



T.C.  
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO, ÇİNKO-DEMİR ve ÇİNKO-DEMİR-KOBALT ile KAPLANMIŞ  
KARBON ÇELİK YÜZEYİNE POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-PİROL) ve  
POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-N-METİLPİROL) TERPOLİMERLERİN  
İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZİ ve KOROZYON PERFORMANSLARI**

**Büşra AVŞAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY  
OCAK-2015**



T.C.

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇİNKO, ÇİNKO-DEMİR ve ÇİNKO-DEMİR-KOBALT ile KAPLANMIŞ  
KARBON ÇELİK YÜZEYİNE POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-PIROL) ve  
POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-N-METİLPIROL) TERPOLİMERLERİN  
İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZİ ve KOROZYON PERFORMANSLARI**

**Büşra AVŞAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY**

**OCAK-2015**

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

**ÇİNKO, ÇİNKO-DEMİR ve ÇİNKO-DEMİR-KOBALT ile KAPLANMIŞ  
KARBON ÇELİK YÜZEYİNE POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-PIROL) ve  
POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-N-METİLPİROL) TERPOLİMERLERİN  
İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZİ ve KOROZYON PERFORMANSLARI**

**BÜŞRA AVŞAR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Doç.Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ** danışmanlığında hazırlanan bu tez **08/01/2015** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ  
Başkan

Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN  
Üye

Doç. Dr. Gül ÖZYILMAZ  
Üye

**Kod No: 769**

**Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN**  
**Enstitü Müdürü**

Bu çalışma TÜBİTAK ve MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonu tarafından desteklenmiştir.

TÜBİTAK Proje No: 110T745

MKÜ BAP Proje No: 12221

**Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.**

08/01/2015

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

**Büşra AVŞAR**

## ÖZET

### **ÇİNKO, ÇİNKO-DEMİR ve ÇİNKO-DEMİR-KOBALT ile KAPLANMIŞ KARBON ÇELİK YÜZEYİNE POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-PIROL) ve POLİ(ANİLİN-co-o-ANİSİDİN-co-N-METİLPİROL) TERPOLİMERLERİN İKİ FARKLI ORTAMDA SENTEZİ ve KOROZYON PERFORMANSLARI**

Bu çalışmada, çinko, çinko-demir (ZnFe) ve çinko-demir-kobalt (ZnFeCo) metal ve metal alaşımlar karbon çelik elektrot yüzeyine kaplanıp poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) terpolimer filmler bu elektrotların yüzeylerine Dönüşümlü Voltametri (CV) tekniği ile sodyum okzalit ve sodyum tartarat ortamlarında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu elektrotların karakterizasyonları doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman ( $E_{ocp-t}$ ) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Terpolimer film kaplı elektrotların yüzey ve yapı morfolojileri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri kullanılarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda terpolimer filmlerin karbon çelik yüzeyinde uzun bekleme sürelerinde bile korozif ürünlere karşı etkin bir bariyer özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca terpolimer filmlerin etkili korozyon performansları için, sentez yapılan elektrolit çözelti türünün de oldukça önemli olduğu gözlenmiştir.

2015, 112 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Terpolimer, metal alaşım, korozyon, EIS, karbon çelik

## ABSTRACT

### **SYNTHESIZING on ZINC, ZINC-IRON and ZINC-IRON-COBALT COATED CARBON STEEL ELECTRODES, THOSE TERPOLYMERS, NAMELY POLY(ANILINE-co-o-ANISIDINE-co-PYRROLE) and POLY(ANILINE-co-o-ANISIDINE-co-N-METHYLPYRROLE) in TWO DIFFERENT MEDIUMS and MONITORING THEIR CORROSION PERFORMANCES**

As part of the study, zinc, zinc-iron (ZnFe) and zinc-iron-cobalt (ZnFeCo) metals as well as metal alloys were first coated on the surface of carbon steel electrodes. Next, terpolymer films, namely poly(aniline-co-o-anisidine-co-pyrrole) and poly(aniline-co-o-anisidine-co-N-Methylpyrrole) were electrochemically synthesized on the outer surface of the electrodes with Cyclic Voltammetry (CV) method in sodium oxalate and sodium tartrate mediums. Characteristics features of the electrodes were made with Linear Sweep Voltammetry (LSV) technique. Corrosion performances of the electrodes were monitored in 3.5% NaCl solution with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Anodic Polarization and Open Circuit Potential-Time ( $E_{ocp}$ -t) techniques. The surface and structural morphology of these terpolymer coated electrodes were determined with Scanning Electron Microscope (SEM) as well as analyses by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). It was found out in the study that terpolymer films exhibited an effective barrier feature on the carbon steel electrode surface against corrosive products even after longer time of application. It was also observed that the type of synthesized electrolyte solution was a determining factor for an effective corrosion performance by terpolymer films.

2015, 112 pages

**Key words:** Terpolymer, metal alloy, corrosion, EIS, carbon steel

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım için her türlü desteğini, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve destek aldığım hocalarım Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN ve Sayın Doç. Dr. Gül ÖZYILMAZ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince bana yardımcı olan ve tezimin hazırlanmasında fikirleriyle yol gösteren hocam Sayın Dr. Abdurrahman AKDAĞ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca tezim için gerekli yardımını esirgemeyen Sayın Aybek VURMAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda birlikte çalıştığım arkadaşlarım Fatma ÇOLAK ve Taşkın ÇAMURCU'ya, Biyokimya Araştırma Laboratuvarı çalışma grubundan Seda AĞÇAM'a, Analitik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışma grubundan Didem GÖKHAN'a destek ve yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım süresince beni her zaman destekleyen aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|   |      |
|---|------|
| ÖZET.....   | I    |
| ABSTRACT.....   | II   |
| TEŞEKKÜR.....   | III  |
| İÇİNDEKİLER.....  | IV   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | VIII |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....  | XII  |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....   | XIII |
| 1. GİRİŞ.....   | 1    |
| 1.1. Korozyonun Tarihçesi.....  | 1    |
| 1.2. Korozyonun Tanımı ve Oluşumu.....  | 1    |
| 1.3. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası.....   | 5    |
| 1.4. Korozyon Kayıpları ve Önemi.....   | 7    |
| 1.5. Korozyon Türleri.....  | 8    |
| 1.5.1. Homojen (Uniform) Korozyon.....  | 8    |
| 1.5.2. Galvanik Korozyon.....   | 9    |
| 1.5.3. Taneler Arası Korozyon.....  | 9    |
| 1.5.4. Erozyon Korozyonu.....   | 10   |
| 1.5.5. Aralık Korozyonu.....  | 10   |
| 1.5.6. Seçimli Korozyon.....  | 11   |
| 1.5.7. Çukur Korozyonu.....   | 11   |
| 1.5.8. Oyulma Korozyonu.....  | 12   |
| 1.5.9. Sürtünme Korozyonu.....  | 12   |
| 1.5.10. Hidrojen Korozyonu.....   | 13   |
| 1.6. Korozyonu Önleme Yöntemleri.....   | 14   |
| 1.6.1. Tasarım.....   | 14   |
| 1.6.2. Ortamın Değiştirilmesi.....  | 14   |
| 1.6.3. Malzeme Seçimi.....  | 14   |
| 1.6.4. İnhibitör Kullanımı.....   | 15   |
| 1.6.5. Anodik ve Katodik Koruma.....  | 15   |
| 1.6.6. Metalik Olmayan Kaplama.....   | 17   |
| 1.6.7. Metalik Kaplama.....   | 17   |
| 1.6.7.1. Metalik Kaplamalarda Kullanılan Bazı Metaller ve Özellikleri.....  | 18   |
| 1.6.7.2. Metal Alaşım Kaplama ve Özellikleri.....   | 20   |
| 1.6.7.3. Anormal Kaplama.....   | 22   |
| 1.6.7.4. Demir Grubu Üçlü Alaşımları İçin Anormal Kaplama Modelleri.....  | 23   |
| 1.6.8. İletken Polimerlerle Kaplama.....  | 25   |
| 1.7. İletken Polimer Kaplamalar ve Korozyon.....  | 26   |
| 1.7.1. İletken Polimerler.....  | 26   |
| 1.7.2. İletken Polimerlerin Korozyonu Önlemede Kullanımı.....   | 27   |
| 1.7.2.1. Elektrokimyasal Ara Yüzeyin Değişmesi (Metal-Çözelti Elektrokimyasal Ara Yüzeyinin Yerini Polimer-Çözelti Ara Yüzeyinin Alması)..... | 28   |
| 1.7.2.2. Yükseltgenmiş Haldeki Polimerin Metali Pasifleştirmesi.....  | 28   |
| 1.7.2.3. İnhibitör Özelliği Gösteren Eşlenik İyonların Kendiliğinden İyileştirme (Selfhealing) Etkisi.....                                    | 28   |
| 1.7.2.4. Polimere Katılan Çapraz Bağlayıcılara Bağlı Olan Bariyer Etkisi.....   | 29   |

|   |    |
|---|----|
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....   | 31 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM.....  | 38 |
| 3.1. Materyal .....   | 38 |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....  | 38 |
| 3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....   | 38 |
| 3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar.....  | 39 |
| 3.2. Yöntem.....  | 39 |
| 3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....  | 39 |
| 3.2.2. Sentez .....   | 40 |
| 3.2.3. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri .....   | 41 |
| 3.2.4. Korozyon Testleri.....   | 42 |
| 3.2.5. Spektroskopik Analizler .....  | 43 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....   | 44 |
| 4.1. Sentez .....   | 44 |
| 4.1.1. MS/Zn, MS/ZnFe, MS/ZnFeCo Elektrotların X-Işını Difraksiyon (XRD) Bulguları .....  | 44 |
| 4.1.2. MS ve MS/Zn, MS/ZnFe, MS/ZnFeCo Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltametri Bulguları.....  | 46 |
| 4.1.3. Çinko Kaplama (MS/Zn).....   | 49 |
| 4.1.3.1.Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Terpolimer Film Sentezi.....   | 50 |
| 4.1.3.2.Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy) .....                      | 50 |
| 4.1.3.3.Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy) .....                   | 52 |
| 4.1.3.4.Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP) .....              | 53 |
| 4.1.3.5.Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP) .....           | 54 |
| 4.1.4. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) .....  | 56 |
| 4.1.4.1.Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Terpolimer Film Sentezi ...  | 57 |
| 4.1.4.2.Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy).....             | 57 |
| 4.1.4.3.Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy).....          | 58 |
| 4.1.4.4.Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP) .....    | 60 |
| 4.1.4.5.Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP) ..... | 61 |
| 4.1.5. Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo).....  | 62 |

|   |    |
|---|----|
| 4.1.5.1.Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Terpolimer Film Sentezi .....   | 63 |
| 4.1.5.2.Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Okzalot Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy) .....           | 64 |
| 4.1.5.3.Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy) .....        | 65 |
| 4.1.5.4.Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Okzalot Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP).....    | 67 |
| 4.1.5.5.Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP)..... | 69 |
| 4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları.....  | 70 |
| 4.2.1. MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları.....   | 71 |
| 4.2.2. Terpolimer Film Kaplı MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları .....  | 72 |
| 4.2.2.1. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların LSV Bulguları .....  | 72 |
| 4.2.2.2. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların LSV Bulguları .....                                      | 73 |
| 4.2.2.3. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....  | 74 |
| 4.2.2.4. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....                                    | 75 |
| 4.3. Korozyon Testleri.....   | 76 |
| 4.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri.....   | 76 |
| 4.3.1.1. MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları.....   | 76 |
| 4.3.1.2. Terpolimer Film Kaplı MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları .....  | 80 |
| 4.3.1.3. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları .....  | 80 |
| 4.3.1.4. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları .....                                      | 83 |
| 4.3.1.5. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları .....   | 86 |
| 4.3.1.6. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları .....                                   | 89 |
| 4.3.2. Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman ( $E_{ocp-t}$ ) Eğrileri.....  | 92 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.2.1. MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri.....  | 92  |
| 4.3.2.2. Terpolimer Film Kaplı MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri.....  | 94  |
| 4.3.2.3. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri.....          | 95  |
| 4.3.2.4. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri.....    | 96  |
| 4.3.2.5. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri.....       | 98  |
| 4.3.2.6. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri..... | 99  |
| 4.4. FTIR Bulguları.....  | 101 |
| 4.4.1. PANI-co-POA-co-PPy Filmin FTIR Bulguları.....  | 101 |
| 4.4.2. PANI-co-POA-co-PNMP Filmin FTIR Bulguları.....   | 102 |
| 5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....   | 104 |
| KAYNAKLAR.....  | 107 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 112 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Şekil 1.1.  | Çelik çubuk üzerinde korozyon oluşumu (Doğan, 2006).....   | 5  |
| Şekil 1.2.  | Yüklenmiş bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların sıralanışlarının şematik gösterimi.....   | 5  |
| Şekil 1.3.  | Homojen (uniform) korozyon (erdenerkimya.com) .....  | 8  |
| Şekil 1.4.  | Taneler arası korozyon (erdenerkimya.com) .....  | 9  |
| Şekil 1.5.  | Erozyon korozyonu (balikesir.edu.tr) .....   | 10 |
| Şekil 1.6.  | Perçinli bağlantıda aralık korozyonu (Üneri, 1998) .....   | 11 |
| Şekil 1.7.  | Al metali üzerinde çukur korozyonunun oluşumu.....   | 12 |
| Şekil 1.8.  | Hidrojen korozyonu (erdenerkimya.com).....   | 13 |
| Şekil 1.9.  | Katot bölgesindeki elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi (Paunovic ve Schlesinger, 1998; Yüksel ve Çakır, 2010'dan) .....  | 21 |
| Şekil 1.10. | Bir Zn(OH) <sub>2</sub> tabaka aracılığıyla Zn kaplama süresince meydana gelen reaksiyonları gösteren şema: (A) metal-hidroksit arayüzü, (B) hidroksit-elektrolit arayüzü (Paunovic ve Schlesinger, 2006).....                                       | 24 |
| Şekil 3.1.  | Terpolimer film sentezinde kullanılan elektrolitlerin yapıları (a) sodyum okzalot (Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ve (b) sodyum tartarat (Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ).....                       | 41 |
| Şekil 3.2.  | Sentezde kullanılan monomerler (a) anilin, (b) o-anisidin, (c) pirol ve (d) N-Metilpirol .....   | 41 |
| Şekil 4.1.  | (a) MS/Zn, (b) MS/ZnFe ve (c) MS/ZnFeCo elektrotların XRD grafikleri.....  | 46 |
| Şekil 4.2.  | MS (▲), MS/Zn (★), MS/ZnFe (■) ve MS/ZnFeCo (●) elektrotların (a) 0.20 M NaOX ve (b) 0.20 M NaTart çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri, tarama hızı: 50 mV/s.....  | 48 |
| Şekil 4.3.  | (a) MS, (b) MS/Zn, (c) MS/ZnFe ve (d) MS/ZnFeCo elektrotların SEM görüntüleri .....  | 49 |
| Şekil 4.4.  | 4 mA sabit akım değeri ile Zn kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen (a) galvanostatik eğrisi ve (b) yüzey fotoğrafı .....   | 50 |
| Şekil 4.5.  | MS/Zn elektrodun 0.10 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltilerinde 150 mV/s tarama hızı ile 75 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....          | 51 |
| Şekil 4.6.  | MS/Zn elektrodun 0.10 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltilerinde 100 mV/s tarama hızı ile 40 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrisi, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü .....         | 53 |
| Şekil 4.7.  | MS/Zn elektrodun 0.10 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltilerinde 150 mV/s tarama hızı ile 75 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....  | 54 |
| Şekil 4.8.  | MS/Zn elektrodun 0.10 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltilerinde 100 mV/s tarama hızı ile 40 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrisi, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü ..... | 56 |
| Şekil 4.9.  | 3 mA sabit akım değeri ile ZnFe kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen (a) galvanostatik eğrisi ve (b) yüzey fotoğrafı .....   | 57 |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Şekil 4.10. | MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....             | 58 |
| Şekil 4.11. | MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....           | 60 |
| Şekil 4.12. | MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....     | 61 |
| Şekil 4.13. | MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 50 mV/s tarama hızı ile 26 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....    | 62 |
| Şekil 4.14. | 3 mA sabit akım değeri ile ZnFeCo kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen (a) galvanostatik eğrisi ve (b) yüzey fotoğrafı .....  | 63 |
| Şekil 4.15. | MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....           | 65 |
| Şekil 4.16. | MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü .....        | 67 |
| Şekil 4.17. | MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....   | 69 |
| Şekil 4.18. | MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü..... | 70 |
| Şekil 4.19. | MS (▲), MS/Zn (★), MS/ZnFe (■) ve MS/ZnFeCo (●) elektrotların 0.50 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s .....   | 71 |
| Şekil 4.20. | MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların 0.50 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.....            | 73 |
| Şekil 4.21. | MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların 0.50 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.....      | 74 |
| Şekil 4.22. | MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP  |    |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
|             | (●) elektrotların 0.50 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.....  | 75  |
| Şekil 4.23. | MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların 0.50 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s..... | 76  |
| Şekil 4.24. | MS (▲), MS/Zn (★), MS/ZnFe (■) ve MS/ZnFeCo (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri .....  | 80  |
| Şekil 4.25. | MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....                                     | 83  |
| Şekil 4.26. | MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri.....                               | 86  |
| Şekil 4.27. | MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri .....                                 | 89  |
| Şekil 4.28. | MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri .....                           | 92  |
| Şekil 4.29. | MS (▲), MS/Zn (★), MS/ZnFe (■) ve MS/ZnFeCo (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E <sub>ocp</sub> -t eğrileri .....   | 94  |
| Şekil 4.30. | MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E <sub>ocp</sub> -t eğrileri.....                      | 96  |
| Şekil 4.31. | MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E <sub>ocp</sub> -t eğrileri.....                | 97  |
| Şekil 4.32. | MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E <sub>ocp</sub> -t eğrileri.....                   | 99  |
| Şekil 4.33. | MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E <sub>ocp</sub> -t eğrileri.....             | 100 |
| Şekil 4.34. | PANI-co-POA-co-PPy filmin NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarındaki FTIR spektrumları .....   | 101 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Şekil 4.35. | (a) benzoid ve (b) kinoid yapı (Rajagopalan ve Iroh, 2003).....  | 102 |
| Şekil 4.36. | PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) NaOX (-) ve NaTart (-) ve (b)<br>NaTart (-) ortamlarındaki FTIR spektrumları..... | 103 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 1.1. Metallerin korozyonunda çok sık oluşan çeşitli katodik tepkimeler .....   | 3  |
| Çizelge 1.2. Metallerin gerilim serisi ve normal potansiyelleri .....  | 4  |
| Çizelge 1.3. Çeşitli korozif ortamlara göre kullanılabilir malzemeler.....   | 14 |
| Çizelge 1.4. Anodik ve katodik korumanın karşılaştırılması (Gülensoy, 2006; Bıyık, 2013'ten).....  | 16 |
| Çizelge 1.5. Reaksiyonların standart denge potansiyeli (Standart Hidrojen Elektroduna göre potansiyel (V)).....  | 23 |
| Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan karbon çelik elektrotların elementel bileşimi (% w/w) .....  | 39 |
| Çizelge 3.2. Metal ve metal alaşım kaplama banyolarının pH'ları ve kompozisyonları .....   | 40 |
| Çizelge 4.1. MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen $E_{ocp}$ , $R_p$ , $R_{ct}$ , $R_f$ , $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri .....   | 79 |
| Çizelge 4.2. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen $E_{ocp}$ , $R_p$ , $R_{ct}$ , $R_f$ , $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri .....         | 82 |
| Çizelge 4.3. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen $E_{ocp}$ , $R_p$ , $R_{ct}$ , $R_f$ , $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri .....   | 85 |
| Çizelge 4.4. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen $E_{ocp}$ , $R_p$ , $R_{ct}$ , $R_f$ , $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri .....      | 88 |
| Çizelge 4.5. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen $E_{ocp}$ , $R_p$ , $R_{ct}$ , $R_f$ , $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri..... | 91 |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

**Z:** İmpedans

**Z':** Gerçek İmpedans

**Z'':** Sanal İmpedans

**E<sub>kor</sub>:** Korozyon Potansiyeli

**R<sub>p</sub>:** Polarizasyon Direnci

**E<sub>ocp</sub>:** Açık Devre Potansiyeli

**i<sub>kor</sub>:** Korozyon Akım Yoğunluğu

**R<sub>ct</sub>:** Yük Transfer Direnci

**R<sub>f</sub>:** Film Direnci

**R<sub>o</sub>:** Oksit Tabaka Direnci

**R<sub>M</sub>:** Metal veya Metal Alaşım Kaplama Direnci

### KISALTMALAR

**GSMH:** Gayri Safi Millî Hâsıla

**EIS:** Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

**SEM:** Taramalı Elektron Mikroskobu

**FTIR:** Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

**ATR:** Attenuated Total Reflectance

**LSV:** Doğrusal Taramalı Voltametri

**XRD:** X Ray Diffraction

**ZnFe:** Çinko-Demir Alaşımı

**ZnFeCo:** Çinko-Demir-Kobalt Alaşımı

**PANI:** Polianilin

**POA:** Poli(o-Anisidin)

**PPy:** Polipirol

**PNMP:** Poli(N-Metilpirol)

**EM:** Emeraldin

**LE:** Leucoemeraldin

**NaOX:** Sodyum Okzalat

**NaTart:** Sodyum Tartarat

**MS:** Karbon Çelik

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Korozyonun Tarihçesi

Latince kemirmek anlamına gelen “corrodere” sözcüğünden türetilmiş olan korozyon, metallerde su ve oksijenin bulunduğu ortamda görülen kimyasal bir değişim sürecidir. Altın dışındaki tüm metaller, en düşük enerji düzeyi olan oksit haline dönmeye eğilimlidirler ve yapay olarak üretilen metal malzemeler uygun ortamı bulduklarında asıllarına dönmeye çalışırlar (Baradan ve ark., 2002; Erdoğan, 2003) (Çakır, 2006’dan). Plato’nun (M.Ö. 427-347) çalışmaları ilk yazılı korozyon tanımını içerir. Plato pası, metalden ayrılan toprağımsı bir bileşen olarak tarif etmiştir. Ondan 2000 yıl sonra Georgius Agricola da mineroloji kitabında aynı fikri savunmuştur; pas, metalik demirin bir salgısıdır. Metalik demir bu problemde, bitüm ve zift gibi çeşitli kaplamalarla korunabilir diye düşünmüştür. Daha sonraki yıllarda korozyon süreci, ilk defa 1667 yılındaki bir Almanca-Fransızca çeviride ortaya çıkmıştır. 1836’da ise Sir Humprey Davy, Fransızcadan yaptığı bir çeviride metalik demirin deniz suyu içinde katodik korumasından bahsetmiştir. Hemen hemen aynı zamanda Michael Faraday kendi adıyla anılan elektrokimyasal etki ile akım üretimi formüllerini türetmiştir (Anonim, 2014a).

## 1.2. Korozyonun Tanımı ve Oluşumu

Genel olarak korozyon; maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların, çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınmasıdır (Üneri, 1998).

Korozyon, hem metal veya alaşımın bozunma reaksiyonuna, hem de bu reaksiyonun sebep olduğu zarara verilen addır. Korozyon metalik malzemelerin içinde buldukları ortamla reaksiyona girmeleri sonucu, ayrıca enerji vermeye gerek olmadan, tabi olarak meydana gelen bir olaydır (Çakır, 2012).

Bir metalin içinde bulunduğu ortamın etkisiyle çözünerek aşınmasına korozyon adı verilir. Çözünen metal ya doğrudan metalin içinde bulunduğu ortama geçer ya da bir kimyasal bileşik oluşturarak metal üzerinde kalır. Doğadaki filizlerinden enerji harcanarak yapay olarak elde edilen metaller doğada buldukları bileşik hallerine

dönme eğilimindedirler. Bu eğilim korozyon olgusunun yürütücü kuvvetidir. Metallerin saf haldeki serbest entalpileri bileşik içindeki serbest entalpilerinden daha büyük olduklarından korozyon ortama enerji vererek kendiliğinden yürüyen bir olaydır (Erdik ve Sarıkaya, 2007).

Metalden yapılan her malzeme kullanılma sırasında az veya çok korozyona uğrar. Buhar kazanları, petrol ve doğal gaz boru hatları, nükleer reaktörler, köprüler, derin kuyu boruları, gemiler ve her türlü motorlu araçların metalik parçaları korozyonun en çok olduğu ve en büyük tehlike yarattığı yerlerdir (Erdik ve Sarıkaya, 2007).

Mekanizmalarına göre korozyon fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere başlıca üç şekilde meydana gelmektedir.

a) Fiziksel korozyon; organik sıvıların ya da ergimiş metallerin neden olduğu korozyon türüdür. Korozyon doğrudan fiziksel çözünme ya da katı hal değişimi ile gerçekleşir. Cıva ya da ergimiş alüminyumun metal malzeme yüzeyinde korozyona neden olması fiziksel korozyona örnek olarak gösterilebilir (balikesir.edu.tr).

b) Kimyasal korozyon; metal ve alaşımlarının ortamla veya gazlarla doğrudan reaksiyonudur (kuru korozyon). En tipik örneği oksitlenme olayıdır. Oksitlenme özellikle yüksek sıcaklıklarda ve susuz ortamlarda doğrudan meydana gelmektedir. Türbin kanadı, yüksek sıcaklıkta çalışan makineler vb. makine elemanları kimyasal korozyona uğrarlar (Yazan, 2014).

c) Elektrokimyasal korozyon; metal ve alaşımlarının sulu ortam içindeki korozyonudur (ıslak korozyon). Elektrokimyasal korozyonun meydana gelebilmesi için elektrik akımının iletilebileceği bir elektrolit ortamının bulunması gereklidir. Elektrolit asit, baz ve tuzların sudaki çözeltileridir. Örneğin, bir metal elektrot kendi tuzunun sulu çözeltisine daldırıldığında atomların son yörüngesindeki elektronlar serbest hale geçerek bunun sonucunda yüklü metal iyonu meydana gelir (Konus, 2005). Yani korozyon hücresinde M metali anot tepkimesinde korozyona uğrar. “n”, M metalinin kaybettiği elektron sayısıdır (eşitlik (1.1)).



Anodik reaksiyon (oksidasyon), sulu ortamdaki metalin elektron kaybederek katyona dönüşmesidir. Elektron kaybeden metal, anottur. Anodik olay elektron üretir. Bu elektronların olay yerinden uzaklaştırılması mümkün değilse veya bu işlem yeterli hızda gerçekleşmiyorsa anodik olayın tamamen durması veya yavaşlaması gerekir. Başlangıçta yüksek enerjiye sahip olan metal iyonları belirli sayıda su molekülü ile bağ kurarak alçak enerji durumuna geçer ve kararlılık kazanırlar (Doruk, 1996; Çakır, 2006'dan).

Katodik reaksiyon (redüksiyon) ise oksidasyonda açığa çıkan elektronların sarf edilerek birikmesini önleyen bir reaksiyondur. Metallerin korozyonunda çok sık oluşan çeşitli katodik tepkimeler Çizelge 1.1'de gösterilmiştir. Asitlerde veya asitli ortamlar içinde en genel yürüyen tepkime hidrojen çıkışı tepkimesidir. Oksijen indirgenmesi çok genel bir tepkimedir, çünkü havaya temas etmekte olan herhangi bir çözelti içinde bu tepkime yürüyebilir. Metal iyonu indirgenmesi ve metal çökmesi tepkimeleri daha seyreklerdir. Çizelge 1.1'de gerçekleşen tepkimelerin ortak yönü hepsinin elektron harcamasıdır ve her birinde verilen elektron sayısı iyonun değerliğine eşittir (Gerengi, 2008).

**Çizelge 1.1.** Metallerin korozyonunda çok sık oluşan çeşitli katodik tepkimeler

|  |   |
|--|---|
| <b>Hidrojen Çıkışı</b>                                   | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$                        |
| <b>Oksijen İndirgenmesi (Asidik Çözeltiler)</b>          | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  |
| <b>Oksijen İndirgenmesi (Nötr veya Bazik Çözeltiler)</b> | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ |
| <b>Metal İyonu İndirgenmesi</b>                          | $\text{M}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^{2+}$                    |
| <b>Metal Çökmesi</b>                                     | $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}$                        |

Anot reaksiyonunda meydana gelen metal iyonu, bulunduğu sulu ortam içinde çözülür, dağılır veya çökelen bir korozyon ürünü meydana getirir, böylece anot olan metalde malzeme kaybı oluşur. Korozyonun sürekliliği için katot ve anodun elektriksel akım geçişini sağlayan bir iletkenle bağlı olması ve anotta açığa çıkan elektronların katoda iletilmesi gerekir (Çakır, 2006).

Anot ve katot arasındaki potansiyel fark korozyon olayının temel nedenidir. Söz konusu potansiyel fark, negatif potansiyele sahip, iyonlaşma eğilimi fazla, yani aktif

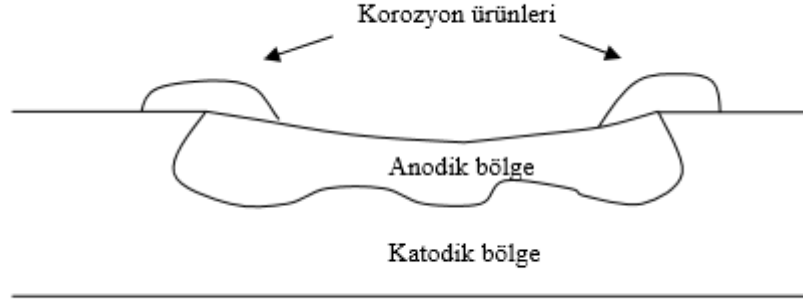
olan metalden (ya da metalin daha negatif potansiyele sahip bölgesinden), pozitif potansiyele sahip, iyonlaşma eğilimi az yani asal olana (ya da metalin daha pozitif potansiyele sahip bölgesine) doğru elektron akışına neden olur ve korozyon başlar. Metalin aktifliği, elektronunu verme eğilimi, yani reaksiyona girme eğilimi onun korozyon direncini belirler. Korozyon direnci düşük olan metaller en büyük negatif potansiyele sahiptir. Çizelge 1.2’de metallerin normal potansiyelleri gösterilmektedir (Doğan, 2006).

**Çizelge 1.2.** Metallerin gerilim serisi ve normal potansiyelleri

| Element           | Na   | Mg   | Al   | Zn    | Cr    | Fe    | Sn    | Pb    | H | Cu   | Ag  | Au   |
|-------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------|-----|------|
| <b>Potansiyel</b> | -2.7 | -2.4 | -1.7 | -0.76 | -0.56 | -0.44 | -0.14 | -0.12 | 0 | 0.34 | 0.8 | 1.36 |

Metallerin korozyona uğramaları sonunda oluşan bileşikler ise korozyon ürünü olarak tanımlanmaktadır. Bu korozyon ürünlerinden oluşan yüzey tabakaları, çoğunlukla gözeneklidir; bu nedenle difüzyon yoluyla kalınlaşırlar, ancak malzemenin ısıl genleşme değerinin değişmesi nedeniyle pullanarak dökülürler. Bu nedenle dökülen yüzeyin altında esas metal tekrar açığa çıkar ve korozyon bu yolla devam eder. Yani korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun devam etmesi anlamına gelmektedir. Bu metallere örnek olarak demir ve çelik gösterilebilir. Demirin en belirgin kimyasal korozyon örneği, oksitleridir ( $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ). Buna karşılık bazı metaller gözenekli olmayan oksit tabakaları oluştururlar ve bu yolla kendilerini daha sonraki oksitlenmelerden korurlar (Weissbach, 2000; Doğan, 2006’dan). Bakır ve alüminyum gibi metallerin havanın oksijeniyle temas etmelerinden oluşan oksitleri, koruyucu bir tabaka olarak korozyonun derinlere işlemesini durdurmaktadır. Bir metalin oksijen ile verdiği tepkime basit olarak Şekil 1.1’de gösterildiği gibi eşitlik (1.2) ile verilmektedir.

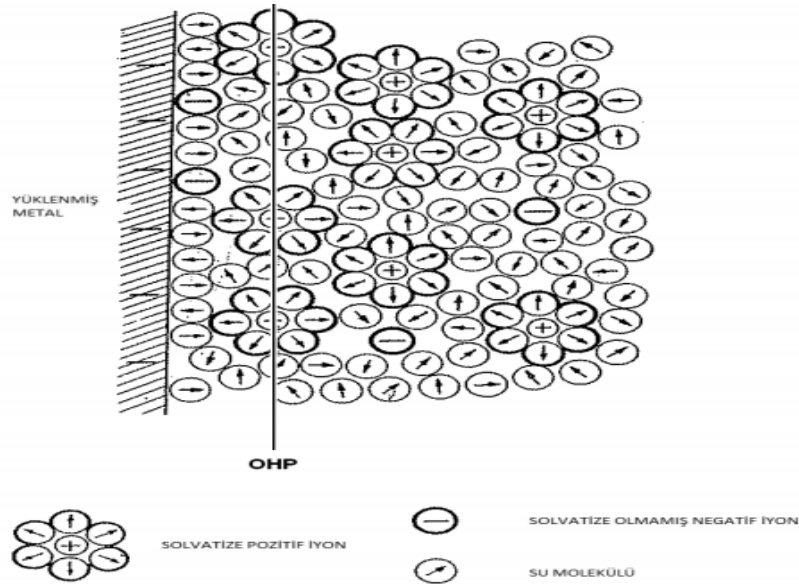




Şekil 1.1. Çelik çubuk üzerinde korozyon oluşumu (Doğan, 2006)

### 1.3. Korozyonun Elektrokimyasal Doğası

Korozyon, elektriksel ara yüzey olarak adlandırılan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde olur. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, yönlendirilmiş dipoller ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır (Bockris, 1977; Doğan, 2011'den). Şekil 1.2'de yüklü bir metal yüzeyi ve yüzey boyunca yönlendirilmiş su dipolleri, solvatize olmuş katyonlar ve solvatize olmamış anyonların sıralanışları gösterilmektedir.



Şekil 1.2. Yüklü bir metal yüzeyi ve su dipollerinin, katyonların ve anyonların sıralanışlarının şematik gösterimi

Metal yüzeyinin birinci sırası su molekülleri veya bazı özel iyonlarla kaplıdır ve bu elektrodun hidrasyon tabakasıdır. Genelde anyonlar ve büyük katyonlar çözültide hidratize halde bulunmazlar. Metale böyle değerek adsorplanmış iyonlara özel adsorplanmış iyonlar da denir. Elektrot yüzeyinde veya daha genel olarak bir metal yüzeyinde yürüyen olaylara yüzeyde özel adsorplanan iyonlar etki eder. Özel adsorpsiyonun büyüklüğü, çözültideki iyonların doğası ile denetlendiği gibi, metalin doğasına ve uygulanan gerilime de bağlıdır. İkinci sıra hidratlaşma eğilimi daha fazla olan küçük artı yüklü iyonlardan oluşur. Metal yüzeyine adsorplanmış iyonların merkezinden geçirilen düzleme İç Helmholtz Düzlemi (IHP), hidratize iyonların merkezinden geçen düzleme ise Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) denir. Elektriksel ara yüzey kendi içinde iki katmandan oluşur:

- a) Metal ile dış helmholtz düzlemi arasında kalan yoğun elektriksel çift tabaka,
- b) Dış helmholtz düzlemi ile çözülti içlerine doğru uzanan ve elektriksel yük yoğunluğu çözülti içine doğru gidildikçe azalan ve sıfıra düşen difüz tabaka.

Korozif iyon veya moleküller yoğun elektriksel çift tabakaya (metal ile OHP arası) difüzyonla gelerek metal yüzeyinde adsorplanır ve elektrokimyasal tepkimelerle korozyonun meydana gelmesine neden olurlar. Yine korozyonu önleyici veya azaltıcı inhibitör moleküllerinin de bu katmana erişmesi halinde etkin olacağı düşünülmektedir (Üneri, 1984; Akgül, 2011'den).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde yürüyen tepkimeler başlıca beş aşamada gerçekleşir:

- a) Difüzyon: Elektrolit içerisinde bulunan iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır,
- b) Adsorplanma: Elektrolit içerisinden gelen ve yüzeye kadar difüzyonlanmış olan moleküller, yüzeye adsorbe olur,
- c) Reaksiyon Kademesi: Yüzeye adsorbe olan moleküller, elektrokimyasal bir tepkimeye uğrar,
- d) Desorplanma: Elektrokimyasal tepkime sonucu yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur,
- e) Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri, yüzeyden çözülti içine doğru difüzyonlanır.

Bu döngünün tamamlanması ile birlikte yeni bir tepkimeyi başlatmak üzere elektrot yüzeyi serbest hale geçer ve yukarıda belirtilen tepkimeler yeni iyonlarla belirtilen sırayla tekrar eder.

Korozyon tepkimeleri elektrot/elektrolit ara yüzeyinde metalin çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması korozyonun sürmesini sağlar. Yukarıda değinilen ve yüzeyde tepkime vermek üzere difüzyonla gelip tepkime ürünlerinin desorpsiyonu ile olayın sürmesini sağlayan iyonlar daha çok katodik tepkimeyi üstlenenlerdir. Korozyon olaylarında hem katodik tepkime ürünlerinin hem de korozyon ürünlerinin uzaklaşması yüzeyin daha sonraki tepkimesi için açık kalmasını sağlar ve elektrolit içerisinde bulunan diğer iyon ve moleküller aracılığıyla elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde olay aynı şekilde devam eder (Doğan, 2011).

Elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde meydana gelen tepkimelerde en önemli basamak adsorpsiyon kademesidir. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Fiziksel adsorplanmada iyon veya moleküller, yüzeyde Van der Waals kuvvetleri ile tutulur. Bu tür adsorpsiyonlarda adsorplanma ısıları düşüktür. Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller ve iyonlar yüzeyde Valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha güçlü olup, kimyasal adsorpsiyon ısıları da fiziksel adsorplanma ısılarına kıyasla çok fazladır (Erbil, 1980; Doğan, 2011'den).

#### **1.4. Korozyon Kayıpları ve Önemi**

Demir ve alaşımları, endüstride en çok kullanılan materyallerdir. Metallerin korozyonu endüstrinin en önemli sorunları arasındadır. Korozyon metallerin ömrünü azaltıp, maddi kayıplara neden olmakla birlikte insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkilemektedir (Yurt ve Pınarbaşı, 2010).

Korozyon nedeniyle metal yapı malzemelerinin işlevlerini kaybetmesi üzerinde önemle durulması gereken bir konudur. Bazı araştırmalara göre, her yıl pas nedeniyle harap olan çelik miktarı, yılda üretilen çelik miktarının % 0.5'ini bulmaktadır (Eriç, 1994; Doğan, 2006'dan). Böylesi önemli ve ciddi bir sorun olan korozyon olayında,

yapısal özelliklerine ve ortamın etkisine bağlı olarak metallerin korozyon hızlarının bilinmesi, korozyon zararlarının önüne geçilebilmesinde temel bir rol oynamaktadır.

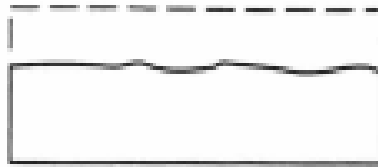
Korozyona atfedilecek doğrudan kayıplar tek tek parçaların, birimlerin, tüm hat veya tesisin yenilenmesi ve çeşitli önleyici ve koruyucu işler için (korozyondan korunmak için kaplamaların uygulamaları gibi) gerekli harcamaları kapsamaktadır (Bagotsky, 2006). Bu da çok büyük ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Yaklaşık son 40 yıl içinde değişik ülkelerde yapılan istatistiksel korozyon kaybı çalışmalarına göre sanayisi gelişmiş ülkelerde korozyon sonucu ekonomik kayıpların, ülkenin GSMH'sının % 4-6'sı dolayında olduğu ileri sürülmektedir (Erbil, 2012).

### **1.5. Korozyon Türleri**

Korozyon, metalik bir malzemenin metal özelliğini yitirmesidir. Böyle bir doğal olayın şu ya da bu tür korozyonla olduğu genelde anlamlı değildir. Ancak, denetim dışı gelişen bir korozyon olayını denetim altına alabilmenin yolu, olayın nasıl ya da neden olduğu konusunda bilgi sahibi olmayı gerektirir. Korozyonu sınıflandırmanın nedeni de budur (Erbil, 2012). Çeşitli ortamlarda çeşitli nedenlerle ve mekanizmalarla oluşan korozyon olayları birbirinden farklıdır.

#### **1.5.1. Homojen (Uniform) Korozyon**

Metal yüzeyinde eşdeğer şiddette oluşan korozyon türüdür. Korozyon sonucu metal kalınlığı her noktada aynı miktarda azalır. Atmosfer ortamında ve herhangi bir dış etkenden etkilenmeyen tamamı aynı cins malzemedden üretilmiş olan metaller homojen korozyona uğrar (MEGEP, 2009).



**Şekil 1.3.** Homojen (uniform) korozyon (erdenerkimya.com)

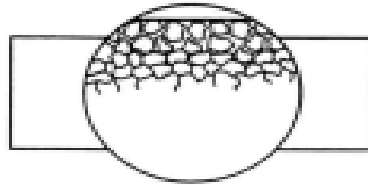
### 1.5.2. Galvanik Korozyon

Farklı potansiyele sahip iki malzemenin bir arada kullanılmasından ya da zemin yapısının farklılığından kaynaklanan korozyon cinsidir. Farklı malzeme kullanımından kaynaklanan bu korozyon türü, farklı potansiyelde iki metal birbiriyle temas halinde iken aralarında bir galvanik pil oluştururlar ve aktif olan metal anot, soy metal ise katot görevi görerek, aktif metal korozyona uğrar. Örneğin, bakır ile çeliğin temas etmesi durumunda, bakırın daha soy olmasından dolayı çelik korozyona uğrayacaktır. Özetle, bir elektrolit içine daldırılmış iki farklı metalin birbiri ile teması halinde daha elektronegatif olan metal yüzeyinde meydana gelen korozyon olayıdır (MEGEP, 2009).

### 1.5.3. Taneler Arası Korozyon

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

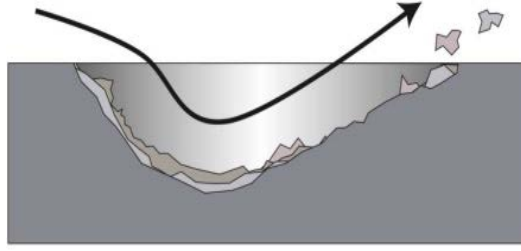
Örneğin, Austenitik çelikler (%18 Cr + %8 Ni) 400–900 °C arasına çıkarıldığında veya soğuma esnasında bu sınırlar arasını geçerken tane sınırlarında karmaşık bir karbür çökmesi olur. Bu olay taneler arasında korozyona yatkınlık kazandırmaktadır. Böyle bir çelik artık daha zayıf korozyon koşullarından etkilenir. Klorür, florür ve iyodür iyonlarını içeren ortamlarda duyarlılık özellikle artar (MEGEP, 2009).



Şekil 1.4. Taneler arası korozyon (erdenerkimya.com)

#### 1.5.4. Erozyon Korozyonu

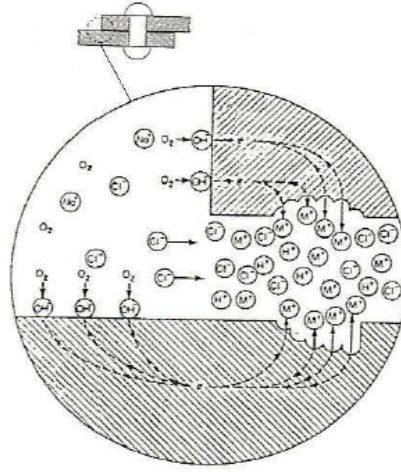
Özellikle boru sistemlerinde ve limanlarda çok rastlanan bu tür korozyonda metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma hızı artar. Metal yüzeyinde delikler, oluklar ve hendekler oluşur. Su içinde hareket halindeki birçok yapıda kendini gösterir. Ortamda katı parçacıkların varlığı korozyon hızını daha da artırır (MEGEP, 2009).



Şekil 1.5. Erozyon korozyonu (balikesir.edu.tr)

#### 1.5.5. Aralık Korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltilerin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlağın çevresindeki metal yüzeyleri katot olur. Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Şekil 1.6'da perçinli bağlantıda aralık korozyonunun oluşumu gösterilmiştir.



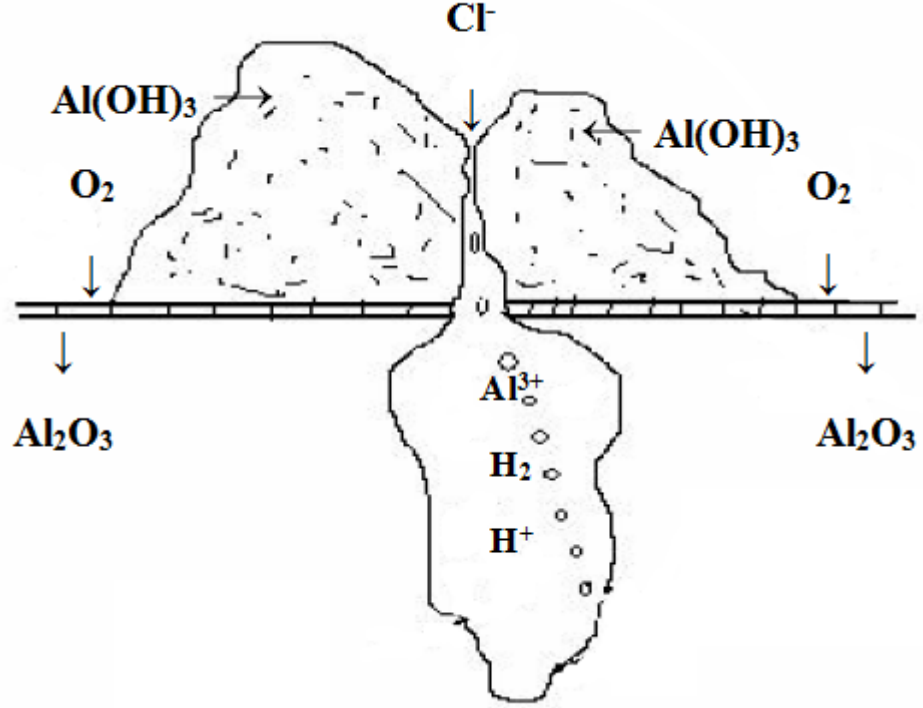
**Şekil 1.6.** Perçinli bağlantıda aralık korozyonu (Üneri, 1998)

### **1.5.6. Seçimli Korozyon**

Pirinç ya da karbon çeliği gibi malzemelerde farklı potansiyele sahip bileşenler malzemenin doğası gereği bir aradadır. Pirinçte Zn metali, karbon çeliğinde ise Fe korozif ortamda seçimli olarak çözünür. Aslında bir galvanik korozyon olan bu çözünme olayı seçimli korozyon olarak adlandırılır. Bu tür korozyonun önlenmesi bileşenlerin tamamını sistem içinde katot olacak bir konumda tutmaktır (Erbil, 2012).

### **1.5.7. Çukur Korozyonu**

Çukur korozyonu daha çok yüzeyinde katodik karakterli kaplamaların ya da pasif oksit tabakalarının bulunduğu yüzeylerde olur. Bu yüzeylerin herhangi bir noktası bir şekilde hasar görür ve koruyucu tabaka bozulursa hasar gören nokta yerel anot ve geniş kaplı yüzey katot olacağından, hasarlı nokta malzemenin içine doğru korozyonla tahrip olur. Çukur korozyonunun gelişimi ve görüntüsü Şekil 1.7’de görüldüğü gibidir (Erbil, 2012).



Şekil 1.7. Al metali üzerinde çukur korozyonunun oluşumu

### 1.5.8. Oyulma Korozyonu

Oyulma korozyonu, erozyon korozyonundan farklı olarak gaz habbeciklerinin çarpma etkisi ile yüzeydeki örtünün hasar gördüğü sistemlerde gerçekleşir. Örneğin, pistonların iç yüzeyinde sistemde hacim genişmesinin olduğu sırada buharlaşan sıvının, hacmin küçültülmeye başladığı sıkışma anında yüzeye çarpan buhar habbecikleri yüzeyin örtüsünde hasar yapar. Hasarlı noktalarda korozyon daha hızlı gelişir. Korozyon ürünleri yüzeyi kapatır, ancak daha önce hasar görmüş noktalara yeniden çarpmalar daha çok hasar vericidir ve olay bu şekilde gelişerek sürer (Erbil, 2012).

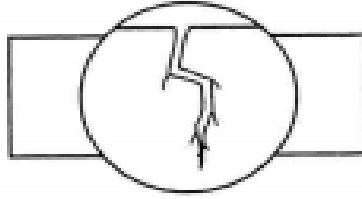
### 1.5.9. Sürtünme Korozyonu

Sürtünme korozyonu adından da anlaşıldığı gibi sürtünme ile meydana gelen mekanik hasarlı yerlerde olan bir korozyon türüdür. Özellikle bağlantılarda ya da farklı parçalardan oluşan sistemlerde, parçalarına birbirine değme noktalarında, periyodik

olarak değişen hareketler ya da titreşimlerle çoğunlukla oksit örtüsünün hasar görmesi sonucu başlar ve elektrokimyasal olarak gelişir (Erbil, 2012).

### 1.5.10. Hidrojen Korozyonu

Bir korozyon reaksiyonu sonucu veya katodik koruma uygulamasında metal yüzeyinde hidrojen atomları oluşur. Bunlar metal yüzeyinde adsorbe edilir. Yüzeyde toplanan atomların bir kısmı  $H + H \rightarrow H_2$  şeklinde birleşerek hidrojen molekülü oluşturarak ortamdaki uzaklaşır. Hidrojen atomların bir kısmı da metal bünyesine girerek metal içindeki boşluklara yerleşir. Daha sonra da bu hidrojen atomları hidrojen molekülü oluşturarak büyük bir hacim artısına neden olur. Hidrojen molekülünün metal içinden difüzyon imkânı olmadığından metal boşluklarında büyük bir basınç yaparak metalin çatlamasına neden olur. Hidrojen atomu yalnız aşırı katodik koruma uygulamasında değil çeşitli olaylarla da meydana gelebilir. Örneğin, elektroliz veya ıslak elektrotlarla yapılan kaynaklarda oluşabilir.



**Şekil 1.8.** Hidrojen korozyonu (erdenerkimya.com)

Yukarıda kısaca özetlenen korozyon türlerinden başka, yorulma korozyonu ve kaçak akım korozyonu gibi türlerden de söz edilebilir. Yorulma korozyonu, sürekli olarak esnek hareketler yapan sistemlerde, örgüler arasında ise, akım altında bulunan biri sistemin civarında bulunan başka bir metalik sistem üzerinde gelişen bir korozyondur. Katodik koruma altındaki sistemler ya da herhangi bir tramvay hattı civarında bu sistemlerle metalik bağlantısı olmayan bir başka metalik sistem varsa hatlardan kaçan akımın çevresindeki sistemi terk ettiği bölgede korozyon olur ve kaçak akım korozyonu meydana gelir (Erbil, 2012).

## 1.6. Korozyonu Önleme Yöntemleri

### 1.6.1. Tasarım

Bir yapının dizaynı çoğu kez yapım için seçilen gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı dayanım da düşünülmelidir. Bütün durumlarda bir bileşenin dizaynı malzemenin yapısına dayanmalıdır (Akdağ, 2014).

### 1.6.2. Ortamın Değiştirilmesi

Bu teknikte; sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi gibi uygulamalar sayılabilir (Akdağ, 2014).

### 1.6.3. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge 1.3'te hangi koroziif ortamlarda hangi malzemenin kullanılabileceği özetlenmiştir.

**Çizelge 1.3.** Çeşitli koroziif ortamlara göre kullanılabilecek malzemeler

| <b>Malzeme</b>             | <b>Ortam</b>                           |
|----------------------------|--|
| Paslanmaz çelik            | Nitrik asit                            |
| Nikel ve nikel alaşımları  | Kostik                                 |
| Monel                      | Hidroklorik asit (tuz asidi)           |
| Kurşun                     | Seyreltik (sulu) sülfürik asit         |
| Alüminyum                  | Lekelemeyen atmosfer (hava)            |
| Kalay                      | Su (damıtık)                           |
| Çelik                      | Derişik sülfürik asit                  |
| Tantalum                   | En yüksek direnç                       |
| Titanyum                   | Sıcak, kuvvetli oksitleyici çözeltiler |
| Hastelloylar (klorimetler) | Sıcak hidroklorik asit                 |

#### **1.6.4. İnhibitör Kullanımı**

İnhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, metal temizleme banyolarında, çeşitli rafineri birimlerinde, petrol boru hatlarında, kimyasal işlemlerde, buhar jeneratörlerinde, dengeleme tanklarında, yağ ve gaz üretme ve depolama yerlerinde inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır (Akdağ, 2014).

#### **1.6.5. Anodik ve Katodik Koruma**

Metallerin çözünmesini önlemek için onları daha yüksek hızlarda çözünmeye zorlayıp yüzeylerinde koruyucu pasif filmi oluşturmak ve böylece korozyonu yavaşlatmak anodik korumanın temel ilkesidir.

Anodik koruma yapılarak metal sürekli olarak pasif halde tutulur. Pasif hal, korozyon akımının en düşük olduğu haldir. Ancak en düşük korozyon akımı her zaman yeterli derecede düşük olmayabilir ve bu nedenle bazı çözeltiler için bu yöntem uygun çözüm getirmez. Ayrıca anodik korumada, potansiyel ve akım kontrolünün çok iyi yapılması gerekir. Eğer sistemde bir arıza meydana gelirse, korunan metal kısa sürede korozyona uğrayabilir. Bu nedenle anodik koruma genellikle şiddetli korozyon olayının söz konusu olduğu ortamlarda korozyon hızını azaltmak amacıyla kullanılır.

Anodik koruma sadece pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlara (Fe, Ni, Cr, Ti ve alaşımları gibi) uygulanabilir. Metali pasif bölgede tutabilmek için çok küçük bir akım yoğunluğu yeterli olur. Fakat anodik koruma sistemi bu akım yoğunluğunu sağlayacak karmaşık bir donanıma ve yüksek donanım maliyetine sahiptir (Gülensoy, 2006; Bıyık, 2013'ten).

Katodik koruma ise temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanan korozyondan koruma yöntemidir. Katodik koruma, korunacak metali oluşturulacak bir elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirerek metal yüzeyindeki anodik akımların

giderilmesi işlemidir. Bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir.

Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır. Galvanik anotlu katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum ve magnezyumdur. Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb-Ag ve Ti bazlı anotlar kullanılır (Bıyık, 2013).

**Çizelge 1.4.** Anodik ve katodik korumanın karşılaştırılması (Gülensoy, 2006; Bıyık, 2013'ten)

| <b>Kriter</b>           | <b>Anodik Koruma</b>   | <b>Katodik Koruma</b>   |
|-------------------------|--|---|
| <b>Uygulama Alanı</b>   | Yalnız pasifleşme özelliği olan metal ve alaşımlara uygulanabilir. | Bütün metal ve alaşımlarına uygulanabilir.                      |
| <b>Elektrolit Cinsi</b> | Şiddetli korozif özellikte olan çözeltiler içinde uygulanabilir.   | Zayıf ve orta derecede korozif çözeltiler içinde uygulanabilir. |
| <b>Maliyet</b>          | Yapım ve bakım maliyeti yüksek, işletme maliyeti düşük             | Yapım ve bakım maliyeti düşük, işletme maliyeti yüksek          |
| <b>Trafo Ünitesi</b>    | Potansiyel kontrollü   | Akım veya potansiyel kontrollü                                  |
| <b>Akım İhtiyacı</b>    | Çok az (Pasiflik akımı kadar)                                      | Yüksek (Elektrolit ve kaplama cinsine bağlı)                    |
| <b>İşletme Şartları</b> | Pasifleşme potansiyeli tam olarak belirlenmelidir.                 | Katodik koruma potansiyel kriterleri bellidir.                  |

Çizelge 1.4'te anodik ve katodik koruma yöntemlerinin bazı kriterlere göre karşılaştırılması verilmiştir. Çizelge 1.4'ten de anlaşılacağı üzere katodik koruma yöntemi anodik koruma yöntemine göre daha geniş alanlarda kullanılan ve kontrol edilebilirliği daha fazla olan bir koruma yöntemidir. Ayrıca korozyondan korunma yöntemlerinden katodik koruma dışındakiler korozyon hızını azaltan, başka bir deyişle korozyonu kısmen önleyen yöntemlerdir. Katodik koruma ise korozyonu tamamen önleyen etkili ve rakipsiz bir yöntemdir.

### **1.6.6. Metalik Olmayan Kaplama**

Bir metalin yüzeyini korozyona karşı korumak için en çok kullanılan yöntemlerden birisi, metalin üzerinde iyi tutunan ve metali aşırı korozyona karşı koruyan bir korozyon tabakası oluşturmaktır. Bilindiği gibi havada metallerin üzeri görünmeyen bir oksit tabakası ile kaplanır. Bu oksit tabakası uygun bir elektrolit içinde anodik veya kimyasal bir oksidasyonla kalınlaştırılarak metali korozyona karşı korumak olanaklıdır. Bu işlem özellikle alüminyum ve onun alaşımları için uygundur. Alüminyumun üzerinde oluşan gözle görülmeyecek kadar ince oksit tabakası, başka bir etki ile çözülmedikçe onu daha çok oksitlenmekten korur (Üneri, 1988).

Anodik ve kimyasal etkilerle metal yüzeyinde oluşan tabaka çoğunlukla gözenekli olduğundan sıvı bu delikler arasından geçerek, yerel pil oluşturarak, alttaki metali korozyona uğratabilir. Buna engel olmak için üzeri çeşitli maddelerle boyanır. Boyanın sağlam tutunması için metal yüzeyinden gevşek yapıdaki oksit, yağ ve her çeşit safsızlıkların önceden özen ile uzaklaştırılması gerekir (Üneri, 1988).

### **1.6.7. Metalik Kaplama**

Metalik bir kaplama çeşitli belirgin özellikler göstermelidir. Her şeyden önce koruyucu tabaka koruyacağı metal üzerinde iyi tutunmalı, gözenekli olmamalı, belirli bir mekanik sağlamlık göstermeli ve soy metale oranla korozyona daha dayanıklı olmalıdır (Üneri, 1988).

Metalik kaplama ile metaller yalnız korozyondan korumakla kalmaz, aynı zamanda dekoratif çekicilik ve işlevsel özellikler de kazanırlar. Hem korozyondan korumak, hem de dekoratif özellik vermek üzere çok katlı tabakalar da uygulanabilir.

Metalik kaplamaların bileşimleri, yapıları, içerdikleri safsızlıklar korozyon dirençlerine etki eder. Metal kaplamaların seçiminde ortam, metal kaplanmış parçanın kabul edilebilir ömrü, dekoratif etki, metalin türü, parçanın şekli ve boyutu, daha sonra uygulanacak imalat yöntemleri ve mekanik faktörler rol oynar. Metalik kaplamalarda sağlanmak istenen korozyon direncinin optimum olması için ise, metalik malzemenin kullanılacağı ortam, üzerine kaplama yapılan alt metal cinsi, kaplamanın türü, uygulama

şekli, kaplamanın alt veya üstünde başka kaplama bulunup bulunmadığı gibi faktörler önemlidir (Bıyık, 2013).

#### **1.6.7.1. Metalik Kaplamalarda Kullanılan Bazı Metaller ve Özellikleri**

Metalik kaplamalar çalışma yapılacak parçaların yüzey özelliklerini metaller aracılığıyla değiştiren bir tabaka sağlar (corrosion-doctors.org). Bu kaplamaların yapılmaları için kullanılan bazı metaller ve bunların özellikleri kısaca açıklanmıştır.

Çinko, bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur. Oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojenler ile kompleks bileşikler oluşturur. Mineral asitlerinde H<sub>2</sub> çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO<sub>x</sub> çıkışı olur. Dolayısıyla çinko özellikle toz halde çok etkili bir indirgendir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl bileşiği çinkoyu çok çabuk korozyona uğratar. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır. Fakat yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer. Cıva ile sert bir amalgam meydana getirir. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok yavaş çözünürler. Bileşikleri arasında çinko oksit teknik ve ekonomik değere sahiptir. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en yaygın kullanım alanına sahiptir (DPT, 2005).

Günümüzde çinko; çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride temel girdi ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Kuvvetli elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır. Üretilen çinko metalinin ana ürün olarak tüketildiği belli başlı beş alan vardır. Bunlar; galvanizleme, pres döküm alaşımları, pirinç ve bronz alaşımları, çinko oksit ve haddelenmiş çinko alaşımlarıdır. Galvanizleme çinkonun miktar olarak en çok kullanıldığı alandır. Çinkonun ikinci en yüksek kullanımı da pres döküm alaşımlarının imalinde olmaktadır (DPT, 2005). Toplam çinko tüketiminin yaklaşık % 50'si galvanizli çelik, % 20'si pirinç, % 15'i döküm, % 8'i çinko oksit

üretiminde, % 7'si yarı mamul ürünlerde kullanılmaktadır. Ekotoksik etkisi nedeniyle çinko, bazı alanlarda sınırlı tüketilmektedir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Böylece çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım bulur. Galvanizleme bu tür uygulamalardan biridir. Çinko, kaplama sektöründe korozyona karşı mükemmel dayanım sağlaması nedeniyle çeşitli hallerde çinko kaplama uygulamalarının temel maddesini oluştururken, bunun yanında mineral olarak, alaşım ve çinko üretimi sonrası ortaya çıkan yan ürünler olarak da insan hayatı ve gündelik yaşantının kolaylaştırılması adına pek çok sektörde kullanılmaktadır.

Çinko elektrokaplama ise çeliğin korozyon korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel çinko kaplamaların korozyon direnci kaplama kalınlıklarını azaltmak ve aynı zamanda korozyon direncini arttırmak için endüstrinin (özellikle otomotiv) daimi gereksiniminden dolayı günümüzde yeterli değildir. Bu nedenle kapsamlı girişimler son zamanlarda yüksek korozyon dirençli kaplamalar geliştirmek için yapılmakta olup sonuç olarak geleneksel çinko kaplamaların yerini çinko alaşım kaplamalar almaktadır (Girciene ve ark., 2009).

Nikel, çinkodan sonra elektrokaplaması en sık yapılan metaldir. Bunun nedeni nikelin dekoratif görüntüsü, korozyona karşı yüksek dirençli olmasıdır. Nikel parlak yüzeyi ile dekoratif kaplamada ve korozyona dayanıklı olması özelliği ile de korozyona dayanıksız bir maddeyi koruma amacı taşır. Son yıllarda hızla yaygınlaşan elektronik şekillendirme nikelin bir başka kullanımınıdır. Bu yöntemde göre maddeler nikel ile kaplanırken uygun şekle sokulur. Bazen hasar görmüş makine parçalarının tamiratında da nikel kullanılır (Gezerman, 2007).

Demir, yer kabuğunda en çok bulunan metaldir. Düşük fiyatı ve yüksek mukavemet özellikleri demiri otomotiv, gemi gövdesi yapımı ve binaların yapısal bileşeni olarak kullanımında vazgeçilmez kılar. Demir, aslında büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilebilecek olan çelik yapımında kullanılır. Çelik, en çok bilinen demir alaşımı olup, değişen oranlarda katışkılarına sahip pik demir (C, S, Si, P gibi), dökme demir (C, Si, Mn), karbon çeliği (C, Mn, S, P ve Si), dövülebilir dökme demir (% 0.2'den az C) ve alaşımlı çelik (C, Cr, V, Ni, Mo ve W) gibi demirin endüstride kullanılan diğer formları mevcuttur (Anonim, 2014b). Dünyada üretilen

metallerin % 90'ını demir ve çelik oluşturmaktadır. Bunun büyük bir bölümü düşük alaşımlı karbon çeliği halindedir. Karbon çeliği gerek mukavemeti, gerekse işlenebilirlik özellikleri bakımından makine ve ekipman imalatı için en elverişli metaldir. Üstelik fiyatı da en ucuzdur. Karbon çeliği, kurşun ve çinkonun üçte biri, alüminyum ve bakırın altıda biri ve nikel ve alaşımlarının da yaklaşık olarak yirmide bir fiyatındadır. Karbon çeliğinin en büyük dezavantajı, korozyona dayanıksız oluşudur ancak korozyona karşı alınan önlemlerle korozyonu azaltılmakta ve böylece endüstride rakipsiz olarak ekonomik malzeme haline gelmektedir. Endüstride saf haldeki demir ne üretilmekte ne de kullanılmaktadır. Yüksek fırınlardan elde edilen ham demir içinde birçok safsızlıklar bulunmaktadır. Bu demir ya dökme demir olarak kullanılmakta ya da içinde bulunan karbon oranı düşürülerek karbon çeliği haline getirilmektedir (Yalçın ve Koç, 1997). Demir ve çeliğin korozyona karşı korunmasında uygulanan yöntemler metal yüzeylerin boya, plastik, nikel, krom, bakır ve çinko gibi maddelerle kaplanmasıdır.

Kobalt, manyetik özellikte metalik bir element olup, davranış ve özellik bakımından nikel ile demire çok benzeyen bir metaldir. Kobalt, bilhassa elektrolizle diğer metallerin kaplanmasında kullanılır. Kobalt kaplama, çok parlak ve sert olduğu için nikelajdan daha iyidir. Fakat nikelaj daha ucuz olduğu için tercih edilmektedir. Hava çelikleri içinde % 5 ile 12 arasında kobalt bulunur. Kobalt, çeliklere % 40'a kadar ilave edildiği zaman mıknatıslanma özelliğini iyileştirir. Bu sebepten mıknatısların vazgeçilmez bir alaşım elemanıdır. Genel olarak kobalt; cam ve metal birleştirmelerinde yüksek sıcaklık, oksitlenme ve korozyon dayanımı gereken yerlerde, gaz türbinleri motorlarında, türbin paletlerinde, vida, civata, egzost çıkış kanalları ve benzeri yerlerde kullanılır. İçerisinde % 20-65 arasında kobalt bulunan alaşımlar şiddetli korozyon etkilerine, aşınmaya, oksitlenmeye direnç gösterirler. Bu bakımdan dişçilik ve cerrahi takımları, bıçak, pens, neşterler ile aydınlatma reflektörlerinde kobaltlı çelikler kullanılır. Bu çelikler genel olarak kobalt yanında krom, volfram veya nikel, volfram ve molibden içerirler (Anonim, 2014c).

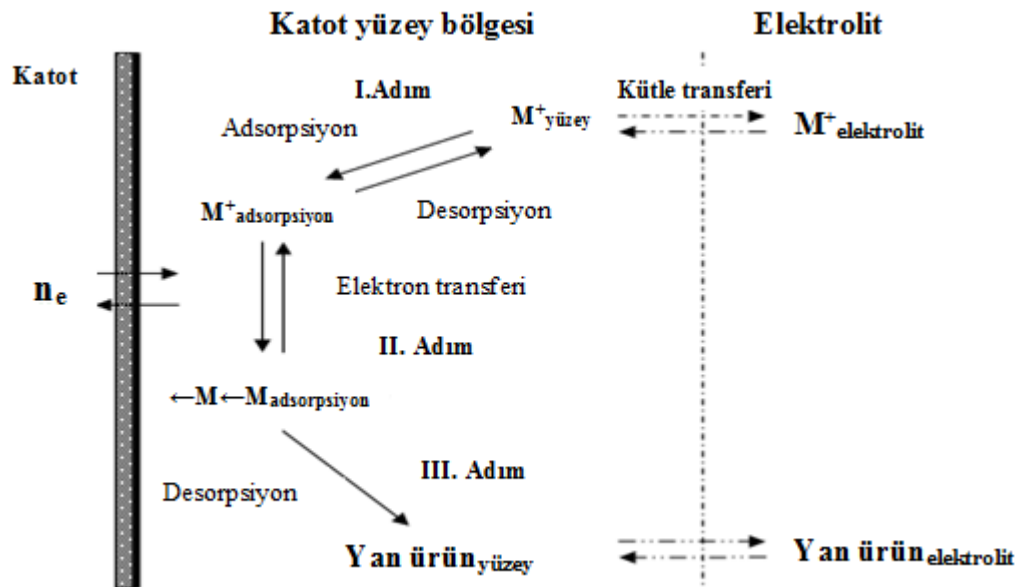
#### **1.6.7.2. Metal Alaşım Kaplama ve Özellikleri**

Alaşım üretimi için en önemli tekniklerden biri elektrokimyasal kaplama metodudur. Son zamanlarda alaşımların elektrokimyasal kaplamasındaki artan ilgi çoğunlukla mikro imalat ve mikro elektronik endüstrisinde ortaya çıkmıştır (Orinakova

ve ark., 2006; Chung ve ark., 2011). Elektrokimyasal olarak metallerin ve alaşımların kaplanması; sulu, organik ve ergimiş tuz elektrolitlerinden metal iyonlarının redüksiyonu ile gerçekleşmektedir (Paunovic ve Schlesinger, 1998; Yüksel ve Çakır, 2010'dan). Sulu çözeltilerden elektrokimyasal kaplama yöntemi, çözelti içinde bulunan metal iyonunun ( $M^{n+}$ ) redüklenmesi esasına dayanmaktadır (Eşitlik (1.3)).



Elektrokaplama, harici bir kaynaktan elektrik akımı uygulayarak elektrolit içinde bulunan metal iyonlarının (kasyonların) katot yüzeyi üzerinde redüklenmesi ile gerçekleşen elektrokimyasal bir reaksiyondur. Bir elektrokaplama sistemi temel olarak; anot (pozitif yüklü elektrot), katot (kaplanacak taban malzeme olan negatif yüklü elektrot), kaplanacak metallerin tuzlarının iyon halinde bulunduğu ve kaplama banyosu olarak da tanımlanan elektrolit ve harici bir güç kaynağından oluşmaktadır (Şekil 1.9).



**Şekil 1.9.** Katot bölgesindeki elektrokaplama reaksiyonlarının şematik gösterimi (Paunovic ve Schlesinger, 1998; Yüksel ve Çakır, 2010'dan)

I. Adım (iyon adsorpsiyonu); elektrolit içerisinde bulunan kasyonların (metal hidrat iyonları, kompleks iyonlar vs.), uygulanan potansiyelin etkisi altında; migrasyon, yayılma ve/veya mekanik karıştırma vasıtası ile katot yüzeyine doğru yayılmalarıdır.

II. Adım (elektron transferi); katot yüzeyindeki çift tabakaya giren metal hidrat iyonlarının (veya kompleks iyonların), burada bulunan yüksek elektriksel alandan dolayı hidrat kabuğunu kaybetmesi (veya kompleks iyon ligandından kurtulması) ve iyonun, katot yüzeyindeki elektron transfer prosesi sayesinde nötr hale gelip elektrot yüzeyine adsorbe olmasıdır.

III. Adım (yan ürünlerin desorpsiyonu); kaplama tabakasının oluşumu için gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda açığa çıkan yan ürünlerin, elektrot yüzeyinden yayınma veya mekanik karıştırma yolu ile uzaklaştırılmasıdır.

Brenner (1963) elektrokaplama ile elde edilen alaşımların bileşimini, hangi elektrokimyasal şartların etkileyeceğini karşılaştırmalı olarak irdelemiş olup alaşım kaplama davranışını “normal” ve “anormal” olmak üzere ikiye ayırmıştır. Normal kaplamada, daha soy olan element daha kolay kaplanırken kaplamanın bileşimi çözeltinin bileşimini yansıtmaktadır. Brenner’a göre anormal kaplama, normal olmayan bir davranış sergilemektedir. Anormal kaplama; daha az soy olan metalin öncelikli olarak kaplanması şeklinde tanımlanır ki bu davranış tipik olarak demir grubu metallerin birbirleri ile kaplanması esnasında görülmektedir (Diaz ve ark., 2002; Eliaz ve ark., 2010; Llavona ve ark., 2013). Demir grubu elementleri olan Ni, Fe ve Co arasında termodinamik olarak en soy olanı Ni, en az soy olanı ise Fe elementidir. Bu üç metal arasında ikili ya da üçlü olarak gerçekleşecek alaşım kaplama reaksiyonları kinetik olarak karşılaştırıldığında Ni’in hem Co hem de Fe’e göre öncelikli olarak kaplanması beklenebilir. Ancak anormal kaplama davranışı gereği Ni kaplama, Co ve/veya Fe kaplama tarafından yasaklanmaktadır ki benzer durum Co ile Fe arasında da mevcuttur. Normal alaşım kaplamaya göre ilginç olan bu kaplama davranışı sonucunda endüstriyel anlamda istenilen manyetik özelliklere sahip ikili ve üçlü demir grubu alaşımlar üretilmektedir (Yüksel ve Çakır, 2010). Yapılan çalışmalarda araştırmacıların aynı fikirde bulunduğu nokta termodinamik olarak soy olan metalin kaplanmasının daha az soy olan metal tarafından engellendiğidir.

### **1.6.7.3. Anormal Kaplama**

Demir grubu elementlerin elektrokaplamasına yönelik çalışmaların uzun yıllardan beri süregelmesinin temel nedeni söz konusu elementlerin endüstriyel önemleri olduğu

kadar kaplama prosesi esnasında “anormal kaplama” olarak isimlendirilen karakteristik bir olayın meydana gelmesinden de kaynaklanmaktadır. Literatürde anormal kaplama terimi ilk defa Brenner tarafından kullanılmıştır (Brenner, 1963). Anormal kaplama kompozisyonu, akım yoğunluğu, pH değeri, sıcaklık, uygulanan potansiyel ve alaşımın özelliğini etkileyebilen elektrolitteki diğer değişkenler ile ilgilidir (Chung ve ark., 2011). Anormal kaplama olayında alaşımı oluşturacak metallerin standart denge potansiyeli değerlerinden beklenenin aksine bir davranış gözlemlenmektedir. Demir grubu metaller için elektrokaplama prosesi esnasında elektrolitte meydana gelecek olan reaksiyonların standart hidrojen elektrotuna (SHE) göre standart denge potansiyelleri Çizelge 1.5’te verilmiştir (Jones, 1996; Yüksel ve Çakır, 2010’dan).

Demir grubu metallerin alaşım kaplamasına termodinamik olarak bakıldığında alaşımında tercihli olarak kaplamanın Ni>Co>Fe sırası ile gerçekleşeceği beklenir. Metallerin tek olarak elektrokaplama kinetikleri, metallerin akım yoğunluğu değerlerinin ( $I_{Ni} > I_{Co} > I_{Fe}$ ) standart denge potansiyellerine benzediğini göstermiştir. Söz konusu metallerin ikili alaşımlarının elektrokaplanması esnasında ise beklenenin aksine tercihli olarak kaplama sırasının Fe>Co>Ni şeklinde olduğu görülmüştür (Yüksel ve Çakır, 2010).

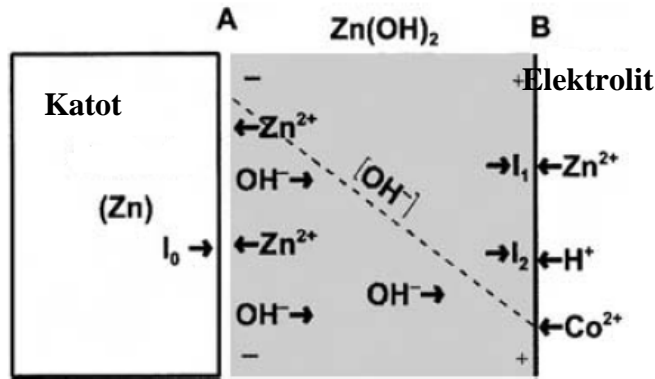
**Çizelge 1.5.** Reaksiyonların standart denge potansiyeli (Standart Hidrojen Elektroduna göre potansiyel (V))

| <b>Elektrokimyasal reaksiyon</b>       | <b>Standart denge potansiyeli (V)</b> |
|--|---------------------------------------|
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$  | 1.229                                 |
| $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$          | 0.000                                 |
| $Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni$        | -0.250                                |
| $Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co$        | -0.277                                |
| $Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$        | -0.447                                |
| $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | -0.828                                |

#### **1.6.7.4. Demir Grubu Üçlü Alaşımları İçin Anormal Kaplama Modelleri**

Çinko demir grubu alaşımların kaplama davranışları anormal bir davranış sergilemektedir. Örneğin, Zn-Co alaşım kaplama durumunda tercihen Co daha soy olmasına rağmen Zn kaplama oluşur, dolayısıyla yapılacak çalışmaya göre kaplama

parametreleri tercih edilmelidir. Dahms ve Croll (1965)'e göre Zn-Fe alaşımların alaşım kaplama davranışları bir hidroksit tutma modeliyle açıklanmaktadır. Bu açıklama daha sonra Zn-Co alaşımın kaplanması sırasında katot yüzeyine yakın pH artışını araştıran birçok araştırmacı tarafından desteklenmiştir (Gomez ve ark., 2001), (Higashi ve ark., 1981; Paunovic ve Schlesinger, 2006'dan). Bu modelde Zn, hidrojen çıkışının bir sonucu olarak kaplama süresince oluşmuştur, böylece katot civarında pH değerinde artış olduğu ileri sürülmüştür. Kobalt kaplama Zn(OH)<sub>2</sub> tabakası aracılığıyla Co<sup>+2</sup> iyonlarının akışı ile gerçekleşirken, çinko Zn(OH)<sub>2</sub> tabakası tarafından kaplanmıştır. Yeni hidroksit tutma modelindeki Zn-Co kaplama kavramındaki orta çinko hidroksit tabakası oluşumunu değiştirmemiştir, fakat bu tabakanın varlığının geçici olduğunu ve sabit olmadığını vurgulamıştır. Böylece bu modelin iki aşamalı bir kaplama süreci olduğu düşünülmektedir. Bu tartışma alaşım kaplamanın hâlâ gelişen bir konu olduğunu göstermektedir (Paunovic ve Schlesinger, 2006).



**Şekil 1.10.** Bir Zn(OH)<sub>2</sub> tabaka aracılığıyla Zn kaplama süresince meydana gelen reaksiyonları gösteren şema: (A) metal-hidroksit arayüzü, (B) hidroksit-elektrolit arayüzü (Paunovic ve Schlesinger, 2006)

Demir grubu alaşımları yani Fe, Co ve Ni genellikle kaplama sırasında anormal olay gösterirler (Chung ve ark., 2011). Zhuang ve Podlaha (2000)'ın NiCoFe alaşımı için uyguladığı deneysel kinetik çalışma sonuçları tek metal kaplama ile karşılaştırıldığında Fe kaplamanın hızı artarken Ni kaplamanın hızının azaldığı tespit edilmiştir. Bu üçlü sistemde yer alan Co'nun ise çalışma potansiyel aralığına bağlı olarak hem katalitik hem de engellenebilir etkiye maruz kalabileceği görülmüştür. Ancak üçlü alaşımlarda görülen kaplama hızının azalış veya artış büyüklüğü ikili alaşımlar için elde edilen değerlerden farklıdır. Örneğin, NiFe ikili alaşımı ile NiFeCo üçlü alaşımı

karşılaştırıldığı zaman nikelin kısmi akım yoğunluğunun üçlü sistemde daha az engellendiği görülmektedir. Buna karşılık Fe'in kısmi akım yoğunluğu ikili sisteme göre üçlü sistemde daha fazla artış göstermiştir ki bunun nedeni sistemde kendinden daha soy iki metalin (Ni ve Co) varlığı olarak düşünülmüştür (Yüksel ve Çakır, 2010).

Zhuang ve Podlaha (2003)'ün yaptığı bir diğer deneysel çalışma ile NiCoFe üçlü alaşım sisteminde Fe'in kısmi akım yoğunluğunun çözeltideki  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ile değişmediği buna karşılık Co'nun kısmi akım yoğunluğunun ise çözeltideki  $Co^{+2}$  konsantrasyonu ile değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Üçlü alaşım sisteminde Co'nun kaplama hızı, çözeltideki artan  $Co^{+2}$  ve azalan  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ile artış göstermektedir. Ni kısmi akım yoğunluğu ise çözeltideki  $Co^{+2}$  konsantrasyonundaki değişimlerden bağımsız,  $Fe^{+2}$  konsantrasyonundaki artış ile azalma göstermektedir. Karışık metal ara ürünlerinin  $[(FeNi)^{+3}_{ads}$  ve  $(FeCo)^{+3}_{ads}]$ , NiCoFe üçlü alaşım sistemlerinde Fe'in hızını artırırken Ni ve Co'nun hızını azalttığı görüşü öne sürülmüştür (Yüksel ve Çakır, 2010).

Lodhi ve ark. (2007) yaptıkları deneysel çalışma ile ZnCo ve ZnCoFe alaşımları için yapılan elektrokaplama sonucunda klorürlü ortamda ve farklı sıcaklıklarda akım yoğunluğu geçişiyle normal kaplamadan anormal kaplamaya geçişin meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Akım yoğunluğu geçişi altında yüksek miktarda Co elde edilirken akım yoğunluğu geçişi üstünde ise (anormal kaplama aralığı) hem ZnCo hem de ZnCoFe alaşım kaplamalar elde edilmiştir. Normal kaplamadan anormal kaplamaya geçişteki akım yoğunluğu geçişinin katodik potansiyel ya da polarizasyonun değişimiyle ilgili olduğu düşünülmektedir.

### **1.6.8. İletken Polimerlerle Kaplama**

Metaller ve/veya alaşımların korozyondan korunması için kaplama malzemesi olarak iletken polimerlerin kullanımı son zamanlarda yeni araştırma alanlarından biri haline gelmiştir (Kilmartin ve ark., 2002; Patil ve ark., 2004). Metallerin korozyondan korunması için iletken polimerlerin kullanımı üzerine 1990'ların ortalarında çok sayıda çalışma ortaya çıkmıştır (Patil ve ark., 2004).

Son yıllarda iletken polimerlere olan ilgi ve araştırmalar, bu malzemelerin kendine has fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısı ile farklı kullanım alanlarında üstünlük sağlaması bakımından giderek artmaktadır (DeBerry, 1985; Murray, 1994).

İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemler ile metaller üzerine kaplanması alternatif bir yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntemde, anilin, pirol, tiyofen gibi monomerler, elektrokimyasal yükseltgenme ile polimerleşerek, metal üzerinde iletken bir kaplama filmi oluşturmaktadır. Çok yaygın olarak anilin, pirol, tiyofen ve bunların süstitiye bileşiklerinden oluşturulmuş iletken polimerler üzerine birçok yayın vardır (Shah ve Iroh 2002, Kendig ve ark. 2003, Moraes ve ark. 2003, Martyak 2004, Guimard ve ark. 2007).

## **1.7. İletken Polimer Kaplamalar ve Korozyon**

### **1.7.1. İletken Polimerler**

Polimerler, bazı organik moleküllerin kendi aralarında ya da başka moleküllerle makromoleküller oluşturacak biçimde birleşmeleri ile oluşan yapılara verilen genel bir isimdir. Herhangi bir organik molekül bazı merkezlerinden kimyasal bağ yapacak şekilde aktive olabilir ve bu en küçük birim monomer olarak adlandırılır. Aynı tür monomerlerin kimyasal tepkime ile birleşerek polimerleşmesi yanında, farklı monomerler de, ardışık, karmaşık, çapraz vb. şekilde bağlanarak polimerleşebilirler. Bu tür polimerler ise genel olarak kopolimer, terpolimer gibi isimlerle tanımlanır.

Polimerler ilk elde edildiği yıllardan sonra uzun süre, plastik malzeme imalinde ve sadece yüzey kapatıcı kaplama (boyama gibi) amaçlı olarak kullanılmışlardır. Polimerleşme aşamasında monomerlerin aktif merkezleri bloke olduğu için elektriği iletmeyen, sadece kimyasal yolla elde edilebilen, yalıtkan özelliği nedeniyle elektriksel iletme karşı yalıtıcı ve korozyondan korunma uygulamalarında metal yüzeyini sadece kapatarak dış ortama karşı yalıtım sağlayan bir kaplama olarak değerlendirilmişlerdir. Bazı polimerlerin içinde hapsolmuş iyonlar yardımıyla bir miktar da elektriksel iletkenlik gösterdikleri zamanla anlaşılmıştır. Ancak, 1970'li yıllarda MacDiarmid, Shrikawa ve Heeger tarafından bazı polimerlerin yüksek elektronik iletkenliği saptandıktan sonra, bu malzemelerin elektrokimyasal olarak da üretilebileceği ve hatta zamanla metallerin yerine kullanılabileceği (sentetik metal) anlaşılmıştır. Bu yaklaşım

iletken polimerler üzerinde yapılan geliştirme çalışmalarının artmasına neden olmuştur (Pawar ve ark., 2003). Örneğin, polipirol ve poli(N-metilpirol) gibi türevlerinin, yüksek elektrik iletkenliklerinden dolayı oksitlenebilir metaller üzerinde koruyucu kaplamalar olarak kullanılmaları önerilmiştir (Mahmoudian ve ark., 2011). İletken polimerlerin en önemli özelliği sadece elektrik iletmesi değil, aynı zamanda belirli merkezleri arasında yük alışverişi yaparak redoks dengesi kurabilmesidir. Bu özelliği ile bu tür polimerler birçok metalin redoks dengeleri arasına girmekte ve metal yüzeyine kaplandığı zaman aralarında bir galvanik eşleme oluşarak, sentetik bir metal ile doğal metal arasında yük alışverişi gerçekleşebilmektedir. Örneğin, polianilin çok cazip bir iletken polimerdir çünkü proton ve elektron alış verişi ile karakterize edilmiş redoks mekanizmaları vardır ve iyi kararlılıklar gösterir (Palaniappan, 2001). Bunun dışında polimer dışardan uygulanacak potansiyelle redoks dengeleri dışına, istenilen yöne kaydırılabilmekte ve polimerin indirgenmiş ya da yükseltgenmiş formunun oluşturulması sağlanabilmektedir. Metal yüzeyinde iletken polimerin denetimli bir biçimde istenilen kalınlıkta oluşturulabilmesi de ayrı bir avantajdır (Erbil ve ark., 2008).

Metal yüzeyinde oluşturulacak iletken polimerin iletkenliği iyi olmalı, kararlı olmalı ve porozitesi düşük olmalıdır. Bu özelliklerin sağlanabilmesi de sentez koşulları ayarlanarak gerçekleştirilir. Sentez yapılacak çözeltinin pH'ı, kaplanacak metalin türü, kaplama tekniği polimerin özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Polimerin korozyona karşı koruma etkisi de aynı şekilde polimerin sentez koşulları, korozif ortamın bileşimi ve fizikokimyasal koşulları ile yakından ilişkilidir (Erbil ve ark., 2008).

### **1.7.2. İletken Polimerlerin Korozyonu Önlemede Kullanımı**

Metallerin korozyonu tüm dünyada birçok problem oluşturmaktadır. Metallerin korozyon problemini ele almak için yıllardır birçok metot geliştirilmektedir. Bunların arasında polimer kaplama endüstride yaygın bir şekilde kullanılan yöntemdir (Iroh ve Su, 1998). İletken polimerlerin başlıca özellikleri; kolay hazırlanmaları, oda sıcaklığında elde edilebilmeleri, korozyona karşı dayanıklı olmaları ve kendilerinin de korozif olmamalarıdır. Korozyona karşı koruma amaçlı olarak iletken polimerler daha çok demir, bakır, alüminyum, nikel gibi metaller ve bunların alaşımları üzerine

kaplanmaktadır. Oldukça düşük maliyetlerle teknik metaller üzerine tek adımda elektrokimyasal yoldan kaplanabilmektedirler ve toksik değillerdir (Erbil ve ark., 2008).

İletken polimerlerin korozyondan koruma etkileri, dört farklı mekanizma ile açıklanabilir.

#### **1.7.2.1. Elektrokimyasal Ara Yüzeyin Değişmesi (Metal-Çözelti Elektrokimyasal Ara Yüzeyinin Yerini Polimer-Çözelti Ara Yüzeyinin Alması)**

Elektrokimyasal ara yüzeyin değişmesi, aktif bir metalin korozyonu önlemek amacıyla daha soy bir metal (nikel veya krom gibi) ile kaplanması durumuna benzetilebilir. Bu kaplama alttaki metali tamamen izole ederek, korozif çevrenin sızmasını engeller. Bu durum, elektrokimyasal ara yüzeyin artık aktif metal/çözelti ara yüzeyi değil, soy metal/çözelti ara yüzeyi olduğu anlamına gelmektedir. Bu kaplama, soy metal tabakasında delik ya da çizik gibi herhangi bir kusur olmaması durumunda etkilidir; bu kusurların bulunması durumunda ise aktif ve soy metaller arasındaki galvanik eşleşmeden dolayı yerel korozyon olur (Çakmakçı, 2010).

#### **1.7.2.2. Yükseltgenmiş Haldeki Polimerin Metali Pasifleştirmesi**

Metal yüzeyinin pasifleşmesi, yükseltgenmiş formdaki iletken polimerin, metal potansiyelini çözünme hızının yavaş olduğu pasif bölgede tutması varsayımına dayanır.

#### **1.7.2.3. İnhibitör Özelliği Gösteren Eşlenik İyonların Kendiliğinden İyileştirme (Selfhealing) Etkisi**

İletken polimerle kaplı metal üzerinde çizik olduğunda, polimer ve metal arasında galvanik eşleşme olur. Bu galvanik eşleşme, bir taraftan polimerin indirgenmesi ile doplayıcı anyonların serbest kalmasını, diğer taraftan metalin yükseltgenmesini içerir. Ayrıca polimer yüzeyinde oksijenin indirgenmesi polimerin yükseltgenmesine neden olur; kaplamadaki çizik üzerinde oksijen indirgenmesi ise OH<sup>-</sup> iyonlarının oluşumuna neden olur. Metale bağlı olarak, iki etkinin oluşacağı tahmin edilebilir. Metalin potansiyeli çiziklerin içinde metal oksit oluşumuna neden olur (metal demir ya da bakır ise pasifleşme görülür) metal veya doplayıcı anyonlar anodik ya da katodik inhibitörler olarak davranır (Cook, ve ark., 2004; Çakmakçı, 2010'dan). Kaplamada küçük bir kusur

ortaya çıktığında, inhibitör salınır ve metal ile bölgesel olarak reaksiyona girmesiyle kendiliğinden iyileşme sağlanır.

#### **1.7.2.4. Polimere Katılan Çapraz Bağlayıcılara Bağlı Olan Bariyer Etkisi**

Güçlü bir bariyer etkisi, oksijen ve suyun kaplamadan içeri difüzyonunu azaltır; dolayısıyla da ara yüzeydeki korozyonu yavaşlatır (Thomas, 1991; Sangaj ve Malshe, 2004; Çakmakçı, 2010'dan). Bununla birlikte klorür gibi aşındırıcı anyonların, kaplamadan difüzyonu korozyon nedeni olup bariyer etkisinde dikkate alınmalıdır. Polimerin iletken olup olmamasına bağlı olmaksızın oksijen ve suyun difüzyon hızı, polimerin porozitesine bağlıdır. Ancak klorür iyonlarının difüzyonu polimerdeki iyon değişimi sırasında olur ve doplanmış haldeki iletken polimer için kritiktir. Dolayısıyla doplayıcı anyonun doğasına bağlı olarak korozyona yol açtığından önemlidir (Hien ve ark., 2005; Çakmakçı 2010'dan).

Korozyona karşı kullanılan bazı iletken polimerler; poli(anilin), poli(pirol), poli(indol), poli(tiyofen), poli(N-Metilpirol), poli(o-anisidin)'dir. Polimerlerle yapılan tek tabaka kaplamaların (homopolimer) korozyonu önlemede etkili olduklarına dair birçok çalışma vardır (Camalet ve ark., 1996; Zarras ve ark., 2003; Martins ve ark., 2004; Biallozor ve Kupniewska, 2005; Yano ve ark., 2007). Çok tabakalı polimer kaplamaların (kopolimer, terpolimer) tek tabakalı kaplamalara göre korozyonu önlemede daha etkin olduklarına dair pek çok çalışma yapılmıştır (Tan ve Blackwood, 2003; Tüken ve ark., 2007; Özyılmaz ve ark., 2007; Tanveer ve Mobin, 2012).

Yapılan bu çalışmanın amacı;

- Zn metal ve ZnFe ve ZnFeCo alaşımlar ile kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeylerine sodyum okzalat ve sodyum tartarat gibi iki farklı elektrolit ortamında poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) terpolimer filmleri sentezlemek,
- İki farklı ortamda elde edilen karbon çelik/metal kaplama/terpolimer film ve karbon çelik/alaşım kaplama/terpolimer film elektrotların yüzey yapılarını elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik olarak incelemek,

- İki farklı ortamda elde edilen karbon çelik/metal kaplama/terpolimer film ve karbon çelik/alaşım kaplama/terpolimer film elektrotların antikoroziyon özelliklerini incelemektir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**Iroh ve Su (2000)**, polipirol ve poli(N-Metilpirol) kaplı çeliğin korozyon performanslarını DC polarizasyon ve EIS yöntemlerini kullanarak incelemiştir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda polipirol kaplamaların varlığı korozyon potansiyelinde önemli derecede artış gösterirken, karbon çeliğin korozyon oranı ve korozyon akımında sert bir şekilde azalma göstermiştir. Ayrıca poli(N-Metilpirol) kaplı karbon çeliğin korozyon direncinin polipirol kaplı karbon çeliğin direncinden daha düşük olduğu belirlenmiş olup polipirolün, reaktif metallerin korozyon koruması için oldukça iyi olduğunu tespit etmişlerdir.

**Wankhede ve ark. (2002)**, poli(o-anisidin) kaplamaları sulu okzalik asit içerisindeki o-anisidin monomerinin elektrokimyasal polimerizasyon ile düşük karbon çeliği üzerine sentezleyerek gerçekleştirmişlerdir. Bu kaplamalar dönüşümlü voltametri, FTIR spektroskopisi, XRD ölçümleri ve SEM ile karakterize edilmiştir. Sulu okzalik asit ortamındaki düşük karbon çelik yüzeyinin polarizasyonunun, kristal demir (II) okzalat tabakasının ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oluşumu aracılığıyla bu yüzeyin pasivasyonu ile sonuçlandığını gözlemlemişlerdir. Yüzey üzerinde o-anisidin monomeri varlığında, o-anisidin elektrokimyasal polimerizasyonu ile yüksek tutunma özelliğine sahip, homojen, koyu yeşil poli(o-anisidin) kaplama elde etmişlerdir.

**Tan ve Blackwood (2003)**, polianilin ve polipirol iletken polimerlerin kombinasyonlarının oluşumu olan çok katmanlı poli(anilin-co-pirol) kaplamaları galvanostatik olarak hem karbon çelik hem de paslanmaz çeliğe sentezlemişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanarak klorürlü ortamlarda korozyona etkin bir bariyer sağlamak için bu kopolimerlerin etkinliklerini değerlendirmişlerdir. Karbon çeliği yüzeyine kaplanmış çok katmanlı kaplamaların tek katmanlı polianilin kaplamasına göre çok etkin olmadığı ve çok katmanlı poli(anilin-co-pirol) kaplamaları oluşturmak için karmaşık işlemlerin izlenilmesinin gereksiz olduğu sonucuna varmışlardır. Ancak paslanmaz çelik elektrot kullanıldığında çok katmanlı kaplamaların tek katmanlı kaplamalara göre ve özellikle de çukurcuk korozyonunu önlemede daha etkin oldukları bulmuşlardır. Kaplamanın koruma etkinliğinin kaplama sırasına bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir. Çalışmalarında polianilin yüzeyine, polipirol kaplamanın en iyi korumayı sağladığını bulmuşlardır.

**Özyılmaz ve ark. (2004)**, çalışmalarında polianilin filmi (PANI) elektrokimyasal olarak yumuşak çelik (MS) ve nikel kaplanmış (1µm) yumuşak çelik yüzeyine (MS/Ni) sentezlemişlerdir. Bu sentezi 0.10 M anilin içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yumuşak çelik ve nikel kaplanmış yumuşak çelik yüzeyinde PANI film kaplı elektrotların % 3.5 NaCl çözeltisi içerisindeki korozyon performanslarını değerlendirmek için AC impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanmışlardır. Nikel kaplamanın yumuşak çelik elektrot korozyonunu büyük ölçüde azalttığını ve MS üzerine etkin bir bariyer etkisi yaptığını gözlemişlerdir. Bu çalışma sonucunda PANI ile kaplanmış MS ve MS/Ni elektrotlar ile çıplak elektrotların korozyon dirençlerini karşılaştırmışlar ve PANI kaplı Ni kaplanmış yumuşak çelik elektrotların (MS/Ni/PANI) korozyon dirençlerinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

**Ocon ve ark. (2005)**, iletken polipirolü galvanostatik elektropolimerizasyon ile MS elektrotlara sulu çözelti (0.10 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kullanarak sentezlemişlerdir. Doplanmış ve doplanmamış polipirol kaplı elektrotların elektrokimyasal sonuçlarını çıplak MS elektrotlar ile karşılaştırmışlardır. Doplanmamış polipirol kaplı elektrodun korozyon sürecine karşı korumada kayda değer bir ilerleme gösterdiğini tespit etmişlerdir.

**Grgur ve ark. (2006)**, çalışmalarında kaplanmış polipirolün 0.10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, lineer polarizasyon ve polarizasyon ölçümlerini kullanmışlardır. Yumuşak çelik ve camı karbon elektrot yüzeyine sentezlenen polipirol filmi, 0.10 M okzalik asit içerisinde 0.10 M pirolün çözünmesiyle hazırlanan sulu çözeltisinde, 2000 s de, 1 mA cm<sup>-2</sup> sabit akım yoğunluğunda, elektropolimerizasyon yöntemiyle elde etmişlerdir. Yardımcı elektrot platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanmışlardır. Bu çalışma sonucunda polipirol kalınlığını 1.80 µm olarak ölçmüşlerdir.

**Özyılmaz ve ark. (2006)**, polianilin (PANI) kaplamaları iki farklı tarama hızı uygulayarak (10 ve 50 mV/s) 0.10 M anilin içeren 0.30 M okzalik asit çözeltisi içerisinde paslanmaz çelik yüzeylerine sentezlemişlerdir. Her iki durumda da sentezledikleri polimer filmlerin homojen ve yapışkan bir yapıda olduklarını belirtmişlerdir. PANI kaplamaların korozyon performanslarını 0.10 M HCl çözeltisi içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniği ve açık devre potansiyeli zaman (E<sub>ocp</sub>-t) diyagramları ile araştırmışlardır. Düşük tarama hızında sentezledikleri

polimer filmin, yüksek tarama hızında sentezlediklerinden daha iyi bir bariyer özellik gösterdiğini bulmuşlardır. Düşük tarama hızında kapladıkları PANI filmin paslanmaz çeliğe korozif ortamda uzun süre önemli bir koruma sağladığını ve aynı zamanda elektrot yüzeyinde demir ve krom oksit tabakalarının oluşmasına katkıda bulunan polimer filmin katalitik davranışının korozyon hızını azalttığını gözlemlemişlerdir.

**Pawar ve ark. (2007)**, poli(anilin-co-o-toluidin) kaplamaları elektrokimyasal yolla anilin ve o-toluidin içeren sodyum tartarat çözeltisinde düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaları, dönüşümlü voltametri, ultraviyole-visible spektroskopisi, Fourier transform infrared spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Üretilen kopolimerin optik absorpsiyon spektrumunun ayrı ayrı polianilin ve poli(o-toluidin)'in spektrumlarından oldukça farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Poli(anilin-co-o-toluidin) kopolimer kaplamaların korozyon performanslarını % 3 NaCl çözeltisi içerisinde açık devre potansiyeli ölçümleri ve bir potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçlarından poli(anilin-co-o-toluidin) kopolimer kaplamaların düşük karbon çeliğine ayrı ayrı homopolimerlerden daha etkili bir koruma sağladığını bulmuşlardır. Korozyon hızı sonuçlarının ise kopolimer sentezi için kullanılan o-toluidin monomer oranına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

**Tüken ve ark. (2007)**, polipirol filminin su alma ve buna bağlı olarak dayanım yetersizliğinin üstesinden gelmek için pirol ve N-metilpirolün kopolimerizasyonunu ve iki katmanlı uygulamasını % 3.5 NaCl çözeltisinde yapmışlardır. Poli(N-metilpirol) kaplamanın korozyona karşı etkinliğinin polipirol kaplamadan daha az olduğu görülmüştür. Bu durum, poli(N-metilpirol) filminin yumuşak çeliğe adsorpsiyonunun zayıf olması ile ilişkilendirilmiştir. Film polipirol üzerine kaplandığında, korozyona karşı korumanın daha iyi olduğunu gözlemişlerdir. Poli(pirol-co-N-metilpirol) oksalik asit çözeltisinden monomerleri değişik oranlarda olacak şekilde sentezlenmiştir. N-metilpirol:pirol oranı (1:3) olan kopolimer kaplamanın bariyer özelliğinin, polipirol homopolimer kaplamadan daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. En düşük etkinliğe (1:1) oranda oluşturulan filmin sahip olduğu bulmuşlardır.

**Yalçınkaya (2008)**, yaptığı çalışmada, poli(pirol-co-o-toluidin)'i, klorürlü ve sülfatlı çözeltilerde demirli malzemeler yüzeyinde elektrokimyasal olarak

sentezlemiştir. Kopolimer sentezini farklı monomer (9:1, 8:2 ve 7:3) oranlarındaki pirol: o-toluidin çözeltilerde gerçekleştirmiştir. Üretilen kopolimer kaplamaların korozyon davranışları Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelemiştir. Bütün monomer oranlarında sıcaklığın kopolimerizasyonda ve film gelişiminde çok önemli bir rol oynadığını, korozyon testleri sonucunda ise MS elektrot yüzeyine kaplanan 8:2 oranındaki kopolimer filminin hem % 3.5 NaCl çözeltisinde hem de 0.05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diğer oranlardaki kaplamalara göre MS elektroda daha etkin bir koruma sağladığı ve bunun yanında paslanmaz çelik elektrot yüzeyine kaplanan 9:1 oranındaki kopolimer kaplamanın ise yine her iki ortamda da diğer oranlardaki kaplamalara göre paslanmaz çelik elektrodun korozyonuna karşı en etkin korumayı sağladığını gözlemiştir.

**Karahan ve ark. (2008)**, çalışmalarında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş Zn, ZnFe ve ZnFeNi kaplamaların korozyon davranışlarını arttırmak için çelik bileşenler için koruyucu kaplama olarak endüstriyel kullanımında oldukça önemli bir yer tuttuğunu belirtmişlerdir. Katkı maddesi olarak kullanılan jelatinin varlığında ve yokluğunda asit sitrat çözeltisinde sentezlenen Zn, ZnFe, ZnFeNi kaplamaların yapılarını ve korozyon davranışlarını incelemiştir. Zn matris içerisindeki Fe ya da FeNi'in varlığının Zn kaplamadaki korozyon direncini arttırdığını belirlemiştir. Kaplama banyosundaki jelatinin ise Zn, ZnFe ve ZnFeNi kaplamaların korozyon direncini arttırdığını tespit etmişlerdir.

**Karahan ve Güder (2009)**, Zn, ZnNi, ZnFe ve ZnFeNi alaşımlarını asidik klorür ve sülfat elektrolitlerinden elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir ve bu alaşımların özelliklerini karşılaştırmışlardır. Farklı klorür, sülfat ya da klorür sülfat banyolarından elde edilen Zn, ZnNi ve ZnFeNi alaşımlarının korozyon direnci ve uygun elektrokaplama davranışlarını dönüşümlü voltametri ve doğrusal taramalı voltametri yöntemi kullanarak incelemiştir ve yapılan analizler sonucunda ZnNi alaşımının en iyi korozyon koruyucu özellikte olduğunu bulmuşlardır.

**Yalçınkaya ve ark. (2010)**, pirol, o-anisidin ve o-toluidin'in terpolimerlerini düşük karbon çeliği üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Sentez çözeltisi olarak sırasıyla 2:1:1 monomer oranındaki pirol, o-anisidin ve o-toluidin içeren okzalik asit çözeltisi kullanmışlardır. Çelik üzerinde kaplama malzemesi olarak bu terpolimer filmin kararlılığını % 3.5 NaCl çözeltisinde incelemiştir. Böylesine zor koşullar

altında sonuç olarak, terpolimer filmin su girişine karşı düşük geçirgenlik gösterdiğini elde etmişlerdir. 72 saat bekleme süresi sonrasında bile, çelikteki koruyucu kaplama davranışını tespit etmişlerdir.

**Pruna ve Pilan (2012)**, galvanik elektrokaplama yöntemi kullanarak saf çinko elektrot yüzeyine PANI/PPy kompozit kaplamaların sentezini gerçekleştirmişlerdir. potansiyodinamik polarizasyon, açık devre potansiyel ölçümleri ve EIS yöntemlerini kullanarak klorürlü ortamda korozyona karşı etkili bariyer sağlamak için bu kompozit kaplamaların kabiliyetlerini değerlendirmişlerdir. FTIR spektroskopisi ve SEM gözlemleri değiştirilen elektrotların morfolojileri ve yapılarını karakterize etmek için kullanılmıştır. Düşük yoğunlukta galvanostatik olarak kaplanan kaplamaların etkin ortama yönelik koruma kabiliyeti bakımından en iyi kalitede olduğunu belirlemişlerdir. PANI/PPy kompozit kaplamaların korozyondan korunmasıyla ilgili tek polimer kaplamalardan önemli derecede daha iyi özellikte olduğunu bulmuşlardır.

**Amirat ve ark. (2013)**, klorürlü asidik çözelti içerisindeki ZnFe biriktirmenin kinetiğini dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak araştırmışlardır. Anormal biriktirme tespit etmişlerdir ve bu mekanizmanın elektrolitik banyodaki Zn(II)/Fe(II) konsantrasyon oranına bağlı olduğunu bulmuşlardır. Kaplamaların morfolojileri ve yapıları üzerine depolama parametrelerinin etkisi karakterizasyon teknikleri ve anodik linear sweep voltametri tekniği kullanarak tartışmışlardır. Zn(II)/Fe(II) arasındaki oranın, alaşımların yapısını önemli derecede etkilediğini bulmuşlardır. Yoğun, düzgün ve tek fazlı ZnFe kaplamaların elde edilebileceği sonucuna varmışlardır.

**Tozar ve Karahan (2014)**, ZnNi alaşım kaplamalarını galvanostatik olarak 10 mA cm<sup>-2</sup> den başlayarak 30 mA cm<sup>-2</sup> ye kadar çeşitli akım yoğunlukları uygulayarak üretmişlerdir. Kaplamaların yüzey morfolojilerini SEM tekniği ile kristal yapılarını ise XRD ile incelemişlerdir. Korozyondan korunma özellikleri için açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri (Tafel) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanarak çalışmışlardır. Depoladıkları alaşım kaplamalar sıkı ve nano boyutta olmuştur. En iyi korozyon koruma performansını 30 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda elde ettikleri numuneler üzerinde elde etmişlerdir. Önemli ölçüde elde ettikleri ZnNi alaşımlarını yumuşak çeliğin korozyona karşı korunması için kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

**Özyılmaz ve ark. (2014a)**, polianilin kaplamaları ZnCo alaşım kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyine (MS/ZnCo) 0.20 M sodyum okzalit çözeltisinde üç farklı tarama hızı (25 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s) kullanarak dönüşümlü voltametri tekniği ile elde etmişlerdir. Polianilin kaplanmış ZnCo elektrot ve polianilin kaplanmamış ZnCo elektrotların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisinde AC impedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrileri yardımıyla incelemişlerdir. Polianilin kaplamaların, korozyonu önlemede ZnCo kaplı karbon çelik elektrot için etkili koruma ve önem sağladığını tespit etmişlerdir. Ayrıca yüksek tarama hızında (100 mV/s) sentezlenen polianilin filmin katalitik etkisi sayesinde koruyucu oksit tabaka oluşumundan dolayı korozyona karşı en iyi performans gösterdiğini bulmuşlardır.

**Özyılmaz ve ark. (2014b)**, yaptıkları çalışmada, ZnFeCo kaplamayı karbon çelik elektrot yüzeyine (MS/ZnFeCo) 3 mA akım uygulayarak kronopotansiyometri tekniği ile sentezlemişlerdir. Poli(anilin-co-o-anisidin), poli(anilin-co-pirol), poli(anilin-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol) kopolimer kaplamaları ise 0.20 M sodyum okzalit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Homojen kopolimer film sentezi için monomer oksidasyonu ve film gelişiminden önce ZnFeCo kaplı karbon çelik elektrot yüzeyinin pasivasyonunun gerekli olduğunu bulmuşlardır. Çıplak karbon çelik ve ZnFeCo kaplı karbon çelik elektrotların korozyon performanslarının, kopolimer film kaplı ZnFeCo elektrotlar ile karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğunu gözlemişlerdir. Kopolimer filmlerin uzun bekleme sürelerinde ZnFeCo kaplanmış karbon çelik yüzeyinde önemli fiziksel bariyer özellik gösterdiklerini bulmuşlardır.

**Akdağ (2014)**, yaptığı çalışmada, ZnCo alaşım kaplanmış karbon çelik yüzeyine sodyum okzalit ve sodyum tartarat çözelti ortamlarında homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmleri dönüşümlü voltametri tekniği kullanarak sentezlemiştir. Kaplamaların korozyon performanslarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman ( $E_{ocp}-t$ ) teknikleriyle tespit etmiştir. Elde ettiği kaplamaların yüzey ve yapı analizlerini SEM ve FTIR tekniklerini kullanarak, karakterizasyonlarını ise doğrusal taramalı voltametri ile belirlemiştir. Elde ettiği sonuçlara göre, kopolimer filmlerin antikorozyif özelliğinin monomer oranlarıyla oldukça ilişkili olduğunu, homopolimer filmlerden yapısal ve antikorozyif özellik bakımından farklı olduklarını tespit etmiştir. Elektrolit türünün sentezlenen filmlerin

yapısal ve bariyer özelliklerine önemli oranda etki ettiğini bulmuştur. Sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin bariyer ve katalitik özellikleri ile ZnCo kaplı karbon çelik elektrotların korozyonu önlemede önemli ve etkili rol oynadıklarını ortaya çıkarmıştır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çinko kaplama için; çinko klorür (Merck), amonyum klorür (Merck), taşıyıcı madde olarak Surtech 758-1 (Dede Kimya) ve parlatici madde olarak Surtech 758-2 (Dede Kimya) kullanılmıştır.

Çinko-demir alaşım kaplama için; çinko sülfat (Merck), demir (II) sülfat (Merck), borik asit (Merck), sodyum sülfat (Merck) ve glisin (Merck) kullanılmıştır.

Çinko-demir-kobalt alaşım kaplama için; çinko sülfat (Merck), demir (II) sülfat (Merck), kobalt (II) sülfat (Alfa Aesar), borik asit (Merck), sodyum sitrat (Merck), amonyum klorür (Merck), sodyum sülfat (Merck) kullanılmıştır.

Terpolimer filmlerin sentezi için; sodyum okzalat (Merck), sodyum tartarat (Merck), anilin (Merck), o-anisidin (Merck), pirol (Merck) ve N-metilpirol (Merck) kullanılmıştır.

Korozyon testleri ve karakterizasyon için; sodyum klorür (J. T. Baker), sodyum sülfat (Merck) ve EDTA (Bio-Optica) kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

**Elektrokimyasal Analiz Cihazı:** Dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, açık devre potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve EIS ölçümleri CHI 660B ve CHI 606C Electrochemical Workstation cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

**Dijital Fotoğraf Makinesi:** Kaplamasız, metal ve metal alaşım kaplı ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrotların fotoğraflarını çekmek için kullanılmıştır.

**Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):** Kaplamasız, metal ve metal alaşım kaplı ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrotların yapı morfolojilerini belirlemek için JEOL JSM-5500 LV marka SEM cihazı kullanılmıştır.

**Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi:** Terpolimer filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Perkin-Elmer Spectrum 65 model FTIR cihazı kullanılmıştır.

**X-Ray Diffraction (XRD) Cihazı:** Metal ve metal alaşım kaplamaların kristalografik yapısının belirlenmesinde Panalytical X'pert Pro XRD cihazı kullanılmıştır.

### 3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar

**Çalışma Elektrotları:** Çizelge 3.1'de elementel bileşimleri verilen yüzey alanı 0.05 cm<sup>2</sup> olan karbon çelik elektrotlar kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Çalışmada kullanılan karbon çelik elektrotların elementel bileşimi (% w/w)

| C     | Mn    | Si    | S     | Pb    | Fe    |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.056 | 0.450 | 0.140 | 0.004 | 0.010 | 99.34 |

**Karşı Elektrot:** 0.09 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip platin levha

**Referans Elektrot:** Ag/AgCl (3 M KCl)

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Silindirik karbon çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak ve yüzey alanı belli olacak şekilde kalın bir poliesterle kaplanarak oluşturulmuştur. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda çeşitli boyutlardaki (600-1000-1200 grid) zımpara kâğıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton:etanol karışımı ve saf su ile temizlenmiştir.

### 3.2.2. Sentez

#### Elektrokimyasal Kaplama

Karbon çelik elektrot yüzeyleri, tek hücreli üç elektrot sistemi kullanılarak galvanostatik teknik ile akım değerleri Zn için 4 mA, ZnFe için 3 mA ve ZnFeCo için 3 mA olan metal ve metal alaşımları ile kaplanmıştır. Zn, ZnFe ve ZnFeCo metal ve metal alaşım kaplama banyolarının içerikleri ve pH'ları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Metal ve metal alaşım kaplama banyolarının pH'ları ve kompozisyonları

|  | <b>Zn</b> | <b>ZnFe</b> | <b>ZnFeCo</b> |
|--|-----------|-------------|---------------|
| <b>pH</b>  | 5.5       | 4.0         | 5.0           |
| <b>ZnCl<sub>2</sub></b>                                      | 50 g/L    | -           | -             |
| <b>ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>                      | -         | 41.25 g/L   | 143.5 g/L     |
| <b>FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>                      | -         | 20 g/L      | 10 g/L        |
| <b>CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O</b>                      | -         | -           | 28 g/L        |
| <b>Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub></b> | -         | 25 g/L      | 25 g/L        |
| <b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>                           | -         | 16 g/L      | 25 g/L        |
| <b>NH<sub>4</sub>Cl</b>                                      | 180 g/L   | -           | 45 g/L        |
| <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>                          | -         | -           | 0.5 g/L       |
| <b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></b>              | -         | 25 g/L      | -             |
| <b>Surtech 758-1</b>   | 40 mL/L   | -           | -             |
| <b>Surtech 758-2</b>   | 1 mL/L    | -           | -             |

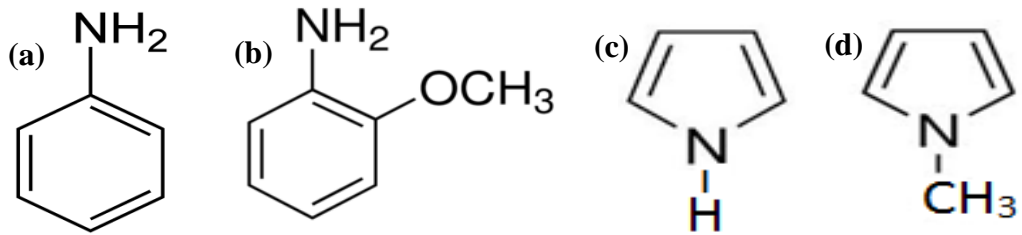
#### İletken Polimer Film Sentezi

Metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine polimer film sentezi, tek hücreli üç elektrot sistemiyle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı: 0.09 cm<sup>2</sup>) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3M, KCl) elektrot kullanılmıştır. Metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine terpolimer film sentezinde kullanılan sodyum okzalit ve sodyum tartarat elektrolitlerinin yapı formülleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Terpolimer film sentezinde kullanılan elektrolitlerin yapıları (a) sodyum okzalat ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) ve (b) sodyum tartarat ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ )

Sentezlenen terpolimer filmlerde kullanılan monomerlerin yapıları Şekil 3.2’de verilmiştir.



**Şekil 3.2.** Sentezde kullanılan monomerler (a) anilin, (b) o-anisidin, (c) pirol ve (d) N-Metilpirol

Metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik yüzeylerine iki farklı elektrolit çözeltide toplam 0.075 M olacak şekilde monomer derişimleri (0.025 M) eşit olarak (1:1:1) sentezlenen terpolimer filmler;

- Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol),
- Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol)’dür.

### 3.2.3. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri

Karbon çelik elektrot, metal ve metal alaşım kaplı elektrot ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı elektrotların 5 mV/s tarama hızında 0.05 M EDTA içeren 0.50 M sodyum sülfat çözeltisinde -1.20 ile 1.80 V potansiyel aralığında LSV ölçümleri alınmıştır. LSV eğrilerinden, polimer filmlerin altındaki metal ve metal alaşım tabakanın varlığı ve kısmen de sentezlenen filmlerin bariyer etkileri belirlenmiştir.

### **3.2.4. Korozyon Testleri**

Korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisi içerisinde EIS, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman ( $E_{ocp-t}$ ) ölçümleri değerlendirilerek belirlenmiştir.

#### **Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri**

Açık devre potansiyelinde EIS ölçümleri 2, 48, 96 ve 168 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Nyquist diyagramları şeklinde verilen ölçümler  $10^5$  ile  $10^{-3}$  Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak elde edilmiştir. Karbon çelik elektrot, metal ve metal alaşım kaplı elektrot ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı elektrotlar için EIS ölçümleri karşılaştırılarak metal alaşım kaplamasının ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı elektrotların korozyon performansları belirlenmiştir.

#### **Anodik Polarizasyon Ölçümleri**

Anodik polarizasyon ölçümleri, elektrotların korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren 168 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden başlayarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızı ile +1800 mV potansiyele kadar taranarak elde edilmiştir. Karbon çelik elektrot, metal ve metal alaşım kaplı elektrot ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) ve akım değerleri kullanılarak metalik kaplamaların ve iletken polimer film kaplamaların korozyon performansları değerlendirilmiştir.

#### **Açık Devre Potansiyeli-Zaman ( $E_{ocp-t}$ ) Takibi**

Açık devre potansiyeli-zaman ( $E_{ocp-t}$ ) ölçümleri, elektrotların korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren ilk yarım saat içerisindeki takibi sonucu elde edilmiştir. Karbon çelik elektrot, metal ve metal alaşım kaplı elektrot ve iletken polimer film kaplanmış metal ve metal alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen açık devre potansiyeli-zaman ( $E_{ocp-t}$ ) eğrilerinden elektrotların korozyon performansları hakkında bilgi edinilmiştir.

### 3.2.5. Spektroskopik Analizler

- Metal ve metal alaşım kaplamaların morfolojileri X-ışını difraksiyon metodu ile belirlenmiştir.
- Metal ve metal alaşım kaplamaların yzey yapıları SEM ile incelenmiştir.
- Metal ve metal alaşım kaplama yzeylerine sentezlenen terpolimer filmlerin yzey yapıları SEM ile incelenmiştir.
- Sentezlenen terpolimer filmlerin yapısal analizleri Fourier Transform Infrared Reflection Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) ile gerçekleştirilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Sentez

#### 4.1.1. MS/Zn, MS/ZnFe, MS/ZnFeCo Elektrotların X-Işını Difraksiyon (XRD) Bulguları

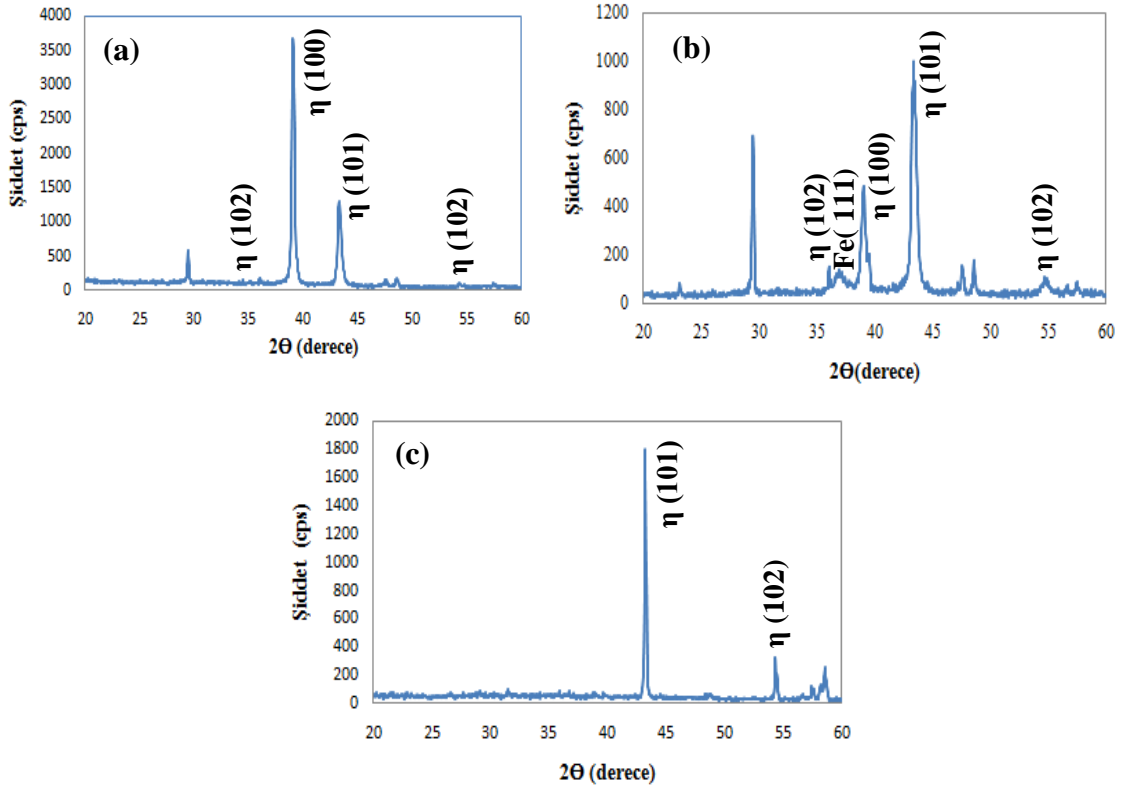
Şekil 4.1’de çinko, çinko-demir (ZnFe) ve çinko-demir-kobalt (ZnFeCo) metal ve metal alaşımlarının kristalografik yapıları, XRD yöntemi ile elde edilen grafiklerde gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlarda Zn metalinin XRD ölçümlerinin literatürde yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Yadav ve ark., 2007). Çinkoya ait (100) piki öncesinde beliren ZnO piki elde edilen filmlerde gözlenmemektedir. Bu durum, yüzeyde oksitli bir yapının meydana gelmediğini gösteren olumlu bir gelişmedir.

ZnFe alaşımı için XRD grafiğinde, çinko-demir alaşımlarının fazları kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak çok karmaşık olarak gelişebilir. ZnFe alaşımları kararlı alaşımlar olup geniş bir yelpazede demir oranına bağlı olarak çeşitli fazlar barındırabilirler. Higashi ve ark. (1981) yaptıkları çalışmada elektrodepolama ile elde edilen ZnFe alaşımlarının içeriklerinin değişimine göre farklı fazlar oluşturabileceklerini ve bunların:  $\eta$  faz (% 100-81 Zn),  $\delta_1/\gamma$  faz (% 89-70 Zn),  $\gamma$  faz (% 87-48 Zn) ve  $\alpha$  faz (% 62-0 Zn) olabileceklerini belirtmişlerdir.

Çinko içerisindeki demirin katı çözelti oluşturduğu ve sıkı paket oluşturduğu şekilden anlaşılmaktadır ve bu literatürle uyumluluk içindedir. Hem çinko hem de ZnFe alaşımlarının tercihli yönelimleri kaplamanın özelliklerini değiştirmektedir. (002) pikinin, demirin varlığında bir miktar yükselmesi beklenen bir sonuçtur ve yüzeyde alaşım olduğunun bir başka ispatıdır (Gomez ve ark., 1999).

ZnFeCo alaşım kaplamanın XRD grafiğinde düşük oranda %30’dan daha az miktarda kobalt içeren ZnCo ve ZnFeCo alaşımlarının kristalografik yapı gösterdiği bilinmektedir. Yüzde ağırlığın değişimi ile birlikte  $2\theta$  değeri 30-50° aralığındaki pik şiddetlerinde önemli değişimler meydana gelmektedir. Kobalt miktarının artması ile sisteme girmesi ve yüzde miktarının değişimi ile birlikte bazı piklerde kaymalar meydana gelirken artan kobalt miktarı ile yeni piklerin ortaya çıktığı bilinmektedir.

Çinko ve çinko alaşımlarının tercihli yönelimleri o deney için seçilen elektrolit pH değeri, akım yoğunluğu, bileşen yüzdesi ve ortam sıcaklığı gibi deneysel koşullara bağlıdır (Oren ve Landau, 1982; Bajat ve ark., 2002; Ortiz-Aparicio ve ark., 2007). Yansımaların tümü çinkoca zengin faz (JCP: 4-0831) yapısı sergilemektedir. Çinko, Şekil 4.1’de Zn, ZnFe ve ZnFeCo alaşımlarının kristalografik yapısı XRD yöntemi ile elde edilen desenlerde gözlenmektedir. Şekil 4.1’e göre  $2\theta=43$  değerinde çinkoya ait (101) piki baskın pik olarak gözlenmektedir. Zn metali tek olarak üretildiğinde (100) piki baskın pik halinde iken alaşımlandığında yönelim (100)’den (101) doğrultusuna kaymakta, tercihli yönelim haline gelmektedir. XRD desenleri tüm filmlerin sıkı paketli hegzagonal (HCP) yapıya sahip kristal yapılar halinde büyüdüğünü göstermektedir. Tek üretilen çinko pikleri, alaşımlarda da baskın pik olmakta, katılan demir ve ikili demir kobalt elementlerinin çinko latis içerisinde yer bulduğu ve çinko esaslı büyümeye müsaade ettiği gözlenmiştir. Oluşan ana pikler (002), (100), (101) ve (102) doğrultuları olup bu doğrultular sırası ile  $2\theta=36, 40, 43$  ve  $54$  derecelerde görülmektedirler. Filmlerde oksidasyon piklerine rastlanmamaktadır. ZnFeCo alaşımında yalnızca (101) ve (102) pikleri gözlenmekte ancak diğer pikler gözlenmemektedir. Manyetik bileşen miktarı arttığından baskın çinko piki (100) burada görülmemiştir. ZnFe alaşımında Zn kristal yapısından ayrı olarak Fe (111) piki de gözlenmekte ve çinko kristaline demirin de girdiği ve saf metalden alaşım kristale geçildiğinin de ispatını oluşturmaktadır. Saf çinko içerisinde demirin varlığı ile birlikte çinko latisin yöneliminde sapma gözlenmektedir. ZnFe alaşımları katı çözeltili yapısına sahiptir ve çok geniş bir kompozisyonda değişik fazlar sergileme kapasitesine sahiptir. Çinkonun baskın piki (100), yabancı atom sayısı arttıkça şiddet kaybetmiştir. Oluşturulan alaşımların hepsinde manyetik bileşen % 30’dan düşük olduğu için ağırlıklı olarak çinko benzeri pikler çıkmış ve literatür uyumu olduğu görülmektedir.



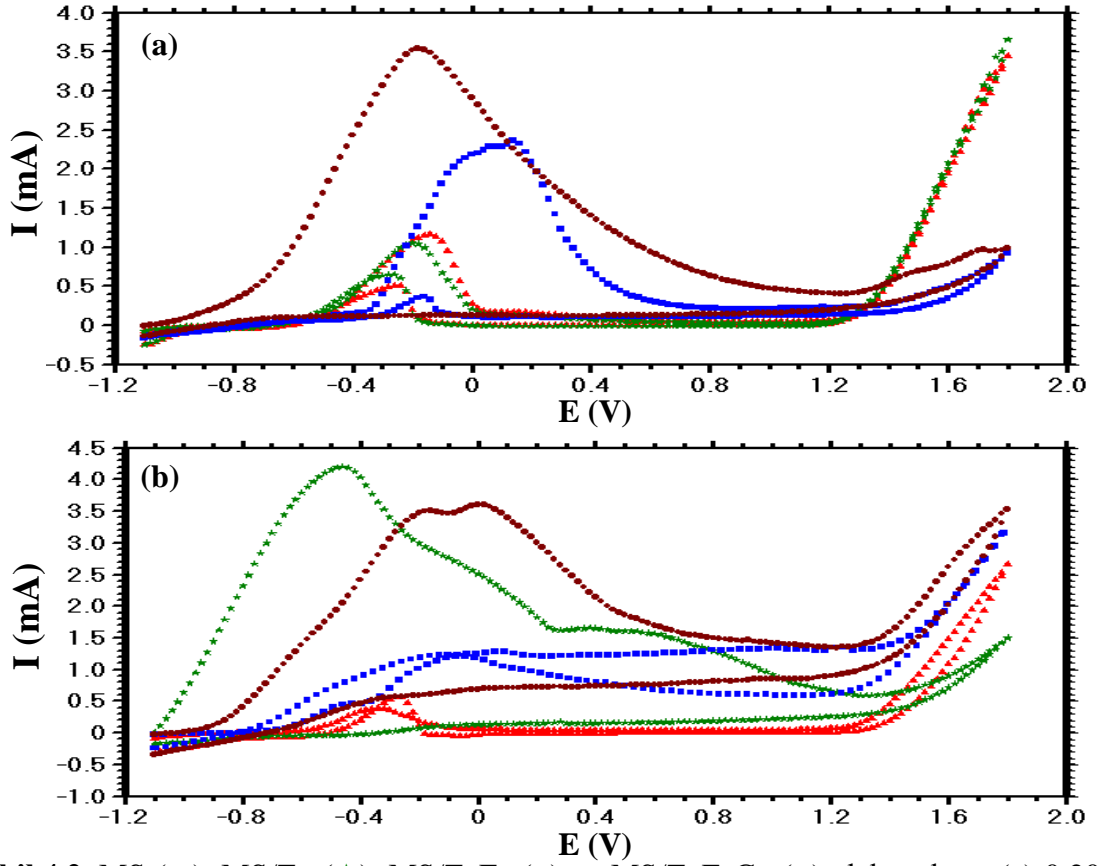
**Şekil 4.1.** (a) MS/Zn, (b) MS/ZnFe ve (c) MS/ZnFeCo elektrotların XRD grafikleri

#### 4.1.2. MS ve MS/Zn, MS/ZnFe, MS/ZnFeCo Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltametri Bulguları

Karbon çelik elektrodun (MS) ve karbon çelik elektrot yüzeylerine metal ve metal alaşım kaplanmış elektrotların (MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo) 0.20 M sodyum okzalıt (NaOX) çözeltisinde -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.2(a)'da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında bütün elektrotlar için anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pikleri gözlenmiştir. Bu piklerin şiddetinin MS/ZnFeCo elektrot için en yüksek, MS/Zn elektrot için en düşük olduğu görülmektedir. MS ve MS/Zn elektrot için 1.30 V potansiyelden sonra gözlenen akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir. Geri tarama esnasında ise sadece yumuşak çelik elektroda özgü olan repasivasyon piki çıplak MS ve MS/ZnFe elektrotlar için gözlenmiştir. MS/ZnFe elektrodun bu davranışı yüzeyinde bir demir tabakası olduğunu göstermektedir. MS/ZnFeCo elektrot için ise repasivasyon piki oldukça düşük akım şiddetinde gözlenmiştir. Bu geri tarama esnasında görülen repasivasyon piki -0.20 V dolaylarında

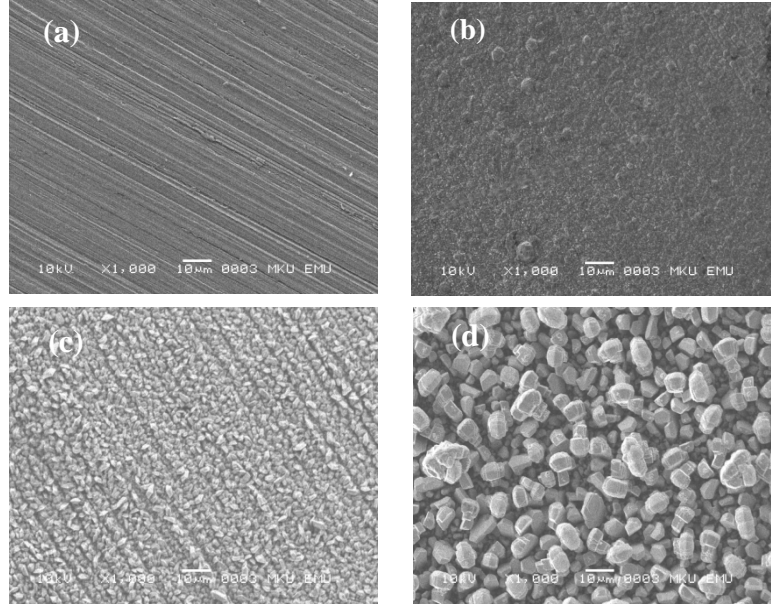
görülmüş olup, elektrot yüzeyindeki Fe (II) okzalit ve Fe (III) iyonlarının  $Fe_2O_3$ 'e dönüştüğünü göstermektedir. Bu pikin 0.00 V'tan daha negatif potansiyellerde gözlenmesinin, Fe (II) okzalit yapısının tekrar oluşması ile ilgili olduğu ileri sürülmüştür (Martyak ve ark., 2002). Oksidasyon/pasivasyon esnasında ise elektrot yüzeylerindeki ilgili metallerin çözünmeyen okzalit tabakaları oluşmaktadır.

Karbon çelik elektrodun (MS) ve karbon çelik elektrot yüzeylerine metal ve metal alaşım kaplanmış elektrotların (MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo) 0.20 M sodyum tartarat (NaTart) çözeltisinde -1.10 V ile 1.80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı uygulanarak elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.2(b)'de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında ise yine bütün elektrotlar için anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pikleri gözlenmiştir. Bu piklerin şiddetinin MS/Zn elektrot için en yüksek, çıplak MS elektrot için ise en düşük olduğu gözlenmiştir. Geri tarama esnasında ise repasivasyon piki çıplak MS ve MS/ZnFe elektrotlar için gözlenmiştir. Okzalitli ortamda olduğu gibi MS/ZnFe elektrodun bu davranışı yüzeyinde bir demir tabakası olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.2.** MS (▲), MS/Zn (★), MS/ZnFe (■) ve MS/ZnFeCo (●) elektrotların (a) 0.20 M NaOX ve (b) 0.20 M NaTart çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrileri, tarama hızı: 50 mV/s

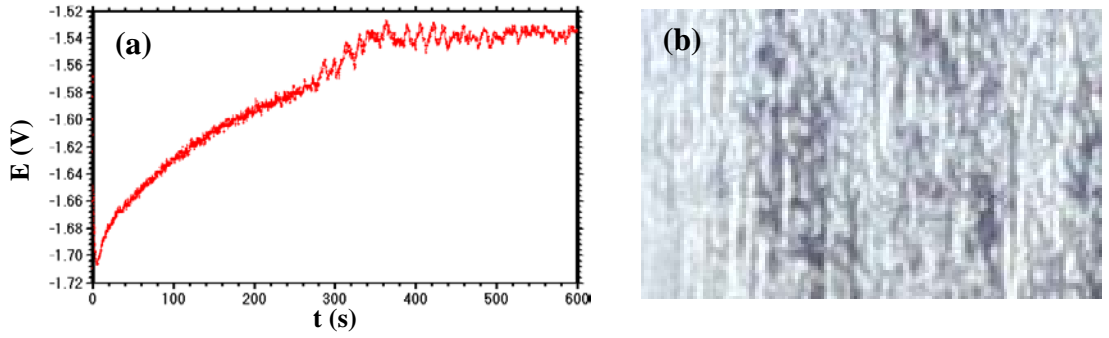
Karbon çelik yüzeyine kaplanmış Zn, ZnFe ve ZnFeCo metal ve metal alaşım kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. SEM görüntülerinden karbon çelik elektrot yüzeyine kaplanan metal ve metal alaşım kaplamaların morfolojilerinin oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. MS elektrot yüzeyinde zımpara izi gözlenirken, Zn, ZnFe ve ZnFeCo metal ve metal alaşım kaplamaların daha homojen yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca ZnFe alaşım yüzeyinin taneli yapıda olduğu, ZnFeCo alaşım yüzeyinin ise prizma şekilli parçacık yapısında olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 4.3.** (a) MS, (b) MS/Zn, (c) MS/ZnFe ve (d) MS/ZnFeCo elektrotların SEM görüntüleri

#### **4.1.3. Çinko Kaplama (MS/Zn)**

Karbon çelik (MS) elektrot, galvanostatik teknik kullanılarak Zn metali ile kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine kaliteli ve homojen Zn kaplama 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerleri, 600 s boyunca uygulanarak pH'ı 5.5 olan klorür banyosunda depolanmıştır. Bu kaplamaların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisinde impedans ölçümleri ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Bu ölçümler sonucunda Şekil 4.4'te verilen 4 mA ile kaplanan çinko kaplamanın en etkin bariyer özelliğini yansıtan en yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Çinko kaplama için uygulanan 4 mA akım değeri yüzde yüz kabul edildiğinde, kaplama kalınlığı yaklaşık 5.93  $\mu\text{m}$ 'dir. Şekil 4.4(a)'da görülen galvanostatik eğride yaklaşık 380 s sonrasında potansiyel değerlerinin sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu durum, karbon çelik elektrot yüzeyinin homojen bir şekilde Zn ile kapandığının göstergesidir.



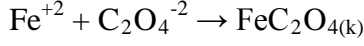
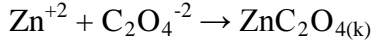
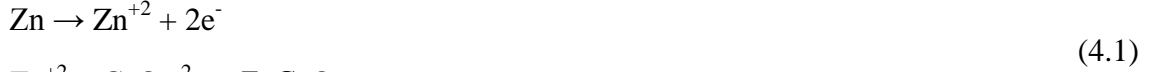
**Şekil 4.4.** 4 mA sabit akım değeri ile Zn kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen (a) galvanostatik eğrisi ve (b) yüzey fotoğrafı

#### 4.1.3.1. Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Terpolimer Film Sentezi

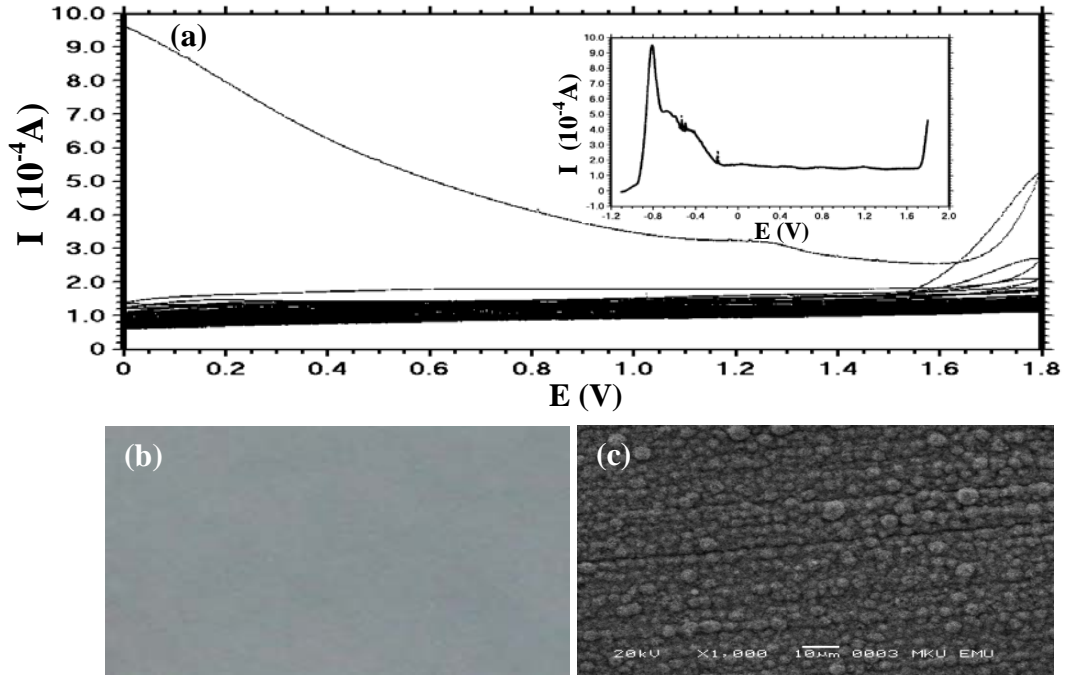
MS/Zn elektrot yüzeyine sodyum okzalit ve sodyum tartarat ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer filmler sentezlenmiştir.

#### 4.1.3.2. Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Okzalit Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy)

MS/Zn elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi 0.10 M NaOX çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + pirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezi için öncelikle -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 10 mV/s tarama hızı ile sadece anodik tarama uygulanmış, ikinci aşama olan film gelişimi için ise 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızı ile 75 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5'teki birinci anodik dönüşümlü voltamograma bakıldığında, oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmiştir. Bu akım artışları esnasında hem yüzeydeki çinko hem de bu çinko kaplamanın gözeneklerinin tabanındaki demir ile oluşan okzalit tabakaları elektrodun yüzeyini eşitlik (4.1) ve (4.2)'deki tepkimelere bağlı olarak pasifleştirmektedir.



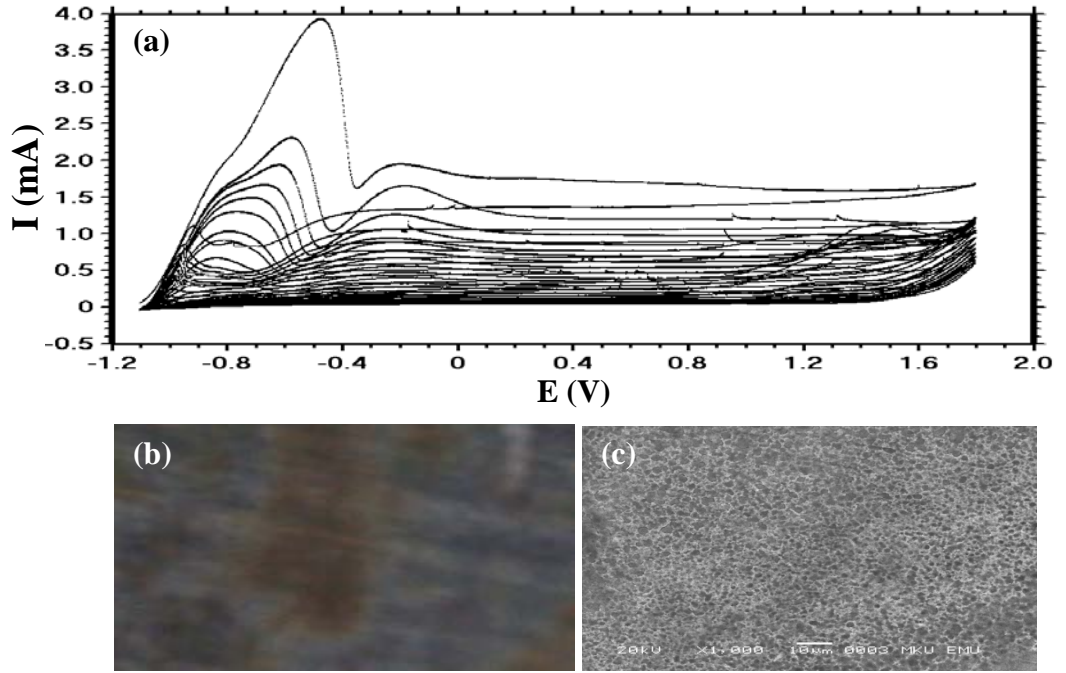
MS/Zn elektrot yüzeyinin pasifleşmesi sonucu ilerleyen potansiyellerde hızlı akım düşüşü gözlenmiştir. Film gelişim eğrisine bakıldığında birinci tarama esnasında monomer oksidasyon piki yaklaşık 1.25 V dolaylarında gözlenirken, daha sonraki taramalarda daha düşük akım değerlerinde gözlenmiştir. Bu durum yüzeydeki kaplamanın oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca, tarama sayısı arttıkça akım değerleri azalmıştır. Bu durum ise yüzeyin yalıtkanlığının artmasına işaret etmektedir. SEM görüntüsünden ve yüzey fotoğrafından MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun yüzeyindeki terpolimer filmin homojen, taneli yapıda ve gri renkli olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.5.** MS/Zn elektrodun 0.10 M NaOX + 1:1:1 oranlı anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### **4.1.3.3. Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy)**

MS/Zn elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi 0.10 M NaTart çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + pirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi tek aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezi -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 40 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamograma bakıldığında, oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışları olarak gözlenmiştir. Bu piklerin akım değerlerinin okzalat ortamındakine göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Yüksek potansiyellerdeki akım artışı ise monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bu monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım artışlarının okzalat ortamındakine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca film gelişim eğrisinde birinci tarama esnasında monomer oksidasyonu için akım şiddeti oldukça yüksek iken, daha sonraki her tarama esnasında akım değerleri adım adım düşmüştür. Bu durum sentezlenen MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filmin iletkenliğinin her taramada düştüğünü göstermektedir. Yüzey fotoğrafı ve SEM görüntüsü Zn yüzeyinde kaplanan PANI-co-POA-co-PPy filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu yansıtmaktadır.

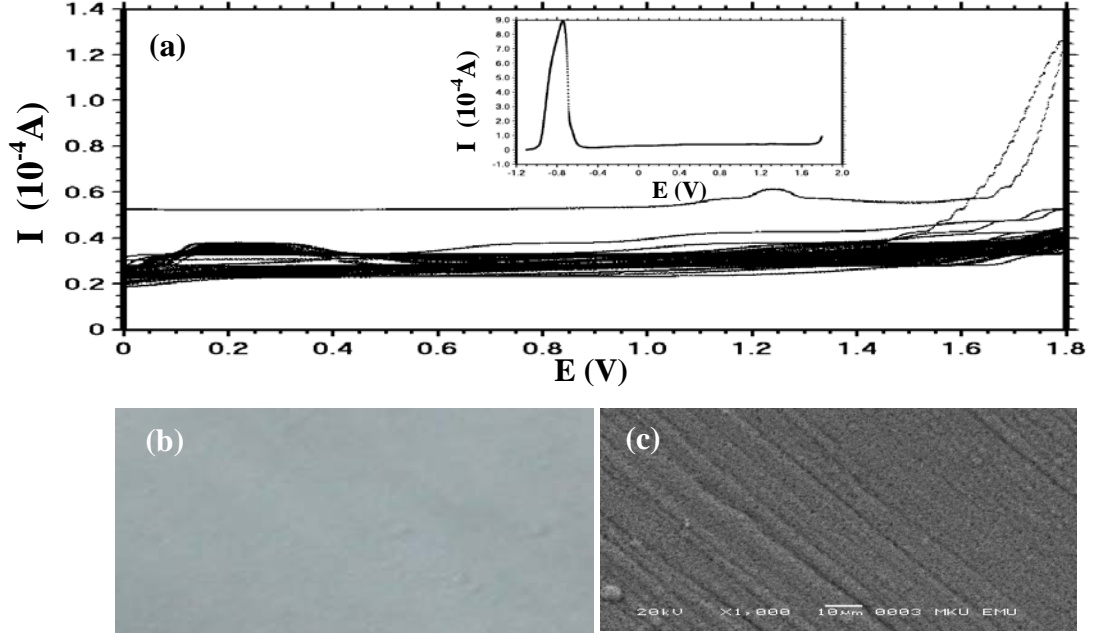


**Şekil 4.6.** MS/Zn elektrodun 0.10 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrisi, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.3.4. Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP)

MS/Zn elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.10 M NaOX çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + N-metilpirol) oranlı karışımda elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film sentezi için öncelikle -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 10 mV/s tarama hızı ile sadece anodik tarama uygulanmış, ikinci aşama olan film gelişimi için ise 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 150 mV/s tarama hızı ile 75 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.7’de verilmiştir. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun oksidasyon/pasivasyon davranışı, MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodunki ile karşılaştırıldığında kısmen daha düşük akım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum okzalatlı ortamda N-Metilpirolün metal yüzeyindeki inhibitör özelliğinin pirole göre çok az da olsa daha etkin olduğunu göstermektedir. Ayrıca film gelişim eğrisinde tarama sayısının

artmasıyla birlikte akım değerlerinde düşme gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin iletkenliğinin azalması ile ilişkilendirilmiştir. SEM görüntüsünden ve yüzey fotoğrafından MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin homojen yapıda ve gri renkli olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.7.** MS/Zn elektrodun 0.10 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

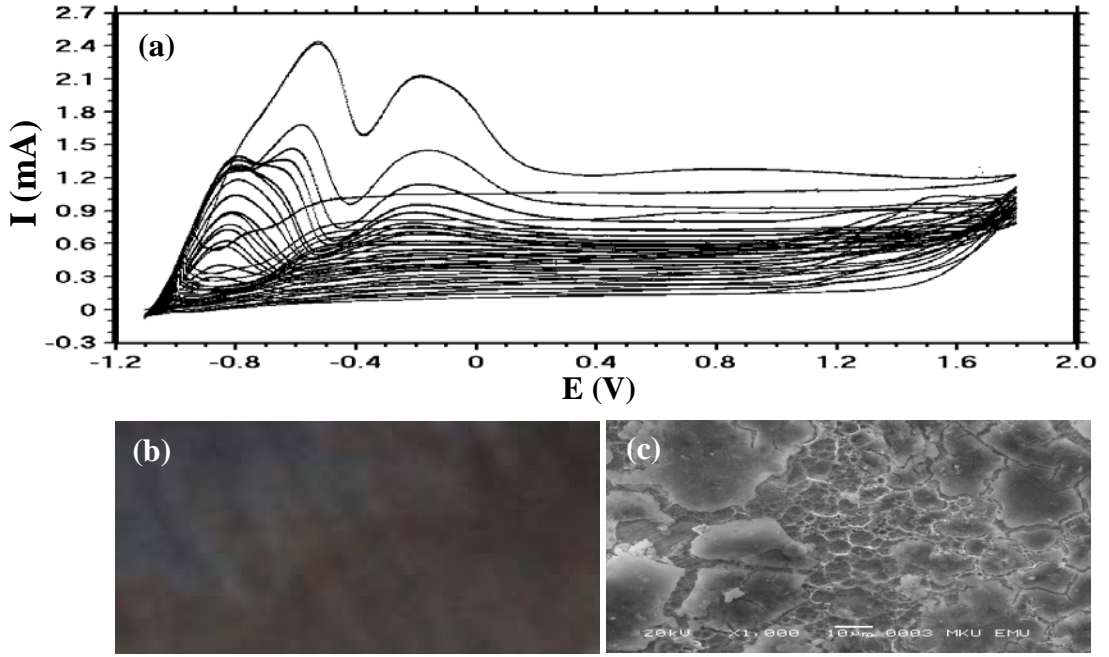
#### 4.1.3.5. Çinko Kaplama (MS/Zn) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP)

MS/Zn elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.10 M NaTart çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + N-metilpirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi tek aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film sentezi -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 40 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8'de oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışları olarak gözlenmiştir. Bu akım artışları esnasında hem yüzeydeki çinko hem de bu çinko

kaplamının gözeneklerinin tabanındaki demir ile oluşan tartarat tabakaları elektrodun yüzeyini eşitlik (4.3) ve (4.4)'teki tepkimelere bağlı olarak pasifleştirmektedir.



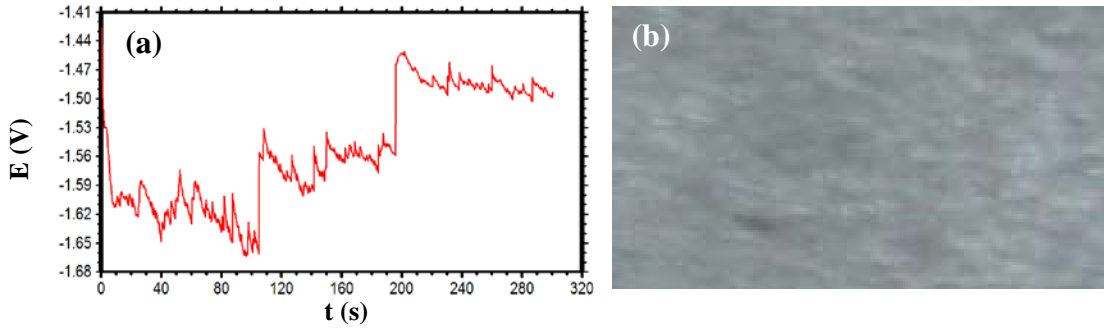
Bu piklerin akım değerlerinin okzalot ortamındakine göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Yüksek potansiyellerdeki akım artışı ise monomer oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bu monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım artışlarının okzalot ortamındakine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca film gelişim eğrisinde birinci tarama esnasında monomer oksidasyon şiddeti oldukça yüksek iken, daha sonraki her tarama esnasında akım değerleri adım adım düşmüştür. Bu durum MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrot yüzeyinde sentezlenen terpolimer filmin iletkenliğinin düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca oksidasyon/pasivasyon akım değerlerinin MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektroda göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durum tartaratlı ortamda da N-Metilpirolün metal yüzeyindeki inhibitör özelliğinin pirollü ortama göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8(b)'deki yüzey fotoğrafında görülen Zn kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin farklı renkler yansıtması, sentezlenen terpolimer filmin farklı yükseltgenme basamaklı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Ancak SEM görüntüsünde PANI-co-POA-co-PNMP film yapısının yüzeyinde çatlaklar olup gözenekli yapıda olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.8.** MS/Zn elektrodun 0.10 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrisi, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.4. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe)

Karbon çelik (MS) elektrot, galvanostatik teknik kullanılarak ZnFe metali ile kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine kaliteli ve homojen ZnFe kaplama 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerleri, 300 s boyunca uygulanarak pH'ı 4.0 olan sülfat banyosunda depolanmıştır. Bu kaplamaların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisinde impedans ölçümleri ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Bu ölçümler sonucu Şekil 4.9'da verilen 3 mA ile kaplanan ZnFe kaplamanın en etkin bariyer özelliğini yansıtan en yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Çinko-demir kaplama için uygulanan akım değeri yüzde yüz kabul edilmek koşuluyla kaplama kalınlığı çinko için 4.45  $\mu\text{m}$  ve demir için ise 3.45  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmış olup ZnFe kaplamanın bu iki kalınlık arasında olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.9(a)'da görülen galvanostatik eğride yaklaşık 220 s sonrasında potansiyel değerlerinin sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu durum, karbon çelik elektrot yüzeyinin homojen bir şekilde ZnFe ile kapandığının göstergesidir.



**Şekil 4.9.** 3 mA sabit akım değeri ile ZnFe kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen (a) galvanostatik eğrisi ve (b) yüzey fotoğrafı

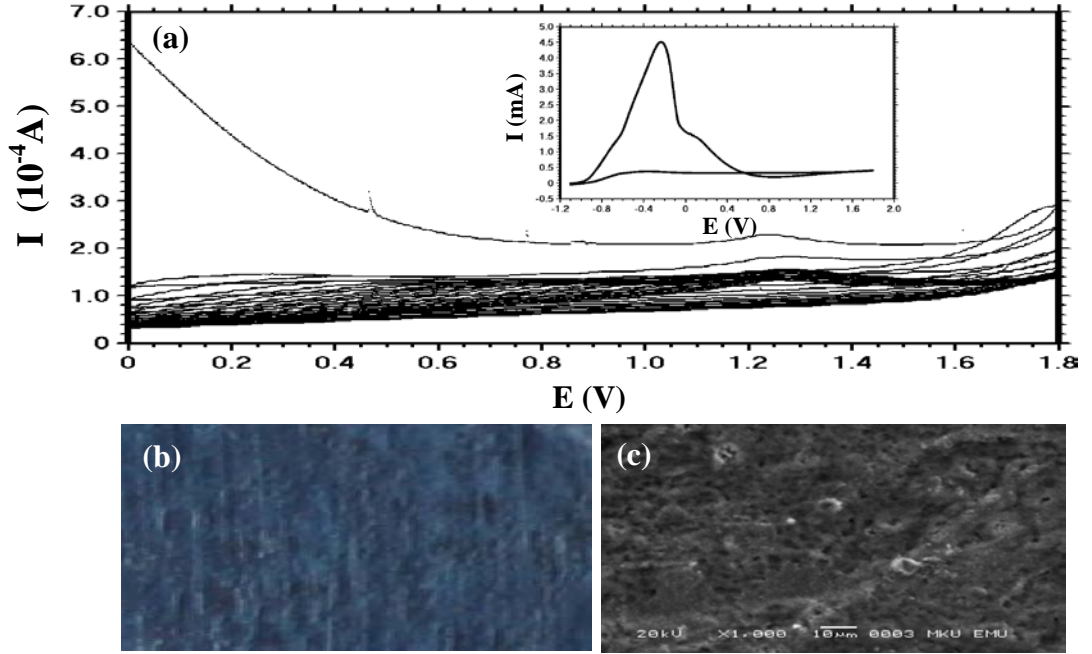
#### 4.1.4.1. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Terpolimer Film Sentezi

Sodyum okzalat ve sodyum tartarat ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak MS/ZnFe elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer filmler sentezlenmiştir.

#### 4.1.4.2. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaOX çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + pirol) oranlı karışımda elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Birinci döngü esnasında oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmiştir. Bu pik esnasında hem yüzeydeki çinko ve demir hem de bu alaşım kaplamanın gözeneklerinin tabanındaki demir ile oluşan okzalat tabakaları elektrodun yüzeyini eşitlik (4.1) ve (4.2)'deki tepkimelere bağlı olarak pasifleştirmektedir. Film gelişim eğrisinde tarama sayısının artmasına bağlı olarak 1.25 V dolaylarındaki monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım şiddetinin giderek azalması, ZnFe kaplı elektrot yüzeyine sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy filmin yalıtkan olduğunu göstermektedir. ZnFe kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyine sentezlenen mavi renkli

PANI-co-POA-co-PPy filmin gözenekli yapıya sahip olduğu SEM görüntüsünde görülmektedir.

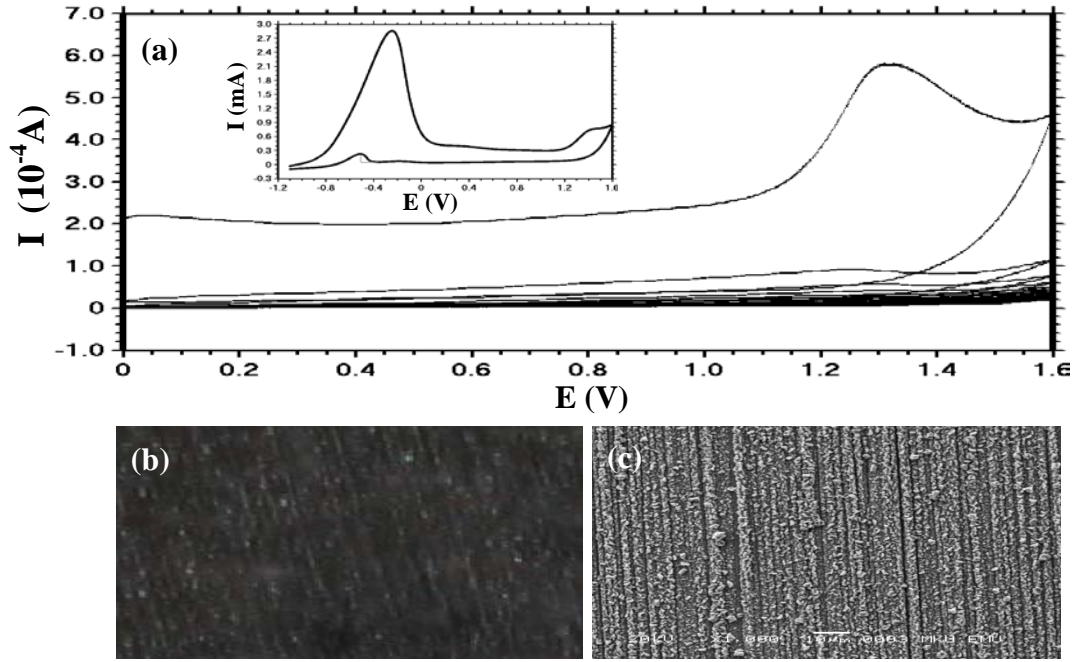


**Şekil 4.10.** MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.4.3. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaTart çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + pirol) oranlı karışımda elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. MS/ZnFe elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.60 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.11’de verilmiştir. MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy film sentezi için potansiyel aralığının okzalat ortamına göre daha düşük üst potansiyel değeri olan 1.60 V seçilmesinin nedeni oksijen çıkış potansiyelinin de göz önünde bulundurulmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.11’e bakıldığında ilk iki döngüde

görülen oksidasyon/pasivasyon davranışında gözlenen akım değerlerinin hem aynı elektrodun okzalatl ortama göre hem de aynı ortamdaki çinko kaplı yüzeyde elde edilen akım değerlerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. İkinci döngüdeki repasivasyon piki çok düşük akım değerleri ile -0.55 V dolaylarında gözlenmiştir. Bu durum elektrot yüzeyinde demir kaplamanın varlığını ve düşük akım değerleri ise yüzeyde kalıcı bir tabakanın varlığını ifade etmektedir. İlk iki döngüdeki oksidasyon/pasivasyon akım artışlarının okzalatl ortama göre düşük olması, ZnFe alaşım kaplama yüzeyinin tartarat ortamında daha az çözündüğünü göstermektedir. Bu akım artışları esnasında hem yüzeydeki çinko ve demir hem de bu alaşım kaplamanın gözeneklerinin tabanındaki demir ile oluşan tartarat tabakaları elektrodun yüzeyini eşitlik (4.3) ve (4.4)'teki tepkimelere bağlı olarak pasifleştirmektedir. Buna bağlı olarak tartarat ortamında yapılan sentezlerde monomer oksidasyonu için elde edilen akım değerlerinin okzalatl ortama göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum tartarat ortamında sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy filmin kalınlığının daha fazla olduğunu yansıtmaktadır. Film gelişim eğrisinde, birinci tarama esnasında monomer oksidasyon pik şiddeti oldukça yüksek iken, daha sonraki taramalarda akım değerleri oldukça düşmüştür. Bu durum, elde edilen MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun yüzey iletkenliğinin terpolimer film ile kaplanmasıyla düştüğünü göstermektedir. SEM görüntüsü ve yüzey fotoğrafı, MS/ZnFe elektrot yüzeyine tartaratlı ortamda sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filmin homojen ve oldukça ince olduğunu yansıtmaktadır.

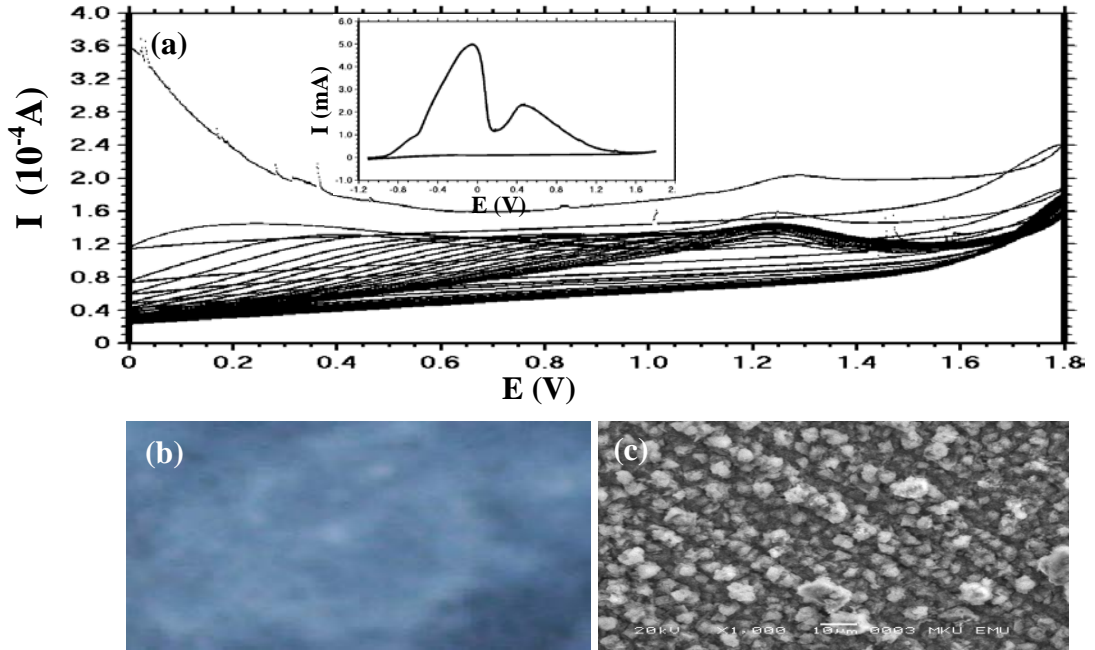


**Şekil 4.11.** MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.4.4. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaOX çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + N-metilpirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.12'de verilmiştir. Birinci anodik tarama esnasında görülen oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmekte olup, akım değerlerinin çinko ortamındakinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu davranış ZnFe yüzeyinin bu ortamda daha fazla çözündüğü hakkında bilgi vermektedir. İkinci döngüde repasivasyon pikinin gözlenmemesi yüzeyde ince, ancak homojen ve etkili bir kaplamanın oluştuğunu kanıtlamaktadır. Film gelişim eğrisinde ise birinci tarama esnasında monomer oksidasyon pik şiddeti oldukça yüksek iken, daha sonraki

taramalarda akım değerlerinin giderek düştüğü gözlenmiştir. Bu durum okzalatlı ortamda sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP filmin iletkenliğinin düşük, yüzeyin ise bir tabaka ile kapandığını göstermektedir. ZnFe kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen açık mavi renkli PANI-co-POA-co-PNMP filmin homojen ve taneli yapıya sahip olduğu SEM görüntüsü ve yüzey fotoğrafında görülmektedir.

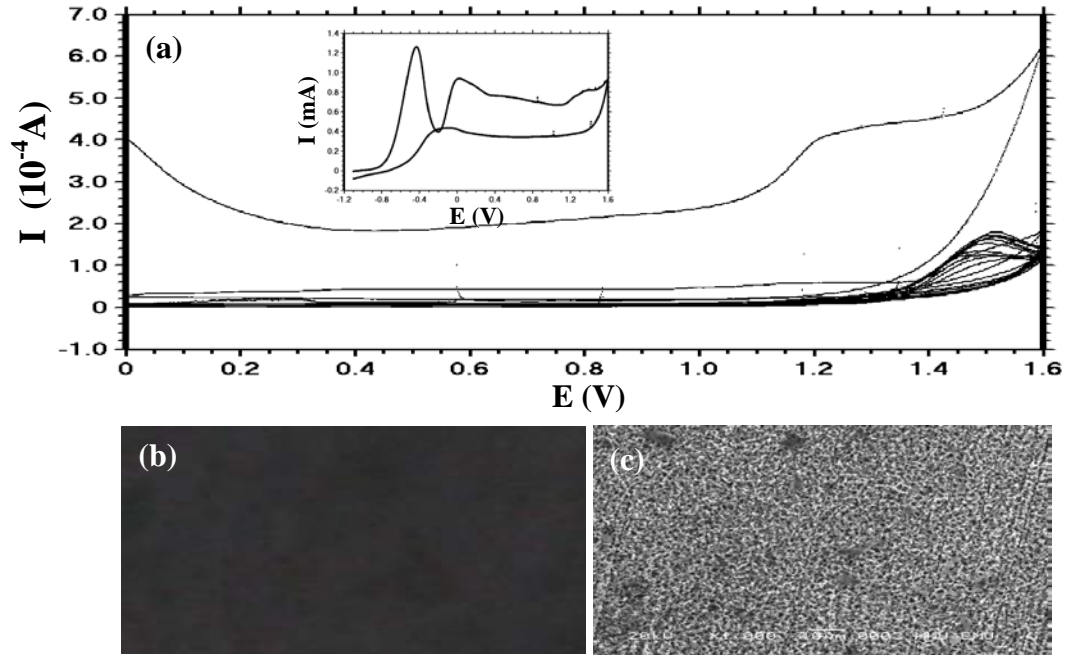


**Şekil 4.12.** MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.4.5. Çinko-Demir Kaplama (MS/ZnFe) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP)

MS/ZnFe elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaTart çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + N-metilpirol) oranlı karışımda elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. MS/ZnFe elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.60 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.13'te verilmiştir. İlk iki döngüdeki

oksidasyon/pasivasyon pikinin akım değerlerinin okzalatlı ortama göre düşük olması, ZnFe alaşım kaplama yüzeyinin tartarat ortamında daha az çözündüğünü göstermektedir. Buna bağlı olarak tartarat ortamında yapılan sentezde monomer oksidasyonu için elde edilen akım değerlerinin okzalot ortamına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum tartarat ortamında sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP filmin kalınlığının daha fazla olduğunu yansıtmaktadır. Ayrıca, ilk iki döngüde gözlenen -0.30 V dolaylarındaki repasivasyon pik şiddetinin pirollü ortama göre artması, ince PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin, ince PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filme göre elektrot yüzeyinde iyon difüzyonuna karşı koruyuculuğunun daha düşük olduğunu göstermektedir. Film gelişim eğrisinde monomer oksidasyonunun akım artışları şeklinde olduğu görülmüştür. Yüzey fotoğrafı ve SEM görüntüsünden MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun yüzeyindeki terpolimer filmin homojen, siyah renkte ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

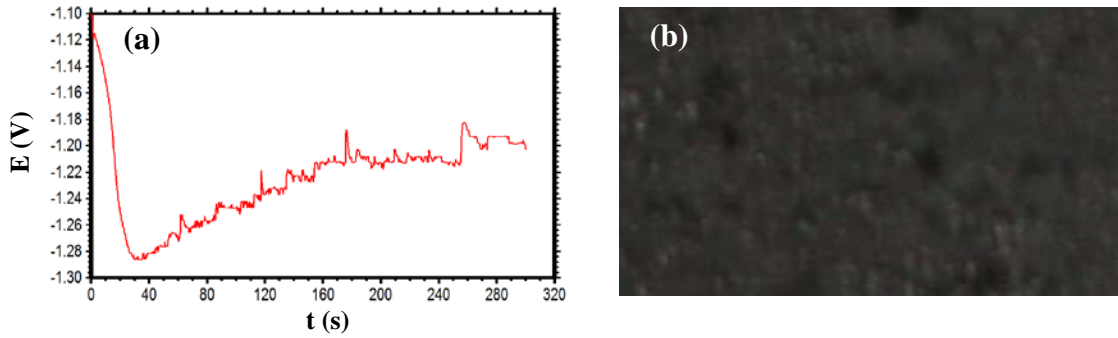


**Şekil 4.13.** MS/ZnFe elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve c) SEM görüntüsü

#### 4.1.5. Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo)

Karbon çelik (MS) elektrot, galvanostatik teknik kullanılarak ZnFeCo metali ile kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine kaliteli ve homojen ZnFeCo kaplama 1

mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA akım değerleri, 300 s boyunca uygulanarak pH'ı 5.0 olan sülfat banyosunda depolanmıştır. Bu kaplamaların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisinde impedans ölçümleri ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Bu ölçümler sonucu Şekil 4.14'te verilen 3 mA ile kaplanan ZnFeCo kaplamanın en etkin bariyer özelliğini yansıtan en yüksek korozyon direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Çinko-demir-kobalt kaplama için uygulanan 3 mA akım değeri yüzde yüz kabul edildiğinde kaplama kalınlığı çinko için 4.45  $\mu\text{m}$ , demir için 3.45  $\mu\text{m}$  ve kobalt için ise 3.21  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmış olup ZnFeCo kaplamanın bu kalınlıklar arasında olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.14(a)'da görülen galvanostatik eğride yaklaşık 200 s sonrasında potansiyel değerlerinin sabitlendiği gözlenmiştir. Bu durum, karbon çelik elektrot yüzeyinin homojen bir şekilde ZnFeCo ile kapandığının göstergesidir.



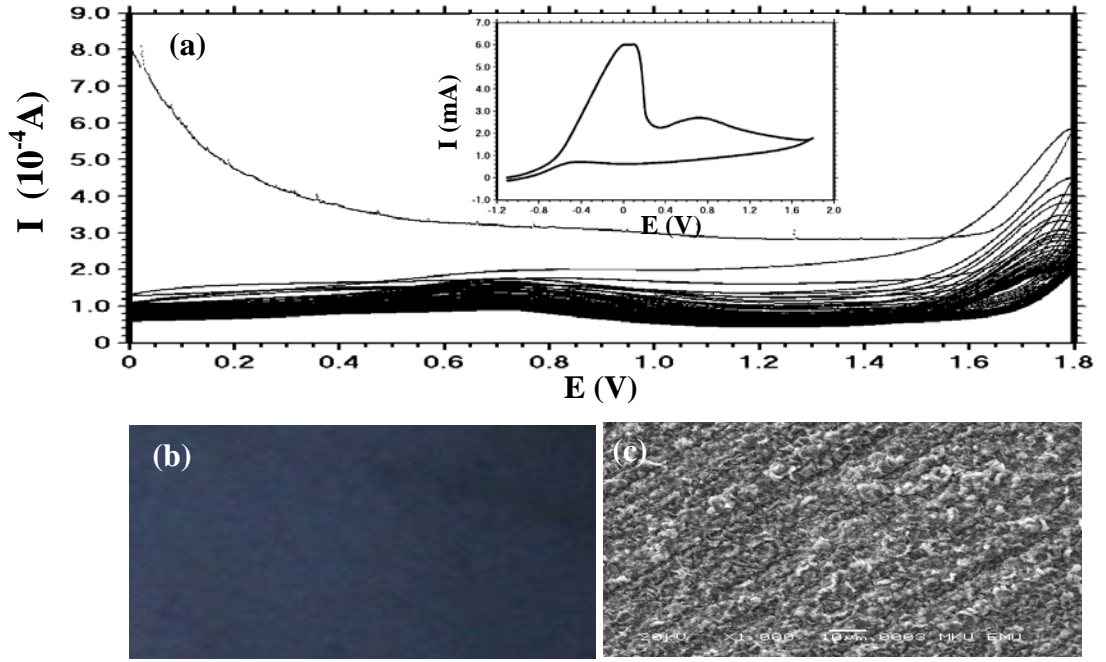
**Şekil 4.14.** 3 mA sabit akım değeri ile ZnFeCo kaplanan karbon çelik elektrodun elde edilen (a) galvanostatik eğrisi ve (b) yüzey fotoğrafı

#### **4.1.5.1. Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Terpolimer Film Sentezi**

Sodyum okzalat ve sodyum tartarat ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer filmler sentezlenmiştir.

#### **4.1.5.2. Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy)**

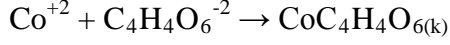
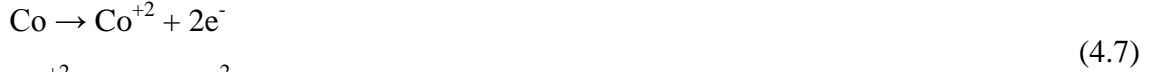
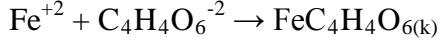
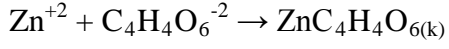
MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaOX çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + pirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu pik şiddetinin, aynı ortamdaki hem Zn hem de ZnFe elektrot yüzeyi için elde edilen verilere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Film gelişim eğrisinde akım değerlerinin oldukça yüksek olduğu ve bu piklerin şiddetinin tarama sayısı arttıkça azaldığı görülmektedir. Monomer oksidasyon piki 1.70 V dolaylarında gözlenmiştir. ZnFeCo kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen koyu mavi renkli PANI-co-POA-co-PPy filmin homojen yapıya sahip olduğu SEM görüntüsü ve yüzey fotoğrafından anlaşılmaktadır.



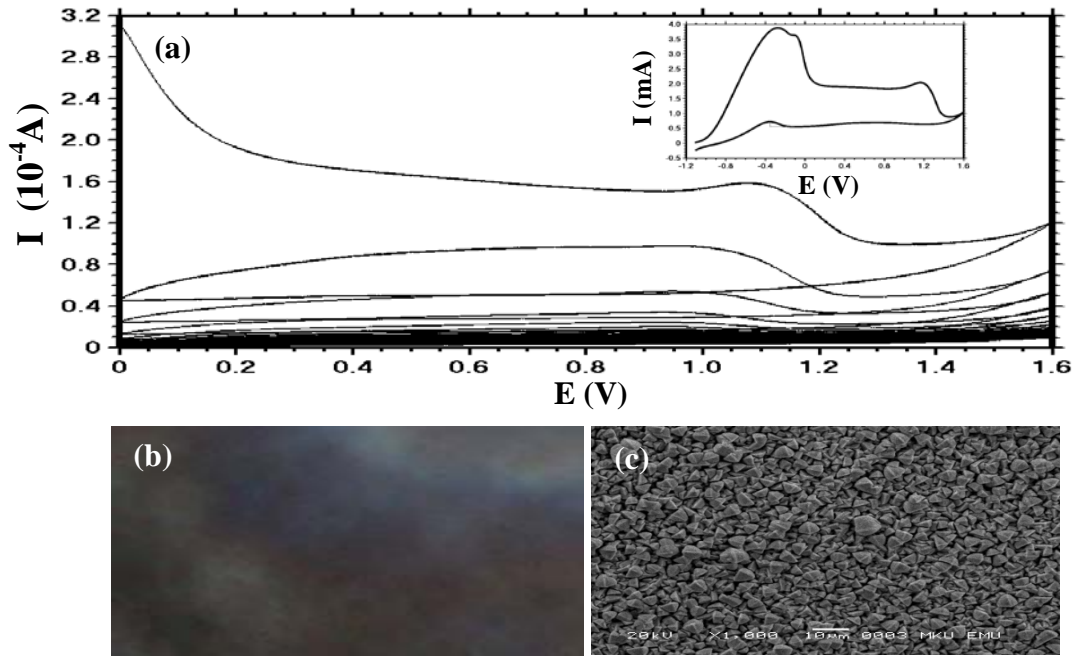
**Şekil 4.15.** MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.5.3. Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy)

MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaTart çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + pirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.60 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrisindeki oksidasyon/pasivasyon akım artışları karbon çelik yüzeyindeki çinko, demir ve kobalt ile oluşan çözünmeyen tartarat tuz tabakalarının varlığı ile elektrodun yüzeyini eşitlik (4.5), (4.6) ve (4.7)'deki tepkimelere bağlı olarak pasifleştirmektedir.



Oksidasyon/pasivasyon davranışının okzalot ortamına göre daha düşük akımlarda olduğu belirlenmiştir. Bu durum ZnFeCo alaşım kaplama yüzeyinin tartarat ortamda okzalot ortamına göre daha az çözündüğünü göstermektedir. Ayrıca ikinci döngüdeki repasivasyon piki -0.40 V dolaylarında gözlenmiştir. Film gelişim eğrisinde artan tarama sayısı ile akım değerlerinin gittikçe düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca film gelişim eğrilerindeki akım değerlerinin okzalot ortamlara göre daha yüksek olduğu görülmüş olup, bu durum tartaratlı ortamda sentezlenen filmlerin daha kalın olduğunu göstermektedir. Sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filmin fiziksel görünüşleri de yüzey fotoğrafı ve SEM görüntüsü ile bu durumu desteklemektedir.



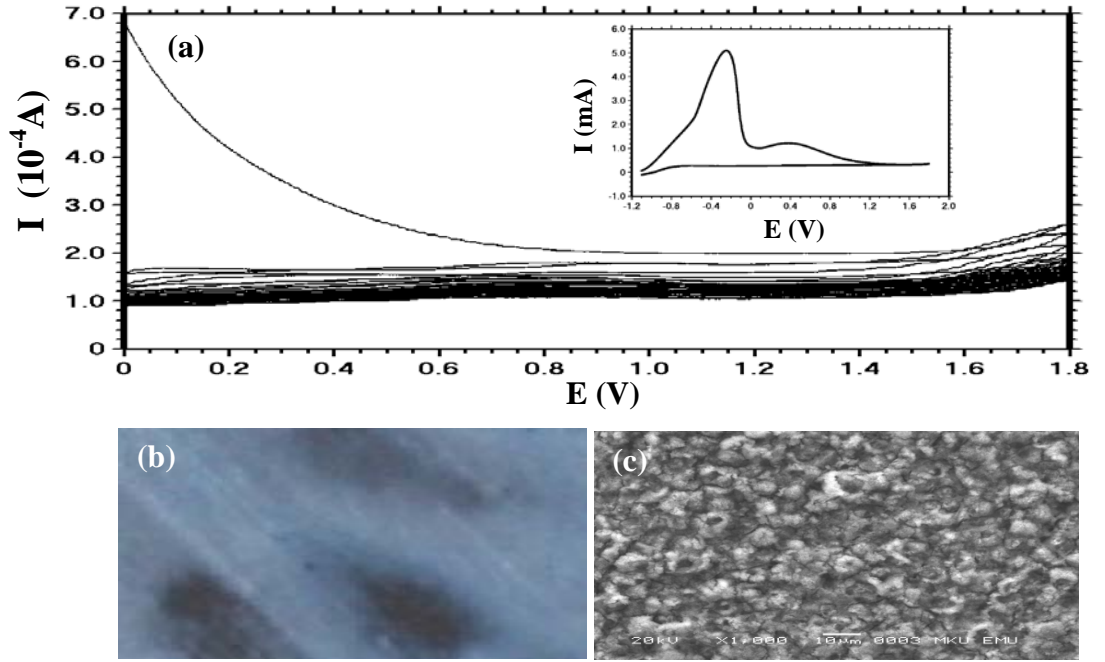
**Şekil 4.16.** MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltilisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) dönüşümlü voltammogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.5.4. Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP)

MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaOX çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + N-metilpirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.17’de verilmiştir. Birinci dönüşümlü voltamogram eğrisindeki oksidasyon/pasivasyon piki yüksek akım artışı olarak gözlenmiş olup, akım artışları karbon çelik yüzeyindeki çinko, demir ve kobalt ile oluşan çözünmeyen okzalat tuz tabakalarının varlığı ile elektrodun yüzeyini eşitlik (4.8), (4.9) ve (4.10)’daki tepkimelere bağlı olarak pasifleştirmektedir.



Elde edilen oksidasyon/pasivasyon akım değerlerinin çinko ortamındakinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu davranış ZnFeCo yüzeyinin bu ortamda daha fazla çözüldüğünü göstermektedir. Ayrıca geri tarama esnasında repasivasyon pikinin oluşmaması yüzeyin bir tabaka ile kapandığını göstermektedir. Film gelişim eğrisinde ise artan döngü sayısı ile akım değerlerinin gittikçe düştüğü gözlenmiştir. Bu durum yüzeyde kaplamanın gerçekleştiğini göstermektedir. Sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer film için elde edilen monomer oksidasyon pik şiddetinin PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filminkinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. ZnFeCo kaplanmış karbon çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen mavi renkli PANI-co-POA-co-PNMP filmin gözenekli yapıya sahip olduğu SEM görüntüsü ve yüzey fotoğrafında görülmektedir.

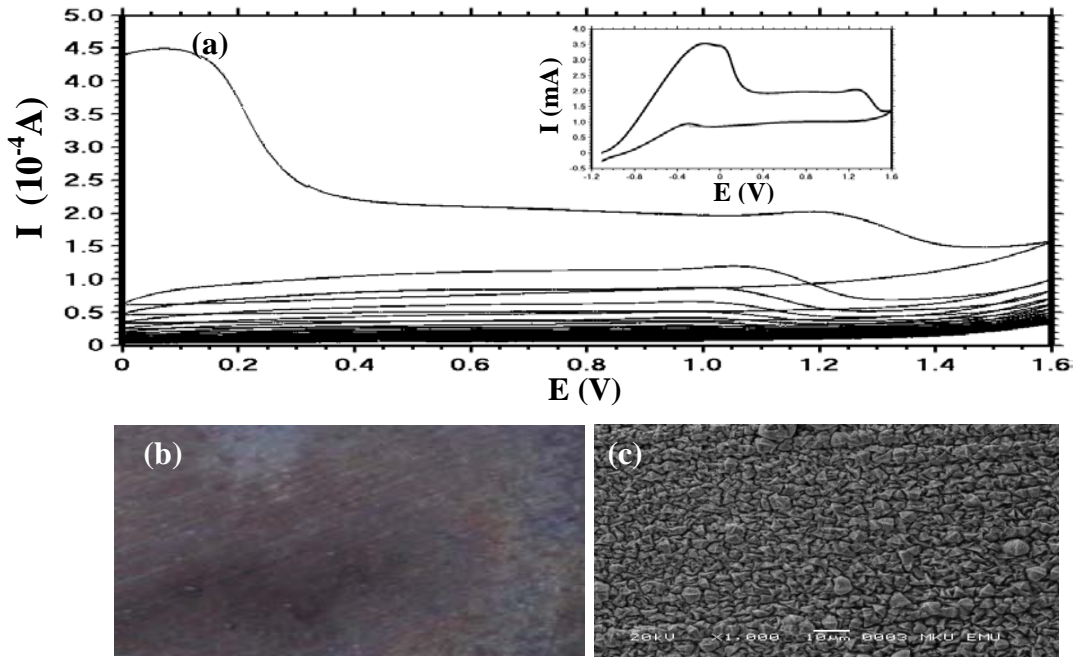


**Şekil 4.17.** MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.1.5.5. Çinko-Demir-Kobalt Kaplama (MS/ZnFeCo) Yüzeyine Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP)

MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine terpolimer film sentezi, 0.20 M NaTart çözeltisi içinde toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 1:1:1 monomer (anilin + o-anisidin + N-metilpirol) oranlı karışımında elde edilmiştir. Terpolimer film sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. MS/ZnFeCo elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film sentezi için önce -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için ise 0.00 ile 1.60 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.18'de verilmiştir. PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer film için elde edilen oksidasyon/pasivasyon davranışının okzalot ortamına göre daha düşük akımlarda olduğu belirlenmiştir. Birinci dönüşümlü voltamogram eğrisinde monomer oksidasyon pik şiddeti yaklaşık 1.40 V dolaylarında görülmüştür. Repasivasyon piki sırasında metal yüzeyinde oluşmuş olan Fe (III) iyonlarının, Fe (II) iyonlarına indirgenmesi sonucu Fe (II) okzalot tabakasının oluşumu ile yüzey tekrar pasifleşmiştir. Film gelişim eğrisinde tarama sayısının artması ile yüzeyin zamanla daha

iyi kapandığını yansıtan akım değerlerinde bir azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak akım değerlerindeki azalma metal/çözelti arayüzeyinde elektron transferinin gecikmesine neden olan elektrot yüzeyinde terpolimer filmin varlığını işaret etmektedir. Ayrıca aynı ortamdaki ZnFe elektrot yüzeyinde monomer oksidasyon akım değerlerinin ZnFeCo yüzeyine göre daha yüksek olması, ZnFeCo elektrot yüzeyinin daha az çözündüğünü göstermektedir. Şekil 4.18(b) ve Şekil 4.18(c)'de terpolimer filmin kalın bir yapıya sahip olduğu yüzey fotoğrafı ve SEM görüntüsünden görülmektedir.



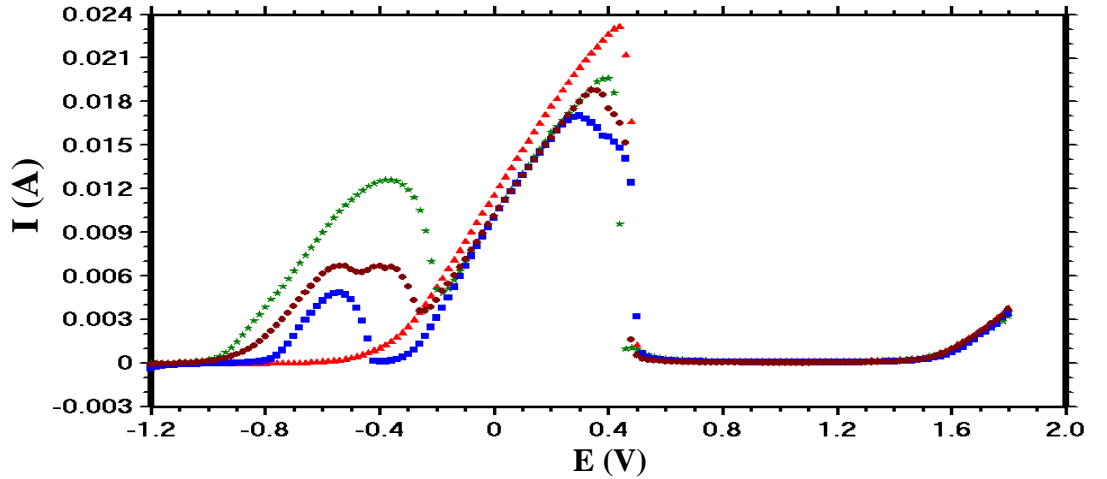
**Şekil 4.18.** MS/ZnFeCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) dönüşümlü voltamogram eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

#### 4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları

Yüzeyi terpolimer film kaplı ve kaplamasız MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrolit çözeltide EDTA, çözünen metal iyonları ile kompleks oluşturarak elektrot yüzeyinde gerekli pasivasyonu sağlaması amacıyla kullanılmıştır. Bu eğriler ile hem polimer film kaplı elektrotların yüzeyindeki alaşım tabakaların varlığını ispatlamak hem de sentezlenen terpolimer filmlerin kısmi olan bariyer özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

#### 4.2.1. MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları

MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.19’da verilmiştir. MS elektrot için -0.50 V’a kadar olan katodik bölgede herhangi bir akım değişimi gözlenmemiştir. MS/Zn elektrot için -0.95 V ile -0.20 V arasında gözlenen pik için akım artışı yüzeydeki çinkonun çözünmesi, akım azalması ise elektrot yüzeyinde oluşan çinko iyonları ile EDTA’nın kompleks oluşturmasına işaret etmektedir. Şekil 4.19’da bütün elektrotlar için görülen birinci pik, metal ve metal alaşım tabakalarının var olduğunu göstermektedir. Demirin çözünmesine karşılık gelen -0.40 V ile 0.50 V arasında ikinci piklerin farklı akım değerlerine sahip olması elektrot yüzeylerinin farklı olduğunu yansıtmaktadır. Bu ikinci anodik pik için elde edilen akım değerlerinin MS elektrotta en yüksek yoğunlukta olduğu görülmüştür. Bu davranış, metal ve metal alaşım kaplama tabakalarının MS elektrodun yüzeyinde bariyer etki yaratarak MS çözünmesini önlediğini göstermektedir. Temel MS metalin çözünmesiyle alakalı olan ikinci anodik bölgedeki pik şiddetinin MS/ZnFe elektrot için en düşük akım değerlerine sahip olması ZnFe alaşım kaplamanın diğer kaplamalara göre daha etkin olduğunu göstermektedir.



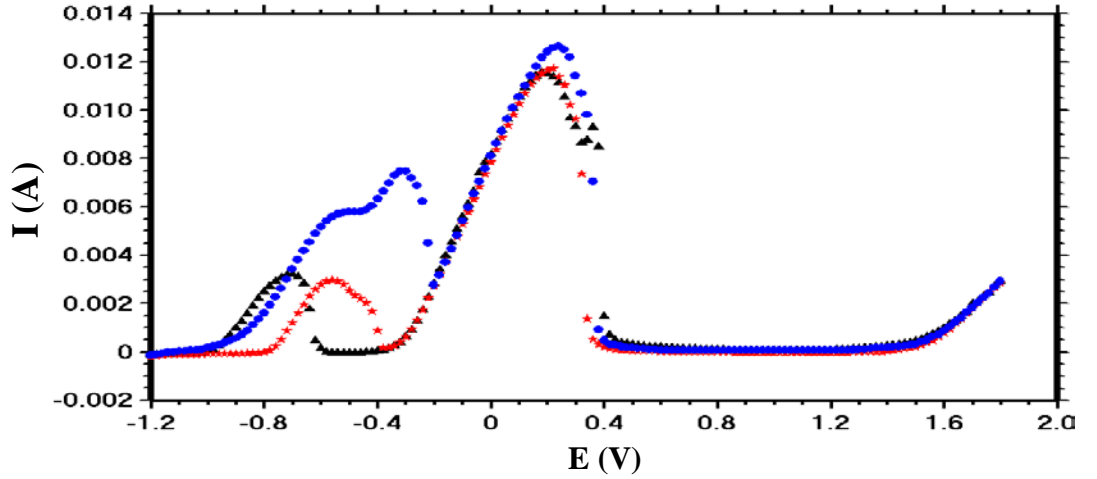
Şekil 4.19. MS (▲), MS/Zn (★), MS/ZnFe (■) ve MS/ZnFeCo (●) elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

#### **4.2.2. Terpolimer Film Kaplı MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların LSV Bulguları**

NaOX ve NaTart elektrolit ortamlarında MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların yüzeylerine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film kaplı elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir.

##### **4.2.2.1. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların LSV Bulguları**

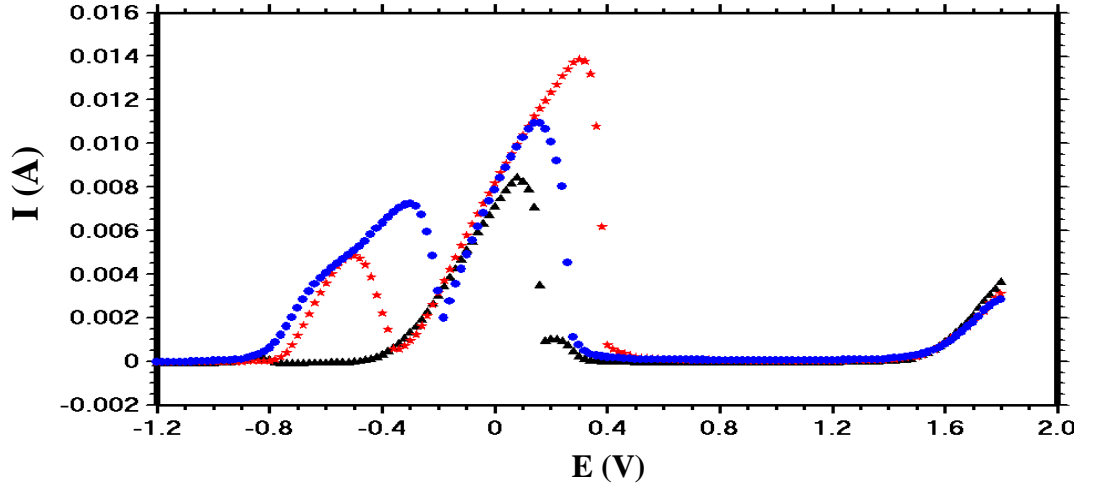
MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu eğrilerin hepsinde görülen birinci pikin varlığı, metal ve metal alaşım kaplı elektrot yüzeylerindeki terpolimer filmlerin altında metal ve metal alaşım tabakalarının bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca terpolimer film kaplanmış elektrotların akım değerlerinin MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotlara göre daha düşük olması yüzeydeki terpolimer filmlerin bariyer etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu elektrotların yüzeyinde metal ve metal alaşım tabakaların varlığını gösteren birinci pikler için akım değerlerinin birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Temel MS metalin çözünmesi ve EDTA ile birleşip kompleks oluşturmasına karşılık gelen ikinci pikte de terpolimer film kaplı elektrotların akım değerleri MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotlara göre daha düşüktür. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotlarının demirin çözünmesine karşılık gelen ikinci piklerde akım değerlerinin daha düşük olması, MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektroda göre daha etkin olduklarını göstermektedir. MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun ise ikinci pikte en yüksek akım değerlerine sahip olduğu gözlenmiş olup bariyer etkisinin diğer elektrotlara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 4.20.** MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

#### 4.2.2.2. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların LSV Bulguları

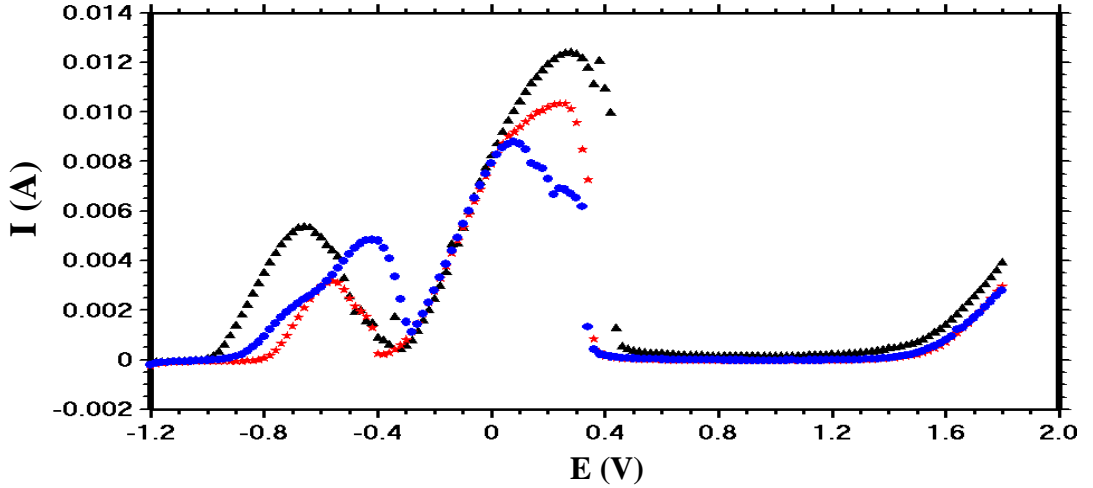
MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.21’de verilmiştir. Bu eğrilerde MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy için görülen pik akım değerlerinin hem MS hem de MS/Zn elektrotlarından oldukça düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, elektrodun yüzeyindeki terpolimer kaplamanın etkin fiziksel bariyer özelliğinin olduğunu göstermektedir. Terpolimer filmlerin altında metal ve metal alaşım tabakalarının bulunduğunu gösteren birinci piklerde MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun -0.90 V ile -0.80 V arasındaki akım değerleri ile en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Demirin çözünmesine karşılık gelen ikinci piklerde de yine bu elektrodun en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun bariyer özelliğinin oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 4.21.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

#### 4.2.2.3. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

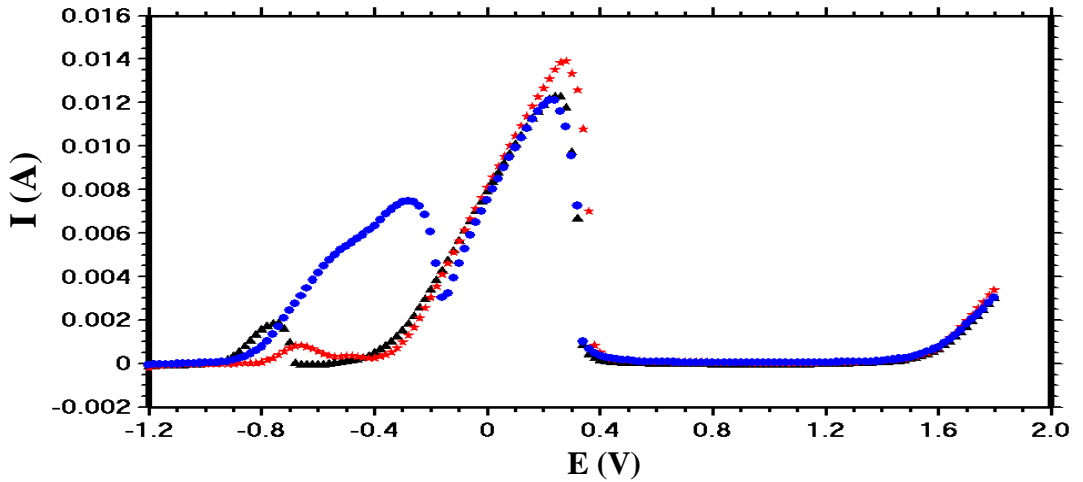
MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.22’de verilmiştir. Bu eğrilere göre bütün elektrotlar için görülen pik akım değerlerinin MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotlarına göre daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu davranış terpolimer filmlerin hem fiziksel bariyer özelliklerinin hem de terpolimer filmlerin altında metal ve/veya alaşım kaplamaların var olduğunu göstermektedir. Terpolimer filmlerin altında metal ve metal alaşım tabakalarının bulunduğunu gösteren birinci piklerde en düşük akım değerlerine MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun sahip olduğu görülmüştür. Demirin çözünmesine karşılık gelen ikinci piklerde ise MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun akım değerlerinin diğerlerine göre daha düşük olması diğerlerine göre daha etkin olduğunu göstermektedir. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun ise ikinci pikte en yüksek akım değerlerine sahip olduğu gözlenmiş olup bariyer etkisinin diğer elektrotlara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4.22.** MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

#### 4.2.2.4. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların 0.50 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.23'te verilmiştir. Bu eğrilerde bütün elektrotlar için görülen pik akım değerlerinin MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotlarına göre daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum terpolimer filmlerin fiziksel bariyer özelliklerinin olduğunu göstermektedir. Terpolimer filmlerin altında metal ve metal alaşım tabakalarının bulunduğunu gösteren birinci piklerde en düşük akım değerlerine MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun sahip olduğu görülmüştür. Temel metalin çözünmesiyle alakalı olan anodik bölgedeki piklerde MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotlarına ait olan piklerin benzer olup düşük akım değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların yüzeyindeki terpolimer filmlerin daha etkin olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.23.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\blacktriangle$ ), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\star$ ) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\bullet$ ) elektrotların 0.50 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

### 4.3. Korozyon Testleri

Yüzeyi terpolimer film kaplı ve kaplamasız MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların korozyon performansları; EIS ölçümleri, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman ( $E_{ocp}$ -t) eğrileriyle belirlenmiştir.

#### 4.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

Yüzeyi terpolimer film kaplı ve kaplamasız MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2, 48, 96 ve 168 saat sonra  $10^5$ - $10^3$  Hz frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak açık devre potansiyellerinde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve bu eğriler incelenerek kaplamaların korozyon performansları belirlenmiştir.

##### 4.3.1.1. MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları

MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.24'te, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu eğrilerde MS elektrot için 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kısmi tek yarım daire metalin anodik çözünmesine karşılık gelen yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) olup polarizasyon direncine ( $R_p$ ) eşittir. MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotlar için elde edilen kısmi yarım dairelerden yüksek frekans bölgesinde görülen yük transfer

direncini ( $R_{ct}$ ), düşük frekans bölgesinde görüleni ise oksit tabaka ( $R_o$ ) ve metal veya metal alaşım kaplama direnci ( $R_M$ ) toplamını oluşturan toplam film direnci ( $R_f$ ) ( $R_f = R_o + R_M$ ) göstermektedir. Bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncine eşittir ( $R_p = R_{ct} + R_f$ ). Ayrıca yüksek frekans bölgesindeki  $R_{ct}$ 'ye karşılık gelen yarım daire elektrot yüzeyindeki her türlü tabakanın davranışı hakkında bilgi vermektedir. Yani iyonların temel metal yüzeyine difüzyonunda bir engelle karşılaşması durumunda iyonlar yüzeydeki tabakada birikecektir. Bu durumda metal/kaplama arayüzeyinde yüksüz bir bölgenin oluşumunun gerçekleşmesi sonucu yük transfer direnci olarak bilinen kapasitif yarım daire ortaya çıkacaktır. MS/Zn elektrot için 48, 96 ve 168 saat sonunda, MS/ZnFe elektrot için sadece 96 saat sonunda, MS/ZnFeCo elektrot için ise 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen eğrilerde tek yarım daire gözlenmiştir.

DeneySEL impedans verileri Zview Software programı kullanılarak çizelgelerdeki  $R_p$ ,  $R_{ct}$  ve  $R_f$  değerleri elde edilmiştir. Eşitlik (4.11)'de görülen korozyon akım yoğunluğu yani korozyon hızı ( $i_{kor}$ ), Stearn-Geary denklemi kullanılarak polarizasyon direnci değerlerinden hesaplanmıştır. B'nin değeri kaplanmamış elektrot için 0.026 V, kaplanmış elektrot için ise 0.052 V olarak alınmıştır. Nyquist diyagramlarında yarım dairenin çapına eşit olan polarizasyon direncinin ( $R_p$ ) sayısal olarak büyüklüğü korozyon hızının küçük olduğu anlamını taşımaktadır (Çatal, 2007).

$$i_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (4.11)$$

Kaplamaların etkinliği (E) eşitlik (4.12)'ye göre hesaplanmıştır (Özyılmaz ve ark., 2006).

$$\% E = \left( \frac{R_p - R_p'}{R_p} \right) \times 100 \quad (4.12)$$

Kaplamaların porozite (P) değerleri ise eşitlik (4.13)'e göre hesaplanmıştır (Patil ve ark., 2004; Özyılmaz ve ark., 2005; Chaudhari ve ark., 2009).

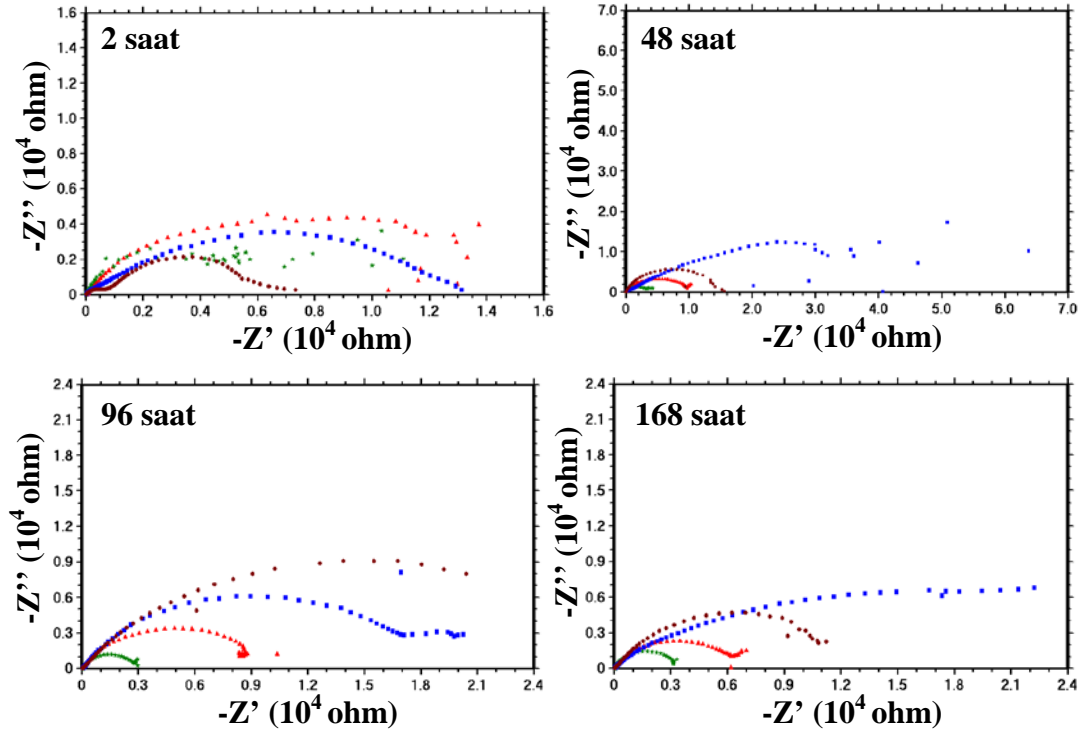
$$\% P = \left( \frac{R_p'}{R_p} \right) \times 10^{\frac{-|\Delta E_{kor}|}{\beta a}} \quad (4.13)$$

P toplam gözenek değerini,  $\Delta E_{kor}$  korozyon potansiyel farkını,  $\beta_a$  çıplak karbon çeliğin anodik tafel eğimini,  $R_p$  kaplamalı,  $R_p'$  ise kaplamasız elektrotların polarizasyon dirençlerini göstermektedir. ( $\beta_a = 170$  mV/decade)

Çizelge 4.1'de görülen değerlere bakıldığında 2 saatlik daldırma süresi sonunda MS/Zn ve MS/ZnFe elektrotların polarizasyon dirençlerinin MS elektroda göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum MS elektrot yüzeyinde kaplanan Zn ve ZnFe metal ve metal alaşım kaplamaların bariyer etkisini göstermektedir. Ancak MS/ZnFeCo elektrodun 2 saat sonundaki polarizasyon direnç değeri MS elektrot yüzeyine göre daha düşük çıkmıştır. MS/Zn elektrodun 48, 96 ve 168 saat sonundaki  $R_p$  değerlerindeki azalma zamanla yüzeydeki çinko kaplamanın çözündüğünü göstermektedir. MS/ZnFeCo elektrot için  $R_p$  değerlerinde 96 saat sonunda artma olmuş, 168 saat sonunda ise tekrar azalma gözlenmiştir. Bu davranış yüzeyde çözünen alaşım metallerinin oksit tabakaları oluşturması ve bu oksit tabakaların bir süre sonra kısmen bozulmasından kaynaklanmaktadır. MS/ZnFe elektrodun  $R_p$  değerlerinin MS elektroda göre bütün ölçüm zamanlarında büyük olması ZnFe alaşım kaplamanın çıplak metalin korozyonuna karşı Zn ve ZnFeCo metal ve metal alaşımlara göre daha iyi bir bariyer özellik taşıdığını göstermektedir. Ayrıca MS/Zn elektrodun korozyon hızının ( $i_{kor}$ ) çinko metalinin aktif olmasından dolayı çok yüksek olmasına rağmen, çinko kaplama yüzeyinde oluşan  $ZnO.H_2O$  tabakadan dolayı porozite değerinin oldukça düştüğü gözlenmiştir.

**Çizelge 4.1.** MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen  $E_{ocp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_f$ ,  $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri

|                  | <b>t(sa)</b> | <b><math>E_{ocp}(V)</math></b> | <b><math>R_p(\Omega)</math></b> | <b><math>R_{ct}(\Omega)</math></b> | <b><math>R_f(\Omega)</math></b> | <b><math>i_{kor}</math><br/>(<math>\mu A/cm^2</math>)</b> | <b>% E</b> | <b>% P</b> |
|------------------|--------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---|------------|------------|
| <b>MS</b>        | <b>2</b>     | -0.585                         | 7504                            | -                                  | -                               | 69.30   | -          | -          |
|                  | <b>48</b>    | -0.669                         | 9997                            | -                                  | -                               | 52.02   | -          | -          |
|                  | <b>96</b>    | -0.665                         | 9413                            | -                                  | -                               | 55.24   | -          | -          |
|                  | <b>168</b>   | -0.655                         | 6776                            | -                                  | -                               | 76.74   | -          | -          |
| <b>MS/Zn</b>     | <b>2</b>     | -1.058                         | 25513                           | 5263                               | 20250                           | 2.04  | 70.59      | 0.05       |
|                  | <b>48</b>    | -0.990                         | 4083                            | -                                  | -                               | 12.73   | -          | 3.17       |
|                  | <b>96</b>    | -0.971                         | 3083                            | -                                  | -                               | 16.87   | -          | 4.84       |
|                  | <b>168</b>   | -0.955                         | 3461                            | -                                  | -                               | 15.02   | -          | 3.36       |
| <b>MS/ZnFe</b>   | <b>2</b>     | -0.832                         | 11879                           | 562                                | 11317                           | 4.38  | 36.83      | 2.23       |
|                  | <b>48</b>    | -0.776                         | 54699                           | 419                                | 54280                           | 0.95  | 81.72      | 4.29       |
|                  | <b>96</b>    | -0.641                         | 19892                           | -                                  | -                               | 2.61  | 52.68      | 34.19      |
|                  | <b>168</b>   | -0.634                         | 29230                           | 1865                               | 27365                           | 1.78  | 76.82      | 17.44      |
| <b>MS/ZnFeCo</b> | <b>2</b>     | -0.984                         | 6777                            | 629                                | 6148                            | 7.67  | -          | 0.50       |
|                  | <b>48</b>    | -0.754                         | 15997                           | -                                  | -                               | 3.25  | 37.51      | 19.76      |
|                  | <b>96</b>    | -0.622                         | 34437                           | -                                  | -                               | 1.51  | 72.67      | 15.27      |
|                  | <b>168</b>   | -0.621                         | 14180                           | -                                  | -                               | 3.67  | 52.21      | 30.15      |



Şekil 4.24. MS (▲), MS/Zn (★), MS/ZnFe (■) ve MS/ZnFeCo (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

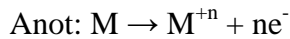
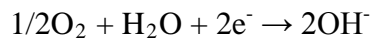
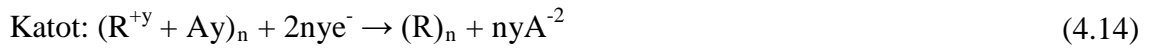
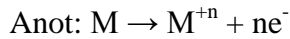
#### 4.3.1.2. Terpolimer Film Kaplı MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ve NaTart elektrolit ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film kaplı MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra Nyquist eğrileri elde edilerek korozyon performansları belirlenmiştir.

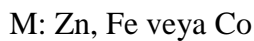
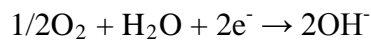
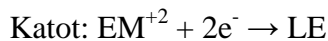
#### 4.3.1.3. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları

NaOX elektrolit ortamında MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrot yüzeylerine PANI-co-POA-co-PPy terpolimer film kaplı olan MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist

eğrileri Şekil 4.25’te, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotları için 2 saat sonunda MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodu için ise 48 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer lup gözlenmektedir. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotlar için 2 saatlik ölçümlerde, MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodu için ise 48 saat sonunda elde edilen luplardan birincisi  $R_{ct}$ ’ye karşılık gelirken ikincisi oksit tabaka, metal veya metal alaşım kaplama ve yüzeye kaplanan terpolimer filmlerin dirençlerine karşılık gelmekte olup bu dirençlerin toplamı ise  $R_p$ ’yi vermektedir. Bu çift luplar daha sonra tek yarım daireye dönüşmüştür. MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun 168 saat sonunda polarizasyon direncindeki azalma, Şekil 4.10(c)’deki SEM fotoğraflarında görülen yüzeyindeki gözenek yapısının artmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu elektrotlardan MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun korozyon performansının en iyi olduğu Şekil 4.25’te görülmektedir. Bu elektrodun 168 saat sonunda diğer elektrotlara göre polarizasyon direncinin ( $R_p$ ) yüksek olduğu, korozyon hızının ( $i_{kor}$ ) düşük olduğu, kaplama etkinliğinin (% E) % 79 olduğu, porozite değerinin (% P) düşük olduğu gözlenmiştir. Yani bu değerler MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun en iyi etkinliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır. Bu durum eşitlik (4.14) ve (4.15)’teki tepkimeler uyarınca elektrot yüzeyinin pasifleşmesi olarak açıklanabilmektedir (Özyılmaz ve ark., 2004).



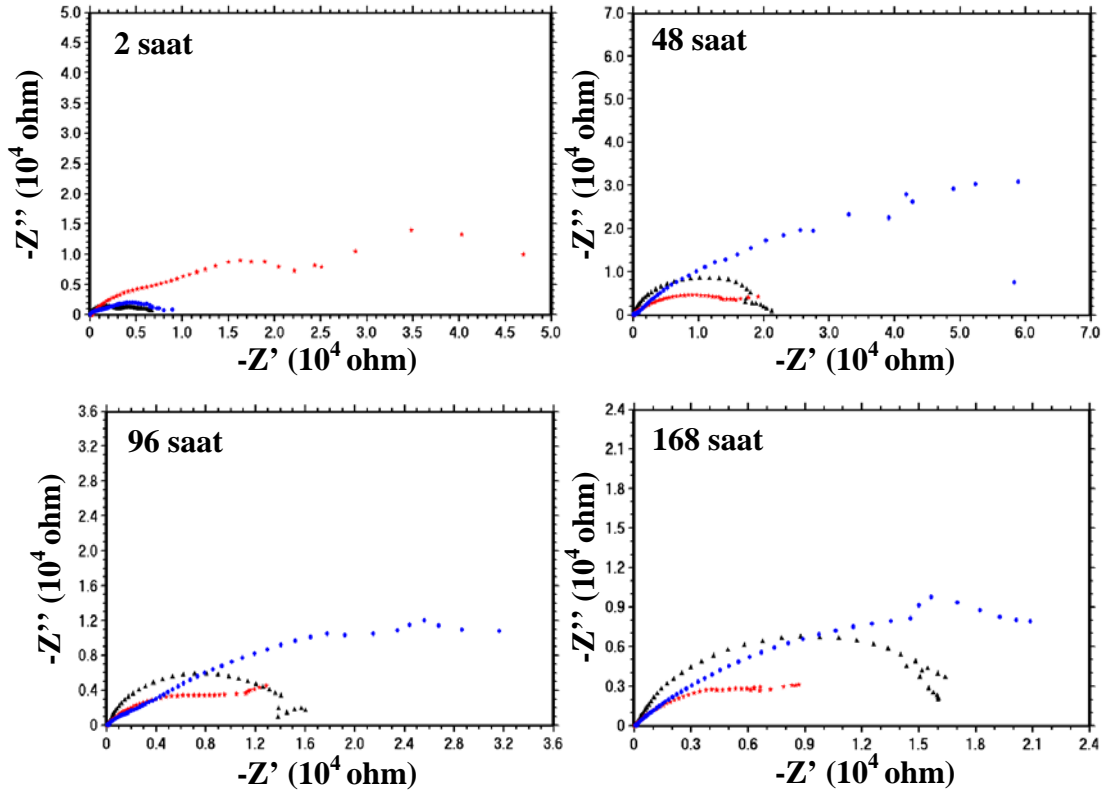
(4.15)



Ayrıca tüm PANI-co-POA-co-PPy terpolimer film kaplı elektrotların da MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo metal ve metal alaşım kaplı karbon çelik elektrotlardan daha iyi korozyon performansı gösterdiği Çizelge 4.2'deki değerlerden anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.2.** MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen  $E_{ocp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_f$ ,  $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri

|                                     | t(sa) | $E_{ocp}$ (V) | $R_p$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $R_f$ ( $\Omega$ ) | $i_{kor}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | % E   | % P   |
|-------------------------------------|-------|---------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|-------|-------|
| MS/Zn/OX/<br>PANI-co-POA-co-PPy     | 2     | -1.001        | 6816               | 2574                  | 4242               | 7.63                          | -     | 0.39  |
|                                     | 48    | -0.598        | 22033              | -                     | -                  | 2.36                          | 54.63 | 17.35 |
|                                     | 96    | -0.617        | 17021              | -                     | -                  | 3.06                          | 44.70 | 28.86 |
|                                     | 168   | -0.621        | 18362              | -                     | -                  | 2.83                          | 63.10 | 23.28 |
| MS/ZnFe/OX/<br>PANI-co-POA-co-PPy   | 2     | -0.764        | 45386              | 25544                 | 19842              | 1.14                          | 83.47 | 1.46  |
|                                     | 48    | -0.662        | 17728              | -                     | -                  | 2.93                          | 43.61 | 51.29 |
|                                     | 96    | -0.665        | 14068              | -                     | -                  | 3.70                          | 33.09 | 66.91 |
|                                     | 168   | -0.655        | 9992               | -                     | -                  | 5.20                          | 32.19 | 67.81 |
| MS/ZnFeCo/OX/<br>PANI-co-POA-co-PPy | 2     | -0.933        | 8110               | 2465                  | 5645               | 6.41                          | 7.47  | 0.83  |
|                                     | 48    | -0.643        | 121720             | 580                   | 121140             | 0.43                          | 91.79 | 5.77  |
|                                     | 96    | -0.606        | 50132              | -                     | -                  | 1.04                          | 81.22 | 8.44  |
|                                     | 168   | -0.615        | 32349              | -                     | -                  | 1.61                          | 79.05 | 12.18 |



Şekil 4.25. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

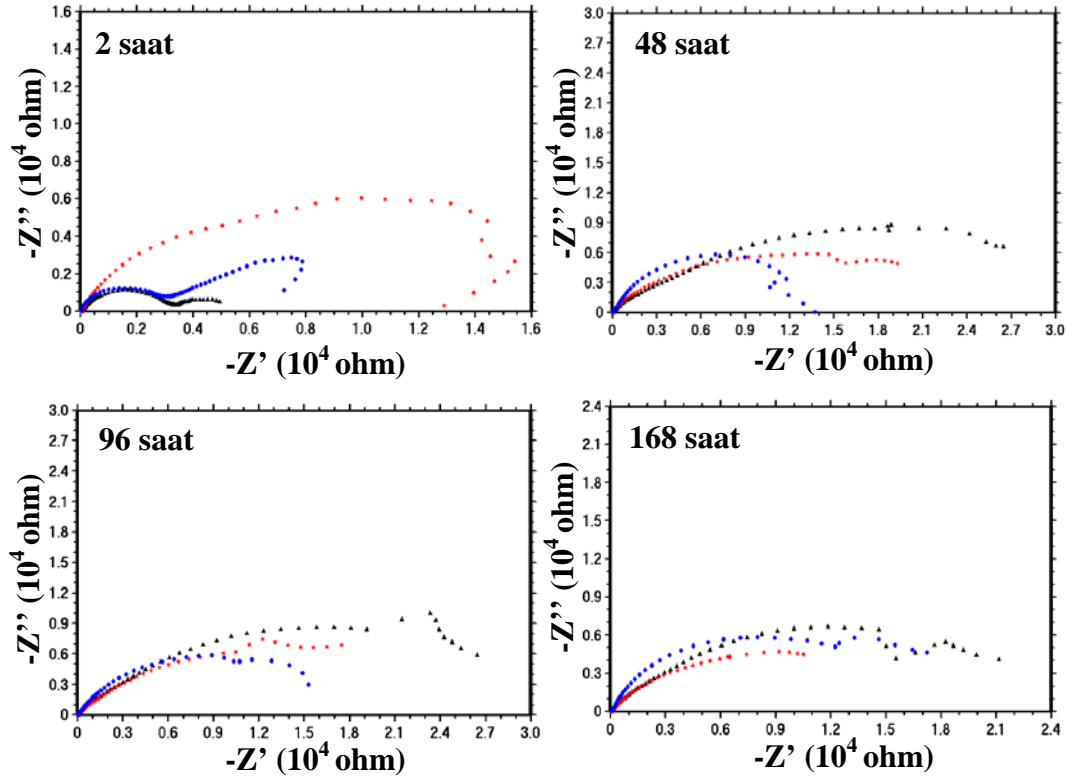
#### 4.3.1.4. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları

NaTart elektrolit ortamında MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrot yüzeylerine PANI-co-POA-co-PPy terpolimer film kaplı olan MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.26'da, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun 2 saat sonraki iki yarım dairenin, 48 saat sonunda tek yarım daireye dönüştüğü, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen eğrilerde ise yarım dairenin çapının giderek arttığı gözlenmiştir. Çizelge 4.3'teki değerlere bakıldığında MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun düşük korozyon potansiyeline ( $i_{kor}$ ), yüksek kaplama etkinliğine (% E) ve düşük porozite değerine (% P) sahip olduğu

belirlenmiştir. 168 saat içerisinde MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun kaplama etkinliğinin oldukça artması ile en düşük porozite değerine sahip olması ise sentezlenen terpolimer filmin zamanla elektroaktifliğinin etkin olması ile açıklanabilir. Sonuç olarak MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun bütün ölçümlerde olumlu sonuç vermesi yüzeyindeki terpolimer filmin korozyonu önlemede çok etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca elektrotlar için tek yarım dairenin varlığı metal/çözelti ara yüzeyi ile polimer/çözelti ara yüzeyine karşılık gelen kapasitif davranışların üst üste binmesi olarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.26’da MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrot için 168 saat sonunda yarım dairelerin çapı azalmıştır. MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun bu davranışı sergilemesi bu süre içinde gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.3’te görüldüğü gibi bu elektrodun 168 saat sonunda en yüksek korozyon potansiyeli, en düşük kaplama etkinliği ve en yüksek porozite değerine sahip olması bu durumu kanıtlamaktadır. 168 saat sonunda MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun ise kaplamalarının etkinliğini hemen hemen koruduğu gözlenmiştir.

**Çizelge 4.3.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen  $E_{ocp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_f$ ,  $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri

|                                       | t(sa) | $E_{ocp}$ (V) | $R_p$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $R_f$ ( $\Omega$ ) | $i_{kor}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | % E   | % P   |
|---------------------------------------|-------|---------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|-------|-------|
| MS/Zn/Tart/<br>PANI-co-POA-co-PPy     | 2     | -0.994        | 4971               | 3376                  | 1595               | 10.46                         | -     | 0.60  |
|                                       | 48    | -0.617        | 28110              | -                     | -                  | 1.85                          | 64.44 | 17.58 |
|                                       | 96    | -0.642        | 29481              | -                     | -                  | 1.76                          | 68.07 | 23.38 |
|                                       | 168   | -0.648        | 21203              | -                     | -                  | 2.45                          | 68.04 | 29.07 |
| MS/ZnFe/Tart/<br>PANI-co-POA-co-PPy   | 2     | -0.568        | 14957              | -                     | -                  | 3.48                          | 49.83 | 39.85 |
|                                       | 48    | -0.663        | 19026              | -                     | -                  | 2.73                          | 47.46 | 48.44 |
|                                       | 96    | -0.669        | 21875              | -                     | -                  | 2.38                          | 56.97 | 40.76 |
|                                       | 168   | -0.643        | 14792              | -                     | -                  | 3.52                          | 54.19 | 38.94 |
| MS/ZnFeCo/Tart/<br>PANI-co-POA-co-PPy | 2     | -0.936        | 11750              | 2631                  | 9119               | 4.42                          | 36.14 | 0.55  |
|                                       | 48    | -0.743        | 16359              | -                     | -                  | 3.18                          | 38.89 | 22.43 |
|                                       | 96    | -0.594        | 19907              | -                     | -                  | 2.61                          | 52.71 | 18.08 |
|                                       | 168   | -0.634        | 20218              | -                     | -                  | 2.57                          | 66.48 | 25.22 |



**Şekil 4.26.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ( $\blacktriangle$ ), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ( $\star$ ) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ( $\bullet$ ) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

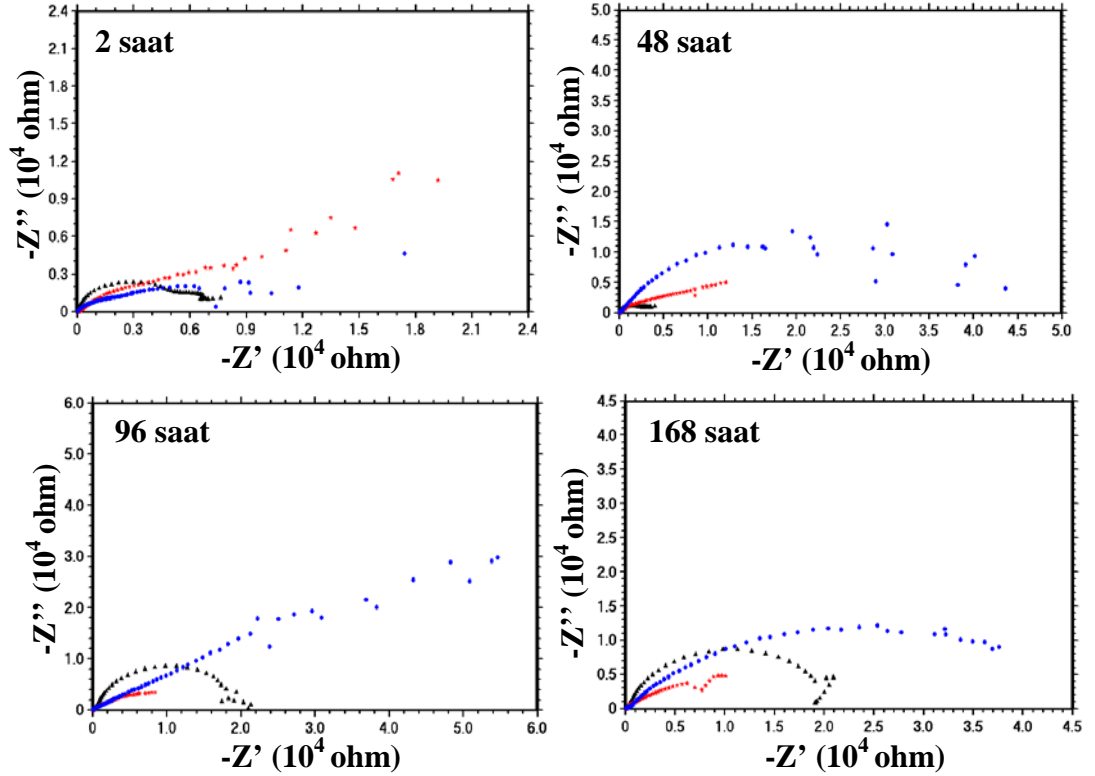
#### 4.3.1.5. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaOX elektrolit ortamında MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrot yüzeylerine PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer film kaplı olan MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.27'de, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.4'te verilmiştir. Bu eğrilere ve çizelgeye bakıldığında her üç elektrot için de 2 saat sonunda yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine iki yarım daire uzandığı gözlenmiştir. Bu durum MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodu için 96 saat sonuna kadar devam etmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki yarım dairesel kısım  $R_{ct}$  ancak düşük frekans bölgesindeki yarım dairesel kısım ise elektrot yüzeyindeki alaşım kaplama, oksit tabaka ve polimer film dirençlerinin toplamından oluşan  $R_f$  direncinden

kaynaklanmaktadır.  $R_p$  değerine eşit olan bu dirençlerin toplamının 2 saat sonunda MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodu için en yüksek değerde olduğu gözlenmiştir. Ancak bu değer için 168 saat sonunda azalma gözlenmiştir. 168 saat sonunda MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun en yüksek  $R_p$ , en düşük  $i_{kor}$ , en yüksek kaplama etkinliği (% E) ve en düşük % P değerleriyle diğer elektrotlara göre en etkili elektrot olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.27’de görüldüğü gibi MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun kısmi yarım daire büyüklüklerinin artması da korozyon direncinin artması ile ilişkilidir. MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun ise 168 saat sonunda en düşük kaplama etkinliği ve en yüksek porozite değerine sahip olması bu elektrodun en kötü korozyon performansına sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.4 karşılaştırıldığında tüm elektrotların yüzeyindeki PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin 168 saat sonundaki korozyon performanslarının PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filme göre daha iyi çıktığı gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin korozyona karşı daha iyi olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.4.** MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen  $E_{ocp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_f$ ,  $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri

|                                      | t(sa) | $E_{ocp}$ (V) | $R_p$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $R_f$ ( $\Omega$ ) | $i_{kor}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | % E   | % P   |
|--------------------------------------|-------|---------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|-------|-------|
| MS/Zn/OX/PANI-co-<br>POA-co-PNMP     | 2     | -1.015        | 7964               | 4717                  | 3247               | 6.53                          | 5.78  | 0.29  |
|                                      | 48    | -0.989        | 3662               | -                     | -                  | 14.20                         | -     | 3.58  |
|                                      | 96    | -0.612        | 20241              | 1342                  | 18899              | 2.57                          | 53.50 | 22.67 |
|                                      | 168   | -0.630        | 24046              | -                     | -                  | 2.16                          | 71.82 | 20.08 |
| MS/ZnFe/OX/PANI-<br>co-POA-co-PNMP   | 2     | -0.691        | 90411              | 1938                  | 88473              | 0.58                          | 91.70 | 1.98  |
|                                      | 48    | -0.663        | 40345              | 3272                  | 37073              | 1.29                          | 75.22 | 22.84 |
|                                      | 96    | -0.656        | 14145              | 1400                  | 12745              | 3.68                          | 33.45 | 58.91 |
|                                      | 168   | -0.662        | 14401              | -                     | -                  | 3.61                          | 52.95 | 42.80 |
| MS/ZnFeCo/OX/PANI-<br>co-POA-co-PNMP | 2     | -0.941        | 13202              | 2516                  | 10686              | 3.94                          | 43.16 | 0.46  |
|                                      | 48    | -0.723        | 61323              | -                     | -                  | 0.85                          | 83.70 | 7.84  |
|                                      | 96    | -0.577        | 199650             | -                     | -                  | 0.26                          | 95.28 | 1.43  |
|                                      | 168   | -0.569        | 69874              | -                     | -                  | 0.74                          | 90.30 | 3.02  |



**Şekil 4.27.** MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\blacktriangle$ ), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\star$ ) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\bullet$ ) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

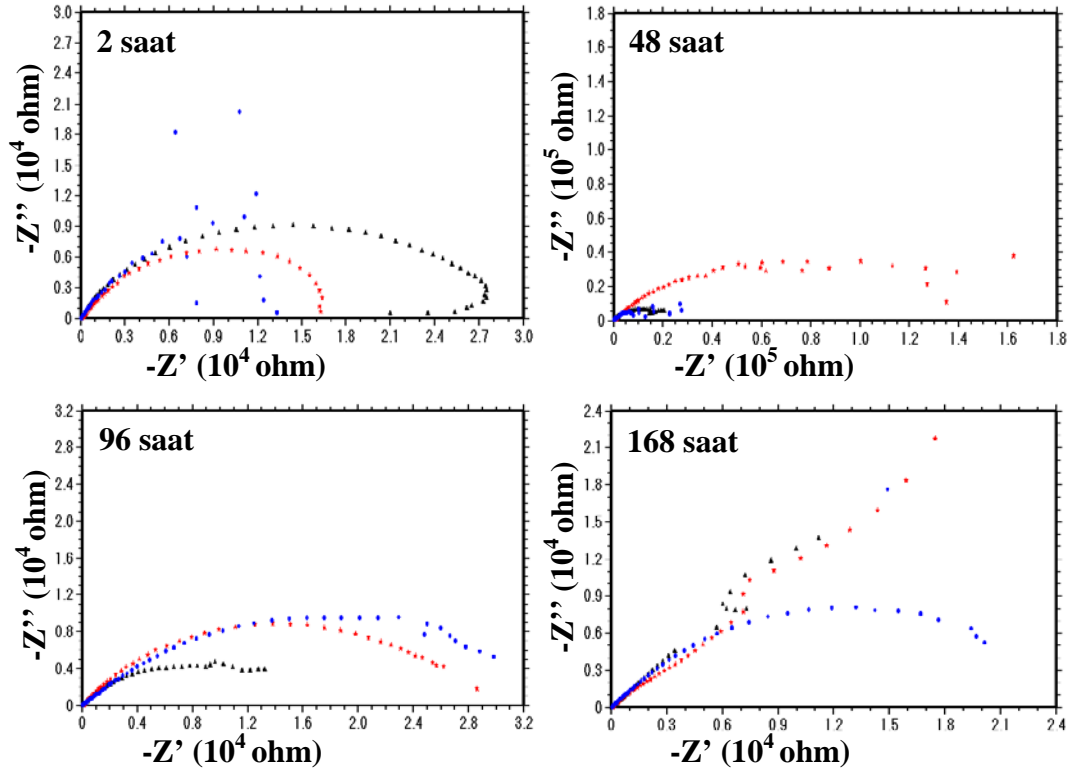
#### 4.3.1.6. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaTart elektrolit ortamında MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrot yüzeylerine PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer film kaplı olan MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.28'de, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu eğrilerde MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun  $R_p$  değeri 48 saat sonra oksit tabakaların oluşmasına paralel olarak artarken, 96 saat sonra ise azalma gözlenmiştir. 168 saat sonunda MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların Nyquist eğrilerinde daha önceki sürelerde var olan tek yarım dairenin iki yarım daireye dönüşmesi yüzeylerindeki terpolimer filmlerin gözenek yapısının oldukça az ve küçük olmasına bağlanmıştır.

MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun kısmi yarım daire çapının artması, polimer film gözeneklerinden difüzlenen sınırlı düzeyde elektrolit çözeltinin etkisi ile korozyonun azalması, metal/polimer ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ile terpolimer filmin indirgenmesi sonucu  $R_f$  değerinin artmasına bağlanmıştır (Özyılmaz ve ark., 2004). Ayrıca 168 saat sonunda MS/ZnFe/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun yüzeyindeki PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin elektrokatalitik etkisi ile alaşım kaplama yüzeyinin pasifleştiği korozyon direncindeki artıştan anlaşılmıştır. Çizelge 4.5'e bakıldığında 168 saat sonunda 193657 ohm gibi çok yüksek bir  $R_p$  direnci gösteren MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun, en düşük  $i_{kor}$ , en yüksek % E ve en düşük % P değerleriyle diğer elektrotlara göre korozyona karşı en etkili performans gösterdiği görülmektedir. Bunun yanında MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun da etkinliğinin iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca Çizelge 4.3 ile Çizelge 4.5 karşılaştırıldığında tüm elektrotların 168 saat sonundaki korozyon performanslarına bakıldığında PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filme göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.5.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen  $E_{ocp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_f$ ,  $i_{kor}$ , % E ve % P değerleri

|  | t(sa) | $E_{ocp}$ (V) | $R_p$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) | $R_f$ ( $\Omega$ ) | $i_{kor}$<br>( $\mu A/cm^2$ ) | % E   | % P   |
|--|-------|---------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------------|-------|-------|
| MS/Zn/Tart/PANI-co-<br>POA-co-PNMP     | 2     | -0.606        | 27194              | -                     | -                  | 1.91                          | 72.41 | 20.76 |
|  | 48    | -0.659        | 20849              | -                     | -                  | 2.49                          | 52.05 | 41.88 |
|  | 96    | -0.655        | 15582              | -                     | -                  | 3.34                          | 39.60 | 52.76 |
|  | 168   | -0.677        | 113779             | 3819                  | 109960             | 0.46                          | 94.04 | 4.42  |
| MS/ZnFe/Tart/PANI-<br>co-POA-co-PNMP   | 2     | -0.853        | 16185              | -                     | -                  | 3.21                          | 53.64 | 1.23  |
|  | 48    | -0.657        | 168920             | -                     | -                  | 0.31                          | 94.08 | 5.03  |
|  | 96    | -0.656        | 29001              | -                     | -                  | 1.79                          | 67.54 | 28.73 |
|  | 168   | -0.608        | 193657             | 10717                 | 182940             | 0.27                          | 96.50 | 1.85  |
| MS/ZnFeCo/Tart/PANI<br>-co-POA-co-PNMP | 2     | -0.731        | 25608              | -                     | -                  | 2.03                          | 70.70 | 4.06  |
|  | 48    | -0.632        | 30565              | -                     | -                  | 1.70                          | 67.30 | 19.82 |
|  | 96    | -0.611        | 38288              | -                     | -                  | 1.36                          | 75.41 | 11.83 |
|  | 168   | -0.634        | 34745              | -                     | -                  | 1.50                          | 80.50 | 14.67 |



**Şekil 4.28.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\blacktriangle$ ), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\star$ ) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ( $\bullet$ ) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist eğrileri

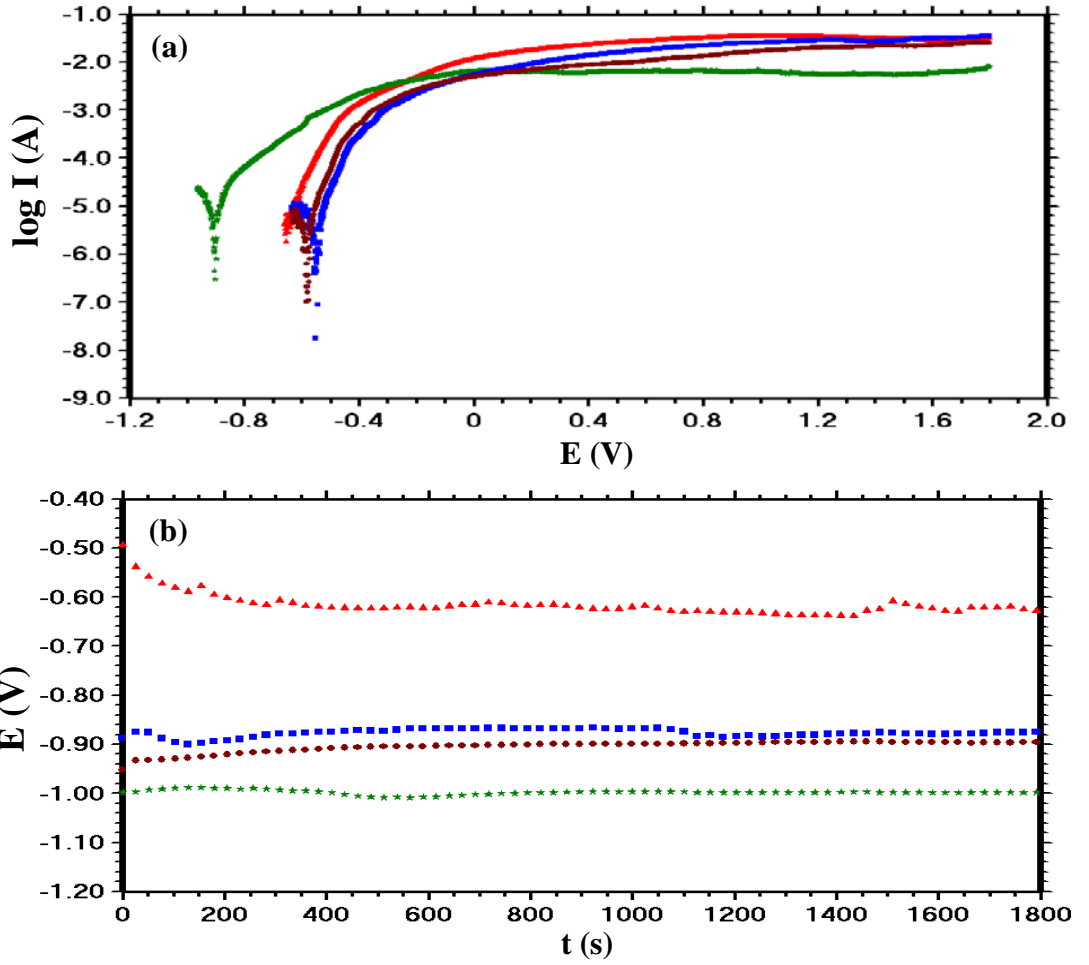
#### 4.3.2. Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman ( $E_{ocp}$ -t) Eğrileri

Yüzeyi terpolimer film kaplı ve kaplamasız MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman ( $E_{ocp}$ -t) eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ile korozyon performansları belirlenmiştir.

##### 4.3.2.1. MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri

MS, MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen  $E_{ocp}$ -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.29'da verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde MS elektrot için korozyon potansiyeli -0.651 V olurken, MS/Zn için -0.905 V, MS/ZnFe için -0.574 V, MS/ZnFeCo için de -0.491 V olduğu görülmüştür. Korozyon potansiyeli elektrot yüzeyindeki aktif ve pasif bölgeleri, elektrot yüzeyindeki

oksit tabaka ve birikintilerin oluşturduğu karma potansiyeli ifade etmektedir. Karbon çelik elektrot yüzeyine depolanan metal ve metal alaşımların hem korozyon potansiyel değeri ( $E_{kor}$ ) hem de akım değerleri etkin bir bariyer özelliğini ve pasif tabakayı yansıtmaktadır. Bu durumda ZnFe ve ZnFeCo metal alaşımı ile kaplı olan elektrotların bu değerlerinin MS elektroda göre yüksek olması alaşım kaplı elektrot yüzeyinde korozyona karşı pasif tabakaların varlığının daha fazla olduğunu göstermektedir. Ancak MS/Zn elektrodun korozyon potansiyel değerinin MS elektroda göre daha negatif değerde olduğu gözlenmiştir. Bu da aktif Zn metalinin MS elektrot yüzeyinde aktif bir çözünmesinin bulunduğunu göstermektedir. Bütün elektrotların akım değerlerinin MS elektroda göre daha düşük olması Zn, ZnFe ve ZnFeCo metal ve metal alaşımların bariyer özelliklerinin olduğunu desteklemektedir.  $E_{ocp}$ -t eğrilerinde MS elektrot için açık devre potansiyeli -0.620 V civarındayken, MS/Zn elektrot için -1.00 V, MS/ZnFe elektrot için -0.910 V civarında, MS/ZnFeCo elektrot için ise -0.920 V civarında belirlenmiştir. MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların  $E_{ocp}$  değerlerinin MS ile MS/Zn elektrotlarının arasında olması, MS elektrot yüzeyinde çinkonun yanında kobalt ve demir metalinin varlığına işaret etmektedir. MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo metal ve metal alaşım kaplamaların zaman içerisinde potansiyel değerlerinde pek bir değişimin olmaması yüzeylerinin pasif olduğunu göstermektedir.



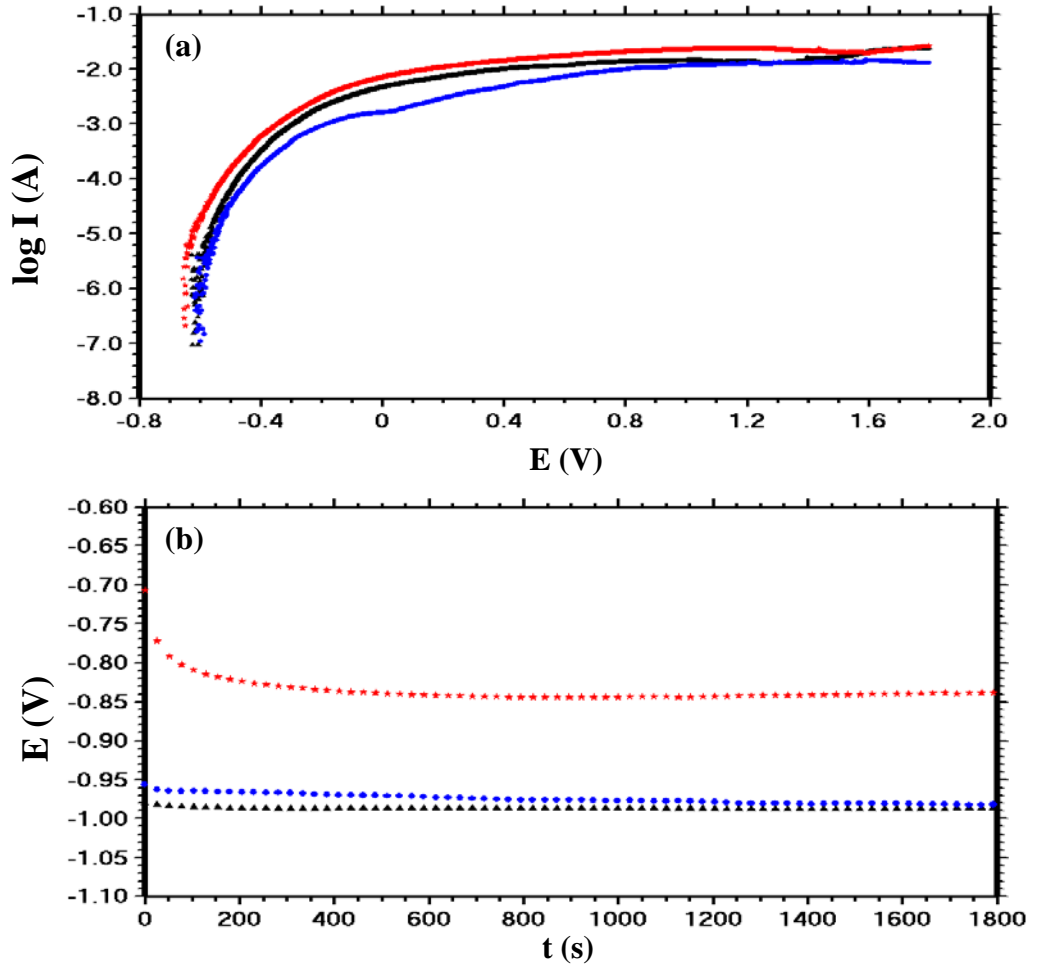
**Şekil 4.29.** MS ( $\blacktriangle$ ), MS/Zn ( $\star$ ), MS/ZnFe ( $\blacksquare$ ) ve MS/ZnFeCo ( $\bullet$ ) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b)  $E_{ocp}$ -t eğrileri

#### 4.3.2.2. Terpolimer Film Kaplı MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri

MS/Zn, MS/ZnFe ve MS/ZnFeCo elektrotların yüzeyine NaOX ve NaTart çözelti ortamlarında 1:1:1 monomer oranlı karışımda elde edilen poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film kaplı elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman ( $E_{ocp}$ -t) eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ile korozyon performansları belirlenmiştir.

#### 4.3.2.3. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp-t}$ Eğrileri

MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen  $E_{ocp-t}$  eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.30'da verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen korozyon potansiyelleri MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrot için -0.616 V, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrot için -0.649 V ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrot için ise -0.598 V olarak belirlenmiştir. MS elektroda göre bütün elektrotların daha düşük akım değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu bulgular elektrot yüzeylerindeki terpolimer filmlerin MS elektrodun korozyonuna karşı etkili bariyer özelliklerinin olduğunu göstermektedir. Bu değerlere bakıldığında MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun elektrokatalitik etkisinin en iyi olduğu tespit edilmiştir. Geçen akım miktarlarındaki en düşük değerlere yine MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun sahip olduğu belirlenmiştir. EIS sonuçları da bu durumu desteklemektedir. MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun terpolimer film sentezinden hemen sonra elde edilen  $E_{ocp-t}$  eğrilerinde en yüksek potansiyele sahip olması elektrot yüzeyinde entropisi düşük demir kristallerinin varlığı açık devre potansiyellerini anodik tarafa taşımıştır. Ancak bu elektrodun anodik polarizasyon eğrilerinde en katodik  $E_{kor}$  değerinin ortaya çıkması, 168 saat sonra yüzeyde aktif bölgelerin oluştuğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Her üç elektrodun  $E_{ocp}$  değerlerinin hemen hemen sabit durumda ilerlemesi yüzeylerinin korozif ortama konuldukları andan itibaren hızlıca pasifleştiklerini göstermektedir.

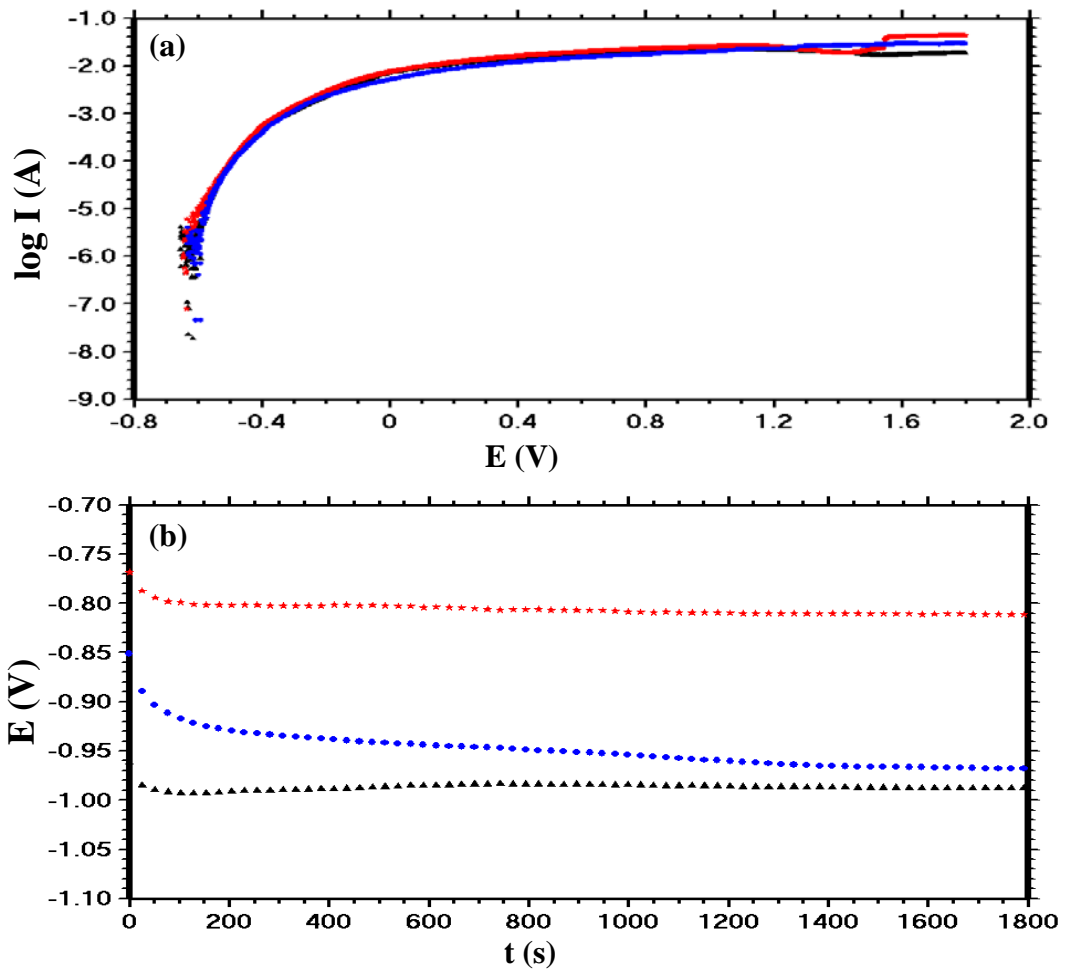


**Şekil 4.30.** MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b)  $E_{ocp}$ -t eğrileri

#### 4.3.2.4. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri

MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen  $E_{ocp}$ -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.31'de verilmiştir.  $E_{kor}$  değerleri MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrot için -0.626 V, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy -0.635 V ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrot için -0.598 V olarak belirlenmiştir. MS elektroda göre bütün elektrotların daha düşük akım değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu bulgular elektrot yüzeylerindeki terpolimer

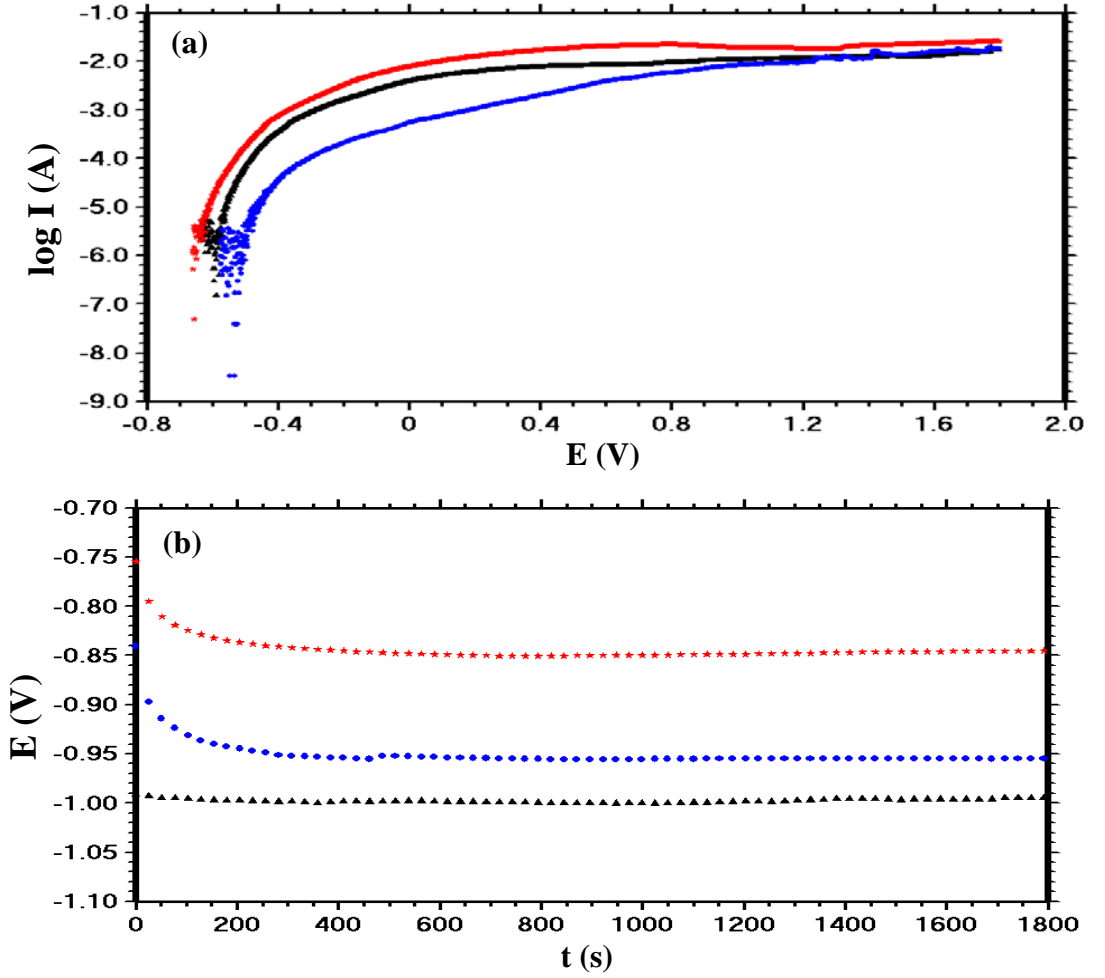
filmlerin MS elektrodun korozyonuna karşı etkili bariyer özelliklerinin olduğunu göstermektedir.  $E_{kor}$  sonuçlarına göre okzalatlı ortamda olduğu gibi tartaratlı ortamda da MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun düşük akım değerlerine sahip olması bu elektrodun etkili bir korozyon performansına sahip olduğunu göstermektedir. EIS sonuçları da bu durumu desteklemektedir. Anodik polarizasyon eğrilerindeki akım değerlerinin birbirlerine oldukça benzer olduğu Şekil 4.31(a)'da görülmektedir. MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun  $E_{ocp}$ -t eğrilerinde en yüksek potansiyele sahip olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.31.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b)  $E_{ocp}$ -t eğrileri

#### 4.3.2.5. MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{ocp}$ -t Eğrileri

MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen  $E_{ocp}$ -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.32'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen korozyon potansiyel değerleri MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrot için -0.588 V, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrot için -0.649 V ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrot için -0.537 V olarak belirlenmiştir. Bu değerlere bakıldığında yüzeylerinde çinko gibi aktif bir metalin var olmasına rağmen değerlerin anodik tarafa taşınması elektrot yüzeylerinin pasifleştiğini işaret etmektedir. Ayrıca en yüksek  $E_{kor}$  değerleri MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP için elde edilmiş olup, bu elektrodun korozyon potansiyeline yakın akım değerlerinin en düşük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun yüzeyindeki terpolimer filmin elektroaktivitesinin zamanla devreye daha fazla girdiğine işaret etmektedir. EIS ve LSV sonuçları da bu durumu desteklemektedir. Elektrotların  $E_{ocp}$  değerlerine bakıldığında MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotlarındaki oldukça negatif değerde iken, MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodunkî ise anodik tarafta olduğu gözlenmiştir. Ayrıca her üç elektrodun  $E_{ocp}$  değerlerinin hemen hemen sabit salınımları yüzeylerinin kararlı olduklarını göstermektedir.

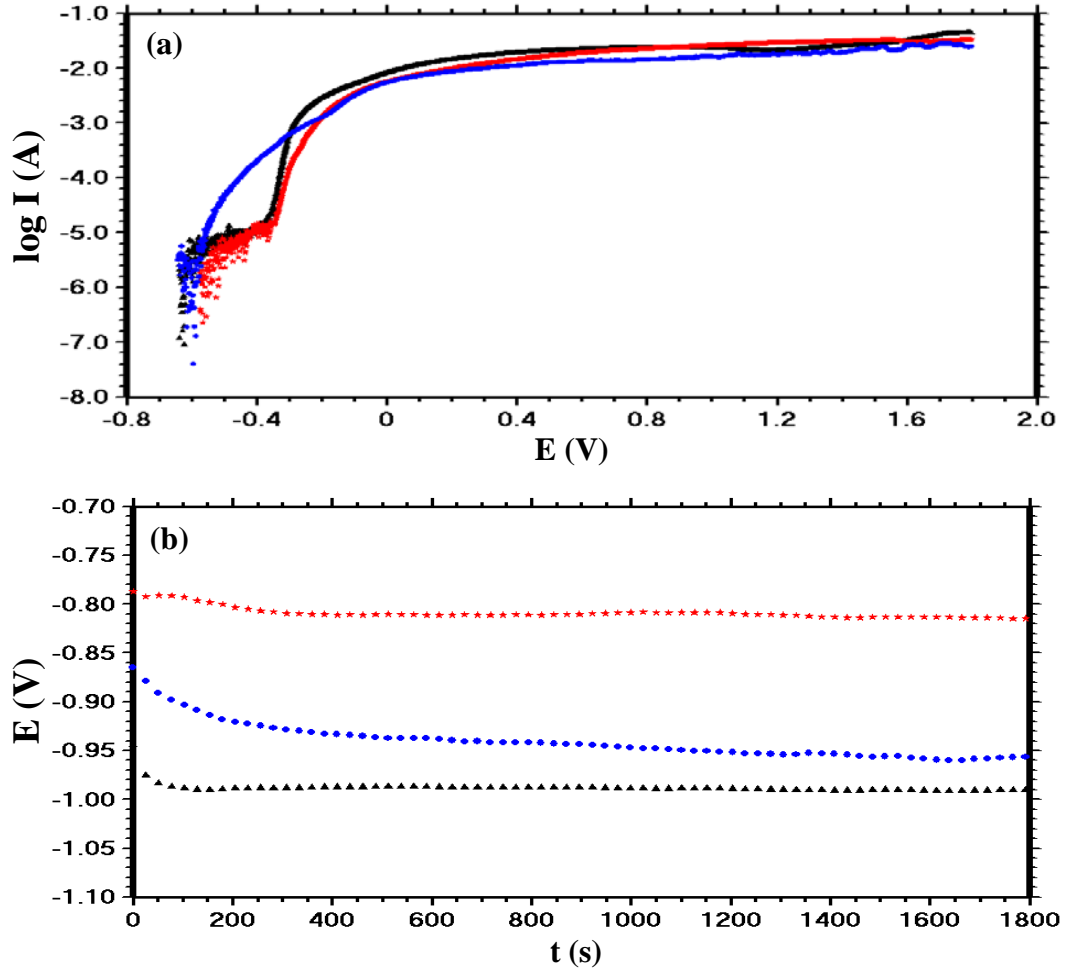


**Şekil 4.32.** MS/Zn/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b)  $E_{oxp}$ -t eğrileri

#### 4.3.2.6. MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve $E_{oxp}$ -t Eğrileri

MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen  $E_{oxp}$ -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.33'te verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden  $E_{kor}$  değerleri MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrot için -0.621 V, MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrot için -0.565 V ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrot için -0.598 V olarak belirlenmiştir. Bu elektrotlardan MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun en düşük akım

değerlerine sahip olması yüzeyindeki metal ve terpolimer film kaplamaların bariyer davranışlarının etkin olduğunu göstermektedir.  $E_{ocp}$ -t eğrisine bakıldığında ise MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun  $E_{ocp}$  değerinin diğer elektrotlara göre daha anodik tarafta olması yüzeyinin daha pasif olduğunu göstermektedir.



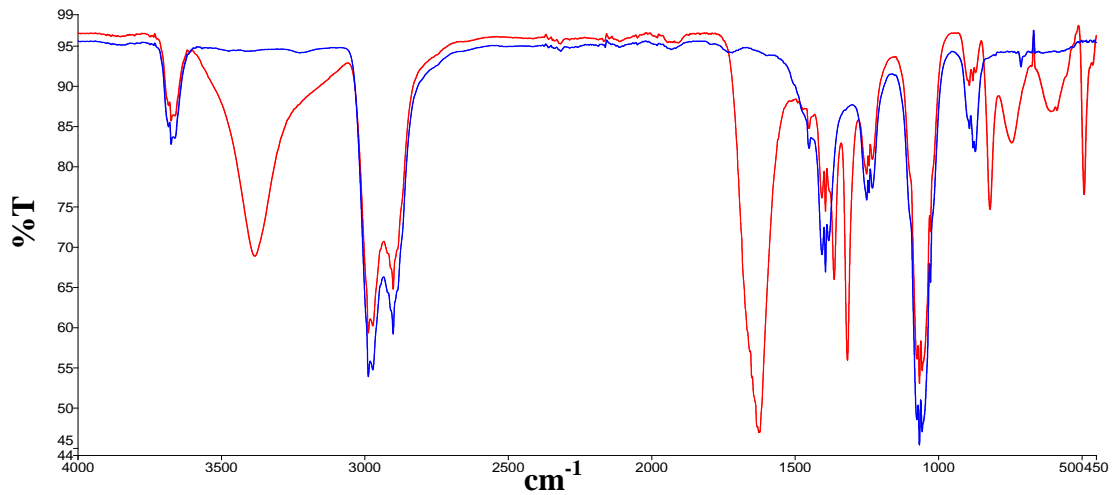
**Şekil 4.33.** MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (▲), MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (★) ve MS/ZnFeCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b)  $E_{ocp}$ -t eğrileri

#### 4.4. FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart elektrolit ortamlarında sentezlenen poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) ve poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer filmlerin yapısal analizi FTIR-ATR ile incelenerek FTIR spektrumları alınmıştır.

##### 4.4.1. PANI-co-POA-co-PPy Filmin FTIR Bulguları

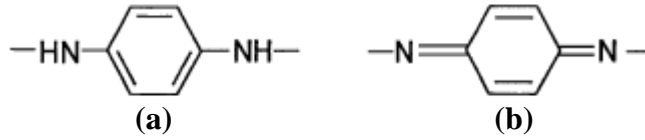
PANI-co-POA-co-PPy filmlerin spektrumları Şekil 4.34'te verilmiştir. 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$  pikleri N-H gerilmesi olarak bilinmektedir (Pawar ve ark., 2003). Bu pikler PANI-co-POA-co-PPy-OX için oldukça keskindir ancak PANI-co-POA-co-PPy-Tart için düşük şiddette görülmüştür. Her iki ortamda da sentezlenen filmlerde, 2901.7-2988.5  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pik, o-anisidin monomerindeki metil grubunun C-H gerilmesine karşılık gelmektedir. 1250.3  $\text{cm}^{-1}$ 'de metoksi grubunun varlığını gösteren pikler görülmüştür. 1317.6  $\text{cm}^{-1}$  piki C-N gerilmesine, 820.3  $\text{cm}^{-1}$  piki ise para dallanmış aromatik halkaya karşılık gelmektedir. Piklerin şiddetinin benzer olması terpolimer film zincirine katılan monomer derişimlerinin eşit molar oranlı (1:1:1) olduklarını doğrulamaktadır. Aynı zamanda sentez çözeltisinde kullanılan elektrolit cinsinin değişmesi ile elde edilen spektrumlarda az da olsa değişme gözlenmiştir.



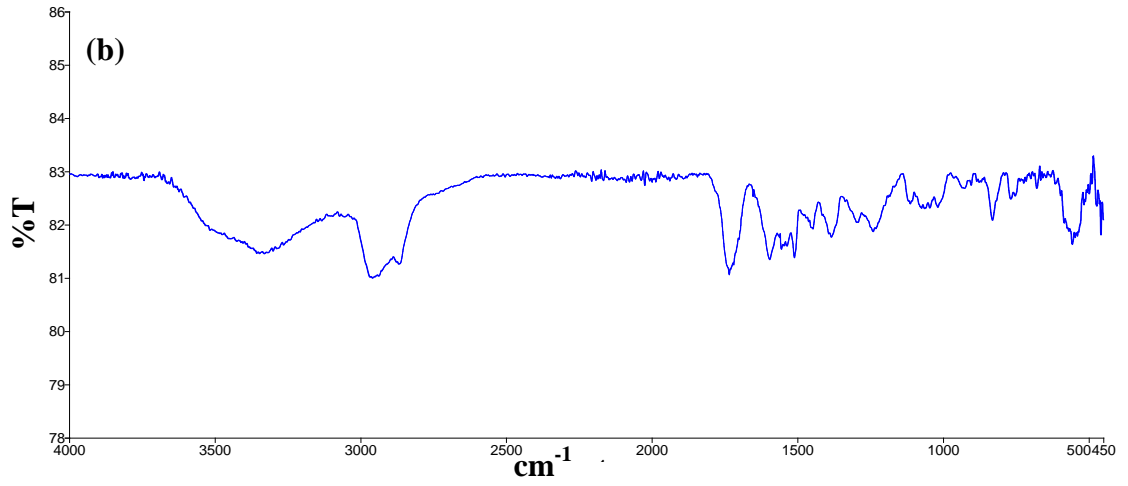
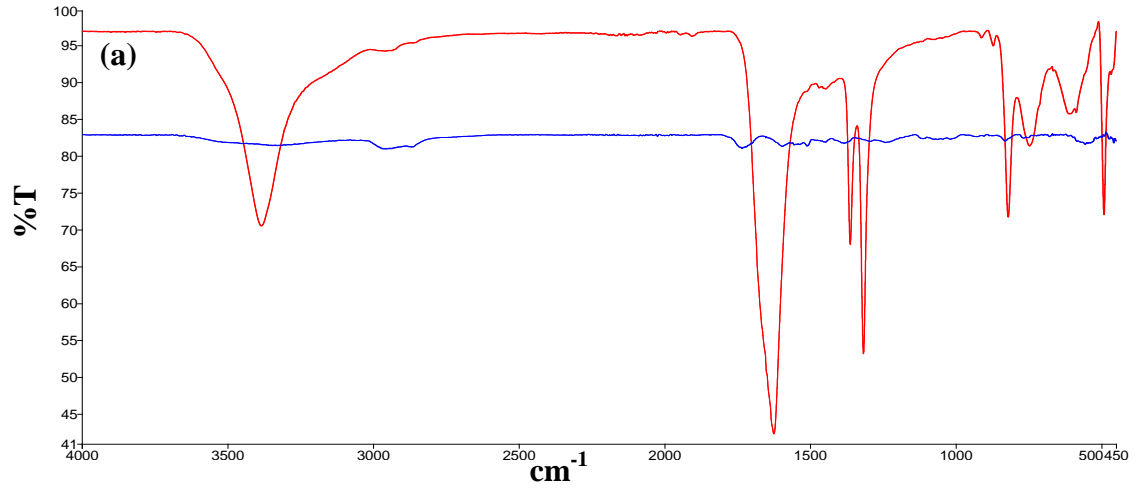
Şekil 4.34. PANI-co-POA-co-PPy filmin NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarındaki FTIR spektrumları

#### 4.4.2. PANI-co-POA-co-PNMP Filmin FTIR Bulguları

PANI-co-POA-co-PNMP filmlerin spektrumları Şekil 4.36'da verilmiştir.  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarındaki N-H gerilmesine karşılık gelen piklerin PANI-co-POA-co-PNMP-Tart için daha yayvan olduğu görülmüştür.  $2987.4$  ile  $2863.5\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunan pikler aromatik ve alifatik C-H gerilmelerine karşılık gelmektedir. Alifatik C-H gerilmesi, o-anisidin ve N-metilpiroldeki metil grubundan kaynaklanmaktadır. Her iki ortam için de görülen yaklaşık  $1510\text{ cm}^{-1}$  civarındaki zayıf pikler benzoid yapıya (Şekil 4.35(a)) (Patil ve ark., 2004), PANI-co-POA-co-PNMP-Tart için ise  $1598\text{ cm}^{-1}$  piki kinoid yapıdaki (Şekil 4.35(b)) benzen halkasına karşılık gelmektedir.  $1626.2\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-N=C gerilmesine karşılık gelen keskin pik PANI-co-POA-co-PNMP-OX filminde oldukça belirgindir.  $820.6\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pik ise para dallanmış aromatik halkaya karşılık gelmektedir. PANI-co-POA-co-PPy filmlerin spektrumlarında olduğu gibi, piklerin şiddetinin benzer olması terpolimer film zincirine katılan monomer derişimlerinin eşit molar oranlı (1:1:1) olduklarını doğrulamaktadır. Aynı zamanda sentez çözeltisinde kullanılan elektrolit cinsinin değişmesi ile elde edilen spektrumlardaki değişim oldukça belirgindir.



Şekil 4.35. (a) benzoid ve (b) kinoid yapı (Rajagopalan ve Iroh, 2003)



**Şekil 4.36.** PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) NaOX (-) ve NaTart (-) ve (b) NaTart (-) ortamlarındaki FTIR spektrumları

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Sentez yapılan elektrolit cinsinin, terpolimer filmlerin yapısını ve bariyer etkisini çok fazla etkilediği belirlenmiştir.
- Hem PANI-co-POA-co-PPy hem de PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmlerin sentezinde MS/Zn yüzeyinin sodyum tartarat ortamında, MS/ZnFe yüzeyinin sodyum okzalat ortamında, MS/ZnFeCo yüzeyinin sodyum okzalat ortamında daha iyi pasifleştiği gözlenmiştir.
- Hem PANI-co-POA-co-PPy hem de PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmlerin sentezinde ZnFeCo metal alaşımın hem sodyum okzalat hem de sodyum tartarat ortamında pasifleşme etkinliğinin en iyi olduğu tespit edilmiştir.
- Sentezlenen terpolimer filmlerin farklı yapıya sahip oldukları SEM görüntülerinden ve yüzey fotoğraflarından belirlenmiştir.
- Doğrusal taramalı voltametri (LSV) sonuçlarından terpolimer filmlerin sentezinden sonra metal ve metal alaşım kaplamaların elektrot yüzeyinde hâlâ buldukları tespit edilmiştir.
- Sentezden hemen sonra alınan doğrusal taramalı voltametri (LSV) ölçümlerinden MS/Zn/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotların en düşük akım değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.
- 168 saat sonra alınan Nyquist ölçümleri sonuçlarından PANI-co-POA-co-PPy terpolimerin okzalat ortamındaki ZnFeCo metal alaşımında, tartarat ortamındaki Zn metalde en yüksek kaplama verimine sahip olduğu belirlenmiştir.
- 168 saat sonra alınan Nyquist ölçümleri sonuçlarından PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerin okzalat ortamındaki ZnFeCo metal alaşımında, tartarat ortamındaki ZnFe metal alaşımında en yüksek kaplama verimine sahip olduğu belirlenmiştir.
- 168 saat sonra alınan tüm Nyquist ölçümleri sonucunda MS/ZnFe/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun en yüksek kaplama verimine sahip olduğu belirlenmiştir.
- 168 saat sonra alınan anodik polarizasyon ölçümleri sonuçlarından PANI-co-POA-co-PPy terpolimer kaplı hem okzalat hem de tartarat ortamındaki ZnFeCo metal alaşımın en düşük akım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- 168 saat sonra alınan anodik polarizasyon ölçümleri sonuçlarından PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer film kaplı okzalat ortamındaki ZnFeCo metal alaşımın, tartarat

ortamındaki ZnFe metal alařımın en dūřuk akım deęerlerine sahip olduęu belirlenmiřtir.

- 168 saat sonra alınan tūm anodik polarizasyon Őlçūmleri sonucunda MS/ZnFeCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun en dūřuk akım deęerlerine sahip olduęu belirlenmiřtir.
- Sodyum okzalat ortamında sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy ve PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerlerin her ikisinin de korozyona karşı en etkili oldukları metal alaşımın ZnFeCo olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ZnFeCo metal alaşımın bu ortamdaki bariyer Özelliğinin ve elektrokatalitik etkisinin oldukça etkin olduğu belirlenmiştir.
- Sodyum tartarat ortamında sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filmin korozyon performansının en etkili olduğu metal alaşımın ZnFe olduğu ancak bariyer Özelliğinin ve elektrokatalitik etkinin ise en iyi olduğu metal alaşımın ZnFeCo olduğu belirlenmiştir.
- PANI-co-POA-co-PPy ve PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerleri karşılaştırıldığında yapılan hesaplamalar ve uzun bekleme sūreleri sonucunda PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filminin antikorozyif Őzellięinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir.
- FTIR sonuçlarından elde edilen spektrumların farklı olması iki farklı elektrolit ortamda sentezlenen terpolimer filmlerin yapılarının farklı olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır.
- Bundan sonraki yapılacak olan çalışmalarda terpolimer filmler farklı metallere veya metal alaşımlara (Ni, NiFe, NiFeCo gibi) kaplanarak korozyon davranışları incelenebilir.
- Terpolimer film kombinasyonu değiştirilerek antikorozyif Özellikleri incelenebilir.
- Kaplamanın yapıldıęı elektrot çeřidi deęiřtirilip farklı bekleme sūreleri uygulanarak korozyona karřı direnç Őlçūlebilir.
- Sentezin yapılacağı elektrolit ortam değiştirilerek yapılan elektrokaplamanın korozyona etkisi incelenebilir.



## KAYNAKLAR

- Akdağ, A., 2014. Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyindeki homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin davranışları. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 217 syf.
- Akgül, F.S., 2011. Alternatif akım impedans tekniğinde uygulanan farklı genliklerin impedans parametreleri üzerine etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 83 syf.
- Amirat, S., Rehamnia, R., Bordes, M., and Creus, J., 2013. Zn-Fe alloy electrodeposition from chloride bath: Influence of deposition parameters on coatings morphology and structure. **Materials and Corrosion**, 64, 4.
- Anonim, 2014a. [http://metalurji.org.tr/dergi/dergi155/d155\\_4548.pdf](http://metalurji.org.tr/dergi/dergi155/d155_4548.pdf), Erişim tarihi: 10.05.2014.
- Anonim, 2014b. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Demir> Erişim tarihi: 11.05.2014.
- Anonim, 2014c. <http://kobalt.nedir.com/> Erişim tarihi: 11.05.2014.
- Bagotsky, V.S., 2006. Fundamentals of Electrochemistry. 22, **John Wiley and Sons**, Pennington.
- Bajat, J.B., Miskovic-Stankovic, V.B., Maksimovic, M.D., Drazic, D.M., Zec, S., 2002. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy. **Electrochimica Acta**, 47(25); 4101-4112.
- Bıyık, G., 2013. Katodik koruma sistemleri. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 175 syf.
- Biallozor, S., Kupniewska, A., 2005. Conducting polymers electrodeposited on active metals. **Synthetic Metals**, 155; 443-449.
- Brenner, A., 1963. Electrodeposition of Alloys, 41, **Academic Press**, New York.
- Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Aeiyaç, S., Chane-Ching, K. and Lacaze, P.C., 1996. Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 416; 179-182.
- Chaudhari, S., Gaikwad, A.B., Patil, P.P., 2009. Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis, characterization and corrosion protection. **Current Applied Physics**, 9; 206-218.
- Chung, C.K., Chang, W.T., Liao, M.W., 2011. On work function and characteristics of anomalous electrodeposited nickel-cobalt films. **Thin Solid Films**, 519; 2075-2078.
- Çakır, A.F., 2012. Galvaniz Dünyası Dergisi, **Genel Galvanizciler Derneği Yayını**, İstanbul.
- Çakır, Ö., 2006. Yüksek fırın cürufunun betonun ve betonarmenin kalıcılığına (dürabilitesine) etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 153 syf.
- Çakmakçı, İ., 2010. Bakır üzerinde pirol ve N-metil pirolün kopolimeri ile çift kaplamalarının sentezi ve korozyon performanslarının araştırılması. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 112 syf.
- Çatal, S., 2007, Alüminyumun yüzeyindeki oksit tabakasının fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) anodizing yöntemiyle geliştirilmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 145 syf.

- DeBerry, D.W., 1985. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. **Journal of The Electrochemical Society**, 132; 1022-1026.
- Diaz, S.L., Mattos, O.R., Barcia, O.E., Fabri Miranda, F.J., 2002. ZnFe anomalous electrodeposition: Stationaries and local pH measurements. **Electrochimica Acta**, 47; 4091-4100.
- Doğan, G., 2006. Atmosferik korozyonun metal yapı malzemelerine etkisi üzerine deneysel bir çalışma ve yapay sinir ağı ile korozyon hızı tahmini. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 105 syf.
- Doğan, T., 2011. Bakır'ın elektrokimyasal davranışlarına Bisfenol A'nın etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 151 syf.
- DPT, 2005. Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu/Metal madenler alt komisyonu kurşun-çinko-kadmiyum çalışma grubu raporu. **Devlet Planlama Teşkilatı Yayını**, Ankara.
- Eliaz, N., Venkatakrisna, K., Chitharanjan Hegde, A., 2010. Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys. **Surface and Coatings Technology**, 205; 1969-1978.
- Erbil, M., Tüken, T., Yalçınkaya, S., Yazıcı, B., 2008. İletken polimerler yardımıyla korozyonun önlenmesi, **XI. International Corrosion Symposium**, 137-142.
- Erbil, M., 2012. Korozyon, **Korozyon Derneği Yayını**.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 2007. Temel Üniversite Kimyası, **Gazi Kitabevi**.
- Gerengi, H., 2008. Tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinç-MM55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotriazolun inhibitör etkisinin araştırılması. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 176 syf.
- Gezerman, A.O., 2007. Nikel kaplama banyolarının karakteristiklerinin incelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 42 syf.
- Girciene, O., Gudaviciute, L., Juskenas, R., Ramanauskas, R., 2009. Corrosion resistance of phosphated Zn-Ni alloy electrodeposits. **Surface and Coatings Technology**, 203; 3072-3077.
- Gomez, E., Alcobe, X., Valles, E., 1999. Electrodeposition of zinc+iron alloys II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 475; 66-72.
- Gomez, E., Alcobe, X., Valles, E., 2001. Characterisation of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 505; 54-61.
- Grgur, B.N., Zivkovic, P., Gvozdenovic, M.M., 2006. Kinetics of the mild steel corrosion protection by polypyrrole-oxalate coating in sulfuric acid solution. **Progress in Organic Coatings**, 56 (2-3); 240-247.
- Guimard, N.K., Gomez, N. and Schmidt, C.E., 2007. Conducting polymers in biomedical engineering. **Progress in Polymer Science**, 32; 876-921.
- Higashi, K., Fukushima, H., Urakawa, T., Adaniya, T., Matsudo, K., 1981. Mechanism of the electrodeposition of zinc alloys coating a small amount of cobalt. **Journal of The Electrochemical Society**, 128(10); 2081-2085.
- <http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/ha/lecture4.pdf>, Erişim Tarihi: 10.08.2014.

- <http://corrosion-doctors.org/MetalCoatings/Introduction.htm>, Erişim Tarihi: 12.08.2014.
- [http://www.erdenerkimya.com/v2/index.php?option=com\\_content&view=article&id=114&Itemid=111](http://www.erdenerkimya.com/v2/index.php?option=com_content&view=article&id=114&Itemid=111), Erişim Tarihi: 10.08.2014.
- Iroh, J.O. and Su, W., 1998. One-step electrochemical process for the formation of poly(N-Methyl pyrrole) coatings on steel in different media. **Synthetic Metals**, 97; 73-80.
- Iroh, J.O. and Su, W., 2000. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica Acta**, 46; 15-24.
- Karahan, İ.H., Çetinkara, H.A., Güder, H.S., 2008. Electrodeposition and characterisation of Zn, Zn-Fe and Zn-Fe-Ni coatings in presence of gelatin as additive. **Institute of Metal Finishing**, 86; 3-157.
- Karahan, İ.H. and Güder, H.S., 2009. Electrodeposition and properties of Zn, ZnNi, ZnFe and ZnFeNi alloys from acidic chloride-sulphate electrolyte. **Institute of Metal Finishing**, 87; 155-158.
- Kendig, M., Hon, M. and Warren, L., 2003. 'Smart' corrosion inhibiting coatings. **Progress in Organic Coatings**, 47; 183-189.
- Kilmartin, P.A., Trier, L., Wright, G.A., 2002. Corrosion inhibition of polyaniline and poly(o-methoxyaniline) on stainless steels. **Synthetic Metals**, 131; 99-109.
- Konuş, T.M., 2005. Alüminyum-Bakır-Silisyum alaşımlarının sulu ortamlardaki korozyonuna lantanitlerin etkisi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 66 syf.
- Llavona, A., Perez, L., Carmen Sanchez, M., Manuel, V., 2013. Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe-Ni alloys in nanopores. **Electrochimica Acta**, 106; 392-397.
- Lodhi, Z.F., Mol, J.M.C., Hovestad, A., Terryn, H., Wit, J.H.W., 2007. Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, 202; 84-90.
- Mamoudian, M.R., Basirun, W.J., Alias, Y., Khorsand, Zak A., 2011. Electrochemical characteristics of coated steel with poly(N-methyl pyrrole) synthesized in presence of ZnO nanoparticles. **Thin Solid Films**, 520; 258-265.
- Martins, J.I., Reis, T.C., Bazzaoui, M., Bazzaoui, E.A., Martins, L., 2004. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. **Corrosion Science**, 46; 2361-2381.
- Martyak, N.M., McAndrew, P., McCaskie, J.E. and Dijon, J., 2002. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium. **Progress in Organic Coatings**, 45; 23-32.
- Martyak, N.M., 2004. Accelerated corrosion of polyaniline-coated steel in high pH media. **Materials Science and Engineering A**, 371(1-2); 57-64.
- MEGEP, 2009. Korozyon ve Katodik Koruma, **T.C. Milli Eğitim Bakanlığı Yayını**, Ankara.
- Moraes, S.R., Huerta-Vilca, D., Motheo, A.J. 2003. Corrosion protection of stainless steel by polyaniline electrosynthesized from phosphate buffer solutions. **Progress in Organic Coatings**, 48(1); 28-33.
- Murray, R.W., 1994. Electroanalchemistry. Handbook of conducting polymers, **Marce Deccer**, 13; 192-368.
- Ocon, P., Cristobal, A.B., Herrasti, P., Fatas, E., 2005. Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. **Corrosion Science**, 47; 649-662.

- Oren, Y. and Landau, U., 1982. Growth of zinc dendrites in acidic zinc chloride solutions. **Electrochimica Acta**, 27(6); 739-748.
- Orinakova, R., Turonova, A., Kladekova, D., Galova, M., Smith, R.M., 2006. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. **Journal of Applied Electrochemistry**, 36; 957-972.
- Ortiz-Aparicio, J.L., Meas, Y., Trejo, G., Ortega, R., Chapman, T.W., Chainet, E., Ozil, P., 2007. Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. **Electrochimica Acta**, 52(14); 4742-4751.
- Özyılmaz, A.T., Kardaş, G., Erbil, M., Yazıcı, B., 2004. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 242; 97-106.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M., Yazıcı, B., 2005. The influence of polyaniline (PANI) top coat on corrosion behaviour of nickel plated copper. **Applied Surface Science**, 252; 2092-2100.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M., Yazıcı, B., 2006. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. **Current Applied Physics**, 6; 1-9.
- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Özyılmaz, G., Sangün, M.K., 2007. Protective properties of polyaniline and poly(aniline-co-o-anisidine) films electrosynthesized on brass. **Progress in Organic Coatings**, 60; 24-32.
- Özyılmaz, A.T., Akdağ, A., Karahan, İ.H., Özyılmaz, G., 2014a. Electrochemical synthesis of polyaniline films on zinc-cobalt alloy deposited carbon steel surface in sodium oxalate. **Progress in Organic Coatings**, 77; 872-879.
- Özyılmaz, A.T., Avşar, B., Özyılmaz, G., Karahan, İ.H., Çamurcu, T., Çolak, F., 2014b. Different copolymer films on ZnFeCo particles; Synthesis and anticorrosion properties. **Applied Surface Science**, 318; 262-268.
- Palaniappan, S., 2001. Chemical and electrochemical polymerization of aniline using tartaric acid. **European Polymer Journal**, 37; 975-981.
- Patil, S., Sainkar, S.R., Patil, P.P., 2004. Poly(o-anisidine) coatings on copper: Synthesis, characterization and evaluation of corrosion protection performance. **Applied Surface Science**, 225; 204-216.
- Paunovic, M., Schlesinger, M., 2006. Fundamentals of Electrochemical Deposition, 11, **John Wiley and Sons**, Pennington.
- Pawar, P., Wankhede, M.G., Patil, P.P., Sainkar, S.R., 2003. Investigations on growth mechanism of poly(o-anisidine) coatings on low carbon steel by electrochemical synthesis method. **Materials Science and Engineering A**, 347; 365-373.
- Pawar, P., Sainkar, S.R. and Patil, P.P., 2007. Synthesis of poly(aniline-co-o-toluidine) coatings and their corrosion-protection performance on low-carbon steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 103; 1868-1878.
- Pruna, A. and Pilan, L., 2012. Electrochemical study on new polymer composite for zinc corrosion protection. **Composites: Part B**, 43; 3251-3257.
- Rajagopalan, R. and Iroh, J.O., 2003. Characterization of polyaniline- polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a SPS and spectroscopy study. **Applied Surface Science**, 218; 58-69.
- Shah, K. and Iroh, J., 2002. Electrochemical synthesis and corrosion behavior of poly(N-ethylaniline) coatings on Al-2024 alloy. **Synthetic Metals**, 132; 35-41.
- Tan, C.K. and Blackwood, D.J., 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, 45; 545-557.

- Tanveer, N. and Mobin, M., 2012. Anti-corrosive properties of poly(2-pyridylamine-co-aniline-co-2,3-xylidine) terpolymer coating on mild steel in different corrosive environments. **Progress in Organic Coatings**, 75; 231-240.
- Tozar, A. and Karahan, İ.H., 2014. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings. **Applied Surface Science**, 318; 15-23.
- Tüken, T., Tansuğ, G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2007. Poly(N-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection. **Surface and Coatings Technology**, 202; 146-154.
- Üneri, S., 1988. Elektrokimya. **Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları**, No: 138.
- Üneri, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi. **Korozyon Derneği Yayını**, Ankara.
- Wankhede, M.G., Koinkar, P.M., More, M.A., Patil, P.P., Gangal, S.A., 2002. Poly(o-anisidine) coatings on low carbon steel. **Materials Science and Engineering A**, 332; 161-166.
- Yadav, A.P., Katayama, H., Noda, K., Masuda, H., Nishikata, A., Tsuru, T., 2007. Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments. **Corrosion Science**, 49(9); 3716-3731.
- Yalçın, H. ve Timur, K., 1997. Mühendisler için Korozyon. **Kimya Mühendisleri Odası Yayını**, Ankara.
- Yalçınkaya, S., 2008. Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 146 syf.
- Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2010. Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly(pyrrole-co-o-anisidine-co-o-toluidine). **Current Applied Physics**, 10; 783-789.
- Yano, J., Nakatani, K., Harima, Y. and Kitani, A., 2007. Bilayer polymer coating containing a polyaniline for corrosion protection of iron. **Materials Letters**, 61; 1500-1503.
- Yazan, A., 2014. Pirinç alaşımlarının çinkosuzlaşma korozyonuna alüminyum, nikel ve kalay alaşım elementlerinin etkileri. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 79 syf.
- Yurt, A. ve Pınarbaşı, A., 2010. Yumuşak çeliğin asidik korozyonuna bir salisilaldimin schiff bazının inhibitör etkisi. **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Yayını**, Cilt 23, Sayı 2.
- Yüksel, B. ve Çakır, A.F., 2010. Demir grubu alaşımların anormal kaplama davranışına genel bir bakış. **İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi Yayını**, Cilt:9, Sayı:2, 114-122.
- Zarras, P., Anderson, N., Webber, C., Irvin, D.J., Irvin, J.A., Guenther, A., Stenger-Smith, J.D., 2003. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. **Radiation Physics and Chemistry**, 68; 387-394.

## ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1990 yılında Osmaniye’de doğdu. İlköğrenimini ve ortaöğrenimini Adana Ziyapaşa İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Adana Borsa Lisesi’nde tamamladı. 2008 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında aynı üniversitede yüksek lisans eğitimine başladı.