

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Filiz DEMİR

KATKILI POLİPİROL KAPLAMALAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KATKILI POLİPİROL KAPLAMALAR

Filiz DEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez/...../2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Tunç TÜKEN
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2011YL8

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KATKILI POLİPİROL KAPLAMALAR

Filiz DEMİR

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman :Doç. Dr. Tunç TÜKEN

Yıl: 2011, Sayfa:73

Jüri :Doç. Dr. Tunç TÜKEN

:Prof. Dr. Mehmet ERBİL

:Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Bu çalışmada, 1-etil-3-metilimidazolyum disiyanamid(EMID) ve 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat(BMIH) bileşikler i inhibitör olarak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini araştırılmıştır. Bu bileşikler katyonları benzer olup anyonları birbirlerinden son derece farklı seçilmiştir. Ayrıca polipirol filmi içerisine katkı olarak, ilave edildiklerinde kaplamanın koruyucu özelliğine nasıl etki edecekleri de incelenmiştir. FT-IR, SEM analizleri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik tekniklerden yararlanılmıştır. BMIH anlamlı bir inhibitör etkinliği sergileyememiş ancak polimer filmin içerisine katkı olarak eklendiğinde filmin geçirgenliğini önemli ölçüde azaltmıştır. BMIH anyonu PF_6^- polimer filmi içersine bir dopant olarak sabitlendiği, FT-IR analizleri ile kanıtlanmıştır. Bu durum anyonun içerdiği flor atomlarının varlığıyla ilişkilidir. EMID etkili bir inhibitör olmasına karşın polimer filmi içerisinde önemli bir avantaj sağlamamıştır.

Anahtar Kelimeler: İyonik sıvı, Polipirol, Yumuşak çelik.

ABSTRACT

MS THESIS

POLYPYRROLE COATINGS WITH ADDITIVE

Filiz DEMİR

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor :Assoc. Prof. Dr. Tunç TÜKEN
Year: 2011, Pages: 73

Jury :Assoc. Prof. Dr. Tunç TÜKEN
:Prof. Dr. Mehmet ERBİL
:Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

In this study, the inhibition efficiency of EMID (1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid) and BMIH (1-benzyl-3-methylimidazolium hexafluoro phosphate) were investigated, against mild steel corrosion in acidic media. Then, these compounds were studied as additives in polypyrrole coating. For this purpose, FT-IR, SEM analysis, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic techniques were utilized. As a result, BMIH has non efficiency as an inhibitor on steel. Its flour rich structure does not have strong interaction with the surface. However, this property constitutes an important advantage when it is embedded in polypyrrole film. The presence of hexafluorophosphate in polymer film is demonstrated with FT-IR analysis results. Once these anions are fixed through the polymer film, the film permeability decreases remarkably and total protection efficiency is improved. In contrast, EMID showed effective inhibitor behavior for mild steel corrosion, but it is found not to be effective as an additive, with respect to BMIH.

Key Words: Ionic Liquid, Polypyrrole, Mild steel.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren, görüş ve bilgisinden büyük oranda yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. Birgül YAZICI, Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ, Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimime başlarken bana yol gösteren değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL ve Arş. Gör. Süleyman YALÇINKAYA'ya teşviklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tezim süresince benden yardımlarını, sabır ve hoşgörülerini esirgemeyen Arş. Gör. Gökmen SİĞIRCIK, Arş. Gör. Başak Doğru MERT , Ali DÖNER, Nurdeniz KICIR, Elif GÖREN ve laboratuvarındaki diğer bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her aşamasında bana manevi yönden her zaman destek olan dedem Şükrü YAV ve anneannem Mahcure YAV'a maddi ve manevi her türlü desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan annem Berin DEMİR ve babam Ayhan DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1. Materyal	23
3.2. Metod	24
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması	24
3.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri	24
3.2.3. Potansiyodinamik Ölçümler	24
3.2.4. Yüzey Analizi	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. EMID(1-etil-3-metil imidazolyum disiyanamit)'in İnhibitör Etkinliğinin Belirlenmesi Çalışmaları	25
4.2. Hekzaflorofosfat ile Yapılan Çalışmalar	39
4.3. Polimer Kaplama	41
4.3.1. Galvanostatik Sentez	41
4.3.2. Film Kalınlığının belirlenmesi	44
4.4. Yüzey Morfolojisi	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 4.1. İnhibitör içeren ve içermeyen koşullarda polarizasyon direnci, korozyon potansiyeli ve yüzde etkinlik değerleri farklı derişimlerdeki değerleri.....	32
Çizelge 4.2. Farklı inhibitör derişimlerinde kapasitans değerleri ve hesaplanan kaplanma kesri değerleri	33
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda kapasitans değerleri ve hesaplanan kaplanma kesri değerleri.....	36
Çizelge 4.4. PPy ile kaplanmış MS elektrotun 1M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen EIS ölçümlerine ait fit sonuçları.....	51
Çizelge 4.5. 0,3M okzalik asit+10 ⁻² M BMIH + 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplanmış MS elektrotun 0,1M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 2 saat daldırma süresi sonunda EIS analiz.....	54
Çizelge 4.6. BMIH katkılı polipirol kaplanmış (1.4mA/cm ² sabit akım) olarak kaplanan MS için EIS analizi sonuçları.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. İyonik sıvılar.....	14
Şekil 4.1. Anodik polarizasyon eğrileri, tarama hızı 2 mV/s, 0,10 M H ₂ SO ₄ + X mol/dm ³ EMID (X:0;10 ⁻³ ;5x10 ⁻³ ;10 ⁻² ve 5x10 ⁻²).....	25
Şekil 4.2. MS elektrot 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları.....	27
Şekil 4.3. MS elektrot 0,1 M H ₂ SO ₄ +5x10 ⁻² M 1-etil-3-metil imidazolyum disiyanamit çözeltisinde, 1 saat bekleme süresi sonunda, -0,40 V sabit potansiyelde elde edilen EIS sonuçları.....	28
Şekil 4.4. MS elektrot 0,1 M H ₂ SO ₄ + 5x10 ⁻² M 1-etil-3-metil imidazolyum disiyanamit çözeltisinde, 1 saat bekleme süresi sonunda -0,30 V sabit potansiyelde elde edilen EIS sonuçları.....	30
Şekil 4.5. MS elektrot için farklı derişimlerde(10 ⁻³ M,5x10 ⁻³ M,10 ⁻² M,5x10 ⁻² M) inhibitör içeren ortamlarda elde edilen fit edilmiş Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre.....	31
Şekil 4.6. MS elektrot için farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen EIS sonuçları.....	32
Şekil 4.7. Farklı derişimlerde inhibitör içeren çözeltilerde MS elektrot için elde edilen EIS sonuçlarından, kapasitans değerlerinin belirlenmesi.....	33
Şekil 4.8. İnhibitör içermeyen (a) ve 10 ⁻² M EMID içeren (b) 0,1 M H ₂ SO ₄ ortamında 120 saat süre ile bekletilen elektrot yüzeylerinin optik görüntüleri.....	34
Şekil 4.9. MS kupon, 0,1M H ₂ SO ₄ ortamında (a) ve inhibitörlü ortamda (b) 120 saat bekletildikten sonra 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.10. 10 ⁻² M EMID içeren ortamda, 10; 20; 30; 40 °C sıcaklıklarda Nyquist diyagramları.....	35
Şekil 4.11. Pt elektrot tarama hızı 50mV/s, 0,1 M H ₂ SO ₄ (○), 0,1M H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M EMID (●) için elde edilen voltamogramlar.....	36
Şekil 4.12. Elektrot yüzeyinde negatif ve pozitif yük fazlasının oluşması.....	37

Şekil 4.13. MS elektrot 0,1 M H ₂ SO ₄ + 5x10 ⁻² M 1-etil-3-metil imidazolyum disiyanamit çözeltisinde, 1 saat bekleme süresi sonunda sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi.....	38
Şekil 4.14. Anodik polarizasyon eğrileri, tarama hızı 2 mV/s, 0,1 M H ₂ SO ₄ (○) ve 0,1 M H ₂ SO ₄ +10 ⁻³ M 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat (Φ).....	39
Şekil 4.15. Pt elektrot tarama hızı 50mV/s, 0,1 M H ₂ SO ₄ (○), 0,1M H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat (#)	40
Şekil 4.16. MS elektrot , 0,1M H ₂ SO ₄ + 10 ⁻³ M 1-benzil 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları.....	40
Şekil 4.17. Pirolün aşırı yükseltgenmesi.....	42
Şekil 4.18. 0,3M okzalik asit+0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, 0,2mA/cm ² ve 1mA/cm ² akım yoğunluğunda.....	42
Şekil 4.19. 0,3M okzalik asit+10 ⁻² M 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat +0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, 1,4mA/cm ² sabit akım yoğunluğunda(1500sn).....	44
Şekil 4.20. Freestanding film.....	45
Şekil 4.21. 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat (10 ⁻² M) içermeyen (1) ve içeren (2) 0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde kaplanan çelik elektrotlar için 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi.....	46
Şekil 4.22. ATR-FTIR analiz sonuçları BMIH katkılı polipirol (A) ve asetonitrilde çözölmüş BMIH (B).....	47
Şekil 4.23. Kaplamasız (a) 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat (10 ⁻² M) içeren (b) ve içermeyen (c) 0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde kaplanan çelik elektrotlar için 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde potansiyodinamik ölçüm eğrileri.....	49

Şekil 4.24. 0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplı elektrodun 0,1M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 2 saat fit (o) deneysel (•) elde edilen Nyquist diyagramı.....	50
Şekil 4.25. Pirol kaplı MS elektrot için 2 saat daldırma süresi sonunda EIS analizi için önerilen eşdeğer devre.....	51
Şekil 4.26. 0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplı elektrodun 0,1M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 24saat fit (o) deneysel (•) elde edilen Nyquist diyagramı.....	52
Şekil 4.27. 0,3M okzalik asit+10 ⁻² M 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat +0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, 2mA/cm ² sabit akım yoğunluğunda.....	53
Şekil 4.28. BMIH katkılı polipirol kaplı MS 0,1M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları fit (o) deneysel (•)	54
Şekil 4.29. 0,3M okzalik asit+10 ⁻² M 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat +0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, 1,4mA/cm ² sabit akım yoğunluğunda.....	56
Şekil 4.30. BMIH katkılı polipirol (1.4mA/cm ² sabit akım) kaplı MS için 0,1M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları fit (o) deneysel (•)	56
Şekil 4.31. 0,1M H ₂ SO ₄ ortamında 120 saat bekletildikten sonra, a)kaplamasız b)BMIH katkılı PPy kaplı MS yüzeyinde gelişen oksit yapıların SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.32. “Free standing” polimer filmi ile galvanik eşlenen çelik elektrot arasında, 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde zamanla ölçülen potansiyel fark ve akım değişimleri. Yükseltgenmiş polimer filmi : • ve indirgenmiş polimer filmi: ■.....	59
Şekil 4.33. 0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplanmış MS elektrot (300sn).....	61

Şekil 4.34. 0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol+ 10^{-2} M EMID çözeltisinde galvanostatik olarak kaplanmış MS elektrot (1000s).....	61
Şekil 4.35. İkili kaplama için açık devre potansiyeli zaman değişimi.....	62
Şekil 4.36. İkili kaplama için 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

D	: Difüzyon katsayısı
°C	: Santigrat derece
M	: Monomerin mol kütlesi
Z _w	: Warburg impedansı
MS	: Yumuşak çelik
F	: Faraday sabiti
λ	: Bir kondansatörde paralel plakalar arası mesafe
ϵ	: Dielektrik sabiti
A	: Yüzey alanı
θ	: Kaplanma kesri
C _{inh}	: İnhibitör varlığında belirlenen kapasitans
C _o	: İnhibitörsüz ortamda belirlenen kapasitan
C _{dl}	: Kapasitans
ω	: Alternatif akım impedansı
DKE	: Doygun kalomel elektrot
χ	: Dopingleme oranı
q	: Film yoğunluğu
Q	: Polimer sentezi sırasında geçen toplam akım miktarı
ITO	: İndiyum ile dopinglenmiş kalay oksit
EMID	: 1-etil-3-metil imidazolyum disiyanamit
BMIH	: 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
σ	: Warburg katsayısı
E _m	: Karma potansiyel
E _{kor} ^A	: Anodik malzemenin krozyon potansiyeli
b _A	: Anodik malzemenin Tafel eğimi
S _C	: Katodik malzemenin yüzey alanı
S _A	: Anodik malzemenin yüzey alanı

1. GİRİŞ

1.1.İletken Polimerler

Metallerin yerine, yüksek iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip; korozyona uğramayan, hafif ve ekonomik polimerlerin kullanılması her zaman ilgi çekmiştir. Sentetik metal olarak da adlandırılan, polimerlerin iletken sınıfında bulunan materyallerin kullanım alanlarının geliştirilmesi yaygın olarak araştırılmaktadır. Polimerlerin iletkenlik gösterebilmeleri için, zincir boyunca elektronların taşınmasını sağlayacak aktif merkezlerin bulunması şarttır. Bu koşul konjuge (ardışık) çift bağlara sahip polimerlerde sağlanır. Elektronların taşınması, redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu redoks bölgeleri arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleşir. Polimer zincirinin düzlemine dik olarak bulunan p orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan π bağları elektronca zenginliği sağlarlar. Bu elektronlar delokalizedirler yani bağlardan herhangi birisine değil tüm zincire aittirler. Bu serbest elektronlar polimerin iletkenliğini sağlarlar. Ancak tek başına konjüge π -bağ sisteminin bulunması yeterli olmamaktadır. Dopingleme işlemi ile iletkenliğin artırılması gerekmektedir. Dopingleme işleminin tersinir olması, polimerin yükseltilmiş ve indirgenmiş halleri arasında geçişi mümkün kılmaktadır. Bu özellik, iletken grubunda yer alan polimerlerin uygulama alanlarında çeşitlilik sağlamaktadır. Bu tersinir dönüşümün en önemli sonucu ise iletkenlik değerinin geniş bir aralıkta (iletkenlik ve yalıtkanlık için sınır değerler) arasında istenilen düzeye ayarlanabilmesidir.

Çoğunlukla, p-tipi yarı iletken olarak da düşünülen bu tür polimerler, yükseltgenerek, polaronlar ve bipolaronlar meydana getirilir. Bu sırada ana zincir üzerinde “hol” yoğunluğunun artması sağlanır. Artı yüklü boşluğa atlayan bir elektronun yerinde oluşan boşluğa başka bir elektron atlayacaktır ve bu şekilde elektron-hol çiftinin yer değiştirmesi sayesinde elektrik akımı iletilir. Polimerin yükseltgenmesi sırasında, gözenekli yapıya sahip polimer matris içersinde, elektrostatik olarak tutunan anyonlar, genellikle dopant işlevi görürler. Bu nedenle anyonun (dopantın) türü iletkenliğe doğrudan etki eder. Dopingleme işlemi ile yük

taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilirse bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşerek, band eşik enerjisini düşürebilirler. Yarı iletkenlerle aynı bant yapısına sahip iletken polimer grubunda, valans bant ile iletim bandı arasındaki enerji aralığı genellikle 1-2 eV dolayındadır (Chandrasekhar, 1999).

Bu özellikleri nedeniyle sayısız uygulama alanında kendine yer bulan iletken polimer grubu elektronikte yoğun olarak çalışılan bir materyal durumuna gelmiştir. Daha hafif daha küçük devre elemanları üretimi, elektrotomanyetik radyasyon önleyici (EMI shielding) kaplamalar, fotoelektrokimyasal sistemler gibi alanlarda yoğun olarak araştırılan bir konu haline gelmiştir. Elektrokimyasal yöntemle yüksek saflıkta polimerler sentezlendikçe, yarı iletken polimerler elektronik devrelerin yapımında kullanılmaya başlanmıştır. Yakın bir zamanda elektronik devrelerin temel parçaları olan transistörler ve fotodiyotlar iletken polimerlerden yapılabilecektir. Elektriksel alanda, bant yapısının değiştirilebiliyor olması, görünür bölgede absorpsiyon davranışlarını da değiştirdiğinden, elektrokromik cihazların yapımında kullanılmalarını da mümkün kılmaktadır.

1.2.İletken Polimerlerin Sentez ve Yapısı

Sentetik polimer kimyasının amacı; çeşitli kullanım alanlarına yönelik, istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip polimerlerin sentezlenmesi ve niteliklerinin geliştirilmesidir. İletken polimerlerin çoğunu kimyasal ya da elektrokimyasal tekniklerden herhangi birisiyle hazırlamak olanaklıdır. Redoks polimerlerin (indirgenme ve yükseltgenme özelliğine sahip) büyük çoğunluğu kimyasal yolla sentezlenirler. İster kimyasal isterse elektrokimyasal yolla elde edilsin, polimerlerin eldesi genellikle monomerin yükseltgenmesiyle başlayan ve zincirleme devam eden bir yükseltgenme polimerizasyonudur. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekliyse kimyasal polimerizasyon tercih edilen yöntemdir. Ancak bu yöntemde, işlem basamaklarının çokluğu, elde edilen polimerin büyük oranda safsızlık içermesi ve sonradan işlenmesinde yaşanan güçlükler önemli dezavantajlar olarak belirtilmektedir.

Elektrokimyasal sentezde yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasında kontrol edilmesine olanak sağlar ve bu özellik kaliteli bir film elde etmenin ön koşuludur. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleşeceğinden, ürün de aynı bölgede birikir ve böylelikle ürünün istenilen noktada oluşması sağlanabilmektedir. (Chandresekhar, 1999)

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte hemen hepsi için ilk basamak bir katyon radikalinin oluşmasıdır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları, çalışma koşullarına, sıcaklığa, potansiyel değişim hızına, akım yoğunluğuna, elektrodun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişir. Radikal oluşumundan sonra; iki radikal iyonun birleşmesi ya da bir katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden polimer zinciri oluşturmaya başlar. Bu aşamada, farklı ürünlere ya da bozuk yapıda zincir oluşumuna neden olan paralel dimerizasyon reaksiyonları da gerçekleşir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynarlar (Iwao, 2001). Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilirler. Genellikle şiddetli karıştırma yapmak polimer üretimi verimini düşürür. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğin düşmesine yol açabilir (Imanishi, 1988). Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif (anodik) potansiyellerde meydana gelir (Inzelt, 2000).

Genellikle galvanostatik (sabit akım yoğunluğu uygulanarak) yöntemle gerçekleştirilen polipirol sentezi sırasında akım yoğunluğu çok önemlidir ve düşük akım yoğunluğunda iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin yapısı iletkenliğine etki eder, iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksektir ve sıcaklık değişimlerinden pek etkilenmez. İletkenliğin sıcaklıktan etkilenmemesi özellikle pratik amaçlı uygulamalarda istenilen bir özelliktir. Bu yapı üzerine yapılan

çalışmalar göstermiştir ki, iletken iki boyutlu yapının odacıkları kısa ve tek boyutlu zincirler ile birbirine bağlanmıştır(Bazzaoui, 2002)

İletken polimerlerin, redoks davranışları nedeniyle, korozyona karşı uygulanan klasik kaplamalara kıyasla önemli avantaj oluşturmaları öngörülmüştür. Bu doğrultuda ilk ticari formülasyonda, polianilin bir pigment olarak reçine içerisine dahil edilmiş ve kaplamanın etkinliğini arttırdığı ortaya konmuştur (Wessling, 1995). Bu özellikleri ile bir metal üzerinde film olarak sentezlenmeleri elektrokimyasal yolla kolayca gerçekleşebilmektedir. Bu konuda özellikle oksitlenebilen metaller üzerinde yapılan ilk çalışmalardan (Lacaze, 1996) sonra, elektrokimyasal sentezlenen polimer filmleri üzerine ilgi daha da artmıştır. Doğrudan bir polimer filminin oksitlenen metaller üzerinde sentezlenmesi ve koruyucu özelliklerinin incelenmesini konu alan sayısız çalışma mevcuttur. Kaplanacak malzemenin oksitlenebilen teknik bir metal olması durumunda, monomer oksidasyonun potansiyeli genellikle metalin oksidasyon potansiyelinden daha pozitif bölgede kalmaktadır. Bu nedenle, sentez sırasında metalin türüne uygun bir elektrolit seçilmesi, uygulanacak elektrokimyasal yöntem ve en uygun parametrelerin belirlenmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Polimerlerle yapılan tek tabaka kaplamaların korozyonu önlemede etkili oldukları ancak ikili polimer kaplamaların tek tabakalı kaplamalara göre korozyonu önlemede daha etkin oldukları bilinmektedir. (Cruz, 2004, Martinez ve Štagljar, 2003, Popova, 2004).

1.3. İnhibitörler

Korozif ortama az miktarda eklendiği zaman korozyonu yavaşlatan ya da durduran maddelere inhibitör denir (Erbil, 1984). İnhibitörle yüzeyde adsorplanan, kompleks oluşturan veya polimerleşebilen maddelerdir. Bu maddelerin temel işlevi metal yüzeyini kapatarak metal/ortam ara yüzeyinin direncini arttırmaktır. İnhibitör olarak etkiyen maddelerin birçoğu metal yüzeyinde adsorplanarak etkin olurlar fakat metal yüzeyinde adsorplanan her madde inhibitör değildir. Metal yüzeyindeki etkilerine göre inhibitör veya katalizör olabilirler. İnhibitörlerin etkileri üç şekilde olabilir:

1.Yüzeyde kapatma etkisi yapabilirler

Adsorplanan madde yüzeyi kapatarak korozyon tepkimelerinin gerçekleştiği aktif yüzeyi küçültür. Kapatma iki şekilde olabilir

a) Adsorplanan madde yüzeyin tamamına yakın kısmını kapatarak (kaplanma kesri $\theta \rightarrow 1$) yüzeydeki reaksiyonların hızı yavaşlar.

b) Yüzeyin küçük bir kısmının kapatılmasıyla da ($\theta \ll 1$) yüzeydeki reaksiyon hızı yavaşlar. Bunun sebebi yüzeydeki aktif noktaların kapatılmasından kaynaklanmaktadır. Böylelikle korozyon hızı yavaşlar.

2. Adsorplanan madde yüzeyi aktif hale getirebilir veya kendisi aktif olabilir:

Bazı olasılıklar mevcuttur.

a) Kapatılmamış yüzeyde elektrot tepkimeleri sürebilir

b) Kapatılmış yüzeyde adsorplanan maddenin anodik yükseltgenmesi veya katodik indirgenmesi olabilir.

c) Kapatılmış yüzeyde normal elektrot tepkimeleri sürebilir. Bu durumlarda adsorplanan maddenin korozyon hızını yavaşlatıp yavaşlatmadığını anlayamayız çünkü meydana gelen akım yan tepkimelerden ve elektrot tepkimelerinden meydana gelmiştir ve inhibitör olabileceği gibi katalizörde olabilir(Erbil, 1984).

Yüzeyde aktifleştirici bir kaplama olmuşsa, esas tepkime kaplanmış yüzeyde olur. Böyle koşullarda anodik ve katodik tepkimenin aktifleşme enerjisinin iki ayrı enerji engeline bağlı olduğu kabul edilmektedir (Bockris, 1972). Bu enerji de elektrot/elektrolit ara yüzeyi ile metal yüzeyine adsorplanan iyonun oluşturduğu tabakadan meydana gelmektedir.

Korozif ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortamlar tepkimesini etkin olarak denetleyen, korozyon hızını azaltan veya durduran maddelerin inhibitör olarak adlandırıldığı daha önceden belirtilmişti.Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir.Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

Çok çeşitli tip ve bileşimde inhibitör mevcuttur.İnhibitör olarak adlandırılan maddeler korozyondan sorumlu olan elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği üzerine

etkiyebildikleri oranda korozyon hızını İnhibitörler etkidikleri elektrokimyasal reaksiyonun türüne göre Evans tarafından üç gruba ayrılmıştır (Evans, 1990).

1.4. İnhibitörlerin Sınıflandırılması

İnhibitörler değişik biçimde sınıflandırılabilirler. Örneğin maddenin anodik veya katodik yarı tepkimeyi yavaşlatmasına göre, yüzeyde doğrudan veya bazı ara tepkimelerden sonra etkin olmasına göre veya etki mekanizmalarına göre sınıflara ayırmak olanaklıdır (Erbil, 1984).

1.4.1. Anodik İnhibitörler

Korozif ortama eklendikleri zaman anodik reaksiyonun hızını yavaşlatan inhibitörlere denilmektedir. Genel olarak anodik inhibitörler anyonlardır. Ortama eklendikleri zaman ya anot yüzeyinde adsorplanan anyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltiye geçişi zorlaşmakta ya da elektrotun pasifleşmesi sonucu korozyon reaksiyonunun süreceği aktif alan azalmaktadır.

Nötr ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon hızı azalır. Ancak bu azalma yüzeyin aktif olan bölgeleri için geçerli değildir. Toplam yüzeye göre hesaplanan korozyon akım yoğunluğu küçülürken aktif noktadaki yoğunluk artar. Olay küçük anot büyük katot etkisine indirgenebilir.

Anodik inhibitörler genelde inorganik maddelerdir. Ortofosfat, silikat, nitrit ve kromat gibi birçok inorganik inhibitörler ve organik benzoat anodik inhibitörlere örnek olarak verilebilir.

Anodik inhibitörler çok etkin ve geniş çapta kullanılmaktadırlar ancak istenmeyen bazı özelliklere sahiptirler. İnhibitör miktarı yeterli olmadığı ya da giderek azaldığı zaman tüm anot yüzeyinin örtülemediği durumla karşılaşılır. Bunun sonucu küçük anot ve büyük katot çifti ortaya çıkar. Bu durum çok tehlikelidir ve çukurcuk korozyonu gözlenir. Bu nedenle anodik inhibitörlere “tehlikeli inhibitörler” de denir (Üneri, 1998).

1.4.2. Katodik İnhibitörler

Anodik inhibitörlerin aksine, katodik inhibitörler metal yüzeyini kısmen pasifleştirme gibi bir özelliğe sahip değildirler. Katodik inhibitörler, oksijen iyonlaşması, oksijenin katoda difüzyonu ve hidrojen iyonlarının indirgenmesi gibi katodik reaksiyonların basamaklarının ilerleme hızını yavaşlatarak korozyon hızını azaltan inhibitörlerdir. Bu olaylar ise metal yüzeyinde bölgesel korozyon oluşturmazlar.

Katodik inhibitörün korozyon hızını yavaşlatması iki şekilde olabilir:

1. Metal yüzeyinde katot reaksiyonunun sürdüğü alan küçüldüğü için hız azalır.
2. Katodik reaksiyonun basamaklarından biri yavaşlatılarak korozyon hızı azaltılır.

Kalsiyum, magnezyum, çinko gibi iyonlar katodik tepkime ürünü olan bazla birleşerek $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $Zn(OH)_2$ gibi zor çözünen bileşiklere dönüşürler ve böylece katodik bölgelerde koruyucu bir filim oluşturarak indirgenme tepkimesini yürüten oksijenin metal yüzeyine ulaşmasına engel olurlar.

Katodik inhibitörler bölgesel korozyona sebep olmadıkları ve korozyonu artırmadıkları için güvenli inhibitörlerdir. Ortamda az miktarda bulunsalar da tehlike oluşturmazlar ve anodik inhibitörlerden daha az etkin olmalarına karşın korozyonu artırmadıklarından daha çok kullanılmaktadır(Erbil, 1984).

1.4.3. Karma İnhibitörler

Karma inhibitörler hem anodik hem de katodik reaksiyonlar üzerine etki ederler. Bu tür inhibitörler korozyon potansiyelini fazla değiştirmezler. Korozyon akımını küçültürler (Erbil, 1984).

Yüzeyde adsorplandıkları zaman çift etki yaparak hem katodik hem de anodik tepkime hızını yavaşlatabilirler. Çoğu azot (N) ve sülfür (S) içerir.

-Azot içerenlere organik nitritler ve aminler,

-Sülfür içerenlere HS^- , S^{2-} içeren bileşikler ya da halkalı bir yapıda sülfür bulunduran moleküller,

-Her ikisini içerenlere özellikle tiyokarbamidler örnek verilebilir.

1.4.4. Organik İnhibitörler

Organik inhibitörler anodik ya da katodik olarak sınıflandırılmaları mümkün olmayan korozyon inhibitörlerinin büyük çoğunluğunu oluştururlar. Bazı durumlarda organik inhibitörlerin yalnızca katodik ya da yalnızca anodik etki yaptığı görülse de genel kural olarak, organik inhibitörler yeterli konsantrasyonda bulunduklarında korozyona uğrayan metalin tamamına etki ederler. Anodik ve katodik bölgelerde, metalin potansiyeline, inhibitör molekülü boyutlarına ve yapısına bağlı olarak yüzeyde değişik oranlarda adsorplanır. Organik inhibitörlerin etkileri genellikle yüzeyi kapatarak korozif ortamla etkileşebilecek yüzey alanını azaltmalarından ibarettir. Bu nedenle genellikle inhibitör etkinliği madde konsantrasyonu arttıkça artar. Çözünür bir organik maddenin metal yüzeyinde adsorplanması halinde yüzeyde oluşacak film gözle görülemeyen birkaç molekül kalınlığında ince bir filmidir. Ancak çözünmeyen bir inhibitör katkısı ile çok daha kalın bir film oluşması sağlanabilir.

Organik maddelerin inhibitör özelliği gösterebilmeleri için metal yüzeyinde adsorplanmaları gerektiğine göre, adsorplanabilme özelliklerinin yapıları ile olan ilişkileri ve adsorplanabilme potansiyelleri çok önemlidir. İnhibitör adsorpsiyonu ile metal yüzeyinde bir yük dağılımı oluşacak ve iyonik çift tabakanın belirli bir potansiyeli olacaktır. Çift tabaka potansiyelinin büyüklüğü ve işareti de elektrot tepkimesinin kinetiğini değiştirebilecektir. Metal yüzeyinde adsorplanan organik moleküllerin, yani inhibitörlerin, derişimlerine ve türlerine bağlı olarak sıfır-yük potansiyelini değiştirme miktarlarından yararlanılarak inhibitör etkinliklerinin saptanması yolu özellikle inhibitör araştırmalarında sıkça uygulanan bir yöntemdir.

Genel olarak bu inhibitörler organik bileşiklerdir. Organik bileşikler genellikle asitli ortamlardaki korozyonu önlemek için kullanılan inhibitörlerdir. Bunlar; klorür, bromür, iyodür iyonları, karbon monoksit, azot, fosfor, arsenik, oksijen, sülfür, selenyum gibi elementleri yapısında bulunduran birçok organik maddelerdir.

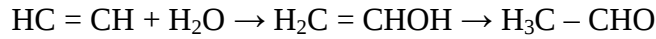
Organik moleküllerin yapısın da bulunan fonksiyonel gurupların inhibitör etkinliğini arttırdığı gözlenmiştir. Organik moleküllerde;

-OH, -CHO, -COOH, -CN⁻, -SN > CO, - NH₃, -SO₃ gibi guruplar ya da çift bağ, üçlü bağ, eşleşmemiş elektronlar varsa madde ile metalin etkileşerek inhibisyon sağlayacağı belirtilmiştir. Organik molekülerin fonksiyonel gruplarının etkisi bunlar üzerindeki elektron yoğunluğunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok organik molekül N, S, O, Se, P gibi atomları içeren fonksiyonel grupları yapılarında bulundurmaktadırlar. Bu atomlar oldukça elektronegatifler bu nedenle polarlaşmayı sağlamaktadırlar. Bu nedenle adsorpsiyona katkıları aşağıdaki sıraya göre;

Se > S > N > O şeklindedir (Erbil, 1984).

Organik iletken polimerlerin de oksitlenebilen metallerin korozyona karşı korunmasında, kaplama amaçlı olarak uzun zamandır kullanılmakta olduğu bilinmektedir. Organik inhibitörler içerisinde azot esaslı maddeler en çok kullanılan maddelerdirler. Özellikle amin grubu içeren halkalı yapılar yada halkada bir N grubu içeren yapıların yüzeyde çoğu zaman etkin bir polimerik film oluştururlar yada halojenlerle etkileşerek yüzeyde etkili bir koruyucu film oluşturarak etkili bir koruma sağlarlar. Aminler ve anilinlerin klorürlü ortamlarda çelik üzerine etkileri araştırıldığında çoğu kez ortamda bulunan halojenlerin etkinliği arttırdığı belirlenmiştir. İnhibisyon mekanizmasının çoğu kez ikisi arasındaki sinerjistik etkileşimden kaynaklandığı belirlenmiştir. Genellikle sülfat iyonlarının elektrot kinetiği üzerine etki etmediği ancak halojenür iyonlarının özellikle Cl⁻ iyonlarının depasifleştirici özelliğe sahiptirler. Cl⁻ iyonları yoğun, koruyucu oksit tabakasından metal yüzeyine difüzlenerak yüzeyde çok özel adsorplanması ve metalin çözünmesini hızlandırması ile bilinir. Ancak asitli ortamlarda halojen iyonları demirin metallerin aşınmasını inhibe ederler. Halojenür iyonları yüzeyde yoğunlaşma, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişik oranlarda adsorplanırlar. Yüzeyde adsorbe olan iyonun dipolleri negatif ucu dışa doğru dönük olacak şekilde yeniden düzenlenirler. Katyonik karakterli bir organik maddenin de gelip bu negatif uca elektrostatik kuvvetler yardımıyla bağlanır. Oluşan bu filmin etkinliği aynı koşullarda aynı metal için, ayrı ayrı halojenürün ve organik bileşiğin sahip oldukları etkinliklerin toplamından çok daha fazladır. Asidik çözeltilerde halojen iyonlarının inhibisyon etkileri sırasıyla I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻ şeklinde gerçekleşir.

Organik inhibitörlerin çoğu ikincil inhibitörlerdir, ya elektrolit içinde doğrudan etkili olmayıp elektrolit içinde bulunan bazı maddelerle etkileşerek ya da yüzeyde katalitik bozunma sonucu oluşan ürünler inhibitör olarak etkilemektedirler (Erbil, 1984). Bu tür etkiler metal yüzeyinde adsorplanmış maddelerin spektroskopik analizlerinden anlaşılmaktadır. Örneğin asetilenle yapılan bir korumada, demir yüzeyinde spektroskopik olarak saptanan ürünler, asetilenin aşağıdaki tepkimeye göre bozunduğunu ve bozunma ürünlerinin inhibitör olarak etkidiklerini göstermektedir:



Özellikle organik inhibitörler, yüzeyde fiziksel adsorpsiyon yardımıyla tutunurlar. Bir denge niteliğindeki bu tür bir adsorpsiyonda, olay iki yönlüdür; adsorpsiyon-desorpsiyon. Adsorpsiyon izotermelerinden en yaygın olarak kullanılanı, Langmuir adsorpsiyon izotermidir ve bu izoterm homojen adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Bu izotermde kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı,

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (1.1.)$$

şeklinde verilmiştir. (İleri, 2006). Burada θ , yüzey kaplanma kesri, C çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. $\frac{\theta}{1-\theta}$ değişimi doğrusaldır ve deneysel sonuçların bu değişimi doğrulaması adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu gösterir.

Langmuir'in teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayandırılmıştır (Bayol, 2005);

a) Katı yüzeylerinin belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir. Herhangi bir sıcaklık ve basınçta dengede bu adsorpsiyon bölgelerinin θ gibi bir kesri adsorplanan moleküller tarafında işgal edilmiştir, $1-\theta$ kadarı ise işgal edilmemiş durumdadır. Buna göre yüzeyin örtülü kesri θ ve örtülü olmayan kesri ise $1-\theta$ olarak gösterilebilir.

b) Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir.

c) Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır ve yüzeyin örtülü kesrine bağılı değildir.

d)Farklı merkezler üzerine bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur. Bir molekülün işgal edilmemiş bir merkeze bağlanması veya işgal ettiği bir noktayı terk etme şansı komşu adsorpsiyon merkezlerinin dolu olup olmamasına bağlı değildir.

e)Katı yüzeyinde heterojen bölgeler bulunmaz (Bard, 2001; Inglezakis, 2005). Diğer birçok izoterm, Langmuir adsorpsiyon izoterminde benzer biçimde olup, deneysel sonuçlara uyarlığı sağlamak için bazı yeni terimler ve katsayılar eklenerek türetilmişlerdir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Freundlich adsorpsiyon izoterminde, Langmuir izoterminde farklı olarak adsorbanın (metal yüzeyinin) değişik adsorpsiyon potansiyellerinde heterojen bir yüzeye sahip olduğu kabul edilmiştir (Inglezakis, 2005).

$$\theta = K.C^n \quad (1.2.)$$

θ yüzey kaplanma kesri, C çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. Burada n heterojenlik faktörüdür ve 1/n değeri 0 ile 1 arasında değer alır. Bu değer sıfıra yaklaştıkça yüzeyin heterojenlik seviyesi artmaktadır. (İleri, 2006).

Frumkin adsorpsiyon izotermi, Langmuir izoterminin bir uzantısıdır. Adsorplanan moleküllerin birbirleriyle etkileştiğini ve yeni moleküllerin adsorpsiyonunu itme veya çekme kuvvetleriyle etkilediğini söyler.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC^{-2a\theta} \quad (1.3.)$$

şeklinde gösterilen Frumkin izoterminde, θ yüzey kaplanma kesrini, a yüzeyin heterojenliğini ve adsorpsiyon tabakasındaki moleküller etkileşimleri tanımlayan bir terimdir. C çözeltideki inhibitör derişimi, K ise adsorpsiyon denge sabitidir. $a>0$ ise çekim kuvvetlerinin hakim olduğu, $a<0$ ise itim kuvvetlerinin hakim olduğu ve $a=0$ durumunda ise etkileşimin olmadığı kabul edilmiştir. $a=0$ durumunda izoterm Langmuir'e uyar (Popova, 2007a).

Temkin izotermi, yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu karakterize eder (Oguzie, 2007) ve matematiksel gösterimi,

$$\exp(f. \theta) = (K.C) \quad (1.4.)$$

şeklinde. C inhibitör derişimini, K adsorpsiyon denge sabitini, f ise yüzeyin pürüzlülük faktörünü göstermektedir (Bouklah, 2006).

Flory-Huggins adsorpsiyon izotermine göre kaplanma kesri ile inhibitör derişimi arasındaki bağıntı şöyledir (Li, 2005):

$$\text{Log} \left(\frac{\theta}{C} \right) = \text{Log} xK + x\text{Log} (1 - \theta) \quad (1.5.)$$

Burada θ yüzey kaplanma kesri, X bir inhibitör molekülü ile yer değıştiren adsorbe su molekülü sayısıdır, C çözeltideki inhibitör derişimi ve K adsorpsiyon denge sabitidir. Görüldüğü gibi $\log(\theta / C) - x\text{Log}(1-\theta)$ değışimi eğimi x ve kayması $\log xK$ olan bir doğrudur

1.5. İnhibitör Etkinliğinin Saptanması

Metal korozyonuna etki eden birçok faktör mevcuttur. Dolayısıyla inihbitör uygulamalarının etkin olabilmesi için bazı faktörlere dikkat edilmesi gerekmektedir. Metalin türü, ortamın bileşimi, çözeltinin bileşimi, çözeltinin pH'ı, çözelti sıcaklığı, ortamın havaya açık olup olmaması, malzeme dizaynı v.b. etkin faktörlerdir.

Sıcak inhibitörleri olumsuz yönde etkiler. Sıcaklık arttıkça bir çok inhibitörün etkinliği azalır (Erbil, 1984). İnhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli derişimde bulunmaları bazen çok tehlikeli olmakta ve korozyonu hızlandırmaktadır (Anodik inhibitörler). İnhibitörün etkin olduğu en düşük derişimde kullanılması da ekonomik açıdan gereklidir.

Metalin türü inhibitör etkinliğine etki eder. İnhibitörün etkinliği metalden metale farklılık gösterir. Herhangi bir inhibitör bazı metaller için tamamen inhibitör etkisi gösterirken bir başka metal için aşındırıcı, tehlikeli bir iyon haline gelebilir. İnhibitörlerin her metal için ayrı etki göstermeleri nedeniyle birden fazla metalin bir arada kullanıldığı sistemlerde sorun çıkabilir. Bu durumda tüm metalleri koruyabilecek karışımlar hazırlamak gerekir.

İnhibitör kullanılırken inhibitörün kullanılacağı ortama uygun seçilmesi gerekir. Asitli ortamda inhibitör etkinliği olan bir madde nötr ya da bazik bir ortamda etkin olmayabilir. Bütün inhibitörlerin en çok etkin olduğu bir pH aralığı vardır. İnhibitör seçilirken kullanılacak sistemin pH'ı göz önünde bulundurulmalıdır.

İnhibitör etkinliklerinin saptanması için uygulanan yöntemler genel olarak korozyon hızı ölçme yöntemleri ile aynıdır. Bir inhibitörün doğası ve uygulama koşulları ne olursa olsun etkinliği; korozyon hızını azaltma miktarı ile belirlenir.

İnhibitörden beklenen korozyon hızını azaltmasıdır. Etkinliği de korozyon hızını azaltma oranı olarak tanımlanır. O halde, bir inhibitörün etkinliği herhangi bir ortamda inhibitörün bulunduğu ve bulunmadığı iki ayrı koşulda ölçülecek korozyon hızlarının karşılaştırılmasıyla elde edilir.

Bir metalin herhangi bir ortamda, ortama inhibitör eklenmediği koşullardaki korozyon hızı I_0 ve ortamda inhibitör var iken saptanan korozyon hızı I_{inh} olarak işaretlenirse, inhibitör etkinlikleri genel olarak aşağıdaki bağıntılarla hesaplanmaktadır.

$$\%Z = \frac{I_0 - I_{inh}}{I_0} \times 100 \quad (1.6.)$$

1.6. İYONİK SIVILAR

İyonik sıvılar, sahip oldukları kimyasal/elektrokimyasal özellikleri göz önünde bulundurulduğunda elektrokimyasal sistemlerde elektrolit ortamı olarak ilgi uyandırmaktadır. Yanıcı değildir, koroziv ortam oluşturmaz, yüksek termal kararlılığa sahip olmaları ile bilinirler. Bununla beraber iyonik sıvılar geniş sıcaklık değerleri arasında sıvı halde kalabilirler. Geniş bir sıcaklık aralığında sıvı olmaları ve yüksek mol kütleleri nedeniyle buhar basınçlarının düşük olmaları, uygulamalar sırasında işlemlerin buhar basıncı etkisinde kalmadan yapılmasını sağlarlar. Ayrıca değişken akışkanlığa ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olması nedeni ile çok daha fazla uygulama alanı bulunabileceği öngörülmektedir. Erime noktası 100 °C 'nin altında olan tuzlar genellikle iyonik sıvı olarak adlandırılırlar.

1914'de ilk kez rapor edilen iyonik sıvılar 1940'da Hurley ve Weir kloroalüminat anyonu içeren iyonik sıvıları elektrokimya çalışmalarında kullanmışlardır. 1970 yıllarında Wilkens ve ark., elektrokimyasal uygulamalarda kullanılmak üzere 1,3-dialkilimidazolyum tuzlarını geliştirmişlerdir. Son yıllarda pek

çok yeni iyonik sıvı çeşitleri oluşturulmuştur. İyonik sıvıların gelişiminin krolonojik sıralaması aşağıda sunulmuştur.

Etilamonyum Nitrat ilk iyonik sıvı (1914)

Kloroalüminat Anyonu (1948)

Tetraalkilamonyum Klorokuprat (1963)

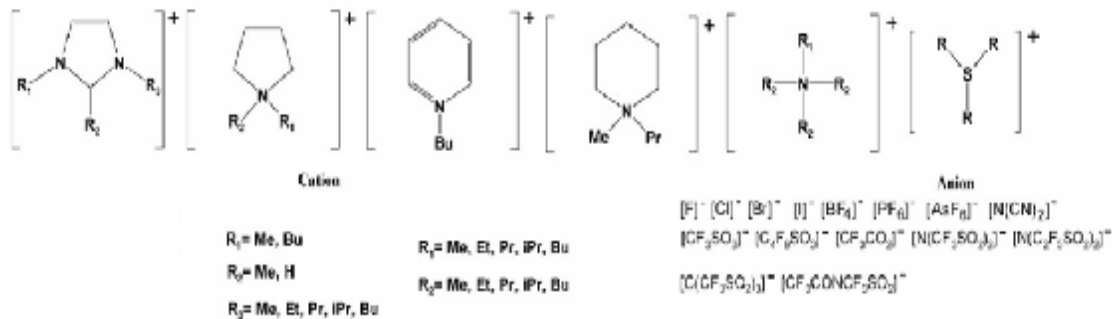
Tetra-n-Hekzilamonyum Benzoat çözücü olarak kullanımı (1967)

Tetraalkilamonyum Kloroalüminat sıkça kullanımı (1970) ve sonrası

1-Etil,3-Metilimidazolyum Tetrafloroborat yeni bir iyonik sıvı (1990) ve sonrası

1.6.1. Genel Özellikleri

İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya reaksiyon sıcaklığında sıvı halde bulunan tuzlardır. Oldukça düşük buhar basıncına sahiptirler ve 200 °C'nin üzerinde termal olarak kararlıdır. Bunlar iyonik katalizörleri çözme gücüne sahiptirler. İyonik sıvılar hem aromatik (piridinyum, imidazolyum) hem de doymuş (piperidinyum, pirolidinyum) olabilir. Bunlara ek olarak sülfonyum, fosfonyum katyonları da yapıda bulunabilir. Anyonlar ise siyano grupları (örneğin $[Ag(CN)_2]^-$, $[C(CN)_3]^-$ veya $[N(CN)_2]^-$), halojenler, tetrafloroborat, hekzaflorofosfat, hekzafloroarsenat, bis(triflorometansülfonil)imid olabilir.



Şekil 1.1. İyonik sıvılar

Genellikle iyonik sıvılar büyük ve asimetrik iyonlardan oluşurlar. Küçük ve simetrik yapıdaki halojenür iyonları iyonik sıvıyı oluşturmaz. Büyük BF_4^- anyonu imidazolyum veya piridinyum katyonu ile iyonik sıvı oluşturur. Yine büyük bis(triflorometansülfonil)imid anyonu birçok asimetrik katyon ile iyonik sıvı halini alır.

İyonik sıvıların yoğunluğu genellikle 1,2-1,5 g/ml arasında değişir. İyonik sıvıların viskozitesi suyun karakteristik viskozitesinden (0,89 cP 25 C de) oldukça büyüktür. Genellikle 30-50 cP arasında değişir.

İyonik sıvıların iletkenliği 0,1-18 mS/cm arasında değişir. Tetraalkilamonyum, pirolidinyum, piperidinyum, piridinyum katyonlarını içeren iyonik sıvılar düşük iletkenliğe sahiptirler (0,1-5 mS/cm).

İyonik sıvıların iletkenliği moleküler çözücü ve elektrolit içeren çözeltilerle kıyaslandığında oldukça düşüktür. İyonik sıvılar moleküler çözücü içerisinde daha yüksek iletkenliğe sahiptirler; çünkü iyonlar nötral çözücü molekülleri tarafından ayrılmışlardır.

Polipirolün sulu ortamda sentezi ve ürünün özellikleri üzerine sentez parametrelerinin etkileri ayrıntılı olarak çalışılmış olup, Literatürde bu yönde çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür. Polimer filmin, morfolojisi (gözenek yapısı, homojenliği vb.) elektrokimyasal özellikleri sentez ortamına ve seçilen parametrelere doğrudan bağlı olarak gelişmektedir. Bunun sonucunda, korozyona karşı koruyucu kaplama, elektrokatalitik malzeme ya da daha spesifik uygulamalar (güneş pilleri, sensör vb.) olsun, polimer filmin etkinliği son derece farklılık sergilemektedir. Bu çalışmada, iyonik sıvı ortamında polipirol (PPy) filmi sentezlenerek, filmin elektrokimyasal karakterizasyonu; gözeneklilik, morfoloji, termal ve elektrokimyasal kararlılık gibi özellikleri incelenecektir. Bu özellikleri dikkate alınarak çelik yüzeyinde elde edilecek filmin, elektronik ve iyonik iletkenlikleri incelenerek korozyona karşı koruyucu etkisi de araştırılacaktır. Sonraki aşamada polimer film, organik elektrolit ortamında metal çöktürme ile modifiye edilerek, aynı özelliklerde ki değişimler belirlenecektir.

Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIH) ve 1-etil-3-metilimidazolyum disiyanamid (EMID) bileşiklerinin yumuşak çelik korozyonunu önlemede kullanılabilirlikleri araştırılması hedeflenmiştir. Öncelikle bir inhibitör olarak, asitli ortamda metal yüzeyi ile nasıl etkileştikleri incelenmiş ve inhibitör etkinlikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Yapı olarak birer iyonik sıvı olan bu bileşiklerin, katyonları benzer olmakla birlikte, anyonları oldukça farklı yapıda seçilmiştir. İnhibitör olarak etkinlikleri belirlendikten sonra, polipirol filmi içerisine katkı olarak yerleştirilmeleri planlanmıştır. Bu aşamada polimer filmin, yükseltgenme sırasında dopant olarak anyonların matriste elektrostatik olarak tutunabilmelerinden yararlanılması düşünülmüştür. Anyonlarla birlikte bir miktar katyonun da polimer yapı içerisinde bağlanması muhtemeldir. İletken polimer kaplamalarda genellikle, hızla su almaya bağlı olarak, korozyona karşı oldukça sınırlı bir etkinlik söz konusudur. Bu kaplamaların iyileştirilmesi için en ideal yöntem geçirgenliklerini azaltıcı yönde modifiye edilmeleridir. Bu doğrultuda, BMIH ve EMID sentez çözeltisine ilave edilerek, polimer filmin yapısına katılmaları sağlanabilirse filmin özellikleri değişecektir. Özellikle, kaplamanın geçirgenliğini azaltıcı yönde etki etmeleri beklenmektedir. İki bileşik kıyaslandığında, flor atomları bulunduran BMIH nin filmin bariyer özelliğine olumlu yönde etki etmesi muhtemeldir. Öte yandan etkin bir inhibitör özelliğine sahip olmaları halinde, filmin yeterince su aldığı bölgelerde metal yükseltgenirken, polimer filmi indirgeneceğinden dopant anyonları serbest hale geçecektir. Bu durumda serbest kalan anyon inhibitör özelliğine sahip ise, metal korozyonunu azaltıcı yönde ekstra katkı sağlamış olacaktır. Sonuç olarak, inhibitör katkılı bir polimer kaplama gerçekleştirilmiş olacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Chaudhari,S.,Patil,P.P.,2010 Poly(o-anisidine)-dodesilbenzensülfonat (POA-DBSA) kaplamalar dönüşümlü voltometri tekniği yardımıyla dodesil benzen sülfonik asit ve o-anisidine içeren sulu çözeltiden, paslanmaz çelik yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalar FTIR, UV-Vis SEM ve dönüşümlü voltametri teknikleriyle karakterize edilmişlerdir. Bu kaplamaların, korozyona karşı etkinlikleri, açık devre potansiyel (OCP) ölçümleri, potansiyodinamik ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. % 3 NaCl çözeltisinde, gerçekleştirilen korozyon test sonuçları, çelik yüzeyinde POA-DBSA kaplamanın korozyon hızını (CR) önemli ölçüde azalttığını göstermiştir.

Doğru Mert,B.,Yazıcı,B.,2010 Polipirolün (PPy) ve poli(piról-co-o-anisidine) elektrokimyasal sentezi dönüşümlü voltometri tekniği yardımıyla 3102 alüminyum alaşımı yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. 0,4 M okzalik asit+0.1M monomer (piról-o-anisidine,8:2) içeren ortamda en olumlu sonuçların elde edildiği belirtilmiştir. Filmlerin termal kararlılığı termogravimetrik analiz tekniğiyle (TGA) yöntemiyle, yüzey morfolojisi SEM analizleri ile yapılmıştır. Al'un sıfır yük potansiyeli (pzc) elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak belirlenmiş ve yüzeyde kaplamanın etkinliğini aydınlatmada kullanılmıştır. Kopolimer kaplamanın, alüminyumun %3,5 NaCl çözeltisinde korozyonuna karşı polipirol kaplamaya kıyasla daha etkin olduğu ortaya konmuştur.

Mahmoudian,M.R.,Alias,Y.,Basirum,W.J.,Ebadi,M.,2010 Poly(N-metil pirol) ve poly(N-metil pirol-co-o-toluidine) kaplamaları, dönüşümlü voltametri tekniğiyle çelik yüzeyinde sentezlenmiştir. Sentez, okzalik asit ile dodesil benzil sülfonik asitin (DBSA) çözeltisinden gerçekleştirilmiş, kaplamanın özellikleri, emisyon tarayıcı elektrot mikroskobu (FESEM), FT-IR teknikleri ve EDX teknikleri yardımıyla sağlanmıştır. FESEM sonuçları kopolimer ve polimerin morfolojisinin benzer olduğunu ancak kopolimerde karnabakar yapısının boyutlarının daha küçük olduğunu göstermiştir. Kopolimer kaplama için EIS ölçümlerinden, R_{po} ve C_c 'nin zamanla değişimlerinden, 19 saat sonra filmin su ile doygun hale geldiği belirlenmiştir.

Khaled, K.F., Amin, M., 2009 2-amino-4-(p-tolyl)tiyazol, 2-metoksi-1,3-tiyazol ve tiyazol-4-karboksaldehit'in yumuşak çeliğin korozyonuna karşı inhibitör etkinlikleri 0,5M sülfürik asit çözeltisinde araştırılmıştır. Kütle kaybı yöntemi, Tafel ekstrapolasyon ve EIS tekniklerinden yararlanılmıştır. Elektrokimyasal frekans modülasyon (EFM) tekniği yardımıyla ölçülen korozyon hızı değerleri Tafel ekstrapolasyon tekniğinden belirlenen değerlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. 3-tiyazol türevinin yumuşak çelik korozyonu için karma tip inhibitör olduğunu göstermiştir. EFM tekniğinden elde edilen sonuçların, korozyon hızı ölçümlerinde kullanılan diğer teknikler ile uygunlu sonuçlar verdiği ortaya konmuştur.

Okafor, P.C., Liu, X., Zheng, Y.G., 2009 CO₂ ile doyurulmuş, %3 NaCl çözeltisinde yumuşak çelik korozyonuna karşı 2-undesil-1-etilamino imidazolin'in inhibitör etkinliği belirlenmiştir. Potansiyodinamik ölçümler, EIS tekniği ve SEM analizlerinden yararlanılmıştır. Etkinliğin derişimle ilişkisi incelenmiş ve sıcaklıkla yapılan çalışmalar artan sıcaklıkla etkinliğin arttığını ortaya koymuştur. Kimyasal bir adsorpsiyonun gerçekleştiği ileri sürülmüş ve adsorpsiyonun Temkin izotermine yakın olduğu belirtilmiştir.

Okafor, P., Zheng, Y., 2009 KI varlığında 2-undesil-1-etilamino-1-metil benzil imidazolin'in çeliğin korozyonuna karşı inhibitör davranışı, 0,1M H₂SO₄ çözeltisinde araştırmışlardır. Potansiyodinamik ölçümler ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniklerinden yararlanmışlardır. Sonuçlar 2-undekil-1-etilamino-1-metil benzil imidazolin inhibisyon etkinliğinin derişime bağlı olarak arttığı ve etkinliğin fiziksel adsorpsiyona bağlı olduğu belirlenmiştir. Karma bir inhibitör gibi davranan maddenin etkinliğinin iyodür iyonlarının eklenmesi ile artmıştır.

Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2009 Bu çalışmada o-toluidin, o-anisidin ve pirolün ter-polimer filmi karbon çeliği üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen ter-polimer filmin, karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR, SEM ve DSC teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.

Ter-polimer filmin düşük su geçirgenliğine sahip olduğu ve polipirol filme göre daha yüksek termal kararlılık gösterdiği ortaya konmuştur.

Bereket,G.,Hür,E.,2008 Polipirolün (PPy) elektrokimyasal sentezi ve PPy filmlerin üzerine poly(5-amino-1-naftol) (PANAP)'ün üst kaplama olarak sentezlenmesi araştırılmıştır. Okzalik asit çözeltisinden dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yumuşak çelik üzerinde ikili kaplama sağlanmıştır. Korozyon performansları EIS, polarizasyon eğrileri, Eocp-zaman değişimlerinden yararlanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde incelenmiştir. Yüzey morfolojisi SEM yardımıyla incelenmiş ve üst kaplamanın, yapıyı oldukça değiştirdiği ve ikili kaplamanın polipirol kaplamaya kıyasla çok daha koruyucu olduğu belirlenmiştir.

Shukla,S.K.,Quraishi,M.A.,Prakash,R.,2008 Son yıllarda polianilin ve türevlerinin asidik ortamda çelik korozyonuna karşı inhibisyon etkisinin belirlenmesi için, suda çözülebilen kendiliğinden doplanan poliantranilik asidin etkisi incelenmiştir. Çeşitli yükseltgen maddeler varlığında, çelik ile poliantranilik arasındaki etkileşimler EIS, Tafel ekstrapolasyon tekniği ve kütle kaybı yöntemleri yardımıyla incelenmiştir.

Zhang,Q.B.,Hua,Y.X.,2008 1M HCl asit çözeltisinde, 1-bütül-3-metil imidazolyum klorür ve 1-bütül-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat bileşiklerinin yumuşak çelik korozyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. EIS, potansiyodinamik ve kütle kaybı ölçümlerinden yararlanılarak elde edilen sonuçlar, çalışılan inhibitörlerin karma tipte olduklarını ortaya koymuştur. 1-bütül-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat'ın etkinliğinin daha yüksek olduğu ve derişimle doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. İnhibitörlerin adsorpsiyon davranışlarının Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Korozyon aktivasyon enerjisi ve aktivasyon entalpisi (ΔH), aktivasyon entropisi(ΔS), adsorpsiyon denge konsantrasyonu (K_{ads}) ve adsorpsiyon serbest enerjisi(ΔG_{ads}) gibi diğer termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Gonzalez Rodriguez J.G.,LucioGarcia M.A.,Nicho M.E., CruzSilva R., Valenzuela E., 2007 Yumuşak çelik üzerinde polianilin(PANI) ve polipirol(PPy) kaplamaların elektrokimyasal sentezi ve korozyona karşı etkinlikleri incelenmiştir. Potansiyodinamik ölçümler, polarizasyon direnci (LPR) ve EIS teknikleri

kullanılarak, 60°C’de 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde testler uygulanmıştır. Korozyon hızı polimerler kullanılarak düşürülmüştür ancak polivinil alkolün(PVA) eklenmesiyle korozyon hızı daha fazla azalmıştır. Kaplama altında korozyonun difüzyon denetimli gerçekleştiği, EIS sonuçlarından açıkça ortaya konmuştur.

Hosseini,M.G.,Sabouri,M.,Shahrabi,T.,2007 Yumuşak çelik yüzeyinde, polipirol-fosfat (PPy-P) kaplama dönüşümlü voltometri tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Homojen PPy-P filmlerinin elde edilebildiği ortaya konmuştur. Korozyon performansı, potansiyodinamik ölçüm tekniği, EIS teknikleri yardımıyla incelenmiştir. Fosfatlı kaplamanın, tek başına PPy’den daha iyi koruma sağladığı ortaya konmuştur. Pasif filmin yapısı ve morfolojisi üstüne fosfatın etkisi EDX ve SEM teknikleri yardımıyla belirlenmiştir.

Machnikova,E.,Pazdenova,M.,Bazzaoui,M.,Hackerman,N.,2007 Polipirolün elektrokimyasal sentezini, sodyum tartarat çözeltisinde dönüşümlü voltometri ve galvanostatik teknikler yardımıyla gerçekleştirmişlerdir. Polipirol yardımıyla, fiziksel buhar çöktürme tekniği (PVD) ile çelik yüzeyine uygulanan CrN, TiN gibi kaplamaların porozite problemlerinin giderilebileceği ileri sürülmüştür. Polipirol filmin, galvanostatik tekniklerle tüm PVD kaplamaların üzerine uygulanabileceği belirlenmiştir.

Tüken,T.,Yazıcı,B.,Erbil,M.,2005 Çeşitli kalınlıklarda nikel çöktürülmüş yumuşak çelik yüzeyinde polipirol kaplamanın sentezi okzalik asit çözeltisinde çalışılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri yardımıyla, % 3,5 NaCl çözeltisinde, nikel ve polipirol kaplamaların etkinlikleri ile kalınlıkları arasındaki ilişki belirlenmiştir. İnce polipirol filminin, tek başına nikel kaplamaya kıyasla çok daha koruyucu olduğu, polimer filmin koruyucu oksit tabakanın oluşumunu hızlandırdığı belirlenmiştir..

Köleli, F., Arslan, Y., Düdükçü, M., 2002 Farklı oranlarda indol ve pirol içeren asetonitril/0.1 N LiClO₄ çözeltisinde, anodik koşullarda oksidasyon sağlanmış ve platin yüzeyinde bir kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal sentez mekanizması ve sentezlenen polimer filmin elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Atmosferik şartlarda, direnç-potansiyel ölçümleri in-situ koşullarda gerçekleştirilmiştir. Kopolimerin elektriksel

iletkenliğinde uygulanan elektriksel potansiyele bağlı olarak, önemli değişimlerin gerçekleştiği belirlenmiştir. Farklı sıcaklık koşullarında, homopolimerlerin ve kopolimerin elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde, Simultaneous-electrochemical-electron-spin-resonance (SEESR) spektroskopisi tekniğinden yararlanılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

Tüm elektrokimyasal çalışmalar 3 elektrot tekniği ile tek bölmeli cam hücrede gerçekleştirilmiştir.

Çalışma Elektrodu: Yumuşak çelik elektrot.Bileşimi:(%0,17C,%0,55 Si,%1,60 Mn,%0,040 P,%0,040S ve % 97,6 Fe)'dir.

Referans Elektrot: Gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/ AgCl, 1M KCl)

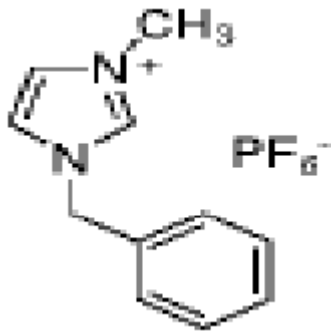
Karşı Elektrot: 2cm² yüzey alanına sahip platin levha.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı:Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri ve potansiyodinamik ölçümlerde kullanılmıştır.

Korozyon test çözeltisi:

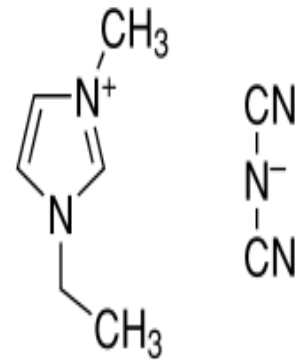
0,1 M H₂SO₄ çözeltisi

Katkılar:



1-benzil-3-metilimidazolyum

hekzaflorofosfat



1-etil-3-metilimidazolyum

disiyanamit

3.2.Metod

3.2.1.Elektrotların Hazırlanması

Çalışma yüzey alanı $0,50 \text{ cm}^2$ olacak şekilde hazırlanan elektrotların, yüzeyi bütün ölçümlerden önce mekanik parlatıcıda değişik tanecik boyutlu (400-1200) zımpara kâğıtları ile aşındırıldıktan sonra, saf suyla yıkanıp, etanol/aseton karışımından geçirilmiştir. Son kez saf su dan geçirilmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi ölçümleri $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz frekans aralığında 7 mVgenlik kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Potansiyodinamik Ölçümler

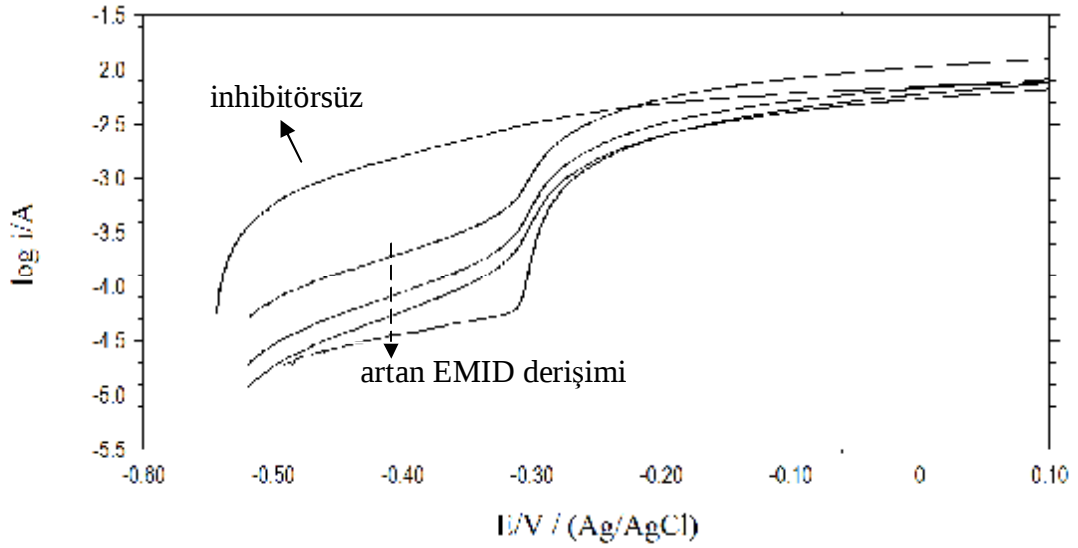
Korozyon potansiyelinden başlanarak, anodik yönde gerçekleştirilecektir. Bu sırada tarama hızı olarak 2 mV/s kullanılmıştır.

3.2.4. Yüzey Analizi

SEM ile yüzey görüntülerinin analizi yapılmıştır.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. EMID'in (1-etil-3-metilimidazolyum Disiyanamit) İnhibitör Etkinliğinin Belirlenmesi Çalışmaları



Şekil 4.1. Anodik polarizasyon eğrileri, tarama hızı 2 mV/s, 0,10 M H_2SO_4 + X mol/dm³ EMID (X: 0 ; 10^{-3} ; 5×10^{-3} ; 10^{-2} ve 5×10^{-2}).

1-etil-3-metil imidazolyum disiyanamit (EMID) polimer içersine katkı olarak ilave edilerek, polimerin korozyona karşı etkinliğinin artırılması hedeflendiğinden, ilk olarak bu bileşiğin çeliğin korozyonu üzerine nasıl bir etki sergileyeceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, yumuşak çelik (MS) elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde elektrokimyasal davranışları, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda incelenmiştir. Elde edilen anodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.1.'de verilmiştir. Genel olarak, inhibitör varlığında korozyon potansiyelinin daha pozitif değere kaydığı ve anodik aşırı gerilimler altında, çelik yüzeyinden geçen akım değerlerinin inhibitör varlığında daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. Çalışılan pH da, yumuşak çelik elektrot yüzeyinde olası herhangi bir koruyucu korozyon ürününün oluşması söz konusu değildir (Pourbaix, 1984).

En düşük derişimde bile, EMID varlığında gerçekleşen akım şiddeti, eşit miktardaki aşırı gerilimler kıyaslandığında, yaklaşık 2 kat daha düşüktür. Akım

şiddeti elektrot/çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen metalin anodik çözünmesinin sonucu olduğundan, malzeme yüzeyinde gerçekleşen bir koruyucu filmin polarize koşullarda dayanımını belirlemek açısından anlamlıdır. Ölçüm yapılan koşullar, kendi doğasında yürüyen bir korozyon olayından farklı da olsa, inhibitör moleküllerinin yüzeyle etkileşimi hakkında ipuçları sağlamaktadır. Bu doğrultuda, EMID moleküllerinin yüzeyde kararlı bir adsorpsiyon tabakası oluşturduğu görülmektedir. Korozyon hızı belirlemede, yaygın olarak kullanılan Tafel yaklaşımı, bu deneysel sonuçlara uygulanamamıştır. Anodik eğrilerin üzerinde akım 10 kat artıncaya kadar, gerçekleşen potansiyel değişimleri incelendiğinde 200 mV/dec değerinden daha büyük eğimlerin gerçekleştiği görülmektedir. Derişimin artmasıyla birlikte bu eğimin çok daha arttığı görüldüğünden, mevcut eğrilerden Tafel yaklaşımı ile bir korozyon akımı ile ilgili bir değerlendirmeye gidilmemiştir. Ancak, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda eğimin yaklaşık aynı olması, inhibitörün yüzeyde adsorplandığı ölçüde koruyucu olduğunu ve anodik çözünme mekanizmasını değiştiremediği yönünde ipuçları sağlamaktadır.

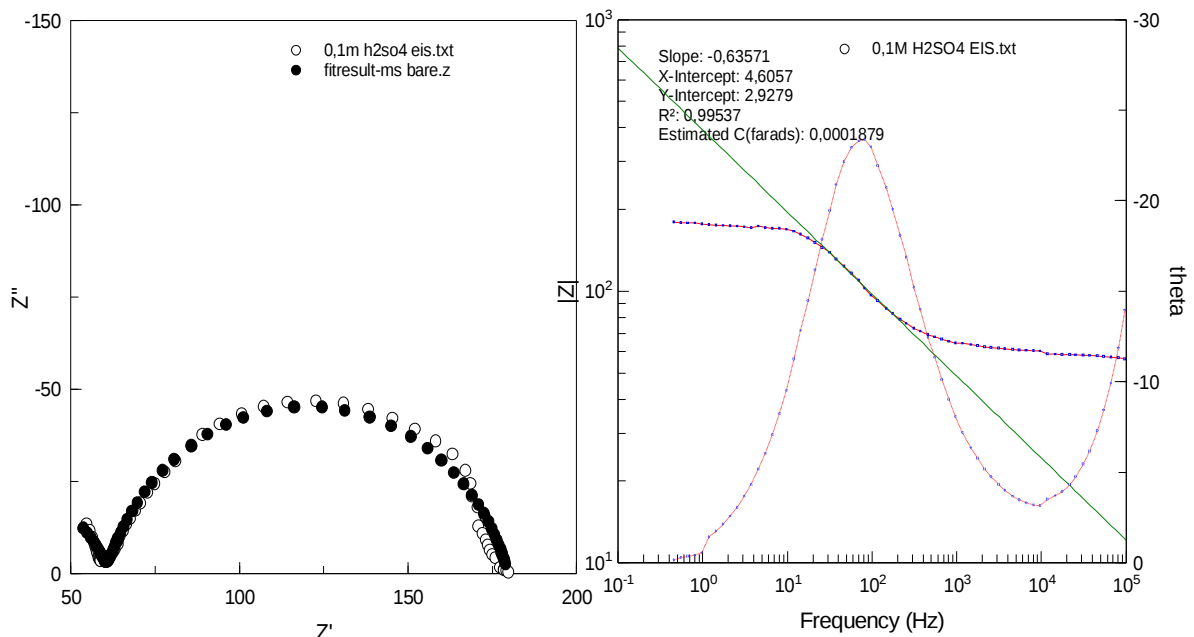
Inhibitör derişimi arttırıldığında, korozyon potansiyeli dolayında, akım değerlerinin çok daha düşük olduğu gözlenmektedir. Yüzeyde oldukça kararlı bir inhibitör filmi oluştuğu anlaşılmaktadır. İlginç bir diğer durum ise, yaklaşık, -0,30 V potansiyele erişildiğinde, akımın hızla artması ve daha anodik potansiyelerde, inhibitörsüz ortam koşullarına ulaştığının görülmesidir. Bu durum, yüksek anodik aşırı gerilimlerde, söz konusu inhibitör filminin bozulduğunu göstermektedir. İnhibitörsüz koşullarda, yüzeyde korozyon ürünlerinden oluşan birikintiler, inhibitör varlığında düşük anodik çözünme hızından ötürü yeterince oluşamamaktadır. Bu nedenle, yüksek anodik aşırı gerilimler altında inhibitör filminin birden bozunması sonucu açılan yüzeyde, anodik çözünme daha hızla gerçekleştiğinden akım değeri daha yüksek olmaktadır.

Derişim arttıkça, yüzeyde daha çok tabakalı bir adsorpsiyon filmi meydana gelmesi muhtemeldir. Net olarak anlaşılan bir diğer durum ise EMID, korozyon potansiyeli bölgesinde etkili olmaktadır. Öte yandan, test edilen iyonik sıvının (EMID) anyon ve katyonu arasında güçlü bir etkileşim olduğundan, yüzeyde bir film oluşumu kolaylaşmaktadır. Pozitif potansiyelerde, inhibitör filmin bozunması, ara

yüzeyde oluşan anodik çözünme ürünlerinin yarattığı etkidir. Yüzeyde bir film oluşumu, korozyon potansiyeli civarında akımı önemli ölçüde azaltırken, pozitif potansiyelerde yüzey açıldıkça, anodik olay kendi doğasına geri dönmektedir.

5×10^{-2} M EMID içeren çözeltide korozyona karşı koruyucu etkinlik en yüksek değere ulaşmıştır. İnhibitör varlığında, -0,40 V potansiyelde yaklaşık 10 katlık bir akım azalması gözlenmektedir. -0,50 ile -0,30 V arasında, inhibitör varlığında, yüzey kolayca polarize olabilmektedir. -0,30 V potansiyelde, neredeyse ideal polarize olmayan elektrot gibi davranmıştır. Tam bu noktada anodik akım 15 kat artmıştır.

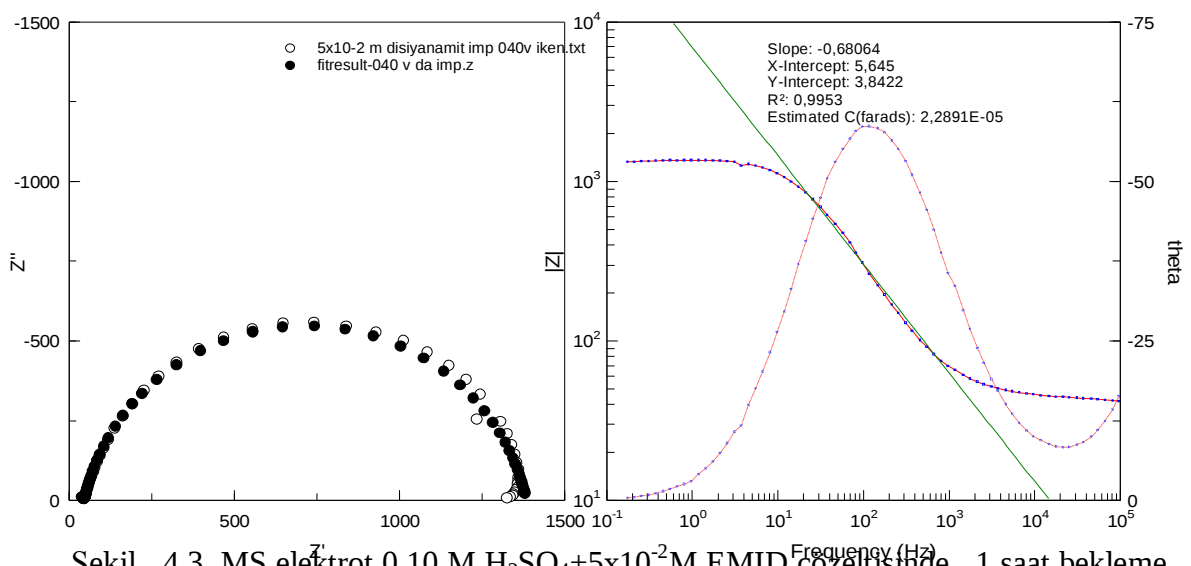
Yüzeyde olduğu anlaşılan adsorbe film tabakasının hızla bozunduğu -0,32 V (Şekil 4.1.) potansiyelin hemen sağından ve solundan iki ayrı potansiyelde AC impedans ölçümleri yapılmıştır. Bu sonuçlar, aynı korozif çözeltide inhibitörsüz koşullarda elde edilen ölçüm sonuçları ile birlikte Şekil 4.2.-4.4. de verilmiştir.



Şekil 4.2. MS elektrot 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları.

Şekil 4.2’de yumuşak çelik elektrot için fit edilmiş eğriler ve deneysel sonuçla bir arada gösterilmiştir. Toplam polarizasyon direnci, Nyquist eğrilerinden kolayca belirlenebilmektedir. Ancak çift tabaka bölgesine karşılık gelen kapasitans

değeri ancak Bode diyagramından sağlıklı bir şekilde elde edilebilmektedir. Fitting için, paralel bağlı bir direnç ve kapasitör ile çözelti direncinden oluşan basit bir devre yeterli olmaktadır. Ancak Kapasitör yerine, faz açısının sabit kaldığı frekans aralığına karşılık tanımlanan bir sabit faz elemanı kullanılması zorunludur. Kapasitif etkinin egemen olduğu frekans aralığında sabit eğimli (ideal kapasitörde “- 1” olması gerekir) çizgisel kısım değerlendirilerek kapasite değeri belirlenebilir. Şekil 4.2.’de yer verilen deneysel bulguda bu eğimin -0,63571 olması, ara yüzeyde oluşan kapasitörün beklendiği gibi ideal olmadığını göstermektedir. Bunun nedenleri çift tabakanın yapısı, difüz tabakanın ayrı ayrı yük biriktirebilme özelliğinde olmalarıdır (Bockris, 1998). Seri bağlı iki kapasitörün bir arada düşünülmesi gerektiğinden, toplamda bir deferensiyel kapasitans kavramı ortaya çıkar ve ideal kapasitör yapısından beklenen davranış görülemez. Ayrıca her durumda difüz tabakada, koruyucu olmayan birikintiler de olacağından sapma artmaktadır. Çelik için inhibitörsüz ortamda, ara yüzeye karşılık belirlenen kapasite değeri $1,879 \times 10^{-4} \text{ F.cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Kapasitans değerinin hesaplanması sırasında, yüksek frekans bölgesinde gözlemlenen giderilmemiş direnç ve çözelti dirençlerinin toplamına karşılık bir düzeltme (çıkartılması) zorunludur. $\rho = \frac{b}{A\omega}$ eşitliğinden kapasitans değeri, birimi de doğrudan F.cm^{-2} olacak şekilde, belirlenebilmektedir.



Şekil 4.3. MS elektrot 0,10 M H₂SO₄+5x10⁻² M EMID çözeltisinde, 1 saat bekleme süresi sonunda, -0,40 V sabit potansiyelde elde edilen EIS sonuçları

Şekil 4.1.' de yer verilen anodik polarizasyon eğrisinde, yüzeyde kararlı filmin halen varlığını sürdürdüğü potansiyel değeri olan -0,40 V da elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.3.'de görüldüğü gibidir. Yüzeydeki film önemli bir elektriksel direnç katkısı yaparak R_p değerini yaklaşık 10 kat arttırmıştır. Yüzeydeki inhibitör filminin, korozyon potansiyelinden yaklaşık 200 mV anodik aşırı gerilime kadar dayanabilmektedir.

Ayrıca, Şekil 4.3.'de yer verilen Bode diyagramından kapasitans değeri $2,2891 \times 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$ belirlenmiştir. Kapasitansın yaklaşık 10 kat daha düşük değerde gerçekleşmesi çarpıcı bir sonuçtur. Kapasitans değeri için $n = \frac{0.7}{\omega}$ eşitliği göz önünde bulundurulduğunda, (λ : bir kondansatörde paralel plakalar arası mesafe, ϵ : dielektrik sabiti A: yüzey alanı), çift tabakanın kalınlığının (yani λ değerinin) değişmesi pek mümkün olmadığından, A değeri ya da dielektrik sabiti değeri değişmiş olmalıdır. Yüzeydeki inhibitör moleküllerinin sıkı adsorbe olması nedeniyle, çözelti ile temas halindeki metal yüzeyi alanı küçülmüştür ve bu değişim kapasitans üzerine daha çok etkilidir. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen kapasitans değerlerinin oranı, yüzeyin kaplanma kesri değerinin belirlenmesinde kullanılabilir. Buradan kaplanma kesri "0" olmak üzere aşağıdaki eşitlik üzerinden bu değer 0,88 olarak belirlenmiştir.

$$\frac{C_{inh}}{C_0} = \frac{\frac{\epsilon \epsilon^0 A_{inh}}{\lambda}}{\frac{\epsilon \epsilon^0 A_0}{\lambda}} = \frac{p \cdot \lambda}{p} \quad (4.1.)$$

$$\theta = 1 - \frac{C_{inh}}{C_0} \quad (4.2.)$$

C_{inh} : inhibitör varlığında belirlenen kapasitans

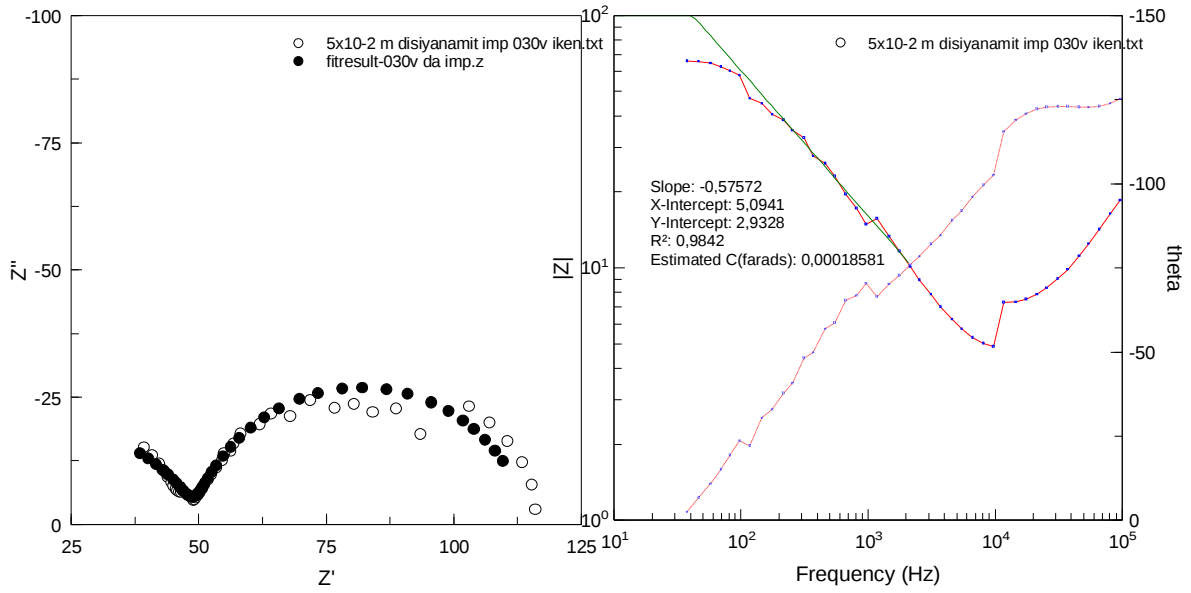
C_0 :inhibitörsüz ortamda belirlenen kapasitan

θ :kaplanma kesri

λ : bir kondansatörde paralel plakalar arası mesafe

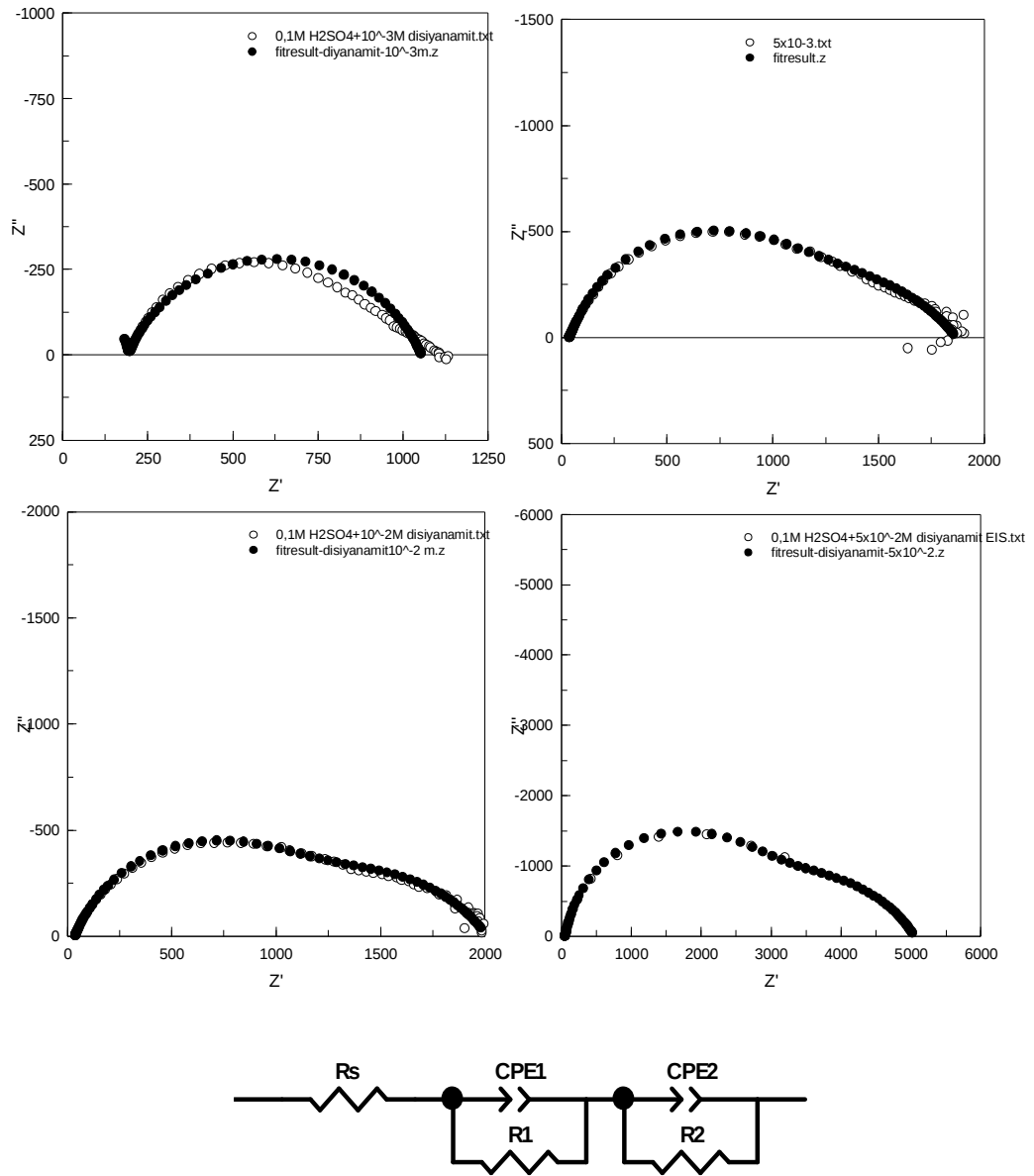
ϵ : dielektrik sabiti

A: yüzey alanı



Şekil 4.4. MS elektrot 0,1 M $H_2SO_4 + 5 \times 10^{-2}$ M EMID çözeltisinde, 1 saat bekleme süresi sonunda -0,30 V sabit potansiyelde elde edilen EIS sonuçları.

Şekil 4.4.'de gösterilen EIS sonuçları, anodik polarizasyon eğrisinden (Şekil 4.1) inhibitör filminin bozulmaya başladığı -0,30 V sabit potansiyelde elde edilmiştir. Nyquist eğrisinden açıkça görülmektedir ki, R_p değeri yeniden inhibitörsüz ortamdaki ile yaklaşık aynı değere gerilemiştir. Ayrıca kapasitans değeri de $1,85 \times 10^{-4} \text{ F.cm}^{-2}$ değerine yükselmiştir. Bu değişimler net bir şekilde yüzeyin yeniden açıldığını göstermektedir.

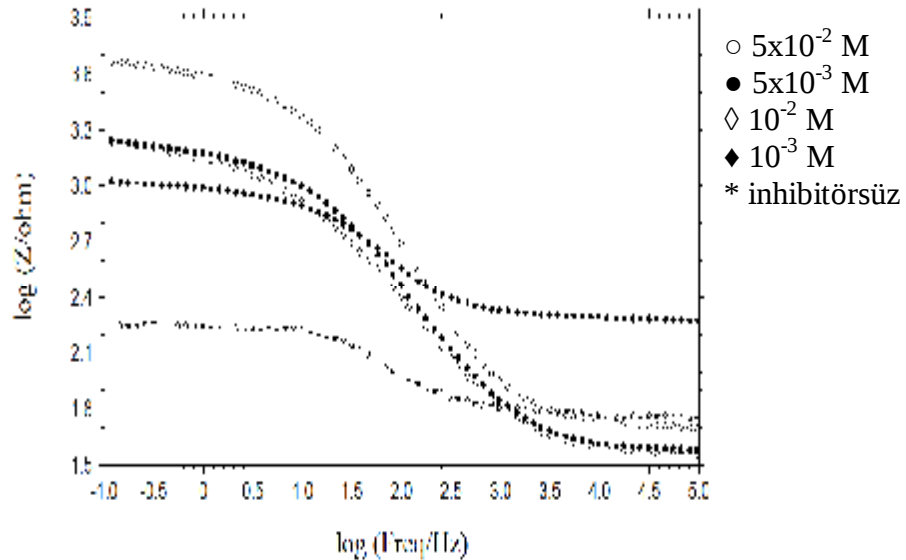


Şekil 4.5. MS elektrot için farklı derişimlerde ($10^{-3}M$, $5 \times 10^{-3}M$, $10^{-2}M$, $5 \times 10^{-2}M$) inhibitör içeren ortamlarda elde edilen fit edilmiş Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre.

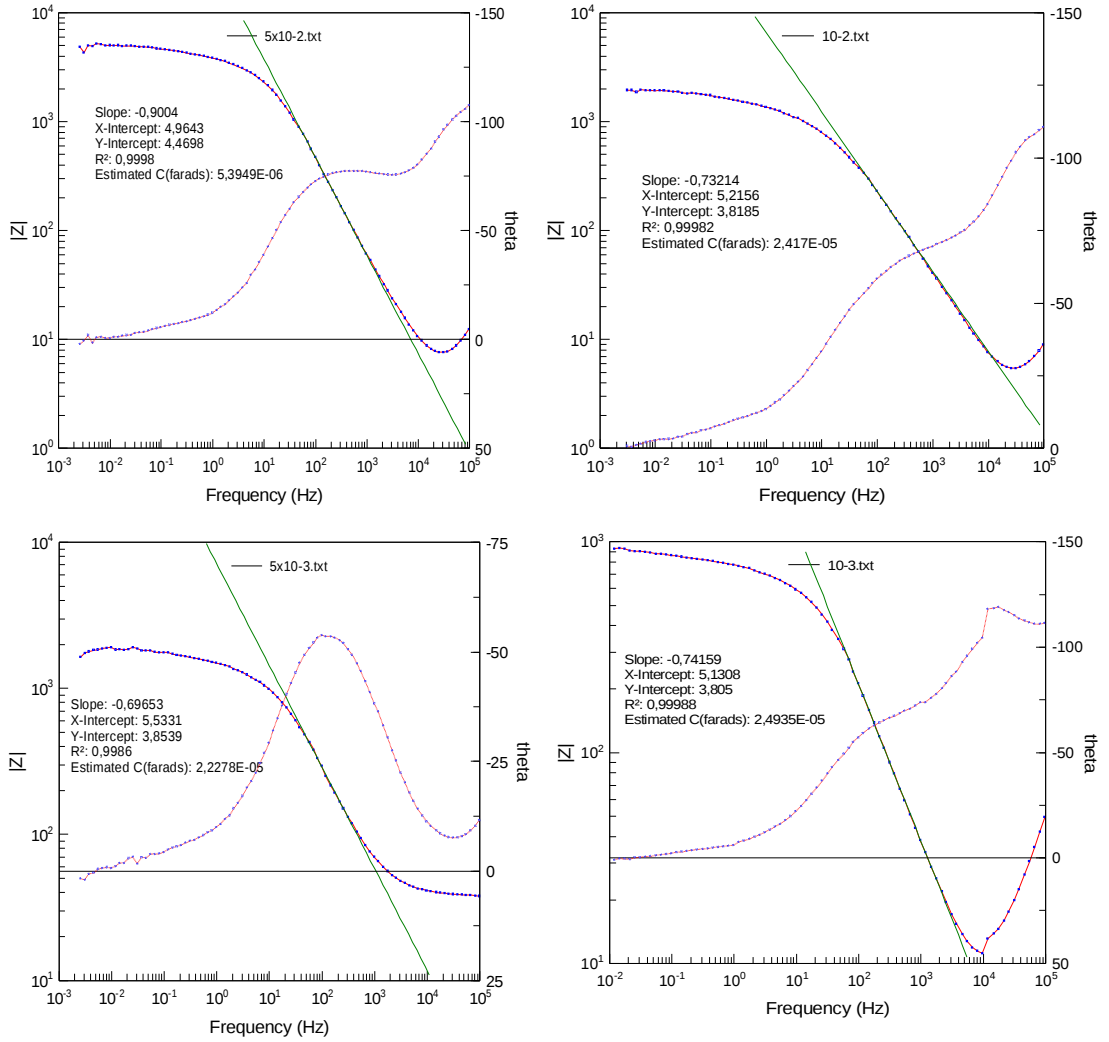
Çizelge 4.1. İnhibitör içeren ve içermeyen koşullarda polarizasyon direnci,korozyon potansiyeli ve yüzde etkinlik değerleri farklı derişimlerdeki değerleri

Ortam	R_p	E_{cor}	% IE
0,1 M H_2SO_4	120 Ω	-0,540V	-
0,1 M H_2SO_4 + 10^{-3} M EMID	1000 Ω	-0,520V	88
0,1 M H_2SO_4 + 5×10^{-3} M EMID	2000 Ω	-0,520V	94
0,1 M H_2SO_4 + 10^{-2} M EMID	2400 Ω	-0,420V	95
0,1 M H_2SO_4 + 5×10^{-2} M EMID	5000 Ω	-0,500V	97,6

Çizelge 4.1. ve Şekil 4.6.'da, derişim arttıkça R_p değerlerinin arttığı görülmektedir. 10^{-3} M ve 10^{-2} M derişimlerde derişim değerleri 5 kat artırıldığında direnç değerlerinin 2 kat arttığı açıkça görülmektedir. İnhibitör derişimi arttıkça E_{cor} değerlerinin daha pozitif değerlere kayması ve %IE değerlerinin artmasına bağlı olarak yüzeyde oldukça güçlü bir adsorpsiyon tabakasının oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuçlar kapasitans yardımıyla belirlenen kaplanma kesri değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.6. MS elektrot için farklı derişimlerde inhibitör içeren ortamlarda elde edilen EIS sonuçları.

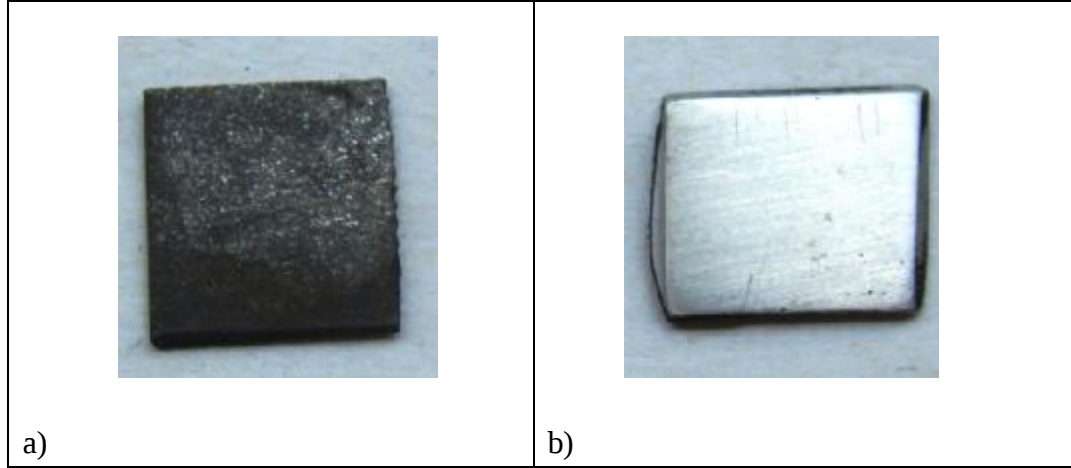


Şekil 4.7. Farklı derişimlerde inhibitör içeren çözeltilerde MS elektrot için elde edilen EIS sonuçlarından, kapasitans değerlerinin belirlenmesi.

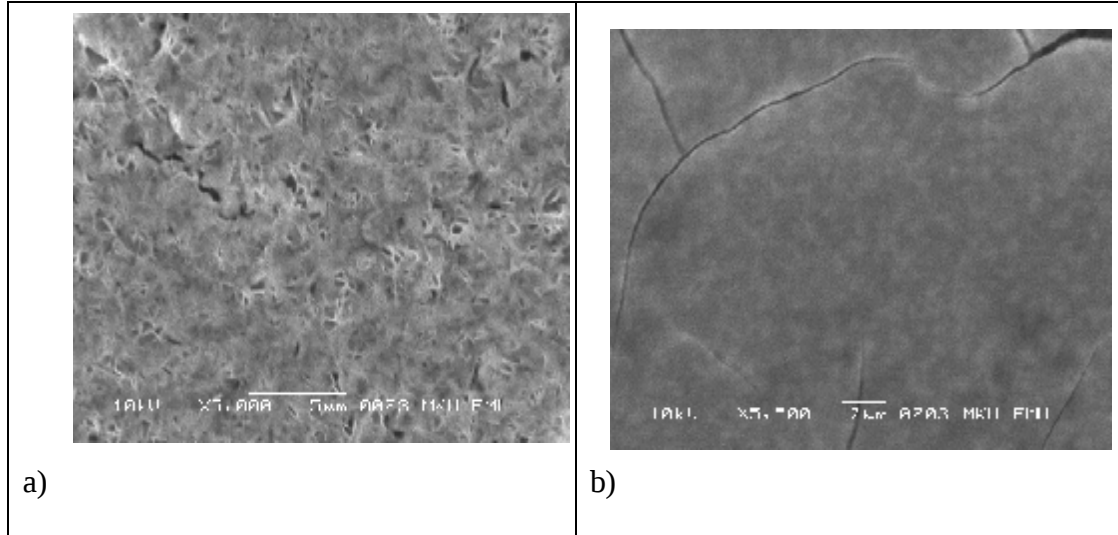
Çizelge 4.2.Farklı inhibitör derişimlerinde kapasitans değerleri ve hesaplanan kaplanma kesri değerleri

EMID Derişimleri	Kapasitans (C_{dl})	Kaplanma Kesri (θ)
5x10 ⁻² M	5,39x10 ⁻⁶	0,971
10 ⁻² M	2,417x10 ⁻⁵	0,871
5x10 ⁻³ M	2,227x10 ⁻⁵	0,881
10 ⁻³ M	2,49x10 ⁻⁵	0,868

Şekil 4.7.'de yer verilen Bode diyagramları yardımıyla belirlenen kapasitans değerleri ve bu değerlerden hesaplanan kaplanma kesri değerleri (Çizelge 4.2.), yeterli inhibitör derişiminde oldukça koruyucu bir filmin oluştuğunu göstermektedir.



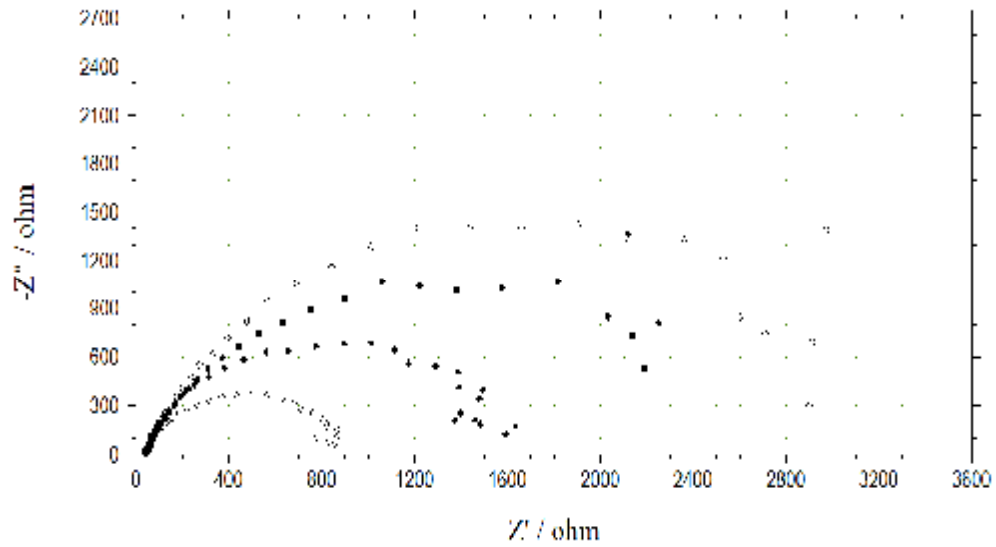
Şekil 4.8. İnhibitör içermeyen (a) ve 10^{-2} M EMID içeren (b) 0,1 M H_2SO_4 ortamında 120 saat süre ile bekletilen elektrot yüzeylerinin optik görüntüleri



Şekil 4.9. MS kupon, 0,1 M H_2SO_4 ortamında (a) ve inhibitörlü ortamda (b) 120 saat bekletildikten sonra 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 4.8 ve 4.9.'da verilen sonuçlar yumuşak çelik elektrodun (kupon) H_2SO_4 ortamında 120 saat bekletildikten sonra dahi, inhibitör tarafından

korunduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Optik görüntülerde, inhibitörün yüzeyde korozyon ürünlerinin oluşmasını engellediği ve yüzeyin parlak durumunu koruduğu net olarak görülmektedir. Taramalı elektron mikroskop ile elde edilen 5000 kez büyütülmüş SEM görüntülerinde ise inhibitörün bir film oluşturarak yüzeyi kapladığı açıkça ortaya konmuştur.

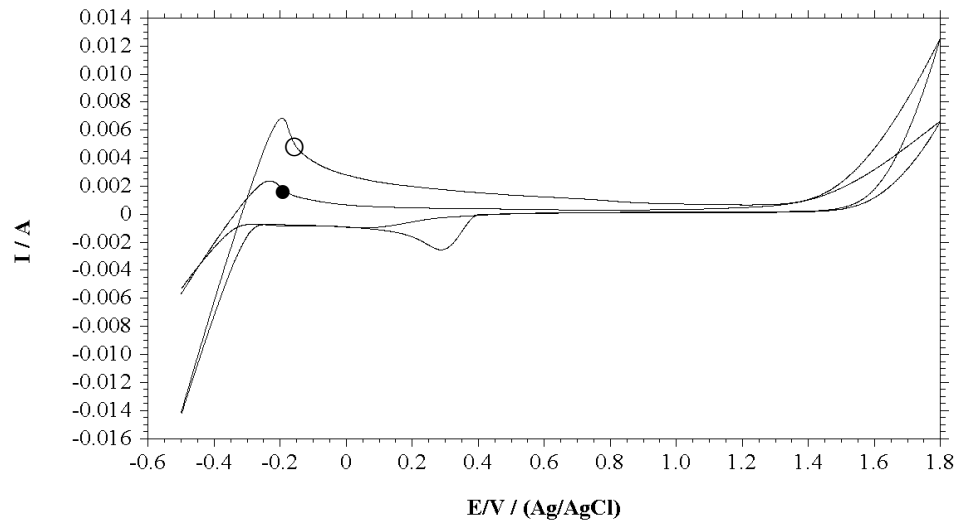


Şekil 4.10. 10^{-2} M EMID içeren ortamda, 10; 20; 30; 40 °C sıcaklıklarda Nyquist diyagramları

Farklı sıcaklıklarda elde edilen Nyquist diyagramlarına göre (şekil 4.10), sıcaklık arttıkça R_p değerlerinin azaldığı Şekil 4.10.'da açıkça görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak, kaplanma kesrinin dolayısıyla da toplam direncin düzenli olarak azalması, yüzeydeki tutunmanın fiziksel olduğu görüşünü desteklemektedir (Çizelge 4.2.). Önceki kısımlarda da tartışıldığı gibi, inhibitör yüzeyi kapattığı ölçüde koruma sağlayabilmektedir, açık kalan kısımlarda korozyon kendi doğasında sürmektedir.

Çizelge 4.3.Farklı sıcaklıklarda, belirlenen kapasitans değerleri ve hesaplanan kaplanma kesri değerleri

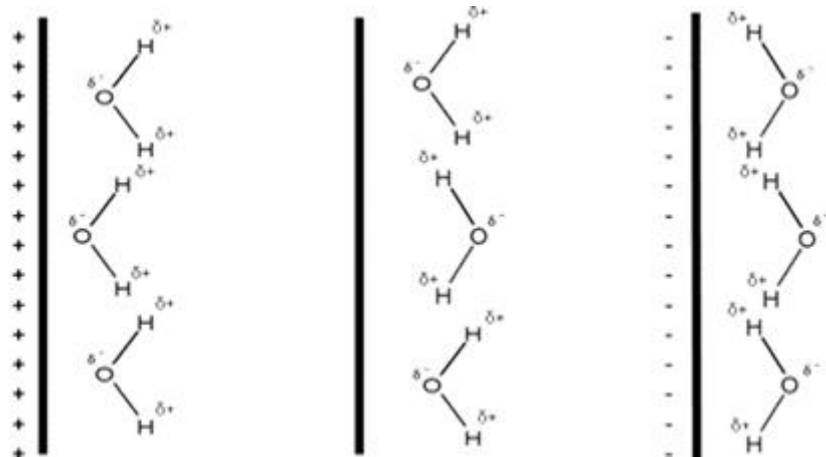
Sıcaklık (°C)	Kapasitans (C _{dl})	Kaplanma Kesri (θ)
10 °C	9,07x10 ⁻⁶	0,952
20 °C	9,98x10 ⁻⁶	0,947
30 °C	1,18x10 ⁻⁵	0,937
40 °C	3,02x10 ⁻⁵	0,839

Şekil 4.11. Pt elektrot tarama hızı 50mV/s, 0,1 M H₂SO₄ (○), 0,1M H₂SO₄ + 10⁻³ M EMID (●) için elde edilen voltamogramlar

Metal yüzeyi ile EMID arasında gerçekleşen adsorpsiyon etkileşiminin yüzeyin potansiyeli ile ilişkisini incelemek amacıyla, platin elektrot kullanılarak, inhibitörlü ortamda dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11.'de açıkça görüldüğü gibi, inhibitör eklenmesi oksijen ve hidrojen çıkışı için gereken ayrışma gerilimleri artmaktadır. Hidrojen çıkışı için inhibitör yokluğunda ayrışma gerilimi -0,30 V olarak gözlenirken, inhibitör eklenmesi fazladan 50 mV luk bir aşırı gerilim söz konusudur. Buna bağlı olarak da, her iki tepkimeye karşılık gözlemlenen akım değerleri EMID yokluğunda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Hem katyonik hem de anyonik bileşenler içeren EMID, hem pozitif hem de negatif yüklü yüzeylerde adsorbe olabilmektedir. İnhibitörün, yumuşak çelik elektrot

yüzeyi ile etkileşmesi, daha zayıf olması kaçınılmazdır, çünkü çalışılan koşullarda çelik aktif olduğundan yüzeyde sürekli bir çözünme söz konusudur. Ayrıca, çeliğin temel bileşeni olan demir üzerinden bir değerlendirme yapılacak olursa, elektron dağılımı platine kıyasla son derece farklıdır.

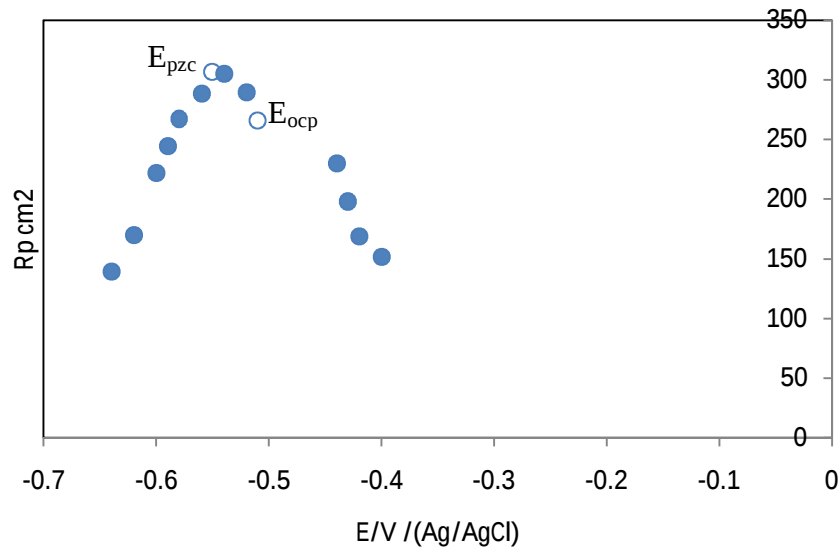
Elektrostatik olarak metal yüzeyinde OHP sınırında tutunan bir inhibitör metal yüzeyinin yüküne etki edecektir. Buna bağlı gelişen çift tabaka potansiyelinin büyüklüğü ve işareti elektrot reaksiyonlarının kinetiğini doğrudan etki eder. Yüzeyin pozitif ve negatif yüklenebilmesi olasılığının yanı sıra yüzeyde hiç yük fazlalığının olmadığı durumu temsil eden bir de sıfır yük potansiyeli tanımlanmıştır (Erbil, 1984). Bu potnasyel özellikle, yüzeyde adsorplanan türlerin yüzeye hangi fonksiyonel grupları üzerinden tutundukları konusunda fikir vermesi bakımından anlamlıdır.



Şekil 4.12. Elektrot yüzeyinde negatif ve pozitif yük fazlasının oluşması.

Eğer elektrot yüzeyi daha az negatif ise, su moleküllerinin önemli bir kısmı pozisyonlarını değiştirerek oksijen tarafından da kontakt adsorplanmaya başlarlar. Böylece elektrot yükü yüksek negatif değerden sıfıra doğru azalmaya başlar, su elektrot etkileşim enerjisi azalır, su molekülü daha kolay desorbe olur ve organik türün adsorpsiyonu daha kolay hale gelir. Su molekülleri sıfır yük potansiyelinde (PZC) daha zayıf tutulurlar ve sonuç olarak organik moleküller elektrot yüzeyine bu potansiyelde daha sıkı ve sayıca daha fazla tutunurlar (Şekil 4.12.). Bu nedenle maksimum organik adsorpsiyon sıfır yük potansiyeli'nde meydana gelir.

PZC'nin pozitif tarafında ise; su dipollerinin hidrojen uçları elektrot yüzeyinden uzaklaşacak şekilde tutunma eğilimi vardır. Su moleküllerinin oksijen uçlarından elektrot yüzeyine tutunma miktarı yüzeyin pozitif yükünün artmasıyla artar ve su ile yüzey arasındaki net çekim artarak güçlenir. Organik moleküller sıkıca adsorbe olmuş su molekülleri (H uçları elektrottan uzaklaşacak şekilde) tarafından yerlerinden edilmesiyle organik adsorpsiyon oldukça azalır. Adsorplanan organik türlerin miktarı PZC'de maksimum olup, aşırı pozitif ve negatif yüklerde asimtotik olarak sıfıra yaklaşır (Bockris, 2000). Bu değerlendirmeler ışığında, EMID in yüzeyde oluşturduğu filmin, nasıl oluştuğunu belirlemek amacıyla çelik elektrot için çalışılan ortamda sıfır yük potansiyeli belirlenmiştir Şekil 4.13.



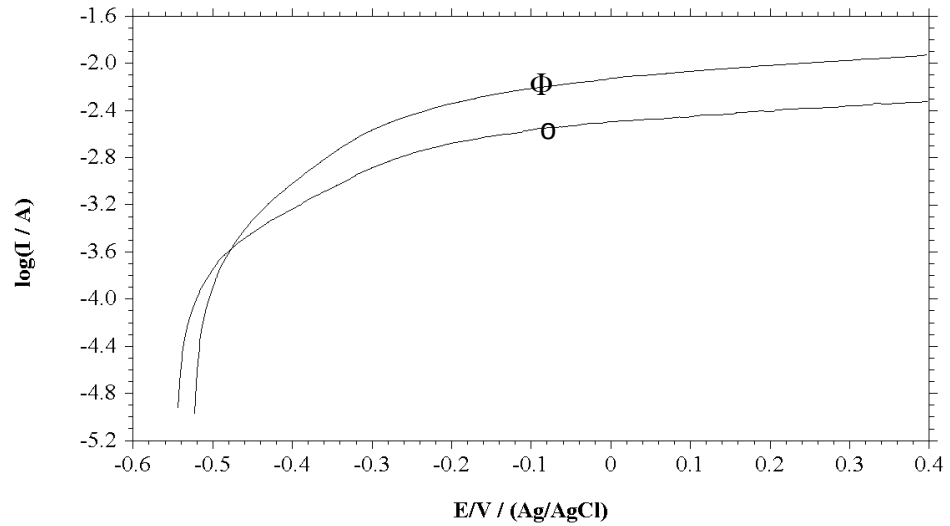
Şekil 4.13. MS elektrot 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde, 1 saat bekleme süresi sonunda sıfır yük potansiyelinin belirlenmesi

Yumuşak çelik elektrodun yüzey yükünü belirlemek için 5×10^{-2} M EMID içeren sülfürik asit çözeltisinde değişik potansiyellerde EIS ölçümleri yapılarak R_p değerleri belirlenmiş ve bu değerler potansiyele karşı grafiğe geçirilmiştir. Direnç ile kapasitans arasındaki $R = (\omega C)^{-1}$ ilişki göz önünde bulundurulduğunda, Şekil 4.13.'de verilen egride maximum nokta sıfır yük potansiyelini göstermektedir. Yumuşak çelik elektrodun açık devre potansiyeli -0,51 V ve sıfır yük potansiyeli ise -0,55 V'dur. Bu

değerlerden anlaşılacağı üzere açık devre potansiyeli sıfır yük potansiyelinden daha pozitifdir. Bu sonuç yüzeyde EMID adsorpsiyon filmi oluşumu sırasında daha çok anyon üzerinden yüzeyle etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir. Anyon katyon arasındaki etkileşimler ise sürekli bir film yapısının oluşumuna yardımcı olmaktadır.

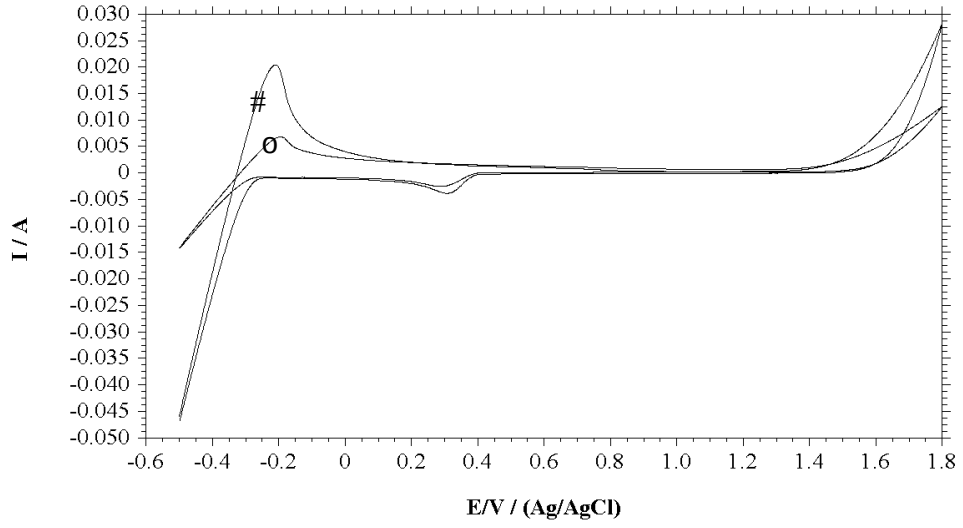
4.2. Hekzaflorofosfat İle Yapılan Çalışmalar

Polimer içerisine katkı olarak düşünülen diğer iyonik sıvı 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIH) nin, çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon yapıp yapmayacağını belirlemek amacıyla, çeşitli korozyon testleri yapılmıştır.



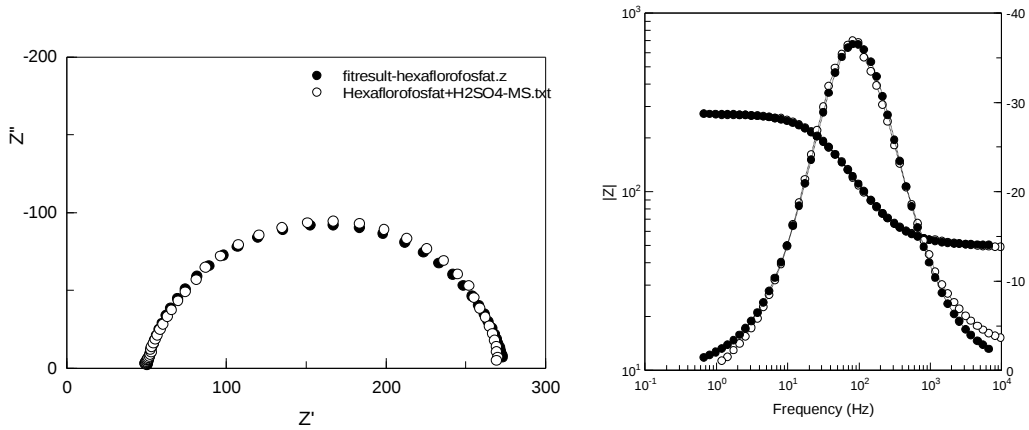
Şekil 4.14. Anodik polarizasyon eğrileri, tarama hızı 2 mV/s, 0,1 M H_2SO_4 (○) ve 0,1 M $H_2SO_4 + 10^{-3}$ M 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat (Φ).

Şekil 4.14.'de yer verilen anodik polarizasyon eğrileri, bu bileşiğin çıplak metalin asitli ortamda anodik çözünme davranışı üzerine önemli bir etki yapmadığını göstermiştir. Potansiyel değeri arttıkça BMIH içeren ortamdaki akım değerlerinin, biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. EMID molekülü ile kıyaslandığında, anyonun yapısı oldukça farklıdır. Yapıdaki flor atomlarının, çelik yüzeyi ile etkileşimi önemli ölçüde azalttığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15. Pt elektrot tarama hızı 50mV/s, 0,1 M H₂SO₄ (○), 0.1M H₂SO₄ + 10⁻³ M 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (#)

Şekil 4.15.'de görüldüğü üzere, BMIH varlığında Pt yüzeyinde elde edilen voltamogram, EMID ile oldukça benzerdir. Ancak, çelik yüzeyinde anodik çözünme sürecine anlamlı bir etkisi söz konusu değildir. Potansiyele bağlı olarak, anyon ve katyonların OHP sınırında yönelmelerine bağlı olarak bir farklılık oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.16. MS elektrot , 0.1M H₂SO₄ + 10⁻³ M 1-benzil 3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat 1 saat bekleme süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları

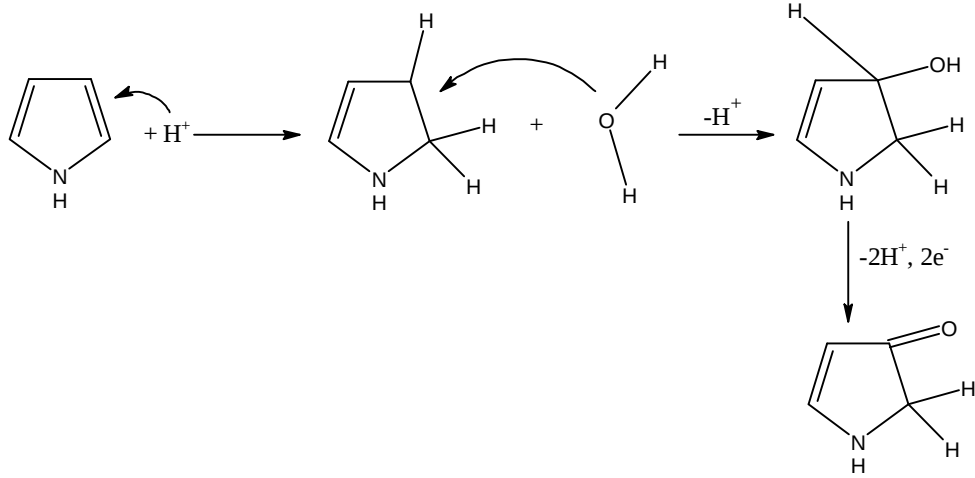
Şekil 4.16. incelendiğinde, BMIH içermeyen ortamla karşılaştırıldığında yaklaşık 150 ohm luk direnç artışı görülmektedir. OHP sınırında, çeliğin

korozyonunu etkileyecek ölçüde önemli bir adsorpsiyon tabakası oluşmadığı anlaşılmaktadır. BMIH'nin bir inhibitör olarak çelik yüzeyinde anlamlı bir etkiye sahip olmadığı net olarak anlaşılmıştır. Anyon üzerindeki flor atomlarının elektronegatifliği son derece yüksek olduğundan, elektronları çekerek yüzeyde adsorpsiyonu güçleştirmektedir. Ancak, bu aşamada negatif etki yapan flor atomlarının, polimer filmi içersinde geçirgenliği azaltıcı yönde olumlu katkı yapması beklenebilir.

4.3. Polimer Kaplama

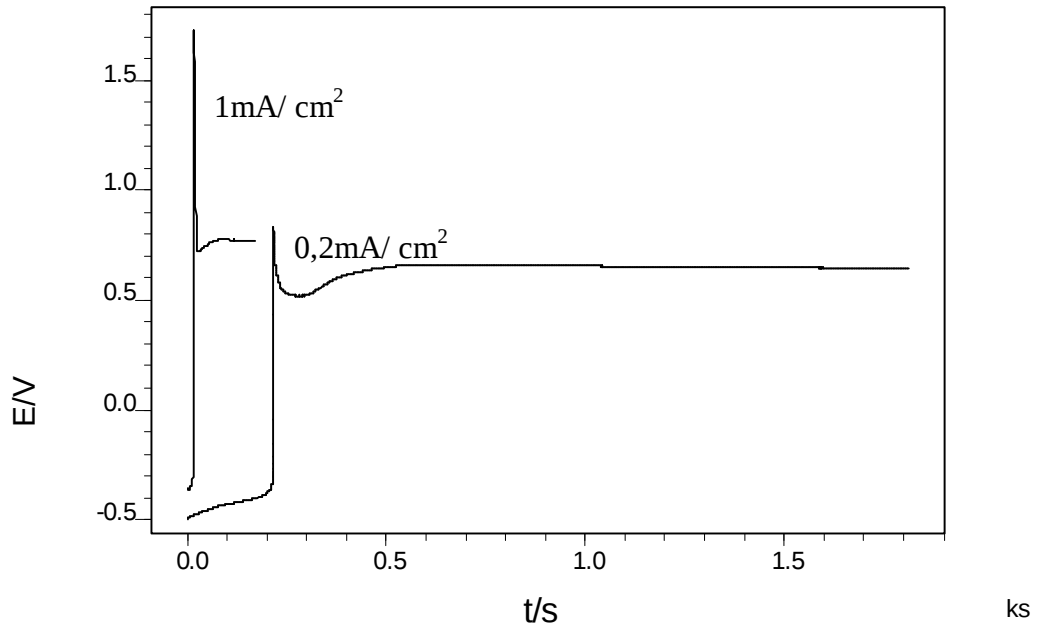
4.3.1. Galvanostatik Sentez

Polipirrolün yumuşak çelik gibi oksitlenebilen metallerin yüzeyinde sentezlenmesinde yaygın olarak galvanostatik yöntemden yararlanılır. Bu uygulamada, sabit bir akım yoğunluğu uygulanması nedeniyle çalışma elektrodunun elektriksel potansiyeli, monomer oksidasyon hızını sabit tutacak ölçüde sistem tarafından kontrol edilir. Bu sayede aşırı yükseltgenmeye bağlı bozunmanın kısmen önlenmesi mümkün olmaktadır. Ayrıca, elektrot yüzeyinde kontrollü ve çok yavaş bir şekilde, polimer filmi oluşması sağlanabilmektedir. Bu yöntemde, uygulanan akım yoğunluğu polimer filmin morfolojisi ve elektriksel özellikleri açısından belirleyici olmaktadır. Polipirrolün aşırı yükseltgenmesi konjügasyonu azalttığından, tüm morfolojiyi ve elektrokimyasal özellikleri olumsuz etkileyen bir yan reaksiyon olarak değerlendirilebilir. Sentez ortamında bulunan nükleofiller ile pozitif yüklü (polaron, bipolaron) polimer zinciri arasındaki reaksiyon üzerinden gerçekleşir. Ana zincirdeki pozitif yük arttıkça aşırı yükseltgenme olasılığı artar. Zayıf bir nükleofil olmasına karşın, su molekülleri pozitif yüklü zincir ile etkileşmeye girebilirler. Bu süreç, aşağıda şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.17. Pirolün aşırı yükseltgenmesi

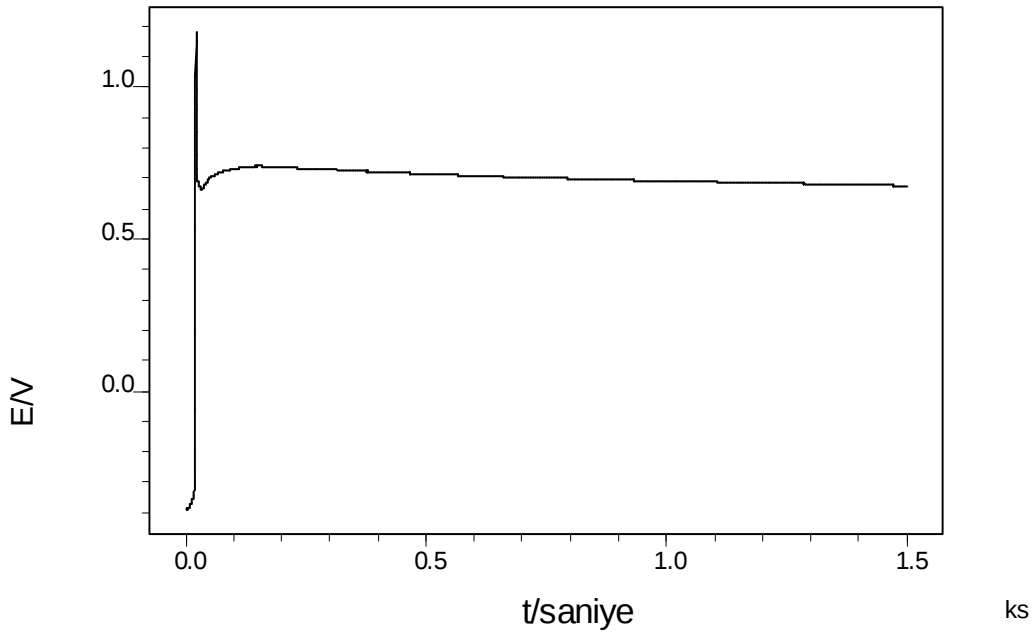
Polimer sentezi için seçilen yöntem ve sentez ortamı, ilgili elektrokimyasal parametreler aşırı yükseltgenme süreci üzerinde son derece önemlidir. Bu nedenle galvanostatik yöntem tercih edilerek, farklı akım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Şekil4.18.'de 0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol içeren çözeltide 0,2 ve $1mA/cm^2$ sabit akım yoğunlukları ile elde edilen, kronopotansiyometrik eğriler görülmektedir.



Şekil 4.18.0,3M okzalik asit + 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, $0,2mA/cm^2$ ve $1mA/cm^2$ akım yoğunluğunda

0,2mA/cm² akım yoğunluğunda, polimerizasyon başlamadan önceki aşamada, potansiyelin (-0,50 V dolayında) bir süre sabit kaldığı gözlenmektedir. Bu süre içerisinde gerçekleşen Faradaik olay, çeliğin yüzeyindeki anodik çözünme reaksiyonudur. İndüksiyon periyodu olarak adlandırılan bu süreç sonunda yüzeyde yeterli kalınlığa sahip bir Fe (II) okzalit tabakası oluşması sağlanmıştır. Artık pasifleşmiş olan yüzeyden akım geçemeyecektir, bu nedenle de potansiyel yeniden artmaya başlamıştır. Yaklaşık +0,80V' a ulaşıldıktan sonra tekrar azalarak, monomer oksidasyonu için gerekli olan +0,60V civarında sabitlenmiştir. Potansiyel değişiminin bir pik sergilemesinin nedeni, başlangıçta pasif (demir okzalit) filmi üzerinde güçlükle gerçekleşen monomer oksidasyonunun, kısa bir süre içinde yüzeyde oluşan ince polipirrol filmi üzerinde daha kolay gerçekleşmesidir.

1mA/cm² akım yoğunluğu uygulanması durumunda, indüksiyon periyodunun çok kısa olduğu ve ardından elektrot potansiyelinin hızla yükselerek +1,70V'a çıktığı son olarak da +0,70V civarında sabit kaldığı görülmektedir. İndüksiyon periyodunun çok kısa olması, yüzeyde pasifliğin sağlanması için gerekli demir okzalit tabakasının çok daha hızlı oluştuğunu göstermektedir. Bu durumda yüzeyde, daha rastlantısal biriken korozyon ürünleri, daha kalın bir pasif tabaka oluşumuna neden olmaktadır. Bu tabakanın yol açtığı aşırı gerilim, monomer oksidasyonunu daha pozitif potansiyellere kaydırmaktadır. Polipirrol için bozunmanın başladığı potansiyeli birçok kaynakta +0,50 V/(DKE:doygün kalomel elektrot) olarak verilmektedir. Bu durumda önceden oluşan polimer filminin, aşırı yükseltgenme sonucu bozunma olasılığı daha da artmaktadır. Bu nedenle, galvanostatik sentez parametrelerinin (akım yoğunluğu ve sentez süresi), sentezi yapılacak polimerin türü, elektrot ve ortama bağlı olarak optimize edilmesi zorunludur.



Şekil 4.19. 0,3M okzalik asit+ 10^{-2} M BMIH +0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, $1,4\text{mA/cm}^2$ sabit akım yoğunluğunda (1500 sn)

Şekil4.19.'da, yumuşak çelik elektrot yüzeyinde polipirrol filmi sentezi için, BMIH (1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat) de içeren sentez çözeltisinde elde edilen kronopotansiyometrik değişim görülmektedir. Akım yoğunluğu yüksek olduğundan indüksiyon periyodu oldukça kısadır. Yüzeyde tam bir pasiflik sağlandıktan sonra potansiyel hızlı bir şekilde yükselerek +1,20V' a yaklaşmış sonra potansiyel +0,70V'a düşerek sabit kalmıştır. Bu andan itibaren yüzeyde film kalınlığı artmaya başlamıştır.

4.3.2.Film Kalınlığının Belirlenmesi

Korozyon testleri yapmak üzere hazırlanan polipirrol kaplı elektrotların yüzeyindeki polimer filmi kalınlığı, filmler çok ince olduğundan aşağıda verilen basit eşitlik üzerinden hesaplanmıştır. Bu eşitlikte, monomerin yoğunluğu ve mol kütlesi kullanılmıştır, çünkü çok ince bir filmin yoğunluğu oldukça yüksektir kalınlık arttıkça yoğunluk gözenekliliğin artmasına bağlı olarak düşer.

$$\lambda = \frac{QM}{(2+x)qF} \quad (4.3.)$$

λ : film kalınlığı

Q: polimer sentezi sırasında geçen toplam akım miktarı

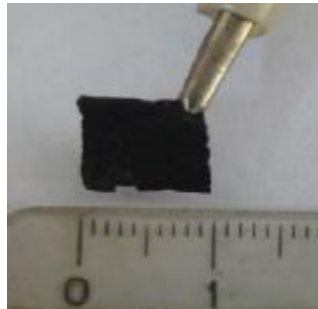
M: monomerin mol kütlesi

χ : dopingleme oranı

q: film yoğunluğu

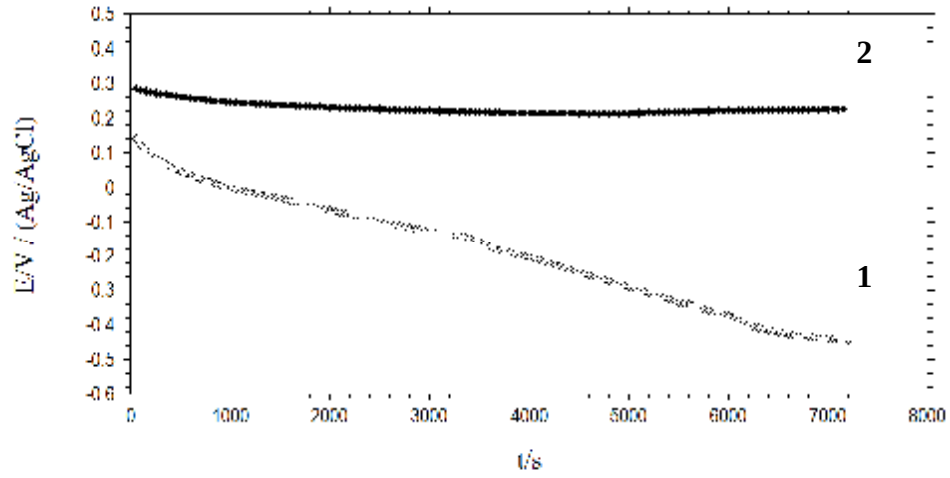
F: Faraday sabiti

Yukarıda görülen eşitlikte film ince olduğundan aynı zamanda yükseltgenme olduğu için χ yani dopinglenme oranı “0,4” olarak kabul edilmiştir. Film yoğunluğunu belirlemek için öncelikle “freestanding” bir film elde edilmiştir. Sözü edilen freestanding film, bir ITO (indiyum ile dopinglenmiş kalay oksit) elektrot üzerinde polimer sentezi (aynı parametreler yardımıyla) gerçekleştirildikten, film yüzeyden ayrılarak elde edilmiştir. Kurutulduktan sonra tartılmış ve hacmi boyutları yardımıyla belirlenmiştir. Aşağıdaki Şekil4.20.’de “free standing” filmin görüntüsüne yer verilmiştir.



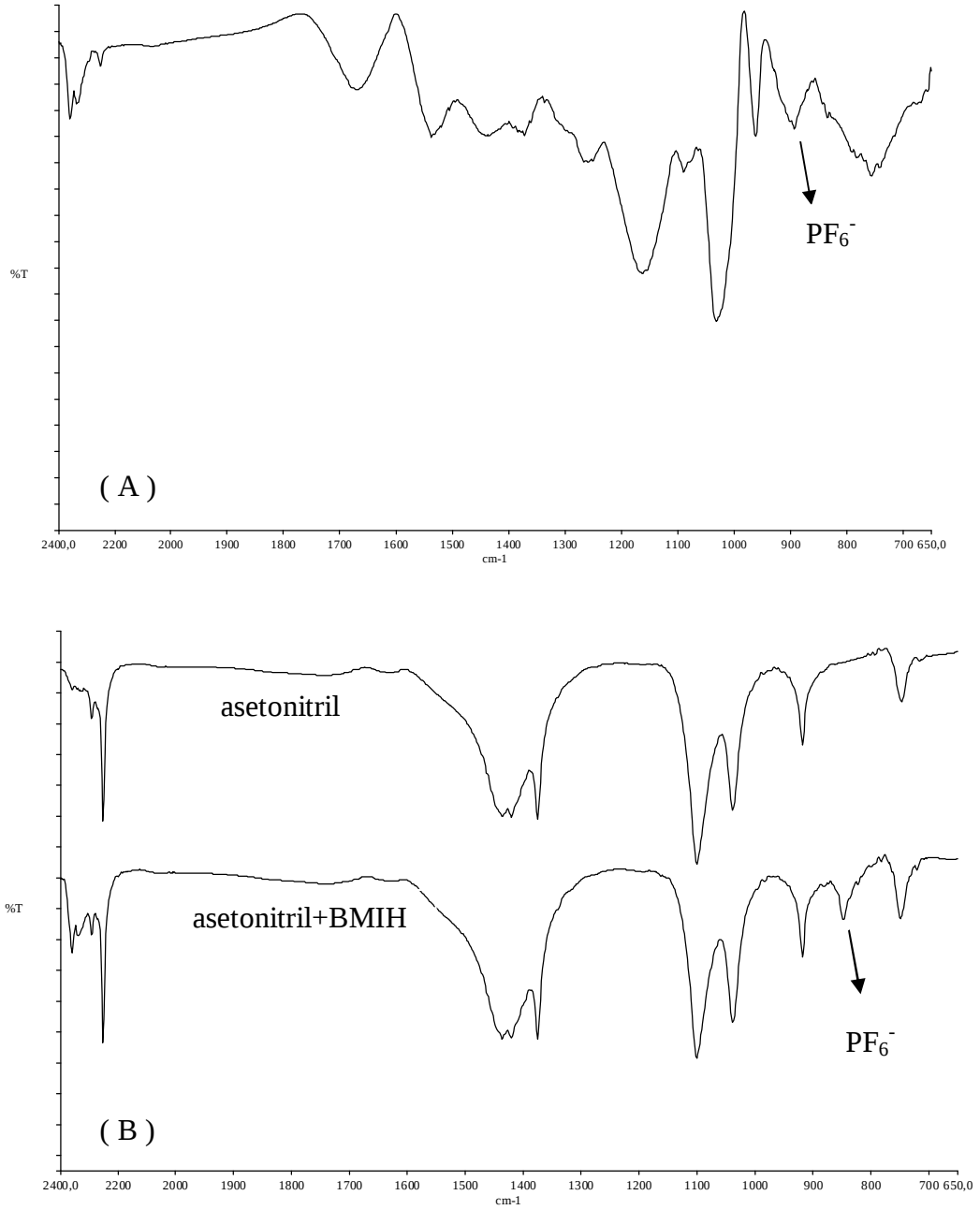
Şekil 4.20. Freestanding film

Yapılan ölçümlerden, polipirol filmin yoğunluğu $1,1538 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer yardımıyla BMIH içeren ortamda, $1,4 \text{ mA/cm}^2$ sabit akım yoğunluğu uygulanarak 1500 s’de elde edilen polimer filmin kalınlığı yukarıdaki eşitlik yardımıyla $2,1 \text{ }\mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Benzer yolla doğrudan okzalik asit çözeltisinden elde edilen filmin kalınlığı da bu değere, kontrollü bir şekilde geçirilen Q yükü yardımıyla ayarlanmıştır.



Şekil 4.21. 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat (10^{-2} M) içermeyen (1) ve içeren (2) 0,3M okzalik asit+ 0,1M pırol çözeltisinde kaplanan çelik elektrotlar için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi.

Sentez çözeltisine 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat (BMIH) katkısı yapılmasının, kaplama kalitesi üzerine nasıl etkiyeceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla ilk olarak, korozif test çözeltisinde kaplı elektrotların açık devre potansiyelleri zamanla takip edilerek Şekil 4.21.'de verilmiştir. Sentez sırasında BMIH'nin, polimer filminin yapısı içersine girmesi kaçınılmazdır. Özellikle hekzaflorofosfat bir dopant anyonu olarak, polimerin yükseltgenmesi sırasında yük denkleğini sağlamak üzere yapıda kendine yer bulacaktır. Bunun sonucu olarak da bir miktar hekzaflorofosfat iyonlarının okzalat ile yer değiştirmesi gerçekleşecektir. Bu düşüncenin desteklenmesi için, BMIH varlığında sentezlenen polipırol filmi için ATR-FTIR analizi yapılmış ve Şekil 4.22.'de verilmiştir.



Şekil 4.22. ATR-FTIR analiz sonuçları BMIH katkılı polipirrol (A) ve asetonitrilde çözülmüş BMIH (B).

Şekil 4.22.(A)'da 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat katkılı polipirrol filme ait spektrum görülmektedir. Spektrumda 1668 cm^{-1} - 1535 cm^{-1} de gözlenen pikler aromatik halkadan kaynaklanırken 757 cm^{-1} de gözlenen pik ise C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. Katkılı polipirrol filmin spektrumunda 890 cm^{-1} ,

de gözlenen yayvan pik dopant anyonu olan PF_6^- dan kaynaklanmaktadır. Bu pikin PF_6^- ye ait olduğunu gösteren spektrum Şeklik 4.22-B de verilmiştir.

Dopant anyonun türü değiştirildiğinde, polimer filmin gözenekliliği ve geçirgenliğinin değişmesi beklenmelidir. Şekil 4.21.'de yer alan potansiyel-zaman eğrileri bu görüşü desteklemektedir. BMIH içeren ortamda elde edilen kaplamanın geçirgenliği daha düşük olduğundan, ölçülen karma potansiyel daha pozitif değerlerde ve kararlı bir davranış sergilemiştir. Bu ölçülen potansiyel bir karma potansiyel değeri olup, çeliğin doğrudan korozif çözelti ile etkileştiği metal/çözelti ara yüzeyi ile sağlam polimer filmi yüzey alanlarının oranına bağlıdır. Birbirlerine göre anodik ve katodik karakterde malzemelerin temas halinde oldukları bir yüzey için, elektrolit çözeltisi ortamında ölçülecek karma potansiyelin değeri aşağıdaki eşitlik ile açıklanmaktadır (Erbil ve ark. ,2008).

$$E_m = E_{corr}^A + b_A \log \left(\frac{S_c}{S_A} \right) \quad (4.4.)$$

E_m : karma potansiyel

E_{kor}^A : anodik malzemenin korozyon potansiyeli

b_A : anodik malzemenin Tafel eğimi

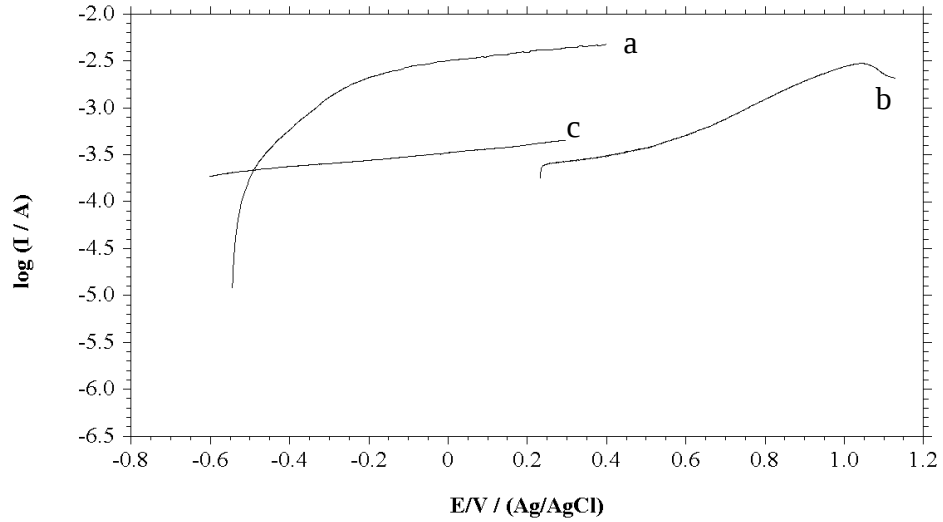
S_C : katodik yüzey alanı

S_A : anodik yüzey alanı

Bu durumda, potansiyel değeri doğrudan gözeneklerin sayısına ve kaplamanın su alma hızına bağlı olarak gelişmektedir. Öte yandan, film su aldıkça kaplamanın altında suyun yatay (lateral) difüzyonu gerçekleşecektir. Eğer filmin mekanik dayanımı iyi ise film kabarmayacak, değilse parçalanacaktır. Bu sırada iletken polimer filmin tuttuğu su miktarı arttıkça elektrodun potansiyeli negatife doğru kayacaktır.

BMIH varlığında elde edilen filmin daha az geçirgenliğe sahip olması, polimer filme tutunmuş olan hekzaflorofosfat iyonlarının varlığı ile ilişkilidir. Tek başına bir inhibitör olarak test edildiğinde önemli bir etkinlik sergilememesine rağmen, polimer film içerisinde gözenekliliği ve su alma hızını azaltmıştır. Söz

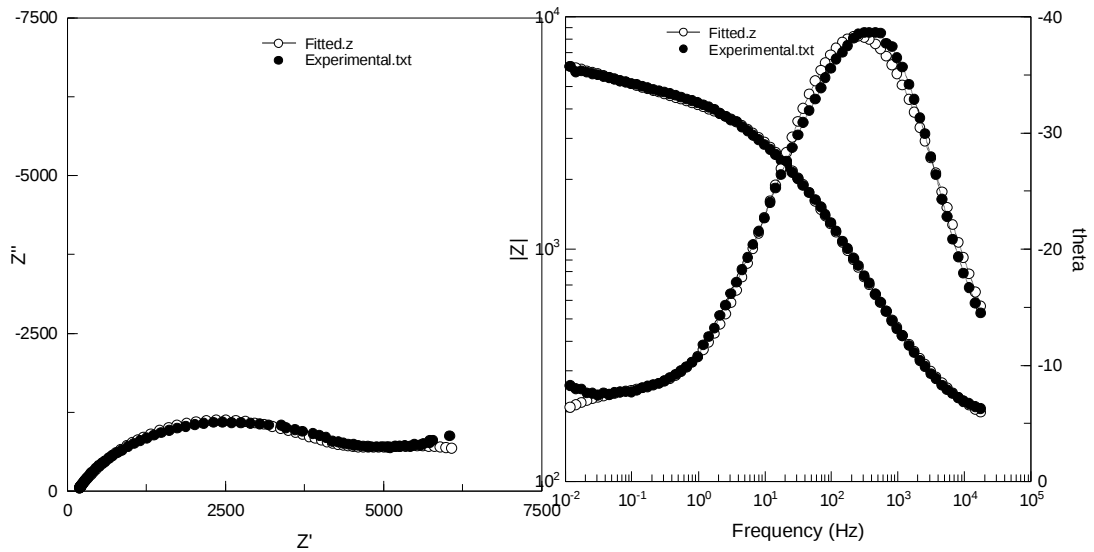
konusu anyonun yapısı göz önünde bulundurulduğunda, flor atomlarının varlığının önemli etkisi olduğu düşünülmektedir.



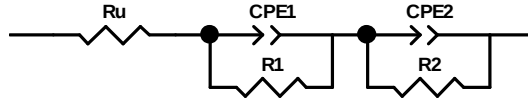
Şekil 4.23. Kaplamasız (a) 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat (10^{-2} M) içeren (b) ve içermeyen (c) 0,3M oksalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde kaplanan çelik elektrotlar için 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik ölçüm eğrileri

Polimer kaplamaların, anodik aşırı gerilimler altında nasıl bir etkinlik sergileyecekleri geçirgenlikleri ile doğrudan ilişkilidir. Denge potansiyelinden, daha pozitif değerlere gidildikçe gözenekler boyunca korozif çözeltinin difüzyonunun gerçekleşmesi için, ara yüzeye daha fazla enerji sağlanmış olacaktır. Şekil 4.23.'de görüldüğü üzere galvanostatik olarak polipirol kaplanan MS elektrot için 0,20-0,40V potansiyellerde gözlenen akım değerleri, hekzaflorofosfat içeren kaplama (1.4 mA/cm^2 sabit akım ile elde edilen) ile kıyaslandığında daha büyüktür. Kaplamaların her ikisi de bir fiziksel bariyer davranışı sergileyerek, korozif ortam ile etkileşmeyi azaltmışlardır. Elde edilen anodik polarizasyon eğrileri genel olarak, hekzaflorofosfat içeren kaplamanın daha koruyucu olduğu yönünde ipuçları sağlamaktadır. Genel görüntü difüzyon hızı tarafından sınırlanan ve sabit anodik akım altında gözenekler boyunca gerçekleşen bir yükseltgenmeye işaret etmektedir. Anodik potansiyellere doğru gidildikçe polimer filmin de yükseltgenmesi söz konusu olmasına rağmen akım değerleri, çıplak metal kıyasla en az 10 kat daha düşüktür.

Okzalik asit çözeltisinden elde edilen kaplamanın koruyucu etkinliğinin test edilmesi amacıyla, korozif test çözeltisine daldırılan elektrotlar için çeşitli periyotlar sonunda elektrokimyasal impedans spektroskopi ölçümleri alınmıştır. Şekil 4.24.'de verilen sonuçlar, deneysel ve fitting ile elde edilen veriler birlikte görülmektedir. İnce bir polimer film ile kaplı çelik malzeme için, elektrot çözelti ara yüzeyinde olası elektrokimyasal olaylar da göz önünde bulundurularak Şekil 4.25.'de verilen eşdeğer devre tasarlanmıştır.



Şekil 4.24. 0,30 M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplı elektrodun 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde 2 saat fit (o) deneysel (•) elde edilen Nyquist diyagramı



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Ru	Free(+)	146,4	0,0013177	0,00090007
CPE1-T	Free(+)	1,4893E-05	2,5048E-10	0,0016819
CPE1-P	Free(+)	0,6285	4,3043E-06	0,00068485
R1	Free(+)	3467	0,063904	0,0018432
CPE2-T	Free(+)	0,00046837	2,9618E-08	0,0063236
CPE2-P	Free(+)	0,3637	5,131E-06	0,0014108
R2	Free(+)	4350	0,14632	0,0033637

Chi-Squared: 2,5968E-10
 Weighted Sum of Squares: 4,129E-08

Data File: C:\Users\PRO2000\Desktop\GALVANOSTATİK SEN
 Circuit Model File: C:\Users\PRO2000\Desktop\GALVANOSTATİK SEN
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0,0005 - 100000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

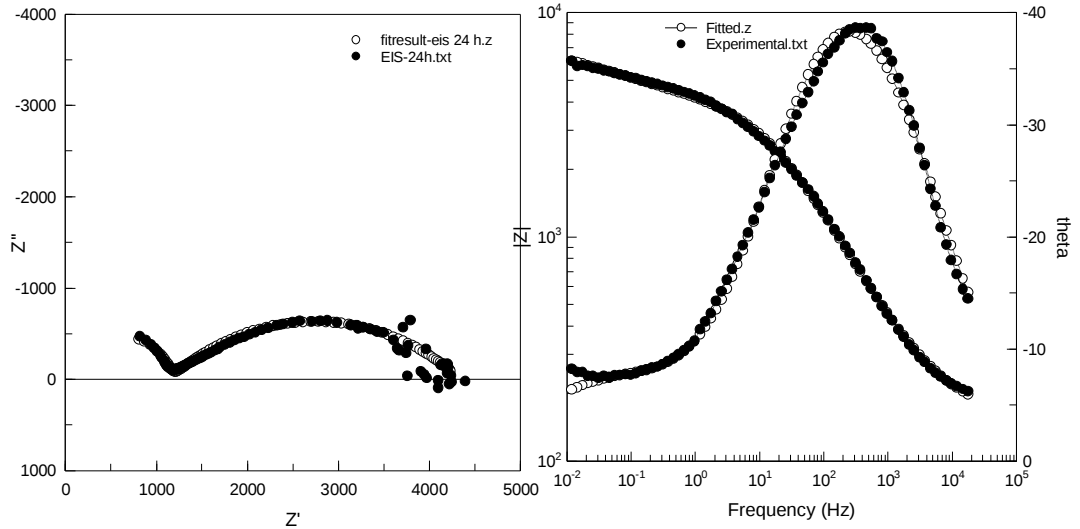
Şekil 4.25. Polipirol kaplı MS elektrot için 2 saat daldırma süresi sonunda EIS analizi için önerilen eşdeğer devre

Çizelge 4.4.PPy ile kaplanmış MS elektrotun 1M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen EIS ölçümlerine ait fit sonuçları

t (h)	R ₁ / ohm	R ₂ / ohm	CPE ₁ / F cm ⁻²	CPE ₂ / F cm ⁻²
2 saat	3467	4350	1,4893x10 ⁻⁵	4,6837x10 ⁻⁴
t (h)	R ₁ / ohm	R ₂ / ohm	CPE ₁ / F cm ⁻²	CPE ₂ / F cm ⁻²
24 saat	3185	1145	1,0488x10 ⁻⁴	4,5162x10 ⁻³

Çizelge 4.4.'de 0,30 M okzalik asit çözeltisinde 0,10 M polipirol ile kaplanmış yumuşak çelik elektrotun 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen EIS analiz sonuçları görülmektedir. Önerilen eşdeğer devrede R_u çözelti direncini, R₁ gözenekler içerisinde meydana gelen metalin çözünmesi ile ilgili yük transfer direncini, R₂ korozyon sonucu oluşan filme ait direnci, CPE₁ polimerin gözenekleri içerisinde meydana gelen metal/çözelti ara yüzeyinde karşılık olarak adlandırılmıştır

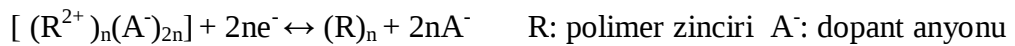
ki bu durumda dielektrik ortam sudur, CPE_2 filmin dielektrik ortam rolü üstlendiği film kapasitansdır.



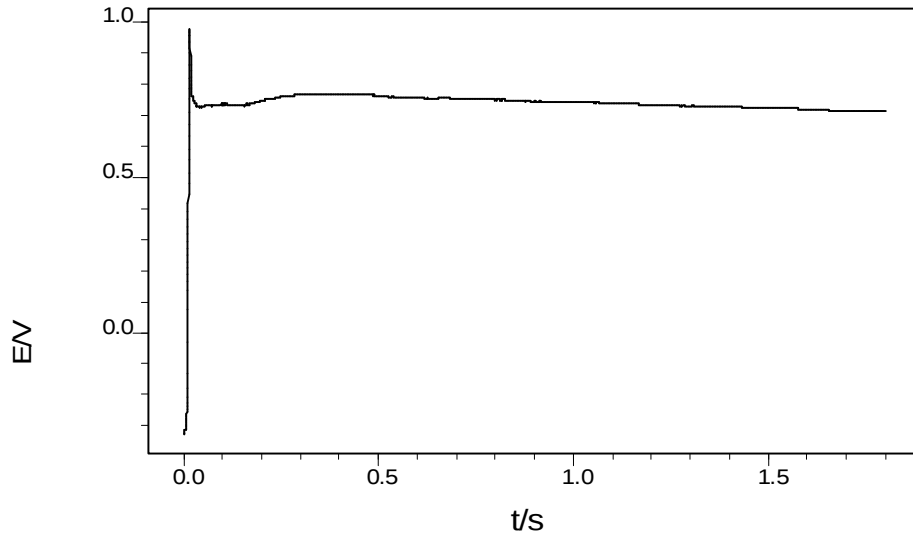
Şekil 4.26. 0,30 M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 24saat fit (o) deneysel (•) elde edilen Nyquist diyagramı

24 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları da yine önce verilen eşdeğer devre yardımıyla fit edilmiştir (Şekil 4.26. ve Çizelge 4.4.). 24 saat sonunda film direnci ile birlikte toplam korozyon direnci değerinin de düştüğü açıkça görülmektedir. Filmin zamanla su almasına bağlı olarak, korozif bileşenlerde yüzeye taşınmış olacağından, kaplamanın altında korozyonun ilerlemesi ile olay hızlanacaktır. Bu sırada, metal/çözelti ara yüzeyi de büyüyeceğinden, buna karşılık kapasitans değerinin de büyümesi olağandır. Filmin su alması sırasında, filmin de dielektrik sabitinin değerini değiştireceğinden ve filmin metal yüzeyinden ayrılmaya da başlamasından ötürü, ölçülen film kapasitansı da değişecektir.

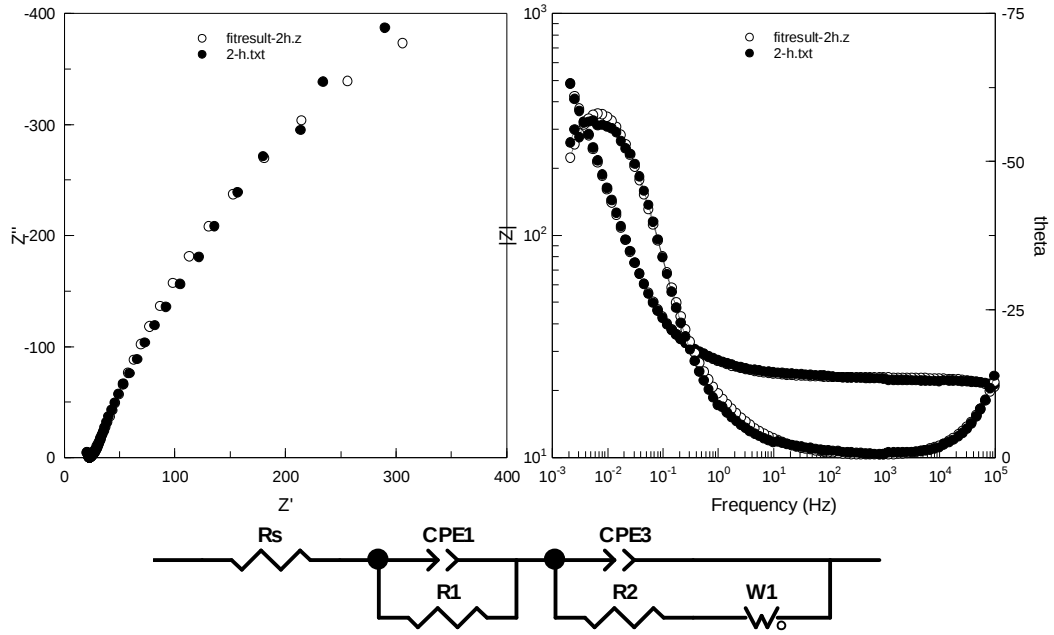
Polimer filmin tersinir yükseltgenme indirgenme davranışı oldukça iyi bilinen ve çelik benzeri malzemelerde bir tür anodik koruma etkisini yol açan bir özelliktir. Bu tersinir reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Polimer matriks içersinde yük denkliğinin sağlanması, kararlı bir yükseltgenmiş formun oluşmasında önemlidir. Bu nedenle yükseltgenme sırasında, çözelti ortamında bulunan anyonlar polimerin yapısına girerek elektrostatik etkileşimle tutunurlar. İndirgenme sırasında ise, polimer nötr hale gelirken bu anyonlar yeniden dışarı verilirler. Metal/polimer ara yüzeyinde yük birikmesi ve elektron transferi söz konusu olduğundan ötürü, kaplı elektrotlar için CPE1 değerleri çok küçük değerlerde gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.27.0,30M okzalik asit+ 10^{-2} M 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzafloro fosfat +0,10 M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, $2\text{mA}/\text{cm}^2$ sabit akım.



Şekil 4.28. BMIH katkılı polipirrol kaplı MS 0,1M H₂SO₄ çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları, fit (o) deneysel (•)

Çizelge 4.5.0,3M okzalik asit+10⁻² M BMIH + 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplanmış MS elektrotun 0,1M H₂SO₄ çözeltisinde 2 saat daldırma süresi sonunda EIS analizi

t (h)	R ₁ / ohm	R ₂ / ohm	CPE ₁ / F cm ⁻²	CPE ₃ / F cm ⁻²
2 saat	20,43	1,032	6,0324x10 ⁻⁷	2,1512x10 ⁻³

Polimer filmin içerisine BMIH katkısı ile birlikte geçirgenlik önemli ölçüde azaldığından, elde edilen EIS sonuçları difüzyon denetimli bir yük transferinin gerçekleştiğine işaret etmektedir. Nyquist diyagramlarında, Warburg impedansına karşılık gözlenecek cevap, frekansa bağlı olarak değerleri değişen bir reel bir de sanal kısımdan ibarettir. Bu nedenle, kapasitif etkinin ortadan kalktığı düşük frekanslardaki verilerden yararlanılarak irdelenir. Genellikle bu tür değerlendirmelerde 1 Hz' lik frekans sınır olarak alınabilir.

Difüzyon denetimli bir yük transferinin gerçekleştiğini gösteren Warburg davranışına karşılık impedans değeri (Z_w) aşağıdaki eşitlikle yazılabilir.

$$Z_w = \sigma (1 - j)\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (4.5.)$$

Burada σ Warburg katsayısı olup difüzyon denetimli bir sistemde geçirgenliğin bir ölçüsüdür. Warburg katsayısının difüzyon katsayısı ile arasında aşağıdaki eşitlik uyarınca bir ilişki vardır.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{C_o \sqrt{D/2}} \quad (4.6.)$$

Yukarıdaki eşitlikte R gaz sabiti, T sıcaklık, n elektron sayısı, F Faraday sabiti, C_o ortamın derişimi, D ise difüzyon katsayısıdır. Buradan deneysel yolla σ değerini belirlemek suretiyle Difüzyon katsayısı belirlenebilir. σ değerini belirleyebilmek için ilk yazılan eşitlik açılacak olursa:

$$Z_W = \sigma \omega^{-\left(\frac{1}{2}\right)} - \sigma j \omega^{-\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (4.7.)$$

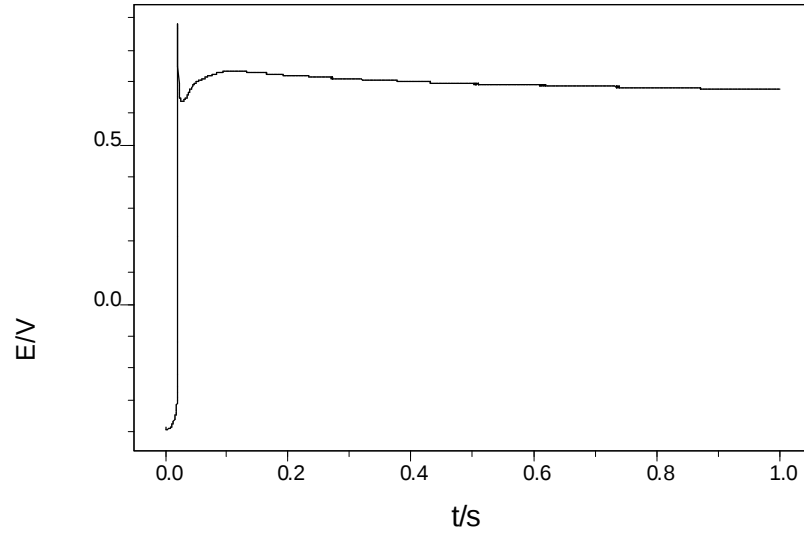
Bu eşitlikten bileşke vektörün değeri logaritmik şekilde düzenlenecek olursa, aşağıdaki eşitliğe ulaşılır.

$$\log|Z| = \log \frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{2} \log f \quad (4.8.)$$

“f” değerinin 1 Hz olması durumunda eşitliğin son hali aşağıdaki gibi olur.

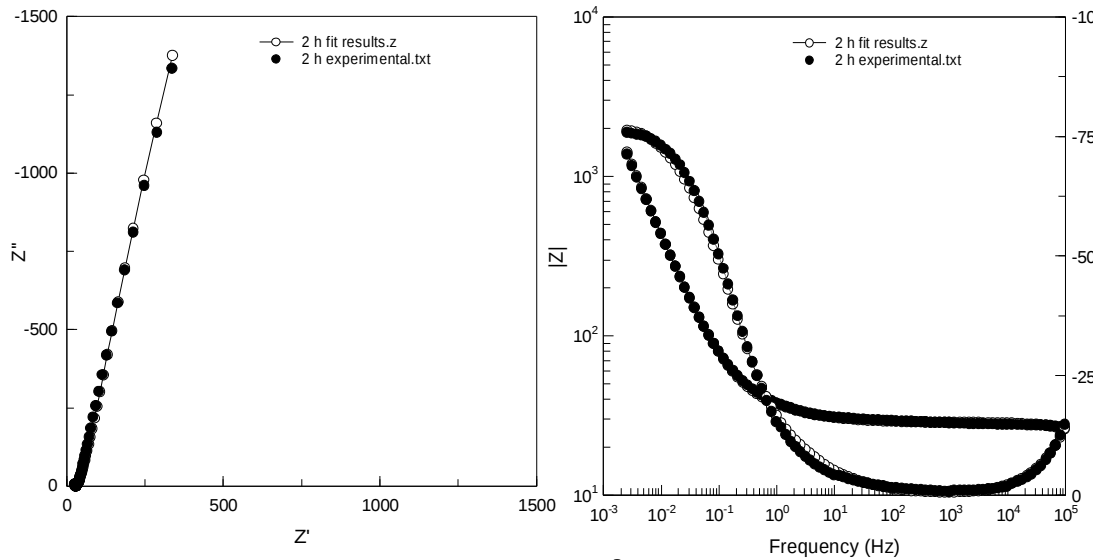
$$|Z| = \frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} \quad (4.9.)$$

Bu eşitlik yardımıyla EIS ölçümlerinde frekans değerinin 1 olduğu noktaya karşılık gelen $|Z|$ değeri belirlenerek Warburg katsayısını belirlemek olanaklıdır. Bu yolla belirlenen katsayının değeri, $1,4 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğu ile elde edilen kaplama için; $67,35 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ olarak bulunmuştur. Aynı daldırma süresi sonunda $2,0 \text{ mA/cm}^2$ akım yoğunluğunda elde edilen kaplama içinse bu değer, $48,67 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.29.0,30 M okzalik asit+ 10^{-2} M 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzafloro fosfat +0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik yöntemle polimer sentezi, MS elektrot, $1,4\text{mA/cm}^2$ sabit akım yoğunluğunda

Şekil 4.29.'da görüldüğü üzere oldukça kısa bir indüksiyon periyodunun ardından potansiyel hızla yükselerek +0,90V'a yükselmiş ve tekrar +0,60V civarına düşmüştür. Daha sonraki aşamada potansiyel +0,70V civarında sabitlenerek polimer filmi kalınlaştırılmıştır.



Şekil 4.30.BMIH katkılı polipirol ($1,4\text{mA/cm}^2$ sabit akım) kaplı MS için 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 2 saat sonunda elde edilen EIS sonuçları, fit (o) deneysel (•)

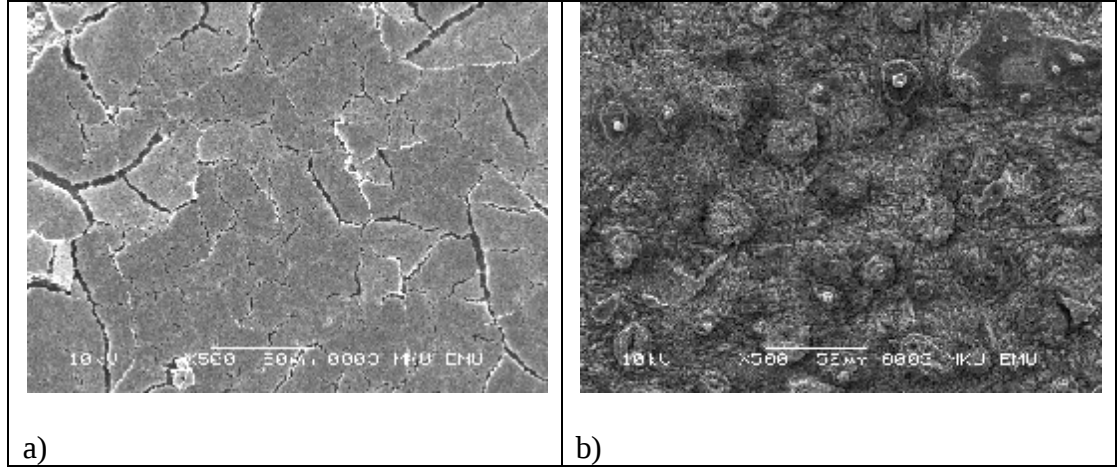
Şekil 4.30.'da 0,3M okzalik asit+ 10^{-2} M BMIH + 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplanan MS elektrot 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde $1.4mA/cm^2$ sabit akım yoğunluğu ile elde edilen kaplı elektrot için EIS sonuçları ve bununla birlikte EIS analiz sonuçları Çizelge 4.6.'da yer almaktadır. Kaplama işlemi sırasında uygulanan akım yoğunluğu $1.4mA/cm^2$ ye düşürüldüğü zaman, σ değerinin daha büyük olduğunu daha önce belirtilmiştir. Buna bağlı olarak σ değeriyle ters orantılı olarak değişen difüzyon katsayısı azalacaktır. Düşük akım yoğunluğunda elde edilen filmin morfolojisi de farklı olacağından, BMIH nin de katkısıyla geçirgenlik azalmıştır.

Çizelge4.6.BMIH katkılı polipirol kaplanmış ($1.4mA/cm^2$ sabit akım) olarak kaplanan MS için EIS analizi sonuçları.

t (h)	R_1 / ohm	R_2 / ohm	CPE_1 / $F cm^{-2}$	CPE_2 / $F cm^{-2}$
2 saat	26,53	21507	$1,0533 \times 10^{-7}$	$3,5359 \times 10^{-2}$

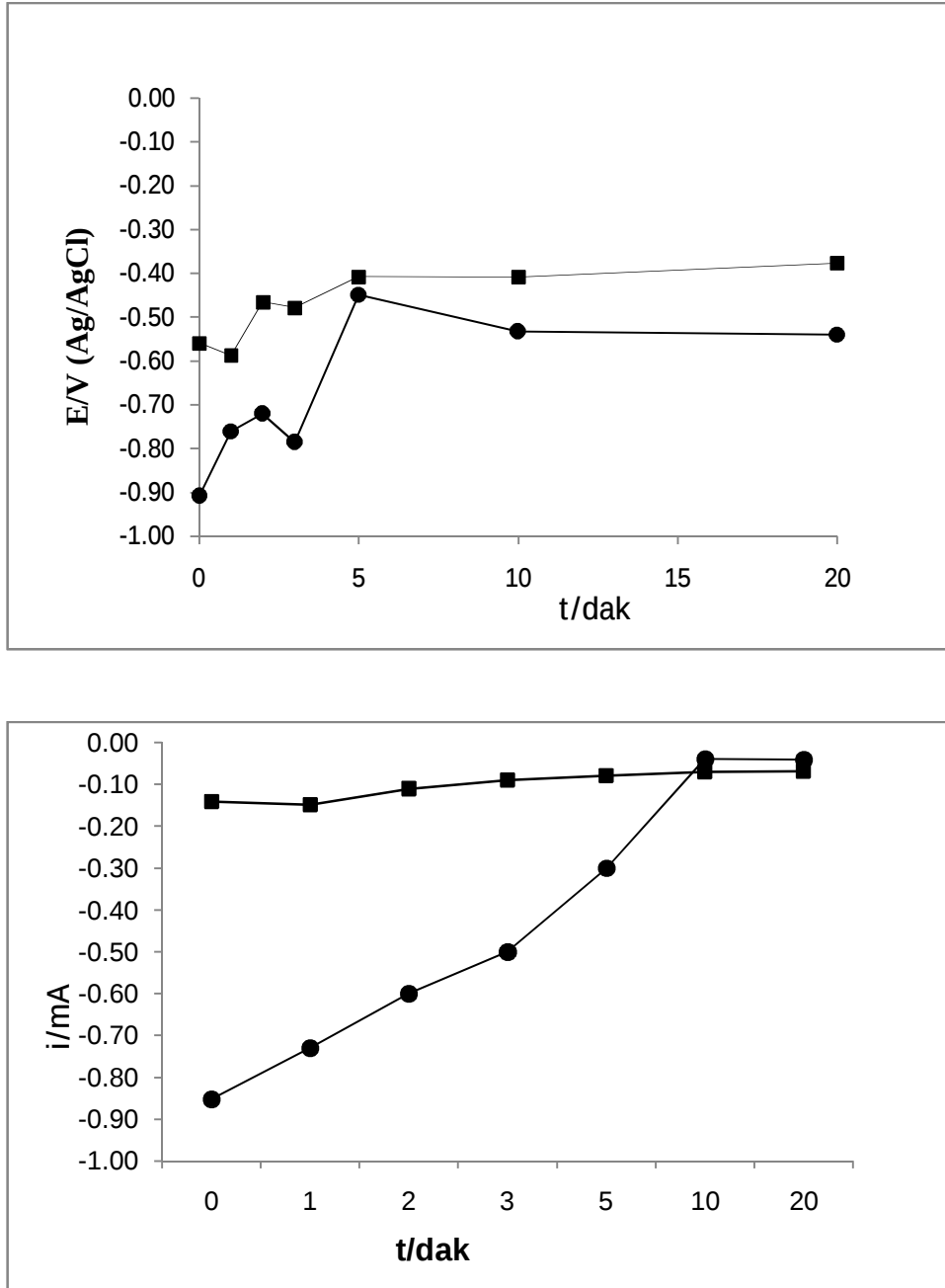
4.4.Yüzey Morfolojisinin Belirlenmesi

Kaplamasız bir çelik malzeme ile BMIH katkılı bir polipirol kaplı çelik malzemenin, sülfürik asit çözeltisinde doğal koşullarında korozyona uğradıkları zaman yüzeyde oluşacak korozyon ürünlerinin karşılaştırması yapılmıştır. Bu amaçla özdeş iki çelik kupundan birisi BMIH katkılı polipirol filmi ile kaplanmış, diğeri ise sadece yüzey temizleme işlemi uygulanmış iki elektrot aynı korozyon test çözeltisine daldırılmış ve 4 gün süre ile bekletilmişlerdir. Bu süre sonunda, kaplamanın deforme olan bölgelerinde gelişen korozyon ürünleri ile kaplamasız elektrot yüzeyinde gelişen korozyon ürünlerini karşılaştırmak amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır, Şekil 4.31.



Şekil 4.31. 0,1M H₂SO₄ ortamında 120 saat bekletildikten sonra a) kaplamasız b) BMIH katkılı PPy kaplı MS yüzeyinde gelişen oksit yapılarının SEM görüntüleri

Kaplamasız çelik yüzeyinde oluşan FeO ve Fe₂O₃ gibi korozyon ürünleri yüzeyde ağırlıklı olarak siyah renkte bir tabaka oluşturmuşlardır. Bu tabakanın koruyucu olamayacağı, Şekil 4.31’de yer verilen SEM görüntüsünden de açıkça görülmektedir. Ancak polimer filmi altında gelişen oksit filminin yapısı son derece farklıdır. Filmin sağladığı anodik koruma nedeniyle, çok daha sıkı ve daha çok Fe₂O₃ den beklenen, pas renginde bir tabaka meydana gelmiştir. Korozif çözeltinin polimer filmi aşarak metale ulaştığı bölgelerde, korozyon gerçekleşirken, bu sırada polimer filmi indirgenerek metalin yükseltgenmesine hız kazandırır. Bu süreci daha net ortaya koymak amacıyla, BMIH de içeren free standing polipirol filmleri elde edilmiş ve bu filmler korozif çözeltide çelik elektrot ile galvanik eşlenerek, aralarındaki akım geçişi ve potansiyel fark zamana karşı izlenmiştir, Şekil 4.32.



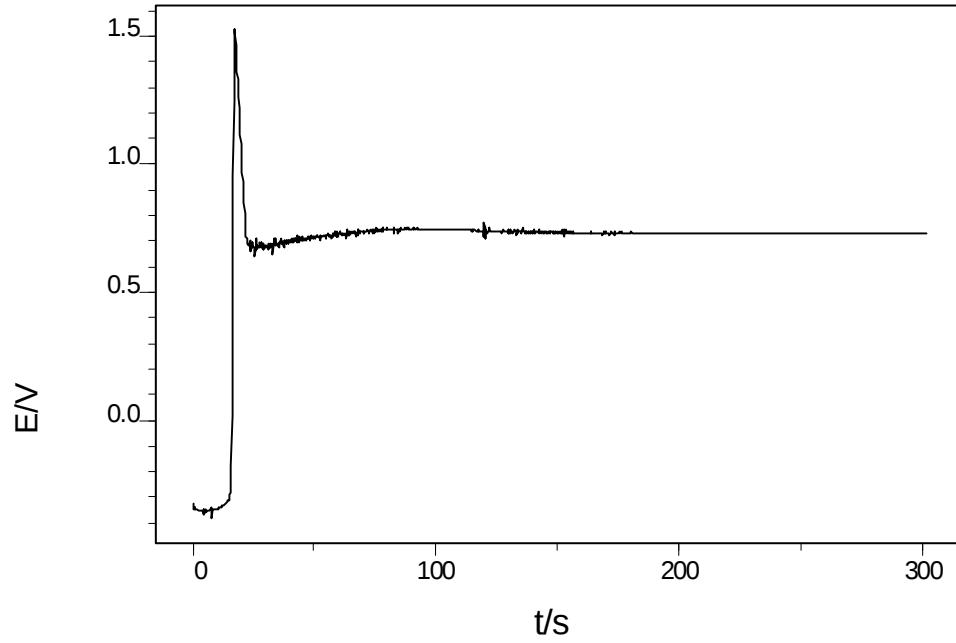
Şekil 4.32. “Freestanding” polimer filmi ile galvanik eşlenen çelik elektrot arasında, 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde zamanla ölçülen potansiyel fark ve akım değişimleri. Yükseltgenmiş polimer filmi : ● ve indirgenmiş polimer filmi: ■

Elde edilen free standing polimer filminin, -0,30 V sabit potansiyel uygulanarak indirgenmiş formu ve +0,40 V sabit potansiyel ile yükseltgenmiş formu elde edilmiştir. Bu indirgeme ve yükseltgeme işlemleri monomer içermeyen sentez

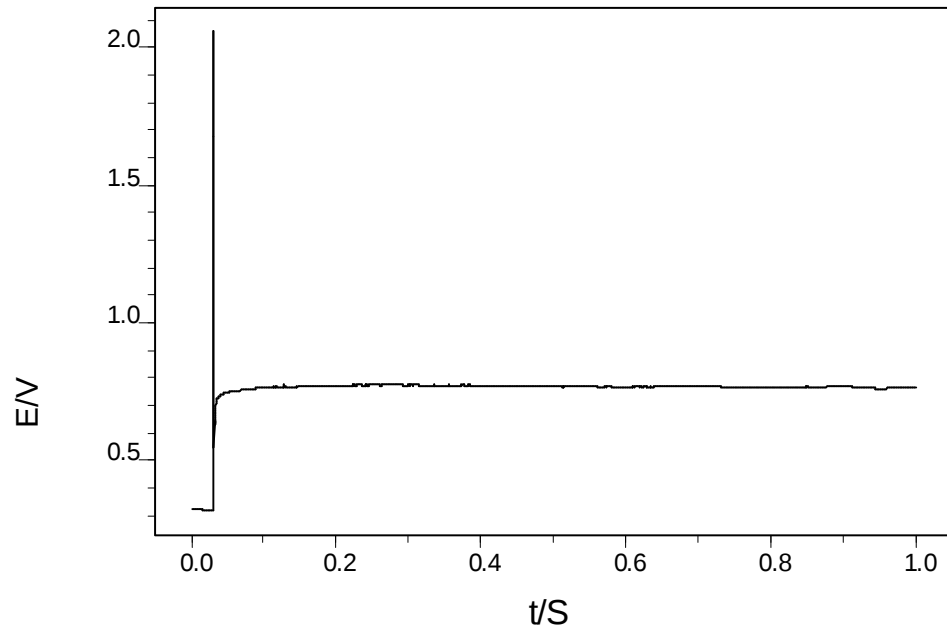
çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş haldeki polimer filmi arasından anlamlı bir akım geçişi gözlenmemekle birlikte, yükseltgenmiş polimer filmi ile çelik arasından başlangıçta 1 mA dolayında akım geçtiği görülmektedir. Bu sırada, çalışma elektrodu olarak bağlanmış olan çelik elektrodun potansiyeli ise polimer filme kıyasla daha negatiftir. Galvanik çift gibi davranan bu ikili, çok kısa bir süre için de olsa akım üretirken çelik elektrot anot, polimer filmi ise katot işlevi üstlenmiştir. Bu durum, polimer filmin anodik koruma etkisi sergilediğini açıkça kanıtlamaktadır. BMIH katkısı ile geçirgenliği azaltılan ve çeliğin yüzeyinde daha koruyucu oksit yapılarının oluşmasına yardımcı olan polimer filmi elde edilebileceği anlaşılmaktadır.

EMID varlığında, okzalik asit çözeltisinden doğrudan polipirol sentezi mümkün olmamıştır. Ancak, ilk olarak okzalik asit çözeltisinde ince bir polipirol filmi yüzeyde oluşturulduktan sonra, EMID içeren ortamda bu polimer filmi üzerinde polimerizasyon mümkün olmaktadır. Bu durum, önceki kısımlarda gösterildiği gibi, yüzeyde oluşan EMID filminin yüzeyde bir film oluşumuna engel olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, ilk aşamada ince bir polipirol filmi sadece okzalik asit içeren ortamda sentezlenerek bir primer kaplama elde edilmiştir. Daha sonra bu filmin üzerine de EMID içeren ortamdan, polipirol filmi kalınlaştırılmıştır. Başlangıçta çıplak metal yüzeyine adsorplanamayan EMID içeren okzalik asit+pirol çözeltisi ince bir film oluşturulmuş yüzeye tutunabildiği ve filmi kalınlaştırdığı gözlenmiştir. Ayrıca ikinci kaplamada indüksiyon süresinin daha kısa olduğu ve ondan sonraki aşamada potansiyelin daha yüksek değerlere çıktığı daha iyi bir filmin elde edildiği şekil 4.33. ve 4.34.'de gözlenebilir. Bu yolla elde edilen kaplamaya ikili kaplama olarak adlandırılmış ve korozyon test sonuçları, Şekil 4.35. ve 4.36.'da verilmiştir.

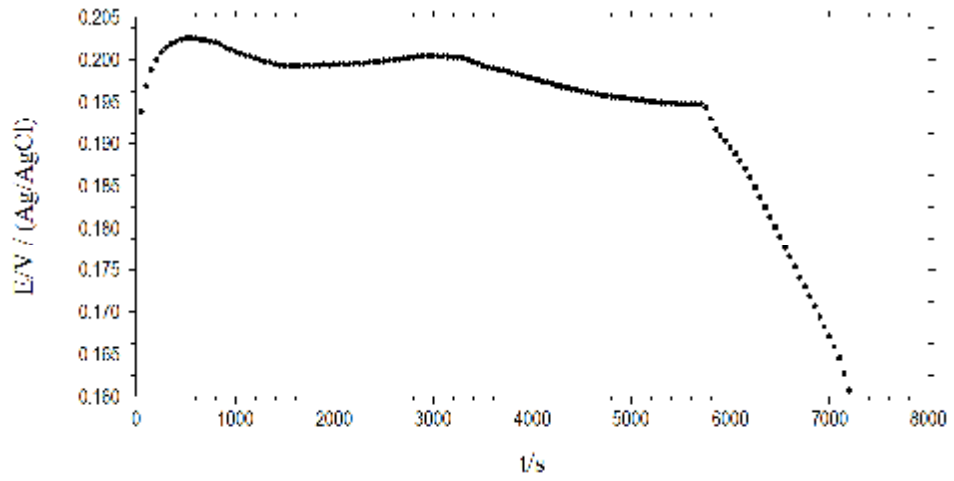
Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi kaplamanın geçirgenliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Sürekli pozitif değerlerde ölçülen açık devre potansiyeli ancak 6000 saniye sonunda azalmaya ve negatif değerlere doğru kaymaya başlamıştır. Bu süre içerisinde kaplamanın aldığı su miktarı önemli ölçüde artmış ve metal yüzeyine ulaşan korozif çözelti metal/çözelti ara yüzey alanını genişlemesine yol açarak potansiyeli kaydırmaya başlamıştır.



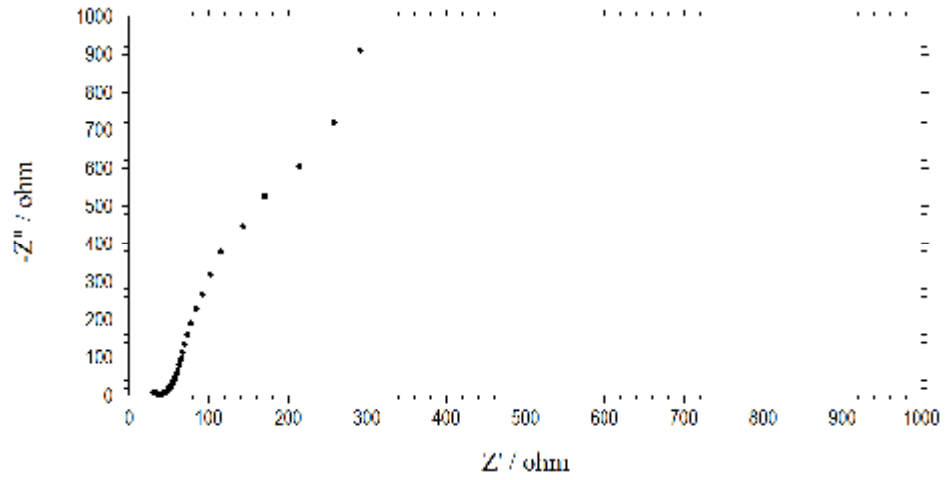
Şekil 4.33.0,3M okzalik asit+ 0,1M pirol çözeltisinde galvanostatik olarak kaplanmış MS elektrot (300sn)



Şekil 4.34.0,30 M okzalik asit+ 0,10 M pirol+ 10^{-2} M EMID çözeltisinde galvanostatik olarak kaplanmış MS elektrot (1000s)



Şekil 4.35. İkili kaplama için açık devre potansiyeli zaman değişimi



Şekil 4.36. İkili kaplama için 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları

Genel olarak kaplamalar birbirleriyle kıyaslanmak istendiğinden yalnızca 2 saat daldırma süresi sonunda elde edilen EIS sonuçları değerlendirilmiştir. İkili kaplama için elde edilen sonuçlar genel olarak, BMIH ile elde edilen sonuçlara benzer olmakla birlikte, geçirgenliğin kıyaslanmasında kullanılan σ değeri $80,71 \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır. EMID' in bir inhibitör olarak oldukça başarılı olduğunu gösteren sonuçlardan sonra, kaplama içerisinde yer alması durumunda da geçirgenliği azalttığı görülmektedir. Ancak, EMID içeren ortamda doğrudan polimer filmi sentezi yapılamıyor olması bir dezavantaj olarak ortadadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve 1-etil-3-metilimidazolyum disiyanamit bileşiklerinin, iletken polimer kaplamalarda katkı olarak kullanılarak kaplamanın korozyona karşı etkinliğinin geliştirilmesini hedefleyen bu yüksek lisans çalışmasında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. 1-etil-3-metilimidazolyum disiyanamit (EMID) polimer içersine katkı olarak ilave edilerek, polimerin korozyona karşı etkinliğinin arttırılması hedeflendiğinden, ilk olarak bu bileşiğin çeliğin korozyonu üzerine nasıl bir etki sergileyeceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, yumuşak çelik (MS) elektrodun 0,10 M H₂SO₄ çözeltisinde elektrokimyasal davranışları, inhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda incelenmiştir. Elde edilen anodik akım-potansiyel eğrilerinde inhibitör varlığında korozyon potansiyelinin daha pozitif değere kaydığı ve anodik aşırı gerilimler altında, çelik yüzeyinden geçen akım değerlerinin inhibitör varlığında daha düşük olduğu açıkça görülmektedir. En düşük derişimde bile, EMID varlığında gerçekleşen akım şiddeti, eşit miktardaki aşırı gerilimler kıyaslandığında daha düşüktür. Bu doğrultuda, EMID moleküllerinin yüzeyde kararlı bir adsorpsiyon tabakası oluşturduğu görülmektedir. İnhibitör derişimi arttırıldığında, korozyon potansiyeli dolayında, akım değerlerinin çok daha düşük olduğu gözlenmektedir. Yüzeyde oldukça kararlı bir inhibitör filmi oluştuğu anlaşılmaktadır. Ancak belirli bir potansiyel değerine erişildikten sonra akımın hızla artması ve ilerleyen potansiyellerde, inhibitörsüz ortama kıyasla daha yüksek değerlere ulaştığının görülmektedir. Bu durum, yüksek anodik aşırı gerilimlerde, söz konusu inhibitör filminin bozulduğunu göstermektedir.

2. İnhibitörlü ve inhibitörsüz koşullarda belirlenen kapasitans değerlerinin oranı, yüzeyin kaplanma kesri değerinin belirlenmesinde kullanılabilir. Kapasitans değerlerinden yararlanılarak kaplanma kesri “ θ ” hesaplanmıştır. İnhibitör derişimi arttıkça yüzeyde oldukça güçlü bir adsorpsiyon tabakasının oluşmasına bağlı olarak, E_{cor} değerlerinin daha pozitif değerlere kaymış ve %IE değerleri artmıştır. Bu sonuçlar kapasitans yardımıyla belirlenen kaplanma kesri değerleri ile uyumludur.

3. Yüzey analizi için yapılan çalışmalar sonucu optik görüntülerde, inhibitörün yüzeyde korozyon ürünlerinin oluşmasını engellediği ve yüzeyin parlak durumunu koruduğu net olarak görülmektedir. Taramalı elektron mikroskop ile elde edilen SEM görüntülerinde ise inhibitörün bir film oluşturarak yüzeyi kapladığı açıkça ortaya konmuştur.

4. EMID in yüzeyde oluşturduğu filmin, nasıl oluştuğunu belirlemek amacıyla çelik elektrot için çalışılan ortamda sıfır yük potansiyeli belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucu açık devre potansiyeli sıfır yük potansiyelinden daha pozitif olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç yüzeyde EMID adsorpsiyon filmi oluşumu sırasında daha çok anyon üzerinden yüzeyle etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir. Anyon katyon arasındaki etkileşimler ise sürekli bir film yapısının oluşumuna yardımcı olmaktadır.

5. EMID varlığında, okzalik asit çözeltisinden doğrudan polirol sentezi mümkün olmamıştır. Ancak, ilk olarak okzalik asit çözeltisinde ince bir polipirol filmi yüzeyde oluşturulduktan sonra, EMID içeren ortamda bu polimer filmi üzerinde polimerizasyon mümkün olmaktadır. Bu durum, yüzeyde oluşan EMID filminin yüzeyde yeni bir film oluşumuna engel olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, ilk aşamada ince bir polipirol filmi sadece okzalik asit içeren ortamda sentezlenerek bir primer kaplama elde edilmiştir. Daha sonra bu filmin üzerine de EMID içeren ortamdan, polipirol filmi kalınlaştırılmıştır.

6. Polimer içerisine katkı olarak düşünülen diğer iyonik sıvı 1-benzil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIH) nin, çeliğin korozyonuna karşı inhibisyon yapıp yapmayacağını belirlemek amacıyla, çeşitli korozyon testleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular, bu bileşiğin çıplak metalin asitli ortamda anodik çözünme davranışı üzerine önemli bir etki yapmadığını göstermiştir. EMID molekülü ile kıyaslandığında, anyonun yapısı oldukça farklıdır. Yapıdaki flor atomlarının, çelik yüzeyi ile etkileşimi önemli ölçüde azalttığı anlaşılmaktadır. Ancak, bu aşamada negatif etki yapan flor atomlarının, polimer filmi içersinde geçirgenliği azaltıcı yönde olumlu katkı yapması beklenebilir.

7. Sentez çözeltisine 1-benzil-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat (BMIH) katkısı yapılarak, sentezlenen polimer filmin yapısı içersinde hekzaflorofosfat bir

dopant anyonu olarak bağlanmıştır. Bu düşüncenin desteklenmesi için, BMIH varlığında sentezlenen polipirrol filmi için ATR-FTIR analizi yapılmış ve bu durum doğrulanmıştır.

8. Polimer filmin içerisine BMIH katkısı polimerin geçirgenliğini önemli ölçüde azaltarak fiziksel bariyer etkinliğini iyileştirmiştir.

Elde edilen tüm sonuçlara göre, farklı iyonik sıvılar polimer filmler için katkı olarak kullanılabileceği gibi inhibitör olarak da kullanılabilmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

- BARD, J. B., ve FAULKNER, L.R., 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications.*(D., HARRIS editör). John Wiley and Sons, Amerika, 534-579s.
- BAYOL, E., 2005. Hekzametilentetramin'in Klorürlü ve Sülfatlı Ortamlarda Çeliğin Korozyon Davranışına Etkilerinin İncelenmesi. Niğde Üniversitesi Doktora Tezi, 265s.
- BAZZAOUI, M., MARTINS, L., BAZZAOUİ, E.A., ve MARTINS, J.I., 2002, New single-step electrosynthesis process of homogenous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium. *Electrochimica Acta* 47:2953-2962
- BAZZAOUI, M., MARTINS, L., BAZZAOUİ, E.A., ve MARTINS, J.I., 2002, Electrochemical synthesis of adherent polypyrrole films on zinc electrodes in acidic and neutral organic media. *Synthetic Metals*, 128(1):103-114
- BENTİSS, F., TRAİSNEL, M., CHAİBİ, N, MERNARİ, B., VEZİN, H. and LAGRENEE, M. 2002. 2,5-Bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Corrosion Science*, 44; 2271-2289.
- BENTİSS, F., LEBRİNİ, M., VEZİN, H. and LAGRENEE, M. 2004. Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Materials Chemistry and Physics*, 87; 18–23.
- BEREKET, G., HÜR, E., 2008. The corrosion protection of mild steel by single layered polypyrrole and multilayered polypyrrole /poly(5-amino-1-naphthol) coatings. *Progress in Organic Coatings* 65 (2009) 116-124.
- BİALEK, B. 2006. Computational studies of the interactions between emeraldine and palladium atom. *Surface Science*, 600; 1679–1683.

- BOUKLAH, M., HAMMOUTI, B., LAGRENEE, M., ve BENTISS, M., 2006. Thermodynamic Properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a Corrosion Inhibitor For Mild Steel in Normal Sulfuric Acid Medium. *Corrosion Science* 48 : 2831-2842
- CHANDRASEKHAR, P. 1999. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, vol. 5.2, Kluwer Academic Publishers, 115 p., London.
- CHAUDHARİ, S., GAİKWAĞ, A.B., PATİL, P.P., 2008. Poly(o-anisidine) coatings on brass: Synthesis , characterization and corrosion protection. *Current Applied Physics* 9 (2009) 206-218.
- CRUZ, J., MARTİNEZ, R., GENESCA, J. and GARCİA-OCHOA, E., 2004. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *Jornal of Electroanalytical chemistry*, 556; 111-121.
- DÜDÜKCÜ M., KÖLELİ, F., 2006, Electrochemical synthesis of polyindole on 304-stainless steel in LiClO₄-acetonitrile solution and its corrosion performance *Progress in Organic Coatings*, 55:4, 324-329.
- ERBİL, M., 1984. *Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması* Segem, Ankara.
- FERREIRA, C. A., AEIYACH S., AARON, J. J., LACAZE, P. C., 1996. Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media. *Electrochimica Acta*, 41:11-12, 1801-1809.
- HASANOV, R., SADIKOĞLU, M. and BİLGİÇ, S. 2007. Electrochemical and quantum chemical studies of some schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution. *Applied Surface Science*, 253(8);3913-3921.
- HOSSEİNİ, M.G., SABOURİ, M., SHAHRABİ, T., 2007. Corrosion protection of mild steel by polypyrrole phosphate composite coating. *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 178-185.
- INGLEZAKIS, V., ve POULOPOULOS, S., 2006. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*. Elsevier, 614s.

- INZELT, G., PİNERİ, M., SCHULTZE, J. VE VOROTYNTTSEV, W., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects, *Electrochimica Acta* 45:2403-2121
- IMANISHI, K., 1988. Solvent Effect on Electrochemical Polymerization of Aromatic Compounds. *J. Electronal. Chem.*, 245:203-208
- IWAO, M., WATANABE, K., MOTOKAWA, M., 2001, Bulky cation effects on magnetoelectropolymerized polypyrrole. *Journal of Organometallic Chemistry*, 507:198-201.
- İLERİ, R., ve ÇAKIR, G., 2006. Bakır İyonlarının (Cu²⁺) Sıvı Ortamdan Biyosorpsiyonla Gideriminin İzoterm Sabitlerinin Matlab Programı İle Belirlenmesi. *Ekoloji* 15 (59): 8-17.
- KHALED, K.F., BABİC-SAMARDŽIJA, K. and HACKERMAN, N., 2005. Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions. *Electrochimica Acta*, 50; 2515–2520.
- KÖLELİ, F., ARSLAN, Y., DÜDÜKCÜ M., 2002, Preparation and SEESR-spectroscopic investigations of indole/pyrrole copolymers in aprotic medium. *Synthetic Metals* 129, 47–52.
- LEBRİNİ, M., LAGRENEE, M., VEZİN, H., GENGEMBRE, L. and BENTİSS, F., 2005. Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, 47; 485–505.
- LI, Y., ZHAO, P., LIANG Q., ve HOU, B., 2005. Berberine as A Natural Source Inhibitor for Mild Steel in 1 M H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 252: 1245-1253.
- MAHMOUDİAN, M.R., ALİAS, Y., BASİRUM, M., EBADİ, M., 2010. Poly (N-methyl pyrrole) and its copolymer with o-toluidine electrodeposited on steel in mixture of DBSA and oxalic acid electrolytes. *Current Applied Physics* 11 (2011) 368-375.

- MARTÍNEZ, S. and ŠTAGLJAR, I., 2003. Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in acidic solutions. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 640;167–174.
- MERT, B.D., YAZICI, B., 2010. The electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties. *Materials Chemistry Physics* 125 (2011) 370-376.
- OGUZIE, E.E., LI, Y., ve WANG, F.H., 2007. Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Methionine on Mild Steel in Sulphuric Acid and Synergistic Effect of Iodide Ion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310: 90-98.
- POPOVA, A., CHRISTOV, M., RAICHEVA, S. and SOKOLOVA, E. 2004. Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion. *Corrosion Science*, 46; 1333–1350.
- POURBAIX, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Library of Congress Catalog Card No. 65-11670.
- POPOVA, A., CHRISTOV, M., ve VASILEV, A., 2007a. Inhibitive Properties of Quaternary Ammonium Bromides of N-Containing Heterocycles on Acid Mild Steel Corrosion. Part I: Gravimetric and Voltammetric Results. *Corrosion Science* 49: 3276-3289.
- SEKİNE, I., KOHARA, K., SUGIYAMA, T. and YUASA, M., 1992. Synthesis of polymerized films on mild steels by electro-oxidation and electroreduction and their corrosion resistance. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(11); 3090-3097.
- SHUKLA, S.K., QURAISHI, M.A., PRAKASH, R., 2008.
- STAMPFL, C., GANDUGLIA-PIROVANO, M.V., REUTER, K. and SCHEFFLER M., 2002. Catalysis and corrosion: the theoretical surface-science context. *Surface Science*, 500;368–394.
- SU, W., IROH, J.O., 1999. Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2173-2184.
- TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2001. The Effect of Nicotinamide on Iron Corrosion in Chloride Solutions. *Turk J Chem* 26 (2002) , 735-742.

- TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Polypyrrole modified nickel coating on mild steel. *Materials and Design* 28 (2007) 208-216.
- TÜKEN, T., ÖZYILMAZ, A.T., YAZICI, B. and ERBİL, M. 2004b. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile–LiClO₄ and corrosion performance. *Applied Surface Science*, 236(1-4); 292–305.
- ÜNERİ, S., 1998. *Korozyon ve Önlenmesi*, Poyraz Ofset, Ankara.
- KAISER, A. B., SUBRAMANIAM, C. K., GILBERD, P. W., WESSLING B., 1995. Electronic transport properties of conducting polymers and polymer blends. *Synthetic Metals* 69 :1-3,197-200.
- YALÇINKAYA, S., TÜKEN, T., YAZICI, B., ERBİL, M., 2009. Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly(pyrrole-co-o-anisidine-co-o-toluidine). *Current Applied Physics* 10 (2010) 783-789.
- ZHANG, Q.B., ve HUA, Y.X., 2008. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. *Electrochimica Acta* 54(2009)1881-1887

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Mersin ilinin Tarsus ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Cebesoy İlköğretim Okulunda lise öğrenimini Ramazan Atıl Lisesinde tamamladı. 2003 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi, Kimya Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Kimya bölümü Fizikokimya anabilim dalında yüksek lisansa başladı ve halen bu bölümde bilimsel çalışmalarına devam etmektedir.