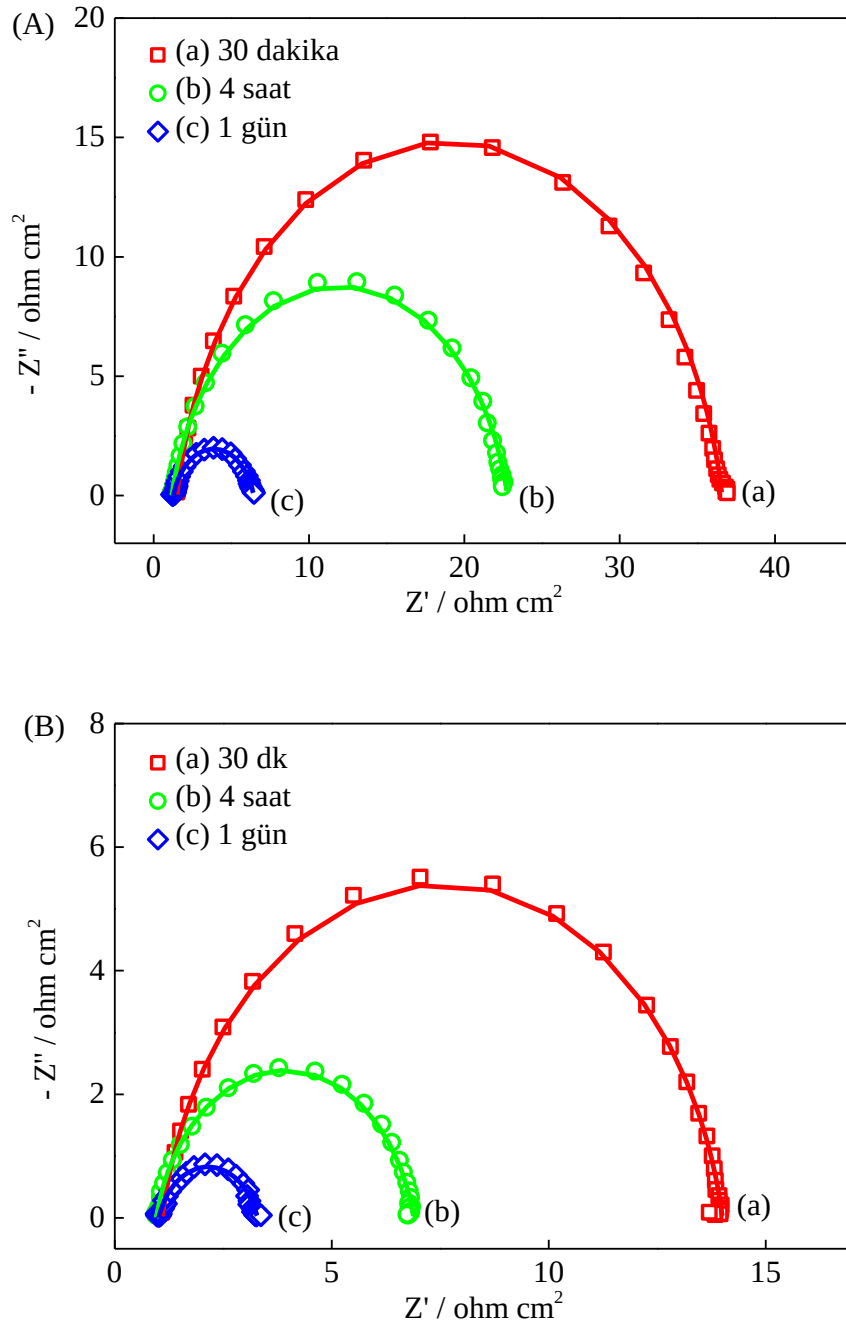
4.5.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, metal/çözelti arayüzeyin direnci ve kapasitif davranışı hakkında bilgi verir ve metal korozyonuna karşı koruyucu tabaka olarak kullanılan kaplamanın performansının incelenmesini sağlar.

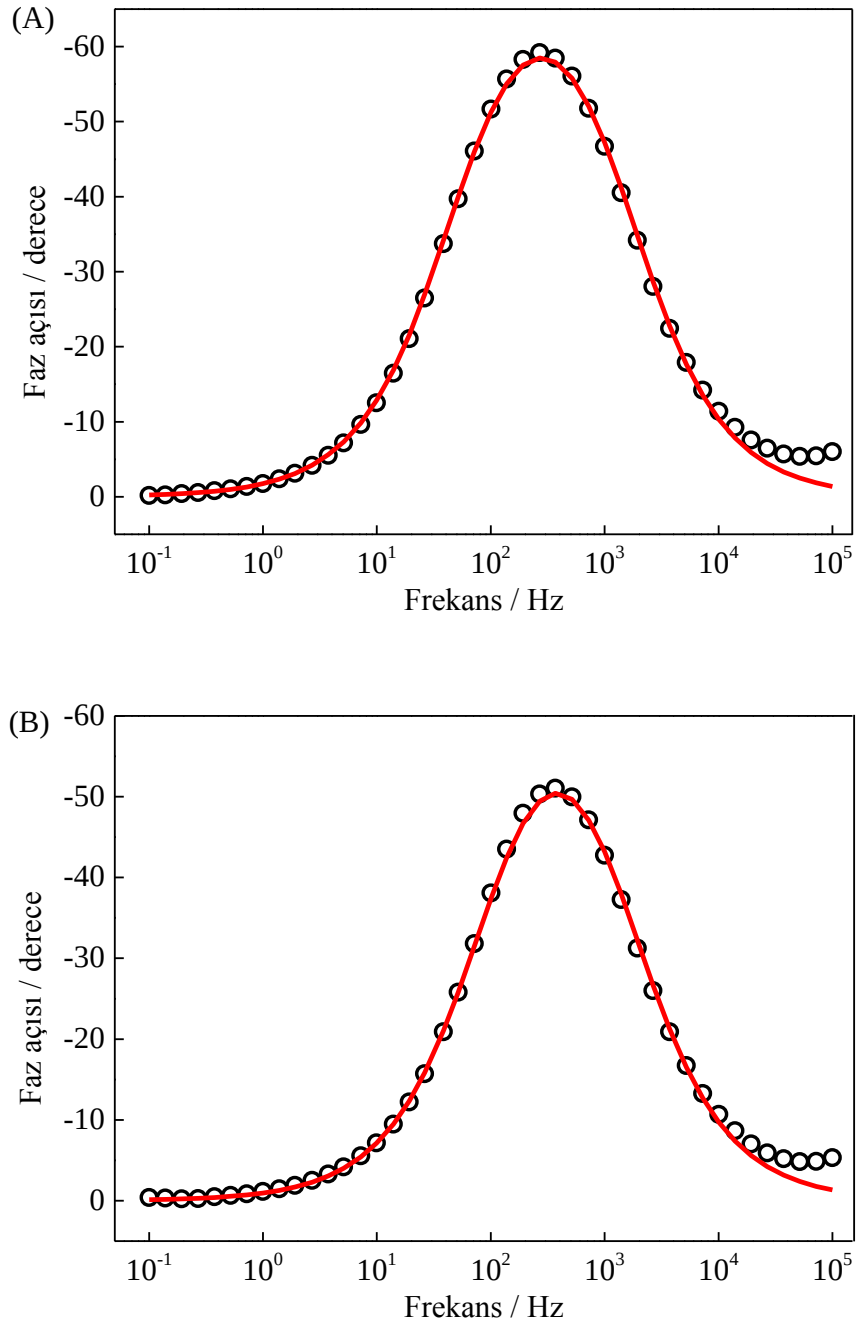
YÇ, YÇ/PPy ve YÇ/PPy-DBS elektrotların EIS ölçüm deneyleri, 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde açık devre potansiyelinde 5 mV genlikle 10⁵-10⁻¹ Hz frekans aralığında farklı zamanlarda gerçekleştirildi. Eşdeğer devre modelleri, elektrokimyasal empedans ölçümleri sonucu elde edilen verilere dayanarak ZSim v3.50 yazılımıyla oluşturuldu.

Kaplamasız YÇ, PPy kaplı YÇ ve PPy-DBS kaplı YÇ elektrotların, 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde farklı daldırma zamanları sonucu elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.20’de verildi. Nyquist eğrileri bir ya da iki yarı döngüye sahiptir. Nyquist eğrisinin çapı sistemin direncini yansıtır. Bu eğrilere uyan eşdeğer devre modelleri Şekil 4.29’da, Bode eğrileri ise Şekil 4.21’de gösterildi. Bu devre modelleri, elektrolit direncini (R_s), yük transfer direncini (R_{ct}), kaplama için gözenek direncini (R_{pore}), metal/elektrot ara yüzeyinde oluşan çift tabaka için sabit faz elementini (CPE_{dl}) ve kaplama için sabit faz elementini (CPE_c) gösterir (Zeybek vd., 2011).

0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ ortamlarında farklı daldırma zamanlarında kaydedilen kaplamasız YÇ elektrodun empedans spektrumlarına ait Nyquist eğrilerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.4 ve 4.5’de verildi. Nyquist eğrisinde basık yarı daire ve Bode eğrisinde belirli frekansta bir maksimum faz açısı yapıp sonra aniden düştüğü görüldü. YÇ elektrodun, R_{ct} değeri 1 güne kadar giderek azalmakta, CPE değerleri ise artmaktadır. Bu sonuçlara göre YÇ elektrodun çözeltiye daldırılması ile birlikte metalin çözünmeye başladığı ve zamanla çözünmenin arttığı sonucu çıkarılabilir.

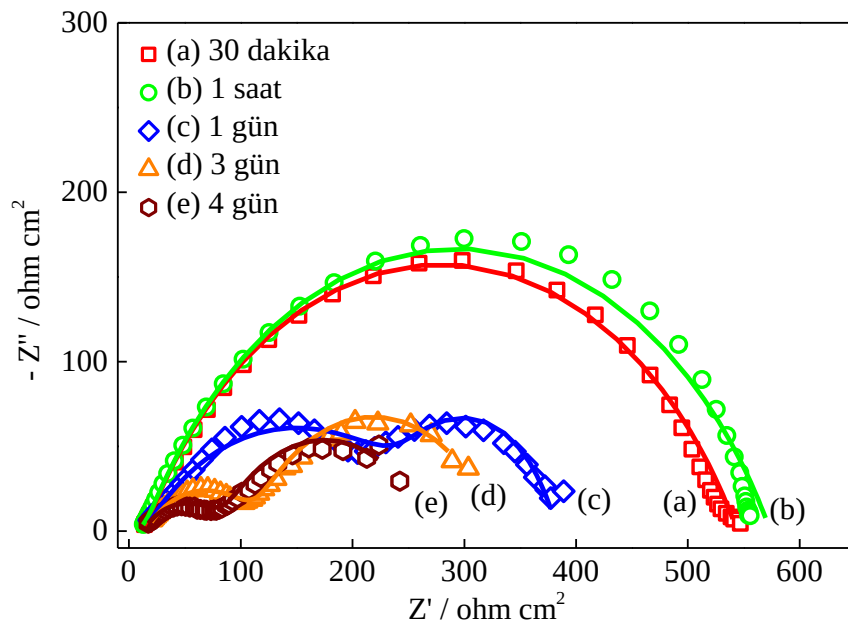


Şekil 4.20. Kaplamasız YÇ'nin (A) 0,5 M HCl ve (B) 0,5 M H_2SO_4 çözeltilerinde (a) 30 dakika, (b) 4 saat ve (c) 1 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri (Deneysel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).

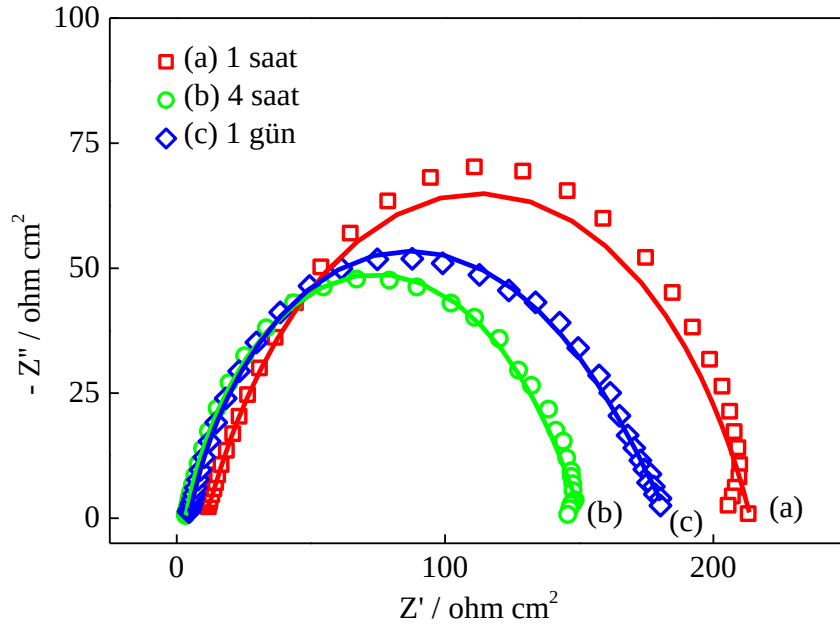


Şekil 4.21. Kaplamasız YÇ'nin (A) 0,5 M HCl ve (B) 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 30 dakika daldırma süresi sonucu elde edilen Bode eğrileri (Deneyisel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).

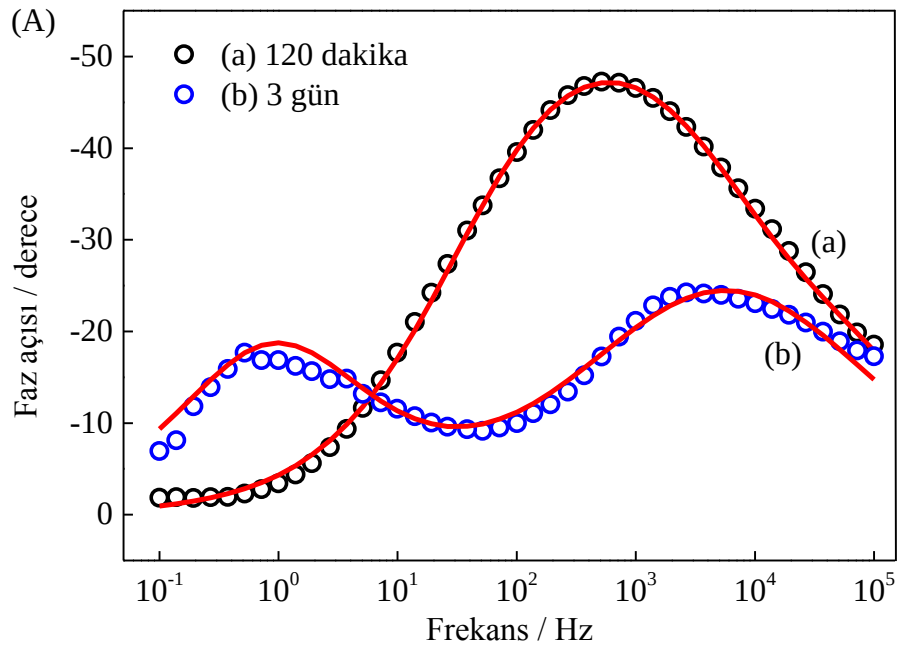
PPy kaplı YÇ elektrodun Nyquist eğrileri Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de, Bode eğrileri ise Şekil 4.24’de gösterildi. Çizelge 4.4 ve 4.5’deki PPy kaplı YÇ elektrodun empedans parametreleri incelendiğinde, R_{ct} değeri kaplamasız YÇ’den daha büyük, CPE değerlerinin ise daha küçük olduğu görüldü. HCl ortamındaki Nyquist eğrilerinde ilk daldırma zamanlarında tek basık yarım daireler görülürken artan zamanla iki basık yarım daire görülmektedir. Bode eğrisinde ilk daldırma zamanlarında kaplamasız YÇ’de olduğu gibi belirli frekansta bir maksimum faz açısı yaptığı ilerleyen zamanlarda ise iki maksimum faz açısı yapıp sonra aniden düştüğü görülmektedir. H_2SO_4 ortamında Nyquist eğrilerinde tek basık yarım daireler görülmüştür. Bode eğrisinde belirli frekansta bir maksimum faz açısı yapıp sonra aniden düştüğü görülmektedir. PPy kaplı YÇ’nin R_{ct} değerleri kaplamasız YÇ’den yaklaşık olarak 15 kat daha fazladır. Bu sonuçla PPy kaplama korozif türlerin yumuşak çeliğe doğru difüzyonunu bir miktar sınırlar. Ancak her iki korozif ortamda da PPy kaplı YÇ için bulunan R_{ct} değerlerinin zamanla düştüğü görüldü. PPy kaplı elektrot korozif çözeltiye daldırıldığı zaman polimer kaplamada redoks işlemleri meydana gelir. Polimer filmde oksalat iyonları ile elektrolit ortamından klorür ve sülfat iyonları (HCl ve H_2SO_4 ortamları için ayrı ayrı) arasında bir değişim meydana gelir. Zamanla elektrot yüzeyinde klorür ve sülfat derişimi çok artar ve aktif korozyon meydana gelir (Zeybek vd., 2011). Bu sonuçla PPy kaplamanın HCl ve H_2SO_4 ortamlarında korozyon dayanımını fazla geliştirmediği görüldü.



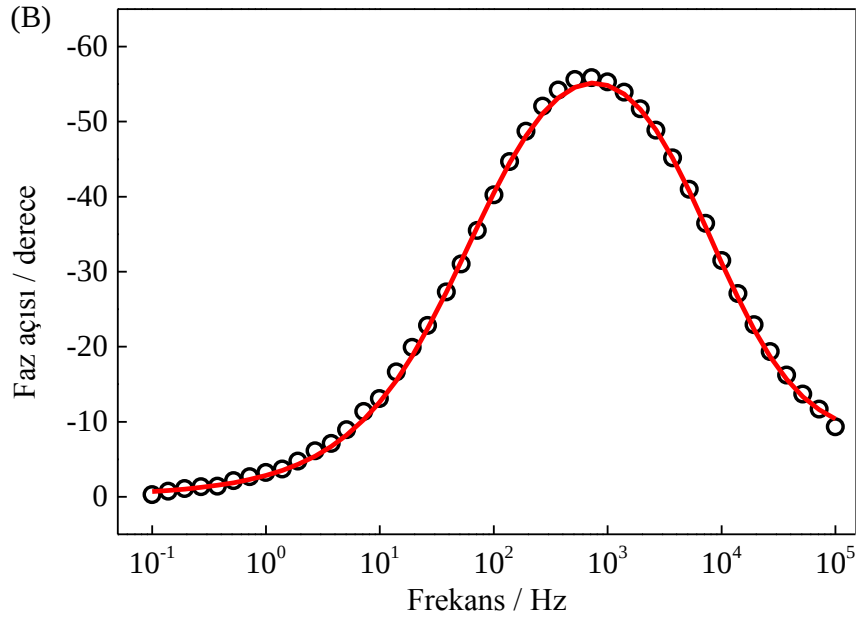
Şekil 4.22. PPy kaplı YÇ’nin 0,5 M HCl çözeltisinde 30 dakika, 4 saat, 1 gün, 3 gün ve 4 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri.



Şekil 4.23. PPy kaplı YÇ'nin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 1 saat, 4 saat ve 1 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri (Deneysel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).



Şekil 4.24. PPy kaplı YÇ'nin (A) 0,5 M HCl çözeltisinde (a) 120 dakika (b) 3 gün (B) 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 120 dakika daldırma süreleri sonucu elde edilen Bode eğrileri (Deneysel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).



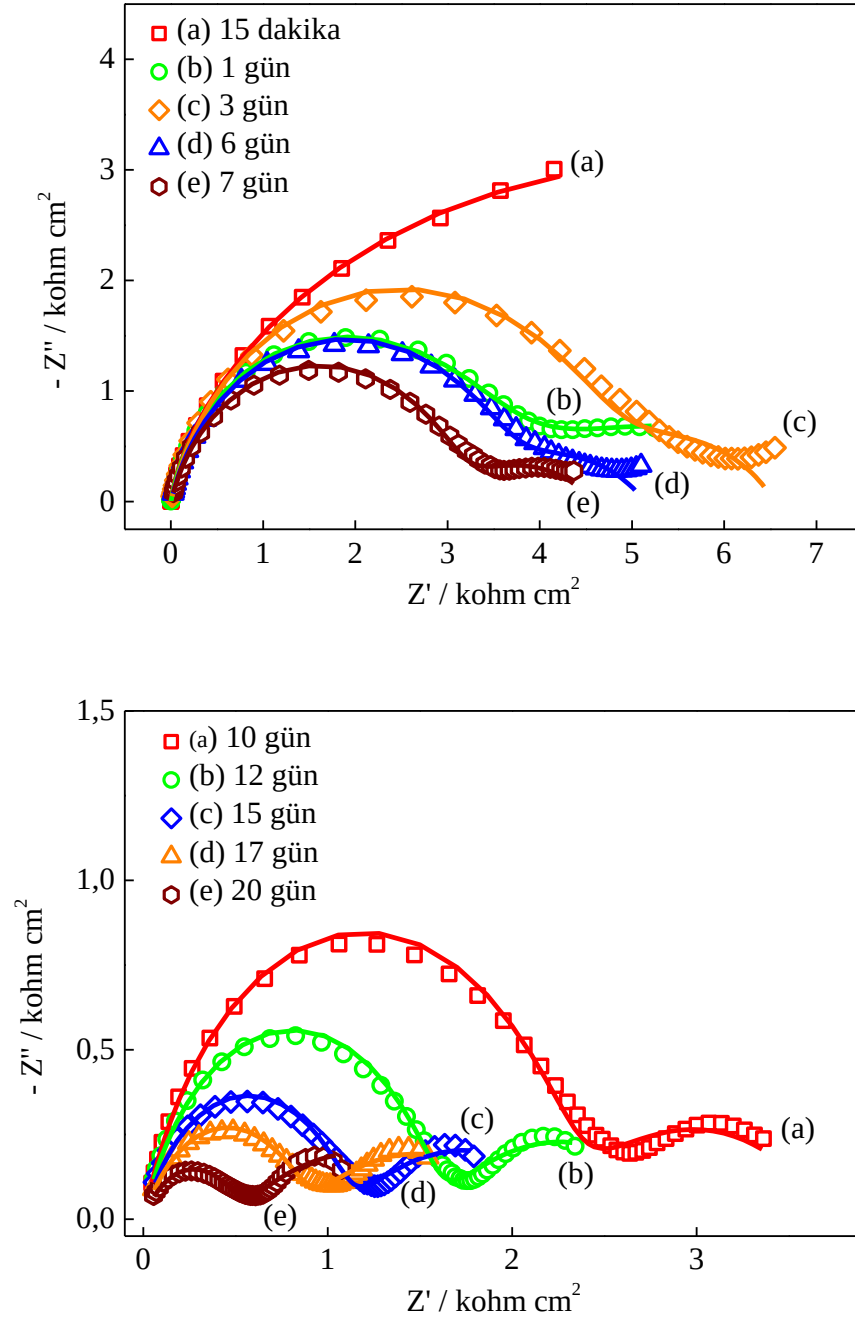
Şekil 4.24. PPy kaplı YÇ'nin (A) 0,5 M HCl çözeltisinde (a) 120 dakika (b) 3 gün (B) 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 120 dakika daldırma süreleri sonucu elde edilen Bode eğrileri (Deneyisel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir) (devamı).

PPy-DBS kaplı yumuşak çeliğin 0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı zamanlarda empedans spektrumları alındı ve kaydedilen Nyquist eğrileri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da, Bode eğrileri ise Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verildi. Artan zamanla PPy-DBS kaplamanın Nyquist eğrisinde iki basık yarım daire görülmektedir. Bode eğrilerinde belirli frekansta bir maksimum faz açısı yaparak PPy kaplamada olduğu gibi ani bir düşüş olmamıştır. HCl ortamında 13. gün, H₂SO₄ ortamında ise 5. günden itibaren faz açısında iki maksimum görüldü. R_{pore} 'un değerindeki düşüş, kaplamadaki gözeneklere elektrolitin girişinden kaynaklanmaktadır (Zeybek ve Aksun, 2015). Her iki korozyon ortamındaki empedans parametrelerine göre daldırma süresi arttıkça R_{ct} değeri azalmaktadır. SDBS içeren ve içermeyen çözeltilerde hazırlanan PPy kaplı YÇ elektrotların R_{ct} değerleri ile karşılaştırıldığında, PPy-DBS kaplı YÇ elektrodun R_{ct} değerlerinin PPy kaplı YÇ elektrottan oldukça yüksek olduğu görüldü. Bu sonuçlardan, SDBS varlığında hazırlanan PPy'nin YÇ elektrot yüzeyini yoğun bir şekilde kapattığı anlaşılmaktadır. Ayrıca, PPy kaplı YÇ'de polimerin indirgenmesi esnasında oksalat iyonu korozyon çözeltideki Cl^- ve SO_4^{2-} iyonları ile yer değiştirirken, PPy-DBS kaplı YÇ'de polimere hapsolmuş DBS⁻ dopantı bu iyonları iter. Böylece oldukça korozyon ortamlarda (0,5 M HCl ve 0,5 M H₂SO₄) bile, Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının polimer içinde YÇ elektrot yüzeyine doğru ilerlemesi gecikir.

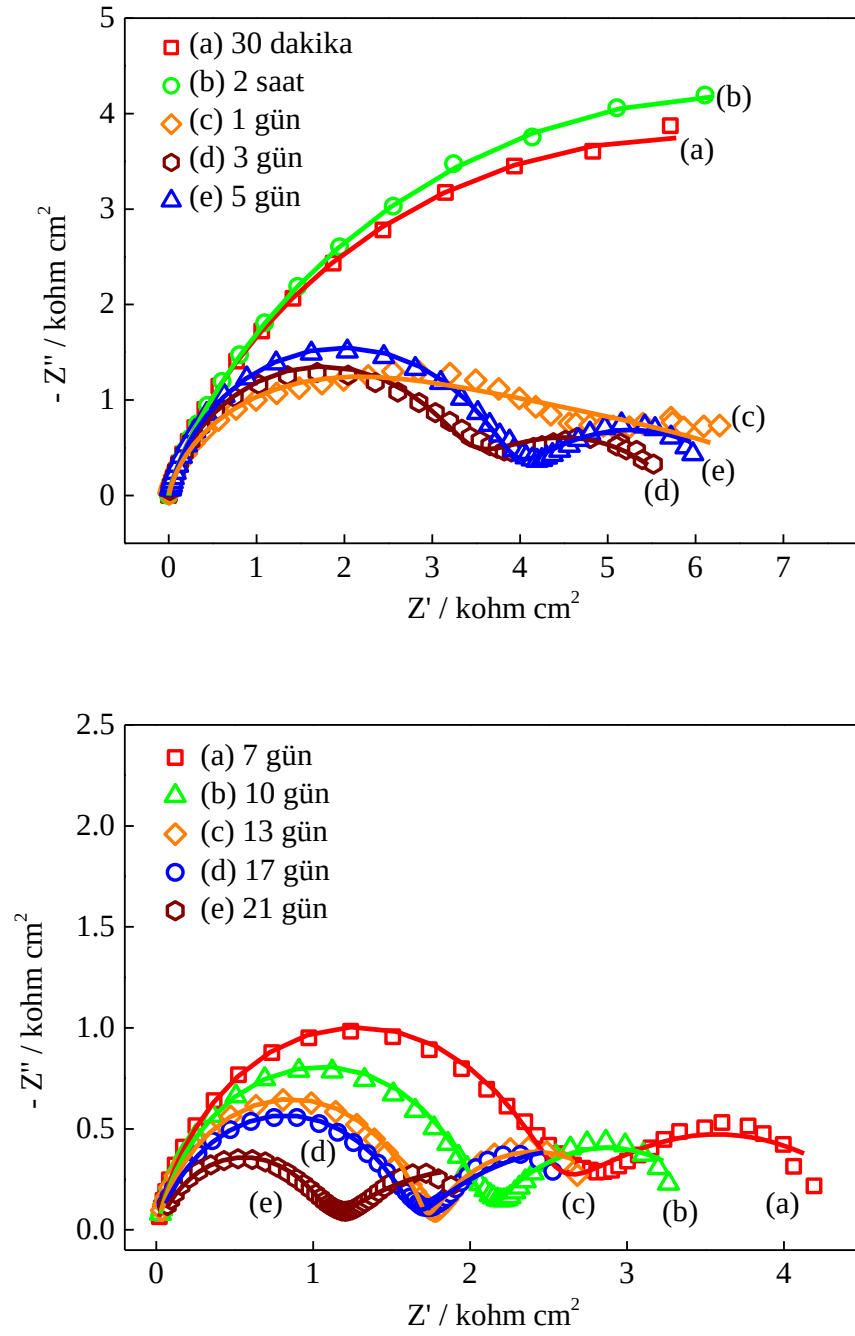
Literatürde, metalin korozyondan korunması için dopant iyon olarak DBS⁻'nin kullanımının, kaplamanın performansını oldukça geliştirdiği belirtilmiştir. Polimer matriksindeki DBS⁻ iyonları, korozif ortamda anyonların göçüne karşı yarı-geçirgen bir membran olarak davranır. Polimer yapısındaki bu büyük negatif yüklü DBS⁻ iyonu, korozif iyonları elektrostatik olarak iter ve bu iyonların metal yüzeyine ulaşmasını geciktirir. (Castagno vd., 2011; Wang vd., 2007).

Potansiyodinamik polarizasyonlar, EIS ve EFM ölçümlere göre PPy-DBS kaplamanın koruma özellikleri teorik olarak dört mekanizma ile açıklanabilir (Zeybek ve Aksun, 2015);

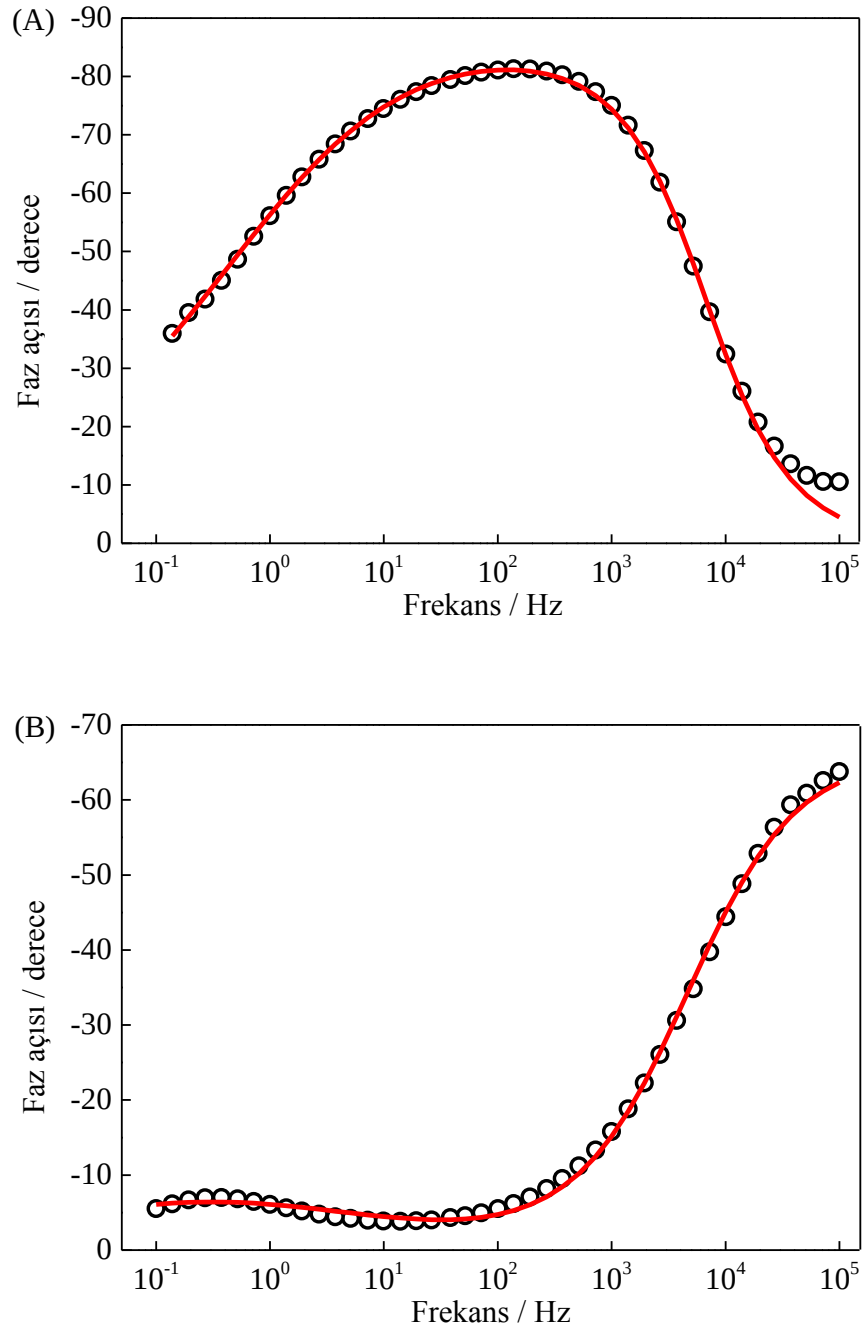
- (i) Elektrokimyasal arayüzeyin metal/çözelti arayüzeyinden iletken polimer/çözelti arayüzeyine kayması.
- (ii) Oksitlenmiş haldeki polimerin metalin korumasını arttırdığı.
- (iii) DBS⁻ dopant anyonların sağladığı seçici gözenekli membran özellikleri.
- (iv) Bariyer etkisi yaptığı düşünülmektedir.



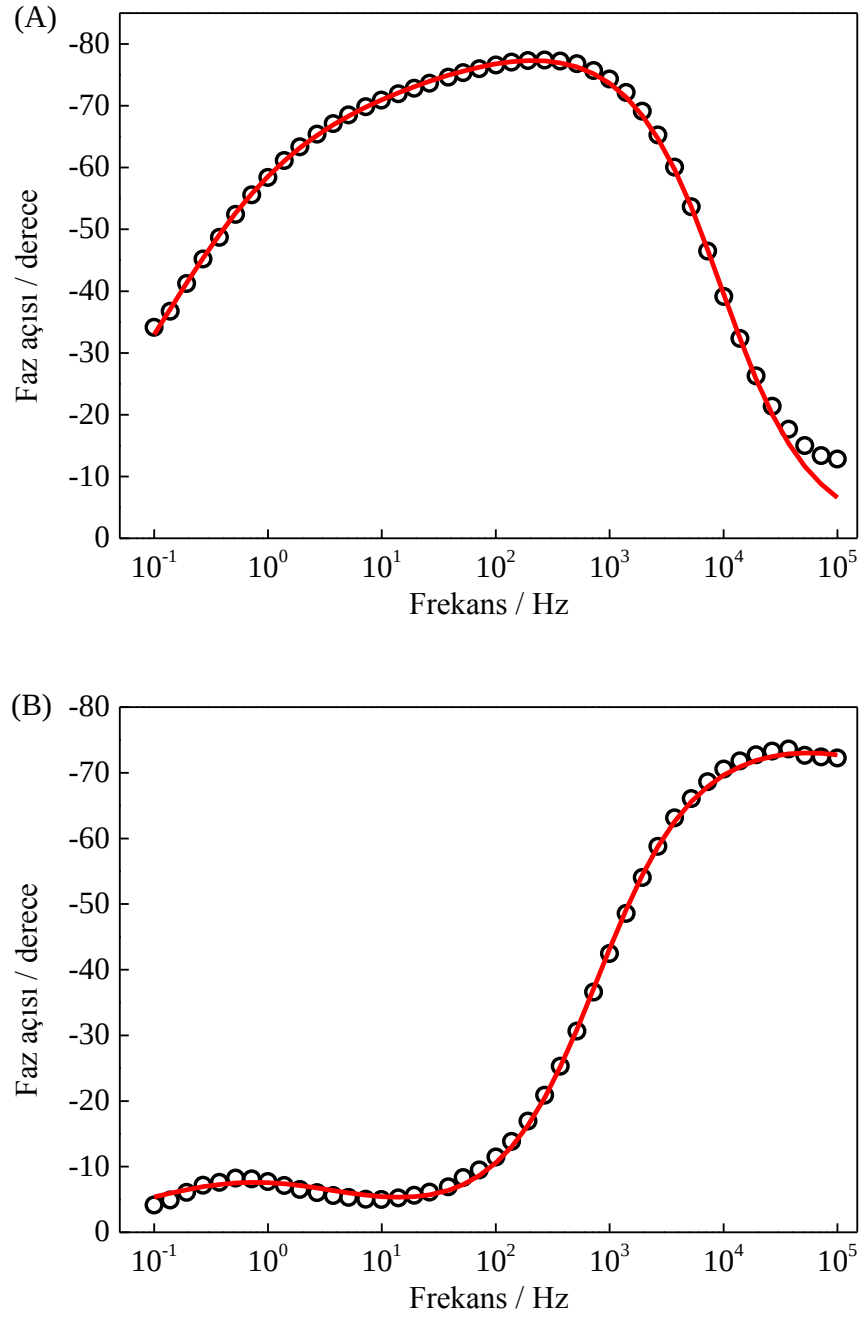
Şekil 4.25. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M HCl çözeltisinde farklı daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri (Deneysel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).



Şekil 4.26. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde farklı daldırma süresi sonucu elde edilen Nyquist eğrileri (Deneysel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).



Şekil 4.27. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M HCl çözeltisinde (A) 30 dakika ve (B) 13 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Bode eğrileri (Deneysel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).



Şekil 4.28. PPy-DBS kaplı YÇ'nin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde (A) 30 dakika ve (B) 5 gün daldırma süresi sonucu elde edilen Bode eğrileri (Deneyisel veriler içi boş şekillerle, uyarlanmış veriler ise düz çizgiler ile gösterilmiştir).

Çizelge 4.4. 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ çözeltisinde farklı daldırma zamanlarında kaplamasız ve polimer kaplı YÇ elektrotların EIS deneyleri ile elde edilen veriler.

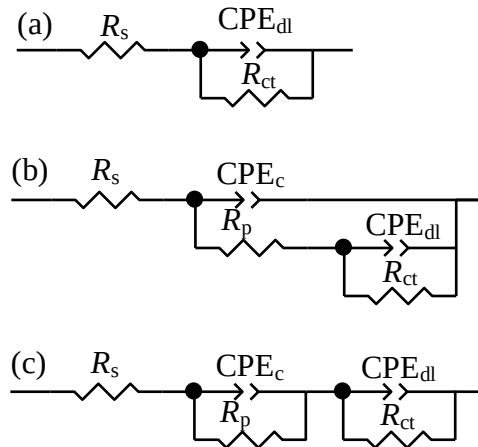
Daldırma süresi	R_s (Ωcm^2)	CPE_c (μFcm^{-2}) ⁿ¹	n_1	R_{pore} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE_{dl} (μFcm^{-2}) ⁿ²	n_2	R_{ct} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)
Kaplamasız YÇ							
30 dakika	1,092	-	-	-	281	0,8865	0,01291
4 saat	0,9578	-	-	-	1530	0,8635	0,0059
1 gün	1,012	-	-	-	9790	0,8013	0,0023
YÇ/PPy							
1 saat	0,01747	0,2347	0,7933	0,011	44,4	0,7252	0,203
2 saat	0,01001	89,8	0,4513	0,003	51,55	0,8021	0,148
4 saat	9,232E-6	163	0,4593	0,0058	36,54	0,8139	0,178
YÇ/PPy-DBS							
30 dakika	0,8807	53,07	0,9067	0,402	82,7	0,5558	12,42
2 saat	0,8041	44,54	0,9273	0,591	85,25	0,6053	13,15
1 gün	1,136	0,403	0,8868	3,06E-6	38,92	0,2714	7,718
3 gün	1,996	0,2248	0,8471	3,14	15,71	0,4045	3,266
5 gün	2,16	198	0,5633	2,87	0,191	0,8497	3,848
7 gün	5,261E-5	229,6	0,5004	2,265	0,1814	0,8519	2,458
10 gün	2,398	0,166	0,8375	2,074	385,6	0,5954	1,605
13 gün	0,4227	561,7	0,6448	1,393	0,163	0,8216	1,714
17 gün	4,83E-5	0,232	0,7707	1,617	831,2	0,4542	2,133
21 gün	4,135E-6	0,398	0,7314	1,080	945	0,3922	1,873

Çizelge 4.5. 0,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisinde farklı daldırma zamanlarında kaplamasız ve polimer kaplı YÇ elektrotların EIS deneyleri ile elde edilen veriler.

Daldırma süresi	R_s (Ωcm^2)	CPE_c (μFcm^{-2}) ⁿ¹	n_1	R_{pore} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE_{dl} (μFcm^{-2}) ⁿ²	n_2	R_{ct} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)
Kaplamasız YÇ							
30 dakika	1,503	-	-	-	179	0,8932	0,035
4 saat	1,175	-	-	-	654	0,8676	0,021
1 gün	1,281	-	-	-	659	0,8257	0,0051
YÇ/PPy							
30 dakika	11,11	16,67	0,6996	0,0128	24,28	0,6688	0,52
1 saat	9,711	14,78	0,7016	0,0146	25,52	0,6718	0,549
1 gün	13,66	99,37	0,542	0,267	826	0,9765	0,104
3 gün	14,96	90,28	0,5447	0,101	2310	0,7149	0,210
4 gün	12,32	161	0,5056	0,074	321	0,6717	0,181

Çizelge 4.6. 0,5 mol L⁻¹ HCl çözeltisinde farklı daldırma zamanlarında kaplamasız ve polimer kaplı YÇ elektrotların EIS deneyleri ile elde edilen veriler (devamı).

YÇ/PPy-DBS	R_s (Ωcm^2)	CPE_c (μFcm^{-2}) ⁿ¹	n_1	R_{pore} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	CPE_{dl} (μFcm^{-2}) ⁿ²	n_2	R_{ct} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)
15 dakika	0,8627	56,72	0,9303	0,7153	128	0,4435	13,765
1 gün	0,8981	1,548	0,874	3,24	296	0,3532	7,92
3 gün	5,631E-6	0,264	0,8457	4,68	68,5	0,6048	1,86
6 gün	6,411E-5	0,176	0,8486	3,532	77,6	0,5418	1,602
7 gün	1,425E-5	0,171	0,8389	3,063	169	0,4946	1,516
10 gün	4,43E-6	0,266	0,7919	2,285	332,8	0,4415	1,443
12 gün	8,265E-6	728	0,3982	1,405	0,249	0,7749	1,561
15 gün	2,972E-9	0,448	0,7332	1,083	834	0,3771	1,327
17 gün	1,033E-5	0,928	0,6931	0,847	835	0,3749	1,265
20 gün	6,327E-6	125,8	0,3542	1,372	2,016	0,6443	0,4979



Şekil 4.29. (a) Kaplamasız YÇ elektrot, (b) ve (c) polimer kaplı YÇ elektrotların empedans spektrumlarını uyarlamak için kullanılan eşdeğer devre modelleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- PPy kaplama, yumuşak çelik yüzeyinde hem SDBS varlığında hem de SDBS yokluğunda, sulu oksalik asit çözeltisinde potansiyodinamik yöntemle hazırlandı.
- En iyi korumayı sağlayan optimum şartlar altında hazırlanan PPy-DBS kaplamanın korozyon koruma davranışı $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl ve $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H₂SO₄ çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon EIS ve EFM yöntemleriyle incelendi.
- Korozyon hızı belirlemede yeni bir teknik olan EFM yöntemi ile korozyon hızı belirlendi ve bu sonuçların Tafel ile elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görüldü.
- PPy-DBS kaplama, SDBS olmayan sulu oksalik asit çözeltisinde hazırlanan PPy kaplama ile karşılaştırıldığında, PPy-DBS kaplamanın koruma özelliklerinin PPy kaplamanınkinden çok daha iyi olduğu görüldü.
- EIS sonuçlarından tüm daldırma zamanlarında YÇ/PPy-DBS elektrodun R_{ct} değerleri, YÇ ve YÇ/PPy elektrotlarınkinden çok daha yüksektir.
- PPy-DBS kaplı YÇ, $0,5 \text{ M}$ HCl ortamında 20, $0,5 \text{ M}$ H₂SO₄ ortamında ise 21 güne kadar koruma sağlamıştır. Bu sonuç, kaplama olan polimere dopant iyonların ilavesinin, polimerin koruma özelliğini geliştirdiğini gösterdi.
- Büyük molekül yapıli negatif yüklü DBS⁻ anyonlarının polimer matriksine girişı, klorür ve sülfat iyonları ile DBS⁻ anyonları arasındaki elektrostatik itme etkisinden dolayı polimer film boyunca yumuşak çelik elektrot yüzeyine klorür ve sülfat iyonlarının girişini sınırlar. Böylece PPy-DBS film, metale oldukça iyi yapışma gösterir ve korozyona karşı etkin bir koruma sağlar.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aeiyach S., Zaid B., Lacaze P.C., (1999), “A one-step electrosynthesis of PPy films on zinc substrates by anodic polymerization of pyrrole in aqueous solution”, *Electrochim. Acta* 44 2889–2898.

Arjomandi, J., Shah, A.S., Bilal, S., H. Van Hoang, Holze, R., (2011), “In situ Raman and UV–vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly(pyrrole-2,6-dimethyl- β -cyclodextrin)”, *Spectrochimica Acta Part A* 78, 1–6

Biallozor S., Kupniewska A., (2005), “Conducting polymers electrodeposited on active metals”, *Synthetic Metals* 155, 443–449

Bosch, R.W, (2001), “Electrochemical frequency modulation: a new electrochemical technique for online corrosion monitoring”, *Corrosion* , 57, 1, 60-70

Bredas J.L. ve Street G.B., (1985), “Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers” , *Acc.Chem.Res.*,18,309-315

Brusic V., Angelopoulos M., Graham T., (1997), “Use of polyaniline and its derivatives in corrosion protection of copper and silver” , *J. Electrochem. Soc.*,144, 436–442

Castagno K. R.L., Dalmoro V., Azambuja D. S., (2011), “Characterization and corrosion of polypyrrole/sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100” , *Materials Chemistry and Physics* 130, 721– 726

Chandrasekhar, P, (1999), “Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach”.Springer, New York, NY

Dai L., (2004), “Intelligent macromolecules for smart devices” s:46-48

De Souza, S, Pereira da Silva, JE, Co’ rdoaba de Torresi, SI, Temperini MLA, Torresi RM, (2001) “Polyaniline Based Acrylic Blends for Iron Corrosion Protection.” *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (8) 27–30

DeBerry, DW, (1985) “Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating.” *J. Electrochem. Soc.*, 132 (5) 1022–1026

Diaw A.K.D., Aaron D.Gningue-Sall,J.J (2011), “Usefulness of aqueous micellar media for electrosynthesis of poly(N-phenylpyrrole). Characterization and optical properties”, *Synthetic Metals* 161,1483–1495

Fenelon A.M., Breslin C.B., (2002), “The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: corrosion protection properties”, *Electrochim. Acta*, 47,4467–4476

Fontana, MG, (2005), “Corrosion Engineering”. Tata McGraw-Hill Education Private Limited, New Delhi

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fouda A.S., Megahed H. E., Younis T., ve Sh. Abd El-Salam, (2014), “Corrosion Control of Steel in HCl Solutions by Cyanoacetamide Derivatives” , Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 50, 254–265

Freund, M.S. ve Deore, B. (2007), “Self-doped conducting polymers”. John-Wiley&Sons, s. 10-15

Friend, R.H. (Ed.) (1993), “Conductive Polymer II, Rapra Review Report” 6 (3), 23

Gasparac, R, Martin, CR, (2001), “Investigations of the Mechanism of Corrosion Inhibition by Polyaniline. Polyaniline-Coated Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution.” J. Electrochem. Soc., 148 (4) B138–B145

Gazard, M., (1986), In: Skotheim, T.A. (Ed.), “Handbook of Conducting Polymers”, cilt. 1. Marcel Dekker, USA, s. 673

Geng Li, Chen Zhang, Ming Gao, Xiaoyan Zeng, (2014), “Role of arc mode in laser-metal active gas arc hybrid welding of mild steel” , Materials and Design, 61, 239–250

Gerard M., Chaubey A., Malhotra B.D., (2002), “Application of conducting polymers to biosensors” , Biosensors & Bioelectronics, 17, 345–359

Guimard N. K., Gomez N., Schmidt C. E., (2007), “Conducting polymers in biomedical engineering” ,Prog. Polym. Sci., 32, 876–921

Hamed E., Abd El-Rehim S.S., El-Shahat M.F., Shaltot A.M. (2012), “Corrosion inhibition of nickel in H₂SO₄ solution by alanine”, Materials Science and Engineering B 177, 441– 448

Hasanov, R, Bilgic , S, (2009), “Monolayer and Bilayer Conducting Polymer Coatings for Corrosion Protection of Steel in 1 M H₂SO₄ solution.” Prog. Org. Coat., 64 (4) 435–445

Herrasti, P, Oco´ n, P, Iba´n˜ ez, A, Fata´ s, E, (2003), “Electroactive Polymer Films for Stainless Steel Corrosion Protection.” J. Appl. Electrochem., 33 (6) 533–540

<http://www.che.sc.edu>

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

J. C. W. Chien (1984), “Polyacetylene: Chemistry, Physics, and Material Science”, Academic Press, Orlando, FL,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kadhum A. A.H., Abu Bakar Mohamad, Leiqaa A. Hammed, Ahmed A. Al-Amiery, Ng Hooi San, Ahmed Y. Musa (2014), “Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by New Coumarin”, *Materials*, 7, 4335-4348

Kawai, T., Kuwabara, T., Wang, S., Yoshino, K., (1990), “Secondary battery characteristics of poly(3-alkylthiophene)” , *Jap. J. Appl.Phys.* 29, 602–605

Khaled K.F., (2008), “Application of electrochemical frequency modulation for monitoring corrosion and corrosion inhibition of iron by some indole derivatives in molar hydrochloric acid” , *Materials Chemistry and Physics*, 112, 290–300

Khaled K.F., Mohammed A. Amin, (2009), “Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies” *Corrosion Science* 5, 1964–1975

Kinlen, PJ, Menon, V, Ding, Y, (1999), “A Mechanistic Investigation of Polyaniline Corrosion Protection Using the Scanning Reference Electrode Technique.” *J. Electrochem. Soc.*, 146 (10) 3690–3695

Konuş M.T, (2005), “Alüminyum–bakır-silisyum alaşımlarının sulu ortamlardaki korozyonuna lantanitlerin etkisi” , Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Kuş E.,Mansfeld F., (2006), “An evaluation of the electrochemical frequency modulation (EFM) technique” , *Corrosion Science*, 48, 965–979

Lacaze, P. Camille, Ghilane, J., Randriamahazaka, H., Lacroix, J.-C., (2010),” Electroactive conducting polymers for the protection of metals against corrosion: from micro- to nanostructured films, in: nanostructured conductive polymers”, John Wiley & Sons, Ltd.

Liu D., Zhao W,Wu F.,Cen Q, Z. Zeng, X. Wu, Q. Xue, (2015), “Effect of curing agent molecular structures on the tribological andcorrosion behaviors of epoxy resin coatings” , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 472, 85–91

Lu W.K., Basak S.ve Elsenbaumer R.L. (1998), Corrosion inhibition of metals by conductive polymers. Handbook of conducting polymers, Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L. and Reynolds, J.R. (Eds). Marcel Dekker Inc., 2.nd edition, s: 885-889, New York

Lu X., Ng H. Y., Xu J., He C. (2002), “Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism” *Synthetic metals* 128, 167-178

Matencio T., De Paoli M.-A., Peres R.C.D., R.M. Torresi, S.I. Cordoba de Torresi, (1995), “Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies” *Synth. Met.* 72, 59–64

McCafferty E., (2010), “Introduction to Corrosion Science” s: 27,211-212.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Michalik, A, Rohwerder, M, (2005), “Conducting Polymers for Corrosion Protection: A Critical View.” Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys., 219 (11) 1547–1559

Narayanasamy B., Rajendran S., (2010), “Electropolymerized bilayer coatings of polyaniline and poly(N-methylaniline) on mild steel and their corrosion protection performance” Progress in Organic Coatings, 67, 246–254

Ocon P., Cristobal A.B., Herrasti P., Fatas E., (2005), “Corrosion performance of conductingpolymer coatings applied on mild steel”, Corrosion Science 47,649–662

Omastova M., Trchova M., Kovařova J., Stejskal J., (2003), “Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants” , Synthetic Metals 138, 447–455

Ölmez H., Yılmaz V.T., (2010), “Anorganik Kimya Temel Kavramlar” MKM yayıncılık s:247-248

Özyılmaz A.T.; Aydın A. E., Akdağ A., (2014), “Anticorrosive properties with catalytic behaviour of primer PANI film and top PPy coating synthesised in presence of novel norephedrine based amino alcohol compoun” Transactions of the IMF, 92, 1, 34-40

Paliwoda-Porebska, G, Stratmann, M, Rohwerder, M, Potje- Kamloth, K, Lu, Y, Pich, AZ, Adler, HJ, (2005), “On the Development of Polypyrrole Coatings with Self-healing Properties for Iron Corrosion Protection.” Corros. Sci., 47 (12) 3216– 3233

Pei Q., Ingan˘as O., (1993), Solid State Ionics 60 161–166

Pekmez Ö.N, 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

Perez, N., (2004), “Electrochemistry and corrosion science”, Kluwer Academic Publishers s:83-89, 295

Pravin P. Deshpande, Niteen G. Jadhav, Victoria J. Gelling, Dimitra Sazou, (2014), “Conducting polymers for corrosion protection: a review” J. Coat. Technol. Res., 11 (4) 473–494

Qi K., Y. Qiu , Z. Chen, X. Guo, (2013) “Corrosion of conductive polypyrrole: Effects of continuous cathodic and anodic polarisation” Corrosion Science, 69, 376–388

Saçak M., (2012), “Polimer kimyası” Gazi Kitapevi s:437-438, 449-451

Santhanam, K.S.V., Gupta, N., (1993), “Conducting-polymer electrodes in batteries” TRIP 1, 284-289

Saraswathi, R., Gerard, M., Malhotra, B.D., (1999), “Characteristics of aqueous polycarbazole batteries” J. Appl. Polym. Sci. 74, 145–150

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Schweitzer, P.A. (2010), “Fundamentals of corrosion. Mechanisms, causes, and preventative methods”. CRC Press Taylor&Francis Group, s. 1, 5-6, 27-77 Baco Raton.

Scully, J.R., (2005), “Electrochemical tests. corrosion tests and standards application and interpretation”, ASTM International, 2. basım, s. 107, 111, Baltimore.

Selvaraj, M., Palraj, S., Maruthan, K., Rajagopal, G., Venkatachari, G., (2008), “Polypyrrole as a protective pigment in organic coatings”, Synthetic Metals, 158, 888-899

Sertbaş H.A.(2012), “Demirli malzeme yüzeylerinde kopolimer filmlerin sentezi ve korozyon performanslarının incelenmesi” Yüksek lisans tezi - Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Shyamala M. ve Kasthuri P. K., (2012), “The inhibitory action of the extracts of adathoda vasica, eclipta alba, and centella asiatica on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium: a comparative study”, International Journal of Corrosion, Article ID 852827, 13

Spinks, G, Dominis, A, Wallace, G, Tallman, D, (2002), “Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control.” J. Solid State Electrochem., 6 (2) 85–100

Stansbury, E.E., Buchanan, R.A. (2000), “Fundamentals of electrochemical corrosion” ASM International, s:2-3,249-252

Su W, Iroh JO, (1999), “R and XPS studies on the interphase and poly(N-methylpyrrole) coatings electrodeposited on steel substrates.” Electrochimica Acta 44, 3321-3332

Su W, Iroh JO, (2000), “Electrodeposition Mechanism, Adhesion and Corrosion Performance of Polypyrrole and Poly(N-methylpyrrole) Coatings on Steel Substrates.” Synth. Met., 114 (3) 225–234

Su, W. ve Iroh, J.O. (2003), “Characterization of polyaniline–polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study”. Applied Surface Science, 218, 58-69.

Tallman, D.E. ve Bierwagen, G.P., (2007), “Corrosion inhibition of metals By conductive polymers”, Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers Processing and Applications. Skotheim, T.A. and Reynolds, J.R. (Eds). CRC Press Taylor & Francis Group, 3.nd edition, s. 15.1-15.2, 15.7-15.12, Baco Raton

Tracton AA, (2006) “Coatings Materials veSurface Coatings”. Taylor & Francis, London

Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., (2004), “A new multilayer coating for mild steel protection”, Progress in Organic Coatings 50,115–122

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ufana Riaz, Chikezie Nwaoha, S.M. Ashraf, (2014) , “Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers” Progress in Organic Coatings, 77, 743–756

Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P. ve Teasdale, P.R. (2009), “Conductive electroactive polymers” , CRC Press Taylor&Francis Group s:61

Wang J., Xu Y., Sun X., Mao S., Xiao F. (2007), “Polypyrrole Films Electrochemically Doped with Dodecylbenzenesulfonate for Copper Protection”, Journal of The Electrochemical Society, 154,8,C445-C450

Wang, J., (2006), “Analytical electrochemistry”, John Wiley & Sons Inc., 3. basım, s. 58-60, New Jersey

Warren L.F., Anderson D.P., J. (1987), “Polypyrrole Films from Aqueous Electrolytes: The Effect of Anions upon Order”, Electrochem. Soc. 134 101

Wessling, B, (1994) “Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and MorphologicalChanges.” Adv. Mater., 6 (3) 226–228

Yeganeh M., Saremi M., Rezaeyan H. (2014), “Corrosion inhibition of steel using mesoporous silica nanocontainersincorporated in the polypyrrole” Progress in Organic Coatings 77, 1428–1435

Yüce A.O, Kardaş G. (2012),“Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl”, Corrosion Science 58,86–94

Zeybek B. , Pekmez N. Ö., Kılıç E., (2011), “Electrochemical synthesis of bilayer coatings of poly(N-methylaniline) and polypyrrole on mild steel and their corrosion protection performances”, Electrochimica Acta 56, 9277-9286

Zeybek B., (2010), “Bazı iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi ve uygulamaları”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Zeybek B., Aksun E., (2015), “Electrodeposition of poly(N-methylpyrrole) on stainless steel in thepresence of sodium dodecylsulfate and its corrosion performance”, Progress in Organic Coatings 81 1–10

Zinger, B., Miller, L.L., (1984) “Timed release of chemicals from polypyrrole films” J. Am. Chem. Soc. 106, 6861–6863

ÖZGEÇMİŞ

- 1. Adı Soyadı** : Şahin YÜKSEL
2. Uyuğu : T.C.
3. Doğum Tarihi ve Yeri : 18.12.1991/İSTANBUL
4. Unvanı : Kimyager
5. Yabancı Dil : İngilizce
6. Öğrenim Durumu

Derece	Alan	Üniversite	Yılı
Lisans	Kimya	Dumlupınar Üniversitesi	2009-2013
Yüksek Lisans	Kimya A.B.D./Fizikokimya	Dumlupınar Üniversitesi	2013-2015