

Bakır Üzerinde Pirel ve N-Metil Pirelün
Kopolimeri ile Çift Kaplamalarının Sentezi ve
Korozyon Performanslarının Ara tırılması

rem Çakmakcı

YÜKSEK L SANS TEZ

Kimya Anabilim Dalı

Mart 2010

Synthesis of Copolymer of Pyrrole with N-Methyl Pyrrole
and Their Bilayers on Copper and Investigation of
Their Corrosion Performances

rem akmakcı

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

March 2010

Bakır Üzerinde Pirel ve N-Metil Pirelin
Kopolimeri ile Çift Kaplamalarının Sentezi ve
Korozyon Performanslarının Ara tırılması

rem Çakmakcı

Eski ehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeli i Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK L SANS TEZ
Olarak Hazırlanmı tır

Danı man: Prof. Dr. Gözen BEREKET

Mart 2010

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans ö rencisi rem Çakmakcı'nın YÜKSEK L SANS tezi olarak hazırladı ı “Bakır Üzerinde Pirool ve N-metil pirolün Kopolimeri ile Çift Kaplamalarının Sentezi ve Korozyon Performanslarının Ara tırılması” ba lıklı bu çalı ma, jürimizce lisansüstü yönetmeli in ilgili maddeleri uyarınca de erlendirilerek kabul edilmi tir.

Danı man : Prof. Dr. Gözen BEREKET

kinici Danı man : —

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye : Doç. Dr. Aysel YURT

Üye : Yrd. Doç. Dr. Necmettin CANER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin BERBER

Üye : Yrd. Doç. Dr. Evrim HÜR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmı tır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalı mada, bakır yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenen poli(pirol) filmlerinin su alması, dü ük kararlılı ı gibi dezavantajları N-metil pirol ile kopolimeri sentezlenerek ve çift kaplamaları yapılarak a ılmaya çalı ılmı tır.

Bakır elektrotta okzalik asit ortamında farklı monomer oranlarında (Py:NMPy 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8) dönü ümlü voltametri yöntemiyle elektrokimyasal olarak poli(pirol-ko-N-metil pirol) kopolimerleri sentezlenmi tir. Bakır üzerine polipirol/poliN-metil pirol çift kaplaması okzalik asit ortamında dönü ümlü voltametri yöntemiyle biriktirilmı tir.

Poli(pirol-ko-N-metil pirol) kopolimerleri ve poli(pirol)/poli(N-metil pirol) çift kaplamaları CV, SEM, ATR-FTIR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmi tir. 0,1 M H₂SO₄ ve % 3,5 NaCl ortamında 8:2 (Py:NMPy) monomer oranında sentezlenen poli(pirol-ko-N-metil pirol)'ün en iyi korozyon performansı verdi i bulunmu tur. PPy-ko-PNMPy ve PPy/PNMPy filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ve % 3,5 NaCl ortamında zamana ba lı korozyon performansı açık devre potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon e rileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmi tir. Kaplamaların EIS yöntemiyle performanslarının incelenmesinde Bode e rilerinden yararlanılmı tir. Bunun için dü ük ve yüksek frekanstaki faz açılarının de i imi ile Z-frekans e rileri altındaki alanların kar ıla tırılmasından yararlanılmı tir. Sonuçlar kaplamaların anodik polarizasyondan ve OCP-zaman e rilerinden elde edilen performans de i imleri ile uyumlu oldu unu göstermi tir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, elektropolimerizasyon, korozyon, iletken kopolimerler, çift kaplamalar.

SUMMARY

In this study, it was tried to overcome disadvantages of electrochemical synthesized polypyrrole films on copper like water up taking and resulting low stability, via copolymerization of pyrrole and N-methyl pyrrole and preparing their bilayer films.

Poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) copolymer has been synthesized on copper electrode by electrochemical copolymerization different monomer ratio of (Py:NMPy 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8) in aqueous oxalic acid solution by using cyclic voltammetry. The synthesis of PPy/PNMPy bilayer coating was achieved on copper in oxalic acid solution by using cyclic voltammetry technique.

Copolymer and bilayer coatings were characterized by CV, SEM, ATR-FTIR spectroscopy. It was found that copolymer film which was synthesized at 8:2 (Py:NMPy) monomer ratio to have the best corrosion performance both in 0.1 M H₂SO₄ and 3.5% NaCl. Variation of corrosion performances of PPy-co-PNMPy and PPy/PNMPy in 0.1 M H₂SO₄ and 3.5% NaCl with time was investigated by using open circuit potential - time, anodic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy methods. Bode plots were used in evaluating corrosion performances of coatings with EIS measurements. For this purpose recording the change of phase angle both at low and high frequencies and comparing of area under the Z-frequency plots were used. Results shows that change of performances of these coatings to be the same with the results obtained from anodic polarization and OCP-time curves.

Keywords: Copper, electropolymerization, corrosion, conducting copolymer, bilayer coatings.

TE EKKÜR

Yüksek lisansım süresince derslerimde ve tez çalışmalarımında ilgisini, yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren saygıde er danı man hocam, Sayın Prof. Dr. Gözen BEREKET'e, aynı zamanda lisans eğitimim sırasında yurtdışında bulunmam ve eğitim almamda beni teşvik ettiği için sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımdaya başlangıcından sonuna kadar gerekli yardım, tavsiye ve yönlendirmeleriyle yanımda olan, karlıtımlı problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığımda erli hocam, Sayın Dr. Berrin DURAN'a teşekkür bir borç bilir, teşekkürlerimi sunarım.

Derslerim ve çalışmalarım sırasında bilgilerini benimle paylaşan ve desteğini esirgemeyen de erli hocam, Sayın Doç. Dr. Aysel YURT'a içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarımda sağladığı ATR-FTIR spektroskopisi imkanlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Güne KÜRKCÜO LU'na ve öğrencisi İlay ÇAYLI'ya, elektrotlarımın kesiminde yardımcı olan hocam, Sayın Dr. Murat DURAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteğiyle her zaman yanımda olan de erli arkadaşım Enis ALBULAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Benimle her zaman gurur duyan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, beni bu zamanlara getiren, sevgileri hiç bitmeyen mükemmel aileme sonsuz teşekkür ederim.

rem ÇAKMAKCI

Ç İNDEK İLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TE EK KÜR	vi
EK LLER D Z N	xiii
Ç ZELGELER D Z N	xviii
S MGELER VE KISALTMALAR D Z N	xix
1. G R	1
2. BAKIR	3
2.1 Bakırın Özellikleri	4
2.2 Bakırın Kullanıldı ı Yerler	6
2.3 Bakır Bile ikleri	6
2.4 Bakır ve Korozyon	7
3. KOROZYON	10
3.1 Korozyon Olayının Genel Tanımı	10
3.1.1 Korozyonda elektrokimyasal mekanizma	10
3.1.2 Korozyonun elektrokimyasal termodinami i	12
3.1.2.1 Potansiyel – pH diyagramları	15
3.1.3 Korozyonun elektrokimyasal kineti i	16

Ç NDEK LER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.1.3.1 Aktivasyon polarizasyonu	19
3.1.3.2 Deri im polarizasyonu	20
3.1.3.3 Direnç polarizasyonu	21
3.2 Pasiflik	21
3.2.1 Anodik oksitlenme	22
3.3 Korozyonu Önleme Teknikleri	24
3.3.1 Metallerin özelliklerinin de i tirilmesi ile korozyona kar ı dirençli yüzey hazırlamak.....	24
3.3.2 Korozif ortamı de i tirmek.....	25
3.3.2.1 Korozyona neden olan etkenleri ortadan kaldırmak.....	25
3.3.2.2 Korozyonu önleyen maddeler (inhibitörler) eklemek.....	25
3.3.3 Malzeme seçimi.....	25
3.3.4 Tasarım.....	25
3.3.5 Korozif ortamdaki elektrot potansiyelini de i tirmek.....	26
3.3.6 Metal yüzeyini kaplamak.....	26
3.3.6.1 Anorganik bile iklerle kaplama.....	26
3.3.6.2 Kimyasal dönü üm ile kaplama.....	27
3.3.6.3 Organik maddelerle kaplama.....	27
3.3.6.4 İletken polimerlerle kaplama.....	27
4. İTKEN POL MER KAPLAMALAR VE KOROZYON	28
4.1. Korozyonun önlenmesinde iletken polimerler	28
4.1.1. Elektrokimyasal ara yüzeyin de i mesi (metal-çözelti elektrokimyasal ara yüzeyinin yerini polimer-çözelti ara yüzeyinin alması)	29

Ç NDEK LER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2. Yükseltgenmi haldeki polimerin metali pasifle tirmesi	30
4.1.3. nhibitör özelli i gösteren e lenik iyonların kendili inden iyile tirme (self-healing) etkisi	30
4.1.4. Polimere katılan çapraz ba layıcılara ba lı olan bariyer etkisi	30
4.2. Korozyondan Koruma Amaçlı Elektrokimyasal Olarak Biriktirilmiş Kopolimer ve Çift Kaplı İletken Polimer Filmleriyle İlgili Literatür Çalışması	31
5. ÇALI MADA KULLANILAN ELEKTROK MYASAL YÖNTEMLER	40
5.1. Dönü ümlü Voltametri	40
5.2. Tafel Polarizasyon Yöntemi	42
5.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	43
6. DENEYSEL ÇALI MALAR	46
6.1 Çalışma Kullarılan Cihazlar	46
6.2 Çalışma Kullarılan Hücreler	46
6.3 Elektrokimyasal Sentez ve Korozyon Testlerinde Kullarılan Elektrotlar ..	47
6.4 Elektrokimyasal Yöntemle Polimer Sentezi	48
6.4.1 Genel	48
6.4.2 Materyaller	48
6.4.2.1 Monomerler	48
6.4.2.2 Çözücüler	49
6.4.2.3 Destek elektrolitler	49

Ç NDEK LER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.4.3 Homopolimer, kopolimer ve çift kaplamaların elektrokimyasal sentezi	49
6.4.3.1 PPy homopolimerlerin sentezi	50
6.4.3.2 PNMPy homopolimerlerin sentezi	50
6.4.3.3 PPy- <i>ko</i> -PNMPy kopolimer kaplamaların sentezi	50
6.4.3.4 PPy/PNMPy çift kaplamaların sentezi	50
6.5 Polimer Filmlerin Karakterizasyonu	51
6.5.1 Dönü ümlü voltametri	51
6.5.2 ATR-FTIR spektroskopisi	51
6.5.3 Taramalı elektron mikroskopi (SEM)	51
6.6 Korozyon Testleri	51
6.6.1 Potansiyodinamik polarizasyon e rileri	52
6.6.2 Elektrokimyasal empedans ölçümleri	52
6.6.3 Açık devre potansiyelinin (open circuit potential, OCP) zamanla de i iminin izlenmesi	52
7. SONUÇLAR ve TARTI MA	53
7.1 Poli(pirol- <i>ko</i> -N-metil pirol) Filmlerinin Sentezi.....	53
7.1.1 Platin Üzerinde Poli(pirol), Poli(<i>N</i> -metil pirol) ve Poli(pirol- <i>ko</i> - <i>N</i> -metil pirol) Sentezi	53
7.1.2 Bakır Üzerinde Poli(pirol), Poli(<i>N</i> -metil pirol) ve Poli(pirol- <i>ko</i> - <i>N</i> -metil pirol) Sentezi	59
7.1.3 En yi Korozyon Performansı Veren Kopolimerin Monomer Oranlarının Belirlenmesi	67
7.1.4 Kararlılık Testleri.....	70

Ç NDEK LER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.1.5 PPy- <i>ko</i> -PNMPy Filmlerinin Morfolojik ve Spektroskopik Karakterizasyonu	71
7.1.6 PPy- <i>ko</i> -PNMPy 'ün 0,1 M H ₂ SO ₄ Ortamındaki Korozyon Performansı	74
7.1.6.1 Açık devre potansiyeli - zaman e rileri	74
7.1.6.2 Zaman ba lı olarak anodik polarizasyon e rileri	75
7.1.6.3 EIS yöntemi ile kopolimerin H ₂ SO ₄ ortamında korozyon performanslarının ara tırılması	76
7.1.7 PPy- <i>ko</i> -PNMPy 'ün % 3,5 NaCl Ortamındaki Korozyon Performansı.....	80
7.1.7.1 OCP (açık devre potansiyeli) - zaman e rileri	80
7.1.7.2 Zamana ba lı olarak anodik polarizasyon e rileri	81
7.1.7.3 EIS Yöntemi ile kopolimerin NaCl ortamında korozyon performanslarının ara tırılması	82
7.2 Poli(pirrol)/Poli(N-metil pirrol) Filmlerinin Sentezi.....	86
7.2.1 Bakır Üzerinde (Cu/PPy/PNMPy) Çift Kaplamalarının Sentezi	86
7.2.2 PPy / PNMPy Çift Kaplamasının Korozyon Performansının PPy ve PNMPy Tek Kaplamalarının Korozyon Performansları ile Kar ıla tırılması	87
7.2.3 Kararlılık Testleri	89
7.2.4 PPy- <i>ko</i> -PNMPy Filmlerinin Morfolojik Karakterizasyonu	90
7.2.5 PPy / PNMPy 'ün 0,1 M H ₂ SO ₄ Ortamındaki Korozyon Performansı.....	91
7.2.5.1 OCP (açık devre potansiyeli) - zaman e rileri	91
7.2.5.2 Zaman ba lı olarak anodik polarizasyon e rileri	92
7.2.5.3 EIS Yöntemi ile Çift Kaplamanın H ₂ SO ₄ Ortamında Korozyon Performanslarının Ara tırılması	93
7.2.6 PPy / PNMPy 'ün % 3,5 NaCl Ortamındaki Korozyon Performansı..	95
7.2.6.1 OCP (açık devre potansiyeli) - zaman e rileri	95

Ç NDEK LER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.2.6.2 Zamana ba lı olarak anodik polarizasyon e rileri	96
7.2.6.3 EIS Yöntemi ile Çift Kaplamanın NaCl Ortamında Korozyon Performanslarının Ara tırılması.....	96
7.3 (PPy-ko-PNMPy) ve (PPy/PNMPy) Kaplamaların Kar ıla tırılması.....	98
7.3.1 (PPy-ko-PNMPy) ve (PPy/PNMPy) Kaplamaların 0,1M H ₂ SO ₄ Ortamında Korozyon Performanslarının Kar ıla tırılması	98
7.3.2 (PPy-ko-PNMPy) ve (PPy/PNMPy) Kaplamaların %3,5 NaCl Ortamında Korozyon Performanslarının Kar ıla tırılması	101
8. SONUÇLAR VE ÖNER LER	105
KAYNAKLAR D Z N	107

EK LLER D Z N

<u>ekil</u>		<u>Sayfa</u>
ekil 3.1	Bakır için potansiyel-pH diyagramı	16
ekil 3.2	Demir yüzeyinde anodik ve katodik yarı reaksiyonlar için E_{denge} , E_i ve η arasındaki ba ıntıları gösteren E-I e rileri	18
ekil 3.3	Aktif-pasif geçi li bir metal için ematik E-log i e risi	23
ekil 5.1	a)Dönü ümlü voltametrde çalı ma elektroduna uygulanan gerilim programı b) bu gerilim taramasına kar ı gözlenen akım de i imi.....	40
ekil 5.2	Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımı (i_{kor}) ve korozyon potansiyelinin (E_{kor}) bulunu u	42
ekil 5.3	Metal/çözelti ara yüzeyi	44
ekil 5.4	Metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal e de er devre	44
ekil 5.5	AC impedans yöntemiyle elde edilen a)Nyquist b)Bode diyagramları....	45
ekil 6.1	Elektrokimyasal hücre.....	46
ekil 6.2	a) Bakır çalı ma elektrodu b) çalı ma elektrodunun hazırlanı ının ematik gösterimi	47
ekil 6.3	Elektropolimerizasyonları gerçekte tirilen monomerlerin molekül yapıları	49
ekil 7.1	Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen voltamogram (Potansiyel aralı ı: 0,3 +1,2 V).....	53
ekil 7.2	Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Py ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: 0,3+1,2 V).....	54
ekil 7.3	Pt elektrotta sentezlenen PPy filmin 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamındaki (0,3+1,2V'da 30 mV/s tarama hızında 10 döngü) elektrokimyasal davranı ı.....	55
ekil 7.4	Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: 0,3 +1,2 V).....	56
ekil 7.5	Pt elektrotta sentezlenen PNMPy filmin 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamındaki (0,3+1,2V'da 30 mV/s tarama hızında 10 döngü) elektrokimyasal davranı ı.....	56
ekil 7.6	Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,08 M Py + 0,02 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Pot. aralı ı: 0,3 +1,2 V).....	57

EK LLER D Z N (devam)

<u>ekil</u>		<u>Sayfa</u>
ekil 7.7	Pt elektrotta sentezlenen PPy- <i>ko</i> -PNMPy kopolimer filmin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamındaki (0,3+1,2 V'da 30 mV/s tarama hızında 10 döngü) elektrokimyasal davranı 1.....	58
ekil 7.8	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında alınan üç döngülü voltamogram, tarama hızı: 20 mV/s.....	60
ekil 7.9	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M Py ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V).....	61
ekil 7.10	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Pot. aralı ı: +0,3 +1,2 V).....	62
ekil 7.11	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 8Py:2NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V).....	64
ekil 7.12	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 6Py:4NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V).....	65
ekil 7.13	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 5Py:5NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V).....	65
ekil 7.14	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 4Py:6NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V).....	66
ekil 7.15	Cu elektrotta 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 2Py:8NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V).....	66
ekil 7.16	Kaplanmamı , homopolimer ve kopolimer ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında alınan anodik polarizasyon e rileri.....	68
ekil 7.17	Kaplanmamı , homopolimer ve kopolimer ile kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında alınan anodik polarizasyon e rileri.....	69
ekil 7.18	Cu elektrotta 8Py:2NMPy oranında sentezlenen PPy- <i>ko</i> -PNMPy filminin 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralı ı: 0,3 +1,2 V).....	70
ekil 7.19	Kaplanmamı , pasifle tirilmi ve polimer film ile kaplı bakır elektrotların SEM mikrografları	71

EK LLER D Z N (devam)

<u>ekil</u>		<u>Sayfa</u>
ekil 7.20	Kaplanmamı ve polimer film ile kaplı bakır elektrotların 72 saat korozyonundan sonra alınan SEM mikrografları.....	72
ekil 7.21	Poli(pirol), poli(<i>N</i> -metil pirol), 8:2 ve 2:8 monomer oranlarında PPy- <i>ko</i> -PNMPy filmleri ile kaplanmı bakır elektrotların FTIR spektrumları.....	73
ekil 7.22	Farklı daldırma sürelerinde 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla de i imi (E-t) e rileri.....	74
ekil 7.23	Kaplanmamı bakır ile 8:2 monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	75
ekil 7.24	8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı- frekans e rileri.....	77
ekil 7.25	8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri.....	78
ekil 7.26	8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri.....	78
ekil 7.27	%3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla de i imi (E-t) e rileri.....	80
ekil 7.28	Kaplanmamı bakır ile 8:2 monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	81
ekil 7.29	8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rileri.....	84
ekil 7.30	8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri.....	85
ekil 7.31	8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy- <i>ko</i> -PNMPy elektrodun NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri.....	85
ekil 7.32	Cu/PPy elektrodun 0,1 M NMPy içeren 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla elde edilen 20 döngülü voltamogram (Pot.aralı ı:0,0 +1,0V).....	87

EK LLER D Z N (devam)

<u>ekil</u>	<u>Sayfa</u>
ekil 7.33 Kaplanmamı , homopolimerle kaplanmı ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1M H ₂ SO ₄ ortamında kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	88
ekil 7.34 Kaplanmamı , homopolimerle kaplanmı ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	88
ekil 7.35 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,3 M H ₂ C ₂ O ₄ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Pot. aralı ı:0,0 +1,0 V)..	89
ekil 7.36 Kaplanmamı ve polimer film ile kaplı bakır elektrotların SEM mikrografları.....	90
ekil 7.37 Kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla de i imi (E-t) e rileri.....	92
ekil 7.38 Kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	92
ekil 7.39 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rileri.....	93
ekil 7.40 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri.....	94
ekil 7.41 Kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla de i imi (E-t) e rileri.....	95
ekil 7.42 Kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	96
ekil 7.43 Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rileri.....	97
ekil 7.44 Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri.....	97
ekil 7.45 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında daldırma süresinin ba langıcında kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	99

EK LLER D Z N (devam)

<u>ekil</u>		<u>Sayfa</u>
ekil 7.46	Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında 72 saatlik daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	99
ekil 7.47	Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında daldırma süresinin ba langıcında kaydedilen Z-frekans e rileri.....	100
ekil 7.48	Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında 72 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen Z-frekans e rileri.....	100
ekil 7.49	Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında daldırma süresinin ba langıcında kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	102
ekil 7.50	Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında72 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon e rileri.....	102
ekil 7.51	Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında daldırma süresinin ba langıcında kaydedilen Z-frekans e rileri.....	103
ekil 7.52	Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında 72 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen Z-frekans e rileri.....	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1	Bakırın bazı fiziksel özellikleri	4
Çizelge 3.1	Metalik korozyonda çok sık olu an çe itli katodik tepkimeler	12
Çizelge 3.2	Standart elektrot potansiyeli serisi	14
Çizelge 7.1	PPy ve PNMPy homopolimerleri ile 8:2 Py:NMPy monomer oranında sentezlenen poli(piról- <i>ko</i> - <i>N</i> -metil piról) filmlerinin platin üzerindeki elektrokimyasal sentez parametreleri	59
Çizelge 7.2	PPy ve PNMPy homopolimerleri ile farklı monomer oranlarında sentezlenen poli(piról- <i>ko</i> - <i>N</i> -metil piról) filmlerinin bakır üzerindeki elektrokimyasal sentez parametreleri	67

S İMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C	Deri im, Kapasitör
C_{dl}	Çift tabaka kapasitansı
D	Difüzyon, Difüzyon katsayısı, Örne in yo unlu u
ϵ	Dielektrik sabiti
E	Potansiyel, elektromotor kuvveti
E_{kor}	Korozyon potansiyeli
E_{ocp}	Açık devre potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
E_{pp}	Primer (birincil) pasifle me potansiyeli
E_t	Pasiflik bozulma (transpasif) potansiyeli
E_{tp}	Tam pasifle me potansiyeli
I	Akım iddeti
ΔI_{pa}	Anodik pik akımları arasındaki akım farkı
i	Akım yo unlu u
i_o	Denge tepkimesi akım yo unlu u
i_a	Anodik akım
i_{pa}	Anodik pik akım yo unlu u
i_{pk}	Katodik pik akım yo unlu u
f	Frekans
i_{kor}	Korozyon akımı
i_p	Pasifle me kritik akım yo unlu u
i_{tp}	Tam pasiflik akım yo unlu u
ϕ	Faz kayması, faz açısı
η	A ırın gerilim
η_A	Aktivasyon polarizasyonu

η_C	Deri im polarizasyonu
η_R	Direnç polarizasyonu
ν	Tarama hızı
Q	Elektrik yükü, Sabit faz elemanı
R_p	Polarizasyon direnci
Z	Empedans
Z'	Gerçek empedans
Z''	Sanal empedans

Kısaltmalar

AC	Alternatif akım
Ag/AgCl	Gümü -gümü klorür elektrot
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy
CV	Dönü ümlü voltametri
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
NMPy	<i>N</i> -metil pirol
OCP	Açık devre potansiyeli (open circuit potential)
PNMPy	Poli(<i>N</i> -metil pirol)
PPy	Poli(pirol)
Py	Pirol
PPy- <i>ko</i> -PNMPy	Poli(pirol- <i>ko</i> - <i>N</i> -metil pirol)
PPy/PNMPy	Poli(pirol)/poli(<i>N</i> -metil pirol)
SEM	Taramalı elektron mikroskopu (Scanning electron microscope)

1. G R

Korozyondan koruma amacıyla aktif metaller üzerinde elektrokimyasal yöntem ile iletken polimer biriktirilmesinde, poli(pirol) (PPy) en yaygın çalı ılan polimerlerden biridir. Son yıllarda bakır ve bakır ala ımları üzerinde, PPy'nin sentez ko ulları ile korozyon performansının ara tırılması konusunda yapılmı pek çok çalı ma bulunmaktadır (Fenelon and Breslin, 2002, 2003; Breslin, et al., 2005; Redondo and Breslin, 2007; Cascalheira, et al., 2003; Tüken, et al., 2004a, b; Bazzaoui, et al., 2005; Hien, et al., 2005; Prissanaroon, et al., 2004; Bazzaoui, et al., 2004; Martin dos Santos, et al., 2006; Herrasti, et al., 2007). Ancak PPy'nin gözenekli yapısı nedeniyle su geçirme özelli i oldu undan, korozi f türlerin metal yüzeyine ta ınması sorunu ile kar ıla ılmaktadır. Bu süreç polimer filminin bariyer özelli inin azalmasına ve filmin kabarmasına yol açmaktadır. De i ik fonksiyonel gruplar katılarak polimer iskeletinin de i tirilmesiyle, polimerin iletkenlik ve gözeneklilik gibi özelliklerinin geli tirilmesi olanaklıdır. Yapısında hidrofobik $-CH_3$ grubu bulunması nedeniyle, poli(*N*-metil pirol)'ün (PNMPy), PPy'e oranla daha az gözenekli yapıda ve korozyon performansının daha yüksek olması beklenmektedir. Ancak, PNMPy'nin antikorozi f özelli i üzerine yapılan az sayıda çalı ma bulunmaktadır. PNMPy yumu ak çelik üzerinde dönü ümlü voltametri yöntemiyle biriktirilerek, %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performansı incelenmi tir (Fenelon and Breslin, 2002). Redondo ve grubu ise, bakır üzerinde okzalik asit ortamında kronoamperometrik (CA) yöntemle, antikorozi f özellik gösteren PNMPy filmlerini biriktirmeyi ba armı lardır (Redondo, et al., 2009).

Kopolimerizasyon, polimer filmlerinin iletkenlik, porozite ve kararlılık gibi özelliklerinin geli tirilmesi amacıyla yapılmaktadır. Poli(pirol-ko-*N*-metil pirol) filmleri, hem PPy hem de PNMPy polimerlerinin avantajlı yanlarını ta ımaktadır. Pirolün anisidin, toluidin ve *N*-metil pirol ile elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerleri, bakır, yumu ak çelik gibi metaller üzerinde sentezlenmi ve korozyon performanslarının homopolimerlerinininkinden daha iyi oldu u bulunmu tur (Tüken, et al., 2007; Yalçınkaya, et al., 2008a, b) .

Poli(pirol) filmlerinin korozyon performanslarının artırılmasının bir yolu da PPy filmi üzerine ikinci bir iletken film biriktirilmesidir. Yumu ak elik üzerinde oksalik asit ortamında elektrokimyasal olarak biriktirilen PPy/PNMPy ift kaplamasının, %3,5 NaCl içinde korozyon performansının PPy'e göre çok daha iyi oldu u gözlenmi tir (Tüken, et al., 2007).

Bakır üzerinde korozyondan koruma amaçlı poli(pirol-*ko-N*-metil pirol)'n elektrokimyasal sentezine ait bir çalı maya rastlanmamı tir. Benzer ekilde PPy/PNMPy ift kaplamasının bakır yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilerek korozyon performansının incelenmesine ait bir çalı ma da bulunmamaktadır.

Buradan yola çıkılarak bu çalı mada, oksalik asit ortamında, bakır elektrotta, dönü ml voltametri yöntemi ile farklı pirol:*N*-metil pirol monomer oranlarında poli(pirol-*ko-N*-metil pirol) kopolimerleri sentezlenerek, elde edilen kopolimer filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performanslarının ara tırılması hedeflenmi tir. Buna ek olarak bakır üzerinde PPy/PNMPy ift kaplamalarının, elektrokimyasal olarak biriktirilmesiyle elde edilen Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performanslarının ara tırılması bu çalı manın di er bir amacıdır.

2. BAKIR

Grup IB'yi tekil eden bakır, gümüş ve altın elementlerine bakır ailesi elementleri adı verilir. Bu ailenin bütün elementleri, çok aktif olmayan metalik karaktere sahiptirler. Doada +1 ve +2 de erli olarak bulunan bakır, 200'den fazla mineral olu turur. Bakır, doada oksit, sülfür ve karbonat mineralleri halinde bulunur. En önemli bakır mineralleri, Kuprit Cu_2O , Azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, Kalkopirit CuFeS_2 , Bornit Cu_5FeS_4 , Kalkozit Cu_2S ve Malahit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 'dir. Bütün bu mineraller içinde bakır yüzdesi çok düşük olup genellikle %2-3 arasındadır, nadir olarak % 10-15 de erine ula ır (Yalçın ve Gürü, 2002). En önemli bakır mineralleri sülfürlü olanlardır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

Bakırın teknikteki önemi, daha çok iyi elektrik ve ısı iletme kabiliyetinden ve korozyona kar ı dayanımından ileri gelir. Bakır, elektrik iletim kabiliyeti bakımından gümüş ten sonra ikinci sırada gelir. Bu yüzden, üretilen bakırın üçte biri elektrik endüstrisinde kullanılır. Elektrik iletkenli i, bakır içinde bulunan safsızlıklara kar ı çok duyarlıdır. Örne in, içinde %0,03 oranında arsenik bulunması halinde elektrik iletkenli i %14, %0,13 oranında fosfor bulunması halinde %30 ve %0,4 oranında demir bulunması halinde %64 azalır. Yüksek elektrik iletkenli i dolayısıyla elektroteknikte, iletken tellerde; yüksek ısı iletme yetene inden dolayı da ısı de i tiricilerde, buzdolabı ya da ısıtıcılarda serpantin olarak yararlanır.

Bakır, korozyona oldukça dayanıklı bir metaldir. Kuru havada bekletilecek olursa, yüzeyinde ince bir bakır oksit tabakası olu ur ve donuk bir renk alır. Bu haliyle korozyona dayanıklı bir özellik kazanır. Ancak rutubetli ve kirli atmosfere dayanıklı de ildir. Rutubetli havada bekletilirse, ye il renkli bazik bakır karbonat $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ ve havada hidrojen sülfür varsa, koyu renkli bakır sülfür olu ur. Bakır ısıtılacak olursa, yüzeyi siyah renkli CuO ile kaplanır. Bakırın korozyona dayanıklı olu u, kimya ve gıda endüstrisindeki tesisatların, makine imalatında korozyona dayanıklı malzeme olarak kullanılmasına imkan verir.

Bunların dışında, bakır soğukta çok iyi şekillendirilebilir. Soğuk işleme ile tel, boru, bant ve levha haline getirilebilir. Oda sıcaklığında bile çekilme ve dövülme kabiliyeti iyidir. Ayrıca alaşımlama ile dayanım artar, fakat her katkı miktarı da elektrik ve ısı iletimini olumsuz etkiler.

Saf bakırın önemli fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmektedir. Bu özelliklerden elektrik iletkenliği, bakırın saflık derecesine fazlasıyla bağlıdır. Özellikle fosfor ve demirin, iletkenliği azalttığı bilinmektedir (Yalçın ve Gürü, 2002).

Çizelge 2.1 Bakırın bazı fiziksel özellikleri

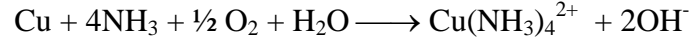
Erime noktası	: 1083 °C
Kaynama noktası	: 2595 °C
Yoğunluk	: 8,95 g/cm ³
Isıl genişleme katsayısı	: 16,7 10 ⁻⁶ 1/K
Özgül ısı	: 0,385 kJ/kg.K
Isı iletme katsayısı	: 386 W/m.K
Elektriksel rezistivite	: 1,68 10 ⁻⁸ Ohm.m
Çekme gerilmesi	: 219 MPa
Elastiklik modülü	: 65 GPa

2.1 Bakırın Özellikleri

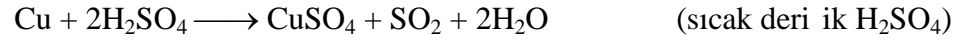
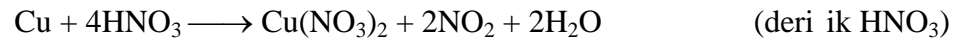
Bakır açık kırmızı renkli, ısıyı ve elektriği en iyi ileten metallere birisidir. Bakır soy metallerin ilk örneğidir. Bu nedenle atmosferik etkenlere kısmen dayanıklıdır. Kırmızı renklidir ve süslemelerde kullanılır. Bakır üzerinde meydana gelen Cu₂O kırmızı, CuO siyah, CuCO₃.Cu(OH)₂ yeşil renklidir. Bazı bakır karbonat, demir üzerinde meydana gelen pasta daha sağlam bir yapıya sahiptir.



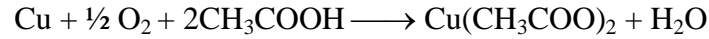
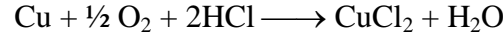
Bakır, bazik maddelerden sadece amonyaktan etkilenecek, bakır tetramin kompleksini yapar.



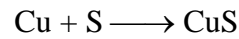
Nitrik asit, sülfürik asit (sıcakta) gibi yükseltgen asitler, uygun ko ullarda bakıra etki ederler. Deri ik nitrik asitle oda artlarında NO_2 , seyreltik nitrik asitle NO verir.



Di er asitler bir yükseltgen yanında tepkimeye girerler.



Kükürt ve kükürtlü bile ikler, bakırda korozif etki yaparlar. Örne in, 100 °C altında kükürtle ısıtılırsa bakır (II) sülfür olu ur.



Bakır ve bile iklerinin genel özellikleri öyle özetlenebilir; hava etkisiyle bakırın yüzeyi a ınmaya u rar, koruyucu bir bazik bakır karbonat tabakasıyla kaplanır. So ukta oksitlenmesi, yalnız asitlerin etkisiyle olur. Amonyak bakırın oksitlenmesine neden olur ve amonyaklı kompleks olu turur. Bakır kızılılı a kadar ısıtıldı ında siyahla arak oksitlenir. Deri ik ve sıcak sülfürik asit bakıra etki eder. Bakır sulandırılmı nitrik asitte bile kolayca çözünür (Tezcan ve Tezcan, 2007).

2.2 Bakırın Kullanıldığı Yerler

Bakır elektrik ve ısıyı çok iyi iletmediği için öncelikle iletken olarak diğer metallere oranla çok kullanılır. Bundan başka bakır, gemi tekneleri kaplamasında, matbaacılıkta baskı plakaları yapımında, sıcak su boruları, termofison, L.P.G. gaz boruları, ev eşyaları ve süs eşyaları yapımında çok kullanılır.

Bakırın başka pirinç olmak üzere, diğer metallere yaptığı birçok alaşımları vardır. Pirinç, bakır ile çinko metallerinin yaptığı bir alaşımdır. Tunç veya bronz adı verilen bakır-kalay alaşımı çok önemlidir. Bunlar:

Pirinç: %60 Cu + %40 Zn içerir.

Tunç(Bronz): %90 Cu + %10 Sn içerir.

Endüstride kullanılan metaller arasında iyi elektrik iletkenliğine sahip olduğundan elektrik kablo ve tellerinin, elektrik cihazlarının yapımında kullanılır (Tezcan ve Tezcan, 2007).

2.3 Bakır Bileşikleri

Bakır bileşiklerinde +1 ve +2 yükseltgenme basamaklarında bulunur.



Elektrot potansiyellerine bakılarak, bakır (I) bileşiklerinin pek kararlı olmadıkları söylenebilir. Bakır (I) bileşikleri katı halde kararlı, çözeltilerinde ve nemli halde havada kararsızdırlar. Hemen bakır (II) bileşiklerine yükseltgenirler. Bakır (I) bileşikleri genellikle suda çözünmeyen veya kompleks yapıda kovalent bağ içeren bileşiklerdir. Bunlar içinde en önemlileri, klorürlü, siyanürlü, oksitli ve sülfürlü bileşiklerdir.

Bakır (I) klorür, CuCl veya Cu_2Cl_2 , klorürün a ırısında CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} ; bakır (I) siyanür CuCN , siyanürün a ırısında, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ kompleksleri vererek çözünürler.

Bakır (II) bile ikleri genellikle suda çözünürler. Çözünen bakır (II) bile ikleri çözeltilerinde mavi-ye il renklidirler. Bakır (II) iyonları koordinasyon bile ikleri verirler. Örne in bakır (II) iyonunun amonyakla bakır (II) tetramin $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, halojenürle bakır (II) tetra klorür CuCl_4^{2-} , hidroksitle bakır (II) tetra hidroksit $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ halinde verebildi i kompleksler örnek verilebilirler (Tezcan ve Tezcan, 2007).

2.4 Bakır ve Korozyon

Bakırın teknolojik önemi olan metaller arasındaki ayrıcalıklı özelli i, soy bir metal olmasıdır. Bakırın elektrot potansiyeli, hidrojeninkine oranla 0,337 V daha soydur. Bu özelli inin bakıra sa ladı ı üstünlük, oksitleyici olmayan asitli ortamlarda korozyona kar ı ba ı ık olmasıdır. Korozyona dayançlı olmalarını kuvvetli pasifle me e ilimlerine borçlu olan metallere kar ılık, bakır deniz suyu gibi çukurcuk korozyonuna neden olan ortamlarda güvenle kullanılır. Suyu bıraktı ı iyonları kirletici organizmalar için zehirleyici oldu undan, bunların yüzeyinde tutunmalarına olanak vermez. Bu özelli i ile sularda, özellikle deniz suyunda di er metallere üstünlük sa lar. Atmosfere terk edilen bakır ve ala ımlarının görünümü ilk yıl içinde siyaha dönü ür. Bunun nedeni yüzeyde olu an Cu_2O tabakasıdır. Çinko fakirle mesine duyarlı pirinçler dı ında, bakır ve di er bakır ala ımlarının atmosferik korozyonu e it da ılımlıdır. Korozyon ürünlerinden olu an yüzey tabakaları koruyucudur. Bu nedenle korozyon hızlarında zamanla dü me görülür. Bakır ve bakır ala ımlarına özgü korozyon hızları, farklı atmosferler için a a ıda verilmi tir:

Kırsal atmosfer: 0,2-0,6 $\mu\text{m}/\text{yıl}$

Deniz atmosferi: 0,6-1,1 $\mu\text{m}/\text{yıl}$

ehir-endüstri atmosferi: 0,9-2,2 $\mu\text{m}/\text{yıl}$

Sonuç olarak bakır ve bakır alaımlarının, atmosferik korozyondan önemli ölçüde etkilenmedikleri söylenebilir. Bunun ötesinde, yüzeyde olu an renk ve dönü ümleri bu malzemeleri mimari amaçlar için çekici yapmaktadır.

Oksijen reaksiyonu ile metallerin korozyonuna neden olan ortamlarda, örne in sularda bakırın korozyon dayancı, yüzeyinde olu an bakır oksit tabakasının koruyucu özelli inden kaynaklanır. Korozyon için gerekli olan oksijenin metal yüzeyine ulaşmasını duru an ko ullarda yeterince engelleyen bakır oksit tabakası, hareket halindeki ortamlarda bu yetene ini giderek kaybeder. Bunun sonucu, korozyon hızı ortamın akma hızı ile artı gösterir. Bakırın korozyona kar ı güvenle kullanılabilmesi için saldırganlı ına ba lı olarak, ortamın akma hızının belirli de erler altında kalması sa lanmalıdır. Bakır oksit tabakası, ba ta karbonik asit olmak üzere bazı organik asitlerce zengin sularda kararlılı ını kaybeder. Buna kar ılık havalandırılmı sularda, oksit tabakası daha kararlıdır.

Temelde çukurcuk korozyonuna dayançlı olmasına kar ın, bazı olumsuz ko ullar bakırda çukurcuk olu umuna yol açar. Özellikle pas ve benzeri kirlilikler bakımından zengin olan sularda etkinliklerini arttırdıkları görölür. Bunun nedeni, bakır yüzeyinde düzensiz ve bo luklu bir yapı ile çökelen kirliliklerdir. Metal yüzeyini uygun zaman aralıkları ile bu çökeltilerden temizleyerek, çukurcuk olu umu önlenabilir.

ndirgeyici ko ullar altındaki yüksek korozyon dayancına kar ın, bakırın oksitleyici ortamlarda, örne in oksitleyici asit (HNO_3 vb.) ve tuzlarda (FeCl_3 vb.) çözündü ü görölür. Amonyum iyonu içeren ortamlarda bakır karma ık iyonlarına dönü erek çözünür. Bu durum bakır oksit tabakasının olu masını engellemenin ötesinde bakırın çözünme e ilimini de artırır. Amonyum iyonu, bazı bakır ala ımlarında görülen gerilimli korozyon çatlamasının nedeni olarak da ayrıca önem ta ır. Bu olumsuz sonuçları göz önünde bulundurularak bakır ve ala ımlarının ortak oldu u ıs ı sistemlerinde, kazan suyunun amonyak ve hidrazin ile i lemi sakıncalı sayılmalıdır.

Korozyon dayancını artırmak için, bakıra %15-0,15 miktarında arsenik katılır (arsenikli bakır). Arsenikli bakır tatlı suyun so utucu olarak kullanıldı ı kondenser ve ısı de i tiriciler için yeterli bir malzemedir. Bakırın mekanik özellikler ve korozyon dayancı bakımından yeterli olmadığı hallerde, bakır ala ımları kullanılır (Doruk, 1982).

3. KOROZYON

3.1 Korozyon Olayının Genel Tanımı

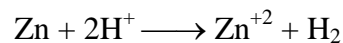
Korozyon genel anlamda, malzemenin bulunduğu ortamda özelliklerini kaybederek parçalanması ve kullanılmaz hale gelmesidir. Korozyon kavramı, daha çok metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları sonucu bozulmalarını tanımlamak için kullanılır (Berger, 1990).

Metallerin büyük bir kısmı su ve atmosfer etkisine dayanıklı olmayıp, normal koşullar altında bile korozyona uğrayabilirler. Korozyon kavramının bu denli karmaşık olmasının sebebi, metallerin minimum enerji seviyesinde kalma istekleridir; yani tüm metaller, doğada mineral olarak buldukları hale dönüşüm eğilimindedirler.

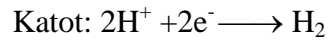
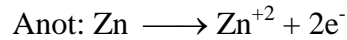
Mineraller söz konusu metallerin en düşük enerji taşıyan halleridir. Bu mineraller, özel metalürjik metotlarla ve enerji harcanarak metal haline getirilirler. Ancak bu durum geçicidir. Metallerin çoğu, element halinde termodinamik olarak kararlı değildir. Uygun bir ortam bulunması halinde, üzerinde taşıdığı enerjiyi geri vererek doğada bulunduğu eski haline dönmeye çalışır (Üneri, 1998).

3.1.1 Korozyonda elektrokimyasal mekanizma

Korozyon reaksiyonları Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışındaki metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu veya dış akımların etkisiyle gerçekleşir (Aksüt, 1982). Korozyon olayında yürüyen tepkimelerin, elektrokimyasal bir hücrede yürüyen tepkimelere benzerliğini göstermek için bir çinko parçasının indirgeyici bir asit, çözeltisine daldırıldığını düşünelim. Çinkonun asitle olan etkileşimi bir korozyon olayıdır ve reaksiyon aşağıdaki gibidir;

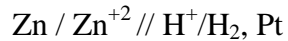


tepkimesinde;



Anodik olay, metal atomlarının elektron kaybetmesidir. Kaybedilen elektronların belli bir do rultuya iletilerek uzakla tırlmaları mümkün de ilse veya bu i lem yeterli hızla gerçekleşirse anodik olayın tamamen durması veya hızının oldukça azalması söz konusu olacaktır.

Katodik olay, anodik i lemde üretilen elektronları tüketmektir. Katodik i lemin gerçekleşmesi bu kurama ba lıdır. Çinko her yerde aynı biçimde korozyona uğradığına göre, toplam anodik ve katodik yüzeyler birbirine e gitmek zorundadır. Biz bu tüm i lemi a a ıdaki gibi tersinir pil ile gösterebiliriz;



Bu pilin bir elektrotu, Zn/Zn⁺² tersinir elektrotudur. Di eri de tersinir hidrojen elektrotudur. Çinkonun korozyonu esnasında açığa çıkan hidrojen, platin yüzeyinde de il, bilakis metalin kendi üzerinde gerçekleşir.

Korozyon hücrelerinin faaliyetlerini kontrol eden faktörleri kısaca; i) metalin çözünürlü ü veya çözünme e ilimi, ii) elektron indirgenebilen iyon veya moleküllerin mevcudiyeti ve indirgenme e ilimleri ekinde ayırabiliriz. Korozyon biliminin ana sorunu, bu etkenlerin düzenli ve kantitatif tariflerine ula maktır (Atkins, 1971).

Bir korozyon olayındaki anodik ve katodik reaksiyonlar, reaksiyon veren bölgeler arasındaki serbest enerji farkı nedeniyle gerçekleşir. Korozyonun mekanizması, elektrokimyasal bir pilin mekanizmasıyla aynıdır. Korozyon reaksiyonlarında da di er elektrokimyasal reaksiyonlarda oldu u gibi, yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları bir arada yürür (Jones, 2004).

Çizelge 3.1 Metalik korozyonda oluşan çeşitli katodik tepkimeler

Hidrojen çıkışı	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
Oksijen indirgenmesi (asidik çözeltiler)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Oksijen indirgenmesi (nötr veya bazik çözeltiler)	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$
Metal iyonu indirgenmesi	$\text{M}^{+3} + \text{e}^- \longrightarrow \text{M}^{2+}$
Metal çökmesi	$\text{M}^{+2} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{M}$

Asitler veya asitli ortamlar içinde en genel yürüyen, hidrojen çıkışı tepkimesidir. Oksijen indirgenmesi çok genel bir tepkimedir, çünkü havaya demekte olan herhangi bir çözelti içinde bu tepkime yürüyebilir. Metal iyonu indirgenmesi ve metal çökmesi tepkimeleri daha seyreklerdir. Çizelge 3.1’de gerçekte en tepkimelerin ortak yönü hepsinin elektron harcamasıdır ve her birinde verilen elektron sayısı, iyonun demerline eşittir (Üneri, 1998).

3.1.2 Korozyonun elektrokimyasal termodinamiği

Kimyasal termodinamiğin yasaları, belirli koşullarda belirli bir kimyasal tepkimenin kuramsal olarak olup olmayacağını önceden tahmin etmemizi sağlar. Termodinamik veriler, istemli bir tepkimenin hızı ve mekanizması ile ilgili hiçbir bilgi vermez (Mortimer, 1989). Metallerin mineral hale dönüşümeleri yani istemlilik kavramından sonuçları çıkartabiliriz;

* Bir işlem istemli ise, buna zıt olan işlem istemsizdir.

* Hem istemli, hem de istemsiz işlemler olasıdır, ancak doğal olaylar istemli olaylardır. İstemli olayların olabilmesi için, sisteme belli bir yönde etki yapılmalıdır.

Kimyasal termodinamiğin sulu çözeltilerde metallerin korozyonunun incelenmesinde yardımı çok sınırlıdır. Kimyasal termodinamiğin sulu çözeltilerdeki

korozyonun incelenmesinde yeterince ba arılı olunmama nedeni, ilke olarak sulu çözeltilerde yürüyen reaksiyonların, yalnızca kimyasal reaksiyonlar olmayıp, aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonlar olmalarıdır (Jones, 2004).

Metallerin denge potansiyelleri ya da çözünme potansiyelleri, tersinir bir referans elektrot aracılığıyla ölçülebilir. Bu aynı zamanda korozyon potansiyelidir (Üneri, 1998). Genel olarak çözünme potansiyelleri, hidrojenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller sulu çözeltilerde hidrojen çıkışıyla çözünürler.

Metalin çözünme potansiyeli hidrojeninkinden ne denli büyükse korozyon da o denli büyük olur. Bunlara örnek olarak, kur un, kalay, nikel, kobalt, talyum, kadmiyum, demir, krom, çinko, manganez, alüminyum, sodyum, seryum, potasyum, stronsiyum, berilyum ve lityum verilebilir.

Çözünme potansiyelleri hidrojenin çözünme potansiyellerinden küçük olan metaller, hidrojen çıkışı ile korozyona uğramazlar fakat, oksijen içeren çözeltiler içinde korozyona uğrayabilirler. Bu metaller antimon, bizmut, bakır ve gümüdür. Çözünme potansiyeli oksijenin çözünme potansiyelinden küçük olan metaller (örneğin altın) genel olarak sulu çözeltilerde korozyona uğramazlar.

Standart elektrot gerilimi ne kadar pozitifse, metal o denli aktiftir. Çizelge 3.2’de elde edilen değerler, 1 M madde miktarının 1 atm basınç altında platin (Pt) gibi soy metal referans alınarak ölçülmüştür.

Çizelge 3.2 Standart elektrot potansiyeli serisi

Elektrot	Elektrot Reaksiyonu	Standart Elektrot Potansiyeli (oksidasyon), V
Na / Na ⁺	Na → Na ⁺ + e ⁻	+2,714
Mg / Mg ⁺²	Mg → Mg ⁺² + 2e ⁻	+2,363
Mn / Mn ⁺²	Mn → Mn ⁺² + 2e ⁻	+1,180
Al / Al ⁺³	Al → Al ⁺³ + 3e ⁻	+1,662
Zn / Zn ⁺²	Zn → Zn ⁺² + 2e ⁻	+0,763
Fe / Fe ⁺²	Fe → Fe ⁺² + 2e ⁻	+0,440
Pt / H ₂ / H ⁺	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	0,000
Cu / Cu ⁺²	Cu → Cu ⁺² + 2e ⁻	-0,337
Hg / Hg ⁺²	Hg → Hg ⁺² + 2e ⁻	-0,780
Ag / Ag ⁺	Ag → Ag ⁺ + e ⁻	-0,799
Au / Au ⁺³	Au → Au ⁺³ + 3e ⁻	-1,500

Bir metal, elektrolit bir çözeltiliye daldırıldı ı anda yüksüzdür. Yani metalle elektrolit arasındaki potansiyel farkı ve elektriksel alan sıfırdır. Bu durum, ara yüzeyin elektrokimyasal olarak dengede oldu unu göstermez. Bir süre sonra metal yüzeyinde denge potansiyeli olu ur. Bu potansiyel, tersinir bir referans elektrot vasıtasıyla ölçülebilir. Yukarıda bazı elementlerin potansiyeli verilmi tir (Crawford, 1978).

Metalin çözünme potansiyeli hidrojenden ne denli büyükse korozyon da o denli büyük olur. Çizelge 3.2 incelendi inde aktif metal diye adlandırılan Li, Na ve Mg gibi elementlerin standart elektrot potansiyellerinin di erlerine göre daha yüksek oldu u görülmektedir.

3.1.2.1 Potansiyel – pH diyagramları

Korozyon olayları, metallerin standart elektrot potansiyelleri dizisine göre bekledi imizden çok daha karı ıktır. Bir metal için çözünme potansiyeline bakılarak, korozyona u raması beklenen metalin korozyona u ramadı ı ve tersine korozyona u raması beklenen metalin korozyona u ramadı ı görülebilir. Çünkü genel olarak bir metal, korozyona u radı ı zaman çok çe itli reaksiyonlar bir arada yürür. Böyle karı ık olayları incelemek için en uygun yol grafiksel yöntemdir.

Aynı zamanda yürüyen kimyasal yada elektrokimyasal reaksiyon verilerini bir arada incelemek olanaklıdır. Böylece elektrokimyasal denge grafikleri çizilebilir. Ordinatta elektrot potansiyelleri, apsiste ise ortamın pH de erlerinin bulundu u bu diyagramlara Pourbaix diyagramları (potansiyel-pH diyagramları) denir (Jones, 2004).

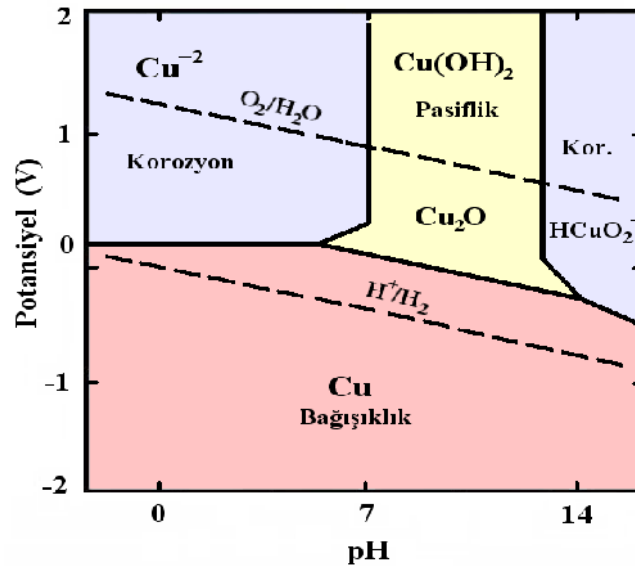
Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmaktadır. Yani kimyasal termodinamik hesaplarında kullanılan basınç (P) ve deri ime (C), ek olarak elektrot potansiyeli (E), veya elektromotor kuvvetinden yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda, söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyellerine kar ı grafi e geçirilmi tir. Ayrıca korozyon sırasında iyonlara ayrı ma varsa, iyonla ma sabiti, az çözünüyorsa onun çözünürlük sabitinden yararlanılmı tir.

Bir metalin sulu çözeltiler içinde korozyon bakımından aktif veya pasif halde oldu u, çözeltilinin pH derecesi ve metalin çözeltili içindeki elektrot potansiyeli grafi e geçirilerek kesin sekilde belirlenebilir. Bu diyagramlar, söz konusu olan ortamda, olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak her bir bile enin kararlı halde oldu u bölgeler termodinamik yöntemlerle hesaplanarak belirlenmi tir (Doruk, 1971).

Pourbaix diyagramları, söz konusu olan metalin sulu çözeltiler içinde korozyona u ramadı ı bölgeyi kesinlikle ortaya koyar. Metalin korozyona u ramasının mümkün oldu u bölgelerde ise, gerçekte korozyon olayı gözlenmeyebilir. Bu bölgelerde metal termodinamik olarak stabil halde de ildir. Ancak korozyon hızı çok yava olabilir veya

korozyon reaksiyonu fiziksel olarak engelleyen (örneğin pasifleme veya kabuk oluşması gibi) kinetik bir olay söz konusudur. Pourbaix diyagramları kullanılırken bu durum gözden kaçırılmamalıdır.

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi, diyagramda üç bölge söz konusudur. Metal bağıklık koşullarında ise korozyon olayından söz edilmez. Metalin pasif bölgede olduğu saptanırsa, korozyon olanaklıdır. Pasif bölgede korozyon hızı son derece az olduğu için, metalin korozyona uğramadığı kabul edilir (Pourbaix, 1973).

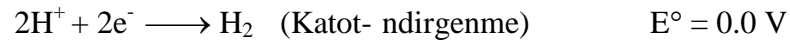


Şekil 3.1 Bakır için potansiyel-pH diyagramı

3.1.3 Korozyonun elektrokimyasal kinetiği

Korozyon olayının hangi tepkimelerle yürüdüğünün bilinmesi, korozyon hızının belirlenmesi, izlenmesi ve önlenmesi konusunda büyük bir önem taşımaktadır. Bu bilgiler elektrokimyasal kinetikten faydalanarak belirlenir.

Korozyon mekanizmasındaki yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinden yararlanarak, olu an elektrokimyasal düzene in potansiyeli ölçülerek genel ve do ru bilgiler edinilebilir.



$$E^\circ_{\text{pil}} = E^\circ_{\text{yükseltgenme}} + E^\circ_{\text{indirgenme}}$$

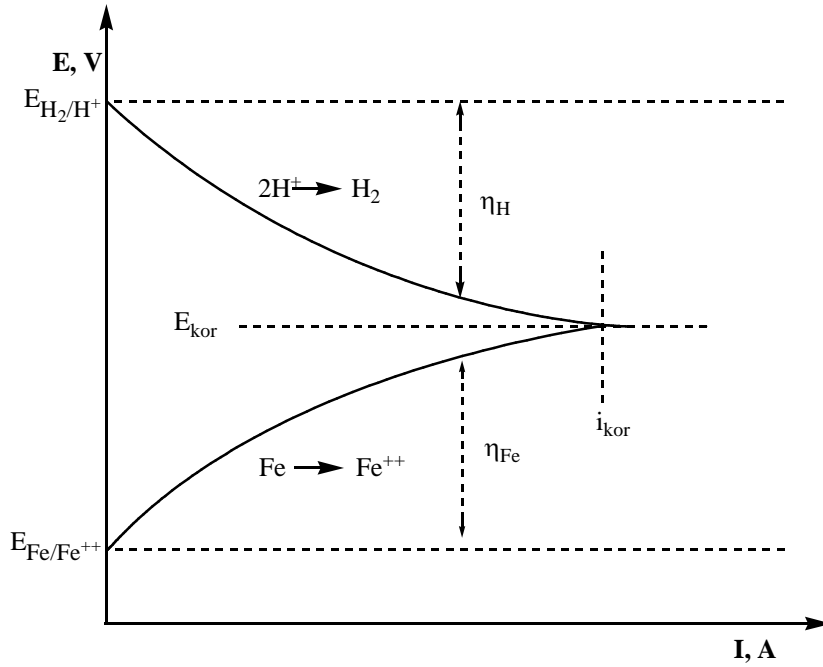
$$E^\circ_{\text{pil}} = 0.45 \text{ V}$$

Buradan hareketle Gibbs serbest enerji de isimi (G) bulunarak;

$$G = -nFE^\circ_{\text{pil}} \quad (3.1)$$

reaksiyonun kendili inden olup olmayaca ı tespit edilmi olur. Çünkü $G < 0$ olunca reaksiyon kendili inden yürür. Bu durumda, $E^\circ_{\text{pil}} > 0$ olması da aynı genellemenin geçerli olmasını sa layacaktır. $E^\circ_{\text{pil}} < 0$ olunca, $G > 0$ olacak ve bu da istemsiz bir reaksiyonu ifade eder (Bosich, 2002).

Devreye uygulanan direnç küçültülerek, korozyon reaksiyonunun hız ve potansiyeli ölçülebilir. Devreden akım geçerken ölçülen bu potansiyeller, denge durumunda ölçülen potansiyel de erlerinden farklıdır (ekil 3.2). Bu farklılı ın nedeni polarizasyondur (Ulick, 2004).



ekil 3.2 Demir yüzeyinde anodik ve katodik yarı reaksiyonlar için E_{denge} , E_i ve η arasındaki bağıntıları gösteren E-I eğrileri

Bir elektroda akım verildiğinde potansiyelin değeri i mesisi, elektrodun polarize olduğunu gösterir. Akım altındaki böyle bir elektrodun potansiyelinin (e_i), denge potansiyelinden (E_{kor}), sapmasına karşın gerilim denir ve η ile gösterilir.

$$\eta = e_i - E_{kor} \quad (3.2)$$

Tersinir olmayan elektrot olaylarında yürüyen elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesi için, artık termodinamik ve elektrokimyasal termodinamik görüşü yeterli olmayıp, daha çok kinetik görüşten yararlanılır. Korozyon hücrelerinde de elektrik akımı söz konusu olduğundan, korozyonun kinetik görüşü altında incelenmesi çok yararlı olmuştur.

Korozyon sisteminin akımsız halde yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülen açık devre gerilimi, E_d ile gösterilir. Derinimleri birbirine eşit $CuSO_4$ çözeltisi içine daldırılan bir bakır çubuk ve $ZnSO_4$ çözeltisi içine daldırılan bir çinko çubuk, gözenekli

bir çeper ile ayrılıp, Cu ve Zn elektrotlar iletken bir telle birbirleriyle birleştirildiğinde, denge gerilimi $E_d = 1.1 \text{ V}$ okunur.

Cu ve Zn elektrotlar arasında, uygun bir dış R direnci aracılığı ile hücrenin direnci azaltılırsa, hücreden belirli bir büyüklükte I akımı geçer ve voltmetrede okunan değer düşer (\downarrow). Hücrenin iç direnci " r " ile gösterilirse akım ve gerilim arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir (Ohm yasası).

$$E_d = I(R+r) \quad (3.3)$$

Dış devre direnci mümkün oldukça küçültülürse, hücreden geçen akım en büyük değere ulaşır (I_{\max}). Voltmetrede okunan gerilim (E_d), hücrenin iç direncine karşı gelen gerilim farkıdır ($E_d = I_{\max} \cdot r$). Bu durumda;

$$E_d = I_{\max} \cdot r + e_a'' + e_c'' \quad (3.4)$$

Bağıntı denklemin (3.4) şeklinde yazılabilir. Metalin korozyon hızı I_{\max} ile doğrudan orantılı olarak artar. I_{\max} 'a korozyon akımı (i_{kor}) denir. Genelde $I_{\max} \cdot r$ büyüklüğü ($e_a'' + e_c''$)'nin yanında, küçük olduğundan ihmal edilir. Korozyona uğrayan metalin gerilimi e_c'' ile e_a'' arasında bir değer alır. e_c'' ve e_a'' birbirlerine çok yakınlaştıkları için, çözünen metalin gerilimi oldukça kararlıdır. Bu gerilim, korozyon gerilimi (E_{kor}) olarak tanımlanır (Hür, 2005).

Elektrokimyasal olaylarda çeşitli değerli gerilimler vardır. Bununla beraber korozyon olaylarında üç değerli gerilim, başlıca bir dizi üç polarizasyon önemlidir.

3.1.3.1 Aktivasyon polarizasyonu

Aktivasyon polarizasyonu, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde reaksiyonun yavaş basamağının gerçekleşebilmesi için, iyonların aşması gereken aktivasyon enerjisi

bariyerinden kaynaklanır. Bir elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka içerisinde elektrot reaksiyonunun hızını etkileyen aktivasyon veya transfer aktivasyon gerilimi denir (Bockris and Reddy, 1976).

Aktivasyon gerilim, elektrot reaksiyonuna giren maddelerle reaksiyon ürünleri arasında bulunan enerji engelini aşmak için gereken aktivasyon enerjisini sağlar. Aktivasyon enerjisi ile aktivasyon gerilimi arasındaki ilişki şu şekilde verilir:

$$E_a = nF\eta_a \quad (3.5)$$

3.1.3.2 Deri im polarizasyonu

Deri im polarizasyonu, çözeltideki iyonların metal yüzeyine difüzyonu ile yüzeydeki deri imin derinliğinden kaynaklanır. Çözeltideki iyonların metal yüzeyine difüzyonu ile yüzeyde oluşan difüzyon tabakası elektrot filmi olarak adlandırılmaktadır.

Bir elektrot reaksiyonu için mümkün olan en büyük akım yoğunluğu olarak tanımlayabileceğimiz sınır akım yoğunluğu (i_s), deri im polarizasyonunu etkileyen önemli bir parametredir.

$$i_s = -\frac{nDFC}{\delta} \quad (3.6)$$

Elektrot yüzeyinden görülebilecek gibi sınır akımı (i_s), difüzyon katsayısına (D), çözeltideki reaksiyon veren iyon deri imine (C) ve difüzyon katmanı kalınlığına (δ) bağlıdır. Difüzyon katmanı kalınlığı ise elektrodun biçimine ve çözeltinin karıştırılmasına bağlı olarak değişim gösterir.

3.1.3.3 Direnç polarizasyonu

Direnç polarizasyonu, metal yüzeyini kaplayan filmin ohmik direncinden kaynaklanmaktadır. Örneğin; metal yüzeyini pasifleştiren oksit filmi, ohmik gerilim düğüne neden olur. Metal yüzeyinin, yüzeyde bulunan bir oksit filmi nedeniyle pasifleşmesi, anodik direnç polarizasyonuna sebep olur.

$$\eta_R = RI = ri \quad (3.7)$$

olarak ifade edilebilir. Burada R tüm elektrot yüzeyindeki filmin direnci, I akım, r 1 cm²'lik elektrot yüzeyindeki filmin direnci, i akım yoğunluğunu göstermektedir.

3.2 Pasiflik

Pasiflik basitçe, bir metalin bazı çevresel koşullarda reaksiyon verme yeteneğini yitirmesi olarak tanımlanabilir. Bilindiği gibi standart elektrot gerilimleri dizisinde, hidrojen elektrodun üstünde (artı gerilimler) olan metaller soy metaller, altında olan metaller (eksi gerilimler) soy olmayan veya aktif metaller denir. İkisi olarak standart elektrot gerilimleri dizisinde hidrojenin altında bulunan metallerin, havasız ortamda hidrojen reaksiyonu ile, havalandırılmı ortamlarda hidrojen ve oksijen reaksiyonu ile, hidrojen ile oksijen arasında bulunan metallerin oksijen reaksiyonu ile korozyona uğramaları ve oksijenin üzerinde bulunan metallerin inert olmaları beklenir. Ancak hidrojenin altında bulunan bazı aktif metallerin, reaksiyon vermeleri beklenen ortamlarda reaksiyon vermedikleri, platin, altın gibi soy metal özelliğini gösterdikleri yani inert metal gibi davrandıkları gözlenmiştir.

Mühendislik bakımından pasiflik çok önemlidir, çünkü genel olarak mühendislikte yapı malzemesi olarak kullanılan bir çok metal ve alaşımlar, bu özelliği gösterirler. Bunlar demir, nikel, krom, titan, silisyum ve bunların alaşımlarıdır. Bunlara aktif-pasif geçişli metaller denir. Sınırlı koşullar altında çinko, kadmiyum, uranyum ve

toryum da pasiflik özelli i gösterirler. Pasiflik i lergesi en kolay, metalin anodik çözünme durumunun incelenmesiyle anlatılabilir.

3.2.1 Anodik oksitlenme

Aktif-pasif geçi i gösteren metaller, anodik olarak oksitlenirse ekil 3.3'de ABCDEF e risine benzeyen ve S e risi denilen polarizasyon (E-log I) e risi verirler. Metal (örne in demir), ba langıçta pasifle meyen metallere benzer bir durum gösterir. Yani elektrot gerilimi artan yönde de i tirildikçe, metal Tafel ba ıntısına göre çözünür [AB arası (genel korozyon)]. Bu kısım aktif gerilim bölgesini olu turur. Akım AB arasında artarken gerilimin, birincil pasiflik gerilimi denilen E_{pp} 'den daha yüksek gerilimlere arttırılmasıyla azalır.

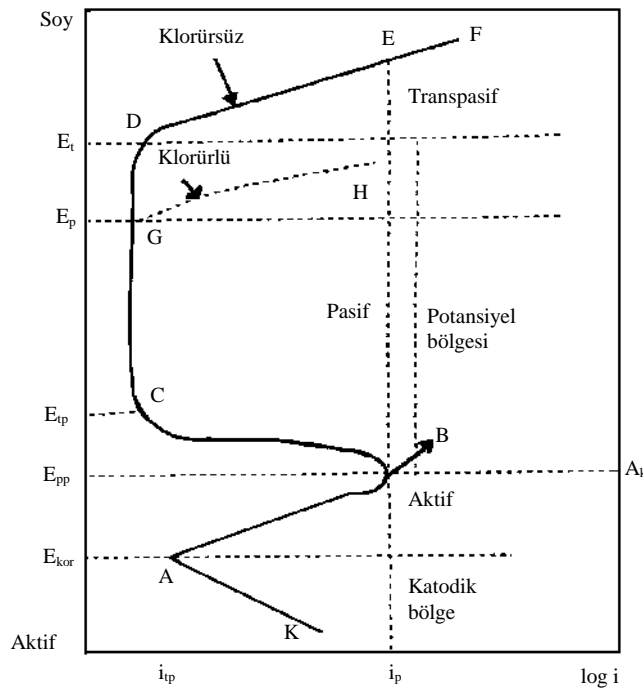
Pasifle menin ba ladı ı E_{pp} gerilimi Flade gerilimi olarak da tanımlanır. Bu gerilimin büyüklü ü ölçme yöntemiyle de i ebilir. ekil 3.3'deki i aretlerin anlamları:

- i_{tp} : Tam pasiflik akım yo unlu u
- i_p : Pasifle me kritik akım yo unlu u
- E_{kor} : Korozyon gerilimi
- E_{pp} : Birincil (primer) pasiflik gerilimi
- E_{tp} : Tam pasiflik gerilimi
- E_p : Çukurcuk (pitting) gerilimi
- E_t : Pasiflik bozulma (transpasif) gerilimi

Aktif bölgede (AB) gerilim artırıldıkça, metal çözünme hızı artar, olu an metal iyonları daha çok ortama geçerken, E_{pp} geriliminde (B) metal hidroksit veya metal oksidin çözünürlük çarpımı a ılınca, metal yüzeyinde hidroksit veya oksit olarak çökmeye ba lar. Yüzeyin kapanmaya ba lamasıyla, akım BC arasında azalır. Oksit örgüsünün bir yandan bozulup bir yandan olu ması, bu bölgede akım salınımlarına neden olur. Yüzey yeterince kapanınca, E_{tp} tam pasifle me gerilimine eri ilir. $E_{tp} - E_t$

arasında metal yüzeyi pasiftir, pasiflik akımı i_{tp} , gerilimden hemen hemen bağımsızdır. Bu bölgeye pasiflik bölgesi denir.

E_t gerilimi üzerinde anodik akım yeniden artmaya başlar, bu bölgeye transpasif bölge (pasiflik ötesi) denir. Bu akım iki bileşene sahiptir: i) Metalin çözünmesi (genel olarak daha yüksek derlikte, demir için Fe^{3+}), ii) oksidin çözünmesi veya ikisinin de çözünmesi.



ekil 3.3 Aktif-pasif geçişli bir metal için anodik E-log i e risi.

Aktif-pasif geçişli metallerin korozyon durumlarının belirtilmesinde, üç önemli parametre vardır. Bunlar pasiflik çözünme akımı (i_{tp}), birincil pasiflik gerilimi (E_{pp}) ve pasiflik için kritik akım yoğunluğu (i_p). Bu parametreler birbirlerinden bağımsız olarak değerlendirilir.

ekil 3.3 pasiflik konusunda çok yararlı bilgiler verir. Öncelikle pasifliği belirlemek için bir yöntem sağlar. Bir pasif metal veya alaşım, S biçiminde bir çözünme

e risi verir. Ayrıca aktif bölgeden pasif bölgeye geçi te, çözünme hızının azaldı nı gösterir. Birincil pasifle me geriliminin hemen üstünde metal çözünme hızının azalması, bu bölgede metal yüzeyinde bir film olu maya ba lamasındandır. Gerilimin artırılması durumunda transpasif bölgede çözünme hızının yeniden artması, yüksek artı gerilimlerde filmin bozulması ile ilgilidir.

Bazı metallerin kendili inden pasifle meleri de mümkündür. Kendili inden pasifle me olması için, birincil pasifle me geriliminde katodik indirgenme hızı, anodik çözünme hızına e it veya ondan büyük olmalıdır (ABC e risi). Bir metal veya ala ımın anodik kritik akım yo unlu i_p ne denli küçük ise ve birincil pasifle me gerilimi E_{pp} ne denli aktif ise, o metal veya ala ım o denli kolay pasifle ebilir. O halde bir metal veya ala ımın anodik çözünme durumundan (S e risi) onun nicel olarak pasifle me e ilimi ve bunun sonucu korozyona kar ı dayanıcını belirlemek olanaklıdır. Korozyona dayanıklı ala ımların geli tirilmesi veya mevcut ala ımlar arasından seçim yapılması, pasifle me e rilerini elde edip birbirleriyle kıyaslanarak yapılmaktadır. Aktif-pasif geçi , korozyonu azaltma veya korozyona kar ı korumada çok yararlıdır ve endüstride pasifle ebilen metal ve ala ımlar yaygın olarak kullanılmaktadır (Hür, 2005).

3.3 Korozyonu Önleme Teknikleri

3.3.1 Metallerin özelliklerinin de i tirilmesi ile korozyona kar ı dirençli yüzey hazırlamak;

*Metal bile iminin de i tirilmesi; korozyona kar ı direnç sa layacak ala ım elementlerinin eklenmesi veya metalin safla tırılması ile sa lanır. Örne in; çeli e Ni ve Mo eklenmesi metali aside kar ı daha dirençli kılar,

*Isıl i lemlerle metalin yapısının de i tirilmesi,

*Yüzey ko ullarının parlatma veya asitle temizleme suretiyle de i tirilmesi.

3.3.2 Korozyon ortamını dengelemek

3.3.2.1 Korozyona neden olan etkenleri ortadan kaldırmak;

* Sudaki oksijenin uzaklaştırılması; suyun azot gazıyla doyurulması veya sülfid ve hidrazin gibi oksijen uzaklaştırıcıların eklenmesiyle sağlanır,

*Nötralizasyon ile asidik ortamdan kurtulma; ortama kireç eklenerek sudaki asidin nötralizasyonu sağlanabilir,

* Sudaki tuzların uzaklaştırılması,

* ortamda oksijenin eklenmesiyle

*Havadan gelen nemi önlemek (sistemin sıcaklığını, çevre sıcaklığının 6-7 °C üzerinde tutarak sağlanabilir).

3.3.2.2 Korozyonu önleyen maddeler (inhibitörler) eklemek

Inhibitörler az miktarda ortama eklendiğinde metal ile çevresi arasındaki reaksiyonu kontrol eden; azaltan veya önleyen bileşikler olarak tanımlanmaktadır.

3.3.3 Malzeme seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu, kullanılmadığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir.

3.3.4 Tasarım

Bir yapının dizaynı, çoğu kez yapı için seçilen gereç ölçüsünde önemlidir. Tasarımda mekanik dayanım gereksinimi yanında, korozyona karşı

dayanım da dü ünülmelidir. Bütün durumlarda bir bile enin dizaynı, malzemenin yapısına dayanmalıdır.

3.3.5 Korozi ortamındaki elektrot potansiyelini de i tirmek

*Katodik koruma : Katodik koruma iki yöntemle uygulanır;

- a) Dı tan akım uygulayarak
- b) Galvanik anot (kurban anot) kullanarak

Bir dı kaynaktan yapının bütün yüzeyine akmak üzere do ru akım uygulanır. E er akım miktarı uygun olarak ayarlanırsa, yapı üzerindeki bütün anodik bölgelerden bo alan korozyon akımını yenecek ve bu noktalardan yapı yüzeyine net bir akım akacaktır. O zaman bütün yüzey katodik olacak ve katodik koruma tamamlanacaktır. Galvanik anot olarak kullanılması ise, bir elektrolit çözeltisi içinde birbirlerine benzemeyen iki metal elektriksel olarak ba lanırsa, elektropozitif potansiyeli daha büyük olan metal (soy) katot olur. Korozyondan korunur ve daha elektronegatif (aktif) metal anot olur. ki metal arasından geçen elektrik akımı anodun çözünmesini hızlandırır, böylece kurban edilir.

*Anodik koruma :

Demir, nikel, krom, titan ve bunların ala ımları gibi aktif-pasif geçi i gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım uygulanırsa belirli bir potansiyelden sonra metaller pasifle ir ve metalin çözünme hızı azalır. Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat kullanarak olanaklıdır.

3.3.6 Metal yüzeyini kaplamak

3.3.6.1 Anorganik bile iklerle kaplama

* Emae

3.3.6.2 Kimyasal dönüşüm ile kaplama

- * Anodik i leme
- * Kromatla tırma
- * Fosfatla tırma

3.3.6.3 Organik maddelerle kaplama

Bu tip kaplama, metal ve çevresi arasında oldukça ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak ve benzer kaplamalar ku kusuz büyük yapılardaki birçok metali korozyona karşı iyi korur.

3.3.6.4 İletken polimerlerle kaplama

İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntem ile metaller üzerine kaplanması alternatif bir yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntemde, anilin, pirol, tiyofen gibi monomerler, elektrokimyasal yükseltgenme ile polimerleştirilerek, metal üzerinde iletken bir kaplama filmi oluşturulmaktadır.

4. LETKEN POLİMER KAPLAMALAR VE KOROZYON

4.1 Korozyonun Önlenmesinde İletken Polimerler

Bazı organik moleküllerin, kendi aralarında ya da başka moleküllerle makro moleküller oluşturacak biçimde birleşmeleri ile oluşan yapılara polimer denir. Herhangi bir organik molekül, bazı merkezlerden 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 aynı tür, karmaşık, çapraz vb. şekilde bağlanarak polimerleşebilir. Bu tür polimerler ise *ko*-polimer olarak tanımlanır. Polimerler ilk elde edildiği yıllardan sonra, uzun süre plastik malzeme imalinde ve sadece yüzey kapatıcı kaplama (boyama gibi) amaçlı olarak kullanılmırlardır. Polimerleşme amaçlarında monomerlerin aktif merkezleri bloke olduğu için elektriksel 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 değerlendirilmeleridir. Bazı polimerlerin içinde hapsolünüm iyonlar yardımıyla bir miktar iletkenlikte 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 kullanılabilceği (sentetik metal) anlaşılmıştır. Bu yaklaşım, iletken polimer üzerinde yapılan geliştirme çalışmalarının artmasına neden olmuştur. 1985 yılından beri iletken polimerler, korozyonla çalınan ara tırmacılar tarafından en çok kullanılan malzemedir. Son zamanlarda iletken polimerlerin kullanımına olan ilgi, hem koruyucu kaplamalar hem de korozyon inhibitör film özelliğinden dolayı artmıştır. Bu maddelerin toksik ve kanserojen olmayışları, fosfat ve kromat içeren boyalar kaplamalara üstünlük sağlamaktadır. Çevre dostu olan bu maddelerin korozyon inhibisyon özelliklerinin yanı sıra, elektriksel iletkenlik, elektroaktivite, elektrokromizm, çevre ve kimyasal kararlılık gibi birçok özelliği vardır. Genelde bu malzemelerin yüksek iletkenliği ve yükseltgenmi formda mükemmel kararlılıkları nedeniyle, korozyondan koruma alanında kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin en önemli özelliği sadece elektrik iletmesi değil, aynı zamanda belirli merkezleri arasında

yük alı veri i yaparak redoks dengesi kurabilmesidir. Bu özelli i ile bu tür polimerler birçok metalin redoks dengeleri arasına girmekte ve metal yüzeyine kaplandı ı zaman aralarında bir galvanik e le me olu arak, sentetik bir metal ile do al metal arasında yük alı veri i gerçeikle ebilmektedir.

Bunun dı ında polimer, dı arıdan uygulanacak potansiyelle redoks dengeleri dı ma, istenilen yöne kaydırılabilmekte ve polimerin indirgenmi yada yükseltgenmi formunun olu turulması sa lanabilmektedir. Metal yüzeyinde, elektrokimyasal yolla sentezlenen iletken polimerin, denetimli bir biçimde istenilen kalınlıkta olu turulabilmesi de ayrı bir avantajıdır. Metal yüzeyine kaplanan iletken polimerler, yüzeyde bariyer etkisi yanında, gösterdikleri katalitik etki sayesinde metale anodik bir koruma da sa lamaktadırlar. Poli(anilin), poli(pirrol), poli(tiyofen) ve poli(asetilen) en çok kullanılan polimerlerdir. Bu polimerler etkin koruma sa lamalarına ra men, uygulamada birtakım sıkıntılar olu maktadır. Yapılarında su tutma özelli ine sahip oldukları için, zamanla i ip metal yüzeyinden atılabilmektedir. Bu gibi olumsuzlukları gidermek için en çok ba vurulan yol, yapısında hidrofobik grup bulunduran türevleri ile (-R, alkil grupları gibi) kompozitlerini ve ko-polimerlerini hazırlamaktır. Bu anlamda, bu parametreleri de i tirerek kaplamanın kalitesini arttırmak mümkün olmaktadır (Erbil vd., 2008).

iletken polimerlerin korozyondan koruma etkilerinin, dört farklı mekanizma ile oldu u bilinmektedir.

4.1.1 Elektrokimyasal ara yüzeyin de i mesi (metal-çözelti elektrokimyasal ara yüzeyinin yerini polimer-çözelti ara yüzeyinin alması)

Elektrokimyasal ara yüzeyin de i mesi, 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 de il, soy metal/çözelti ara yüzeyi oldu u 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 e le meden dolayı yerel korozyon olur.

4.1.2 Yükseltgenmi haldeki polimerin metali pasifle tirmesi

Metal yüzeyinin pasifle mesi, yükseltgenmi formdaki iletken polimerin, metal potansiyelini çözünme hızının yava oldu u pasif bölgede tutması varsayımına dayanır.

4.1.3 nhibitör özelli i gösteren e lenik iyonların kendili inden iyile tirme (self-healing) etkisi

iletken polimerle kaplı metal üzerinde çizik oldu unda, polimer ve metal arasında galvanik e le me olur. Bu galvanik e le me, bir taraftan polimerin indirgenmesi ile doplayıcı anyonların serbest kalmasını, di er taraftan metalin yükseltgenmesini içerir. Ayrıca polimer yüzeyinde oksijenin indirgenmesi polimerin yükseltgenmesine neden olur; kaplamadaki çizik üzerinde oksijen indirgenmesi ise OH iyonlarının olu umuna neden olur. Metale ba lı olarak, iki etkinin olu aca ı tahmin edilebilir. Metalin potansiyeli çiziklerin içinde metal oksit olu umuna neden olur (metal demir ya da bakır ise pasifle me görülür) metal veya doplayıcı anyonlar anodik ya da katodik inhibitörler olarak davranır (Cook, et al., 2004). Kaplamada küçük bir kusur ortaya çıktı nda, inhibitör salınır ve metal ile bölgesel olarak reaksiyona girmesiyle kendili inden iyile me sa lanır.

4.1.4 Polimere katılan çapraz ba layıcılara ba lı olan bariyer etkisi

Güçlü bir bariyer etkisi, oksijen ve suyun kaplamadan içeri difüzyonunu azaltır; dolayısıyla da ara yüzeydeki korozyonu yava latır (Thomas, 1991; Sangaj and Malshe, 2004). Bununla birlikte klorür gibi a ndırıcı anyonların, kaplamadan difüzyonu korozyon nedeni olup bariyer etkisinde dikkate alınmalıdır. Polimerin iletken olup olmamasına ba lı olmaksızın oksijen ve suyun difüzyon hızı, polimerin porozitesine ba lıdır. Ancak klorür iyonlarının difüzyonu polimerdeki iyon de i mi sırasında olur ve doplanmı haldeki iletken polimer için kritiktir. Dolayısıyla doplayıcı anyonun do asına ba lı olarak korozyona yol açtı ndan önemlidir (Hien, et al., 2005).

4.2 Korozyondan Koruma Amaçlı Elektrokimyasal Olarak Biriktirilmiş Kopolimer ve Çift Kaplı İletken Polimer Filmleriyle İlgili Literatür Çalışması

ki farklı tarama hızı (20 ve 50 mVs⁻¹) uygulanarak bakır elektrot üzerinde poli(anilin-ko-o-anisidin) kopolimer filmleri biriktirilmiş tir. 0,075 M anilin ve 0,075 M o-anisidin içeren sodyum okzalat çözeltisinde dönlü ümlü voltametrik artlar altında sentezler gerçekleştirilmiş tir. Sentezlenen kopolimer filmler her iki durumda da kuvvetli yapı kan ve homojendir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman e rileri %3,5 NaCl içerisinde kopolimer kaplı ve kaplanmamı elektrotların korozyon performansını de erlendirmede kullanılmış tir. Dü ük tarama hızında biriktirilen kopolimer filminin, yüksek tarama hızında biriktirilen kopolimer filmine kıyasla ba langıçta daha iyi koruma sa ladı ı saptanmış tir. Ancak uzun sürede koroziif türlerin a ındırıcı etkisine direnememi , bariyer özelli i önemli ölçüde azalmış tir. Yüksek tarama hızında biriktirilen ince kopolimer film, uzun daldırma süreleri için en iyi korumayı sa layarak, yüzeyde koruyucu bakır oksitlerin olu umuna yol açan katalizleyici etkiye sahip oldu u bulunmu tur. Uzun süreler için yüksek tarama hızında sentezlenen kopolimer filmin, dü ük tarama hızında sentezlenen kopolimer filme göre daha az gözenekli yapıya sahip oldu u görülmü tür. Kalın kaplamanın korozyon direnci uzun daldırma süreleri içinde azalma e ilimi sergilerken, yüksek tarama hızında sentezlenen ince kopolimer film, özellikle klorür iyonlarında bakır oksitlerin olu umuna ve bariyer özelli i üzerinde önemli rol oynayan katalizleyici özelli e sahiptir. EIS sonuçları kopolimer filmlerin, poli(anilin) filmlerine göre bakır üzerinde koruyucu oksit tabakasının olu umunda dü ük katalitik etki sergiledi ini göstermiş tir (Özyılmaz, et al., 2005).

o-Toluidinin elektrokimyasal polimerizasyonu, okzalik asit çözeltisinde incelenmiş tir. Monomerin oksidasyonu gerçekleştirilmesine ra men, bu yöntemle ne platin ne de yumu ak çelik elektrotta kararlı, homojen polimer filmi elde edilememiş tir. Bu nedenle iyi nitelikli kaplama elde etmek için (geçirgenli i az, su alması dü ük, kararlılı ı yüksek) alternatif yöntem olarak çelik üzerinde kolayca sentezi gerçekleştirilen pirol ve o-toluidin arasında kopolimerizasyon çalışılmış tir. Bu amaçla

pirol-o-toluidinin çe itli monomer oranları 9:1, 8:2 ve 7:3 sulu okzalik asit çözeltisinde incelenmiştir. Dönü ümlü voltametri yöntemiyle kopolimer filmler, platin ve çelik üzerinde başarıyla sentezlenmiştir. Monomer oranı kadar, filmin büyümesi ve polimerizasyon üzerinde sentez çözeltisinin sıcaklığının önemli role sahip olduğu bulunmuştur. 9:1 monomer oranında 25°C altındaki sıcaklıklarda homojen kopolimer filmin sentezi gerçekleştirilirken, 8:2 monomer oranında 5°C altında kararlı filmler üretilmiştir. o-toluidin miktarının artması, polimerleşme için gerekli sıcaklık değerini düşürmesine neden olmuştur, 7:3 monomer oranı için ancak 2°C altında kararlı bir kopolimer filmi elde edilmiştir. Kopolimer kaplamanın karakterizasyonu CV, FTIR, UV ve SEM kullanılarak yapılmıştır. Yumuşak çelik in %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna, bu kaplamaların koruyucu etkisi elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileriyle incelenmiştir. 8:2 monomer oranının yumuşak çelik in korozyonuna karşı en etkili kaplamayı verdiği bulunmuştur (Yalçınkaya, et al., 2008a).

Bu çalışmada poli(pirol) filmlerinin su alması, düşük kararlılığı gibi dezavantajların *N*-metil pirol ile kopolimeri sentezlenerek ve çift kaplamaları yapılarak aşılmaya çalışılmıştır. Poli(*N*-metil pirol) kaplama yumuşak çelik üzerinde okzalik asit ortamında dönü ümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman (E_{ocp-t}) eğrileri yöntemleri kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon performansı incelenmiştir. Poli(*N*-metil pirol) kaplamanın, poli(pirol) kaplamasından daha düşük koruma etkinliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum poli(*N*-metil pirol) filmin, yumuşak çelik üzerine düşük adsorpsiyonu ile ilişkilidir. Diğer taraftan bu kaplama, poli(pirol) kaplı çelik üzerine üst kaplama olarak uygulandıında elde edilen polimerik sistem, korozif çevrenin saldırısını engelleyerek çelik in korozyon hızını azaltmıştır. Alttaki poli(pirol) film son derece yapışkan olup, üst tabaka olan poli(*N*-metil pirol) kaplama, geçirgenliği ve suyun geçişini azaltarak bariyer niteliğini arttırmıştır. Poli(pirol-*ko-N*-metil pirol), Py ve NMPy monomerlerinin çe itli oranlarını içeren, sulu okzalik asit çözeltisinde sentezi gerçekleştirilmiştir. Kopolimerizasyon hızı ve kopolimerin koruyucu davranışında monomer oranı güçlü etken olduğu; 1:3 (NMPy/Py) oranının en koruyucu kopolimer kaplamayı vererek tek poli(pirol) kaplamadan daha iyi

bariyer etkisi sergilediği anlaşılmıştır. Bu durum, piroldaki $-NH$ grubuna nazaran hidrofobik etki oluşturan $-CH_3$ grubunun girişiyle ilgilidir. Ancak 1:1 oranında hazırlanan kaplama, tek PPy filminden daha düşük koruma etkisine sahiptir. Bu durum NMPy oranının artmasıyla adsorpsiyondaki önemli azalma ile ilişkilendirilmiştir (Tüken, et al., 2007).

Bakır üzerinde poli(anilin-*ko*-*o*-anisidin) kaplaması dönlümlü voltametri yöntemi yardımıyla sentezlenmiştir. 0,075 M anilin + 0,075 M *o*-anisidin içeren NaOx çözeltisine iki farklı miktarda *p*-toluensülfonik asit (*p*-TSA) eklenerek homojen ve yapıkan kopolimer filmler sentezlenmiştir. *p*-TSA içeren sodyum okzalit çözeltisinde, bakır substratlarda bakır (II) okzalit oluşumu pasiflemesi bir tabaka meydana getirmektedir. *p*-TSA eklenmesinin, çalışılan elektrodunda biriken kopolimer miktarını (polimerleşme verimini) ve polimerleşme hızını arttırdığı belirlenmiştir. Bakır elektrot üzerinde biriktirilen kopolimer kaplamalar SEM yoluyla karakterize edilmiştir. Kopolimer kaplamanın %3,5 NaCl çözeltisinde korozyon performansı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. Sonuç olarak eklenen *p*-toluensülfonik asitin (sülfonat anyonlarının büyük olması nedeniyle) kopolimer filmlerinin geçirgenliğini dolayısıyla da metal yüzeyine korozif türlerin difüzyonunu azalttığı saptanmıştır. Kopolimer filmin bakır elektroda etkili bir bariyer özelliği sağladığı ve uzun daldırma sürelerinde metal yüzeyinde oksit tabakası oluşumunu engelleyerek metale anodik koruma sağladığı anlaşılmıştır (Özyılmaz, 2008).

Yumuşak çelik üzerinde poli(anilin-*ko*-*o*-anisidin) kaplaması dönlümlü voltametri yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. 0,075 M anilin ve 0,075 M *o*-anisidin içeren *p*-TSA'lı ve *p*-TSA'sız NaOx çözeltisinden, homojen ve yapıkan kopolimer filmler sentezlenmiştir. Yumuşak çelik yüzeyinde yükseltgenme/pasiflemenin oluşumuna NaOx-*p*-TSA karışımının yol açtığı bulunmuştur. *p*-TSA içeren NaOx çözeltisinde metalin polarizasyonu, yüzeyin pasiflemesine yol açar, *p*-TSA+NaOx karışımının, yumuşak çelik üzerinde yoğun ve yapıkan PANi-*ko*-POA kaplamanın birikmesi için uygun ortam olduğu görülmüştür. Benzer kaplama *p*-TSA'sız NaOx çözeltisinde de gerçekleştirilmiştir. NaOx çözeltisine eklenen *p*-TSA

elektropolimerizasyon hızında artış sağlamaktadır. %3,5 NaCl çözeltisinde, kopolimer kaplamanın antikorozyif özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri yöntemiyle incelenmiştir. Her iki kopolimer kaplama, uzun daldırma sürelerinde korozyif türlerin saldırısına karşı fiziksel koruma özelliği sergilemiştir.

%3,5 NaCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri yöntemiyle PANi-ko-POA kaplı elektrotların korozyon performansları değerlendirilmiştir. İncelemelerin sonuçları, NaOx + p-TSA çözeltisinde sentezlenen PANi-ko-POA kaplamaların yumuşak çelik üzerinde saldırgan klorür iyonları gibi korozyon ürünlerinin saldırısına karşı önemli koruyucu davranış sergilediğini açıkça göstermektedir. YÇ2/PANi-ko-POA elektrodun üstün korozyondan koruyucu özelliği, kopolimer film gözeneklerini tıkayan büyük sülfonat anyonlarının tutunmasından dolayıdır. Sülfonat anyonları, metal yüzeyine diğer iyonların yayılma hızını sınırlar ve kopolimer filmin düşük geçirgenliğine yol açar. Nyquist diyagramlarında YÇ1/PANi-ko-POA ve YÇ2/PANi-ko-POA elektrotlar kıyaslandığında yüzeyde koruyucu oksit tabakanın oluşumunda önemli katalitik etki sergilediğini gözler önüne sermiştir. Sonuç olarak her iki kaplama, saldırgan koşullar altında yüksek kararlılık ve düşük geçirgenlik göstermiş ve uzun süre yumuşak çelik üzerinde önemli anodik koruma sağlamıştır (Özyılmaz, et al., 2006).

Bakır üzerinde poli(o-anisidin-ko-o-toluidin) kaplamasının sentezi, destek elektrolit olarak sodyum salisilat kullanılarak o-toluidin ile o-anisidin elektrokimyasal kopolimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalar CV, UV, FTIR, NMR ve SEM yoluyla karakterize edilmiştir. Kopolimer oluşumu, her iki monomerin karışımını içeren sulu sodyum salisilat çözeltisinde, bu iki monomerden elde edilen ayrı ayrı homopolimerlere ait sonuçların karşılaştırılmasıyla kanıtlanmıştır. Bakır üzerinde poli(o-anisidin-ko-o-toluidin) kaplamanın korozyondan koruma etkinliği, sulu % 3 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yoluyla incelenmiştir. EIS ve potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinin sonuçlarından, poli(o-anisidin-ko-o-toluidin) kaplamanın, bakırın her iki

monomerin homopolimerinden daha iyi korudu u anlaşılmıştır. Korozyon hızının, kopolimer sentezinde kullanılan o-toluidinin oranına ba lı olarak de ği ti i bulunmu tur.

Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden yararlanılarak kopolimerin porozitesi hesaplanmı ve kopolimerin porozite de erinin, homopolimerlerinkinden daha dü ük oldu u belirlenmi tir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, poli(o-anisidin-ko-o-toluidin) kaplamanın bakırı korudu unu ve homopolimerlerle kıyaslandı nda daha yüksek koruma etkisine sahip oldu unu göstermektedir (Pawar, et al., 2007).

Poli(o-anisidin) homopolimerinin elektrokimyasal sentezi ve pirol ile kopolimerizasyonu yumu ak çelik üzerinde incelenmi tir. Farklı monomer oranlarında pirol:o-anisidin (9:1, 8:2, 6:4, 1:1) içeren sulu oksalik asit çözeltilinde kopolimer filmler sentezlenmi tir. Polimer filmlerin karakterizasyonu FTIR, UV ve CV yöntemleri ile gerçekleştirilmi tir. İstenilen kalınlıkta, homojen ve kararlı poli(o-anisidin) filminin elektrokimyasal sentezi, çelik yüzeyinde oldukça zor olmu tur. Bu yüzden pirol ile kopolimeri sentezlenerek anisidinin sahip oldu u iyi kimyasal ve fiziksel özellikleri olan polimer film elde edilmi tir. Kopolimerin büyüme hızı ve kineti ği, monomer deri ğiyle do rudan ili kildir. Sentez çözeltilindeki pirol miktarının artması, polimerleme hızını artırır ve ortamda sadece o-anisidin bulundu unda yüzeyin kaplanması uzun zaman alırken, pirol miktarı fazla oldu unda yüzey çok kısa sürede polimer film ile kaplanır. %3,5 NaCl çözeltilinde, çeli ğin korozyonuna kar ı kaplamanın koruyucu davranı şı incelenmi tir. Bu amaç için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon e rilerinden yararlanılmı tir. Sentezlenen poli(o-anisidin) kaplama, yumu ak çelik korozyonuna kar ı önemli koruma etkisi sergilemi tir. 6:4 oranında pirol ve anisidin içeren çözeltide oldukça kararlı ve korozyondan koruyucu kopolimer kaplama elde edildi ği gözlenmi tir (Yalçınkaya, et al., 2008b).

Poli(anilin) ve poli(anilin-ko-o-anisidin) filmler pirinç elektrot üzerinde biriktirilmi tir. Homopolimer ve kopolimer filmlerin sentezi, 0,12 M anilin ve 0,06 M

anilin +0,06 M o-anisidin içeren 0,2 M sodyum okzalat çözeltisinden dönü ümlü voltametrik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Homopolimer ve kopolimer filmler, SEM yöntemiyle karakterize edilmiştir. SEM görüntüleri, pirinç elektrotların bir tanesinin gözenekli, koyu yeşil homopolimer filmiyle kaplandığını gösterirken, diğer pirinç elektrodun oldukça yapı kan, homojen; siyah kopolimer filmiyle kaplandığını açıkça göstermektedir. Kaplanmamış ve kaplanmış elektrotların %3,5 NaCl içindeki korozyon performansları AC empedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri, OCP-zaman eğrileri yardımıyla değerlendirilmiştir. Pirinç üzerinde homopolimer ve kopolimer filmlerin koruyucu etkisi, daldırma süresi ile artmıştır. Kopolimer filmi ile kaplı elektrodun yük transfer direnci de azalırken, kopolimer filminin kuvvetlice pirinç yüzeyine adsorbe olarak filmin katalitik etkisiyle koruyucu oksit tabakası oluşumundan kaynaklandığı gözlemlenmiştir (Özyılmaz, et al., 2007).

Poli(pirrol) film sentezi, bakır ve pirinç elektrotlar üzerinde monomer içeren 0,3 M okzalik asit çözeltisinde dönü ümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PPy kaplı elektrotların korozyon performansı, 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri kullanılarak incelenmiştir. PPy kaplamanın, uzun daldırma sürelerinde bakır ve pirincin korozyonuna karşı önemli koruma sağladığı gösterilmiştir; ancak PPy kaplama, bakır üzerinde pirince göre daha iyi sonuç vermiştir. Bu sonuç polimer film ve yükseltgenmiş bakır yüzeyi arasındaki yapı kanlılığın daha iyi olmasına dayandırılmıştır. Koruyucu etki, kaplamanın korozif türlerin girişine karşı bariyer özelliğinden kaynaklanmaktadır. Sentez sırasında belirli miktarda Cu (II) katyonu ortama katılmıştır ve bu iyonların varlığı, polimer örgüsüne katılmaları nedeniyle sentezlenen PPy filmi modifiye eden etkiye sahiptir (Tüken, et al., 2004b).

Poli(pirrol)'ün bakır elektrotlar üzerinde 0,3 M okzalik asit ortamında elektrokimyasal sentezi farklı teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen filmlerin yapı kan ve homojen oldukları bulunmuştur. Cu/PPy elektrodun korozyon davranışı %3,5 NaCl çözeltisinde polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrileri

kullanılarak incelenmiştir. Kaplamanın porozitesi ile antikorozyon özellikleri arasındaki ilişki açıklanmıştır. Uzun daldırma süresinde bakırın korozyonunu önleme açısından en iyi kaplamanın, kronoamperometri tekniği ile elde edildiği görülmüştür. Bakır üzerinde elde edilen PPy kaplamalar, oldukça agresif olan %3NaCl ortamında üstün korozyon davranışını sergilemiştir. En iyi PPy tabakası sabit akım uygulayarak elde edilmiştir olup, biriktirilen polimer sabit polimerleme hızından dolayı düşük porozite ve yüksek homojenliğe sahiptir. İyi bariyer etkisine sahip kaplama elde etmek için biriktirme sürecinde yüksek monomer derişimi (0,3 M) kullanılmıştır. Elde edilen kaplamalar, 25 günden fazla bakırın pasifliğini koruyabilmektedir (Herrasti, et al., 2007).

Poli(*N*-metil pirol) filmlerinin bakır elektrotlarda elektrokimyasal sentezi, oksalik asit ortamında potansiyostatik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Polimerin oluşabilmesi için 2V'dan (doğgun kalomel elektroda göre) daha yüksek bir potansiyelin uygulanması gerektiği ve elde edilen polimerin ağırlığı yükseltgenmi formda olduğu bulunmuştur. Bu kaplamanın bakır korozyondan koruma etkisi, 0,1 M NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, Tafel analizleri, açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir. PNMPy filmlerinin korozyondan koruma etkisinin, PPy ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğu gözlemlenmiştir. FTIR spektrumları, polimerizasyon çözeltisinde -0,4 +1,8 V potansiyel aralığındaki tarama sırasında, bakır yüzeyinde ilk basamak olarak oksalat komplekslerinin oluşumunu belirtmektedir. Bu kompleksler, oksalik asit ortamında +2,5 V'da NMPy'nin elektropolimerizasyonuna imkân veren bir tabaka oluşturur. PNMPy kaplı bakır elektrodun açık devre potansiyeli deeri, kaplanmamış bakırınkinden büyüktür ve polimerin metali koruduğunu gösterir. PNMPy filmlerinin koruma etkinlikleri Tafel eğrilerinden elde edilmiştir olup, PPy kaplamanınkindene benzerdir. EIS sonuçları, birkaç saatlik daldırma süresi sonunda, polimer tabakasına anyonik difüzyonun başladığını göstermektedir. Daldırma süresinin artmasıyla PNMPy kaplı elektrotların yük transfer direncindeki artışı, PNMPy filmlerinin koruyucu özelliğini göstermektedir. Sentezlenen polimer ağırlığı yükseltgenmi formda bulunduğundan, koruma mekanizması ağırlıklı olarak bariyer etkisinden kaynaklanmaktadır. Sıkı film tabakası, metal yüzeyini koruyan, aynı zamanda bakır yüzeyinde oluşan bakır

bile iklerini ayıran bir membran olarak davranır. SEM foto raflarının, filmin korozif çözeltide yedi günlük daldırma süresinin sonunda sıkı yapısının bozuldu unu göstermesiyle, film tabakasına su ve iyon geçi iyle polimer yapısının bozuldu u anla ılmaktadır (Redondo, et al., 2009).

Poli(tiyofen)'in (PTh) elektrokimyasal sentezi, bakır elektrot üzerinde LiClO_4 içeren asetonitril ortamında (ACN-LiClO_4) incelenmi tir. Yüzeyin yeterince pasifle tirilememesi ve monomerin yükseltgenme potansiyelinde bakır çözünmesinin devam etmesi nedeniyle, tiyofenin do rudan elektrooksidasyonu ile korozyondan koruyucu PTh filminin bakır yüzeyinde elde edilemedi i gösterilmi tir. Bakır elektrot üzerinde politiyofen (PTh) sentezi, öncelikle çok ince kaplanan polipirol (PPy) film üzerinde gerçekte tirilmi tir. PPy film, 0,1 M monomer içeren sulu okzalik asit çözeltisinde biriktirilmi tir. Daha sonra PTh film sentezi bu PPy kaplı bakır elektrot üzerinde, 0,1 M tiyofen içeren ACN-LiClO_4 çözeltisinde gerçekte tirilmi tir. PPy/PTh kaplı bakırın korozyon davranı ı %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmi tir. Bu amaçla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon e rileri ve açık devre potansiyeli-zaman ($E_{\text{ocp}}-t$) diyagramlarından yararlanılmı tir. PPy/PTh kaplamanın, bakır korozyondan uzun daldırma sürelerinde önemli ölçüde korudu u gösterilmi tir. Elde edilen PPy/PTh kaplamanın, korozif türlerin geçi ine kar ı çok dü ük geçirgenli e sahip oldu u ve %3,5 NaCl çözeltisinde uzun daldırma sürelerinde etkili bariyer özelli i gösterdi i bulunmu tur. (Tüken, et al., 2005).

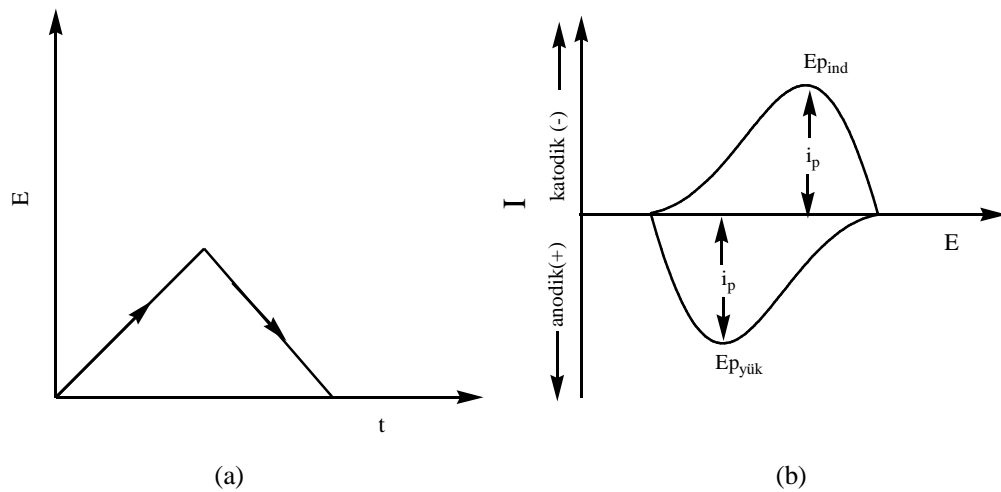
Poli(indol) (PIn) filmin elektrokimyasal sentezi, poli(pirol) kaplı (PPy) bakır elektrot üzerinde gerçekte tirilmi tir. PPy kaplama sulu okzalik asit ortamında yapılmı olup, PIn üst kaplama 0,15 M LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisinde elde edilmi tir. PPy/PIn ve PPy kaplamaların korozyon performansları %3,5 NaCl çözeltisinde, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon e rileri ve açık devre potansiyeli-zaman diyagramları kullanılarak incelenmi tir. PPy kaplamanın korozif türlerin saldırısına kar ı fiziksel bariyer olarak davrandı ı ve bakırın korozyonunu azalttı ı gösterilmi tir. Bu kaplama ayrıca yüzeydeki koruyucu oksit tabakasının olu umunu katalizleyerek bir miktar anodik koruma da sa lamı tir. Ayrıca

PPy/PIn kaplamanın, tek PPy kaplamasından daha iyi sonuçlar verdi i gösterilmi tir. PPy/PIn kaplaması, PPy ile kar ıla tırıldı nda daha dü ük geçirgenli e ve daha yüksek kararlılı a sahip oldu undan daha uzun daldırma sürelerinde etkili bariyer özelli i gösterdi i anla ılmı tır. Toplam porozite de erleri 200 saat daldırma süresinin sonunda tekli PPy kaplama için %30,2 iken, PPy/PIn kaplama için %5,23 olarak hesaplanmı tır (Tüken, et al., 2006).

5. ÇALI MADA KULLANILAN ELEKTROKMYASAL YÖNTEMLER

5.1 Dönü ümlü Voltametri

Bu yöntemde dura an bir çalı ma elektrotu ile kar ıla tırma elektrotu arasında do rusal olarak de i en bir gerilim uygulanır ve çalı ma elektrotu ile kar it elektrot arasında olu an akım kaydedilir. Dönü ümlü voltametrinde çalı ma elektroduna uygulanan gerilim programı ve elde edilen cevap e rileri ekil 5.1'de gösterilmi tir (Pekmez, 1992; ahin, 2000).



ekil 5.1 a) Dönü ümlü voltametrinde çalı ma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına kar ı gözlenen akım de i imi

Çalı ma elektroduna uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin yükseltgenme (veya indirgenme) gerilimine ulaınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi akımda hızlı bir artışa neden olur. Bunun sonucunda çözüeltiden elektrot yüzeyine do ru difüzyonla kütle aktarımı ba lar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızıyla yarı amadı ından tepe noktasından sonra akımda üstel bir dü ü gözlenir ve bir pik elde edilir (ekil 5.1(b)). Gerilim taraması ters yöne çevrildi inde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında olu an ürününün yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi nedeniyle bir geri pik

gözlenir. Dönü ümlü voltametrinde cevabın pik olarak gözlenmesi, dura an elektrot kullanılmasının bir sonucudur.

Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabilir gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama ard arda durmadan tekrarlandığında çok döngülü dönü ümlü voltamogramlar elde edilir. Dönü ümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot reaksiyonunu izleyen bir çözelti reaksiyonunun olup olmadığını, o an ürünlerin kararlı olup olmadığını, elektrot reaksiyonuna giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

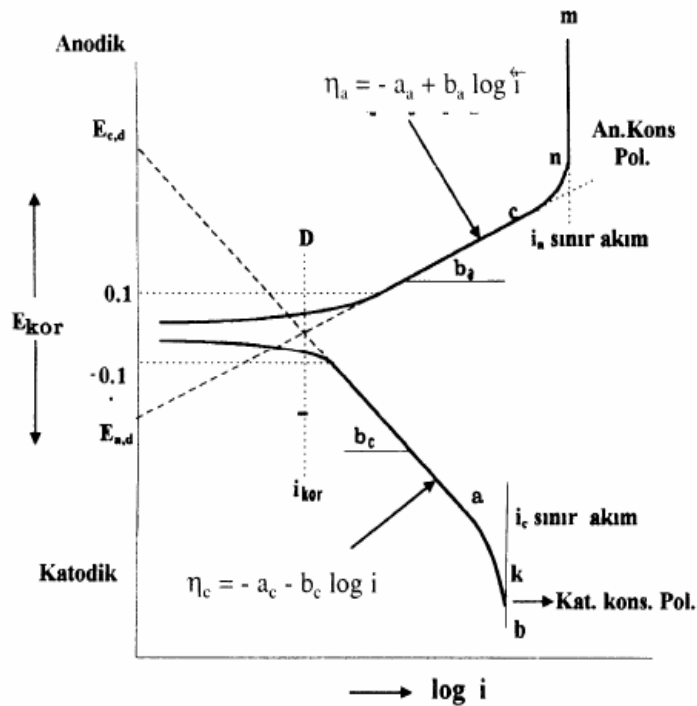
Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik pik gerilimi (E_{pa}) ile katodik pik gerilimi (E_{pk}) arasında $0.059/n$ (V)'luk bir gerilim farkı vardır. Nicholson ve Shain dönü ümlü voltamogramlar üzerinde tersinir ve tersinmez durumlarla birlikte kimyasal reaksiyonların etkilerini üç grupta incelemiştir (Nicholson and Shain, 1964).

1. Anodik akımın katodik akıma oranı (i_{pa}/i_{pk}),
2. Katodik akım fonksiyonu ($i_{pk}/V^{1/2}$),
3. Gerilim tarama hızının on kat değiştilmesi ile yarı pik gerilimindeki değişim $E_{pk/2}/\log V$ dir.

Bu üç fonksiyon tarama hızına karşı grafiğe geçirilirse elektrokimyasal reaksiyonların tersinir olup olmadığını ve herhangi bir çözelti reaksiyonu ile beraber yürüyüp yürümediğini anlatabilir. Tersinir ve çözelti reaksiyonlarından etkilenmeyen bir elektrokimyasal reaksiyonda yukarıdaki üç grup tarama hızına bağımlı olmayıp i_{pa}/i_{pk} oranı bütün tarama hızlarında bir eştir.

5.2 Tafel Polarizasyon Yöntemi

Kullanımı diğer yöntemlere göre daha kolaydır. Bu yüzden sanayide kullanılan en yaygın yöntemdir. Katodik polarizasyon eğrisinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi ile çok küçük korozyon hızını belirlemek ve sistemin korozyon hızını denetlemek olanaklıdır. Korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı, yani korozyon akımı belirlenir. Korozyon potansiyeli ise katodik akım uygulanmadan önce çalıştırma elektrodunun karşılaştırma elektroduna karşı voltmetrede ölçülen potansiyelidir (Altınöz, 1995). Şekil 5.2'de bu değerlerin grafik üzerinde nasıl bulunduğunu gösterilmektedir. Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman bölgelerden birinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle de korozyon hızı bulunabilir.



Şekil 5.2 Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akımı (i_{kor}) ve korozyon potansiyelinin (E_{kor}) bulunması

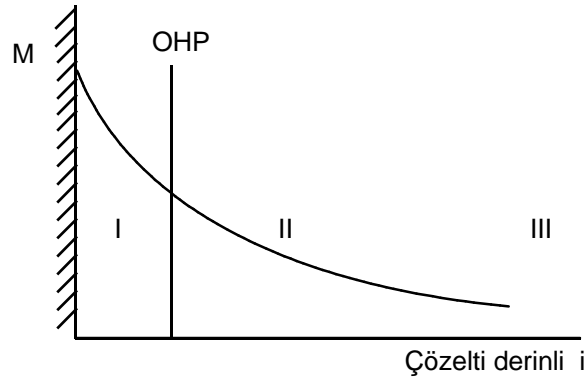
Çok düşük korozyon hızlarının tespitinde dahi, başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Tafel eğrileri ile korozyon akımı ve korozyon hızı kolayca ve az zaman içerisinde bulunabilmektedir (Popova, 2008).

5.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS metal ve elektrolit arasındaki ara yüzey ile malzemelerin elektriksel özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılan etkili bir tekniktir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi; sonuçlarının analiz edilmesi, kaplamaların değerlendirilmesi, elektrokimyasal sistemlerde tanıma olayının aydınlatılması ve korozyon elektrokimyasal mekanizmasının ve hızının belirlenmesi açısından yararlıdır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi verileri Bode ve Nyquist diyagramları ile ifade edilir.

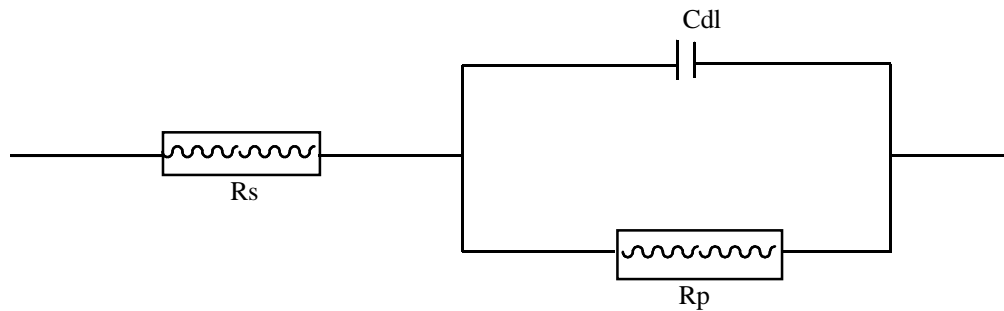
Bode diyagramı, frekansın fonksiyonu olarak mutlak empedansı $|Z|$, ve faz açısını ϕ , gösterir. $\log |Z|$ - $\log \omega$ ekseninde düşük ve yüksek frekansta gözlenen plato bölgeleri sırasıyla R_p (polarizasyon direncini) ve R_s (çözelti direncini) belirtir. Ara frekanslarda eğri yerine doğru olabilir ve bu doğrunun $\log |Z|$ eksenine ekstrapolasyonu $|Z| = 1/C_{dl}$ eğitli eğri gerektirir, C_{dl} (çift tabaka kapasitans) değerini verir. Bode gösterimi faz açısında ϕ , gösterir. Yüksek ve düşük frekans sınırlarında faz açısı sıfıra yakın olup, resistif davranımı belirtir. Ara frekans değerlerinde, artan empedansın sanal bileşeni olarak faz açısı artar. Z gerçekte ve sanal kısımlardan oluşur ($Z = Z' + jZ''$). Gerçek kısım x ekseninde, sanal kısım da y ekseninde olacak şekilde grafiğe geçirilirse Nyquist diyagramı elde edilir ve düşük frekans verileri sağ tarafta, yüksek frekans değerleri ise sol taraftadır. Nyquist diyagramı üzerinde empedans $|Z|$ 'nin uzunluğunun bir vektörü olarak gösterilir. Bu vektör ve x eksenindeki açı, faz açısıdır $\phi = \arg(Z)$. Nyquist diyagramındaki yarım daire, elektrokimyasal reaksiyonların enerji bariyerini geçmesi için durulma zamanını gösteren zaman sabitinin özelliğidir (Lu, 1996).

Elektrokimyasal bir sistemde metal/çözelti ara yüzeyinde normal direnç etkisi ile birlikte kapasitif direnç metal/OHP (ekil 5.3) arasında ve indüktif direnç ise difüz tabaka ve çözelti içine do ru etkin olmaktadır.

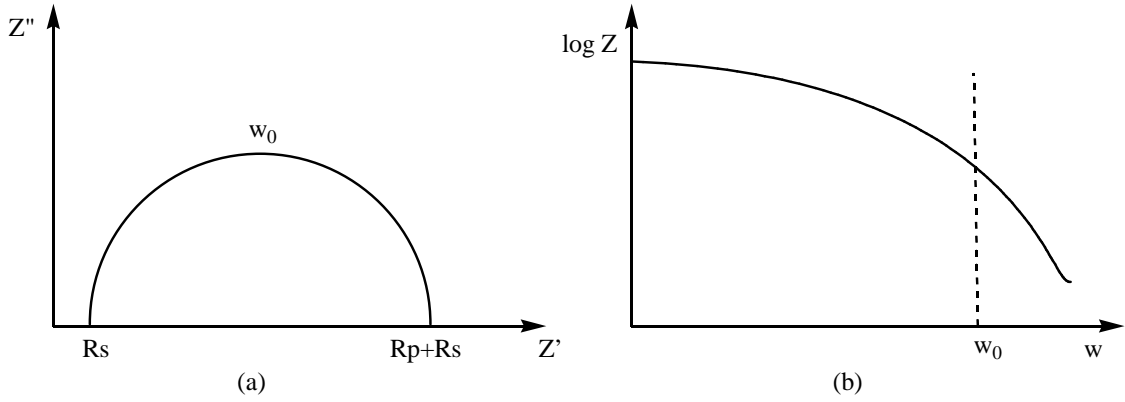


ekil 5.3 Metal/çözelti ara yüzeyi

Tüm dirençler dikkate alındı ında yüzey kaplaması olmayan bir metal/çözelti ara yüzeyinde indüktif etki ihmal edilerek ekil 5.4'deki gibi bir e de er devre önerilebilir. Burada R_c çözelti direncin, R_p , elektrokimyasal korozyon reaksiyonundaki yük transfer direncini, C_{dl} ise çift tabaka kapasitans de erini göstermektedir. Metal/çözelti ara yüzeyi için olu turulan bu e de er devreye göre elde edilmesi beklenen Nyquist ve Bode diyagramları ekil 5.5'de gösterilmi tir. ekillerde Z' gerçek, Z'' sanal empedansı ve W_o ise açıs sal frekansı göstermektedir.



ekil 5.4 Metal/çözelti ara yüzeyindeki elektrokimyasal e de er devre



ekil 5.5 AC empedans yöntemiyle elde edilen (a) Nyquist ve (b) Bode diyagramları

AC empedans yöntemiyle elde edilen Nyquist diyagramlarında bulunan R_p değerlerinden yararlanılarak Stern-Geary e itli i ile sırasıyla korozyon akımı ve yüzde koruma etkinli i hesaplanmaktadır (Bockris and Reddy, 1976; Li, et al., 1997; Andion, et al., 2002).

$$I_{kor} = B/R_p$$

$$B = \frac{a \cdot b}{(a + b)2,303}$$

$$\% E = \frac{R_p^{-1}(\text{kaplanmamı}) - R_p^{-1}(\text{kaplanmı})}{R_p^{-1}(\text{kaplanmamı})}$$

6. DENEYSEL ÇALI MALAR

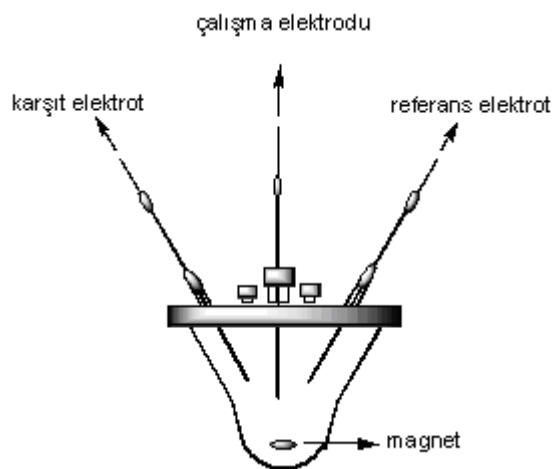
6.1 Çalı mada Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal sentez ve korozyon testleri GAMRY Reference 600TM potansiyostat/galvanostat/ZRA sisteminde yapılmı , veriler Gamry CMS100 yazılımı ile analiz edilmi tir.

Elektrokimyasal sentez öncesinde, bakır elektrot yüzeyinin mekanik olarak zımparalanıp parlatılmasında, Gripo 1V ta lama parlatma cihazı kullanılmı tir.

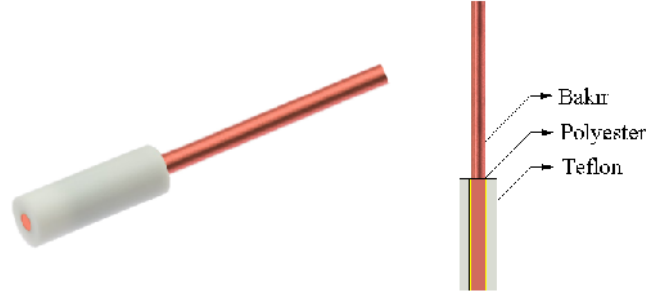
6.2 Çalı mada Kullanılan Hücreler

Elektrokimyasal sentez ve korozyon testleri, üst kısmında be rodajlı giri bulunan, sırasıyla 10 mL ve 100 mL hacimli, ekil 6.1’de görülen, armudi görünümdeki farklı cam hücrelerde gerçekte tirilmi tir. Giri lerden üç tanesi çalı ma elektrotu, referans elektrot ve kar şıt elektrot olmak üzere üç farklı elektrodun yerle tirilmesi amacıyla, di er ikisi ise inert atmosferde çalı ma yapmak üzere azot gazı giri i ve çıkı ı için kullanılabilir. tir.



ekil 6.1 Elektrokimyasal hücre

6.3 Elektrokimyasal Sentez ve Korozyon Testlerinde Kullanılan Elektrotlar



ekil 6.2 a) Bakır çalı ma elektrotu b) çalı ma elektrodunun hazırlanma şeklininematik gösterimi

Silindirik şekilde 4,1 mm çapında ve %99,9 saflıkta olan bakır çubuk, çalı ılan yüzey alanının belirli ve sabit olması amacıyla, taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde teflon boru içerisine yerleştirilip, polyester ile gömülerek ekil 6.2’de gösterildi i biçimde, yüzey alanı $0,1548 \text{ cm}^2$ olan bakır çalı ma elektrotu hazırlanmıştır.

Sulu ortamda yapılan sentez ve korozyon testlerinde, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (Gamry Instruments, USA) kullanılmaktadır. Tüm elektrokimyasal sentez işlemlerinde ve korozyon testlerinde, karıt elektrot olarak, 0,5 mm kalınlıkta Pt tel (CH Instruments, Inc.) kullanılmaktadır.

Bakır çalı ma elektrotu, elektrokimyasal sentez öncesinde Gripo 1V ta lama parlatma cihazında 1200 silikon karbür (SiC) kağıt zımpara kullanılarak zımparalandıktan sonra, ultrasonik banyoda önce 1:1 etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, absolute, Riedel-de Haën) - aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, %99, Riedel-de Haën) karışımı, sonra ultra saf su ile yıkayıp, basınçlı hava ile kurutulmuştur. Platin tel karıt elektrot da, ultrasonik banyoda önce alkol-aseton karışımı, sonra saf su ile temizlendikten sonra; referans elektrot ise sadece saf su ile yıkandıktan sonra hücreye yerleştirilmiştir.

Tüm homopolimerlerin sentezinden önce, bakır elektrodun 0,3 M okzalik asit çözeltisinde ön i lem görmesiyle olu an kısmen pasifle tirilmi bakır elektrot; çift kaplamaların sentezinde ise bakır elektrodun pirol içeren okzalik asit ortamında ince bir poli(pirol) film ile kaplanmasıyla olu turulan Cu/PPy modifiye bakır elektrot kullanılmı tır.

6.4 Elektrokimyasal Yöntemle Polimer Sentezi

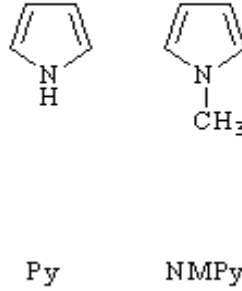
6.4.1 Genel

Homopolimerler (PPy, PNMPy), kopolimerler (PPy-*ko*-PNMPy) ve çift kaplamaların (PPy/PNMPy) elektrokimyasal yöntemle sentezinde, dönü ümlü voltametri tekni i kullanılmı tır. Tüm reaksiyonlar, oda sıcaklı ında ve atmosfere açık olarak gerçeikle tirilmi tir. Kimyasalların tamamı yüksek saflıkta olup, aksi belirtilmedikçe Aldrich'den temin edilmi tir. Polimer sentezinin yapıldı ı elektrokimyasal hücreler, kullanımdan önce sırasıyla kromik asit çözeltisi ve baz banyosunda bekletilerek yıkandıktan sonra, saf su ile durulanıp havada kurutularak kullanılmı tır.

6.4.2 Materyaller

6.4.2.1 Monomerler

Bu çalı mada, pirol (1*H*-pirol) (Py), *N*-metil pirol (1-metil-1*H*-pirol) (NMPy) monomerleri kullanılmı tır. Elektrokimyasal sentezden önce NMPy (C₅H₇N, %99) ve Py (C₄H₅N, %98) monomerlerin 25 mL'lik balonlara konularak fraksiyonlu damıtma ile safla tırılmasıyla elde edilen renksiz, saydam monomerler, 5 mL'lik amber i elerde toplanarak azot atmosferi altında kapatılmı ve +4°C'deki buzdolabında muhafaza edilmi lerdir. Damıtma ile safla tırılan monomerlerin 0,1 M'lık miktarları, reaksiyon ortamına mikropipet yardımı ile aktarılmı lardır.



ekil 6.3 Elektropolimerizasyonları gerçekleştirilen monomerlerin molekül yapıları

6.4.2.2 Çözücüler

NMPy ve Py monomerleri suda çözünebilmektedirler ve bunların homopolimerlerinin sentezinde, çözücü olarak, iletkenliği $1 \times 10^{-6} \mu\text{S}$ olan ultra saf su kullanılmıdır.

6.4.2.3 Destek elektrolitler

Homopolimerlerin, kopolimerlerin ve çift kaplamaların sentezi sulu ortamda gerçekleştirilmi olup, destek elektrolit olarak oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, %98) kullanılmıdır. Destek elektrolit oda sıcaklığında ve azot atmosferinde korunmu olup, nem kapmamasına özen gösterilmi tir.

6.4.3 Homopolimer, kopolimer ve çift kaplamaların elektrokimyasal sentezi

Tüm homopolimerlerin ve kopolimerlerin sentezinden önce, bakır elektrodun 0,3 M oksalik asit ortamında, -0,5 V ile +1,4 V potansiyel aralığında, 20 mV/s potansiyel tarama hızında, 3 döngü alınarak ön i leme görmesiyle hazırlanan “kısmen pasifle tirilmi ” bakır elektrot kullanılmıdır. Daha sonra ortama monomer eklenerek, aşağıda belirtilen koşullarda elektropolimerizasyon i lemleri gerçekleştirilmi tir.

6.4.3.1 PPy homopolimerlerinin sentezi

PPy kaplamalar, bakır elektrot yüzeyinde 0,1 M Py içeren 0,3 M okzalik asit ortamında, dönü ümlü voltametri yöntemiyle +0,3 V ile +1,2 V potansiyel aralı ında 30 mV/s potansiyel tarama hızında 10 döngü alınmasıyla biriktirilmir.

6.4.3.2 PNMPy homopolimerlerinin sentezi

PNMPy kaplamalar, bakır elektrot yüzeyinde 0,1 M NMPy içeren 0,3 M okzalik asit ortamında, dönü ümlü voltametri yöntemiyle +0,3 V ile +1,2 V potansiyel aralı ında 30 mV/s potansiyel tarama hızında 10 döngü alınmasıyla biriktirilmir.

6.4.3.3 PPy-*ko*-PNMPy kopolimer kaplamaların sentezi

Bakır üzerinde poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) kopolimer kaplamalar 0,1 M Py ve 0,1 M NMPy içeren 0,3 M okzalik asit ortamında dönü ümlü voltametri yöntemiyle, +0,3 V ile +1,2 V potansiyel aralı ında, 30 mV/s potansiyel tarama hızında, 10 döngü alınmasıyla biriktirilmir.

6.4.3.4 PPy/PNMPy çift kaplamaların sentezi

Poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) çift kaplamaların sentezinde ilk olarak bakır elektrodun 0,1 M Py içeren 0,3 M okzalik asit ortamında dönü ümlü voltametri yöntemiyle, +0,3 V ile +1,2 V potansiyel aralı ında, 30 mV/s potansiyel tarama hızında, 10 döngü alınarak poli(pirol) kaplanmasıyla Cu/PPy modifiye elektrot olu turulmu tur. NMPy monomerinin elektropolimerizasyonu, Cu/PPy modifiye elektrot yüzeyinde 0,1 M NMPy içeren 0,3 M okzalik asit ortamında 0 ile +1,0 V potansiyel aralı ında, 30 mV/s potansiyel tarama hızında, 20 döngü alınmasıyla gerçekte tirilmir.

6.5 Polimer Filmlerin Karakterizasyonu

6.5.1 Dönü ümlü voltametri

Bakır yüzeyinde biriktirilen polimer filmlerin elektrokimyasal davranı ları, monomer içermeyen sentez çözeltilisinde (0,3 M okzalik asit ortamında) polimer ile kaplı bakır elektrodun dönü ümlü voltamogramlarının alınmasıyla incelenmi tir.

Polimer filmlerin kararlı lı, elektrokimyasal sentezin yapıldı ı potansiyel aralı ında ve tarama hızında monomer içermeyen sentez çözeltilisinde, polimer kaplı elektrodun 50 döngülü dönü ümlü voltamogramlarının alınmasıyla incelenmi tir.

6.5.2 ATR-FTIR spektroskopisi

Bakır yüzeyinde sentezlenen homopolimerler ve kopolimerlerin FTIR spektrumları, Perkin-Elmer 100FTIR spektrometre ile alınmı tır.

6.5.3 Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

Kaplanmamı bakırın yüzey görüntüleri ile pasifle tirilmi bakır, homopolimer kopolimer ve çift kaplı bakır yüzeylerin morfolojik yapıları, Jeol JSM 5600-LV cihazında elde edilmi tir.

6.6 Korozyon Testleri

Polimer ile kaplanmı ve kaplanmamı bakır elektrotların korozyon performansları, sülfürik asidin (H_2SO_4 , Fluka, %95-97) 0,1 M'lık çözeltilisinde ve sodyum klorürün ($NaCl$, Riedel-de-Haën, %99,5) %3,5 $NaCl$ çözeltilisinde a a ıdaki yöntemlerle incelenmi tir.

6.6.1 Potansiyodinamik polarizasyon e rileri

Pirol, *N*-metil pirol, PPy-*ko*-PNMPy, PPy/PNMPy kaplı bakır elektrotların potansiyodinamik polarizasyon (E -log i) e rileri, 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinden ba layarak +0,8 V anodik yönde 0,001 V/s tarama hızıyla elde edilmi tir.

6.6.2 Elektrokimyasal empedans ölçümleri

Polimer ile kaplanmı bakır elektrotların elektrokimyasal empedans (EIS) ölçümleri, açık devre potansiyelinde (E_{ocp}), 100 kHz ile 10 mHz frekans aralı nda ve 10 mV AC genlikte yüzey taraması yapılarak kayıt edilmi tir. Elde edilen EIS ölçümleri, Bode e rileri ile verilmi tir.

6.6.3 Açık devre potansiyelinin (open circuit potential, OCP) zamanla de i iminin izlenmesi

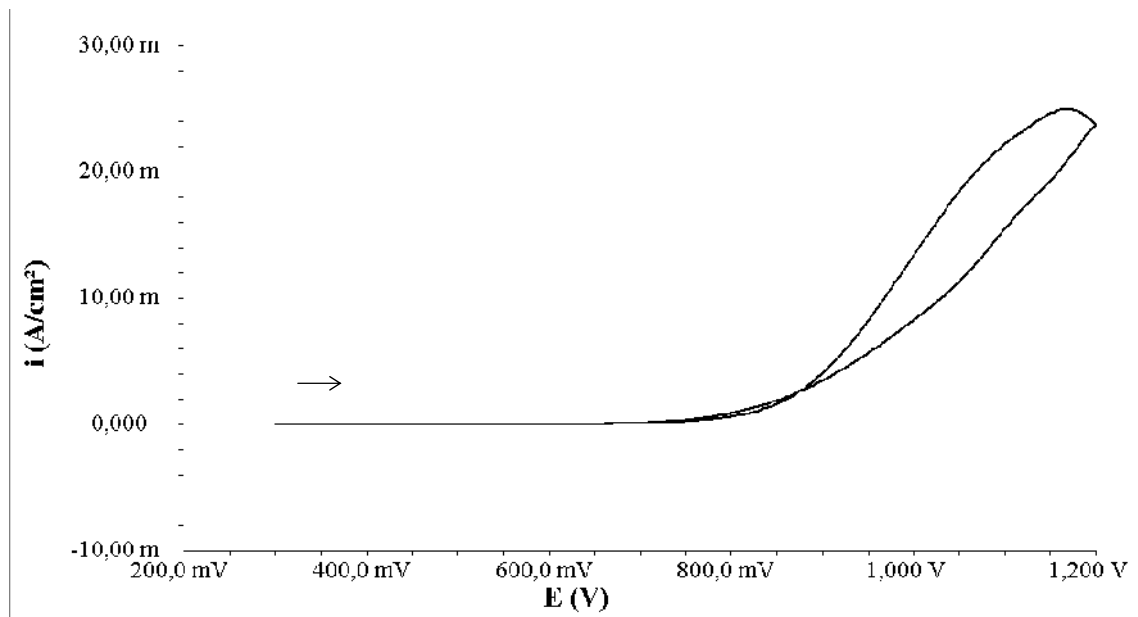
Kaplanmamı bakır elektrotlar ile kopolimer ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl çözeltisindeki açık devre potansiyelleri, 5 gün boyunca izlenerek, de i en E_{ocp} de rileri zamana kar ı grafi e geçirilmi tir.

7. SONUÇLAR ve TARTI MA

7.1 Poli(pirol-ko-N-metil pirol) Filmlerinin Sentezi

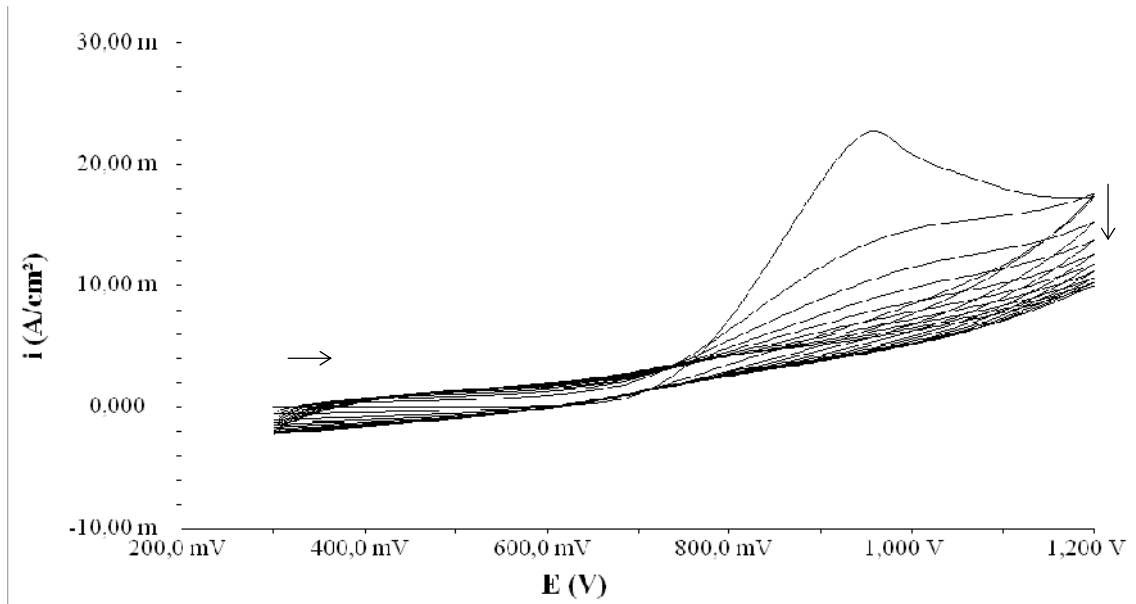
7.1.1 Platin üzerinde poli(pirol), poli(N-metil pirol) ve poli(pirol-ko-N-metil pirol) sentezi

Aktif metaller (Al, Fe, Cu, çelik, pirinç vs.) üzerinde polimer film biriktirilmesi sürecinde çözültiden, monomerden ve metalden gelen piklerin ayırt edilmesi amacıyla öncelikle polimer sentezi platin, altın gibi inert metaller üzerinde denetlenmektedir. Bu amaçla öncelikle platin elektrodun 0,3 M okzalik asit içerisindeki elektrokimyasal davranışı ile monomer içeren okzalik asit ortamındaki davranışı sırasıyla incelenmiştir.



ekil 7.1 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen voltamogram (Potansiyel aralı 1: 0,3 +1,2 V)

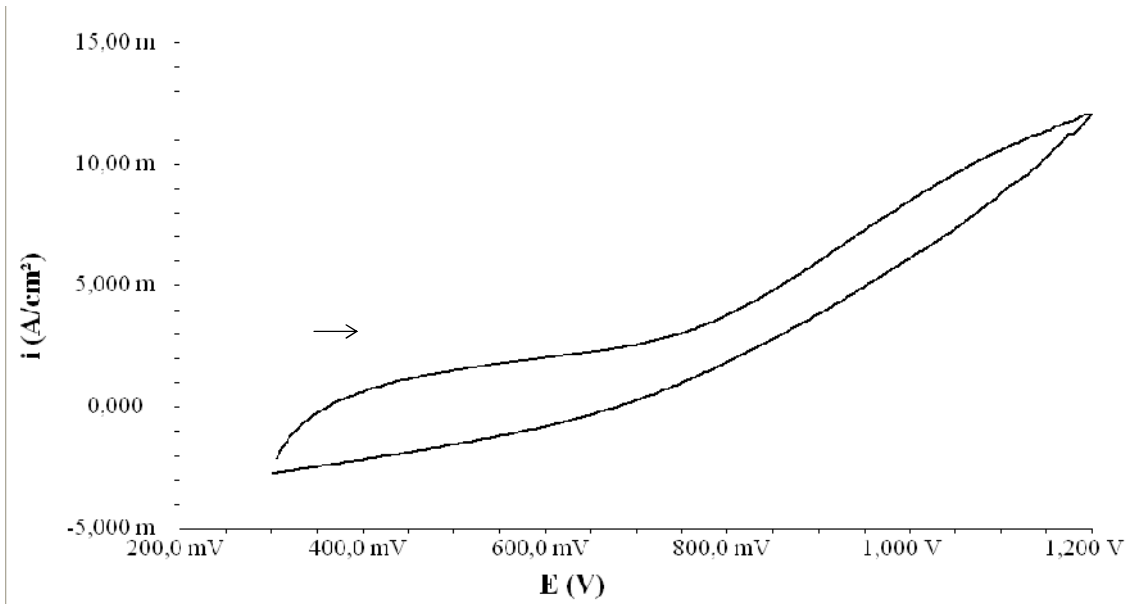
ekil 7.1'de, monomer içermeyen 0,3 M okzalik asit ortamında Pt elektrodun elektrokimyasal davranışı görülmektedir. +0,785 V'daki akım artışı oksijen çıkışına aittir.



ekil 7.2 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Py ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: 0,3 +1,2 V)

ekil 7.2’de 0,1 M pirol içeren 0,3 M okzalik asit ortamında Pt elektrotta elde edilen on döngülü voltamogram verilmektedir. ekil 7.1 ve ekil 7.2 kıyaslandı ında okzalik asit ortamında +0,785 V’da gözlenen yükseltgenmenin monomer varlı ında +0,660 V’da ba ladı ı (monomerin yükseltgenmesi), sonraki döngülerde bu yükseltgenmenin daha anodik potansiyelde ba ladı ı (anodi e kaydı ı) ve pik akımının giderek azaldı ı görülmektedir. Monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının azalması ve yükseltgenmenin anodi e kayması, pirolün polimerle ip platin yüzeyinin poli(pirol) ile kaplandı nı göstermektedir. On döngü sonrasında platin koyu siyah renkli filmle kaplandı ı gözlenmi tir.

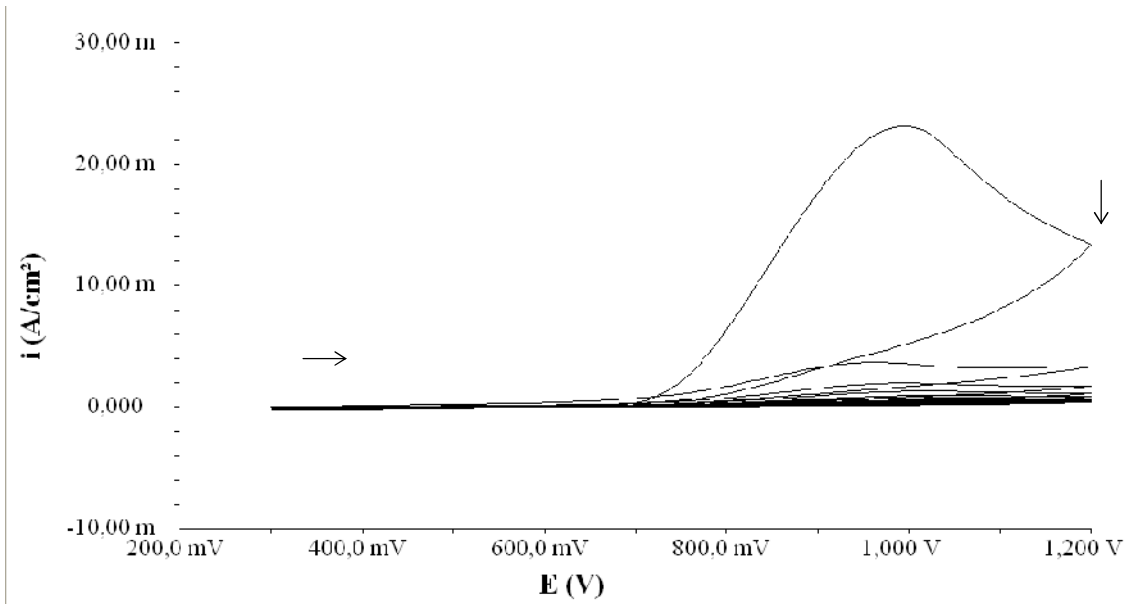
Elde edilen poli(pirol) filmin monomer içermeyen 0,3 M okzalik asit ortamındaki elektrokimyasal davranı nın incelenmesinden, polimerin iletken olup olmadı ı anla ılabilmektedir. Monomersiz ortamda, elektrosentezin yapıldı ı potansiyel aralı ında gözlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri, elektrot yüzeyinde biriktirilmi olan filme ait olaca ından polimerin elektroaktif oldu unu göstermektedir.



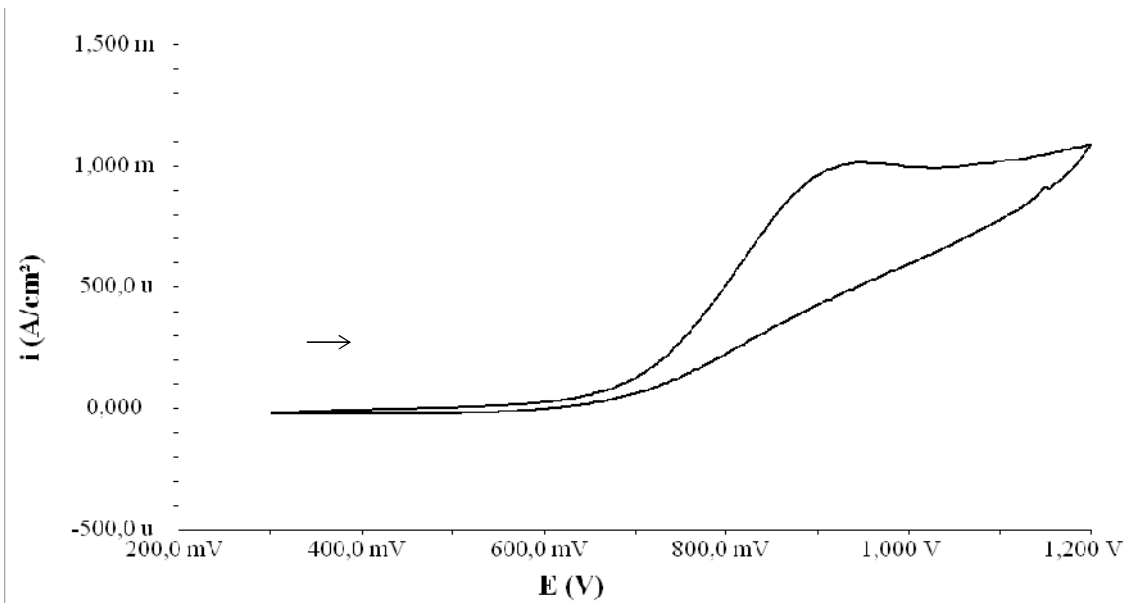
ekil 7.3 Pt elektrotta sentezlenen PPy filmin 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamındaki (0,3+1,2V'da 30 mV/s tarama hızında 10 döngü) elektrokimyasal davranışı

ekil 7.3'de görülen voltamogramda, platin yüzeyinde sentezlenen poli(pirrol) filmin monomer içermeyen okzalik asit ortamında elektrokimyasal davranışı incelenmiş olup, polimerin yükseltgenmesi daha belirgin olmakla birlikte poli(pirrol)'ün indirgenmesine ait pik akımının daha düşük olduğu görülmektedir.

ekil 7.4'de 0,1 M *N*-metil pirrol içeren 0,3 M okzalik asit ortamında Pt elektrotta elde edilen çok döngülü voltamogram verilmektedir. ekil 7.1 ve ekil 7.4 kıyaslandığında okzalik asit ortamında +0,785 V'da gözlenen yükseltgenmenin monomer varlığında +0,710 V'da başladığı (monomerin yükseltgenmesi), sonraki döngülerde bu yükseltgenmenin daha anodik potansiyelde başladığı (anodiyeye kayması) ve pik akımının giderek çok azaldığı görülmektedir. Monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının azalması ve yükseltgenmenin anodiyeye kayması, *N*-metil pirrolün polimerle kaplı platin yüzeyinin poli(*N*-metil pirrol) ile kaplandığını göstermektedir. On döngü sonrasında platin elektrodun siyaha yakın, koyu gri renkli filmle kaplandığı gözlenmiştir.



ekil 7.4 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: 0,3 +1,2 V)

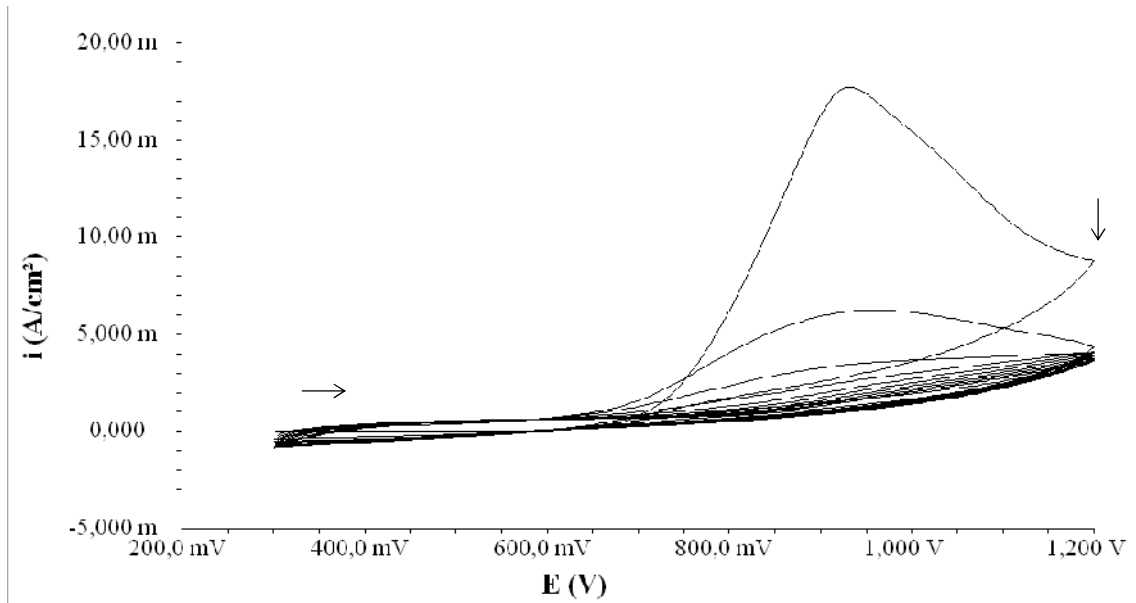


ekil 7.5 Pt elektrotta sentezlenen PNMPy filmin 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamındaki (0,3+1,2V'da 30 mV/s tarama hızında 10 döngü) elektrokimyasal davranı ı

Elde edilen poli(*N*-metil piro)l filmin monomer içermeyen 0,3 M okzalik asit ortamındaki elektrokimyasal davranı ının incelenmesinden, polimerin iletken olup

olmadı ı anla ılabilmektedir. Monomersiz ortamda, elektrosentezin yapıldı ı potansiyel aralı ında gözlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri, elektrot yüzeyinde biriktirilmiş olan filme ait olaca ından polimerin elektroaktif oldu unu göstermektedir.

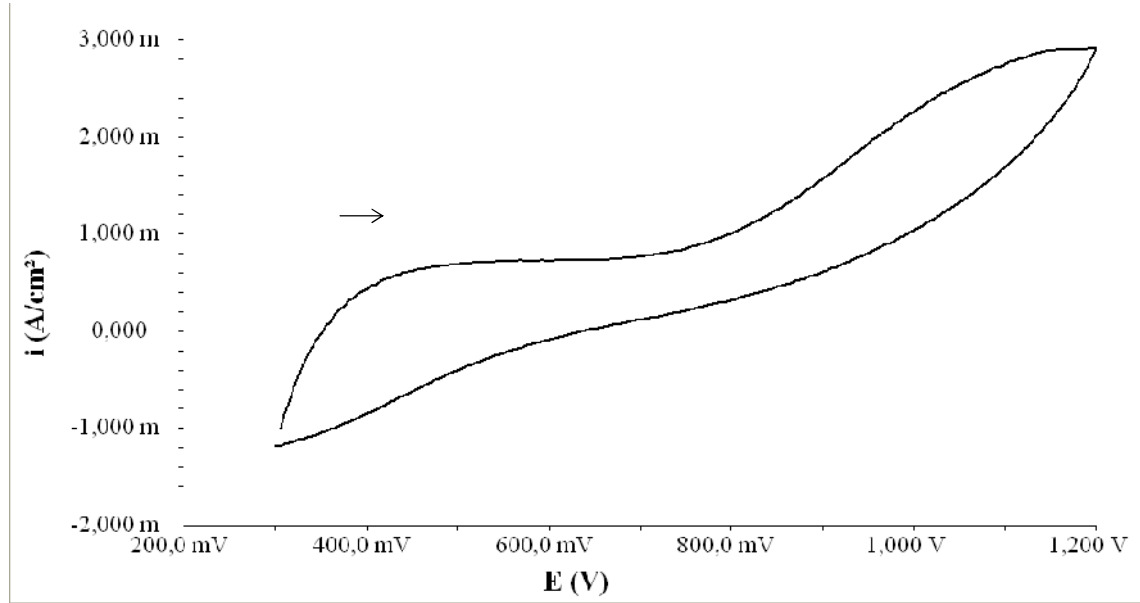
ekil 7.5’de görülen voltamogramda, sentezlenen poli(*N*-metil pirol) filmin monomer içermeyen oksalik asit ortamında elektrokimyasal davranı ı incelenmiş olup, polimerin yükseltgenmesi görülmektedir.



ekil 7.6 Pt elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,08 M Py + 0,02 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Pot. aralı ı: 0,3 +1,2 V)

ekil 7.6, platin elektrodun 0,08 M pirol ve 0,02 M *N*-metil pirol içeren oksalik asit çözeltisinde kaydedilen on döngülü dönlü voltamogramını göstermektedir. 0,3 V ile +1,2 V potansiyel aralı ında kaydedilen voltamogramlarda +0,690 V’da gözlenen pik monomerlerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının azalması ve bu pikin daha anodik potansiyele kayması, pirol/*N*-metil pirolün elektropolimerizasyonu ile elektrot yüzeyinde kopolimer filmin oluştu unu ve platin yüzeyinin de i tlenmesi göstermektedir. On döngü sonunda

platin elektrot yüzeyinin siyah renkli poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filmi ile kaplandı 1 gözlenmi tir.



ekil 7.7 Pt elektrotta sentezlenen PPy-*ko*-PNMPy kopolimer filmin 0,3 M H₂C₂O₄ ortamındaki (0,3+1,2 V'da 30 mV/s tarama hızında 10 döngü) elektrokimyasal davranı 1

Poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filmin, 0,3 M okzalik asit çözeltisindeki elektrokimyasal davranı 1 ekil 7.7'de verilmektedir. Dönü ümlü voltamogramda +0,730 V gerilimde ba layan yükseltgenme piki PPy-*ko*-PNMPy filmin yükseltgenmesine ait iken, geri dönü te +0,610 V'da ba layan indirgenme piki polimerin indirgenmesine ait olup kopolimer filmin elektroaktif özelli e sahip oldu unu göstermektedir.

Çizelge 7.1 PPy ve PNMPy homopolimerleri ile 8:2 Py:NMPy monomer oranında sentezlenen poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filmlerinin platin üzerindeki elektrokimyasal sentez parametreleri

	Epa (mV)	(pa) ₁ (A/cm ²)	(pa) ₁₀ (A/cm ²)	(pa) ₁₀ - (pa) ₁ (A/cm ²)
PPy	660,0	17,38	10,05	-7,33
PNMPy	710,0	13,48	0,58	-12,9
8Py:2NMPy	690,0	8,86	3,7	-5,16

PPy ve PNMPy homopolimerleri ile PPy-*ko*-PNMPy kopolimerinin platin elektrotta sentezi sırasında monomerin yükseltgenme potansiyelleri Çizelge 7.1’de verilmektedir; ayrıca ekil 7.2 ve ekil 7.4’deki dönü ümlü voltamogramlarda, platin yüzeyinde pirolün +0,660 V’da, *N*-metil pirolün de +0,710 V’da yükseltgendi i yani yakın potansiyellerde yükseltgendiklerini göstermektedir; bu durum pirol ve *N*-metil pirolün aynı anda yükseltgenip polimerle e bilece ini, yani pirol-*ko*-*N*-metil pirol kopolimerlerini verebilece ini göstermektedir.

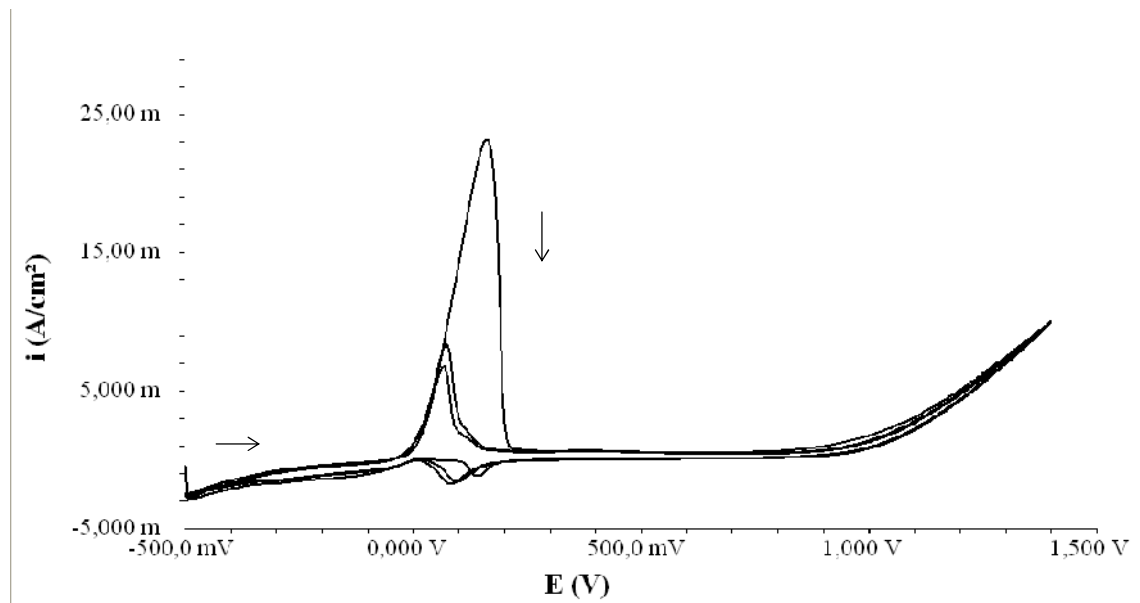
7.1.2 Bakır üzerinde poli(pirol), poli(*N*-metil pirol) ve poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) sentezi

Bakırın sulu ortamda korozyon potansiyelinin dü ük olması nedeniyle, sulu ortamda bakır üzerinde elektrokimyasal olarak polimer biriktirmenin zorlukları bulunmaktadır. Bunun nedeni, monomerin yükseltgendi i potansiyelden önce bakırın çözünmesidir. Bu zorlu un üstesinden gelmek için, polimerle meden önce bakırın çözünmesini yava latacak ancak elektron aktarımını engellemeyecek ön i lemlerin uygulanması gerekmektedir.

Literatürde poli(pirol)’ün okzalit ortamında (Fenelon and Breslin, 2003; Beck, et al., 1994; Nguyen Thi Le, et al., 2001; Su and Iroh, 2000) ve okzalik asit ortamında (Tüken, et al., 2004a, b) biriktirilmesi ile ilgili yapılmı çalı malar bulunmaktadır.

Burada temel sorun ve en önemlisi asidik ortamda monomer yükseltgenmesinden önce bakırın yükseltgenmesidir, polimerle beraber bakır oksit oluşumu ile birlikte ilerlemektedir. Bu durumda oluşan kaplamanın homojenliği ve yapı kanlılığı düştükçe olur. Bu problemi önlemenin yolu polimerizasyondan önce metali pasifle tirmektir (Herrasti, et al., 2005).

Bu nedenle daha önce bakır elektrotta oksalik asit ortamında poli(*N*-etil anilin) biriktirilmesi gerçekleştirilen çalışmada kısmen pasifle tirmeye işlemi uygulanmıştır (Duran, et al., 2009). Bakır elektrot 0,3 M oksalik asit ortamında 20 mV/s tarama hızında -0,5 +1,4 V potansiyel aralığında üç döngü alınarak kısmen pasifle tirilmiştir. Alınan üç döngü sonunda bakır elektrot çözeltiden çıkarıldığında, yüzeyinin mat pembe renk aldığı, zımparalanmış bakır yüzeyinden tamamen farklı görünümde olduğu gözlemlenmiştir.



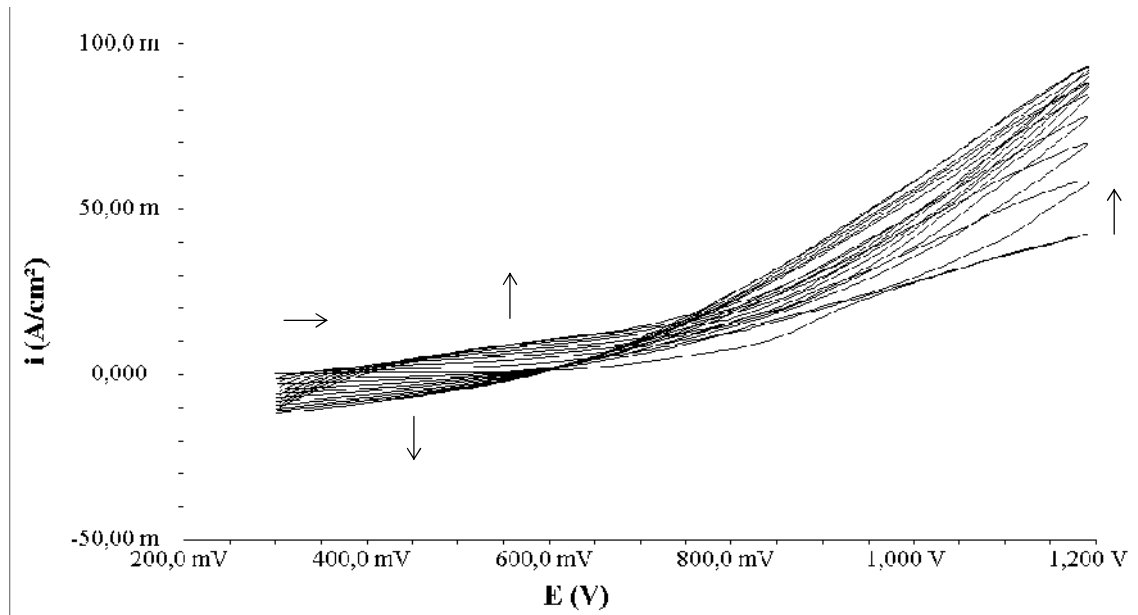
ekil 7.8 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında alınan üç döngülü voltamogram, tarama hızı: 20 mV/s.

ekil 7.8'de bakır elektrodun pasifle tirilmesine ait voltamogram verilmektedir. 0 V'da başlayan yükseltgenme piki, bakırın oksalik asit ortamında çözünmesine aittir.

+0,90 V'da gözlenen pik, sulu çözeltideki oksijen çıkışı göstermektedir. İlk döngüde bakırın çözünmesine ait gözlenen pik akımının sonraki döngülerde giderek azalması ile metalin daha az çözündüğü görülmektedir; bu da bakırın kısmen pasifleştini belirtir.

Voltamogramda geri dönüşte (katodik taramada) +0,2 V civarında gözlenen pik, çözeltide bulunan bakır bileşiklerinin indirgenmesine aittir (Tüken, et al., 2004a)

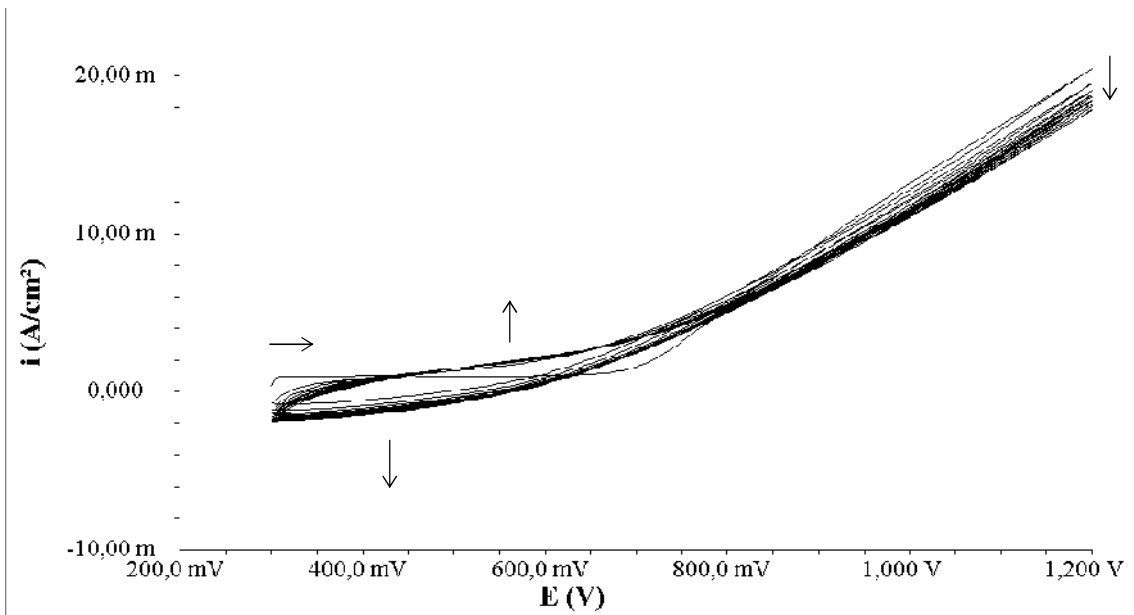
Pasifleştirilmesine ait voltamogramı ekil 7.8'de verilen bakır elektrot yüzeyinde, pirolün elektropolimerizasyonu ekil 7.9'da verilmiş olup, 0,1 M pirol içeren 0,3 M oksalik asit ortamında +0,3 V ile +1,2 V potansiyel aralığında 30 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



ekil 7.9 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M Py ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralığı: +0,3 +1,2 V)

İlk döngüde akımın +0,630 mV civarında artmaya başladığı görülmektedir; bu potansiyel, pirolün yükseltgenmeye başladığı potansiyel değildir. İlerleyen döngülerde akımın arttığı ve yükseltgenmenin başladığı potansiyelin giderek daha pozitif gerilim

de erlerine kaydı ı görölmektedir. Bu durum, bakır yüzeyinin de i ti ini yani elektrot yüzeyinde polimer filmin olu tu unu belirtmektedir. Polimerle me süresince monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının giderek artması, monomer yükseltgenmesinin yeni olu an PPy yüzeyinde pasif bakır yüzeyinden daha iyi olmasıyla ili kilendirilmektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer olu umu ba lamı olup, polimerin yükseltgenmesine ait pik ikinci döngüden itibaren +0,540 V civarında, polimerin indirgenmesine ait pik ise +0,450 V civarında görölmektedir. Ayrıca ilk döngüden itibaren monomerin yükseltgenmesinden sonra, kenarlardan ba layarak elektrot yüzeyinin siyah renkli polimer ile kaplanmaya ba ladı ı ve on döngü sonunda da bakır yüzeyinin tamamen ve homojen olarak siyah renkli poli(pirol) film ile kaplandı ı gözlenmi tir.



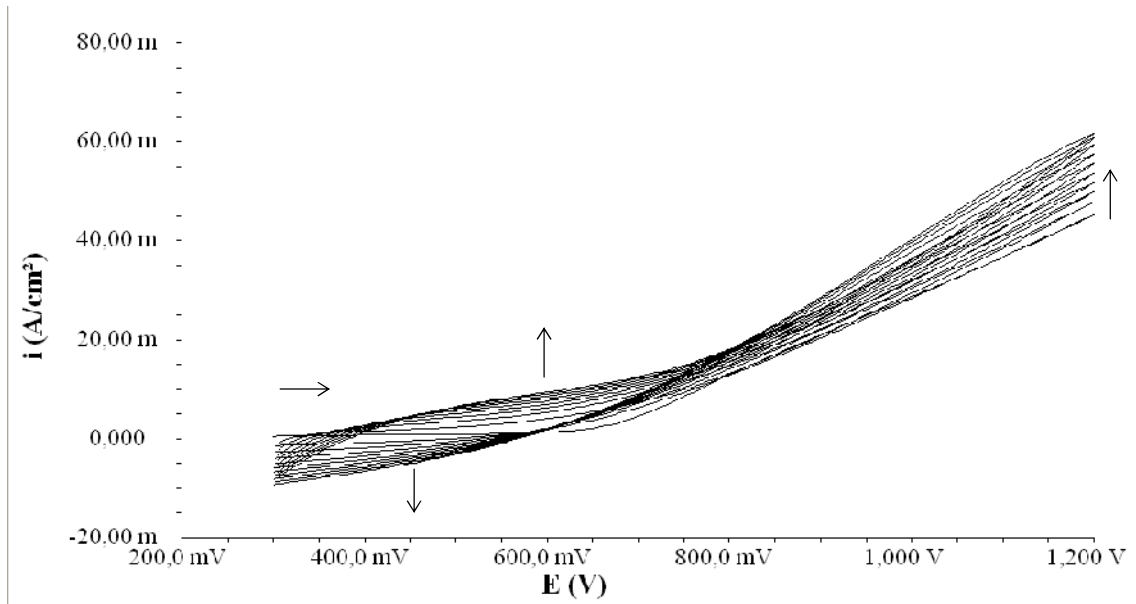
ekil 7.10 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ + 0,1 M NMPy ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Pot. aralı ı: +0,3 +1,2 V)

Pasifle tirilmi bakır elektrot yüzeyinde *N*-metil pirolün elektropolimerizasyonu ekil 7.10'da verilmi olup; poli(pirol) sentezinin yapıldı ı elektropolimerizasyon ko ullarında (+0,3 V +1,2 V potansiyel aralı ında, 30 mV/s tarama hızında ve 10 döngüde) gerçekte tirilmi tir.

ekil 7.10'daki voltamogramda 10 döngü alınmıştır. Döngü sayısının artmasıyla +0,694 V'da gözlenen monomerin yükseltgenme pik akımının azalarak daha anodik potansiyele kaydı, *N*-metil pirolün elektropolimerizasyonu ile elektrot yüzeyinde polimer filmin oluşumu ve bakır yüzeyinin de i t i ini göstermektedir. Buna karşılık polimerin yükseltgenmesi +0,580 V civarında, indirgenmesine ait pik ise +0,440 V civarında görülmektedir. Sentez bittikten sonra bakır elektrot çözüldüğü çıkarılıp, elektrolit ve suda çözünen oligomerlerin uzaklaştırılması için saf su ile yıkandıktan sonra metal yüzeyinin kahverengi renkli, homojen film ile kaplandı ı gözlenmiştir.

ekil 7.9'da pirolün, ekil 7.10'da *N*-metil pirolün polimerleşmesine ait verilen voltamogramlarda, pirolün +0,630 V'da, *N*-metil pirolün de +0,694 V'da yükseltgendi i yani, yakın potansiyelerde yükseltgendikleri görülmektedir. Bu durum pirol ve *N*-metil pirolün aynı anda yükseltgenip polimerleşebileceğini yani pirol-ko-*N*-metil pirol kopolimerlerini verebileceğini göstermektedir. Pirol ve *N*-metil pirolün yükseltgenme potansiyelleri birbirlerine çok yakın olduğundan, bu monomerlerin yükseltgenmesi aynı anda olabilir ve oluşan radikal katyonlar birleşerek kopolimer yapı oluşturabilir. Bu nedenle oksalik asit ortamında pasifleştirilmiş bakır elektrot yüzeyinde PPy-ko-PNMPy kopolimerinin sentezi, poli(pirol) ve poli(*N*-metil pirol) homopolimerlerinin sentezlendiği elektropolimerizasyon koşullarında (+0,3 V +1,2 V potansiyel aralığında, 30 mV/s tarama hızında ve 10 döngüde), 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 (pirol:*N*-metil pirol) monomer oranlarında gerçekleştirilmiştir. Belirtilen monomer oranlarında kopolimer sentezine ait voltamogramlar ekil 7.11 – 7.15 'de verilmiştir.

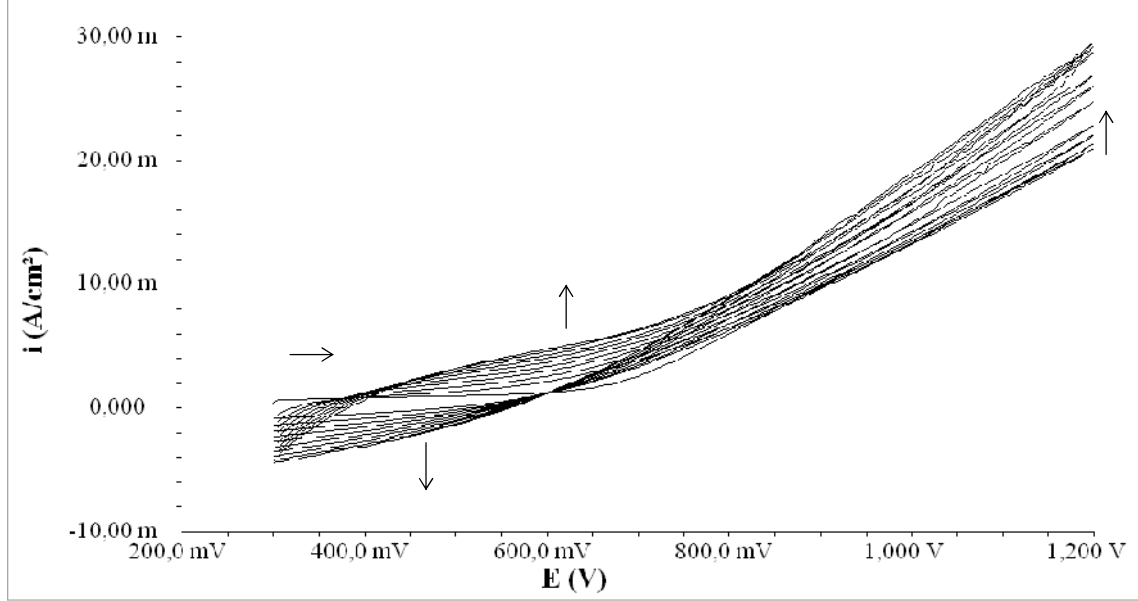
Benzer şekilde, yumu ak çelik üzerinde oksalik asit ortamında yükseltgenme potansiyelleri birbirine yakın olan pirol ve *o*-toluidinin kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Yalçınkaya, et al., 2008a). Aynı nedenlerden dolayı yumu ak çelik üzerinde oksalik asit ortamında poli(pirol-ko-anisidin)'in elektropolimerizasyonu başarılmıştır (Yalçınkaya, et al., 2008b).



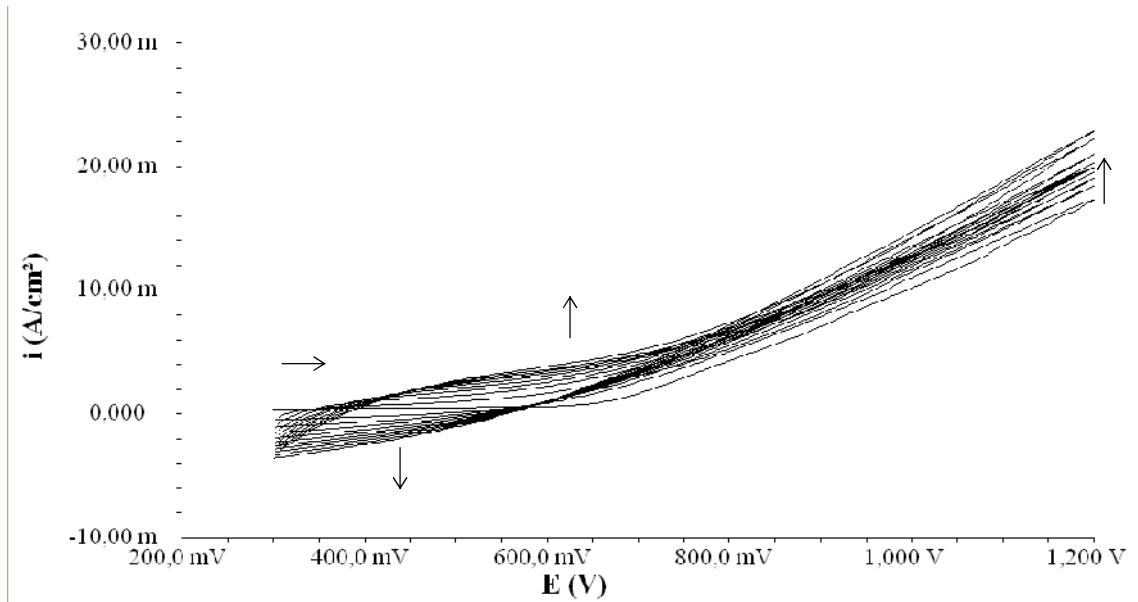
ekil 7.11 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 8Py:2NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı 1:+0,3 +1,2 V)

ekil 7.11’de ilk döngüde monomerlerin yükseltgenmesi +0,641 mV civarında görülmektedir. Bu de er, sadece pirol ve sadece *N*-metil pirolün yükseltgenmesine ait olan potansiyellerden farklıdır. lerleyen döngülerde akımın arttı ı ve yükseltgenmenin ba ladı ı potansiyelin giderek daha pozitif gerilim de erlerine kaydı ı görülmektedir. Bu durum bakır yüzeyinin de i ti ini yani elektrot yüzeyinde kopolimer filmin oluşu nu belirtmektedir. Polimerle me süresince monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının giderek artması, monomer yükseltgenmesinin yeni olu an PPy-*ko*-PNMPy yüzeyinde pasif bakır yüzeyinden daha iyi olmasıyla ili kilendirilmektedir. İlk döngüde monomerlerin yükseltgenmesi ile kopolimer oluşu mu ba lamı olup, geri dönü te +0,445 V’da kopolimerin indirgenmesine ait pik gözlenmektedir. Kopolimerin yükseltgenmesine ait pik ise ikinci döngüden itibaren +0,569 V civarında görülmektedir. Bu de er de PPy ve PNMPy homopolimerlerinin yükseltgenmesine ait potansiyellerden farklıdır. Ayrıca ilk döngüden itibaren monomerin yükseltgenmesinden sonra elektrot yüzeyinin siyah renkli kopolimer ile kaplanmaya ba ladı ı ve on döngü sonunda da bakır yüzeyinin tamamen ve homojen olarak siyah renkli PPy-*ko*-PNMPy film ile kaplandı ı gözlenmi tir. Polimerle me süresince monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının giderek artması, poli(pirol) sentezinde

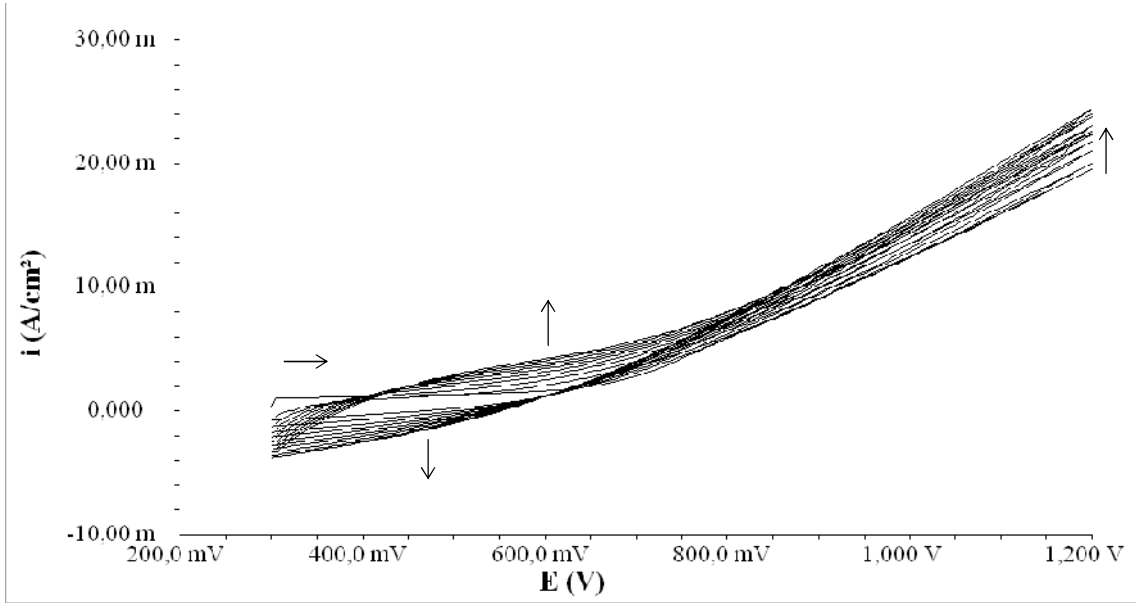
oldu u gibi kopolimer sentezinde de görülmektedir. Ancak akımdaki artı ın PPy sentezinde gözlenen akım artı ından daha az oldu u görülmektedir.



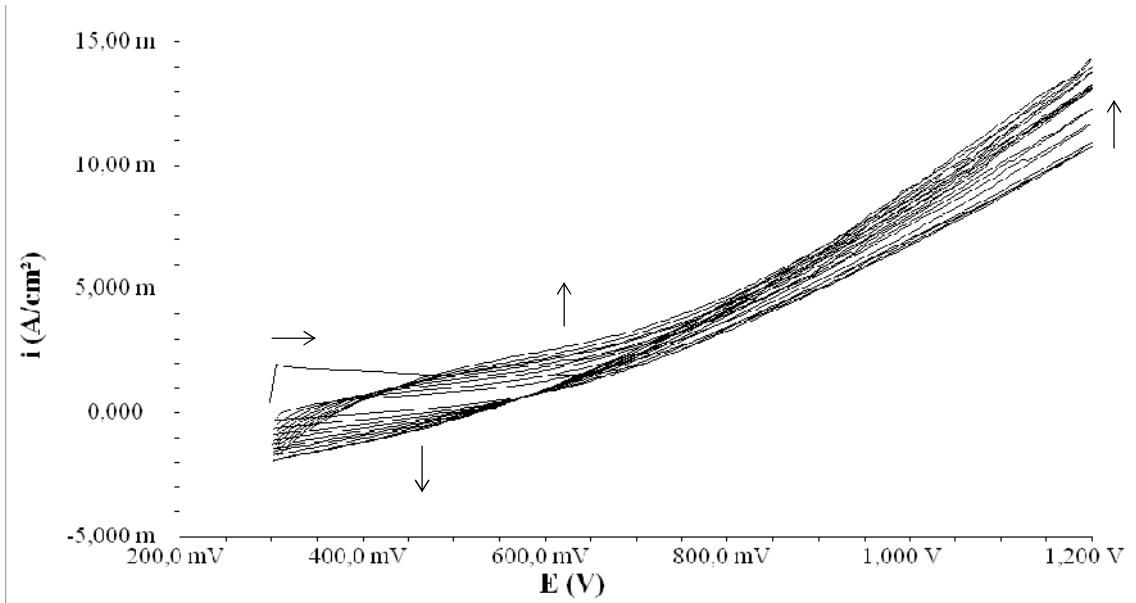
ekil 7.12 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 6Py:4NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V)



ekil 7.13 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 5Py:5NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı: +0,3 +1,2 V)



ekil 7.14 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 4Py:6NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı:+0,3 +1,2 V)



ekil 7.15 Cu elektrotta 0,3 M $H_2C_2O_4$ ortamında 2Py:8NMPy içeren 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 10 döngülü voltamogram (Potansiyel aralı ı:+0,3 +1,2 V)

Çizelge 7.2 PPy ve PNMPy homopolimerleri ile farklı monomer oranlarında sentezlenen poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filmlerinin bakır elektrotta elektrokimyasal sentez parametreleri

	E_{pa} (mV)	$(pa)_1$ (A/cm ²)	$(pa)_{10}$ (A/cm ²)	$(pa)_{10} - (pa)_1$ (A/cm ²)
PPy	630	43,11	94,43	51,32
PNMPy	694	20,53	17,94	-2,59
8Py:2NMPy	641	45,34	61,9	16,56
6Py:4NMPy	650	21	29,53	8,53
5Py:5NMPy	654,4	17,39	22,95	5,56
4Py:6NMPy	666,4	19,54	24,43	4,89
2Py:8NMPy	671,8	10,78	14,32	3,54

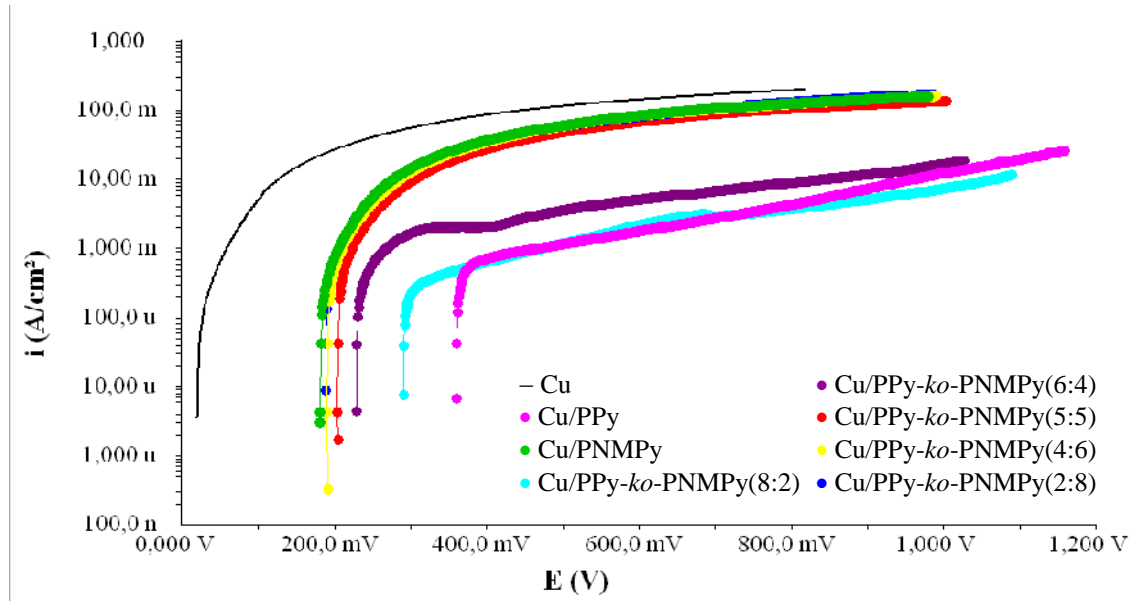
Çizelge 7.2’de görüldü ü gibi monomer karı ımındaki pirol oranı arttıkça $(pa)_{10} - (pa)_1$ artmakta, E_{pa} de erleri dü mektedir. Bu durum, kopolimerin sentezinin gerçekleşle ti ini göstermektedir.

Farklı monomer oranlarında sentezlenen kopolimer filmleri, poli(pirol) ve poli(*N*-metil pirol) ile kaplanan bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamındaki antikorozi özelliğlerinin açık devre potansiyeli-zaman ve anodik polarizasyon yöntemiyle ara tırılması, 8:2 pirol:*N*-metil pirol monomer oranında sentezlenen kopolimer filmin en iyi korozyon performansı verdi ini göstermi tir. Bu durum korozyon çalı maları bölümünde açıklanacaktır. Platin üzerinde, sadece 8:2 pirol:*N*-metil pirol monomer oranındaki kopolimer filmi sentezlenmi tir. Senteze ait voltamogram ekil 7.6 da verilmektedir.

7.1.3 En iyi korozyon performansı veren kopolimerin monomer oranlarının belirlenmesi

Bakır üzerinde Bölüm 7.1.2’de anlatıldı ı gibi 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 pirol:*N*-metil pirol oranlarında poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filmleri sentezlenmi , bunlar

arasından 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamında en iyi korozyon performansı veren Py:NMPy monomer oranı anodik polarizasyon e rileri ile saptanmaya çalışılmıştır.



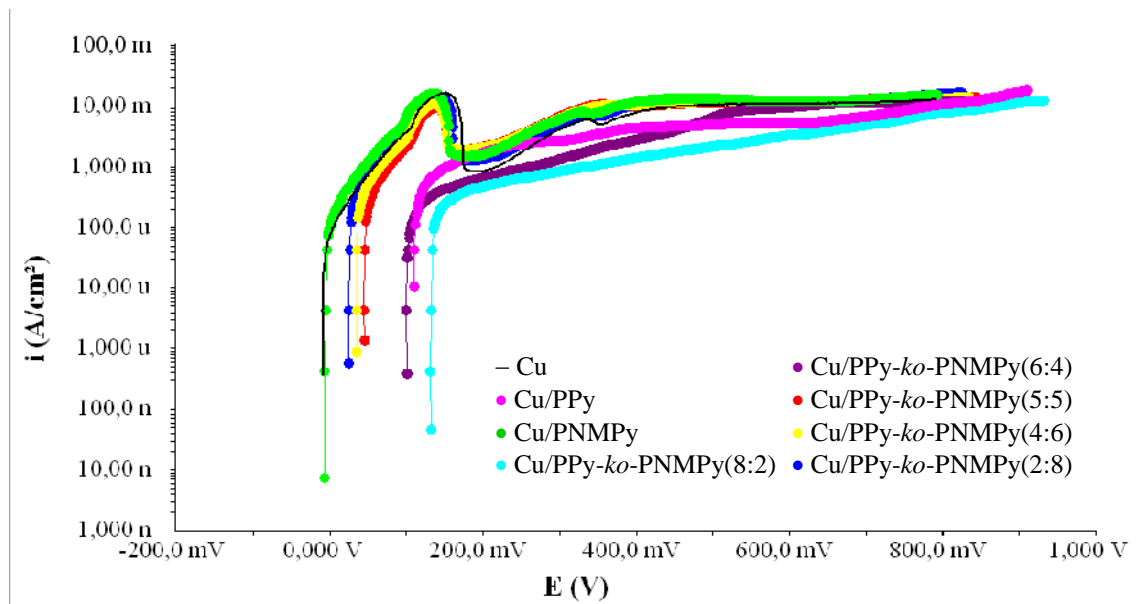
ekil 7.16 Kaplanmamı , homopolimer ve kopolimer ile kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan anodik polarizasyon e rileri

ekil 7.16'da 0,1 M H₂SO₄ ortamında Cu, Cu/PPy, Cu/PNMPy, Cu/PPy-ko-PNMPy(8:2), Cu/PPy-ko-PNMPy(6:4), Cu/PPy-ko-PNMPy(5:5), Cu/PPy-ko-PNMPy(4:6), Cu/PPy-ko-PNMPy(2:8) elektrotların 1 mV/s tarama hızıyla elde edilen anodik polarizasyon e rileri verilmektedir. E rilerden görüldü ü gibi polimer kaplı elektrotların korozyon potansiyeli de erleri, kaplanmamı elektroda göre çok daha anodiktir. Kaplanmamı elektrotların korozyon potansiyellerinin, kaplanmamı elektroda göre çok anodik olması bakır üzerinde sentezlenen bu iletken polimerlerin yükseltgenmi halde olduklarını göstermektedir (Mollahosseini and Noroozian, 2009). Bu nedenle, anodik polarizasyon sırasında filmlerin yükseltgenmesine ait çok az akım geçmekte ve gözlenen akım bakırın yükseltgenmesinden kaynaklandı ndan polimerle kaplı bakır elektrotların korozyon davranı nı yansıtmaktadır (Zhu, et al., 2009). Dolayısıyla polimer kaplı bakır elektrotlar ile kaplanmamı bakır elektrodun, 0,1 M

H_2SO_4 ortamında elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinin irdelenmesi, kaplı elektrotların korozyona olan dirençlerinin karşılaştırılmasına imkan verir.

Şekil 7.16'da verilen anodik polarizasyon eğrilerinin incelenmesinden, 8:2 pirol:*N*-metil pirol monomer oranında sentezlenen poli(pirol-*ko-N*-metil pirol) filminin, hem poli(pirol) ve poli(*N*-metil pirol) filmi hem de farklı monomer oranlarındaki kopolimer filmleri arasında daha düşük akım yoğunluğu verdiğini anlamaktadır. Böylece optimum korozyon performansı veren poli(pirol-*ko-N*-metil pirol) filminin 8:2 pirol:*N*-metil pirol monomer oranında sentezlenen kopolimer olduğu saptanmıştır.

Benzer şekilde Cu, Cu/PPy, Cu/PNMPy, Cu/PPy-*ko*-PNMPy (8:2), Cu/PPy-*ko*-PNMPy (6:4), Cu/PPy-*ko*-PNMPy (5:5), Cu/PPy-*ko*-PNMPy (4:6), Cu/PPy-*ko*-PNMPy (2:8) elektrotların %3,5 NaCl ortamında anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiş olup, bu eğriler Şekil 7.17'de verilmektedir.



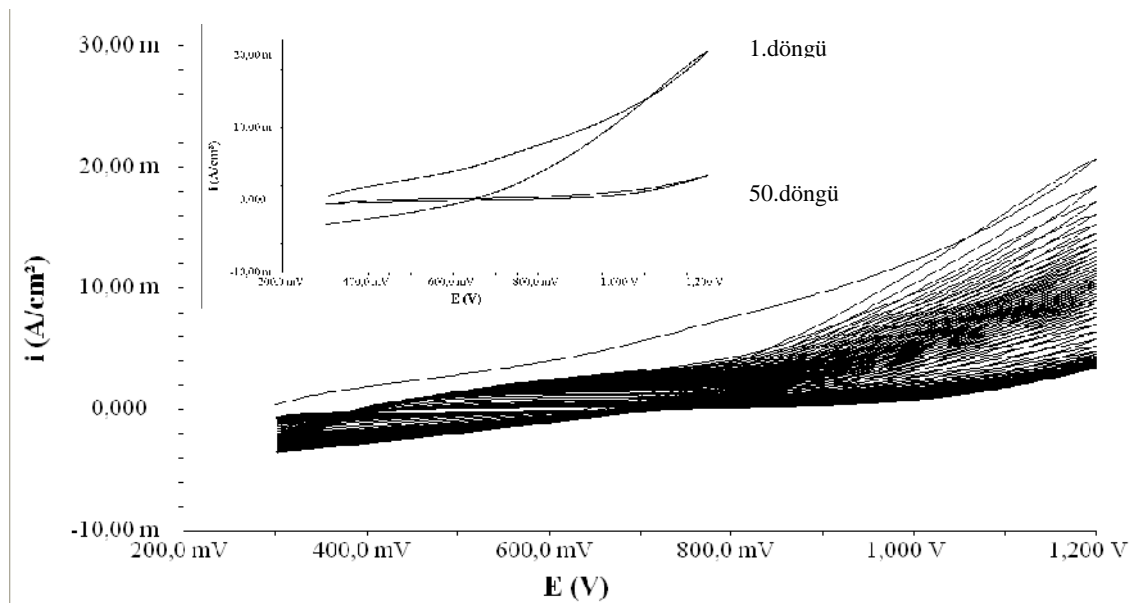
Şekil 7.17 Kaplanmamış, homopolimer ve kopolimer ile kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında alınan anodik polarizasyon eğrileri

Şekil 7.17'de verilen eğrilerden görüldüğü gibi polimer kaplı elektrotların korozyon potansiyeli değerleri, kaplanmamış elektroda göre çok daha anodiktir. Verilen

anodik polarizasyon e rilerinin incelenmesinden 8:2 pirol:*N*-metil pirol monomer oranında sentezlenen poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filminin hem poli(pirol) ve poli(*N*-metil pirol) filmlerinden daha dü ük akım verdi i, hem de poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filmleri arasında en dü ük akımı verdi i anla ılmaktadır. Böylece optimum korozyon performansı veren poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filminin %3,5 NaCl ortamında da 8:2 pirol:*N*-metil pirol monomer oranında sentezlenen kopolimer oldu u saptanmıştır.

7.1.4 Kararlılık Testleri

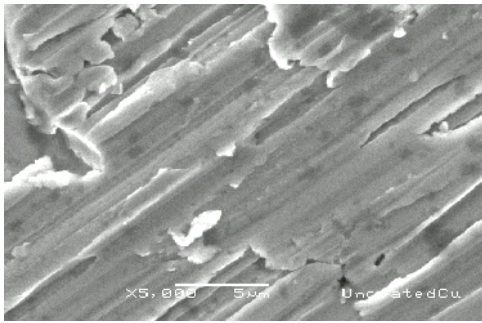
Herhangi bir iletken polimerin indirgenmi ve yükseltgenmi halde kararlılı ı, teknolojik uygulamaları açısından önemli bir parametredir. Iletken polimerin ömrünün belirlenmesinde asıl etken, kendi matrisi içerisindeki kimyasal kararlı ıdır. Elde edilen polimer filminin kararlılı ı, monomer içermeyen çözeltide, polimerle menin yapıldı ı sentez aralı nda ve tarama hızında çok döngülü voltamogramı alınarak test edilebilmektedir. Artan döngü sayısı ile akım yo unlu u sabit bir de ere dü er, ilk döngü ile son döngünün anodik pik akımları arasındaki fark (ΔI_{p_a}) filmin kararlılı ını belirlemede kullanılır (Saraç, et al., 2006).



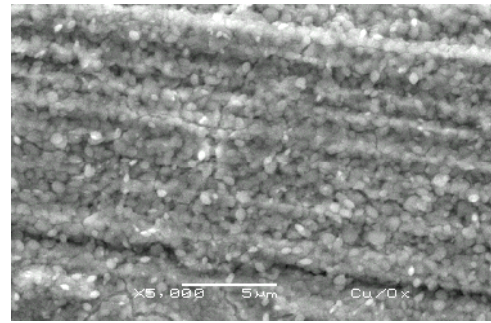
ekil 7.18 Cu elektrotta 8Py:2NMPy oranında sentezlenen PPy-*ko*-PNMPy filminin 0,3 M H₂C₂O₄ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Potansiyel aralı ı: 0,3 +1,2 V)

ekil 7.18’de PPy-*ko*-PNMPy filminin kararlılık testine ait dönlü ümlü voltamogram görülmektedir. Buna göre PPy-*ko*-PNMPy filmin kararlılı ı; $5,82 \text{ mA/cm}^2 - 0,273 \text{ mA/cm}^2 = 5,55 \text{ mA/cm}^2$ olarak hesaplanmaktadır.

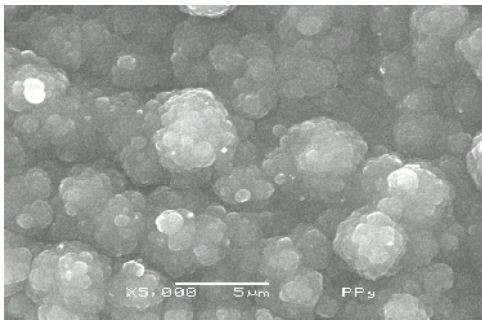
7.1.5 PPy-*ko*-PNMPy Filmlerinin Morfolojik ve Spektroskopik Karakterizasyonu



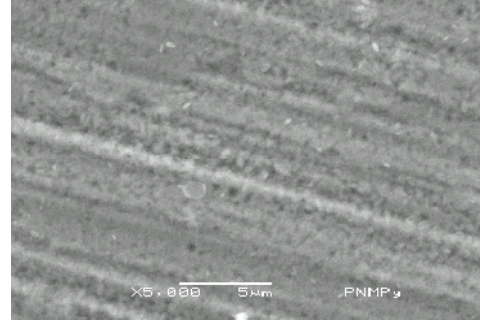
a) Cu



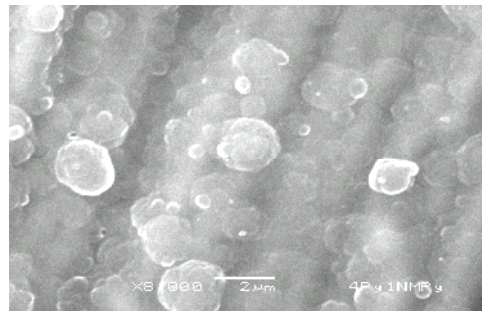
b) Pasif Cu



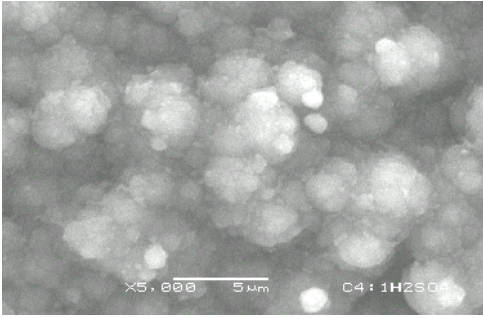
c) Cu/PPy



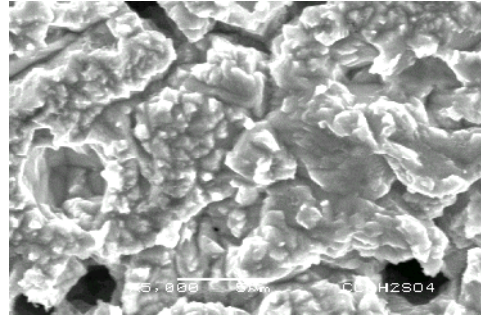
d) Cu/PNMPy

e) (8:2) Cu/PPy-*ko*-PNMPy

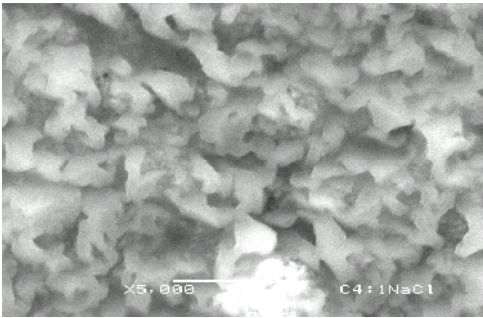
ekil 7.19 Kaplanmamı , pasifle tirilmi ve polimer film ile kaplı bakır elektrotların SEM mikrografları



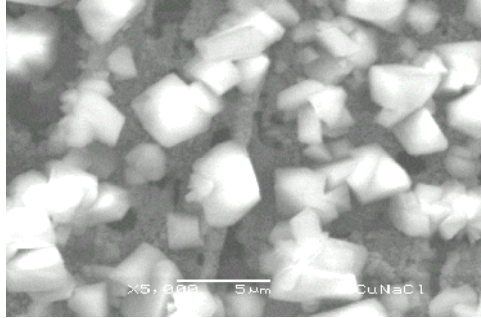
f) (8:2) Cu/PPy-ko-PNMPy filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamında 72 saat korozyonundan sonra



g) Kaplanmamı Cu elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında 72 saat korozyonundan sonra



h) (8:2) Cu/PPy-ko-PNMPy filminin %3,5 NaCl ortamında 72 saat korozyonundan sonra



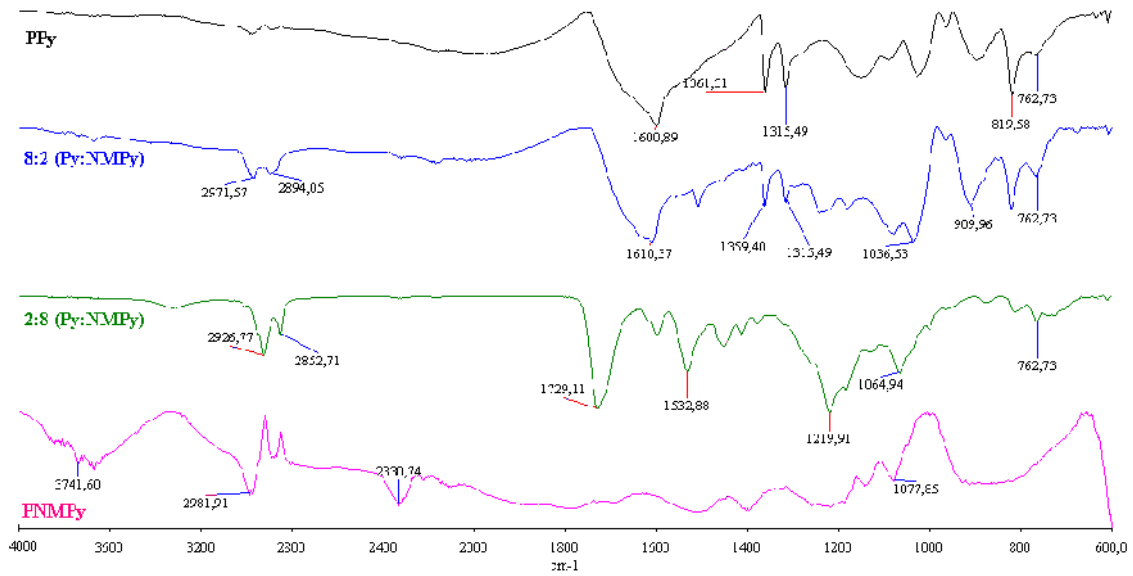
ı) Kaplanmamı Cu elektrodun %3,5 NaCl ortamında 72 saat korozyonundan sonra

ekil 7.20 Kaplanmamı ve polimer film ile kaplı bakır elektrotların 72 saat korozyonundan sonra alınan SEM mikrografları

ekil 7.19 c, d ve e'de verilen SEM görüntüleri incelendi inde, poli(pirol-ko-N-metil pirol) kopolimer görüntülerinin poli(pirol) ve poli(N-metil pirol) homopolimerlerinden çok farklı oldu u anlaşılabilmekte dolayısıyla kopolimer olu tu nu göstermektedir.

ekil 7.20 f'de verilen Cu/PPy-ko-PNMPy (8:2) elektrodun 72 saat 0,1 M H₂SO₄ ortamında bekletildikten sonra elde edilen SEM görüntülerinden, su alma nedeniyle kopolimerin sıkı yapısının gev edi i anlaşılmaktadır. ekil 7.20 h'de verilen Cu/PPy-ko-PNMPy (8:2) elektrodun %3,5 NaCl ortamında 72 saat bekletildikten sonra elde edilen SEM görüntüsü, kopolimer filminin daha sıkı yapılandı nı göstermektedir. Benzer ekilde PPy kaplı elektrodun NaCl ortamında bekletilmesinde korozyon performansının artması, SEM görüntülerinden polimer filminin daha sıkı yapı aldı ı

Herrasti tarafından da gözlenmiştir (Herrasti, et al., 2007). Bu durum, bölüm 7.1.7.2’de anlatıldığı gibi Cu/PPy-*ko*-PNMPy (8:2) kaplı bakır elektrodun %3,5 NaCl ortamında korozyon performansının zamanla artması ile uyum içindedir. Kaplanmamış Cu elektrodun %3,5 NaCl ortamında 72 saat sonra elde edilen SEM görüntülerinde yüzeyde korozyon sonucu oluşan koruyucu özelliğe sahip kristal yapılar görülmektedir.



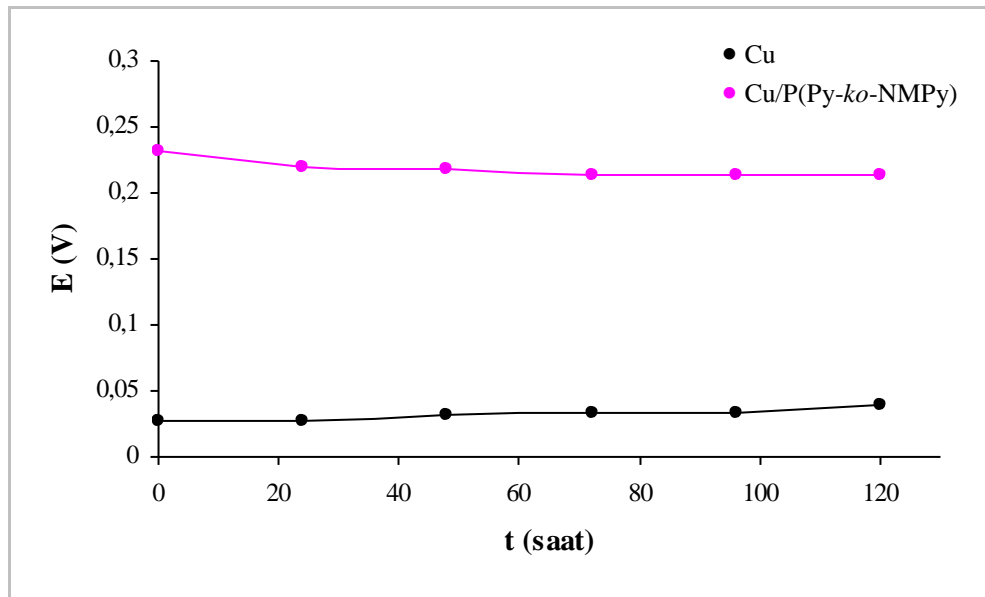
ekil 7.21 Poli(pirol), poli(*N*-metil pirol), 8:2 ve 2:8 monomer oranlarında PPy-*ko*-PNMPy filmleri ile kaplanmış bakır elektrotların FTIR spektrumları

ekil 7.21’de poli(pirol), poli(*N*-metil pirol) homopolimerleri ile de iki pirol:*N*-metil pirol monomer oranlarında sentezlenen kopolimerlere ait FTIR spektrumları verilmektedir. Yapısında *N*-metil pirol birimi içeren poli(*N*-metil pirol) homopolimer ve poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) kopolimerlerde 2980-2850 cm⁻¹ aralığında -CH₃ grubunun gerilme titremlerine ait iki pik görülmektedir. Bu pikler poli(pirol) homopolimerinde bulunmamaktadır. 1532 cm⁻¹, 1359 cm⁻¹, 1315 cm⁻¹’de görülen pikler ise *N*-metil pirol birimindeki halka gerilimine aittir. 1036 cm⁻¹ ve 1064 cm⁻¹’de pikler ise *N*-metil pirol’deki karakteristik düzlem içi C-H deformasyonundan kaynaklanır ve *N*-metil pirol biriminin varlığı ile ilişkilidir. Bu pikler poli(pirol)’de görülmemektedir. Elenik oksalat iyonlarının C=O gerilimlerine ait kuvvetli pik, homopolimer ve kopolimerlerde 1600-1729 cm⁻¹ aralığında görülmektedir (Redondo, et al., 2009).

7.1.6 PPy-ko-PNMPy 'ün 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansı

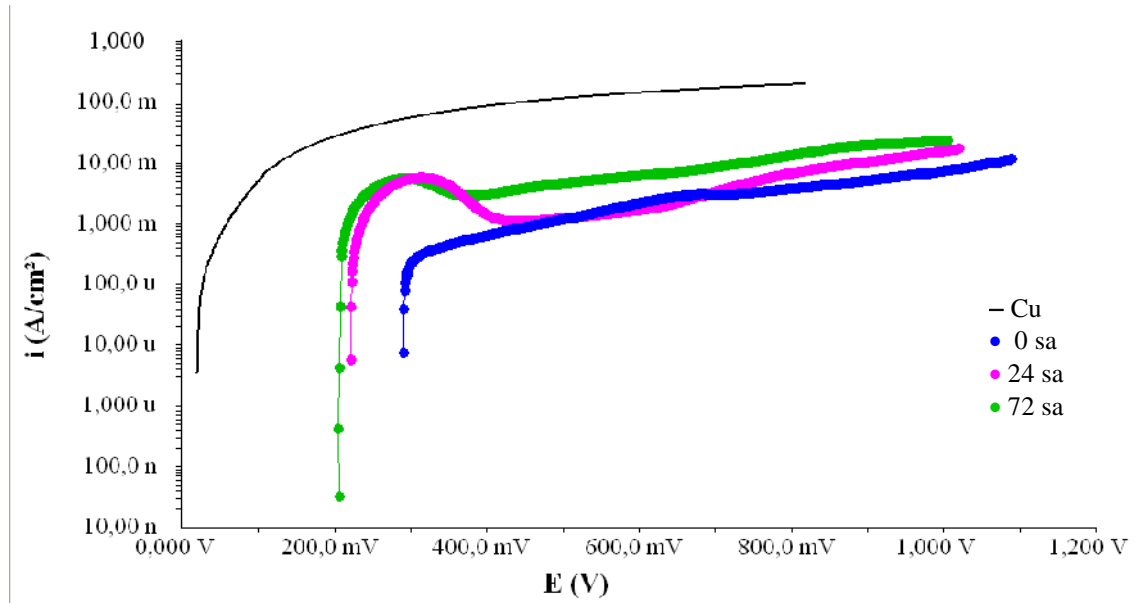
7.1.6.1 Açık devre potansiyeli - zaman e rileri

Açık devre potansiyel de eri, bir metalin bulundu u ortamla tepkimeye girmesi yani korozyon e iliminin bir ölçüsüdür. Bu nedenle anodik polarizasyon e rilerinde en iyi korozyon performansı verdi i belirlenen 8:2 monomer oranında sentezlenen poli(pirrol-ko-N-metil pirrol) filminin 0,1 M H₂SO₄ içerisindeki korozyon performansı, 120 saat boyunca açık devre potansiyeli-zaman e rileri ile incelenmiştir. ekil 7.22 kaplanmamı bakır ile 8:2 Py:NMPy monomer oranında kopolimer film ile kaplanan bakırın (Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun), 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla de i imi (E-t) e rilerini göstermektedir. E ride Cu/PPy-ko-PNMPy elektrotların açık devre potansiyellerinin kaplanmamı elektroda göre çok anodik ve kararlı oldukları görülmektedir. Bu durum, iletken kopolimer filmlerinin yükseltgenmi halde oldu unu ve bakır için anodik koruma yaptı nı göstermektedir.



ekil 7.22 Farklı daldırma sürelerinde 0,1 M H₂SO₄ ortamında kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla de i imi (E-t) e rileri

7.1.6.2 Zaman ba lı anodik polarizasyon e rileri



ekil 7.23 Kaplanmamı bakır ile 8:2 monomer oranında kaplanan Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rileri

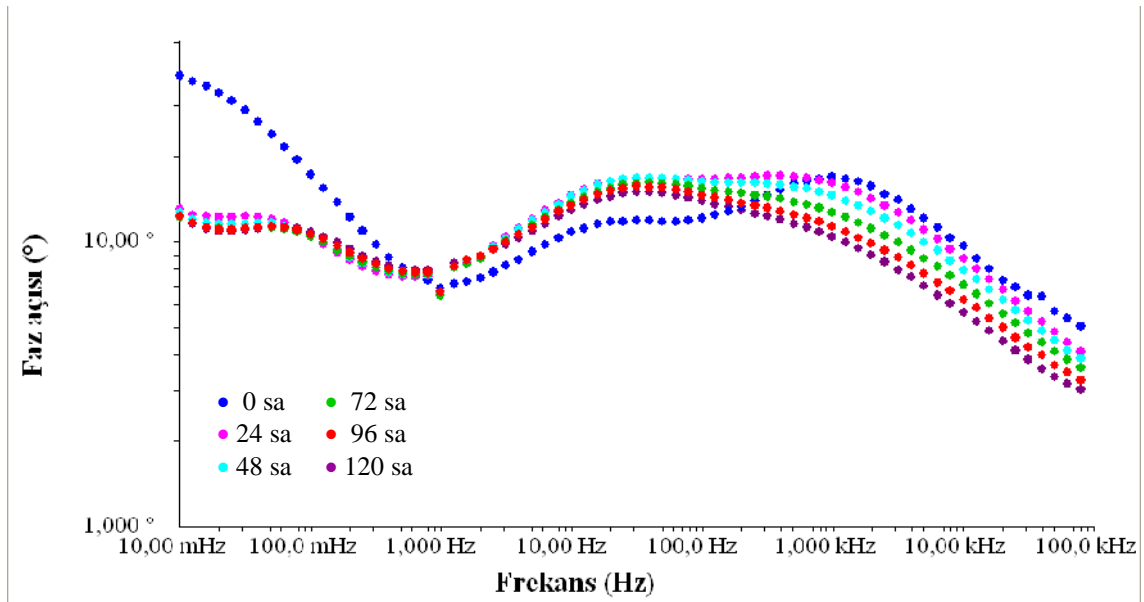
ekil 7.23'de görüldü ü gibi 8:2 Py:NMPy monomer oranında sentezlenen poli(pirol-ko-N-metil pirol) kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rilerinin korozyon potansiyeli de erleri, kaplanmamı elektroda göre çok daha anodiktir. Anodik polarizasyon e rilerinin farklı daldırma sürelerinde incelenmesi, 8:2 pirol:N-metil pirol monomer oranında sentezlenen poli(pirol-ko-N-metil pirol) filminin ilk daldırma anında en dü ük akım yo unlu u verdi ini göstermektedir. Zamana ba lı olarak akımın giderek arttı ı görülmektedir. Bu durumda H₂SO₄ ortamında kaplamanın korozyon performansının zamanla azaldı ı anla ılmaktadır.

7.1.6.3 EIS yöntemi ile kopolimerin H₂SO₄ ortamında korozyon performanslarının ara tırılması

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi kaplı elektrotların korozyon performanslarının ara tırılmasında kullanılan elektrokimyasal yöntemlerden biridir. Kaplamada gözle görülür bir bozulma gözlenmeden, EIS verileri kaplamanın bozulması hakkında fikir verir. Bunun için kaplanmı elektrot korozif ortama daldırılarak, EIS ölçümleri periyodik olarak alınır ve sonuçlar e de er devre modelleri ile yorumlanabilir. Kaplamanın kapasitansı, çözelti direnci, çift tabaka kapasitansı, yük transfer direnci gibi devre elemanları, kaplamanın performansı ve korozyon sürecinin yürüyü ü hakkında fikir vermektedir. Ancak bazen devre elemanları deneysel verilerle uyumlu olmadı ı gibi uygun devre bulmak hem zor, hem de zaman alıcı olabilir. Bu nedenle bazı ara tırmacılar kaplama performansını izlemek için EIS sonuçlarının Bode e rileri aracılı ı ile yorumlama yoluna gitmektedirler.

Bu yorumlamalarda kırılma frekansı (break down frequency = f_b), empedansın frekansla de i imi ($K_f^{-1} = d|Z| / d|\log(f)|$), dü ük frekans bölgesindeki faz açısı, yüksek frekans bölgesindeki faz açısı ve Bode e rileri altındaki alanların kıyaslanmasıyla kaplamanın korozyon performansı konusunda fikir edinilmi tir (Mansfeld, 1988).

Bu çalı mada EIS sonuçlarını e de er devrelerle modelleyip polimer kaplamanın performansını analiz etmek yerine, EIS sonuçlarının Bode e rilerinden yararlanılmı tır. Dü ük frekans bölgesinde faz açısı de i imi, metalin davranı mını; yüksek frekans bölgesindeki faz açısının de i imi, filmin dayanıklılı mını ve Bode e rileri altındaki alanın büyüklü ü, filmin koruma etkinli i ile ili kili oldu undan, bu parametrelerle filmlerin korozyon performanslarının zamanla de i imleri kalitatif ara tırılmı tır (Akbarinezhad and Faridi, 2008; Zhao, et al., 2007; Hirayama and Haruyama, 1991; Akbarinezhad, et al., 2009).

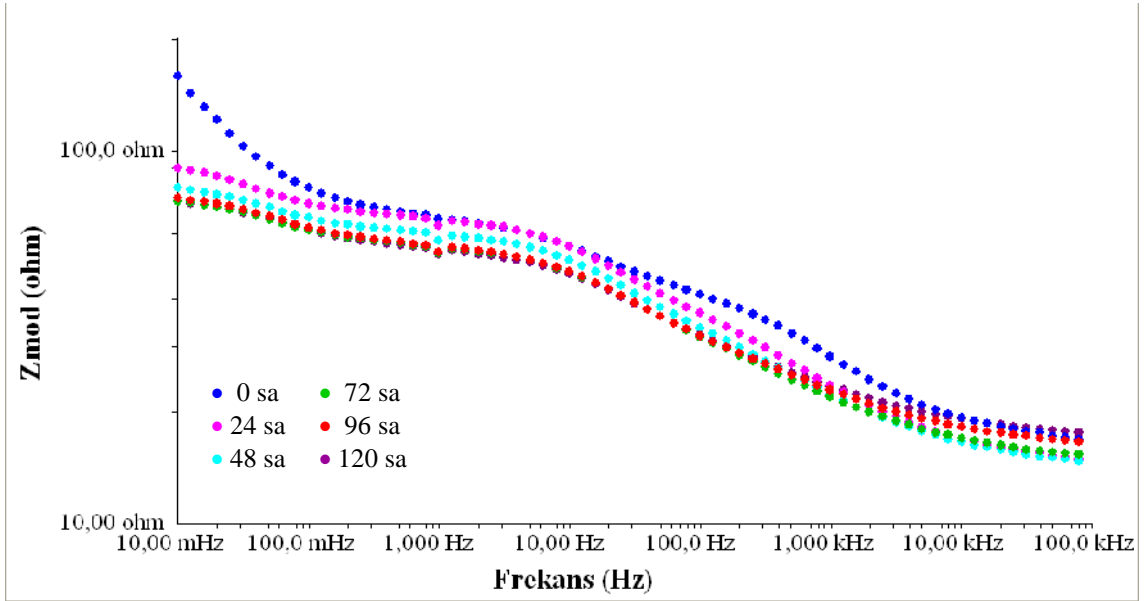


ekil 7.24 8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rileri

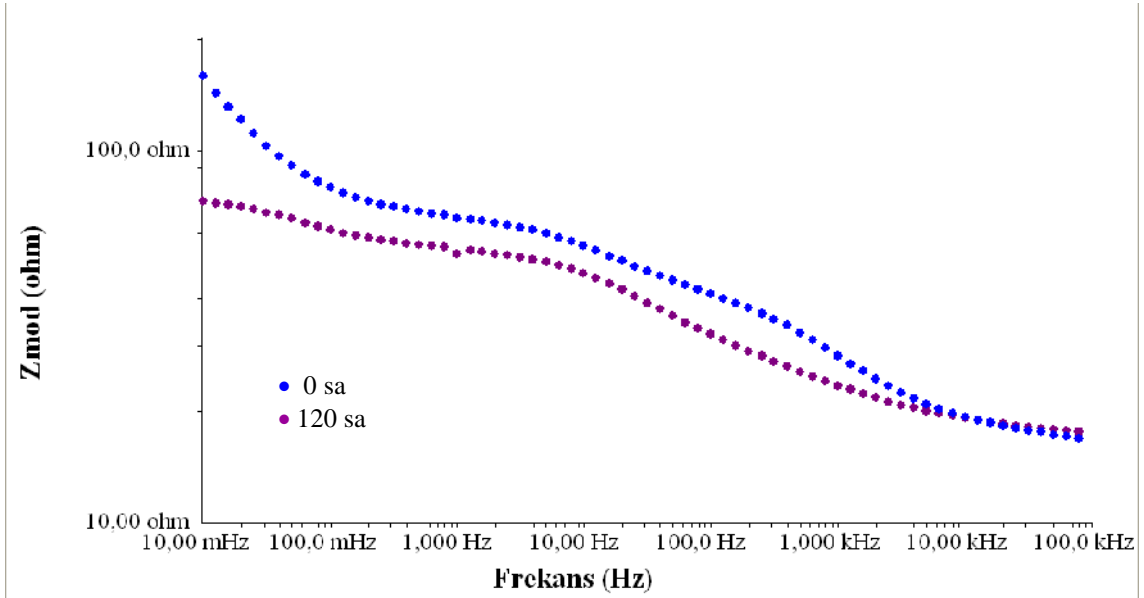
ekil 7.24'de Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun, sülfürik asit ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rilerinden dü ük frekans bölgesindeki faz açısı ile yüksek frekans bölgesindeki faz açısının zamanla azaldı ı görülmektedir. Bu durum sülfürik asit ortamında metalin korozyon hızının arttı ını ve filmin direncinin azaldı ını belirtmektedir.

ekil 7.25'de Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun sülfürik asit ortamında farklı daldırma sürelerinde elde edilen Z-frekans e rilerinin altındaki alanların zamanla azaldı ı görülmektedir. Bu durumda sülfürik asit ortamında kaplamanın korozyon performansının zamanla azaldı ı anla ılmaktadır.

ekil 7.26'da Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun ilk anda (0 saat) ve 120 saat daldırma sürelerinde sülfürik asit ortamında elde edilen Z-frekans e rileri verilmektedir. Bu e rilerde daldırma süresinin artmasıyla, korozyon e iliminin arttı ı daha belirgin bir e kilde görülmektedir.



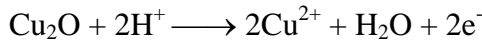
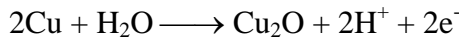
ekil 7.25 8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri



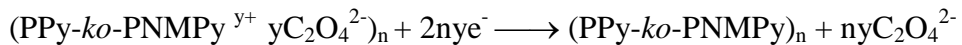
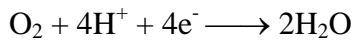
ekil 7.26 8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri

Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun ekil 7.22 açık devre potansiyeli-zaman e rilerinden görüldü ü gibi E_{ocp} de erleri, Cu elektrodun E_{ocp} de erlerinden daha anodiktir. Bu durum poli(piról-ko-N-metil piról) filmlerinin bakırını anodik olarak korudu unun göstergesidir. Ancak Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun 0,1 M H_2SO_4 içinde elde edilen zamana ba lı anodik polarizasyon e rileri ile EIS ölçümlerinden elde edilen Bode e rilerinden poli(piról-ko-N-metil piról) filmlerinin korozyon performanslarının zamanla azaldı ı görülmektedir. Polimer filmlerinin, korozyondan koruma etkisi sadece anodik koruma etkisinden kaynaklanmaz; aynı zamanda bariyer etkisi ile de ili kilidir. Bariyer etkisi ise polimerdeki porların varlı ı ve büyüklü ü ile ilgilidir. Kopolimer filmindeki mevcut porların, arasından su ve korozyif H^+ iyonları metal yüzeyine kadar ula rarak korozyonu ba latır ve zamanla korozyon hızı artar.

Hava ile doyurulmu H_2SO_4 ortamında, iletken polimerle kaplı bakırın korozyonu için a a ıdaki mekanizma verilmektedir (Duran, et al., 2009). Birinci anodik basamakta, porlardan H_2O 'nun difüzyonu ile Cu_2O oluşumu ve H^+ iyonun oluşması, ikinci basamakta da oluşan Cu_2O 'nun porlara H_2O ile birlikte taşınan H^+ iyonu ile bozunması yer almaktadır.



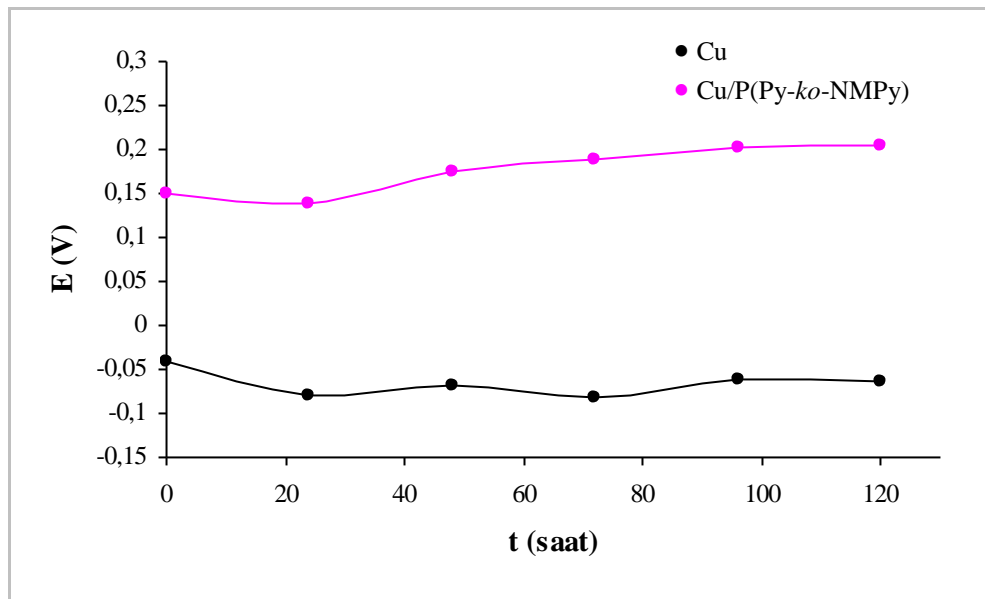
Katodik reaksiyon ise O_2 indirgenmesidir.



7.1.7 PPy-ko-PNMPy 'ün %3,5 NaCl Ortamındaki Korozyon Performansı

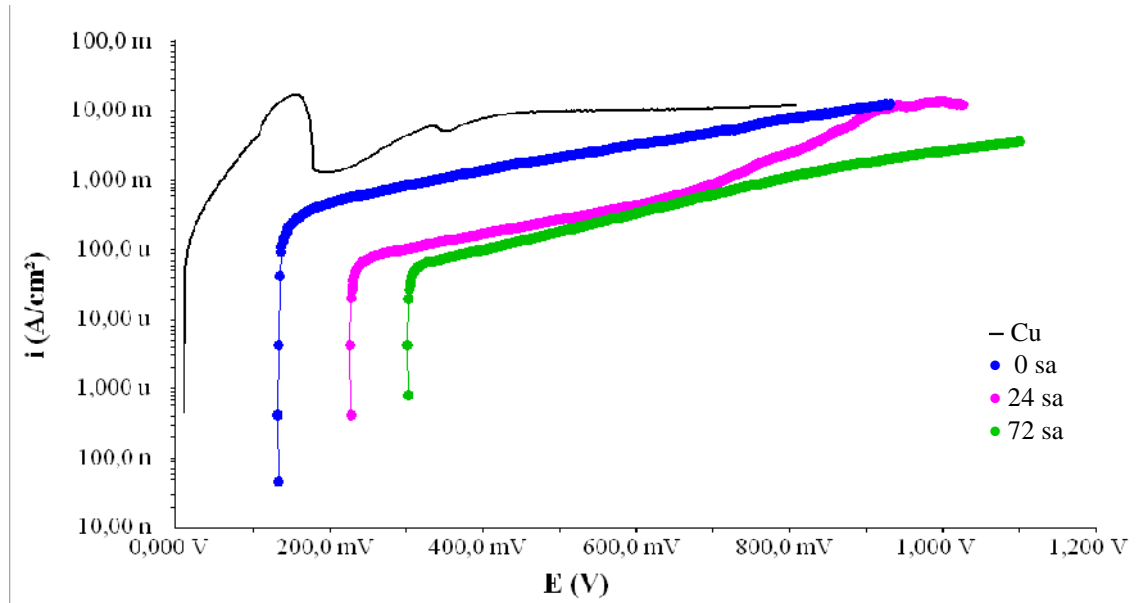
7.1.7.1 Açık devre potansiyeli - zaman e rileri

En iyi korozyon performansı veren poli(pirol-*ko-N*-metil pirol) filminin %3,5 NaCl içerisindeki korozyon performansı 120 saat boyunca açık devre potansiyeli-zaman e rileri ile incelenmiştir. Ekil 7.27 kaplanmamış bakır ile 8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy-*ko*-PNMPy elektrodun, %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E-t) e rilerini göstermektedir. Bu e rilerde Cu/PPy-*ko*-PNMPy elektrotların açık devre potansiyellerinin, kaplanmamış elektroda nazaran çok daha anodik ve kararlı oldukları görülmektedir. Bu durum, iletken kopolimer filmlerinin yükseltgenmiş halde olduğunu ve bakır için anodik koruma yaptığını göstermektedir.



ekil 7.27 %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E-t) e rileri

7.1.7.2 Zamana ba lı olarak anodik polarizasyon e rileri



ekil 7.28 Kaplanmamı bakır ile 8:2 monomer oranında kaplanan Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rileri

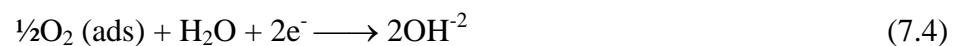
ekil 7.28'de görüldü ü gibi 8:2 monomer oranında pirol-ko-N-metil pirol kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan anodik polarizasyon e rilerinin korozyon potansiyel de erleri, kaplanmamı elektroda göre çok daha anodiktir. Anodik polarizasyon e rilerinin farklı daldırma sürelerinde incelenmesi, 8:2 pirol:N-metil pirol monomer oranında sentezlenen poli(pirol-ko-N-metil pirol) filminin 72 saatte daha dü ük akım verdi ini göstermektedir. Zamana ba lı olarak akımının giderek azaldı ı görülmektedir. Buna göre NaCl ortamında kaplamanın korozyon performansının zamanla arttı ı anla ılmaktadır.

7.1.7.3 EIS yöntemi ile kopolimerin NaCl ortamında korozyon performanslarının araştırılması

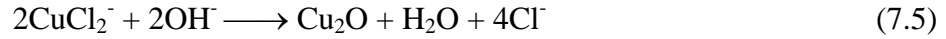
ekil 7.27'deki Cu/PPy-ko-PNMPy ve Cu elektrodun %3,5 NaCl ortamında elde edilen açık devre potansiyeli-zaman e rilerinden görüldü ü gibi polimer kaplı elektrotların potansiyel de erleri kaplanmamı elektroda göre daha pozitif olup giderek daha da anodik de erlere kaymaktadır.

Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun %3,5 NaCl çözeltisinde zamana ba lı anodik e rilerinde de görüldü ü gibi, daldırma süresi arttıkça polimer kaplı elektrodun korozyon performansı artmaktadır. ekil 7.29 ve ekil 7.30'da verilen Cu/PPy-ko-PNMPy elektrot için %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen zamana ba lı faz açısı-frekans ve Z_{mod} -frekans e rilerinden de poli(pirrol-ko-N-metil pirol)'ün korozyon performansının arttı ı anlaşılmaktadır.

%3,5 NaCl ortamında poli(pirrol-ko-N-metil pirol) filmlerinin korozyon performansının zamanla artması, Cu ve Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun klorürlü ortamdaki korozyon mekanizmalarını dikkate alarak açıklanabilir. Bakırın NaCl ortamındaki korozyonu, difüzyon kontrollüdür. Klorür iyonu polimer yapısında bulunan gözeneklerden geçip metal yüzeyine ula rarak, öncelikle adsorbe bakır (I) klorür filmi olu turur. Daha sonra da çözünür bakır (I) klorür kompleksleri olu turur. Katodik reaksiyon ise O₂ indirgenme reaksiyonudur.



Çözünür CuCl_2^- ürün ise hidroliz olarak bakır (I) oksit oluşur.

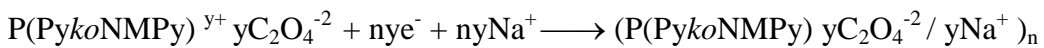


Bakır (I) oksit ve bakır (II) oksit (CuO), bakır (II) hidroksit (Cu(OH)_2) ya da $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 'e yükseltgenir.

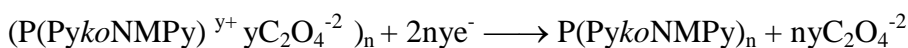
Bakır yüzeyinde korozyon sonucu oluşan CuCl filmi ile az çözünür bakır oksit, ve bakır hidroksit, bakır daha fazla korozyondan korunur. Dolayısıyla bakırın sodyum klorür ortamındaki korozyon direnci, sözü edilen bakır bileşiklerinin katmanlı mesine bağlıdır.

Poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) kaplı bakır elektrot sodyum klorür çözeltisine daldırıldığında zaman polimerin gözeneklerinden çözelti difüzlenerak bakır yüzeyine ulaşır. Reaksiyon (7.1-7.4) ile gösterilen korozyon süreci başlar. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan CuCl filmi korozyon direncinin artmasına neden olduğu gibi reaksiyon (5) sonucu oluşan az çözünür Cu_2O 'in yükseltgenmiş halde bulunan poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol)'ün katalitik etkisiyle az çözünür CuO , Cu(OH)_2 'den oluşan pasif tabakanın katmanlanmasına neden olarak korozyon direncini artırır. Ayrıca poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) filminde daldırma süresi arttıkça doplayıcı iyonun polimer yapısından ayrılıp az çözünür bakır oksalat oluşması, korozyon direncinin daldırma süresince artmasında etkili olmaktadır. Sodyum klorür çözeltisine daldırılmış $\text{Cu/poli(pirol-ko-N-metil pirol)}$ elektrotta, zamanla metal/polimer arayüzeyinde başlıca etkileşimlerin yer alabileceği düşünülebilir.

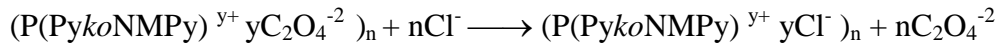
a) PPy-*ko*-PNMPy filmlerinin oksalat iyonu açığa çıkmadan indirgenmesi;



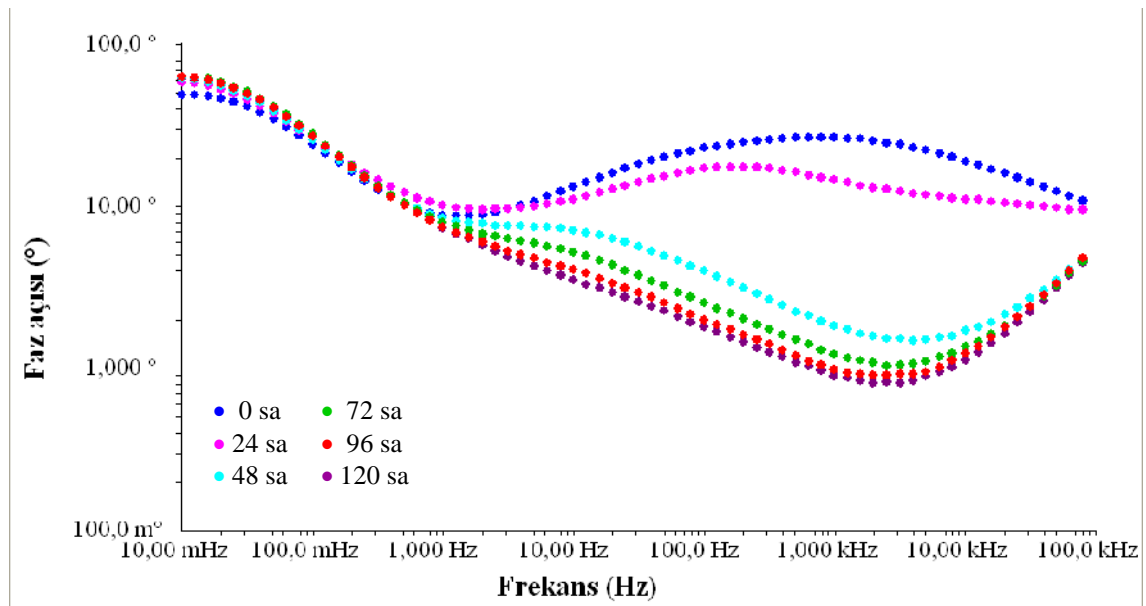
b) PPy-*ko*-PNMPy'nin indirgenirken $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ iyonunun açığa çıkması;



Polimer yapısında bulunan okzalal iyonu ile klorür iyonunun yer de i tirmesi;



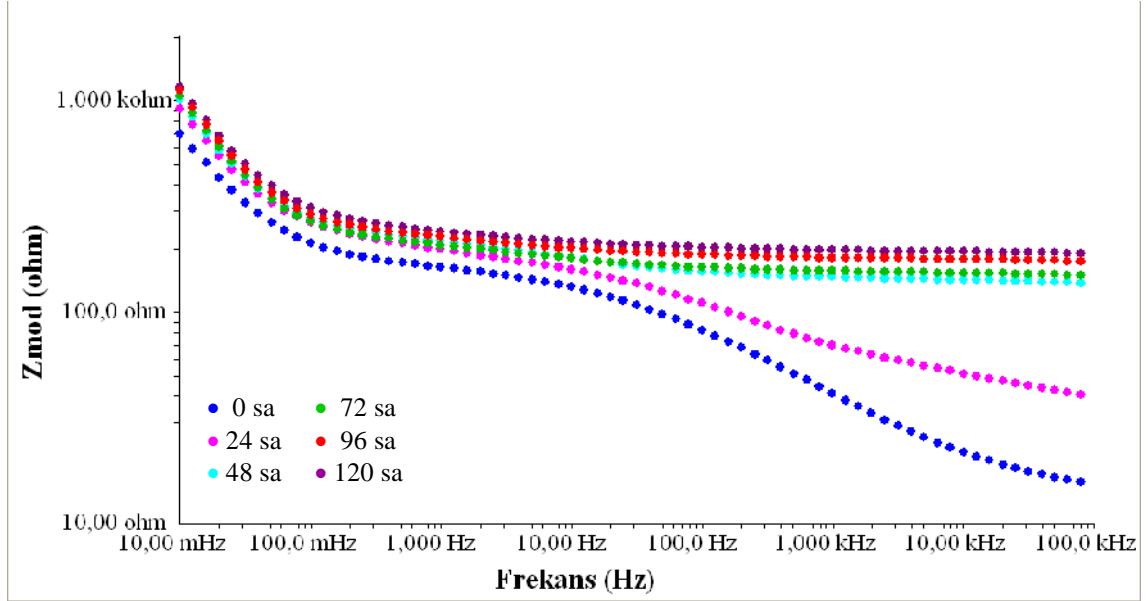
Bu reaksiyonların yer alması koruyucu etkiye sahip az çözümlü bakır bile iklere (bakır okzalal) olu umunu hızlandırır. Benzer etkile imler, sodyum sakarinat ortamında bakır üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilm i poli(pirrol) filmlerinin % 3 NaCl ortamındaki korozyon davranı ları için de önerilm i tir (Bazzaoui, et al., 2007).



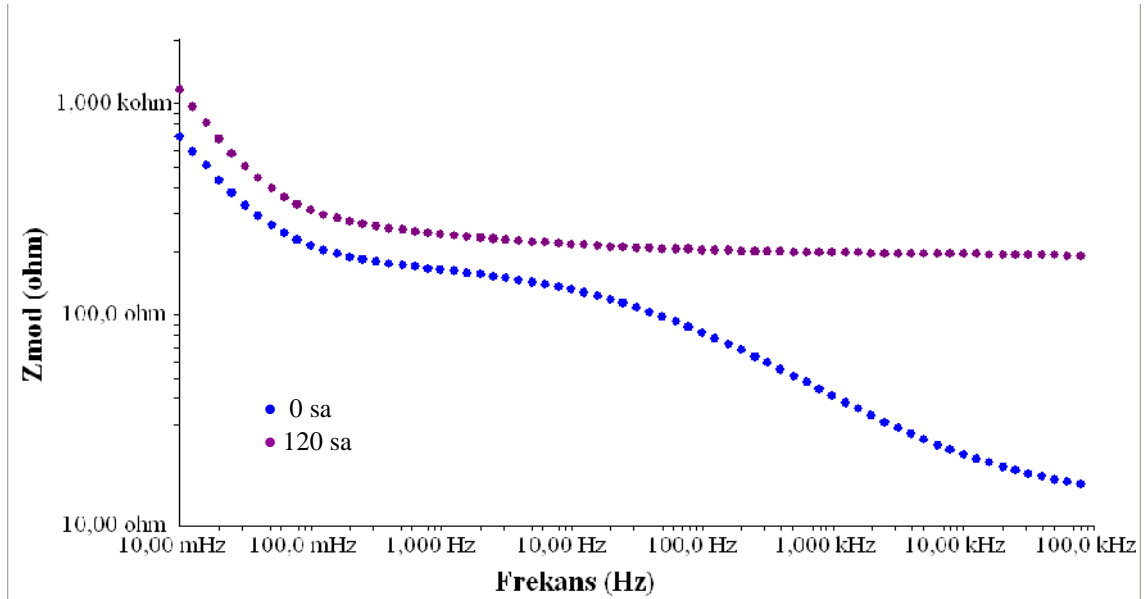
ekil 7.29 8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rileri

ekil 7.29'da Cu/PPy-ko-PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rilerinden, dü ük frekans bölgesindeki faz açısının (metal davranı ı, korozyon direnci ile ili kili) zamanla artarken yüksek frekans bölgesindeki faz açısının (polimerin direnci ile ili kili) zamanla azaldı ı görülmektedir. Bu durum, sodyum klorür ortamında metalin korozyon hızının arttı rını ve filmin direncinin azaldı rını gösterir.

ekil 7.30'da Cu/PPy-*ko*-PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde elde edilen Z-frekans e rilerinin altındaki alanların zamanla hızlı ekilde arttı ı görülmektedir. Bu durumda sodyum klorür ortamında kaplamanın korozyon performansının, zamanla arttı ı anlaşılmaktadır.



ekil 7.30 8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy-*ko*-PNMPy elektrodun NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri



ekil 7.31 8:2 Py:NMPy monomer oranında kaplanan Cu/PPy-*ko*-PNMPy elektrodun NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri

ekil 7.31, Cu/PPy-*ko*-PNMPy kopolimer kaplı elektrodun ilk anda (0saat) ve 120 saat daldırma sürelerinde, %3,5 NaCl ortamında elde edilen Z-frekans e rilerinin daldırma süresinin artmasıyla, korozyon e iliminin azaldı nı daha belirgin bir ekilde göstermektedir.

7.2 Poli(pirol)/Poli(*N*-metil pirol) Filmlerinin Sentezi

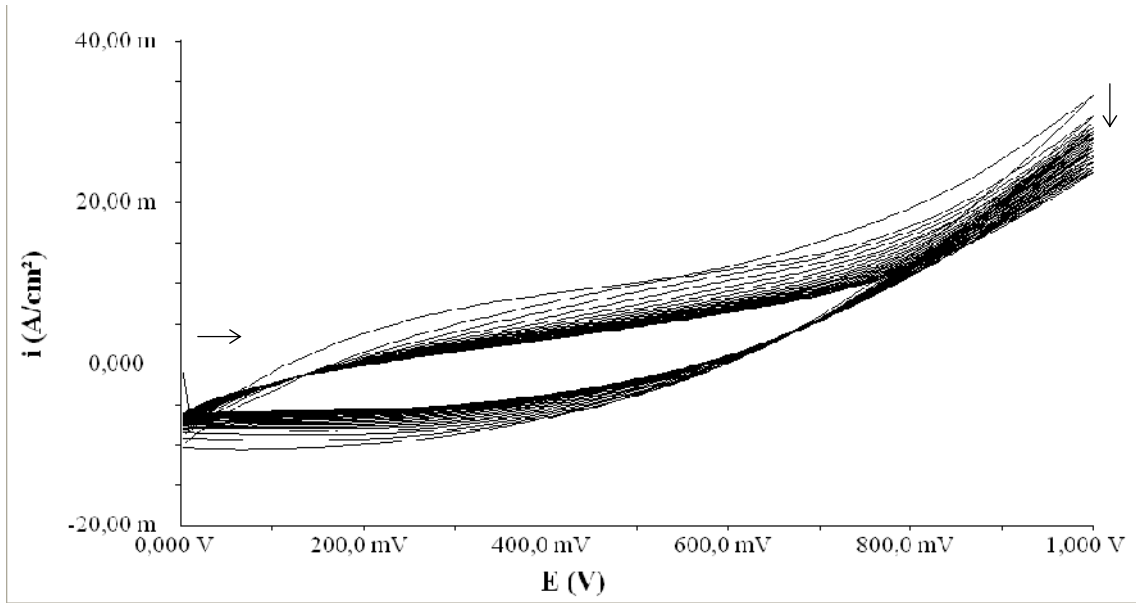
7.2.1 Bakır üzerinde (Cu/PPy/PNMPy) çift kaplamaların sentezi

Bölüm 7.1.2’de anlatıldı ı gibi okzalik asit ortamında 20 mV/s tarama hızında üç döngü alınarak pasifle tirilmi bakır elektrot yüzeyinde, çift kaplamaların sentezi gerçeikle tirilmi tir.

Pasifle tirilmi bakır elektrot yüzeyinde, 0,1 M pirol içeren 0,3 M okzalik asit ortamında +0,3 V ile +1,2 V potansiyel aralı nda 30 mV/s tarama hızıyla 10 döngüde pirolün elektropolimerizasyonu gerçeikle tirilmi tir. ekil 7.9’da pasifle tirilmi Cu elektrot yüzeyinde poli(pirol) kaplanmasına ait voltamogram verilmi tir. Bakır elektrot pasifle tirilip poli(pirol) ile kaplandıktan sonra, Cu/PPy elektrot reaksiyon ortamından uzakla tırılarak saf su ile yıkanıp havada kurutularak ikinci kaplamaya hazır hale getirilmi tir.

ekil 7.32, Cu/PPy elektrodun 0,1 M *N*-metil pirol içeren 0,3 M okzalik asit çözeltilisinde kaydedilen yirmi döngülü voltamogramını göstermektedir. 0 V ile +1,0 V potansiyel aralı nda kaydedilen voltamogramda +0,580 V’da gözlenen pik *N*-metil pirol monomerin yükseltgenmesine aittir. Döngü sayısının artmasıyla monomerin yükseltgenmesine ait pik akımının sonraki döngülerde giderek azaldı ı görülmektedir. Bu pikin daha anodik potansiyele kayması, *N*-metil pirolün elektropolimerizasyonu ile Cu/PPy elektrot yüzeyinde poli(*N*-metil pirol) filmin olu tu unu göstermektedir. İlk döngüde monomerin yükseltgenmesi ile polimer olu umu ba lamı olup, voltamogramda geri dönü te +0,235 V civarında polimerin indirgenmesine ait yayvan pik ortaya çıkmaktadır. Polimerin yükseltgenmesine ait pik ise ikinci döngüden itibaren

+0,350 V civarında görülmektedir. Yirmi döngü sonunda elektrot yüzeyinde, siyah renkli Poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) filmi elde edilmiştir. Cu/PPy/PNMPy elektrot reaksiyon ortamından çıkarılarak monomer ve oligomerlerin yüzeyden uzaklaştırılması amacıyla saf su ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur.

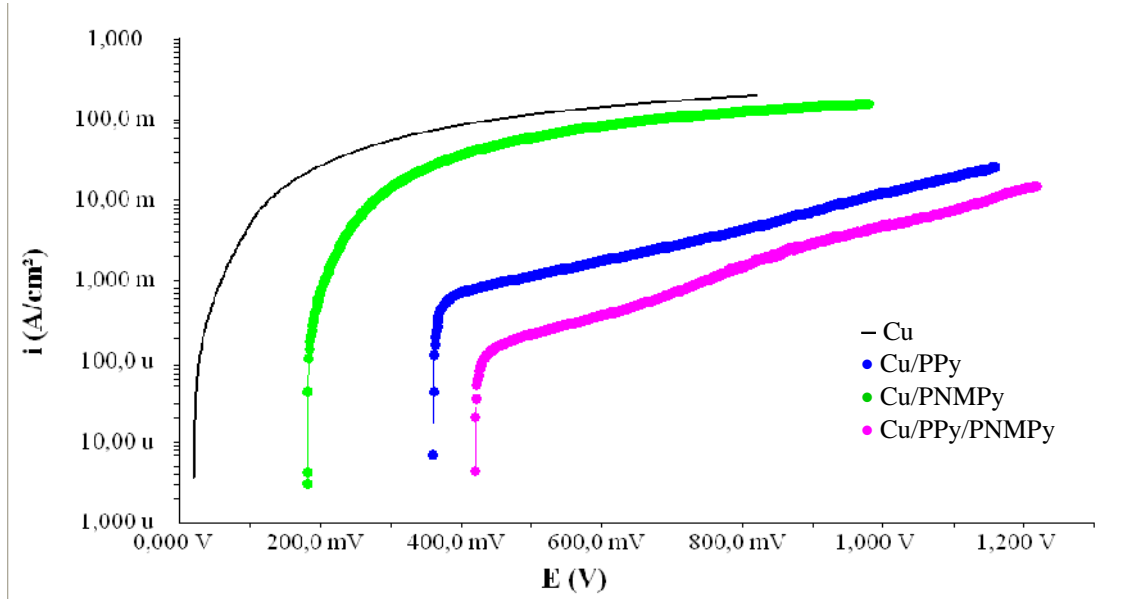


ekil 7.32 Cu/PPy elektrodun 0,1 M NMPy içeren 0,3 M H₂C₂O₄ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla elde edilen 20 döngülü voltamogram (Pot. aralı ı:0,0 +1,0V)

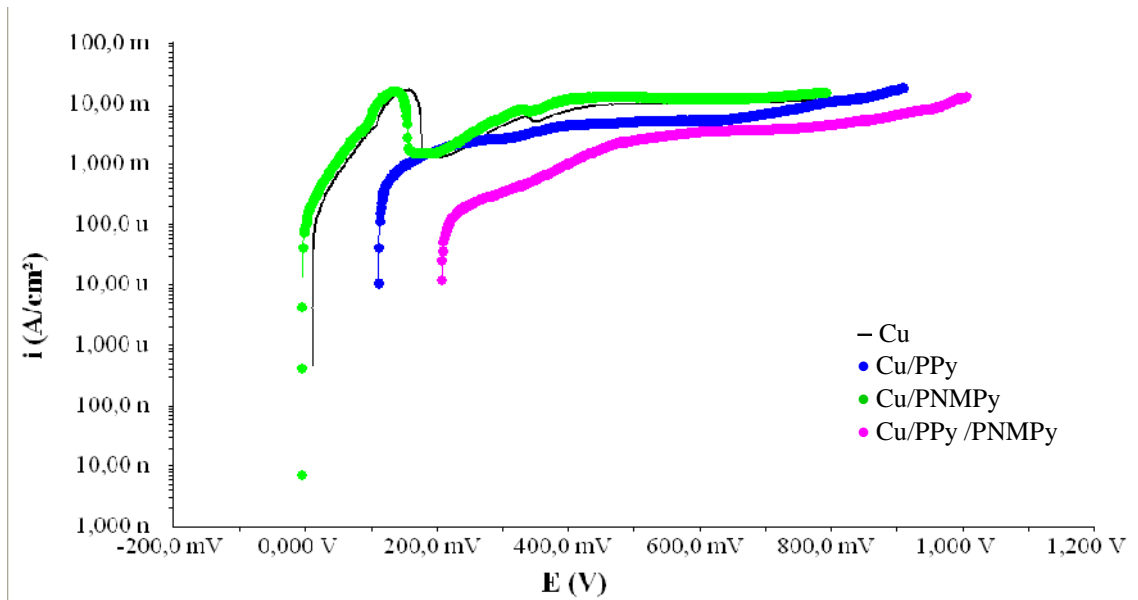
7.2.2 PPy/PNMPy çift kaplamasının korozyon performansının PPy ve PNMPy tek kaplamalarının korozyon performansları ile karşılaştırılması

ekil 7.33'de görüldüğü gibi Cu/PPy, Cu/PNMPy, Cu/PPy/PNMPy kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında alınan anodik polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyeli değerleri, kaplanmamış elektroda göre çok daha anodiktir. Anodik polarizasyon eğrilerinin incelenmesiyle 0,1 M pirol içeren oksalik asit ortamında biriktirilen poli(pirol) üzerine, 0,1 M *N*-metil pirol içeren 0,3 M oksalik asit ortamında sentezlenen poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) çift kaplamasının en düşük akım yoğunluğu verdiği görülmektedir. Cu/PPy kaplaması ve Cu/PNMPy elektroda göre daha düşük akım yoğunluğu vermesinden dolayı üzerine, 0,1 M H₂SO₄ ortamında çift

kaplamanın korozyon performansının tek kaplamalardan daha üstün olduğunu anlamaktadır.



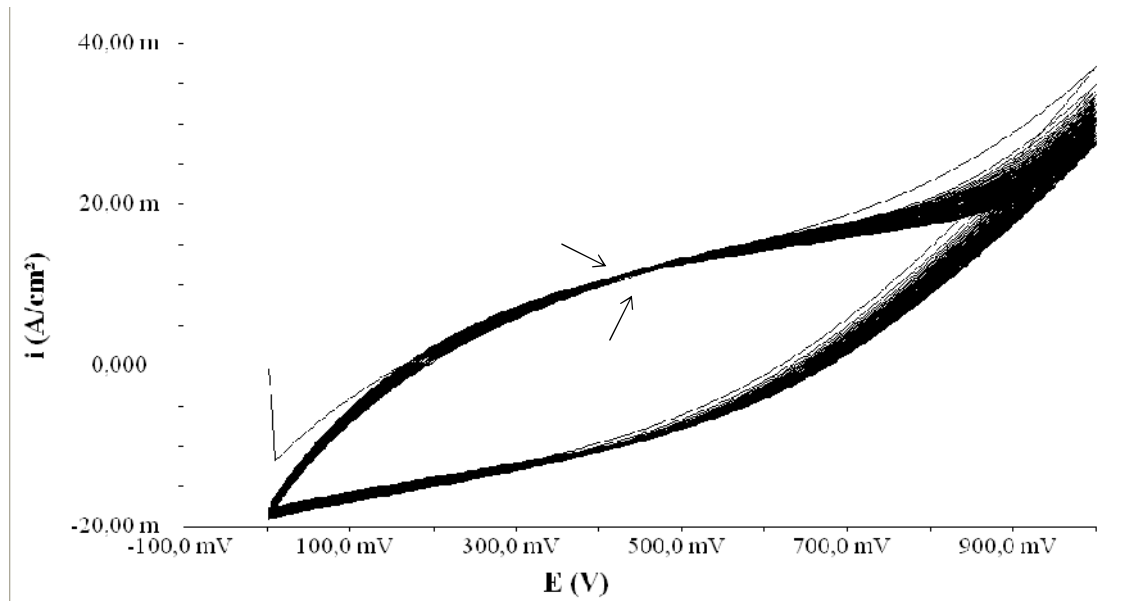
ekil 7.33 Kaplanmamı , homopolimerle kaplanmı ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1M H₂SO₄ ortamında kaydedilen anodik polarizasyon e rileri



ekil 7.34 Kaplanmamı , homopolimerle kaplanmı ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında kaydedilen anodik polarizasyon e rileri

ekil 7.34'de görüldü ü gibi Cu/PPy, Cu/PNMPy, Cu/PPy/PNMPy kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında alınan anodik polarizasyon e rilerinin korozyon potansiyel de erleri kaplanmamı elektroda göre çok daha anodiktir. Anodik polarizasyon e rilerinin incelenmesiyle 0,1 M pirol içeren okzalik asit ortamında biriktirilen poli(pirol) üzerine, 0,1 M *N*-metil pirol içeren 0,3 M okzalik asit ortamında sentezlenen poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) filminin daha dü ük akım yo unlu u verdi i görülmektedir. Cu/PPy kaplamanın Cu/PNMPy kaplamasına göre daha dü ük akım yo unlu u verdi i, Cu/PNMPy kaplamasının da %3,5 NaCl ortamında kaplanmamı elektrodun korozyon akımına yakla ık de erlerde oldu u görülmektedir. Cu/PPy/PNMPy kaplamanın, Cu/PPy ve Cu/PNMPy kaplamasına göre daha dü ük akım yo unlu u vermesinden anla ılaca ı üzere, %3,5 NaCl ortamında çift kaplamanın korozyon performansının tek kaplamalardan daha üstün oldu u anla ılmaktadır.

7.2.3 Kararlılık testleri

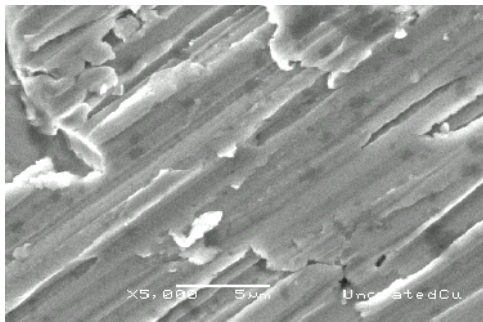


ekil 7.35 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,3 M H₂C₂O₄ ortamında 30 mV/s tarama hızıyla kaydedilen 50 döngülü voltamogramı (Pot. aralı ı: 0,0 +1,0 V)

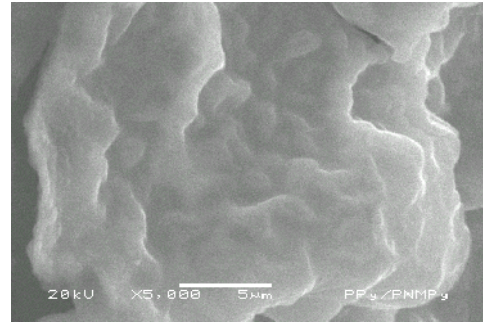
ekil 7.35'de kaydedilen PPy/PNMPy filminin kararlılık testine ait voltamogram görülmektedir. Buna göre filmin kararlılı ı; $9,86 \text{ mA/cm}^2 - 9,31 \text{ mA/cm}^2 = 0,55 \text{ mA/cm}^2$

olarak hesaplanmaktadır. Poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) kopolimeri ile poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) çift kaplamasının kararlılıkları karılaştırıldı. İnceleme sırasında PPy/PNMPy filminde elli döngü sonunda polimerin yükseltgenmesine ait ilk ve son döngüler arasındaki akım farkı en az oldu. Bundan, PPy/PNMPy filminin daha kararlı olduğunu görülmektedir. Bu farklı kaplama için kararlılık sıralaması, PPy/PNMPy > PPy-*ko*-PNMPy şeklindedir.

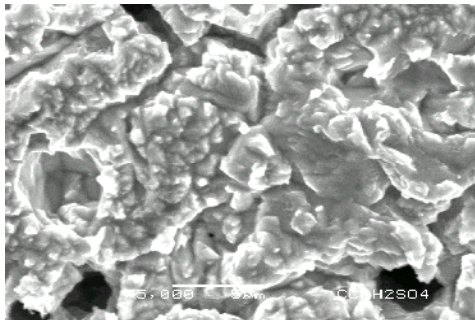
7.2.4 PPy/PNMPy filmlerinin morfolojik karakterizasyonu



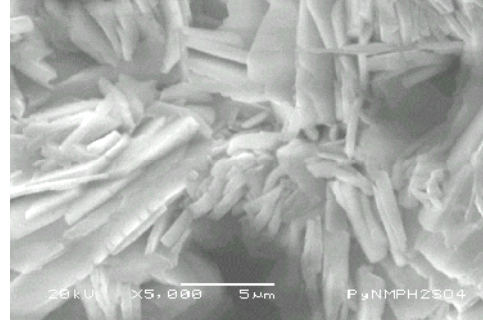
a) Cu



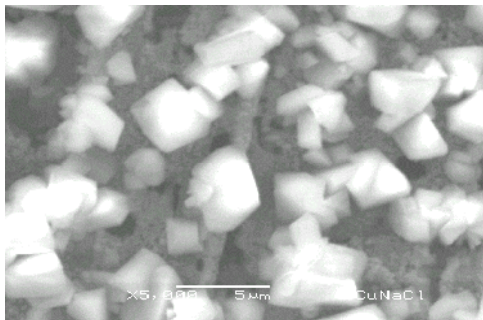
b) Cu/PPy/PNMPy



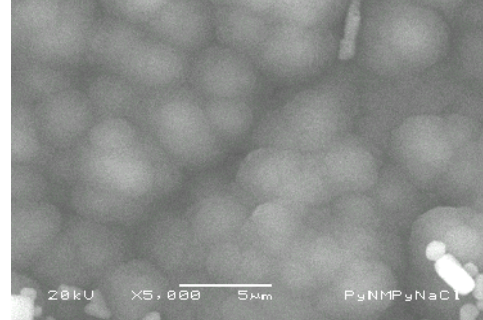
c) Kaplanmamı Cu elektrodun H₂SO₄ ortamında 72 sa korozyonundan sonra



d) Cu/PPy/PNMPy filminin H₂SO₄ ortamında 72 sa korozyonundan sonra



e) Kaplanmamı Cu elektrodun NaCl ortamında 72 sa korozyonundan sonra



f) Cu/PPy/PNMPy filminin NaCl ortamında 72 sa korozyonundan sonra

ekil 7.36 Kaplanmamı ve polimer film ile kaplı bakır elektrotların SEM mikroagrafları

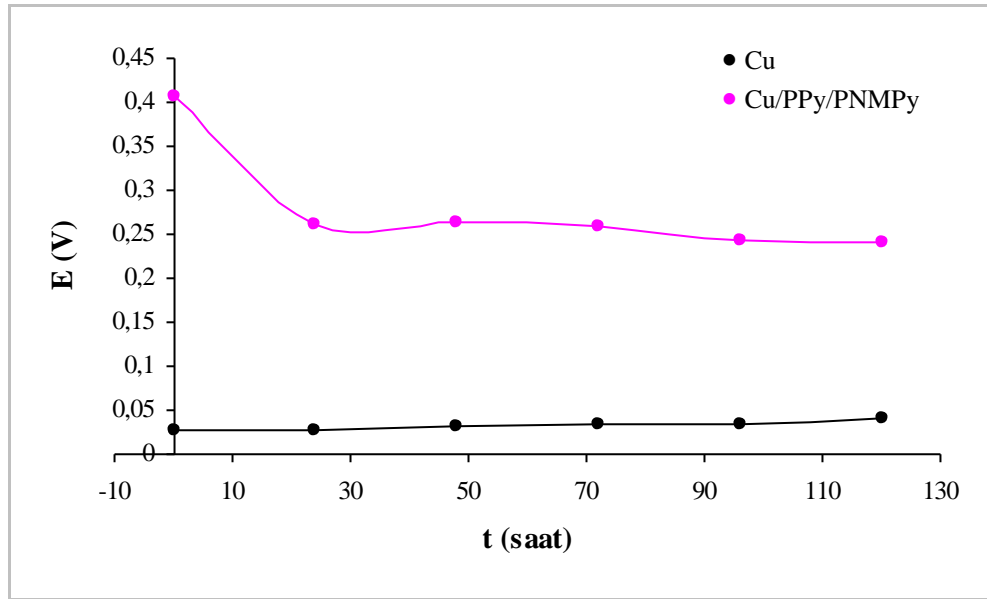
ekil 7.36 b’de verilen SEM görüntüleri incelendi i zaman Cu/PPy/PNMPy çift kaplanmı elektrot görüntülerinin ekil 7.19’da verilen poli(piyrol) ve poli(*N*-metil piyrol) homopolimerlerinden çok farklı oldu u anla ılabılır. Bu çift kaplamanın oldu unun göstergesidir.

ekil 36 b ve d kar ıla tırıldı ında verilen Cu/PPy/PNMPy elektrodun 72 saat 0,1 M H₂SO₄ ortamında bekletildikten sonra alınan SEM görüntüsünden, su alma nedeniyle çift kaplamanın sıkı yapısının gev edi i ve yırtılmaların oldu u anla ılabilmektedir. ekil 36 e’de kaplanmamı Cu elektrodun %3,5 NaCl ortamında 72 saat bekletilmesinden sonra elde edilen SEM görüntüsünde yüzeyde korozyon sonucu olu an koruyucu özelli e sahip kristalilik yapılar görülmektedir. ekil 7.36 f’de Cu/PPy üzerine kaplanmı olan PNMPy filminin sıyrılıp daha sıkı yapıda PPy filmlerine benzer bir görüntü olu turdu u anla ılmaktadır.

7.2.5 PPy/PNMPy’nin 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansı

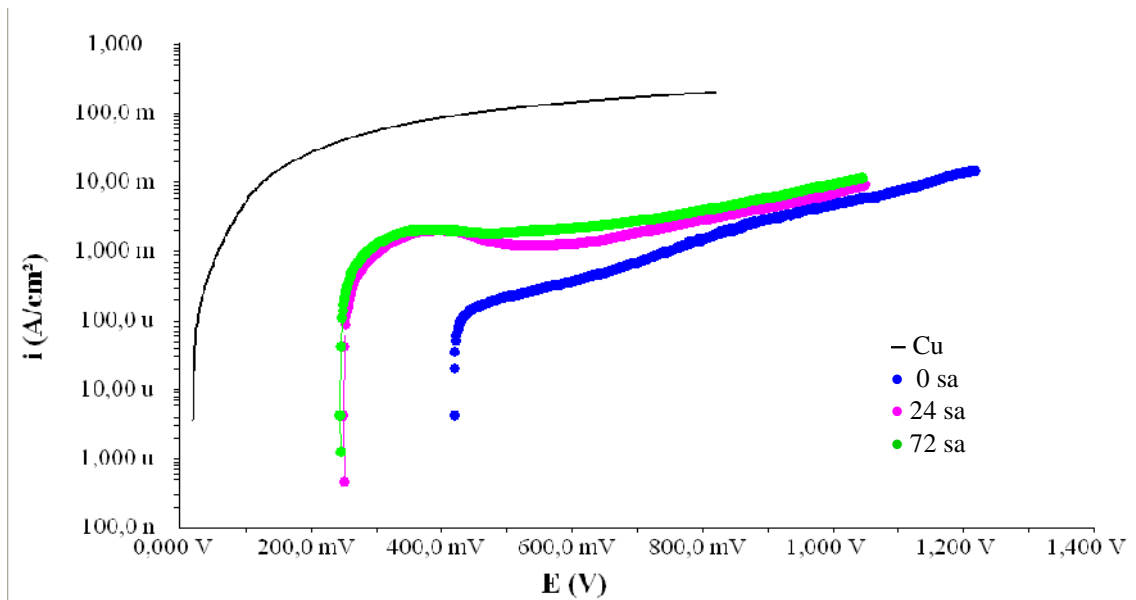
7.2.5.1 Açık devre potansiyeli - zaman e rileri

PPy/PNMPy filminin 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansı, 120 saat boyunca açık devre potansiyeli-zaman e rileri ile incelenmi tir. ekil 7.37’da kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla de i imi (E-t) e rileri verilmektedir. E riden Cu/PPy/PNMPy elektrodun açık devre potansiyelinin kaplanmamı bakıra göre çok daha anodik ve kararlı oldukları görülmektedir. Bu durum, PPy/PNMPy filminin yükseltgenmi halde oldu unu ve bakır için anodik koruma yaptı ını göstermektedir.



ekil 7.37 Kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E-t) eğrileri

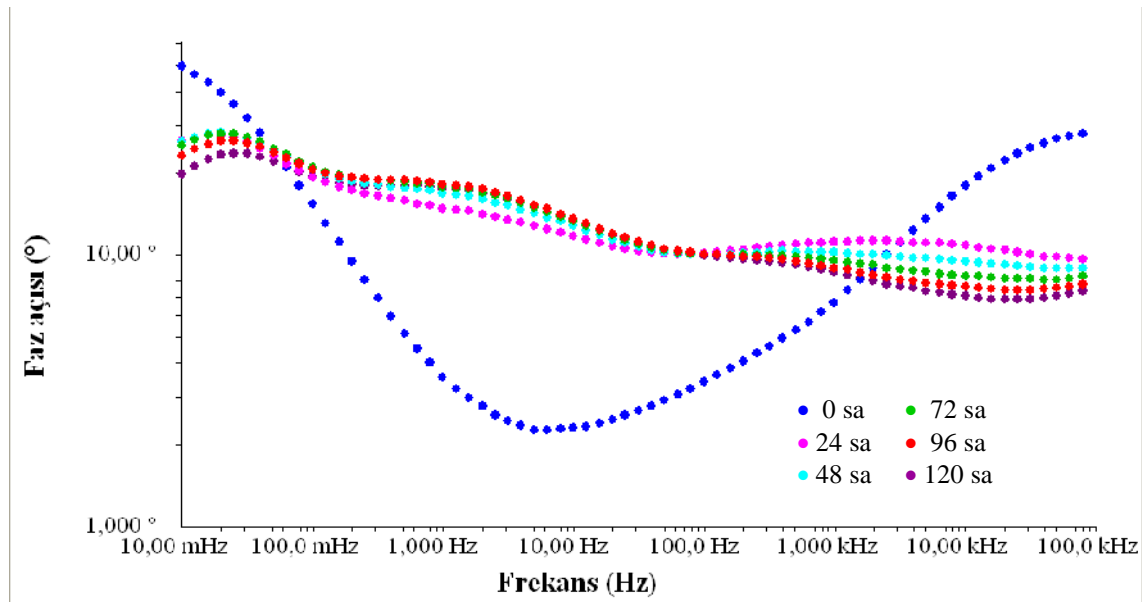
7.2.5.2 Zamana bağlı anodik polarizasyon eğrileri



ekil 7.38 Kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri

ekil 7.38'de görüldü ü gibi Cu/PPy/PNMPy elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde alınan anodik polarizasyon e rilerinin korozyon potansiyeli de erleri kaplanmamı bakıra göre çok daha anodiktir. Anodik polarizasyon e rilerinin farklı daldırma sürelerinde incelenmesinden PPy/PNMPy çift kaplı polimer filmlerinin ilk anda daha iyi korozyon performansı verdi i görülmektedir. Filmin direncinin zamanla, giderek azaldı ı görülmektedir. Bu durumda H₂SO₄ ortamında kaplamanın korozyon performansının, zamanla azaldı ı anlaşılmaktadır.

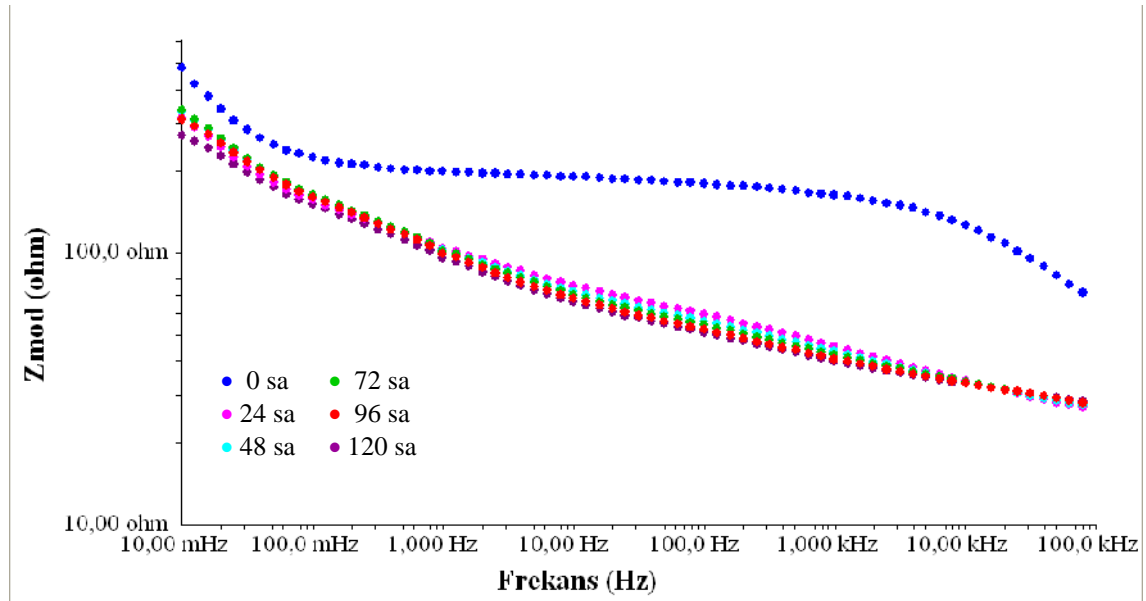
7.2.5.3 EIS yöntemi ile çift kaplamanın H₂SO₄ ortamında korozyon performanslarının araştırılması



ekil 7.39 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rileri

ekil 7.39'da Cu/PPy/PNMPy elektrodun H₂SO₄ ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rilerinden, düşük frekans bölgesindeki faz açısı ile yüksek frekans bölgesindeki faz açısının ilk anda hızla azaldı ı, sonra zamanla azalma hızının daha yavaş oldu u görülmektedir. Bu durum sülfürik asit ortamında

metalin korozyon hızının önce hızlı arttı ını sonra önemli bir de i iklik olmadı ını ve filmin direncinde ilk andan sonra pek bir de i iklik olmadı ını göstermektedir.



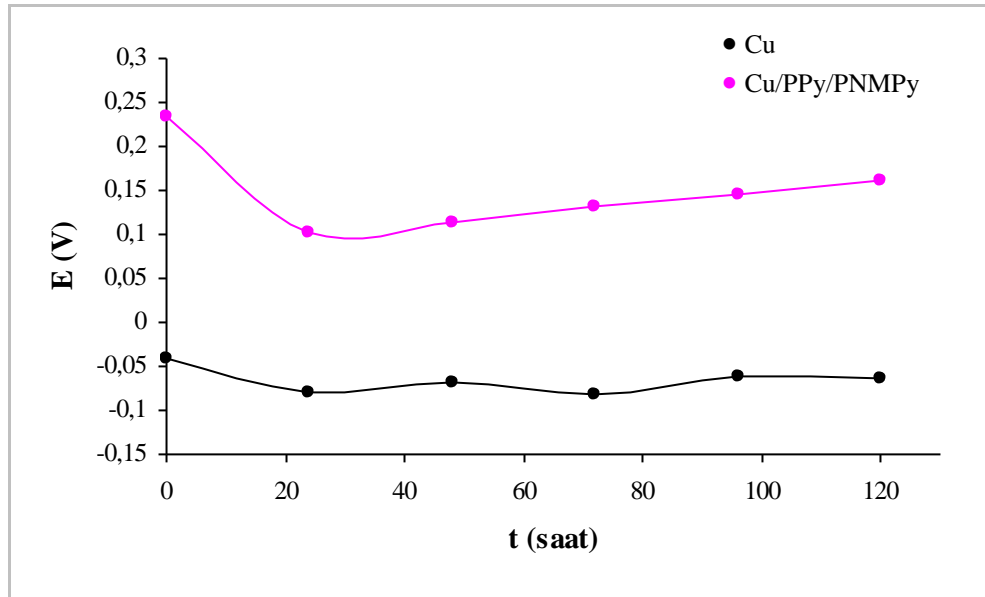
ekil 7.40 Cu/PPy/PNMPy elektrodun 0,1 M H_2SO_4 ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri

ekil 7.40'da Cu/PPy/PNMPy elektrodun sülfürik asit ortamında farklı daldırma sürelerinde elde edilen Z-frekans e rilerinin altındaki alanların ilk andan sonra azaldı ı ancak artan daldırma sürelerinde korozyon performansının azalmasıyla, e rilerin altındaki alanlardaki azalmanın pek fazla olmadı ı görülmektedir. Buradan, yüksek frekans ve dü ük frekanslardaki faz açılarının daldırma süreleriyle de i imlerinin uyum içinde oldu u anlaşılmaktadır. Buna göre sülfürik asit ortamında kaplamanın korozyon performansının, zamanla azaldı ı anlaşılmaktadır.

7.2.6 PPy/PNMPy'nin %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performansı

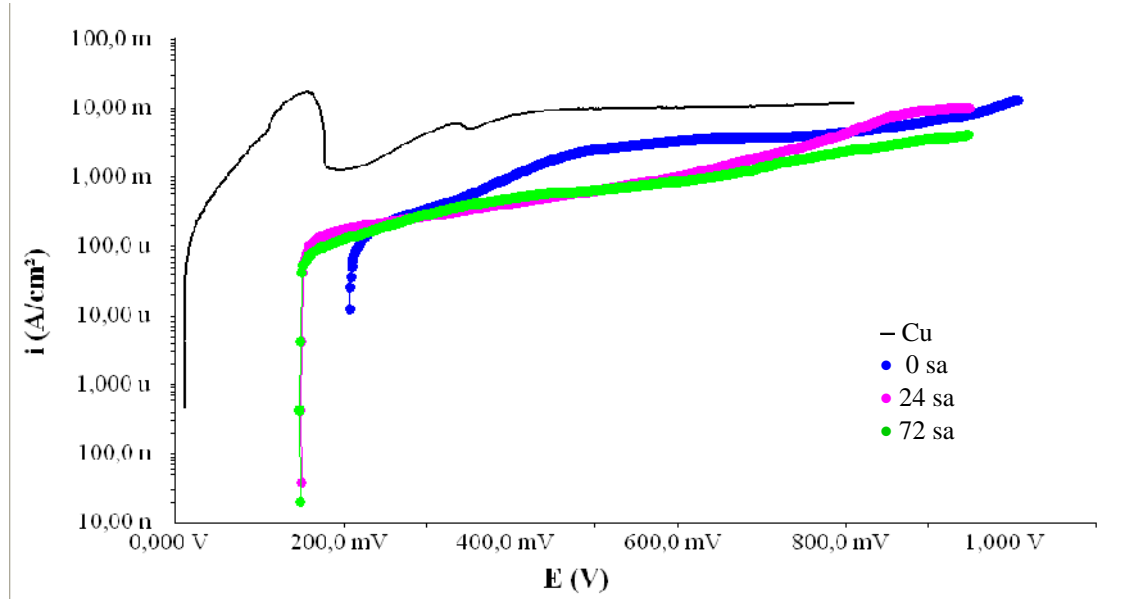
7.2.6.1 Açık devre potansiyeli - zaman e rileri

Poli(pirrol)/poli(*N*-metil pirrol) filminin %3,5 NaCl içerisindeki korozyon performansı 120 saat boyunca açık devre potansiyeli-zaman e rileri ile incelenmiştir. Şekil 7.41 kaplanmamış bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E-t) e rilerini göstermektedir. E rilerde Cu/PPy/PNMPy elektrodun açık devre potansiyelinin kaplanmamış elektroda göre çok daha anodik ve kararlı oldukları görülmektedir. Bu durum, çift kaplı iletken polimer filmlerinin yükseltgenmiş halde olduğunu ve bakır için anodik koruma yaptığını göstermektedir.



Şekil 7.41 Kaplanmamış bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (E-t) e rileri

7.2.6.2 Zamana ba lı anodik polarizasyon e rileri



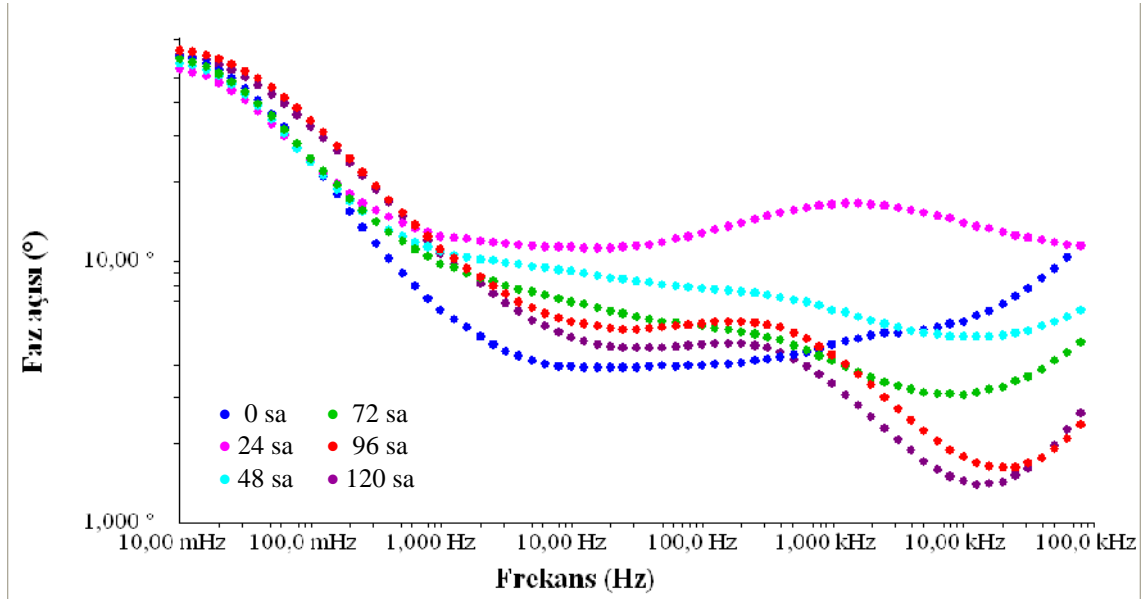
ekil 7.42 Kaplanmamı bakır ile Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rileri

ekil 7.42’de görüldü ü gibi Cu/PPy/PNMPy elektrotların %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen anodik polarizasyon e rilerinde korozyon potansiyeli de erleri kaplanmamı bakır elektroda göre çok daha anodiktir. Anodik polarizasyon e rilerinin farklı daldırma sürelerinde incelenmesi, sentezlenen PPy/PNMPy filmin 72 saatte daha dü ük akım verdi ini göstermektedir. Zamana ba lı olarak akımın çok olmamakla beraber azaldı ı görülmektedir. Buna göre sodyum klorür ortamında kaplamanın korozyon performansının zamanla pek de i medi i anla ılmaktadır.

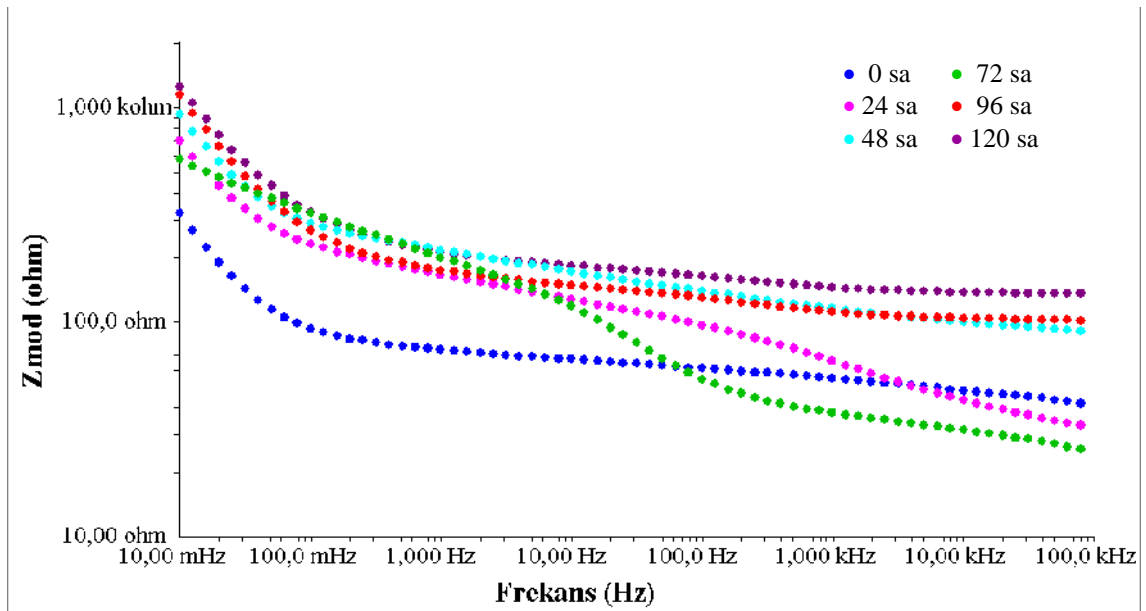
7.2.6.3. EIS yöntemi ile çift kaplamanın NaCl ortamında korozyon performanslarının ara tırılması

ekil 7.43’de Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rilerinden dü ük frekans bölgesindeki faz

açısında zamanla az da olsa artı ve 120 saatte sabitlenme oldu u; ancak yüksek frekans bölgesindeki faz açısının zamanla azaldı ı görülmektedir.



ekil 7.43 Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen faz açısı-frekans e rileri



ekil 7.44 Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rileri

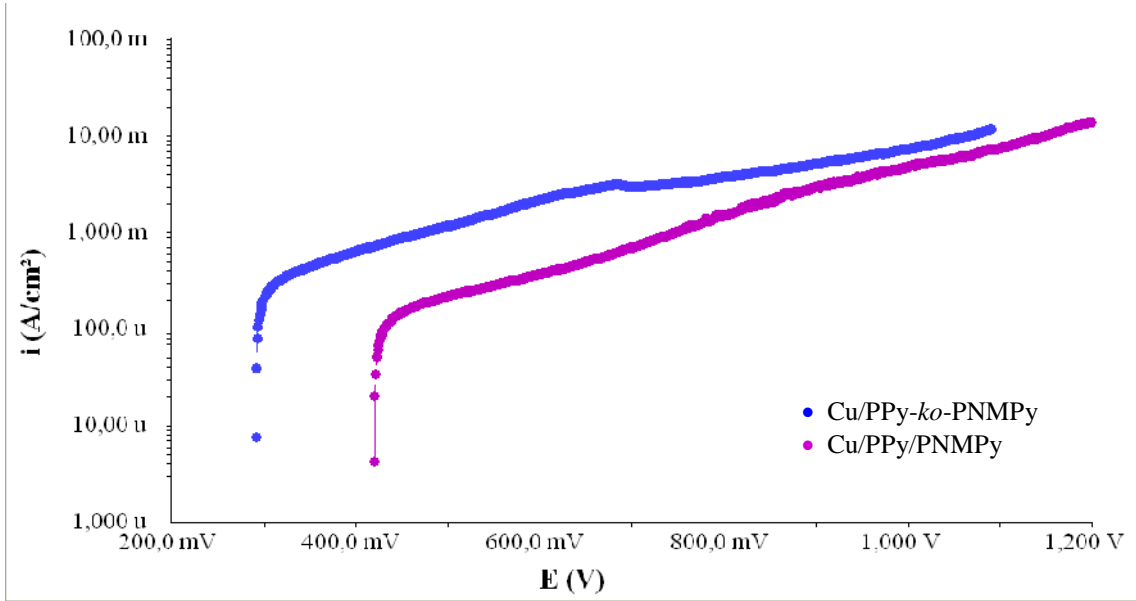
ekil 7.44'de Cu/PPy/PNMPy elektrodun %3,5 NaCl ortamında farklı daldırma sürelerinde kaydedilen Z-frekans e rilerinin altındaki alanların zamanla arttı ı görülmektedir. Bu durumda, NaCl ortamında kaplamanın korozyon performansının zamanla arttı ı anla ılmaktadır.

7.3 (PPy-ko-PNMPy) ve (PPy/PNMPy) Kaplamaların Kar ıla tırılması

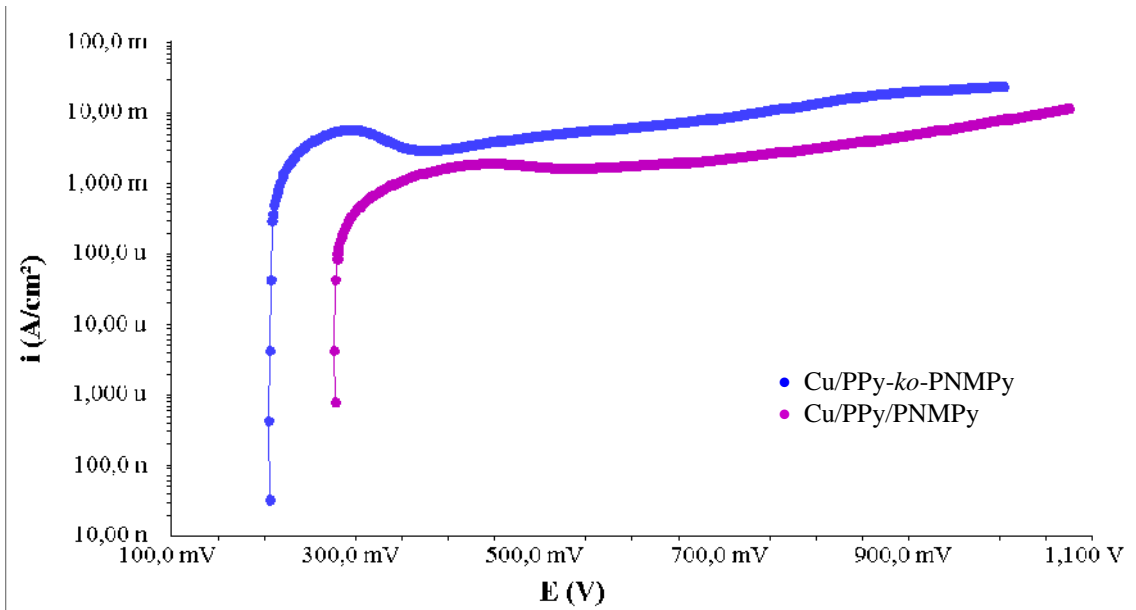
7.3.1 (PPy-ko-PNMPy) ve (PPy/PNMPy) kaplamaların 0,1 M H₂SO₄ ortamında korozyon performanslarının kar ıla tırılması

ekil 7.45'de Cu/PPy-ko-PNMPy ve Cu/PPy/PNMPy elektrotlar için 0,1 M H₂SO₄ ortamında ilk daldırma anında kaydedilen anodik polarizasyon e rilerinde, PPy/PNMPy çift kaplamasının PPy-ko-PNMPy kopolimerinden daha dü ük akım verdi i görülmektedir.

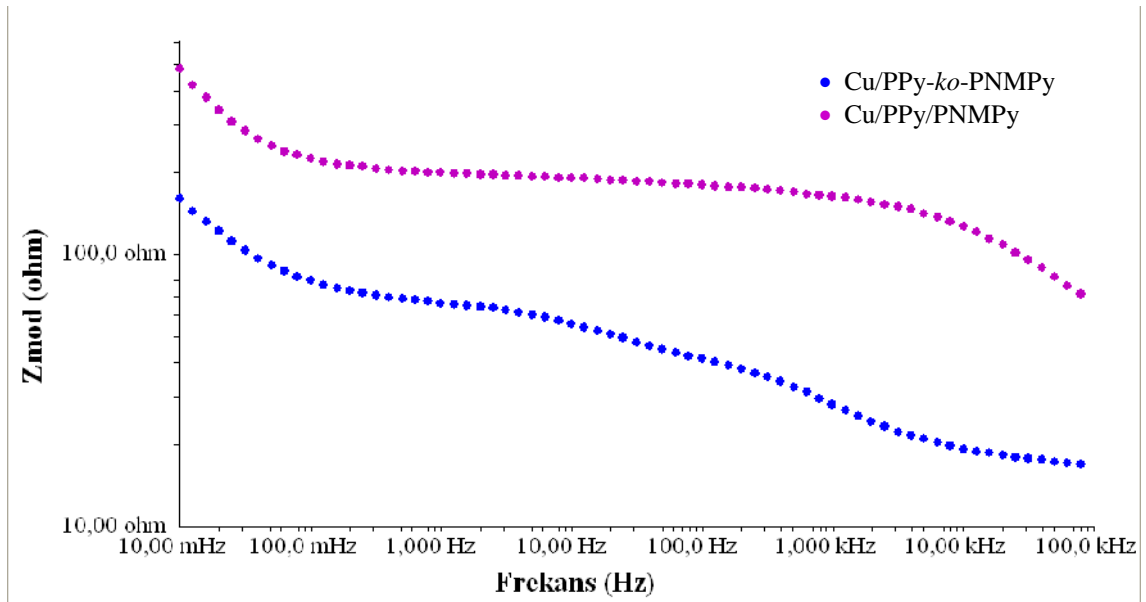
ekil 7.46'da Cu/PPy-ko-PNMPy ve Cu/PPy/PNMPy elektrotlar için 0,1 M H₂SO₄ ortamında 72 saatlik daldırma süresinde kaydedilen anodik polarizasyon e rilerinde, PPy/PNMPy çift kaplamasının PPy-ko-PNMPy kopolimerinden daha dü ük akım verdi i görülmektedir.



ekil 7.45 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında daldırma süresinin başlangıcında kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri

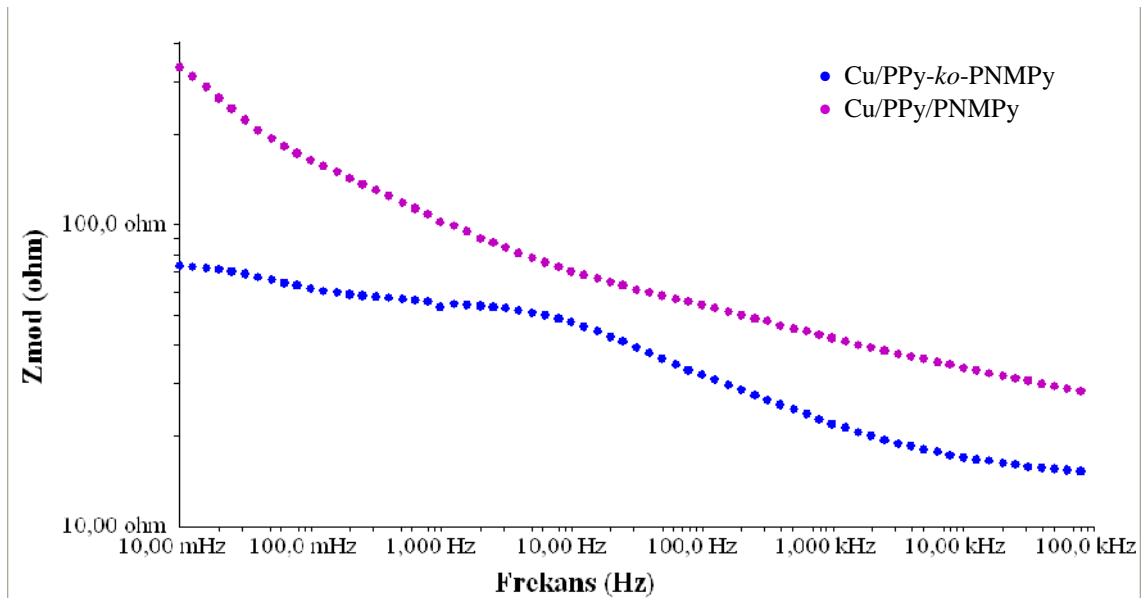


ekil 7.46 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H₂SO₄ ortamında 72 saatlik daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon eğrileri



ekil 7.47 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 ortamında daldırma süresinin başlangıcında kaydedilen Z-frekans e rileri

ekil 7.47'deki Z-frekans e rileri de ilk daldırma anında, PPy/PNMPy çift kaplamasının, bakırın H_2SO_4 ortamındaki korozyonu için daha iyi performans verdi ini göstermektedir.



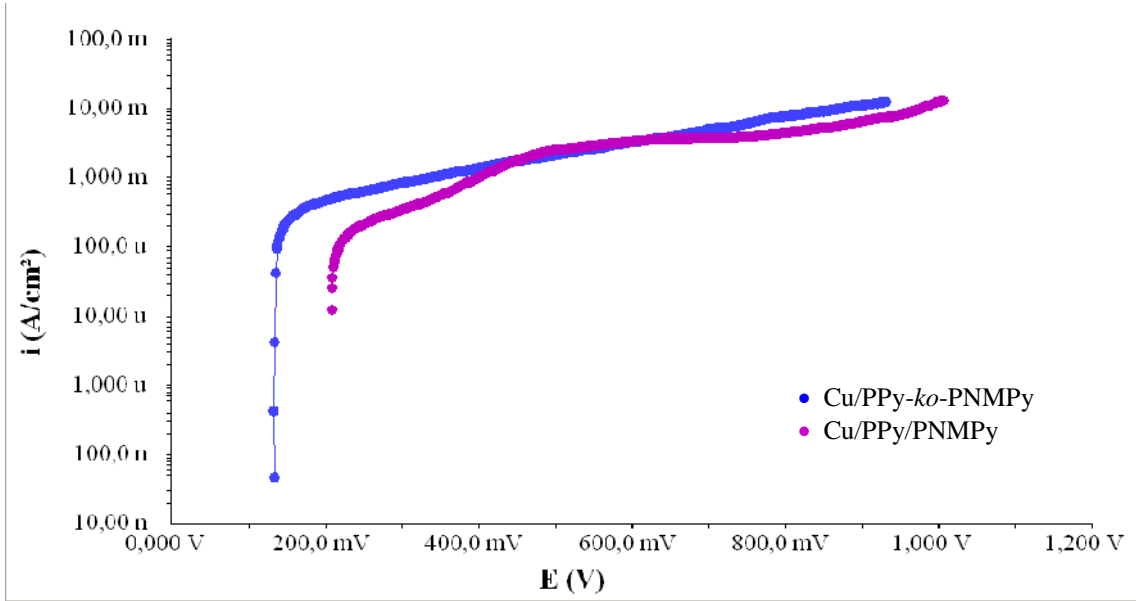
ekil 7.48 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların 0,1 M H_2SO_4 ortamında 72 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen Z-frekans e rileri

ekil 7.48 PPy/PNMPy ve PPy-ko-PNMPy filmlerinin 72 saatlik daldırma süresinde 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performanslarının Z-frekans e rileri altındaki alanlarının kıyaslanması ile incelenmesini göstermektedir. 0,1 M H₂SO₄ ortamında PPy/PNMPy çift kaplamasının 72 saatlik daldırma süresi sonunda, PPy-ko-PNMPy kopolimerinden daha iyi korozyon performansı verdi ini göstermektedir.

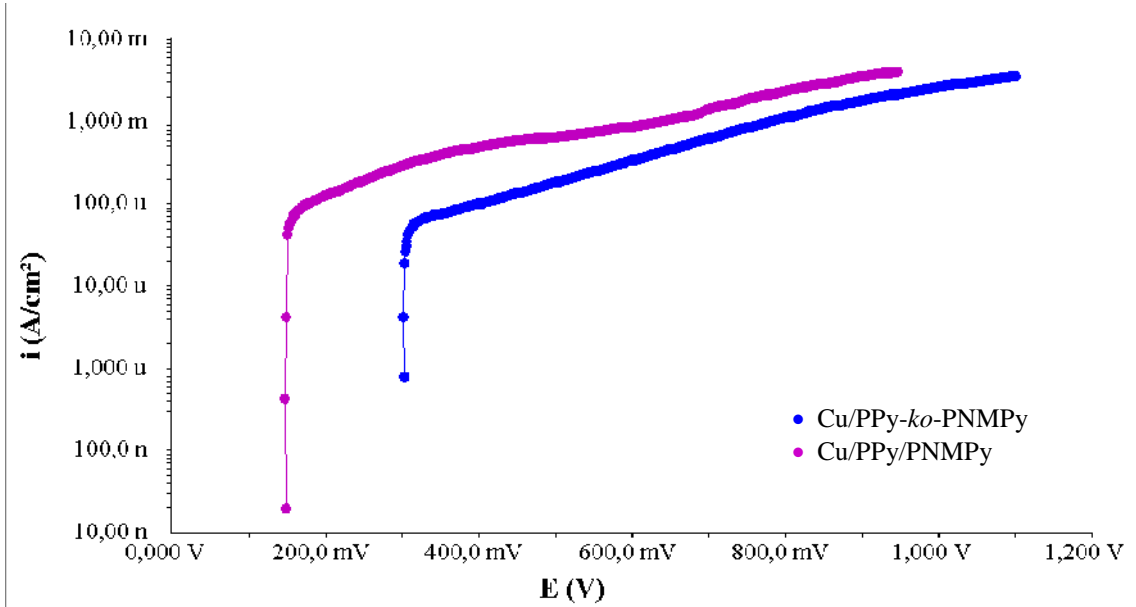
Bu sonuç PPy üzerine PNMPy kaplanarak elde edilen filmlerin, PPy-ko-PNMPy filmlerine kıyasla, daha az su geçirgenlik özelliğine sahip olduklarını göstermektedir.

7.3.2 (PPy-ko-PNMPy) ve (PPy/PNMPy) kaplamalarının %3,5 NaCl ortamında korozyon performanslarının karşılaştırılması

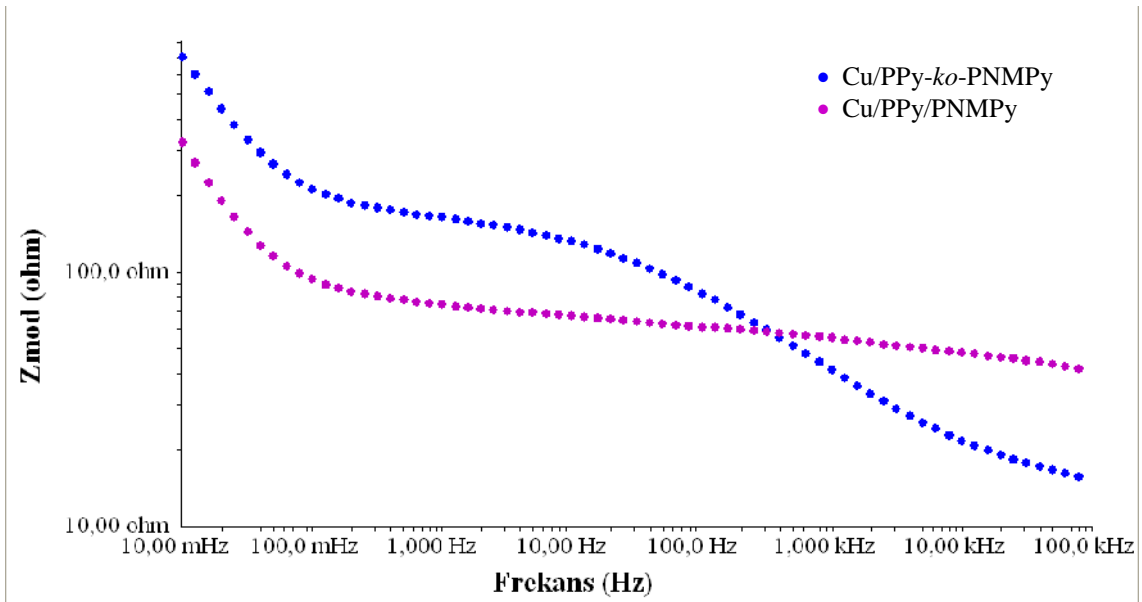
ekil 7.49'da ilk daldırma anında Cu/PPy-ko-PNMPy ve Cu/PPy/PNMPy elektrotlar için %3,5 NaCl içinde elde edilen anodik polarizasyon e rilerinde, PPy/PNMPy çift kaplamasının PPy-ko-PNMPy kopolimerinden daha düşük akım verdi i görülürken; ekil 7.50'de 72 saatlik daldırma süresi sonunda Cu/PPy-ko-PNMPy ve Cu/PPy/PNMPy elektrotlar için %3,5 NaCl ortamında kaydedilen anodik polarizasyon e rilerinde, PPy-ko-PNMPy kopolimerinin PPy/PNMPy çift kaplamasına göre daha düşük akım verdi i görülmektedir.



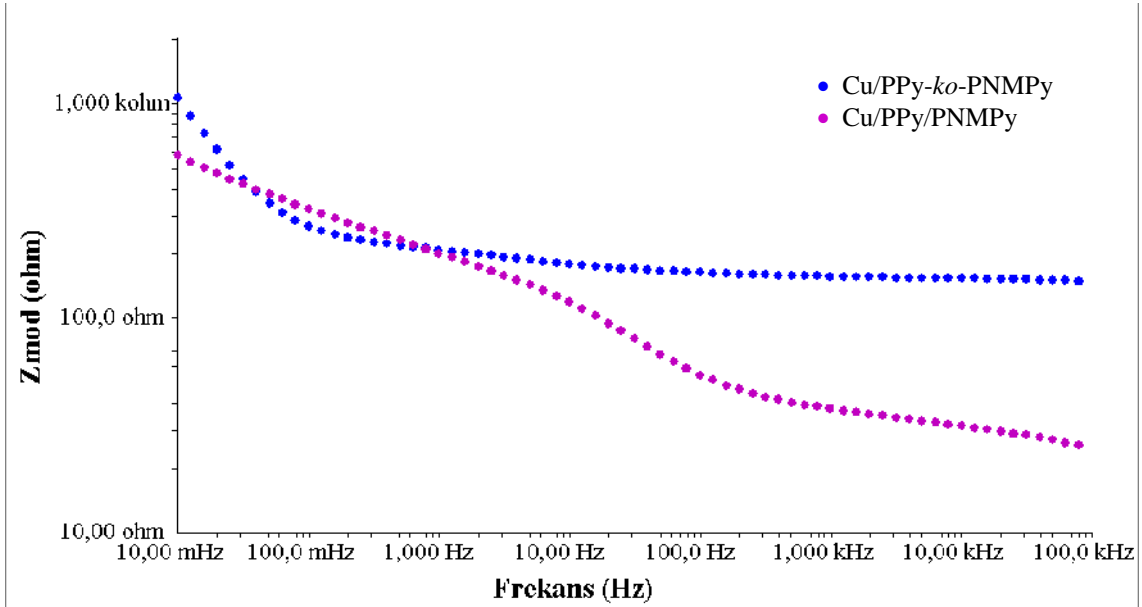
ekil 7.49 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında daldırma süresinin ba langıcında kaydedilen anodik polarizasyon e rileri



ekil 7.50 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında 72 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen anodik polarizasyon e rileri



ekil 7.51 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında daldırma süresinin başlangıcında kaydedilen Z-frekans e rileri



ekil 7.52 Kopolimer ile kaplanan ve çift kaplı bakır elektrotların %3,5 NaCl ortamında 72 saat daldırma süresi sonunda kaydedilen Z-frekans e rileri

PPy/PNMPy ve PPy-ko-PNMPy filmlerinin ilk daldırma anında ve 72 saatlik daldırma süresinde %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performanslarının, Z-frekans

elemleri altındaki alanlarının kıyaslanması ile incelenmesinden, ilk daldırma anında hemen hemen birbirlerine yakın korozyon performansı verdikleri, 72 saatlik daldırma sonunda ise kopolimerin daha iyi korozyon performansı verdiği anlaşılmaktadır.

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bakır üzerinde oksalik asit ortamında poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kopolimerin beklenildiği şekilde 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamındaki korozyondan koruma etkisinin, poli(pirol) ve poli(*N*-metil pirol) filmlerinden fazla olduğu bulunmuştur.
2. CV, ATR-FTIR, SEM karakterizasyon sonuçları, bakır üzerinde poli(pirol-*ko*-*N*-metil pirol) oluşumunu kanıtlamıştır.
3. Kopolimerin, bakır 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamında korozyondan koruma etkisi, açık devre potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve EIS yöntemleri ile incelenmiştir. EIS yöntemiyle kaplamanın performansının incelenmesinde elde edilen devre bulunarak devre elemanlarının analizi yerine, kalitatif bir yaklaşım seçilmiştir ve Bode eğrilerinin yüksek frekans ve düşük frekanstaki faz açıları değişimi ile Z-frekans eğrilerinin altında kalan alanların karşılaştırılmasından yararlanılmıştır. Bu sonuçların, anodik polarizasyon sonuçları ile uyum içinde olduğu bulunmuştur.
4. Kopolimerin 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansının zamanla azaldığı, %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performansının ise zamanla arttığı bulunmuştur.
5. Bakır üzerinde oksalik asit ortamında poli(pirol)/poli(*N*-metil pirol) çift kaplamanın sentezi gerçekleştirilerek; CV ve SEM analizleri yapılmıştır.
6. PPy/PNMPy çift kaplamanın bakır 0,1 M H₂SO₄ ve %3,5 NaCl ortamındaki korozyondan koruma etkisi, açık devre potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve EIS yöntemleri ile incelenmiştir.

7. PPy/PNMPy çift kaplamasının 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansının zamanla azaldığı, %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performansının ise zamanla arttığı bulunmuştur.

8. Kopolimer ve çift kaplamanın 0,1 M H₂SO₄ ortamındaki korozyon performansları karşılaştırıldığında, çift kaplamanın daldırma süresi arttıkça daha iyi koruma sağladığı bulunmuştur. %3,5 NaCl ortamındaki korozyon performansları karşılaştırıldığında ise ilk daldırma anında çift kaplamanın korozyon performansı daha iyi olsa da, uzun daldırma sürelerinde kopolimerin daha iyi korozyon performansı verdiği bulunmuştur.

9. Poli(pirrol-*ko*-N-metil pirrol) kopolimeri ve poli(pirrol)/poli(N-metil pirrol) çift kaplamasının kararlılıkları karşılaştırıldığında, PPy/PNMPy filminde elli döngü sonunda ilk ve son döngüler arasındaki akım farkı en az olduğundan PPy/PNMPy filminin en kararlı olduğu görülmektedir. ki farklı kaplama için kararlılık sıralamasının, PPy/PNMPy > PPy-*ko*-PNMPy olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR D Z N

- Akbarinezhad, E. and Faridi, H.R., 2008, Different approaches in evaluating organic paint coatings with electrochemical impedance spectroscopy, *Surface Engineering*, 24, 280-286.
- Akbarinezhad, E., Bahremandi, M., Faridi, H.R., Rezaei, F., 2009, Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science*, 51, 356-363.
- Aksüt, A. A., 1982 *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*, 21, 18 s.
- Altınöz, K., 1995., *Korozyon ve Korunma Yöntemleri*, st. Üniv. Yk. Lis. Tezi., 75 s.
- Andion, L.G., Garces, P., Lappuante, R., Vasquez, J.L. and Cases, F., 2002, Corrosion behaviour at the interface of steel bars embedded in cement slurries, Effect of phenol polymer coatings, *Corrosion Science*, 44, 2805-2816.
- Atkins, J.T.N., 1971., *Corrosion and its control*, Oxford Univ. Pres, 275 s.
- Bazzaoui, M., Martins, J.I., Bazzaoui, E.A., Reis, T.C. and Martins, L., 2004, Pyrrole electrodeposition on copper and brass in a single-step process from aqueous solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 815-822.
- Bazzaoui, M., Martins, J.I., Reis, T.C., Bazzaoui, E.A., Nunes, M.C. and Martins, L., 2005, Electrochemical synthesis of polypyrrole on ferrous and non-ferrous metals from sweet aqueous electrolytic medium, *Thin Solid Films*, 485, 155-159.
- Bazzaoui, M., Martins, J.I., Bazzaoui, E.A., Martins, L. and Machnikova, E., 2007, Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole part 1B: On copper and its alloys, *Electrochimica Acta*, 52, 3568-3581.
- Beck, F., Michaelis, R., Schloten, F. and Zinger, B., 1994, Film forming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid, *Electrochimica Acta*, 39, 229-234.
- Berger, D.M., 1990., *Corrosion Theory*, Gilbert / Commonwealth companies, 308 s.

KAYNAKLAR D Z N (devam ediyor)

- Bockris, J. O. ve Reddy, A. K. N., 1976, *Modern Electrochemistry*, Plenum: New York, 622 s.
- Bosich, J.F., 2002, *Corrosion Prevention for Practicing Engineers*, New York, Barnes & Noble, Inc., 103 s.
- Breslin, C.B., Fenelon, A.M., Conroy, K.G., 2005, Surface engineering: corrosion protection using conducting polymers, *Materials Design*, 26, 233-237.
- Cascelheira, A.C., Aeiyaç, S., Lacaze, P. and Abrantes, L.M., 2003, Electrochemical synthesis and redox behaviour of polypyrrole coatings on copper in salicylate aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 48, 2523-2529.
- Cook, A., Gabriel, A., Siew, D. and Laycock, N., 2004, Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: Passivation or inhibition, *Current Applied Physics*, 4, 133-136.
- Crawford, J., 1978., *A guide of Pumping and Piping Arrangement*, 77 s.
- Doruk, M., 1971, *Korozyon Olayının Elektrokimyasal İnkeleri*, ODTÜ, 70 s.
- Doruk, M., 1982, *Korozyon ve Önlenmesi*, ODTÜ Yayınları, 248 s.
- Duran, B., Turhan, M.C., Bereket, G., Saraç, A.S., 2009, Electropolymerization, characterization and corrosion performance of poly(N-ethylaniline) on copper, *Electrochimica Acta*, 55, 104-112.
- Erbil, M., Tüken, T., Yalçınkaya, S., Yazıcı, B., 2008, İletken polimerler yardımıyla korozyonun önlenmesi, XI. International Corrosion Symposium, 137-142
- Fenelon, A.M. and Breslin, C.B., 2002, The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: Corrosion protection properties, *Electrochimica Acta*, 47, 4467-4476.
- Fenelon, A.M. and Breslin, C.B., 2003, The electropolymerization of pyrrole at a CuNi electrode: Corrosion protection properties, *Corrosion Science*, 45, 2837-2850.

KAYNAKLAR D Z N (devam ediyor)

- Herrasti, P., Recio, F.J., Ocon, P., Fatas, E., 2005, Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: Comparison with polymers containing Zn microparticles, *Progress in Organic Coatings*, 54, 285-291.
- Herrasti, P., Del Rio, A.I. and Recio, J., 2007, Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection, *Electrochimica Acta*, 52, 6496-6501.
- Hırayama, R. and Haruyama, S., 1991, Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores, *Corrosion*, 47, 952-958.
- Hien, N.T.L., Garcia, B., Pailleret, A. and Deslouis, C., 2005, Role of doping ions in the corrosion protection of iron by polypyrrole films, *Electrochimica Acta*, 50, 1747-1755.
- Hür, E., 2005, Polianilin ile türevlerinin paslanmaz çelik yüzeyinde elektrokimyasal sentezi ve anti-korozif özellikleri, Eski ehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 132 s.
- Jones, D.A., 2004, Principles and prevention of corrosion, NJ07458, 350 s.
- Li, P., Tan, T. C. ve Lee, J. Y., 1997, *Synth. Met.*, 88, 237 s.
- Lu, W.K., 1996, Corrosion protection of steel by coatings containing electrically conductive polymers, The University of Texas At Arlington, 139 p.
- Mansfeld, F., 1988, Technical Note: Concerning the display of impedance data, *Corrosion Science*, 44, 558-559.
- Martins dos Santos, L.M., Lacroix, J.C., Chane-Ching, K.I, Adenier, A., Abrantes, L.M. and Lacaze, P.C., 2006, Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587, 67-78.
- Mollahosseini, A. and Noroozian, E., 2009, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution, *Synthetic Metals*, 159, 1247-1254.

KAYNAKLAR D Z N (devam ediyor)

Moltimer, C.E., 1989, Chemistry A Conceptual Approach, D.Van Nostrand Com., 48 s.

Nicholson, R. S. ve Shain, 1964, I., *Anal. Chem.*, **36**, 706 s.

Nguyen Thi Le, H., Garcia, B., Deslouis, C., Le Xuan, Q., 2001, Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron, *Electrochimica Acta*, **46**, 4259-4272.

Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Sangün, M.K., Erbil, M., 2005, The electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine) on copper and their corrosion performances, *Progress in Organic Coatings*, **54**, 353-359.

Özyılmaz, A.T., Özyılmaz, G., Çolak, N., 2006, Novel synthesis medium for poly(anisidine-co-o-anisidine), *Surface and Coatings Technology*, **201**, 2484-2490.

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., 2008, Electropolymerization of poly(aniline-co-o-anisidine) on copper and its anticorrosion properties, *Journal of Applied Physics*, **41**, 065409

Pawar, P., Gaikad, A.B., Patil, P.P., 2007, Corrosion protection aspects of electrochemically synthesized poly(o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper, *Electrochimica Acta*, **52**, 5958-5967.

Pekmez, N., 1992, "Doktora Tezi", Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.

Prissanaroon, W., Brack, N., Pigram, P.J. and Liesegang, J., 2004, Electropolymerisation of pyrrole on copper in aqueous media, *Synthetic Metals*, **142**, 25-34.

Pourbaix, M., 1973, *Lectures On Electrochemical Corrosion*, Plenum, New York.

KAYNAKLAR D Z N (devam ediyor)

- Redondo, M.I. and Breslin, C.B., 2007, Polypyrrole electrodeposited on copper from an aqueous phosphate solution: Corrosion protection properties, *Corrosion Science*, 49, 1765-1776.
- Redondo, M.I., Sanchez de la Blanca, E., Garcia, M.V. and Gonzalez-Tejera, M.J, 2009, Poly(*N*-methylpyrrole) electrodeposited on copper: Corrosion protection properties, *Progress in Organic Coatings*, 65, 386-391.
- Sangaj, N.S. and Malshe, V.C., 2004, Permeability of polymers in protective organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 50, 28-39.
- Saraç, A.S., Do ru, E., Ate , M. and Parlak, E.A., 2006, Electrochemical synthesis of *N*-methylpyrrole and *N*-methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes, and their characterizarion, *Turk Journal of Chemistry*, 30, 401-418.
- Su, W. and Iroh, J.O., 2000, Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(*N*-methylpyrrole) coatings on steel substrates, *Synthetic Metals*, 114, 225-234.
- Tezcan, R. ve Tezcan, H., 2007, *Metaller Kimyası*, Nobel Yayın Da ıtım, 288 s.
- Thomas, N.L., 1991, The barrier properties of paint coatings, *Progress in Organic Coatings*, 19, 101-121.
- a-Tüken, T., Arslan, G., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004, The preparation of polypyrrole coated brass and copper electrodes for electrocatalysis, *Progress in Organic Coatings*, 49, 153-159.
- b-Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004, The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper, *Progress in Organic Coatings*, 51, 152-160.
- Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2005, Polypyrrole/polythiophene coating for copper corrosion, *Progress in Organic Coatings*, 53, 38-45.
- Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2006, The use of polyindole for prevention of copper corrosion, *Surface&Coatings Technology*, 200, 4802-4809.

KAYNAKLAR D Z N (devam ediyor)

- Tüken, T., Tansu , G., Yazıcı, B., Erbil, M., 2007, Poly(*N*-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection, *Surface&Coatings Technology*, 202, 146-154.
- Ulick, R., 2004., *An Introduction to Metallic Corrosion*, London Arnold Pub., 203 s.
- Üneri, S., 1998, *Korozyon ve Önlenmesi*, Korozyon Derne i Yayınları, 413 s.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2002, *Malzeme Bilgisi*, Palme Yayıncılık, Ankara, 460 s.
- a-Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2008, Electrochemical synthesis and characterization of poly(pyrrole-*co-o*-toluidine), *Progress in Organic Coatings*, 63, 424-433.
- b-Yalçınkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2008, Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-*co-o*-anisidine), *Progress in Organic Coatings*, 62, 236-244.
- Zhao, X., Wang, J., Wang, Y., Kong, T., Zhong, L. And Zhang, W., 2007, Analysis of deterioration process of organic protective coating using EIS assisted by SOM network, *Electrochemistry Communications*, 9, 1394-1399.
- Zhu, R.L., Li, G.X., Zheng, J.H., Jiang, J.W. and Zeng, H.B., 2009, Influence of electrosynthesis potential on corrosion performance of polypyrrole coated stainless steel and its mechanism research, *Surface Engineering*, 25, 156-162.